

Geokemijske karakteristike sedimenta rijeke Save određene BCR metodom.

Kocijan, Renato

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:217:685316>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

RENATO KOCIJAN

**GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE
SEDIMENTA RIJEKE SAVE ODREĐENE
BCR METODOM**

Diplomski rad

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

RENATO KOCIJAN

**GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE
SEDIMENTA RIJEKE SAVE ODREĐENE
BCR METODOM**

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

Zagreb, 2020.

Ovaj diplomski rad izrađen je na mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta pod mentorstvom doc.dr.sc. Hane Fajković. Također uz pomoć dipl.inž. Štefice Kampić prilikom pripreme uzoraka u laboratoriju i dipl. ing Krešimira Maldinija iz Hrvatskih voda prilikom mjerenja koncentracija elemenata u uzorcima i analize dobivenih rezultata, u sklopu diplomskog studija Geologija zaštite okoliša, na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

DIPLOMSKI RAD

GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE SEDIMENTA RIJEKE SAVE ODREĐENE BCR
METODOM

RENATO KOCIJAN

Rad je izrađen: Mineraloško-petrografski zavod, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a

Sažetak: Sustavi za pročišćavanje otpadnih voda predstavljaju nužnost u gradskim sredinama te se postavlja pitanje njihovog utjecaja na okoliš. Cilj rada je bio utvrditi postoje li geokemijske promjene u sedimentu uzvodno i nizvodno od lokacije ispusta pročišćenih otpadnih voda grada Zagreba. Analiza se provela na uzorcima s 4 lokacije te se koristio BCR protokol za sekvencijsku ekstrakcijsku kemijsku analizu uzorkovanih sedimenata. Iz rezultata se može zaključiti da su kod većine elemenata od interesa (Cu, Zn, Cr, Ni i Pb) povišene koncentracije kod ispusta i nizvodno od ispusta kanala pročišćivača otpadnih voda. Koncentracije elemenata od interesa u prvom koraku BCR protokola (topivi, izmjenjivi kationi te oni vezani uz karbonate) ne prelaze predložene granične vrijednosti teških metala u sedimentu i samim time ne predstavljaju potencijalnu opasnost, dok promatrajući ukupne koncentracije sva tri koraka analize mogu se izdvojiti elementi Cu, Pb, As. Koncentracije tih elemenata, kao suma sva tri koraka BCR analize prelaze granice predloženih graničnih vrijednosti teških metala u sedimentu. Mineralni sastav sedimenta podudara se s litologijom istraživanog područja i litološkim karakteristikama područja uzvodno od istraživanog područja.

Ključne riječi: Sava, BCR protokol, geokemijske karakteristike, mineraloške karakteristike

Rad sadrži: IV – 81 stranice, 23 slike, 7 tablica, 37 priloga

Jezik izvornika: Hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnjoj geološkoj knjižnici, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

Mentor: Hana Fajković, doc.dr.sc.

Ocjenjivači: Hana Fajković, doc.dr.sc.
Kristina Pikelj, doc.dr.sc.
Dražen Kurtanjek, mr.sc.

Rad prihvaćen: 17.02.2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Geology

Master Thesis

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE SAVA RIVER SEDIMENT DETERMINED BY THE BCR METHODOLOGY

RENATO KOCIJAN

Thesis completed in: Division of mineralogy and petrology, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a

Abstract: Wastewater treatment systems are a necessity in urban areas and the question is how they impact on natural environmental. The aim of the study was to determine are there geochemical changes present in the sediment upstream and downstream of the discharge site of the treated wastewater of the City of Zagreb. The analysis was performed on samples from 4 sites and the BCR protocol was used for sequential extraction chemical analysis of the sampled sediments. From the results, it can be concluded that most elements (Cu, Zn, Cr, Ni and Pb) have elevated concentrations at the discharge and downstream of the discharge of the sewage treatment plant. Concentrations of the elements of interest in the first step of the BCR protocol (soluble, exchangeable cations, and those related to carbonates) do not exceed the proposed limit values of heavy metals in the sediment and thus do not represent a potential hazard, while observing the total concentrations of all three steps of analysis, Cu, Pb and As elements concentrations (the sum of all three steps of BCR analysis), exceed the limits of the proposed limit values of heavy metals in sediment. The mineral composition of the sediment concur with the lithology of the study area and the lithological characteristics of the area upstream of the study area.

Keywords: Sava, BCR protocol, geochemical characteristics, mineral characteristics

Thesis contains: IV- 81 pages, 23 figures, 7 tables, 37 attachments

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb

Supervisor: Ph.D, Hana Fajković, Assistant Professor

Reviewers: Hana Fajković, doc.dr.sc.
Kristina Pikelj, doc.dr.sc.
Dražen Kurtanjek, mr.sc.

Thesis accepted: 17th February 2020.

Sadržaj

1. Uvod.....	5
2. Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda Zagreba	7
3. Geografski smještaj i geološki pregled područja.....	9
3.1 Geografski smještaj rijeke Save i područja istraživanja.....	9
3.2 Geološki pregled područja	11
4. Metode istraživanja.....	16
4.1 Terenski rad	16
4.2 Priprema uzoraka prikupljenih na terenu	19
4.3 BCR protokol.....	21
4.4 Priprema uzoraka za analizu po BCR protokolu.....	23
4.5 Metoda rendgenske difrakcije praha	26
4.6 Priprema uzoraka za rendgensku difrakciju praha	28
4.7 Metoda induktivno spregnute plazme sa dvostrukim spektrometrom masa	30
4.8 Granične vrijednosti teških metala	31
5. Rezultati provedenih analiza	33
5.1. Rezultati analize po BCR protokolu.....	33
5.2. Rezultati analize mineralnog sastava uzoraka	44
5.3. Rezultati analize BCR protokola provedenog na standardu	45
6. Rasprava.....	46
6.1. Mineralni sastav	46
6.2. Analiza rezultata BCR protokola	48
7. Zaključak	53
8. Literatura.....	54
9. Popis slika.....	57
10. Popis tablica	58
11. Prilozi.....	59

1. Uvod

Istraživanje za potrebu izrade diplomskog rada provedeno je na području grada Zagreba, glavnog grada Republike Hrvatske koji je administrativno, kulturno i gospodarsko središte s 800 000 stanovnika. Grad se nalazi na križanju glavnih prometnih puteva između srednje i jugoistočne Europe. Izgradnja kanalizacijske mreže grada Zagreba na lijevoj obali Save započela je tijekom 19. stoljeća. Izgradnjom i razvojem južnog djela grada Zagreba (Novog Zagreba) sredinom 20. stoljeća, javlja se potreba za izgradnjom sustava javne odvodnje na desnoj obali Save. Sustav javne odvodnje izgrađen je za prihvatanje otpadnih i oborinskih voda s ispuštima u rijeku Savu. Prva ispitivanja kakvoće vode u rijeci Savi na području Zagreba zabilježena su 1933. godine, a od 1970. godine se takva praćenja obavljaju redovito. Tijekom tih mjerenja nakon 1970. godine opaženo je da dolazi do znatnog pogoršavanja kakvoće vode rijeke Save na području grada Zagreba. Uzrok pogoršanja kakvoće vode je gospodarski razvoj područja u slivu rijeke Save kao i ispuštanje nepročišćenih komunalnih otpadnih voda, te industrijskih otpadnih voda iz industrijskih središta. U cilju da se sačuva visoka razina kakvoće vode, kao i da se ona poboljša tamo gdje je potrebno, Vlada Republika Hrvatska donosi pravne mjere za zaštitu voda. (Internetski izvor 1).

Zbog donesenih pravnih mjera grad Zagreb donosi odluku o izgradnji Uređaja za pročišćavanje gradskih otpadnih voda. Upravo se ti uređaji u svijetu koriste kao uobičajena i neizbježna mjera zaštite voda. Izgradnja uređaja završena je 2004. godine kada su u pogon pušteni objekti za mehaničku obradu otpadnih voda. Godine 2007. izgrađeni su i pušteni u rad objekti za biološko pročišćavanje otpadnih voda. Od tada je cijelo postrojenje u neprekidnom pogonu 24 sata dnevno. Prilikom izgradnje uređaja predviđeno je da za područje Zagreba njegov kapacitet treba iznositi 1,5 milijuna ekvivalenata stanovnika (ES). Što znači da je uređaj predviđen za obradu otpadnih voda na području gdje je smješteno 1,5 milijuna stanovnika. U sklopu centralnog uređaja pročišćavanja otpadnih voda Zagreba (CUPOVZ), nalazi se i laboratorij čija djelatnost obuhvaća provođenje analiza uzoraka prikupljenih na uređaju. U laboratoriju se obavljaju analize uzoraka prikupljenih na ulazu (influent) i izlazu (efluent) otpadnih voda iz pročišćivača. Pri tome se analiziraju njihovi fizikalno kemijski pokazatelji: pH, temperatura, električna vodljivost, otopljeni kisik, boja, miris, taložive tvari, suspendirana suha tvar, suhi ostatak, te organski i anorganski pokazatelji (amonij, nitrati, nitriti, ukupni dušik, fosfati) (Internetski izvor 1).

Glavni odvodni kanal koji se koristi za odvodnju oborinskih i otpadnih voda pročišćenih u uređaju, obrađena voda ulijeva se Savu kod Ivanje Reke. Glavni odvodni kanal na rijeku Savu utječe tako što povećava donos tvari koje se koriste tijekom pročišćavanja, povećava se količina spojeva i soli koje su otopljene u vodi, te dolazi do povećanja udjela pjeskovite frakcije na području ulijevanja odvodnog kanala zbog toga što se iz uređaja nakon svakog pojedinog koraka počišćavanja otpušta određena količina vode koje sadrži pijesak i sitnozrnati materijal (Internetski izvor 1).

Jedna od metoda za proučavanje koncentracija elemenata u sedimentu koja se koristi u laboratoriju Hrvatskih voda i koja je korištena u ovom radu je sekvencijska ekstrakcijska analiza po BCR protokolu. Njome se provodi kvalitativna i kvantitativna kemijska analiza te su određene geokemijske karakteristike uzoraka. Sekvencijska ekstrakcija je pristup ekstrahiraju elemenata kod kojeg dolazi do ekstrahiranja elemenata u nizu, gdje se kod svake sljedeće ekstrakcije otopine izdvajaju različite komponente. U razdoblju od 1973. do 1993. godine predstavljen je pregled od 25 različitih sekvencijskih shema. Zbog potrebe da se ujednači i unificira postupak analize dolazi do razvoja metode sekvencijske kemijske analize pod okriljem *European Community Bureau of Reference* (BCR). Sekvencijska ekstrakcija široko je primjenjivana metoda bila više od 20 godina, kada ju je predložio Tessier. Metoda se sastoji od 5 koraka, U prvoj frakciji se izlužuju izmjenjivi ioni, zatim oni vezani na karbonate, potom vezani na željezne i manganske okside; pa frakcija vezana na organsku tvar i na kraju ostaje rezidualna frakcija (Fajković, 2014). U ovom radu korištena je trostupanjska sekvencijska ekstrakcijska analiza po BCR protokolu. Kao ekstrakti korištene su octena kiselina, hidrosilamonij-klorid, vodik-peroksid i amonij-acetat. Kao četvrti korak može se provesti i završno razaranje ostataka tla zlatotopkom ($1/3 \text{ HNO}_3 + 2/3 \text{ HCl}$), ovaj korak nije proveden u ovome radu.

Cilj diplomskog rada je utvrditi postoje li značajnije geokemijske razlike sedimenta uzvodno i nizvodno od ispusta obrađenih voda pročišćivača grada Zagreba i kakva je koncentracija potencijalno toksičnih elemenata u odnosu na legislativom propisane granice. Za potrebu analize prikupljena su četiri uzorka na području toka rijeke Save. Dva uzorka prikupljena su uzvodno od ispusta obrađenih voda te su se koristili za usporedbu rezultata s rezultatima dvaju uzoraka koji su prikupljeni na samom ispustu i nizvodno od ispusta.

2. Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda Zagreba

Na temelju potpisivanja konvencija i protokola o vodnogospodarskoj suradnji Republike Hrvatske sa susjednim zemljama donose se odluke o zakonskim regulativama prema poboljšanju, očuvanju i zaštiti voda. Stoga su krajem devedesetih godina Hrvatske vode i grad Zagreb donijeli odluku o izgradnji centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Centralni uređaj za pročišćavanja otpadnih voda grada Zagreba (CUPOVZ) sastoji se od nekoliko povezanih infrastrukturnih objekata i podprojekata potrebnih za rad, a to su građevine centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, građevine uprave, pogona i servisa uređaja, dovod glavnog cjevovoda otpadnih voda iz Novog Zagreba, prijelaz preko rijeke Save i s crpnom stanicom Mičevac, zatvaranje glavnog odvodnog kanala (GOK-a) na lijevoj obali Save, izgradnja Čulinečke ceste od Slavonske avenije do Radničke ceste i rekonstrukcija Domovinskog mosta (Internetski izvor 1).

Proces pročišćavanja na CUPOVZ sastoji se od tri stupanja pročišćavanja. Prvi je prethodni stupanj koji se još naziva i mehanički dio pročišćavanja. Glavni dijelovi od kojeg se sastoji prethodni stupanj su grube rešetke, ulazne crpne stanice, fine rešetke, pjeskolov-mastolov i fekalna stanica. Otpadne vode koje dotječu dovodnim kanalima najprije se čiste na gruboj rešetki. Potom voda ulazi u crpnu stanicu kapaciteta 30510 m³/h vode, koja je u cijelosti pokrivena. Unutar crpne stanice uz pomoć biofiltera pročišćava se zrak. Sljedeći korak mehaničkog dijela je da voda dolazi do finih rešetki sa spiralnim transporterom za pranje otpada. Da bi se smanjio volumen otpada koriste se preše, zatim se otpad odlaže u spremnike te se odvozi na sanitarno odlagalište. Sljedeći korak je pjeskolov - mastolov koji se sastoji od dvije komore unutar kojih se u prvoj talože tvari veće gustoće od vode, a u drugoj ulja i masti. Da bi se pospješio postupak taloženja i isplivavanja koriste se mjehurići zraka. Pročišćena voda ispušta se u glavni odvodni kanal što ujedno predstavlja kraj mehaničkog dijela. Slijedi prvi stupanj pročišćavanja kojim se nastoji smanjiti organsko opterećenje u biološkom dijelu uređaja. Otpadana voda se ravnomjerno raspoređuje u tri taložnika kružnog tlocrta. Tu se taloži mulj koji se pomoću crpki prebacuje do zgušnjivača mulja. Zatim slijedi drugi stupanj pročišćavanja gdje se voda pročišćava do propisane učinkovitosti u biološkom dijelu uređaja. Dio se sastoji od pet cjelina po 300 tisuća ES. Otpadne vode se nakon prethodnih taložnika miješaju s povratim muljem i ravnomjerno se raspoređuju po biospremnicima gdje se uvodi stlačeni zrak u otpadne vode. Zatim se otpadna voda ravnomjerno raspoređuje u naknadnim

taložnicama. Plivajući mulj se odvodi na daljnju obradu dok se višak mulja iz naknadnih taložnika zgušnjava se strojno. Pročišćena otpadna voda odvodi se i ispušta u glavni odvodni kanal. Da bi se razdvojila voda od mulja koristi se centrifuga uz dodavanje polimera i vapna mulju, što utječe na poboljšanje svojstva mulja i postizanje zahtijevane količine suhe tvari. Stabilizacija mulja provodi se postupkom anaerobne razgradnje u grijanim digektorima. Kod stabilizacije organska tvar se pretvara u vodu, ugljikov dioksid te metan koji se koristi za dobivanje električne energije. Bioplin koji nastaje u digektorima provodi se preko plinovodnog sustava do skladišta plina. Digestori su građeni od armiranog betona u jajolikom obliku obloženi aluminijskom oplatom (Internetski izvor 1).

3. Geografski smještaj i geološki pregled područja

3.1 Geografski smještaj rijeke Save i područja istraživanja

Rijeka Sava je najdulja rijeka u Hrvatskoj, izvire u sjeverozapadnoj Sloveniji (Julijskim Alpama) gdje nastaje spajanjem Save Dolinke (duljine 50,5 kilometara) i Save Bohinjke (duljine 31 kilometra) kod mjesta Radovljica. Tok se proteže na 946 km, ulijeva se u Dunav na teritoriju Srbije, ušće se nalazi na području grada Beograda. Površina sliva rijeke iznosi 95 720 km². Porječje rijeke Save prostire se na nekoliko država, od kojih 69,6% teritorija pripada Bosni i Hercegovini, 57,3% teritorija Sloveniji, 49,6% teritorija Crnoj Gori, 44,7% teritorija Hrvatskoj i 17,8% teritorija Srbiji (Ravlić, 2020.). Na području Republike Hrvatske ona teče u dužini od 510 kilometara. Veliki broj gradova smjestio se uz Savu što govori o njezinom značaju, a Zagreb, Sisak i Slavonski Brod su neki od njih. Spaja čak tri glavna grada, Ljubljana, Zagreb i Beograd (Internetski izvor 2). Pritom ih ne povezuje prometno, jer nije cijelim svojim tokom plovna. Redovita plovidba Savom odvija se na relaciji Beograd–Sisak u dužini od 587 kilometara, a povremeno i do Rugvice za vrijeme visokog vodostaja (653 kilometra) samo za brodove nosivosti do 150 tona (Ravlić, 2020.). Rijeka Sava nije pitka zbog razvijene industrije na području sliva rijeke i otpadnih voda koje potječu od velikih gradova koji se nalaze duž toka Save (ISRBC, 2016). Na temelju hidrografskih osobina Sava se dijeli na gornju, srednju i donju Savu. Gornja Sava proteže se od izvora do ušća rijeke Sutle gdje ima karakteristike planinske rijeke. Od ušća Sutle započinje srednja Sava sve do ušća rijeke Bosne nakon kojeg se nastavlja donja Sava do utoka u Dunav. Srednja i donja Sava imaju karakteristike ravničarske rijeke. Visinska razlika izvora i ušća rijeke iznosi 1155 metara, što odgovara prosječnom padu toka koji iznosi 122 centimetara na kilometar (Ravlić, 2020.) Sava ima gotovo 250 pritoka od kojih su najznačajnije Kupa, Una, Vrbas, Bosna, Drina, Kolubara. Hidroenergetski potencijal porječja Save iznosi 24,42 teravatsati (TWh) godišnje a iskorištava se tek 3,7% potencijala vodene snage (Ravlić, 2020). Prosječni godišnji protok rijeke Save na hidrološkoj postaji Radovljica iznosi 44,9 m³ s⁻¹, dok na postaji Sava Zagreb iznosi 311 m³ s⁻¹ (Arso, 2004.). Značaju Save doprinose gospodarske aktivnosti i društveni život 8 milijuna stanovnika, koliko ih prema procjenama živi na području sliva rijeke Save. Sava također iskazuje veliki ekološki značaj za Hrvatsku i za ostale zemlje kroz koje protječe. Karakteristično obilježje sliva rijeke je velika biološka raznolikost (Internetski izvor 2).

Klima na području sliva Save može se podijeliti na alpsku klimu u gornjem dijelu toka i na umjerenu kontinentalnu u srednjem i donjem dijelu toka. Na području sliva dolazi do jasne razlike toplih i hladnih dijelova godine gdje zime mogu biti oštre s obilnim padalinama (snijeg i kiša) te duga i topla ljeta. Prosječna evapotranspiracija iznosi oko 530 mm godišnje. Prosječna godišnja temperatura iznosi 9,5 °C (ISRBC, 2016). Tijekom razdoblja od 1961. do 1990. godine dolazi do značajne razlike u godišnjim količinama oborina u cijelom Savskom bazenu. Količina oborina na cijelom Savskom bazenu kretala se od 800 do 1600 mm dok je na području gornjeg toka iznosila 1579 mm, a u alpskom području i do 3000 mm. (Ogrinc i drugi, 2008).

Geografski položaj istraživanog područja nalazi se na toku rijeke Save dijelom kojim rijeka protječe kroz grad Zagreb (slika 1). Duljini toka duž kojeg se radilo istraživanje iznosi 36,72 kilometara od područja Jankomira do Rugvice.



Slika 1. Geografski smještaj i topografska karta istraživanog područja (Internetski izvor 3) rijeke Save.

3.2 Geološki pregled područja

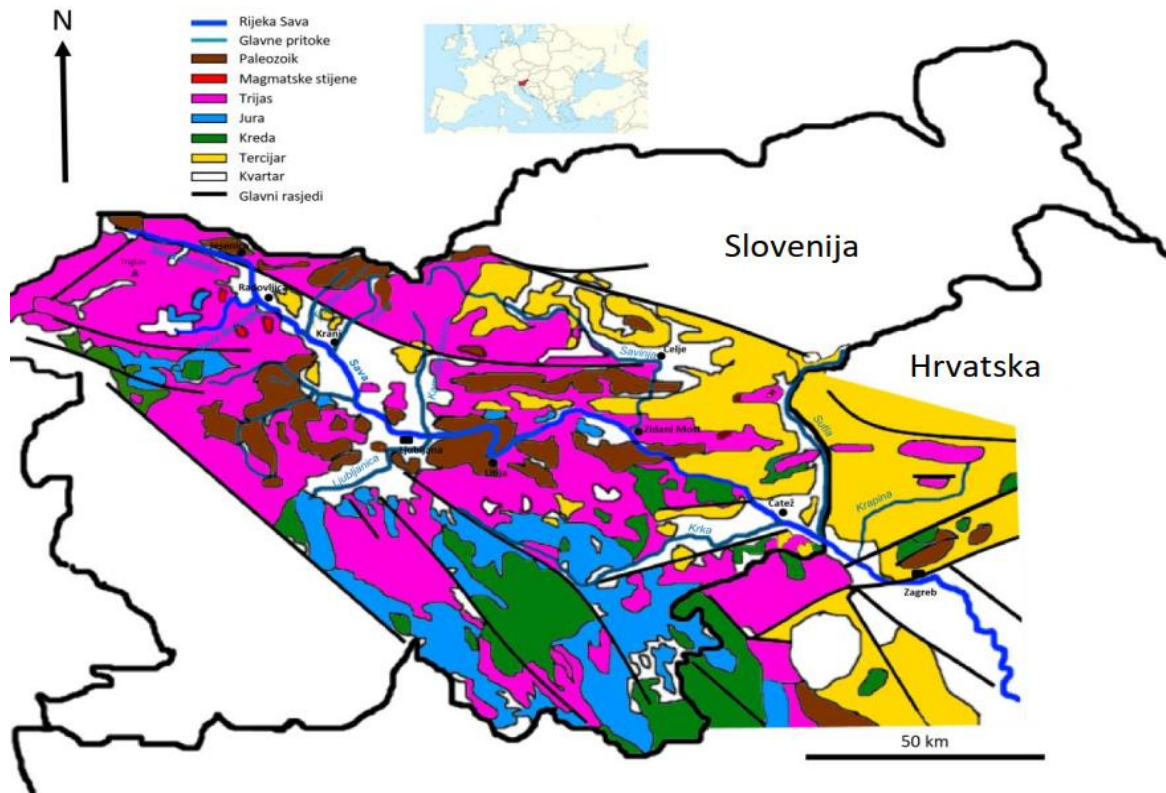
Geološka građa terena na području sliva rijeke Save je promjenjiva u smislu da duž toka Save dolazi do čestih promjena naslaga u podini (slika 3). Na gornjem dijelu toka rijeke dominiraju krševite planine (Alpe). Sava Dolinka i Sava Bohinjka izvire u sjeverozapadnoj Sloveniji točnije u Julijskim Alpama (slika 2).



Slika 2. Rijeka Sava na području Slovenije (Internetski izvor 4)

Na tom području sjeverozapadne Slovenije prevladavaju trijaski dolomiti. Na svome putu do Jesenica Sava pretežno drenira karbonatnu podlogu, što utječe na materijal karbonatnog sastava koji rijeka danas pretežno nosi. Na području Jesenica dolazi do pojave i znatnijeg utjecaja paleozojskih klastita (Buser, 1989). Tijekom gornjeg pliocena dolazi do izražene tektonske aktivnosti prilikom koje je formiran Savski rasjed. Duž pružanja rasjeda dolazi do formiranja korita Save čime on uvjetuje tok rijeke u njezinom gornjem dijelu. Tijekom pleistocena na području Julijskih, Kamniško Savinjskih Alpa i Karavanki dolazi do formiranja ledenjaka koji stvaraju ledene kape. Kretanjem ledenjaka i njihovim topljenjem formiraju se fluvijalno-glacijalne doline koje utječu na formiranje toka Save. Iako te doline utječu na Savu tijekom pleistocena, danas se smatra da je njezin drenažni bazen postojao i prije pleistocena i klimatskih promjena koje su tada nastupile (formiranje ledenjaka) odnosno da je formiran

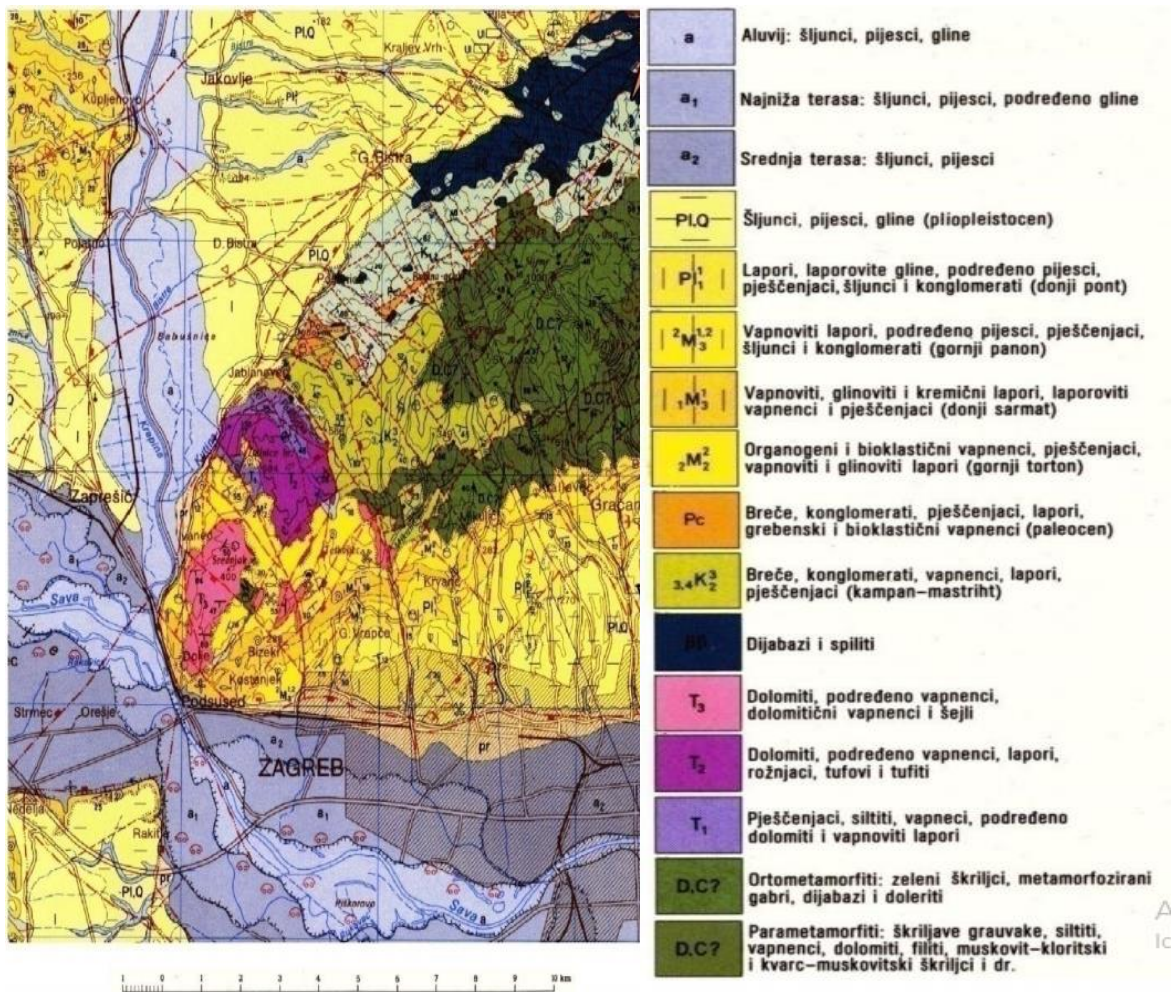
tijekom pliocena (Bavec, 2011). S ponovnim klimatskim promjenama kada dolazi do topljenja ledenjaka dolazi i do taloženja krupnijeg sedimenta silikatnog podrijetla. To je utjecalo na formiranje fluvijalno-glacijalnih terasa koje se nalaze južno od Radovljice (Vidic, 1991).



Slika 3. Geološka karta područja koje se nalazi uzvodno od područja istraživanja- područje Slovenije i sjeverozapadne Hrvatske (Lučić, 2019)

Kod Mednog koje se nalazi sjeverno od Ljubljane, Sava ulazi u područje gdje dominiraju pretežno siliciklastične stijene. To je područje unutar kojeg prevladavaju paleozojski kvarcni pješčenjaci, konglomerati i šejlovi. Dreniranjem te podloge Sava se obogaćuje sa siliciklastičnom komponentom. Na mjestu ušća rijeke Ljubljanice kod mjesta Zalog, Sava se dodatno obogaćuje siliciklastičnom komponentom koju donosi rijeka Ljubljanica jer ona svojim tokom drenira područje Ljubljanskog barja, kao i paleomočvaru koja je ispunjena debelim slojevima kvartarnih sedimenata. Svojim daljnjim tokom Sava prolazi kroz područje Zasavja i drenira podlogu u kojoj se nalaze karbonati koji se izmjenjuju s permskim klastitima. Sljedeće važno područje je ušće rijeke Savinje u rijeku Savu, zato što Savinja svojim tokom u gornjem dijelu drenira podlogu od oligocenskih tufova i andezita i u donjem toku podlogu od trijaskih karbonata i miocenskih pješčenjaka što predstavlja značajnu količinu donesenog materijala u rijeku Savu. Daljnjim tokom prema granici s Hrvatskom, Sava se usijeca u

prethodno istaložene aluvijalne terase (Lučić, 2019). Tijekom srednjeg pleistocena zbog tektonske aktivnosti rijeka Sava probija put nizvodno od Brežica između Medvednice i Samoborskog gorja. Na tom području dolazi do pretaložavanja velike količine nakupljenog krupnozrnatog materijala kojeg Sava nosi svojim tokom a koji je nastao topljenjem ledenjaka. Veliki utjecaj na građu istraživanog područja imale su planina Medvednica, Žumberačko i Samoborsko gorje. Njihova građa sastoji se od ortometamorfita, parametamorfira, klastičnih sedimentnih i vulkanskih stijena (slika 4). Utjecaj na Savsku ravnicu imali su donošenje materijala koji je taložen na tom području što je uvjetovalo na formiranje toka rijeke Save. Tektonska aktivnost koja je započela početkom pleistocena tijekom srednjeg i gornjeg pleistocena aktivnost postupno prestaje te dolazi do taloženja kvartarnih naslaga pijeska i šljunka čija se debljina nizvodno povećava. Tijekom holocena formiraju se tri poplavne terase koje se mogu vidjeti na slici 4 i označe su različitim nijansama plave boje. One su nastale kao rezultat taloženja materijala i lateralnog trošenja i pretaloživanja sedimenta. Također je dolazilo do migracije riječnog kanala zbog utjecaja tektonike duž Savske ravnice koja tone i naginje prema jugu. Trenutni tok i širina rijeke su stabilizirani tijekom zadnjeg desetljeća kao dio protupoplavnih mjera (Pavlović i drugi, 2004).



Slika 4. Geološka karta područja grada Zagreba (Modificirano prema OGK, list Zagreb)

U središnjem i donjem dijelu Sava prelazi u ravničarsku rijeku (slika 5) koju karakteriziraju meandri koje formira duž svojeg toka. Također formira i dobro razvijene poplavne ravnice.



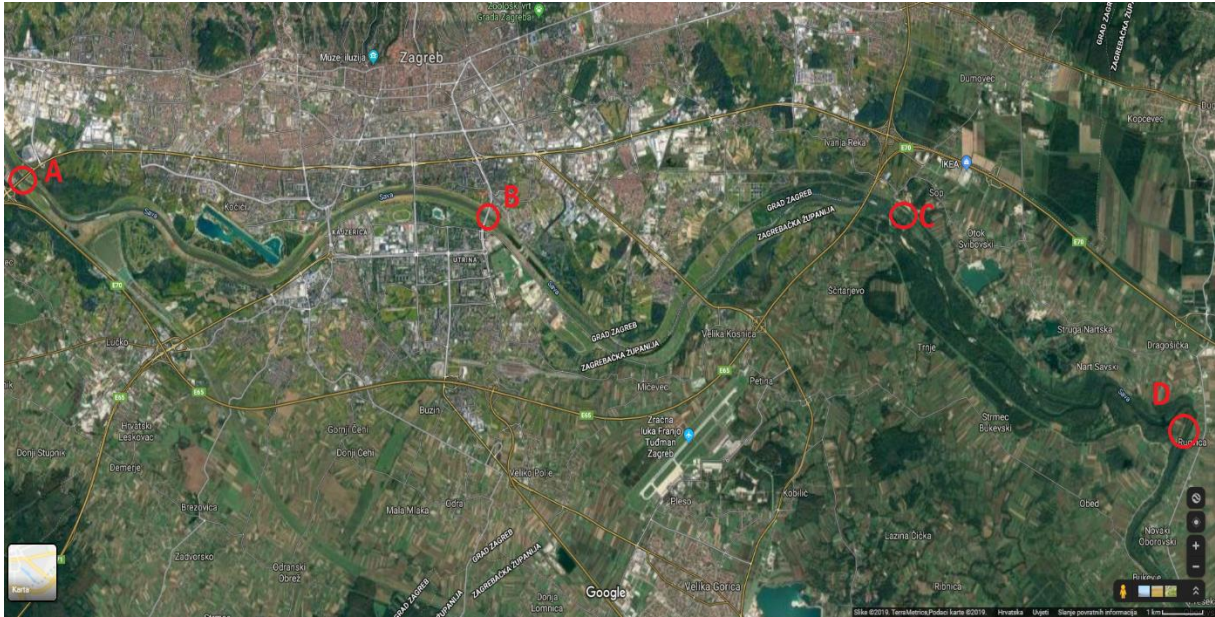
Slika 5. Tok rijeka Save kroz grad Zagreb (preuzeto s Internetskog izvora 5)

Zemljište na području sliva rijeke Save prekriveno je šumom, livadama i pašnjacima te poljoprivrednim površinama. Nagib u području sliva je umjereno blag, prema FAO klasifikaciji gdje srednja vrijednosti iznosi 15,8%. Prema svjetskoj bazi podataka o vrsti tla na području sliva rijeke Save najvećim dijelom su kambisoli (slabo do srednje razvijena tla). Ostala značajna tla na području sliva su luvisoli (tla s podpovršinskom akumulacijom visoko aktivne ilovače i visoke zasićenosti bazama), leptosoli (veoma plitka tla na kamenjoj podlozi ili na nekonsolidiranom šljunkovitom materijalu), luvisol (isprana tla) te fluvisoli (mlada tla u aluvijalnim naslagama) (ISRBC, 2010)

4. Metode istraživanja

4.1 Terenski rad

Uzorci su prikupljeni na području toka rijeke Save koja protječe kroz grad Zagreb (slika 6). Terensko uzorkovanje provedeno je u travnju 2019. godine. Prikupljena su četiri različita uzorka sedimenta na toku rijeke Save na ukupnoj duljini toka od 36,72 kilometara od područja Jankomira do Rugvice.



Slika 6. Geografski smještaj točaka s kojih su prikupljeni uzorci (Modificirano prema Internetski izvor 6)

Uzorak S1 prikupljen je na točki A koja označava područje Jankomira (slika 7.).



Slika 7. Područje uzorkovanja uzorka S1, kod Jankomira, točka A

Točka B označava mjesto gdje je prikupljen uzorak S2 a to je područje uz most Mladosti (slika 8.).



Slika 8. Područje uzorkovanja uzorka S2, kod Mosta Mladosti, točka B (preuzeto s Internetskog izvora 6)

Na ispustu počišćenih voda nizvodno od pročišćivača grada Zagreba nalazi se točka C i tamo je prikupljen uzorak oznake S3 (slika 9.).



Slika 9. Područje uzorkovanja uzorka S3, kod ispusta vode iz Pročišćivača grada Zagreba, točka C

Zadnja točka označena je slovom D i tamo je prikupljen uzorak S4 na području Rugvice (slika 10.).



Slika 10. Područje uzorkovanja uzorka S4, kod Rugvice, točka D

4.2 Priprema uzoraka prikupljenih na terenu

Na terenu su prikupljena četiri uzorka sedimenta s prethodno navedenih lokacija. Količina prikupljenog sedimenta na svakoj točki bila je približno jednaka i iznosila je količini sedimenta koja stane u ljudsku šaku. Ukupno je prikupljeno oko 1 kg sedimenta na svim lokacijama zajedno. Sediment je prikupljen lopaticom i spremljen u plastične vrećice, po dolasku u laboratorij uzorci su spremljeni na hladno do daljnje obrade. Prikupljeni uzorci (slika 11) korišteni su za provedbu svih analiza potrebnih za izradu diplomskog rada. Kod analize po BCR protokolu dio uzoraka će biti analiziran kao homogeni uzorak (eng. *bulk*) u daljnjem radu će ti uzorci imati oznaku BU. Dio uzorka će se koristiti za analizu sitne frakcije <0,063 mm. Dalje u radu uzorci sitne frakcije označavat će se sa SF.



Slika 11. Prikupljeni uzorci za provedbu analiza

Prikupljeni uzorci su sušeni u mikrovalnoj pećnici do postizanja konstantne težine. Potpuno suhi sediment spremljen je u vrećice te pravilno označen za potrebe daljnje analize.

Na SF uzorcima će se provoditi iste analize (analiza po BCR protokolu i analiza rendgenske difrakcije praha) kao i na BU uzorcima te će se uspoređivati razlike dobivenih rezultata.

Svim uzorcima namijenjenim za mokro sisanje dodana je destilirana voda kako bi se što bolje razdvojile sitne čestice sedimenta. Uzorci su prosijani u standardnim Retsch ASTM sitima od nehrđajućeg čelika. Za potrebe sisanja korišteno je sedam sita. Promjeri otvora sita iznose od 4 mm do 0,063 mm. Da bi se pospješilo sisanje korištena je tresilica. Također tijekom sisanja koristila se destilirana voda u svrhu da se zaostali sediment ispere sa sita. Na svakom situ zaostale su čestice veličine veće od promjera otvora dok se je željena frakcija manja od 0,063

mm nalazila u najdonjoj posudi. Zatim je ta frakcija prebačena u staklenu čašu gdje je odstajala deset dana kako bi se čestice sedimenta istaložile na dnu posude (slika 12). Nakon deset dana dekantirana je otopina od taloga na dnu čaše. Talog je stavljen na sušenje u peć kako bi se potpuno osušio. Nakon sušenja, suhi sediment je sastrugan s čaše, spremljen i označen za potrebe daljnjih analiza.



Slika 12. Uzorci prikupljenog sedimenta nakon prevedenog mokrog sisanja

4.3 BCR protokol

Sekvencijska ekstrakcija je postupak ekstrahiranja elemenata u nizu gdje se kod svake sljedeće ekstrakcije otapaju druge ciljane komponente. U razdoblju od 1973. do 1993. godine predstavljen je pregled od 25 različitih sekvencijskih shema. Zbog tog velikog broja varijacija sekvencijskih shema nije bilo moguće uspoređivati dobivene rezultate različitih shema, kao ni definirati standarde koji bi se koristili za usporedbu rezultata. Zbog potrebe da se ujednači i unificira postupak analize dolazi do razvoja metode sekvencijske kemijske analize pod okriljem *European Community Bureau of Reference* (BCR). Godine 1997. izlazi prva verzija BCR metode (Quevauviller i drugi., 1997), a dvije godine kasnije i modificirana verzija (Rauret i drugi, 1999). Modificirana verzija BCR-a se i danas koristi, na što ukazuje citiranost rada povezanih s BCR protokolom. Metoda se također koristi kod istraživanja vodenih sredina (riječnih, jezerskih te morskih) (Fajković, 2014.). U početku metoda se koristila za određivanje količine metala dostupnih biljkama i za određivanje količine dostupnih elemenata u tragovima. Cilj projekta BCR protokola je propisati shemu sekvencijske ekstrakcije u tri koraka, testirati shemu u laboratorijskim studijama unutar Europskih laboratorija i certificirati elemente u tragovima kod referentnih sedimenata. (Rauret i drugi, 1998). Sekvencijska ekstrakcija široko je primjenjivana metoda bila već više od 20 godina, kada ju je predložio Tessier 1979. godine. Metoda se sastojala od 5 koraka. U prvoj frakciji bi se izlužili izmjenjivi ioni, zatim elementi vezani na karbonate, potom elementi vezani na željezne i manganske okside. U sljedećoj frakciji izlužuju se elementi vezani na organsku tvar i na kraju ostaje rezidualna frakcija. Tla i sedimenti sadrže potencijalno toksične elemente, podrijetlo tih potencijalno toksičnih elemenata može potjecati od prirodnih ili antropogenih izvora. Da bi se u potpunosti mogla razumjeti potencijalna opasnost nekog elementa u okolišu, bitno je poznavati oblik elementa u kojemu se pojavljuje kao i njegovu specijaciju. Poznavanje samo ukupnog kemijskog sastava kemijskog elementa nije dovoljno da bi se mogli donijeti konkretni zaključci. Uz oblik i specijaciju važno je i ponašanje elemenata u okolišu, odnosno njihova distribucija, biodostupnost i toksičnost (Fajković, 2014.).

Da bi modificirali protokol vodeći Europski znanstvenici nakon mnogih rasprava koristeći referentni materijal sedimenta naziva CRM 601 proveli su istraživanje gdje su uspoređivali rezultate dobivene originalnom sekvencijskom ekstrakcijom i modificiranim protokolom. Laboratoriji su osim referentnog uzorka dobili i kalibrirane otopine čime će se testirati ponovljivost metode ekstrakcije. Dodatno je provedena i analiza kalibriranih otopina

koja je omogućila dodatnu identifikaciju mogućih problema koji se pojavljuju u koraku mjerenja. Nakon trećeg koraka dodatno je provedena i analiza *aqua regia* (zlatotopka) na talogu sedimenta uzorka (Rauret i drugi, 1998).

U ovom radu korištena je trostupanjska sekvencijska ekstrakcijska analiza. Kao ekstrakti korištene su octena kiselina, hidroksilamonij-klorid, vodik-peroksid i amonij-acetat. Kao četvrti korak može se provesti i završno razaranje ostataka tla (rezidualna frakcija) zlatotopkom ($1/3 \text{ HNO}_3 + 2/3 \text{ HCl}$), što nije provedeno u ovome radu.

4.4 Priprema uzoraka za analizu po BCR protokolu

Prije samog početka rada s uzorcima pripremljena je oprema za rad. Očišćene su i pripremljene plastične kivete od 50 ml. Također je pripremljena tresilica za kivete, uređaj za centrifugu CENTRIC 322A (slika 13) te analitička vaga Metler Toledo (slika 14) na kojoj su se vršila sva mjerenja masa uzoraka i kemijskih spojeva potrebnih da se dobiju otapala odgovarajuće koncentracije.



Slika 13. Uređaj za centrifugu CENTRIC 322A (preuzeto s Internetski izvor 7)



Slika 14. Analitička vaga (preuzeto s Internetski izvor 7)

BU i SF uzorci koji su prethodno pripremljeni koristit će se za analizu po BCR protokolu. Uz pomoć analitičke vage odvagano je 0,5 g svakog pojedinog uzorka u plastične kivete od 50 ml. Također za svaki pojedini uzorak rađena su paralelna mjerenja. U dvije dodatne

kivete stavljeno je 0,5 g certificiranog referentnog materijala kako bi se dobiveni rezultati referentnog materijala mogli usporediti s utvrđenim rezultatima za taj materijal čime bi se provjerila kvaliteta mjerenja. U ovoj analizi korišten je standard izdan od strane European Commission Community – Bureau of reference. Naziv standarda je BCR[®] Reference material No. 701 lake sediment (*Extractable trace elements*), individualni identifikacijski broj standarda je No. 0349. Nakon što je sve odvagano, pristupilo se radu prema BCR proceduri koja se sastoji od tri koraka.

Kod prvog ekstrakcijskog koraka dolazi do oslobađanja izmjenjivog udjela metala te udjela metala topivog u vodi i kiseline. Najprije se pristupilo pravljenju octene kiseline (CH_3COOH) molarne koncentracije od 0,11 mol/l. Nakon što je to obavljeno u svaku kivetu je stavljeno 20 ml te otopine. Također su pridodane dvije kivete slijepe probe. Sve kivete su začepljene i najprije nekoliko minuta promiješane u ruci te su zatim stavljene na tresilicu. Uzorci su se miješali na tresilici 16 sati na sobnoj temperaturi od 22 °C. Nakon isteka tog vremena uzorci su stavljani u uređaj za centrifugu, po četiri uzorka istovremeno zbog ograničenja uređaja. Uređaj je postavljen na brzinu od 3000rpm na vremenski period od 20 minuta. Nakon što je navedeno vrijeme isteklo, uzorci su izvađeni iz uređaja te su stavljani novi na isti program. Na uzorcima koji su tek izvađeni moglo se zapaziti da je došlo do stvaranja taloga na dnu kivete. Odmah se pristupilo dekantiranju otopine od taloga. Isti postupak je urađen za svaku od kiveta. Otopine su dekantirane u nove, čiste kivete, koje su označene, začepljene i stavljene u hladnjak na hlađenje sve do procesa analize otopina. U kivete s talogom dodano je 10 ml destilirane vode te su začepljene i stavljene na tresilicu na vremenski period od 15 minuta. Nakon 15 minuta slijedilo je ponovo centrifugiranje u uređaju za centrifugu koji je bio programiran na brzinu od 3000rpm na 20 minuta. Nakon isteka programa centrifuge otopina je dekantirana i nakraju bačena. Taj proces proveden je zbog ispiranja uzoraka od octene kiseline. To ujedno predstavlja kraj prvog koraka BCR metode.

Drugi korak rezultira ekstrahiranjem mineralnih faza koji će se osloboditi u reduktivnim uvjetima. Korak započinje pravljenjem otopine hidroksilamonijevog klorida (NH_2OHHCl) molarne koncentracije od 0,5 mol/l. U prethodno isprane uzorke sedimenta stavlja se 20 ml napravljene otopine hidroksilamonijevog klorida. Uzimaju se dvije kivete za potrebe slijepe probe drugog koraka. Drugi korak vrlo je sličan prvom koraku. Nakon što je otopina dodana i nakon što su kivete začepljene, promiješane su najprije nekoliko minuta rukom te su zatim stavljene na tresilicu da se miješa 16 sati na sobnoj temperaturi od 22°C. Po isteku tog vremena slijedi stavljanje uzoraka na centrifugu. Program centrifuge je isti kao i u prvom koraku, brzina

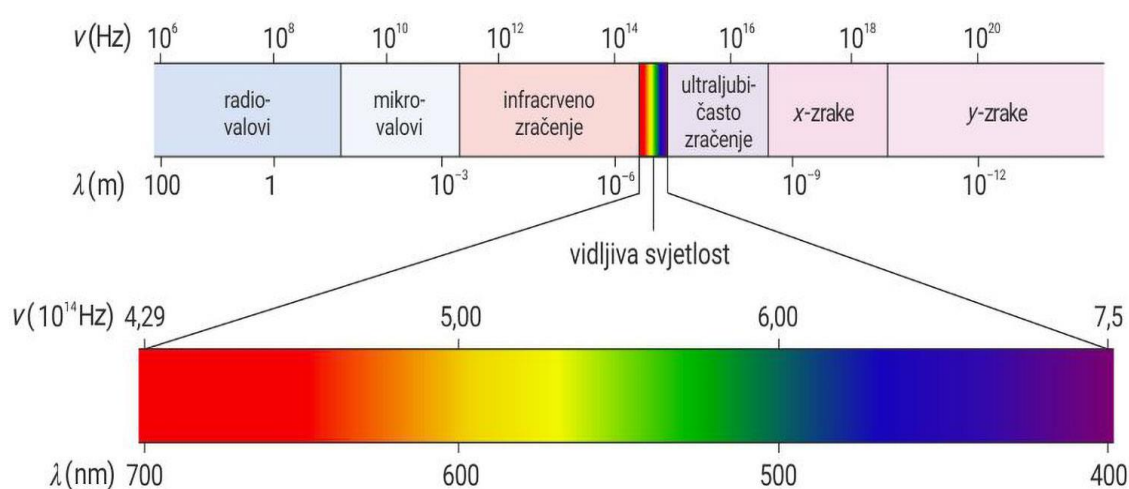
od 3000rpm na 20 minuta. Po završetku programa, otopine svih uzoraka su dekantirane u nove kivete koje su potom zatvorene i obilježene. Talogu sedimenta je, kao i u prvom koraku, nakon dekantiranja otopine dodano 10 ml destilirane vode, začepilo se te stavilo na tresilicu da se miješa na 15 minuta. Potom je opet uslijedilo centrifugiranje na brzini od 3000rpm na 20 minuta. Po isteku programa otopina je dekantirana i bačena.

Treći korak BCR metode sastoji se od dva dijela gdje se dobivaju mineralne faze vezani za organsku tvar, sulfide u oksidacijskim uvjetima. Prvi dio trećeg koraka započinje s izradom otopine vodikovog peroksida (H_2O_2) molarne koncentracije 8,8 mol/l i pH vrijednosti 2-3. U kivete, gdje se nalaze uzorci sedimenta, stavlja se po 5 ml vodikovog peroksida. Otopina se stavlja oprezno kako bi se izbjegla burna reakcija vodikova peroksida i organske komponente, ukoliko je ima u uzorcima. Također se u dvije kivete stavlja uzorak vodikovog peroksida za potrebe slijepe probe. Do burnih reakcija nije dolazilo što je ukazalo da u uzorcima nema puno organske komponente. Pripremljena je vodena kupelj u koju je ulivena voda koja je stavljena da se grije na $85^{\circ}C$. Uzorci u kivetama s otopinom se ne začepuju te se zajedno sa stalkom uranjaju u vodu u vodenoj kupelji. Uzorci tako ostaju u vodenoj kupelji jedan sat te ih je potrebno povremeno rukom protresti. Nakon jednog sata u svaku od kiveta stavlja se dodatnih 5 ml vodikovog peroksida. Uzorci s otopinom ostaju u vodenoj kupelji sve dok sav vodikov peroksid ne ispari i ne ostane gotovo suh talog sedimenta na dnu kivete. Kada otopina ispari, kiveta s talogom se izvadi iz vodene kupelji i stavlja se na hlađenje. U međuvremenu se priprema otopina amonijevog acetata molarne koncentracije 1,0 mol/l. Otopina amonijevog acetata (CH_3COONH_4) mora imati vrijednost pH 2 što se postiže dodavanjem kiseline HNO_3 . Kada je ta otopina pripremljena i kada su svi uzorci izvađeni i ohlađeni, stavlja se 25 ml otopine amonijevog acetata (pH 2) u kivete s uzorcima sedimenta. Također se otopina stavlja u kivete za potrebe slijepe probe. Postupak se ponavlja kao i kod prvog i drugog koraka. Uzorci s otopinama stavlja se na tresilicu 16 sati. Nakon tog vremena slijedi centrifugiranje kiveta. Program je također isti, brzina od 3000rpm na 20 minuta. U nove kivete dekantira se otopina pa se potom začepi i označi. Budući da je to zadnji korak analize uzorak nije potrebno ispirati destiliranom vodom nego se i on zatvara te se sve zajedno stavlja u hladnjak gdje se čeka daljnja analiza otopina.

Kao četvrti korak može se provesti i završno razaranje ostataka uzorka zlatotopkom ($1/3 HNO_3 + 2/3 HCl$), što nije provedeno u ovome radu.

4.5 Metoda rendgenske difrakcije praha

Na uzorcima je provedena i rendgenska difrakcijska analiza praha s ciljem utvrđivanja mineralnih faza u uzorcima. Metoda se zasniva na uporabi rendgenskog zračenja odnosno X-zraka. Rendgensko zračenje je zračenje koje spada u elektromagnetsko zračenje čije zrake imaju valnu duljinu između 0,01 nanometra i 10 nanometara (Ravlić, 2020). Gledajući elektromagnetski spektar rendgenske zrake nalaze se između ultraljubičastog i gama zračenja (slika 15).



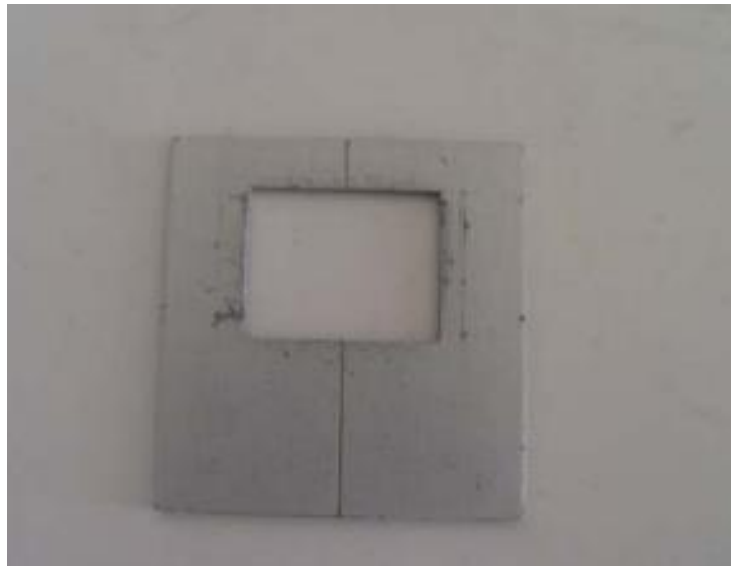
Slika 15. Elektromagnetski spektar (preuzeto s Internetskog izvora 8)

Difrakcija je pojava pojačanja koherentnog raspršenog rendgenskog zračenja uslijed interferencije. Do interferencije dolazi u dva slučaja. Do pojačanja dolazi kada se valovi nalaze u fazi i do pogašenja kada se valovi nalaze u različitim fazama (brjegovima i dolovima elektromagnetskih valova se ne poklapaju). Difrakcija nastaje kao rezultat raspršenja rendgenskih zraka na elektronima atoma i međusobnom interferencijom. Atomi imaju definirane dimenzije pa s toga dolazi do razlike u hodu među raspršenim valovima na različitim dijelovima atoma. Da bi došlo do difrakcije na mrežnoj ravnini moraju se zadovoljiti određeni geometrijski uvjeti koji se mogu izraziti pomoću Laueovih jednadžbi ili pomoću Braggovog zakona. Braggov zakon izražen je pomoću formule $2d \sin \theta = n\lambda$. Gdje „n“ predstavlja red zračenja koji je cijeli broj ($n=0,1,2,3\dots$), „ λ “ predstavlja valnu duljinu upadnog rendgenskog zračenja, dok „ θ “ predstavlja kut upada rendgenskih zraka na mrežnu ravninu te „d“ koji označava međumrežni razmak ravnina (Klug i drugi, 1974). Detektor mjeri kut i intenzitet

difraktiranog zračenja. Na osnovu tih podataka i valne duljine upadnog zračenja moguće je, prema Braggovom zakonu, izračunati međumrežne razmake prema kojima se može odrediti o kojoj se vrsti minerala radi. Svaki kristalizirani mineral ima karakterističan rendgenogram (Whiston, 1987). Analizom dobiveni rendgenogrami uspoređuju se s rendgenogramima iz baze podataka s ciljem utvrđivanja mineralne faze.

4.6 Priprema uzoraka za rendgensku difrakciju praha

Fazna analiza odrađena je na četiri BU i na četiri SF uzorka. Uzorci su pojedinačno stavljani u tarionik pa su uz pomoć tučka zdrobljene sve veće čestice sedimenta dok se nije postigla homogena smjesa praha. Na donji dio aluminijskog nosača (slika 16) zalijepi se predmetno stakalce koje je prethodno očišćeno alkoholom. Kada je stakalce pričvršćeno, na otvor u aluminijskom nosaču stavlja se zdrobljeni prah sedimenta iz tarionika. Nužno je da otvor bude kompletno ispunjen, odnosno da površina bude u razini s nosačem i da bude glatka. Pri tome se ne smije koristiti veliki pritisak kako bi orijentacija čestica sedimenta ostala nasumična.



Slika 16. Aluminijski nosač

Uređaj koji je korišten za analizu praha je Philips X'pert difraktometar praha (slika 17) s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem koji radi na naponu od 40 kW i na struji jakosti 45 mA. Podaci difrakcijskog zračenja prikupljani su pod kutovima od 4° do $63^\circ 2\Theta$. Analiza je napravljena na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno – matematičkog fakulteta.



Slika 17. Philips X'pert difraktometar praha (preuzeto s Internetskog izvora 9)

Rendgenogrami dobiveni snimanjem su dobiveni u digitalnom obliku koristeći kompjuterski program Philips x'Pert High Score Plus. Dobiveni rendgenogrami su uz pomoć istog programa, uspoređeni s rendgenogramima u JCPDS baza podataka kako bi se utvrdile mineralne faze.

4.7 Metoda induktivno spregnute plazme sa dvostrukim spektrometrom masa

Za utvrđivanje koncentracija elemenata od interesa u uzorcima pripremljenim po BCR protokolu koristila se metoda induktivno spregnute plazme sa dvostrukim spektrometrom masa. Metoda induktivno spregnute plazme sa spektrometrom masa (ICP-MS) je tehnika u kojoj se induktivno spregnuta plazma koristi kao ionizacijski izvor, a detekcija se vrši masenom spektrometrijom (Thomas, 2004.). Stavljanjem uzorka u uređaj dolazi do toga da uzorak ulazi u struji argona, kroz raspršivač, u baklju gdje se razvija temperatura od 6000K – 7000K pri čemu dolazi do atomizacije i ionizacije plina i svih ostalih komponenti u uzorku. Maseni spektrometar služi kao magnetni maseni filter kroz koji prolaze elementi od interesa, koji imaju svoje određene mase i naboje. Naime kao problem javlja se pojava interferencija. One nastaju zbog toga što dolazi do preklapanja masa određenih izotopa elemenata s masama elemenata od interesa. Osim izotopa do interferencija može doći zbog poliatoma i drugih nabijenih atoma, zbog utjecaja argona na pojedine elemente (Thomas, 2002.).

Instrument s induktivno spregnutom plazmom s dvostrukim spektrometrom masa (ICP-MS/MS) osim dva masena spektrometra sadrži i kolizijsko-reakcijsku ćeliju. Uloga tih dijelova uređaja je da oni čine sustav trostrukog kvadropola koji gotovo u potpunosti uklanja potencijalne interferencije, osim toga oni također povećavaju osjetljivost i preciznost (Agilent Technologies, 2016.).

Na pripremljenim uzorcima (BCR protokolu), koncentracije metala izmjerene su metodom induktivno spregnute plazme sa dvostrukim spektrometrom masa na instrumentu Agilent 8900 ICP-MS Triple Quad. Uzorcima je pridodano 30 µg/L-1 Ge, Y, In i Tb gdje su se oni koristili kao interni standardi. Svaki je uzorak, prije mjerenja, razrijeđen nekoliko puta sa demineraliziranom vodom. Koncentracije svakog metala izmjerene su u pet replika pri određenom načinu rada za svaki metal. Načini rada koji su se koristili su “no gas” način rada (bez kolizijsko/reakcijskog plina), He način rada (s helijem kao kolizijskim plinom), O₂ način rada (s kisikom kao reakcijskim plinom) i HeHe način rada (s visoko energetske helijem). Za izradu baždarnog pravca za svaki metal kao i za interni standard, korištene su Agilent multi-elementalne kalibracijske otopine (Agilent Technologies, 2016.).

4.8 Granične vrijednosti teških metala

Europska unija donosi Okvirnu direktivu o vodama (WFD 2000/60/EC) 2010. godine, ta direktiva govori o uspostavi okvira za djelovanje Zajednice u području vodne politike. Države članice EU pa tako i Republika Hrvatska prihvaćanjem te direktive preuzele su na sebe obvezu monitoringa površinskih voda kao i monitoringa sedimenta u vodenom okolišu. Republika Hrvatska poduzela je korake donošenjem zakona o vodama (NN 153/09, 63/11, 130/11, 53/13, 14/14, 46/18) kojim se definira standard kakvoće vode. Taj standard napravljen je u svrhu zaštite ljudskog zdravlja ali i vodenog okoliša, a njime su definirane koncentracije nekih od onečišćujućih i štetnih tvari. Iako su definirane neke od koncentracija da bi se u konačnici napravila kvalitetna legislativa još uvijek postoji prostora za rad kako bi se detaljnije definirale koncentracije za još veći broj elemenata i u različitim okolišima (Leko-Kos,2019).

S obzirom na donesene zakone u RH u 2006. godini Hrvatske vode započinju s aktivnostima gdje provode monitoring vode ali i sedimenta. U početku to se provodilo na ograničenom broju postaja dok se do današnjeg vremena broj postaja postupno povećavao. To praćenje koncentracija metala rezultiralo je izradom dokumenta „Izrada prijedloga graničnih vrijednosti za određene opasne tvari u sedimentu kopnenih površinskih voda“. Tim dokumentom predložene su granične vrijednosti za neke od teških metala u sedimentu kopnenih površinskih voda(Leko-Kos,2019).

Tablica 1. Prijedlog graničnih vrijednosti teških metala u sedimentu (preuzeto od Leko-Kos,2019)

Element	Cd	Pb	Ni	Hg	Cu	Cr	Zn	As
mg/kg	0,6	31	47	0,25	28	57	90	10

Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10) poljoprivredno zemljište se smatra onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elementa od maksimalno dopuštenih količina.

Tablica 2. Zakonom propisane granične vrijednosti teških metala u tlu (preuzeto iz NN 32/10)

mg/kg	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Pjeskovito tlo	0,0-0,5	0-40	0-60	0,0-0,5	0-30	0-50	0-60
Praškasto – ilovasto tlo	0,5-1,0	40-80	60-90	0,5-1,0	30-50	50-100	60-150
Glinasto tlo	1,0-2,0	80-120	90-120	1,0-1,5	50-75	100-150	150-200

5. Rezultati provedenih analiza

5.1. Rezultati analize po BCR protokolu

Udio elemenata od interesa u uzorcima BU i SF, utvrđeni su prema BCR protokolu, prikazani su u tablicama (Tablice 3-5). Prvi korak BCR protokola je prikazan u tablici 3, drugi korak u tablici 4 te treći korak u tablici 5. Rezultati u tablicama su prikazani kao srednja vrijednost paralelnih mjerenja koja su se provodila za svaku točku. Kod svih uzoraka analiza se provodila tako što su za svaki uzorak provedena dva mjerenja (paralelna), odnosno za svaki uzorak pripremljena su dva poduzorka na kojima su mjerene koncentracije elemenata. Iz dobivenih rezultata u poduzorcima, izračunata je srednja vrijednosti i standardna devijacija za svaki pojedini element u uzorku. Razlog tome zašto je to provedeno jest provjera točnosti i preciznost mjerenja koncentracije elemenata u uzorcima. Mjerenje koncentracija metala provedeno je korištenjem metode induktivno spregnute plazme sa dvostrukim spektrometrom masa (ICP-MS).

Tablica 3. Koncentracije (srednja vrijednost sa standardnom devijacijom) prvog koraka BCR protokola u mg/kg

	BU točka A	BU točka B	BU točka C	BU točka D	SF točka A	SF točka B	SF točka C	SF točka D
Al	0,39±0,12	0,04±0,01	0,45±0,12	0,92±0,17	0,31±0,05	0,49±0	1,18±0,04	1,91±0,36
As	0,42±0,02	0,23±0,01	0,37±0,08	1,01±0,12	2,68±0,26	1,21±0,08	6,05±0,26	0,73±0,04
Ba	7,44±0,95	6,06±0,06	8,16±0,2	18,2±0,9	35,41±1,33	37,19±1,59	21,24±2,22	28,35±2,27
Be	0,02±0,01	0,02±0	0,03±0,01	0,05±0,01	0,03±0,01	0,03±0	0,02±0	0,1±0
Cd	0,07±0,01	0,07±0	0,05±0,04	0,15±0,01	0,2±0,01	0,28±0,02	0,14±0,02	0,23±0,03
Co	0,35±0,05	0,38±0	0,41±0,09	0,77±0,04	1,4±0,31	1,52±0,14	1,6±0,23	1,41±0,26
Cr	0,53±0,02	0,65±0,04	0,45±0,02	0,54±0,04	0,5±0,06	0,46±0,03	0,5±0,06	0,47±0,09
Cu	5,5±4,97	1,9±1,31	7,14±6,51	2,03±0,01	4,37±3,18	3,16±2,1	2,3±0,26	1,17±0,19
Fe	0,49±0,26	0,78±0,11	5±2,43	2,77±0,25	1,04±0,87	0,89±0,38	18,04±4,2	32,42±6,15
Li	0,05±0,01	0,09±0	0,05±0,01	0,09±0,02	0,14±0,04	0,11±0,02	0,12±0,03	0,09±0,02
Mn	110,24±17,6	114,15±3,4	58,06±10,81	136,21±9,28	474,9±88,37	394,6±35	172,7±20,15	87,98±65,94
Ni	0,84±0,12	1,04±0,04	1,27±0,21	3,37±1,86	2,99±0,5	3,94±0,38	30,27±26,47	2,91±0,52
Pb	0±0	0±0	0,03±0	0,11±0	0,08±0	0,13±0	0,32±0,25	0,65±0,02
Sr	74,64±6,34	78,02±4,43	101,07±4,21	86,21±4,58	139,08±3,37	105,65±9,65	125,41±5,61	79,06±12,78
Tl	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
U	0,05±0,02	0,03±0	0,01±0	0,01±0	0,02±0,01	0,01±0,01	0,01±0,01	0,01±0
V	0,1±0,02	0,07±0	0,15±0	0,31±0,02	0,48±0,07	0,26±0,01	1,24±0,02	0,02±0
Zn	2,93±1,03	3,79±0,06	10,87±0,6	10,06±0,18	15,31±2,98	26,09±3,09	75,53±16,31	20,24±3,84
Sb	0,03±0	0,05±0,01	0,03±0	0,1±0,01	0,09±0,01	0,08±0	0,17±0	0,17±0,02
Sn	0±0	0,01±0	0±0	0±0	0,01±0	0±0	0,01±0	0±0
Mo	0,03±0	0,13±0,06	0,03±0	0,03±0,01	0,06±0	0,02±0	0,09±0	0,01±0

Tablica 4. Koncentracije (srednja vrijednost sa standardnom devijacijom) drugog koraka BCR protokola u mg/kg

	BU točka A	BU točka B	BU točka C	BU točka D	SF točka A	SF točka B	SF točka C	SF točka D
Al	7,86±2,06	6,93±0,32	11,11±0,81	7,45±0,35	225,41±1,94	354,32±17,52	214,04±86,98	208,75±47,58
As	3,79±1,43	3,02±1,27	4,76±1,01	9,43±2,53	24,53±2	14,08±2	25,9±3,04	24,84±2,84
Ba	8,48±0,24	6,54±0,24	15,14±0,79	19,38±0,05	54,8±1,12	51,25±3,85	71,15±7,62	30,32±0,91
Be	0,09±0,01	0,11±0,03	0,15±0,04	0,13±0	1,27±0,14	1,05±0,08	0,82±0,12	0,82±0,01
Cd	0,07±0,02	0,06±0,01	0,08±0,02	0,13±0,01	0,22±0,01	0,22±0,03	0,32±0,04	0,12±0,01
Co	0,23±0,03	0,19±0	0,35±0,01	0,1±0	2,56±0,13	2,61±0,11	1,54±0,08	1,34±0,11
Cr	0,26±0,03	0,27±0	0,26±0	0,29±0	1,51±0	2,31±0,36	2,06±0,84	1,32±0,18
Cu	4,3±0,6	3,61±1,18	5,77±3,25	31,27±26,29	13,73±3,2	20,25±2,37	42,92±16,1	29,15±14,4
Fe	244,68±51,74	173,1±15,96	261,55±9,59	401,28±8,93	1618,27±35	1455,07±82,07	1399,18±163,88	1086,18±83,82
Li	0,07±0,02	0,06±0,01	0,05±0,01	0,06±0	0,12±0	0,15±0,01	0,11±0,01	0,1±0,02
Mn	44,38±22,22	27,02±3,55	25,46±0,95	24,7±0,21	144,8±9,69	134,99±4,19	47,22±0,94	32,43±1,45
Ni	0,92±0,17	0,69±0,04	1,06±0,04	1,01±0,01	5,34±0,21	5,98±0,42	5,26±0,58	3,41±0,37
Pb	0,48±0,06	0,52±0,06	1,61±0,12	1,5±0,14	84,08±1,63	70,75±4,15	92,86±23,06	31,37±3,73
Sr	13,39±4,88	13,96±2,53	10,79±1,18	9,87±0,4	13,61±0,39	10,29±0,65	13,99±0,66	7,75±0,33
Tl	0,01±0	0,01±0	0,01±0	0,02±0	0,04±0	0,06±0	0,04±0	0,03±0
U	0,01±0,01	0,02±0	0±0	0±0	0,02±0	0,02±0	0,02±0,01	0,01±0
V	8,61±0,53	7,81±0,03	6,89±0,09	9,62±0,21	19,92±0,82	20,43±0,55	14,12±0,08	12,8±0,02
Zn	5,38±1,42	4,43±0,59	11,56±1,64	12,75±0,34	44,49±1,63	53,16±3,16	97,9±4,96	25,43±1,71
Sb	0,02±0,01	0,02±0	0,04±0,02	0,06±0,01	17,26±17,23	0,04±0	0,04±0,01	0,02±0
Sn	0±0	0±0	0±0	0±0	0,04±0	0,03±0	0,28±0,19	0,01±0
Mo	0,01±0,01	0,01±0	0,01±0	0,01±0	0,01±0	0,01±0	0,01±0	0±0

Tablica 5. Koncentracije (srednja vrijednost sa standardnom devijacijom) trećeg koraka BCR protokola u mg/kg

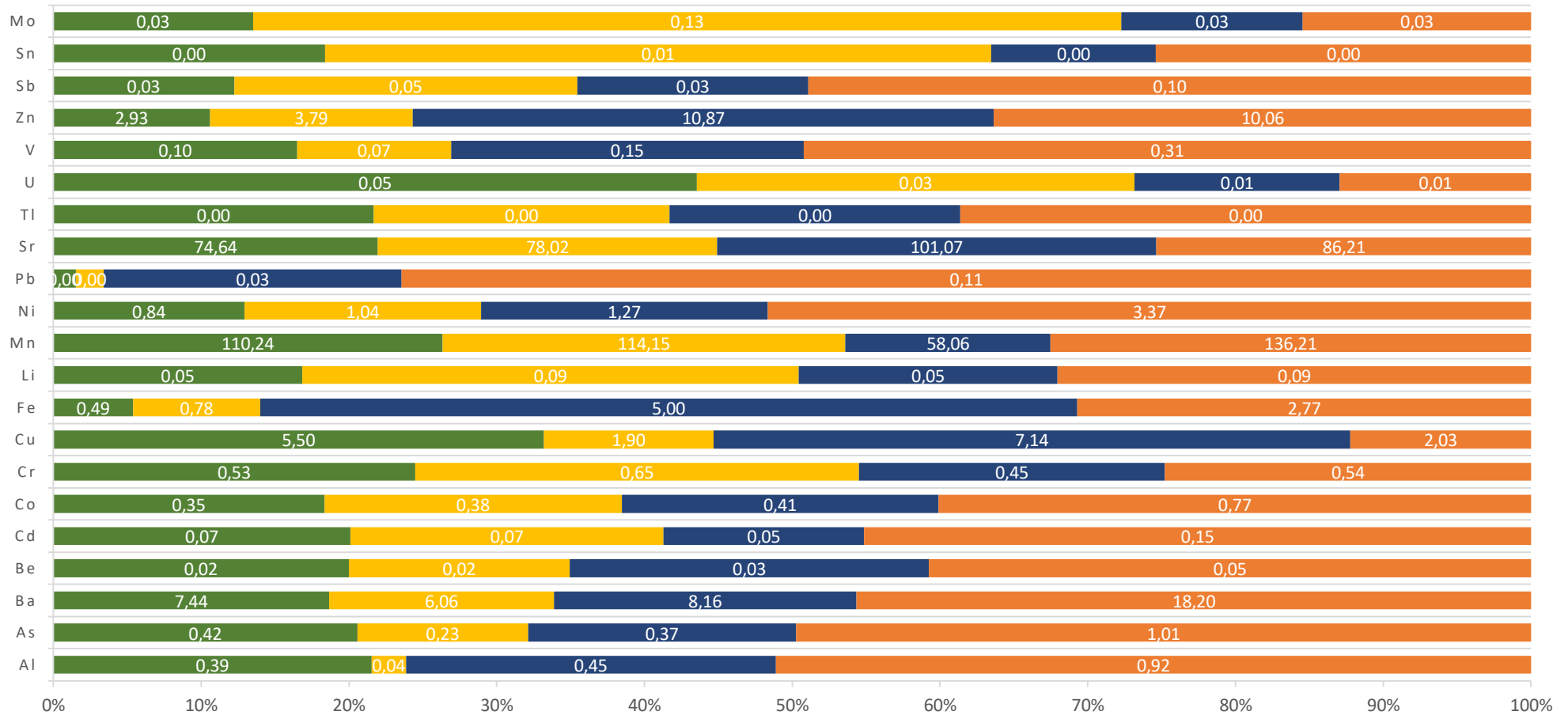
	BU točka A	BU točka B	BU točka C	BU točka D	SF točka A	SF točka B	SF točka C	SF točka D
Al	55,57±2,27	59,63±1,22	65,61±0,9	165,47±10,81	304,59±60,46	348,27±65,77	336,3±28,65	337,75±43,87
As	5,09±0,54	3,7±0,22	2,68±0,02	15,31±1,99	6,51±0,08	6,65±2,05	8,96±1,97	9,95±1,32
Ba	4,42±1,26	3,41±0,62	6,96±2,53	7,68±0,28	13,83±0,71	12,15±0,25	28,02±0,81	9,49±0,66
Be	0,31±0,05	0,26±0	0,26±0,01	0,66±0,02	0,54±0,15	0,48±0,02	0,45±0,11	0,42±0,02
Cd	0,04±0	0,04±0	0,04±0,01	0,07±0	0,08±0,01	0,07±0	0,08±0	0,09±0,01
Co	0,3±0	0,23±0,02	0,34±0,05	0,62±0,01	0,8±0,08	0,82±0,1	1,05±0,01	0,65±0,05
Cr	4,06±0,45	3,81±0,37	5,03±0,25	9,06±0,38	10,05±0,1	12,61±0,81	18,31±0,32	14,07±1,01
Cu	84,89±6,73	181,09±149,01	181,27±1,03	73,18±7,41	57,93±9,21	115,93±47,13	203,35±4,78	59,98±0,02
Fe	84,41±7,99	60,39±3,76	68,51±6,49	401,02±1,02	423,34±33,8	355,49±31,24	310,93±2,84	321,03±29,7
Li	0,06±0	0,06±0	0,06±0	0,07±0	0,58±0,11	0,62±0,14	0,28±0,01	0,47±0,03
Mn	5,46±0,02	7,73±0,33	3,58±0,73	5,23±0,33	15,93±1,47	15,29±0,89	9,24±0,32	8,58±0,78
Ni	2,02±0,83	1,46±0	2,25±0,69	2,44±0,13	5,08±1,05	5,89±0,39	4,69±0,26	5,2±0,73
Pb	5,66±0,71	4,23±0,41	11,24±4,42	27,03±1,29	35,2±1,53	88,44±5,19	116,08±28,82	39,22±4,66
Sr	2,69±0,3	2,18±0,16	1,29±0,13	2,17±0,01	1,82±0,09	1,84±0,07	2,04±0,04	1,64±0,07
Tl	0,01±0	0±0	0,01±0	0,01±0	0,03±0	0,02±0	0,01±0	0,01±0
U	0,27±0,02	0,26±0,02	0,26±0,01	0,51±0,02	0,54±0,04	0,45±0,02	0,53±0,03	0,47±0,01
V	4,8±0,25	4,34±0,18	3,19±0,16	8,15±0,19	14,03±2,7	20,07±0,28	14,18±0,92	13,4±1,49
Zn	5,58±0,09	5,67±0,1	8,74±0,53	10,26±0,41	14,31±1,1	16,15±1,7	21,47±0,45	14,74±1,78
Sb	0,02±0	0,02±0	0,03±0,01	0,03±0	0,01±0	0,01±0	0,03±0	0,01±0
Sn	0,04±0,01	0,08±0,02	0,03±0,01	0,09±0,08	0,03±0,01	0,09±0,06	0,02±0,01	0,1±0,01
Mo	0,09±0,01	0,09±0	0,08±0	0,11±0	0,18±0,12	0,46±0,01	0,42±0,02	0,27±0,01

Grafički prikaz ekstrahiranih elemenata na točkama i po koracima

Dobiveni rezultati prikazani su i grafički, slika 18-23. Svaki grafikon prikazuje rezultate za svaki pojedini korak BCR protokola i svaki pojedini tip uzorka (BU ili SF). Brojčane oznake na grafovima predstavljaju izmjerene koncentracije elemenata u mg/kg.

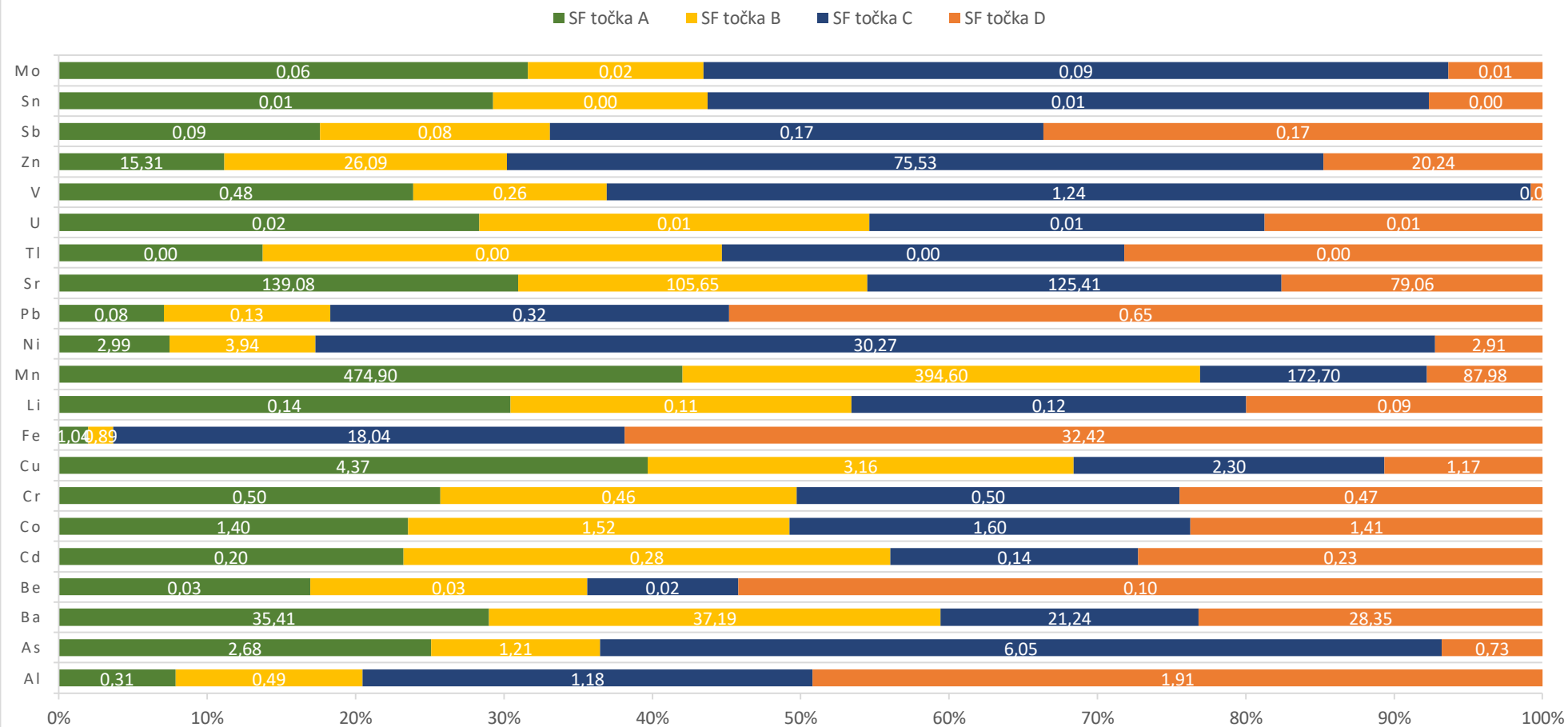
BU PRVI KORAK BCR PR TOKOLA

■ BU točka A ■ BU točka B ■ BU točka C ■ BU točka D



Slika 18. Rezultati prvog koraka BCR protokola za BU uzorke (koncentracije elemenata u mg/kg)

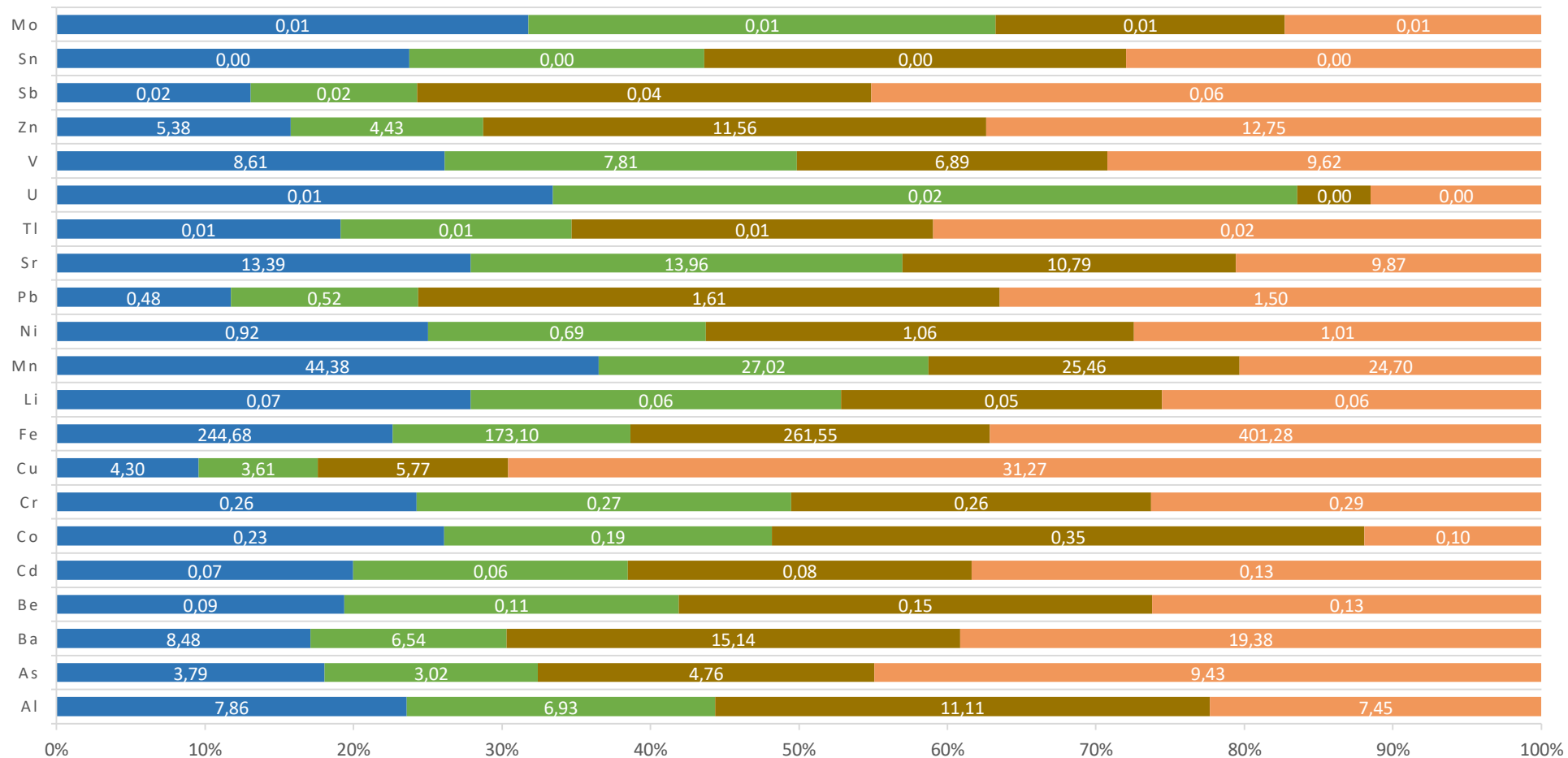
SF PRVI KORAK BCR PR TOKOLA



Slika 19. Rezultati prvog koraka BCR protokola za SF uzorke (koncentracije elemenata u mg/kg)

BU DRUGI KORAK BCR PR TOKOLA

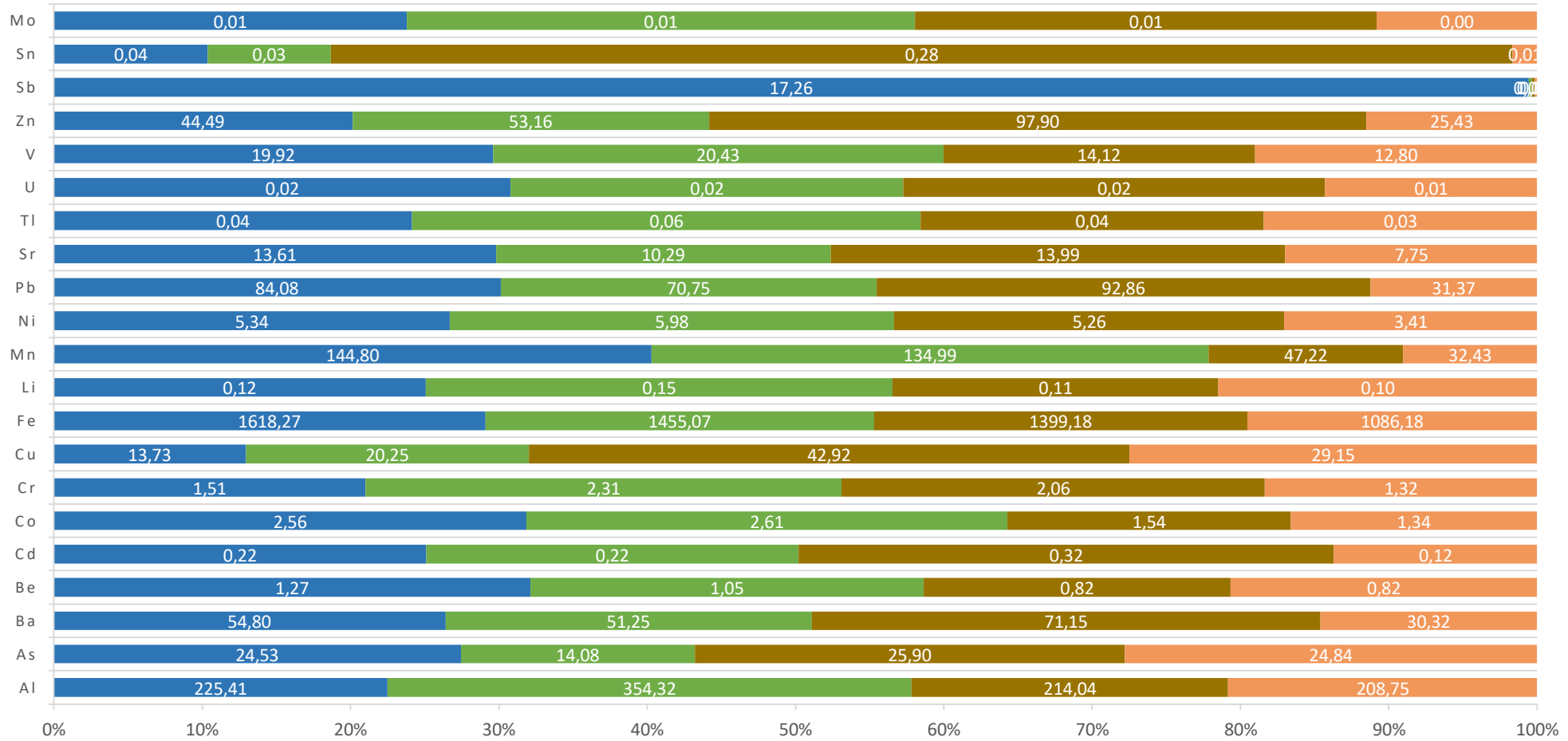
■ BU točka A ■ BU točka B ■ BU točka C ■ BU točka D



Slika 20. Rezultati drugog koraka BCR protokola za BU uzorke (koncentracije elemenata u mg/kg)

SF DRUGI KORAK BCR PR TOKOLA

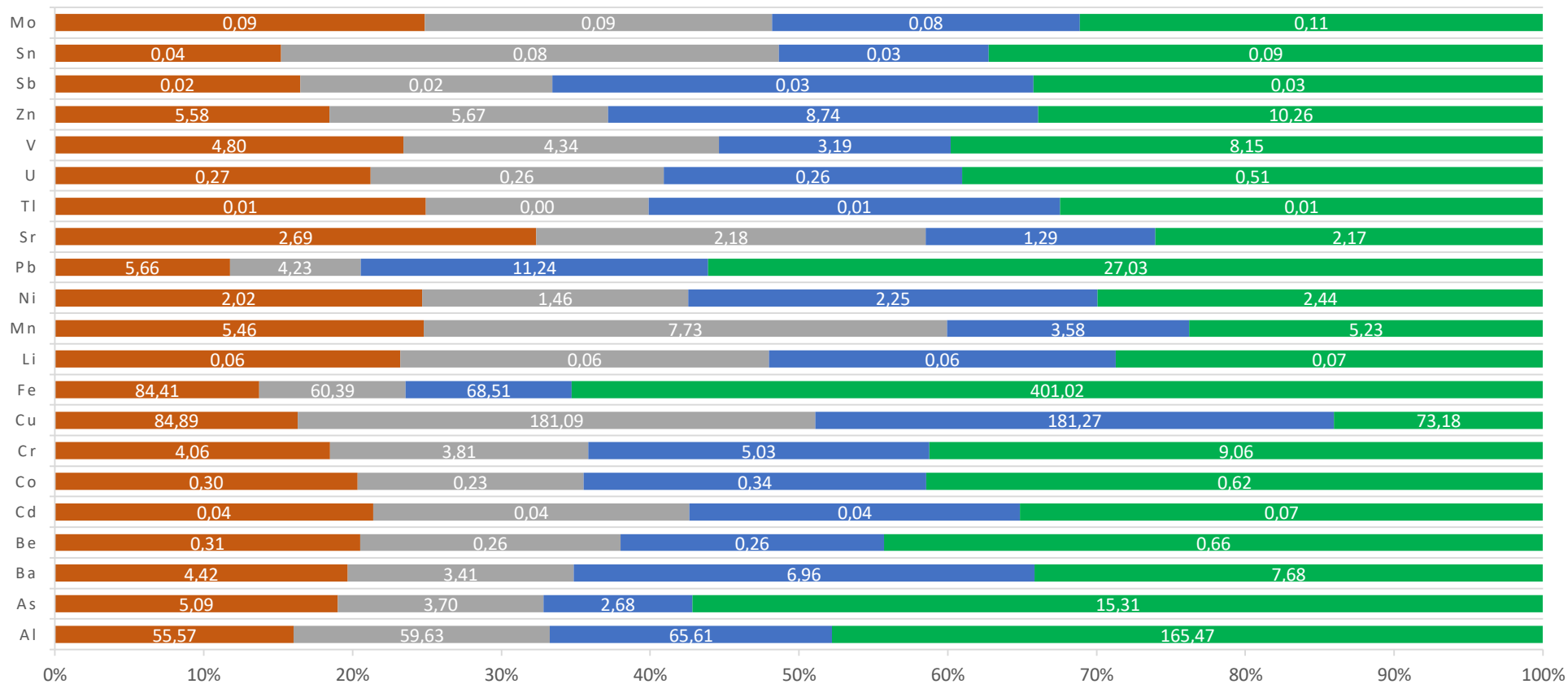
■ SF točka A ■ SF točka B ■ SF točka C ■ SF točka D



Slika 21. Rezultati drugog koraka BCR protokola za SF uzorke (koncentracije elemenata u mg/kg)

BU TREĆI KORAK BCR PR TOKOLA

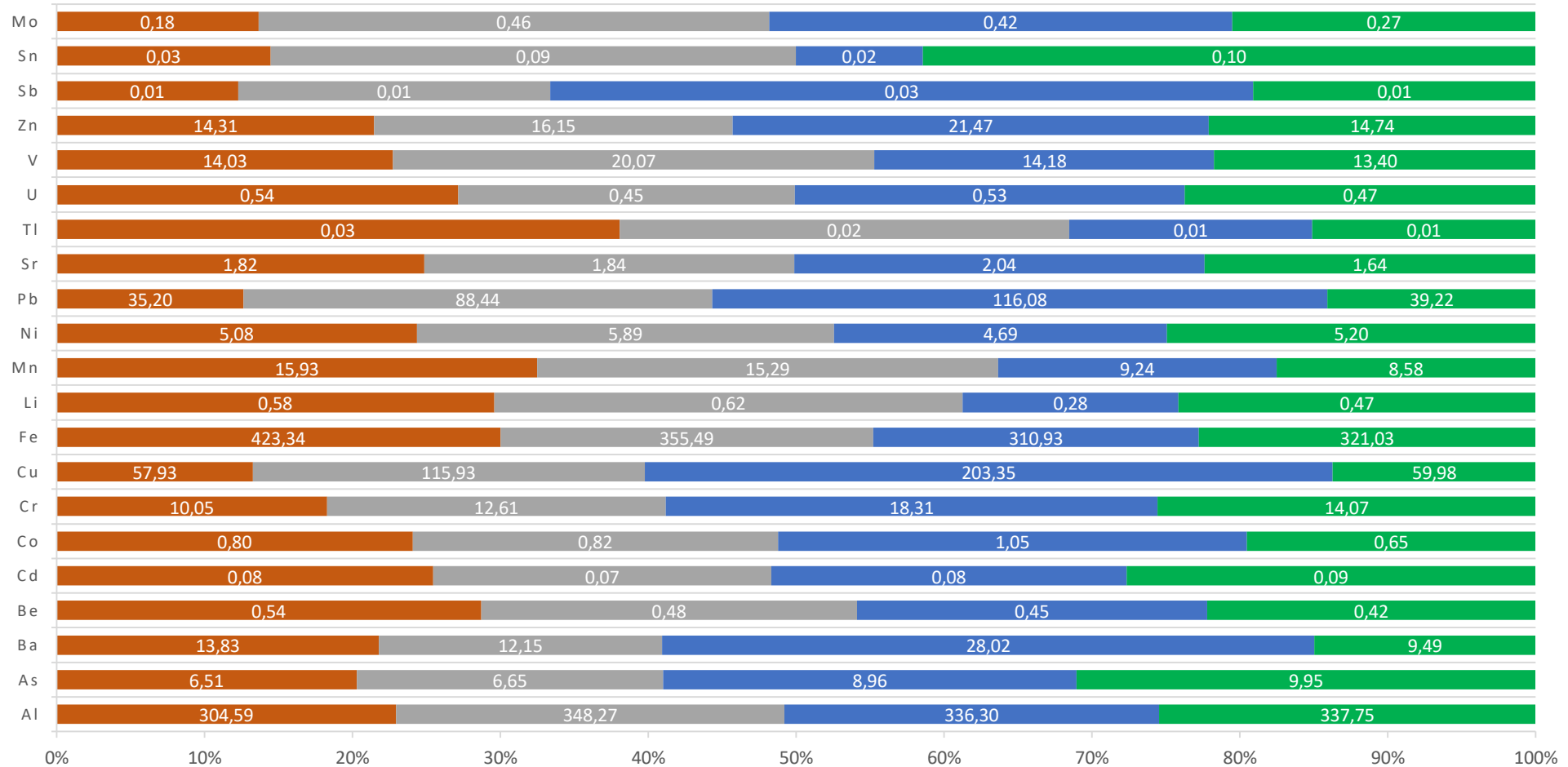
■ BU točka A ■ BU točka B ■ BU točka C ■ BU točka D



Slika 22. Rezultati trećeg koraka BCR protokola za BU uzorke (koncentracije elemenata u mg/kg)

SF TREĆI KORAK BCR PR TOKOLA

■ SF točka A ■ SF točka B ■ SF točka C ■ SF točka D



Slika 23. Rezultati trećeg koraka BCR protokola za SF uzorke (koncentracije elemenata u mg/kg)

5.2. Rezultati analize mineralnog sastava uzoraka

Analizom dobivenih rendgenograma determinirane su mineralne faze koje su prikazane u tablici 6. Simboli minerala su prema Kretzu (1983). Dominantni minerali u uzorku označeni su s oznakom +++, učestale mineralne faze s oznakom ++, dok minerali koji su manje zastupljeniji imaju oznaku +. Kod BU i SF uzoraka neki od maksimuma koji se imaju vrijednosti oko $14^\circ 2\theta$ nije bilo moguće odrediti. Rendgenografski podaci i rendgenogrami nalaze se u prilogu 21 - 37.

	<i>Qtz</i>	<i>Cal</i>	<i>Dol</i>	<i>Ms</i>	<i>Kln</i>	<i>Ab</i>	<i>Mg-Cal</i>
BU točka A	+++	++	++	+	+		
BU točka B	+++	+	++	+	+		
BU točka C	+++	+	++	+	+		
BU točka D	+++	+	+	+	+	+	
SF točka A	+++	++	++	+	+		
SF točka B	+++	+	++	+	+	+	
SF točka C	+++	+	+	+	+	+	
SF točka D	+++		++	+	+		++

Tablica 6. Determinirani minerali u uzorcima, kratice minerala su prema Kretzu (1983) (+++ - dominantni minerali, ++ - učestale mineralne faze, + - manje zastupljeniji minerali)

5.3. Rezultati analize BCR protokola provedenog na standardu

U tablici 7. prikazani su rezultati analize BCR protokola koji je proveden na standardu BCR® Reference materijal No. 701 lake sediment. Ovaj dio analize je proveden kako bi se utvrdila točnost i preciznost postupka sekvencijske kemijske analize. Iz rezultata se može vidjeti da je najveće odstupanje zabilježeno kod Cu i Zn. Uzrok tome najvjerojatnije je to što je korišten referentni materijal koji je star desetak godina, dok je prema napatku za taj referentni materijal vrijeme korištenja maksimalno godinu dana (istekao u veljači 2013.). Rezultati ostalih elemenata odgovaraju certificiranom vrijednostima tek uz neznatna odstupanja.

	1 korak			2 korak			3 korak		
	Izmjerene vrijednosti	Certificirane vrijednosti	Slijepa proba	Izmjerene vrijednosti	Certificirane vrijednosti	Slijepa proba	Izmjerene vrijednosti	Certificirane vrijednosti	Slijepa proba
Cd	7,18±0,3	7,3	0,02	1,88±0,06	3,77	0,01	0,13±0	0,27	0,01
Cr	2,03±0,1	2,26	0,19	24,08±0,81	45,7	0,16	57,63±1,51	143	1,47
Cu	233,38±9,6	49,3	9,52	299,34±13,68	124	10,42	245,81±10,72	55	10,34
Ni	12,82±1,06	15,4	0,3	17,18±0,49	26,6	0,15	7,16±0,14	15,3	0,86
Pb	1,05±0,01	3,18	0,01	119,31±3,35	126	0,14	8,05±0,5	9,3	0,22
Zn	152,69±12,89	205	1,03	48,65±1,15	114	0,56	17,46±0,47	46	1,66

Tablica 7. Rezultati analize referentnog materijala BCR 701, rezultati su izraženi kao srednja vrijednost paralelnih mjerenja sa standardnom devijacijom rezultata u mg/kg.

6. Rasprava

6.1. Mineralni sastav

Analizom rendgenograma BU uzorka na svim točkama utvrđeno je da kao dominantna komponentna prevladava kvarc. Od ostalih mineralnih faza u BU uzorcima determinirani su dolomit, kalcijev karbonat, muskovit te kaolinit. Sve determinirane mineralne faze prisutne su na svim točkama međutim one se razlikuju prema intenzitetu na svakoj točki. Analizom rendgenograma SF uzorka na svim točkama utvrđeno je da je dominantna mineralna faza također kvarc, a od ostalih faza poredanih po intenzitetu su kalcit, dolomit, magnezijski kalcit, muskovit, kaolinit, albit. Iz determiniranih mineralnih faza uočava se da su iste faze prisutne i kod BU i SF uzoraka. Također je determiniran aluminij koji se prepisuje aluminijskom nosaču koji je korišten prilikom snimanja uzoraka. Sve determinirane mineralne faze u uzorcima sedimenta poklapaju se s litološkim značajkama istraživanog područja i područjima uzvodno. Dobiveni rezultati su također u skladu s prijašnjim istraživanjima (Pavlović et al., 2004, Lučić, 2019). Duž svojeg toka, rijeka Sava drenira podlogu što uzrokuje transport i pretaloživanje materijala. U gornjim dijelovima toka dolazi do izraženije dubinske erozije odnosno voda produbljuje korito zbog većeg nagiba zemljišta i zbog velike kinetičke energije vode. Zbog toga u gornjem dijelu toka dolazi do transporta sedimenta. U srednjem i donjem dijelu toka dolazi do smanjenja nagiba zemljišta i kinetičke energije vode, te dolazi do promijene da dubinska erozija prelazi u bočnu eroziju. Usporedbom determiniranih mineralnih faza (kvarc, kalcit, magnezijski kalcit, dolomit, muskovit, kaolinit i albit) sa stijenskom podlogom koja se nalazi uzvodno od prikupljenih uzoraka sedimenta može se zaključiti da su mineralne faze u skladu s geološkom podlogom uzvodno od istraživanog područja. Na području gornjeg toka Save prevladavaju trijaski dolomiti što je posljedica prisustva dolomita kao učestale mineralne faze. Podrijetlo kvarca može se povezati s paleozojskim siliciklasičnim stijenama i kao posljedica erozije kvartarnih sedimenata. Važnu ulogu imaju i pritoci Save koji donose materijal drenirajući pritom jurske vapnence u njezinim slivu te pritoci koji erodiraju paleozojske šejlove i pješčenjake te sedimente Panonskog bazena bogatih siliciklastičnom komponentom (Lučić, 2019.).

Također na prisutnost determiniranih mineralnih faza utječe i donos materijala nastalog trošenjem ortometamorfita, parametamorfira, klastičnih sedimentnih i vulkanskih stijena s Medvednice, Žumberačkog i Samoborskog gorja što se može vidjeti iz geološke karte, list Zagreb koja prikazuje geološku građu područja koje okružuje istraživano područje (slika 4). Iz svega navedenog razmatrajući mineralni sastav ne postoji bitna razlika između BU i SF uzoraka.

6.2. Analiza rezultata BCR protokola

U ovome radu istraživanje se temelji na nekoliko ključnih pitanja na koje je kemijska analiza sedimenta BCR metodom mogla dati odgovor. Jedno od njih je usporedba koncentracija elemenata od interesa uzvodno i nizvodno od pročišćivača otpadnih voda grada Zagreba. Sljedeće pitanje jest da li su dobivene koncentracije iz prikupljenih uzoraka u skladu s propisanim dozvoljenim udjelima potencijalno toksičnih elemenata, te da li pri analizi BCR metodom postoje značajnije razlike u rezultatima kod *bulk* uzorka i uzorka gdje su čestice sedimenta manje od 0,063 mm.

U ovome radu pozornost je bila na kemijskim elementima aluminijska (Al), arsena (As), kadmija (Cd), kroma (Cr), bakra (Cu), željeza (Fe), nikla (Ni), olova (Pb) i cinka (Zn). Ovisno o njihovoj koncentraciji i vremenu taloženja oni mogu predstavljati ekološki rizik, također se mogu akumulirati u prehrambenom lancu što može uzrokovati zdravstvene probleme (Tytla, 2019). Ti potencijalno toksični elementi mogu dospjeti u rijeku iz različitih izvora odnosno prirodnim ili antropogenim putem. Prirodnim putem oni potječu od trošenja stijenske podloge duž koje rijeka Sava teče. Kada se govori o antropogenim izvorima potencijalno toksični elementi mogu imati izvor na područjima razvijene industrije pogotovo gdje je razvijena teška industrija poput talionica i rudarstva. Od drugih antropogenih izvora tu je i poljoprivreda, kod koje se prilikom obrade zemlje koriste gnojiva i pesticidi i gdje se također prilikom zbrinjavanja netretiranih i djelomično obrađenih voda oslobađaju toksični elementi (Varol, 2012). Izuzev industrije i poljoprivrede velik utjecaj na izvor toksičnih elemenata imaju i ubrana područja. Na urbanom području glavni izvori potječu od korozije kanalizacijskih cijevi, površinskog otjecanja kišnice i drugih voda iz urbaniziranog područja i cesta, industrija kod kojih je posebno farmaceutska potencijalno opasnija, kao i mjesta ilegalnog ispuštanja otpadnih voda (Tytla, 2019). Nadalje, treba naglasiti da su povišene koncentracije Cd i Hg vrlo toksične za ljude i životinje dok su manje toksične za biljni svijet. Ako se razmatraju povišene koncentracije Zn i Cu, kod njih se javlja suprotan efekt da najviše štete biljnom svijetu, a manje ljudima i životinjama (Tytla, 2019). Neki od elemenata od interesa u ovome radu pripadaju u antropofilnu skupinu kemijskih elemenata (Thevenot i sur. 2007; Radloff i sur., 2011). Iz znanstvenih istraživanja (Thevenot i sur. 2007; Radloff i sur., 2011) vidljivo je da antropofilna skupina kemijskih elemenata (As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Gd, Mo, Pb, Sn i Zn) predstavlja potencijalnu opasnost za ljude i okoliš. U okoliš dospijevaju kroz obradu ruda, kanalizacijske ispuste, poljoprivredne i industrijske aktivnosti. Sagledavajući elemente od interesa

pojedinačno, i izvore tih elemenata može se zaključiti koji izvori bi mogli utjecati na povišenje koncentracija pojedinog elementa. Tako se primjerice Cu koristi u vodovodnim cijevima, a također se koristi zajedno s Cr u gnojivu. Kemijski elementi Cd, Pb, Zn nalaze se u kućnim deterdžentima, dok su Fe, Pb i Zn prisutni u kanalizacijskim cijevima. Elementi od interesa za ovaj rad (Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) koriste se u velikoj mjeri kod izrade metalnih legura (Lučić, 2019.). Prilikom transporta teških metala dolazi do njihovog raspoređivanja između vodene faze i sedimenta. Osnovni fizikalni procesi važni za transport elemenata od interesa su advekcija, difuzija i disperzija. Zbog procesa hidrolize, koprecipitacije i sorpcije mali udio elemenata od interesa ostaje otopljen u vodi (Krčmar, 2010).

Kod usporedbe koncentracija teških metala uzvodno i nizvodno od pročišćivača otpadnih voda grada Zagreba analiza se provodila po koracima. Kao što je već prethodno navedeno u prvom koraku izlužuju se topivi ioni, zamjenjivi (*exchangeable*) i oni vezani na karbonate. Dok su u drugom koraku elementi vezani uz željezne i manganske okside. U posljednjem koraku provedenom u ovom istraživanju su elementi vezani uz organsku materiju i sulfide. Razmatrajući standardne devijacije kod rezultata može se uočiti da je kod SF uzoraka manji broj rezultata ima prevelike standardne devijacije što ukazuje na pogrešku mjerenja odnosno rezultati dobiveni s prevelikom standardnom devijacijom ne mogu se uzeti u obzir kao da su u potpunosti točni. U prvom koraku kod BU uzoraka redosljed elemenata po zastupljenosti je sljedeći Zn>Cu>Fe>Ni>Cr>As>Al>Cd>Pb, dok je kod SF uzoraka Zn>Fe>Ni>Cu>As>Cr>Pb>Cd. Zastupljenost ovih elemenata dobivena je kao suma svakog elementa na sve četiri točke. Analizirajući rezultate, najviše koncentracije kod BU uzoraka na točki B ima Cr; na točki C su najviše su koncentracije Cu, Fe i Zn dok je na D točki ima najviše elemenata Al, As, Cd, Ni i Pb. Kod SF uzoraka dobiveni su rezultati gdje je na točki A najviše Cu, na točki B ima najviše Cd, točki C najviše zastupljeno elemenata As, Cr, Fe, Ni, Zn i na točki D su najviše koncentracije Al i Pb. Iako se dobiveni rezultati SF I BU uzoraka ne podudaraju u potpunosti kod uzoraka uočava se da većina elemenata ima najviše koncentracije na točkama C i D odnosno na ispustu i nizvodno od ispusta pročišćenih voda. Povećane koncentracije promatranih elemenata koji su prisutni na točki C mogu se povezati sa sedimentom koji je odmah istaložen odnosno s pjeskovitom komponentom koja prevladava na točki C (Klanjec, 2020.) zbog tog što se iz pročišćivača nakon svakog koraka obrade otpadne vode ispušta pročišćena voda koja nosi sitnozrnati materijal (Internetski izvor 1). Na točki D (nizvodno) smanjuje se udio pjeskovite komponente, a povećava udio silta i gline (Klanjec, 2020). Izmjerene koncentracije elemenata možemo povezati sa sitnozrnastim sedimentom koji

se taloži nakon određenog vremena u mirnijim vodenim uvjetima zbog toga što kao što je već ranije spomenuto sitnija frakcija bolje veže metale i ostala zagađivala. Kod drugog koraka BCR protokola, elementi u BU uzorku su poredani sljedećim redoslijedom Fe>Cu>Zn>Al>As>Pb>Ni>Cr>Cd a kod SF uzoraka Fe>Al> Pb>Zn>Cu>As>Ni>Cr>Cd. Također redoslijed elemenata je dobiven tako da je izračunana suma svakog elementa na sve četiri točke. Gledajući prema točkama kod BU uzoraka na točki najviše elemenata s najvišim koncentracijama je na točki D a to su As, Cd, Cr, Cu, Fe i Zn dok na točki C su Ni i Al. Kod SF uzoraka dobiveni su dosta drugačiji rezultati u smislu da su dobivene veće koncentracije (i do 10 puta veće) svih elemenata od interesa i što nije izražena tolika razlika u koncentracijama na točkama uzorkovanja kao što je to kod BU uzoraka. Elementi kojih ima najviše na točkama su kod točke A element Fe, kod točke B najzastupljeniji su Al, Cr, Ni i kod točke C ima najviše As, Cd, Cu, Pb i Zn. Kod BU uzoraka u trećem koraku BCR protokola elementi su poredani na sljedeći način Fe>Cu>Al>Pb>Zn>As>Cr>Ni>Cd a kod SF uzoraka na sljedeći način Fe>Al>Cu>Pb>Zn>Cr>As>Ni>Cd. Redoslijed zastupljenosti je također dobiven na isti način kao i kod prethodna dva koraka BCR protokola. I kod trećeg koraka javlja se isti slučaj kao i u drugom koraku, kod SF uzoraka rezultati su dosta drugačiji u smislu da su dobivene veće koncentracije elemenata (i do 6 puta veće) i što nije izražena tolika razlika između svih točaka uzorkovanja kao što je kod BU uzoraka. Najviše koncentracije elemenata kod BU uzoraka zastupljeno na točki D i to su elementi Al, As, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, Zn, te samo Cu na točki C. Međutim kao što je već spomenuto kod SF uzoraka najviše koncentracije su najzastupljenije na točki C a to za elemente Cr, Cu, Pb i Zn. Od ostalih na točki D su As, Cd te na točki B su Al i Ni.

Usporedbom dobivenih rezultata prikazanih u tablici 3, 4 i 5 uočava se da su rezultati dobiveni za SF uzorke viši, kod nekih elemenata i znatno viši (do tri puta viši) nego što su kod BU uzoraka. Za sitnije frakcije sedimenta je poznato da znatno jače vežu metale i ostala zagađivala nego krupnije frakcije zbog svojeg velikog adsorpcijskog kapaciteta (Buljac, 2019). Iz tablice 3. vidljivo je da se u prvom koraku BCR protokola, izdvajanje topivih i izmjenjivih kationa, veći udjeli kemijskih elemenata od interesa ekstrahiraju kod SF uzoraka. Naime, to je važno zbog toga što elementi koji se ekstrahiraju u prvom koraku su elementi koji su ujedno i najlakše dostupni u prirodi (biodostupni) (Tytla, 2019). Upravo ti topivi i izmjenjivi kationi su najdostupniji u prirodi odnosno lakše će se osloboditi u prirodi nego elementi za čije oslobađanje su potrebni reduktivnim ili oksidacijski uvjeti koje imamo u drugom i trećem koraku BCR protokola. Ako su njihove koncentracije iznad dopuštenih propisa oni predstavljaju potencijalnu opasnost za ljude i okoliš. Analiza rezultata tablice 3 pokazuje da su kod većine elemenata od interesa najviše koncentracije upravo na točkama C i D. Izmjerene koncentracije u prvom koraku BCR protokola ne prelaze granice predloženih graničnih vrijednosti

Analizom rezultata prikazanih grafikonima u Prilogu 1-21 te tablica od 3-5, mogu se vidjeti ukupne izlužene koncentracije pojedinog elementa na svakoj pojedinoj točki. Kada se usporede zbroj koncentracija elementa iz sva tri koraka BCR protokola za koje je dan prijedlog graničnih vrijednosti teških metala u sedimentu (Leko-Kos, 2019) može se utvrditi da kod BU uzoraka Cu prelazi granične vrijednosti u svim točkama dok As prelazi samo kod točke D. Kod rezultata SF uzoraka koncentracije Cu, As i Pb su više od predloženih graničnih vrijednosti na svim točkama, dok je koncentracija Zn povećana na točkama B i C. Nadalje, ako zbrojene rezultate svih koraka uspoređujemo sa zakonom propisanim graničnim vrijednostima teških metala u tlu (NN 32/10), iz toga je vidljivo da kod BU uzoraka Cu premašuje dozvoljenu koncentraciju na svim točkama. Kod SF uzoraka uočava se da koncentracije Cu, Pb i Zn premašuju dozvoljene koncentracije na svim točkama dok kod Ni samo na točki C a koncentracija Cd je tek neznatno viša od propisane koncentracije. Međutim bitno je poznavati oblik pojavljivanja i specijaciju elemenata koji predstavljaju potencijalni ekološki rizik i moguću opasnost po zdravlje a ne samo ukupni kemijski sastav tog elementa. Iz ukupne koncentracije elemenata od interesa ne može se utvrditi ponašanje elementa u okolišu pri čemu se misli na njihovu distribuciju, biodostupnost i toksičnost. Potrebno je analizirati svaku kemijsku speciju određenog elementa od interesa. Pojam specije odnosi se na pojavni oblik elementa kojeg određuje izotopni sastav, elektronsko ili oksidacijsko stanje ili pak molekularna

struktura (Fajković 2014). Kao jedan od primjera može se navesti Cr. Kada se radi o speciji Cr(VI) tada je Cr kancerogen, ali kada se radi o Cr(III) tada je Cr esencijalan za život jer sudjeluje u metaboličkim procesima. Kod specija je također važna mobilnost, Cr(VI) puno mobilniji od Cr(III) zbog čega predstavlja veću opasnost po okoliš. Iz navedenog se vidi da je važno poznavati o kojem obliku pojavljivanja elementa od interesa se radi a ne samo ukupna koncentracija elementa (Fajković 2014). Zbog svega navedenog kod nekih elemenata dolazi do prekoračenja dopuštenih vrijednosti ukupnih koncentracija elemenata od interesa, da bi se utvrdila potencijalna opasnost nužno je utvrditi koncentracije prisutnih toksičnih specija.

7. Zaključak

- Mineralni sastav sedimenta podudara se s litološkim karakteristikama istraživanog područja i litologijom područja uzvodno od istraživanog područja (područje Slovenije i sjeverozapadne Hrvatske) i to je u skladu s prijašnjim istraživanjima,
- Kemijska analiza sedimenta po BCR protokolu pokazala je da se kod SF uzoraka postoji znatnija razlika u udjelu kemijskih elemenata (i do 10 puta) u odnosu na BU uzorke,
- Iz zbroja koncentracija sva tri koraka BCR protokola uočava se da su kod većine elemenata od interesa povišene koncentracije kod ispusta (točka C) i nizvodno od ispusta kanala pročišćivača otpadnih voda grada Zagreba (točka D),
- Koncentracije elemenata od interesa u prvom koraku BCR protokola (topivi, izmjenjivi kationi i vezani uz karbonate) ne prelaze predložene granične vrijednosti koncentracija i samim time ne predstavljaju potencijalnu opasnost,
- Zbroj koncentracija iz sva tri koraka BCR protokola kod elemenata Cu, Pb, As prelaze granice predloženih graničnih vrijednosti teških metala u sedimentu (tablica 1).

8. Literatura

Agilent Technologies (2016.): Agilent 8900 Triple Quadrupole ICP-MS (Agilent Technologies Inc., U.S.A.)

Arso (2004) I. del: Pregled hidroloških razmer v letu 2004, Hidrološki letopis Slovenije, 1-86.

Bavec, M., Verbič, T. (2011) Glacial History of Slovenia. Developments in Quaternary Science, Chapter 29, 15:385-392.

Buljac, M.(2012.): Prostorna i vremenska raspodjela antropogenih elemenata u sedimentu Kaštelanskog zaljeva (Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb)

Buser, S., Ramovs, A., Drovenik, M., Plenicar, M. (1989) Geological setting of Slovenia. In: Javornik M, Voglar D, Dermastia A (eds) Encyclopedia of Slovenia. Mladinska knjiga, Ljubljana, 195-203.

Fajković H.(2014.): Utjecaj odlagališta otpada Baštijunski brig na geokemijski sastav površinskih jezerskih sedimenata Vranskog jezera u Ravnim kotarima (Doktorski rad, Prirodoslvono-matematički fakultet, Zagreb)

International Sava River Basin Commission, ISRBC (2016.): 2nd Sava River Basin Analysis Report (Znanstveni članak, International Sava River Basin Commission, Zagreb)

International Sava River Basin Commission, ISRBC (2010.): Analiza sliva rijeke Save (Sažetak, International Sava River Basin Commission, Sarajevo)

Klanjec A.(2020.): Geokemijske karakteristike sedimenta rijeke Save uzvodno i nizvodno od pročišćivača otpadnih voda grada Zagreba (Diplomski rad, Prirodoslvono-matematički fakultet, Zagreb)

Klug H.P., Alexander L.E. (1974.): X-ray diffraction procedures (Znanstveni članak, Jon wiley & Sons, New York, 1974)

Krčmar, D. (2010): Uticaj promene fizičko-hemijskih uslova i odabranih tretmana na mobilnost metala u sistemu sediment/voda (Doktorski rad, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu)

Leko-Kos M.(2019.): Nastanak i pokretljivost sedimenta onečišćenog teškim metalima u melioracijskim kanalima ravničarskih područja (Doktorska disertacija, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek)

Lučić M.(2019.): Geokemijske i mineraloške značajke sitnozrnatog sedimenta gornjeg toka rijeke Save i njenih pritoka (Doktorski rad, Prirodoslvono-matematički fakultet, Zagreb)

Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede(1992.): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja („Narodne novine“, broj 32/10)

Pavlović, G., Prohić E., Tibljaš D. (2004.): Sediment-borne metal content of the overbank fines from the Sava river (Znanstveni sažetak, Institut za geološka istraživanja, Zagreb)

Pavlović G., Oresčanin V., Lulić S., Mikelić L.(2004.): Granulometric and chemical composition of the Sava River sediments upstream and downstream of the Krsko nuclear power plant (Environmental Geology, Env Geol (2004) 46: 605. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-1066-4>)

Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A., Quevauviller PH.(1998.): Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials (Znanstveni članak, J. Environ. Monit., 1999., 1, 57-61)

Ravlić S.(© 2020.): Sava, Hrvatska enciklopedija (Znanstveni članak, Hrvatska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, © 2020, mrežno izdanje)

Tessier A., Campbell P. G.C., Bisson M.(1979.): Sequential Ectraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals (Analytical Chemistry, Vol. 51, NO. 7, June 1979)

Thomas R.,(2002.): A Beginner's Guide to ICP-MS, (Spectroscopy, tutorial, 16(4)-17(7))

Thomas R.,(2004.):Practical Guide to ICP-MS (Marcel Dekker, Inc., Madison Avenue, New York, U.S.A.)

Tibljaš D.(2006./2007.): Determinativne metode u mineralogiji i petrologiji (Osnove elementne i fazne analize) (predavanje za kolegije, Prirodoslvono-matematički fakultet, Zagreb)

Tytla M.(2019.): Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk in Sewage Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plant Located in the Most Industrialized Region in Poland-Case Study (Znanstveni članak, J. Environ. Res. Public Health 2019, 16, 2340)

Varol, M. i Şen, B. (2012): Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. Catena , 92, 1–10.

Vidic, N., Pavich, M., Lobnik, F. (1991) Statistical analyses of soil properties on a Quaternary terrace sequence in the upper Sava River valley, Slovenia, Yugoslavia. *Geoderma*, 51, 189-212.

Whiston, C. (1987): *X-Ray Methods*. (John Wiley & Sons, New York, 1987).

Internetski izvori:

Internetski izvor 1 - http://www.zov-zagreb.hr/media/41919/projekt-cupovz_lq5-brosura.pdf - (09.12.2019.)

Internetski izvor 2 – <https://www.voda.hr/hr/novosti/sava-rijeka-s-najduljim-vodotokom-u-hrvatskoj> - (28.09.2019.)

Internetski izvor 3 - https://www.e-sfera.hr/dodatni-digitalni-sadrzaji/fb32ffc9-1440-4f5b-824a-518d05b27b0d/assets/image/6__reljef_panonske_hrvatske.png - (28.09.2019.)

Internetski izvor 4 - <https://www.pinterest.com/pin/160933386663546843/> - (28.09.2019.)

Internetski izvor 5 - <http://www.samopozitivno.com/wp-content/uploads/2017/04/zagreb-sava-100.jpg> - (29.09.2019.)

Internetski izvor 6 - <https://www.google.hr/maps> - (05.10.2019.)

Internetski izvor 7 - https://www.pmf.unizg.hr/geol/o_nama/mineraloskopetrografski_zavod/oprema/kemijski_laboratorij - (05.10.2019.)

Internetski izvor 8 - <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/9948b293-e5f0-4e05-b7e1-5cb6bc02b81a/kemija-1/m02/j03/index.html> - (10.02.2019.)

Internetski izvor 9 - https://www.pmf.unizg.hr/geol/o_nama/mineraloskopetrografski_zavod/oprema/rendgenski_laboratorij - (05.10.2019.)

9. Popis slika

Slika 1: Geografski smještaj istraživanog područja (Karta preuzeta s Internetskog izvora 4) na rijeci Savi.

Slika 2: Rijeka Sava na području Slovenije

Slika 3: Geološka karta područja koje se nalazi uzvodno od područja istraživanja- područje Slovenije i sjeverozapadne Hrvatske (Lučić, 2019)

Slika 4: Geološka karta područja grada Zagreba (Modificirano prema OGK, list Zagreb)

Slika 5: Tok rijeka Save kroz grad Zagreb (preuzeto s Internetskog izvora 6)

Slika 6: Geografski smještaj točaka s kojih su prikupljeni uzorci (preuzeto s Internetski izvor 7)

Slika 7: Područje Jankomira (točka A) mjesto gdje je prikupljen uzorak sedimenta S1

Slika 8: Područje ispod mosta Mladosti (točka B) je mjesto gdje je prikupljen uzorak sedimenta S2 (preuzeto s Internetskog izvora 7)

Slika 9: Područje prikupljanja uzorka sedimenta S3 kod ispusta vode iz Pročišćivača grada Zagreba (točka C)

Slika 10: Područje prikupljanja uzorka sedimenta S4 na obali Save kod Rugvice (točka D)

Slika 11: Prikupljeni uzorci za provedbu analiza

Slika 12: Uzorci prikupljenog sedimenta nakon prevedenog mokrog sijanja

Slika 13: Uređaj za centrifugu CENTRIC 322A (preuzeto s Internetski izvor 8)

Slika 14: Analitička vaga (preuzeto s Internetski izvor 10)

Slika 15: Elektromagnetski spektar (preuzeto s Internetskog izvora 11)

Slika 16. Aluminijski nosač

Slika 17. Philips X'pert difraktometar praha (preuzeto s Internetskog izvora 14)

Slika 18. Rezultati prvog koraka BCR protokola za BU frakciju

Slika 19. Rezultati prvog koraka BCR protokola za SF frakciju

Slika 20. Rezultati drugog koraka BCR protokola za BU frakciju

Slika 21. Rezultati drugog koraka BCR protokola za SF frakciju

Slika 22. Rezultati trećeg koraka BCR protokola za BU frakciju

Slika 23. Rezultati trećeg koraka BCR protokola za SF frakciju

10. Popis tablica

Tablica 1. Prijedlog graničnih vrijednosti teških metala u sedimentu (preuzeto od Leko-Kos,2019.)

Tablica 2. Zakonom propisane granične vrijednosti teških metala u tlu (preuzeto od NN, broj 32/10)

Tablica 3. Koncentracije prvog koraka BCR protokola u mg/kg

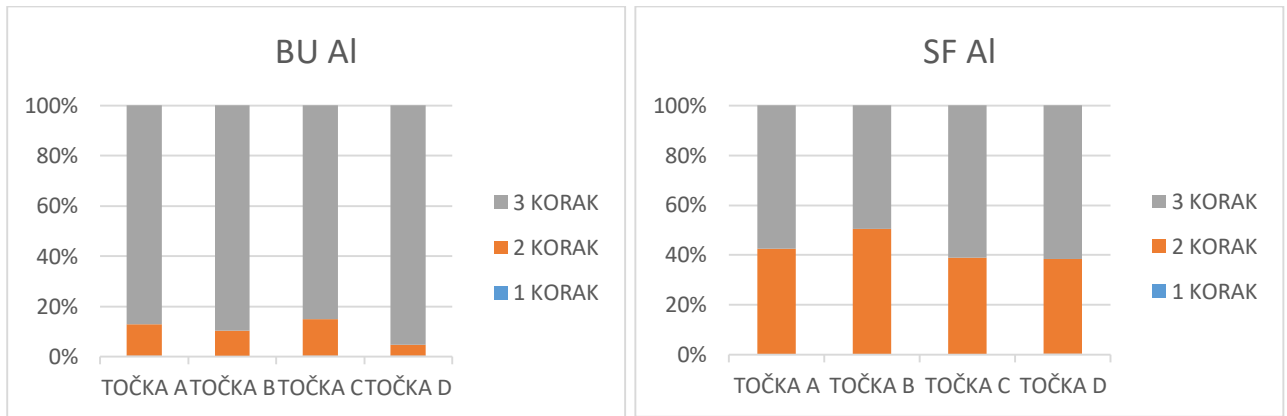
Tablica 4. Koncentracije drugog koraka BCR protokola u mg/kg

Tablica 5. Koncentracije trećeg koraka BCR protokola u mg/kg

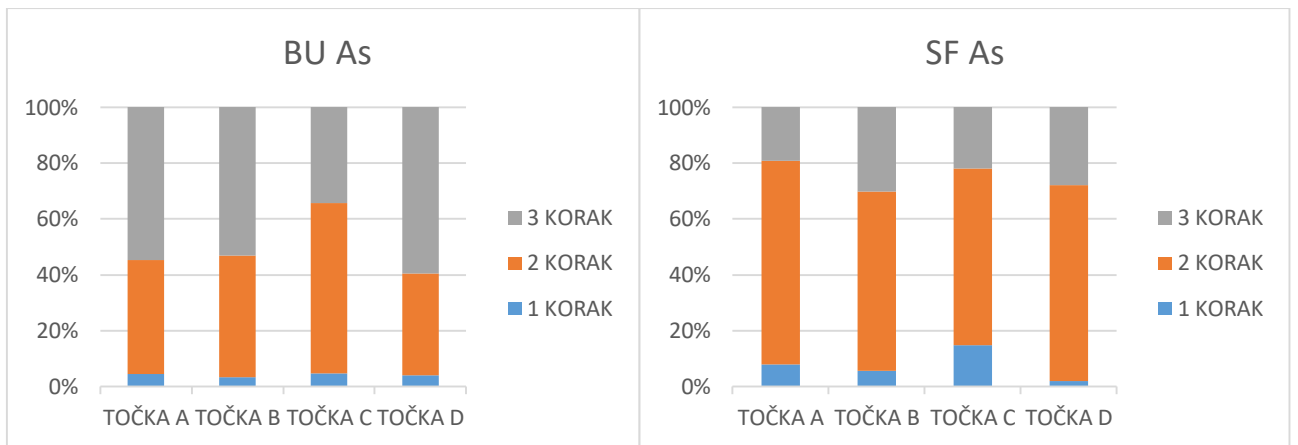
Tablica 6. Determinirani minerali u uzorcima

Tablica 7. Rezultati analize referentnog materijala BCR 701, rezultati su izraženi u mg/kg.

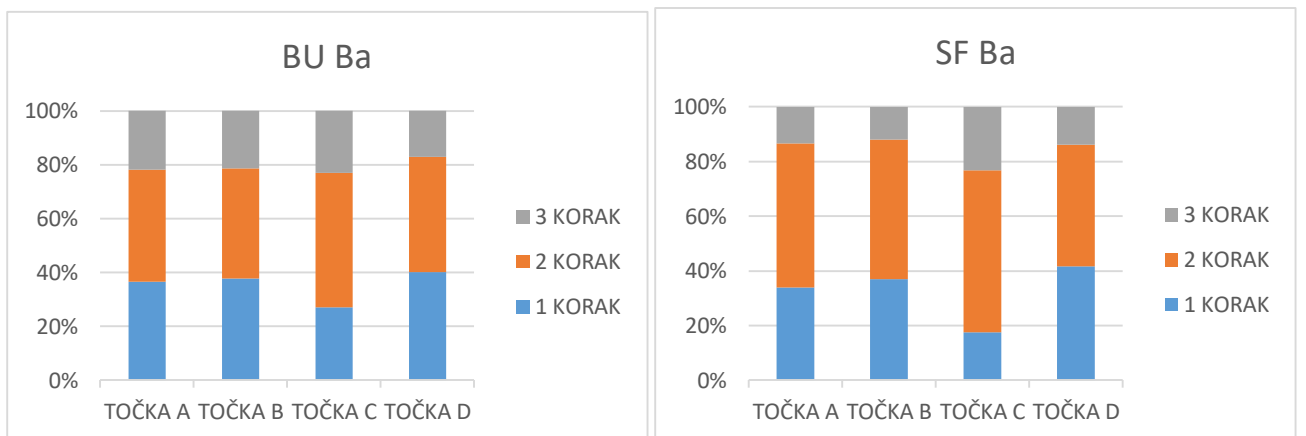
11. Prilozi



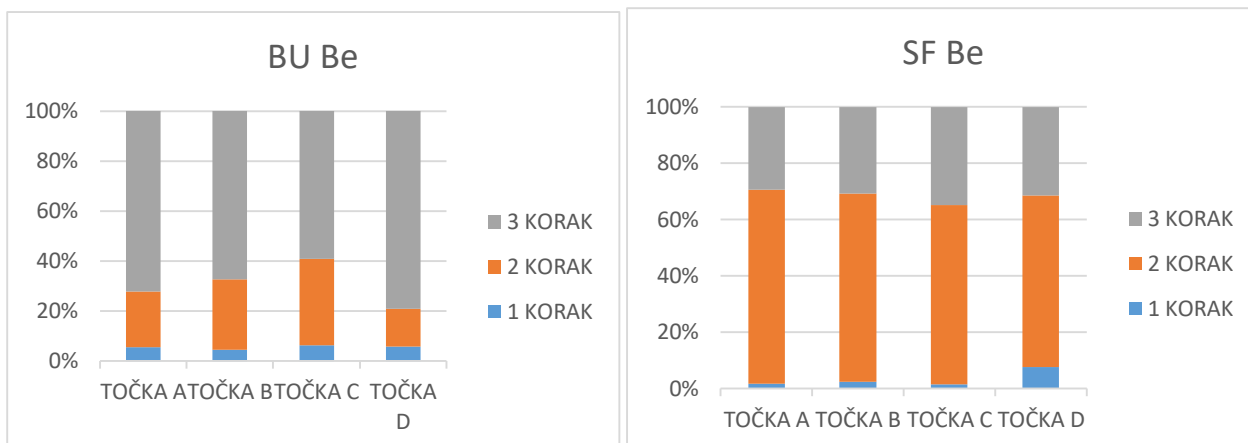
Prilog 1. Ekstrahirani AI u BU i SF uzorcima



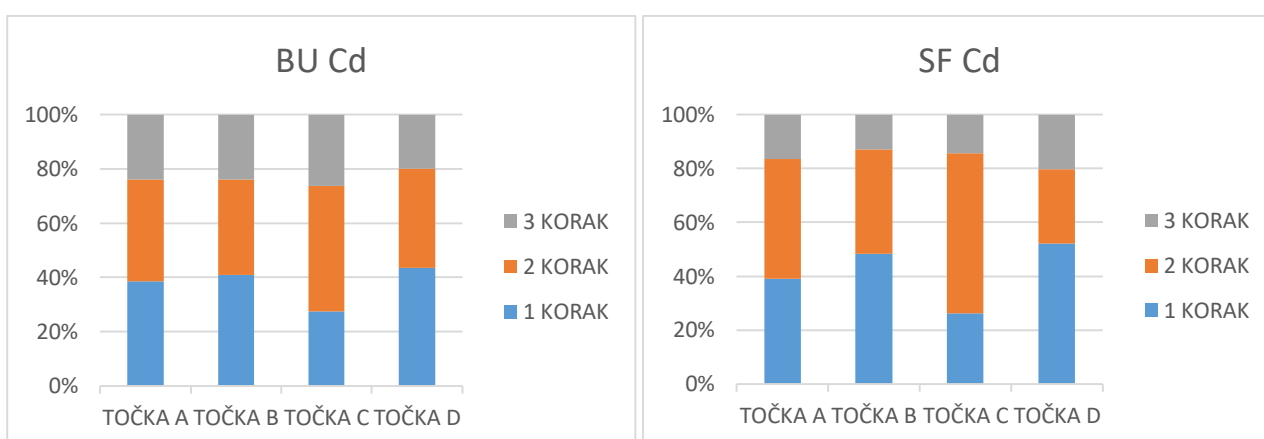
Prilog 2. Ekstrahirani As u BU i SF uzorcima



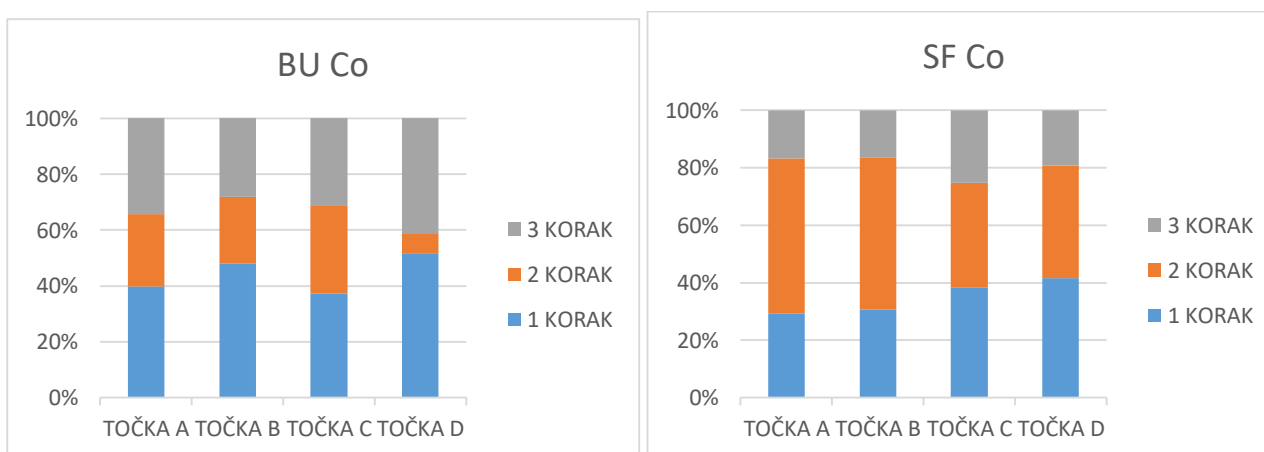
Prilog 3. Ekstrahirani Ba u BU i SF uzorcima



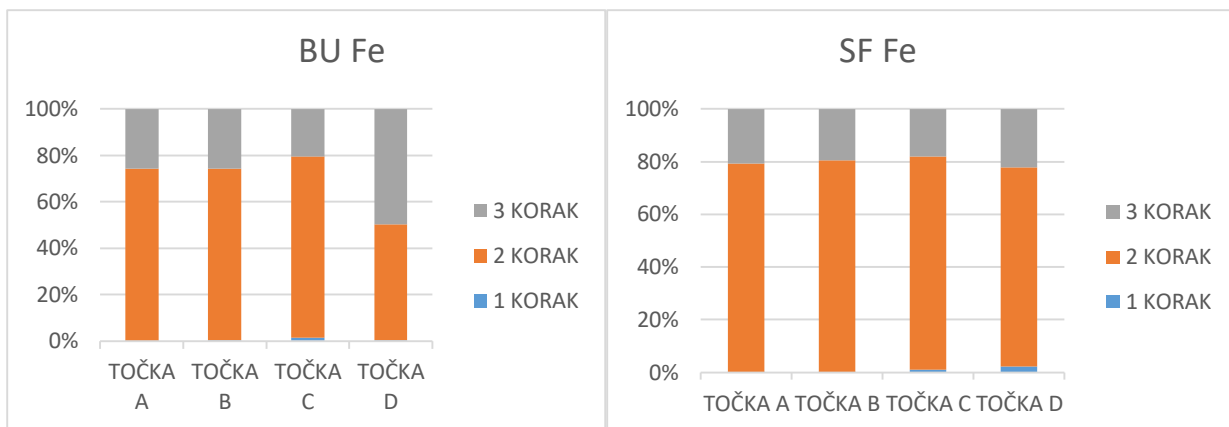
Prilog 4. Ekstrahirani Be u BU i SF uzorcima



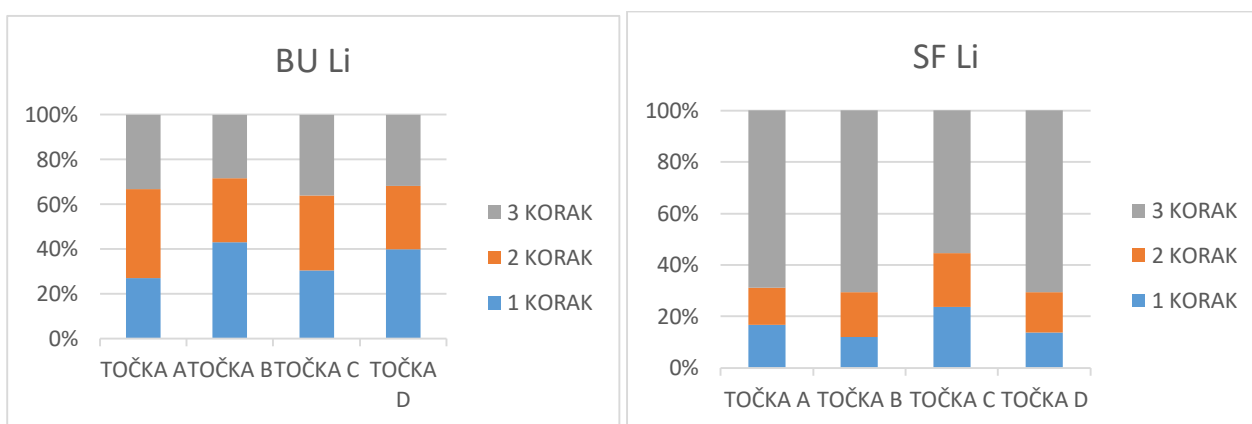
Prilog 5. Ekstrahirani Cd u BU i SF uzorcima



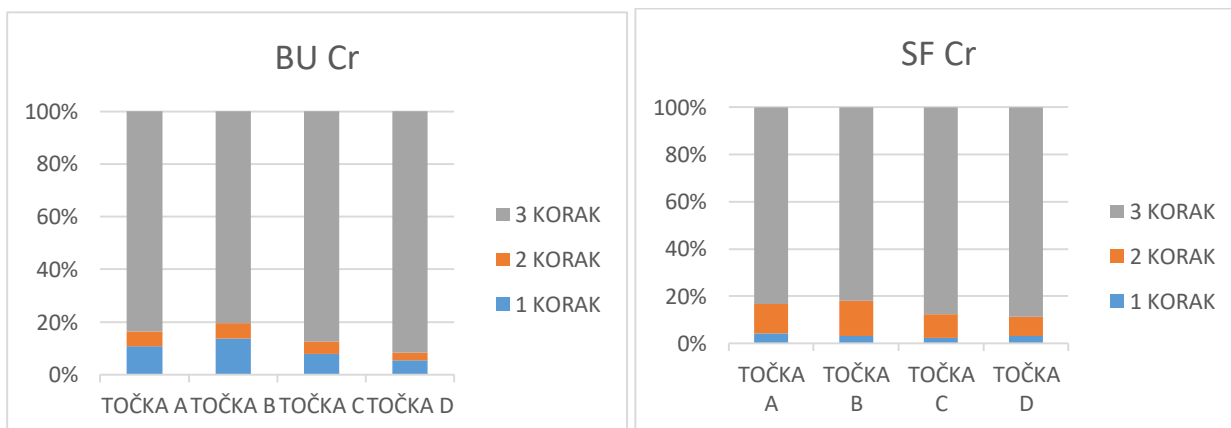
Prilog 6. Ekstrahirani Co u BU i SF uzorcima



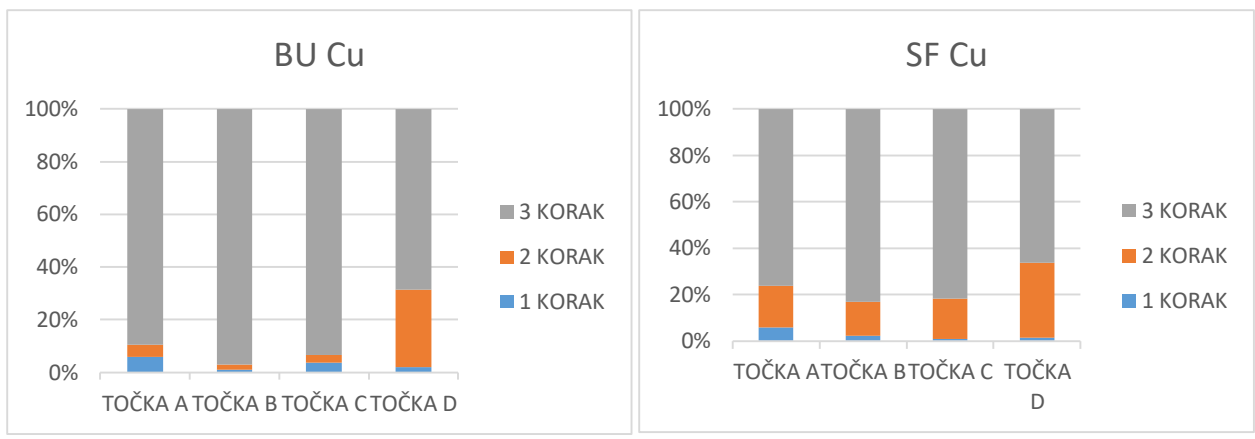
Prilog 7. Ekstrahirani Fe u BU i SF uzorcima



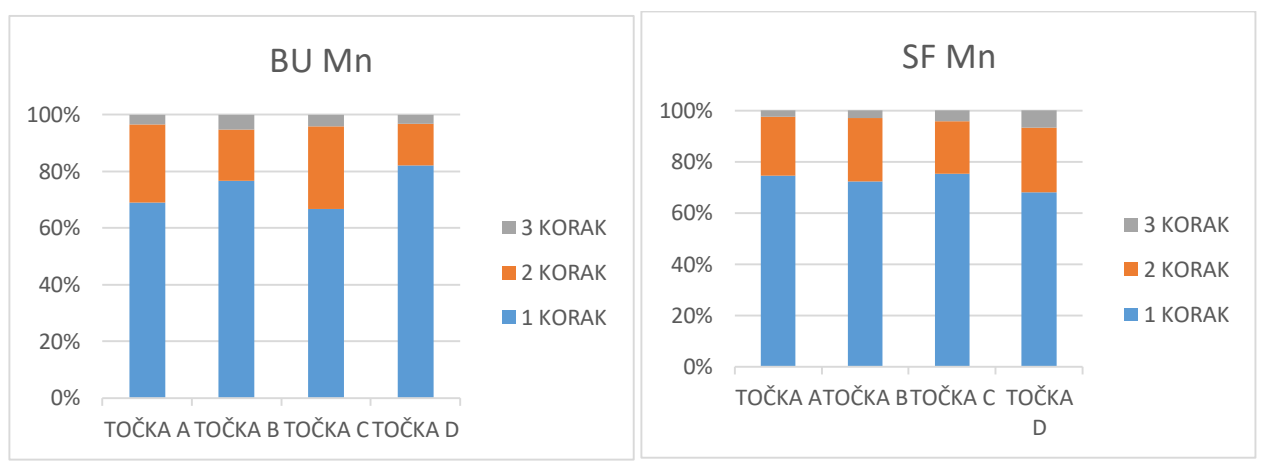
Prilog 8. Ekstrahirani Li u BU i SF uzorcima



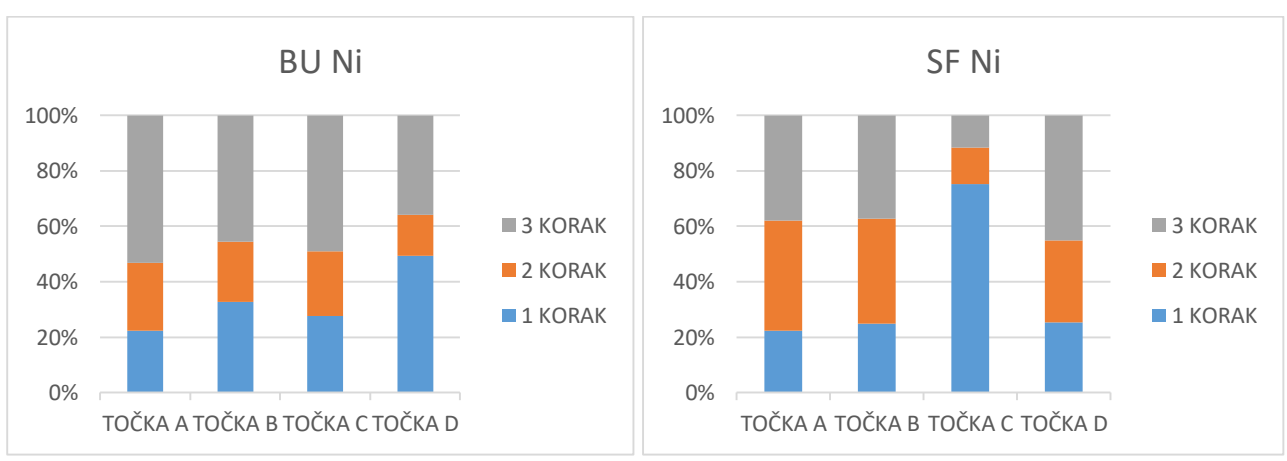
Prilog 9. Ekstrahirani Cr u BU i SF uzorcima



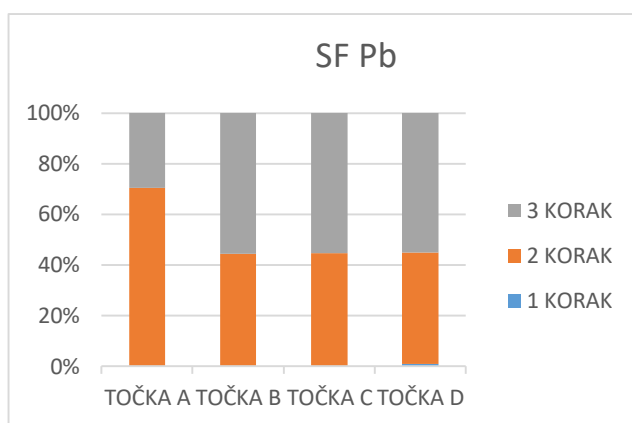
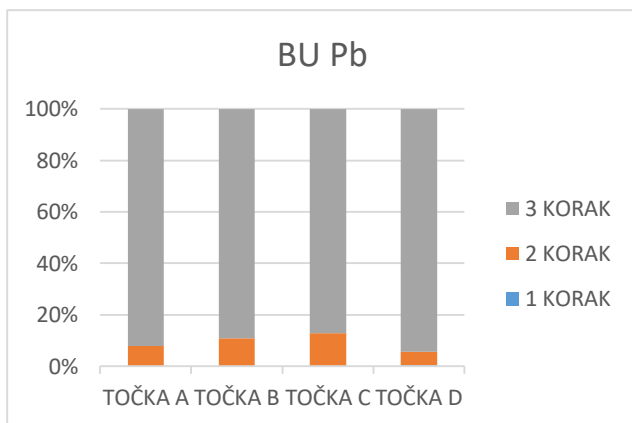
Prilog 10. Ekstrahirani Cu u BU i SF uzorcima



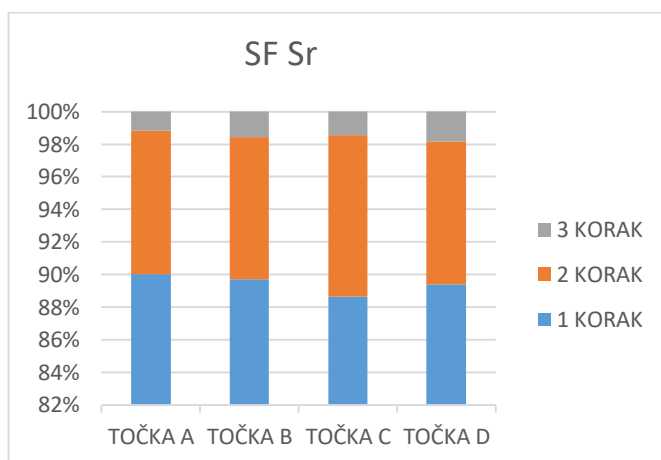
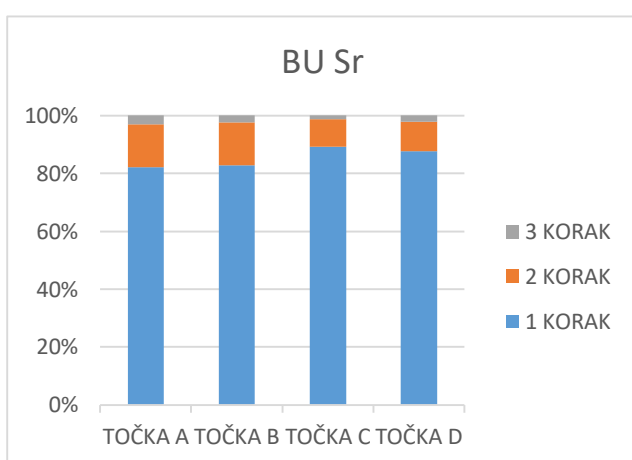
Prilog 11. Ekstrahirani Mn u BU i SF uzorcima



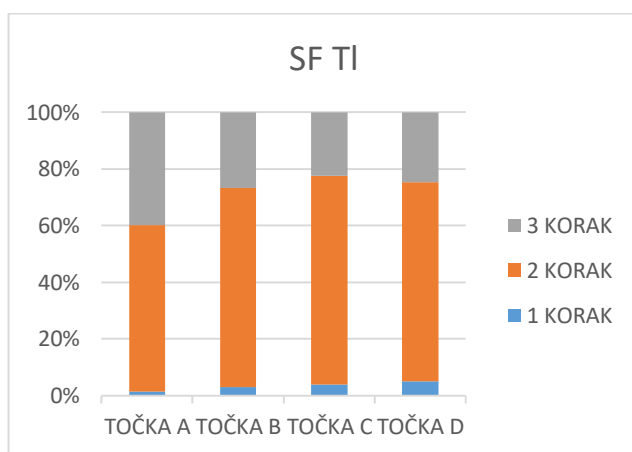
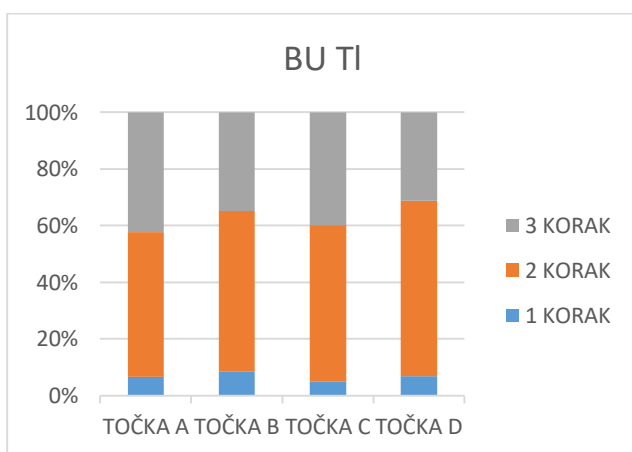
Prilog 12. Ekstrahirani Ni u BU i SF uzorcima



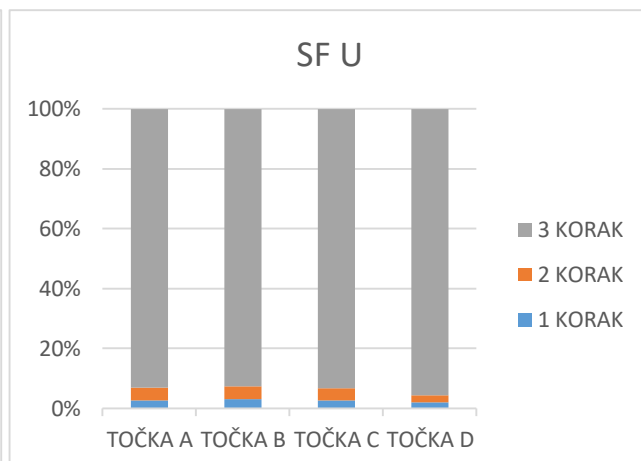
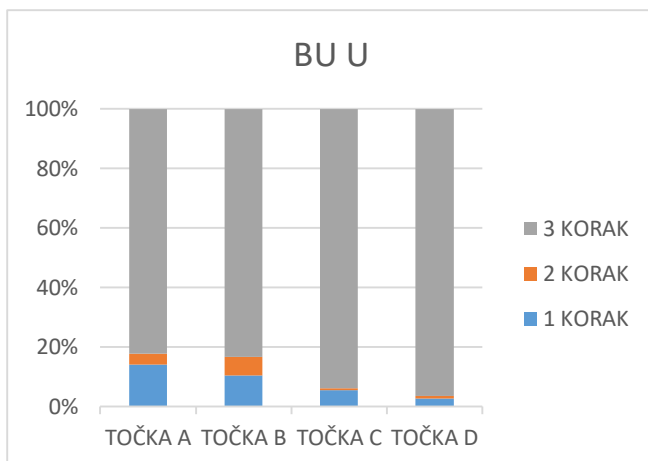
Prilog 13. Ekstrahirani Pb u BU i SF uzorcima



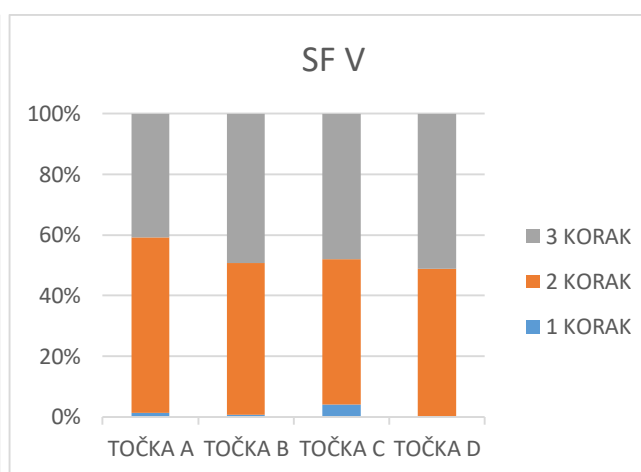
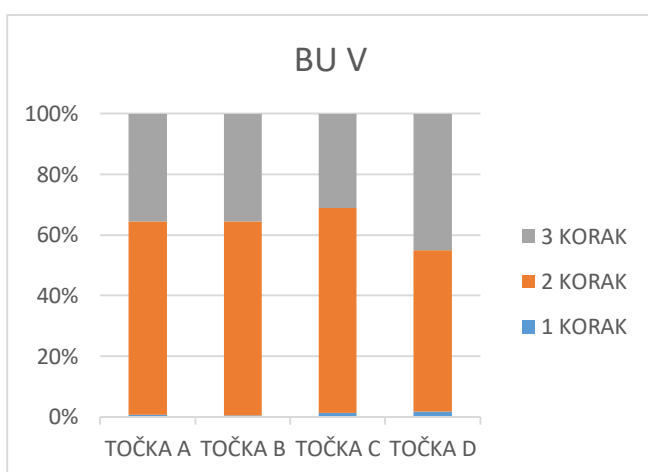
Prilog 14. Ekstrahirani Sr u BU i SF uzorcima



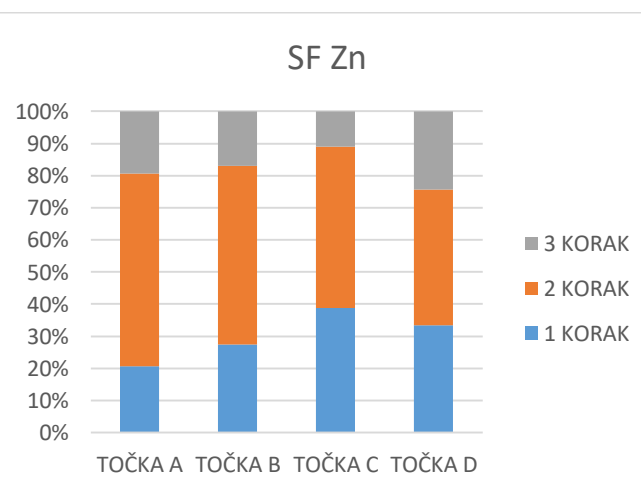
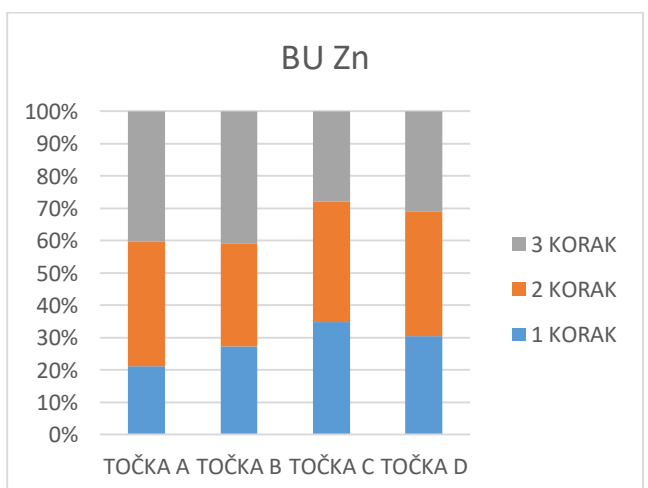
Prilog 15. Ekstrahirani Tl u BU i SF uzorcima



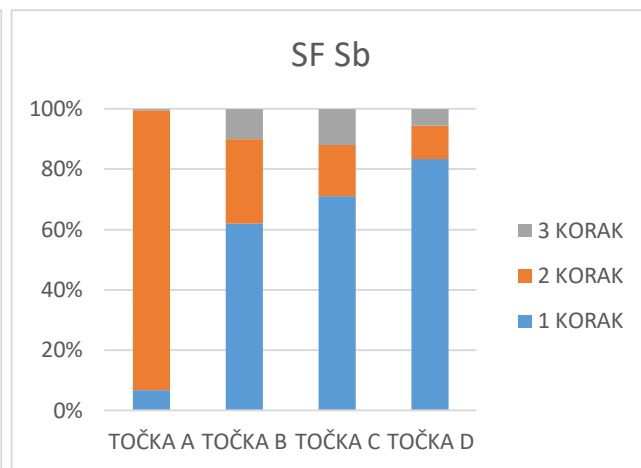
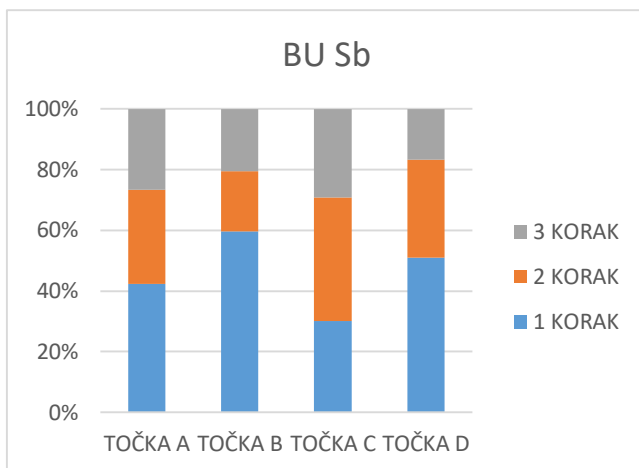
Prilog 16. Ekstrahirani U u BU i SF uzorcima



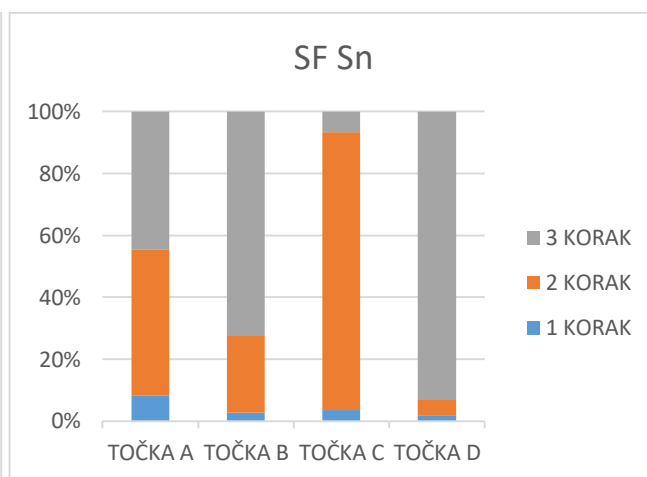
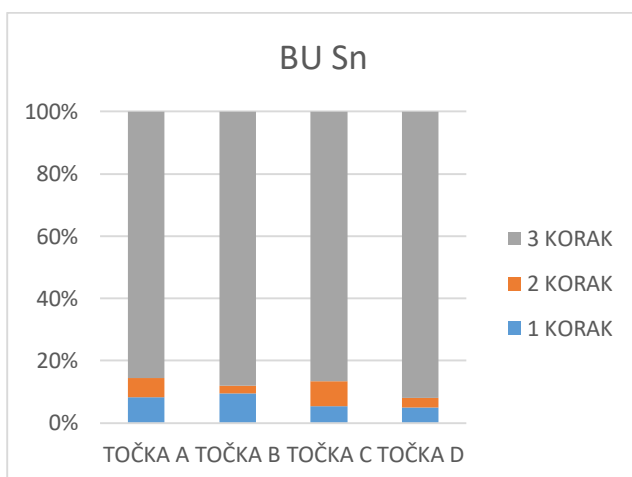
Prilog 17. Ekstrahirani V u BU i SF uzorcima



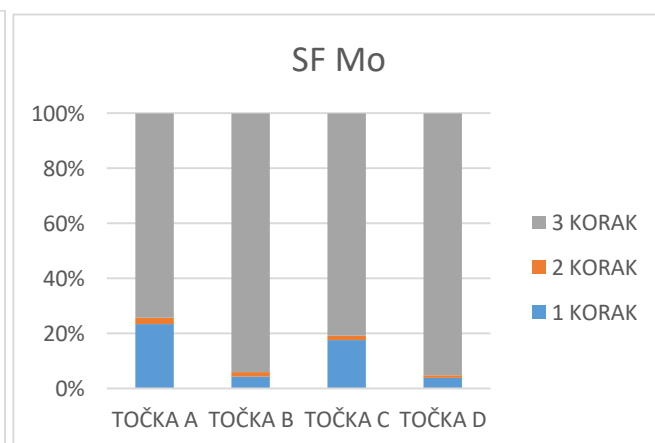
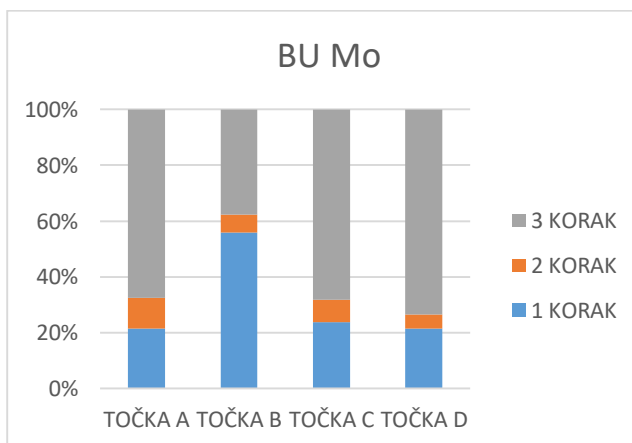
Prilog 18. Ekstrahirani Zn u BU i SF uzorcima



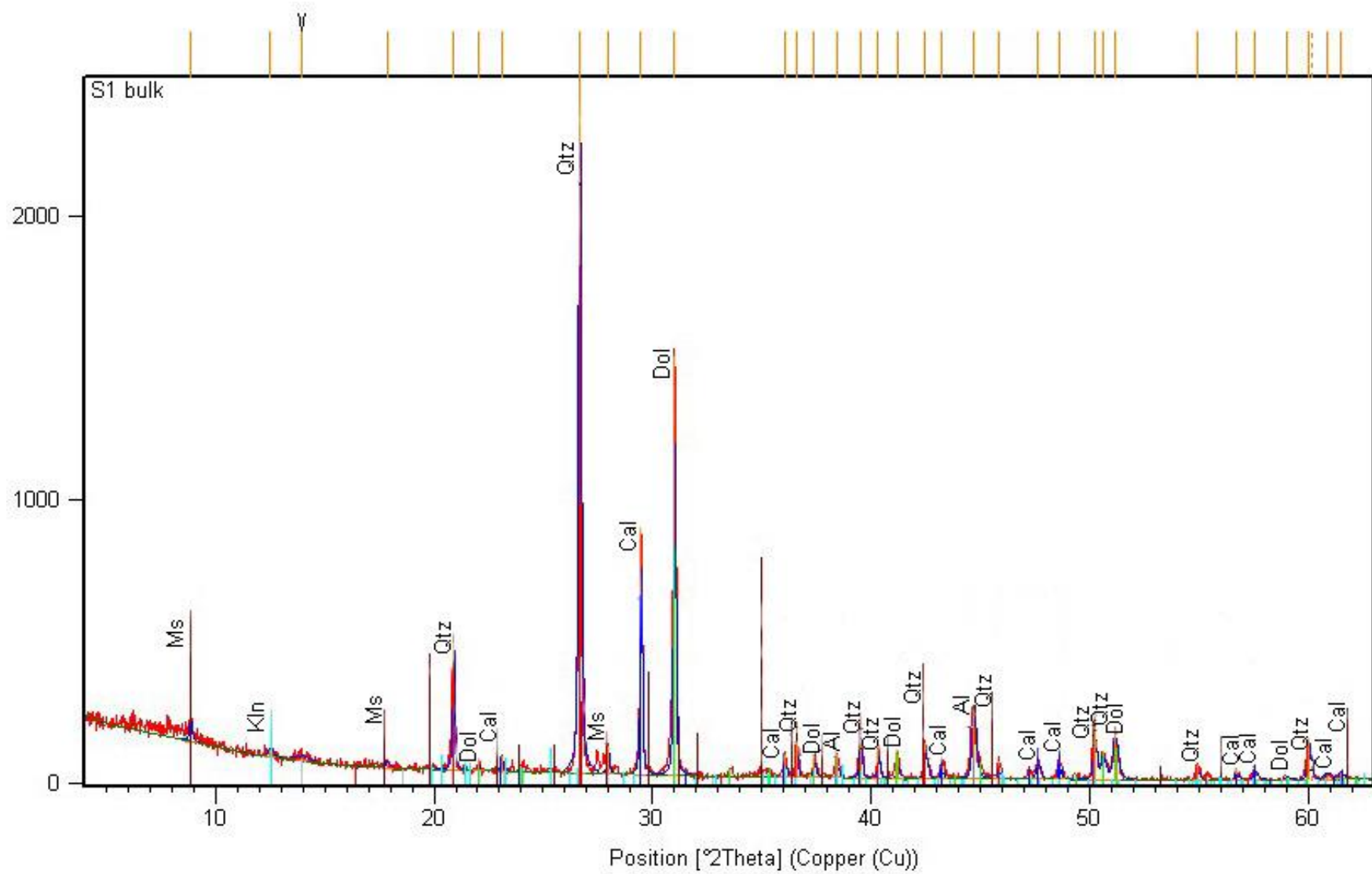
Prilog 19. Ekstrahirani Sb u BU i SF uzorcima



Prilog 20. Ekstrahirani Sn u BU i SF uzorcima



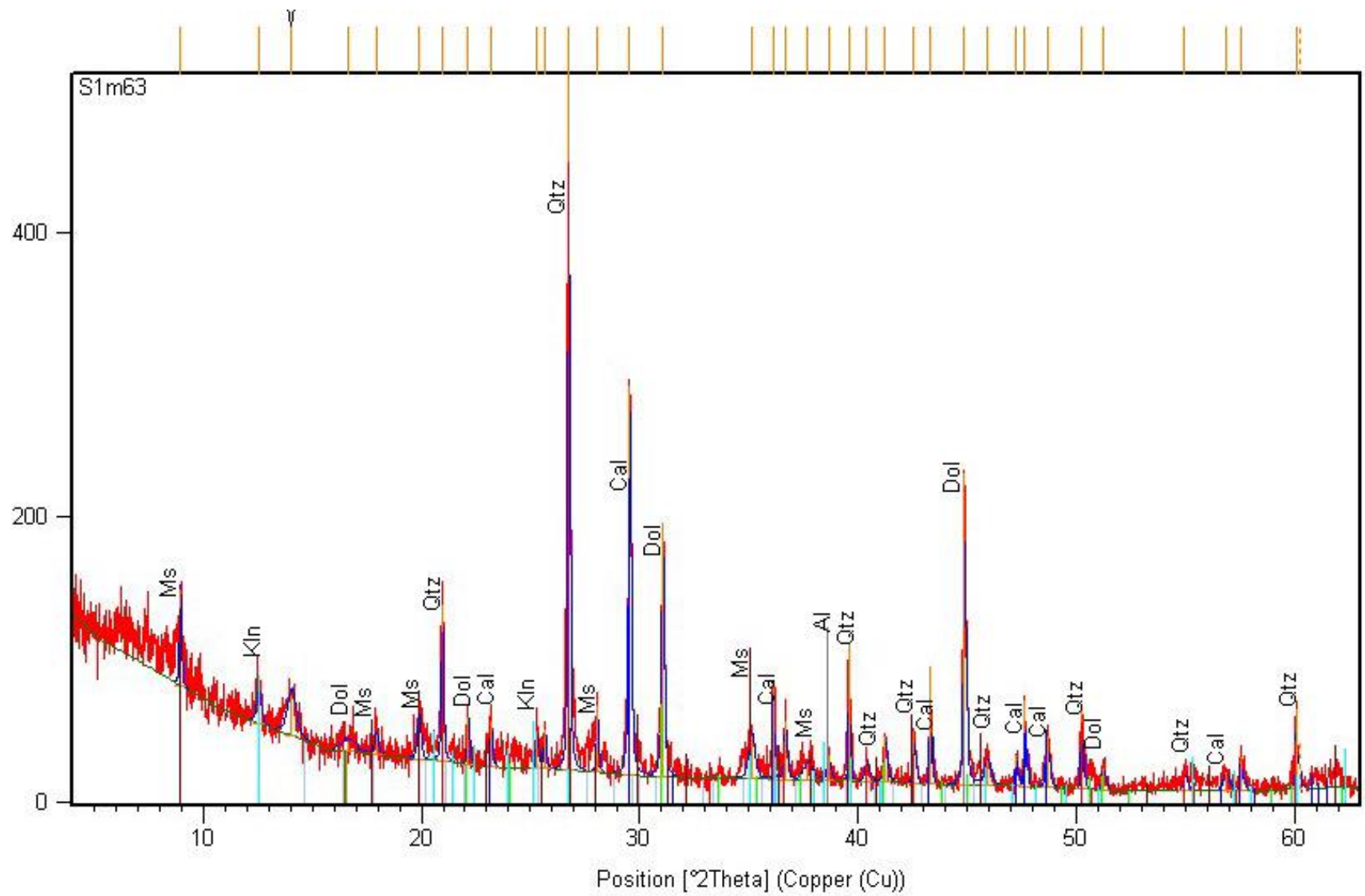
Prilog 21. Ekstrahirani Mo u BU i SF uzorcima



Prilog 22. Rendgenogram BU uzorka, točka A

Pos. [$^{\circ}2\theta$.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
8.8847	9.95327	3.05	Ms
13.9770	6.33628	0.60	
17.8598	4.96654	0.74	Ms
20.8943	4.25161	18.03	Qtz
22.0682	4.02803	1.48	Dol
23.0899	3.85205	2.17	Cal
26.6601	3.34376	100.00	Qtz
27.9427	3.19312	3.94	Ms
29.4537	3.03266	35.36	Cal
30.9810	2.88655	59.56	Dol
36.0388	2.49221	3.33	Cal
36.5688	2.45730	7.49	Qtz
37.3778	2.40595	3.47	Dol
38.4182	2.34316	3.33	Al
39.4775	2.28269	9.39	Qtz
40.3126	2.23731	4.21	Qtz
41.1692	2.19272	3.40	Dol
42.4653	2.12874	5.25	Qtz
43.1919	2.09460	2.44	Cal
44.6818	2.02816	9.84	Al
45.8147	1.98061	2.64	Qtz
47.6118	1.90996	2.31	Cal
48.5772	1.87424	3.30	Cal
50.1724	1.81833	9.19	Qtz
50.5771	1.80472	3.56	Qtz
51.1272	1.78659	6.57	Dol
54.8965	1.67251	2.22	Qtz
56.6620	1.62451	1.79	Cal
57.5112	1.60253	1.36	Cal
58.9549	1.56669	0.43	Dol
59.9849	1.54095	6.18	Qtz
60.8155	1.52188	0.68	Cal
61.4634	1.50738	0.99	Cal

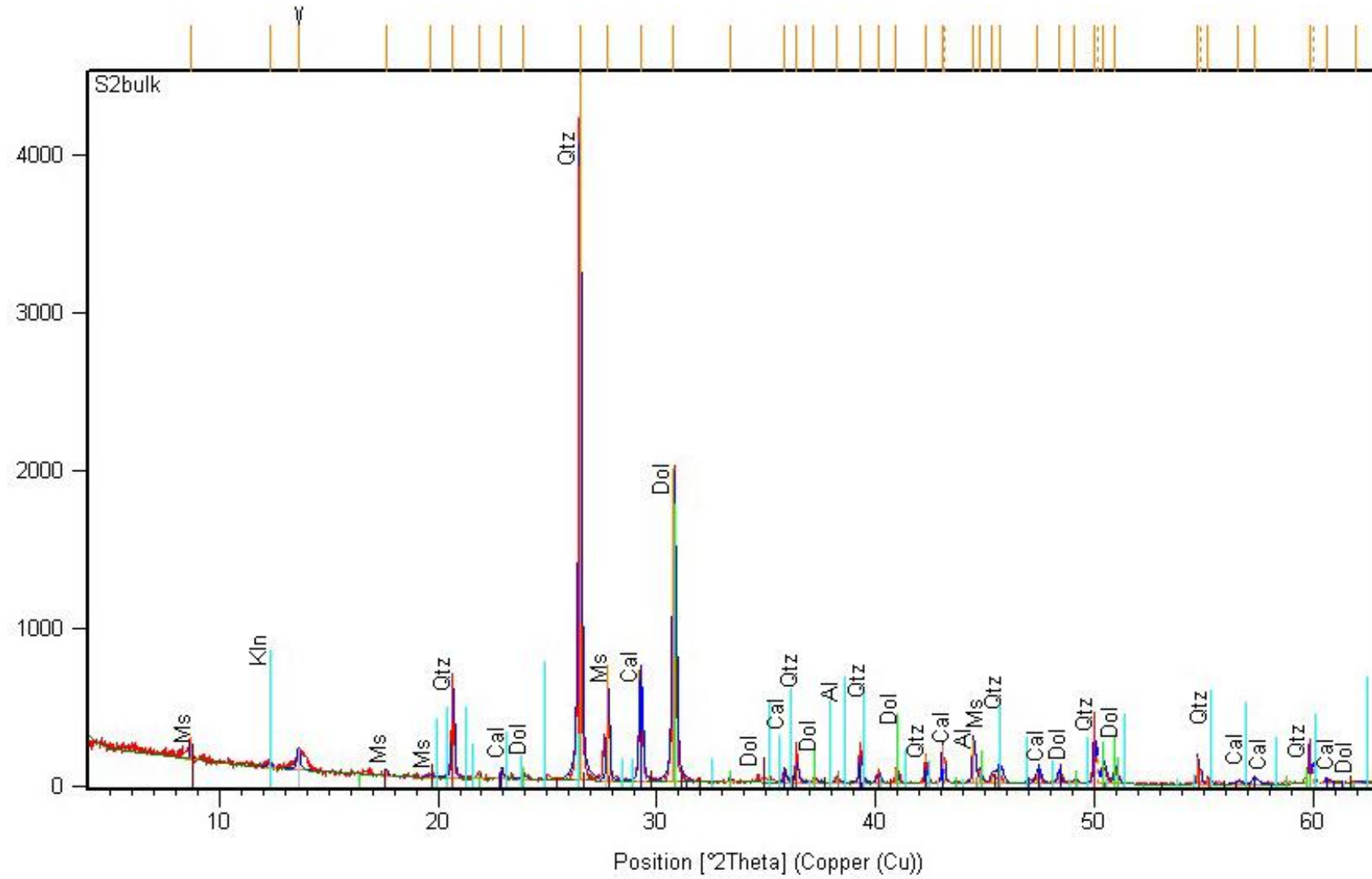
Prilog 23. Rendgenografski podaci za uzorak BU, točka A



Prilog24. Rendgenogram uzorka SF, točka A

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
8.9735	9.85490	13.88	Ms
12.5615	7.04692	4.41	Kln
14.0691	6.29504	5.97	
16.6788	5.31546	1.70	Dol
17.9318	4.94676	3.06	Ms
19.8943	4.46299	5.94	Ms
20.9575	4.23893	22.49	Qtz
22.1538	4.01265	6.77	Dol
23.2076	3.83279	6.52	Cal
25.2968	3.52078	5.48	Kln
26.7314	3.33500	100.00	Qtz
28.0466	3.18153	9.47	Ms
29.5276	3.02524	55.74	Cal
31.0388	2.88131	36.65	Dol
35.1086	2.55607	6.28	Ms
36.0875	2.48690	14.05	Cal
37.6798	2.38736	2.55	Ms
38.6276	2.33093	3.62	Al
39.5626	2.27798	19.47	Qtz
40.3858	2.23342	2.82	Qtz
42.5424	2.12506	7.46	Qtz
43.2922	2.08998	16.75	Cal
44.8491	2.02098	44.56	Dol
45.9009	1.97709	3.83	Qtz
47.6237	1.90952	12.54	Cal
48.6346	1.87216	7.40	Cal
50.2153	1.81687	11.67	Qtz
51.2065	1.78401	3.52	Dol
54.9363	1.67139	2.80	Qtz
56.8114	1.62060	2.68	Cal
60.0383	1.54098	11.44	Qtz

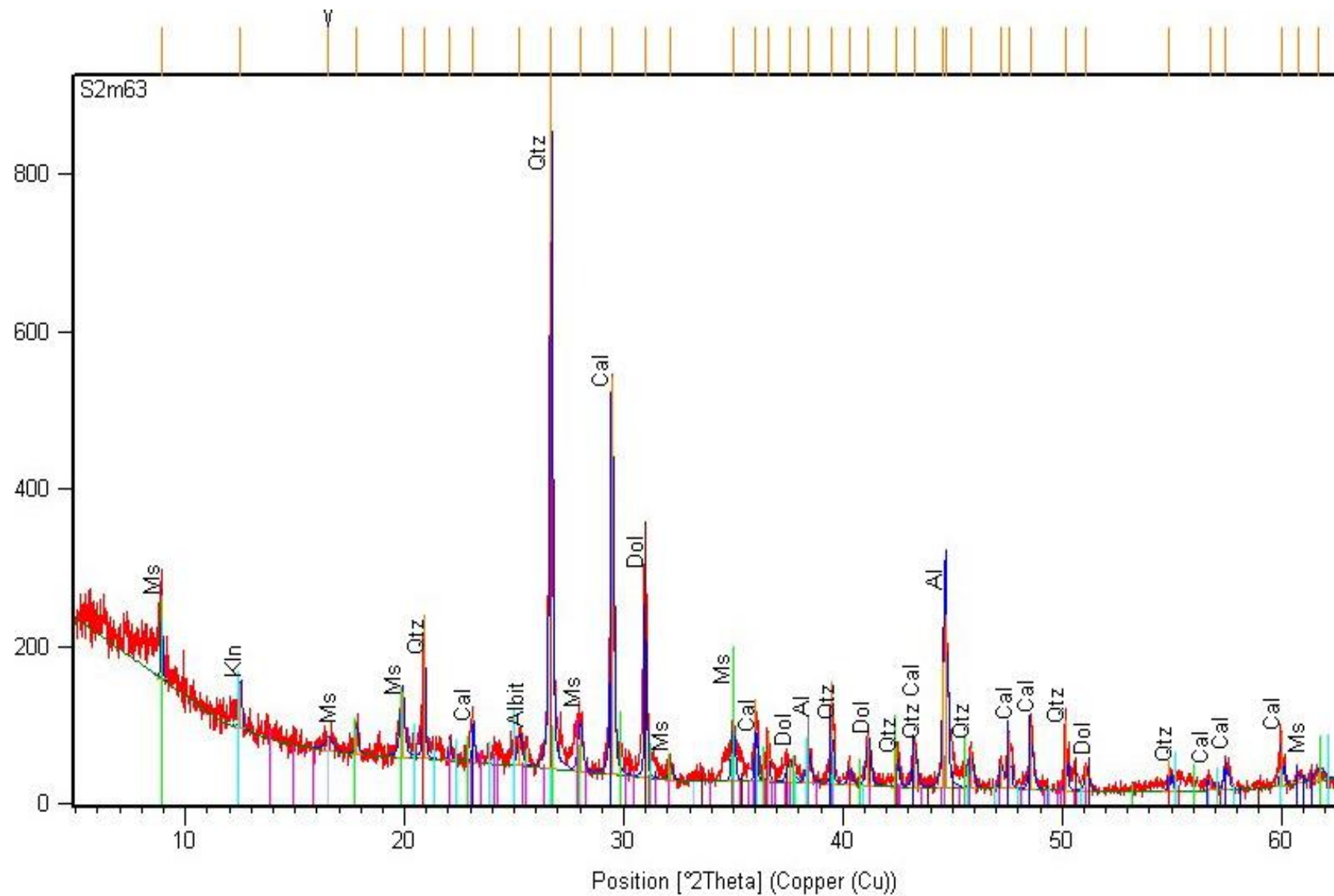
Prilog25. Rendgenografski podaci za uzorak SF, točka A



Prilog 26. Rendgenogram BU uzorka, točka B

Pos. [$^{\circ}2\theta$.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
8.6925	10.17284	3.10	Ms
12.3145	7.18769	0.95	Kln
13.6195	6.50180	2.81	
17.6447	5.02661	0.94	Ms
19.6535	4.51714	0.38	Ms
20.6847	4.29420	13.03	Qtz
22.8990	3.88374	1.58	Cal
23.8928	3.72439	0.68	Dol
26.4674	3.36767	100.00	Qtz
27.7541	3.21439	16.51	Ms
29.2545	3.05286	16.24	Cal
30.7736	2.90554	44.42	Dol
33.3490	2.68681	0.60	Dol
35.8480	2.50503	1.99	Cal
36.3714	2.47018	3.93	Qtz
37.1496	2.42020	0.58	Dol
38.2175	2.35500	0.58	Al
39.2855	2.29340	5.52	Qtz
40.9320	2.20487	2.09	Dol
42.2693	2.13816	4.06	Qtz
43.0426	2.09978	5.57	Cal
44.4541	2.03633	6.13	Al
45.3206	1.99939	1.21	Ms
45.6377	1.98624	1.88	Qtz
47.3967	1.91654	1.75	Cal
49.0664	1.85516	0.49	Dol
49.9794	1.82339	8.79	Qtz
50.9340	1.79143	2.10	Dol
55.1605	1.66375	0.91	Qtz
56.4936	1.62761	0.38	Cal
57.2642	1.60752	0.83	Cal
59.7966	1.54535	5.53	Qtz
60.5875	1.52706	0.58	Cal
61.9331	1.49707	0.07	Dol

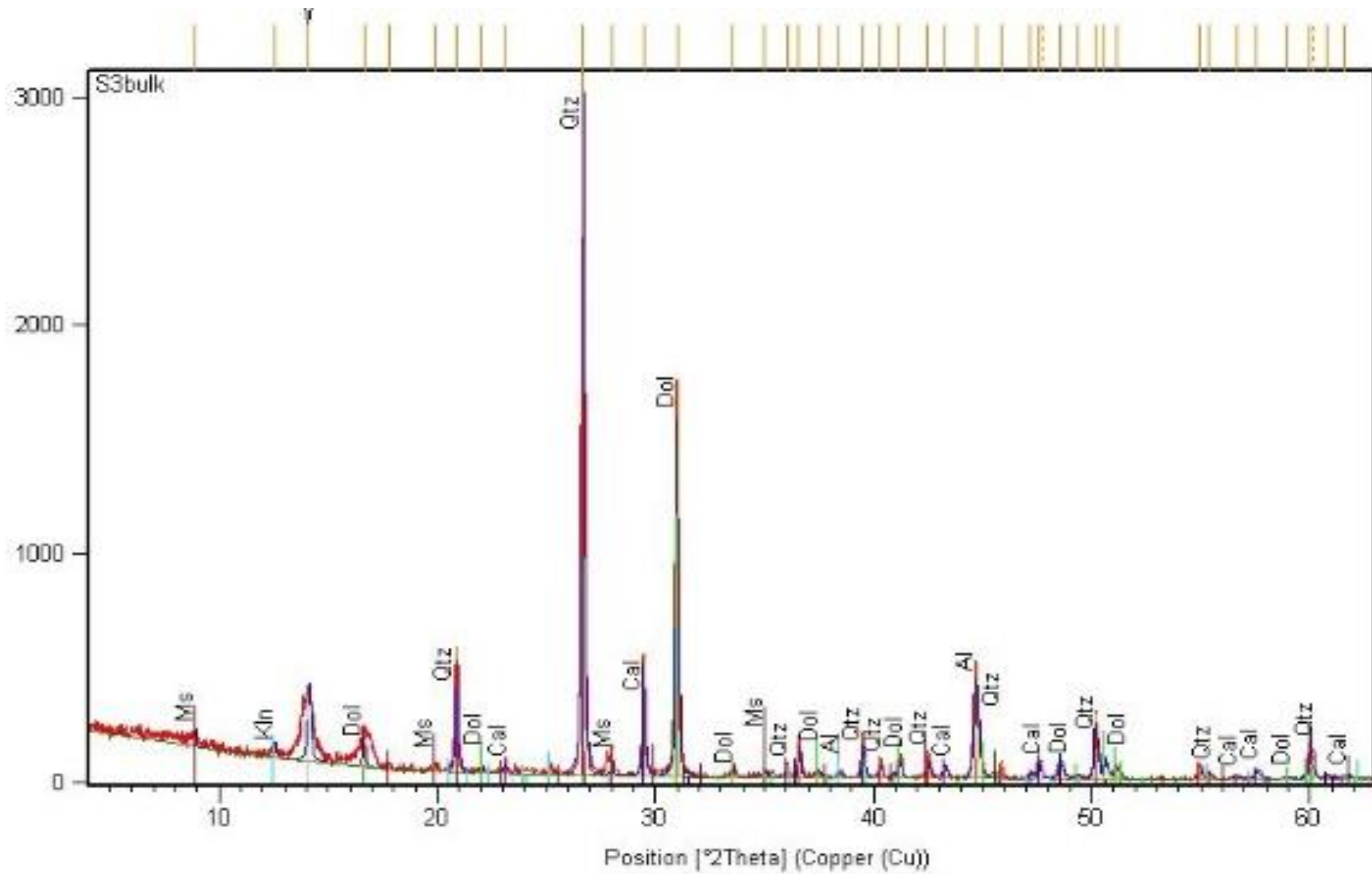
Prilog 27.. Rendgenografski podaci za BU uzorak, točka B



Prilog 28. Rendgenogram uzorka SF, točka B

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
8.9070	9.92832	12.23	Ms
12.5211	7.06957	6.59	Kln
16.5406	5.35958	1.74	
17.8123	4.97968	3.78	Ms
19.8863	4.46478	9.45	Ms
20.8787	4.25475	20.72	Qtz
23.1263	3.84607	6.49	Qtz
25.2442	3.52800	4.27	Ab
26.6650	3.34316	100.00	Qtz
27.9966	3.18709	6.54	Ms
29.4625	3.03178	57.16	Cal
30.9742	2.88718	36.28	Dol
32.1399	2.78507	1.86	Ms
34.9840	2.56489	8.09	Ms
36.0112	2.49405	11.93	Cal
37.5697	2.39410	2.90	Dol
38.4115	2.34355	4.24	Al
39.4729	2.28295	14.76	Qtz
41.1551	2.19343	7.31	Dol
42.4574	2.12912	5.85	Qtz
43.2604	2.09144	6.12	Qtz
44.5988	2.03006	18.07	Al
45.8440	1.97941	5.78	Qtz
47.2359	1.92428	3.69	Qtz
48.5694	1.87452	9.01	Qtz
50.1516	1.81903	10.22	Qtz
51.1130	1.78706	3.77	Dol
54.8798	1.67159	4.45	Qtz
56.7619	1.62189	1.86	Qtz
57.4571	1.60391	4.57	Qtz
60.7924	1.52366	1.21	Qtz
61.7036	1.50209	1.27	Ms

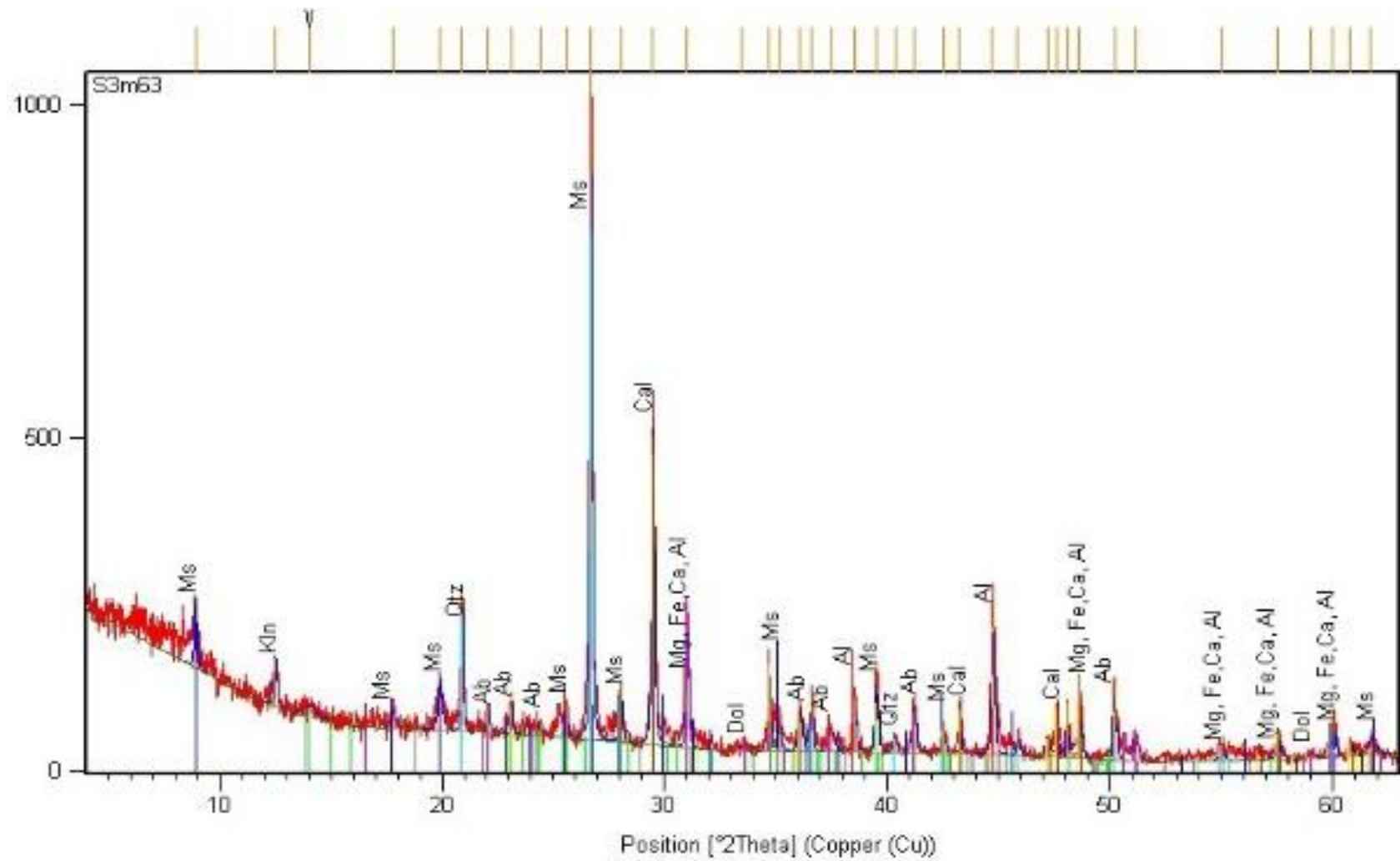
Prilog 29. Rendgenografski podaci za uzorak SF, točka B



Prilog 30. Rendgenogram BU uzorka, točka C

Pos. [°2 θ .]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
8.9242	9.90923	2.34	Ms
12.5718	7.04120	1.98	Kln
14.1258	6.26989	9.83	
16.6551	5.32299	4.66	Dol
19.9329	4.45443	0.69	Ms
20.8971	4.25104	17.51	Qtz
22.0584	4.02979	0.85	Dol
23.1066	3.84930	2.11	Cal
26.6813	3.34115	100.00	Qtz
27.9993	3.18680	3.87	Ms
29.4688	3.03115	16.97	Cal
30.9960	2.88519	55.36	Dol
33.5847	2.66849	1.91	Dol
35.0024	2.56359	0.97	Ms
36.5723	2.45707	5.89	Qtz
37.4871	2.39918	0.95	Dol
38.4247	2.34277	0.86	Al
39.4991	2.28149	6.05	Qtz
40.2976	2.23811	2.48	Qtz
41.1624	2.19306	3.62	Dol
42.4840	2.12785	3.64	Qtz
43.2535	2.09176	1.73	Cal
44.7076	2.02705	16.00	Al
45.8399	1.97958	2.52	Qtz
47.5747	1.90978	3.64	Cal
49.3556	1.84496	0.47	Dol
50.1569	1.81735	9.03	Qtz
51.1593	1.78407	1.27	Dol
54.9108	1.67072	1.86	Qtz
56.6557	1.62333	0.41	Cal
57.5665	1.59980	0.97	Cal
58.9342	1.56589	0.22	Dol
60.0127	1.54030	6.72	Qtz
61.6243	1.50383	0.32	Cal

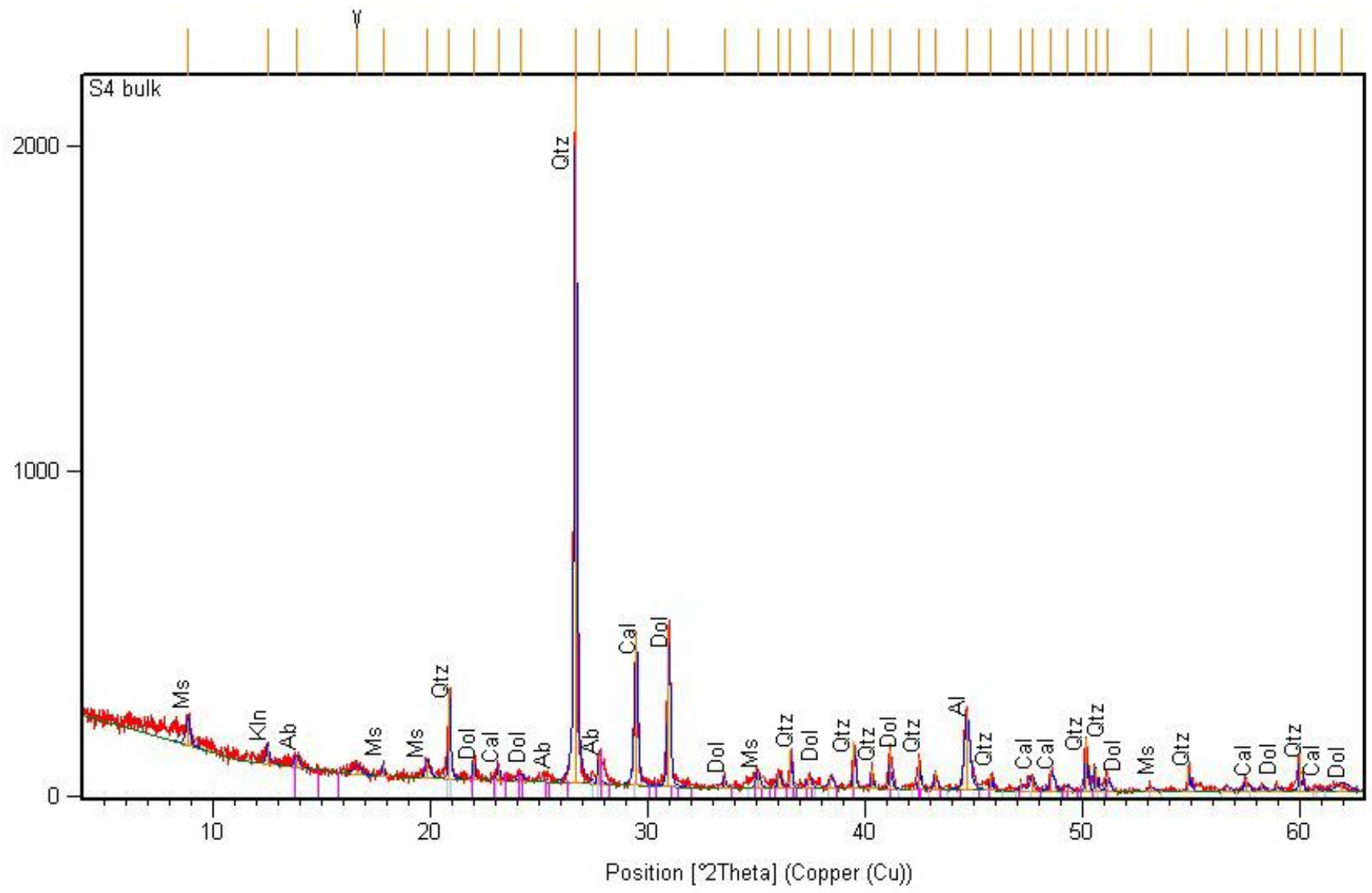
Prilog 31. Rendgenografski podaci za BU uzorak, točka C



Prilog 32. Rendgenogram uzorka SF, točka C

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
8.9415	9.89013	9.52	Ms
12.5148	7.07314	7.25	Kln
14.0548	6.30139	1.44	
17.7899	4.98589	2.28	Ms
19.9100	4.45952	6.46	Ms
20.9139	4.24766	21.56	Qtz
22.0625	4.02905	3.73	Ab
23.1290	3.84564	6.18	Ab
24.3964	3.64865	1.76	Ab
25.5538	3.48595	4.97	Ms
26.6850	3.34069	100.00	Ms
28.0133	3.18524	7.82	Ms
29.4540	3.03263	46.48	Cal
31.0003	2.88480	19.66	Mg, Fe, Ca, Al silikat
33.4660	2.67768	0.85	Dol
35.1032	2.55646	5.95	Ms
36.0748	2.48980	6.29	Ab
36.5877	2.45607	9.20	Ab
38.5246	2.33693	8.18	Al
39.4879	2.28211	13.23	Ms
40.3370	2.23601	2.60	Qtz
41.1809	2.19212	8.02	Ab
42.4830	2.12790	4.89	Ms
43.2261	2.09303	6.98	Cal
44.7043	2.02719	22.91	Al
47.5566	1.91205	7.60	Cal
48.6100	1.87305	12.38	Mg, Fe, Ca, Al silikat
50.1772	1.81817	12.31	Ab
54.9631	1.67064	2.39	Mg, Fe, Ca, Al silikat
57.4964	1.60291	3.93	Mg, Fe, Ca, Al silikat
58.9920	1.56579	0.80	Dol
59.9876	1.54216	8.02	Mg, Fe, Ca, Al silikat
61.7149	1.50184	2.10	Ms

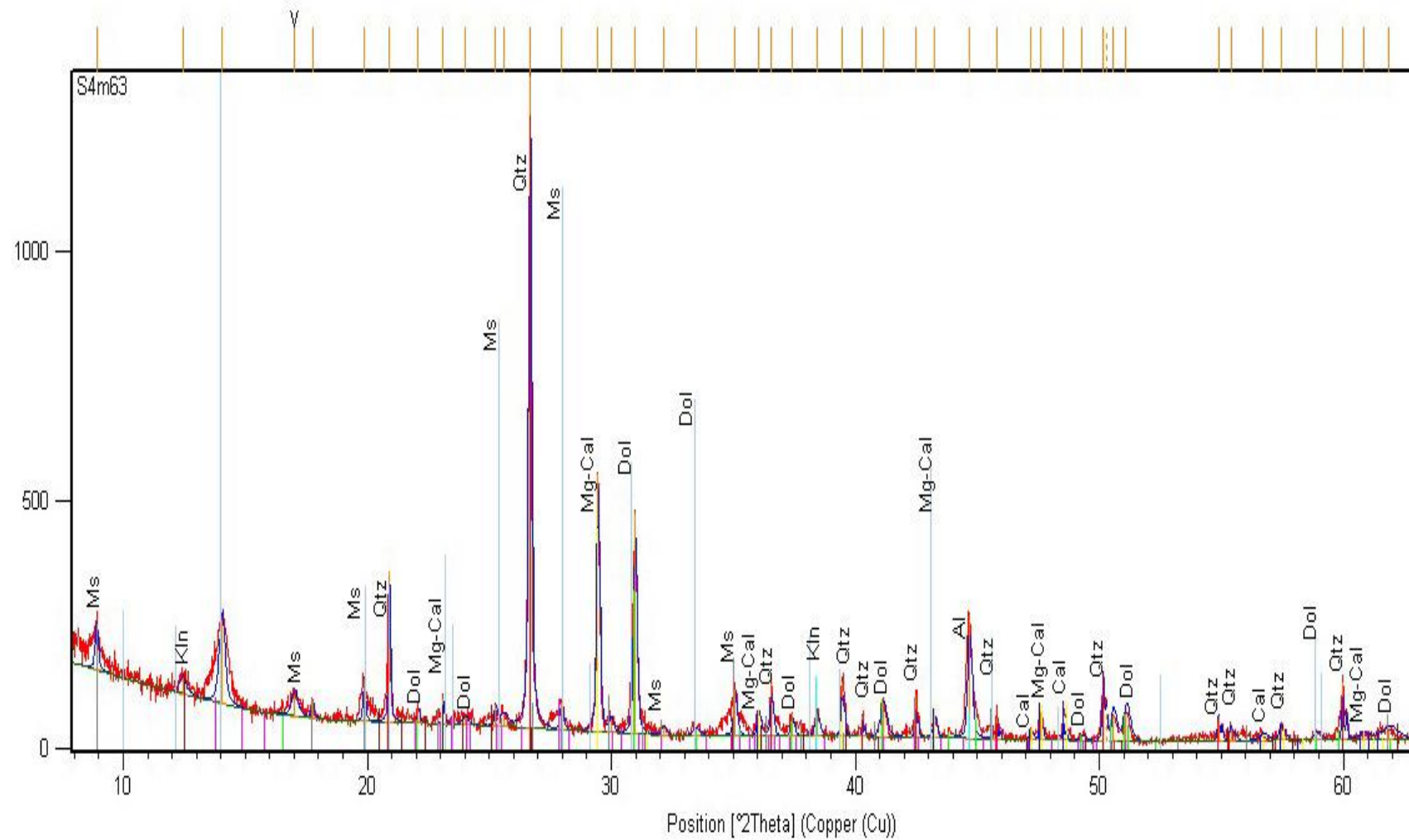
Prilog 33. Rendgenografski podaci za uzorak SF, točka C



Prilog 34. Rendgenogram BU uzorka, točka D

Pos. [$^{\circ}2\theta$.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
8.8624	9.97821	3.63	Ms
12.5269	7.06631	2.55	Kln
13.8591	6.38994	1.59	Ab
16.6508	5.32435	1.05	
17.8337	4.97376	1.68	Ms
19.8859	4.46487	2.45	Ms
20.8828	4.25393	12.66	Qtz
21.9889	4.04237	2.90	Dol
23.1284	3.84573	1.95	Cal
24.1542	3.68467	0.99	Dol
25.3065	3.51945	1.13	Ab
26.6662	3.34301	100.00	Qtz
27.7399	3.21600	4.19	Ab
29.4484	3.03320	21.70	Cal
30.9636	2.88814	23.03	Dol
33.5117	2.67414	1.64	Dol
35.0531	2.56000	2.45	Ms
36.5762	2.45682	5.48	Qtz
37.4146	2.40367	1.86	Dol
39.4805	2.28252	6.77	Qtz
40.2941	2.23829	2.84	Qtz
41.1361	2.19440	5.64	Dol
42.4836	2.12787	4.60	Qtz
44.6564	2.02925	11.30	Al
45.7744	1.98226	2.34	Qtz
47.1674	1.92692	1.26	Cal
48.5651	1.87468	2.80	Cal
50.1489	1.81913	7.66	Qtz
50.5927	1.80271	3.35	Qtz
51.1461	1.78597	2.69	Dol
53.1280	1.72393	0.62	Ms
54.8748	1.67311	3.55	Qtz
57.5083	1.60260	1.76	Cal
58.9154	1.56764	0.81	Dol
59.9678	1.54262	5.59	Qtz
60.6963	1.52584	0.73	Cal
61.9023	1.49774	0.82	Dol

Prilog 35. Rendgenografski podaci za BU uzorak, točka D



Prilog 36. Rendgenogram uzorka SF, točka D

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
8.9139	9.92071	6.66	Ms
12.4421	7.11429	2.55	Kln
14.0464	6.30515	12.83	
17.7599	4.99427	2.73	Ms
19.8637	4.46980	6.36	Ms
20.9027	4.24992	23.22	Qtz
22.0880	4.02447	2.09	Dol
23.1108	3.84862	4.06	Mg-cal
23.9993	3.70811	1.29	Dol
25.5878	3.48139	2.03	Ms
26.6612	3.34363	100.00	Qtz
27.9564	3.19159	4.25	Ms
29.4513	3.03291	39.62	Mg-cal
30.9666	2.88787	34.05	Dol
32.1463	2.78453	1.39	Ms
33.4692	2.67743	1.16	Mg-cal
35.0658	2.55910	7.32	Ms
36.5579	2.45800	8.17	Qtz
37.4077	2.40410	3.46	Dol
38.4277	2.34260	3.46	Kln
39.4593	2.28370	8.35	Qtz
40.2965	2.23816	3.38	Qtz
41.1375	2.19433	5.46	Dol
42.4737	2.12834	6.69	Qtz
43.2420	2.09229	4.22	Mg-cal
44.6685	2.02873	19.24	Al
45.8191	1.98043	3.27	Qtz
47.1748	1.92663	1.69	Cal
47.5819	1.91110	4.23	Mg-cal
48.5292	1.87598	3.95	Cal
49.2954	1.84860	0.86	Dol
50.1647	1.81708	10.14	Qtz
51.0967	1.78611	4.33	Dol
54.8939	1.67120	3.91	Qtz
55.3965	1.65722	2.00	Qtz
56.7092	1.62193	0.73	Cal
57.4558	1.60262	1.91	Qtz
58.9119	1.56643	1.07	Dol
59.9782	1.54111	9.03	Qtz
60.8157	1.52187	0.82	Mg-cal
61.8635	1.49859	1.42	Dol

Prilog 37. Rendgenografski podaci za uzorak SF, točka D