

Rudarsko-geološko-naftni zbornik	Vol. 20	str. 1 - 11	Zagreb, 2008.
----------------------------------	---------	-------------	---------------

UDK 504.064.36:550.4  
UDC 504.064.36:550.4

*Originalni znanstveni rad*  
*Original scientific paper*

Jezik/Language: *Hrvatski/Croatian*

## DISTRIBUCIJE Hg U ZRAKU TLA I Hg U TLU OKO NAPUŠTENOG RUDNIKA „ZRINSKI“ NA MEDVEDNICI

### Hg SOIL GAS AND Hg SOIL DISTRIBUTION AROUND FORMER „ZRINSKI“ MINE ON MT. MEDVEDNICA, CROATIA

NATAŠA JUG<sup>1</sup>, UROŠ BARUDŽIJA<sup>2</sup>, GORAN DURN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Holcim mineralni agregati d.o.o., Očura bb, Lepoglava, Hrvatska*  
<sup>2</sup>*Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska*

**Ključne riječi:** Hg, zrak tla, tlo, Pb-Ag-Zn mineralizacija, rudnik „Zrinski“, onečišćenje tla, geokemijske karte, Medvednica

**Key words:** Hg, soil gas, soil, Pb-Ag-Zn mineralization, „Zrinski“ mine, soil pollution, geochemical maps, Medvednica

#### Sažetak

U radu su prikazana terenska i laboratorijska istraživanja, statističke analize i grafički prikazi rezultata određivanja distribucija Hg u zraku tla i Hg u tlu, na području oko napuštenog rudnika „Zrinski“ na Medvednici (tzv. „Rudarski vrt“). Vrijednosti ukupnih koncentracija Hg u zraku tla pokazuju lognormalnu raspodjelu, a njihova prostorna distribucija upućuje na vezu s prisutnom Pb-Ag-Zn mineralizacijom i potvrđuje antropogeno podrijetlo reljefnih neravnina (nakupine jalovine nazvane „pinge“). Regresijska analiza ovisnosti sadržaja Hg u zraku tla o udaljenosti od ulaza u rudnik (koeficijent korelacije  $r$ ) ukazuje, također, na značajnu prostornu ovisnost. Vrijednosti sadržaja Hg u tlu isto tako pokazuju distribuciju blisku lognormalnoj, a usporedbom s vrijednostima Hg u zraku tla dobivena je slaba korelacija. Koncentracije su uglavnom unutar vrijednosti pozadinskog geokemijskog šuma, osim u neposrednoj blizini ulaza u rudnik, gdje su vrijednosti bitno povišene zbog utjecaja mineralizacije koncentrirane u „pingama“. Onečišćenje tla živom je lokalnog karaktera, s tendencijom širenja prema jugozapadu, zbog dominantnog utjecaja reljefa. Živa utvrđena u tlu istraživanog područja potječe od prisutnog rudnog tijela i bivše rudarske aktivnosti, dok se moguće antropogene atmosferske unose iz udaljenih izvora ne može dokazati na osnovi do sada provedenih istraživanja.

#### Abstract

The purpose of this study is to present the field and laboratory researches, statistical analyses and graphical displays of the results of Hg soil gas and Hg soil distribution in the area around former mining site „Zrinski“ on Mt. Medvednica. The values of overall Hg concentrations in the soil gas show lognormal distribution, and their spatial distribution outlines the connection with the present Pb-Ag-Zn mineralization and confirms anthropogenic origin of uneven landscape relief (waste rock clusters). Regression analysis of the dependence between Hg contents in the soil gas and the distance from the mine entrance (correlation coefficient  $r$ ) also points to the considerable spatial dependence. Hg soil contents show as well distribution similar to lognormal, and there is a slight correlation when compared with Hg soil gas content. Concentrations are mostly within background values, except in the immediate vicinity of the mine entrance where the values are significantly higher due to the mineralization influence concentrated in the waste-rock clusters. Soil pollution caused by mercury is of local character with the spreading tendency to the south-west because of the dominant relief influence. Mercury found in the soil of the research location derives from the present mineral body and former mining activities, while possible anthropogenic atmospheric inputs from remote sources can not be proven on the basis of conducted research studies.

#### Uvod

Namjera ovog rada je dati pregled terenskih i laboratorijskih istraživanja i prikazati dobivene rezultate o distribucijama Hg u zraku tla i Hg u tlu na istraživanom području oko napuštenog Pb-Ag-Zn rudnika „Zrinski“ na Medvednici (takozvani „Rudarski vrt“).

Od 1990. godine provedeno je nekoliko etapa geokemijskih istraživanja kojima je obuhvaćeno područje

Rudarskog vrta. Tim su istraživanjima analizirani Pb, Zn, Cd, Cu, Hg i neki drugi teški metali, sa svrhom određivanja utjecaja rudnog tijela i srednjovjekovne rudarske aktivnosti na njihov sadržaj u tlu. Utvrđeni su oreoli površinskog rasijavanja koji potvrđuju utjecaj spomenute mineralizacije i indiciraju prisutnost orudnjenja na širem području (Julardžija, 1994; Barudžija, 1998; Durn et al., 1995 i Durn et al., 1999).

U prvoj fazi određivana je Hg u zraku tla, a nakon

toga pristupilo se određivanju Hg u tlu. Rad objedinjuje i uspoređuje dobivene rezultate.

Prikazana metodika istraživanja distribucije Hg u zraku tla i u tlu primjenjiva je u studijama o zaštiti okoliša te prilikom prospekcije rudnih ležišta.

### Opis istraživanog područja

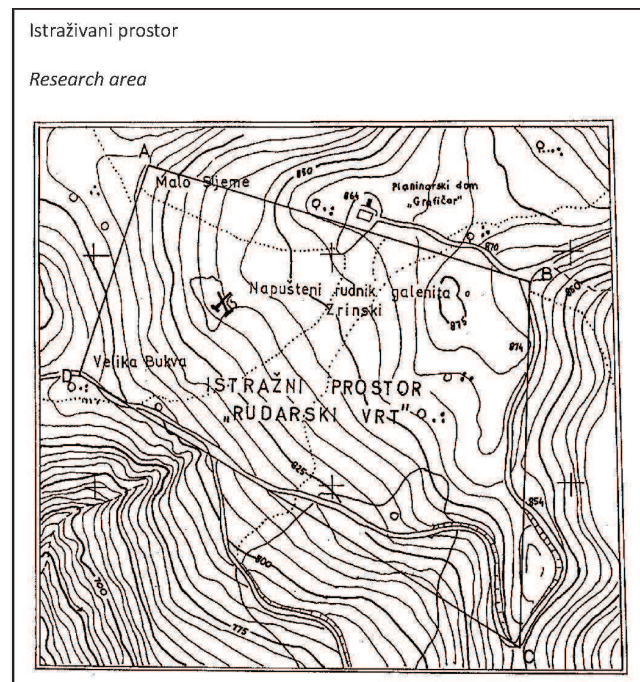
Istraživano područje nalazi se na području Parka prirode (PP) Medvednica, neposredno ispod planinarskog doma (PD) „Grafičar“, oko ulaza u napušteni Pb-Ag-Zn rudnik „Zrinski“ (Slika 1). Jasno se raspoznaju tragovi nekadašnjeg rudarenja; neprirodna udubljenja (stare istražne jame) i brežuljci (materijal koji je izbacivan iz tih jama ili iz podzemnog rova). Teren istražen u prvoj fazi površine je 75 000 m<sup>2</sup> (250x300 m). Osim Pb, Zn, Cu i Cd, određivana je i Hg u zraku tla, a naknadno je istraživani prostor proširen na 120 000 m<sup>2</sup> (400x300 m), prema istoku i jugu (Slika 6 i 7), zbog uočene pojave

povišenih koncentracija Cu na istočnom rubu područja.

Stari rudnik iz kojeg su prema podacima (Božičević, 1986) grofovi Zrinski još u 17. stoljeću, a prema nekim izvorima čak i u 15. i 16. stoljeću (Belamarić, 2006) eksploatirali galenit, bio je dugi niz godina napušten. Slučajno je otkriven polovicom 20. stoljeća, a interes za njegovo istraživanje i uređenje postupno raste, paralelno s novim spoznajama o građi Medvednice i njenim rudnim pojavama (Šikić et al., 1979; Basch, 1980; Božičević, 1986; Šinkovec et al, 1988; Marković, 1995). Zahvaljujući suradnji PP Medvednica s Rudarsko-geološko-naftnim fakultetom Sveučilišta u Zagrebu, očišćeno je stotinjak metara podzemnih hodnika od urušenog materijala, rudnik je uređen za posjetitelje i otvoren (na dan Sv. Barbare - zaštitnice rudara) 4. prosinca 2004. godine. Danas predstavlja turističku atrakciju Medvednice. Studentima može poslužiti kao poligon za vježbe iz različitih kolegija (*Izrada podzemnih prostorija, Mineralogija i Rudna ležišta*).

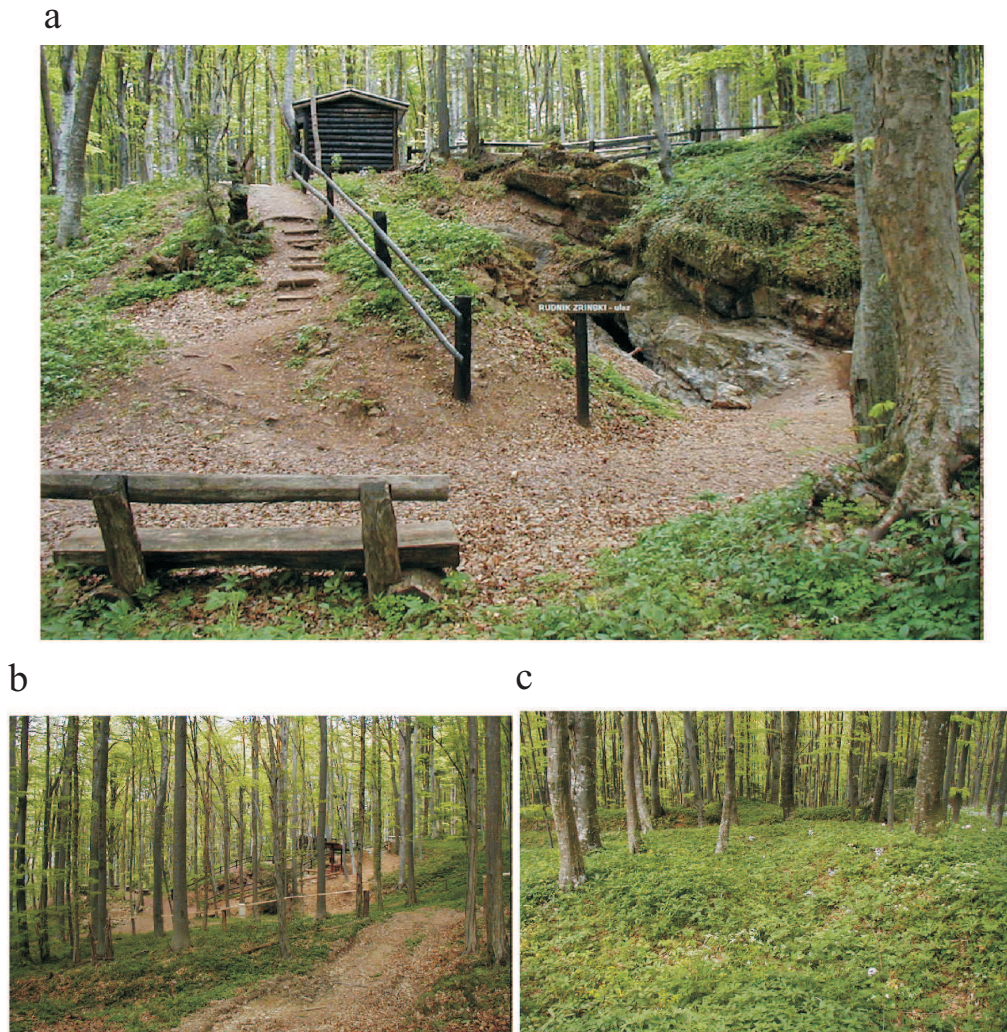


Slika 1. Geografski položaj istraživanog lokaliteta  
Figure 1 Geographical position of the research area



Na području rudnika „Zrinski“, u dolomitima unutar metamorfnog vulkanogeno-sedimentnog kompleksa stijena devonske i karbonske? (D,C?) starosti (Šikić et al., 1979), prisutno je Pb-Ag-Zn orudnjenje (parageneza

galenit - sfalerit - pirit - dolomit - kvarc), a od sekundarnih minerala dolaze anglezit i cerusit (Čepelak et al., 1986; Šinkovec et al., 1988). Izdanak rudnog tijela nalazi se na površini, kod ulaza u rudnik (Slika 2a).



**Slika 2.** Istraživani lokalitet oko ulaza u rudnik „Zrinski“  
a - Izdanak rudnog tijela pored ulaza u rudnik  
b - Strmina na istraživanom lokalitetu  
c - Vidljivo neprirodan reljef

**Figure 2** Research location around the entrance into the „Zrinski“ mine  
a - Outcrop of the ore body near the mine entrance  
b - Slope in the research area  
c - Visible unnatural relief

Istraživano područje prekriveno je kontinentalnom listopadnom šumom. Strmo je nagnuto prema jugozapadu, s maksimalnom visinskom razlikom od 190 m. Profil tla je tanak i slabo izdiferenciran. Debljina do matičnog supstrata utvrđena uzorkovanjem za potrebe ovog istraživanja iznosila je 10-40 cm. Tlo istraživanog lokaliteta, prema Namjesnik (1994), pripada automorfnim tlima pedološke jedinice smeđih tala na škriljcima. Prema osnovnoj pedološkoj karti (Kovačević & Bogunović, 1969) i kasnijim spoznajama (Husnjak; osobno priopćenje); dominiraju distrična (kisela) tla na škriljcima. Podatci Državnog hidrometeorološkog zavoda (iz Prostornog plana Parka prirode Medvednica, (podatci dostupni

na <http://www.mzopu.hr/doc/medvednica/Odredbe.pdf>) pokazuju da je količina padalina na Medvednici, u odnosu na regionalni prosjek velika. Mjerenja na najbližoj meteorološkoj postaji Puntijarki (navedeno u Prostornom planu PP Medvednica za 2005. godinu) pokazuju da je prosječno zastupljeno 15 ledenih dana godišnje (<-15 °C), 121 hladni dan (-15 do 0 °C) i svega 5 toplih dana (>15 °C). Ostatak dana u godini temperatura je 0 do 15 °C. Određena srednja toplina tla je 7.8 °C. Prosječno 158 dana godišnje je s oborinama, a srednja količina oborina iznosi 138 do 323 mm/m<sup>2</sup> mjesečno. Područje se nalazi na križanju zračnih masa koje sa sobom donose onečišćenja iz industrijskih područja Hrvatske, sjeverne, zapadne i

jugozapadne Europe. Velike količine oborina pospešuju ispiranje površinskog sloja tla (naročito kod strmog reljefa), a isto tako i unos štetnih tvari u dublje slojeve tla, uslijed procjeđivanja.

### Metode uzorkovanja i analize

Prva faza istraživanja na području napuštenog rudnika „Zrinski“ provedena je u periodu od 1990. do 1994. godine. Obavljeno je geokemijsko istraživanje tla iznad poznate rudne pojave (Julardžija, 1994 i Durn et al., 1995). Na terenu veličine 75 000 m<sup>2</sup> postavljena je pravilna mreža točaka međusobne udaljenosti 25x50 m, u kojoj je uzeto 100 uzoraka tla za analizu sadržaja odabranih teških metala (Pb, Zn, Cd i Cu) metodom atomske apsorpcijske spektrofotometrije (AAS). Na istim točkama mjeren je i sadržaj Hg u zraku tla pomoću prenosivog atomsko-apsorpcijskog aparata AGP-1 (*Analizator Gaza Počve*). Instrument se sastoji od živine lampe, optičkog sistema, zlatne niti za amalgamaciju i predkoncentraciju Hg i pumpe za uvođenje zraka. U priboru instrumenta nalazi se konusna sonda s filterima za vlagu pomoću koje se izvlači zrak s dubine od 25 cm (1 l zraka). Amalgamacijom Hg na zlatnoj niti te njenim naglim oslobađanjem uslijed zagrijavanja niti, dolazi do apsorpcije, koja je proporcionalna koncentraciji.

Prilikom izbora mreže uzorkovanja uzeti su u obzir veličina istraživanog područja, karakter mineralizacije, tektonika i geološko-petrografske značajke područja. Svrha tog istraživanja bila je da se na istraživanom području odrede lokalne distribucije teških metala, oreol sekundarnog površinskog rasijavanja oko rudnog tijela, utjecaj starih rudarskih radova kao i mogućih ostalih izvora onečišćenja na sadržaj teških metala u tlu. Prisutna Pb-Zn-Ag mineralizacija smatrana je mogućim izvorom onečišćenja tla Pb, Zn, Cd, Cu, Hg i drugim teškim metalima (Julardžija, 1994). Dobivene vrijednosti sadržaja teških metala u tlu uspoređene su sa standardima Svjetske zdravstvene organizacije (*WHO - World Health Organisation*) i maksimalno dozvoljenim vrijednostima Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima (NN br. 15/92), što predstavlja prvu studiju utjecaja stare rudarske aktivnosti na kvalitetu ljudskog okoliša u Hrvatskoj.

U ovom radu prikazan je dio rezultata istraživanja koji se odnosi na Hg u zraku tla (Julardžija, 1994) te rezultati analize distribucije Hg u tlu iz druge faze istraživanja, koja je provedena na istom lokalitetu 1998. godine (Barudžija, 1998 i Durn et al., 1999). Područje istraživanja prošireno je prema jugu i istoku, a određivana je distribucija Hg u tlu. Geokemijsko istraživanje sadržaja Hg u tlu provedeno je metodom točkastog uzimanja uzoraka u pravilnoj mreži s udaljenostima točaka 50x50 m, na ukupnoj površini od 120 000 m<sup>2</sup> (300x400 m) i s pružanjem profila mreže: istok-zapad i sjever-jug (Slika 6 i 7). Ovakav izbor metode istraživanja odgovara standardima istraživanja

na otkrivenim oreolima rasijavanja u pripovršinskim eluvijalno-deluvijalnim sedimentima. Raspored i broj uzoraka te veličina mreže određeni su na osnovu mreže uzorkovanja upotrijebljene u prvoj fazi istraživanja (Julardžija, 1994; Durn et al., 1995). Uzet je po jedan uzorak na 61 lokaciji, a zbog optimalnog korištenja povoljnih vremenskih prilika korištena je brža metoda točkastog uzorkovanja umjesto uzimanja kompozitnih uzoraka, kojom bi bila osigurana veća reprezentativnost podataka na geokemijskim kartama. Početna točka (U-1) nalazi se u središnjem dijelu terena, pored samog ulaza u rudnik i odgovara točki G-23 iz prve faze istraživanja. Kod samog ulaza u rudnik uzeti su uzorci dolomita i škripljca radi mjerenja sadržaja Hg u njima. Oba istraživana prostora i njihovo preklapanje ucrtani su na kartama distribucije Hg za 24 točke uzorkovanja koje se preklapaju (Slike 6 i 7).

Paralelno s kretanjem po terenu i uzorkovanjem tla, provedena je i kontrola pravilnosti mreže uzorkovanja ponavljanjem mjerenja udaljenosti između pojedinih točaka. Ovakvim pristupom dobivena je zadovoljavajuća pravilnost mreže uzorkovanja (greška < 0,5 m) te s time i odgovarajuća reprezentativnost (točnost lociranja) uzorka. Uzorkovan je dio profila tla od 5 do 15 cm ispod površine da se izbjegne humusni sloj obogaćen organskom tvari. Težina uzoraka iznosila je 500 - 700 grama. Uzorkovanje je obavila tročlana ekipa u kontinuiranom periodu od tri dana tijekom siječnja 1998. godine, pri stabilnim klimatskim uvjetima (temperatura oko 15 °C, normalan atmosferski tlak, sunčano, bez padalina petnaestak dana prije uzorkovanja, bez snježnog pokrivača).

Analiza sadržaja Hg u tlu provedena je metodom besplatne atomske apsorpcijske spektrometrije (prilagođene AGP-1 metode), u laboratoriju RGN fakulteta u Zagrebu. Uzorci su sušeni na zraku i prosijani na frakciju < 2 mm, a zatim su usitnjeni u ahatnom tarioniku na čestice dimenzije praha. Prilagodba instrumenta za ovakav tip analize sastojala se u dodavanju grijača za izgaranje (pirolizu) uzorka i njegovog spajanja s pumpom za uvođenje zraka u instrument. Osjetljivost instrumenta (engl. *detection limit*), prema proizvođaču, iznosi 0,01 mgkg<sup>-1</sup> Hg na 0,1 g suhe tvari, ali je prilikom mjerenja, zbog starosti instrumenta, uzimana u obzir manja osjetljivost od 0,02 mgkg<sup>-1</sup> na 0,1 g suhe tvari. Prilikom mjerenja korišten je standard GXR-5 u kojem koncentracija Hg iznosi 0,158 mgkg<sup>-1</sup> (Govindaraju, 1989). Standard je mjeren tri puta i dobivene su slijedeće vrijednosti: 0,133, 0,154 i 0,186 mgkg<sup>-1</sup>. Srednja vrijednost ta tri mjerenja iznosi upravo 0,158 mgkg<sup>-1</sup>, kao i vrijednost standarda.

Izmjerene koncentracije Hg u zraku tla i Hg u tlu prikazane su u Tablici 1, a osnovni statistički parametri koji su određeni za dobivene koncentracije navedeni su u Tablici 2.

**Tablica 1.** Izmjerene ukupne koncentracije Hg u zraku tla i Hg u tlu**Table 1** Measured values of Hg soil gas and Hg soil concentrations

uzorak <i>sample</i>	Hg zrak tla <i>Hg soil gas</i> (ngm <sup>-3</sup> )	uzorak <i>sample</i>	Hg zrak tla <i>Hg soil gas</i> (ngm <sup>-3</sup> )	uzorak <i>sample</i>	Hg zrak tla <i>Hg soil gas</i> (ngm <sup>-3</sup> )	uzorak <i>sample</i>	Hg tlo <i>Hg soil</i> (mgkg <sup>-1</sup> )	uzorak <i>sample</i>	Hg tlo <i>Hg soil</i> (mgkg <sup>-1</sup> )
G1	79	G35	110	G69	50	U1	0,9	U35	0,4
G2	172	G36	67	G70	34	U2	1,8	U36	0,6
G3	5	G37	42	G71	44	U3	0,6	U37	0,9
G4	32	G38	34	G72	86	U4	0,5	U38	0,7
G5	60	G39	122	G73	26	U5	0,1	U39	1,2
G6	128	G40	134	G74	52	U6	0,4	U40	0,4
G7	1	G41	236	G75	68	U7	0,3	U41	0,4
G8	29	G42	343	G76	48	U8	0,2	U42	0,3
G9	78	G43	166	G77	70	U9	0,2	U43	0,2
G10	75	G44	120	G78	52	U10	0,4	U44	0,6
G11	21	G45	-	G79	178	U11	0,9	U45	0,2
G12	24	G46	52	G80	56	U12	0,6	U46	0,2
G13	53	G47	62	G81	36	U13	0,5	U47	0,3
G14	60	G48	96	G82	120	U14	0,7	U48	0,3
G15	50	G49	152	G83	33	U15	0,3	U49	0,2
G16	96	G50	112	G84	20	U16	0,3	U50	0,1
G17	209	G51	94	G85	24	U17	0,2	U51	0,2
G18	278	G52	76	G86	48	U18	0,1	U52	0,2
G19	443	G53	104	G87	46	U19	0,2	U53	0,2
G20	99	G54	211	G88	22	U20	0,1	U54	0,7
G21	111	G55	81	G89	32	U21	0,2	U55	0,5
G22	100	G56	220	G90	10	U22	0,3	U56	1
G23	280	G57	160	G91	13	U23	0,2	U57	1,4
G24	40	G58	192	G92	20	U24	0,3	U58	0,3
G25	17	G59	184	G93	36	U25	0,3	U59	0,2
G26	16	G60	328	G94	1	U26	0,4	U60	0,2
G27	10	G61	108	G95	1	U27	0,3	U61	0,2
G28	28	G62	66	G96	1	U28	0,4	-	-
G29	11	G63	104	G97	20	U29	0,3	-	-
G30	65	G64	124	G98	64	U30	0,3	-	-
G31	104	G65	132	G99	4	U31	0,1	-	-
G32	261	G66	80	G100	33	U32	0,1	-	-
G33	116	G67	80	G101	34	U33	0,2	-	-
G34	102	G68	44	-	-	U34	1	-	-

### Statistička obrada rezultata

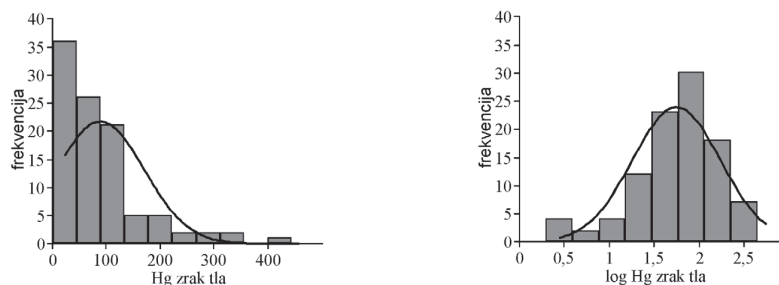
**Tablica 2.** Osnovni statistički parametri ukupnih koncentracija Hg u zraku tla i Hg u tlu  
**Table 2** Basic statistical parameters of total Hg soil gas and Hg soil concentrations

Parametar Parameter	Hg zrak tla Hg soil gas	Hg tlo Hg soil
Broj uzoraka / Number of samples	100	61
Aritmetička sredina / Arithmetic mean	89 ngm <sup>-3</sup>	0,423 mgkg <sup>-1</sup>
Medijan / Median	65,5 ngm <sup>-3</sup>	0,3 mgkg <sup>-1</sup>
Mod / Mod	2 ngm <sup>-3</sup>	0,2 mgkg <sup>-1</sup>
Geometrijska sredina / Geometric mean	55,5 ngm <sup>-3</sup>	0,33 mgkg <sup>-1</sup>
Varijanca / Variance	6658,55 ngm <sup>-3</sup>	0,114 mgkg <sup>-1</sup>
Standardna devijacija / Standard deviation	8,6 ngm <sup>-3</sup>	0,338 mgkg <sup>-1</sup>
Standardna greška / Standard error	8,16 ngm <sup>-3</sup>	0,245 mgkg <sup>-1</sup>
Minimum / Minimum	2 ngm <sup>-3</sup>	0,1 mgkg <sup>-1</sup>
Maksimum / Maximum	443 ngm <sup>-3</sup>	1,8 mgkg <sup>-1</sup>
Raspon / Range	441 ngm <sup>-3</sup>	1,7 mgkg <sup>-1</sup>
Prvi kvartil / First quartile	33 ngm <sup>-3</sup>	0,2 mgkg <sup>-1</sup>
Treći kvartil / Third quartile	114 ngm <sup>-3</sup>	0,5 mgkg <sup>-1</sup>
Raspon kvartila / Range of quartiles	81 ngm <sup>-3</sup>	0,3 mgkg <sup>-1</sup>
Koeficijent asimetrije / Asymmetry coefficient	1,81	1,96
Koeficijent spljoštenosti / Coefficient of skewness	3,96	4,45
Standardni koeficijent spljoštenosti Standard coefficient of skewness	8,09	-----

Statističke metode koriste se kod geokemijskih istraživanja pri obradi velikog broja uzoraka, s ciljem definiranja populacija podataka i utvrđivanja postojanja anomalnih vrijednosti. Mnoge raspodjele frekvencija podataka mogu se aproksimirati teoretskom normalnom raspodjelom. Normalnost raspodjele frekvencija podataka, u ovom slučaju koncentracija Hg u zraku tla i Hg u tlu, osnovna je pretpostavka primjene statističkih metoda koje se koriste za proširivanje spoznaje o nekoj populaciji (Koch & Link, 1980). Također treba naglasiti da, kao rezultat geoloških procesa, elementi u tragovima češće pokazuju lognormalnu nego normalnu raspodjelu (Rose et al., 1979).

Da bi mogli napraviti statističku obradu ukupnog broja uzoraka, za one uzorke kod kojih je koncentracija Hg bila niža od donje granice osjetljivosti mjernog

instrumenta, vrijednosti ½ donje granice osjetljivosti su uzete kao numerička vrijednost koncentracije elemenata. Procjene normalnosti raspodjele Hg u zraku tla i Hg u tlu provedene su vizualno pomoću histograma raspodjele frekvencija (Slika 3 i 4) i pomoću dijagrama kumulativnih frekvencija za stvarne i logaritmirane vrijednosti (vidi str. 37 i 38 u Julardžija, 1994 i str. 36 u Barudžija, 1998). Dijagrami kumulativnih frekvencija konstruirani su tako da su frekvencije normalnih razdioba položene na pravce različitih nagiba. To isto vrijedi za lognormalne distribucije. Također, na ovim dijagramima lakše se može uočiti postojanje nekoliko populacija unutar skupa podataka. Izrađeni dijagrami upućuju nas na lognormalnu razdiobu te ukazuju da ukupna distribucija potječe iz dva izvora: rudnog tijela i antropogenih ostataka jalovine razbacane na površini istraživanog terena.



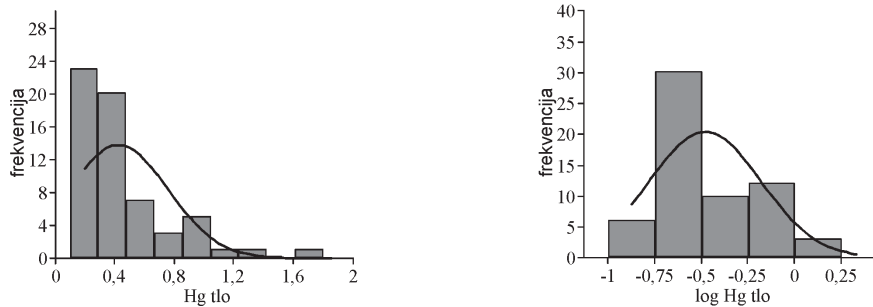
**Slika 3.** Histogrami i dijagrami kumulativnih frekvencija za stvarne i logaritmirane vrijednosti koncentracija Hg u zraku tla (preuzeto iz Julardžija, 1994)

**Figure 3** Histograms and cumulative frequency diagrams of real and logarithmic values of Hg soil gas concentrations (after Julardžija, 1994)

Granica maksimalne fluktuacije unutar “background” vrijednosti (moguća granica anomalije) određena je definiranjem srednje vrijednosti ( $\bar{x}$ ), uvećane za dvostruku vrijednost standardne devijacije ( $2\sigma$ ) (Julardžija, 1994). Tako definirana visina granice anomalije uključila je 95% svih vrijednosti normalne “background” distribucije, a 2,5% vrijednosti koje prelaze definiranu visinu može se smatrati anomalnim (Hawkes & Webb, 1968). Za jasniju

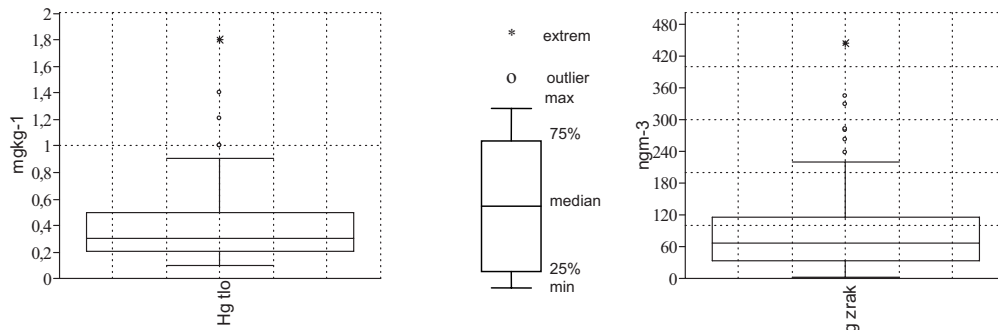
vizualnu identifikaciju ekstremnih vrijednosti izrađeni su *Box & Whisker* dijagrami (Slika 5).

S obzirom na činjenicu da ovakav način određivanja nije zadovoljavajući kod obrade geokemijskih podataka i u novije vrijeme je napušten (Reimann et al., 2005), napravljen je novi izračun za granice anomalije. Dobivene vrijednosti  $median \pm 2MAD$  (*median absolute deviation*) iznose 142,5 (za Hg u zraku tla) i 0,4 (za Hg u tlu).



**Slika 4.** Dijagrami kumulativnih frekvencija s krivuljama normalne distribucije  
 a) Distribucija frekvencija sadržaja Hg u tlu  
 b) Distribucija frekvencija sadržaja žive u tlu (logaritmizirane vrijednosti)

**Figure 4** Cumulative frequency diagrams with curves of normal distribution  
 a) Frequency distribution of Hg soil content  
 b) Frequency distribution of Hg soil content (logarithmic values)



**Slika 5.** Box & Whisker dijagrami distribucije Hg u zraku tla i Hg u tlu  
**Figure 5** Box & Whisker plots for Hg soil gas and Hg soil distributions

Analički podaci obrađeni su statističkim metodama čija je svrha utvrđivanje mogućih anomalnih vrijednosti onečišćenja tla živom. Kako se Hg zbog svojih geokemijskih svojstava često nalazi asocirana s Pb-Ag-Zn ležištima, dobivene distribucije su korištene za identifikaciju prisutnosti rudnjenja u podlozi ili povezanosti s antropogenim onečišćenjem (nakupinama jalovine—tzv. „pingama“). U svrhu određivanja povezanosti

rudnjenja i sadržaja Hg oko rudnog tijela (ulaza u stari rov), regresijskom analizom (Julardžija, 1994) utvrđen je koeficijent korelacije između koncentracija Hg u zraku tla i udaljenosti od ulaza u rov,  $r = 0,315$ .

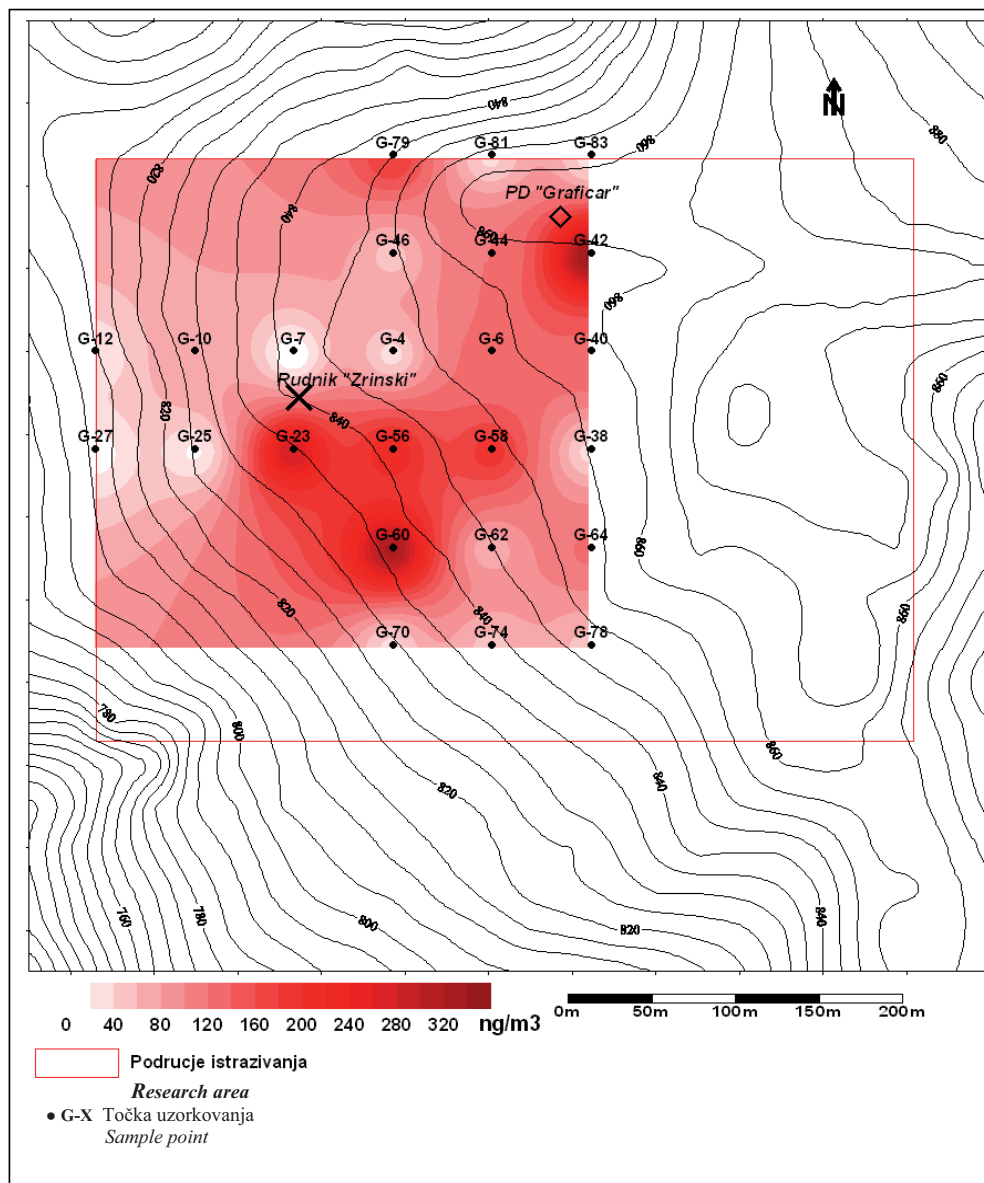
Podatci o sadržaju Hg u tlu (Barudžija, 1998), testirani su i pomoću  $\chi^2$  testa za normalnu razdiobu. Nakon toga, iste vrijednosti su logaritmizirane i ponovno je proveden  $\chi^2$  test. Na temelju rezultata procijenjeno je da je distribucija

Hg u tlu bliža lognormalnoj razdiobi. Regresijskom analizom ovisnosti koncentracija Hg u zraku tla i Hg u tlu utvrđen je negativna vrijednost  $r = -0,318$  (Barudžija, 1998).

### Izrada geokemijskih karata

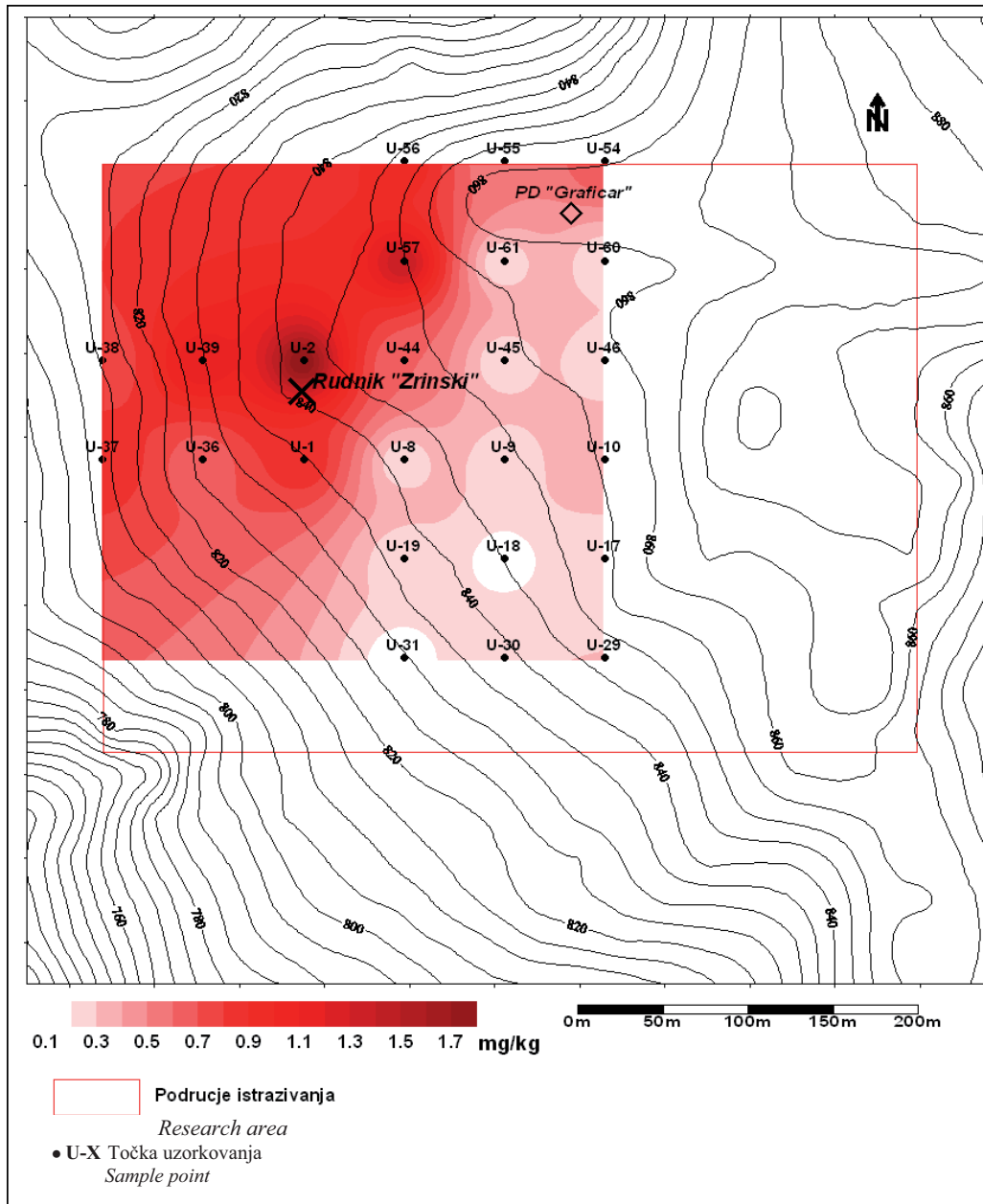
Prostorna raspodjela Hg u zraku tla i Hg u tlu prikazana je geokemijskim kartama (Slike 6 i 7) izrađenim pomoću računalnog programa *Surfer*® v.8.00. Prilikom izrade

konturnih karata korištena je metoda inverzne udaljenosti s težinskim koeficijentom (*inverse-distance-weighting method*) umjesto klasične linearne interpolacije, u svrhu dobivanja realnije distribucije podataka. Primjenom ove metode točke uzorkovanja (i njima pridružene vrijednosti) raspoređene su na pravilnu mrežu podataka (*gridding*), 50x50 metara. Za određivanje vrijednosti koncentracija koje su pridodane novim točkama na pravilnoj mreži karte korištene su 4 najbliže susjedne točke uzorkovanja, a vrijednost udaljenosti je dignuta na drugu potenciju (prema Swan & Sandilands, 1996).



Slika 6. Geokemijska karta distribucije Hg u zraku tla  
 Figure 6 Geochemical map of Hg soil gas distribution





Slika 7. Geokemijska karta distribucije Hg u tlu  
Figure 7 Geochemical map of Hg soil

### Diskusija rezultata

Dobiveni podatci o koncentracijama Hg u zraku tla i Hg u tlu statistički su obrađeni, a osnovni statistički parametri predočeni su Tablicom 2. Distribucija koncentracija Hg u zraku tla vizualno je procijenjena pomoću histograma i dijagrama kumulativnih frekvencija za stvarne i logaritmirane vrijednosti te poligonom kumulativnih frekvencija i definirana je kao lognormalna (Julardžija, 1994).

Koncentracije Hg u zraku tla kreću se u rasponu od 2 do 443  $\text{ngm}^{-3}$ , srednja vrijednost  $\bar{x} = 88,75 \text{ ngm}^{-3}$ , standardna devijacija  $\sigma = 81,6 \text{ ngm}^{-3}$ , a prag anomalije  $\bar{x} + 2\sigma = 252,35 \text{ ngm}^{-3}$ . Na geokemijskoj karti (Slika 6) maksimalne koncentracije nalaze se južno od ulaza. Koeficijent korelacije između koncentracija Hg u zraku tla i udaljenosti od ulaza u rov (izdanak rudnog tijela)  $r = 0,315$ . Da bi ovisnost bila statistički značajna, za populaciju od 100 uzoraka (na razini značajnosti od 0,05), koeficijent korelacije  $r$  mora iznositi najmanje  $r = 0,195$ .

Dobivena vrijednost ( $r = 0,315$ ) potvrđuje očekivanu povezanost Hg u zraku tla s udaljenosti od ulaza u rov.

Prostorna distribucija Hg u tlu prikazana je kartom na Slici 7. Najviša vrijednost Hg u tlu istraživanog područja zabilježena je neposredno kod ulaza u rudnik i iznosi  $1,8 \text{ mgkg}^{-1}$ . U zoni oko ulaza u rudnik koncentracije se nalaze u rasponu od  $0,5$  do  $1,4 \text{ mgkg}^{-1}$ , a na rubnim dijelovima područja su između  $0,1$ - $0,3 \text{ mgkg}^{-1}$ . Mjerenjem sadržaja Hg u uzorcima dolomita i škrljaca utvrđene su vrijednosti  $< 0,02 \text{ mgkg}^{-1}$  Hg (u dolomitu) i  $0,057 \text{ mgkg}^{-1}$  Hg (u škrljcu). Tako niske koncentracije upućuju na slabu ili gotovo nikakvu vezu povišenih koncentracija Hg sa stijenama podloge.

Dobiveni koeficijent korelacije  $r = -0,318$ , za sadržaj Hg u zraku tla i Hg u tlu pokazuje njihovu slabu povezanost, jer koeficijent korelacije  $r$  za 24 promatrana uzorka (na nivou značajnosti od  $0,05$ ) mora iznositi najmanje  $0,404$  ( $r = 0,404$ ).

U tlu istraživanog lokaliteta nije određivano u kojim kemijskim oblicima je Hg prisutna. S obzirom na njena kemijska svojstva, vjerojatno je asocirana je uz prisutno Pb-Ag-Zn orudnjenje, gdje je ugrađena u strukturne rešetke galenita i sfalerita, a možda i pirita. Trošenjem tih primarnih sulfida dolazi do njenog oslobađanja i vezanja u tlu u nekom od mogućih oblika: kao elementarna živa ( $\text{Hg}^0$ ), kao dvovalentna anorganska živa ( $\text{Hg}^{++}$ ), kao metilživa ( $(\text{CH}_3)\text{Hg}^+$ ) ili kao dimetilživa ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ).

Konfiguracija terena, klimatske prilike i prisutnost organske tvari uvjetuju trošenje matičnih stijena i mobilnost mikroelemenata u površinskim uvjetima. Stoga je dio primarnih sulfida, nestabilnih u atmosferskim uvjetima, vjerojatno kemijski rastrošen. Recentnom erozijom na strmom terenu rudno tijelo i okolne stijene se troše i mehanički, a usitnjene čestice rude ugrađuju se u tlo kemijski neizmijenjene. Anomalija Hg u tlu uvjetovana je stoga prisutnošću rudnog tijela i raspršenom rudom razbacanom u jalovinskom materijalu. „Pinge“ na ovom području predstavljaju jedini značajniji vid antropogenog onečišćenja. Onečišćivači kao što su industrija, otpadne vode i drugo nisu prisutni u blizini. Eventualni atmosferski unosi Hg (vjetar, padaline) u tlo istraživanog područja, iz udaljenih izvora (termoenergetski objekti i postrojenja za pretvorbu energije, izgaranje u kućnim ložištima, izgaranje i proizvodni procesi u industriji, obrada i odlaganje otpada i dr.) ne mogu se dokazati na osnovu raspoloživih podataka dobivenih do sada provedenim istraživanjima (podatci dostupni na <http://www.mzopu.hr>).

Tekuća Hg ima visoki pritisak para. U zatvorenim porama u tlu ostvarena je ravnoteža između Hg u vidu pare i tekuće Hg kondenzirane na stjenkama pora. U poroznoj sredini nezasićenoj vodom, para Hg se kreće kao sastojak zraka i može dostići relativno velike udaljenosti od primarnog izvora (Hawkes & Webb, 1968). Slaba veza između distribucije Hg u zraku tla i distribucije Hg u tlu istraživanog područja, vjerojatno ima uzrok u lokalnim

karakteristikama terena (poroznost, zasićenost tla vodom, Eh, pH, aeracija tla, temperatura i dr.) koji utječu na mobilnost Hg, a time i njenu kvantitativnu prisutnost u pojedinim uzorcima u vrijeme mjerenja. U vlažnijim uvjetima tlo je kiselo. Niži pH može stimulirati oksidaciju sulfida. Reduktivne uvjete može uzrokovati zasićenost pornih prostora u tlu vodom (što onemogućuje aeraciju), te nakupljanje lišća i ostalih biljnih dijelova na površini. Na strminama se lišće gravitacijski, padalinama, bujicama i vjetrom odnosi, dok se na zaravnjenim dijelovima terena, kao što je npr. dio terena neposredno ispod PD Grafičar, lišće i drugi biljni ostaci utisnu u tlo. Nepropusni sloj sprječava aeraciju, sredina postaje reduktivna, a pare Hg ne mogu izlaziti u atmosferu. Na strmim dijelovima terena profil tla je znatno tanji nego na zaravnjenim. Veće količine padalina mogle su isprati tlo na pojedinim mjestima i uvjetovati odnošenje sa strmijih na zaravnjena mjesta, ili uvjetovati odnošenje onečišćenja u dublje slojeve, tako da je kroz vremenski period od nekoliko godina došlo do naoko neprimjetnih, no značajnih promjena u tlu na istraživanom lokalitetu.

Prilikom određivanja stupnja onečišćenja područja i eventualne ekološke opasnosti, dobiveni rezultati uspoređeni su s, u daljnjem tekstu navedenim, literaturnim podacima za nezagađena područja i zdravstvenim standardima. Franki & Tölgyessy (1993) navode da su prirodne koncentracije Hg u nezagađenim tlima u rasponu od  $0,02$  do  $0,2 \text{ mgkg}^{-1}$ . U skladu s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima (NN, br. 15/92) maksimalna dozvoljena koncentracija Hg za teksturna laka tla, skeletna tla i tla siromašna humusom iznosi  $1 \text{ mgkg}^{-1}$ , za teksturna teža i teška tla te tla bogata humusom iznosi  $2 \text{ mgkg}^{-1}$ , a za karbonatna tla navedene vrijednosti mogu biti veće za  $25 \%$ . Utvrđene vrijednosti Hg u nezagađenim tlima okolice grada Zagreba iznose  $0,05 \text{ mgkg}^{-1}$  (Namjesnik, 1994).

## Zaključak

Mjerenjem koncentracija i analizom distribucija Hg u zraku tla i Hg u tlu na području oko rudnika „Zrinski“ na Medvednici utvrđeno je:

1) Koncentracije Hg u zraku tla kreću se u rasponu od  $\frac{1}{2}$  donje granice osjetljivosti od  $2 \text{ ngm}^{-3}$  do  $445 \text{ ngm}^{-3}$ , sa srednjom vrijednosti od  $88,75 \text{ ngm}^{-3}$  i uz standardnu devijaciju od  $81,6 \text{ ngm}^{-3}$ . Prag anomalije  $\bar{x} + 2\sigma$  je  $252,35 \text{ ngm}^{-3}$ , a tu vrijednost prelaze koncentracije u 6 uzoraka. Dobivena vrijednost anomalije za median + 2 MAD je  $142,50 \text{ ngm}^{-3}$ . Ovisnost sadržaja o udaljenosti od rudnog tijela izražena je koeficijentom korelacije  $r = -0,315$ , što ukazuje na prostornu vezu distribucije Hg s rudnim tijelom.

2) Koncentracije Hg u tlu kreću se u rasponu od donje granice osjetljivosti do  $1,8 \text{ mgkg}^{-1}$ , sa srednjom vrijednosti od  $0,423 \text{ mgkg}^{-1}$ , uz standardnu devijaciju od  $0,338 \text{ mgkg}^{-1}$ .

3) Prostorna distribucija Hg u tlu potvrđuje pretpostavku da su naoko neprirodne neravnine na površini (udubljenja i humci) ostaci starih nesaniranih rudarskih radova. Razmještene su posvuda oko ulaza u rudnik, a u najvećem broju jugozapadno od ulaza.

4) Ocjena distribucija Hg u tlu i Hg u zraku tla pokazuje da su obje distribucije bliske lognormalnoj. Prostorne distribucije Hg u zraku tla i Hg u tlu predstavljaju oreole sekundarnog površinskog rasijavanja oko rudnog tijela i reljefnih neravnina antropogenog porijekla (nakupine jalovine - „pinge“), što je vidljivo iz geokemijskih karata.

5) Geokemijska karta sadržaja Hg u tlu pokazuje maksimalne koncentracije u neposrednoj blizini ulaza u rudnik i zaostalih nakupina jalovine, zonu povišenih koncentracija s dominantnim utjecajem reljefa na širenje prema jugozapadu oko zone maksimalnih koncentracija, te blago povišene do „background“ vrijednosti Hg na najvećem dijelu istraživanog područja.

6) Lokalni i prostorno ograničeni karakter onečišćenja tla Hg ukazuje i na izrazitu nehomogenost rude u odnosu na sadržaj Hg u njoj te različitu ovisnost onečišćenosti tla Hg o karakteristikama pojedinih nakupina jalovine.

7) Usporedbom vrijednosti s vrijednostima Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima (NN, br. 15/92), najveći dio istraživanog područja se može ocijeniti kao područje koje nije onečišćeno živom. Ipak, usko područje oko ulaza u rudnik može se ocijeniti kao izuzetno onečišćeno živom.

Daljnja istraživanja na ovom području treba usmjeriti na analize sadržaja Hg (i drugih toksičnih teških metala) u biljkama, podzemnim vodama i izvorima te utvrđivanju utjecaja onečišćenja uzrokovano navedenom rudnom pojavom na širem području, u smjeru nagiba terena.

Accepted: 02.11.2008.

Received: 05.08.2008.

## Literatura

- Barudžija, U. (1998): Živa u tlu kao indikator starog rudarenja, na području "Rudarskog vrta" (Medvednica) i njegovog utjecaja na onečišćenje tla teškim metalima. Diplomski rad, RGNF Zagreb, 53 pp, Zagreb.
- Basch, O. (1980): Osnovna geološka karta 1:100000. Tumač za list Ivanić-Grad. Savezni geološki zavod, 66 pp, Beograd.
- Belamarić, D. (2006): Park prirode Medvednica - Rudnik Zrinski: Eko revija, Glasilo Fonda za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost, 10, 55-57, Zagreb.
- Božičević, S. (1986): Tragom napuštenih rudnika po Medvednici. Priroda, 9-10, 10-13, Zagreb.
- Čepelak, M., Malinar, H., Zagorščak, D. & Zebec, V. (1986): Mineraloški vodič po Medvednici. Mineraloško-petrografski muzej, 53 pp, Zagreb.
- Durn, G., Palinkaš, L., Miko, S., Namjesnik-Dejanović, K. & Julardžija, N. (1995): Zagađenje tla teškim metalima. Primjer: staro rudarenje kod Sv. Jakoba. Medvednica, Hrvatska. Prvi Hrvatski geološki kongres, Knjiga sažetaka, 103-103, Opatija.
- Durn, G., Miko, S., Čović, M., Barudžija, U., Tadej, N., Namjesnik - Dejanović, K. & Palinkaš, L. (1999): Distribution and behavior of selected elements in soil developed over a historical Pb-Ag mining site at Sv. Jakob, Croatia. Journal of Geochemical Exploration, 67, 361-376, Vancouver.
- Franki & Tölgjessy (1993): Chemistry and Biology of Water, Air and oil. Elsevier, 684-698, Amsterdam.
- Govindaraju, K. (1989): Compilation of working values and sample description for 272 geostandards. Geostandards newsletters, 13, 113 pp, Nancy.
- Hawkes, H. E. & Webb, J. S. (1968): Geochemistry in Mineral Exploration. Harper & Raw publishers, 334 pp, New York.
- Julardžija, N. (1994): Utjecaj starih rudarskih radova kod svetog Jakoba, Medvednica, na distribuciju teških metala u tlu. Diplomski rad, RGNF Zagreb, 74 pp, Zagreb.
- Koch Jr. G. S. & Link, R. F. (1980): Statistical Analysis of Geological Data. Dover Publications, inc., 438 pp., New York.
- Kovačević, K. & Bogunović, M. (1969): Osnovna pedološka karta. Sekcija Zagreb 1, M 1: 50 000, Institut za pedologiju i tehnologiju tla Poljoprivrednog fakulteta u Zagrebu, Zagreb.
- Marković (1995): Pojave kovinskih ruda na Medvednici, Geološki vodič Medvednice, IGI & INA Zagreb, 199-199, Zagreb.
- Namjesnik, K. (1994): Distribucija teških metala u tlima grada Zagreba i njegove okolice. Magistarski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 71 pp., Zagreb.
- Narodne novine: Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima. Ministarstvo poljoprivrede i šumarstva, 15/92, 274-276, Zagreb.
- Rose, W. A., Hawkes, H. E. & Webb, J. S. (1979): Geochemistry in Mineral Exploration. Second edition, Academic Press, 657 pp, New York.
- Reimann, C., Filzmoser, P. & Garrett, R. G. (2005): Background and threshold: critical comparison of methods of determination. Science of the Total Environment, 346, Elsevier, 1-16, New York.
- Swan, A.R.H. & Sandilands, M. (1996): Introduction to Geological Data Analysis. Blackwell science Ltd., 446 pp, Oxford.
- Šikić, K., Basch, O. & Šimunić, A. (1979): Osnovna geološka karta, 1:100000; Tumač za list Zagreb. Savezni geološki zavod, 66 pp, Beograd.
- Šinkovec, B., Palinkaš, L. & Durn, G. (1988): Rudne pojave Medvednice. Geološki vjesnik, 41, 395-405. Zagreb.