

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Ines Tomašek i Petar Pongrac

**Geokemijske i mineraloške karakteristike tala u okolici
termoelektrane Plomin**

Zagreb, 2013.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, pod vodstvom prof. dr. sc. Gorana Durna i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2012/2013.

POPIS I OBJAŠNENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU:

AAS	atomska apsorpcija spektroskopija
BCR	<i>The European Community Bureau of Reference</i>
BDL	ispod granice detekcije (eng. <i>below detection limit</i>)
CEC	kapacitet kationske zamjene
CFC	klorofluorouglicji ili freoni (eng. <i>chlorofluorocarbon compounds</i>)
DMSO	dimetil-sulfoksid
DTB	ditionit-citrat-bikarbonat
HIV	hidroksil interstratificirani vermikulit (eng. <i>hydroxy-interlayered vermiculite</i>)
ICP-AES	induktivno spregnuta plazma-atomska emisijska spektroskopija
LOI	udio izgubljene mase u volatilnom obliku (eng. <i>loss on ignition</i>)
MDK	maksimalna dozvoljena koncentracija
MF	mješanoslojni filosilikati
TE	termoelektrana
TPP	termoelektrana (eng. <i>thermal power plant</i>)
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
WRB	<i>World Reference Base for Soil Resources</i>

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OBILJEŽJA ISTRE I ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	2
2.1. KLIMATSKA OBILJEŽJA ISTRE	3
2.2. GEOLOGIJA ISTRE	4
2.2.1. REGIONALNA PODJELA	4
2.2.2. STRATIGRAFSKE ZNAČAJKE	4
2.2.2.1. <i>BAT - DONJI KIMERIDŽ</i>	5
2.2.2.2. <i>GORNJI TITON - GORNJI APT</i>	6
2.2.2.3. <i>GORNJI ALB - DONJI KAMPAN</i>	7
2.2.2.4. <i>PALEOCEN - EOCEN</i>	8
2.2.3. TEKTONSKO - GEOMORFOLOŠKE ZNAČAJKE	8
2.2.4. TLA ISTRE	10
2.3. TE PLOMIN	12
3. HIPOTEZA I CILJ RADA	14
3.1. UTJECAJ TERMOELEKTRANA NA OKOLIŠ	15
3.2. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA.....	17
4. METODE I PLAN RADA	19
4.1. ODREĐIVANJE MORFOLOGIJE PROFILA TLA	20
4.2. ANALIZA MINERALNOG SASTAVA	20
4.3. GRANULOMETRIJSKA ANALIZA	22
4.4. GEOKEMIJSKA ANALIZA.....	22
4.5. SEKVENCIJSKA EKSTRAKCIJSKA ANALIZA	23
5. REZULTATI	
5.1. MORFOLOŠKI OPIS TLA	26
5.1.1. KARAKTERISTIKE TLA	26
5.1.2. MORFOLOŠKI OPIS PROFILA TLA	27
5.1.2.1. <i>PROFIL PLOMIN-A</i>	27
5.1.2.2. <i>PROFIL PLOMIN-B</i>	28
5.1.3. FIZIKALNO - KEMIJSKE KARAKTERISTIKE TLA	29
5.2. MINERALNI SASTAV UZORAKA	29

5.2.1. OPIS FRAKCIJE ČESTICA < 2 μ m	
5.2.1.1. PROFIL PLOMIN-A	32
5.2.1.2. PROFIL PLOMIN-B	32
5.3. GRANULOMETRIJA	34
5.4. GEOKEMIJA UZORAKA	34
5.5. REZULTATI SEKVENCIJSKE EKSTRAKCIJSKE ANALIZE.....	38
6. DISKUSIJA	39
7. ZAKLJUČAK	51
8. POPIS LITERATURE	52
9. SAŽETAK	57
10. SUMMARY	58
11. ŽIVOTOPIS	59

POPIS SLIKA:

Slika 2-1. <i>Podjela Istre prema geomorfologiji i prikaz Plominskog zaljeva</i>	2
Slika 2-2. <i>Prikaz površinske distribucije izdvojenih megasekvencija u Istri</i>	5
Slika 2-3. <i>Postrojenje TE Plomin fotografirano sa sjeveroistočne strane; ulaz u Plominski zaljev; otvoreno spremište ugljena; postrojenje TE Plomin fotografirano s jugozapadne strane</i>	13
Slika 4-1. <i>Lokacija profila Plomin-A</i>	19
Slika 4-2. <i>Lokacija profila Plomin-B</i>	19
Slika 5-1. <i>Profil Plomin A</i>	27
Slika 5-2. <i>Profil Plomin B</i>	28
Slika 5-3. <i>Rendgenske difrakcijske slike uzoraka profila tla (frakcija <2 mm) s lokacije Plomin-A</i>	31
Slika 5-4. <i>Rendgenske difrakcijske slike uzoraka profila tla (frakcija <2 mm) s lokacije Plomin-B</i>	31
Slika 5-5. <i>Rendgenske difrakcijske slike uzoraka frakcije čestica tla < 2μm (lokacija Plomin-A) iz koje su odstranjeni Fe-oksidi i hidroksidi i organska materija</i>	33
Slika 5-6. <i>Rendgenske difrakcijske slike uzoraka frakcije čestica tla < 2μm (lokacija Plomin-B) iz koje su odstranjeni Fe-oksidi i hidroksidi i organska materija</i>	33
Slika 5-7. <i>Distribucija Mo, U, Cd i W po dubini profila: a) Plomin-A i b) Plomin-B</i>	36
Slika 5-8. <i>Distribucija As, Th, Nb i Sc po dubini profila: a) Plomin-A i b) Plomin-B</i>	36
Slika 5-9. <i>Distribucija Cu, Pb, Y i Co po dubini profila: a) Plomin-A i b) Plomin-B</i>	36
Slika 5-10. <i>Distribucija Zn, Sr, Li i Ni po dubini profila: a) Plomin-A i b) Plomin-B</i>	37
Slika 5-11. <i>Distribucija V, Ba, Cr i Zr po dubini profila: a) Plomin-A i b) Plomin-B</i>	37
Slika 6-1. <i>Prikaz udjela granulometrijskih frakcija po dubinama</i>	41

Slika 6-2. <i>Distribucija Pb na profilu Plomin-B</i>	46
Slika 6-3. <i>Distribucija Zn na profilu Plomin-B</i>	46
Slika 6-4. <i>Distribucija Cd na profilu Plomin-B</i>	47
Slika 6-5. <i>Distribucija Cu na profilu Plomin-B</i>	47
Slika 6-6. <i>Distribucija Ni na profilu Plomin-B</i>	48
Slika 6-7. <i>Distribucija Fe na profilu Plomin-B</i>	48
Slika 6-8. <i>Distribucija Mn na profilu Plomin-B</i>	49
Slika 6-9. <i>Distribucija Ba na profilu Plomin-B</i>	49

POPIS TABLICA:

Tablica 4-1. <i>Shema sekvencijske ekstrakcijske analize prema BCR-u</i>	24
Tablica 5-1. <i>Fizikalno-kemijski parametri uzoraka</i>	29
Tablica 5-2. <i>Udio mineralnih faza u frakciji čestica < 2mm</i>	29
Tablica 5-3. <i>Semikvantitativni udjeli minerala glina u frakciji čestica < 2μm</i>	30
Tablica 5-4. <i>Granulometrijski sastav uzoraka (u mas.%)</i>	34
Tablica 5-5. <i>Prikaz makroelemenata po dubinama profila Plomin-A i Plomin-B</i>	35
Tablica 5-6. <i>Prikaz mikroelemenata po dubinama profila Plomin-A i Plomin-B</i>	35
Tablica 5-7. <i>Prikaz aritmetičke sredine i medijana koncentracija elemenata sa svih dubina profila Plomin-A i Plomin-B</i>	38
Tablica 5-8. <i>Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize za profil Plomin-B</i>	38
Tablica 6-1. <i>Statističke vrijednosti koncentracija teških metala za istraživano područje, Primorsku Hrvatsku i cijelu Hrvatsku</i>	45

1. UVOD

U današnje vrijeme, termoelektrane predstavljaju jedan od najvećih globalnih izvora onečišćenja. Izgaranjem ugljena, u termoelektranama se oslobađaju velike količine raznih organskih i anorganskih onečišćivala od kojih su najvažniji dušikovi i sumporovi oksidi, ugljikov dioksid, freoni, suspendirani sitnozrnati materijal, teški metali, te ostali nusprodukti sagorijevanja.

Istraživanje vezano uz ovaj rad provedeno je na području siltozno-glinovitih tala u krškom području Istarskog poluotoka. Područje je izloženo štetnom utjecaju rudarske aktivnosti te onečišćenju krupnim otpadom nastalim izgaranjem ugljena iz TE Plomin. Lokacije istraživanja nalaze se u okolici TE Plomin, gdje su otvoreni profili tla Plomin-A i Plomin-B. Profil Plomin-B nalazi se neposredno uz područje termoelektrane, dok je profil Plomin-A udaljen nekoliko kilometara. Uzorci su prikupljeni u sklopu terenskog rada (23.-29. rujna 2000. godine) na slovačko-hrvatskom projektu "*Groundwater-protective effect of the soil cover in karst area*".

Glavni cilj ovog rada je utvrditi i definirati mineraloške, geokemijske i morfološke značajke tla u okolici TE Plomin. Svrha istraživanja je procjena i interpretacija utjecaja termoelektrane na sastav tla, i to prvenstveno određivanjem sadržaja određenih teških metala i njihove distribucije na istraživanim profilima. Onečišćivala koja uzrokuju promjene sastava tla, direktno utječu na promjenu stanja okoliša, odnosno na onečišćenje i zagađenje okoliša. Posljedice takvih onečišćenja su brojni negativni efekti na ljudsko zdravlje i život ekosustava. Budući da se radi o krškom tipu vodonosnika na ovim prostorima, gdje su debljine tala na karbonatnoj podlozi relativno male, ranjivost podzemnih voda je također velika.

2. OBILJEŽJA ISTRE I ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Istra je najveći hrvatski poluotok, smješten na samom sjeverozapadu Jadranskog mora. Premda se najsjeverniji dio Istre nalazi na području susjedne Republike Slovenije, oko 90% njezine površine teritorijalno pripada Hrvatskoj. Od ostatka Hrvatske, Istra je odijeljena planinom Učka na istočnom djelu, dok na sjeveru graniči sa Republikom Slovenijom. Idući prema zapadu, sa druge strane Jadranskog mora nalazi se Republika Italija, a pored Istre na jugoistočnoj je otok Cres. Istočna obala Istre je strmija i slabije naseljena, dok je zapadna strana plića i razvedenija. Ukupna površina poluotoka je 3470 km².

Zbog razlika u vrstama tla, Istra se na temelju geomorfologije može podijeliti na 3 glavna djela (Slika 2-1):

- a) *Crvena Istra*, odnosno zapadna i južna obala gdje prevladava crveno-smeđe tlo crvenica,
- b) *Siva Istra*, koja predstavlja središnji dio sa sivkastim bojama tla i
- c) *Bijela Istra*, odnosno istočni dio poluotoka i padine Učke sa stjenovitom podlogom.

Na ovakvu podjelu, kao i na samu diferencijaciju tala, najvećim je djelom utjecala geomorfologija Istre, odnosno postupno uzdizanje karbonatne zaravni idući od juga i jugozapada prema sjeveroistoku.

Termoelektrana "*Plomin*" nalazi se na središnjem djelu istočne obale Istarskog poluotoka, u uvali na samom kraju Plominskog zaljeva (Slika 2-1). Postrojenje zauzima ukupnu površinu od 0,54 km², a sastoji se od katastarskih čestica u vlasništvu HEP-a. U sklopu postrojenja TE Plomin planiran je zahvat koji podrazumijeva modernizaciju i povećanje kapaciteta kroz zamjenu, rekonstrukciju i izgradnju novih objekata (EKONERG d.o.o., 2011).



Slika 2-1. Podjela Istre prema geomorfologiji i prikaz Plominskog zaljeva (u crnom kvadratu) (Izvor: <http://istra.lzmk.hr>)

2.1. KLIMATSKA OBILJEŽJA ISTRE

Klima Istre prvenstveno je uvjetovana činjenicom da je Istra poluotok s triju strana okružen morem. Jasan je i utjecaj kontinenta, kao i smještaj na samom sjevernom rubu Jadranskog mora. Može se reći da se Istra nalazi na granici umjerene kontinentalne i sredozemne klime. Udaljavajući se prema jugu, kontinentalna klima postepeno prelazi u sredozemnu, što je određeno položajem u razmjerno toplom pojasu i u području utjecaja zapadne zračne cirkulacije. Najveći dio Istre je pod utjecajem umjereno tople klime. Sjeveroistočni dijelovi približavaju se gorskim klimatskim karakteristikama, a južni obalni pojas koji ima najveće temperatura i prima najmanje oborina, po Köpenovoj klasifikaciji spada pod sredozemnu klimu. Istočna strana poluotoka ima umjereno toplu vlažnu klimu s vrućim ljetom, dok veći dio unutrašnjosti ima umjereno toplu vlažnu klimu s toplim ljetom. U cjelini, Istra se može svrstati u submediteranska podneblja (FILIPČIĆ, 1992; OGRIN, 1995).

Kao izvor topline važan je utjecaj Atlantika sa zapada i sjeverozapada, a Sredozemno i Jadransko more ublažavaju utjecaj suhog i vrućeg zraka koji jugom dolazi iz Afrike. Ista zračna masa uzrokuje i blage i vlažne zime, dok su ljeta vruća i sparna. Zimi pak se burom preko Alpa i Dinarida, iz kontinentalnih dijelova Europe, doprema hladan i suh zrak koji može znatno sniziti temperaturu. Sjeverniji dijelovi Istre s višim nadmorskim visinama uglavnom su hladniji od nižih južnijih dijelova. Budući da se more zagrijava sporije od kopna, temperaturne razlike između unutrašnjosti i obala su manje u proljeće a veće u jesen. Količine i raspored oborina je pod neposrednim utjecajem reljefa. S jugozapada nad Istru dolazi veći dio vlažnog zraka, te se zračne mase sudaraju Učkom. Zbog podizanja zraka dolazi do kondenzacije oborina. Brdoviti krajevi na sjeveroistoku stoga poprimaju najviše oborina, dok najmanje oborina padne na zapadnoj i sjeverozapadnoj obali. Najviše oborina javlja se u jesenskim mjesecima, a najmanje krajem zime i početkom proljeća. Na sjeveru i u unutrašnjosti, snijeg se javlja redovito u zimskim mjesecima, dok je na jugozapadnoj obali rijetka pojava (FILIPČIĆ, 1992; OGRIN, 1995).

Bura se najčešće javlja zimi, jer je Jadran tada uglavnom u području niskog tlaka zraka, a jačina bure ovisi o reljefnim prilikama. Sa burom se zimi izmjenjuje topao i vlažan jugo, no u većini slučajeva donosi oblačno i kišno vrijeme. Pri stabilnom ljetnom vremenu, danju s mora puše osvježavajući maestral, a noću, kada se kopno ohladi više nego more, vjetar burin (s kopna na more) (FILIPČIĆ, 1992; OGRIN, 1995).

2.2. GEOLOGIJA ISTRE

Iako od sredine šezdesetih do druge polovice osamdesetih godina u Istri nije bilo opširnih sustavnih istraživanja iz područja geologije, vrlo je važno istaknuti detaljna litofacijsna i biofacijsna istraživanja plitkovodnih karbonata Istre, koja su provedena sedamdesetih godinama prošlog stoljeća. Najnovija regionalna istraživanja u sklopu izrade geološke karte Republike Hrvatske u mjerilu 1:50.000 u Istri su provedena sredinom osamdesetih godina. Tijekom ovih istraživanja dobivaju se vrlo zanimljivi novi podaci, često objavljivani u domaćim i stranim znanstvenim časopisima (VELIĆ et al., 1995).

2.2.1. REGIONALNA PODJELA

Istra se u općenitom geološkom smislu može podijeliti na tri najvažnija područja (prema: VELIĆ et al., 1995):

- a) Jursko-kredno-paleogenski karbonatni ravnjak južne i zapadne Istre,
- b) Kredno-paleogenski karbonatno-klastični pojas ljuskave građe u istočnoj i sjeveroistočnoj Istri i
- c) Središnji paleogenski flišni bazen.

Različita geološka građa je stoga utjecala i na razvoj različitih tala na području Istre. Južni i zapadni dio Istre je tako dobio naziv "*Crvena Istra*", zbog dominantnog tla crvenice (terra rossa) koja velikim djelom pokriva mezozojske i paleogenske karbonate. Područje središnjeg flišnog bazena nosi naziv "*Siva Istra*" (rjeđe "*Zelena Istra*"), dok je "*Bijela Istra*" pretežito istočni i sjeveroistočni dio Istre, gdje prevladavaju kredno-paleogenski vapnenci. Istarski poluotok pripada sjeverozapadnom djelu Jadranske karbonatne platforme (VELIĆ et al., 1995).

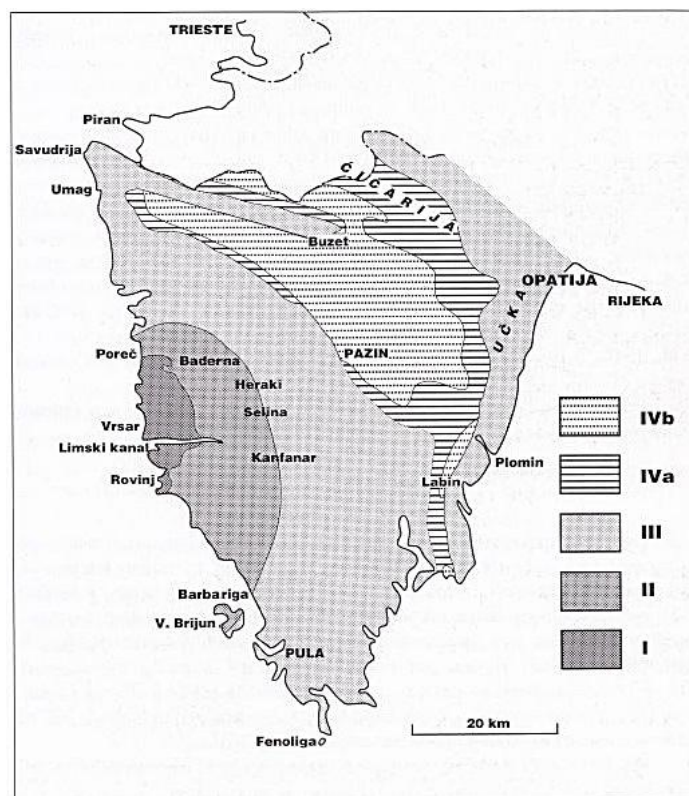
2.2.2. STRATIGRAFSKE ZNAČAJKE

Kao krajnji dio Jadranske karbonatne platforme, Istra je izgrađena pretežito od plitkomorskih karbonata, sa stratigrafskim rasponom od gornjeg dogera do eocena, te manjim djelom od paleogenih klastita (uglavnom fliš) i vapnenačkih breča. Na Slici 1-2 prikazane su četiri megasekvencije, odnosno sedimentacijske cjeline, koje su odijeljene emerzijama. Sedimentacijske cjeline prikazane su stratigrafskim rasponima (VELIĆ et al., 1995):

- a) bat – donji kimeridž,
- b) gornji titon – gornji apt,
- c) gornji alb – donji kampan,
- d) paleocen – eocen.

2.2.2.1. BAT – DONJI KIMERIDŽ

Kod prve megasekvencije (bat – donji kimeridž), temeljne su značajke oplićavanje i pokrupnjavanje, što je obilježeno pojavom regresivnih breča, takozvanih *Rovinj breča* (VELIĆ & TIŠLJAR, 1988). Prisutno je više različitih tipova platformnih vapnenaca, a sama sekvencija je otkrivena između Poreča i Rovinja. Tijekom ovog razdoblja, u batu i kaluviju prevladavaju okoliši izoliranih plićaka u plitkom subtajdalju i lagunama, gdje se talože deblji slojevi madstona i fosilifernih vekstona, odnosno slijed poznat pod nazivom *Monsena jedinica* (VELIĆ & TIŠLJAR, 1988). Početkom oksforda talože se peloidni pekstoni i vekstoni (*Lim jedinica* – VELIĆ & TIŠLJAR, 1988), a u plićacima i lagunama sa visokom energijom vode sredinom i krajem oksforda nastaju ooidni i bioklastični progradirajući pješčani prudovi (*Muča jedinica* – VELIĆ & TIŠLJAR, 1988).



Slika 2-2. Prikaz površinske distribucije izdvojenih megasekvencija u Istri (I – bat-donji kimeridž; II – gornji titon-gornji apt; III – gornji alb-donji kampan; IV – paleocen-eocen: a) foraminiferski vapnenci, b) fliš i prijelazne naslage (izvor: VELIĆ et al., 1995)).

Zbog daljnje tendencije oplićavanja početkom kimeridža nastaju regresivne *Rovinj i Vrsar* breče koje označavaju kraj ove megasekvencije. Okopnjavanje i okršavanje koje slijedi utjecat će na nastanak razvedenog reljefa i nakupljanje ishodišnog materijala za formiranje glinovitih boksita (VELIĆ et al., 1995).

Najveći broj izdanaka boksita nalazi se na kontaktima vapnenaca iz kimeridža i titona, a najznačajnija istarska ležišta boksita nastala u to vrijeme su ležišta *Rovinj, Vrsar i Gradina*, od kojih *Vrsar i Gradina* danas više nisu aktivna ležišta. U donjem titonu došlo je do značajne emerzije, a za vrijeme kopnene faze odvija se okršavanje vapnenaca i stvaranje boksita. Ovi se jurski boksiti sastoje pretežito od minerala bemita, kaolinita s primjesom tinjčaste komponente, hematita, klorita, anatasa i rutila. Zbog povišenog udjela kaolinita (20 – 45%), riječ je o grupi glinovitih boksita, a ishodišni materijal potječe od netopivog ostatka podinskih karbonatnih naslaga i od eolskih sedimenata (ŠINKOVEC, 1974).

2.2.2.2. GORNJI TITON – GORNJI APT

Početak druge megasekvencija (gornji titon) obilježen je oscilirajućom transgresijom, odnosno parasekvencijama oplićavanja taloženim u bubtajdalnim, intertajdalnim i supratajdalnim okolišima. Te su parasekvencije predstavljene tzv. *black-pebble* brečama i konglomeratima s glinovitim matriksom, madstonima, te fenestralnim madstonima. Tijekom oplićavanja u doba berijasa i valendisa, u subtajdalnim i intertajdalnim okolišima formiraju se vapnenci koji će većim djelom kasnije biti dolomitizirani (*Fantazija dolomiti* – VELIĆ & TIŠLJAR, 1988). Valendis, otriv i veći dio barema obilježeni su ciklusima oplićavanja s pojavama LLH-stromatolita i peritajdalnim brečama, te opetovanim emerzijama. U baremskom peritajdalnom okolišu na današnjem otoku Veli Brijun pronađeni su otisci stopala dinosaura, a na zapadnoj obali Istre i dijelovi njihovih kostura (VELIĆ et al., 1995).

Završetak barema potpisan je pojavom karbonatno-bioklastičnih pješćanih prudova (grejnstona) u plitkim subtajdalnim i intertajdalnim okolišima. Takvi grejnstoni također upućuju na oplićavanje (VELIĆ et al., 1995).

Značajna regionalna promjena okoliša kojom je zahvaćena gotovo cijela Istra ostvaruje se na prijelazu u apt. Radi se o naglom produbljavanju u okolišima zaštićenih dubljih subtajdala i laguna s povremenim pučinskim utjecajem. Talože se debeli slojevi onkolitnih madstona i floutstona koji se danas iskorištavaju kao arhitektonski-građevinski *Istarski žuti kamen* (VELIĆ et al., 1995).

Unatoč naglim produbljavanjima početkom apta, kraj apta obilježen je ubrzanim oplićavanjima te potpunim okopnjavanjem. Zbog snižavanja relativne morske razine

međudjelovanjem eustatičkih promjena i tektonskih pokreta na sjevernom djelu Jadranske karbonatne platforme, javlja se emerzija regionalnog opsega. Taloženje emerzijskih breča i konglomerata, te gline i crnih močvarnih sedimenata označava završetak ove megasekvencije. Navedene sekvencije iz ove sedimentacijske cjeline, kao i iz prve, danas se najvećim djelom mogu pronaći u zapadnom djelu istarskog poluotoka (Slika 2-2) (VELIĆ et al., 1995).

2.2.2.3. GORNJI ALB – DONJI KAMPAN

Debljina treće megasekvencije često iznosi više od 1000 m, a facijesni razvoj je vrlo različit i kompleksan. Nakon opće emerzije u gornjem aptu, koja se odužila do donjeg alba, nastupila je transgresija, čime je ponovno uspostavljen plitkomorski taložni režim. Tijekom ovog razdoblja, nastalo je nekoliko većih taložnih jedinica, ali u sličnim uvjetima i okolišima taloženja, od kojih su najvažniji (VELIĆ et al., 1995):

- a) peritajdalni taložni sustav tijekom alba,
- b) diferencijacija taložnih sustava u vrakonu i cenomanu,
- c) taložni sustav potopljene platforme u cenomanu i turonu,
- d) plitkomorski taložni sustav u trajanju od gornjeg turona do kampana.

U gornjem albu uglavnom se formiraju sitnozrnati tankoslojeviti vapnenci u izmjeni s foraminifersko-peloidnim pekstonima i vekstonima. Česte su i vapnenačke breče te diagenetski kvarcni sedimenti (TIŠLJAR et al. 1995).

Tijekom cenomana dolazi do diferencijacije postojećih jedinstvenih okoliša, te se javljaju taložni sustavi peritajdala, plitkovodnog pješčanog pruda i blago položene karbonatne rampe. Talože se uglavnom madstoni i peloidni vekstoni i pekstoni s bentoskim foraminiferama i rudistima, a javljaju se i stromatoliti. U okolišima blago položene karbonatne rampe prisutni su bioklastični sedimenti sa sporadičnim ostacima rudista, dok se u zatvorenim lagunama javljaju proslojci madstona i rožnjaka. Krajem cenomana, taložni se prostori postupno zapunjuju i ponovno se uspostavlja režim jedinstvenog plitkomorskog taložnog sustava okarakteriziran nepravilnom izmjenom svijetlih madstona i rudistnih kokina (VELIĆ et al., 1995).

Početak turona, formira se taložni sustav potopljene platforme, na koji navode vapnenci madston/vekston tipa s planktonskom faunom i amonitima (GUŠIĆ & JELASKA, 1993). Ovo se potapanje bilježi na većem dijelu Jadranske karbonatne platforme, no sjever Istre je zahvaćen emerzijom, zbog čega na te naslage slijede boksiti i paleogenski sedimenti. Takva razlika u sljedovima u sjevernom i južnom djelu Istre direktno upućuje na utjecaj

sinsedimentacijskih tektonskih događaja, odnosno izdizanje sjevernog djela poluotoka (VLAHOVIĆ et al., 1994).

Tijekom gornjeg turona, konijaka i kampana na gotovo cijelom prostoru Istre dominira taložni sustav plitkomorske platforme. Okarakteriziran je uglavnom vapnencima s izmjenama slojeva madstona, bioklastita, stromatolitnih lamina, te rudistnih i ostreidnih kokina (TIŠLJAR, 1978).

2.2.2.4. PALEOCEN – EOCEN

Najveći dio naslaga ove megasekvencije nalazi se u području Pazinskog bazena, u središnjem i sjeveroistočnom djelu Istre (Slika 2-2). Slijed obuhvaća razmjerno debele pakete klastičnih i karbonatnih naslaga. Kopnena faza između krede i paleogena trajala je vrlo kratko, a paleogenske su naslage transgresivno taložene na različite članove kredne podloge. Važnu ulogu ima velika diferencijacija prostora uvjetovana *laramijskom orogenetskom fazom*, zbog čega je slijed paleogenih naslaga promjenjiv, ovisno o uvjetima taloženja u paleogenskom moru (VELIĆ et al., 1995).

Razlikuju se četiri glavne vrste naslaga nastalih u ovo doba: *Liburnijske naslage*, *foraminiferski vapnenci*, *prijelazne naslage* i *fliš*. *Liburnijske naslage* okarakterizirane su slatkovodnim i brakičnim naslagama paleocenske starosti, a s obzirom da su taložene u najnižim dijelovima paleoreljefa, nisu česta pojava na površini. *Foraminiferski vapnenci* stratigrafski pripadaju kraju paleocena i početku eocena, a sastoje se pretežito od skeleta bentoskih foraminifera (miliolide, alveoline, numuliti, diskocikline), a sporadično su prisutni fragmenti školjkaša, ostrakoda i briozoa. *Prijelazne naslage* izgrađuju glinoviti vapnenci, kalcitični lapori i lapori s bioklastima, a njihovo taloženje označilo je početak i sredinu eocena. Srednji i gornji eocen obilježeni su *flišnim naslagama* koje se izmjenjuju sa slojevima karbonatnih pješčenjaka i lapora, a prisutne su i u Plominskom bazenu (VELIĆ et al., 1995).

2.2.3. TEKTONSKO – GEOMORFOLOŠKE ZNAČAJKE

Na promjenu režima sedimentacije na nekom području bitno utječu i tektonski uvjeti. Tektonski pokreti neizostavno proizvode specifične promjene u sedimentaciji, pa tako na nekom užem ograničenom području tip taloženja, kao i formacije koje taloženjem nastaju, može biti uvelike različit od sedimentacijskog režima šireg područja. Osim tektonike, važnu ulogu imaju i globalne eustatične promjene morske razine, koje utječu na seljenje određenih organizama grebenotvoraca ovisno o dubinskim uvjetima (MARINČIĆ & MATIČEC, 1991).

Dvije relativno najvažnije tektonske faze koje su zahvatile Istru i gotovo cijelu Jadransku karbonatnu platformu na prostoru krških Dinarida su tzv. *laramijska orogenetska faza* i *pirenejska tektonska faza*. *Laramijska* je faza važna zbog poznate emerzije krajem gornje krede, čiji su pokreti prepoznatljivi po deformacijama i naravi pokreta, kao i po promjenama koje su izazvali u sedimentacijskim režimima i prostorima. Tektonski pokreti *laramijske faze* u Istri (*laramijske bore*), odredili su ukupnu orijentaciju čitave jursko-kredne strukture sa položajem B-osi SI-JZ (POLŠAK & ŠIKIĆ, 1973). Cjelokupnu tektonsku fazu izazvao je tangencijalni stres na pravcu djelovanja JI-SZ. Završetkom kontrakcijske faze, počinje faza ekstenzije koja uzrokuje raspadanje *laramijskih bora*, koje se manifestira otvaranjem dubokih dekametarskih ekstenzijskih pukotina i intenzivnom erozijom materijala (MARINČIĆ & MATIČEC, 1989). Tijekom ove emerzije, česta su formiranja boksitnih ležišta (MARINČIĆ & MATIČEC, 1991).

Najizrazitije strukturno-morfološko obilježje Vanjskih Dinarida formirano je u srednjem eocenu pod utjecajem tangencijalnih tektonskih pokreta *Pirenejske tektonske faze*. U ovo su doba nastale brojne geotektonske promjene na prostoru Jadranske karbonatne platforme, a režim sedimentacije karbonatne platforme potpuno prestaje. Prema sjeveroistoku platforme dominira proces okopnjavanja, a prema jugozapadu se produbljuje, te započinje sedimentacija fliša. Za razliku od ostalih dijelova krških Dinarida, Istra ne iskazuje tako visoki stupanj tektonske poremećenosti pod utjecajem *pirenejskog* boranja. Bore su znatno slabije izražene i manjih amplituda, no zanimljivo strukturno obilježje su vergencije bora prema sjeveroistoku, što nije vidljivo u ostalim dijelovima krških Dinarida (MARINČIĆ & MATIČEC, 1991).

Postpaleogenski (*neotektonski*) tangencijalni pokreti (neogen – kvartar) obilježeni su globalnim stresom na pravcu jug – sjever, pod kojima se Jadranska platforma kreće prema sjeveru, a istočnim i sjeveroistočnim bokom se podvlači pod krške Dinaride (PRELOGOVIĆ & KRANJEC, 1983). Pod utjecajem istih pokreta, platforma se dezintegrirala na tri segmenta: južnojadranski, srednjejadranski i sjeverojadranski segment. Također je utvrđeno da je Istra dio okopnjenog sjevernog segmenta Jadranske platforme koji je potiskivan prema sjeveru, a na sjeveroistoku se podvlači pod krške Dinaride (ALJINOVIĆ, 1984). Ovakvo potiskivanje i podvlačenje vjerojatno je glavni uzrok današnje geomorfologije Istre, odnosno postupno uzdizanje karbonatne zaravni idući od juga i jugozapada prema sjeveroistoku.

2.2.4. TLA ISTRE

Zbog različitih utjecaja klime, oborina, reljefa i vegetacije, Istarska se tla uvelike razlikuju. Glavni razlog tome jest sama geomorfologija Istre, kao i klimatska obilježja.

Planinska područja u blizini Učke i Ćićarije karakteristična su po ogoljelim izdancima okršenih mezozojskih vapnenaca i dolomita. Bujice nastale otapanjem ledenjaka odnosile su stari zemljani pokrivač koji je ostao sačuvan najviše u udubljenjima i pukotinskim zonama. Kako se ogoljeli vapnenci i dolomiti vrlo sporo troše, pod utjecajem klime, oborina, vegetacije i reljefa stvara se mlado humusno tlo dubine do 30 cm, odnosno vapnenačko-dolomitna crnica. Na blažim oblicima reljefa gdje je erozija bila slabije izražena, nastaju smeđa tla na vapnencu. U brdsko-planinskim područjima uglavnom dominiraju šumske vegetacije (ŠKORIĆ, 1981).

Područje središnje Istre građeno je ponajviše od fliša, lapora i pješčenjaka koji pokrivaju vapnenačku podlogu. Ovo je područje podložnije trošenju, a na erozivne pojave utječu reljef, oborine, nepropusnost matičnog supstrata i antropogene aktivnosti (poljoprivreda, krčenje šuma, itd.). Plitka i relativno suha mlada tla sadrže više silikata, a debljina flišnog pokrova varira. S obzirom na udio pješčenjaka i lapora, tla su više ili manje skeletna. Na takvim podlogama nastaju silikatno-karbonatni sirozemi i karbonatne rendzine. Zbog intenzivnije erozije vodom i odstranjivanja sitnijih čestica kod sirozema, rendzine su relativno plodnija tla, s većim udjelom humusa. Ispiranjem karbonata odvija se postupna transformiraju u smeđa tla, najčešća vegetacija ovih tala su niske bjelogorične šume (ŠKORIĆ, 1981).

Idući od sjeveroistoka Istre prema nižim zapadnim i sjeverozapadnim dijelovima, sve su češća tla crvenice (*terra rossa*), često vezana uz krške oblike kao što su vrtače, ponikve, doline i slično. *Terra rossa* je tlo siromašno humusom u površinskom sloju ispod kojeg se nalazi glinoviti sloj crvenkasto-smeđih nijansi, čija je geneza i danas vrlo diskutabilna. Upravo zbog visokog udjela glinovite komponente i velikog kapaciteta kationske zamjene (CEC) minerala glina i željeznih oksihidroksida koji su dio te komponente, *terra rossa* je najranjivije tlo u smislu vezivanja brojnih teških metala i drugih onečišćivala. U dubljim slojevima, pod utjecajem veće vlažnosti i pojačanog ispiranja mogu nastati lesivirane (isprane) crvenice.

U okolini TE Plomin, najčešće se pojavljuju smeđa tla, dok je pojava crvenice znatno rjeđa. Dubine ovih tala kreću se od nekoliko centimetara do nekoliko metara.

Terra rossa (crvenica) je crvenkast glinoviti do siltozno-glinoviti materijal koji prekriva dolomitno-vapnenačku podlogu. Geneza ovog tla ne može se objasniti jedinstvenim

pedološko-sedimentnim procesom, već postoji više čimbenika i uzroka njenog nastanka. Većina znanstvenika danas smatra da je *terra rossa* primjer poligenetskog reliktnog tla formiranog kroz tercijar te vruće i vlažne periode kvartara. U izoliranim krškim terenima, *terra rossa* može biti formirana pretežito iz netopivog ostatka vapnenaca i dolomita, no u procese njezinog nastanka vrlo su često uključeni i razni eolski sedimenti (najčešće les), vulkanski pepeo (tuf) i razni klastični sedimenti (DURN, 2003).

Prepoznatljiva crvena boja posljedica je procesa rubifikacije, odnosno prevladavanja minerala hematita nad getitom. U slučaju prevladavanja getita, tla poprimaju žućkasto-smeđe nijanse, što je čest slučaj kod rendzina. Razlika u boji, odnosno mineralnom sastavu, proizlazi iz razlika u režimima vlaženja i klimatsko-vegetacijskim prilikama, zbog čega se i otpušteni željezni kationi različito ponašaju. Premda su to relativno slična tla, nastala u vrlo sličnim uvjetima, glavna razlika osim u boji jest u znatno većem sadržaju glinovite komponente kod crvenica i većeg udjela organske tvari (humusa) kod rendzina (SINGER et al., 1998).

Na višim reljefnim oblicima, na vapnenačko-dolomitnoj podlozi nastaju plitka smeđa tla razvijena direktno iz matičnog vapnenačkog supstrata, dok se na eolskim i jezerskim sedimentima razvijaju eutrična smeđa tla (ŠKORIĆ, 1981).

U podnožju padina, kao rezultat postepenog premještanja tla s viših dijelova u niže, nastaju koluvijalna tla. Od hidromorfni tala, prisutna su aluvijalna tla formirana na riječnim polojima pod utjecajem taloženja riječnog nanosa. Prekomjernim vlaženjem unutar 1 m dubine aluvijalnih tala nastaju močvarna glejna i pseudoglejna tla. Vlaženje je uzrok uzastopnog plavljenja površinskim i podzemnim vodama. Iako hidromorfna tla nisu čest slučaj diljem Istre, prisutna su oko Plominskog zaljeva (Čepić polje, rijeka Raša).

Prema podacima iz *FAO UNESCO pedološke karte Republike Hrvatske* (BOGUNOVIĆ et al., 1996) i *Geokemijskog atlasa Republike Hrvatske* (HALAMIĆ & MIKO, 2009) u kojem se ona nalazi, tla u Istri su podijeljena na tri glavne skupine. Stoga, prema FAO klasifikaciji, najzastupljeniji tipovi tala su kromični kambisol (kromično smeđe tlo), kromični luvisol (dominantno *terra rossa* ili crvenica) i renzični leptosol. U manjoj mjeri prisutni su eutrični i kalcični vertisoli i glejevi.

2.3. TE PLOMIN

Postrojenje "*Termoelektrane Plomin*" nalazi se na središnjem djelu istočne obale Istarskog poluotoka, u uvali na samom kraju Plominskog zaljeva (Slika 2-1), a površina koju zauzima iznosi 0,54 km². Sastoji se od katastarskih čestica u vlasništvu HEP-a, a u sklopu postrojenja TE Plomin planiran je zahvat koji podrazumijeva modernizaciju i povećanje kapaciteta putem zamjene, rekonstrukcije i izgradnje novih objekata (EKONERG d.o.o., 2011).

Tvrtka *Ekonerg d.o.o.* 2011. godine izradila je *Studiju o utjecaju na okoliš rekonstrukcije TE Plomin – zamjene postojeće TE Plomin 1 u cilju modernizacije i povećanja kapaciteta*, u kojoj navodi opremljenost termoelektrane u svrhu zaštite okoliša i pretpostavlja kakav bi bio sam utjecaj na okoliš. Krajnji cilj rekonstrukcije TE Plomin podrazumijeva zamjenu TE Plomin 1 (TEP 1) u svrhu modernizacije i povećanja kapaciteta, odnosno izgradnju dugoročno sigurnog i stabilnog izvora električne energije.

Produkt rekonstrukcije je ustvari objekt *TE Plomin C (TEP C)*, predviđen po konceptu suvremenih termoelektrana čiste tehnologije na ugljen s ciljem poboljšanja stanja utjecaja na okoliš po nizu aspekata. Primjenom suvremene tehnologije superkritičnih parametara pare, termoelektrana postiže stupanj korisnog djelovanja 45 %, što je znatno više od današnjih klasičnih elektrana, koje imaju stupanj pretvorbe od 32 – 37%. Po pitanju opterećenja okoliša, prema okvirnoj kategorizaciji koju koristi *Institut za istraživanje ugljena (Međunarodna agencija za energiju)*, ova elektrana može se svrstati u tzv. *elektrane blizu nulte emisije*. U *Studiji* se također navodi da u proces rekonstrukcije spadaju i brojne mjere smanjenja emitiranja tvari koje nepovoljno utječu na okoliš.

Emisija NO_x trebala bi biti smanjena upotrebom gorača s niskim NO_x, stupnjevitim dovođenjem zraka i selektivnom katalitičkom redukcijom. Sustav selektivne katalitičke redukcije trebao bi imati učinkovitost izdvajanja NO_x oko 80%. Za uklanjanje čestica iz otpadnih dimnih plinova odabrani su elektrofiltri koji u kombinaciji s pojačanim sprejem u postrojenju za odsumporavanje. Sveukupni učinak smanjenja emisije čestica trebao bi biti veći od 99%.

Redukcija emisije SO₂ ostvarit će se mokrim postupkom odsumporavanja dimnih plinova s vodenom suspenzijom vapnenca. Ovo tehnološko rješenje garantira visok stupanj izdvajanja SO₂, a kao produkt odsumporavanja nastaje gips koji se može iskoristiti u građevinarstvu. U sklopu sustava za odsumporavanje ispiru se i neki teški metali, HCl, HF i

drugi spojevi. Sustav za izdvajanje CO₂ iz dimnih plinova tehnološki još nije usavršen, no rezerviran je prostor za izgradnju sustava.

Poboljšanje u smislu utjecaja na okoliš provest će se i zatvaranjem spremišta za ugljen (izgradnja zatvorenih silosa), rekonstrukcijom sustava za transport i pretovar ugljena, fizikalno-kemijskim postupcima obrade otpadnih voda, korištenjem starih dimnjaka i drugih objekata čime se izbjegava gradnja novih objekata itd.

Premda *Ekonerg d.o.o.* u navedenoj *Studiji* navodi vrlo učinkovite mjere smanjenja utjecaja na okoliš, najveći problem ostaju otpadni pepeo i šljaka koji se moraju nekamo transportirati kao kruti otpad. Postavlja se pitanje koliki će biti negativni utjecaj pepela i šljake na okoliš i koje će se kemijske tvari iz njega ispirati i otpuštati, te nepovoljno utjecati na život okoline?



Slika 2-3. Postrojenje TE Plomin fotografirano sa sjeveroistočne strane (gore lijevo); ulaz u Plominski zaljev (gore desno); otvoreno spremište ugljena (dolje lijevo); postrojenje TE Plomin fotografirano s jugozapadne strane (dolje desno).

3. HIPOTEZA I CILJ RADA

Tla istraživanog područja pripadaju skupini kromičnih eutričnih kambisola. Udio organske tvari i glinovite komponente, u što spadaju minerali glina i željezni oksidi i hidroksidi, zasigurno imaju utjecaj na zadržavanje teških metala i drugih onečišćivala u tlu, procesima sorpcije. Potencijalno vezanje organskih i anorganskih onečišćivala u tlu ovisi o kapacitetu kationske zamjene (eng. CEC - *cation exchange capacity*). Veći sadržaj glinovite i organske komponente uvjetuje i veći CEC, što znači da će se veća količina teških metala i drugih onečišćivala vezati u tlima sa većim udjelom glina i organske tvari. Vezivanje onečišćivala postiže se procesima adsorpcije (vezanje molekula za stjenku mineralne čestice) i apsorpcije (vezanje molekula u međuslojni prostor strukture minerala glina (npr. smektiti i vermikuliti)).

Imobilizacijom raznih onečišćivala (naročito teških metala) procesima adsorpcije i apsorpcije, ona ostaju akumulirana u tlu, gdje putem biljaka i životinja mogu lako ući u hranidbeni lanac, što je naročito nepoželjno u slučajevima poljoprivrednog iskorištavanja tla. S druge strane, takvo akumuliranje sprječava onečišćivalu da dospije do vodnog lica i tako uđe u sustav podzemnih voda. Za organsku tvar i glinoviti materijal, zbog njihovog dominantno negativnog naboja, vezat će se isključivo kationska onečišćivala, u što se ubrajaju i teški metali. Onečišćivala anionskog karaktera teže će ostati imobilizirana u tlu i lakše dospjeti do vodnog lica.

Temeljna je hipoteza da su tla u okolini TE Plomin onečišćena, prvenstveno teškim metalima. Činjenica da je u *Studiji* tvrtke *Ekonerg d.o.o.* opisana dobra planirajuća opremljenost termoelektrane u bliskoj budućnosti, ujedno govori da takva opremljenost trenutno nije prisutna. Iako bi planirana opremljenost trebala bitno utjecati na smanjenje koncentracije brojnih teških metala i onečišćivala u tlu, u sadašnje vrijeme s pravom možemo očekivati povećane koncentracije pojedinih onečišćivala. Ipak, s druge strane, određeni utjecaj termoelektrane na okoliš uvijek postoji, a kod TE Plomin on se ponajviše manifestira emisijom iz termoelektrane, raznošenjem ugljene prašine pomoću vjetra s otvorenog spremišta ugljena, te izlijevanjem otpadnih voda. U sljedećem tekstu bit će detaljnije opisan općeniti utjecaj termoelektrana koje koriste ugljen kao glavni energent na okoliš. Također će biti detaljnije opisana ranija istraživanja sličnog opsega kao ovaj rad, koja su utjecala na preciznije oblikovanje hipoteze.

Glavni cilj ovog rada je utvrditi i definirati mineraloške, kemijske i morfološke značajke tla oko TE Plomin, te odrediti sadržaj određenih teških metala i interpretirati utjecaj termoelektrane na okolinu. Budući da je onečišćenje teškim metalima vezano za mineralne faze i organsku tvar u tlu, određenim će se analizama moći utvrditi njihovi udjeli u pojedinim frakcijama tla.

3.1. UTJECAJ TERMOELEKTRANA NA OKOLIŠ

U današnjem svijetu, koji je gotovo nezamisliv bez električne energije, elektroprivreda slovi kao jedan od najvećih globalnih zagađivača okoliša, dok je ugljen koji se koristi kao pogonsko sredstvo brojnih termoelektrana "najprljavije" od svih goriva. Ugljen otpušta veliki broj toksičnih onečišćivala, kako u zrak, tako i u tlo, te površinske i podzemne vode. Premda se njegovim sagorijevanjem oslobađa najviše toksičnih tvari, njegovo štetno djelovanje odvija se i tijekom rudarenja, čišćenja i transporta, a ugljeni pepeo koji ostane nakon spaljivanja odlaže se kao kruti otpad u kojem još uvijek postoji određeni udio raznih onečišćivala (KEATING, 2001).

Neispravnim rukovanjem i nedovoljnom opremljenošću za smanjenje emisije onečišćivala, spaljivanje ugljena u termoelektranama predstavlja veliki globalni problem. Kemijski elementi koje sadrži ugljen i koji se njegovim izgaranjem otpuštaju, predstavljaju grupu raznovrsnih organskih i anorganskih zagađivala koje mogu imati kobne posljedice po ljudsko zdravlje, okoliš i život ekosustava. Neki elementi pospješuju pojavu raka, pogoršavaju plodnost i normalan rast i razvoj djece, te oštećuju imunološki i živčani sustav. Udisanjem sitnih čestica koje su suspendirane u zraku javljaju se razni respiratorni problemi kao npr. astma (KEATING, 2001).

Najveći globalni problem koji stvaraju termoelektrane je intenzivna emisija stakleničkih plinova koji postepeno utječu na globalne klimatske promjene, uzrokuju širenje ozonskih rupa, te pojavu kiselih kiša i efekta staklenika.

Povećana upotreba ugljena za proizvodnju električne energije trebala bi uvijek biti balansirana unaprijeđenom tehnologijom kojom se u što boljoj mjeri eliminira štetan utjecaj brojnih onečišćivala na ljudsko zdravlje, okoliš i klimu. U svijetu postoje brojni regulacijski programi kojima se nastoji što više smanjiti emisija onečišćivala iz termoelektrana. U razvijenim zemljama ovaj je program od velike učinkovitosti, no kod slabije razvijenih zemalja koje nemaju formirane značajne regulacijske programe, termoelektrane postaju sve veći problem (npr. Kina, Indija) (SMOUSE et al., 2000).

Onečišćivala koja se emitiraju iz termoelektrana uporabom ugljena mogu se podijeliti u nekoliko glavnih kategorija (prema: SHAMSHAD et al., 2012; KEATING, 2001):

- a) dušikovi i sumporovi oksidi (NO_x i SO_x),
- b) ugljikov dioksid (CO_2),
- c) klorofluorougljici (CFC spojevi (eng. *chlorofluorocarbon compounds*)),
- d) suspendirani sitnozrnati materijal,
- e) teški metali,
- f) ostali nusprodukti sagorijevanja ugljena.

Najčešći dušikovi oksidi su dušikov monoksid (NO) i dušikov dioksid (NO_2), a pod sumporovim oksidima podrazumijevaju se ponajviše sumporov dioksid (SO_2) i sumporov trioksid (SO_3). U novije vrijeme, globalni problem porasta CO_2 u atmosferi je sve veći, no postoji nekoliko metoda za njegovo skladištenje ili recikliranje, kao što su skladištenje pod pritiskom, sekvestracija u oceane, itd. Klorofluorougljici su organski spojevi koji sadrže ugljik, klor, fluor i vodik, a nastaju kao volatilni derivati metana i etana. Poznati su pod nazivom "freoni", a najzastupljeniji je di-klor-di-fluor metan. Najveća opasnost freona je u razaranju Zemljinog ozonskog omotača. CO_2 , NO_x , SO_3 i freoni, poznati su i kao skupina stakleničkih plinova (SHAMSHAD et al., 2012; KEATING, 2001).

Ovisno o kvaliteti i tipu ugljena, od teških metala spaljivanjem se mogu osloboditi La, Ce, Hg, Te, Th, Cr, Hf, Sc, Zn, Fe, Ta, Co, Eu, Sm, Am, As, Be, Cd, Pb, Mn (SHAMSHAD et al., 2012; KEATING, 2001). Ovdje treba posebno istaknuti opasnost žive, koja se difuzijom dimnih plinova može dispergirati na najveće udaljenosti. Njena su neurotoksična svojstva vrlo poznata, a još uvijek nema primjenjivog tehnološkog sistema pomoću kojeg bi se živa izdvajala iz dimnih plinova sa zadovoljavajućim učinkom. Od ostalih nusprodukata najčešći su H_2SO_4 , HCl i HF (SMOUSE et al., 2000).

U područjima velike kontaminacije atmosfere živom, dolazi do akumulacije žive u moru, što često uzrokuje veliku opasnost od konzumiranja ribe i morskih plodova zbog trovanja živom, a može doći i do lokalnog pomora riba (KEATING, 2001).

Utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje ovisi o vremenskoj i prostornoj raspodjeli emisije iz termoelektrana: od lokalnog utjecaja male količine deponiranog ugljenog pepela, do disperzije žive na regionalnoj ili globalnoj razini. Različite geološke, geomorfološke, demografske i klimatske značajke također bitno utječu na štetu izazvanu termoelektranama (KEATING, 2001). Od geoloških značajki važne su propusnost i debljina tla, vrsta stijenske podloge, mineralni sastav stijena i tla i slično, od geomorfoloških značajki najznačajniji je

reljef, dok demografske značajke obuhvaćaju gustoću i broj stanovnika. Pod klimatskim značajkama podrazumijevamo tip klime, temperature, oborine, smjer i jačina vjetrova.

Otpad koji ostaje nakon spaljivanja ugljena sastoji se od ugljenog pepela koji nije ispušten u atmosferu dimnim plinovima i od neizgorenog materijala (KEATING, 2001). Otpadni materijal također sadrži određeni udio onečišćivala, ovisno o postotku iskorištenog (izgorenog) ugljena i o samoj kvaliteti ugljena. Ako zbrinjavanje takvog materijala nije zadovoljavajuće, iz njega se i dalje otpuštaju određeni teški metali i ostala onečišćivala koja kroz tlo mogu doprijeti i do vodnog lica, naročito posredstvom oborina. Ako je otpadni materijal izložen djelovanju vjetra, čestice se mogu raspršiti na veće udaljenosti.

Akumulacijom toksičnih onečišćivala u prirodi, ona putem biljaka mogu vrlo lako ući u čitav hranidbeni lanac i otrovati određeni dio ekosustava, pa tako prouzročiti i trovanje čovjeka putem hrane iz prirode.

3.2. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA

Dosadašnja istraživanja utjecaja TE Plomin na okoliš nisu brojna, barem ne u užem smislu. OREŠČANIN et al. (2009) objavili su rezultate istraživanja kemijskog profil sedimenata Plominskog zaljeva.

1970. godine, kada je termoelektrana Plomin 1 puštena u pogon, korišten je ugljen koji je sadržavao 10 – 15 % neizgorenog materijala (LIMIĆ et al, 1986). Ovisno o vrsti ugljena, neizgoreni materijal može sadržavati teške metale i radioaktivne elemente. Pretpostavlja se da termoelektrane Plomin 1 i Plomin 2 godišnje produciraju oko 70 000 t otpadnog neizgorenog materijala. Odlagalište otpadnog materijala situirano je u blizini same termoelektrane, pokraj potoka Bišac koji se ulijeva u Plominski zaljev (OREŠČANIN, 2009).

Prijašnja mjerenja elemenata u otpadnom materijalu iz TE Plomin 1 (VALKOVIĆ et al, 1984) pokazala su da su koncentracije Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pb, Sr, Y i U nekoliko puta veće u otpadnom pepelu nego u ugljenu.

Istraživanje OREŠČANIN et al (2009) buhvaćalo je ispitivanja mogućnosti otpuštanja teških metala u sedimentima Plominskog zaljeva, kao i njihova granulometrijska i kemijska svojstva, u svrhu utvrđivanja rizika od remobilizacije teških metala u vodu. Potvrđena je granulometrijska i kemijska homogenost cijelog volumena istraživanih sedimenata, što upućuje na jedan prevladavajući izvor tijekom cijelog sedimentacijskog razdoblja. U svim uzorcima prevladava sitnozrnata frakcija (<0,063 mm), dok koncentracije istraživanih elemenata u uzorcima upućuju na relativna onečišćenja. Utvrđene su povišene vrijednosti V,

Cr, Ni, Cu, Zn i Pb, a smatra se da je velika brzina taloženja materijala iz slijevnog područja rijeke Boljunčice uzrok razrjeđenja koncentracija teških metala i slabo vidljivog utjecaja odlagališta šljake i pepela na sastav sedimenata.

Također se zaključuje da istraživani sedimenti taloženi prije i za vrijeme rada termoelektrane imaju gotovo isti kemijski sastav, te da sedimenti Plominskog zaljeva imaju nizak rizik na zdravlje okoliša (OREŠČANIN et al., 2009).

OREŠČANIN et al (2002) pomoću bakterije *salmonella typhimurium* istražuju citotoksična i mutagena svojstva teških metala u sedimentima Plominskog zaljeva. U vodenom ekstraktu istraživanog sedimenta detektirani su teški metali V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As i Pb, no ni jedan od njih nije pokazao citotoksično ili mutageno djelovanje na *S. typhimurium*.

Premda su u navedenim člancima opisane koncentracije određenih teških metala, nema objavljenih radova u kojima je mjeren širi spektar onečišćivala u tlu u okolici TE Plomin, kao i utjecaj parametara i karakteristika tla na ponašanje onečišćivala, odnosno ponašanje određenih onečišćivala u različitim tipovima tala.

4. METODE I PLAN RADA

Istraživanje je provedeno za siltozno-glinovita tla u krškom području Istarskog poluotoka, odnosno na područjima gdje su karbonatne stijene prekrivene sitnozrnatom tlima različitih debljina. Područje je izloženo štetnom utjecaju rudarske aktivnosti (vađenje ugljena u prošlosti) i onečišćenju krupnim otpadom koji nastaje nakon izgaranja ugljena u termoelektrani.

Lokacije istraživanja nalaze se u blizini TE Plomin, gdje su iskopom jaraka otvoreni profili tla. Prva lokacija (Slika 4-1), odnosno profil Plomin A, udaljen je nekoliko km od TE Plomin prema sjeverozapadu, a nalazi se na padini u lokalnoj depresiji. Ima ravno dno i sjeverno izlaganje. Profil Plomin B nalazi se neposredno uz TE Plomin (Slika 4-2), na padini, a ima sjeverozapadno izlaganje. Za tlo tog profila pretpostavljeno je da je onečišćeno. Uzorci su ispitani na terenu, a zatim u laboratoriju. Od terenskih metoda, provedeno je određivanje morfologije profila tla, a od laboratorijskih metoda provedena je analiza mineralnog sastava uzoraka, granulometrijska analiza, geokemijska analiza i sekvencijska ekstra-kcijska analiza.

U slijedećim poglavljima opisana je metodologija ispitivanja uzoraka.



Slika 4-1. Lokacija profila Plomin-A



Slika 4-2. Lokacija profila Plomin-B

4.1. ODREĐIVANJE MORFOLOGIJE PROFILA TLA

Za tla na lokacijama pretpostavljeno je da su pretaložena, kao rezultat akumulacijskih ili erozivnih procesa. Profili su opisani na terenu, in-situ proučavanjem karakteristika tla. Morfološki opis horizonata tla uključuje: boju tla (prema Munsell-ovom atlasu boja), vlažnost, čvrstoću, vrstu materijala, te teksturu i strukturu tla. Tla su klasificirana prema FAO (2006) odnosno "*World Reference Base for Soil Resource*" (WRB).

Od fizikalno-kemijskih parametara tla, na uzorcima oba profila, određeni su pH, udio karbonata, kapacitet kationske zamjene (CEC) i udio humusa.

Rezultati ovog ispitivanja prikazani su u poglavlju 5.1.

4.2. ANALIZA MINERALNOG SASTAVA

Semikvantitativna fazna analiza originalnih uzoraka (frakcija čestica < 2 mm) i analiza njihove glinovite frakcije provedena je primjenom *Philips*-ovog *PW 1710* difraktometra s brojačem, $\text{CuK}\alpha$ zračenjem ($U=35\text{kV}$, $I=50\text{mA}$) na *University of Natural Resources and Applied Life Sciences* u Beču.

Za određivanje orijentacijskih udjela minerala u originalnom uzorku (u mas. %) uzorak praha pomiješan je sa poliesterskom smolom (*VIPAL, Polychem*). Smola se s prahom uzorka miješa zato da bi se spriječila preferirana orijentacija mineralnih faza. Tako pripremljen uzorak sušen je 12 sati na 40°C , ponovo preveden u prah, a difrakcijske slike snimane su od 4 do 65° (2Θ). Semikvantitativni udjeli kvarca, plagioklasa i K-feldspata izračunati su pomoću baždarnih pravaca za karakteristične difrakcijske maksimume (površina difrakcijske linije). Baždarni pravci za svaki od navedenih minerala dobiven je na temelju 6 standardnih uzoraka (različiti težinski udjeli minerala u glinovitom matriksu) pripremljenim sa specijalnom smolom. Tako su npr. baždarni pravci za kvarc (mjerene su površine difrakcijskih linija 100 i 211) napravljeni za standardne uzorke koji su sadržavali 0, 5, 10, 25, 50 i 75 tež. % kvarca u glinovitom matriksu.

Ukupni mineralni sastav uzoraka prikazan je u tablici, u poglavlju 5.2.

Za uspješno determiniranje minerala glina u tlu, neophodno je prije analize iz tla ukloniti karbonate, humusne tvari i željezne okside (TRIBUTH, 1991). Postupak pripreme uzorka za dobivanje frakcije čestica < 2 μm bio je sljedeći: (1) oko 50g uzorka stavljeno je u staklenu čašu, a humusne tvari uklonjene su iz uzorka oksidacijom s vodikovim peroksidom

(H₂O₂) prema TRIBUTH & LAGALY (1986); (2) uzorak je nakon toga mokro sijan na sito od 63 μm a prosjev je vraćen u staklenu čašu; (3) željezni oksidi uklonjeni su iz uzorka DCB (ditionit-citrat-bikarbonat) tretmanom (TRIBUTH, 1991); (4) uzorak je prenesen u plastičnu čašu gdje je nakon opetovanog centrifugiranja (4 ciklusa centrifugiranja, 10 minuta, 3000 okretaja/minutu) i ispiranja s 2M otopinom natrijevog klorida (prva dva ciklusa) i destiliranom vodom (druga dva ciklusa) pripremljen za izvlačenje frakcije < 2 μm. Frakcija čestica < 2 μm dobivena je centrifugiranjem (TANNER & JACKSON, 1947).

Iz suspenzije dobivene metodom izvlačenja 50 ml stavljeno je u keramičku zdjelicu i zagrijavano 12 sati na 105°C. Na taj način uspjelo se izračunati koliki je težinski udjel frakcije < 2 μm na 50 ml suspenzije. Naime, poznavanje gustoće suspenzije osnovni je preduvjet za pripremu orijentiranih uzoraka. Minerali glina su karakterizirani slojevitom strukturom, a bazni 001 refleksi su indikatori prisutnog minerala. Radi toga su pripremljeni orijentirani preparati, taloženjem uzorka koje uzrokuje preferiranu orijentaciju čestica gline i pojačanje dijagnostičkih 001 refleksa. Preferirana orijentacija čestica filosilikata dobivena je prosisavanjem određene količine suspenzije poznate gustoće kroz poroznu keramičku pločicu (DÜMMLER & SCHROEDER, 1965), i to tako da na pločici (φ=12mm) ravnomjerno bude raspoređeno 20 mg frakcije < 2 μm.

Prije nanošenja suspenzije na površinu keramičke pločice, provedena je saturacija suspendiranog glinovitog materijala s Mg i K i to na sljedeći način: (1) uzete su dvije plastične kivete (50 ml), u jednu je stavljeno 10 ml 4N otopine MgCl₂ a u drugu 10 ml 4N otopine KCl; (2) kivete su suspenzijom nadopunjene na 50 ml i mučkane 12 sati. Na taj način pripremljene suspenzije prosisavane su kroz keramičke pločice i dobiven je s Mg i K saturirani orijentirani uzorak. Važno je istaknuti da su prije prosisavanja suspenzije tretirane ultrasoničnom sondom. Da bi se izbjeglo narušavanje postignute preferirane orijentacije (uslijed sušenja na zraku), dobiveni orijentirani uzorci sušeni su tri dana u eksikatoru u atmosferi saturiranoj otopinom amonijevog klorida (NH₄Cl). Difrakcijske slike orijentiranih uzoraka saturiranih s Mg i K snimane su od 2 do 40° (2θ). Nakon snimanja, Mg - saturirani uzorci tretirani su glicerinom, a K - saturirani uzorci tretirani su s DMSO (dimetil-sulfoksid). Difrakcijske slike tako tretiranih uzoraka snimane su od 2 do 14° (2θ). Također su snimljene difrakcijske slike orijentiranih uzoraka 2 sata žarenih na 550°C.

Semikvantitativni udjeli minerala glina u frakciji čestica < 2μm izračunati su temeljem intenziteta karakterističnih linija prema metodi koju opisuje JOHNS et al. (1954), koristeći multiplikacijske faktore prema RIEDMÜLLER (1978).

Interpretacija difrakcijskih slika uključuje identifikaciju glavnih mineralnih faza na uzorcima dobivenim nakon različitih tretmana, kao i usporedbu dobivenih slika s izračunatim uzorcima uz pomoć programa *X'Pert Highscore*. Rezultati su prikazani u poglavlju 5.2.

4.3. GRANULOMETRIJSKA ANALIZA

Analiza veličine zrna uzoraka odnosno granulometrijska analiza, provedena je na uzorcima pripremljenim i za analize kemijskih i pedoloških karakteristika, tj. na frakciji < 2 mm, koristeći metodu taloženja u kombinaciji s mokrim sijanjem. Trideset i pet grama suhog tla je blago pomiješano s 150 ml destilirane vode, a zatim je dodan antikoagulant, tj. 20 ml 2% otopine natrijevog heksametafosfata. Nakon 24 sata, miješanjem smjese dobivena je homogena suspenzija. Suspenzija je kvantitativno prenesena u visoki graduirani stakleni cilindar, dodano je dodatnih 20 ml antikoagulanta te je cilindar ispunjen do 1000 ml. Sadržaj cilindra propisno je promiješan te je uključena štoperica. Nakon 1,5 min, 15 min, 1 h, 4h i 24 h mjerena je gustoća suspenzije, uranjanjem denziometra u suspenziju. U isto vrijeme, mjerena je i temperatura suspenzije. Iz gustoće koja se smanjuje s vremenom i odgovarajuće temperature, izračunat je sadržaj različitih veličina zrna < 0,1 mm, na temelju Stokesovog zakona.

Sljedeći dan, sadržaj cilindra je mokro prosijan kroz sita od 0,063 mm, 0,1 mm, 0,2 mm, 0,5 mm, 1 mm i 2 mm. Zatim je sadržaj sita osušen na 105°C i izmjerena mu je težina.

Prikaz rezultata granulometrijske analize nalazi se u poglavlju 5.3.

4.4. GEOKEMIJSKA ANALIZA

Izvršena je kemijska analiza ukupnog sadržaja makro i mikro elemenata. Suhi uzorci prosijani su na frakciju 2 mm, mljeveni u prah, a zatim analizirani ICP-AES-om (eng. *inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*), odnosno atomskom emisijskom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom.

Većina koncentracija elemenata dobivene su nakon fuzije LiBO₃ i ICP-AES. Analiza elemenata u tragovima provedena je nakon gotovo totalne digestije/razgradnje vrućim kiselinama: HClO₄-HNO₃-HCl-HF na 200°C, za 35 elemenata i to ICP-AES-om. Analizirani su sljedeći elementi: Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, La, K, Na, Nb, Ni, Mg, Mn, Mo, P, Pb, Sc, Sb, Sn, Sr, Ti, Th, U, V, W, Y, Zn, i Zr.

Točnost analiza kontrolirana je pomoću certificiranih geoloških referentnih materijala odnosno tlima iz USGS (GXR-2, GXR-5 i SJS-1) a za većinu elemenata analiziranih u referentnim materijalima tla vrijednosti su u rasponu od +/- 10% od certificirane vrijednosti.

Rezultati geokemijske analize prikazani su i opisani u poglavlju 5.4.

4.5. SEKVENCIJSKA EKSTRAKCIJSKA ANALIZA

Sekvencijska ekstrakcijska analiza upotrebljava se za određivanje udjela metala u različitim frakcijama uzorka (ROSE & SUHR, 1971; CHAO & THEOBALD, 1976; GATEHOUSE et al., 1977; HOFFMAN & FLETCHER, 1979). Određivanje glavnih mjesta vezanja metala u tragovima pomaže u razumijevanju geokemijskih procesa, te ukazuje na mogućnost remobilizacije, određuje dostupnost elemenata biljkama i razlikuje izvore elemenata (atmosferski ili hidromorfni transport, te klastična disperzija).

Osnovna pretpostavka sekvencijske ekstrakcije je da reagensi koji se upotrebljavaju otapaju samo jednu fazu bez otapanja druge. Kemijski reagens ili smjesa reagensa primjenjuje se u seriji, tako da se selektivnim putem mogu otopiti određene mineraloške faze, koje su potencijalni nosioci elemenata u tragovima u uzorku. Svaki korak sekvencije kemijski je drastičniji od prethodnog. Uobičajeno je da se najprije otopi najnestabilnija (izmjenljiva) frakcija. Nakon nje slijede reducirajuća, pa oksidirajuća, te na kraju rezidualna frakcija (ČOVIĆ, 1998).

Usitnjeni uzorak (1 g) stavlja se u polietilensku kivetu za centrifugu i tretira sa određenim otapalima za sekvenciju. Nakon potresanja na tresilici ili zagrijavanja na vodenoj kupelji uzorak se centrifugira (10 min na 3800 rpm) da bi se odijelila otopina od neotopljenog ostatka. Bistra otopina se dekantira u označenu tikvicu i dopuni sa 1% nitratnom kiselinom zbog stabiliziranja. Tako pripremljena otopina je spremna za analizu, a netopivi ostatak se tretira ekstrakcijskim sredstvom za slijedeću frakciju. Tlo pri tome gubi jednu ili više faza.

U ovom radu kemijska ekstrakcijska analiza koristila se za određivanje udjela odabranih elemenata (Pb, Zn, Cd, Cu, Fe, Mn, Cr i Ni) u tri frakcije: (1) karbonatnoj, (2) frakciji željeznih i manganskih oksida, te (3) organsko-sulfidnoj, pri čemu se koristila procedura skraćene sekvencijske ekstrakcijske analize predložena od strane "*European Community Bureau of Reference*" (BCR) (Tablica 4-1). Analiza je provedena u Laboratoriju za analizu geoloških materijala na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu.

Tablica 4-1. Shema sekvencijske ekstrakcijske analize prema BCR-u

FRAKCIJA	EKSTRAKCIJSKO SREDSTVO	KOLIČINA	POSTUPAK	TRAJANJE
Karbonatna	CH ₃ COOH (0,11 mol/l)	40 ml	potresanje	16 h
Manganski i željezni oksidi (reduktivna)	NH ₂ OH×HCl (0,5 mol/l) pH 2	40 ml	potresanje	16 h
Organsko - sulfidna (oksidativna)	H ₂ O ₂ (8,8 mol/l)	20 ml	zagrijavanje na vodenoj kupelji (85°C)	2 h
	NH ₄ OOCCH ₃ (1 mol/l) pH 2	50 ml	potresanje	16 h

Prvi korak ekstrakcije oslobađa metale iz kalcijevog karbonata, ferihidrita, humične kiseline (Zn), kaolinita i feldspata, drugi korak oslobađa metale iz humične kiseline (Ni i Zn), montmorillonita i manganovog dioksida, dok treći korak oslobađa metale iz humične kiseline (Cu) (WHALLEY I GRANT, 1994).

Karbonatna frakcija osjetljiva je na promjenu pH vrijednosti. pH vrijednost treba biti dovoljno visoka da ne djeluje na manganske i željezne okside, ali isto tako i dovoljno niska da prevede karbonate u otopinu. U ovoj frakciji zbog sniženja vrijednosti pH bivaju otopljeni i mnogi drugi spojevi s poznatom jakom ovisnosti o pH. Pritom se misli na metalne organske komplekse neznatne stabilnosti. Vrijeme tretiranja reagensom ovisi o veličini čestica, postotku i tipu karbonata, te veličini uzorka.

Željezni i manganski oksidi nalaze se u obliku nodula, kongrecija, veziva ili prevlaka na mineralnim česticama. Ti oksidi termodinamički su nestabilni u reduktivnim uvjetima. Uobičajeno je frakciju željeznih i manganskih oksida dijeliti na dvije do tri frakcije, pri čemu razlikujemo manganske okside, amorfne željezne okside i kristalizirane željezne okside. Kako su oksidi nestabilni u reduktivnim uvjetima, otapaju se u reagensima koji reduciraju. U ovom radu frakcija željeznih i manganskih oksida i hidroksida otapala se pomoću hidroksil-amonij-klorida.

U organsko-sulfidnoj frakciji mobiliziraju se elementi u tragovima vezani za organske i sulfidne spojeve. Metali u tragovima mogu biti vezani za različite forme organske tvari (žive organizme, detritus, prevlake na mineralnim česticama i dr.). U uvjetima oksidacije

organska tvar se raspada, a elementi u tragovima se mobiliziraju. Najčešće upotrebljavano sredstvo je vodikov peroksid, iako je opće prihvaćeno da ono ne otapa sve organske spojeve.

U svim otopinama odnosno frakcijama analizirani su Pb, Zn, Cd, Cu, Fe, Mn, Cr i Ni, i to metodama AAS i ICP-AES. Analitička osjetljivost za Pb, Cd, Cu, Cr i Ni bila je 7 mg/kg, 0,5 mg/kg, 3 mg/kg, 10 mg/kg i 4 mg/kg. Standardne otopine izrađene su razrjeđenjem 1,000 standardizirane koncentrirane otopine te odgovarajuće matriksne otopine. Svi reagensi bili su visoke kakvoće. Blankovi su bili ispod analitičke granice detekcije.

Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize prikazani su u poglavlju 5.5.

5. REZULTATI

5.1. MORFOLOŠKI OPIS TLA

U jugoistočnom djelu Istre, gdje se nalaze lokacije analiziranih uzoraka, pod utjecajem prijašnjih uvjeta formirana su poligenetska paleotla (kromični kambisoli (kromična smeđa tla), kromični luvisoli (*terra rossa*)) i ostala tla (eutrični kambisoli, renzični leptosoli). Prisutni karakter pokrova tla rezultat je povijesnog iskorištavanja zemljišta na ovom području. Postoje uglavnom erodirana i akumulirana tla, kao rezultat intenzivne poljoprivredne aktivnosti (ispaša, oranje) koja je utjecala na erozijsko-akumulacijske procese.

5.1.1. KARAKTERISTIKE TLA

Akumulacijski procesi vidljivi su na profilu Plomin-A (Slika 5-1), koji je smješten u akumulacijskom položaju na dnu vrtače. Relativno visok sadržaj humusa u podpovršinskim horizontima, kao i homogenost profila tla sa slabo vidljivim prijelazima između genetskih horizonata mogu biti indikatori akumulacije tla. Tla su značajno zbijena/kompaktna, veličina agregata raste s dubinom, a prevlake na površini agregata tla posljedica su deformacija te su moguće rezultat procesa iluvijacije. Zbog odsutnosti teksturne diferencijacije u profilu, ta tla su klasificirana kao kromični kambisoli.

Profil Plomin-B (Slika 5-2) je vjerojatno rezultat erozijskih procesa. To je tanak profil (debljine od 35 cm), s visokim sadržajem skeleta i oštrom granicom B i C-horizonta. Ovo tlo je u prošlosti intenzivno korišteno kao obradiva zemlja, a sad se iskorištava za ispašu (pašnjak).

Prema FAO klasifikaciji (2006), tla iz oba profila pripadaju kromičnim eutričnim kambisolima.

5.1.2. MORFOLOŠKI OPIS PROFILA TLA

5.1.2.1. PROFIL PLOMIN-A

Položaj istraživanog profila Plomin-A je na padini u lokalnoj depresiji, odnosno na padini prema dnu vrtače, a tip vegetacije oko profila je pašnjak.

Površinski horizont može se nazvati i Ah-horizontom zbog relativno visokog udjela organske materije (humusa), a boja tla u Ah-horizontu je prema Munsell-ovom atlasu boja tamno smeđa (7,5YR 3/4). Siltozno-glinoviti materijal je najzastupljeniji, a struktura je srednje do krupno zrnata, što znači da su čestice gline i silta složene u granularne agregate. Tlo je čvrsto i vlažno, sa čestim ostatakima korijenja, dok je prijelaz u B-horizont jasan.

B-horizont, odnosno u ovom slučaju Bw-horizont, je iluvijalni horizont u koji se ispire najviše minerala glina te Fe, Mn i Al oksida i hidroksida iz viših horizonata. Oznaka Bw označava slabije razvijeni B-horizont (eng. *weakly developed illuvial horizon*). U profilu Plomin-A on se proteže od 6 cm dubine na dalje. Prema Munsell-ovom atlasu, boja tla je smeđa (7,5YR 4/4), a po stupnju vlažnosti, tlo je vlažno do mokro. Do 70 cm dubine tlo je čvrsto, a dublje od toga ekstremno čvrsto. Prevladava siltozna glina sa dobro zaobljenim karbonatnim šljunkom (sa udjelom od 10 %), a struktura je dobra do srednja uglata razlomljena. Prisutno je nekoliko manganskih konkrecija, a udio korijenja opada s dubinom.



Slika 5-1. Profil Plomin-A

5.1.2.2. PROFIL PLOMIN – B

Profil Plomin-B nalazi se na padini sjeverozapadno od TE Plomin. Površinski Ah-horizont nalazi se na dubinskom intervalu od 1-6 cm. Boja tla prema Munsell-ovom atlasu je tamnocrveno smeđa (5YR 3/4), a tlo je vlažno i trošno. Prevladavajući materijal je siltozna glina, srednje do krupno zrnate strukture. U tlu je prisutno mnogo korijenja, dok je prijelaz u B-horizont valoviti i nagli.

Bw-horizont prostire se od 6-35 cm dubine. Tlo je vlažno do mokro i ekstremno čvrsto, crveno smeđe boje prema Munsell-ovom atlasu (5YR 4/4). U dominirajućoj siltoznoj glini prisutan je dobro zaobljeni karbonatni šljunak (sa udjelom oko 5 %). Struktura je dobro do srednje uglata razlomljena, sa relativno puno korijenja. Pronađeno je nekoliko artefakata industrijskog otpada. Prijelaz u C-horizont je valovit i jasan.

Na dubini većoj od 35 cm vidljiv je početak C-horizonta, odnosno horizonta koji se nalazi u dodiru sa matičnom podlogom (regolitom) i često zadržava teksturu matične podloge. Boja tla je prema Munsell-ovom atlasu žućkasto crvena (5YR 4/6). Tlo je mokro, ekstremno čvrsto i ekstremno šljunkovito (zaobljeni karbonatni oblutci). Siltozna glina prisutna je kao ispuna između karbonatnih oblutaka, sa čestim korijenjem.



Slika 5-2. Profil Plomin-B

5.1.3. FIZIKALNO-KEMIJSKE KARAKTERISTIKE TLA

U Tablici 5-1 prikazane su vrijednosti pH uzoraka mjerenih u vodi i KCl-u, udio karbonata i humusa, te kapacitet kationske zamjene (CEC) za tri dubinska intervala profila Plomin-A i dva intervala profila Plomin-B.

Tablica 5-1. *Fizikalno-kemijski parametri uzoraka*

Profil	Uzorak	pH _{H₂O}	pH _{KCl}	CaCO ₃ (%)	CEC (cmol/kg)	humus (%)
Plomin-A	1-5 cm	-	5,09	1,02	31,665	9,71
	5-15 cm	6,09	4,71	0,86	24,785	4,15
	35-45 cm	7,15	5,41	0,94	24,06	2,22
Plomin-B	0-5 cm	-	5,84	1,3	36,375	12,83
	15-25 cm	7,07	5,53	1,08	30,575	6,78

5.2. MINERALNI SASTAV UZORAKA

Semikvantitativnom faznom analizom originalnih uzoraka (frakcija čestica < 2 mm) određeni su orijentacijski udjeli minerala. Najveći udio mase pojedinog uzorka zauzimaju filosilikati, dok ostatak sadrži kvarc, feldspate i željezne okside (Tablica 5-2). Semikvantitativni udjeli minerala glina u frakciji čestica < 2 μ m prikazani su u Tablici 5-3. Rendgenske difrakcijske slike po dubinama profila Plomin-A i Plomin-B za frakciju čestica < 2 mm prikazane su na Slikama 5-3 i 5-4. Difrakcijske slike za glinovitu frakciju (čestice < 2 μ m) prikazane su na Slikama 5-5 i 5-6.

Tablica 5-2. *Udio mineralnih faza u frakciji čestica < 2mm (u mas. %)*

Uzorak	% kvarc	% filosilikati	% feldspati	% kalcit	% dolomit	% Fe oksidi
Plomin-A						
1-5	26	66	5	0	0	3
10-15	28	61	7	0	0	4
20-25	26	62	8	0	0	4
45-50	31	57	8	0	0	4
Plomin-B						
0-5	23	67	5	0	0	5
15-25	20	71	4	0	0	5

Tablica 5-3. Semikvantitativni udjeli minerala glina u frakciji čestica < 2 μ m

PROFIL	HORIZONT	DUBINA (cm)	MINERALI GLINA					OSTALO
			vermikulit i/ili HIV*	MF**	klorit	illit	kaolinit	kvarc
Plomin-A	Ah	1-5	+		++	+	+++	+
	Bw	10-15	+		++	+	+++	+
	Bw	20-25	+		++	+	+++	+
	Bw	45-50	+		++	+	+++	+
Plomin-B	Ah	0-5	+++	+	+	+	+++	+
	Bw	15-25	++	+	+	+	+	+

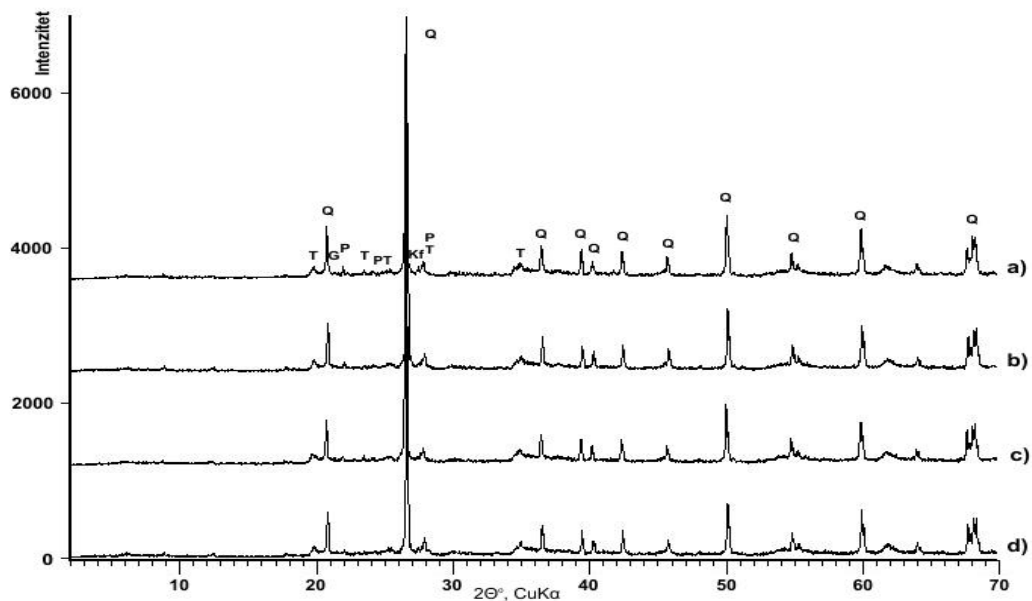
*HIV hidroksil interstratificirani vermikulit (vermikulit s hidroksidnim polimerom u međuslojnom prostoru)

**MF mješanoslojni filosilikati: illit-smektit; illit-vermikulit; klorit-smektit i/ili illit-klorit

+ mala količina

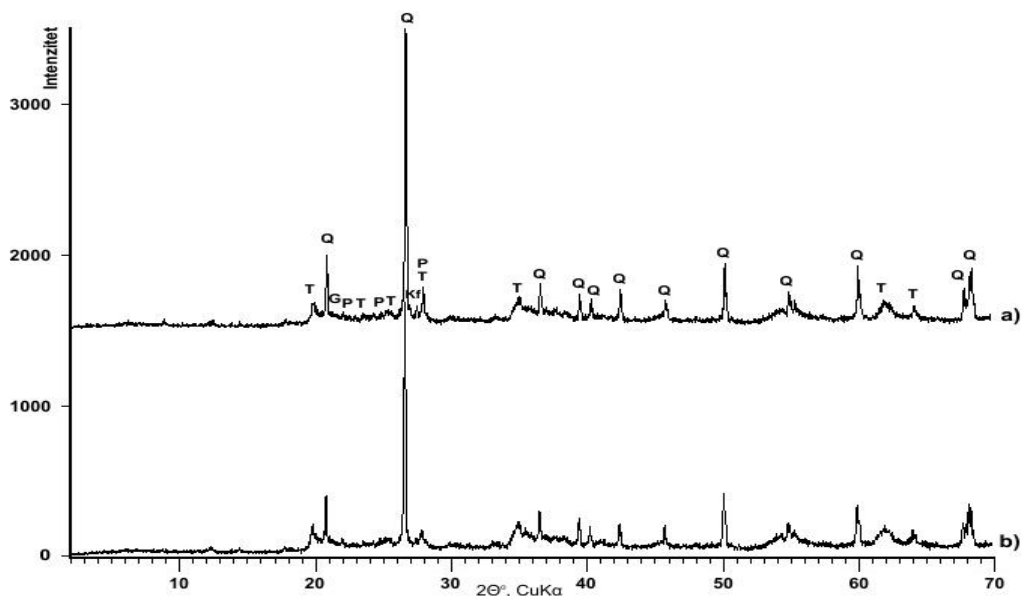
++ srednja količina

+++ velika količina



Slika 5-3. Rendgenske difrakcijske slike uzoraka profila tla (frakcija <2 mm) s lokacije Plomin-A. Dubine: a) 1-5 cm, b) 10-15 cm, c) 20-25 cm, d) 45-50 cm.

Q – kvarc; *T* – tinjčasti minerali; *Kf* – K-feldspat; *P* – plagioklas; *G* – goethit



Slika 5-4. Rendgenske difrakcijske slike uzoraka profila tla (frakcija <2 mm) s lokacije Plomin-B. Dubine: a) 0-5 cm, b) 15-25 cm

Q – kvar; *T* – tinjčasti minerali; *Kf* – K-feldspat; *P* – plagioklas; *G* – goethit

5.2.1. OPIS FRAKCIJE ČESTICA < 2 μ m

5.2.1.1. PROFIL PLOMIN-A

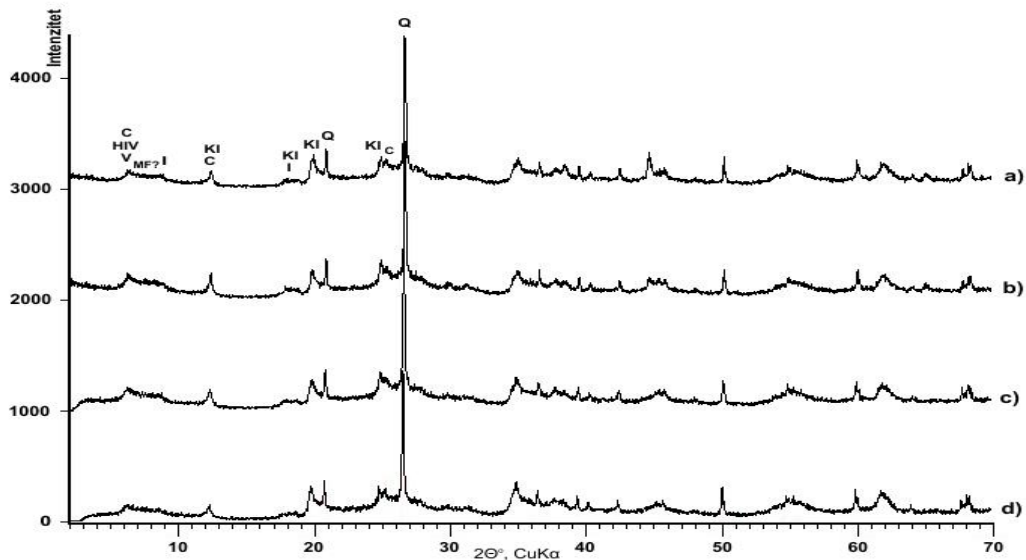
Glavne mineralne faze u frakciji čestica glina su kaolinit, klorit, HIV (hidroksil interstratificirani vermikulit) i illit (Slika 5-5). Sporedna mineralna faza je vermikulit.

Utvrđeno je prisustvo dobro kristaliziranog kaolinita (tvori komplekse s DMSO) i slabo kristaliziranog, pedogenetski formiranog kaolinita (ne tvori komplekse s DMSO). Illitični materijal je relativno slabo kristaliziran. U svim uzorcima utvrđeni su primarni klorit i vermikulit. Svi uzorci frakcije čestica glina sadrže kvarc (~10 tež. %). Temeljem 060 refleksa utvrđeno je prisustvo dioktaedrijskih filosilikata. Zbog preklapanja 211 linije kvarca s 060 refleksom trioktaedrijskih filosilikata prisustvo istih nije sa sigurnošću utvrđeno.

5.2.1.2. PROFIL PLOMIN-B

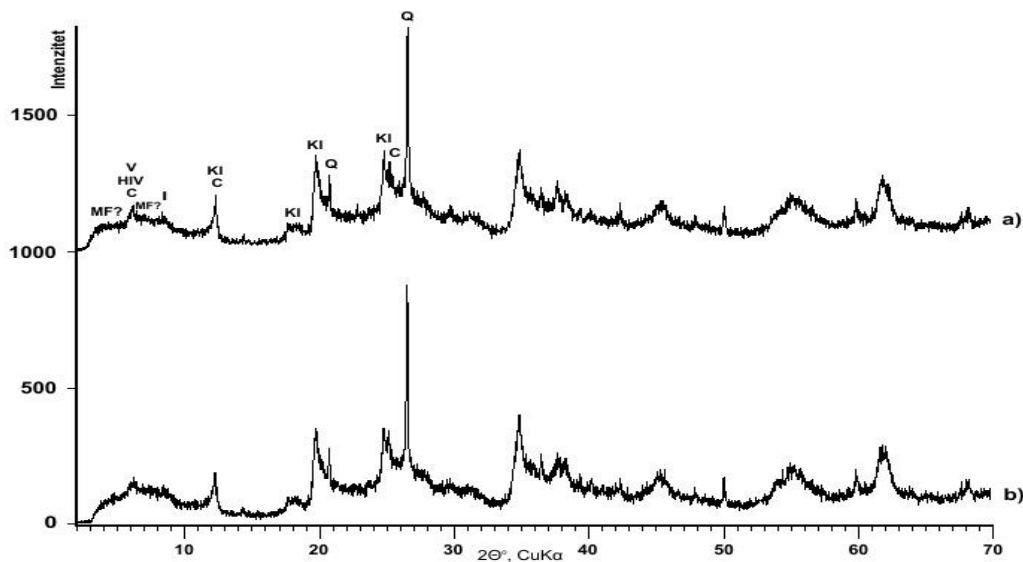
Glavne mineralne faze u frakciji čestica glina su kaolinit, vermikulit i/ili HIV, mješanoslojni filosilikati te illit (Slika 5-6). Sporedna mineralna faza je klorit.

Utvrđeno je prisustvo dobro kristaliziranog i slabo kristaliziranog kaolinita. Illitični materijal je relativno slabo kristaliziran. U svim uzorcima utvrđeno je prisustvo mješanoslojnih filosilikata (illit-smektit; illit-vermikulit; klorit-smektit i/ili illit-klorit).



Slika 5-5. Rendgenske difrakcijske slike uzoraka frakcije čestica tla $< 2\mu\text{m}$ (lokacija Plomin-A) iz koje su odstranjeni Fe-oksidi i hidroksidi i organska materija. Dubine: a) 1-5 cm, b) 10-15 cm, c) 20-25 cm, d) 45-50 cm.

KI – kaolinit; *C* – klorit; *HIV* – vermikulit s hidroksidnim polimerom u međuslojnom prostoru; *I* – illitični materijal; *V* – vermikulit; *Q* – kvarc; *MF?* – mješanoslojni filosilikati (nije pouzdano utvrđeno)



Slika 5-6. Rendgenske difrakcijske slike uzoraka frakcije čestica tla $< 2\mu\text{m}$ (lokacija Plomin-B) iz koje su odstranjeni Fe-oksidi i hidroksidi i organska materija. Dubine: a) 0-5 cm, b) 15-25 cm.

KI – kaolinit; *C* – klorit; *HIV* – vermikulit s hidroksidnim polimerom u međuslojnom prostoru; *I* – illitični materijal; *V* – vermikulit; *Q* – kvarc; *MF?* – mješanoslojni filosilikati (nije pouzdano utvrđeno)

5.3. GRANULOMETRIJA

Granulometrijski sastav prikazan je za različite dubine po profilima Plomin-A i Plomin-B. Za profil Plomin-A izdvojeni su dubinski intervali 0-5, 5-15, 35-45 i 75-85 cm. Za profil Plomin-B izdvojena su dva intervala, i to 0-5 i 15-25 cm. Udio frakcija pojedinih veličina čestica prikazan je u masenim postocima, u Tablici 5-4.

Tablica 5-4. *Granulometrijski sastav uzoraka (u mas. %)*

	Frakcija (mm)	Udio u % za Plomin A (0-5 cm dubine)	Udio u % za Plomin A (5-15 cm dubine)	Udio u % za Plomin A (35-45 cm dubine)	Udio u % za Plomin A (75-85 cm dubine)	Udio u % za Plomin B (0-5 cm dubine)	Udio u % za Plomin B (15-25 cm dubine)	
GLINA	<0,002	21	31	44	33	19	34	
SILT	0,002 – 0,004	6	8	11	9	3	5	
	0,004 – 0,006	5	6	6	7	0	2	
	0,006 – 0,015	11	15	20	23	16	14	
	0,015 – 0,040	25	25	12	12	1	11	
	0,040 – 0,060	14	4	1	0	3	19	
PJESAK	Sitnozrni	0,060 – 0,200	14	6	5	12	25	11
	Srednjezrni	0,200 – 0,600	3,5	3	1	4,5	26	2
	Krupnozrni	0,600 – 2,000	1,5	2	0	0,5	7	2
ŠLJUNAK	>2,000	0	0	0	0	0	0	

5.4. GEOKEMIJA UZORAKA

Koncentracije makro i mikroelemenata određivane su na dubinama 1-5, 10-15, 20-25 i 45-50 cm za profil Plomin-A, te 1-5 i 15-25 cm za profil Plomin-B. Koncentracije pojedinih makroelemenata prikazane su u Tablici 5-5, a koncentracije mikroelemenata u Tablici 5-6. Distribucija koncentracije mikroelemenata po dubini, za oba profila, prikazana je na Slikama 5-7. do 5-11.

U Tablici 5-7. prikazane su srednje vrijednosti koncentracija pojedinog mikroelementa, odnosno makroelementa, sa svih dubina mjerenja.

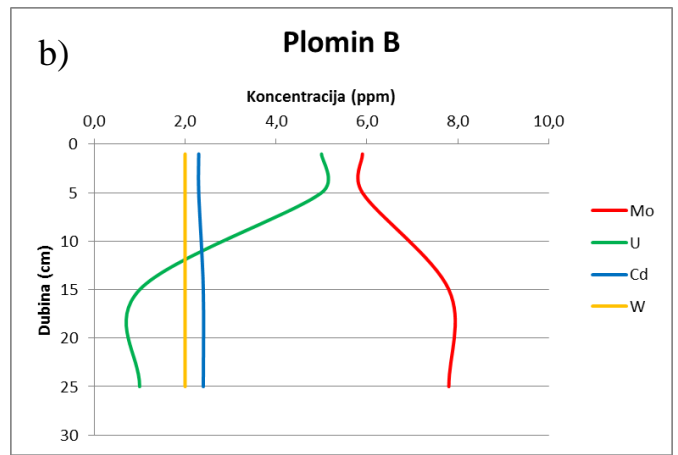
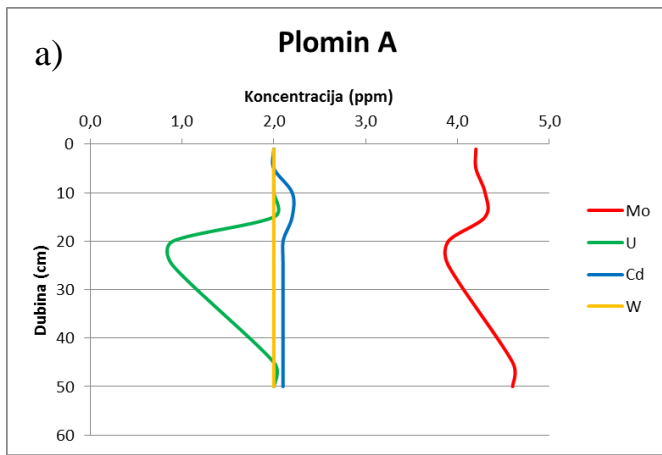
Tablica 5-5. Prikaz makroelemenata po dubinama profila Plomin A i Plomin B (u mas. %)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI*	C	S	SUM
Plomin-A (1-5cm)	54,16	13,46	5,7	1,08	1,02	0,64	1,87	1,06	0,15	20,1	6,92	0,07	99,72
Plomin-A (10-15cm)	59,38	14,92	6,58	1,15	0,86	0,67	1,45	1,17	0,11	13,1	2,29	0,02	99,92
Plomin-A (20-25cm)	58,99	15,61	7,00	1,20	0,91	0,67	1,86	1,18	0,10	11,8	1,61	0,01	99,85
Plomin-A (45-50cm)	58,75	15,78	7,01	1,20	0,94	0,65	1,78	1,18	0,12	11,5	1,3	0,01	99,42
Plomin-B (1-5cm)	43,28	16,58	7,56	1,23	1,30	0,43	1,50	0,93	0,16	26,4	10,1	0,50	99,69
Plomin-B (15-25cm)	47,00	19,51	9,17	1,33	1,08	0,44	1,62	1,05	0,15	18,2	4,12	0,07	99,87

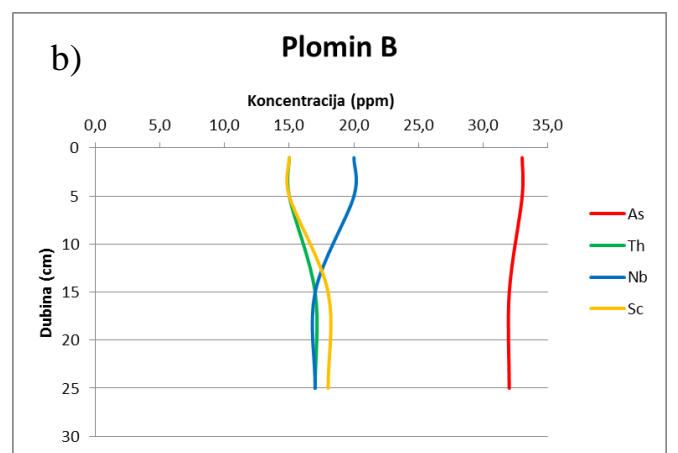
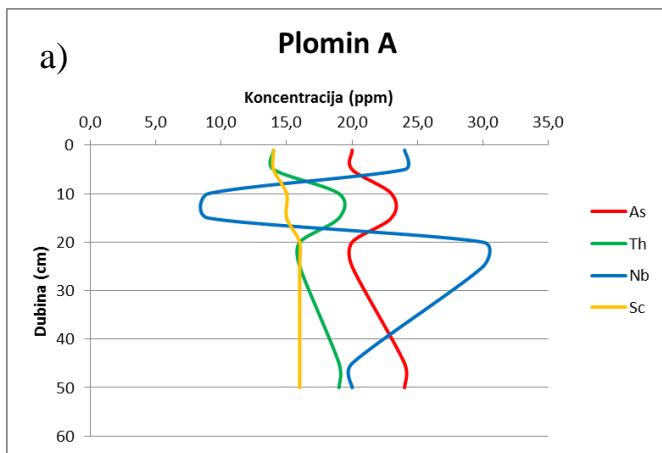
*Kratice LOI (eng. *loss on ignition*) označava udio izgubljene mase u volatilnom obliku tijekom analitičke metode koja se temelji na jakom žarenju uzorka na određenoj temperaturi, do trenutka kada vrijednost mase uzorka prestane padati.

Tablica 5-6. Prikaz mikroelemenata po dubinama profila Plomin A i Plomin B

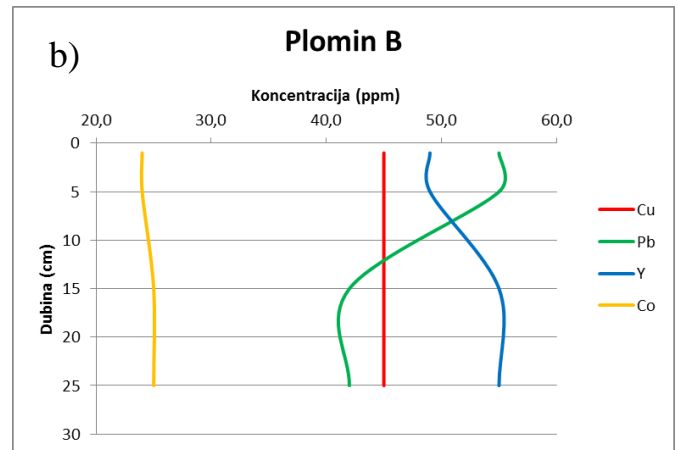
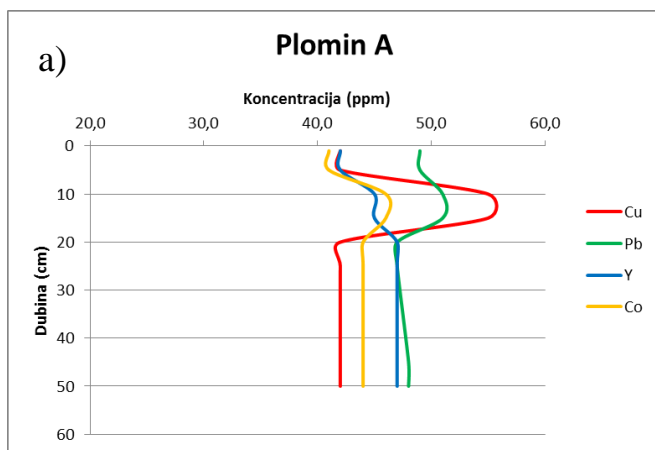
	Mo (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Ag (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)	As (ppm)	U (ppm)	Th (ppm)	Sr (ppm)	Cd (ppm)
Plomin-A (1-5cm)	4.2	42	49	110	< .2	41	2856	20	2	14	76	2.0
Plomin-A (10-15cm)	4.3	55	51	107	< .2	46	3305	23	2	19	79	2.2
Plomin-A (20-25cm)	3.9	42	47	104	< .2	44	3005	20	< 1	16	78	2.1
Plomin-A (45-50cm)	4.6	42	48	108	< .2	44	3066	24	2	19	81	2.1
Plomin-B (1-5cm)	5.9	45	55	147	< .2	24	1425	33	5	15	107	2.3
Plomin-B (15-25cm)	7.8	45	42	130	< .2	25	1358	32	1	17	89	2.4
	Sb (ppm)	Bi (ppm)	V (ppm)	W (ppm)	Li (ppm)	Cr ₂ O ₃ (ppm)	Ba (ppm)	Ni (ppm)	Zr (ppm)	Y (ppm)	Nb (ppm)	Sc (ppm)
Plomin-A (1-5cm)	1	< 1	161	2	55	250	346	85	320	42	24	14
Plomin-A (10-15cm)	1	< 1	176	2	62	290	387	83	324	45	< 10	15
Plomin-A (20-25cm)	< 1	< 1	177	2	64	290	389	102	346	47	30	16
Plomin-A (45-50cm)	1	< 1	198	2	70	320	376	106	332	47	20	16
Plomin-B (1-5cm)	1	< 1	309	2	74	360	298	129	247	49	20	15
Plomin-B (15-25cm)	1	1	332	2	84	440	327	145	264	55	17	18



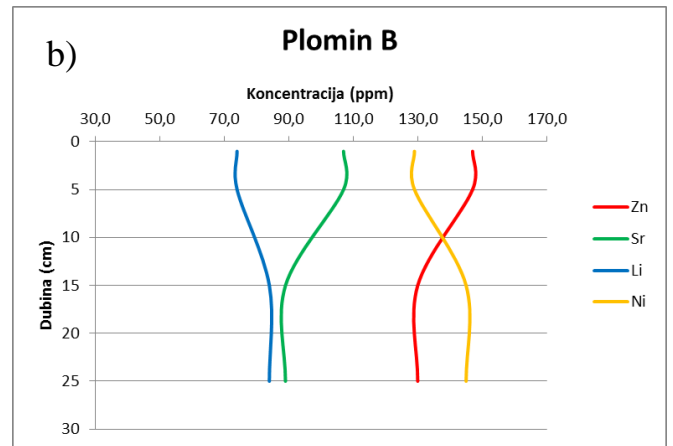
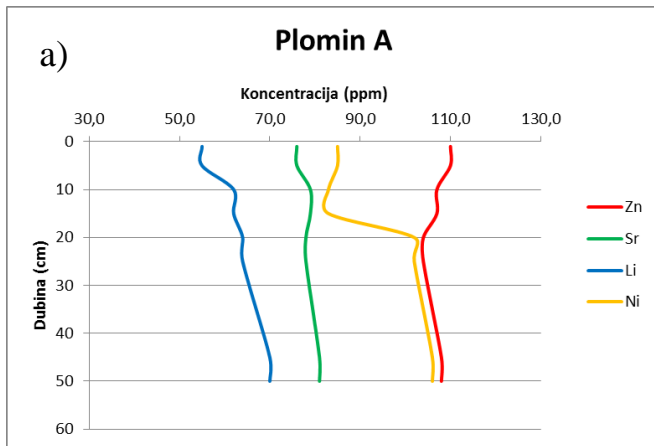
Slika 5-7. Distribucija Mo, U, Cd i W po dubini profila: a) Plomin-A i b) Plomin-B



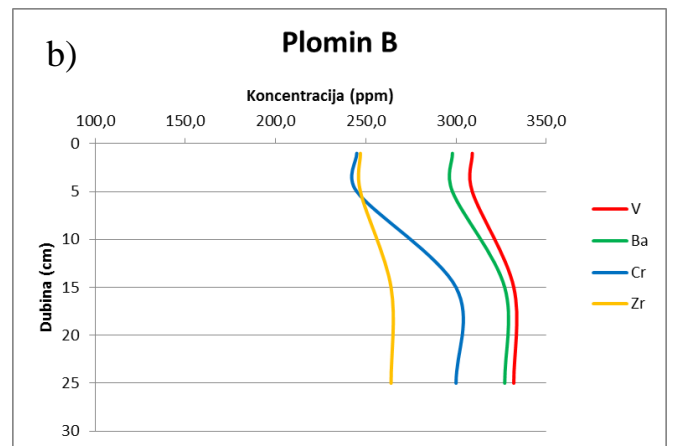
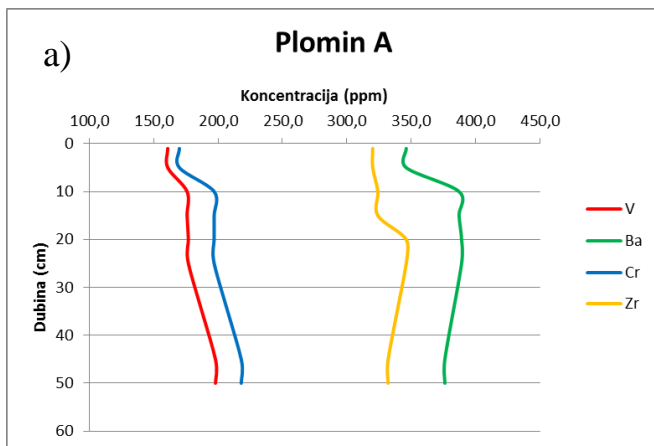
Slika 5-8. Distribucija As, Th, Nb i Sc po dubini profila: a) Plomin-A i b) Plomin-B



Slika 5-9. Distribucija Cu, Pb, Y i Co po dubini profila: a) Plomin-A i b) Plomin-B



Slika 5-10. Distribucija Zn, Sr, Li i Ni po dubini profila: a) Plomin-A i b) Plomin-B



Slika 5-11. Distribucija V, Ba, Cr i Zr po dubini profila: a) Plomin-A i b) Plomin-B

Tablica 5-7. Prikaz aritmetičke sredine i medijana koncentracija elemenata sa svih dubina profila Plomin A i Plomin B

ELEMENT	Koncentracija (arit. sredina)	Koncentracija (medijan)	ELEMENT	Koncentracija (arit. sredina)	Koncentracija (medijan)
SiO ₂	53.59 %	56.46 %	Zr	306 mg/kg	322 mg/kg
Al ₂ O ₃	15.98 %	15.695 %	Mo	5.1 mg/kg	4.45 mg/kg
Fe ₂ O ₃	7.17 %	7.005 %	Cu	45 mg/kg	43.5 mg/kg
MgO	1.20 %	1.20 %	Pb	49 mg/kg	48.5 mg/kg
CaO	1.02 %	0.98 %	Zn	118 mg/kg	109 mg/kg
Na ₂ O	0.58 %	0.645 %	Co	37 mg/kg	42.5 mg/kg
K ₂ O	1.68 %	1.70 %	Mn	2503 mg/kg	2931 mg/kg
TiO ₂	1.10 %	1.115 %	As	25.3 mg/kg	23.5 mg/kg
P ₂ O ₅	0.132 %	0.135 %	Th	17 mg/kg	16.5 mg/kg
LOI	16.85 %	15.65 %	Sr	85 mg/kg	80 mg/kg
C	4.39 %	3.20 %	Cd	2.15 mg/kg	2.15 mg/kg
S	0.11 %	0.045 %	V	226 mg/kg	188 mg/kg
Cr ₂ O ₃	325 mg/kg	305 mg/kg	Li	68 mg/kg	67 mg/kg
Ba	354 mg/kg	361 mg/kg	Y	47.5 mg/kg	47 mg/kg
Ni	108 mg/kg	104 mg/kg	Sc	15.6 mg/kg	15.5 mg/kg

5.5. REZULTATI SEKVENCIJSKE EKSTRAKCIJSKE ANALIZE

Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize za profil Plomin-B prikazani su u Tablici 5-8, u mg/kg. Ukupne koncentracije predstavljaju rezultate dobivene LiBO₂ fuzijom te analizom ICP-AES-om.

Tablica 5-8. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize za profil Plomin-B

ELEMENT	UZORAK	1. korak	2. korak	3. korak	SUMA	Ukupna konc.	% BCR
Pb (mg/kg)	PI-B (1-5cm)	BDL*	22	16	38	55	67,91
	PI-B (15-25cm)	BDL	22	12	34	42	80,34
Zn (mg/kg)	PI-B (1-5cm)	4	17	11	32	147	21,51
	PI-B (15-25cm)	2	6	6	14	130	10,44
Cd (mg/kg)	PI-B (1-5cm)	BDL	0,9	BDL	0,9	2,3	40,13
	PI-B (15-25cm)	BDL	0,9	BDL	0,9	2,4	38,30
Cu (mg/kg)	PI-B (1-5cm)	BDL	BDL	7,3	7,3	45	16,32
	PI-B (15-25cm)	BDL	2,9	4,7	7,6	45	16,97
Fe (mg/kg)	PI-B (1-5cm)	3,4	989	1272	2264,4	52875	4,28
	PI-B (15-25cm)	5,6	1055	323	1383,6	64135	2,16
Mn (mg/kg)	PI-B (1-5cm)	227	558	71	856	1425	60,12
	PI-B (15-25cm)	149	595	71	815	1358	59,96
Ni (mg/kg)	PI-B (1-5cm)	BDL	5,3	12	17,3	106	16,62
	PI-B (15-25cm)	BDL	5,3	8,2	13,5	129	10,44
Ba (mg/kg)	PI-B (1-5cm)	8	48	8,9	64,9	298	21,78
	PI-B (15-25cm)	12	48	9,7	79,7	327	21,31

*BDL – ispod granice detekcije (eng. *below detection limit*)

6. DISKUSIJA

Profil Plomin-A nalazi se na dnu vrtače, što pogoduje odvijanju akumulacijskih procesa koji su vidljivi na Slici 5-1. Prisutnost relativno visokog sadržaja organskog materijala u podpovršinskim horizontima također upućuje na zonu akumulacije. Klasifikacija tla odgovara tipu tla koji je vrlo čest na ovim prostorima, a to je kromični kambisol (smeđe tlo bez prisutne teksturne diferencijacije po profilu) (prema FAO klasifikaciji (2006)).

Tlo iz profila Plomin-B također odgovara tipu kromičnog kambisola, no za razliku od tla iz profila Plomin-A, na ovom profilu uočljive su posljedice erozijskih procesa. Riječ je o znatno tanjem profilu (35 cm) sa visokim skeletnim sadržajem (visoki udio karbonatnih oblutaka) (Slika 5-2).

Morfološki opisi profila Plomin-A i Plomin-B relativno su slični, sa glavnim razlikom u dubini profila i uočljivog C-horizonta kod profila Plomin-B. Razlike u boji, teksturi, strukturi, čvrstoći i vlažnosti vrlo su male. Budući da je na oba profila prisutan Bw-horizont, odnosno slabo razvijeni iluvijalni horizont, može se reći da cijeli profil nije u potpunosti razvijen. U prilog tome ulazi i velika zastupljenost organske materije (korijenja) na većim dubinama i relativno veliki udio gline u površinskom horizontu. Zrnata struktura govori o trendu aglomeracije čestica silta i gline u granularne agregate. Manganske konrecije, iako nisu česte, ukazuju na povišene koncentracije mangana u tlu, zbog čega dolazi do njegovog nakupljanja u obliku nodula (konkrecija). Trend povećanja vlažnosti sa dubinom ukazuje na veći stupanj retencije vode u dubljim horizontima, što je u skladu s povećanjem glinovitog materijala po dubini, kao i veće čvrstoće (kompaktnosti).

Najviše humusne tvari i karbonata prisutno je na površini oba profila, odnosno njihov udio s dubinom pada (Tablica 5-1). Iako udio glinovite komponente s dubinom raste, vrijednost CEC-a se smanjuje, što je uzrokovano upravo najvišim udjelom organske tvari na površinskim horizontima, čije su vrijednosti CEC-a također velike. Veći udio organske tvari prisutan je kod profila Plomin-B. Vrijednost pH uzoraka u vodi kreće se od 6,09-7,15, a u KCl-u od 4,81-5,84.

Uzorci s profila Plomin-A i Plomin-B imaju sličan mineralni sastav. U frakciji < 2 mm, najveći udio u oba profila čine filosilikati, čiji maseni udio za profil Plomin-A iznosi 57-66%, a za Plomin-B 67-71%. Prema tome, tlo na profilu neposredno uz TE Plomin sadrži nešto više filosilikata od onoga udaljenog nekoliko kilometara od TE. Ostatak mase uzoraka

zauzimaju kvarc, feldspati i Fe-oksidi. Zbog većeg udjela filosilikata i organske tvari, u tlu na lokaciji Plomin-B očekuje se veći potencijal sorpcije onečišćivala, što je i utvrđeno većim vrijednostima CEC-a za profil Plomin-B (Tablica 5-1).

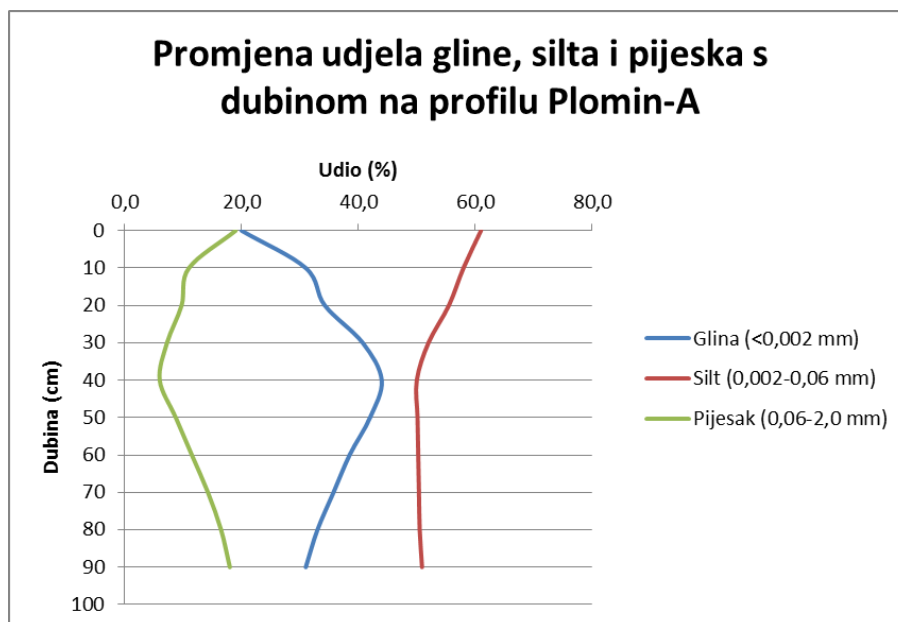
Glavna mineralna faza u frakciji čestica glina, u uzorcima oba profila, je kaolinit. Svi uzorci sadrže i kaolinit koji tvori komplekse s DMSO i kaolinit koji ne tvori komplekse s DMSO. Prema DURN et al. (1999) kaolinit koji ne tvori komplekse s DMSO je pedogenetski kaolinit, tj. autigenetski kaolinit nastao pedogenetskim procesima i nije naslijeđen od ishodišnog materijala. Hidroksil interstratificirani vermikulit je nastao pedogenetskim procesima, a klorit i vermikulit nisu naslijeđeni iz matične stijene odnosno iz podloge vapnenca, već vjerojatno iz lesnog sedimenta. Naime, DURN et al. (1999) su utvrdili da su klorit i vermikulit u istarskim crvenicama dominantno lesnog podrijetla.

Iz karakteristika granulometrijskog sastava uzoraka sa istraživanih profila Plomin-A i Plomin-B (Tablica 5-4) primjećuje se porast udjela glinovite frakcije s povećanjem dubine. Najveći udio gline kod profila Plomin-A prisutan je na dubini od 35-45 cm (44 %). Daljnjim povećanjem dubine udio gline opada, dok na dubini od 75-85 cm iznosi 33 %. Iz ovih se podataka može pretpostaviti da dubina od 35-45 cm približno odgovara položaju B-horizonta, odnosno horizonta u koji je ispran najveći dio gline iz gornjih horizonata tijekom procesa pedogeneze. Položaj B-horizonta ne može se precizno odrediti jer nema podataka o granulometrijskom sastavu duž čitavog profila. Dubinski interval od 75-85 cm sadrži bitno manje glinovite frakcije od intervala 35-45 cm, zbog čega se može pretpostaviti približavanje C-horizontu, odnosno horizontu koji teoretski ima znatno manji udio glinovite frakcije od B-horizonta. S obzirom da je ovdje riječ o dominantno akumulacijskim procesima i da su dubina i sastav čitavog profila nepoznati, ova pretpostavka u ovom slučaju nije dokaziva.

Budući da je profil tla na istraživanoj lokaciji Plomin-B znatno tanji od profila Plomin-A, uzorci za određivanje granulometrijskog sastava uzeti su sa samo dvije dubine, no također se radi o povećanju udjela gline s povećanjem dubine. Na dubinskom intervalu 15-25 cm nalazi se B-horizont, dok se C-horizont nalazi na dnu profila. Prijelaz između B i C-horizonta je relativno oštar (Slika 5-2).

Udio čestica veličine pjeska smanjuje se s porastom dubine a najmanji udio na profilu Plomin-A nalazi se na dubini 35-45 cm. Na dubini od 75-85, taj se udio povećava. Najveći udio pjeska sa oba istraživana profila nalazi se u najplićim mjerenim dubinama, odnosno u površinskom horizontu (0-5 cm). Razlika u udjelima silta po dubini nije velika, no njega također ima najviše u površinskom horizontu. Do dubinskog intervala od 35-45 cm udio silta

opada, a na intervalu 75-85 cm određen je gotovo jednaki udio. Promjena udjela gline, pjeska i silta s promjenom dubine, za profil Plomin-A, prikazana je na Slici 6-1. Ovakva distribucija posljedica je akumulacijskih procesa.



Slika 6-1. Prikaz udjela granulometrijskih frakcija po dubinama

Aritmetičke sredine i medijani koncentracija mjerenih elemenata sa svih dubina na lokacijama Plomin-A i Plomin-B mogu se usporediti sa statističkim podacima iz *Geokemijskog atlasa Republike Hrvatske* (HALAMIĆ & MIKO, 2009) (Tablica 6-1). Prema ovoj usporedbi, u teške metale s povišenim koncentracijama u tlima oko TE Plomin mogu se svrstati As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sc, Th, Ti, V, Y i Zr. U Tablici 6-1 također su navedene vrijednosti određenih teških metala iznad kojih se prema *Članku 3. Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima* (NN 15/92) poljoprivredna tla smatraju zagađenima. Najkritičnije koncentracije imaju Cd, Cr, Ni, Mn V, Y i Zr.

Izmjerene koncentracije urana vrlo su specifične. Na lokaciji Plomin-A, distribucija U po dubini je uglavnom jednolična, a koncentracija se kreće oko 2 mg/kg. Na profilu Plomin-B koncentracija U iznosi 5 mg/kg u površinskom horizontu, što je dva do tri puta veća vrijednost u odnosu na prosječnu koncentraciju s profila Plomin-A, a na dubini od 15-25 cm iznosi 1 mg/kg (Tablica 5-6). Budući da se lokacija profila Plomin-B nalazi neposredno uz samu termoelektranu, razlog ovakvog povišenja koncentracije urana u površinskom horizontu

vjerojatno je veća količina ugljene prašine koja se akumulirala na površini profila tla. Čestice ugljene prašine sadrže određene količine urana, kao i drugih potencijalno toksičnih elemenata. Naime, VALKOVIĆ et al. (1984) utvrdili su nekoliko puta veće koncentracije U u otpadnom pepelu nego u ugljenu.

Kadmij je otrovan element za ljude i većinu životinja, te se vrlo lako veže s mineralima glina ili s organskom tvari. Zbog sličnog radijusa može se izmjenjivati sa kationima Ca^{2+} i Mn^{2+} . Jedan je od najopasnijih teških metala u okolišu, te su izmjerene koncentracije znatno veće nego u regiji (Tablica 6-1). Srednja vrijednost iz profila Plomin-A i Plomin-B za Cd iznosi 2,15 mg/kg dok je srednja vrijednost za cijelu Hrvatsku 0,7 mg/kg. *Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima* dozvoljava koncentraciju kadmija u tlu 1,5 mg/kg. Činjenica da se kadmij obogaćuje u otpadnim muljevima koji se često rabe u poljoprivredi (HALAMIĆ & MIKO, 2009) govori o njegovom lako mogućem rasprostriranju. Stoga ovdje možemo pretpostaviti da otpadni mulj iz TE Plomin sadrži povećanu količinu kadmija koji se, dolaskom na poljoprivredne površine, ispire, infiltrira u tlo i veže za glinovitu i organsku materiju.

Srednja vrijednost koncentracije Cr (Tablica 6-1) u istraživanim profilima iznosi 223 mg/kg, što je gotovo trostruko veća vrijednost od dozvoljene koncentracije u *Pravilniku* (80 mg/kg). Ovakvo povećanje kroma može se pripisati antropogenom utjecaju na okoliš, odnosno utjecaju termoelektrane. Određeni udio Cr mogao bi biti rezultat trošenja matične podloge, no ovako veliko povećanje najvjerojatnije je uzrok emisije iz TE Plomin.

Distribucija Ni po profilu slična je kao i distribucija Al, Fe i Mn, što ukazuje na efekt prevlaka Fe-oksida i Mn-oksihidroksida na površinama minerala glina. Koncentracija Ni je povišena u odnosu na regiju, te se povećava s dubinom profila (Slika 5-10). Trend povećanja koncentracije s dubinom upućuje na geogeno podrijetlo nikla, odnosno na geokemijski sastav matične stijene, pa se teško može zaključiti koliki je antropogeni utjecaj na povećanje nikla u tlu, premda termoelektrana ovdje sigurno ima određeni utjecaj. Može se zaključiti da je antropogeni utjecaj uočljiviji na profilu Plomin-B, gdje se koncentracije Ni po dubini kreću od 129-145 mg/kg, dok su koncentracije na profilu Plomin-A u rasponu od 85-106 idući od manjih prema većim dubinama.

Nikal je relativno slabo mobilan zbog jake tendencije adsorpcije na minerale glina i Fe i Mn oksihidrokside (HALAMIĆ & MIKO, 2009). Kad bi antropogeni utjecaj na porast nikla bio dominantan, najveće koncentracije bi se nalazile u najvišim horizontima.

Sadržaj Mn vrlo je visok u okolici TE Plomin (2503 mg/kg) što može ukazivati na onečišćenje pepelom iz termoelektrane. Medijan za Primorsku Hrvatsku iznosi 1082 mg/kg,

dok je medijan za cijelu Hrvatsku 722 mg/kg (Tablica 6-1). Mobilnost mangana jako ovisi o pH-Eh uvjetima, a mobilan je samo u kiselim reduktivnim okolišima. Onečišćenje okoliša manganom uglavnom je vezano za šljaku i sličan otpad (HALAMIĆ & MIKO, 2009). Može se zaključiti da otpadni materijal iz TE Plomin ima veliki utjecaj na povećanje koncentracije Mn u okolišu.

Kritične koncentracije vanadija za širu okolicu TE Plomin prikazane su i u *Geokemijskom atlasu*, a srednja vrijednost koncentracija V istraživanog područja (226 mg/kg) dvostruko je veća od srednje vrijednosti za cijelu Hrvatsku (119 mg/kg) (Tablica 6-1). Vanadij je mobilan u oksidativnim uvjetima te se lako adsorbira na Fe i Mn oksihidrokside i organsku tva (HALAMIĆ & MIKO, 2009). Povećan sadržaj vanadija u tlu može biti posljedica povećane koncentracije u karbonatnoj podlozi ili emisije iz raznih industrija ili termoelektrana. U ovom slučaju, može se govoriti o djelomičnom utjecaju termoelektrane na povišenje koncentracije V. Naime, HALAMIĆ & MIKO (2009) utvrdili su povišene vrijednosti V na području Učke.

Itrij je slabo otrovan element geokemijski povezan sa Ca, a u sedimentima se pretežito koncentrira kao ostatak trošenja teških minerala, te ima izrazitu tendenciju adsorpcije na Fe-oksidi i minerale glina. Najčešći itrijev mineral je ksenotim (YPO_4), no u neutralnom i alkalijskom okolišu često tvori karbonatne komplekse (HALAMIĆ & MIKO, 2009). Itrijska povezanost sa Ca može objasniti njegovo zadržavanje i velike koncentracije na krškim terenima, dok utjecaj TE Plomin na povišenje Y ostaje upitan.

Među elementima s najpovišenijim koncentracijama u odnosu na srednje vrijednosti koncentracija za Hrvatsku svakako treba izdvojiti i Zr, čija srednja koncentracija istraživanog područja iznosi 306 mg/kg, što je 5 puta veća vrijednost od srednje koncentracije za cijelu Hrvatsku (59 mg/kg) (Tablica 6-1). Međutim, ovdje treba naglasiti da je usporedba dviju navedenih vrijednosti vrlo relativna, jer su podaci za koncentraciju Zr u *Geokemijskom atlasu* dobiveni temeljem analize frakcije čestica manjih od 63 μ m, dok se rezultati dobiveni u ovom radu odnose na frakciju čestica manju od 2 mm, a Zr je najčešće obogaćen u frakciji čestica krupnog silta i pijeska. Iz ove stavke lako je zaključiti da su vrijednosti rezultata u ovom radu nisu adekvatne za objektivnu usporedbu s rezultatima iz *Geokemijskog atlasa*, no povišene vrijednosti Zr s obzirom na Hrvatsku su evidentne.

Cirkonij se smatra jednim od najnemobilnijih elemenata koji vrlo rijetko sudjeluje u izomornim supstitucijama, a većina Zr se nalazi u dva najčešća minerala: cirkonu ($ZrSiO_4$) i badelejitu (ZrO_2). Otrovnost mu je vrlo niska, a mineral cirkon poznat je kao jedan od najotporniji minerala na trošenje, pa njegova prisutnost u okolišu ne predstavlja opasnost. Kao

otpad je vrlo rijedak i nema utjecaja na onečišćenje okoliša (HALAMIĆ & MIKO, 2009). Cirkonij je u tlima isključivo geogenog podrijetla, a dugotrajnom sedimentacijom čestice Zr mogu se nataložiti u većim količinama. Visoke koncentracije u istraživanim profilima u skladu su s bitno višim koncentracijama na području cijele Istre.

Izmjerene povišene koncentracije teških metala uglavnom se poklapaju s rezultatima koje su dobili OREŠČANIN i drugi (2009). U njihovom istraživanju, povišene vrijednosti imaju V, Cr, Ni, Cu, Zn i Pb. U ovom radu, vrijednosti koncentracija V, Cr i Ni smatraju se najkritičnijima od svih mjerenih elemenata, dok su vrijednosti Cu i Pb povišene. Vrijednosti Zn su blago povišene, te ovdje nisu smatrane problematičnima.

Povećane koncentracije As, Cr, Pb, Ni, Cu, Y, V, Ti i U (povišen samo u površinskom horizontu profila Plomin-B) poklapaju se sa rezultatima iz VALKOVIĆ et al (1984) da su izmjerene koncentracije navednih elemenata bile nekoliko puta veće u otpadnom pepelu nego u ugljenu.

Može se pretpostaviti da su dominantno antropogenog podrijetla elementi As, U, V, Cd i Pb, koji upućuju na negativan utjecaj termoelektrane, dok su Ba, Cr, Fe i Zr dominantno geogenog podrijetla. Premda je i Ni većim djelom geogen, znatno veće koncentracije kod profila Plomin-B, koji se nalazi neposredno uz termoelektranu, također ukazuju na djelomični utjecaj termoelektrane. Srednje vrijednosti koncentracija As s oba profila manje su od maksimalnih koncentracija dozvoljenih za teksturno teža tla (Tablica 6-1), no koncentracije izmjerene u profilu Plomin-B iznose 33 i 32 mg/kg, što premašuje dotičnu MDK. Evidentno više koncentracije As na lokaciji Plomin-B, kao i koncentracije Ni, navode na utjecaj termoelektrane.

Tablica 6-1. Statističke vrijednosti koncentracija teških metala za istraživano područje, Primorsku Hrvatsku i cijelu Hrvatsku.

ELEMENT*	Izmjerene koncentracije (Plomin A i Plomin B)		Koncentracije iz <i>Geokemijskog atlasa</i>			Koncentracije dozvoljene u tlu prema <i>Pravilniku</i> (NN 15/92)**
	Srednja vrijednost	Medijan	Medijan za Primorsku Hrvatsku	Medijan za cijelu Hrvatsku	Srednja vr. za cijelu hrvatsku	
Al •	8,32 %	8,16 %	7,85 %	6,86 %	6,96 %	-
As •	25,3 mg/kg	23,5 mg/kg	18 mg/kg	13 mg/kg	12 mg/kg	30 mg/kg
Ba	354 mg/kg	361 mg/kg	297 mg/kg	365 mg/kg	362 mg/kg	-
Cd ••	2,15 mg/kg	2,15 mg/kg	1,1 mg/kg	0,4 mg/kg	0,7 mg/kg	2 mg/kg
Co •	37 mg/kg	42,5 mg/kg	18 mg/kg	13 mg/kg	14 mg/kg	50 mg/kg
Cr ••	223 mg/kg	209 mg/kg	121 mg/kg	88 mg/kg	97 mg/kg	100 mg/kg
Cu •	45 mg/kg	43,5 mg/kg	35,5 mg/kg	25 mg/kg	30 mg/kg	100 mg/kg
Fe	5,01 %	4,90 %	4,18 %	3,40 %	3,41 %	-
Mn ••	2503 mg/kg	2931 mg/kg	1082 mg/kg	722 mg/kg	808 mg/kg	-
Mo	5,1 mg/kg	4,45 mg/kg	-	-	-	15 mg/kg
Ni ••	108 mg/kg	104 mg/kg	74,6 mg/kg	48 mg/kg	55 mg/kg	60 mg/kg
Pb •	49 mg/kg	48,5 mg/kg	48,7 mg/kg	33 mg/kg	38 mg/kg	150 mg/kg
Sc •	15,6 mg/kg	15,5 mg/kg	12 mg/kg	11 mg/kg	11 mg/kg	-
Sr	85 mg/kg	80 mg/kg	86 mg/kg	99 mg/kg	108 mg/kg	-
Th •	17 mg/kg	16,5 mg/kg	16 mg/kg	13 mg/kg	13 mg/kg	-
Ti •	0,66 %	0,67 %	0,43 %	0,41 %	0,405 %	-
V ••	226 mg/kg	188 mg/kg	148 mg/kg	108 mg/kg	119 mg/kg	-
Y ••	47,5 mg/kg	47 mg/kg	28 mg/kg	19 mg/kg	22 mg/kg	-
Zn	118 mg/kg	109 mg/kg	108 mg/kg	88 mg/kg	99 mg/kg	300 mg/kg
Zr ••••	306 mg/kg	322 mg/kg	85 mg/kg	46 mg/kg	59 mg/kg	-

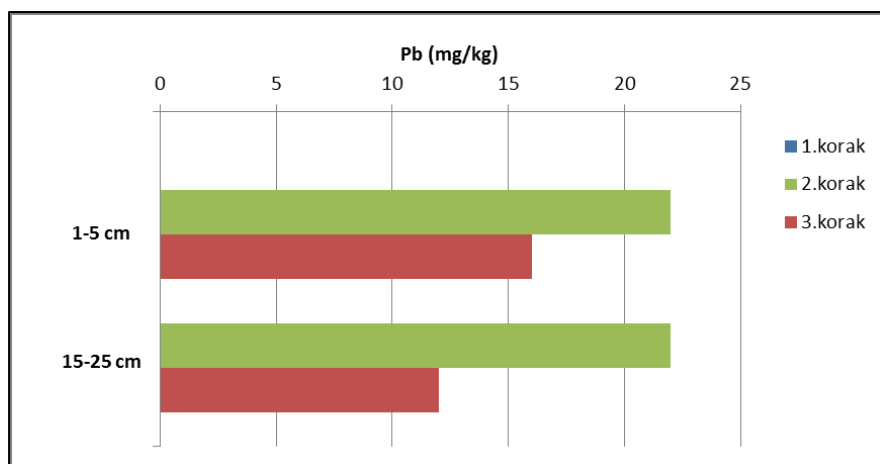
* elementi označeni simbolom • imaju povišene koncentracije u istraživanim profilima, a elementi označeni sa •• imaju najkritičnije koncentracije

** iz Članka 3.: "Poljoprivredno tlo se smatra zagađenim kada sadrži više od slijedećih količina štetnih tvari, izraženo u mg/kg suhog tla ekstrahirano u zlatotopki...". U tablici su napisane vrijednosti za teksturna teža tla siromašna humusom.

*** podaci za koncentraciju Zr u *Geokemijskom atlasu* dobiveni su na temelju analize frakcije čestica < 63 µm, dok se rezultati dobiveni u ovom radu odnose na frakciju čestica < 2 mm

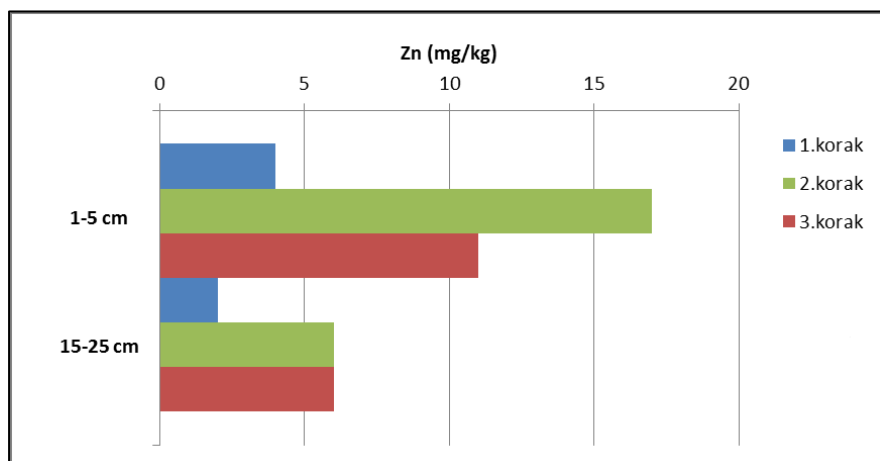
Sekvencijska ekstrakcijska analiza rađena je kako bi se odredila glavna mjesta vezanja metala u tragovima u tlu, odnosno procijenila njihova sposobnost remobilizacije i odredila biodostupnost.

U uzorcima profila Plomin-B najviše Pb vezano je za reduktivnu frakciju (40% u A-horizontu i 52 % u B-horizontu), dok je manji dio (29% u oba horizonta) vezan za oksidativnu frakciju (Slika 6-2). Iz navedenog vidljiva je važnost Fe oksida i Mn oksihidroksida u adsorpciji Pb.



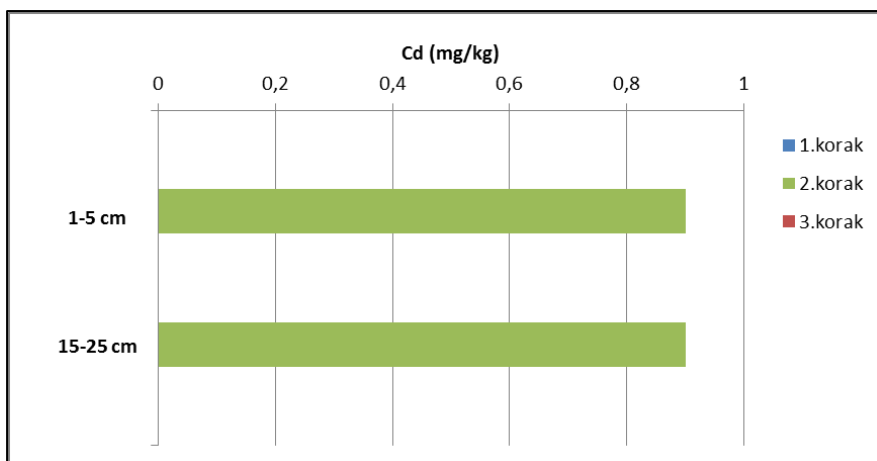
Slika 6-2. Distribucija Pb na profilu Plomin-B (1.korak – karbonatna frakcija; 2.korak – reduktivna frakcija; 3.korak – oksidativna frakcija)

Većina dostupnog Zn vezana je za reduktivnu frakciju (12% u A-horizontu i 5% u B-horizontu). Mobilnost Zn smanjuje se s dubinom profila (Slika 6-3).



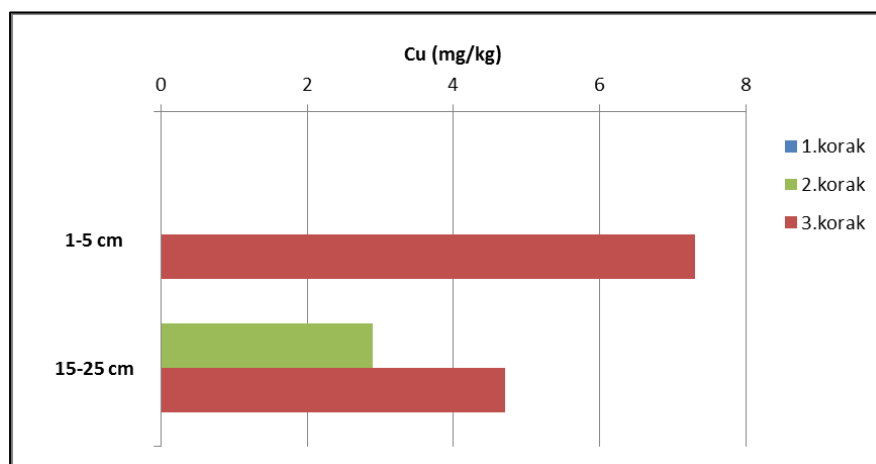
Slika 6-3. Distribucija Zn na profilu Plomin-B (1.korak – karbonatna frakcija; 2.korak – reduktivna frakcija; 3.korak – oksidativna frakcija)

Koncentracija Cd (Slika 6-4) je iznad granice detekcije samo u reduktivnoj frakciji (39% u A-horizontu i 37% u B-horizontu).



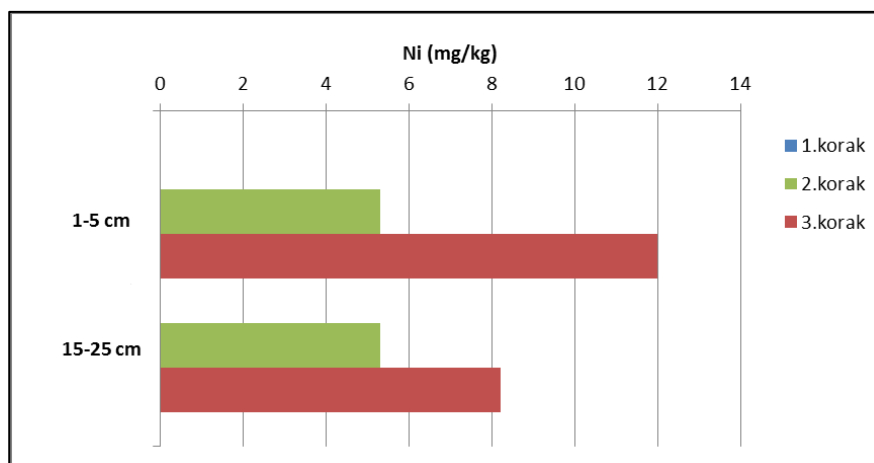
Slika 6-4. Distribucija Cd na profilu Plomin-B (1.korak – karbonatna frakcija; 2.korak – reduktivna frakcija; 3.korak – oksidativna frakcija)

Dostupni Cu je relativno nizak (Tablica 5-8) u profilu, te je njegova najveća koncentracija vezana za oksidativnu frakciju (16% u A-horizontu, 17% u B-horizontu) (Slika 6-5). To potvrđuje afinitet Cu da se veže na organsku materiju odnosno na ugljenu prašinu koja je prisutna u tlu.



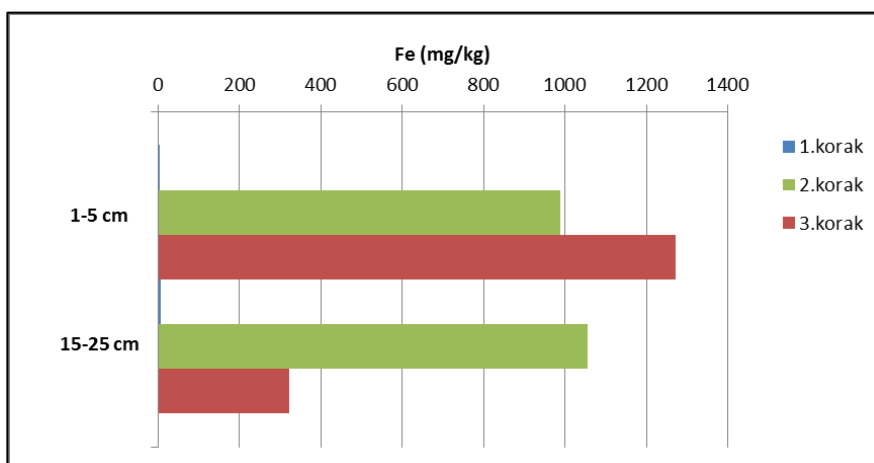
Slika 6-5. Distribucija Cu na profilu Plomin-B (1.korak – karbonatna frakcija; 2.korak – reduktivna frakcija; 3.korak – oksidativna frakcija)

Glavni dio dostupnog Ni vezan je za oksidativnu frakciju (11% u A-horizontu, 6% u B-horizontu), a ostatak na reduktivnu frakciju (Slika 6-6). Premda se za nikal smatra da je dominantno geogenog podrijetla, uzrok veće koncentracije dostupnog Ni u plićem horizontu profila Plomin-B vjerojatno je vezan uz veći udio pepela iz termoelektrane pomiješanog s ugljenom prašinom (Tablica 5-8). Koncentracija ukupnog Ni veća je u dubljem nego u plićem mjerenom horizontu, što upućuje na dominantno geogeno podrijetlo nikla u tlu.

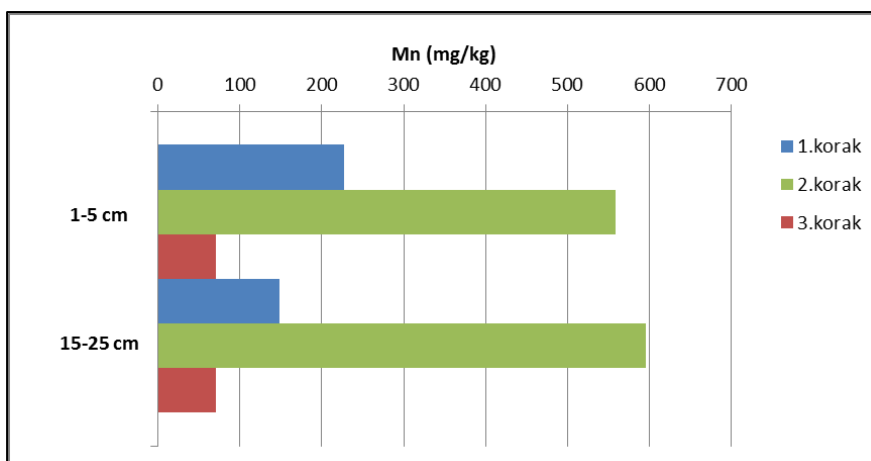


Slika 6-6. Distribucija Ni na profilu Plomin-B (1.korak – karbonatna frakcija; 2.korak – reduktivna frakcija; 3.korak – oksidativna frakcija)

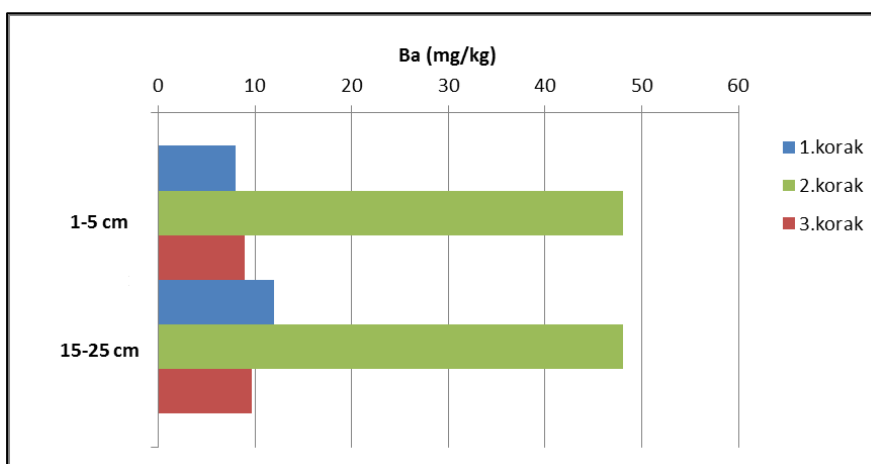
Najveće izmjerene koncentracije Fe (989-1055 ppm) i Mn (558-595 ppm) vezane su za frakciju željeznih i manganskih oksida. Iako su koncentracije Fe relativno visoke (Slika 6-7), u usporedbi s ukupnim koncentracijama su niske (0,5-2,4%), a postotak BCR-a iznosi 2,16-4,28%, što govori da je dostupnost željeza vrlo niska. Postotak BCR-a za Mn prosječno iznosi 60 %, pa se može zaključiti da je njegova dostupnost znatno veća od Fe (Slika 6-8). S obzirom da Ba dolazi u sličnim geokemijskim uvjetima kao i Mn, distribucija Ba po frakcijama slična je distribuciji Mn (Slika 6-9). Najviše Ba vezano je za reduktivnu frakciju (16% u A-horizontu i 15% u B-horizontu).



Slika 6-7. Distribucija Fe na profilu Plomin-B (1.korak – karbonatna frakcija; 2.korak – reduktivna frakcija; 3.korak – oksidativna frakcija)



Slika 6-8. Distribucija Mn na profilu Plomin-B (1.korak – karbonatna frakcija; 2.korak – reduktivna frakcija; 3.korak – oksidativna frakcija)



Slika 6-9. Distribucija Ba na profilu Plomin-B (1.korak – karbonatna frakcija; 2.korak – reduktivna frakcija; 3.korak – oksidativna frakcija)

Vrijednosti koncentracija navedenih elemenata padaju slijedećim redom:

- Pb reduktivna > oksidativna > karbonatna,
- Zn reduktivna > oksidativna > karbonatna,
- Cu oksidativna > reduktivna > karbonatna,
- Fe reduktivna > oksidativna > karbonatna,
- Mn reduktivna > karbonatna > oksidativna,
- Ni oksidativna > reduktivna > karbonatna,
- Ba reduktivna > karbonatna > oksidativna.

Distribucija elemenata u profilu tla posljedica je mineralnog sastava tla, sorpcijskih i desorpcijskih procesa te kemijske forme elemenata u okolišu, odnosno tlu. Iz odnosa sume elemenata po ekstrakcijskim frakcijama (karbonatna frakcija, frakcija željeznih i manganskih oksida i organsko-sulfidna frakcija) i ukupne koncentracije elemenata moguće je utvrditi rizik od onečišćenja za okoliš. Što je niži postotak nerezidualnih koncentracija, to je veća relativna retencija metala u tlu (MIKO et al., 2003). Mobilnost (dostupnost) sljedećih elemenata pada redom (Tablica 5-8): $Pb > Mn > Cd > Ba > Zn > Cu > Ni > Fe$. Prema tome Pb i Mn mogu biti odstranjeni iz tla u bržoj mjeri od ostalih analiziranih elemenata. Veća koncentracija odnosno dostupnost Pb u površinskim horizontima odražava vjerojatno antropogeni unos, a s obzirom da je slabije vezan u tlu, lakše ga je iz tla odstraniti. Promjene okolišnih uvjeta (zakiseljavanje, promjena oksidacijsko-redukcijskog potencijala itd.) mogu uzrokovati mobilizaciju teških metala u tekuću fazu tla i time utjecati na kvalitetu podzemne vode.

7. ZAKLJUČAK

Temeljna hipoteza ovog rada je da su tla u okolici TE Plomin onečišćena, prvenstveno teškim metalima. Tla istraživanih područja pripadaju skupini kromičnih eutričnih kambisola. Lokacije istraživanih profila nalaze se u blizini TE Plomin: profil Plomin-A udaljen je nekoliko kilometara od termoelektrane prema sjeverozapadu, a profil Plomin-B nalazi se neposredno uz TE Plomin. Pretpostavlja se da je onečišćenje tla na lokaciji Plomin-B vjerojatnije od onečišćenja profila Plomin-A. Također, profil Plomin-B sadrži veći udio organske tvari i filosilikata od kojih su najzastupljeniji minerali glina i to kaolinit, vermikulit i klorit. Samim time, potencijalni kapacitet sorpcije onečišćivala veći je za tlo profila Plomin-B nego za profil Plomin-A, što je utvrđeno višim vrijednostima CEC-a za profil Plomin-B.

U odnosu na srednje vrijednosti koncentracija elemenata za regiju Primorske Hrvatske prema *Geokemijskom atlasu Republike Hrvatske* (HALAMIĆ & MIKO, 2009), na istraživanom su području utvrđene povišene vrijednosti za elemente As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, U, V, Y i Zr. Može se pretpostaviti da su dominantno antropogenog podrijetla elementi As, U, V, Cd i Pb, koji upućuju na negativan utjecaj termoelektrane, dok su Ba, Cr, Fe i Zr dominantno geogenog podrijetla. Premda je i Ni većim djelom geogen, znatno veće koncentracije kod profila Plomin-B ukazuju na djelomični utjecaj termoelektrane.

Distribucija elemenata u profilu tla posljedica je mineralnog sastava tla, sorpcijskih i desorpcijskih procesa te kemijske forme elemenata u okolišu, odnosno tlu. Iz odnosa sume elemenata po ekstrakcijskim frakcijama (karbonatna frakcija, frakcija željeznih i manganskih oksida i organsko-sulfidna frakcija) i ukupne koncentracije elemenata moguće je utvrditi rizik od onečišćenja za okoliš, odnosno retenciju i mobilnost pojedinih elemenata. Mobilnost (dostupnost) sljedećih elemenata pada redom: $Pb > Mn > Cd > Ba > Zn > Cu > Ni > Fe$. Promjene okolišnih uvjeta (zakiseljavanje, promjena oksidacijsko-redukcijskog potencijala itd.) mogu uzrokovati mobilizaciju teških metala u tekuću fazu tla i time utjecati na kvalitetu podzemne vode.

Navedenim stavkama hipoteza je dokazana, odnosno može se zaključiti da TE Plomin ima negativan utjecaj na okoliš u svezi otpuštanja navedenih teških metala.

Na kraju rada, treba napomenuti da su pokrenuta daljnja istraživanja kojima će se pokušati što detaljnije utvrditi utjecaj TE Plomin na okoliš i preciznije odrediti koji se elementi u kojoj mjeri oslobađaju iz ugljene prašine akumulirane na površini tla i iz otpadnog materijala koji nastaje izgaranjem ugljena u termoelektrani.

8. POPIS LITERATURE

ALJINOVIĆ, B. (1984): Najdublji seizmički horizonti sjeveroistočnog Jadrana; Disertacija, Prirodoslovno – matematički fakultet, Zagreb.

BOGUNOVIĆ, M., VIDAČEK, Ž., RACZ, Z., HUSNJAK, S., SRAKA, M. (1996): Namjenska pedološka karta 1:300.000; U: HALAMIĆ, J. & MIKO, S. (ur.): Geokemijski atlas Republike Hrvatske; Hrvatski geološki institut, str. 19, Zagreb.

CHAO, T.T., THEOBALD, P.K. (1976): The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration; *Econ. Geol.* 7, 1560-1569.

ČOVIĆ, M. (1998): Raspodjela teških metala u sekvencijskim ekstrakcijskim frakcijama u onečišćenim i čistim tlima na području povijesnog rudnika srebra Zrinski, Medvednica; Zagreb: RGNF, 1998.

DÜMMLER, H., SCHRÖEDER, D. (1965): Zur qualitativen und quantitativen röntgenographischen bestimmung von dreischicht-tonmineralen in böden.- *Z. Pflanzewernähr., Düng., Bodenkunde*, 109, 35-47.

DURN, G. (2003): Terra Rossa in the Mediterranean Region: Parent Materials, Composition and Origin; *Geologia Croatica*, 56/1, 83-100.

DURN, G., OTTNER, F., SLOVENEK, D. (1999): Mineralogical and geochemical indicators of the polygenetic nature of terra rossa in Istria, Croatia; *Geoderma*, 91, 125-150.

FAO (2006): Guidelines for soil description, 4th edition. FAO, Rome.

FILIPČIĆ, A. (1992): Klima Hrvatske; *Geografski horizonti*, 38.

GATEHOUSE, S., RUSSELL, D.W., VAN MOORT, J.C. (1977): Sequential soil analysis in exploration geochemistry; *J. Geochem. Explor.* 8, 483-494.

GUŠIĆ I., JELASKA, V. (1993): Upper Cenomanian – Lower Turonian sea-level rise and its consequences on the Adriatic-Dinaric carbonate platform; *Geol. Rundsch.*, 82, 667-686.

HALAMIĆ, J., MIKO, S. (ur.) (2009): *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*; Hrvatski geološki institut, 87 str., Zagreb.

HOFFMAN, S.J., FLETCHER, W.K. (1979): Extraction of Cu, Zn, Mo, Fe and Mn from soils and sediments using a sequential procedure. *Geochemical exploration 1978*; Association of Exploration Geochemists, Rexdale, 289-299.

JOHNS, W.D., GRIM, R.E., BRADLEY, W.F. (1954): Quantitative estimations of clay minerals by diffraction methods; *J. Sed. Petr.*, 24, 242–251.

KEATING, M. (2001): *Cradle to Grave: The Environmental Impacts from Coal*; Clean Air Task Force, Boston.

LIMIĆ, N., VALKOVIĆ, V. (1986): The occurrence of trace elements in coal; *Fuel*, 65, 1099-1102.

MARINČIĆ, S., MATIČEC, D. (1989): Kolapsne strukture u boksitnim jamama Istre; *Geološki vjesnik* 42, 121-131, Zagreb.

MARINČIĆ, S., MATIČEC, D. (1991): Tektonika i kinematika deformacija na primjeru Istre; *Geološki vjesnik*, 44, 257-268.

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

Netehnički sažetak Studije o utjecaju na okoliš rekonstrukcije TE Plomin – zamjene postojeće TE Plomin 1 u cilju modernizacije i povećanja kapaciteta; EKONERG d.o.o., Zagreb, 2011.

OGRIN, D. (1995): *Podnebje Slovenske Istre*, Koper.

OREŠČANIN, V., FRANKETIĆ ČOLIĆ, J., DURGO, K., VALKOVIĆ, V. (2002): Investigation of Mutagenic Effect of Metals in Plomin Bay Sediments by Modified Preincubation Ames assay; *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 20, 69-78.

OREŠČANIN, V., NAĐ, K., BARTOLINČIĆ, A., VALKOVIĆ, V. (2009): Chemical Profile of Plomin Bay Sediments; *Arh Hig Rada Toksikol*, 60, 281-287.

POLŠAK, A., ŠIKIĆ, D. (1973): Tumač Osnovne geološke karte SFRJ, 1:100,000, list Rovinj (L 33-100); Institut za geološka istraživanja, Zagreb; Savez. geol. zavod, Beograd.

Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima (NN 15/92).

PRELOGOVIĆ, E., KRANJEC, V. (1983): Geološki razvitak područja Jadranskog mora; *Pomorski zbornik*, 21, 387-405, Rijeka.

RIEDMÜLLER, G. (1978): Neof ormations and transformations of clay minerals in tectonic shear zones; *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen TMPM*, 25, 219–242.

ROSE, A.W., SUHR, N.H. (1971): Major element content as a means of allowing for background variation in stream sediment geochemical exploration; *Geochem. Explor. Can. Inst. Min. Metall., Spec. Vol. 11*, 587-593.

SHAMSHAD, A., FULEKAR, M. H., BHAWANA, P. (2012): Impact of Coal Based Thermal Power Plant on Environment and its Mitigation Measure; *International Research Journal of Environment Sciences*, Vol 1(4), 60-64.

SINGER, A., SCHWERTMANN, U., FRIEDL, J. (1998): Iron Oxide Mineralogy of Terre Rosse and Rendzinas in relation to their moisture and temperature regimes; *European Journal of Soil Science*, 49, 385-395.

SMOUSE, S. M., EKMANN, J. M., SCHMIDT, C. E. (2000): Environmental Issues Affecting Coal-fired Power Plants – U.S. DOE's Programmatic Response; Coal Flow Business Meeting, Bangkok.

(web: <http://www.egcfe.ewg.apec.org>)

ŠINKOVEC, B. (1974): Jurski glinoviti boksiti zapadne Istre; Geološki vjesnik, 27, 217-226.

ŠKORIĆ, A. (1981): Tla Istre; Liburnijske teme, 4

TANNER, C.B., JACKSON, M.L. (1947): Nomographs of sedimentation times for soil particles under gravity or centrifugal acceleration; Soil Science Society Proceedings, 60-65.

TIŠLJAR, J. (1978): Tidal flat, lagoonal and shallow marine carbonate sediments in the Upper Jurassic and Cretaceous of Istra, Yugoslavia (Supralitoralni, litoralni, sublitoralni, lagunarni i prateći plitkomorski karbonatni sedimenti gornje jure i krede u Istri); Acta geologica 9/5, 159-194, Zagreb.

TIŠLJAR, J., VLAHOVIĆ, I., MATIČEC, D., VELIĆ, I. (1995a): Platformni facijesi od gornjega titona do gornjeg alba u zapadnoj Istri i prijelaz u tempestitne, kliniformne i rudistne biolititne facijese donjega cenomana u južnoj Istri (ekskurzija B); U: Vlahović, I., Velić, I. (ed.): Vodič ekskurzija, 1. Hrvatski geološki kongres, 67–110, Zagreb.

TRIBUTH, H. (1991): Nottwendigkeit und vorteile der aufbereitung von boden und lagerstättentonen; U: TRIBUTH, H., LAGALY, G. (eds.): Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen. Berichte der Deutschen Ton und Tonmineralogruppe, Giessen und Schlors Ranischholzhausen, 10.-12., 1989, 29-33.

TRIBUTH, H., LAGALY, G. (1986): Aufbereitung und Identifizierung von Boew und Lagerstättentonen, I. Aufbereitung der Proben im Labor; GIT Fachz. Lab., 30, 524-529.

VALKOVIĆ, V., MAKJANIĆ, J., JAKSIĆ, M., POPOVIĆ, S., BOS, J.J.A., VIS, D.R., WIEDERSPAHN, K., VERHEUL, H. (1984): Analysis of fly ash by X-ray emissions spectroscopy and proton microbeam analysis; Fuel, 63, 1357-62.

VELIĆ, I., TIŠLJAR, J. (1988): Litostratigrafske jedinice u dogeru i malmu zapadne Istre (zapadna Hrvatska, Jugoslavija); *Geološki vjesnik*, 41, 25–49, Zagreb.

VELIĆ, I., TIŠLJAR, J., MATIČEC, D., VLAHOVIĆ, I. (1995b): Opći prikaz geološke građe Istre; U: VLAHOVIĆ, I. & VELIĆ, I. (ed.): *Vodič ekskurzija*, 1. Hrvatski geološki kongres, 5-30, Zagreb.

VLAHOVIĆ, I., TIŠLJAR, J., VELIĆ, I. (1994): Facies succession in the Cenomanian of Istria (Western Croatia): tectonics v.s. eustatic control; First international meeting on Perimediterranean carbonate platforms, Marseille, Abstracts, 169-171.

WHALLEY, C., GRANT, A. (1994): Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment; *Analytica Chimica Acta*, 291, 287-295.

9. SAŽETAK

Ines Tomašek, Petar Pongrac:

Geokemijske i mineraloške karakteristike tala u okolici termoelektrane Plomin

Istraživanje je provedeno na području siltozno-glinovitih tala u krškom području Istarskog poluotoka, koje je izloženo štetnom utjecaju aktivnosti TE Plomin. Uz hipotezu da su tla u okolici TE Plomin onečišćena prvenstveno teškim metalima, glavni cilj ovog rada je utvrditi i definirati mineraloške, geokemijske i morfološke značajke tla u okolici TE Plomin, te odrediti sadržaj određenih teških metala u tlu i interpretirati utjecaj termoelektrane na okolinu. Prema FAO klasifikaciji (2006), istraživana tla klasificirana su kao kromični eutrični kambisoli. Analizirani su uzorci s dva profila tla: lokacija profila Plomin-B nalazi se neposredno uz TE, dok je profil Plomin-A udaljen nekoliko kilometara prema sjeverozapadu. Pretpostavlja se da je onečišćenje tla na lokaciji Plomin-B, zbog blizine termoelektrane, vjerojatnije od onečišćenja tla na profilu Plomin-A. Budući da profil Plomin-B sadrži veći udio organske tvari i filosilikata od kojih su najzastupljeniji minerali glina (kaolinit, vermikulit i klorit), pretpostavlja se da je potencijalni kapacitet sorpcije onečišćivala veći za tlo profila Plomin-B nego za profil Plomin-A, što je utvrđeno višim vrijednostima CEC-a. Izvršena je kemijska analiza ukupnog sadržaja makro i mikroelemenata ICP-AES-om. Izmjerene su povišene koncentracije teških metala As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, U, V, Y i Zr. Dominantno antropogeno podrijetlo pretpostavlja se za elemente As, U, V, Cd i Pb, čije koncentracije upućuju na negativan utjecaj termoelektrane, dok su Ba, Cr, Fe i Zr dominantno geogenog podrijetla, kao i Ni čije koncentracije pokazuju i djelomično antropogeni utjecaj. Na uzorcima je provedena sekvencijska ekstrakcijska analiza prema BCR-u (karbonatna frakcija, frakcija željeznih i manganskih oksida i organsko-sulfidna frakcija), kako bi se odredila glavna mjesta vezanja metala u tragovima u tlu, odnosno procijenila njihova sposobnost remobilizacije i odredila biodostupnost. Analize su pokazale da mobilnost (dostupnost) navedenih elemenata pada slijedećim redom: Pb > Mn > Cd > Ba > Zn > Cu > Ni > Fe.

Ključne riječi: kromični eutrični kambisol, geokemijske i mineraloške značajke tla, sekvencijska ekstrakcijska analiza, onečišćeno tlo, termoelektrana Plomin, Istra

10. SUMMARY

Ines Tomašek, Petar Pongrac:

Geochemical and mineralogical characteristics of soils in the area of thermal power plant Plomin

The study was conducted in the silty-clayey soils in the karst area of the Istrian peninsula, which is exposed to harmful influence of thermal power plant (TPP) Plomin.

The basic hypothesis was that the soils around the TPP Plomin are primarily contaminated with heavy metals. The main objective of this paper was to define mineralogical, geochemical and morphological characteristics of soils in the TPP Plomin area, to determine the content of specific heavy metals in soils and to interpret the impact of TPP on the environment. Samples were taken along two soil profiles. The profile Plomin-B was situated close to the TPP, while the profile Plomin-A was situated a few kilometers to the northwest. Based on that, it was assumed that the soil contamination with heavy metals is more likely at site Plomin-B than at Plomin-A. According to the FAO classification (2006), investigated soils were classified as chromic eutric cambisols. Since the profile Plomin-B contained a higher proportion of organic matter and phyllosilicates, of which the most common are clay minerals (kaolinite, vermiculite and chlorite), it was assumed that potential contaminant sorption capacity was greater for soils in profile Plomin-B than for soils in profile Plomin-A, as evidenced by higher values of CEC in the profile Plomin-B. Chemical analysis of the total content of macroelements and trace elements was performed by ICP-AES on all soil samples. Increased concentrations of As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, U, V, Y and Zr were determined. Predominantly anthropogenic origin was assumed for As, U, V, Cd and Pb, indicating a negative impact of power plant on analysed soils. Ba, Cr, Fe and Zr were considered predominantly geogenic in origin. Although Ni was also considered mainly geogenic in origin, observed elevated concentrations may imply anthropogenic influence of TPP. Sequential extraction according to BCR (carbonate fraction, fraction of iron and manganese oxides and organic-sulfide fraction) was used to evaluate the chemical form in which an element is bound and to assess the mobility and bioavailability of trace elements. Analyses showed that mobility (availability) of these elements decreases in the following order: Pb > Mn > Cd > Ba > Zn > Cu > Ni > Fe.

Key words: chromic eutric cambisol, geochemical and mineralogical characteristics of the soil, sequential extraction analysis, contaminated soil, thermal power plant Plomin, Istria

ŽIVOTOPIS

Ines Tomašek

Rođena sam u Zagrebu 5. kolovoza 1989. Osnovnu školu pohađala sam u Velikoj Gorici. Maturirala sam 2008. na Zdravstvenom učilištu u Zagrebu te stekla zvanje zdravstveno-laboratorijske tehničarke. Akademske godine 2008/09. upisala sam kao redovna studentica sveučilišni preddiplomski studij geološkog inženjerstva na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu. Obranom završnog rada 28.9.2011. iz područja sedimentologije, pod naslovom "Petrološke osobitosti stijena s lokaliteta K-3 u sjeverozapadnoj Libiji" stekla sam akademski naziv Sveučilišna prvostupnica inženjerka geološkog inženjerstva (*univ.bacc.ing.geol.*). Završni rad izradila sam pod mentorstvom doc.dr.sc. Uroša Barudžije te sam ga obranila s izvrsnim uspjehom. Nakon završenog preddiplomskog studija, akademske godine 2011/12. upisala sam diplomski studij, smjer Geologija okoliša. Za istu akademsku godinu dobitnica sam Dekanove nagrade. Demonstratorica sam na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine matičnog fakulteta iz kolegija "Primijenjena analitika okoliša" i "Metode istraživanja sedimenata". Sudjelovala sam u organizaciji regionalnog simpozija "*Landslide and flood hazard assessment*" koji se održavao 6.-9. ožujka 2013. u Zagrebu.

Petar Pongrac

Rođen sam u Čakovcu 25. svibnja 1989. Osnovnu školu pohađao sam u Goričanu. Maturirao sam 2008. na općoj gimnaziji Josipa Slavenskog u Čakovcu. Akademske godine 2008/09. upisao sam kao redovni student sveučilišni preddiplomski studij geologije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu. Obranom završnog rada 28.9.2011. iz područja petrologije magmatskih stijena, pod naslovom "Petrografske značajke efuzivne magmatske stijene s lokaliteta "Trešnjevica" na planini Papuk", stekao sam akademski naziv Sveučilišni prvostupnik geologije (*univ.bacc.geol*). Završni rad izradio sam pod mentorstvom prof.dr.sc. Dražena Balena, te sam ga obranio s vrlo dobrim uspjehom. Nakon završenog preddiplomskog studija, akademske godine 2011/12. upisao sam diplomski studij geološkog inženjerstva na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu, smjer Geologija okoliša. 2013. godine, sudjelovao sam u organizaciji regionalnog simpozija "*Landslide and flood hazard assessment*" koji se održavao 6.-9. ožujka u Zagrebu.