

Potencijalna mobilnost toksičnih elemenata iz plominskog tla onečišćenog visokosumpornim raškim ugljenom i pepelom

Peco, Josip

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:217:584405>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Josip Peco

POTENCIJALNA MOBILNOST TOKSIČNIH
ELEMENATA IZ PLOMINSKOG TLA
ONEČIŠĆENOG VISOKOSUMPORNIM RAŠKIM
UGLJENOM I PEPELOM

Diplomski rad

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Josip Peco

Potencijalna mobilnost toksičnih elemenata iz
plominskog tla onečišćenog visokosumpornim Raškim
ugljenom i pepelom

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra geologije zaštite okoliša

Mentor:
izv. prof. dr. sc. Gordana Medunić

Zagreb, 2018.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka pod vodstvom izvanredne profesorice dr. sc. Gordane Medunić u sklopu diplomskog studija Geologije zaštite okoliša na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

„Sve mogu u Onome koji me jača!”

Filipijanima 4,13

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

Diplomski rad

POTENCIJALNA MOBILNOST TOKSIČNIH ELEMENATA IZ PLOMSKOG TLA ONEČIŠĆENOG VISOKOSUMPORNIM RAŠKIM UGLJENOM I PEPELOM

JOSIP PECO

Rad je izrađen na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska.

Sažetak: U ovom radu predstavljene su mineraloške i kemijske analize uzoraka Raškog ugljena, pepela, šljake i tla u okolini TE Plomin. Dobiveni rezultati u skladu su s dosadašnjim istraživanjima i pokazuju visok udio S, B, Sr, V, Se, Mo, U i Hg. Naglasak je stavljen na kemijsku analizu vodenih eluata dobivenih testom izluživanja EN 12457-2 iz koje je vidljivo kako uran i selen predstavljaju problem u Raškom ugljenu i u okolnom plominskom tlu (posebice u blizini velikog odlagališta pepela), dok u pepelu veliki problem predstavlja selen. Zbog prevladavajućih krških uvjeta, selen je lako mobilan što može dovesti do negativnog utjecaja na okoliš.

Ključne riječi: izluživost, mobilnost, Raški ugljen, selen, termoelektrana Plomin, vodeni eluati

Rad sadrži: VII + 68 stranica, 16 slika, 9 tablica, 80 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnjoj Geološkoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

Mentor: izv. prof. dr. sc. Gordana Medunić

Ocjenjivači: izv. prof. dr. sc. Gordana Medunić

prof. dr. sc. Jasenka Sremac

prof. dr. sc. Nenad Tomašić

Rad prihvaćen: 13. srpnja 2018. godine

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master Thesis

POTENTIAL MOBILITY OF TOXIC ELEMENTS FROM PLOMIN SOIL CONTAMINATED WITH SUPERHIGH SULPHUR RAŠA COAL AND ASH

JOSIP PECO

Thesis completed at the Division of Mineralogy and Petrology, Department of Geology, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Croatia.

Abstract: Presented in this paper are the mineralogical and chemical analyses of Raša coal, ash, slag and soil samples found near the thermal power plant Plomin. The results of analyses here given are in accordance with previous studies, and show high levels of S, B, Sr, V, Se, Mo, U, and Hg. This paper focused on the chemical analysis of aqueous eluates obtained by a leaching test (EN 12457-2), which showed that uranium and selenium are major problems in Raša coal and in the surrounding Plomin soil (especially that is close to big ash waste pile), while selenium is a major issue in ash. Due to a generally karstic area, Se is highly mobile, which can have a negative effect on the environment.

Keywords: aqueous eluates, leachability, mobility, Raša coal, selenium, thermal power plant Plomin

Thesis contains: VII + 68 pages, 16 figures, 9 tables, 80 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: the Central geological library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

Supervisor: Gordana Medunić, PhD, associate professor

Reviewers: Gordana Medunić, PhD, associate professor

Jasenka Sremac, PhD, full professor

Nenad Tomašić, PhD, full professor

Thesis accepted: 13th of July 2018

5.2. Kemijske analize	36
5.2.1. Kemijske analize ugljena, pepela, šljake i tala	37
5.2.2. Kemijske analize vodenih eluata	38
6. RASPRAVA	47
6.1. Kemijski sastav Raškog ugljena i nusproizvoda koji nastaju njegovim sagorijevanjem	47
6.2. Faktori obogaćenja	51
6.3. Utjecaj na okoliš	53
6.4. Potencijalna mobilnost Se	55
7. ZAKLJUČAK.....	57
8. SAŽETAK.....	59
9. SUMMARY	60
10. LITERATURA.....	61

1. UVOD

U današnje vrijeme ugljen predstavlja jedan od primarnih svjetskih energetske resursa u jeku sve veće potražnje za energetske resursima diljem svijeta, a posebice u Kini i Indiji (Global, 2018). To je tako zbog njegove relativno niske cijene po jedinici energije te obilnih i široko rasprostranjenih rezervi, odnosno naslaga. Ugljen je kompleksan geološki materijal izrazito varijabilnog sastava kojeg karakterizira širok raspon kvalitete i rangova. Većinom je građen od organske materije i sadrži nešto manje anorganskih konstituenata gdje su problem određeni potencijalno toksični elementi u tragovima koji kod pojedinih ugljena mogu biti izrazito povišeni (Rađenović, 2006; Speight, 2015). Ugljen je neosporno vezan za čovjekov razvoj i industrijalizaciju, međutim, bitno je zamijetiti kako korištenje ugljena kao goriva uzrokuje niz štetnih utjecaja na okoliš odnosno na zrak, vodu i tlo te naposljetku na čovjekovo zdravlje (Rađenović, 2006). Procesom sagorijevanja ugljena u atmosferu se oslobađaju staklenički plinovi CO_2 , SO_x , NO_x , čiji je utjecaj posebice vidljiv kod nastanka kiselih kiša i porasta globalne temperature (Schindler, 1988; Rađenović, 2006) te neki volatilni anorganski elementi (As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se i V) i njihovi spojevi (Rađenović, 2006). Nadalje, sagorijevanjem ugljena nastaju velike količine pepela i šljake koji također mogu biti obogaćeni na spomenute elemente u tragovima čiji utjecaj može biti toksičan (Clarke & Sloss, 1992; Querol et al., 1995, 1996; Rađenović, 2006). Dio pepela završava u atmosferi i taloži se na širokom okolnom području, a dio pepela se odlaže u blizini pogona za sagorijevanje. Ukoliko se nusproizvodi sagorijevanja ugljena nepropisno odlažu, može doći do kontakta s terestričkim i vodenim okolišima putem resuspenzije i naknadnog taloženja pepela ili infiltracije izlučenih tvari iz nakupina pepela (Querol et al., 1995, 1996; Adriano, 2001). Shodno navedenom, osim

utjecaja na okoliš, nameće se i utjecaj sagorijevanja ugljena na ljudsko zdravlje u vidu nastanka kardiovaskularnih, neuroloških, respiratornih i reproduktivnih bolesti te različitih tipova raka (više je dostupno u Munawer, 2017).

Termoelektrana Plomin (dalje TE Plomin), kao jedina termoelektrana na ugljen u Republici Hrvatskoj, predstavlja jedan od glavnih izvora zagađenja. U razdoblju od 1970-ih do 1990-ih, u TE Plomin korišten je Raški ugljen, visokosumporni ugljen obogaćen toksičnim elementima poput Se, U, Hg, Mo i V (npr. Valković, 1984; White et al., 1990; Medunić et al. 2014). Tijekom tog razdoblja, zabilježeno je visoko ispuštanje otrovnih plinova (SO_2 , NO_x), pogotovo velikih količina SO_2 , koje je iznosilo otprilike 8.5 tona tijekom svakog sata (Mohorović, 2003). Prema smjernicama Svjetske banke (World Bank Group, 1998), elektrana takvog kapaciteta ne bi smjela emitirati više od 1 tone SO_2 po satu. U takvim uvjetima, u okolici TE Plomin dolazi do posljedica za ljudsko zdravlje, kao što je iznimno štetan utjecaj na trudnice (Mohorović, 2003; 2004). Osim negativnog utjecaja na atmosferu, ispuštanjem pepela u zrak i njegovim taloženjem, došlo je do zagađenja okolnog tla, posebice u smjeru dominantnog sjeveroistočnog puhanja vjetrova (jugozapadno od TE Plomin) (Medunić et al., 2016a). Također, odlagališta šljake i pepela predstavljaju potencijalan izvor ispuštanja toksičnih elemenata u tlo i vodu. Pozitivan pomak napravljen je dodavanjem druge jedinice Plomina II s opremom za desulfurizaciju, ali se količina ispuštenog pepela povećala što je rezultiralo ispuštanjem oko 1 000 000 tona pepela i prekrivanjem površine od oko 120 000 m^2 (Marović et al., 2014).

Svrha ovog rada je upoznavanje s geokemijskim metodama istraživanja okoliša s ciljem određivanja udjela potencijalno toksičnih elemenata u tragovima u plominskom tlu prikupljenom iz okolice TE Plomin, kao i u Raškom ugljenu, pepelu i šljaki. Istraživanjem će se utvrditi potencijalna mobilnost toksičnih elemenata iz analiziranog

tla te prisutnost čestica pepela u tlu kao nedvojben pokazatelj negativnog utjecaja TE Plomin na okoliš.

1.1. Raški ugljeni bazen i termoelektrana Plomin

Raški ugljeni bazen smješten je na jugoistočnom dijelu Istarskog poluotoka i kasnopaleocenske je starosti. Šarin i Tomašić (1991) navode kako se kasnopaleocenski Raški ugljeni bazen kao ležište pojavljuje na granici Labin-Pićan bazena u južnom Istarskom sinklinoriju te da je lepezastog oblika. Postoje četiri ugljenonosna bazena (Karojba, Sveti Martin, Pićan i Labin) u čijem su sastavu sedam rudnika (Tupljak, Potpićan, Kozljak, Strmac, Raša, Ripenda i Krapan) koji su bili aktivni oko otprilike 400 godina, a eksploatirani ugljeni u navedenim rudnicima skupno su nazvani Raški ugljen (Šarin i Tomašić, 1991). Najdublje naslage koje su dosegnute rudarenjem u Raškom ugljenom bazenu su gornjokredne masivne do debelo-uslojene vapnenačke naslage. Gornjokredne vapnenačke naslage su diskordantno prekrivene paleocenskim i donjoeocenskim naslagama slatkovodnog ugljena koje su zatim transgresivno prekrivene srednjoeocenskim foraminiferskim vapnencima. Kopovi Raškog ugljena dugi su do nekoliko kilometara, a okna su dubine do 250 m (Medunić et al., 2016b). Ugljen je moguće pronaći kroz niz slojeva koji su u nekim područjima bazena izrazito odvojeni, dok su u nekim područjima povezani u jedinstveni kompleks ugljenonosnih naslaga. Moguće je definirati do 13 slojeva ugljena debljine od 0.8-2.5 m (više informacija je dostupno u Medunić et al., 2016b).

Raški ugljen spada u visoko volatilne bituminozne ugljene, s refleksijom vitrinita (R_o) od 0.68 % i 85 % ugljika, d.a.f.b. (*dry ash free basis*) (White et al., 1990). Vrlo bitna i neobična karakteristika Raškog ugljena je vrlo visok sadržaj organskog sumpora koji iznosi oko 11.4 wt. %, dok ukupni udio sumpora u ugljenu iznosi oko 11.7 wt. %

d.b. (*dry basis*) (White et al., 1990). U usporedbi s drugim visokosumpornim tercijarnim ugljenima iz cirkum-mediteranske regije, Raški ugljen ima visok sadržaj inertinita (White et al., 1990; Querol et al., 1996).

TE Plomin (Slika 1.), jedina hrvatska termoelektrana na ugljen, kondenzacijska je termoelektrana koja se sastoji od dva termoenergetska bloka: TE Plomin 1 i TE Plomin 2. Nominalna snaga TE Plomin 1 iznosi 125 MW i u komercijalnom je pogonu od 1970. godine. TE Plomin 2 odlikuje se nešto većom nominalnom snagom od 210 MW i u pogonu je od 2000. godine. Projekt izgradnje novog termoenergetskog bloka TE Plomin C, nominalne bruto snage 500 MW koji bi trebao zamijeniti danas zastarjelo postrojenje TE Plomin 1 (EKONERG d.o.o., 2011), u fazi je stagnacije. Trenutni operativni parametri TE Plomin kao i moguće buduće stanje u slučaju realizacije izgradnje termoenergetskog bloka C prikazani su u Tablici 1. O značaju TE Plomin govori podatak kako 14 % hrvatskih potreba za električnom energijom dolazi iz TE Plomin (HEP d.o.o., 2017).

Tablica 1. Usporedba trenutnih operativnih parametara za TE PLOMIN 1 i 2 s operativnim parametrima za TE PLOMIN 2 i C (preuzeto i modificirano iz EKONERG d.o.o., 2011).

	PLOMIN 1+2	PLOMIN 2+C
Proizvodnja energije, GWh/god	2 118	4 986
Broj godišnjih sati rada, h	6 900	7 600
Volumni protok, Nm ³ /h	1 170 039	2 073 452
SO ₂ , mg/Nm ³	590.7	138.9
NO _x , mg/Nm ³	396.9	142.4
PM 10, mg/Nm ³	26.2	10.0
Temperatura dimnih plinova, K	400	363
Visina dimnjaka, m	340	340
Promjer dimnjaka, m	6	6
Visina anemometra, m	340	340

Izgradnja TE Plomin C predviđena je po načelu suvremenih termoelektrana čiste tehnologije na ugljen što bi dovelo do znatnog poboljšanja utjecaja na okoliš. Također, korištenjem tehnologije superkritičnih parametara pare, TE Plomin C bi dostizala znatno veći stupanj iskoristivosti nego što je on danas. Bitno je naglasiti kako bi se kroz TE Plomin C također postiglo smanjenje emisije SO_2 za 54 %, NO_x za 25 % i čestica za 13 %. Navedeno smanjenje emisije NO_x i čestica postiglo bi se ugradnjom novih sustava za čišćenje dimnih plinova. Sustavi se sastoje od uređaja koji služe smanjenju količine dušikovih oksida u dimnim plinovima korištenjem vodene otopine uree i elektrofiltera za uklanjanje krutih čestica. Mokrim postupkom odsumporavanja dimnih plinova s vodenom suspenzijom vapnenca, postiglo bi se smanjenje emisije SO_2 . Konačan produkt takvog postupka bio bi gips koji bi se dalje koristio u građevinarstvu. Tehnologija odsumporavanja je identična kao i tehnologija korištena u TE Plomin 2 (EKONERG d.o.o., 2011).



Slika 1. Prikaz TE Plomin s postojećim postrojenjima (preuzeto iz www.istarski.hr).

Glavne sirovine korištene u proizvodnji električne energije u TE Plomin do 1990. godine bile su antracit iz Istre (Raški ugljen) te lignit i smeđi ugljen s Dinarida s visokim postotkom sumpora (10-14 %) i povišenom prirodnom radioaktivnosti. U razdoblju uporabe ugljena iz hrvatskih ležišta, postojalo je odlagalište na koje se odlagao sav otpad nastao sagorijevanjem u TE Plomin (pepeo, šljaka). Problem takvog odlaganja otpadnih proizvoda bio je utjecaj zračnih struja odnosno rasipanje i raspršivanje pepela i šljake te transport oborinama u okolna područja. Također, problem je bila nemogućnost korištenja otpada u građevinarske svrhe zbog visokog udjela radionuklida. Uslijed zatvaranja hrvatskih ugljenokopa, kao gorivo u TE Plomin počinju se koristiti ugljeni iz uvoza koje odlikuje mali udio sumpora (oko 1 %) te niska prirodna radioaktivnost (Marović et al., 2006). Ugljeni se većinom uvoze iz Indonezije, Južnoafričke Republike, Kolumbije, Rusije, Kine, Australije, Sjedinjenih Američkih Država te Venezuele (EKONERG d.o.o., 2011). Današnja tehnologija gospodarenja otpadom usmjerena je na odlaganje manjih količina otpada na odlagalište, dok se većina otpada ponovno iskorištava tvoreći građevinski materijal (Marović et al., 2006).

Iako su emisije sumpora iz TE Plomin značajno smanjene od 2000. godine, zabilježeno je kako najviša godišnja emisija SO₂ u Hrvatskoj i dalje potječe od TE Plomin što predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje (Vrhovčak et al., 2005). Vrhovčak i suradnici (2005) istraživali su utjecaje hrvatskih termoelektrana na ljudsko zdravlje na godišnjoj razini i utvrdili su kako je TE Plomin na drugom mjestu liste po utjecaju s 27 % od ukupnog utjecaja (iza termoelektrane Sisak koja zauzima 30 %). Najznačajnije zdravstvene posljedice povezane su s kroničnim kašljem i kroničnim bronhitisom kod djece te u konačnici s kroničnom smrtnosti (European Commission, 1995). Također su utvrdili kako je TE Plomin zaslužna za drugi po redu godišnji utrošak novčanih sredstava (podaci iz 2000. god.) za zbrinjavanje posljedica utjecaja okoliša na zdravlje.

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Valković i suradnici (1984) proveli su istraživanje kemijskog i mineralnog sastava pepela nastalog izgaranjem ugljena unutar TE Plomin. Pomoću magneta izdvojili su magnetsku i nemagnetsku frakciju koje su analizirali pomoću rendgenske emisijske spektrometrije. Elementi željezo, kalcij i sumpor dominiraju u magnetskoj frakciji zajedno s mineralima piritom, markazitom i szmolnokitom, dok u nemagnetskoj frakciji dominiraju kalcij i stroncij s anhidritom, portlanditom i kalcitom. Na kraju 80-ih godina prošlog stoljeća, u sastavu istraživanja o propadanju šuma, proučavan je utjecaj SO₂ i teških elemenata na šumsku vegetaciju na području Istre i Hrvatskog primorja (Komlenović & Pezdirc, 1987; Komlenović, 1989; Komlenović et al., 1990). Unatoč tome što je sumpor važan element ishrane biljaka, on postaje štetan kada se nalazi u suvišku, pogotovo u atmosferskom obliku. Komlenović i Pezdirc (1987) dokazuju kako se koncentracije SO₂, kao i njegova štetnost, smanjuju s udaljavanjem od izvorišta, a Komlenović (1989) povezuje visoke koncentracije SO₂ s intenzivnim propadanjem šuma u okolini TE Plomin. Detaljnijim istraživanjem Komlenović sa suradnicima (1990) proučava iglice crnog bora (*Pinus nigra*) i humusnoakumulativni horizont na području Istre. Analizom borovih iglica dobili su visoke vrijednosti sumpora, a unutar 5 cm humusnoakumulativnog horizonta visoke koncentracije sumpora i olova, a ponegdje i cinka. Također su utvrdili da se na području Šumarije Labin, gdje spada i TE Plomin, nalaze najjače oštećene jedinice uz 12 % neoštećenih stabala crnog bora. Da je ugljen korišten u TE Plomin (Raški ugljen) obogaćen sumporom, dokazuje White sa suradnicima (1990) određujući udio sumpora od 11,79 %. Sljedeća istraživanja koja su proveli Lokobauer i suradnici (1996) odnose se na aktivnost radona unutar kuća u blizini TE Plomin koje su proučavane tijekom 1990. i 1991. godine. Istraživanje je pokazalo kako je aktivnost ²²²Rn veća (55 Bqm⁻³-426 Bqm⁻³) u starim kućama

građenim u razdoblju od 1850. do 1930. godine, gdje su kao građevinski materijal, između ostalog, korišteni šljaka i pepeo, u odnosu na aktivnost ^{222}Rn (16 Bqm^{-3} - 67 Bqm^{-3}) u novim kućama građenim od 1940. do 1990. godine od cigle i cementa. Usporedbom koncentracije metala (Se, As, V, Cr, Ni, Zn i Pb) iz tala okolice TE Plomin i tala iz Nacionalnog parka Risnjak, Prohić i Miko (1998) utvrđuju kako Se i Cr imaju najveći utjecaj na tla oko Plomina. Nakon početka korištenja uvoznog ugljena i planiranog smanjenja emisije SO_2 , Potočić i Seletković (2001) rade istraživanje na crnom boru kao bioindikatoru te dolaze do zaključka kako nema značajne razlike u koncentraciji SO_2 unutar iglica crnog bora u usporedbi s analizama iz 80-ih godina prošlog stoljeća. Oreščanin sa suradnicima (2002) istražuje mogući citotoksični i mutageni utjecaj teških metala tala okolice TE Plomin te zaključuje kako ispitivani uzorci nemaju štetan utjecaj. Daljnja istraživanja tala i mobilnosti elemenata radi Miko sa suradnicima (2003) te utvrđuje kako najveći rizik za okoliš imaju tla s velikom mobilnosti Cu i Pb. Marović i suradnici (2004) istražuju utjecaj radioaktivnosti u novom režimu rada TE Plomin i zaključuju kako je došlo do pozitivnog pomaka za okoliš nakon korištenja uvoznog ugljena s manjom koncentracijom urana. Analizom morskih sedimenata Plominskog zaljeva, Oreščanin je sa suradnicima (2009) utvrdila kako sediment taložen prije i za vrijeme rada TE Plomin nema razlike u kemijskom sastavu te kako je udio teških metala niži ili jednak udjelu iz drugih nezagađenih područja Jadranskog mora. Ernečić zajedno sa suradnicima (2014) analizira aktivnost radija u tlu u okolini TE Plomin. Istraživanje je pokazalo kako je povećana aktivnost ^{226}Ra ($64,5 \text{ Bq/kg}$ - 202 Bq/kg) u uzorcima u smjeru jugozapada što je objašnjeno taloženjem čestica nastalih zbog aktivnosti TE i uslijed nošenja vjetrom.

Od 2014. godine Medunić sa suradnicima intenzivno radi na utjecaju TE Plomin na okoliš i objavljuje geokemijske rezultate koji ukazuju na intenzivno onečišćenje

unutar 1 km radijusa sa smanjenjem onečišćenja udaljavanjem od TE Plomin, što je u skladu s dosadašnjim istraživanjima. Osim toga, odredila je mineralni (dominantno kvarc, plagioklas, muskovit, vermikulit, hematit i klorit) i granulometrijski sastav (većinom silt i glina) (Medunić et al., 2014). Zatim je uslijedilo istraživanje elemenata rijetkih zemalja (REE) u kojem Medunić sa suradnicima (2015) ističe utjecaj TE Plomin na koncentracije REE u okolnom tlu koje ne pokazuje značajna odstupanja od svjetskih vrijednosti, ali pokazuje smanjenje koncentracije udaljavanjem od elektrane. Proširenje istraživanja REE napravila je Fiket sa suradnicima (2016, 2018) došavši do sličnih zaključaka. Također je utvrdila kako recentni pepeo ima najveće koncentracije REE, a frakcionacija između LREE i HREE u tlu postepeno se povećava udaljavanjem od elektrane što je tipično za nezagađena tla. Daljnja istraživanja tla oko TE Plomin idu u smjeru određivanja količine postojanih organskih zagađivala (POP), odnosno policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) u tlu. Tako je određeno kako su tla izrazito zagađena s PAH-ovima te srednje zagađena s elementima u tragovima Cd i Se (Medunić et al., 2015, 2016a). Nadalje, Radić sa suradnicima (2018) istražuje vodene filtrate tla (koristeći *Lemna minor*) zagađenog uslijed sagorijevanja Raškog ugljena te utvrđuje kako je fitotoksičnost u pozitivnoj korelaciji s visokom mobilnošću potencijalno toksičnih elemenata u tragovima, posebice Cd i Pb. Utjecaj Se i drugih potencijalno toksičnih elemenata istražuje Medunić sa suradnicima (2018a, 2018b) i zaključuje kako su koncentracije Se u vodi i riječnom sedimentu iz okolice TE Plomin izrazito povišene u odnosu na sigurnosne razine. Također, u uzorcima vode, tla i riječnog sedimenta, kao i u uzorcima povrća, utvrđene su povišene vrijednosti za Mo, U, V i Sr, a u uzorcima jetre ptica (crna liska) blago povišene vrijednosti Cu, Zn, Pb i V. Budući da Se može biti opasan za okoliš i čovjeka, zadnje analize potiču daljnja istraživanja u tom smjeru.

3. OBILJEŽJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

U ovom poglavlju dan je pregled osnovnih geografskih, klimatoloških, geoloških te pedoloških obilježja Istarskog poluotoka (skraćeno: Istre), odnosno istraživnog područja.

3.1. Geografska obilježja istraživnog područja

Istraživno područje nalazi se na Istarskom poluotoku, koji je najveći poluotok u Republici Hrvatskoj i smješten je na sjevernom dijelu Jadrana, tj. na zapadnom dijelu Republike Hrvatske. Ukupna površina Istarskog poluotoka iznosi 3476 km², od čega je pod teritorijalnim upravljanjem Republike Hrvatske 3130 km², odnosno oko 90 %. Preostalih 10 % površine pripada Sloveniji (Šavrini-346 km²) i nešto manjim dijelom Italiji (uvala Milje-tal. Muggia i naselje Dolina-tal. San Dorligo della Valle) (Lončar, 2005). Istra je na istoku i sjeveroistoku omeđena brdovitom visoravni Ćićarijom i gorjem Tršćanskog krša, Jadranskim morem na zapadu te Tršćanskim zaljevom na sjeverozapadu (Tomić, 1981). Istočna obala Istre je strmija, kamenita i manje razvedena, dok je zapadna plića, nisko položena i razvedenija s otocima i otočnim skupinama (Lončar, 2005).

TE Plomin nalazi se na jugoistoku Istarskog poluotoka, odnosno u uvali Plominskog zaljeva 3.5 metra iznad morske razine i obuhvaća površinu od 54 ha. Područje na kojem se nalazi TE odlikuje razvedeni stjenoviti krš (EKONERG d.o.o., 2011).

3.2. Klimatološka obilježja istraživnog područja

Klimu Istarskog poluotoka uvelike određuje njegova okruženost morem s triju strana, gdje udaljavanjem od mora sredozemna klima prelazi u umjereno kontinentalnu

klimu. Također, geografski gledano, Istarski poluotok smješten je u razmjerno toplom pojasu te u području gdje utjecaj na klimu imaju zapadne zračne cirkulacije. Utjecaj Atlantskog oceana, kao izvora vlage i topline, osjetan je sa zapada i sjeverozapada. Bitno je naglasiti ulogu Sredozemnog i u manjoj mjeri Jadranskog mora jer smanjuju utjecaj suhog i vrućeg zraka iz sjeverne Afrike koji se na putu od Sahare preko mora navlaži. Također, klima ovog područja uvjetovana je i utjecajem kontinentalnih dijelova Europe, a posebice zimi zbog dotoka hladnijeg i suhog zraka burom preko Alpa i Dinarida što se očituje sniženjem temperature (Ogrin, 2005).

Prosječne siječanske temperature na najnižim obalnim dijelovima Istre su iznad 4 °C, a srpanjske su u rasponu od 22-24 °C. Unutrašnjost Istre karakteriziraju nešto niže prosječne siječanske temperature od 2-4 °C, dok se na brdovitim sjeveroistočnim predjelima one spuštaju ispod 2 °C. Što se tiče srpanjskih temperatura, u unutrašnjosti iznose od 20-22 °C. Istarski poluotok ima isti oborinski režim, makar se količina oborina smanjuje idući prema zapadu. Jesen je razdoblje s najviše oborina, a kraj zime i početak proljeća te ljetno su razdoblja s najmanje oborina. Vjetrovi koji najčešće pušu u Istri su bura (iz smjera sjeveroistoka i istoka) i jugo (iz smjera jugoistoka). Od ostalih vjetrova ističu se maestral i burin. Maestral puše pri stabilnom i vedrom ljetnom vremenu s mora na kopno, a burin noću s kopna na more, tj. kad je more toplije od kopna (Ogrin, 2005).

Najveći dio Istre pod utjecajem je umjereno tople klime. Utjecaj reljefa vidljiv je na brdovitim predjelima sjeveroistoka poluotoka koji su najkišovitiji, a temperatura je niža nego na ostatku poluotoka. Klimatski gledano, sjeveroistočni dijelovi Istre stoga poprimaju obilježja gorskih uvjeta. Istočna strana poluotoka ima umjereno toplu vlažnu klimu s vrućim ljetom (klimatski tip Cfa po Köppenu), dok unutrašnjost poluotoka ima umjereno toplu vlažnu klimu s toplim ljetom (klimatski tip Cfb po Köppenu). Južni dio

Istarskog poluotoka je, za razliku od sjeveroistočnog, najtopliji te najmanje kišovit i pripada sredozemnom tipu klime (Cs po Köppenu). Gledano u cijelosti, Istra se može ubrojiti u umjerena mediteranska odnosno submediteranska podneblja (Filipčić, 1992; Ogrin, 2005).

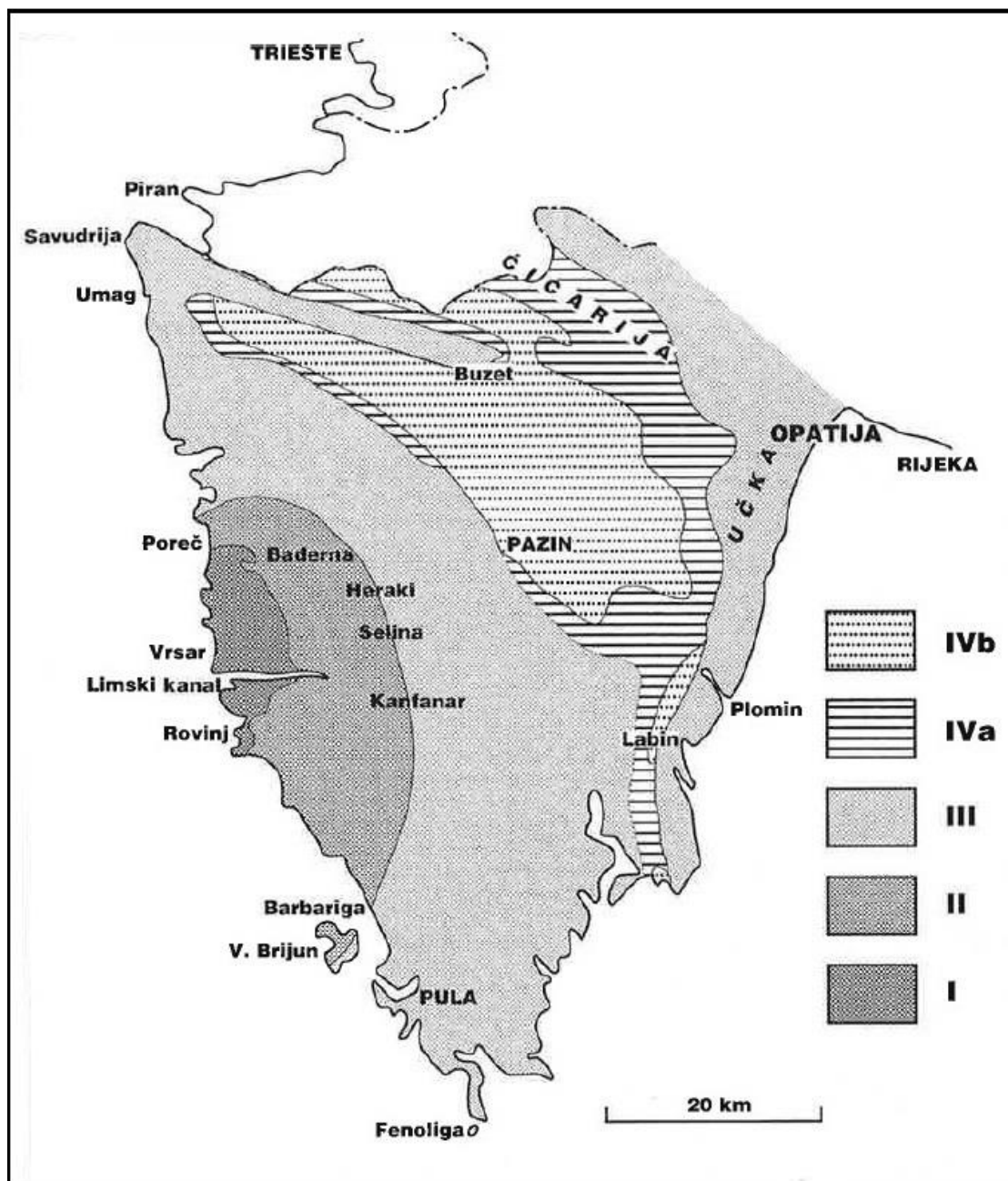
3.3. Geologija istraživanog područja

3.3.1. Geologija Istre

Istarski poluotok se s obzirom na geološki sastav može rasčlaniti na tri osnovne jedinice: 1) Jursko-kredno-paleogenski karbonatni ravnjak južne i zapadne Istre, 2) Kredno-paleogenski karbonatno-klastični pojas ljuskave građe koji se proteže na istočnom i sjeveroistočnom dijelu Istarskog poluotoka (od Plomina preko Učke u Ćićariju) te 3) Paleogenski flišni bazen u centralnoj Istri (Velić et al., 1995). Navedena geološka građa uvjetovala je nastanak različitih vrsta tala, te se shodno tome u narodu Istre razvila podjela na: 1) Crvenu Istru, 2) Bijelu Istru te 3) Sivu ili Zelenu Istru. Ova podjela većinom odgovara spomenutoj geološkoj podjeli. Crvena Istra nazvana je po tipičnoj zemlji crvenici (terra rossa), a odnosi se na područje južnog i zapadnog dijela polutoka. Bijela Istra naziv je dobila po mnogobrojnim izdancima okršanih bijelih vapnenaca kredno paleogenske starosti koji se pronalaze na istoku, sjeveru i sjeveroistoku Istre. Siva, odnosno Zelena Istra, predstavlja područje centralnog paleogenskog flišnog bazena.

Paleogeološki gledano, Istra pripada sjeverozapadnom dijelu Jadranske karbonatne platforme. Naslage koje ju izgrađuju su većinom plitkomorski karbonati i manjim dijelom fliš i vapnenačke breče. U Istri je moguće izdvojiti četiri megasekvence (Slika 2.) u određenim stratigrafskim rasponima, a koje su međusobno odjeljene emerzijama:

- 1) bat-donji kimeridž,
- 2) gornji titon-gornji apt,
- 3) gornji alb-donji kampan,
- 4) paleocen-eocen.



Slika 2. Podjela Istre prema megasekvencama; tumač I) bat-donji kimeridž, II) gornji titon-gornji apt, III) gornji alb-donji kampan, IV) paleocen-eocen: a) foraminiferski vapnenci, b) prijelazne naslage i fliš (preuzeto iz Velić et al., 1995).

Regresivnu megasekvencu bat-donji kimeridž karakterizira oplicavanje naviše i pokrupnjavanje te kopnena faza s boksitima. Megasekvencu uglavnom obuhvaća različite tipove platformnih vapnenaca koji su otkriveni u zapadnom dijelu Istre između Poreča i Rovinja čineći jezgru antiklinale. U batu i kaloviju taloži se Monsena jedinica, odnosno srednje do debelo uslojeni madstoni i fosiliferni vekstoni u zaštićenim plitkomorskim uvjetima. Početkom oksforda u sličnim uvjetima talože se peloidni pekstoni i vekstoni odnosno Lim jedinica. U srednjem i mlađem oksfordu dolazi do povećanja energije u okolišu uslijed oplicavanja i do taloženja ooidnih i bioklastičnih progradirajućih pješćanih prudova, tj. Muča jedinice. Daljnjim oplicavanjem na kraju oksforda i početkom kimeridža nastaju Rovinj i Vrsar breče koje su izgrađene od Lim i Muča vapnenaca, a predstavljaju završetak prve megasekvence. Za vrijeme trajanja emerzije nastaju geomorfološke udubine u kojima se nakuplja materijal za nastanak boksita. Značajnija ležišta boksita nalaze se kod Rovinja (Velić et al., 1995).

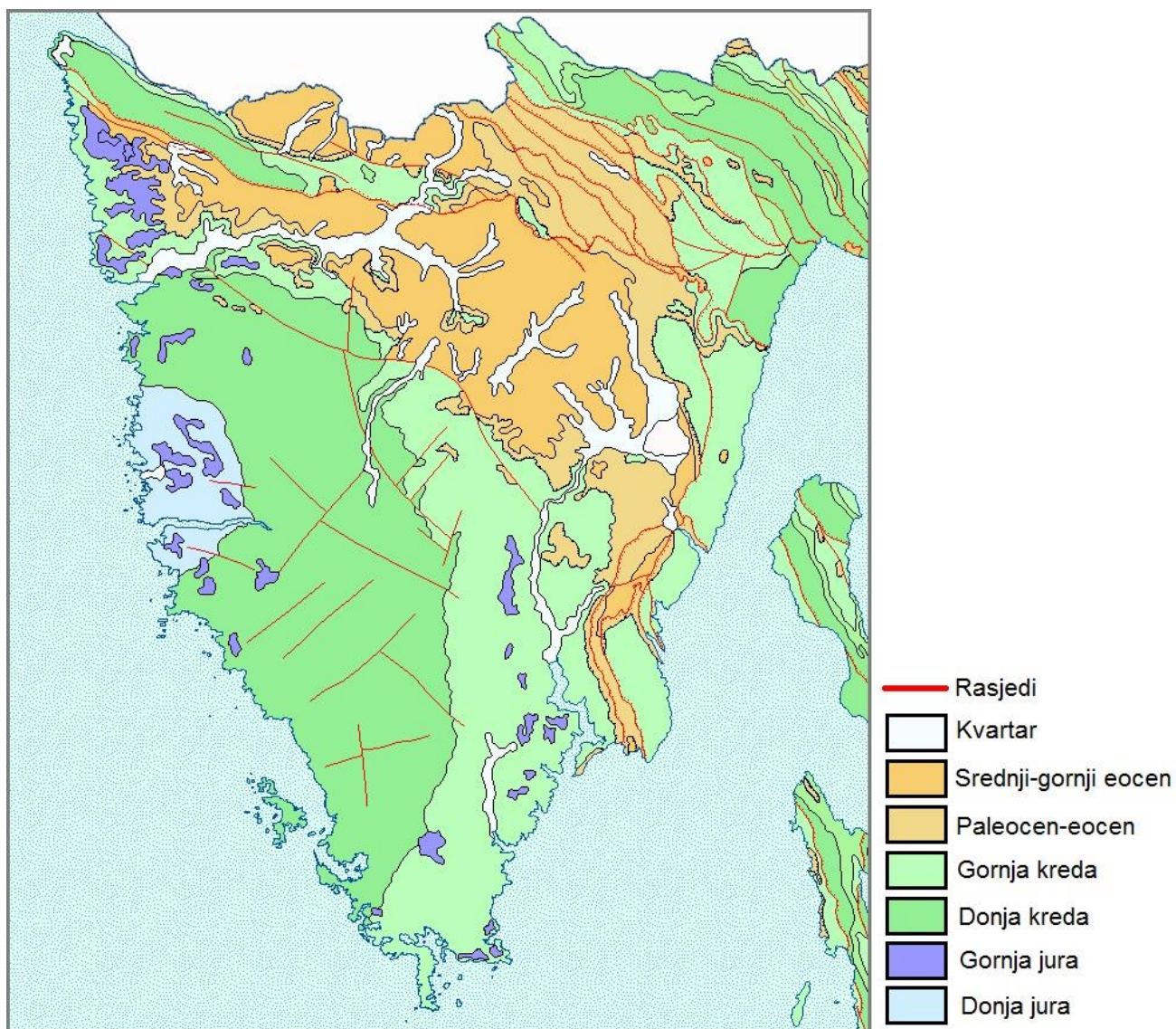
Druga transgresivno-regresivna megasekvencu gornji titon-gornji apt započinje u mlađem titonu taloženjem black-pebble breča/konglomerata s glinovitim matriksom te madstona i fenestralnih madstona. Navedeni vapnenci su poznatiji pod nazivom Kirmenjaki vapnenci ili Pietra d'Istria, a često se koriste kao arhitektonsko-građevinski kamen. Tijekom berijasa i starijeg valendisa u uvjetima osciliranja morske razine talože se vapnenci koji su kasnije kasnodijagenetski dolomitizirani te u izmjeni s ranodijagenetskim dolomitima čine tzv. Fantazija dolomite. Za razdoblje mlađeg valendisa karakteristične su parasekvencije oplicavanja, mjestimice okrupnjavanja naviše, a za otriv i barem taloženje ciklusa oplicavanja naviše s čestim pojavama LLH stromatolita, emerzijama i peritajdalnim brečama. Takvi plitkovodni okoliši pogoduju nastanku otisaka stopala dinosaura (pronađeni na otoku Veli Brijun) i očuvanju njihovih skeleta (zapadna obala Istre). Na prijelazu u apt dolazi do naglog produbljavanja

regionalnog karaktera. U lagunarnim uvjetima talože se debelo slojeviti onkolitni madstoni i floatstoni (jezgra onkoida od alge *Bacinnella irregularis*) poznatiji kao Istarski žuti koji se koristi kao arhitektonsko-građevinski kamen. Tijekom mlađeg alba dolazi do ubrzanog oplićavanja te potpunog okopnjavanja kada se talože emerzijske breče i konglomerati te gline i crni močvarni talog (Velić et al., 1995).

Treću transgresivno-regresivnu megasekvencu gornji alb-donji kampan karakterizira velika debljina (više od 1 000 m) te različiti facijesi. Početkom mlađeg alba dolazi do postupne, a nakon toga i do potpune transgresije pri čemu su ponovno uspostavljeni plitkomorski uvjeti taloženja gdje se talože tankoslojeviti zrnasti vapnenci. U najmlađem dijelu alba talože se vapnenačke breče nastale kao talozi olujnih plima, zrnasti vapnenci s blago kosom slojevitošću i strujnim riplovima te dijagenetski kvarcni sedimenti. Na prijelazu iz donje u gornju kredu nastaju razlike u uvjetima i okolišima taloženja između sjevernog i južnog dijela Istarskog poluotoka. U najstarijem cenomanu sjevernog dijela Istre baš kao i u albu, prevladavaju stabilni peritajdalni uvjeti taloženja. Okoliši koji su prvotno bili jedinstveni, su u mlađem dijelu starijeg cenomana i starijem dijelu srednjeg cenomana diferencirani i istovremeno su bočno uspostavljeni različiti taložni sustavi. Po završetku cenomana opet se uspostavlja jedinstveni plitkovodni taložni sustav kojem je glavno obilježje izmjena svijetlih madstona i rudistnih kokina. Na samom prijelazu u donji turon talože se vapnenci s amonitima koji predstavljaju uvjete potopljene platforme. Takvo produbljavanje zabilježeno je duž Jadranske karbonatne platforme, osim u sjevernom dijelu Istre gdje nastupa emerzija i taloženje boksita. U mlađem turonu, konijaku i santon-kampanu ponovno je uspostavljeno plitkomorsko taloženje. U starijem dijelu naslaga prisutni su dobroslojeviti vapnenci s izmjenama tankih slojeva madstona,

bioklastičnih vestona/pekstona i stromatolitnih lamina, a u mlađem dijelu debeli slojevi rudistnih kokina i mikrokokina te ostreidnih kokina (Velić et al., 1995).

Stratigrafski slijed naslaga paleocen-eocen obuhvaća debeli paket karbonatnih i klastičnih stijena koje se uglavnom nalaze u središnjem dijelu Istre, odnosno na području Pazinskog bazena. Paleogenske naslage talože se na diferenciranu podlogu zbog promjenjivog trajanja kopnene faze između mlađe krede i paleogena te je zbog toga slijed naslaga promjenjiv i lateralno i vertikalno. Paleogenske se naslage generalno mogu podijeliti na Liburnijske naslage, foraminiferske vapnence, prijelazne naslage i fliš. Liburnijske naslage talože se u najnižim dijelovima paleoreljefa i zbog toga nisu prisutne u svakom slijedu naslaga. Talože se tijekom paleocena u slatkovodnim i brakičnim naslagama. Foraminiferski vapnenci se mogu podijeliti na miliolidne, alveolinske, numulitne i diskociklinske vapnence taložene na kraju paleocena, ranog eocena i u donjem dijelu srednjeg eocena. Vapnenci se sastoje od fragmenata bentičkih foraminifera te rijetko od školjkaša, ostrakoda, ehinodermata i briozoa. Na kraju slijeda prisutan je mineral glaukonit koji ukazuje na taloženje u suptropskoj i umjerenoj klimi. Slijed foraminiferskih vapnenaca ukazuje na tendenciju produbljavanja, od zaštićenog unutarnjeg dijela potopljene platforme s miliolidnim vapnencima, preko dubljih *shoreface* okoliša s alveolinskim i numulitnim vapnencima, do dubljeg dijela karbonatne rampe s diskociklinskim vapnencima. S daljnjim produbljivanjem okoliša talože se prijelazne naslage koje izgrađuju glinoviti vapnenci, kalcitični lapori i lapori s bioklastima bentičkih organizama i planktonskih foraminifera. Na kraju paleogenskog slijeda talože se flišne naslage srednjoeocenske do gornjoeocenske starosti. Karakterizira ih izmjena karbonatnih pješčenjaka i lapora, a zastupljene su u Pazinskom, Labinskom i Plominskom bazenu, na Učki i djelomično na Ćićariji (Velić et al., 1995) (Slika 3.).



Slika 3. Geološka karta Istre. Isječak iz OGK Hrvatske 1:300 000 (preuzeto iz <http://www.hgi-cgs.hr>).

3.3.2. Geologija okolice TE Plomin

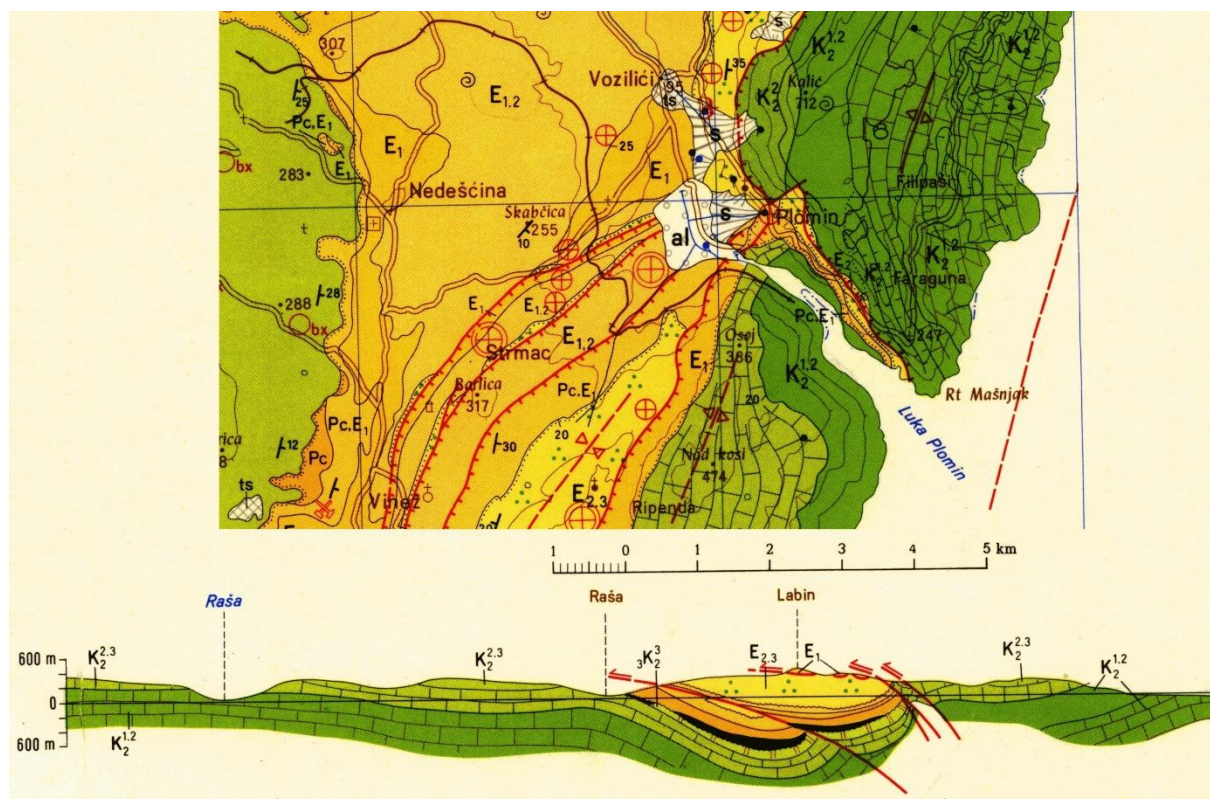
TE Plomin leži na paleogenskim stijenama koje se pojavljuju u obliku manjih zona za razliku od središnjeg dijela Istre gdje zauzimaju veća prostranstva. Pronalaze se miliolidni i alveolinski vapnenci, a u neposrednoj okolini paleogenški laporoviti vapnenci i vapnoviti lapori s rakovicama te lapori i pješčenjaci sa slojevima breča, numulitnih breča, konglomerata i rijetko slojeva vapnenaca (fliška serija) (Slika 4.). Najstarije paleogenske naslage kod TE Plomin su miliolidni vapnenci

gornjopaleocenske i donjoeocenske starosti taloženi u uvjetima prijelaza iz brakično-lagunarne do marinske sredine. Miliolidni vapnenci su dobro uslojeni vapnenci svijetlo smeđe ili sivkaste boje maksimalne debljine 20 metara unutar kojih su, osim miliolidnih foraminifera, određeni *Orbitolites complanatus* i školjka *Perna istrice*. Alveolinski vapnenci taloženi su u ranom eocenu što je određeno po karakterističnoj brojnoj fauni *Alveolina oblonga*, *A. rütimeyeri*, *A. minulata* i drugi. Uglavnom su smeđe boje i nepravilnog loma sa slabom slojevitosti. Općenito debljina alveolinskih vapnenaca varira od oko 30 do 80 metara. Sjeveroistočno od TE Plomin, u uskom pojasu između Učke i Plominskog zaljeva, nalaze se laporoviti vapnenci i lapori s rakovicama roda *Harpactocarcinus* taloženi u donjem dijelu srednjeg eocena. Obiluju glaukonitom pa svježiji izdanci pokazuju zelenkastu, a trošni sivu boju. Takve naslage male debljine (5 metara) s rakovicama ukazuju na ubrzano produbljavanje te predstavljaju prijelazne naslage prema dubljevodnim laporima. Dubljevodne naslage predstavljaju flišolike naslage Pazinskog bazena koje čine lapori i pješčenjaci sa slojevima breča, konglomerata i rijetkim slojevima vapnenaca taložениh u gornjem dijelu srednjeg eocena. Karakteristika fliške serije je izmjena lapora, kvarckalkarenita, biokalkarenita, kvarckalksilita, kalcilita, kalcirudita i biokalcirudita koji su sedimentirani turbiditnim strujama i klizanjem nekonsolidiranog materijala iz plitkog dijela bazena u dubljevodni. Kalciliti, kalciruditi i biokalciruditi uglavnom se sastoje od valutica i kršja starijih stijena te pretaložene makroforaminiferske faune (numulita, diskociklina i algi), podređeno uz pojavu pretaložene mikrofaune. U laporima se također pronalaze ostaci foraminifera i algi uz minerale kvarca, sericita, plagioklasa, muskovita i klorita te dispergiranog pirita. Unutar kvarckalkarenita, kvarckalksilita i biokalkarenita pronalaze se transportirane i pretežno slomljene bentičke foraminifere i alge koje su kod biokalkarenita gusto zbijene. Udio karbonate komponente varira od ~34 % do ~83 %

za kalcikalkarenite i kalcikalksiltite te od ~92 % do ~99 % za biokalkarenite. Uz karbonatnu komponentu česti su minerali kvarca, biotita, muskovita i klorita te limonita, apatita, pirita i glaukonita. Klastične naslage ovakvog sastava ukazuju na relativno brzo taloženje (nerastrošeni apatit i pirit) u blago alkalnim i reduktivnim marinskim uvjetima (pirit i glaukonit). Prema Geološkoj karti-List Labin, u neposrednoj blizini TE Plomin nalaze se i kvartarne naslage odnosno siparišno kršje i bujični nanosi. Sjeveroistočno, istočno i južno od TE Plomin nalaze se stijene gornjokredne starosti predstavljene sa sivim i smeđim homogenim i pločastim vapnencima te dolomitima (Učka) ponegdje s lećama bijelih vapnenaca i breča s rudistima (Šikić i Polšak, 1973).

Tektonski gledano, područje TE Plomin pripada jugoistočnom kraku Pazinskog bazena kojeg karakteriziraju slabo poremećeni slojevi. Međutim, TE Plomin se nalazi na granici s Labinskim bazenom i Učkom koji su tektonski složeni. Učka predstavlja krševiti masiv koji ima blage padine na istočnoj strani dok su padine jako strme na zapadnoj i južnoj strani, odnosno prema Plominskom zaljevu. Paleogenski dio Labinskog bazena predstavlja dvostruku sinklinalu navučenu jednu na drugu. Sinklinale su pružanja sjeveroistok-jugozapad koje završavaju kod Plomina. Također se može pratiti reversni rasjed od Koromačna na jugoistoku Istre preko Krapnja i Strmca do Plomina te njemu paralelan reversni rasjed od Duge Luke do Plomina koji se odvaja u nekoliko ljesaka. Navedena intenzivna tektonika uvjetovala je izlomljenost i okršenost karbonatnog područja te su stoga karbonatne naslage propusne, a zbog jake okršenosti, propusne su i netektonizirane stijene. Fliške stijene su nepropusne iako se sastoje od pješčenjaka i breča, ali zbog uloženosti u lapore njihova propusnost ne dolazi do izražaja. Slivno područje Plomina obuhvaća područje zapadne Učke i Ćićariju, paleogenski bazen i dio između Labina i Plomina. Prisutna je normalna hidrografska mreža s površinskim tokovima na paleogenskom fliškom bazenu, a krška

hidrografska mreža s podzemnom vodom na okolnim karbonatnim stijenama (Šikić i Polšak, 1973).



Slika 4. Geološka karta okolice TE Plomin. Isječak iz OGK SFRJ 1:100 000 List LABIN (Šikić et al., 1969).

3.4. Pedološka obilježja istraživanog područja

Na Istarskom poluotoku moguće je izdvojiti četiri osnovne grupe tala čija su obilježja uvjetovana geologijom, reljefom, klimom i vegetacijom te međusobnim utjecajem navedenih faktora.

Područje Učke i Čićarije je brdsko-planinsko područje koje čine okršeni mezozojski vapnenci i dolomiti. Djelovanjem ledenjaka u geološkoj prošlosti na ovom području došlo je do ogoljenja tala. Bujice koje su nastajale topljenjem debelih ledenjaka, nosile su dotada prisutno staro tlo koje se kao relikat sačuvalo u pukotinama, džepovima i udubljenjima. Uslijed krške erozije dolazi do poniranja zemljišnog

pokrivača, koji se sačuvao ponegdje u kavernama i pećinama. Djelovanjem oborina, klimatskih faktora i vegetacije na ogoljele vapnence i dolomite koji se vrlo sporo troše, nastaje vapneno dolomitna crnica (na dubinama do 30 cm). Tlo je bogato humusom. Na dubinama od 30 do 60 cm nastaje smeđe tlo na vapnencu koje je karakteristično za područja blažih oblika reljefa gdje je djelovanje erozije slabije izraženo (Škorić, 1981).

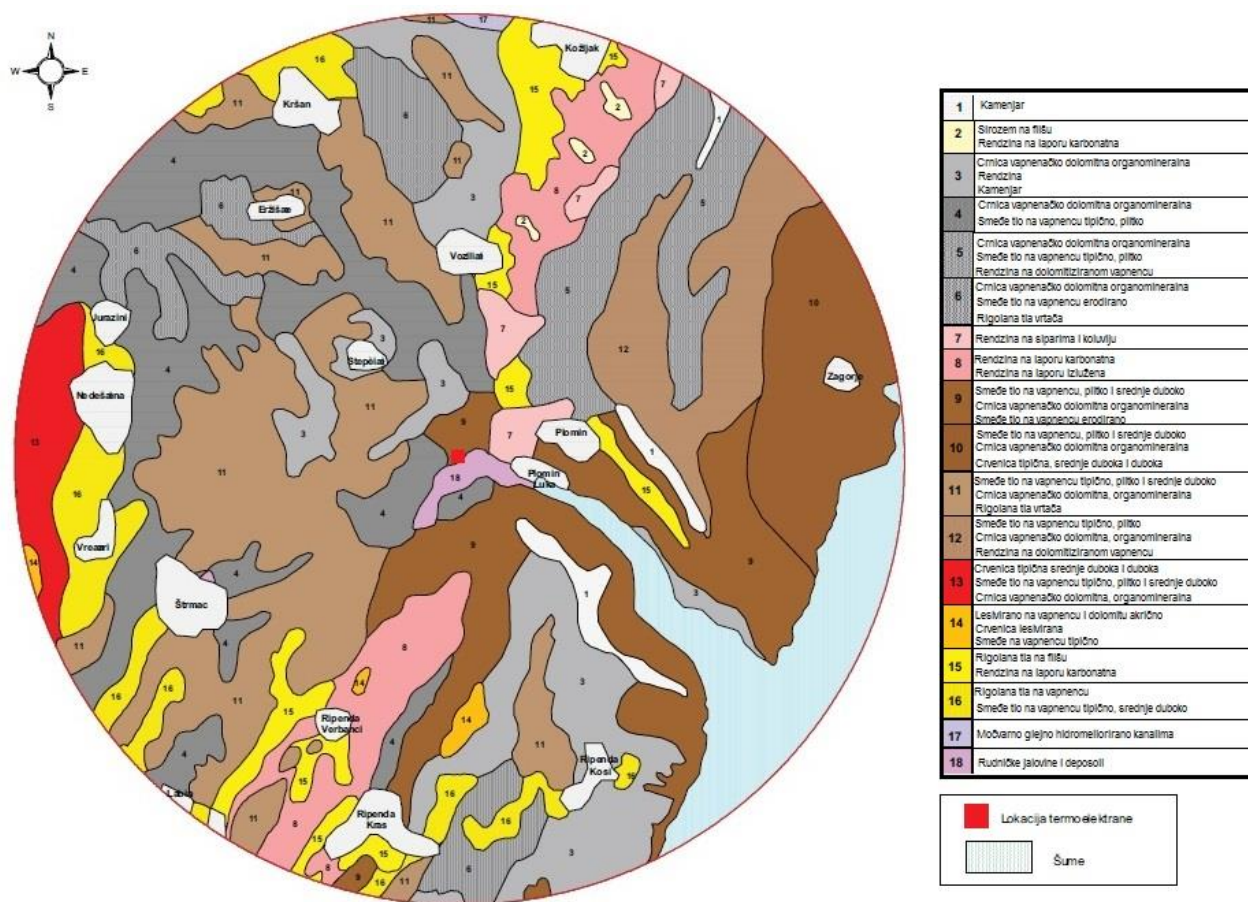
Središnja Istra je flišno područje građeno od lapora, pješčenjaka i nešto mekših vapnenaca što je preduvjet većoj podložnosti ovog predjela trošenju. Krške pojave izostaju, a reljef, oborine, nepropusnost matičnog supstrata i antropogena djelovanja (poljoprivreda i deforestacija) su faktori koji posebice utječu na jake erozivne pojave što tla ovog područja čini vrlo plitkima i suhima te obogaćena silikatima. Tla tipična za ova područja su slabo plodni silikatno-karbonatni sirozem i nešto plodnije karbonatne rendzine, koje ispiranjem karbonata prelaze u smeđa tla (Škorić, 1981).

Zapadni dio Istarskog poluotoka predstavlja zaravan mezozojskih vapnenaca s razvijenim različitim tipovima tla pod nazivom *terra rossa* odnosno crvenica. Takva tla su u površinskom sloju siromašna humusom, dušikom i fosforom, a ispod je glinovitiiji crveni sloj koji je nastao kao netopivi ostatak vapnenačkih stijena. Dubine ovih tala su u prosjeku oko 30 do 70 cm. U dubljim slojevima nastaju lesivirane tj. isprane crvenice. Više reljefne oblike ovog dijela poluotoka karakteriziraju smeđa plitka tla razvijena izravno iz matičnog vapnenca. Eutrična smeđa tla raširena su na manjim površinama, a razvijaju se na eolskim sedimentima (Škorić, 1981).

U dolinama rijeka Mirne, Raše, Boljunčice, Pazinčice i Rižane te u Čepićkom i Krapanskom polju nalaze se mladi sedimenti pretežito karbonatnog materijala flišnog

podrijetla iz kojih su se razvila močvarno-glejna tla s gornjim humusnim slojem (Škorić, 1981).

Područje TE Plomin nalazi se na smeđem plitkom do srednje dubokom tlu razvijenom na vapnencu (EKONERG d.o.o., 2011) (Slika 5.).



Slika 5. Pedološka karta područja u krugu 5 km od TE Plomin (preuzeto i modificirano iz EKONERG d.o.o., 2011).

4. MATERIJALI I METODE

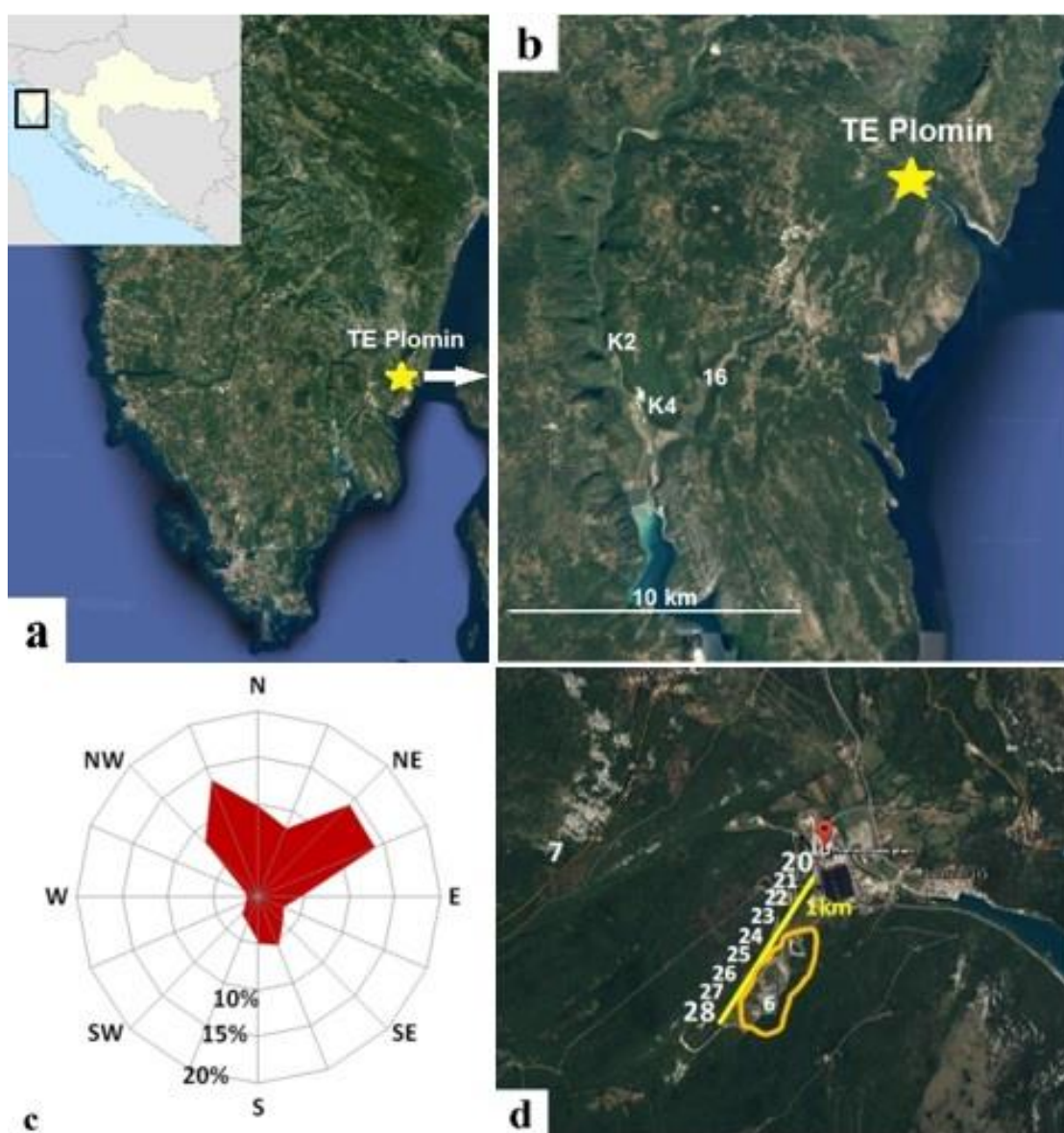
U ovom poglavlju dan je kratak pregled korištenih i analiziranih materijala te detaljniji plan uzorkovanja. Uz to dana su i osnovna obilježja metoda analiziranja prikupljenih uzoraka.

4.1. Materijali

Četiri su skupine uzoraka korištene i analizirane u ovom radu: 1) Raški ugljen - 10 uzoraka, 2) pepeo nastao sagorijevanjem Raškog ugljena - 7 uzoraka, 3) otpadna šljaka - 7 uzoraka i 4) tlo u okolici TE Plomin - 11 uzoraka. Prve tri skupine uzoraka su prikupljene tijekom ranijih istraživanja V. Valkovića 1980-ih godina i pravilno zbrinute u čvrsto zatvorene plastične spremnike koji su u potpunosti napunjeni materijalom. Uslijed dugog razdoblja skladištenja moglo je doći do oksidacije nekih minerala (npr. Fe-sulfata). Četvrta skupina uzoraka prikupljena je tijekom travnja 2014. godine te uz uzorke tla obuhvaća i nekoliko kontrolnih lokacija i najzagađenija mjesta (Medunić et al., 2014; 2015) u radijusu od 1, 5 i 10 kilometara oko TE Plomin koji su uzorkovani svakih 100 metara duž gradijenta onečišćenja niz vjetar (Slika 6.). Na svakoj lokaciji uzorkovanja tla, uklonjeno je nekoliko centimetara vegetacijskog pokrova i prikupljeno je približno 2 kg gornjeg sloja tla do dubine ~15 cm. Svi uzorci tla pripadaju tzv. *terra rossi* koja je crvenkaste i smečkaste boje, dok je matična stijena izuzetno okršeni vapnenac. U Medunić i dr. (2016a) detaljnije su navedeni načini uzorkovanja tla, a u nastavku su opisani uzorci tla korišteni u ovom radu:

- Tlo broj 6, spada u radijus od 1 km, a uzorkovano je svega nekoliko metara od velikog odlagališta otpadnog pepela (Marović et al., 2004) koje je ograđeno, a pristup je zabranjen.
- Tlo broj 7, također spada u radijus od 1 km, a nalazi se zapadno od TE.

- Tlo broj 16 je uzorkovano u blizini bivšeg Raškog rudnika ugljena, koji se nalazi u gradu Raši.
- Tla oznaka od 20-28 su uzorkovana svakih 100 metara uzduž smjera zagađenja vjetrom, presjeku koji pripada SZ grupi tala (Medunić et al., 2016a) (Slika 6.).
- Dva kontrolna uzorka gornjeg dijela tla oznaka K2 i K4 uzeta su izvan radijusa od 10 km.



Slika 6. Karta istraživanog područja. a) Geografski položaj TE Plomin, označen sa zvjezdicom; b) Mjesta uzorkovanja kontrolnih tala K2 i K4 te tla broj 16 u blizini Raškog ugljenokopa ; c) ruža vjetrova kod TE Plomin; d) mjesta uzorkovanja tala u radijusu od 1 kilometra u smjeru najvećeg zagađenja koje se podudara sa dominantnim smjerom puhanja bure (NE). Tlo broj 6 nalazi se u blizini hrpe otpadnog pepela (označeno narančastim oblikom), dok je tlo broj 7 malo udaljenije (Google Earth, 2018).

4.2. Metode

U geokemijskim laboratorijima instituta IDAEA-CSIC (Barcelona, Španjolska) obavljene su geokemijske analize ukupnog sadržaja glavnih, sporednih i elemenata u tragovima u uzorcima površinskog tla, Raškog ugljena, pepela i šljake pomoću metoda induktivno spregnute plazme s masenom spektrometrijom (ICP-MS) i induktivno spregnute plazme s atomskom emisijskom spektrometrijom (ICP-AES). Također je određen ukupan sadržaj glavnih, sporednih i elemenata u tragovima u vodenim eluatima dobivenim putem testa izluživanja EN 12457-2. Sadržaji žive su određeni izravno iz čvrstih uzoraka pomoću metode atomske apsorpcijske spektrometrije korištenjem zlatnog amalgamatora (GA-AAS). Udjeli C, H i N određeni su putem metode dinamičkog sagorijevanja u atmosferi kisika. Uz to, korištenjem rendgenske difrakcije na prahu (XRD) napravljene su mineraloške analize tla, ugljena i pepela. U nastavku slijedi detaljniji opis metoda.

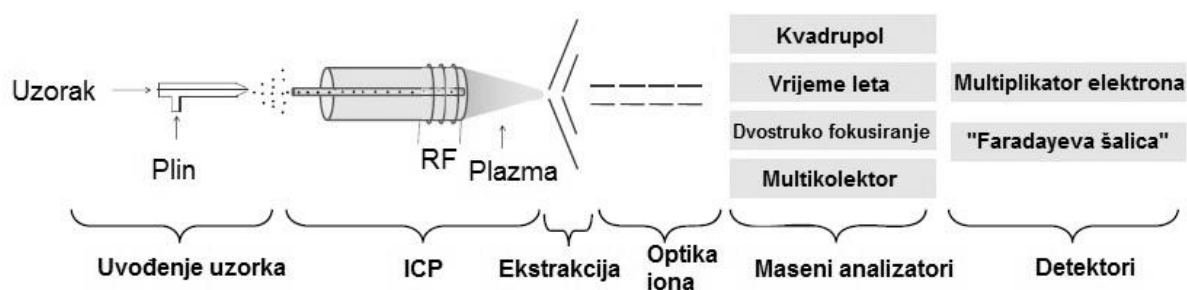
4.2.1. Induktivno spregnuta plazma (ICP)

Plazma je stanje u potpunosti ionizirane tvari i sastoji se od jednakog broja pozitivnih iona i negativno nabijenih elektrona. Smatra se posebnim agregatnim stanjem zbog različitih svojstava u odnosu na krute, tekuće i plinovite tvari te predstavlja dobar vodič električne struje. Induktivno spregnuta plazma (ICP) je jedna od tri glavne metode ionizacije pomoću plazme (preostale dvije su *microwave induced plasma*-MIP i *glow discharge*-GD). Počinje se koristiti tijekom 1960-ih godina. ICP najčešće nastaje zapaljenjem argona putem iskre i održava se u elektromagnetskom polju visokih frekvencija. Uzorci uvedeni u induktivno spregnutu plazmu prolaze korake sušenja, isparavanja, atomiziranja i na kraju ioniziranja (Chan & Caruso, 2012).

4.2.1.1. Induktivno spregnuta plazma s masenom spektrometrijom (ICP-MS)

Metoda induktivno spregnute plazme s masenom spektrometrijom trenutno je jedna od najmoćnijih i vrlo popularnih tehnika višeelementne atomske analize te analize elemenata u tragovima. Predstavljena je 1980. godine u Sjedinjenim Američkim Državama nakon čega slijedi intenzivan razvoj i komercijalizacija da bi tijekom 2000-ih postala jedna od najvažnijih metoda za detekciju više od 70 % elemenata u periodnom sustavu elemenata. Iako danas postoji niz različitih načina na koje su pojedini dijelovi ICP-MS sustava (Slika 7.) dizajnirani, oni uglavnom dijele zajedničke segmente: 1) Uvođenje uzorka, 2) Induktivno spregnuta plazma, 3) Ioniziranje, 4) Usmjeravanje iona putem optičkih leća, 5) Maseni analizator i 6) Detektor. ICP-MS sustav funkcionira na principu uvođenja tekućeg uzorka u sustav za uvođenje uzorka te se uzorak putem raspršivača i visokotlačnog argona pretvara u aerosol. Uloga komore za raspršivanje je odjeljivanje finih čestica aerosola i njihovo transportiranje u ICP baklju. Kad je uzorak uveden u baklju, dostiže središte plazme gdje su temperature u rasponu od 6000-8000 K (10 000 K). Tekući uzorak prelazi iz stanja aerosola u plinovito stanje odnosno biva desolviran, isparavan, atomiziran i na kraju pozitivno ioniziran što je veoma bitno za daljnji tijek analize. Nastali ioni koji se nalaze u plazmi (na atmosferskom tlaku) se putem dva metalna konusa (sampler cone i skimmer cone) prevode u segment masenog analizatora koji je na nižem tlaku. Dalje se putem ionskih leća ubrzavaju i usmjeravaju u maseni analizator. U masenom analizatoru se ioni razdvajaju na temelju omjera mase i naboja. Postoje četiri vrste komercijalno dostupnih masenih analizatora za ICP-MS: 1) kvadrupolni maseni analizator, 2) maseni analizator koji koristi vrijeme leta iona, 3) maseni analizator koji koristi polje dvostrukog fokusiranja te 4) multikolektorski maseni analizator. Najčešće korišteni maseni analizator je kvadrupolni maseni analizator u kombinaciji s najčešće

korištenim detektorom, tj. multiplikatorom elektrona. On detektira ione koji izlaze iz analizatora te izračunom svakog pojedinog omjera mase i naboja daje konačan proizvod u vidu masenog spektra (Thomas, 2004; Chan & Caruso, 2012).



Slika 7. Pojednostavljeni shematski prikaz glavnih segmenata ICP-MS uređaja (preuzeto i modificirano iz Chan & Caruso, 2012).

4.2.1.2. Induktivno spregnuta plazma s atomskom emisijskom spektrometrijom (ICP-AES)

Metoda induktivno spregnute plazme s atomskom emisijskom spektrometrijom (ICP-AES) javlja se sredinom 60-ih godina 20. stoljeća. Metoda je komercijalno predstavljena 1974. godine. Budući da su razvojem metode u sustav uređaja dodane optičke leće za prikupljanje fotona, metoda se naziva i induktivno spregnuta plazma s optičkom emisijskom spektrometrijom (ICP-OES). Uz ICP-MS, predstavlja snažan alat za određivanje kemijskog sastava i elemenata u tragovima. Za razliku od ICP-MS metode gdje se razdvajanje iona temelji na omjeru mase i naboja, ICP-AES metoda temelji se na detekciji emitiranih fotona iz atoma i iona. Analizirani uzorci se putem induktivno spregnute plazme ioniziraju i prevode u pobuđeno stanje. Kako bi se pobuđeni atomi vratili u osnovno energetska stanje, otpuštaju fotone karakteristične energije. Putem analize valne duljine emitiranih fotona određuju se pojedini elementi prisutni u uzorku, a ukupan broj emitiranih fotona je razmjeran koncentraciji određenog elementa. Načelo rada metode sve do segmenta ionizacije, kao i pobude atoma, je

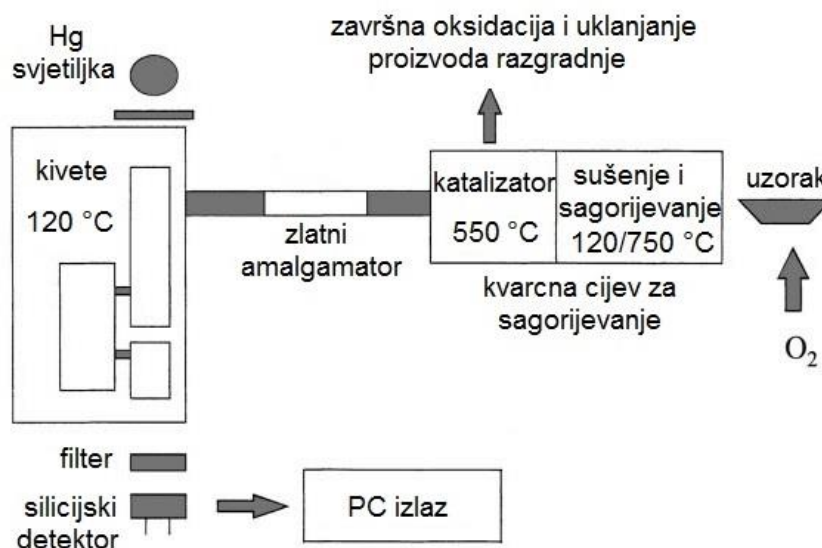
identično kao i kod ICP-MS metode, nakon čega se emitirani fotoni prikupljaju putem konkavnog zrcala ili leće. Ova optička sredstva na ulazu u monokromator stvaraju sliku raspodjele emitiranih fotona na temelju valne duljine. Svaka valna duljina na izlazu iz monokromatora se putem fotodetektora pretvara u električni signal koji se pojačava i obrađuje u detektoru te prikazuje u računalnom programu (Hou & Jones, 2000).

4.2.2. Test izluživanja EN 12457-2

Izluživost je sposobnost mobiliziranja elemenata koja ovisi o fizikalnim te kemijskim karakteristikama zagađenog materijala i tvari koja izlužuje (izluživač, eng. leachant) (Perera et al., 2005). Standardni testovi izluživanja služe za određivanje mobilnosti toksičnih elemenata u vodenim fazama i za procjenu njihovog utjecaja na okoliš (Tsiridis et al., 2006). Prema Perera i dr. (2005) i ondje navedenim referencama, postoji nekoliko varijabli koje razlikuju testove izluživanja: 1) priprema uzorka (npr. sušenje, razdvajanje, usitnjavanje), 2) sastav izluživača (npr. kiselina, kišnica, podzemna voda), 3) način interakcije između izluživača i analiziranog materijala, 4) omjer tekućine i čvrste tvari, 5) periodično ili kontinuirano dodavanje izluživača, 6) trajanje testa, 7) temperatura, 8) način provođenja testa (npr. centrifuga, filtracija) i 9) analiza izluženih elemenata. U ovome radu korišten je test izluživanja oznake EN 12457-2 (Standardization, 2003). Test izluživanja proveden je u omjeru tekućina/čvrsta tvar od 10 l/kg. Masa čvrstog uzorka od 100 g je pomiješana s 1 l deionizirane vode unutar polietilenskih epruveta koje su zatim postavljene u tresilicu. Brzina miješanja u epruvetama bila je 5-10 okretaja u minuti u trajanju od 24h±30min. Vodeni eluati su dobiveni filtracijom (veličina pora filter papira je 0.45 µm) te analizirani putem ICP-MS/ICP-AES metoda.

4.2.3. Atomska apsorpcijska spektrometrija korištenjem zlatnog amalgamatora (GA-AAS)

Tradicionalne tehnike poput ICP-MS i ICP-AES pokazuju slabu osjetljivost na detekciju žive. Budući da živa ima visok tlak pare (0.16 Pa na 20°C), može se odrediti putem AAS (atomska apsorpcijska spektrometrija) metode bez korištenja atomizatora. Dovoljno je živu reducirati u elementarni oblik i pretvoriti ju u paru (Anderson, 2006). U ovom radu za potrebe detekcije žive izravno iz čvrstih uzoraka korišten je uređaj *Leco 254 Advanced Mercury Analyser*. Shematski prikaz uređaja prikazan je na Slici 8.



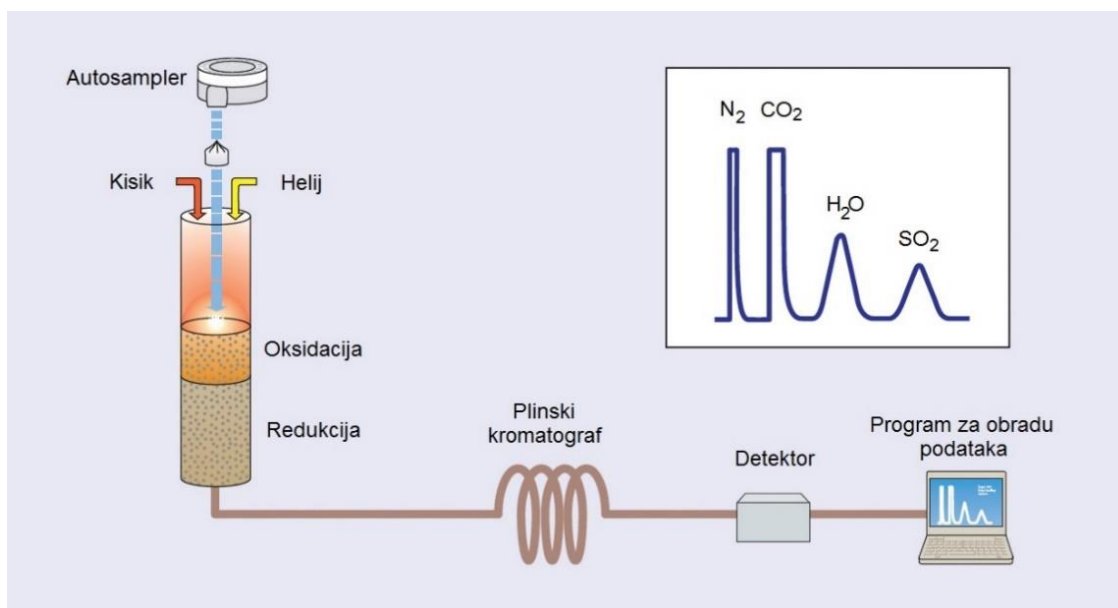
Slika 8. Shematski prikaz uređaja *Leco 254 Advanced Mercury Analyser* (preuzeto i modificirano iz Costley, 2000).

Uređaj se sastoji od nikalne zdjelice smještene u kvarcnoj cijevi za sagorijevanje u kojoj se čvrsti uzorak (mase oko 200-500 mg) prvo osuši. Kobaltni oksalat i smjesa manganskog oksida te kobalnog i kalcijevog acetata koriste se kao katalizator. Nakon sušenja, uzorak se sagorijeva u atmosferi kisika na 750°C . Živine pare koje nastaju sagorijevanjem uhvaćene su na površini zlatnog amalgamatora. Nakon nekog vremena (120-150 s), amalgamator se zagrijava na 900°C kako bi se kvantitativno

oslobodila živa. Oslobođena živa se transportira u zagrijanu kivetu (120 °C) i slijedi analiza putem AAS metode koristeći silicijski detektor (Costley, 2000).

4.2.4. Metoda dinamičkog sagorijevanja (*dynamic flash combustion*)

Kako bi se odredio udio C, H i N u uzorku koristi se metoda dinamičkog sagorijevanja u atmosferi kisika. Čvrsti uzorci se prvotno važu u kositrenim kapsulama te se putem uređaja za pripremu uzorka (autosampler) uvode u dio uređaja za sagorijevanje zajedno s određenom količinom čistog kisika. Dobiveni produkti sagorijevanja se pomoću strujanja helija odvođe do sloja s bakrom uz pomoć kojeg se reduciraju u elementarne plinove. Reducirani plinovi se zatim razdvajaju pomoću plinskog kromatografa te se u konačnici detektiraju i analiziraju specijaliziranim programima (Krotz & Giazzi, 2014) (Slika 9.).



Slika 9. Shema uređaja za detekciju C, H, N, S (preuzeto i modificirano iz Krotz & Giazzi, 2014).

4.2.5. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) je veoma značajna analitička tehnika za određivanje kristalne strukture širokog raspona materijala, tipično korištena za

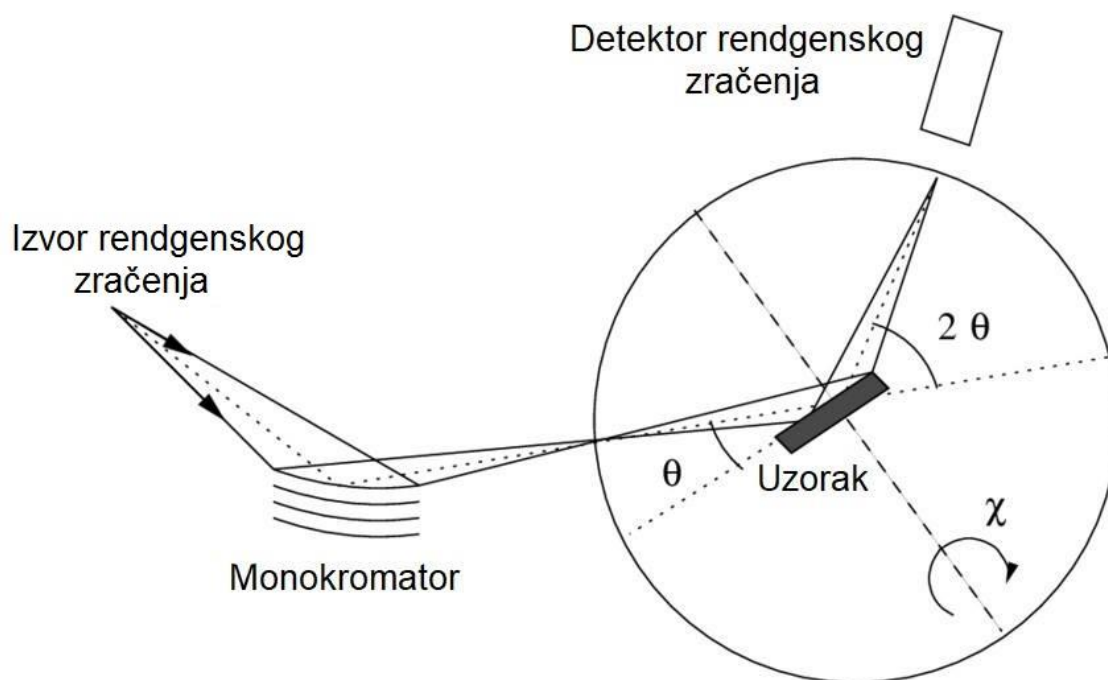
mineraloške analize i identifikaciju nepoznatih materijala. Metoda se temelji na konstruktivnoj interferenciji monokromatskih X-zraka koje nastaju u katodnoj cijevi i kristalnom uzorku. Rendgenske zrake su filtrirane (putem β filtera, kristala monokromatora ili amplitudnog diskriminatora) kako bi se postiglo monokromatsko zračenje te čine paralelan snop zračenja koji je usmjeren prema uzorku (Slika 10.). Do difrakcije zračenja valne duljine λ koje pada pod kutem θ na mrežne ravnine dolazi ukoliko je zadovoljen Braggov zakon:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

gdje je n cijeli broj; λ je valna duljina rendgenskog zračenja, d je međumrežni razmak mrežnih ravnina na koje pada snop i θ je kut difrakcije.

Nakon difrakcije X-zraka, slijedi njihova detekcija, obrada i brojanje. Skeniranjem u rasponu od 2θ kuteva trebali bi biti zadovoljeni svi mogući difrakcijski smjerovi u kristalnoj rešetci uslijed nasumične orijentacije prahovitog uzorka. Pretvaranje dobivenih difrakcijskih maksimuma u međumrežne razmake omogućuje identifikaciju mineralnih faza prisutnih u uzorku budući da svaka mineralna faza ima jedinstvene vrijednosti međumrežnih razmaka. Identifikacija se postiže usporedbom međumrežnih razmaka d s međumrežnim razmacima definiranim za standardne referentne materijale. Rendgenski difraktometri sastoje se od tri osnovna elementa: 1) rendgenske cijevi, 2) držača uzorka i 3) detektora rendgenskog zračenja. Rendgensko zračenje nastaje u katodnoj cijevi gdje se propuštanjem struje kroz volframsku nit ona zagrijava te tako otpušta elektrone. Budući da je volframska nit na visokom negativnom naponu, elektroni se od nje ubrzano udaljavaju i kreću prema meti te se sudaraju s njom. Prilikom sudara elektrona s metom nastaje kontinuirano i karakteristično rendgensko zračenje. Karakteristično zračenje čine K_α i K_β . K_α karakteristično zračenje sastoji se dijelom od $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$. $K_{\alpha 1}$ zračenje ima manju valnu duljinu i dvostruko veći

intenzitet od $K\alpha_2$. Ovisno o izboru mete (npr. Fe, Cu, Mo, Cr) javljaju se i karakteristične valne duljine. Meta je najčešće bakrena. Snimani uzorak se zakreće oko iste osi kao i detektor, samo dvostruko manjom brzinom. Pri zakretanju mijenja se kut θ pod kojim zračenje pada na površinu snimanog uzorka, no detektor je uvijek u takvom položaju u kojem je moguće registrirati promjene intenziteta difraktiranog zračenja, tj. pojavu konstruktivne interferencije (Bunaciu et al., 2015 i tamo navedene reference).



Slika 10. Shematski prikaz XRD uređaja (preuzeto i modificirano iz Vainio, 2007).

5. REZULTATI

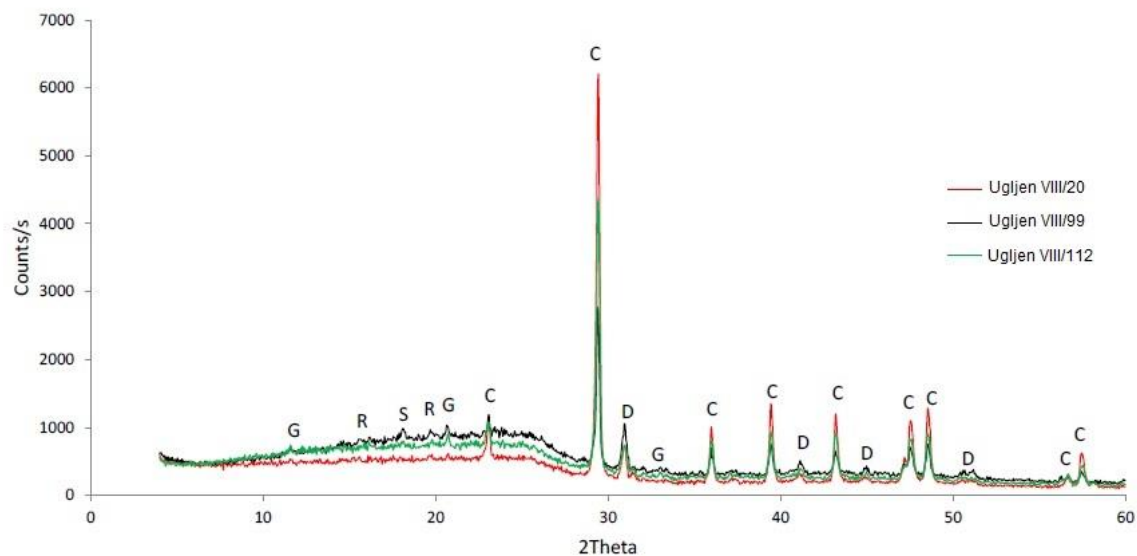
U ovom poglavlju dan je pregled rezultata provedenih mineraloških i kemijskih analiza te testova izluživanja. Uz mineraloške rezultate prikazani su difraktogrami za svaki tip uzorka, a za kemijske analize dane su tablice koje prikazuju vrijednosti koncentracija za analizirane elemente u uzorku. Također su prikazane vrijednosti potencijala izluživanja uzoraka.

5.1. Mineraloške analize

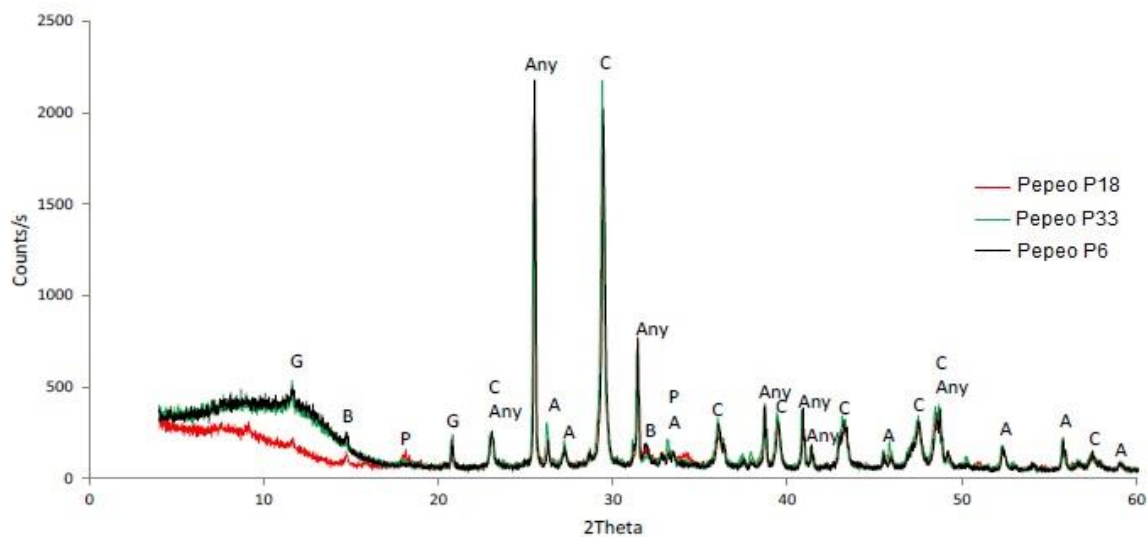
Rendgenska difrakcijska analiza korištena je kako bi se odredio mineralni sastav uzoraka Raškog ugljena, pepela, šljake i tla. Korišten je Bruker D8 Advance difraktometar s monokromatskim $\text{Cu K}\alpha$ 1.2 zračenjem valne duljine $\lambda=1.5405$. Napon na cijevi bio je 40 kV, a struja na cijevi 40 mA. Göbbelovo zrcalo, odnosno višeslojni parabolični monokromator, upotrijebljen je kako bi se dobio primarni paralelni snop X-zraka. Difraktirani snop je analiziran sa Sol-X detektorom uz sljedeće parametre snimanja: kut snimanja 2θ od 4 do 60° , korak snimanja od 0.05° i vrijeme snimanja 3 sekunde po koraku.

Mineralni sastav uzoraka Raškog ugljena većinom čine kalcit (CaCO_3), gips ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) i dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Tipični produkti trošenja poput rozenita ($\text{FeSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$) i siderotila ($\text{FeSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) pronalaze se u tragovima (Slika 11.).

Mineralne vrste prisutne u uzorcima pepela koje prelaze granicu detekcije XRD-a su anhidrit (CaSO_4), kalcit, aragonit (polimorfna modifikacija kalcita), gips i bassanit ($\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$). Bassanit je vjerojatno nastao kao artefakt zbog zagrijavanja gipsa tijekom procesa mljevenja uzorka. Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) je detektiran u malim do količinama u tragovima (Slika 12.).

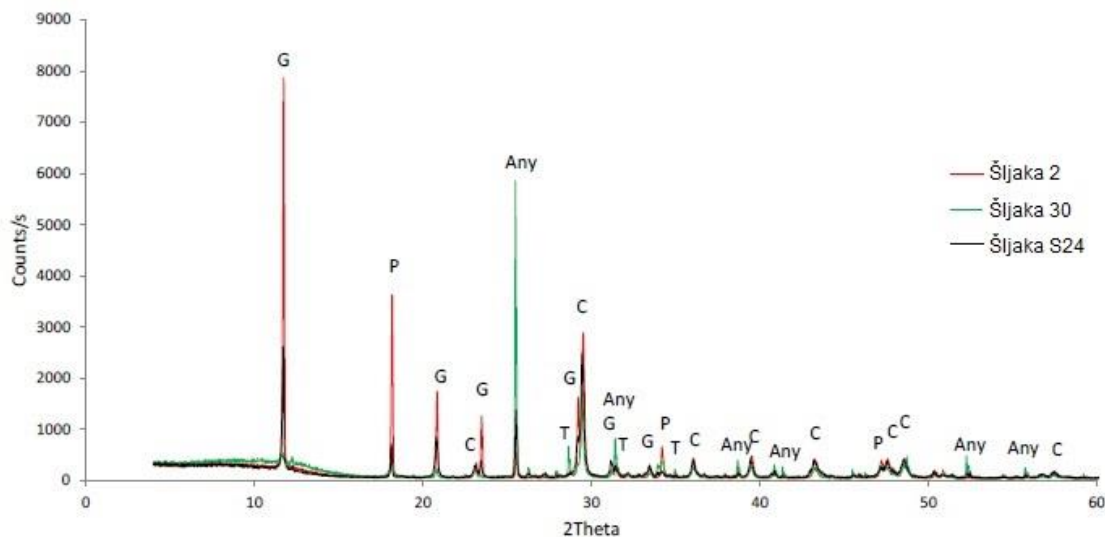


Slika 11. XRD difraktogram uzoraka Raškog ugljena: Ugljen VIII/20, Ugljen VIII/99 i Ugljen VIII/112; C-kalcit, D-dolomit, G-gips, R-rozenit i S-siderotil.



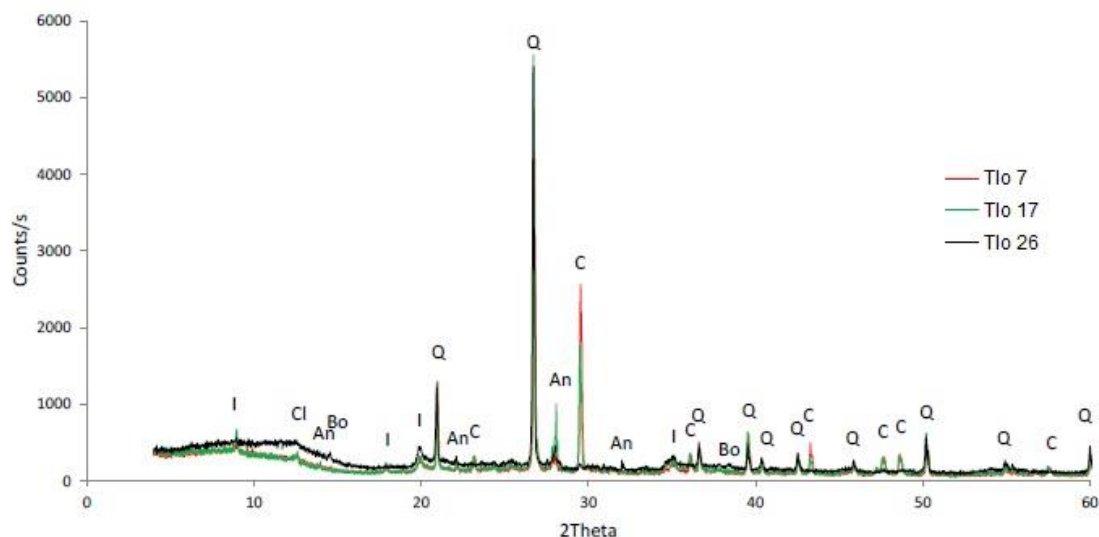
Slika 12. XRD difraktogram uzoraka pepela: Pepeo P18, Pepeo P33 i Pepeo P6. C-kalcit , Any-anhidrit, G-gips, B-bassanit, A-aragonit i P-portlandit.

Mineralne vrste određene u uzorcima šljake su gips, portlandit, kalcit i anhidrit te dodatno ternesit ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$) u 2 uzorka (Slika 13.).



Slika 13. XRD difraktogram uzoraka šljake: Šljaka 2, Šljaka 30 i Šljaka S24. G-gips, Any-anhidrit, P-portlandit, C-kalcit i T-ternesit.

Mineralne vrste određene u uzorcima tla su kvarc (SiO_2), kalcit, ilit ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$), manji udjeli dolomita, thaumasit ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6[\text{CO}_3][\text{SO}_4]\times 12\text{H}_2\text{O}$), fairchildit ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$), albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), klinoklor ($(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_5\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), mikroklin (KAlSi_3O_8), böhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$), ankerit ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$), gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), kaolinit ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), i gips (Slika 14.). Kvarc, kalcit, ilit, klinoklor i anortit predstavljaju glavne mineralne faze u uzorcima tla; albit, mikroklin i kaolinit prisutni su u manjim količinama, a dolomit, gips, gibbsit, ankerit i böhmit su određeni u tragovima. Thaumasit i fairchildit su određeni u uzorcima tla koje je prikupljeno u blizini otpadnih hrpa ugljene šljake/pepela.



Slika 14. XRD difraktogram uzoraka tla: Tlo 7, Tlo 17 i Tlo 26. Q-kvarc, C-kalcit, I-ilit, Bo-böhmit, An-anortit i Cl-klinoklor.

5.2. Kemijske analize

Cjelokupna kemijska analiza provedena je za uzorke Raškog ugljena, pepela, šljake i tla. Vrijednosti za gubitak žarenjem (LOI) određene su za uzorke pepela, šljake i tla, dok je za ugljen određena vrijednost za visokotemperaturni pepeo (HTA). Svi uzorci prije određivanja LOI i HTA su sušeni na 105°C. Vrijednosti za LOI određene su na 1050°C, a za HTA na 750°C.

Elementna analiza Raškog ugljena za C, H i N provedena je putem metode dinamičkog sagorijevanja uzorka koristeći Elemental Thermo Scientific uređaj (model Flash 2000) i Elemental Thermo Finnigan uređaj (model 1112).

Prije određivanja ukupnog kemijskog sastava, uzorci ugljena, pepela, šljake i tla prevedeni su u vodene otopine korištenjem dušične (HNO₃), fluorovodične (HF) i perkloratne (HClO₄) kiselina. Dobivene kisele otopine analizirane su putem metode induktivno spregnute plazme s masenom spektrometrijom (ICP-MS, X serija II, Thermo uređaj) za 48 elemenata u tragovima te putem metode induktivno spregnute plazme s

atomskom emisijskom spektrometrijom (ICP-AES, IRIS, Advantage TJA solutions, Thermo uređaj) za Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S i Ti. Sastav vodenih eluata također je određen putem ICP-MS i ICP-AES metode. Međunarodni referentni materijali NBS1633b (za pepeo), ISE 979 (za tlo) i SARM 19 (za ugljen) su analizirani kako bi se odredila točnost metoda. Sadržaji žive određeni su izravno iz čvrstih uzoraka korištenjem uređaja *Leco 254 Advanced Mercury Analyser*.

5.2.1. Kemijske analize ugljena, pepela, šljake i tala

Uzorke Raškog ugljena karakteriziraju srednje do visoke vrijednosti pepela, u rasponu od 16-42 % d.b. i sa sadržajem ugljika od 85 % d.a.f.b. Ugljen također ima vrlo visoku vrijednost sumpora (6-9 wt. %) i kalcija (5-17 wt. %). Udjeli pirita (FeS_2) i željeza u visokosumpornom Raškom ugljenu su vrlo niski (0.44 wt. % Fe), dok se 97 % ukupnog sumpora pojavljuje u organskom obliku. Tablica 2. prikazuje srednje vrijednosti glavnih i elemenata u tragovima uzoraka Raškog ugljena. Iz tablice je vidljivo kako su pojedini elementi u tragovima povećani 1 do 2 reda veličine: B (1323 mg/kg), Sr (379 mg/kg), V (63 mg/kg), Se (17 mg/kg), Mo (15 mg/kg), U (13 mg/kg) i Hg (0.7 mg/kg).

Uzorci pepela također pokazuju visoku vrijednost sumpora (6.0-7.8 wt. %) i kalcija (22-31 wt. %) te blago povišenje ugljika (5.1-7.1 wt. %) i magnezija (1.8-3.8 wt. %). Vrijednosti određene za gubitak žarenjem (LOI) su jako povišene (21-29 wt. %). Iz analiziranih uzoraka pepela vidljivo je kako su vrijednosti U (87-152 mg/kg), V (465-852 mg/kg), Se (39-111 mg/kg), Sr (1170-1790 mg/kg), Mo (36-71 mg/kg) i Hg (0.2-8.9 mg/kg) vrlo visoke što je prikazano u Tablici 3.

Obogaćenje na sumpor (4.2-7.3 wt. %), kalcij (28-32 wt. %) i magnezij (1.1-2.2 wt. %) vidljivo je i kod uzoraka šljake. Uzorci šljake također pokazuju visoke vrijednosti

za gubitak žarenjem (19-31 wt. %). Elementi Sr (948-1290 mg/kg), Mo (17-27 mg/kg) i U (26-92 mg/kg) vrlo su povišeni, dok vrijednosti V (135-608 mg/kg), Se (1.5-8.9 mg/kg) i Hg (0.1-0.2 mg/kg) ne pokazuju povišenja s obzirom na prosječne svjetske vrijednosti (Tablica 4.)

Uzorci tla pokazuju varijabilan sastav što je dobro vidljivo kroz vrijednosti za sumpor, kalcij, magnezij i gubitak žarenjem. Također pokazuju i obogaćenja na velik broj elemenata u tragovima, kao što su B, V, Sr, U, Mo, Hg i Se te Mn, Ni, Zn, Zr, Y i As (Tablica 5.).

5.2.2. Kemijske analize vodenih eluata

Test izluživanja za uzorke Raškog ugljena ukazuje na koncentracije U (0.05-0.17 mg/kg) i Se (0.5-0.7 mg/kg) koje kod pojedinih uzoraka premašuju limit bezopasnog materijala (Tablica 6.). Vodeni eluati uzoraka pepela pokazuju značajno povećanje vrijednosti Se (0.9-2.6 mg/kg) u odnosu na limit. Također je vidljivo povećanje koncentracije sulfata SO_4^{2-} (21050-32120 mg/kg) (Tablica 7.). Kod pojedinih uzoraka šljake, vodeni eluati pokazuju odstupanje od limita u vidu blagog povećanja koncentracija za Cr (17-25 mg/kg) i Se (0.9-1.0 mg/kg) što je prikazano u Tablici 8. Vrijednosti koncentracija glavnih i elemenata u tragovima za uzorke tla su uglavnom ispod propisanog limita, osim za dva uzorka tla gdje je vidljivo značajno povećanje koncentracije U (0.3-0.5 mg/kg) (Tablica 9.). Važno je naglasiti kako su vrijednosti Se blago povišene, odnosno nalaze se blizu propisanog limita.

Tablica 2. Srednje vrijednosti glavnih i sporednih elemenata te elemenata u tragovima za uzorke Raškog ugljena u usporedbi s dosad objavljenim srednjim vrijednostima u: [1] Jakšić et al. (1993) i Valković et al. (1995), [2] Querol et al. (1996), [3] Karayigit et al. (2000), [4] Dai et al. (2008) i [5] Ketris & Yudovich (2009). Elementi Cs, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl, W, Bi, Cd, Be i Eu ispod su granice detekcije (GD = <0.1 mg/kg).

	Raški ugljen (ovaj rad)	Raški ugljen prethodna istraživanja [1]	SHOS španjolski ugljeni [2]	SHOS turski ugljeni [3]	SHOS kineski ugljeni [4]	Svjetski ugljeni [5]
Moisture %	1.2		16.9	7.6		
wt. % dry basis						
High temperature ash (HTA)	27.1		20.7	44.2		
Al	0.3		1.3	4.4	3.9	
Ca	11.4	1.8	2.3	4.7	0.5	
Fe	0.4	0.3	1	2.0	2.0	
K	0.1	0.1	0.3	0.7	1.3	
Mg	0.6		0.3	0.9	0.3	
Na	0.3		0.1	0.2	0.1	
P	0.03		0.01	0.04	0.01	0.02
S	6.6	13.0	7.8	1.8	9.5	
Ti	0.01	0.04	0.1	0.2	0.2	
C	63		43	26		
H	4.4		7.0	2.4		
N	1.0		1.0	0.7		
mg/kg dry basis						
Li	3.6		11	35	37	12
Be	0.01		1.2	1.8	1.9	1.6
B	1323		141	89	239	52
Sc	3.3			8.4	7	3.9
V	63	43	47	122	461	2.4
Cr	20	23	19	153	271	16
Mn	9.2		40	242	41	86
Co	1.1		5	16	4.6	5.1
Ni	14	23	11	231	64	13
Cu	5.1	25	7.4	30	26	16
Zn	14	41	28	78	56	23
Ga	1.7		6.1	12	11	5.8
Ge	0.07		1.8	12	0.3	2.2
As	5.6	25	11	44	7.9	8.3
Se	17	43	3.2	16	16	1.3
Rb	1.2	13	19	48	24	14
Sr	379	412	169	190	88	110
Y	3.1		3.8	14	58	8.4
Zr	31		30		262	36
Nb	0.08			8.07	20	3.7
Mo	15	94	32	21	176	2.2
Cd	0.01		0.3	0.5	2	
Sn	0.17		1.2	5.6	4.9	1.1
Sb	0.6		0.6		1.1	0.92
Ba	17		72	322	80	150
La	3.3		7	23	31	11
Ce	6.9		14	43	61	180
Pr	0.3		1.7	5.1	7.2	
Nd	3.0		6.5	18	28	3.7
Sm	0.13			3.4	6.3	
Gd	0.13			3.2	6.6	
Hf	0.6				4	1.2
Ta	0.01		0.2		1	0.28
W	0.08		1.6	2.2	3.2	1.1
Pb	6		4.5	29	19	7.8
Th	0.4		2.8	16	10	3.3
U	13	55	26	23	128	2.4
Hg	0.7		0.15		0.1	0.1

Tablica 3. Vrijednosti koncentracija glavnih i sporednih te elemenata u tragovima u analiziranim uzorcima pepela u usporedbi sa srednjim EU vrijednostima (Moreno et al., 2005).

	Pepeo P2	Pepeo P6	Pepeo P15	Pepeo P18	Pepeo P33	Pepeo P43	Pepeo P18 XII	EU prosjek za pepeo
wt. %								
Moisture	3.3	3.7	4.1	2.4	2.9	4.4	2.5	0.2
LOI	29	25	26	23	29	28	21	5
Al	1.6	1.4	1.4	2.1	1.6	1.6	1.8	13
Ca	30	28	22	28	31	28	29	4.2
Fe	1.7	1.9	1.6	2.6	1.7	1.5	2.0	5.5
K	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.4	1.9
Mg	2.1	2.4	1.8	2.2	2.0	2.0	3.8	1.1
Na	0.4	0.8	0.8	0.6	0.4	0.5	0.9	0.4
P	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.02	0.3
S	6.0	7.8	6.1	6.7	6.2	6.0	7.8	0.4
Ti	0.09	0.08	0.07	0.12	0.09	0.09	0.11	0.7
C	7.1	5.5	5.8	5.5	6.3	6.8	5.1	3.8
H	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.5	0.4	
N	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.06
mg/kg								
Li	26	19	25	37	24	26	27	185
Be	1.5	1.2	1.4	1.8	1.4	1.3	1.5	8
B	317	489	378	419	353	396	712	259
Sc	4.0	4.5	3.2	6.4	3.8	3.4	4.5	15
V	736	465	642	852	701	731	551	228
Cr	165	127	151	216	140	147	138	148
Mn	40	44	38	56	44	37	46	
Co	6.0	5.9	5.8	8.7	5.0	4.5	6.0	35
Ni	97	85	96	166	73	61	75	96
Cu	38	40	100	53	35	40	39	86
Zn	31	38	167	41	30	33	42	154
Ga	11	12	15	17	11	12	13	
Ge	2.0	2.6	1.0	2.4	1.6	1.5	2.8	7
As	21	31	24	37	22	21	37	55
Se	111	56	52	43	48	40	39	7
Rb	8.0	10.1	11.4	11.2	7.8	9.0	15.7	108
Sr	1380	1550	1170	1510	1420	1390	1790	757
Y	12	14	11	17	11	10	12	
Zr	39	45	28	54	43	38	52	
Nb	3.5	3.4	1.8	4	3.3	3.2	3.9	
Mo	44	71	41	67	43	36	42	11
Cd	1.1	1.4	1.4	1.6	1.1	1.2	1.6	2
Sn	1.4	2.3	2.8	2.4	1.6	1.6	2.2	8
Sb	2.4	3.5	2.5	20.7	2.5	2.7	5.3	4
Cs	1.3	1.6	1.9	1.9	1.1	1.3	2.3	
Ba	31	29	37	53	31	29	31	1350
La	13	15	12	18	12	11	14	
Ce	27	31	24	35	24	22	29	
Pr	3.1	3.5	2.8	4.2	2.9	2.7	3.3	
Nd	12	14	11	17	11	10	13	
Sm	2.4	2.8	2.2	3.3	2.2	2.0	2.6	
Eu	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
Gd	2.2	2.6	2.0	3.1	2.1	1.9	2.5	
Dy	1.9	2.2	1.8	2.8	1.8	1.7	2.1	
Er	1.1	1.3	1.0	1.6	1.1	0.9	1.2	
Yb	1.0	1.1	0.9	1.4	0.9	0.9	1.1	
Hf	0.9	1.1	<0.1	1.4	1.0	0.9	1.3	
W	1.2	1.5	1.1	1.7	1.2	1.0	1.6	
Tl	1.2	1.9	2.1	2.1	1.4	1.6	2.1	
Pb	15	27	29	25	15	18	27	80
Th	2.7	3.1	2.4	3.9	2.8	2.7	3.3	30
U	122	87	97	152	115	115	89	12
Hg	0.4	0.6	4.9	0.3	0.3	8.9	0.2	0.2

Tablica 4. Vrijednosti koncentracija glavnih i sporednih elemenata te elemenata u tragovima za uzorke šljake u usporedbi s rasponima svjetskih koncentracija (Vassilev & Vassileva, 1997; Vassilev et al., 2005; Ramme & Tharaniyil, 2004; Kierczak & Chudy, 2014; Israel National Coal Ash Board, 2016).

	Šljaka S2	Šljaka S17	Šljaka S22	Šljaka S24	Šljaka S30	Šljaka S40	Šljaka S48	Svjetski rasponi koncentracija za šljaku
wt. %								
Moisture	4.3	5.2	5.8	6.1	2.7	7.6	5.7	
LOI	31	27	27	25	20	19	26	
Al	0.5	1.0	1.0	2.1	1.5	1.7	1.1	6.5-13.8
Ca	31	31	30	28	32	28	29	1.7-16.6
Fe	0.8	1.3	1.4	2.6	1.9	2.1	1.3	4.4-15.5
K	0.03	0.07	0.06	0.27	0.07	0.06	0.08	0.7-2.6
Mg	1.1	1.3	1.7	2.2	1.4	1.7	1.2	0.8-1.5
Na	0.04	0.13	0.14	0.61	0.12	0.12	0.09	0.1-0.7
P	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05-0.15
S	4.2	5.1	5.9	6.7	6.7	7.3	4.3	0.1-3.4
Ti	0.03	0.06	0.06	0.12	0.09	0.10	0.06	0.3-0.7
C	7.6	7.2	7.3	6.3	4.3	4.0	7.0	
H	0.7	0.7	0.8	0.7	0.5	0.9	0.9	
N	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
mg/kg								
Li	5	13	11	11	12	24	24	70-150
Be	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.9	<0.1	2-6
B	140	295	215	198	112	238	163	100-394
Sc	1.0	2.4	2.1	3.0	3.1	5.2	2.8	8-37
V	135	261	252	352	608	597	392	40-390
Cr	43.2	96.4	77.2	105	131	152	110	82-144
Mn	29	42	32	36	31	43	31	340-350
Co	2.2	4.2	3.3	4.5	4.7	6.4	4.2	9-53
Ni	34	72	50	78	52	129	83	10-160
Cu	32	72	50	67	43	53	53	25-120
Zn	12	28	26	14	13	16	12	47-79
Ga	2.0	3.6	3.5	3.7	4.6	5.9	4.9	15-25
Ge	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1-2
As	5.3	7.8	7.3	6.8	7.9	7.9	6.7	16-38
Se	5.4	4.6	8.9	2.0	1.5	3.1	7.9	3-9
Rb	1.0	3.0	2.4	2.0	2.5	2.2	3.5	30-160
Sr	964	948	1040	1130	1290	1030	966	225-750
Y	4.9	7.6	6.7	8.9	11	14	8.4	10-30
Zr	11	28	24	29	36	45	28	15-190
Nb	1.3	2.1	2.1	3.2	3.0	3.1	2.3	10-14
Mo	18	25	22	27	17	26	24	1-10
Cd	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2-0.6
Sn	<0.1	0.8	0.8	0.8	<0.1	<0.1	<0.1	1-2
Sb	<0.1	1.1	16	1.0	1.1	1.1	<0.1	0.6-2
Cs	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2-186
Ba	15	29	21	22	20	28	24	400-1300
La	5.5	8.1	7.7	10	14	14	10	26-110
Ce	11	17	15	19	20	23	18	51-186
Pr	1.3	1.9	1.8	2.3	3.3	3.4	2.2	7-9
Nd	5.0	7.3	7.0	9.0	12.5	13.5	8.6	1-32
Sm	1.0	1.5	1.4	1.7	2.3	2.7	1.7	3.7-15.8
Eu	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1-4
Gd	0.9	1.4	1.3	1.7	2.1	2.6	1.5	3.9-5.5
Dy	<0.1	1.2	1.1	1.5	1.7	2.2	1.3	1-3
Er	<0.1	<0.1	<0.1	0.8	1.0	1.3	<0.1	0.5-6.2
Yb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.8	1.1	<0.1	2.0-12.3
Hf	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.1	<0.1	0.4-2.3
Ta	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.8	0.9	<0.1	1-4
W	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.3	<0.1	5-25
Pb	2.4	7.1	7.9	2.0	1.0	2.0	4.6	7-28
Th	<0.1	1.7	1.6	2.0	2.6	2.9	1.9	7-19
U	26	49	50	63	48	92	79	0.15-0.30
Hg	0.1	0.1	0.2	0.2	0.0	0.2	0.2	0.15-0.30

Tablica 5. Vrijednosti koncentracija glavnih i sporednih elemenata te elemenata u tragovima za uzorke tla u usporedbi sa svjetskim podacima za tlo (Kabata-Pendias, 2010).

	Tlo 6 suho	Tlo 6 mokro	Tlo 7	Tlo 16	Tlo 20	Tlo 21	Tlo 22	Tlo 26	Tlo 28	Tlo K2	Tlo K4	Svjetsko tlo
wt. %												
Moisture	4.6	5.4	5.6	4.7	5.1	2.8	5.4	5.2	5.2	6.2	4.1	
LOI	4.4	14	14	5.1	38	20	20	17	16	15	11	
Al	3.8	8.0	4.6	6.4	5.3	7.0	7.1	8.2	8.0	6.4	7.6	
Ca	21	3.5	9.8	7.2	1.4	2.5	1.1	1.6	0.9	2.0	0.9	
Fe	3.8	4.9	2.7	3.4	3.0	3.9	4.0	4.2	4.3	3.4	4.1	
K	0.4	1.3	1.1	1.5	0.9	1.2	1.2	1.3	1.2	0.7	0.9	
Mg	1.2	0.9	0.7	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	1.4	0.9	
Na	0.2	0.4	0.4	0.6	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5	0.3	0.3	
P	0.04	0.07	0.11	0.17	0.06	0.06	0.07	0.06	0.04	0.04	0.05	
S	1.4	0.5	0.4	0.14	3.0	0.9	0.7	0.5	0.3	0.06	0.06	
Ti	0.2	0.5	0.3	0.4	0.3	0.5	0.5	0.5	0.3	0.4	0.4	
C	7.8	9.0	10.0	4.6	29	13	12	9.6	7.6	5.2	4.4	
H	0.7	1.5	1.1	0.7	2.8	1.7	1.9	1.6	1.6	1.1	1.1	
N	<0.05	0.4	0.5	0.2	1.2	0.6	0.6	0.6	0.5	0.3	0.3	
mg/kg												
Li	25	62	34	44	38	48	50	56	56	53	65	21
Be	2.5	3.6	1.7	2.4	2.1	2.8	3.0	3.3	3.2	2.4	2.8	1.3
B	128	68	82	508	283	72	89	59	50	178	57	42
Sc	10	16	9	13	10	12	13	15	15	11	14	12
V	449	530	114	145	195	229	246	288	219	157	194	129
Cr	139	238	122	123	141	170	178	214	186	104	111	100
Mn	367	1320	934	960	1170	1300	1420	1370	1390	776	963	488
Co	15	26	16	16	15	19	20	22	21	16	19	11
Ni	98	173	76	74	72	86	88	98	88	86	103	29
Cu	71	49	36	55	29	32	35	41	34	26	29	39
Zn	76	152	235	169	121	112	118	117	107	113	126	70
Ga	11	21	12	15	13	17	18	21	20	16	19	15
Ge	2.4	2.4	1.4	1.6	1.4	1.8	1.8	1.8	1.2	1.1	1.4	2.0
As	18	25	8.7	17	17	19	19	19	12	19	22	6.8
Se	13	8	1.3	1.4	12	4.4	3.3	2.8	1.0	<0.1	<0.1	0.4
Rb	30	121	82	105	77	106	113	122	124	76	92	68
Sr	520	292	209	219	182	220	156	198	138	67	75	175
Y	22	45	20	26	32	40	40	48	52	27	32	23
Zr	84	113	71	107	80	91	94	111	79	82	99	26
Nb	6.2	13	8.7	15	12	16	16	16	9.1	5.2	7.9	12
Mo	6.8	3.6	2.5	6.3	3.8	2.6	2.8	3.0	1.6	3.8	4.2	1.1
Cd	1.2	5.3	0.4	1.0	2.9	3.0	3.0	3.2	2.5	1.0	1.1	0.4
Sn	2.5	4.7	3.0	4.7	3.5	4.0	4.1	4.4	3.2	2.9	3.3	2.5
Sb	1.9	3.1	1.0	1.8	6.5	2.1	2.0	1.9	1.4	1.6	1.7	0.7
Cs	2.4	8.2	5.0	6.3	5.1	6.6	7.1	7.7	8.1	6.1	7.2	5.1
Ba	227	356	276	411	240	307	326	327	343	186	224	460
La	27	58	30	42	38	52	51	61	66	44	52	27
Ce	56	112	61	85	74	101	140	120	118	87	103	57
Pr	6.2	13	6.7	9.6	8.2	11	11	13	14	10.0	12	7.0
Sm	4.8	9.3	5.0	7.1	6.0	8.3	8.4	9.4	10.3	7.2	8.5	4.6
Eu	1.1	2.0	1.1	1.4	1.3	1.7	1.8	2.0	2.2	1.5	1.8	1.4
Gd	4.6	8.8	4.5	6.2	5.7	7.7	7.7	8.8	9.6	6.3	7.5	3.9
Dy	4.0	7.5	3.7	5.0	4.9	6.5	6.7	7.6	8.0	5.2	6.1	3.6
Er	2.3	4.2	2.2	2.8	2.8	3.7	3.7	4.4	4.5	2.8	3.3	2.2
Yb	2.0	3.7	2.0	2.5	2.5	3.1	3.2	3.8	4.0	2.5	3.0	2.6
Pb	20	61	41	45	56	49	59	58	53	51	53	27
Th	6.8	15	8.2	13	10.2	12	13	15	15	12	14	9.2
U	58	18	3	5	7	4	5	5	5	5	5	3.0
Hg	0.23	0.64	0.12	0.09	0.21	0.14	0.07	0.13	0.10	0.03	0.04	0.07

Tablica 6. Rezultati testa izluživanja za uzorke Raškog ugljena (Test izluživanja EN 12457-2); *maksimalna dozvoljena koncentracija U u vodi za piće.

mg/kg	Raški ugljen 1	Raški ugljen 7	Raški ugljen 15	Raški ugljen 17	Raški ugljen 19	Raški ugljen 21	Raški ugljen 61	Raški ugljen VIII/20	Raški ugljen VIII/99	Raški ugljen VIII/112	Limit za bezopasni materijal
pH	5.8	7.2	7.4	7.4	7.5	7.1	7.3	7.3	6.9	7.1	6.0
Provodljivost (μ S)	1520	430	1180	1520	1220	1180	2380	1200	1920	1640	
Al	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	
Ca	3070	749	2320	2990	2350	2260	5430	2200	4220	3570	
Fe	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	2.00	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	
K	<0.5	<0.5	14.80	14.70	15.30	<0.5	11.80	21.00	<0.5	<0.5	
Mg	264	59	203	319	217	199	484	225	397	252	
Na	185	32	198	255	222	219	269	234	295	152	
P	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.050	<0.050	<0.050	
SO ₄ ²⁻	7360	901	5460	7440	5510	5410	13820	5460	10800	8160	20000
Si	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.04	<0.05	<0.06	
Li	0.06	0.01	0.08	0.07	0.06	0.05	0.06	0.10	0.08	0.13	
Be	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
B	1.6	0.3	1.4	1.0	1.4	1.7	1.5	1.8	2.0	1.1	
Sc	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
V	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Cr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	10
Mn	0.7	0.1	0.4	0.6	0.4	0.7	1.2	0.1	1.5	0.7	
Co	0.04	0.01	0.03	0.06	0.03	0.04	0.10	0.02	0.13	0.12	
Ni	0.9	0.2	0.5	1.3	0.6	0.2	2.4	0.4	2.1	1.74	10
Cu	0.01	<0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02	50
Zn	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.05	0.04	50
Ga	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ge	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
As	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	2
Se	0.6	0.1	0.4	0.4	0.2	0.1	0.6	0.3	0.5	0.7	0.5
Rb	0.01	<0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	
Sr	34	4	32	37	35	30	50	29	41	35	
Y	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Zr	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Nb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Mo	0.2	0.07	0.4	0.2	0.4	0.09	0.3	0.5	0.5	0.3	10
Cd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1
Sn	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Sb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1
Cs	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ba	0.09	0.04	0.10	0.09	0.11	0.05	0.13	0.07	0.09	0.09	100
La	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ce	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Pr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Nd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Sm	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Eu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Gd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Tb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Dy	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ho	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ta	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
W	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Tl	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Pb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	10
Bi	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Th	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
U	0.12	0.01	0.07	0.10	0.05	0.01	0.17	0.15	0.12	0.16	*0.03 mg/L

Tablica 7. Rezultati testa izluživanja za uzorke pepela (Test izluživanja EN 12457-2); *maksimalna dozvoljena koncentracija U u vodi za piće.

mg/kg	Pepeo P2	Pepeo P6	Pepeo P15	Pepeo P18	Pepeo P33	Pepeo P43	Pepeo P18 XII	Limit za bezopasni materijal
pH	11.7	11.7	10	12.1	10.2	12.3	11.8	6.0
Provodljivost (μ S)	4680	5240	4960	7370	3420	9390	6040	
Al	<0.1	9.95	<0.1	<0.050	<0.050	<0.1	<0.050	
Ca	8510	6620	5580	9300	12240	6640	6520	
Fe	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	
K	700	1581	1834	1019	615	634	2210	
Mg	<0.05	<0.05	1350	<0.05	<0.05	798	<0.05	
Na	2060	5820	5350	2900	1710	1670	5320	
P	<0.1	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	<0.1	<0.05	
SO₄²⁻	21050	27660	32120	19380	16980	22910	26640	20000
Si	36	36	15	10	<0.050	10	18	
Li	1.8	1.3	3.1	3.1	2.0	2.1	2.2	
Be	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
B	39	104	98	21	27	63	160	
Sc	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
V	2.0	1.8	3.1	1.0	0.4	1.9	0.9	
Cr	0.6	0.2	0.3	0.5	0.4	0.2	0.2	10
Mn	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Co	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ni	0.07	0.04	0.04	0.09	0.13	0.05	0.05	10
Cu	0.03	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05	50
Zn	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.05	50
Ga	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	
Ge	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.01	
As	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	2
Se	2.6	2.2	2.0	2.6	2.5	0.9	2.3	0.5
Rb	2.6	6.2	7.6	4.4	2.7	3.0	10.0	
Sr	157	146	94.3	170	166	98.2	156	
Y	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Zr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Nb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Mo	5	7	11	9	5	5	3	10
Cd	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1
Sn	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Sb	<0.01	<0.01	0.09	<0.01	<0.01	0.08	0.02	1
Cs	0.3	0.7	0.9	0.5	0.2	0.3	1.2	
Ba	1.0	0.8	0.4	1.7	1.6	0.3	1.0	100
La	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ce	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Pr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Nd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Sm	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Eu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Gd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Yb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Lu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Hf	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ta	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
W	0.02	0.09	0.09	0.01	<0.01	0.05	0.07	
Tl	<0.01	0.06	0.06	0.01	0.01	0.03	0.1	
Pb	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	0.08	<0.01	0.02	10
Bi	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Th	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
U	0.01	0.01	<0.01	0.02	0.02	<0.01	0.02	*0.03 mg/L

Tablica 8. Rezultati testa izluživanja za uzorke šljake (Test izluživanja EN 12457-2); *maksimalna dozvoljena koncentracija U u vodi za piće.

mg/kg	Šljaka S2	Šljaka S17	Šljaka S22	Šljaka S24	Šljaka S30	Šljaka S40	Šljaka S48	Limit za bezopasni materijal
pH	12.4	12.3	12.2	11.6	12.4	12.4	12.4	6.0
Provodljivost (μS)	8620	8610	7990	3700	9160	8120	8430	
Al	<0.1	<0.050	<0.050	<0.050	<0.1	<0.1	<0.1	
Ca	12420	11880	11710	7220	11520	13900	12330	
Fe	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	
K	<0.5	173	112	180	233	291	173	
Mg	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050	<0.050	
Na	67	303	148	385	401	372	180	
P	<0.1	<0.050	<0.050	<0.050	<0.1	<0.1	<0.1	
SO ₄ ²⁻	12460	13140	12870	15690	12560	14710	12460	20000
Si	<0.1	<0.050	<0.050	26	<0.1	<0.1	<0.1	
Li	0.4	1.4	0.9	0.8	1.0	0.4	2.1	
Be	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
B	11	4	22	15	<0.01	<0.01	<0.01	
Sc	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
V	0.1	0.2	0.2	0.9	0.5	0.6	0.2	
Cr	0.5	4.3	1.2	1.8	17	25	1.9	10
Mn	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Co	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	
Ni	0.13	0.13	0.12	0.06	0.13	0.15	0.13	10
Cu	0.04	0.08	0.05	0.04	0.03	0.03	0.03	50
Zn	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	50
Ga	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ge	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
As	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	2
Se	0.4	0.5	1.0	0.2	0.4	0.3	0.9	0.5
Rb	0.2	0.7	0.5	0.7	0.7	0.8	0.7	
Sr	92.3	146	131	125	83.5	83.3	107	
Y	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Zr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Nb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Mo	2	5	3	3	6	4	3	10
Cd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1
Sn	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Sb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.7
Cs	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	
Ba	1.1	1.8	1.5	1.0	1.6	1.5	1.8	100
La	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ce	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Pr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Nd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Sm	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Eu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Gd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Yb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Lu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Hf	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ta	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
W	0.01	<0.01	0.02	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	
Tl	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Pb	0.02	0.05	0.1	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	10
Bi	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Th	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
U	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	*0.03 mg/kg

Tablica 9. Rezultati testa izluživanja za uzorke tla (Test izluživanja EN 12457-2); *maksimalna dozvoljena koncentracija U u vodi za piće.

mg/kg	Tlo 6 suho	Tlo 6 mokro	Tlo 7	Tlo 16	Tlo 20	Tlo 21	Tlo 22	Tlo 26	Tlo 28	Tlo K2	Tlo K4	Limit za bezopasni materijal
pH	8.2	8	7.6	8.1	7.5	7.7	7.2	11.9	6.6	7.7	7.4	6.0
Provodljivost (μ S)	2300	292	385	175	414	336	275	347	218	270	248	
Al	<0.1	<0.1	<0.1	5.64	<0.050	7.44	5.00	2.18	10.00	5.11	22.10	
Ca	5850	550	639	298	634	645	420	628	324	310	283	
Fe	<0.025	<0.025	1.10	4.70	<0.025	4.90	3.16	0.70	4.80	3.27	13.60	
K	25	33	85	72	29	14	27	30	22	50	40	
Mg	301	33	38	19	54	33	28	31	38	111	96	
Na	17	26	20	22	35	41	26	27	50	38	31	
P	<0.1	<0.1	5.00	15.00	<0.050	<0.1	<0.050	<0.1	4.00	<0.050	<0.050	
SO ₄ ²⁻	10260	68	58	40	92	72	53	53	129	59	37	20000
Si	48	32	61	53	30	25	39	24	41	34	51	
Li	0.0	<0.01	0.0	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Be	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
B	13	1.0	0.5	<0.001	0.2	<0.001	0.3	<0.001	0.3	0.3	0.2	
Sc	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ti	0.01	0.01	0.08	0.3	0.03	0.21	0.1	0.06	0.16	0.2	0.63	
V	0.6	1.1	0.08	0.3	0.11	0.12	0.11	0.09	0.3	0.10	0.10	
Cr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.02	<0.001	0.15	0.01	0.03	10
Mn	0.05	6.79	0.06	0.05	0.03	0.4	0.1	0.2	0.5	0.05	0.2	
Co	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	
Ni	<0.01	0.05	0.06	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.06	0.03	0.04	10
Cu	0.1	0.15	0.1	0.16	0.06	0.09	0.05	0.06	0.22	0.09	0.06	50
Zn	0.03	0.02	0.09	0.03	0.03	0.03	0.04	0.01	0.15	0.03	0.04	50
Ga	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ge	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
As	0.04	0.02	0.02	0.06	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	2
Se	0.12	0.12	0.02	0.02	0.06	0.04	0.04	0.02	0.07	0.02	0.02	0.5
Rb	0.01	0.04	0.04	0.02	0.04	0.04	0.04	0.06	0.08	0.09	0.08	
Sr	20	3.1	1.9	0.9	2.3	1.8	1.4	1.7	1.2	0.3	0.2	
Y	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.01	0.16	0.01	0.01	
Zr	<0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.18	0.02	0.04	
Nb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Mo	0.3	0.12	0.05	0.09	0.02	0.02	<0.01	0.01	<0.01	0.02	<0.01	10
Cd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1
Sn	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Sb	0.02	0.02	<0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.7
Cs	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ba	0.4	0.15	0.4	0.16	0.17	0.15	0.14	0.14	0.3	0.10	0.14	100
La	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.08	<0.01	0.02	
Ce	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.06	0.01	0.03	
Pr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	
Nd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.09	0.01	0.02	
Sm	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Eu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Gd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	
Yb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Lu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	
Hf	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Ta	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
W	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Tl	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Pb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	10
Bi	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Th	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	
U	0.5	0.3	<0.01	<0.01	0.01	0.02	<0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	*0.03 mg/L

6. RASPRAVA

U ovom poglavlju interpretiran je kemijski sastav analiziranih uzoraka te je dana usporedba Raškog ugljena s pojedinim vrstama svjetskih ugljena. Nadalje, prikazani su faktori obogaćenja i korelacijski dijagrami pomoću kojih su predstavljeni kemijski odnosi između pojedinih tipova uzoraka. Uz to, pomoću potencijala izluživanja prikazana je mobilnost pojedinih elemenata te je stavljen naglasak na Se i njegov mogući utjecaj na okoliš.

6.1. Kemijski sastav Raškog ugljena i nusproizvoda koji nastaju njegovim sagorijevanjem

Raški ugljen može se definirati kao visokovolatilni bituminozni ugljen A-B ranga (White et al., 1990) zbog visokog udjela ugljika (85 % d.a.f.b.) s refleksijom vitrinita u vrijednosti od 0.68 te kao visokosumporni ugljen (udio sumpora 6-9 wt. %) (Chou, 1997). U usporedbi s drugim visokosumpornim tercijarnim ugljenima iz cirkum-mediterranske regije, Raški ugljen ima visok sadržaj inertinita (White et al., 1990; Querol et al., 1996). Karakteristika Raškog ugljena je vrlo visok udio organskog sumpora koji čini 97 % ukupnog sumpora. Usporedno s tim vrijednostima, količina pirita, pa tako i željeza, očekivano je niska. Budući da su ugljeni formirani u uvjetima visokog pH, na što ukazuje visok udio kalcita i dolomita (White et al., 1990) kao i obogaćenje na alkalne ione, stvoreni su uvjeti za ubrzani razvoj bakterija. Velika aktivnost bakterija pogodovala je nastanku ugljena i fiksaciji organskog sumpora. Osim uloge bakterija, velik doprinos u fiksiranju organskog ugljena imao je i visok udio sumpora u vodi zbog otapanja evaporitnih naslaga. Uslijed reduktivnih uvjeta, sumpor se pojavljuje u HS⁻ obliku i u reakciji s hidrogenkarbonatima formira organosumporne

komponente u ranoj fazi nastanka ugljena pri temperaturama između 100 °C i 200 °C (Mango, 1983).

Visoke razine ukupnog i organskog S, kao i visoke razine Ca, Sr, U, V i Mo, karakteristične su geokemijske anomalije visokosumpornih ugljena iz mediteranske regije (Querol et al., 1996). Većina tih ugljena nastala je u močvarnim okolišima gdje su vladali posebni geokemijski uvjeti, dok je u nekim slučajevima došlo do obogaćenja navedenih kemijskih elemenata zbog erozije i otapanja velikih Keuperskih evaporitnih naslaga izdignutih tijekom Alpske orogeneze (Querol et al., 1996; Karayigit et al., 2000). Kod kineskih visokosumpornih ugljena, javlja se slična geokemijska anomalija odnosno obogaćenje na V, Cr, Ni, Mo i U koje je u ovom slučaju puno veće (za jedan red veličine) nego kod Raškog ugljena. Dai i suradnici (2008) su proučavali ugljen u nalazištu Yanshan, Yunnan provinciji u Kini, i odredili kako gornjopermski visokosumporni kineski ugljeni imaju potpuno drugačiju mineralnu asocijaciju od Raškog ugljena. Kineske ugljene karakteriziraju visokotemperaturni kvarc, sanidin, muskovit i ilit, dok kod Raškog ugljena dominiraju kalcit, gips i dolomit. Razlika u mineralnom i kemijskom sastavu, rezultat je drugačijih uvjeta prilikom nastanka navedenih ugljena. Tijekom akumulacije treseta dolazi do podmorskih ekshalacija i istovremenog prodora morske vode u močvarno područje te taloženja kiselog vulkanskog pepela što je omogućilo obogaćenje kineskih ugljena na V, Cr, Ni, Mo i U, kao i na litofilne elemente REE, Nb, Y, Zr i TiO₂ (Dai et al., 2008). U Guizhou provinciji u Kini, Dai i suradnici (2015) su također opisali slične geokemijske obrasce visokosumpornih gornjopermskih ugljena i odredili obogaćenje na U, Se, Mo, V i Cr te u manjoj mjeri na Ni i Cd. Takvi visokosumporni ugljeni su nastali unutar slijeda morske karbonatne platforme pa su u njima prisutne značajne količine kalcita što je slično s Raškim ugljenom, međutim preostali mineralni sastav je u potpunoj suprotnosti.

Detaljnija geokemijska usporedba Raškog ugljena s prethodnim istraživanjima Raškog ugljena kao i sa španjolskim i turskim ugljenima iz mediteranskog pojasa te s kineskim ugljenima i sa srednjim vrijednostima za ugljene širom svijeta, prikazana je u Tablici 2. Iz tablice se vidi kako su vrijednosti koncentracija Li, Rb, Be, Sc, Mn, Ti, Al, K, Zr, Ga, Ba, REE i Th niske kod Raškog ugljena i španjolskih ugljena ili blago povišene u slučaju turskih ugljena što je posljedica slabog donosa detritalnog materijala za vrijeme formiranja treseta. Kod Raškog i kod španjolskih ugljena, vrijednosti koncentracija Cu, Co, Fe, Pb, Mn i Zn također su relativno niske zbog prevladavajućih uvjeta visokog pH tijekom nastanka ugljena. Iako su okoliši bili izrazito obogaćeni na sumpor, zbog bazičnih uvjeta u okolišu, nije došlo do nastanka piritita. Obogaćenje na B, Sr, V, Se, Mo, U i Hg u uzorcima Raškog ugljena može se objasniti zarobljavanjem visoko topljivih oksianiona navedenih elemenata prilikom akumulacije organske tvari. Na isti način se može objasniti slično obogaćenje kod španjolskih i turskih ugljena (Querol et al., 1996; Karayigit et al., 2000). Obogaćenje na Ca i Sr može se povezati s povećanom singenetskom precipitacijom kalcijevog karbonata, nastalog otapanjem anhidritnih Keuperskih naslaga (Querol et al., 1996). Iz usporedbe s mediteranskim visokosumpornim ugljenima vidljivo je i obogaćenje Raškog ugljena na Hg i Se, što kod španjolskih i turskih ugljena nije slučaj (Tablica 2.). Iz Tablice 2. se također vidi kako samo postoje sličnosti u obogaćenju na S, V, Mo i Se između Raškog i kineskih ugljena, dok su vrijednosti koncentracija (za navedene elemente, osim za sumpor) za kineske ugljene puno veće. Bitno je spomenuti kako je iz usporedbe vrijednosti koncentracija za elemente u tragovima prisutne u uzorcima Raškog ugljena s vrijednostima drugih spomenutih ugljena, vidljivo iznimno visoko obogaćenje na B kod Raškog ugljena. Iz svega navedenog, ispostavlja se kako je Raški ugljen po svojim geokemijskim karakteristikama najbliži španjolskim ugljenima.

Budući da pepeo Raškog ugljena, nastao kao nusproizvod sagorijevanja, sadrži visok udio Ca (više od 20 wt. %), definira se kao pepeo klase C (Thomas, 2007). Povećane vrijednosti koncentracija glavnih elemenata Ca, S i C, kao i povećane vrijednosti koncentracija elemenata u tragovima B, V, Se, Sr, Mo, U i Hg u pozitivnoj su korelaciji s vrijednostima istih elemenata u uzorcima Raškog ugljena, što je i očekivano (Tablica 3.). Iz Tablice 4. vidljivo je kako su Sr, Mo i U povišeni u svim uzorcima šljake, dok je ponegdje vidljivo obogaćenje i na V. Takvi podaci također su u skladu s geokemijskim karakteristikama Raškog ugljena.

Uzorci tla prikupljeni u okolini TE Plomin pokazuju obogaćenje na brojne elemente u tragovima što je vidljivo u Tablici 5. Tako se povišeni elementi mogu svrstati u dvije grupe ovisno o njihovom porijeklu. Elementi S, B, V, Sr, U, Mo i Hg kao izvor imaju Raški ugljen, odnosno pepeo, dok je izvor Mn, Ni, Zn, Zr, Y, As, Sb, Pb i Cd nepoznat, ali moguće da je povezan sa sedimentacijskim procesima ili sagorijevanjem uvoznih ugljena. Također je važno uzeti kao mogućnost obogaćenje pojedinih elemenata u tlu uslijed taloženja čestica iz najstarijih emisija dimnjaka TE Plomin. Iz Tablice 5. i iz karte uzorkovanja tla (Slika 6.) može se uočiti kako se obogaćenje na elemente, s izvorištem u Raškom ugljenu, smanjuje udaljavanjem od TE Plomin kako je zaključeno i u prijašnjim istraživanjima (npr. Komlenović i Pezdirc, 1987; Medunić et al., 2014, 2016a), dok se koncentracije druge grupe elemenata postupno povećavaju. Također je vidljivo kako uzorak tla broj 6, koji je uzorkovan u blizini velikog odlagališta pepela, sadrži najveće koncentracije grupe elemenata povezanih s izgaranjem Raškog ugljena i najmanje koncentracije grupe elemenata povezane sa sedimentacijskim procesima. Obogaćenje se može pratiti do lokacija udaljenih oko 1 km pa sve do lokacija udaljenih 10 km za pojedine elemente, što je posebno vidljivo kod uzorka tla broj 16 (u blizini bivšeg rudnika ugljena u gradu Raši).

6.2. Faktori obogaćenja

Faktori obogaćenja (FO) izračunati su normalizacijom na sadržaj skandija u uzorcima Raškog ugljena, pepela, šljake i tla, sukladno jednadžbi:

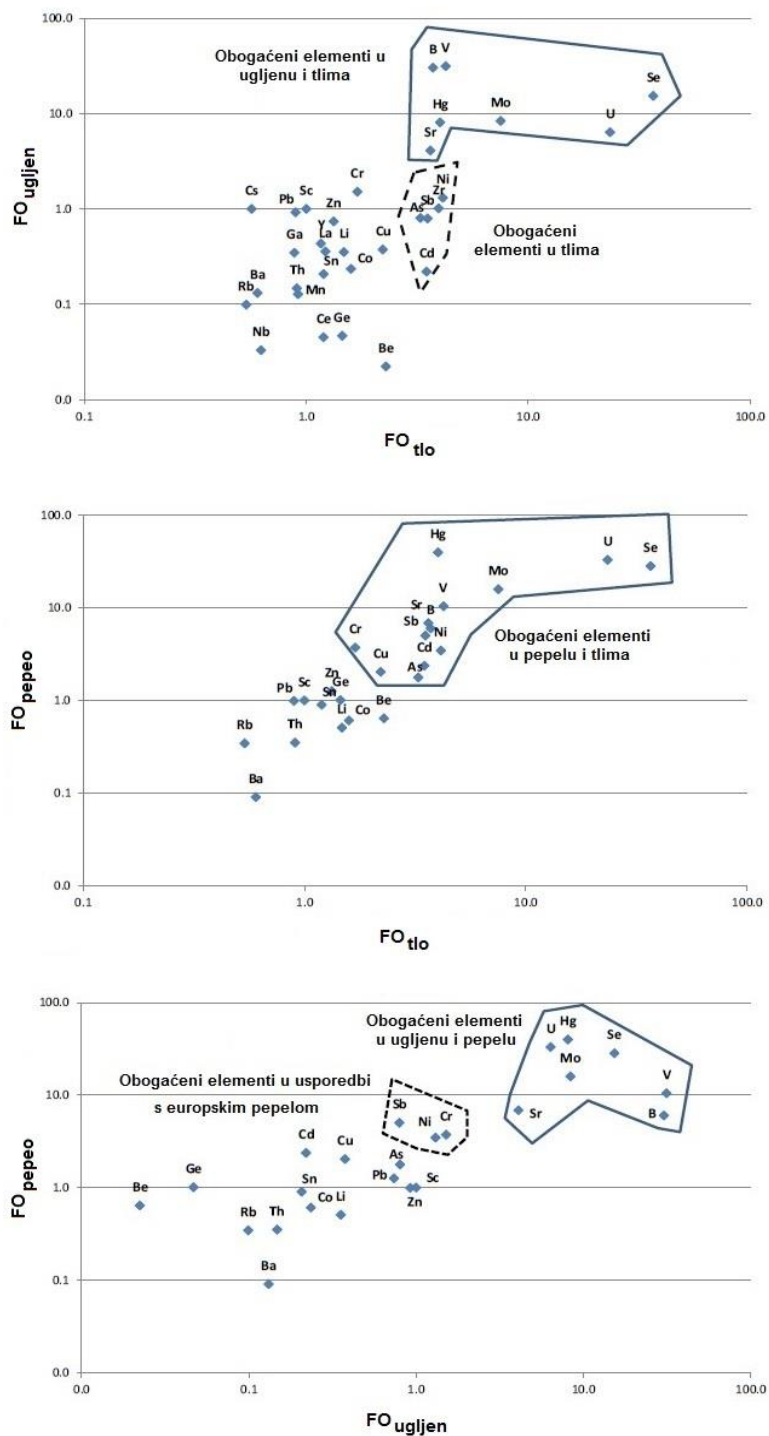
$$FO = \frac{\frac{C_{e,uz}}{C_{Sc,uz}}}{\frac{C_{e,ref}}{C_{Sc,ref}}}$$

gdje je:

- $C_{e,uz}$ koncentracija danog elementa (e) u uzorku (uz) Raškog ugljena, pepela, šljake ili tla;
- $C_{Sc,uz}$ koncentracija Sc u istom uzorku Raškog ugljena, pepela, šljake ili tla;
- $C_{e,ref}$ koncentracija danog elementa (e) u referentnim uzorcima (ref) svjetskih ugljena (srednje vrijednosti), u uzorcima europskog pepela i šljake (raspon koncentracija) te podataka za svjetska tla (reference iz Tablice od 2. do 5.);
- $C_{Sc,ref}$ koncentracija Sc u istim referentnim uzorcima kao i za dani element (svjetski ili europski podaci).

Slika 15. prikazuje korelacijske dijagrame za normalizirane faktore obogaćenja elemenata u tragovima određene za srednje vrijednosti koncentracija izmjerenih u uzorcima Raškog ugljena, pepela i tala. Korelacijski dijagram $FO_{tlo}-FO_{ugljen}$ prikazuje kako su Raški ugljen i tlo visoko obogaćeni na B, V, Se, U, Mo, Hg i Sr, dok su Cd, As, Sb, Zr i Ni srednje obogaćeni u tlima, ali ne i u Raškom ugljenu u usporedbi s vrijednostima svjetskih koncentracija. Analizom korelacijskog dijagrama $FO_{tlo}-FO_{pepeo}$, vidljivo je blago obogaćenje na B, V, Se, Mo, Hg i Sr, dok su Cr, Ni, Cd, Sb, As i Cu također blago povišeni u pepelu (u usporedbi sa srednjim vrijednostima za europski

pepeo) i u tlu. Naposljetku, analizom korelacijskog dijagrama $FO_{\text{ugljen}}-FO_{\text{pepeo}}$ utvrđeno je vrlo visoko obogaćenje na B, V, Se, U, Mo, Hg i Sr te srednje obogaćenje na Sb, Ni i Cr.



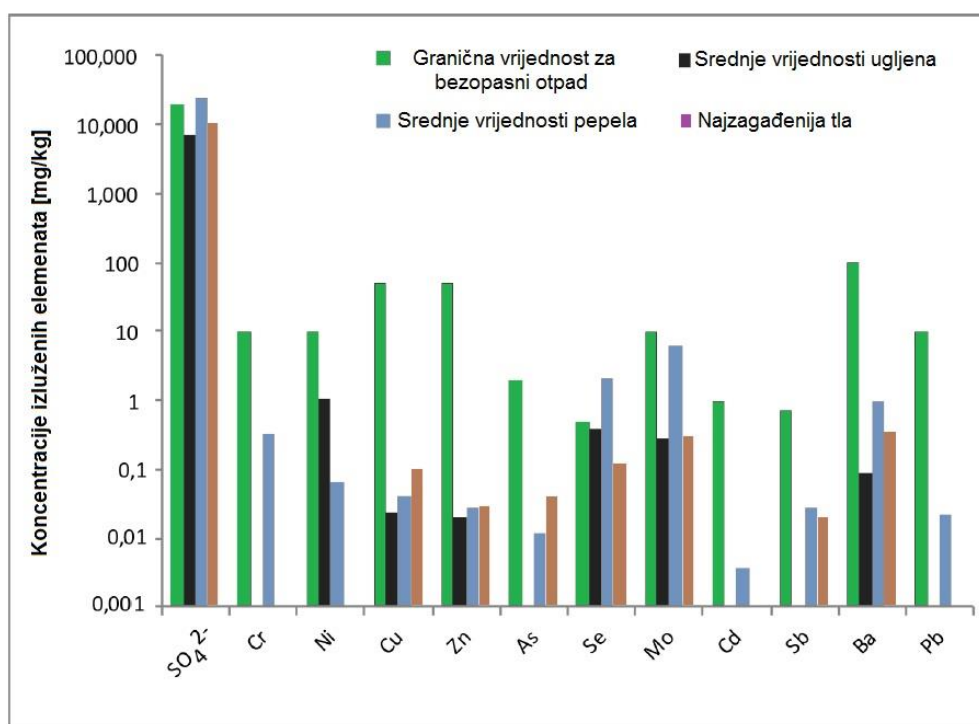
Slika 15. Korelacijski dijagrami između faktora obogaćenja (FO) za Raški ugljen, pepeo i tlo normalizirani na referentne svjetske i europske uzorke.

6.3. Utjecaj na okoliš

Budući da su Raški ugljen i nusproizvodi njegova sagorijevanja te okolno plominsko tlo očigledno obogaćeni na potencijalno toksične elemente u tragovima, kao što su B, V, Se, U, Mo, Hg i Sr, bilo je potrebno odrediti potencijal izluživanja i njihov mogući utjecaj na okoliš. Testovi izluživanja za uzorke Raškog ugljena (Tablica 6.) pokazuju kako su po okoliš glavni rizični potencijali izluživanja vezani uz Se i U, budući da vrijednost koncentracije Se, u nekim uzorcima vodenih eluata ugljena, premašuje granične vrijednosti propisane za europski bezopasni otpad. Također, u svim uzorcima je utvrđeno kako vrijednosti koncentracija U premašuju propisane maksimalno dopuštene vrijednosti (MCL) u vodi za piće. Zbog navedenog, Raški ugljen se može svrstati u opasne materijale prema Odluci Vijeća EU i prema Američkoj agenciji za zaštitu okoliša (EPA). S druge strane, ostali toksični elementi u tragovima, poput V, pokazuju visoke vrijednosti koncentracija u uzorcima Raškog ugljena, međutim pokazuju i nizak potencijal izluživanja.

Slični trend izluživanja Se pokazuju uzorci pepela nastalog sagorijevanjem Raškog ugljena. Uz povišene vrijednosti koncentracija Se u vodenim eluatima pepela, i koncentracije SO_4^{2-} premašuju granične vrijednosti za europski bezopasni otpad (Tablica 7.) (Slika 16.). Što se tiče uzoraka šljake, samo pojedini vodeni eluati pokazuju povišene vrijednosti koncentracija Cr i Se (Tablica 8.). Sukladno navedenom, nusproizvodi sagorijevanja Raškog ugljena, također se mogu odrediti kao opasni materijal sukladno Odluci Vijeća EU. Ostali potencijalno toksični elementi u tragovima čije su vrijednosti koncentracija povišene u nusproizvodima sagorijevanja Raškog ugljena, poput V, As, U i Mo, pokazuju vrlo niske potencijale izluživanja.

Analizirani uzorci tala, koji su također obogaćeni na iste elemente u tragovima kao i uzorci Raškog ugljena pokazuju vrlo niske stope izluživanja. Iznimku predstavlja U, posebice u slučaju uzorka tla broj 6 (uzorkovan u blizini velikog odlagališta pepela, Slika 6.) gdje su vrijednosti povišene, a kod uzoraka tla broj 20, 21, 26 i 28 su blizu granične vrijednosti. Važno je spomenuti kako su Medunić i suradnici (2016a) utvrdili najveće vrijednosti zagađenja sumporom i PAH-ovima upravo na navedenim mjestima uzorkovanja. Međutim, ostala tla koja su proučavana u ovom radu pokazuju niže potencijale izluživanja u usporedbi s uzorkom tla broj 6. Razlog tome najvjerojatnije je uklopljeni uran u matriksu tla. Budući da se Raški ugljen više ne koristi kao sirovina u TE Plomin, najveću opasnost od zagađenja pitke vode uranom predstavljaju postojeće naslage Raškog ugljena. Drugu iznimku predstavlja Se čije su vrijednosti potencijala izluživanja u svim uzorcima tla relativno visoke.



Slika 16. Dijagram usporedbe koncentracija pojedinih elemenata vodenih eluata Raškog ugljena, pepela i najzagađenijeg tla u usporedbi s graničnim vrijednostima za bezopasni otpad sukladno Odluci Europskog Vijeća 2003/33/EC o odlaganju otpada.

6.4. Potencijalna mobilnost Se

Selen se u prirodi javlja u tlu, vodi i zraku. Prirodni izvori Se su trošenje Zemljine kore, požari i vulkanska aktivnost, dok su antropogeni izvori agrikultura, spaljivanje ugljena, rudarenje, staklarska, keramička i kozmetička industrija te proizvodnja pigmenata. Se se javlja u obliku Se^{2-} (tvori selenide), Se^0 (elementarni Se), Se^{4+} (tvori selenite) i Se^{6+} (tvori selenate). Se^{4+} i Se^{6+} su dominantni oblici u prirodi, dok je Se^{4+} najtoksičniji jer ga organizmi vodenih sredina lako adsorbiraju. Propisana maksimalno dopuštena vrijednost Se u vodi za piće iznosi 50 $\mu\text{g/l}$, dok u akvatičnim sredinama iznosi 5 $\mu\text{g/l}$ (EPA, 2011). Povišene vrijednosti Se u akvatičnim sredinama imaju teratogeni utjecaj na ribe, a toksični utjecaj na embrije ptica (Cantrell, 2014 i tamo navedene reference).

Selen (Se) je drugi najvolatilniji element u tragu koji se oslobađa prilikom sagorijevanja ugljena (slijedi odmah iza Hg). Tijekom spaljivanja ugljena, dolazi do nastanka "taljevine" odnosno šljake i do oslobađanja plinova. Zbog visoke volatilnosti Se, on vrlo lako migrira s plinovitom fazom. Nakon što se temperatura plinovite faze spusti ispod 500 °C, Se se kondenzira na površini čestica pepela. Na taj način Se izlazi iz ugljena i obogaćuje pepeo (Cantrell, 2014 i tamo navedene reference). Stoga je veoma problematično odlaganje pepela nastalog u TE, pogotovo velikih količina na relativno malim površinama poput velikog odlagališta otpadnog pepela iz TE Plomin u blizini kojeg je uzorkovano tlo broj 6 (Slika 6.). Wang i suradnici (2007) navode kako izluživanje Se iz bituminoznog pepela iznosi manje od 0.1 mg/l u uvjetima pH od 3 do 4, te kako se postepenim povećanjem vrijednosti pH povećava i stupanj izluživanja Se (1.7-2.5 mg/l pri pH=12). Prije spomenuto veliko odlagalište otpadnog pepela nalazi se na krškom području koje karakterizira normalan do povišen pH. U takvim uvjetima i uz činjenicu da postoje velike količine odloženog pepela koji je znatno obogaćen na Se

(39-111 mg/kg, Tablica 3.), i uz činjenicu da je okolno tlo, u blizini odlagališta i TE Plomin, zagađeno pepelom i samim time obogaćeno na Se (1.0-13 mg/kg, Tablica 5.), nameće se potencijalna opasnost od zagađenja podzemnih spremnika pitke vode. U obzir, također, treba uzeti materijale prisutne u okolišu koji imaju sposobnost adsorpcije Se. White i Dubrovsky (1994) i Rovira i suradnici (2008) navode kako gline i željezoviti oksidi imaju pozitivan utjecaj na adsorpciju Se, odnosno lakše adsorbiraju Se i smanjuju njegov utjecaj na okoliš. S druge strane, anioni poput fosfata (PO_4^{3-}) i sulfata (SO_4^{2-}) negativno utječu na adsorpciju Se jer se u odnosu na oksianione Se, lakše adsorbiraju u tlu (Dhillon & Dhillion, 2000; Goh & Lim, 2004). Oksidacijsko stanje Se, tj. njegova pojava u vidu Se^{4+} ili Se^{6+} , isto tako ima ulogu pri adsorpciji. Se^{4+} se ponaša kao fosfatni anion i ima najveću sposobnost adsorpcije, dok se Se^{6+} ponaša slično kao i sulfatni anion (niski stupanj adsorpcije, visoka topljivost i mobilnost). Se^{6+} kation se također u uvjetima visokog pH može izlužiti čak i iz čiste gline (White & Dubrovsky, 1994). Budući da se u okolini TE Plomin nalaze fliške naslage bogate glinom, one mogu pozitivno utjecati na adsorpciju izluženog Se. Testovi izluživanja za uzorke pepela pokazali su da uz Se, i sulfatni anioni imaju visok stupanj izluživosti, što bi značilo da će se na flišku glinu adsorbirati sulfati, a ne Se. Shodno svemu navedenom, rezultati testova izluživanja za uzorke pepela i tla ukazuju na potencijalno zagađenje vode za piće toksičnim Se, dok okolišni čimbenici pogoduju još većoj mobilnosti Se.

7. ZAKLJUČAK

Ovaj rad potvrđuje određenu geokemijsku sličnost između visokosumpornog Raškog ugljena i ostalih europskih mediteranskih visokosumpornih ugljena s naglaskom na sličnost sa španjolskim ugljenima. Raški ugljen je, u usporedbi s najčešćim vrijednostima koncentracija elemenata za svjetske ugljene, visoko obogaćen na S, U, V, B, Sr, Mo, Se i Hg. Navedeni elementi su povišeni i u nusproizvodima nastalim sagorijevanjem Raškog ugljena u TE Plomin tijekom razdoblja od 1970-ih do 1990-ih. Također imaju visoke vrijednosti i u tlu koje se nalazi 10 km jugozapadno od TE, a posebice u blizini velikog odlagališta pepela što je vjerojatno posljedica resuspenzije i taloženja Raškog ugljena i nusproizvoda sagorijevanja tijekom rudarenja, čišćenja ugljena, odlaganja otpada i taloženja pepela. Normalizirani faktori obogaćenja pokazuju povezanost Raškog ugljena i njegovih nusproizvoda s visokim koncentracijama S, B, V, Sr, U, Mo i Hg u tlu, odnosno dokazuju zagađenost tla uslijed sagorijevanja ugljena u TE Plomin kroz nekoliko desetljeća.

Test izluživanja pokazao je kako su potencijali izluživanja elemenata obogaćenih u ugljenu, pepelu, šljaki i tlu relativno niski. Kod Raškog ugljena, glavna iznimka je U koji je povišen u skoro svim uzorcima, dok je potencijal izluživanja Se visok i kreće se oko granične vrijednosti. Budući da vrijednosti potencijala izluživanja U premašuju granične vrijednosti za europski bezopasni otpad, Raški ugljen se svrstava u opasne materijale sukladno Odluci Vijeća Europske unije. U nusproizvodima sagorijevanja Raškog ugljena, U nije izluživ vjerojatno kao posljedica uklapanja u matriks i ne predstavlja opasnost za okoliš. Samo pojedini uzorci šljake pokazuju visoke vrijednosti izluživanja i to za Se i Cr, a uzorci pepela izrazito visoke

vrijednosti izluživanja za Se i SO_4^{2-} . Zbog navedenog, pepeo se može svrstati u opasne materijale prema Odluci Vijeća Europske Unije.

Glavni zaključak ovog geokemijskog istraživanja visokosumpornog Raškog ugljena, nusproizvoda njegovog sagorijevanja i okolnog tla, ukazuje na problem izluživanja Se iz velikog odlagališta otpadnog pepela i okolnog tla. Zbog geoloških uvjeta i visokog potencijala izluživanja SO_4^{2-} , postoji mogućnost mobilnosti Se i zagađenja podzemnih spremnika pitke vode. Također, okolno obradivo tlo bogato Se predstavlja opasnost zbog toksičnog utjecaja na uzgajane biljne vrste, a onda indirektno na druge životinjske vrste i naposljetku, na čovjeka. Nadalje, zbog prestanka korištenja Raškog ugljena, uran danas predstavlja problem uglavnom u blizini prirodnih i preostalih nalazišta ugljena koja se smatraju glavnim izvorom onečišćenja uranom u okolišu. Budući koraci bi trebali biti usmjereni na odlagališta otpada, posebno na veliko odlagalište otpadnog pepela te na monitoring i sanaciju odlagališta kako bi se spriječilo moguće izluživanje potencijalno opasnog Se u okoliš.

8. SAŽETAK

Termoelektrana Plomin jedina je hrvatska TE na ugljen i svojim radom pokriva 14 % potreba Republike Hrvatske za električnom energijom. U razdoblju od 70-ih do 90-ih godina 20. stoljeća, u TE Plomin kao gorivo korišten je Raški ugljen, visokosumporni ugljen obogaćen toksičnim elementima poput Se, U, Hg, Mo i V. Zbog navedenog, u ovom radu analizirani su uzorci Raškog ugljena, pepela, šljake i tla u okolini TE Plomin, sustavno uzorkovani u dominantnom smjeru puhanja vjetra (bura) te uzorci tla iz neposredne blizine velikog odlagališta pepela. Za mineralošku analizu uzoraka korištena je metoda rendgenske difrakcije na prahu (XRD), za kemijsku analizu korištene su metode ICP-MS i ICP-AES, metoda dinamičkog sagorijevanja i atomska apsorpcijska spektrometrija korištenjem zlatnog amalgamatora (GA-AAS). Također je napravljena i kemijska analiza vodenih eluata dobivenih testom izluživanja (EN 12457-2) kako bi se odredila potencijalna mobilnost toksičnih elemenata u uzorcima. Dobivene povišene vrijednosti koncentracija S, B, Sr, V, Se, Mo, U i Hg za Raški ugljen, pepeo i šljaku u skladu su s dosadašnjim istraživanjima. Kemijska analiza tla pokazala je kako je zagađenje tla povezano sa sagorijevanjem Raškog ugljena, ali da također postoji i obogaćenje na druge elemente čiji izvor još nije točno utvrđen. Rezultati kemijskih analiza vodenih eluata pokazali su kako najveći problem vezan uz mobilnost predstavljaju U i Se u Raškom ugljenu i Se u okolnom plominskom tlu, a posebice u blizini velikog odlagališta otpadnog pepela. Budući da je Raški ugljen krajem 90-ih zamijenjen s drugim uvoznim ugljenima, problem mobilnosti urana je vezan isključivo za preostale naslage Raškog ugljena. Zbog krških uvjeta koji prevladaju u okolini TE, Se se ponaša izrazito mobilno što može dovesti do zagađenja podzemnih spremnika vode i negativnog utjecaja kako na organizme u prirodi tako i na ljudsko zdravlje te bi u skladu s time, buduća istraživanja trebala ići u smjeru njegovog monitoringa.

9. SUMMARY

The thermal power plant (TPP) Plomin is the only Croatian TPP in which coal is used as a fuel and it accounts for 14 % of the country's electricity needs. During the period from the 70s to the 90s of the 20th century, superhigh-sulphur Raša coal with high level of toxic elements such as Se, U, Hg, Mo and V, was used as a fuel. Accordingly, in this paper were analyzed samples of Raša coal, ash, slag and soil close to TPP Plomin, which are systematically sampled in the dominant wind (bora) direction, and soil samples which are very close to the big ash waste pile. X-ray powder diffraction (XRD) method was used to provide mineralogical analysis of the samples, for chemical analysis ICP-MS and ICP-AES methods were used, as well as dynamic flash combustion method and atomic absorption spectrometry with gold amalgamator (GA-AAS) method. Also, chemical analysis of aqueous eluates obtained by leaching test (EN 12457-2) was carried out to provide potential mobility of toxic elements in samples. Resulting high concentration levels of S, B, Sr, V, Se, Mo, U and Hg for Raša coal, ash and slag are accordant with previous studies. Chemical analysis of soil revealed the connection between contamination of soil and Raša coal combustion, but it also showed enrichment of other elements, the cause of which is unknown. The results of chemical analysis of aqueous eluates showed that major mobility problem is presented by U and Se in Raša coal and by Se in nearby Plomin soil, especially close to big waste ash pile. Since the Raša coal was replaced at the end of 90s with other imported coals, the mobility problem of U is exclusively connected with the remaining Raša coal deposits. Due to karst conditions prevalent in the surrounding area of TPP, Se is highly mobile which can cause pollution of underground water reservoirs and have negative effect on the organisms in nature and human health, so according to that, future research should be focused on Se monitoring.

10. LITERATURA

ADRIANO, D.C. (2001): Environmental Contamination and Regulation. U: Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer, 91-131 str.

ANDERSON, K.A. (2006): Mercury Analysis in Environmental Samples by Cold Vapor Techniques. U: Encyclopedia of Analytical Chemistry (ed. Meyers, R.A.). John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2890-2903 str.

BUNACIU, A.A., UDRISTIOIU, E.G. & ABOUL-ENEIN, H.Y. (2015): X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, Critical Review. Analytical Chemistry 45/4, 289-299 str.

CANTRELL, M.A. (2014): Leaching Characteristics of Selenium from Coal Fly Ash. Theses, University of Arkansas, Fayetteville, 143 str.

CHAN, Q. & CARUSO, J.A. (2012): Plasma-Based Gas Chromatography Detectors. U: Gas Chromatography (ed. Poole, C.F.). Department of Chemistry, Wayne State University, Detroit, Michigan, USA, 355-373 str.

CLARKE, L.B. & SLOSS, L.L. (1992): Trace elements-emissions from coal combustion and gasification. IEA Coal Research.

COSTLEY, C.T., MOSSOP, K.F., DEAN, J.R., GARDEN, L.M., MARSHALL, J. & CARROLL, J. (2000): Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation. Analytica Chimica Acta 405, 179-183 str.

DAI, S., REN, D., ZHOU, Y., CHOU, C.L., WANG, X., ZHAO, L. & ZHU, X. (2008): Mineralogy and geochemistry of a superhigh-organic-sulfur coal, Yanshan Coalfield, Yunnan, China: evidence for a volcanic ash component and influence by submarine exhalation. Chemical Geology 255, 182-194 str.

DAI, S., SEREDIN, V.V., WARD, C.R., HOWER, J.C., XING, Y., ZHANG, W., SONG, W. & WANG, P. (2015): Enrichment of U-Se-Mo-Re-V in coals preserved within marine carbonate successions: geochemical and mineralogical data from the Late Permian Guiding Coalfield, Guizhou, China. Mineralium Deposita 50, 159-186 str.

DHILLON, S.K. & DHILLON, K.S. (2000): Selenium adsorption in soils as influenced by different anions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163/6, 577-582 str.

EKONERG d.o.o. (2011): Studija o utjecaju na okoliš zahvata rekonstrukcije TE Plomin-zamjene postojeće TE Plomin 1 u cilju modernizacije i povećanja kapaciteta. KNJIGA 1/4 (Poglavlja 1. - 3.3.), Zagreb.

Environmental protection agency (EPA) (2011): Groundwater and drinking water standards.

ERNEČIĆ, E., LOVRENČIĆ MIKELIĆ, I. & MEDUNIĆ, G. (2014): Distribution of ^{226}Ra in the surface soil in the vicinity of thermal power plant Plomin (Croatia). *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series* 8, 28-28 str.

European Committee For Standardization (2003): EN 12457-2 2002 Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: One-stage batch test at a liquid to solids ratio of 10 l/kg for materials with a particle size below 4 mm (with or without size reduction). CEN/TC292/WG2, Brussels, Belgium.

FIKET, Ž., MEDUNIĆ, G. & KNIEWALD, G. (2016): Rare earth elements distribution in soil nerby thermal power plant. *Environmental Earth Science* 75/7, 1-9 str.

FIKET, Ž., MEDUNIĆ, G., FURDEK TURK, M. & KNIEWALD, G. (2018): Rare earth elements in superhigh-organic-sulfur Raša coal ash (Croatia). *International Journal of Coal Geology* 194, 1-10 str.

FILIPČIĆ, A. (1992): Klima Hrvatske. *Geografski horizont* 38/2, 26-35 str.

GLOBAL, BP (2018): BP Statistical Review of World Energy. 67th edition, 54 str.

GOH, K.H. & LIM, T.T. (2004): Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: Effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere* 55, 849-859 str.

HOU, X. & JONES, B.T. (2000): Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. U: *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (ed. Meyers, R.A.). John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 9468-9485 str.

- JAKŠIĆ, M., BOGDANOVIĆ, I., CEREDA, E., FAZINIĆ, S. & VALKOVIĆ, V. (1993): Quantitative PIXE analysis of single fly ash particles by a proton microbeam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 77, 505-508 str.
- KABATA-PENDIAS, A. (2010): Trace elements in soils and plants. 4th edition. Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 548 str.
- KARAYIGIT, A., GAYER, R., QUEROL, X. & ONACAK, T. (2000): Contents of major and trace elements in feed coals from Turkish coal-fired power plants. *International Journal of Coal Geology* 44, 169-184 str.
- KETRIS, M.P. & YUDOVICH, Y.E. (2009): Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace elements in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology* 78, 135-148 str.
- KIERCZAK, J. & CHUDY, K. (2014): Mineralogical, chemical, and leaching characteristics of coal combustion bottom ash from a power plant located in Northern Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 23, 1627-1636 str.
- KOMLENOVIĆ, N. & PEZDIRC, N. (1987): Koncentracije sumpora u lišću nekih vrsta drveća u Istri i Hrvatskom primorju. *Šumarski list* 1-2, 5-17 str.
- KOMLENOVIĆ, N. (1989): Utjecaj SO₂ i nekih drugih polutanata na šumsko drveće s posebnim osvrtom na SR Hrvatsku. *Šumarski list* 6-8, 243-260 str.
- KOMLENOVIĆ, N., MAYER, B. & RASTOVSKI, P. (1990): Opterećenost kultura crnog bora (*Pinus nigra* Arn.) na području Istre sumporom i teškim metalima. *Šumarski list* 11-12, 451-461 str.
- KROTZ, L. & GIAZZI, G. (2014): Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS Analyzer: Stability, Linearity, Repeatability and Accuracy. Thermo Fisher Scientific Inc., Milan, Italija.
- LOKOBAUER, N., FRANIĆ, Z., SENČAR, J., BAUMAN, A. & SOKOLOVIĆ, E. (1996): Radon concentrations in houses around the Plomin coal-fired power plant. *Journal of Environmental Radioactivity* 34/1, 37-44 str.

LONČAR, N. (2005): Geomorfologija. U: Istarska enciklopedija (eds. Bertoša, M. & Matijašević, R.). Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 944 str.

MANGO, F.D. (1983): The diagenesis of carbohydrates by hydrogen sulfide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1433-1441 str.

MAROVIĆ, G., SENČAR, J. & PRLIĆ, I. (2004): Improvement of the radiological environmental situation due to remedial actions at a coal-fired power plant. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 261/2, 451-455 str.

MAROVIĆ, G., SENČAR, J., BRONZOVIĆ, M., FRANIĆ, Z. & KOVAČ, J. (2006): Otpad vezan uz proizvodnju električne energije i proizvodnju mineralnih gnojiva. *Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju* 57, 333-338 str.

MEDUNIĆ, G., AHEL, M., BOŽIČEVIĆ MIHALIĆ, I., GAURINA SRČEK, V., KOPJAR, N., FIKET, Ž., BITUH, T. & MIKAC, I. (2016a): Toxic airborne S, PAH, and trace element legacy of the superhigh-organic-sulphur Raša coal combustion: Cytotoxicity and genotoxicity assessment of soil and ash. *Science of the Total Environment* 566-567, 306-319 str.

MEDUNIĆ, G., BOŽIČEVIĆ MIHALIĆ, I., AHEL, M., KOPJAR, N., GAURINA SRČEK, V., FIKET, Ž. & MIKAC, I. (2015): Toxicity risk assessment of sulfur and PAHs in soil surrounding a coal-fired power plant. U: *Proceedings* (eds. *Bowell, R.J. & Cox, M.*) 27th IAGS. Tucson, Arizona, SAD, 2015. 1-17 str.

MEDUNIĆ, G., BOŽIČEVIĆ MIHALIĆ, I., KOPJAR, N., GAURINA SRČEK, V., CUCULIĆ, V. & OREŠČANIN, V. (2014): Sulphur soil pollution caused by a coal-fired power plant (Plomin, Croatia). *DUST 2014-1st International Conference on Atmospheric Dust-Italy*, 276-276 str.

MEDUNIĆ, G., FIKET, Ž. & KNIEWALD, G. (2015): Rare earth elements distribution in soil nearby Plomin thermal power plant (Croatia). U: *Proceedings* (eds. *Bowell, R.J. & Cox, M.*) 27th IAGS. Tucson, Arizona, SAD, 2015. 1-9 str.

MEDUNIĆ, G., KUHARIĆ, Ž., FIKET, Ž., BAJRAMOVIĆ, M., SINGH, A., K., KRIVOHLAVEK, A., KNIEWALD, G. & DUJMOVIĆ, L. (2018a): Selenium and other potentially toxic elements in vegetables and tissues of three non-migratory birds

exposed to soil, water, and aquatic sediment contaminated with seleniferous Raša coal. The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin 33/41, 53-62 str.

MEDUNIĆ, G., KUHARIĆ, Ž., KRIVOHLAVEK, A., FIKET, Ž., RAĐENOVIĆ, A., GÖDEL, K., KAMPIĆ, Š. & KNIEWALD, G. (2018b): Geochemistry of Croatian superhigh organic-sulphur Raša coal, imported low-S coal and bottom ash: their Se and trace metal fingerprints in seawater, clover, foliage and mushroom specimens. International Journal of Oil, Gas, and Coal Technology 18/1-2, 3-24 str.

MEDUNIĆ, G., RAĐENOVIĆ, A., BAJRAMOVIĆ, M., ŠVEC, M. & TOMAC, M. (2016b): Once grand, now forgotten: what do we know about the superhigh-organic-sulfur Raša coal?. The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin 31, 27-44 str.

MIKO, S., DURN, G., ADAMCOVÁ, R., ČOVIĆ, M., DUBIKOVÁ, M., SKALSKÝ, R., KAPELJ, S. & OTTNER, F. (2003): Heavy metal distribution in karst soils from Croatia and Slovakia. Environmental Geology 45/2, 262-272 str.

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

MOHOROVIĆ, L. (2004): First two month of pregnancy - critical time for preterm delivery and low birthweight caused by adverse effects of coal combustion toxics. Early Human Development 80/2, 115-123 str.

MORENO, N., QUEROL, X., ANDRÉS, J.M., STANTON, K., TOWLER, M., NUGTEREN, H., JANSSEN-JURKOVICOVÁ, M. & JONES, R. (2005): Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. Fuel 84, 1351-1363 str.

MUNAWER, M.E. (2017): Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes. Journal of Sustainable Mining, 1-10 str.

OGRIN, D. (2005): Klima. U: Istarska enciklopedija (eds. Bertoša, M. i Matijašević, R.). Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 944 str.

OREŠČANIN, V., FRANEKIĆ-ČOLIĆ, J., DURGO, K. & VALKOVIĆ, V. (2002): Investigation of mutagenic effect of metals in the Plomin bay sediments by modified preincubation ames assay. Journal of Trace and Microprobe Techniques 20, 69-77 str.

- OREŠČANIN, V., NAĐ, K., BARTOLINČIĆ, A. & VALKOVIĆ, V. (2009): Chemical profile of Plomin bay sediments. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* 60, 281-287 str.
- PERERA, A.S.R., AL-TABBAA, A., REID, J.M. & STEGEMANN, J.A. (2005): State of Practice Report UK Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation Part IV: Testing & Performance Criteria. U: *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation. Advances in S/S for Waste and Contaminated Land* (eds. Al-Tabbaa, A. & Stegemann, J.A.). Taylor and Francis Group, London, 415-437 str.
- POTOČIĆ, N. & SELETKOVIĆ, I. (2001): Utvrđivanje jačine depozicije sumpora na području Istre bioindikacijom. *Šumarski list* 9-10, 487-494 str.
- PROHIĆ, E. & MIKO, S. (1998): Distribution of selected elements in soils in the vicinity of coal burning power plant "Plomin", Istria, Croatia. *Erdwissenschaftliche Aspekte des Umweltschutzes, Tagungsband, U: Österreichisches Forschungs - und Prüfzentrum Arsenal Ges. m. b. (ed. Sauer, D.).* Beč, 319-324 str.
- QUEROL, X., CABRERA, L., PICKEL, W., LÓPEZ-SOLER, A., HAGEMANN, H.W. & FERNÁNDEZ-TURIEL, J.L. (1996): Geological controls on the coal quality of the Mequinenza subbituminous coal deposit, northeast Spain. *International Journal of Coal Geology* 29, 67-91 str.
- QUEROL, X., FERNÁNDEZ-TURIEL, J.L. & LÓPEZ-SOLER, A. (1995): Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station. *Fuel* 74/3, 331-343 str.
- RAĐENOVIĆ, A. (2006): Inorganic Constituents in Coal. *Kemija u industriji* 55, 65-71 str.
- RADIĆ, S., MEDUNIĆ, G., KUHARIĆ, Ž., ROJE, V., MALDINI, K., VUJČIĆ, V. & KRIVOHLAVEK, A. (2018): The effect of hazardous pollutants from coal combustion activity: Phytotoxicity assessment of aqueous soil extracts. *Chemosphere* 199, 191-200 str.
- RAMME, B.W. & THARANIYIL, M.P. (2004): Coal combustion products utilization handbook, Milwaukee, WI, USA, 35-54 str.

ROVIRA, M., GIMENEZ, J., MARTINEZ, M., MARTINEZ-LLADO, X., PABLO, J., MARTI, V. & DURO, L. (2008): Sorption of selenium (IV) and selenium (VI) onto natural iron oxides: Geothite and hematite. *Journal of Hazardous Material* 150/2, 279-284 str.

SCHINDLER, D.W. (1988): Effects of Acid Rain on Freshwater Ecosystems. *Science* 239, 149-157 str.

ŠIKIĆ, D. & POLŠAK, A. (1973): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list Labin (L33-101). Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod Beograd, 50 str.

ŠIKIĆ, D., POLŠAK, A. & MAGAŠ, N. (1969): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Labin (L33-101). Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod Beograd.

ŠKORIĆ, A. (1981): Tla Istre. U: *Liburnijske teme* (ed. Ekl, V.) Knjiga 4, 170-174 str.

SPEIGHT, J. G. (2015): The Need for Coal Analysis. U: *Handbook of Coal Analysis*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, USA, 275-297 str.

THOMAS, M. (2007): Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete. Portland Cement Association.

THOMAS, R. (2004): Practical Guide to ICP-MS. Scientific Solutions, Gaithersburg, Maryland, USA, 324 str.

TOMIĆ, A. (1981): Problem opskrbe vodom prostora Istre. U: *Liburnijske teme* (ed. Ekl, V.) Knjiga 4, 78-89 str.

TSIRIDIS, V., SAMARAS, P., KUNGOLOS, A. & SAKELLAROPOULOS, G. P. (2006): Application of Leaching Tests for Toxicity Evaluation of Coal Fly Ash. *Environmental Toxicology* 4, 409-416 str.

VAINIO, U. (2007): Characterisation of cellulose- and lignin-based materials using X-ray scattering methods. Thesis, University of Helsinki, 40 str.

VALKOVIĆ, O., JAKŠIĆ, M., FAZINIĆ, S., VALKOVIĆ, V., MOSCHINI, G. & MENAPACE, E. (1995): Quality control of PIXE and PIGE nuclear analytical techniques in geological and environmental applications. *Nuclear Instruments and*

Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 99, 372-375 str.

VALKOVIĆ, V., MAKJANIĆ, J., JAKSIĆ, M., POPOVIĆ, S., BOS, A. J. J., VIS, R. D., WIEDERSPAHN, K. & VERHEUL, H. (1984): Analysis of fly ash by X-ray emission spectroscopy and proton microbeam analysis. Fuel 63, 1357-1362 str.

VASSILEV, S.V. & VASSILEVA, C.G. (1997): Geochemistry of coals, coal ashes and combustion wastes from coal-fired power stations. Fuel Processing Technology 51, 19-45 str.

VASSILEV, S.V., VASSILEVA, C.G., KARAYIGIT, A.I., BULUT, Y., ALASTUEY, A. & QUEROL, X. (2005): Phase-mineral and chemical composition of composite samples from feed coals, bottom ashes and fly ashes at the Soma power station, Turkey. International Journal of Coal Geology 61, 35-63 str.

WANG, J., WANG, T. & BURKEN, J.G. (2007): The leaching characteristics of selenium from coal fly ashes. Journal of Environmental Quality 36, 1784-1792 str.

WHITE, A.F. & DUBROVSKY, N.M. (1994): Chemical oxidation reduction controls on selenium mobility in groundwater systems. U: Selenium in the Environment (eds. Frankenberger, W.T.Jr. & Benson, S.). New York, 185-221 str.

WHITE, C. M., DOUGLAS, L. J., ANDERSON, R. R., SCHMIDT, C. E. & GRAX, R., J. (1990): Organosulfur constituents in Rasa coal. U: Geochemistry of sulfur in fossil fuels (eds. Orr, W. et al.). ACS Symposium Series; American Chemical Society, Washington, DC 429, 261-286 str.

WORLD BANK GROUP (1998): Thermal Power: Guidelines for New Plants. Pollution and Abatement Handbook, 413-426 str.

Internet izvori:

1. <http://istra.lzmk.hr>
2. <http://www.coal-ash.co.il/wordpress/> (Israel National Coal Ash Board, 2016).
3. <http://www.hep.hr>
4. <http://www.hgi-cgs.hr>