

# Uporaba nuklearne analitičke metode PIXE u istraživanju okoliša na primjeru kemizma tla

---

Grlić, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:651064>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-11**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Biološki odsjek

Marija Grlić

**Uporaba nuklearne analitičke metode PIXE u  
istraživanju okoliša na primjeru kemizma tla**

Diplomski rad

Zagreb, 2021

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
BIOLOŠKI ODSJEK

Marija Grlić

**Uporaba nuklearne analitičke metode PIXE u  
istraživanju okoliša na primjeru kemizma tla**

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

Mentor:  
Prof.dr.sc. Gordana Medunić  
Mentor:  
Dr.sc. Iva Božičević Mihalić

Zagreb, 2021.

## ***Zahvale***

*Zahvaljujem svojoj mentorici prof. Gordani Medunić i komentorici dr.sc. Ivi Božičević Mihalić na strpljenu i pomoći prilikom izrade diplomskog rada.*

*Zahvaljujem zaposlenicima Laboratorija za interakcije ionskih snopova Zavoda za eksperimentalnu fiziku Instituta Ruđer Bošković, a osobito asistentici Sabrini Gouasmiji na pomoći pri laboratorijskom radu.*

*Hvala mojoj obitelji na ljubavi i podršci.*

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Biološki odsjek

Diplomski rad

### Uporaba nuklearne analitičke metode PIXE u istraživanju okoliša na primjeru kemizma tla

Marija Grlić

**Rad je izrađen na:** Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb te na Institutu Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb u sklopu diplomskog studija Znanosti o okolišu

**Sažetak:** Na području naselja Štrmac u Labinštini nalazi se sanirano ilegalno odlagalište šljake i pepela raškog ugljena. Raški ugljen je visokosumporni ugljen s maksimalnim udjelom organskog S višim od 10% i obogaćen Se, Mo, V i U. Uporabom nuklearne analitičke metode protonski inducirane rendgenske emisijske spektroskopije (PIXE) analiziran je elementni sastav jedanaest uzoraka tla prikupljenih u podnožju odlagališta. Rezultati upućuju na povišene koncentracije S, Cr, V, Ni, Zn i Se. PIXE metoda pokazala je visoke razine točnosti i preciznosti. Preciznost je bila najveća za elemente  $19 \leq Z \leq 28$ , osim Cr i Mn. Točnost tj. relativna pogreška većine analiziranih elemenata iznosila je  $\pm 20\%$ , najviše za elemente  $20 \leq Z \leq 26$ , osim Cr. Točnost je bila najniža za Sr i Se.

**Ključne riječi:** PIXE, tlo, ugljen, Raša

**Rad sadrži:** 54+XIII stranica, 8 slika, 12 tablica, 110 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

**Mentori:** Prof. dr. sc. Gordana Medunić, PMF, Zagreb

Dr. sc. Iva Božičević Mihalić, znanstveni suradnik, IRB, Zagreb

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

Prof. dr. sc. Damir Bucković, PMF, Zagreb

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

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

**Datum završnog ispita:** 20. rujna 2021.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Biology

### Graduate Thesis

**The Application of Nuclear Analytical PIXE Method in Environmental Research of Soil  
Chemistry**

**Marija Grlić**

**Thesis completed in:** Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb and Ruđer Bošković Institute Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb in the context of the graduate study of Environmental sciences

**Abstract:** In the town of Štrmac in the wider area of City of Labin remediated landfill of Raša coal slag and ash is situated. Raša coal is super high organic sulphur coal with maximum organic S concentrations over 10% additionally enriched in Se, Mo, V and U. Using Proton Induced X-ray Emission spectroscopy (PIXE) eleven soil samples collected around the landfill were analysed. Moreover, quality check of PIXE as a method for monitoring of soils polluted by Raša coal was executed. Concentrations of S, Cr, V, Ni, Zn and Se were found to be particularly elevated. PIXE method was shown to be adequately accurate and precise in respect to most analysed elements. Precision was especially good for elements  $19 \leq Z \leq 28$ , with the exception of Cr and Mn. Accuracy for almost all analysed elements was within  $\pm 20\%$  of relative error and the highest accuracy was achieved for elements  $20 \leq Z \leq 26$ , with the exception of Cr. Only other elements with inadequate accuracy were Se and Sr which had extreme relative error values.

**Keywords:** PIXE, soil, coal, Raša

**Thesis contains:** 54+XIII pages, 8 figures, 12 tables, 110 references

**Original in:** Croatian

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

**Supervisors:** Gordana Medunić Ph.D. Full Professor, PMF, Zageb  
Iva Božičević Mihalić, Ph.D. research associate, IRB, Zagreb

**Reviewers:** Gordana Medunić Ph.D. Full Professor, PMF, Zageb  
Damir Bucković, Ph.D. Full Professor, PMF, Zagreb  
Sven Jelaska, Ph. D. Full Professor, PMF, Zagreb  
Mladen Maradin, Ph.D. Assistant Professor, PMF, Zagreb

**Date of the final exam:** September 20, 2021

## Sadržaj

1.	Uvod.....	1
2.	Pregled dosadašnjih istraživanja .....	3
2.1	Odlaganje industrijskog otpada u ilegalnim odlagalištima.....	3
2.2	Ugljen i produkti gorenja ugljena kao onečišćivači .....	4
2.3	Raški ili istarski ugljen.....	4
2.4	Praćenje stanja okoliša povezano s raškim ugljenom .....	5
2.5	Tlo kao mediji za praćenje stanja okoliša .....	8
2.1.1.	Krom (Cr) .....	9
2.1.2.	Mangan (Mn).....	10
2.1.3.	Željezo (Fe).....	10
2.1.4.	Kobalt (Co).....	11
2.1.5.	Nikal (Ni) .....	11
2.1.6.	Cink (Zn) .....	12
2.1.7.	Vanadij (V) .....	12
2.1.8.	Selen (Se).....	13
2.1.9.	Olovo (Pb).....	14
2.6	PIXE spektroskopija u istraživanju okoliša.....	14
2.6.1.	Primjeri korištenja PIXE metode u praćenju stanja okoliša .....	16
3.	Materijali i metode istraživanja .....	17
3.1	Područje istraživanja .....	17
3.2	Uzorci i priprema uzoraka.....	17
3.3	PIXE spektroskopija .....	19
3.4	Preciznost i točnost .....	22
3.5	Indeksi zagađenja.....	23

---

3.6 Ostale metode obrade podataka .....	23
4. Rezultati .....	25
4.1 Koncentracije analiziranih elemenata .....	25
4.2 Prostorni raspored koncentracija S i V.....	28
4.3 Osnovni statistički parametri i Kendall Tau koeficijenti korelacije .....	29
4.4 Preciznost i točnost .....	31
5. Rasprava.....	33
5.1 Usporedba koncentracija elemenata u tlu s literaturnim vrijednostima ...	33
5.2 Prostorni raspored S i V.....	36
5.3 Korelacijska analiza podataka .....	37
5.4 Usporedba preciznosti i točnosti s podacima iz literature .....	38
5.5 Indeksi zagađenja.....	40
6. Zaključci .....	43
7. Literatura .....	44
8. Prilozi .....	LV



## 1. Uvod

Ugljen je povijesno važno fosilno gorivo. Od 15. do kraja 20. stoljeća u okolici današnjeg naselja Raša u Istri korišten je lokalni raški ugljen (MEDUNIĆ i sur., 2016). Sastav tog ugljena karakteriziraju izrazito visoke koncentracije sumpora vezanog u organskim spojevima, tzv. organskog sumpora. Koncentracija takvog sumpora u pojedinim uzorcima raškog ugljena prelazi 11%, zbog čega taj ugljen pripada skupini ugljena sa ekstremno visokim udjelom organskog sumpora, ili SHOS ugljena (eng. *Super High Organic Sulphur Coal*) (MEDUNIĆ i sur., 2018a).

Usto, raški ugljen ima povišene koncentracije U, V, Se, Mo i nekih elemenata rijetkih zemalja (REE) (FIKET i sur., 2018). To povišenje koncentracija elemenata u svježem ugljenu naknadno se očituje i povišenjem koncentracija nekih elemenata u produktima gorenja raškog ugljena. Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pb, Sr, Y i U imaju veće koncentracije u uzorcima pepela (eng. *fly* i *bottom ash*) nego u svježem ugljenu (OREŠČANIN i sur., 2009).

Produkti gorenja raškog ugljena, zajedno s otpadom iz obližnje ljevaonice, nepropisno su odlagani na području naselja Štrmac koje se nalazi na okršenim karbonatima. Tlo i podzemne vode u jugozapadnoj Istri još uvijek su pod utjecajem produkata izgaranja raškog ugljena. Neregulirana odlagališta otpada predstavljaju poseban problem na takvom okršenim područjima. Glavne osobine krških područja koje ih čine neodgovarajućim prostorom za odlaganje otpada su kratko zadržavanje atmosferske vode na površini i dobra povezanost podzemnih kanala (RAVBAR i GOLDSCHIEDER, 2009). Pri tome je poroznost, odnosno povezanost šupljina u stijeni, ključan faktor u dinamici vode u kršu, a pokrivač tla, koji često izostaje, nema izrazit utjecaj na dinamiku kretanja vode (BONACCI, 1987). Iz tih razloga, nedovoljno sanirano odlagalište otpada predstavlja posebnu opasnost za podzemne vode. Kako je obilježje krških sustava podzemno otjecanje, voda koja se koristi za piće većim dijelom teče podzemljem.

PIXE (eng. *Proton/Particle Induced X-ray Emission*) spektroskopija nedestruktivna je analitička metoda koja je u upotrebi od 70-ih godina 20.-og stoljeća. Koristi se za analize okolišnih, medicinskih i arheoloških uzoraka. Uzorci mogu biti krutine, tekućine ili aerosolski filtri [1].

Cilj ovog rada je primjena metode PIXE za analizu elementnog sastava ugljenom i pepelom onečišćenog tla s područja saniranog odlagališta otpada u Štrmcu (Labin, Istra). Posebna pozornost usmjerena je na provjeru točnosti i preciznosti mjerne metode u kontekstu analize geoloških materijala čija je geokemijska odredba inače zahtjevnija. Svrha rada je odrediti ukazuje li elementni sastav tla s odlagališta pepela u Štrmcu na onečišćenost raškim ugljenom.

## 2. Pregled dosadašnjih istraživanja

### 2.1 Odlaganje industrijskog otpada u ilegalnim odlagalištima

Područje ovog istraživanja su rubni dijelovi ilegalnog odlagališta otpada, prije svega pepela i drugih nusprodukata izgaranja raškog ugljena u mjestu Štrmac kod Labina. Odlagalište je sanirano prekrivanjem naslaga pepela tankim slojem tla (PETROVIĆ, 2019). Ilegalna odlagališta otpada mjesta su na kojima se otpad odlaže bez odgovarajućih dozvola (LIU i sur., 2017) što najčešće znači i odlaganje otpada bez poštivanja odgovarajućih sigurnosnih standarda, prije svega nepropusnosti podloge.

Ilegalna odlagališta otpada najčešće se nalaze na rubovima šume, u jarcima i na drugim nepristupačnim i slabo naseljenim mjestima. Na njima su odbačene različite kategorije otpada, a vrlo često je to neopasni građevinski otpad. Na mjestima ilegalnih odlagališta otpada dolazi do ekoloških promjena. Mijenja se sastav vegetacije i stvaraju se nova staništa koja mogu biti rezervoari za širenja alohtonih i potencijalno invazivnih vrsta biljaka. S druge strane, promjene u biljnom pokrovu mogu pomoći pri procjenjivanju okolišnog utjecaja nekog odlagališta otpada na kvalitetu tla jer promjene u brojnosti i sastavu biljnih vrsta na nekom staništu ukazuju na promjene u svojstvima tla (VAVERKOVÁ i sur., 2019).

Podaci iz 2008. godine ukazuju na oko 280 ilegalnih odlagališta otpada na području Istarske županije, a većinom se ilegalno odlagao građevinski otpad (DRAVEC i sur., 2008). Danas postoji projekt praćenja ilegalnih odlagališta otpada u Istarskoj županiji. Građani mogu prijaviti uočena ilegalna odlagališta kroz javni portal webGIS aplikacije koja omogućuje i pregledavanje podataka o već uočenim odlagalištima te kreiranje i ispis karata [2].

Odlagališta nastala na krškom terenu kao što je odlagalište u Štrmcu više ugrožavaju kvalitetu podzemnih voda nego odlagališta nastala na terenima s drugim geomorfološkim karakteristikama. Krš je naziv za specifičnu vrstu krajobraza i hidrologije koja se razvija na stijenama podložnima kemijskom trošenju, prije svega karbonatima, ali i evaporitima (JENNINGS, 1971). U kršu je otjecanje vode većinom podzemno, a zadržavanje vode na površini kratko (FORD i WILLIAMS, 2007), zbog čega onečišćenja krškog okoliša brzo ugrožavaju podzemne vode. Karakteristika dinamike vode u kršu brz je protok površinske vode kanalima u podzemlje. Zbog kratkog vremena zadržavanja vode u vadoznoj zoni, krška

podzemna voda pokazuje karakteristike površinske i podzemne vode (WHITE, 2002). Karakteristika je okršenih terena i izrazito neslaganje između topografske i hidrološke razvodnice (BONACCI i sur., 2006) zbog čega je teško predvidjeti posljedice zagađenja na ljudsko zdravlje. Provedena istraživanja o kvaliteti i ranjivosti podzemnih voda na krškom terenu naglašavaju da su najranjivija područja upravo ona koja se nalaze na okršenom području s izrazitom antropogenom aktivnošću (SELAK, 2020). Na odlagalištima pepela nastalim izgaranjem ugljena koncentriraju se zagađivači poput policikličkih aromatskih ugljikovodika odakle mogu zagađivati tlo i vode i predstavljati rizik zdravlju stanovništva (EKPETE i sur., 2019).

## 2.2 Ugljen i produkti gorenja ugljena kao onečišćivači

Ugljen je energetska iskoristiva sedimentna stijena složenog sastava. Nastaje procesom pougljenjivanja u tresetištima. Proces pougljenjivanja obuhvaća fizikalne i kemijske procese i reakcije. Pougljenjivanjem treset mijenja svoja svojstva pod utjecajem visokog tlaka i temperature (O'KEEFE i sur., 2013). Ugljen se koristi kao izvor energije u termoelektranama (MARKANDYA i WILLKINSON, 2007) i u kemijskoj sintezi (RAĐENović 2006).

Sagorijevanje ugljena rezultira produktima sagorijevanja ugljena (eng. *coal combustion products*: CCP). CCP je uglavnom pepeo. Pepeo se dijeli na *fly ash* odnosno čestice pepela koje se nakon izgaranja ugljena nalaze u dimu koji se uglavnom zadržava na filtrima u dimnjaku termoelektrane i *bottom ash* pepeo koji se nakon izgaranja zadržava u peći i iz nje ga se mora skupiti (LI i sur., 2018). Najveći proizvođači produkata sagorijevanja ugljena su termoelektrane na ugljen, kakva je bila i lokalna termoelektrana u Štrmcu. U razvijenim ekonomijama takvi se produkti sagorijevanja ponovno upotrebljavaju kao sirovina, uglavnom u građevinskoj industriji. Kad ne postoji ponuda i potražnja za ugljeni pepeo kao sirovinu ili kada ugljeni pepeo nije pogodan za ponovnu upotrebu, odlaže ga se na odlagalištima (HARRIS i sur., 2020). Produkti sagorijevanja raškog ugljena već su korišteni kao građevinski materijal i potencijalan su izvor pojačane radioaktivnosti u kamenim kućama izgrađenima prije 1930. godine (LOKOBAUER i sur., 1997).

## 2.3 Raški ili istarski ugljen

Raški ili istarski ugljen naziv je za najvažnije ugljenonosne slojeve u istarskome ugljenosnome bazenu paleocenske i eocenske starosti koji se nalaze unutar sjeverne i južne

istarske sinklinale (NIKOLIĆ i DIMITRIJEVIĆ, 1981). Ugljen je iskapan iz 13 bazena, iskapanja su počela u 15. stoljeću i nastavila se različitim intenzitetom sve do zatvaranja posljednjeg ugljenokopa 1999. godine (MEDUNIĆ i sur., 2016). Raški ugljen jedinstvenog je kemijskog sastava, prije svega zbog vrlo visokog udjela S vezanog u organskim spojevima. Takav, organski S, čini i do 11% sastava raškog ugljena. Usto, u raškom su ugljenu povišene koncentracije U, V i Se i elemenata rijetkih zemalja (eng. *rare earth elements*; REE) (FIKET i sur., 2018). Ugljeni s udjelom organskog S > 4% nazivaju se SHOS ugljenima (eng. *Super high organic sulphur*). Raški ugljen poznat je primjer takvog ugljena u svijetu iako je njegov sastav čak i u tom kontekstu atipičan jer je omjer organskog i anorganskog S u raškom ugljenu izrazito visok (CHOU, 1997). Prosječni sadržaj S u raškom ugljenu je oko 10%, vlažnost 2-3 %, a anorganski ostatak do 12% (NIKOLIĆ i DIMITRIJEVIĆ, 1981). Raški ugljen usto karakterizira visoka razina prirodne radioaktivnosti koja je oko 10 puta viša od prosječne radioaktivnosti ugljena u svijetu (MAROVIĆ i sur., 2004). Podrijetlo pojedinih elemenata u sastavu ugljena daje informacije o geološkoj prošlosti nekog područja. Organski S u raškom ugljenu posljedica je bakterijske redukcije sulfata iz morske vode sa slabim donosom stijenskog materijala s kopna (CHOU, 1997). Također, moguće je da je sadržaj S u raškom ugljenu djelomično posljedica utjecaja hidrotermalne vode (FIKET i sur., 2018).

Raški je ugljen zadnji put upotrebljavan u TE Plomin gdje je korišten kao pogonsko gorivo u razdoblju od 1970.-2000. godine. Posljednji aktivni ugljenokop, Tupljak, zatvoren je 1999. godine, a TE Plomin nakon toga u cijelosti prelazi na uvozni ugljen (MEDUNIĆ i sur., 2016).

#### 2.4 Praćenje stanja okoliša povezano s raškim ugljenom

Istraživanja kemijskih obilježja raškog ugljena i njegovih produkata gorenja vrše se od polovice 20. stoljeća (IGNASIAK i sur., 1978).

Prirodna radioaktivnost u raškom ugljenu potječe od raspada sadržanog U, a u produktima gorenja radioaktivnost se povećava 10-ak puta. Produkti gorenja toga ugljena, osim U sadrže i  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  i Th, a lakša frakcija pepela (eng. *fly ash*) sadrži i  $^{222}\text{Rn}$  i  $^{220}\text{Rn}$ . Radnici u TE Plomin su imali povišene vrijednosti  $^{210}\text{Pb}$  u urinu i povišenu razinu kromosomskih abnormalnosti u metafazama u stanicama leukocita. Iako ovu dozu izloženosti zračenju nazivaju malom, autorice zaključuju da je i ona mogla biti opasna za

izložene radnike pogotovo u kombinaciji s izloženošću opasnim kemijskim tvarima (BAUMAN i HORVAT, 1981).

U starim kućama (izgrađene uglavnom u razdoblju 1850.-1930. godine) u okolici Raše izmjerene su povišene razine radioaktivnosti Rn u odnosu na novije kuće (LOKOBAUER i sur., 1997). Produkti gorenja raškog ugljena povremeno su korišteni i u izradi starih kamenih kuća i u vezivu nekoliko novijih kuća od cigle. Nije poznato koliki je udio produkata gorenja raškog ugljena korišten u izgradnji kamenih kuća, dok je u cementu novijih kuća korišteno oko 5-10 % šljake što nije utjecalo na povećanu količinu radijacije. Pretpostavka je da su na razliku u količini aktivnosti Rn između starih i novih kuća utjecale kako količina upotrebljenih produkata gorenja raškog ugljena u građevnom materijalu tako i veća propusnost starijih kuća na zračenje iz podzemlja. Ova istraživanja samo ukazuju na to da su stanovnici okolnog područja na razne načine već duže vrijeme izloženi negativnim efektima produkata gorenja raškog ugljena.

Osobita pozornost zadnjih godina posvećuje se koncentracijama Se i drugih potencijalno toksičnih elemenata (PTE) u produktima gorenja raškog ugljena i njime potencijalno onečišćenog okoliša. U lokalnoj vodi za piće i morskoj vodi i sedimentu potoka koncentracije Se su u granicama normalnog, a granične koncentracije Se pronađene su u jetri crne liske (MEDUNIĆ i sur., 2018b). U djetelini, tijelu gljiva i brstilu na raškom području pronađene su povišene koncentracije Se. U tkivu djetelina povišena je razina Cr, a u tkivu gljiva U (MEDUNIĆ i sur., 2018a). Povišenje koncentracije Pb, Al, Mn i Fe također su pronađene u lokalnim uzorcima morske vode, a povišena koncentracija Pb pronađena je u lokalnom potoku (MEDUNIĆ i sur., 2018b). Novije istraživanje koncentracije Se na promatranom području koncentriralo se na koncentracije Se u tkivu raznih povrtnih kultura u obližnjim naseljima Krapan i Raša (MEDUNIĆ i sur., 2021). Uzeti su uzorci tla iz tri privatna vrta kao i uzorci kelja, repe, tikve, radiča, peršina, češnjaka zelene salate i krumpira. Također, prikupljeni su uzorci divljeg bilja blizu ispusta kontaminirane vode iz rudnika u Krapnu (bazga, kopriva i stolisnik). Prikupljeni su i uzorci vode povezani s iskopinama raškog rudnika. Uzorci su analizirani pomoću masenog spektrometra s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS). U uzorcima rudničke vode povišene su bile koncentracije Fe, Sr, Mo, V, Se, a koncentracije Mo, V, U i Se su povišene u površinskim vodama. Se i Mo bili su povišeni u tlu promatranih vrtova što je posljedica navodnjavanja vrtova onečišćenom podzemnom vodom. Nadalje, koncentracije Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As i Pb bile

su povišene u tkivu barem jedne promatrane biljke, a najviše povišenih koncentracija pronađeno je u tkivu salate u jednom od vrtova. U istom vrtu su uzgojene i biljke s najvećom koncentracijom Se. Oprez je potreban u korištenju takvog povrća u prehrani, a posebno treba raditi na osvještavanju toga da se kontaminirana voda ne koristi za navodnjavanje (MEDUNIĆ i sur., 2021). Tlo udaljeno do 200 metara od TE Plomin onečišćeno je Hg, Sb, Se i S pri čemu i ugljen i tlo imaju visoke koncentracije B, V, Se, U, Mo i Sr (LIEBERMAN i sur., 2020). Pri testiranju ispiranja u tom istraživanju Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Fe, Ga, Ge, Hf, Nb, P, Pb, Sb, Sn, Si, Ta, Ti, Th su se pokazali kao nemobilni u okolišu i ne predstavljaju rizik za zdravlje ljudi i okoliš. K, Li, Mg i Na su mobilni, ali nisu toksični, no svejedno je preporučen oprez kako bi se spriječile veće promjene staništa. Mo, Cr i Se su vrlo mobilni u promatranom okolišu i potencijalno toksični te predstavljaju najveću prijetnju kvaliteti lokalnog tla i podzemnih voda, zaključuju autori.

Uz toksične učinke, određeni produkti iskapanja i gorenja ugljena (otpadne rudničke vode i *fly ash*) mogu biti korisni u obogaćivanju tla u svrhu uzgoja raznih kultura. AHMAD (2017) je proveo istraživanje na primjeru u Indiji. Korišten je pepeo iz termoelektrane na ugljen i rudne otpadne vode u uzgoju slanutka. Rast slanutka bio je bolji kad je bio navodnjavan otpadnom vodom nego kontrolnom podzemnom vodom, vjerojatno zbog povećanog sadržaja  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$  u otpadnoj vodi. Slični pozitivni efekti otpadne vode zamijećeni su i u većem broju i masi sjemena, ali je povećan i broj nodula za fiksaciju N. Po pitanju pepela, najbolji rezultati su ostvareni uz dodatak 10% pepela zemlji za uzgoj, ali je taj efekt ograničen i smanjuje se s povećanjem koncentracije pepela, najvjerojatnije zbog prisustva potencijalno toksičnih elemenata (Cd, As, Cr, Pb, Se) U kontekstu istraživanja u Raši (MEDUNIĆ i sur., 2021), valja napomenuti da je privlačnost korištenja kontaminirane vode iz starog rudnika u Krapnu možda povezana s iskustvom boljeg uroda. Ali, također da to, kao i toksičnost i razina bioakumulacije u tkivima, ovisi o samim biljnim vrstama.

Fizikalno-kemijska svojstva tla šireg područja okolice Raše i rizik za zdravlje ljudi proučavani su 2017. godine (SRKOČ. 2017). Pozornost je posvećena Štrmačkom području prije svega u kontekstu otpada iz bivše ljevaonice. Određen je blago lužnati pH tla (oko 7,08-7,25) i koncentracije potencijalno toksičnih elemenata. Pronađena je povišena koncentracija V, Se, Pb, Cr, Zn, U, Cu i S u odnosu na referentne vrijednosti. Na širem području Raše, uključujući utjecaj ljevaonice i ugljena, potencijalno su prema tom istraživanju opasnosti za zdravlje izložena djeca zbog povišene koncentracije Zn i V. Onečišćenje tla na području

jugoistočne Istre, uključujući područje Štrmca je značajno i preporučena su daljnja istraživanja. Iz tog razloga očekuju se povišene vrijednosti pojedinih elemenata i u ovom istraživanju.

## 2.5 Tlo kao mediji za praćenje stanja okoliša

Tlo se sastoji od minerala nastalih trošenjem stijena u podlozi ili okruženju te organskih tvari nastalih procesima metabolizma i raspadanja organizama koji u tlu žive. Ono je podloga za rast biljaka i sustav za filtraciju vode (RUBEL i sur., 2020). Tlo nastaje u procesu pedogeneze. Najvažniji faktori postanka tla su klima, reljef, stijenska podloga, vrijeme i utjecaj organizama. Pod utjecaj organizama ubrajamo i ljudsku aktivnost koja se zbog svog značaja može izdvojiti i kao poseban faktor (DUDAL 2005).

Tlo je ključno u biogeokemijskim ciklusima i proizvodnji hrane te predstavlja životni prostor velikog broja organizama. Istraživanja tla bave se, između ostalog, proučavanjem bioraznolikosti unutar tla, problemima bioremedijacije i istraživanjem elementalnog sastava tla s naglaskom na potencijalno toksične elemente (RODRIGO-COMINO i sur., 2020).

Onečišćenje tla velik je problem suvremenog svijeta. Kvalitetu tla danas opterećuje niz organskih i anorganskih onečišćivača od kojih su većini izvor ljudske aktivnosti. To zauzvrat negativno utječe na kvalitetu i plodnost tla (MISHRA i sur., 2015). U svrhu praćenja stanja tla provode se istraživanja onečišćenja tla koja su koristan indikator onečišćenja okoliša općenito jer je tlo sučelje atmosfere, hidrosfere i biosfere.

Za korisno praćenje kemijskog sastava tla nužno je utvrditi pozadinske vrijednosti cijelog niza elemenata, s naglaskom na potencijalno toksične elemente, i onda njihove promjene pratiti kroz vrijeme. Geokemijski sastav tla na određenom području u najvećoj je mjeri utjecan stijenskom masom tog područja, a onda i procesima pedogeneze (BINI i sur., 2011). Prema Geokemijskom atlasu Hrvatske područje oko Štrmca ima povišene koncentracije As, Co, Cr, Fe, La, Mn, Ni, Sc, Sr, Th, Ti, V (unutar 75. percentila) (HALAMIĆ I MIKO, 2009). Jednom kontaminirano tlo može dugo pokazivati znakove kontaminacije. U talijanskoj provinciji Trento gdje nema točkastih izvora onečišćenja i veći dio regije je šumovit, jedini znakovi onečišćenja tla povezani su s atmosferskim prijenosom čestica te ugašenim rudarskim aktivnostima (BINI i sur., 2011).



Elementi u tragovima, sinonimno zvani i teškim metalima i mikroelementima (ADRIANO, 1986) te potencijalno toksičnim elementima (POURRET i HURSTHOUSE, 2019) su raznoliki elementi poput V, Cr, Mn, Mo, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, As, Se, Sb, Pb i Ba koji se u okolišu javljaju u malim količinama (za elemente u tragovima granica u prirodnim medijima je oko  $< 0,1\%$ ). Izraz teški metali tradicionalno se upotrebljava za metale gustoće  $> 5,0 \text{ gm}^{-3}$ , a označava elemente koji su potencijalno toksični, ali i one koji su u niskim koncentracijama potrebni za normalno funkcioniranje pojedinih živih organizama (ADRIANO 1986). Naziv potencijalno toksični elementi preferira se u novije doba i naglašava upravo tu dvojaku prirodu esencijalnosti i potencijalne toksičnosti koju ti elementi imaju. U skupinu potencijalno toksičnih elemenata ubrajaju se i glavni elementi Al i Fe (POURRET i HURSTHOUSE, 2019).

Najčešći antropogeni izvori potencijalno toksičnih elemenata su nepropisno odlaganje otpada, industrijske nesreće, pretjerano korištenje gnojiva i pesticida, rudarenje i metalurgija (PALANSOORIYA i sur., 2020).

### 2.1.1. Krom (Cr)

Toksičnost Cr povezana je s oksidacijskim stanjem i Cr (VI) je otrovniji od Cr (III). Cr uzrokuje nadražaj pluća i kože i kancerogen je [3]. Krom je litofilan element koji se uglavnom javlja u bazičnim stijenama i u glinastim tlima. Minerali Cr su kemijski inertni i često se javljaju u asocijacijama s Mn i Fe. Antropogeni izvori Cr su industrije boja i kože. Prosječna koncentracija Cr u svjetskim tlima je  $60 \text{ mg/kg}$ .  $\text{Cr}^{3+}$  slabo je mobilan samo u uvjetima niskog pH (ispod 5,5), a  $\text{Cr}^{6+}$  mobilan je i pri visokom i pri niskom pH. Više od 80% Cr u tlu javlja se u nemobilnom obliku, ali je  $\text{Cr}^{6+}$  toksičan i za biljke i za životinje i zato ga se nastoji reducirati postupcima remedijacije (KABATA PENDIAS, 2011).  $\text{Cr}^{2+}$  vrlo je otrovan, ali se rijetko pojavljuje u prirodi (HALAMIĆ i MIKO, 2009). Prosječna vrijednost Cr u svjetskim ugljenima je  $16 \text{ mg/kg}$  od čega u lignitima  $15 \pm 1 \text{ mg/kg}$ , a antracitima  $17 \pm 1 \text{ mg/kg}$  (KETRIS i YUDOVICH, 2009).

Istra ima povišene razine Cr u odnosu na ostatak Hrvatske, a najveće koncentracije Cr u tlu u Hrvatskoj ima Dalmacija. Medijan koncentracije Cr u primorskoj Hrvatskoj (u koju je uvrštena Istra) iznosi  $121 \text{ mg/kg}$ , a koncentracije su najčešće iznad  $90 \text{ mg/kg}$ . Područje Štrmca se prema karti raspodjele Cr u geokemijskom atlasu nalazi unutar 75. percentila, u području kojemu su pridodane vrijednosti  $115,0\text{--}142,9 \text{ mg/kg}$  (HALAMIĆ i MIKO, 2009).

U raškom ugljenu je koncentracija Cr 3,80 mg/kg, a u pepelu 17,0 mg/kg (MEDUNIĆ i sur., 2020).

### 2.1.2. Mangan (Mn)

Mangan je esencijalni element koji je odgovoran za aktivaciju brojnih enzima te je nužan za normalnu funkciju imunološkog sustava i metabolizma (ASCHNER i ASCHNER, 2005). U visokim dozama Mn je neurotoksičan (IQBAL i sur., 2012).

Mangan se češće javlja u bazičnim stijenama. Minerali Mn su podložni trošenju i tada tvore sekundarne minerale Mn, često u formi nodula. Mn najčešće nalazimo u asocijaciji s drugim metalima, često Fe. Koncentracije Mn u svjetskim tlima najčešće variraju između 411-550 mg/kg, a više koncentracije se javljaju u praškasto-ilovastim (eng. *loamy soil*) i vapnenačkim tlima. Mn lako stvara komplekse. Obično se ne smatra onečišćujućom tvari, ali ima negativne učinke na biljke u visokim koncentracijama (KABATA-PENDIAS, 2010). Mn je mobilan samo u kiselim i reducirajućim uvjetima (HALAMIĆ i MIKO, 2009). Prosječna koncentracija Mn u svjetskim ugljenima je 86 mg/kg. Prosječna koncentracija u lignitima je  $100 \pm 6$  mg/kg, a u antracitima  $81 \pm 5$  mg/kg (KETRIS i YUDOVICH, 2009).

U primorskoj Hrvatskoj medijan Mn je najviši u zemlji, 1 082 mg/kg, a na području okolice Štrmca koncentracije Mn su unutar raspona 75-90 percentila (1 013-1328 mg/kg) (HALAMIĆ i MIKO, 2009).

### 2.1.3. Željezo (Fe)

Željezo pripada glavnim elementima u tlu. U dubljim dijelovima Zemljine kore najčešće se javlja u obliku  $Fe^{2+}$ , a u plićim u obliku  $Fe^{3+}$  iona. Povremeno se pojavljuje i u oksidacijskim stanjima +4 i +6. Fe je mobilan u reduktivnim uvjetima i pri niskom pH. Koncentracija Fe u svjetskim tlima je 3,5%, a povećane koncentracije nalazimo u tlima s velikom koncentracijom organske tvari. Fe se javlja u velikom broju minerala (hematit, magnetit, pirit), a većina Fe nije jako mobilna (KABATA-PENDIAS, 2010).

Koncentracija Fe je dosta ujednačeno raspoređena na prostoru RH, ali najveću koncentraciju Fe u Hrvatskoj nalazimo u primorskoj Hrvatskoj. Prosječna koncentracija Fe u primorskoj Hrvatskoj je 4,18%. Okolica Štrmca pripada u raspon između 75. i 90. percentila s procijenjenim koncentracijama Fe 4,19-4,85% (HALAMIĆ i MIKO, 2009).

#### 2.1.4. Kobalt (Co)

Kobalt se u najvišim koncentracijama javlja u magmatskim stijenama. Često ga nalazimo zajedno sa S, As i Se i u mineralima Fe i Mn. Medijan koncentracije Co u svjetskim tlima je oko 10 mg/kg, a povišene koncentracije češće nalazimo u smeđim tlima (eng. *loafy Cambisoils*) i tlima bogatima organskim tvarima. Povišene vrijednosti Co nalazimo i u blizini tvornica za obradu metala (što odgovara Štrmačkom području zbog odlaganja otpada iz talionice na tom odlagalištu). Najvažniji izvori onečišćenja Co su talionice, a u manjoj mjeri ugljen (KABATA- PENDIAS, 2011). Raspon koncentracije Co u tlima je 2-40 mg/kg (HALAMIĆ i MIKO, 2009). Prosječna koncentracija Co u svjetskim ugljenima je 5,1 mg/kg od čega u lignitima  $4,2 \pm 0,3$  mg/kg, a u antracitima  $6,0 \pm 0,2$  mg/kg (KETRIS i YUDOVICH, 2009).

Medijan koncentracije Co za primorsku Hrvatsku je 18 mg/kg što je najviši medijan u Hrvatskoj. Područje Štrmca nalazi se u rasponu između 90. i 98. percentila s procijenjenim koncentracijama 21-26 mg/kg (HALAMIĆ i MIKO, 2009).

#### 2.1.5. Nikal (Ni)

Nikal je esencijalni element u životinja i ljudi. U biljaka je nužan za apsorpciju Fe i klijanje sjemena. U životinja ima ulogu u metabolizmu. Prekomjerna izloženost Ni i njegovim spojevima može oštetiti tkiva i ima kancerogeni efekt (POONKOTHAI i VIJAYAVATHI, 2012).

Nikal ima najveću koncentraciju u bazičnim i ultrabazičnim stijenama, Često ga nalazimo zajedno s Fe. Ni. Ima visoku koncentraciju u tlima, a najčešće ga nalazimo u smeđim (eng. *Cambisoils*) i vapnenačkim (eng. *Calcisoils*) tlima. Najčešće vrijednosti Ni u tlima su između 13-37 mg/kg.  $Ni^{2+}$  je mobilan prilikom trošenja stijena, ali se i lako veže za neke minerale glina i blago je mobilan u tlima. Izvori onečišćenja Ni su metaloprerađivačka industrija, izgaranje nafte i ugljena, neka gnojiva i muljevi (KABATA-PENDIAS, 2010). Prosječna koncentracija Ni u svjetskim ugljenima je 13 mg/kg od čega  $9 \pm 0,9$  mg/kg u lignitima i 17 mg/kg u antracitima (KETRIS i YUDOVICH, 2009).

Koncentracija Ni najviša je u primorskoj Hrvatskoj s medijanom od 74,6 mg/kg. Približan prostor područja istraživanja pripada područjima najonečišćenjima Ni u Hrvatskoj. Raspon percentila je 90.-98, s pridruženim koncentracijama od 96,0-144,5 mg/kg

(HALAMIĆ i MIKO, 2009). Koncentracija Ni u raškom ugljenu je 20,6 mg/kg, a pepela 91,0 mg/kg (MEDUNIĆ i sur., 2020).

### 2.1.6. Cink (Zn)

Cink je esencijalan element koji u ljudi podržava normalnu funkciju imuniteta i živčanog sustava kao i u regulaciji proizvodnje proteina. Simptomi trovanja Zn su povraćanje, proljev, crvena boja urina, žutica, oštećenja jetre i bubrega, aritmija i anemija, ali Zn nema visoki potencijal za akumulaciju u ljudi (NRIAGU, 2007). Procijenjena letalna doza Zn za ljude (LD<sub>50</sub>) je oko 30 000 puta veća od preporučene dnevne doze za odrasle muškarce, a kako pri znatno manjim dozama uzrokuje mučninu i povraćanje, fatalno trovanje Zn je malo vjerojatno (PLUM i sur., 2010). Zn u visokim koncentracijama inhibira rast i razvoj biljaka i ponaša se kao antagonist Cu (ROUT i DAS, 2003).

Prosječna koncentracija Zn u svjetskim tlima je 70 mg/kg. Zn je mobilan u procesima trošenja stijena i lako se veže za karbonate. Zn se najčešće koristi za pocinčavanje čelika, ali i u baterijama, autoindustriji i proizvodnji pesticida. Intenzivna poljoprivreda također povećava koncentraciju Zn u površinskim tlima. Zn se u tlu najčešće nalazi u otopinama u oblik slobodnih ili složenih iona (KABATA-PENDIAS, 2010). Zn je esencijalan element i za biljke i za životinje uključen u sintezu proteina (ALLOWAY, 2008).

Medijan koncentracije Zn za primorsku Hrvatsku je 108 mg/kg. Područje oko Štrmca je unutar raspona 75.-90. percentila s procijenjenom koncentracijom 116-144 mg/kg (HALAMIĆ i MIKO, 2009). U raškom ugljenu koncentracija Zn je 3,40 mg/kg, a u pepelu 15,0 mg/kg (MEDUNIĆ i sur., 2020).

### 2.1.7. Vanadij (V)

Nema dokaza da je vanadij esencijalni element za ljude, ali pojedini spojevi V pokazuju antikancerogena svojstva (HALL i sur., 2003; MUKHERJEE i sur., 2004). Prosječne koncentracije V u svjetskim ugljenima su 25 mg/kg od čega 22±2 mg/kg u lignitima i 28±1 mg/kg u antracitima (KETRIS i YUDOVICH, 2009).

V nema mnogo vlastitih minerala. U ugljenima često pronalazimo visoke koncentracije V, a još se više koncentrira u pepelu nastalom izgaranjem ugljena. Prosječne koncentracije V u svjetskim tlima su 129 mg/kg, a najčešće dolaze u rasponu od 69-320 mg/kg. Najviše koncentracije pronalazimo u smeđim tlima nastalima trošenjem bazičnih

stijena. Onečišćenja tla V su rijetka, ali ukazuju na onečišćenja nastala obradama rude i izgaranjem ugljena (KABATA-PENDIAS, 2010). Drugi izvori navode raspon prosječnih koncentracija V u tlu 10-220 mg/kg uz najviše koncentracije u vapnenačkim tlima (POLEDNIOK i BUHL, 2003). V je mobilan u prisutstvu kisika, a esencijalni je element za neke biljke. Otrovnost pokazuje u visokim koncentracijama od >10 mg/kg (HALAMIĆ i MIKO, 2009).

Medijan koncentracije V u tlu u primorskoj Hrvatskoj je 148 mg/kg. Područje Štrmca nalazi se u rasponu od 90.-98. percentila u odnosu na ostatak Hrvatske s pridruženim koncentracijama V u tlu između 178-243 mg/kg (HALAMIĆ i MIKO, 2009). U raškom ugljenu koncentracija V iznosi 92,2 mg/kg, a u pepelu 408 mg/kg (MEDUNIĆ i sur., 2020).

### **2.1.8. Selen (Se)**

Selen je esencijalni element za ljude i životinje, a ima pozitivan utjecaj i na rast i otpornost biljaka (CHAUHAN i sur., 2019). Se je u visokim koncentracijama toksičan, a osobit problem predstavlja njegova sklonost bioakumulaciji i mogućnost dugog zadržavanja u sedimentu i ponovnog otpuštanja u vodeni okoliš (LEMLY, 1997).

Koncentracija Se u Zemljinoj kori iznosi oko 0,05 mg/kg. Viša je u magmatskim stijenama te u glinovitim sedimentim stijenama nego u vapnenačkim stijenama i pješčenjacima. U tlu se javlja u obliku selenita ( $\text{Se}^{4+}$ ) i selenata ( $\text{Se}^{6+}$ ), a u organskim spojevima u obliku  $\text{Se}^{2-}$ . Se često prati ponašanje S i pojavljuje se u visokim koncentracijama u nekim ugljenima. Prosječna koncentracija Se u svjetskim tlima je oko 0,44 mg/kg. Problem nedostatne koncentracije Se za proizvodnju hrane s potrebnim udjelom Se u ljudskoj i životinjskoj prehrani češći je nego problem opterećenja tla Se. (KABATA-PENDIAS, 2010).

U raškom ugljenu nalazimo povišenu koncentraciju Se koja se kreće između 5,70 mg/kg u ugljenu i 25 mg/kg u pepelu (MEDUNIĆ i sur., 2020). To je viša koncentracija u odnosu na svjetski prosjek koji je za antracite 1,6 mg/kg u ugljenu i 9,9 mg/kg u pepelu (YUDOVICH I KETRIS, 2006).

### 2.1.9. Olovo (Pb)

Olovo je neesencijalni element sa značajnim toksičnim učincima. U ljudi i životinja izaziva poremećaje u živčanom i sustavu organa za izlučivanje kao i u proizvodnji krvi i endokrinom sustavu (ASSI i sur., 2016). U izvore Pb se ubrajaju promet, metalna industrija, efluenti krutog otpada, ljudski i životinjski izmet (SENGAR i sur., 2008). Olovo je vrlo otrovno i za biljke i izaziva oksidativni stres, ali pojedine biljke pokazuju strategiju za toleriranje visokih razina Pb zbog čega se razmatra potencijal za fitoremedijaciju Pb (GUPTA i sur., 2013). Prosječna vrijednost Pb u svjetskim ugljenima je 7,8 mg/kg od čega  $6,6 \pm 0,4$  za lignite i  $9,0 \pm 0,7$  mg/kg za antracite (KETRIS i YUDOVICH, 2009).

Najviše koncentracije Pb nalazimo u kiselim magmatskim stijenama te u glinovitim sedimentima. Pb u stijenama možemo podijeliti na primarno Pb, prisutno u mineralima stijena od njihova postanka, i sekundarno Pb nastalo radioaktivnim raspadima. Najčešće se javlja kao  $Pb^{2+}$ , ali prisutno je i u  $Pb^{4+}$  oksidacijskom stanju. Prosjek koncentracije Pb u svjetskim tlima je 27 mg/kg, a koncentracije u smeđim tlima obično su više. Kontaminacija površinskog tla Pb je česta, a javlja se zbog rudarenja, industrijskih aktivnosti i prometa te lova (KABATA-PENDIAS, 2010).

Medijan koncentracije Pb u tlu u primorskoj Hrvatskoj je 48,7 mg/kg. Većina Istre, uključujući i područje Štrmca, prostor je kojemu je pripisana koncentracija Pb u tlu između 50. i 75. percentila u Hrvatskoj s pripadajućim vrijednostima od 33,0-46,3 mg/kg (HALAMIĆ i MIKO, 2009). U raškom ugljenu koncentracija je 2,00 mg/kg, a u pepelu 8,60 mg/kg (MEDUNIĆ i sur., 2020).

### 2.6 PIXE spektroskopija u istraživanju okoliša

PIXE metoda dobro je prihvaćena u laboratorijskom radu te se koristi u ispitivanju elementnog sastava uzoraka aerosola (LUCARELLI i sur., 2011), voda (KAUR i sur., 2012), tla (NSOULI i sur., 2004; WASIU i sur., 2019), krvi (LEÓN-MEJÍA i sur., 2014) i arheoloških uzoraka (ROUMIÉ i sur., 2010). Uzorci koji se ispituju u PIXE metodi mogu se prema debljini podijeliti na „debele“, „srednje debele“ i „tanke“ pri čemu su debeli oni uzorci koji mogu u potpunosti zaustaviti zraku protona, odnosno zraka protona kroz njih ne može proći. U praksi je to debljina od oko 100  $\mu$ m naviše (RODRÍGUEZ i sur., 2017). Rana upotreba PIXE tehnike u ove svrhe vezana je za analizu aerosola, primjerice u Milanu i Singapuru 1990-ih godina (ORLIĆ i sur., 1994; MARCAZZAN i sur., 2001).

Početna geološka istraživanja pomoću PIXE tehnike obavljala su se još 1970-ih i 1980-ih godina, ali nakon toga se to područje istraživanja na neko vrijeme prestalo razvijati. Glavni razlog za to su problemi u kvaliteti analitike i cijena. Problem PIXE metode je preklapanje linija različitih elemenata u spektru koji čine složeni geološki uzorak i otežana karakterizacija elemenata zbog pozadinskog zračenja, posebno pri detekciji REE koji su važni u geološkim istraživanjima (ANNEGARN I BAUMAN, 1990). Također, metode koje se temelje na rendgenskoj emisijskoj spektroskopiji, kao što je PIXE, mogu mjeriti sastav uzorka samo do dubine od oko 10-100  $\mu\text{m}$  zbog čega deblji uzorci moraju biti dobro homogenizirani kako bi se dobili točni rezultati (KASZTOVSZKY I PŘICHYSTAL, 2018). Usto, troškovi mjerenja PIXE tehnike značajni su zbog korištenja i održavanja akceleratora. Ovi problemi uvelike su ostali prisutni i u posljednjih 30 godina jer su složenost geoloških materijala i troškovi akceleratora potrebnih za PIXE analizu i dalje značajni ograničavajući faktor za široku primjenu PIXE metode. Međutim, ne postoji idealna tehnika za geokemijske analize. Referentna metoda u istraživanju uzoraka tla je atomska apsorpcijska spektroskopija s induktivno spregnutom plazmom (AAS/ICP) koja zahtjeva otapanje geoloških uzoraka u kiselinama što komplicira pripremu eksperimenta, a nije potrebna za sve primjene. Danas se problem preklapanja spektralnih linija različitih elemenata može umanjiti kombinacijom odgovarajućih detektora (MEDUNIĆ, 2014), a dostupnost PIXE metode u laboratorijima sve je veća.

Poželjno je unaprijed znati kakva se vrsta geološkog materijala ispituje. PIXE se može koristiti za elemente  $11 \leq Z \leq 92$  (KUMAR I MEHTA, 2014). Što materijal ima kompliciraniji mineralni sastav to je PIXE metoda nepogodnija i potrebnije je koristiti druge metode (SATYANARAYANA I sur., 2020). Kod elemenata  $Z < 11$  karakteristično rendgensko zračenje se apsorbira u samom uzorku i prozoru detektora (D'ALESSANDRO I sur., 2003). Najkorisnije podatke o tlu u Štrmcu može se dobiti za neke elemente u tragovima (Ti, V, Cr, Mn) i za Fe. Od ovih je V osobito zanimljiv indikator jer je i inače povišen u lokalnom ugljenu. Prethodno istraživanje koje je koristilo PIXE metodu na tlu raškog područja dalo je korisne rezultate za S (MEDUNIĆ I sur., 2014). S se nalazi malo ispod idealnog raspona Z za ovu metodu, ali je unutar šireg raspona. Se se također nalazi u tom rasponu, ali njegova karakterizacija je otežana zbog niskih koncentracija koje su oko granica detekcije metode.

### **2.6.1. Primjeri korištenja PIXE metode u praćenju stanja okoliša**

PIXE metoda korištena je u procjeni onečišćenja povrća potencijalno toksičnim elementima (PANTELICA i sur., 2011). Ekstrakti uzoraka kupusa, pastrnjaka, rajčice i paprike ispareni su na foliji i stavljeni na aluminijske nosače. Korištena je protonska zraka energije 3 MeV. Uzorci su mjereni pri struji protona od 0,5 nA, s kolimatorom  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ . Korišten je Si(Li) detektor. Granice detekcije su za većinu elemenata bile reda veličine od 10 mg/kg. Zaključeno je da su koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u promatranom povrću unutar dozvoljenog raspona, a PIXE metoda pogodna za karakterizaciju takve vrste uzoraka.

Analiza isparenih ostataka otpadnih voda iz kožara te pripadajućih plitkih (oko 30-80 m dubine) i dubokih (oko 100 m dubine) podzemnih voda u Pakistanu također je provedena pomoću PIXE metode (SHAKIR i sur., 2012). Ispareni uzorci su otopljeni i nanoseni na filter, a potom suhi stavljeni u PIXE komoru. Korištena je protonska zraka 3,8 MeV s kolimatorom promjera 3 mm i mjereno je pri struji protona od 20 nA. Korišten je Si(Li) detektor. Otpadne vode onečišćene su Ca, Cl, Cr, Fe, K, Mn, S i Si, a plitke podzemne vode Cl, Cr, Fe, Co, Ni i Si. Rezultat je činjenica da lokalna voda nije pogodna za piće niti zalijevanje poljoprivrednih kultura.

PIXE metoda korištena je za karakterizaciju potencijalno toksičnih elemenata pri praćenju zagađenja tla u industrijskoj zoni u Bangladešu (AKTER i sur., 2019). Korištene su debele mete (oko 700  $\mu\text{m}$ ) koje su prešane bez veziva i priprema uzoraka usporediva je s onom u ovom diplomskom radu. Korištena je protonska zraka energije 2,2 MeV i mjereno je pri struji elektrona od 10 nA. Za detekciju je korišten Si(Li) detektor. Pronađene su povišene koncentracije Pb, Fe, Ni, Cu i Co, a onečišćenje se smanjivalo s povećavanjem dubine uzorkovanja.



### 3. Materijali i metode istraživanja

#### 3.1 Područje istraživanja

Područje istraživanja nalazi se u naselju Štrmac na jugoistoku istarskog poluotoka (slika 1). Štrmac se nalazi na numulitnim vapnencima eocenske starosti (ŠIKIĆ i sur, 1969). Tlo u Štrmcu pripada skupini smeđih tala na vapnencu [4].



**Slika 1.** Položaj područja istraživanja na istarskom poluotoku (Izvor podloge: ArcGIS (Esri, Maxar, GeoEye, Earthstar Geographics, CNES/Airbus DS, USDA, USGS, AeroGRID, IGN, and the GIS User Community) (2021): World Imagery, Basemaps, 22.7.2021. [5]).

#### 3.2 Uzorci i priprema uzoraka

Uzorci tla prikupljeni su u podnožju ilegalnog odlagališta otpada nastalog izgaranjem raškog ugljena u lokalnoj termoelektrani te otpada iz ljevaonice (slika 2). Brdo otpada prekriveno

je zemljom i vegetacijom u pokušaju da se spriječi erozija i ispiranje odbačenog materijala. Uzorkovanje je provedeno 10. svibnja 2019. godine, a uzorci su uzeti ručno s dubine 5-15 cm (od čega je pliće uzorkovanje u područjima šumaraka). Uzorci su osušeni na zraku, homogenizirani i čuvani u plastičnim posudama do prešanja.



**Slika 2.** Mjesta uzorkovanja na saniranom odlagalištu šljake, pepela i ljevaoničkog otpada u Štrmcu (Izvor podloge: Državna geodetska uprava (DGU), 2021. Digitalni ortofoto <https://geoportal.dgu.hr/>, 10.7.2021. [6]) Sadrži podatke Državne geodetske uprave, mrežna usluga pregleda, preuzeto 10.7.2021., Digitalni ortofoto 2018-WMS servis za anonimne korisnike.

Uzorci su prešani u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova IRB-a pod tlakom od 5 atm bez veziva. Promjer pojedinačne tablete je oko 1 cm (Slika 3).



**Slika 3.** Pripremljene tablete uzoraka za analizu.

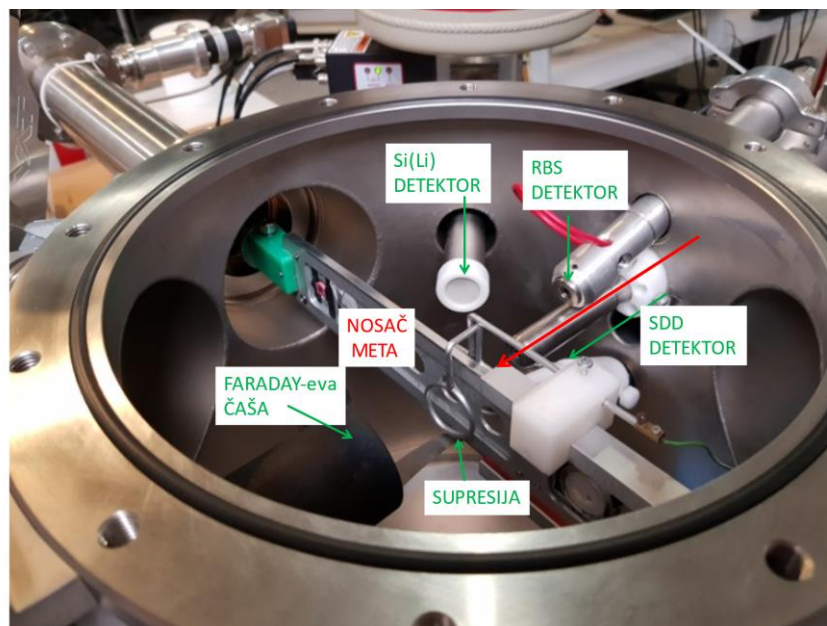
Uzorci su zajedno sa standardima pričvršćeni na aluminijski nosač pomoću karbonske trake i stavljeni u PIXE komoru.

### 3.3 PIXE spektroskopija

PIXE spektroskopija temelji se na korištenju čestica težih od elektrona (najčešće protona) u svrhu pobuđivanja unutrašnjih elektrona elemenata koji se nalaze u meti. Nakon sudara protona iz ulazne zrake s elektronima iz unutrašnjih ljuski, ti se elektroni izbacuju sa svojeg energetskog nivoa, a njihovo mjesto zauzimaju elektroni iz vanjskih ljuski. Pri tome se oslobađa energija koja se emitira u obliku karakterističnog rendgenskog zračenja. PIXE spektri okolišnih uzoraka često su vrlo komplicirani. U jednom spektru istovremeno nalazimo kontinuirano pozadinsko zakočno zračenje (njem. *bremstrahlung*) te linije diskretnih energija koje se odnose na karakteristično rendgensko zračenje pripadnih elemenata (NASTASI i sur., 2019). Vjerojatnost da će nabijena čestica pri sudaru s elektronima u meti stvoriti prazninu koja će u konačnici rezultirati emitiranjem rendgenskog zračenja utoliko je veća ukoliko brzina ulaznih protona odgovara brzini unutrašnjih elektrona atoma u meti (ABEDIN i sur., 2013). U svrhu kvalitativne i kvantitativne elementalne analize uzorka koriste se matematički modeli i programi poput GUPIXWIN-a (CAMPBELL i sur., 2010) uz teoretske spektre pojedinih elemenata prilagođene pojedinoj matrici. Općenito, unutar spektra, eneregije linija rendgenskog zračenja (eng. *peak*) su podaci koji korespondiraju s kvalitativnim sastavom uzorka, a površina ispod tih linija (intenzitet) s koncentracijom (NASTASI i sur., 2019). Poseban ograničavajući faktor u osjetljivosti

metode (smanjenju granice detekcije) predstavlja pozadinsko zračenje čija je glavna sastavnica zakočno zračenje. Zakočno zračenje je zračenje koje nastaje kada se nabijene čestice, npr. protoni, usporavaju unutar samog uzorka. Pritom, u spektru uzorka dominira zakočno zračenje elektrona izbačenih iz orbitale, tj. sekundarno zakočno zračenje. Efekt pozadinskog zračenja može pojačati prisustvo elemenata niskog  $Z$  u uzorku (Na, F, Al). Pozadinsko zračenje može se umanjiti korištenjem odgovarajućih ulaznih izvora zračenja, primjenom tankog sloja ugljika na uzorak ili sastavnicama unutar elementarnog postava koji skreću ulaznu zraku (eng. *beam deflector*). Granica detekcije određenog elementa se određuje prema pozadinskom zračenju ispod linije pripadnog elementa. Ako je intenzitet linije veći od tri standardne devijacije pozadinskog zračenja, za element se smatra da je iznad granice detekcije (NASTASI i sur., 2019).

PIXE eksperimentalni postav na Institutu Ruđer Bošković sastoji se od Tandetron akceleratora čestica od 1 MV koji generira ulazni snop s energijama protona do 2 MeV te eksperimentalne vakuumske komore. U komori se nalazi postolje s uzorcima, detektori, elektronički lanac za prikupljanje podataka te računalna jedinica. Uzorci su mjereni pri struji protona od 0,6 nA, a ukupni skupljeni naboj bio je 0,5 do 0,6 nC po uzorku. Na izlazu snopa nalazi se kolimator promjera 5 mm. Ulazna zraka pada pod kutom od  $0^\circ$  u odnosu na normalu uzorka. Kao detektori izlaznog rendgenskog zračenja korišteni su SDD detektor tipa Vitus H20 proizvođača KETEK GmbH (debljina Be prozora 8  $\mu\text{m}$  i površina Si kristala  $30\text{mm}^2$ ) i Si(Li) detektor model SSL80165 proizvođača Canberra (debljina Be prozora 25  $\mu\text{m}$  i površina Si(Li) kristala  $80\text{mm}^2$ ) (IVOŠEVIĆ, 2015). U unutrašnjosti komore PIXE uređaja IRB-a nalaze se nosač meta, Si(Li) i SDD detektori i Faradeyeva čaša (slika 4).



**Slika 4.** Unutrašnjost PIXE komore

Faradejeva čaša je metalna čaša koja služi za nadzor količine elektronskog naboja koja dolazi na uzorak u slučaju tankih meta (KUMAR i MEHTA 2014). U ovom radu količina naboja se mjerila direktno s uzorka budući da snop iona ne može proći kroz uzorak i biti prikupljen u Faradejevoj čaši. Ispred Si(Li) detektora postavljen je Mylar filter od 275  $\mu\text{m}$ . Supresija je bila -400 V. Snop iona je pozicioniran pomoću kvarcne mete.

Izbor detektora u PIXE tehnici ovisi o tome koje se energetske područje želi detektirati, odnosno o tome koji se elementi očekuju u uzorku. Detektori se razlikuju po svojoj energijskoj razlučivosti, odnosno sposobnosti razlikovanja bliskih energija u spektru pojedinog materijala (IVOŠEVIĆ 2015). U Laboratoriju za interakcije ionskih snopova Instituta Ruđer Bošković (IRB) koriste se Si(Li) i SDD detektori. Kako je korišteni SDD Vitus H20 detektor efikasniji na nižim energijama rendgenskog zračenja, a Si(Li) detektor tipa SSL80165 na onim višim, za elemente nižeg atomskog broja od Fe korišteni su podaci sa SDD detektora, a za Fe i elemente višeg Z sa Si(Li) detektora. Dodatnu provjeru predstavlja relativna greška za elemente graničnih vrijednosti Z u usporedbi sa standardima. Takva provjera pokazala je dobra slaganja s opisanom podjelom. Budući da je V pokazao usporediva slaganja koncentracija mjerenja s koncentracijama standarda na oba detektora, a kako je na Si(Li) detektoru izmjerena vrijednost koncentracije V na svim uzorcima, za razliku od SDD detektora, za V su iznimno korišteni podaci sa Si(Li) detektora.

U svrhu kontrole kvalitete uzorka korišteni su standardi *Natural soil* (IAEA, 2014) i *Montana soil Standard Reference Material 2710* s vrlo povišenim koncentracijama elemenata u tragovima (NIST, 2003).

### 3.4 Preciznost i točnost

Preciznost i točnost analitike ovise o metodi, kvaliteti laboratorijske opreme i kalibriranju laboratorijske opreme kao i o vještini i iskustvu osobe koja prikuplja i analizira podatke. Točnost (*accuracy*) mjera je koja opisuje koliko je mjereni podatak blizak stvarnoj vrijednosti ili očekivanoj vrijednosti. Točnost se iskazuje kao apsolutna ili relativna greška. Na točnost utječu pogreške u uzorkovanju, pogrešni zaključci o značenju mjerenih rezultata uzrokovani pogrešnim pretpostavkama u metodi, pogreške mjerenja i pogrešne procjene osobe koja mjerenja provodi. S druge strane preciznost je mjera koja opisuje raspršenost ponovljenih mjerenja odnosno količinu odstupanja jednog rezultata mjerenja od rezultata drugog mjerenja. (HARVEY, 2000).

Standardi ili certificirani referentni materijali su materijali u kojima je poznata jedna ili više varijabli, a proizvedeni su na strogo kontroliran način i imaju potrebnu popratnu dokumentaciju, odnosno certifikat (HU i QI, 2014). Koriste se u postupcima kontrole kvalitete koji služe procjeni pouzdanosti analitičkih tehnika ili laboratorijskih postavki. U PIXE tehnici je osobito važno odabrati odgovarajući standard. Budući da je riječ o nedestruktivnoj tehnici u kojoj najveći doprinos očitavanju daju slojevi blizu površine, za najtočnije rezultate uzorak mora biti što homogeniji i sastavom sličniji uzorcima koji se mjere. Pouzdanost standarda može se povećati analiziranjem veće površine uzorka koristeći „širu“ zraku protona (VALKOVIĆ i sur., 1995). To je potrebno imati na umu kad se ocjenjuju podaci za podudarnost mjerenja uzoraka sa standardima u ovom radu.

Podaci o preciznosti mogu se procijeniti pomoću standardne devijacije U slučaju kad ne postoji više mjerenja i ne može se dati podatak o raspršenosti rezultata mjerenja, u svrhu procjene preciznosti mogu se koristiti druge metode, poput usporedbe s pogreškom prilagodbe. Posebna potpoglavlja u rezultatima i raspravi posvećena su procjeni preciznosti i točnosti ostvarenih mjerenja.

Pogreška mjerenja sastoji se od mnogo faktora od kojih su neke pogreške u kalibraciji instrumenta, pogreške prilagodbe i pogreške u točnosti podataka u bazama podataka koje se koriste za tumačenje spektra (NEJEDLÝ i sur., 1998).

### 3.5 Indeksi zagađenja

Indeksi zagađenja (eng. *pollution indices*) matematički su alati koji omogućavaju procjenu stupnja zagađenja tla. Oni omogućuju zaključivanje o tome je li zagađenje produkt antropogene aktivnosti ili prirodnih varijacija te kako se opterećenje tla pojedinim elementima mijenja kroz vrijeme. Postoji više takvih indeksa koji se mogu podijeliti na „pojedinačne“ (procjenjuju svaki element pojedinačno) i „složene“ (procjenjuju više elemenata istodobno ili predstavljaju zbroj različitih indeksa). Vjerojatno najjednostavniji od svih indeksa je „pojedinačni indeks zagađenja“ (eng. *single pollution index*). (KOWALSKA i sur., 2018).

Pojedinačni indeks zagađenja računa se prema formuli :

$$PI = C_{(PTEu)} / C_{(PTEpoz)}$$

Gdje je PI = pojedinačni indeks zagađenja;  $C_{(PTEu)}$  = izmjerena koncentracija potencijalno toksičnog elementa u uzorku;  $C_{(PTEpoz)}$  = koncentracija potencijalno toksičnog elementa u referentnim vrijednostima u literaturi ili izmjerenim kontrolnim vrijednostima. Za potrebe računanja ekoloških indeksa koristim vrijednosti iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19, 2019), prosječne vrijednosti za svjetska tla (KABATA-PENDIAS, 2010, REIMANN i DE CARITTAT, 1998), podatke za površinska tla (eng. *topsoil*) (FOREGS, 2005 u KABATA-PENDIAS, 2010) te podatke iz Geokemijskog atlasa RH (HALAMIĆ i MIKO, 2009).

### 3.6 Ostale metode obrade podataka

Izračuni standardnih devijacija i primjereno zaokruživanje rezultata kao i računanje ekoloških indeksa i izrada grafičkih priloga provedeni su u Microsoft Excelu 2016. Osnovni statistički parametri i Kendall Tau koeficijenti korelacije ( $p < 0,05$ ) izračunati su u programu PAST4.03. Kartografski prikazi izrađeni su u programima ArcMap 10.8 kompanije ESRI uz korištenje podloge s ArcGIS Online servisa [5] zahvaljujući licenci za ArcGIS paket Geografskog odsjeka PMF-a (slika 4) te QuantumGIS 10.5 uz korištenje javno dostupnih

podataka Državne geodetske uprave [6] (ostali kartografski prikazi). Rezultati su zaokruženi na najveći višekratnik broja deset sadržan u standardnoj devijaciji (za višestruka mjerenja, odnosno uzorke 2, 4 i 8) ili po istom principu za jednostruka mjerenja gdje ulogu standardne devijacije zauzima broj dobiven formulom:

$$\text{Pogreška prilagodbe}^* \text{ izmjerena koncentracija}/100$$

Pogreška prilagodbe je u ovom kontekstu dio ukupne pogreške mjerenja koju procijeni korišteni program za obradu podataka PIXE spektara.



## 4. Rezultati

### 4.1 Koncentracije analiziranih elemenata

Metodom PIXE određene su koncentracije ukupno 25 elemenata te su iste prikazane u tablicama (tablice 1-3). Osnovni statistički parametri (minimum, maksimum, medijan, aritmetička sredina i standardna devijacija) provedenih mjerenja nalaze se u priložima 1 i 2. U tablici 1 prikazane su izmjerene koncentracije 7 glavnih i sporednih elemenata 11 prikupljenih uzoraka sa odlagališta Štrmac prikazane u postocima, a u tablicama 2 i 3 elementi u tragovima i sporedni elementi s koncentracijama prikazanim u mg/kg. Navedene su i mjere raspršenosti mjerenja te granice detekcije za pojedine elemente.

**Tablica 1.** Izmjerene koncentracije 7 glavnih i sporednih elemenata izražene u postocima s procijenjenim mjerama raspršenosti mjerenja (SD) i aritmetičkim sredinama granica detekcije za svaki pojedini element (GD). Oznaka „nd“ označava mjerenja ispod  $GD \pm SD$ . Masno su otisnute najviše izmjerene vrijednosti.

Uzorci i tla	Varijable													
	Mg		Al		Si		S		K		Ca		Fe	
	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD
U1	1,25	0,02	1,17	0,01	1,16	0,01	<b>8,26</b>	0,04	nd	nd	26,2	0,1	0,93	0,01
U2	<b>1,5</b>	0,1	2,3	0,2	2,2	0,1	3,6	0,2	0,015	0,009	<b>29</b>	3	1,58	0,02
U3	1,25	0,01	7,91	0,03	22,82	0,07	0,180	0,005	1,45	0,01	7,21	0,03	4,22	0,04
U4	1,290	0,004	<b>9,22</b>	0,03	26	1	0,09	0,01	<b>1,5</b>	0,1	1,11	0,03	<b>4,92</b>	0,06
U5	0,82	0,01	6,3	0,02	19,32	0,03	2,94	0,01	0,763	0,008	6,94	0,02	3,44	0,02
U6	1,03	0,01	8,34	0,04	28,4	0,1	0,293	0,006	1,43	0,01	1,31	0,01	4,33	0,07
U7	1,13	0,01	8,85	0,03	27,90	0,09	0,090	0,004	1,43	0,01	0,984	0,009	4,73	0,08
U8	1,03	0,03	5,3	0,1	16	1	0,06	0,01	1,25	0,03	19,4	0,4	2,574	0,008
U9														

	1,00	0,01	7,88	0,03	30,5	0,1	0,227	0,006	1,34	0,01	1,26	0,01	4,10	0,08
U10	0,98	0,01	8,76	0,03	<b>31,11</b>	0,08	0,156	0,006	1,34	0,01	0,862	0,009	4,43	0,09
U11	0,89	0,01	8,24	0,04	26,9	0,1	0,176	0,006	1,29	0,01	1,19	0,01	3,95	0,07
GD	0,01		0,007		0,006		0,007		0,005		0,01		0,002	

S obzirom na to da je riječ o uzorcima tla s karbonatne podloge, očekivano su najviše koncentracije Si i Ca. Visoka koncentracija S u uzorku broj 2 posljedica je činjenice da se radi o uzorku iz samog podnožja brda s visokom koncentracijom pepela.

**Tablica 2:** Izmjerene koncentracije 9 sporednih elemenata i elemenata u tragovima izražene u mg/kg s procijenjenim mjerama raspršenosti mjerenja (SD) i aritmetičkim sredinama granica detekcije za svaki pojedini element (GD). Oznaka „nd“ označava mjerenja ispod  $GD \pm SD$ . Oznaka „@“ označava da je samo jedno od višestrukih mjerenja pokazalo vrijednost za varijablu. Masno su otisnute najviše izmjerene vrijednosti.

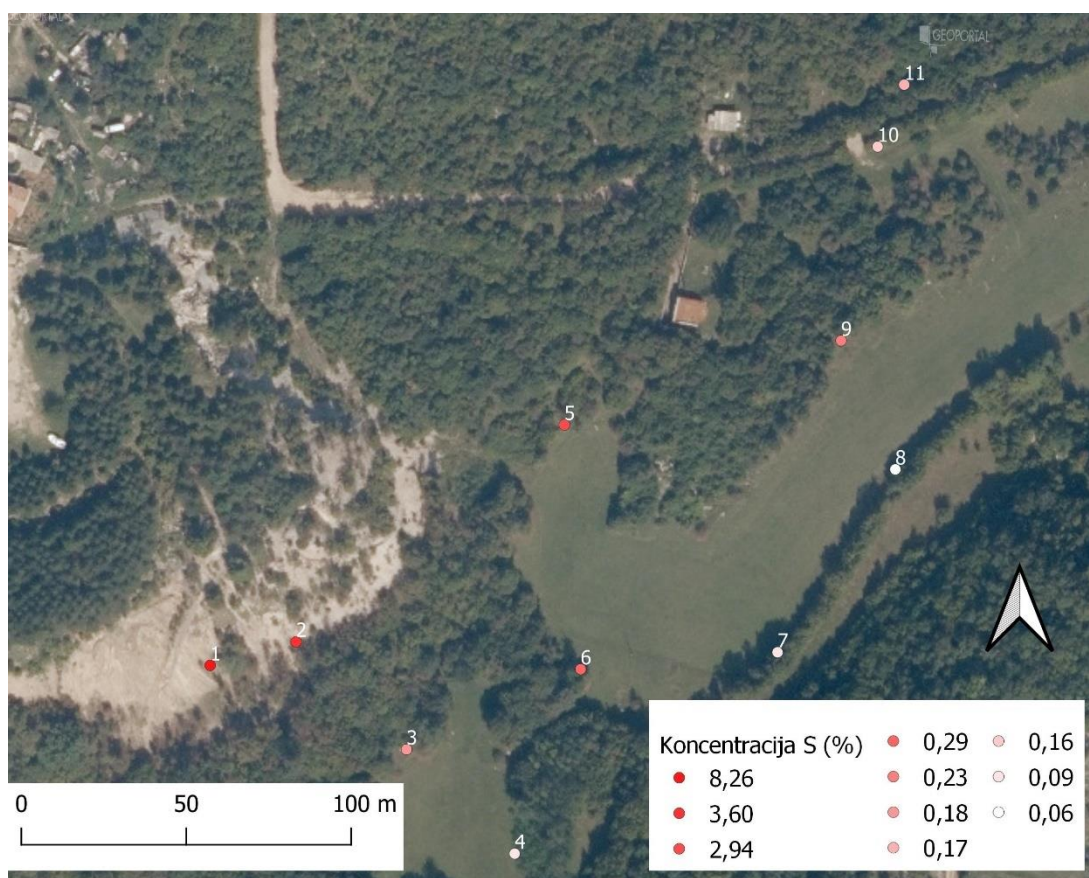
Uzorci tla	Varijable																	
	Na		P		Cl		Ti		V		Cr		Mn		Co		Ni	
	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD
U1	nd	nd	nd	nd	100	30	710	60	130	20	100	60	360	80	nd	nd	nd	nd
U2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1180	70	200	10	160	40	200	100	nd	nd	20@	10@
U3	1600	100	600	60	140	30	4170	70	150	20	<b>450</b>	40	1490	60	nd	nd	140	10
U4	2300	100	760	60	120	10	5030	80	150	20	300	100	1700	100	nd	nd	<b>159</b>	6
U5	2000	100	130	60	200	30	4510	70	<b>210</b>	20	320	40	1000	50	nd	nd	104	8
U6	3300	100	<b>1470</b>	70	130	30	4850	70	200	20	380	30	1770	60	nd	nd	100	10
U7	2600	100	740	60	150	30	5390	70	140	20	350	30	2170	70	<b>170</b>	30	144	9
U8	1230	40	400	100	160	60	2600	200	90	10	400	200	500	40	nd	nd	82	4
U9	2400	100	890	70	230	30	4740	70	150	20	270	30	1340	60	nd	nd	126	8
U10	<b>4000</b>	200	800	70	120	30	<b>6070</b>	80	140	20	570	40	1370	60	nd	nd	110	8
U11	3800	200	1350	80	<b>400</b>	40	5810	80	120	20	380	30	<b>2180</b>	70	nd	nd	85	8
GD	200		100		50		40		50		50		60		200		10	

**Tablica 3:** Izmjerene koncentracije 9 sporednih elemenata i elemenata u tragovima izražene u mg/kg s procijenjenim mjerama raspršenosti mjerenja (SD) i aritmetičkim sredinama granica detekcije za svaki pojedini element (GD). Oznaka „nd“ označava mjerenja ispod  $GD \pm SD$ . Oznaka „@“ označava da je samo jedno od višestrukih mjerenja pokazalo vrijednost za varijablu. Masno su otisnute najviše izmjerene vrijednosti.

Uzorc i tla	Varijable																	
	Cu		Zn		As		Se		Br		Rb		Sr		Y		Pb	
	$\bar{X}$	S D	$\bar{X}$	S D	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	S D	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	S D	$\bar{X}$	S D	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD
U1	72	9	13	7	<b>20</b>	10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<b>580</b>	40	nd	nd	nd	nd
U2	<b>180</b>	50	70	20	<b>20@</b>	10@	20	10	30	10	nd	nd	550	20	<b>60@</b>	20@	70@	40@
U3	73	9	120	10	nd	nd	nd	nd	30	30	210	40	250	30	nd	nd	120	90
U4	51	6	<b>160</b>	50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<b>360</b>	50	700	50	nd	nd	130	20
U5	86	8	130	10	nd	nd	nd	nd	40	20	130	30	210	30	nd	nd	170	80
U6	39	8	110	10	nd	nd	20	20	<b>60</b>	30	260	40	100	30	nd	nd	<b>200</b>	100
U7	44	8	130	10	nd	nd	nd	nd	<b>60</b>	30	330	40	140	30	nd	nd	<b>200</b>	100
U8	30	30	90	10	nd	nd	nd	nd	20@	20@	120	20	504	60	nd	nd	90	60
U9	37	7	120	10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	230	40	130	20	nd	nd	110	90
U10	24	8	100	10	nd	nd	40	20	30	30	220	40	900	20	nd	nd	100	100
U11	41	7	100	10	nd	nd	23	9	nd	nd	180	30	130	20	nd	nd	140	90
GD	10		20		20		30		40		50		30		20		90	

#### 4.2 Prostorni raspored koncentracija S i V

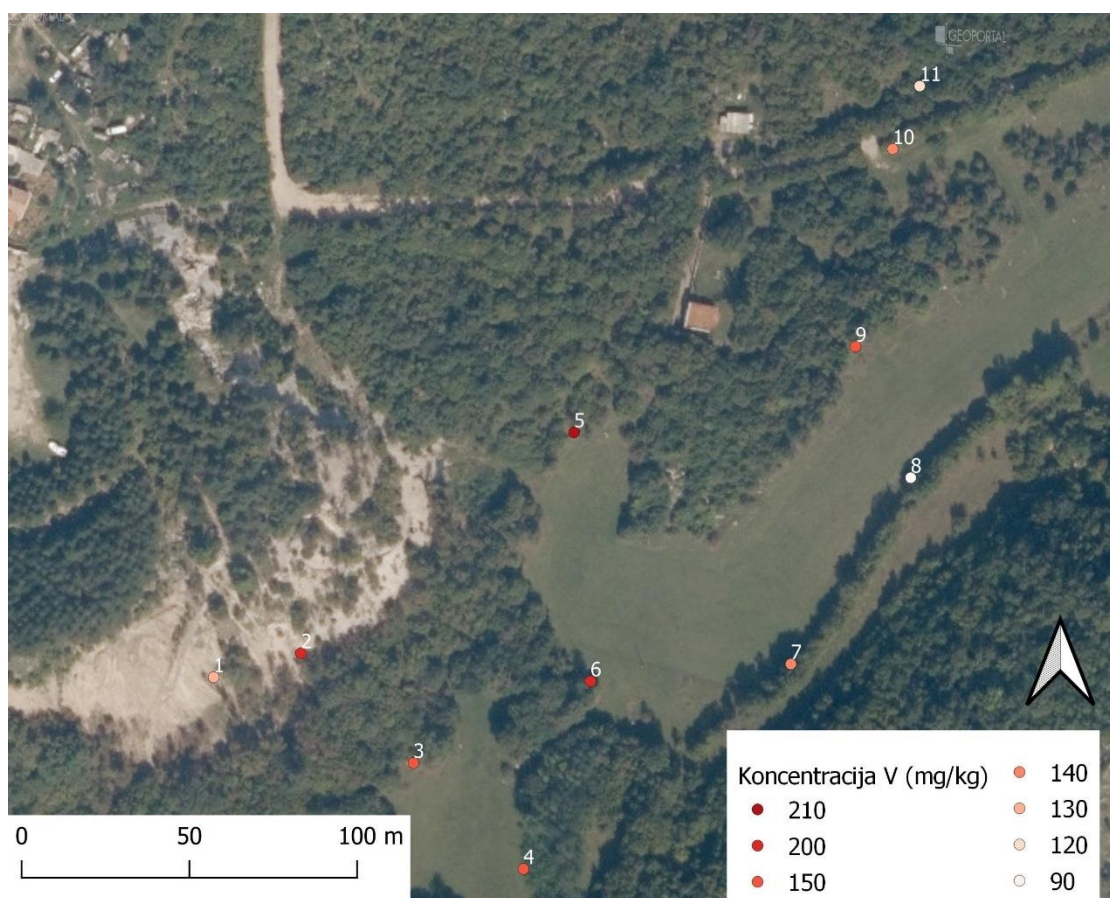
Na kartama (slika 5 i slika 6) prikazan je prostorni raspored dobivenih koncentracija S i V kao reprezentativnih primjera onečišćenja pepelom raškog ugljena. Očekivano, koncentracije S najviše su na samom brdu pepela (točke 1 i 2), a sve druge koncentracije značajno su niže. U točkama 5, 6, 3, 9 koncentracija S je nešto viša, a najmanje koncentracije su u točkama 7 i 8. Točke 2, 5, i 6 imaju najveću koncentraciju V. Nakon njih slijede točke 3 i 4, a najmanje koncentracije V su u točkama 8 i 11.



**Slika 5.** Prostorni raspored izmjerenih koncentracija S.

(Izvor podloge: Državna geodetska uprava (DGU), 2021. Digitalni ortofoto <https://geoportal.dgu.hr/>, 10.7.2021. [6])

Sadrži podatke Državne geodetske uprave, mrežna usluga pregleda, preuzeto 10.7.2021., Digitalni ortofoto 2018-WMS servis za anonimne korisnike.



**Slika 6.** Prostorni raspored izmjerenih koncentracija V .

(Izvor podloge: Državna geodetska uprava (DGU), 2021. Digitalni ortofoto <https://geoportal.dgu.hr/>, 10.7.2021. [6])

Sadrži podatke Državne geodetske uprave, mrežna usluga pregleda, preuzeto 10.7.2021., Digitalni ortofoto 2018-WMS servis za anonimne korisnike.

#### 4.3 Osnovni statistički parametri i Kendall Tau koeficijenti korelacije

Ukupno je izmjereno 11 uzoraka i dobiveni su podaci za 26 elemenata ( $Z = 11-82$ ). Polovina elemenata pronađena je u svih 11 uzoraka. Od ostalih elemenata, najrjeđe su unutar granice detekcije  $\pm$  standardna devijacija pronađeni Co (1), Y (1), As (2), Se (4).

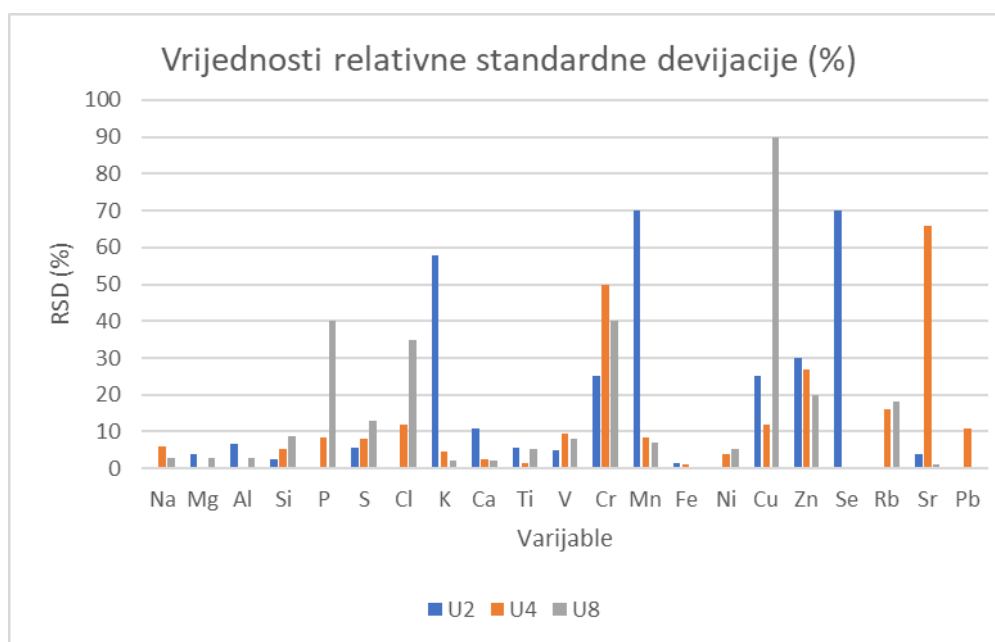
Kendall Tau koeficijenti korelacije prikazani su u tablici u prilogu 3 .Elementi koji pokazuju srednju ili visoku ( $r > 0,5$ ) pozitivnu i statistički značajnu ( $p < 0,05$ ) korelaciju prije

Bonferronijeve korekcije su: **Al** s Fe, Rb, K, Ni, Ti, Mn, Na, Pb, Zn i P; **As** s Y, Sr, S, Ca; **Ca** sa Sr; **Fe** s Al, Rb, K, Ni, Ti, Mn, Si, Zn i Na; **K** s Fe, Rb, Ni, Al, Zn, Mn; **Mn** s Rb, Al, Na, Pb, Fe, P, Ti, K; **Na** s Ti, Si, P, Mn, Al, Fe, **Ni** sa Zn, Fe, K, Rb i Al; **Pb** s Mn, Zn, Al, Rb. Nakon Bonferronijeve korekcije statistički značajnost ( $p < 0,05$ ) pokazuju Al s Fe, Rb s Fe i Ti s Na.

#### 4.4 Preciznost i točnost

U prilogu 4 prikazane su izmjerene koncentracije i relativna standardna devijacija (RSD) glavnih, sporednih i elemenata u tragovima kod ponovljenih mjerenja za uzorke 2, 4 i 8 te izmjerene koncentracije i relativna greška (RD) za standarde *Monatana soil* i *Natural Soil*. Nad uzorkom 2 izvršena su 3 mjerenja, a nad uzorcima 4 i 8 izvršena su 2 mjerenja. Slika 7 prikazuje vrijednosti RSD u postocima za uzorke nad kojima su vršena višestruka mjerenja (slika 7).

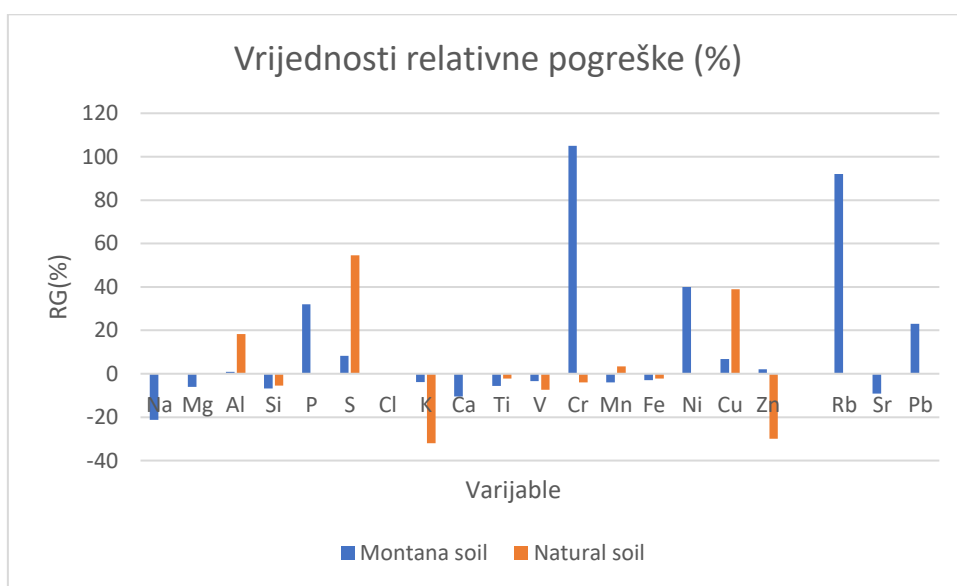
Podaci o preciznosti i točnosti pokazuju neujednačenost ovisnu o pojedinim elementima (prilog 4), ali i uzorcima. Raspršenost rezultata prikazana kao relativna standardna devijacija (RSD) u postocima uglavnom je relativno mala (ispod 10%), ali postoji velika varijacija kod različitih uzoraka. Najmanju raspršenost rezultata pokazuju Na, Mg, Al, Si, S, Fe, Ca, Ti i V.



**Slika 7.** Vrijednosti relativnih standardnih devijacija (RSD; %) za višestruka mjerenja pojedinih elemenata. Varijable su poredane prema atomskom broju.

Očit je blagi trend veće preciznosti među elementima  $19 \leq Z \leq 28$ , osim Cr i Mn. I rezultati za elemente niskog  $Z$  pokazuju malu raspršenost.

Podaci o točnosti procijenjeni su na temelju podudaranja sa standardima *Montana soil* i *Natural soil*. Slika 8 prikazuje relativne pogreške (RG; %) za dva upotrebljena standarda. Najbolja slaganja su kod Mn, Fe, S (*Montana soil*), Si i Ti. Uočava se izrazito visoka relativna pogreška kod mjerenja S za *Natural soil* (54,6%). Najniže vrijednosti relativne pogreške imaju elementi od Ca do Fe, s izuzetkom Cr. U grafu izostaju vrijednosti za Se (oba standarda) te za Sr (samo *Montana soil*) jer bi njihove velike vrijednosti smanjile mogućnost očitavanja većine ostalih vrijednosti (slika 8).



**Slika 8.** Rezultati usporedbe relativne pogreške (RG; %) za dva upotrebljena standarda (*Natural soil* (IAEA 2014) i *Montana soil* (NIST, 2003)). Podaci za Se za oba standarda i Sr za *Natural soil* nisu navedeni u grafikonu jer se radi o velikim brojevima (RG (Se) = 2520%; RG (Sr) = 500%).



## 5. Rasprava

### 5.1 Usporedba koncentracija elemenata u tlu s literaturnim vrijednostima

Stupanj onečišćenja ili zagađenja tla potencijalno toksičnim elementima određuje se na temelju usporedbe s njihovim referentnim ili pozadinskim vrijednostima u nezagađenim tlima. Takve se vrijednosti propisuju u zakonodavstvu ili su rezultat višegodišnjih istraživanja na svjetskim uzorcima tla. Također je moguće vršenjem višegodišnjih istraživanja na nekom području ustanoviti osnovnu vrijednost s kojom se onda uspoređuju dobivene vrijednosti.

U zakonodavstvu Republike Hrvatske postoje propisane maksimalne vrijednosti onečišćenja za pojedine elemente za poljoprivredna tla što je jedina zakonski propisana referentna vrijednost za tla. Nedostatak u kontekstu ovog rada jest što tlo u Štrmcu nije namijenjeno poljoprivrednom korištenju. Radi se o podacima iz Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19, 2019).

Također, u svrhu ove rasprave, korišteni su podaci iz *Trace Elements in Soils and Plants* (KABATA-PENDIAS, 2010) i *Chemical Element sin the Environment Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist* (REIMANN i DE CARITAT, 1998) o svjetskim tlima te podaci iz Geokemijskog atlasa RH (HALAMIĆ i MIKO, 2009) (tablica 4).

**Tablica 4:** Usporedne vrijednosti koncentracija (mg/kg) nekih elemenata dobivenih u ovom istraživanju te vrijednosti u svjetskim tlima i hrvatskom zakonodavstvu. Vrijednosti iz Geokemijskog atlasa RH su dane kao medijani za regiju primorska Hrvatska (HALAMIĆ i MIKO, 2009). \* označava vrijednosti koje su u granicama  $GD \pm SD$ . \*\* označava mjerenje gdje je i gornja vrijednost u granicama  $GD \pm SD$ .

Varijabla	Ovo istraživanje	Legislativa (NN 71/19, 2019).	Svjetska tla (KOLJONEN, 1992 u REIMANN i DE CARITAT, 1998)	Svjetska tla (KABATA-PENDIAS i PENDIAS 1999 u	Topsoil Europe (FOREGS, 2005 u KABATA-	Geokemijski atlas (HALAMIĆ i MIKO, 2009)

				KABATA- PENDIAS, 2010)	PENDIAS, 2010)	
Al	11700-92 220		80 000			78500
As	20	30	5	6,83	11,6	18
Br	20* - 60		10	10		
Ca	290000 – 8620		14000			13300
Cl	100-400		300	300		
Co	170*	60	10	11,3	10,4	18
Cr	100 – 570	120	80	59,5	94,8	121
Cu	24-180	120	25	38,9	17,3	35,5
Fe	9300- 49200		35000			41800
K	150-10500		14000			12500
Mg	8900- 15000		9000			6800
Mn	200-2180		530	488	524	1 082
Na	1230-4000		10000			3400
Ni	20-159	75	20	29	37	74,6
P	130-1470		750			650
Pb	70-140	150	17		32	48,7
Rb	120-360		65	68	87	
S	600-82600		800			
Se	20 -40**		0,3	0,44		
Si	20200- 311100		280000			
Sr	70*-580		240		130	86
Ti	710-6070		4000	7038	6070	4300

V	90-200		90	129	68	148
Y	60		20	23	23	28
Zn	13*-160	200	70	267	68,1	108

U usporedbi s vrijednostima iz literature za svjetska tla (tablica 4), izmjerene vrijednosti su osobito povišene za Ni, Cr, P i S. Povišenje za P odnosi se samo na uzorke 6, 9, 10, 11, a S na 1, 2 i 5. Također, povišene su, ali u manjoj mjeri i koncentracije u gotovo svim uzorcima Pb, Zn i Ni. I koncentracija Se izrazito je povišena, ali radi se o mjerenjima unutar  $GD \pm SD$  zbog čega se ne mogu donositi zaključci o onečišćenju Se. Također, prema Geokemijskom atlasu RH (HALAMIĆ i MIKO, 2009) regija primorske Hrvatske ima najviše koncentracije većine potencijalno toksičnih elemenata u Hrvatskoj i veće od svjetskog/europskog prosjeka. Zbog toga povišene vrijednosti u odnosu na literaturu ne moraju uvijek biti posljedica onečišćenja.

PETROVIĆ (2019) daje prikaz elementalnog sastava tla na mjestu odlagališta u Štrmcu pomoću spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (HR ICP-MS). Uzet je samo jedan uzorak tla, približno na mjestu uzorkovanja 2 iz ovog rada. Izmjerene koncentracije u dotičnom radu uglavnom odgovaraju rasponu koncentracija varijabli izmjerenih u sklopu ovog rada. Iznimke su vrijednosti As, Co, Pb i Rb koje pokazuju više vrijednosti u ovome radu (tablica 5). As i Co su blizu granica detekcije u ovom radu i rezultati su nepouzdana što objašnjava razlike u izmjerenim vrijednostima. Razlike u vrijednostima Pb i Rb vjerojatno su posljedica razlika u samim metodama. Metoda spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu uključuje pripremu uzoraka otapanjem u kiselinama i moguće je da ekstrakcija Pb i Rb iz uzoraka tla nije bila potpuna. Ipak, usporedba ovih vrijednosti pokazuje da je PIXE metoda pokazuje zadovoljavajuće rezultate u istraživanju pepela raškog ugljena.

**Tablica 5.** Usporedba koncentracija (mg/kg) elemenata u tragovima na odlagalištu u Štrmcu u ovom radu (PIXE) i radu (PETROVIĆ, 2019; HR ICP-MS). Crveno su označene vrijednosti čiji se raspon ne podudara s vrijednostima u (PETROVIĆ, 2019)

Varijabla	Ovaj rad	PETROVIĆ (2019)
-----------	----------	--------------------

As	20	14,8
Co	170	41,5
Cr	100-570	167
Cu	24-180	37,8
Ni	20-159	96,3
Pb	70-140	48,2
Rb	120-360	108
Se	20-40	21,8
Sr	70-580	128
V	90-200	183
Zn	13-160	120

## 5.2 Prostorni raspored S i V

Uspoređivanje točaka po izmjerenim koncentracijama elementa od najveće do najmanje pokazuje dosta slabu korelaciju između S i V (tablica 6). Unatoč tome, točke koje su više od medijana ili u vrijednosti medijana te one ispod vrijednosti medijana uglavnom se podudaraju. Iznimke su točke 1 koja je za S iznad, a za V ispod medijana i 4, koja je za S ispod, a za V iznad medijana. Načelno, točke više udaljene od odlagališta imaju niže vrijednosti koncentracija, iznimke su točke 4 za S i 1 za V. Iz toga se može zaključiti da je izvor onečišćenja tla S i V u Štrmcu pepeo s odlagališta, ali da ta veza nije jednoznačna već postoje prostorne varijacije u rasporedu elemenata.

**Tablica 6.** Usporedba varijacija izmjerenih vrijednosti između S i V prema točkama uzorkovanja. Crveno su označene točke s vrijednostima medijana i vrijednostima iznad medijana, a plavo točke s vrijednostima ispod medijana. Masno otisnute su one točke koje su za jedan element ispod, a za druge iznad medijana ili medijan.

Poredak vrijednosti S (%) po točkama poredane od najveće do najmanje vrijednosti		Poredak vrijednosti V (mm/kg) po točkama poredane od najveće do najmanje vrijednosti	
<b>U1</b>	8,26	<b>U5</b>	<b>210</b>
<b>U2</b>	3,6	<b>U2</b>	200
<b>U5</b>	2,94	<b>U6</b>	200
<b>U6</b>	0,293	<b>U3</b>	150
<b>U9</b>	0,227	<b>U4</b>	150

U3	0,18	U9	150
U11	0,176	U7	140
U10	0,156	U10	140
U4	0,09	U1	130
U7	0,09	U11	120
U8	0,06	U8	90

### 5.3 Korelacijska analiza podataka

Prema prethodnim istraživanjima (MEDUNIĆ i sur., 2018c) Se-S-V pokazuju pozitivne i statistički značajne ( $p < 0,05$ ) Kendall- Tau indekse korelacije u uzorcima raškog ugljena i pepela raškog ugljena. U ovom diplomskom radu utvrđeni je pozitivan ( $r > 0,5$ ) i statistički značajan indeks ( $p < 0,05$ ) indeks korelacije S-As ( $r = 0,58$ ;  $p = 0,013$ ), a negativan ( $r < -0,5$ ) i statistički značajan indeks korelacije S-Al ( $r = -0,587$ ;  $p = 0,012$ ), i negativan i statistički značajan indeks korelacije S-Fe ( $r = -0,514$  i  $p = 0,0278$ ). S-Se imaju  $r = 0,0237$ , a  $p = 0,919$ ), a S-V imaju  $r = 0,443$ , a  $p = 0,0581$ . Objašnjenje za izostanak korelacije Se-S je nepouzdanost PIXE metode u karakterizaciji Se u ovim uzorcima. Koeficijenti korelacije S-V relativno su blizu značajnosti i moguće je da je utjecaj na ovaj ishod imalo zaokruživanje izmjerenih rezultata. Međutim, kad se napravi Bonferronijeva korekcija, statistički značajan indeks korelacije imaju samo Al-Fe ( $p = 0,021$ ), Rb-Fe ( $p = 0,049$ ) i Na-Ti ( $p = 0,049$ ). To ukazuje na činjenicu da bi neki od drugih koeficijenata korelacije mogli biti lažno značajni i da je najbolje dokazana korelacija između ova 3 elementa. To bi mogla biti posljedica hetereogenog sastava uzoraka.

Korelacijska analiza elementnog sastava tla u prethodnom istraživanju onečišćenja istarskog okoliša povezanog s raškim ugljenom koje je uključivalo i područje Štrmca (RADAKOVIĆ, 2017) pokazala je korelaciju između nekoliko različitih skupina elemenata. Prvu skupinu čine Al, Be, Ce, Li, Rb, Sc, Ti i oni su okarakterizirani kao geogeni elementi koji dolaze u mineralima i njihova korelacija je uvjetovana prirodnim podrijetlom. Druga skupina predstavlja korelaciju Ti s Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Gd (elementi rijetkih zemalja; REE) čije je zajedničko pojavljivanje također opisano kao rezultat prirodnih procesa. Daljnje pozitivne korelacije nađene su između Ba-Cd-Cu-Zn te je utvrđena korelacija Cr s Fe, Co i Ni ; Mn s Fe, Co i Ba; Ni-As i Cu-Zn.

U ovom radu zbog ograničenja metode nisu istraživani REE, Ce, Be, Sc, Rb, i Li. Pronađena je pozitivna i statistički značajna korelacija između Al-Ti, Fe-Ni, Fe-Mn. Korelacija Cu-Zn pozitivna je, ali nije statistički značajna ( $r = 0,112$ ;  $p = 0,631$ ). Pronađena je pozitivna korelacija S-As koja bi inače ukazivala na to da je i onečišćenje As na odlagalištu podrijetlom iz raškog ugljena, ali As je uglavnom bio ispod granice detekcije. Iz istog razloga izostaju korelacije elemenata s Co.

Po visokim koeficijentima korelacije i malim p-vrijednostima najviše se izdvajaju Al-Fe ( $r = 0,927$ ,  $p = 7,18 \cdot 10^{-5}$ ) koji još koreliraju s Rb i K, Ni i Zn. Maksimalna korelacija je Al-Fe. S obzirom na važnost Al, K i Fe u litosferi i izgradnji minerala, vjerojatno je riječ o prirodnoj korelaciji, ali dodatna korelacije s Ni i Zn ukazuje na određeni utjecaj Štrmačke ljevaonice. Preklapanje pronadenih korelacija ukazuje na to da je onečišćenje tla na Štrmačkom odlagalištu uvjetovano otpadom raškog ugljena, ali gubitak značajnosti uz Bonfferonijevu korekciju ukazuje na nepouzdanost tog rezultata.

#### 5.4 Usporedba preciznosti i točnosti s podacima iz literature

Iako su podaci za preciznost i točnost u ovom istraživanju najčešće ispod 10 % relativne standardne devijacije, odnosno relativne pogreške, usporedbom s podacima iz literature postaje jasno da je ovom metodom moguće postići niže vrijednosti tih parametara. Istraživanjem jezerskog sedimenta izvršena je usporedba rezultata PIXE tehnike i komplementarne XRF (eng. *X-ray Fluorescence*; rendgenska fluorescencijska spektroskopija) koja se češće koristi u ispitivanju heterogenih uzoraka (EL OUAHABI i sur., 2018). Pronađena su dobra slaganja među mjerenjima glavnih elemenata. Preciznost PIXE tehnike za glavne elemente poboljšala se dodatnom homogenizacijom i prešanjem pod većim tlakom što je autore navelo na zaključak da je glavno ograničenje PIXE tehnike pri karakterizaciji heterogenih uzoraka veličina čestica u uzorku. Preciznost i točnost PIXE tehnike mogu se povećati što boljim prosijavanjem i homogenizacijom uzorka i mjerenjem jednog uzorka na više točaka, a PIXE tehnika je unatoč podcijenjivanju koncentracija potencijalno toksičnih elemenata superiorna XRF tehnici, koja je precijenjivala njihove koncentracije. Važnost homogenizacije uzorka i veličine zrna u postizanju preciznih rezultata i visoka raspršenost rezultata za pojedine elemente u ovom istraživanju Štrmačkog tla ukazuju na nedostatnu homogenizaciju uzorka.

U usporedbi sa skenirajućom elektronskom mikroskopijom na primjeru analize stakla PIXE metoda imala je 10-30 % niže vrijednosti relativne standardne devijacije (0,7-38,7% u usporedbi s 9,7-51,2% RSD) od disperzivne elektronske mikroskopije (WDS-EMS) (KUISMA-KURSULA, 2000). Relativna greška u odnosu na standarde varirala je između 0,9-82% (ESM) i između 1,3-71,4 % (PIXE). Većina rezultata PIXE mjerenja imala je RSD ispod 10% (16/20), a 19/20 bilo je ispod 15%. Samo jedno od 14 mjerenja EMS imalo je RSD < 10%. 4/14 mjerenja EMS-om imala su RG < 10% naspram 9/20 kod PIXE metode. Granice detekcije bile su za PIXE naspram SEM-WDS 0,001% / 0,01% masenog udjela. Autori zaključuju da je PIXE pogodan za analizu elemenata u tragovima u staklu.

U istraživanju koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u tlu i brašnu provedenom u Nigeriji točnost elementalne karakterizacije standarda tla bila je viša nego u ovom istraživanju (ASUBIOJO i sur., 2012). Za uzorke tla korišten je standard IAEA *Soil-7*. Širina snopa protona imala je promjer od 4 mm, a struja protona iznosila je 3-6 nA. Korišten je Si(Li) detektor. U pripremi uzoraka korišten je karbonski prah. Relativna greška za većinu izmjerenih koncentracija elementa iznosila je manje od 1%. Jedine vrijednosti relativne pogreške koje su u ovom radu manje nego u radu Asubiojoa i sur. su one za Mn i V (tablica 7).

**Tablica 7. Usporedbe vrijednosti relativnih pogrešaka za ovaj rad i ASUBIOJO i sur., 2012.**

	Relativna pogreška (%) (ASUBIOJO, 2012)	Relativna pogreška (%) Ovaj rad ( <i>Montana soil</i> )	Relativna pogreška (%) Ovaj rad ( <i>Natural soil</i> )
K	-0,06	-3,79	-32
Ca	0,08	-10,4	
Ti	0,42	-5,65	-2,2
V	50,38	-3,4	-7,4
Cr	8,33	105	-4
Mn	16,1	-4	3,4
Fe	0,06	-2,96	2,22
Zn	-1,08	2,1	-30
As	-0,93	-40	
Rb	-0,25	92	
S	0	8,3	54,6

Kada govorimo o točnosti, na nju može utjecati sastav samih standarda. Točnost će ovisiti o broju elemenata u tragovima prisutnim u standardu (KUISMA-KURSULA, 2000) kao i o preklapanjima linija pojedinih elemenata u spektru. Standard *Natural soil* (IAEA, 2014) ima 29 elemenata u tragovima, a *Montana soil* 36 elemenata sa certificiranom ili okvirnom masenom koncentracijom izraženom u mg/kg (NIST, 2003). Za standardizaciju *Natural soil* standarda korištene su XRF metode (IAEA, 2014), a za *Montana soil* (NIST, 2003). širi spektar metoda ovisno o varijablama (masena spektrometrija, instrumentalna neutronska aktivacijska analiza, XRF). Budući da su i XRF i PIXE spektroskopijske metode koje se temelje na detekciji rendgenskog zračenja (WILBERFORCE, 2016) zbog bliskosti metoda i jednostavnijeg sastava, PIXE metoda trebala bi pokazivati nešto bolje rezultate za *Natural soil* standard što nije slučaj. Netočne vrijednosti kod analize debelih meta u PIXE metodi mogu biti rezultat utjecaja matrice kao što se dogodilo pri mjerenju standarda lišća rajčice (EBRAHIM i sur., 2014). U tom je istraživanju Sr također bio element s ponajvećom relativnom pogreškom (27%, Zn je imao RG 38,7%). Kod mjerenja „debelih meta“ (eng. *Thick Target PIXE Analysis*) dolazi do usporavanja protona prilikom udara u metu pri čemu protoni gube energiju i emisija rendgenskih zraka se povećava što je efekt koji povećava grešku mjerenja (PHONG i sur., 2014).

### 5.5 Indeksi zagađenja

Prema popratnom materijalu iz KOWALSKA i sur. (2018, *Electronic supplementary material*) u interpretaciji PI postoji 5 kategorija.  $PI < 1$  označava izostanak zagađenja,  $1 < PI < 2$  nizak stupanj zagađenja,  $2 < PI < 3$ ,  $3 < PI < 5$  označava jako zagađenje, a  $PI > 5$  vrlo jako zagađenje tla. Tlo u Štrmcu pokazuje vrlo jako zagađenje za S, Se, Co i Cu (tablica 8).

Očekivano najviše indekse zagađenja pokazuju S i Se (tablica 8). U slučaju S valja naglasiti da je uzorak uzet na samom brdu pepela i da je koncentracija pepela u njemu najviša. Također, još jednom valja naglasiti nepouzdanost podataka dobivenih za Se. Visoke indekse zagađenja s obzirom na dvije referentne vrijednosti pokazuju i Mn, Cr, Pb.

**Tablica 8.** Ekološki indeksi (PI) odabranih elemenata s literaturnim vrijednostima iz tablice 8. kao referentnim vrijednostima. Uzimane su samo najviše vrijednosti u rasponu.



Varijable	Legislativa (NN 71/19, 2019).	Svjetska tla (KOLJONEN, 1992 u REIMANN i DE CARITAT, 1998)	Svjetska tla (KABATA- PENDIAS i PENDIAS, 1999 prema KABATA- PENDIAS,20 10)	Topsoil Europa (FOREGS, 2005 u KABATA- PENDIAS, 2010)	(HALAMIĆ i MIKO, 2009)
As	0,67	4	2,93	1,72	1,11
Co	2,83	17	15,04	16,35	9,44
Cu	1,5	7,2	4,63	10,4	5,07
Cr	4,75	7,13	9,58	6,01	4,71
Fe		1,41			1,18
Mn		4,11	4,47	4,16	2,01
Ni	2,12	7,95	5,48	4,3	2,13
Pb	0,93	8,24		4,38	2,87
S		103,25			
Se		133,33	90,91		
Sr		2,42		4,46	6,74
V		2,22	1,55	2,94	1,35
Zn	0,8	2,29	0,6	2,35	1,48

Visoke indekse kontaminacije tla na širem području Labina, uključujući Štrmac, u prethodnom su istraživanju pokazali svi promatrani elementi (Hg, Cd, V, Se, Pb, Cr, Zn, Cu, U i S) od čega je najveću vrijednost indeksa kontaminacije pokazao S, a najmanju V (MEDUNIĆ i sur., 2018c). Za usporedbu s Medunić i sur., 2018c korišteni su indeksi dobiveni na temelju usporedbe s geokemijskim atlasom RH (HALAMIĆ i MIKO, 2009) jer je korištena ista referenca. Ovaj rad pokazao je sličan rezultat po pitanju relativnog odnosa S i V s drugim elementima. Od ostalih promatranih indeksa Cr je u ovom radu 4,71, a u prethodnom istraživanju 2,67, a Cu je 5,07 na prema 10,5. Najdrastičnije su razlike za Zn i S (1,48/9,17 i 103,25/46,2). Razlika u indeksu onečišćenja za S može se objasniti time što je u uzorku s maksimalnim udjelom S u ovom istraživanju bio prisutan određeni udio pepela (U1).

Najviše indekse zagađenja pokazuju podaci uspoređeni sa svjetskim tlima (tablica 8) jer je riječ o prosječnim vrijednostima i medijanima u koja se ubrajaju i zagađena i nezagađena tla. U usporedbi s legislativom za poljoprivredna zemljišta tlo u Štrmcu pokazuje najmanje indekse zagađenja. Riječ je o malom broju potencijalno toksičnih elemenata koje zakonodavac smatra relevantnima i granično visokim vrijednostima. Unatoč tome visok je nivo zagađenja za Cr, a umjeren za Cu i Ni. Indeks zagađenja je ispod granica za zagađeno tlo prema PI u usporedbi s propisanim vrijednostima za poljoprivredna zemljišta za As, Pb i Zn (NN 71/19, 2019).

## 6. Zaključci

U ovom radu korištena je protonski inducirana rendgenska emisijska spektroskopija (PIXE) u analizi tla na saniranom ilegalnom odlagalištu produkata gorenja raškog ugljena u Štrmcu. Cilj je bio odrediti u kojoj je mjeri odlagalište otpada utjecalo na kemizam okolnog tla i utvrditi točnost i preciznost PIXE metode u istraživanjima kemizma tla pod utjecajem visokosumpornog raškog ugljena.

Utvrđeno je da su na području odlagališta povišene koncentracije S, V, Cr, Co, Ni u odnosu na svjetska tla i u odnosu na tla u Istri. Rezultati su u skladu s prethodno objavljenim rezultatima onečišćenja tla na istom odlagalištu. To ukazuje na činjenicu da je odlagalište u Štrmcu zaista izvor onečišćenja okolnog tla. Najveće koncentracija S izmjerene su na padinama odlagališta, osobito na mjestu uzorkovanja 1 gdje je uzorak tla u znatnoj mjeri izmiješan s pepelom.

PIXE metoda pokazuje zadovoljavajuću preciznost (ispod 10% relativne standardne devijacije) pri mjerenju elemenata Na-S i Ca-Ni. PIXE metoda pokazuje zadovoljavajuću točnost pri mjerenju Fe, Ti, V, Ca, Si i Mg u usporedbi s certificiranim referentnim standardnim vrijednostima. Veću preciznost i točnost PIXE metoda je pokazala u nekim prethodnim istraživanjima što ukazuje na to da PIXE metoda nije idealna za istraživanje tla onečišćenog raškim ugljenom. PIXE metoda može se koristiti kao metoda pri istraživanju onečišćenja tla raškim ugljenom, ali ju je zbog kompleksnog sastava ugljena i pepela bolje koristiti kao komplementarnu a ne glavnu metodu, osobito kada su nam potrebni kompletniji podaci. Osobito je to važno u kontekstu selenoznosti ugljena jer se PIXE metoda nije pokazala dobrom u određivanju koncentracije Se.

Unatoč očekivanjima, zbog ograničenja metode i bliskosti vrijednosti Se granicama detekcije, značajan Kendall Tau koeficijent korelacije nije potvrđen za tipičnu skupinu elemenata u raškom ugljenu S-Se-V. Najviše indekse korelacije međusobno su pokazivali Fe-Al što je vjerojatno prirodno uvjetovano.

Očekivano, najveće indekse zagađenja (PI) u tlu pokazuju S i Se, a za većinu varijabli PI su visoki ili vrlo visoki za maksimalne izmjerene koncentracije u usporedbi s literaturnim vrijednostima.

## 7. Literatura

- Abedin, M. J., Akter, S., Shariff, A., Hoque, A. F., Islam, S. A., Hossain, D. (2013): Characterisation of PIXE facilities at the 3 MV VDG Accelerator Laboratory of Atomic Energy Centre Dhaka, Jaharginagar University Journal of Science, 36(2), 37-48.
- Adriano, D.C. (1986): Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 1st Edition, Springer, New York, 867 str.
- Ahmad, I. (2017): Utilization of thermal plant waste water and coal fly ash to improve growth and yield of chickpea (*Cicer Arietinum L.*). International Journal of Environmental science and technology, 12, 155-178.
- Akter, S., Khatun, R., Ahasan, M. M., Uddin, M. F., Jamil, H. M., Monika, A. N., Rahman M. A., Rahman M., Das, R. P., Sharmin, R. A. (2019): Heavy Metals Content in Soil Sample Collected from Narayanganj Industrial Area, Bangladesh Using Proton Induced X-ray Emission. American Journal of Environmental Engineering, 9(1), 8-11.
- Alloway, B.J. (2008): Zinc in Soils and Crop Nutrition, 2nd Edition, IZA/IFA, Brussels/Paris, 135 str.
- Annegarn, H. J., Bauman, S. (1990): Geological and mineralogical applications of PIXE: A review. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 49(1-4), 264-270
- Aschner, J. L. Aschner, M. (2005): Nutritional aspects of manganese homeostasis. Molecular aspects of medicine, 26(4-5), 353-362.
- Asubiojo, O. I., Adebisi, F. M., Obiajunwa, E. I., Ajao, J. A. (2012): Elemental studies of soil and food flour for risk assessment of highway pollution using particle-induced x-ray emission (PIXE) spectrometry. International Scholarly Research Notices, 2012.
- Assi, M. A., Hezmee, M. N. M., Abd Wahid Haron, M. Y. M., Sabri, M. A. R. (2016): The detrimental effects of lead on human and animal health. Veterinary world, 9(6), 660.
- Bauman, A. Horvat, Đ. (1981): The impact of natural radioactivity from a coal-fired power plant. Science of The Total Environment 17(1), 75-81.
- Bini, C., Sartori, G., Wahsha, M., Fontana, S. (2011): Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. Journal of Geochemical Exploration, 109(1-3), 125-133..

- Bonacci, O. 1987: *Karst Hydrology, with special reference to the Dinaric Karst*. U: Barsch D., *Springer Series in Physical Environment*. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg. 184 str.
- Bonacci, O., Ljubenković, I., & Roje-Bonacci, T. (2006): Karst flash floods: an example from the Dinaric karst (Croatia). *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 6(2), 195-203.
- Campbell, J. L., Boyd, N. I., Grassi, N., Bonnicksen, P., & Maxwell, J. A. (2010): The Guelph PIXE software package IV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(20), 3356-3363.
- Chauhan, R., Awasthi, S., Srivastava, S., Dwivedi, S., Pilon-Smits, E. A., Dhankher, O. P., Tripathi, R. D. (2019). Understanding selenium metabolism in plants and its role as a beneficial element. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(21), 1937-1958.
- Chou, C-L. (1997): Geologic factors affecting the abundance, distribution, and speciation of sulfur in coals. U: Qi, Y. (Ed.): *Proceedings of the 30th International Geological Congress 18, Part B*, 47–57.
- D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Mandò, P. A., Marcazzan, G., Nava, S., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., Zucchiatti, A. (2003): Hourly elemental composition and sources identification of fine and coarse PM10 particulate matter in four Italian towns. *Journal of Aerosol Science*, 34(2), 243-259.
- Dravec Lj., Kostelić B., Radolović M (2008): *Plan gospodarenja otpadom Istarske županije do 2015. godine*, Istarska županija, Pula, 110 str.
- Dudal, R. (2005): The sixth factor of soil formation. *Eurasian Soil Science C/C of Pochvovedenie*, 38, S60.
- Ebrahim, A. M., Etayeb, M. A., Khalid, H., Noun, M., Roumie, M., Michalke, B. (2014). PIXE as a complement to ICP-OES trace metal analysis in Sudanese medicinal plants. *Applied Radiation and Isotopes*, 90, 218-224.
- Ekpete, O. A., Edori, O. S., Iyama, W. A. (2019): Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons from selected dumpsites within Port Harcourt Metropolis, Rivers State, Niger Delta, Nigeria. *Int J Environ Sci Nat Res*, 21(4), 556066.

- El Ouahabi, M., Chene, G., Strivay, D., Vander Auwera, J., Hubert-Ferrari, A. (2018): Inter-technique comparison of PIXE and XRF for lake sediments. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(5), 883-892.
- Fiket, Ž., Medunić, G., Furdek Turk, M. and Kniewald, G. (2018): Rare earth elements in superhigh-organic-sulfur Rasa coal ash (Croatia). *International Journal of Coal Geology* 194, 1-10.
- Ford, D., Williams, P. D. (2007): *Karst hydrogeology and geomorphology*. John Wiley & Sons, Chichester, 562 str.
- FORGES (2005): *Forum of the European Geological Survey Directors. Geochemical Atlas of Europe*, Geological Survey of Finland, Espoo. U: Kabata-Pendias, A. (2010): *Trace elements in soils and plants*, 4th edition, CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton, 548 str.
- Gupta, D. K., Huang, H. G., Corpas, F. J. (2013). Lead tolerance in plants: strategies for phytoremediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(4), 2150-2161.
- Halamić, J., Miko, S. (2009): *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Izdavač Hrvatski geološki institut iz Zagreba (Halamić i Miko, urednici).
- Hall, I. H., Durham Jr, R. W., Tram, M., Mueller, S., Ramachandran, B. M., Sneddon, L. G. (2003): Cytotoxicity and mode of action of vanada-and niobatricarbadecaboranyl monohalide complexes in human HL-60 promyelocytic leukemia cells. *Journal of inorganic biochemistry*, 93(3-4), 125-131.
- Harris, D., Heidrich, C., Feuerborn, J. (2019): *Global aspects on coal combustion products*. *Proceedings of the World of Coal Ash (WOCA)*, St. Louis, MO, USA, 13-16.
- Harvey, D. (2000): *The Language of Analytical Chemistry U: Modern Analytical Chemistry*, McGraw-Hill Higher Education, New York, str. 35-52.
- Hu, Z., Qi, L. (2014): 15.5-Sample digestion methods. U: *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, 1, 87-109.
- IAEA (2014): *Worldwide Open Proficiency Test For X Ray Fluorescence Laboratories Ptxrfiaea08: Determination Of Minor And Trace Elements In Natural Soil*, IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 38, International Atomic Energy Agency, Vienna, 47 str.

- Iqbal, M., Monaghan, T., Redmond, J. (2012): Manganese toxicity with ephedrone abuse manifesting as parkinsonism: a case report. *Journal of medical case reports*, 6(1), 1-4.
- Ignasiak, B.S., Fryer, J. F., Jadernik P. (1978): Polymeric structure of coal. 2. Structure and thermoplasticity of sulphur-rich Raša lignite. *Fuel* 57(10), 578-584.
- Ivošević, T. (2015): Analiza finih frakcija aerosola u Rijeci pomoću nuklearnih analitičkih tehnika, doktorska disertacija, Tehnički fakultet u Rijeci, Rijeka, str. 164.
- Jennings, J. N. (1971): *Karst*. Australian National University Press., Canberra, 252 str.
- Kabata-Pendias, A. (2010): *Trace elements in soils and plants*, 4th edition, CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton, 548 str.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1999): *Biogeochemistry of Trace Elements*, 2nd ed., Wyd. Nauk PWN, Varšava, 400 str. (Po) U: Kabata-Pendias, A. (2010): *Trace elements in soils and plants*, 4th edition, CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton, 548 str.
- Kasztovszky Z., Přichystal, A., (2018): An Overview of the Analytical Techniques Applied to Study the Carpathian Obsidians. *Archeometriai Műhely* 15(3), 187-196.
- Kaur, R., Kumar, A., Mohanty, B. P., Oswal, M., Kaur, N., Singh, K. P., Behera, B.R., Sing, G., Kumar, S., Rao, P., Vikramkumar, S. (2012). Elemental Analysis of Ground Water Using Pixe And Pige Techniques. *International Journal of PIXE*, 22(03n04), 259-269.
- Ketris, M. Á., Yudovich, Y. E. (2009): Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International journal of coal geology*, 78(2), 135-148.
- Koljonen, T. (1992): *Geochemical Atlas of Finland, Part 2: Till*. Geological Survey of Finland, Espoo, Finska, 218 str. U: Reimann, C., de Caritat, P. (1998): *Chemical elements in the environment, Factsheets for the geochemist and environmental scientist*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 398 str.
- Kowalska, J. B., Mazurek, R., Gąsiorek, M., Zaleski, T. (2018): Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—A review. *Environmental geochemistry and health*, 40(6), 2395-2420.
- Kuisma-Kursula, P. (2000): Accuracy, Precision and Detection Limits of SEM–WDS, SEM–EDS and PIXE in the Multi-Elemental Analysis of Medieval Glass, *X – Ray Spectrometry* 29, 111-118.

- Kumar, S., Mehta, D. (2014): Elemental analysis of soil samples using thick target-particle induced X-ray emission (TT-PIXE) technique. *Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications* 1(2), 225-237.
- Lemly, D. A. (1997): Environmental implications of excessive selenium: a review. *Biomedical and Environmental Sciences* 10, 415-435.
- León-Mejía, G., Quintana, M., Debastiani, R., Dias, J., Espitia-Pérez, L., Hartmann, A., Pegas Henriques J.A., Da Silva, J. (2014): Genetic damage in coal miners evaluated by buccal micronucleus cytome assay. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 107, 133-139.
- Li, J., Zhuang, X., Querol, X., Font, O., & Moreno, N. (2018): A review on the applications of coal combustion products in China. *International geology review*, 60(5-6), 671-716.
- Lieberman, N. R., Izquierdo, M., Muñoz-Quirós, C., Cohen, H. and Chenery, S. R. (2020): Geochemical signature of superhigh organic sulphur Raša coals and the mobility of toxic trace elements from combustion products and polluted soils near the Plomin coal-fired power station in Croatia. *Applied Geochemistry* 114, 104472.
- Liu, Y., Kong, F., & Gonzalez, E. D. S. (2017): Dumping, waste management and ecological security: Evidence from England. *Journal of Cleaner Production*, 167, 1425-1437.
- Lokobauer, N., Franić, Z., Senčar, J., Bauman, A., Sokolović E. (1997): Radon Concentrations in Houses Around the Plomin Coal-Fired Power Plant. *Journal of Environmental. Radioactivity* 34(1), 37-44.
- Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Chiari, M., Udisti, R., Marino, F. (2011): Is PIXE still a useful technique for the analysis of atmospheric aerosols? The LABEC experience. *X-Ray Spectrometry*, 40(3), 162-167.
- Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G., Vecchi, R. (2001): Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 35(27), 4639-4650.
- Markandya, A., Wilkinson, P. (2007): Electricity generation and health. *Lancet* 370(9591), 979-990.
- Marović, G., Senčar, J., Kovač, J., Prlić, I. (2004): Improvement of the radiological environmental situation due to remedial actions at a coal-fired power plant. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 261, 451-455.



- Medunić, G. (2014): The joy of using nuclear analytical tools in environmental studies. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1, e103.
- Medunić, G., Bilandžić, N., Sedak, M., Fiket, Ž., Crnić, A. P., Geng, V. (2021): Elevated selenium levels in vegetables, fruits, and wild plants affected by the Raša coal mine water chemistry. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 36(1).
- Medunić, G., Grigore, M., Dai, S., Berti, D., Hochella, M. F., Mastalerz, M., Valentim B., Guedes, A., Hower, J. C. (2020): Characterization of superhigh-organic-sulfur Raša coal, Istria, Croatia, and its environmental implication. *International Journal of Coal Geology*, 217, 103344.
- Medunić, G., Kuharić, Ž., Fiket, Ž., Bajramović, M., Singh, A. L., Krivovlahek, A., Kniewald, G., Dujmović, L. (2018b): Selenium and other potentially toxic elements in vegetables and tissues of three non-migratory birds exposed to soil, water and aquatic sediment contaminated with seleniferous Raša coal. *The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin* 33(3), 53–62.
- Medunić, G., Kuharić, Ž., Krivohlavek, A., Đuroković, M., Dropučić, K., Rađenović, A., Oberiter Lužar, B., Krizmanić, A., Bajramović, M. (2018c): Selenium, sulphur, trace metal, and BTEX levels in soil, water, and lettuce from the Croatian Raša Bay contaminated by superhigh-organic-sulphur coal. *Geosciences*, 8(11), 408.
- Medunić, G., Kuharić, Ž., Krivohlavek, A., Fiket, Ž., Rađenović, A., Gödel, K., Kampić, Š., Kniewald, G. (2018a): Geochemistry of Croatian superhigh-organic-sulphur Raša coal, imported low-S coal and bottom ash: their Se and trace metal fingerprints in seawater, clover, foliage and mushroom specimens. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology* 18(1-2), 3–24.
- Medunić, G., Rađenović, A., Bajramović, M., Švec, M., Tomac, M. (2016): Once grand, now forgotten: what do we know about the superhigh-organic-sulphur Raša coal?. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik (The Mining-Geological-Petroleum Bulletin)*, 31(3), 27-45.
- Medunić, G., Mihalić, I. B., Kopjar, N., Srček, V. G., Cuculić, V., Oreščanin, V. (2014): Sulphur Soil Pollution Caused By A Coal-Fired Power Plant (Plomin, Croatia). *Arh. Hig. Rada Toksikol*, 60, 281-287.
- Mishra, R. K., Mohammad, N., Roychoudhury, N. (2015); Soil pollution: Causes, effects and control. *Tropical Forest Research Institute*, 3(1), 20-30.

- Mukherjee, B., Patra, B., Mahapatra, S., Banerjee, P., Tiwari, A., & Chatterjee, M. (2004). Vanadium—an element of atypical biological significance. *Toxicology letters*, 150(2), 135-143.
- Narodne novine 71/2019-1507 (NN 71/19, 2019) (2019): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja.
- NIST, 2003: Certificate of Analysis Standard Reference Material® 2710 Montana Soil Highly Elevated Trace Element Concentrations, National Institute of Standard and Technology, str. 6
- Nejedlý, Z., Král, J., Voltr, J., Krejčí, R., Swietlicki, E., Černý, J., Kubik, P., Švejda, J. (1998): Quality assurance of environmental PIXE analysis in Prague. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 136, 981-985.
- Nastasi M., Mayer, J.W., Wang, Y. (2014): Particle-Induced X-Ray Emission Analysis U: Ion Beam Analysis: Fundamentals and Applications, 1st Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 141-170.
- Nikolić, P., i Dimitrijević, D. (1981): Ugalj Jugoslavije: geološka evolucija ugljenih sedimentacionih sredina na terenima Jugoslavije sa posebnim osvrtom na potencijalne vrednosti ležišta Srbije. *Zavod za udžbenike i nastavna sredstva*, Beograd, 418 str.
- Nriagu, J. (2007). Zinc toxicity in humans. *School of Public Health, University of Michigan*, 1-7.
- Nsouli, B., Darwish, T., Thomas, J. P., Zahraman, K., Roumié, M. (2004): Ni, Cu, Zn and Pb background values determination in representative Lebanese soil using the thick target PIXE technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 219, 181-186.
- O'Keefe, J. M. K., Bechtel, A., Christanis, K., Dai, S., DiMichele, W. A., Eble, C. F., Esterle, J. S., Mastalerz, M., Raymond, A.L., Valentim, B.V., Wagner, N. J., Ward, C. R. and Hower, J. C. (2013): On the fundamental difference between coal rank and coal type. *International Journal of Coal Geology* 118, 58–87.
- Oreščanin, V., Nađ, K., Bartolinčić, A., & Vlaković, V. (2009): Chemical profile of Plomin Bay sediments. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 60(3), 281-287.

- Orlić, I., Watt, F., Loh, K. K., Tang, S. M. (1994): Nuclear microscopy of single aerosol particle. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 85(1-4), 840-844.
- Palansooriya, K. N., Shaheen, S. M., Chen, S. S., Tsang, D. C., Hashimoto, Y., Hou, D., Bolan, N.S., Rnklebe, J., Ok, Y. S. (2020): Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review. *Environment international*, 134, 10504.
- Phong, V. H., & Van Loat, B. (2014). Proton Induced X-Ray Emission (PIXE) Analysis on Thick Samples at HUS 5SDH-2 Tandem Accelerator System. *Communications in Physics*, 24(3S2), 1-7.
- Pantelica, A., Ene, A., Gugiu, M., Ciortea, C., Constantinescu, O. (2011): PIXE analysis of some vegetable species. *Romanian Reports in Physics*, 63(4), 997-1008.
- Petrović, M (2019):. Potencijal ispiranja selena i metala iz nepropisno odloženog otpada šljake, pepela i Raškog ugljena u naselju Štrmac u Istri (Diplomski rad). Preuzeto s <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:030244> (15.7.2021)
- Poędniok, J., Buhl, F. (2003): Speciation of vanadium in soil. *Talanta*, 59(1), 1-8.
- Poonkothai, M. V. B. S., Vijayavathi, B. S. (2012). Nickel as an essential element and a toxicant. *International Journal of Environmental Sciences*, 1(4), 285-288.
- Pourret, O., Hursthouse, A. (2019): It's time to replace the term "heavy metals" with "potentially toxic elements" when reporting environmental research. *International journal of environmental research and public health*, 16(22), 4446.
- Plum, L. M., Rink, L., Haase, H. (2010): The essential toxin: impact of zinc on human health. *International journal of environmental research and public health*, 7(4), 1342-1365.
- Radaković, M. (2017). Elementni sastav eluata tla Labinštine onečišćenog višestoljetnim rudarsko-industrijskim aktivnostima (Istarski ugljenokop Raša) (Diplomski rad). Preuzeto s <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:329089> (16.8.2021). 48 str.
- Rađenović, A. (2006): Inorganic constituents in coal. *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske* 55(2), 65-72.
- Ravbar, N., Goldscheider, N. (2009): Comparative application of four methods of groundwater vulnerability mapping in a Slovene karst catchment. *Hydrogeology Journal*, 17(3), 725-733.

- Reimann, C., de Caritat, P. (1998): Chemical elements in the environment, Factsheets for the geochemist and environmental scientist, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 398 str.
- Rodrigo-Comino, J., López-Vicente, M., Kumar, V., Rodríguez-Seijo, A., Valkó, O., Rojas, C., Pourghasemi, H.R., Salvati, L., Bakr, N., Vaudour, E., Brevik, E.C., Radziemska M., Pulido, M., Di Prima, S., Dondini, M., de Vries, W., Santos, E. S., de Lourdes Mendoca-Santos, M., Yu, Y., Panagos, P. (2020): Soil science challenges in a new era: a transdisciplinary overview of relevant topics. *Air, Soil and Water Research*, 13, 1178622120977491.
- Rodríguez, T., Limandri, S., Suárez, S., Ortega-Feliu, I., Trincavelli, J. (2017): Standardless semi-quantitative analysis by PIXE. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(5), 1020-1030.
- Roumié, M., Wicenciak, U., Bakraji, E., Nsouli, B. (2010): PIXE characterization of Lebanese excavated amphorae from Jiyeh archeological site. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(1), 87-91.
- Rout, G., Das P. (2003): Effect of Metal Toxicity on Plant Growth and Metabolism: I. Zinc. *Agronomie, EDP Sciences*, 2003, 23 (1) 3-11.
- Rubel, M., Islam, M., Hossain, M., Ullah, M. B (2020): A Study of Elemental Profile of Soil of EPZ area, Savar, using PIXE Technique. *IOSR Journal of Applied Physics* 12(3), 5-13.
- Satyanarayana, A. V. S., Rao, M. J., Mounika, K. S. S. (2020): Need of complementary analytical technique at PIXE-complex matrix composition analysis. *Int. J. Sci. Res. in Physics and Applied Sciences* 8(3) 36-40.
- Selak, A., Boljat, I., Lukač Reberski, J., Terzić, J., Čenčur Curk, B. (2020): Impact of Land Use on Karst Water Resources—A Case Study of the Kupa (Kolpa) Transboundary River Catchment. *Water*, 12(11), 3226.
- Sengar, R. S., Gautam, M., Sengar, R. S., Garg, S. K., Sengar, K., Chaudhary, R. (2008): Lead stress effects on physiobiochemical activities of higher plants. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Vol 196*, 73-93.
- Shakir, L., Ejaz, S., Ashraf, M., Ahmad, N., Javeed, A. (2012): Characterization of tannery effluent wastewater by proton-induced X-ray emission (PIXE) analysis to investigate

- their role in water pollution. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(2), 492-501.
- Srkoč, M. (2017): Procjena rizika po zdravlje ljudi Labinštine izazvanog inhalacijom, ingestijom ili dermalnom izloženosti tlu zagađenom višestoljetnim rudarsko-industrijskim aktivnostima (Istarski ugljenokop Raša) (Diplomski rad). Preuzeto s <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:852670> (pristupljeno 10.7. 2021.)
- Šikić, D., Polšak, A., Magaš, N. (1969): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Labin L33–101. – Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1958–1967): Savezni geološki institut, Beograd.
- Valković, O., Jakšić, M., Fazinić, S., Valković, V., Moschini, G., Menapace, E. (1995): Quality control of PIXE and PIGE nuclear analytical techniques in geological and environmental applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 99(1-4), 372-375.
- Vaverková, M. D., Maxianová, A., Winkler, J., Adamcová, D., Podlasek, A. (2019): Environmental consequences and the role of illegal waste dumps and their impact on land degradation. *Land Use Policy*, 89, 104234.
- Wasiu, M. O., Ayodele, O. E., Oluremi, O. I., Taoreed, A. A., Oluwole, E. A., Temitope, O. K., Temidajo, G. S., Ayodele, T. I. (2019): A Particle Induced X-Ray Emission (PIXE) Analysis of Heavy Metals in Soil and Plantain (*Musa paradisiaca*) Leaves at an Artisanal Gold Mining Settlement in Southwestern Nigeria. *Open Journal of Ecology*, 9(06), 200.
- White, W. B. (2002): Karst hydrology: recent developments and open questions. *Engineering geology*, 65(2-3), 85-105.
- Wilberforce, J. O. (2016): Review of principles and application of AAS, PIXE and XRF and their usefulness in environmental analysis of heavy metals. *IOSR J Appl Chem*, 9(6), 15-17.
- Yudovich, Y. E., Ketris, M. P. (2006): Selenium in coal: a review. *International Journal of Coal Geology*, 67(1-2), 112-126.

#### Internetski izvori:

- [1] Elemental Analysis Inc. | Proton Induced X-ray Emission (<https://elementalanalysis.com/pixe.html>) (pristupljeno 17. 7. 2021)

- [2] Diva (diva-istra.eu) ([http://projekt.diva-istra.eu/illegalna\\_odlagalista/baza](http://projekt.diva-istra.eu/illegalna_odlagalista/baza)) (pristupljeno 17.7.2021)
- [3] Chromium (Cr) Toxicity: What Are the Physiologic Effects of Chromium Exposure? | Environmental Medicine | ATSDR (cdc.gov) ([https://www.atsdr.cdc.gov/csem/chromium/physiologic\\_effects\\_of\\_chromium\\_exposure.html](https://www.atsdr.cdc.gov/csem/chromium/physiologic_effects_of_chromium_exposure.html)) (pristupljeno 16. 8. 2021.)
- [4] Digitalna pedološka karta Hrvatske (pedologija.com.hr) ([http://pedologija.com.hr/iBaza/DPK-Hr\\_2019/index.html#3/45.23/15.50](http://pedologija.com.hr/iBaza/DPK-Hr_2019/index.html#3/45.23/15.50)) (pristupljeno 20.7.2021.)
- [5] ArcGIS World Imagery, Basemap (izvori: Esri, Maxar, GeoEye, Earthstar Geographics, CNES/Airbus DS, USDA, USGS, AeroGRID, IGN, and the GIS User Community) (<https://www.arcgis.com/home/item.html?id=10df2279f9684e4a9f6a7f08febac2a9#!>) (pristupljeno 22.7.2021.)
- [6] [https://geoportal.dgu.hr/services/inspire/orthophoto\\_2018/wms](https://geoportal.dgu.hr/services/inspire/orthophoto_2018/wms) na Geoportal DGU (Državna geodetska uprava) (<https://geoportal.dgu.hr/#/menu/podaci-i-servisi>) (pristupljeno 10.7.2021.)

## 8. Prilozi

### PRILOG 1

Osnovni statistički parametri provedenih mjerenja za glavne i sporedne elemente. Koncentracije su prikazane u %. Aritmetička sredina i standardna devijacija zaokružene su na najbliži cijeli broj ili decimalu.

	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
Min	0,82	1,17	1,16	0,06	0,015	0,862	0,93
Medijan	1,03	7,91	26	0,18	1,34	1,31	4,1
Maks	1,5	9,22	31,11	8,26	1,5	29	4,92
A. sred.	1	7	20	1	1	9	4
St.dev.	0,2	3	10	3	0,5	11	1

### PRILOG 2

Osnovni statistički parametri provedenih mjerenja za elemente u tragovima i sporedne elemente. Koncentracije su prikazane u mg/kg. Aritmetička sredina i standardna devijacija zaokružene su na najbliži cijeli broj ili decimalu.

	Na	P	Cl	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Rb	Sr	Y	Pb
Min	123 0	130	10 0	710	90	10 0	200	17 0	20	24	13	2 0	20	2 0	12 0	70	6 0	70
Medija n	240 0	760	14 5	474 0	15 0	35 0	137 0	17 0	10 7	44	11 0	2 0	21, 5	3 0	22 0	14 0	6 0	12 5
Maks	400 0	147 0	40 0	607 0	21 0	57 0	218 0	17 0	15 9	18 0	16 0	2 0	40	6 0	36 0	58 0	6 0	20 0
A. sred.	258 1	793	17 5	409 6	15 3	33 5	128 0	17 0	10 7	62	10 4	2 0	26	3 9	22 7	25 0	6 0	13 3
St.dev.	952	420	88	181 0	37	13 0	691	0	40	44	38	0	10	1 6	81	19 7	0	45

## PRILOG 3

Tablica Kendall Tau koeficijentata korelacije. Crveno su otisnuti pozitivni koeficijenti korelacije, plavo negativni, a zeleno pripadni statistički značajni p ( $p < 0.05$ ) prije Bonferronijeve korekcije.

	Al	As	Br	Ca	Cl	Co	Cr
Al		0,014306	0,43858	0,002396	0,87514	0,14413	0,20873
As	-0,57208		0,45192	0,014306	0,013433	0,52329	0,013433
Br	0,18091	-0,17568		0,66695	0,72826	0,06928	0,22397
Ca	-0,70909	0,57208	-0,1005		0,34578	0,14413	0,27136
Cl	0,036699	-0,57735	-0,08114	-0,22019		0,71249	0,57887
Co	0,34112	-0,14907	0,42426	-0,34112	0,086066		1
Cr	0,29359	-0,57735	0,284	-0,25689	0,12963	0	
Cu	-0,2	0,44495	0,060302	0,34545	-0,22019	0	-0,44039
Fe	0,92727	-0,57208	0,22111	-0,63636	-0,0367	0,34112	0,29359
K	0,72235	-0,58277	0,12286	-0,426	0	0,21719	0,33646
Mg	-0,01852	0,48564	-0,06143	0,31487	-0,59816	0,086874	-0,26169
Mn	0,67273	-0,57208	0,14071	-0,6	0,36699	0,34112	0,29359
Na	0,58718	-0,57735	0,16229	-0,77067	0,27778	0,17213	0,42593
Ni	0,70909	-0,57208	0,1005	-0,49091	0,1101	0,34112	0,1468
P	0,51378	-0,57735	0	-0,47708	0,27778	0	0,31481
Pb	0,55048	-0,57735	0,42601	-0,40369	0,31481	0,3873	0,24074
Rb	0,80737	-0,57735	0,16229	-0,62388	0,092593	0,34427	0,16667
S	-0,58718	0,57735	0	0,47708	-0,24074	-0,30123	-0,46296
Se	0,16431	0,04103	0,1038	-0,21125	-0,14213	-0,22019	0,28427
Si	0,6	-0,57208	0,14071	-0,67273	0,18349	0,17056	0,33029
Sr	-0,77067	0,57735	-0,06086	0,69728	-0,09259	0	-0,27778
Ti	0,70909	-0,57208	0,14071	-0,85455	0,22019	0,25584	0,40369
V	0	0,033333	0,35839	0,15255	-0,13472	-0,13416	-0,2117
Y	-0,34112	0,67082	0,094281	0,4264	-0,43033	-0,1	-0,34427
Zn	0,52357	-0,58835	0,20672	-0,41138	0,24533	0,30697	0,018871

	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na
Al	0,3918	7,18E-05	0,001982	0,93679	0,003971	0,011932
As	0,056759	0,014306	0,012586	0,037581	0,014306	0,013433
Br	0,79625	0,34378	0,59885	0,79253	0,54687	0,48713
Ca	0,1391	0,006435	0,068149	0,1776	0,010198	0,000967
Cl	0,34578	0,87514	1	0,010432	0,1161	0,23429
Co	1	0,14413	0,3524	0,70991	0,14413	0,46111



Cr	0,059346	0,20873	0,14968	0,2625	0,20873	0,068197
Cu		0,3918	0,69172	0,095831	0,31151	0,041077
Fe	-0,2		0,000649	0,81195	0,010198	0,027815
K	-0,09261	0,79643		0,29361	0,021457	0,14968
Mg	0,38896	0,055565	0,24528		0,38301	0,054749
Mn	-0,23636	0,6	0,53713	-0,20374		0,004678
Na	-0,47708	0,51378	0,33646	-0,44862	0,66058	
Ni	-0,05455	0,78182	0,75939	0,055565	0,45455	0,29359
P	-0,47708	0,44039	0,44862	-0,29908	0,58718	0,7037
Pb	0	0,47708	0,46731	-0,26169	0,66058	0,46296
Rb	-0,18349	0,88077	0,78508	0,07477	0,58718	0,48148
S	0,40369	-0,51378	-0,44862	0,037385	-0,36699	-0,27778
Se	-0,21125	0,070418	-0,07173	-0,19129	0,16431	0,47378
Si	-0,6	0,6	0,426	-0,35191	0,49091	0,77067
Sr	0,36699	-0,73398	-0,56077	0,22431	-0,51378	-0,72222
Ti	-0,34545	0,63636	0,426	-0,31487	0,67273	0,88077
V	0,41952	0,076277	0,15541	0,11655	-0,11442	-0,09623
Y	0,4264	-0,34112	-0,3475	0,43437	-0,4264	-0,3873
Zn	0,11219	0,59837	0,64765	-0,07619	0,37398	0,20758

	Ni	P	Pb	Rb	S	Se
Al	0,002396	0,027815	0,018422	0,000546	0,011932	0,48173
As	0,014306	0,013433	0,013433	0,013433	0,013433	0,86054
Br	0,66695	1	0,068144	0,48713	1	0,65672
Ca	0,035558	0,041077	0,083902	0,007556	0,041077	0,36571
Cl	0,63735	0,23429	0,17767	0,69177	0,30264	0,5428
Co	0,14413	1	0,097254	0,14047	0,19712	0,34578
Cr	0,52965	0,17767	0,30264	0,47546	0,047447	0,22354
Cu	0,81533	0,041077	1	0,43206	0,083902	0,36571
Fe	0,000815	0,059346	0,041077	0,000162	0,027815	0,76302
K	0,001148	0,054749	0,045403	0,000775	0,054749	0,75873
Mg	0,81195	0,20034	0,2625	0,74886	0,87282	0,41275
Mn	0,051625	0,011932	0,004678	0,011932	0,1161	0,48173
Na	0,20873	0,002586	0,047447	0,039248	0,23429	0,042499
Ni		0,20873	0,041077	0,001674	0,059346	0,36571
P	0,29359		0,047447	0,017372	0,47546	0,22354
Pb	0,47708	0,46296		0,032284	0,47546	1
Rb	0,73398	0,55556	0,5		0,095888	0,83924
S	-0,44039	-0,16667	-0,16667	-0,38889		0,91921
Se	-0,21125	0,28427	0	-0,04738	0,023689	

Si	0,45455	0,69728	0,40369	0,55048	-0,29359	0,30514
Sr	-0,51378	-0,64815	-0,42593	-0,68519	0,35185	-0,28427
Ti	0,41818	0,58718	0,47708	0,58718	-0,40369	0,39903
V	0,15255	-0,01925	0,25019	0,13472	0,44264	0
Y	-0,34112	-0,3873	-0,34427	-0,3873	0,34427	0,27524
Zn	0,82275	0,24533	0,62275	0,66049	-0,24533	-0,33796

	Si	Sr	Ti	V	Y	Zn
Al	0,01	0,001	0,002	1	0,144	0,025
As	0,014	0,013	0,014	0,887	0,004	0,012
Br	0,547	0,794	0,547	0,125	0,686	0,376
Ca	0,004	0,003	0	0,514	0,068	0,078
Cl	0,432	0,692	0,346	0,564	0,065	0,294
Co	0,465	1	0,273	0,566	0,669	0,189
Cr	0,157	0,234	0,084	0,365	0,14	0,936
Cu	0,01	0,116	0,139	0,072	0,068	0,631
Fe	0,01	0,002	0,006	0,744	0,144	0,01
K	0,068	0,016	0,068	0,506	0,137	0,006
Mg	0,132	0,337	0,178	0,618	0,063	0,744
Mn	0,036	0,028	0,004	0,624	0,068	0,109
Na	0,001	0,002	0	0,68	0,097	0,374
Ni	0,052	0,028	0,073	0,514	0,144	0
P	0,003	0,006	0,012	0,934	0,097	0,294
Pb	0,084	0,068	0,041	0,284	0,14	0,008
Rb	0,018	0,003	0,012	0,564	0,097	0,005
S	0,209	0,132	0,084	0,058	0,14	0,294
Se	0,191	0,224	0,088	1	0,239	0,148
Si		0,003	0,004	1	0,144	0,2
Sr	-0,697		0,001	0,68	0,14	0,063
Ti	0,673	-0,771		0,514	0,144	0,15
V	0	-0,096	-0,153		0,18	0,179
Y	-0,341	0,344	-0,341	0,313		0,133
Zn	0,299	-0,434	0,337	0,314	-0,351	

## PRILOG 4

Tablica ponovljenih mjerenja i mjerenja standarda.

Varij abla	U 2			U 4		U 8		Montana soil NIST 2710			$\bar{X}$	Referentn e vrijednosti	N.S oil	Referent ne vrijedno sti
	1.	2.	3.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	3				
Mg (%)	1,5	1,5	1,6	1,287	1,293	1,05	1,01	0,6	0,9	0,9	0,8	0,853		
RSD (%)	3,8			0,3289		2,75								
RG (%)								-6						
Al (%)	2,4	2,2	2,1	9,20	9,25	5,4	5,2	6,4	6,7	6,5	6,5	6,44	17,99	15,20
RSD (%)	6,8			0,383		2,7								
RG (%)								0,93					18,36	
Si (%)	2,3	2,2	2,2	25	27	15	17	27,0	27,3	27,7	27,0	28,97	17,68	18,70
RSD (%)	2,6			5,4		8,8								
RG (%)								-6,80					-5,45	
S(%)	3,8	3,6	3,4	0,08	0,09	0,05	0,06	0,27	0,26	0,25	0,26	0,24	0,109	0,0705
RSD (%)	5,6			8		13								
RG (%)								8,3					54,6	
K(%)	0,021	0,005	0,018	1,5	1,6	1,27	1,23	2,06	2,05	1,99	2,03	2,11	0,023	0,034
RSD (%)	58			4,6		2,26								
RG (%)								-3,79					-32	
Ca (%)	31	30	25	1,09	1,13	19,7	19,1	1,15	1,11	1,11	1,12	1,25	0,009	
RSD (%)	11			2,55		2,19								
RG (%)								-10,4						
Fe (%)	1,59	1,56	1,60	4,88	4,97	2,580	2,568	3,26	3,31	3,26	3,28	3,38	8,82	9,02
RSD (%)	1,31			1,29		0,3297								
RG (%)								-2,96					-2,22	

Na (mg kg <sup>-1</sup> )				240 0	2200	1260	1 2 1 0	9400	9 0 0 0	8 5 0 0	90 00	11400		
RSD(%)				6,1		2,86								
RG(%)								-21,1						
P (mg kg <sup>-1</sup> )				710	800	500	3 0 0	1500	1 2 0 0	1 4 0 0	14 00	1060	120	
RSD(%)				8,4		40								
RG(%)								32						
Cl (mg kg <sup>-1</sup> )			30	110	130	200	1 2 0	320	2 8 0	4 4 0	35 0		130	
RSD(%)				12		35								
RG(%)														
Ti (mg kg <sup>-1</sup> )	115 0	11 20	1250	508 0	4970	2700	2 5 0 0	2700	2 7 1 0	2 6 0 0	26 70	2830	920 0	9410
RSD(%)	5,80			1,55		5,4								
RG(%)								-5,65			-2,2			
V (mg kg <sup>-1</sup> )	210	20 0	190	160	140	90	8 0	73	8 0	7 1	75	76,6	250	270
RSD(%)	5,0			9,4		8								
RG(%)								-3,4			-7,4			
Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	200	12 0	160	400	200	500	3 0 0	90	1 0 0	5 0	80	39*	30	31,3
RSD(%)	25			50		40								
RG(%)								105			-4			
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	100	30 0	100	160 0	1800	530	4 8 0	9800	9 8 0 0	9 4 0 0	97 00	10100	180	174
RSD(%)	70			8,3		7,0								
RG(%)								-4,0			3,4			
Co (mg kg <sup>-1</sup> )								160	1 3 0	1 1 0	13 0	10*		
RSD(%)														
RG(%)								1200						
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )			20	155	164	85	7 9	22	1 9	2 3	20	14,3		17,1
RSD(%)				3,99		5,2								
RG(%)								40						

Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	210	210	130	47	56	50	10	3140	31090	2110	3150	2950	50	36,0
RSD(%)	25			12		90								
RG(%)								6,78					39	
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	90	60		190	130	80	100	7000	7200	7100	7100	6952	50	68,7
RSD(%)	30			27		20								
RG(%)								2,1					-30	
Ga (mg kg <sup>-1</sup> )													50	33,3
RG(%)													50	
As (mg kg <sup>-1</sup> )	20							300	500	500	400	626		8,71
RSD(%)														
RG(%)								-40						
Se (mg kg <sup>-1</sup> )	10		30										60	2,29*
RSD(%)	70													
RG(%)													2520	
Br (mg kg <sup>-1</sup> )													250	15,4
RSD(%)														
RG(%)													1523	
Rb (mg kg <sup>-1</sup> )				320	400	130	100	240	300	160	230	120*		
RSD(%)				16		18								
RG(%)								92						
Sr (mg kg <sup>-1</sup> )	570	540	530	110	40	500	508	330	280	300	300	330*	30	4,62*
RSD(%)	3,8			66		1,12								
RG(%)								-9,1					500	
Y (mg kg <sup>-1</sup> )								210	120	50	130	23*		4,66
RSD(%)														
RG(%)								470						
Zr (mg kg <sup>-1</sup> )													200	266

