



**GEOKEMIJSKI ATLAS
REPUBLIKE HRVATSKE**

**GEOCHEMICAL ATLAS
OF THE REPUBLIC OF CROATIA**

Urednici / Editors:
Josip HALAMIĆ & Slobodan MIKO



GEOKEMIJSKI ATLAS REPUBLIKE HRVATSKE • GEOCHEMICAL ATLAS OF THE REPUBLIC OF CROATIA

**GEOKEMIJSKI ATLAS
REPUBLIKE HRVATSKE**

**GEOCHEMICAL ATLAS
OF THE REPUBLIC OF CROATIA**

Urednici / Editors:
Josip HALAMIĆ & Slobodan MIKO



Nakladnik

Hrvatski geološki institut
Sachsova 2
Zagreb

Za nakladnika

Josip Halamić

Urednici

Josip Halamić
Slobodan Miko

Recenzenti

Esad Prohić
Goran Durn
Robert Šajn

Lektura

Branko Šimat / Hrvatski tekst (Croatian text)
Tamara Memed / Engleski tekst (English text)

Grafičko oblikovanje

za LASER*plus* d.o.o. Snježana Engelman Džafić

Realizacija

LASER*plus* d.o.o., Zagreb

Tisak

Zrinski d.d.

Naklada

500 primjeraka

**Projekti Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj:
01810106 i 181-1811096-1181.**

**Projects of the Ministry of science, education and sports No.:
01810106 and 181-1811096-1181.**

CIP dostupan u računalnom katalogu Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu pod brojem 734168.

ISBN 978-953-6907-18-2

Molimo knjigu citirati kako slijedi: / Please cite this book as:

Halamić, J. & Miko, S. (ur.) (2009): Geokemijski atlas Republike Hrvatske.- Hrvatski geološki institut, 87str., Zagreb.

Halamić, J. & Miko, S. (eds) (2009): Geochemical Atlas of the Republic of Croatia.- Croatian Geological Survey, 87pp., Zagreb.

Molimo citirati pojedina poglavlja u knjizi kako slijedi: / Please cite the particular chapters as:

Peh, Z. (2009): Statistička obradba.- U: Halamić, J. & Miko, S. (ur.): Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Hrvatski geološki institut, 27–28, Zagreb.

Peh, Z. (2009): Statistical Processing. In: Halamic, J. & Miko, S. (eds): Geochemical Atlas of the Republic of Croatia. Croatian Geological Survey, 27–28, Zagreb.





GEOKEMIJSKI ATLAS REPUBLIKE HRVATSKE

GEOCHEMICAL ATLAS OF THE REPUBLIC OF CROATIA

.....
Urednici / Editors:

Josip HALAMIĆ & Slobodan MIKO

Zagreb, 2009.



Sadržaj

PREDGOVOR –Izvodi iz recenzija	7
1. UVOD – <i>Josip Halamić</i>	9
2. ZEMLJOPISNA OBILJEŽJA – <i>Josip Halamić</i>	11
3. GEOLOGIJA – <i>Josip Halamić</i>	12
3.1. Panonski prostor	14
3.2. Dinaridsko-primorski prostor	15
3.3. Pojave i ležišta mineralnih sirovina	17
4. PEDOLOGIJA – <i>Lidija Galović</i>	20
5. MATERIJALI I METODE – <i>Slobodan Miko</i>	20
5.1. Uzorkovanje tla	22
5.2. Laboratorijske metode	22
5.2.1. Anorgansko geokemijske analize tla s ICP-AES i ICP-MS	22
5.2.1.1. Ekstrakcija smjesom koncentriranih kiselina (HF-HCl-HNO ₃ -HClO ₄)	22
5.2.1.2. Ekstrakcija u zlatotopci (HRN ISO 11047:2004)	22
5.2.1.3. Kontrola kvaliteta analiza	22
5.2.1.4. Odnos koncentracije dobivenih ekstrakcijom zlatotopkom i ukupnih koncentracija	23
6. STATISTIČKA OBRADBA – <i>Zoran Peh</i>	27
6.1. Statistička analiza	27
6.2. Outlieri i ekstremne koncentracije	27
7. GIS – OBRADBA PODATAKA I GRAFIČKI PRIKAZ – <i>Ajka Šorša</i>	29
7.1. Baza podataka	29
7.2. Generiranje karata prostorne raspodjele	29
8. OPIS KARATA PROSTORNE RASPODJELE ELEMENATA – <i>Josip Halamić & Zoran Peh</i>	30
Al (Aluminij)	32
As (Arsen)	34
Ba (Barij)	36
Ca (Kalcij)	38
Cd (Kadmij)	40
Co (Kobalt)	42
Cr (Krom)	44

Introduction

FOREWORD –Excepts from the rewiewers' reports	7
1. INTRODUCTION – <i>Josip Halamić</i>	9
2. GEOGRAPHIC FEATURES – <i>Josip Halamić</i>	11
3. GEOLOGY – <i>Josip Halamić</i>	12
3.1. Pannonian region	12
3.2. Dinaric-coastal region	14
3.3. Occurrences and deposits of ore raw materials	15
4. PEDOLOGY – <i>Lidija Galović</i>	17
5. MATERIALS AND METHODS – <i>Slobodan Miko</i>	20
5.1. Soil sampling	20
5.2. Analytical methods	22
5.2.1. Inorganic geochemical soil analyses with ICP-AES and ICP-MS	22
5.2.1.1. Extraction with mixture of concentrated acids (HF-HCl-HNO ₃ -HClO ₄)	23
5.2.1.2. Aqua regia extraction (HRN ISO 11047:2004)	23
5.2.1.3. Analytical quality control	23
5.2.1.4. Relationship between »near-total« and aqua regia concentrations in analyzed soils	23
6. STATISTICAL PROCESSING – <i>Zoran Peh</i>	27
6.1. Statistical analysis	27
6.2. Outliers and extreme concentrations	28
7. GIS – DATA PROCESSING AND GRAPHICAL PRESENTATION – <i>Ajka Šorša</i>	29
7.1. Database	29
7.2. Generation of spatial distribution maps	29
8. DESCRIPTION OF SPATIAL DISTRIBUTION MAPS – <i>Josip Halamić & Zoran Peh</i>	30
Al (Aluminum)	32
As (Arsenic)	34
Ba (Barium)	36
Ca (Calcium)	38
Cd (Cadmium)	40
Co (Cobalt)	42
Cr (Chromium)	44

Cu (Bakar)	46
Fe (Željezo)	48
Hg (Živa)	50
K (Kalij)	52
La (Lantan)	54
Mg (Magnezij)	56
Mn (Mangan)	58
Na (Natrij)	60
Nb (Niobij)	62
Ni (Nikal)	64
P (Fosfor)	66
Pb (Olovo)	68
Sc (Skandij)	70
Sr (Stroncij)	72
Th (Torij)	74
Ti (Titanij)	76
V (Vanadij)	78
Y (Itrij)	80
Zn (Cink)	82
Zr (Cirkonij)	84

9. LITERATURA

86

Cu (Copper)	46
Fe (Iron)	48
Hg (Mercury)	50
K (Potassium)	52
La (Lanthanum)	54
Mg (Magnesium)	56
Mn (Manganese)	58
Na (Sodium)	60
Nb (Niobium)	62
Ni (Nickel)	64
P (Phosphorus)	66
Pb (Lead)	68
Sc (Scandium)	70
Sr (Strontium)	72
Th (Thorium)	74
Ti (Titanium)	76
V (Vanadium)	78
Y (Yttrium)	80
Zn (Zinc)	82
Zr (Zirconium)	84

9. REFERENCES

86



Predgovor

IZVODI IZ RECENZIIJA

Prof. dr. sc. Esad PROHIĆ

Atlas geokemijskih karata nije pothvat od nacionalnog značenja samo zato što pokriva cijeli nacionalni teritorij Republike Hrvatske, već stoga što na neki način objedinjuje sva znanstvena dostignuća i stručnost iz nekoliko područja. Ponos tim dijelom mora biti to veći što mnoge zemlje, po teritoriju puno veće od Hrvatske, a usto, po nekim kriterijima, i s većom znanstvenom i stručnom infrastrukturom, nemaju geokemijsku kartu svojega nacionalnog teritorija.

Neka mi bude dopušteno u ovaj sažeti prikaz unijeti i nešto svoje osobnosti. Kao jedan od autora ideje projekta geokemijske karte od prije više od dvadeset godina, osjećam potrebu da autorima i svim suradnicima zahvalim na ostvarenju sna svih nas koji smo taj projekt započeli, na načinu, formi i sadržaju kojim je projekt ostvaren i kojim se i mi, tvorci te zamisli, možemo ponositi. To se odnosi i na tekstualni i na statističko-grafički prikaz, koji su, svaki pojedinačno, ali i skupno, kao ipak nedjeljiv Atlas geokemijskih karata, apsolutno na razini današnjeg dosega i najviših zahtjeva znanosti i struke u tom području.

Zaključno, preporučio bih ovo iznimno djelo svima na pažnju i uporabu. Uvjeren sam da će mnoge znanstvene i stručne skupine, pa i donosioci političkih i gospodarskih strateških odluka, u ovom atlasu geokemijskih karata naći upravo ono što će im pomoći pri odlučivanju te proširiti znanja o okolišu koji dijelimo s prirodom.

Prof. dr. sc. Goran DURN

Početkom devedesetih godina prošloga stoljeća, kada sam započeo s radom na svojoj disertaciji u Istri, susretao sam se na terenu s kolegama iz Hrvatskoga geološkog instituta koji su pokrenuli projekt geokemijskog kartiranja. Sjećam se prvih ideja i vizija o tome kako će izgledati geokemijska karta, u početku, terena s pretežitom karbonatnim stijenama u podlozi. Prihvaćena metodologija poslije je proširena na čitav teritorij Republike Hrvatske. Zato me, kao istraživača koji se bavi mineralogijom i geokemijom tala i paleotala, iznimno obradovalo i počastilo što sam izabran za recenzenta Geokemijskog atlasa Republike Hrvatske.

Od odabira medija za geokemijsko kartiranje, preko sustavnog uzorkovanja (2 521 uzorak), kemijskih analiza i statističke analiza do načina na koji je oblikovana jedinstvena geokemijska baza podataka u Geografskom informacijskom softveru, odnosno kako su generirane geokemijske karte pojedinačnih elemenata, u svim se elementima odražava stručan i znanstven pristup rješavanju ove zanimljive problematike. Osim što je bitna za hrvatsku geoznanost, ova će publikacija, zasigurno vrijedno znanstveno djelo ali i iznimno koristan priručnik, svoju pravu vrijednost potvrditi u svojoj širokoj primjeni. Njome će se uz geologe i geološke inženjere koristiti stručnjaci i istraživači biolozi, kemičari, geografi, agronomi, šumari, pedolozi, građevinari, geotehničari, arhitekti i mnogi drugi. Svi oni kojima će vrijedni podaci o distribuciji kemijskih elemenata u tlu pomoći pri donošenju zaključaka koji se temelje na razumijevanju i neposrednom ili posrednom iskorištavanju ovoga vrijednoga resursa. Danas je to napose važno jer je smo sve svjesniji rastućeg kemijskog onečišćenja okoliša. Dakle, osim svoje vrijednosti za geoznanosti u Hrvatskoj, ovaj atlas predstavlja i izvrsnu podlogu za planiranje različitih projekata očuvanja okoliša i zaštite životne sredine (ponajprije tla i podzemnih voda). Zato je Geokemijski atlas Republike Hrvatske iznimno vrijedna knjiga za hrvatsku geoznanost i primijenjene znanosti općenito i kao takva će naći svoju široku primjenu.

Dr. sc. Robert ŠAJN

Glede na dejstvo, da je Hrvaška ena od sosed Slovenije, sam bil seznanjen z izdelavo geokemičnega atlasa Hrvaške že v začetni fazi izvajanja projekta. Ker se tudi sam ukvarjam z enako problematiko, sem bil včasih vključen v razprave o različnih problemih, ki so se pojavili pri omenjenem projektu, ter njihovih rešitvah.

Lahko povem, da atlas predstavlja zelo zapleteno, celovito in sistematično delo, ki temelji na uporabi sodobnih tehnik v kombinaciji z bogatimi izkušnjami avtorjev, kot tudi na upoštevanju evropskih standardov. Sistematičen pristop k problematiki je viden v načinu vzorčenja, uporabljeni analitiki, kot tudi v načinu obdelave in vizualizacije porazdelitve kemičnih elementov na območju Hrvaške. Zato lahko rečem, da sem zelo vesel, da je izjemno delo, ki se ukvarja z navedeno problematiko, končano na zavidljivi ravni in tudi, da sem eden od recenzentov.

Atlas je v prvi vrsti namenjen uporabi v geoznanosti, vendar pa je zaradi svoje privlačnosti in atraktivnosti primeren tudi za strokovnjake v mnogih drugih znanstvenih panogah, kot so pedologija, agronomija, gozdarstvo, kemija, biologija, arhitektura in gradbeništvo. Prav tako je zelo uporaben v primeru različnih projektov, ki se ukvarjajo z varstvom okolja in izboljšanjem kakovosti življenja, kar je še posebej pomembno, saj je turizem na Hrvaškem zelo razvita gospodarska panoga.

Foreword

EXCERPTS FROM THE REVIEWERS' REPORTS

Prof. dr. Esad PROHIĆ

The Geochemical Atlas of Croatia is not only of national significance because of its coverage of the whole territory of the Republic of Croatia but is also important because it incorporates scientific research of various disciplines. Furthermore, this work is important in the context that many countries greater than Croatia both in geoscientific infrastructure and wealth do not have geochemical atlases that cover the whole of their territory.

As one of the authors of the initial Croatian geochemical mapping project more than twenty years ago I would also like to add a personal touch within the scope of this review. Firstly, I would like to thank all the authors and collaborators on this project for finalizing the original idea in a way that can make us proud. This refers to the descriptive, analytical and cartographic parts of the Geochemical Atlas, all of which are masterpieces in the field of geochemical mapping.

I can recommend this exceptional publication to all who operate within the field of environmental geochemistry. I am convinced that experts, scientists as well as decision makers dealing with environmental issues will find in this Geochemical Atlas data that will aid their work and help to broaden the environmental knowledge of our natural surroundings.

Prof. dr. Goran DURN

During the early nineties of the last century when I started work on my doctoral thesis in Istria I met with colleges from the Croatian Geological Survey who initiated the Croatian geochemical mapping program. I remember the first ideas and the shaping of the first geochemical maps which were developed for soils covering carbonate bedrock. The developed methodology was later applied to the whole Croatian territory. So, to review the Geochemical Atlas of Croatia as a scientist who deals with mineralogy and geochemistry of soils was a challenge and a personal pleasure.

The applied geochemical mapping methodology, including the choice of sampled materials (soils), consistent sampling (2,521 sampling sites), chemical analysis, mathematical statistical analysis, the extensive database linked into a geographical information system, and finally the generated elemental distribution maps, has been conducted in accordance with both expert and scientific standards related to environmental geochemistry.

Besides its relevance to the Croatian geoscience, this atlas is an important scientific work, which will find its application in environmental research. It is a publication which will find its users among geologists and geological engineers, biologists, chemists, geographers, soil scientists, forestry scientists, civil engineers, and many others that deal with problems related to soil-plant-water-man systems. All those who need data on the distribution of chemical element concentrations in soil as a basis for environmental decision support have an indispensable tool in this atlas. Today this is of prime importance due to the high level of environmental conscience related to pollution and contamination issues. Therefore, besides its significance for the Croatian geoscientific community, this Atlas also presents a valuable baseline and basis for environmental planning and contamination assessments (soils and groundwater). The Geochemical Atlas of Croatia is an important geoscientific contribution to the environmental knowledge, which will find application in a wide range of environment-related studies.

Dr. sc. Robert ŠAJN

Since Croatia is a neighboring country to Slovenia, I have been familiar with this Atlas from the early stage of its implementation and because I am dealing with the same problem area, I have on occasion been involved in discussions on various problems and their solutions. I have to say that this Atlas represents a very complex, comprehensive and systematic work based on a combination of modern techniques, experience, and European standards, as well. The systematic approach is visible in sampling and analyzing, as well as in the visualization of chemical distribution in the country. That is why I can say I am very pleased to see the work dealing with this problem area and the desire to present it at this level, but also to be one of the reviewers.

This Atlas is primarily intended to geoscientists, but because of its attractiveness and excitement it will be suitable for experts in many other branches such as pedology, agronomy, forestry, chemistry, biology, architecture, civil engineering and many others. It can also be used in different projects dealing with environmental protection and improvement of the quality of living, which is especially important because tourism is a well-developed industry in Croatia.



1. UVOD

Josip HALAMIĆ

Tlo je uz vodu i zrak jedan od najvažnijih prirodnih resursa jedne države. Osim što služi za proizvodnju hrane, tlo je i prirodni filtar za mnoge štetne tvari koje bi bez njegove funkcije pročištača dospjele u sustav pitkih podzemnih voda. Stoga nam je briga o tlu, kao prirodnom blagu, jedan od najvažnijih prioriteta u očuvanju i zaštiti okoliša. Da bi se to moglo učinkovito provoditi, potrebno je poznavati sve karakteristike tla, pa tako i sadržaj kemijskih elemenata u njemu, posebice koncentraciju potencijalno toksičnih elemenata.

Geokemijski atlas Republike Hrvatske, kojim se prikazuje prostorna raspodjela kemijskih elemenata u površinskom dijelu tla za područje čitave države, veliki je i znanstveni doprinos i doprinos poznavanju koncentracija velikog broja kemijskih elemenata u tom mediju. Naime, poznavanje prirodne raspodjele koncentracija potencijalno toksičnih elemenata u tlu treba biti osnova pri donošenju legislativnih odredbi o dopuštenim koncentracijama u tlu, jer u nekim područjima povećane koncentracije nekih potencijalno otrovnih metala, npr. Cr i Ni, mogu biti prirodnog podrijetla, što bi trebalo uzeti u obzir pri postavljanju granica zakonski dopuštenih koncentracija onečišćujućih tvari.

U ovaj geokemijski atlas ugrađen je terenski rad mnogih sadašnjih i bivših djelatnika Hrvatskog geološkog instituta koji su dali svoj doprinos njegovoj realizaciji. Uz autore ovog teksta to su: prof. dr. Esad Prohić (pokretač i prvi voditelj projekta Osnovna geokemijska karta Republike Hrvatske), mr. sc. Saša Jović, mr. sc. Boris Kruk, Željko Kastmüller, dipl. ing. geol., mr. sc. Ozren Hasan, mr. sc. Martina Šparica Miko, dr. sc. Saša Mesić, Vedrana Sučić, dipl.ing.geol. i Antun Škrtić, geol.teh.

U šezdesetim i sedamdesetim godinama prošloga stoljeća geokemijska istraživanja u Republici Hrvatskoj bila su uglavnom prospekcijskog karaktera i usmjerena pretežito k otkrivanju ležišta metaličnih mineralnih sirovina. Poslije su razvijene metode geokemije okoliša, koje uključuju istraživanje kemijskog sastava i procesa u ekosustavima te obuhvaćaju analizu čvrstih, tekućih, plinovitih i bioloških materijala radi prosudbe ukupnih utjecaja anorganskih onečišćenja. Mediji uzorkovanja mogu biti tlo, vodotočni sedimenti (potočni sedimenti, sedimenti poplavne ravnice i sedimenti potočnih i riječnih terasa), vode, stijene, tavanska prašina, izbojci drveća i dr. Zbog rastućeg kemijskog onečišćenja okoliša, sredinom 1980-tih godina na međunarodnoj je razini postignut konsenzus o važnosti stan-

dardiziranih geokemijskih baza podataka, koje su od velikog značenja za planiranje multidisciplinarnih projekata u očuvanju okoliša i zaštite životne sredine na Zemlji uopće. Tim konsenzusom usvojene su i osnovne preporuke za izradu koherentnih i sustavnih baza geokemijskih podataka kao što su: izbor opće dostupnog i reprezentativnog medija uzorkovanja, sličan dizajn uzorkovanja, omogućivanje kontinuiteta podataka kroz različita područja, osiguranje dovoljne količine uzorkovanog medija za buduća istraživanja i kontrolu, analiza elemenata koji su bitni za očuvanje okoliša i ekonomiju uopće, uporaba analitičkih tehnika koje omogućuju najnižu moguću donju granicu detekcije za sve elemente, određivanje ukupnog sadržaja za svaki prisutni element i stroga kontrola kvalitete za svaku fazu istraživanja (uzorkovanje, priprema, laboratorijske analitičke metode, statistika) (DARNLEY et al., 1995).

Na osnovi navednih preporuka u Hrvatskom geološkom institutu je u suradnji sa znanstvenicima iz Slovenije i Austrije, početkom devedesetih godina prošloga stoljeća pokrenut projekt geokemijskog kartiranja na temelju kemijske analize tala (PIRC et al. 1991; PROHIĆ et al., 1995). Početna točka uzorkovanja određena je metodom slučajnog izbora i polazište jediničnih površina veličine 5×5 km dospjelo je u područje Istre (blizina Rovinja). U početnoj je fazi kartiranja, uzorkovanje tla (dubine od 0 do 25 cm) primijenjeno samo na terenima s pretežito karbonatnim stijenama u podlozi, da bi poslije ta metodologija bila proširena na čitav teritorij Republike Hrvatske. Tlo je izabrano za uzorkovanje zato što je najdostupniji i najrasprostranjeniji medij na čitavom teritoriju naše zemlje te se njegovom analizom omogućuje kontinuitet podataka kroz različita područja.

Glavni cilj izradbe geokemijskih karata odnosno geokemijskih atlasa za područje Republike Hrvatske na temelju geokemijske analize koncentracija kemijskih elemenata i mineraloške analize različitih medija uzorkovanja, jest formiranje sustavnih i relacijskih geokemijskih baza podataka u sustavu GIS koje će se uklopiti i u zajedničku, globalnu (prije svega europsku) geokemijsku bazu podataka. Geokemijske karte i baze geokemijskih podataka služe za utvrđivanje geokemijskog pozadinskog šuma (engl: *geochemical background*) te za daljnje proučavanje i za sustavno praćenje (monitoring) ravnoteže mnogih geokemijskih čimbenika, ponajviše utjecaja opterećenja anorganskih onečišćujućih tvari na okoliš kao posljedica čovjekovih aktivnosti.

1. INTRODUCTION

Josip HALAMIĆ

In addition to water and air, soil is one of the most important natural resources of a country. Besides being a source of nourishment, soil is also a natural filter for many harmful substances that would otherwise – i.e., without the filtering function of soil – enter the system of underground drinking water. Therefore, the concern for and the protection of soil as a natural wealth should be among our highest priorities in the conservation and protection of the environment. In order to implement that task efficiently, it is necessary to know every characteristic of soil, including its chemical content, with particular emphasis on the concentration of possibly harmful elements.

Geochemical Atlas of the Republic of Croatia shows the spatial distribution of chemical elements in the surface part of the soil for the whole territory of the country. The assessment of the concentration of a large number of chemical elements in that medium makes it both a significant scientific contribution and an indispensable tool for any further action. The knowledge of natural concentration distribution of possibly harmful elements in the soil should be the basis for passing any legislative regulations dealing with permissible concentrations in the soil because in some regions the enlarged concentrations of some possibly harmful metals, such as Cr and Ni, may occur naturally, which should be considered when defining the limits of legally permitted concentrations of polluting substances.

This geochemical atlas is the result of field and other work of numerous present and former members of the Croatian Geological Survey, who contributed to its realization. In addition to the authors of the atlas this are: professor Esad Prohić, the initiator and the first leader of the project Basic Geochemical Map of the Republic of Croatia, then Saša Jović, Boris Kruk, Željko Kastmüller, Ozren Hasan, Martina Šparica Miko, Saša Mesić, Vedrana Sučić, and technician Antun Škrtić.

In the sixties and seventies of the last century, geochemical investigations in Croatia were mostly carried on with prospectors' surveying (as distinct from mapping) and directed to the discovery of metallic mineral ore deposits. Later came the methods of environmental geochemistry, which involve the investigation of chemical composition and processes in ecosystems and include analysis of solid, liquid, gaseous, and biological materials in order to obtain a comprehensive evaluation of total influence of inorganic pollutants. Sampled media can be soil, freshwater sediments (stream sediments, floodplain sediments, stream and

river terrace sediments), water, rocks, attic dust, plant sprouts, and others. In the eighties, due to an increasing chemical pollution of the environment, a consensus on the international level was agreed upon about the importance of standardized geochemical databases, which are of utmost importance for the planning of multidisciplinary projects in the protection of environment and the conservation of our living surroundings on Earth in general. That consensus also included a set of recommendations essential for the organization of coherent and systematic geochemical data bases, such as: selection of a generally accessible and representative sampling medium, similar sampling design, the continuity of data across different regions, sufficient quantities of the sampled medium for control and future investigations, analysis of elements that are of particular importance for protection of the environment and economy in general, use of analytical techniques with the lowest possible detection limits for all elements, determination of total quantity of each element present, and strict quality control for each phase of investigation (sampling, preparation, laboratory analytical methods, statistics) (DARNLEY et al., 1995).

Based on the above-mentioned recommendations and in cooperation with scientists from Slovenia and Austria, the Croatian Geological Survey began the project of geochemical mapping on the basis of geochemical analysis of soil (PIRC et al., 1991; PROHIĆ et al., 1995) at the beginning of the nineties of the last century. The position of the first sampling point was ensured by the method of random choice and the starting point of 5 × 5 km large unit cell was in Istria (near Rovinj). In the early phase of mapping, soil sampling (from 0 to 25 cm depth) was applied only to terrains with predominantly carbonate bedrock but was later expanded to the whole territory of Croatia. The soil was chosen because it is the most easily accessible and most widely spread medium on the entire territory of our country and thus its analysis ensures the continuity of data across different regions.

The main goal of geochemical maps and geochemical atlases, which are respectively based on geochemical analysis of the concentration of chemical elements and mineralogical analysis of different sampled media for the territory of the Republic of Croatia, is the formation of systematic and relational geochemical databases in GIS that can be incorporated in a joint, global (primarily European) geochemical database. Geochemical maps and geochemical databases are significant for the identification

Tlo ima veliko značenje u ukupnom ekosustavu koji predstavlja domenu čovjekovog djelovanja, te služi kao sustav za filtriranje, puferiranje, retenciju i transformaciju anorganskih onečišćujućih tvari. Tlo sadrži elemente u tragovima iz nekoliko izvora: 1) litogeni/geogeni elementi koji su naslijeđeni iz litosfere (matična stijena), 2) pedogeni elementi koji potječu iz litogenih izvora, ali su promijenjeni (u smislu specijacije) zbog pedogenetskih procesa i 3) antropogeni elementi koji se talože na tlo ili prolaze kroz njega, a kao posljedica su aktivnosti čovjeka (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). Na ovome mjestu željeli bismo pojasniti neke pojmove koji se odnose na raznovrsno nazivlje za kemijske elemente u zaštiti okoliša i prehrambenoj industriji.

Naime, u daljnjem tekstu koristiti ćemo se pojmovima kao što su: glavni elementi (engl. *major elements*), elementi u tragovima ili mikroelementi (engl. *trace elements*), teški metali (engl. *heavy metals*) i potencijalno otrovni elementi (engl. *PHES – Possibly Harmful Elements and Species*). Pod glavnim elementima podrazumijevamo elemente koji uglavnom izgrađuju stijene (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K i Mg). Petrolozi još u ovu skupinu ubrajaju titanij i fosfor. Općenito, elementima u tragovima smatraju se oni elementi koji se u prirodi pojavljuju u malim koncentracijama ili kao takvi elementi koje organizmi koriste u malim količinama, ali su pritom esencijalni za njihovu prehranu. Znanstvenici u prirodnom znanostima općenito smatraju elementima u tragovima one elemente koji ne pripadaju u skupinu navedenih glavnih elemenata. Postoji i opći konsenzus da su u litosferi sve mikroelementi oni elementi koji ne prelaze koncentracije veće od 0,1 %.

Međutim, u biomedicini se elementima u tragovima u biljkama i životinjama smatraju elementi čija je koncentracija manja od 0,01 %. U prehrambenoj industriji se elementom u tragu smatra onaj kemijski element koji se često pojavljuje, ali njegova koncentracija vrlo rijetko prelazi 20 mg/kg (npr. Mn i Zn). Može se reći da su elementi u tragovima oni koje nalazimo u prirodi u malim količinama, a kada se pojavljuju u većim koncentracijama onda su otrovni za žive organizme. Naziv teški metali obično se rabi za one elemente koji imaju gustoću veću od 5 gr/cm³ (npr. As, Ag, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, Tl, V i Zn (ADRIANO, 1986). Inače je termin »teški metali« vrlo neprecizan. U različitim zakonskim aktima u zaštiti okoliša ili u znanstvenim člancima u ovu se skupinu ubrajaju različiti metali (DUFFUS, 2002). Uobičajeno je da se u geokemiji među teške metale klasificira sljedećih šest metala: Pb, Zn, Cd, Cr, Cu i Ni (CALLENDER, 2004). U nas, u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima teškim, se metalima i potencijalno toksičnim elementima smatraju Cd, Hg, Mo, As, Co, Ni, Cu, Pb, Cr i Zn (Narodne Novine, 1992).

Geološka podloga, različiti pedogenetski, kemijsko-fizički i geomorfološki faktori razlogom su varijabilnosti pozadinskih vrijednosti koncentracija potencijalno otrovnih elemenata. Izradbom ovoga geokemijskog atlasa Republike Hrvatske dobivene su temeljne koncentracije pojedinog kemijskog elementa u površinskim horizontima tla, a što će biti, uz ostalo, od velike važnosti i za zakonsko određivanje granice dopuštenog opterećenja tla anorganskim onečišćujućim tvarima.

of geochemical background as well as for further investigations and systematic monitoring of the equilibrium of many geochemical factors, particularly the influence of inorganic pollutants' load on the environment which was caused by human activities.

Soil plays a very important role in the total ecosystem that represents the domain of human activity and serves as a system for filtering, buffering, retention and transformation of inorganic pollutants. Soil contains trace elements from several sources: 1) lithogenic/geogenic elements inherited from the lithosphere (bedrock); 2) pedogenetic elements derived from lithogenic sources but subsequently altered (in the sense of speciation) due to pedogenetic processes; and 3) anthropogenic elements that are deposited on or pass through the soil as a consequence of human activities (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

Here we want to clarify some concepts referring to different nomenclature of chemical elements in the protection of the environment and in food industry. Further on, we shall use terms such as: major elements, trace or microelements, heavy metals, and possibly harmful elements and species (PHES). Major elements mostly include rock-forming elements (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, and Mg). Petrologists here include titanium and phosphorus, as well. Trace elements are, in general, those elements that occur in nature in small concentrations, or those elements that are used by organisms in minor quantities but are essential for their nutrition. In natural sciences, scientists generally consider all those elements that are not included in the above-mentioned group of major elements as trace elements. There is also a general consensus to consider as trace elements all those that

do not occur in concentrations over 0.1 % in the lithosphere. In biomedicine, however, trace elements are considered to be those elements whose concentrations do not exceed 0.01 % in plants and animals, while in food industry, trace elements are considered those elements that occur rather frequently, but whose concentrations only exceptionally exceed 20 mg/kg (e.g., Mn and Zn). Generally, it may be said that trace elements are those that occur in minor quantities in the nature but in increased amounts become toxic for the living organisms. Elements denser than 5 gr/cm³ are usually labeled as heavy metals (e.g., As, Ag, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, Tl, V, and Zn; ADRIANO, 1986). The term »heavy metals« is very imprecise as different metals are included into that group in scientific papers and various legislative acts dealing with environmental protection (DUFFUS, 2002). In geochemistry, the following six metals are usually classified as heavy metals: Pb, Zn, Cd, Cr, Cu, and Ni (CALLENDER, 2004). In Croatian Regulations on Protection of Agricultural Land From Harmful Substances, Cd, Hg, Mo, As, Co, Ni, Cu, Pb, Cr, and Zn are listed as heavy metals and potentially toxic elements (Narodne Novine, 1992).

Geological substrate, different pedogenetic, chemical-physical, and geomorphologic factors are reasons for the variability of the background concentration values of potentially toxic elements. This geochemical atlas of the Republic of Croatia gives basic concentrations of individual chemical elements in soil surface horizons, which will be, among other things, of great importance for the legislative prescriptions of maximum permitted load of inorganic pollutants in the soil.

2. ZEMLJOPISNA OBILJEŽJA

Josip HALAMIĆ

Geomorfološki se Republika Hrvatska može podijeliti u tri područja koja imaju svojstvena klimatska i hidrološka obilježja. To su panonska, gorska i primorska Hrvatska. Panonsku Hrvatsku obilježavaju široke poplavne doline rijeka Save, Drave, Mure, Lonje, Kupe, Krapine, Česme, Ilove, Pakre, Orljave i Dunava. Područje gorske Hrvatske imaju značajke krškog područja s relativno malo površinskih tokova, a obilježeno je prostranim krškim poljima. Primorska Hrvatska, ima također velikim dijelom krška obilježja s relativno malo površinskih tokova. Međutim, presijecaju je veći riječni tokovi (Mirna i Raša u Istri, Zrmanja, Krka, Cetina i Neretva u Dalmaciji) koji dreniraju relativno velika područja u zaleđu primorske Hrvatske.

Nadalje, područje Republike Hrvatske ima različite klimatske karakteristike. Panonski prostor (Hrvatsko Zagorje, Moslavina, Međimurje, Podravina, Slavonija, Baranja, Srijem, Banovina i Kordun) odlikuje se svojstvenom kontinentalnom klimom, središnji dio (Lika i Gorski kotar) obilježava planinska klima, dok je u priobalnom području (Istra, Primorje i Dalmacija) tipična mediteranska klima. Različiti klimatski faktori, ponajprije geološka podloga, uvjetuju različite pedogenetske procese čime posredno utječu i na geokemijski sastav tala. Zbog te raznovrsnosti, u grafičkom prikazu dobivenih rezultata teritorij Republike Hrvatske podijeljen na pet geografskih cjelina odnosno regija koje su i statistički odvojeno obrađene. U panonskom prostoru izdvojene su Središnja Hrvatska, Posavina i Podravina. Regija Gorska Hrvatska pokriva područje Gorskog kotara i Like, a Primorska Hrvatska područje Istre, Primorja i Dalmacije (Slika 2.1.).

| Slika 2.1. Geografske regije Republike Hrvatske.

| Figure 2.1. Geographic regions of the Republic of Croatia.



2. GEOGRAPHICAL FEATURES

Josip HALAMIĆ

Geomorphologically, Croatia can be divided into three regions, each of which having specific climatic and hydrologic characteristics. These are: Pannonian, Mountainous, and Coastal Croatia. Pannonian Croatia is characterized by broad flood plains of the rivers Sava, Drava, Mura, Lonja, Kupa, Krapina, Česma, Ilova, Pakra, Orłjava and Danube. Mountainous Croatia is an area with karst characteristics, with comparatively few surface water flows and several large karst poljes. Typical karst features with relatively few surface flows also characterize coastal Croatia. However, this region is cut across by several rather large rivers (Mirna and Raša Rivers in Istria, and Zrmanja, Krka, Cetina and Neretva in Dalmatia), which drain off large areas in the hinterland of Coastal Croatia.

Furthermore, the area of the Republic of Croatia has different climatic characteristics. The Pannonian area (Hrvatsko Zagorje, Moslavina, Međimurje, Podravina, Slavonija, Baranja, Srijem, Banovina, and Kordun) is characterized by a typical continental climate, the central part (Lika and Gorski Kotar) has mountain climate, and the coastal area (Istria, Croatian Littoral, and Dalmatia) has a typical Mediterranean climate. Different climatic factors and, most of all, different geological substrate (bedrock) caused different pedogenetic processes, thus indirectly influencing the geochemical composition of the soil. Because of this heterogeneity, in the graphic representation the area of the Republic of Croatia has been divided into five geographical regions, which are separately statistically processed. Thus, in the Pannonian area we distinguish Central Croatia, Posavina, and Podravina. The area of Mountainous Croatia covers the regions of Gorski Kotar and Lika, and the Coastal Croatia includes Istria, Croatian Littoral, and Dalmatia.

3. GEOLOGIJA

Josip HALAMIĆ

Područje Republike Hrvatske pripada geotektonskim sustavima Dinarida i Alpida te Panonskom prostoru. Geološki gledano, to područje se može podijeliti na Panonski i Dinaridsko-primorski prostor. Granica između njih proteže se od južnog dijela Žumberka do rijeke Une, južno od Trgovske gore (Slika 3. 1.). Ta dva prostora znatno se razlikuju po geološkoj građi što se odražava i na prostornu raspodjelu velikog broja kemijskih elemenata u tlu.

3.1. Panonski prostor

Najstarije stijene prekambrijske starosti nalaze se na Psunju i Papuku u Slavoniji te na Moslavačkoj gori. Predstavljene su metamorfnim stijenama koje potječu od vulkanogeno-sedimentnih tvorevina. Izgrađene su od raznih varijeteta paragnajsova, amfibolita, amfibolskih škrljavaca, metagabra i mramora.

Stijene paleozoika u panonskom dijelu R. Hrvatske prisutne su u slavonskim planinama (Papuku, Psunju i Krndiji), Moslavačkoj gori, Medvednici, Kalniku, Ivanščici, Žumberku i Trgovskoj gori. Manje pojave registrirane su i u Marijagoričkim brdima. U slavonskim planinama stariji kompleks izgrađen je od migmatitskih gnajsova, biotitnih gnajsova, kloritnih škrljavaca i granita. Mlađi kompleks čine grafitične metagrauvake, metagrauvake, metapješčenjaci, pješčenjaci i siltiti te graniti. Na Trgovskoj gori stijene devona predstavljene su izmjenom vapnenaca, šejlova, siltita i pješčenjaka, a karbona šejlovima, siltitima, pješčenjacima i konglomeratima. Na Medvednici su paleozojske stijene izgrađene od ortometamorfita (pretežito zelenih ortoškrljavaca) i paraškrljavaca te od magmatskih stijena donjeg perma. Na Samoborskoj gori, Marijagoričkim brdima i Ivanščici nalazimo grauvake, konglomerate i brečokonglomerate gornjeg paleozoika.

U Panonskom prostoru mezozojske su naslage slično rasprostranjenje kao i paleozojske. Zbog intenzivne tektonske dezintegriranosti prostora i zbog mlađeg sedimentnog pokrivača na svim područjima ne postoji potpun razvoj mezozojskih naslaga. Donji trijas predstavljen je klastičnim sedimentima (šejlovi, siltiti, pješčenjaci i podređeno konglomerati). U srednjem trijasu na platformi i rubovima bazena dominiraju karbonati (vapnenci, dolomiti) s podređenim vulkanskim produktima (tufovi, vulkaniti), dok u dubljim dijelovima prevladavaju vulkaniti (bazalti, dijab-

zi) i dubokovodni sedimenti (šejlovi, rožnjaci). Tijekom gornjeg trijasa i jure na platformi i rubu bazena dominira karbonatna sedimentacija, dok u bazenu nastaju magmatske stijene srednjooceanske kore (bazalti, dijabazi, ultramafiti) zajedno s pripadajućim sedimentima. Kreda je obilježena klastičnim sedimentima pretežito turbiditnog tipa, a podređeno se pojavljuju i karbonati.

Sedimenti tercijarne starosti u panonskom dijelu R. Hrvatske su, poslije kvartarnih taložina, drugi po prostornoj zastupljenosti. U Slavoniji su oni prisutni na Dilj gori i na rubnim dijelovima Papuka, Krndije, Psunja, Ravne gore i Požeške gore. Nadalje, u zapadnom dijelu R. Hrvatske, sjeverno od rijeke Save, stijene tercijarne starosti izgrađuju rubne dijelove Moslavačke gore, Medvednice, Kalnika, Ivanščice i Strahinšćice, zatim Bilogoru, Marijagorička brda, Maceljsko gorje, Ravnu Goru i područje Štrigove u Međimurju. Jugoistočni i istočni dijelovi Žumberka te Vukomeričke gorice prekrivene su također tercijarnim stijenama. Veći dio Banovine izgrađen je također od naslaga tercijarne starosti.

Starije dijelove tercijarnih naslaga (paleocen, eocen) izgrađuju pješčenjaci, siltiti, šejlovi, breče, kalkareniti, lapori i biogeni vapnenci. Oligomiocenske stijene izgrađene su od pijesaka, pješčenjaka, konglomerata, tufova, bentonitnih i tufitičnih glina, lapora, šejlova i ugljena. Stariji dio miocenskih naslaga predstavljen je konglomeratima, pješčenjacima, glinovitim vapnencima, tufitima, tufovima, šljuncima, pijescima, glinama i laporima. Srednji miocen izgrađen je od biogenih vapnenaca (litavca), a u manjoj količini i od konglomerata, pješčenjaka, šljunaka i pijesaka. Gornji dio miocena obilježavaju glinoviti lapori, pješčenjaci, konglomerati, pijesci, gline šljunci i biogeni vapnenci. Najmlađe tercijarne naslage zastupljene su pretežito pješčenjacima, pijescima, siltovima, laporima, šljuncima i glinama s ugljenom. Magmaatske su stijene (bazalti, andeziti) i njihovi piroklastični produkti (tufovi i vulkanske breče) donjomiocenske i srednjo-miocenske starosti. Šljunke, pijeske, siltove i gline pliokvartarne starosti nalazimo na sjevernim padinama slavonskih planina, sjeverozapadnim dijelovima Bilogore, sjeverozapadim padinama Medvednice, na Banovini i na rubnim dijelovima karlovačke depresije.

Preko polovice panonskog dijela R. Hrvatske izgrađeno je od naslaga kvartara. Tu dominiraju riječno-barski sedimenti, a podređeni su aluvijalno-proluvijalni sedimenti, eolski pijesci, prapor i deluvijalno-proluvijalni nanos. Aluvijalno-proluvijalne naslage izgrađene su od šljunaka, pijesaka, siltova i glina, a najrasprostra-

3. GEOLOGY

Josip HALAMIĆ

The area of the Republic of Croatia belongs to two different geotectonic units: the Alpine-Dinaric mountain system and the Pannonian area. Geologically speaking, it can be divided into Pannonian and Dinaric-Coastal regions. The boundary between the two regions stretches from the southern part of Žumberak Mt. to the River Una, south of Trgovska gora Mt. (Figure 3. 1.). These regions greatly differ on geological structure, which is also reflected on the spatial distribution of numerous chemical elements in the soil.

3.1. Pannonian region

The oldest rocks in this region belong to the Precambrian and appear on Psunj and Papuk Mts. in Slavonia and on Moslavačka gora Mt. These rocks are represented by metamorphic rocks, derived from volcanogenic-sedimentary formations and they include various varieties of paragneises, amphibolites, amphibolitic schists, metagabbros, and marbles.

Paleozoic rocks in the Pannonian part of Croatia occur in Slavonian mountains (Papuk, Psunj, and Krndija), as well as on Moslavačka gora, Medvednica, Kalnik, Ivanščica, Žumberak, and Trgovska gora Mts. Minor occurrences are found also in Marijagorička brda hill. In Slavonian mountains, two complexes can be distinguished: the older complex consists of migmatitic gneiss, biotitic gneiss, chloritic schist, and granite. The younger complex is built of graphitic metagraywacke, metagraywackes, sandstones, siltites, and granites. On Trgovska gora Mt., Devonian rocks are represented by an alternation of limestones, shales, siltites, and sandstones, and Carboniferous rocks include shales, siltites, sandstones, and conglomerates. On Medvednica Mt., Paleozoic rocks consist of orthometamorphites (mostly orthogreenschists) and parametamorphites, and Lower Permian magmatites. On the Samoborska gora and Marijagorička hills, and Ivanščica Mt. we find Upper Paleozoic graywackes, conglomerates, and breccia-conglomerates.

Mesozoic rocks in the Pannonian area have similar distribution to the Paleozoic ones. Because of intense tectonic disintegration of that area and due to their being covered by younger sediments, there is no complete sequence of the developed Mesozoic rocks. The Lower Triassic is represented by clastic sediments (shales, siltites, sandstones, and subordinately conglomerates).

In the Middle Triassic, on the carbonate platform and platform slope, there are shallow water deposits, predominantly carbonate rocks (limestones, dolomites) with subordinate volcanic products (tuffs, volcanics), whereas volcanic rocks (basalts, diabases) and deeper-water sediments (shales, cherts) predominate in the deeper, basinal parts. During the Late Triassic and in the Jurassic, carbonate sedimentation continues to dominate on platform and platform slopes, whereas in the basin there are magmatic rocks of the middle ocean crust (basalts, diabases, ultramafic rocks) together with the associated sediments. Clastic sediments, predominantly turbidites, characterize the Cretaceous Period and carbonate rocks occur only subordinately.

Tertiary sediments in the Pannonian part of Croatia are, after the Quaternary, the most widely distributed deposits. In Slavonia, they occur on Dilj gora Mt. and in marginal parts of the Papuk, Krndija, Psunj, Ravna gora, and Požeška gora Mts. Furthermore, in the west part of Croatia and north of the Sava River Tertiary rocks build marginal parts of the Moslavačka gora, Medvednica, Kalnik, Ivanščica, and Strahinjčica Mts., as well as the hills of Bilogora, Marijagorička brda, Maceljsko gorje, Ravna gora, and the region of Štrigova in Međimurje. Tertiary sediments also cover the southeast and east part of Žumberak Mt. and Vukomeričke gorice hill. The largest part of Banovina is also built of Tertiary deposits.

Lower parts of Tertiary deposits (Paleocene, Eocene) consist of sandstones, siltites, shales, breccias, calcarenite, marls, and biogenic limestones. Oligomiocene rocks contain sands, sandstones, conglomerates, tuffs, bentonitics and tuffitics clays, marls, shales, and coals. Lower part of Miocene deposits is represented by conglomerates, sandstones, clayey limestones, tuffites, tuffs, gravels, sands, clays, and marls. Middle Miocene is built up of biogenic limestones (Leitha-Kalk), and, to a lesser degree, of conglomerates, sandstones, gravels, and sands. Clayey marls, sandstones, conglomerates, sands, clays, gravels, and biogenic limestones characterize the Upper Miocene. The youngest Tertiary deposits are mostly represented by sandstones, sands, silts, marls, gravesl, and coal-bearing clays. The Lower and Middle Miocene also contain magmatic rocks (basalts, andesites) and their pyroclastic products (tuffs and volcanic breccias). Gravels, sands, silts, and clays are of Plio-Quaternary age and are found on the northern slopes of Slavonian mountains, northwest part of Bilogora Hill, northwest slopes of Medvednica Mt., in Banovina, and in marginal parts of the Karlovac depression.



njenije su u istočnoj Slavoniji u dolinama rijeka Karašice i Drave te Dunava kod Dalja. Deluvijalno-proluvijalni sedimenti pojavljuju se na sjeveroistočnim padinama slavonskih planina, a izgrađeni su od siltova, pijesaka i šljunaka. Gline, siltovi i treset tvore barske sedimente koji su prisutni u centralnom dijelu karlovačke depresije, u srednjem i donjem toku Lonje, u dolini Save nizvodno od Nove Gradiške i u dolini rijeke Vuke južno od Osijeka. Ovi sedimenti najrasprostranjeniji su u istočnoj Slavoniji između Save i Bosuta. Velike površine istočne Slavonije, dolina Save od Zagreba prema istoku, dolina rijeke Lonje i dolina Drave prekrivene su barskim praporom (eolski materijal taložen u močvaru) izgrađenom od glinovito-pjeskovitih siltova. Aluvij je predstavljen šljuncima, pijescima i siltovima, a nalazi se u dolinama svih vodotoka, neovisno o starosti i veličini. Eolski pijesci rasprostiru se od Koprivnice do Donjeg Miholjca po rubnim dijelovima dravske doline. Prapor je izgrađen od pjeskovito-glinovitih siltova. U istočnoj Slavoniji on tvori dako-vačko-vinkovačko-vukovarski praporni ravnjak, a prekriva i velika područja Bilogore, Bansko brdo i Daljsku planinu. Po granulometrijskom sastavu praporu slične sedimente (pjeskovito-glinovite siltove, sitnozrnate pijeske i siltozne gline) nalazimo u karlovačkoj depresiji, na sjevernom rubu Vukomeričkih gorica i u širokom području sjeverno od rijeke Save, od Medvednice na zapadu do Papuka i Psunja na istoku.

3.2. Dinaridsko-primorski prostor

Najstarije stijene u ovome prostoru paleozojske su starosti. Njih ima u Lici, na Velebitu i u Gorskom kotaru. Donji dio tih naslaga u Lici i na Velebitu izgrađen je od šejlova, pješčenjaka i kvarcnih konglomerata, a gornji dio od dolomita i vapnenaca. U Gorskom kotaru je manje izražena karbonatna komponenta. Naslage se sastoje od kvarcnih konglomerata, pješčenjaka, silitita, crnih šejlova, a podređeno od vapnenaca i šupljikavih breča s dolomitom. Starost tih naslaga određena je kao karbonsko-permska.

Najzastupljenije stijene ovoga prostora mezozojske su starosti. Prijelaz iz paleozoika u mezozoik čini evaporitni kompleks izgrađen od anhidrita s pelitima, pješčenjaka, vapnenaca i dolomita. Pojavljuju se u dolini rijeke Une, kod Plavnog, na Petrovom polju, kod Vrlike i Sinja te na otocima Visu i Palagruži. Donji dio donjeg trijasa izgrađuju pretežito klastične stijene (konglomerati, tinjčasti pješčenjaci, siliti, šejlovi), dok je gornji dio donjeg trijasa predstavljen laporima, vapnencima i dolomitima. Ove su naslage najraširenije sjeverno od Knina. Srednji trijas izgrađuju karbonatne naslage (dolomiti, vapnenci i dolomitični vapnenci) i stijene vulkanogeno-sedimentne formacije (konglomerati, siliti, šejlovi, pješčenjaci, lapori, rošnjaci, mikriti, tufovi i tufiti, bazalti, metabazalti, dijabazi, andezitobazalti i andeziti). Metabazalte, dijabaze, bazalte i andezitobazalte nalazimo kod Donjeg Pazarišta, na Svilaji te na otocima Visu i Jabuci. Andeziti se pojavljuju u Gorskom kotaru kod Fužina, te na Velebitu (Vratnik). Gornji trijas uglavnom je izgrađen od do-

lomita, a podređeno, u njegovom starijem dijelu, od konglomerata, pješčenjaka, šejlova, lapora, tufova, tufita i ranodijagenetskih dolomita. Klastite gornjeg trijasa nalazimo u Gorskom kotaru i na Velebitu. U Lici, na Velebitu i Gorskom kotaru naslage jure imaju sličnu raširenost kao i trijaski sedimenti, dok su u južnoj Dalmaciji, osim manjih pojava gornjotrijaskih dolomita, to najstarije stijene otkrivene na površini. Slično je i u Istri, gdje su jurski sedimenti najstarije stijene tog poluotoka. Naslage jure izgrađene su pretežito od raznih varijeteta vapnenaca i dolomita. Sedimenti krede zauzimaju najveće površine u Dinaridsko-primorskom prostoru. Donja kre- da izgrađena je uglavnom od karbonatnih sedimenata (vapnenci, dolomiti, dolomitno-vapnenačke breče, dolomitični vapnenci, kasnodijagenetski dolomiti, postsedimentacijske dijagenetske breče), a podređeno se pojavljuju i hemipelagičke i turbiditne naslage (šejlovi, lapori, pješčenjaci, siliti i rošnjaci). Gornjokredni sedimenti također su pretežito karbonati (različiti varijeteti vapnenaca i dolomita). Najmlađa gornja kre- da predstavljena je pločastim vapnencima i laporima tipa »scaglia« te flišem (konglomerati, pješčenjaci, siliti).

Tercijarne stijene najzastupljenije su u Dalmaciji, središnjem dijelu Istre i na rubnim dijelovima Velebita. Paleocenske i eocenske naslage izgrađene su od flišnih sedimenata (breča, pješčenjaka, silita i šejlova) i karbonatnih klastita. Na području Istre zastupljene su foraminiferskim vapnencima i takozvanim »Liburnijskim naslagama« (breče, vapnenci, gline, lapori i ugljen). Fliš eocena izgrađuju breče, konglomerati, kalkareniti, pješčenjaci, siliti, šejlovi i lapori. U Dalmaciji se pojavljuju »Promina naslage« eocensko-oligocenske starosti koje su izgrađene od kalcirudita, lapora, kalkarenita, pješčenjaka, šejlova i silita. »Jelar naslage« na Velebitu izgrađene su od polimiktih vapnenačkih breča i leća konglomerata, a njihova starost je u rasponu paleogen-neogen. U okolici Drniša, u području rijeke Korane, u Petrovom i Sinjskom polju te na otoku Pagu rasprostranjene su sedimentne stijene karpata i sarmata koje su izgrađene od slatkovodnih vapnenaca, lapora i gline.

Kvartarni sedimenti zauzimaju najmanje površine na ovom području. Pleistocenskih aluvijalno-proluvijalnih sedimenata (šljunci, pijesci, siltovi i gline) ima u Lici i u području Ravnih kotara. Prapor je najbolje sačuvan na otocima Susku, Unijama i na Rabu. Izgrađuju ga pjeskovito-glinoviti siltovi, sitnozrnati pijesci te bezkarbonatne siltozne i pjeskovite gline. Fluvio-glacialni pleistocenski sedimenti izgrađeni su od kršja karbonatnih stijena, šljunaka i pijesaka, a prisutni su na Velebitu, u Lici, sjevernoj Dalmaciji i Primorju. Sedimenti holocena predstavljeni su crvenicom, koja je na mjestima i pleistocenske starosti, jezerskim, deluvijalno-proluvijalnim i riječno-potočnim sedimentima. Crvenica je najraširenija u Istri. Jezerski sedimenti (jezerska kre- da, siltovi i pijesci) rasprostranjeni su u Ravnim kotarima te u okolici Imotskog i Vrgorca. Deluvijalno-proluvijalni sedimenti pokrivaju relativno velika područja u Lici i u Ravnim kotarima. Izgrađuju ih siltovi, pijesci i šljunci. Sva veća krška polja, riječne i potočne doline izgrađeni su od riječno-potočnih sedimenata (šljunaka, pijesaka i siltova).

Over half of the Pannonian part of Croatia is covered by Quaternary sediments. Here, river-marsh sediments predominate, with subordinated alluvial-proluvial deposits, aeolian sands, loesses, and deluvial-proluvial deposits. Alluvial-proluvial deposits consist of gravel, sand, silt, and clay, most widely distributed in east Slavonia, in the valleys of Karašica and Drava Rivers and Danube River near Dalj. Deluvial-proluvial sediments occur on northeast slopes of the Slavonian mountains and consist of silt, sand, and gravel. Marsh deposits consist of clay, silt and peat, and are present in the central part of the Karlovac depression, in the central and lower part of the Lonja River course, in the Sava valley downstream of Nova Gradiška and in the river Vuka valley south of Osijek. These deposits are most widely distributed in east Slavonia, between the Sava and Bosut Rivers. Large areas of eastern Slavonia, the Sava valley east of Zagreb, and the valleys of Lonja and Drava Rivers are covered by marsh loess (aeolian material deposited in swamps), which consists of clayey-sandy silt. Alluvium is represented by gravel, sand, and silt, present in all streams, regardless of size and age. Aeolian sands stretch from Koprivnica to Donji Miholjac along the rims of the Drava valley. Loess consists of sandy-clayey silt. In eastern Slavonia, it builds the Đakovo-Vinkovci-Vukovar loess plateau, but also covers large parts of Bilogora, Bansko brdo, and Dalj hills. Sediments, similar in granulometric composition to loess (sandy-clayey silt, fine-grained sand, and silty clay), can also be found in the Karlovac depression, on the northern rim of the Vukomeričke gorice hills, and in a broad zone north of the Sava River, from Medvednica Mt. on the west to Papuk and Psunj Mts. in the east.

3.2. Dinaric-coastal region

The oldest rocks in this region are of Paleozoic age. They occur in Lika, on Velebit Mt., and in Gorski kotar. In Lika and on Velebit Mt., the lower part of these deposits contains shales, sandstones and quartz conglomerates, and the upper part is mostly built of carbonate rocks, limestones and dolomites. In Gorski kotar, the carbonate rocks are not so well developed; the deposits consist of quartz conglomerates, siltites, black shales, with some limestones and porous dolomitic breccias. The age of these deposits has been determined as Carboniferous-Permian.

By far the largest part of this region is built of Mesozoic rocks. The Paleozoic-Mesozoic transition is marked by the evaporitic complex, consisting of anhydrite with pelite, sandstones, limestones, and dolomites. These rocks occur in the Una River valley, near Plavno, in Petrovo polje, near Vrlika and Sinj, and on the islands of Vis and Palagruža. The lower part of the Lower Triassic mostly consists of clastic rocks (conglomerates, micaceous sandstones, siltites, shales) and the upper part of the Lower Triassic is built of marls, limestones, and dolomites. These deposits are most widely distributed north of Knin. The

Middle Triassic is built up of carbonate rocks (dolomites, limestones, and dolomitic limestones), and of the volcanogenic-sedimentary formation, with conglomerates, siltites, shales, sandstones, cherts, micrites, tuffs and tuffites, basalts, metabasalts, diabases, andesitic basalts, and andesites. Metabasalts, diabases, basalts, and andesitic basalts are found in Donje Pazarište in Lika, on Svilaja Mt., and on the islands of Vis and Jabuka. Andesite occurs near Fužine in Gorski Kotar and on Vratnik Pass (northern Velebit). The Upper Triassic contains mostly dolomites and, to a lesser extent and in lower parts, conglomerates, sandstones, shales, marls, tuffs, tuffites, and early diagenetic dolomites. Upper Triassic clastites occur in Gorski kotar and on Velebit Mt.. Jurassic rocks in Lika, on Velebit Mt., and in Gorski kotar have similar distribution to the Triassic ones, whereas in Dalmatia these are the oldest rocks that occur on the surface, except for minor occurrences of the Upper Triassic dolomites. Jurassic rocks are the oldest ones on the Istrian peninsula as well and consist predominantly of different varieties of limestones and dolomites. Cretaceous rocks occupy the largest areas in the Dinaric-Littoral region. The Lower Cretaceous contains mostly carbonate sediments (limestones, dolomites, dolomitic-calcareous breccias, dolomitic limestones, late diagenetic dolomites, sedimentary diagenetic breccias), with hemipelagic and turbiditic deposits (shales, marls, sandstones, siltites, and cherts). Upper Cretaceous sediments are also mostly carbonatic (different varieties of limestones and dolomites). In some areas, the youngest Upper Cretaceous deposits are represented by platy limestones and marls of the Scaglia-type, and flysch (conglomerates, sandstones, siltites).

Tertiary rocks are most widely distributed in Dalmatia, in the central part of Istria, and in marginal parts of Velebit Mt. Paleocene and Eocene deposits are represented by limestones, carbonate clastites, and flysch (breccias, sandstones, siltites, shales). In Istria, they are represented by Foraminiferal Limestone, so-called Liburnian deposits (breccias, limestones, clays, marls, and coal), and flysch. The Eocene flysch contains breccias, conglomerate, calcarenites, sandstones, siltites, shales, and marls. In Dalmatia there are so-called Promina deposits of Eocene-Oligocene age that contain calcirudites, calcarenites, marls, sandstones, shales, and siltites. In Lika and on Velebit Mt. there are Jelar deposits built of polymictic calcareous breccias and conglomerate lenses. Their age range is from Paleogene to Neogene. Near Drniš, near the Korana river, in Petrovo polje and Sinjsko polje, and on the island of Pag, there are sedimentary rocks of Carpathian and Sarmatian age, consisting of freshwater limestones, marls, and clays.

Quaternary deposits occupy the fewest areas in this region. Pleistocene alluvial-proluvial sediments (gravels, sands, silts, and clays) occur in Lika and Ravni Kotari. Loess is best preserved on the islands Susak, Unije, and Rab. It contains sandy-clayey silts, fine-grained sands, and carbonate-free siltose and sandy clays. Fluvio-glacial Pleistocene sediments occur on Ve-

3.3. Pojave i ležišta mineralnih sirovina

Od mnogobrojnih ležišta i pojava mineralnih sirovina (Slika 3. 2.), ovdje je potrebno usredotočiti se ponajprije na kratak opis pojava ruda kovina i to aluminija, željeza, bakra, mangana, olova, cinka, srebra, zlata i žive. Iako je naša zemlja razmjerno siromašna rudnim ležištima i pojavama metala, postoji mogućnost da te rude imaju direktan ili indirektan utjecaj na koncentraciju metala u analiziranim uzorcima tala.

Aluminijeve rude (boksiti). U Hrvatskoj se boksiti pojavljuju u većem broju stratigrafskih horizonata, od trijasa do miocena. Gotovo sve pojave i ležišta nalaze se u području Primorske i Planske Hrvatske, protežući se od Istre na sjeverozapadu do Imotskog na jugoistoku, gdje ispunjavaju stratigrafske praznine nastale višestrukim prekidima sedimentacije i emerzijom plitkovodnih sedimenata prostrane dinarske karbonatne platforme. Tijekom spomenutog razdoblja (trijas-miocen) egzistirale su u različitom trajanju kopnene površine obilježene razvojem paleokrša i boksitonosnim procesima koji su u konačnici doveli do mnogobrojnih pojava i ležišta tih aluminijevih ruda. Glavna ležišta, s obzirom na kvalitetu i količinu, vezana su uz dva horizonta koja pripadaju donjem paleogenu (paleocen), odnosno gornjem paleogenu (gornji eocen). Ova posljednja mogu biti vrlo velika pa iznimno, primjerice u području Obrovca, mogu sadržavati i preko milijun tona rude. Sva su ta ležišta danas uglavnom u potpunosti iscrpljena, kako u području Istre, na otocima Hrvatskog primorja i sjeverne Dalmacije (Cres, Rab, Pag) (stariji paleogen), tako i ležišta (oba nivoa) na području Obrovca i Ervenika, na drniškom platou, te u području Sinja i Imotskog. Ostali horizonti, uglavnom zbog slabije kvalitete, ali i malih količina nikad nisu bili zanimljivi u ekonomskom smislu. Među njima vrijedi spomenuti najstarije, gornjotrijaske glinovite boksite koji se pojavljuju u Lici i na području Korduna, gornjojurske glinovite boksite Istre, donjokredne boksite područja Kijeva i Dinare u Dalmaciji, gornjokredne boksite Korduna, srednjoeocenske boksite područja Ervenika i Promine u Dalmaciji, kao i najmlađe, miocenske boksite područja Sinja u Dalmaciji i na Kordunu.

U Panonskom prostoru poznate su samo dvije pojave boksita bez ekonomske važnosti (Ravna gora i Krndija).

Željezne rude. Ležišta i pojave rude željeza u Hrvatskoj su mnogobrojna i nalaze se u svim dijelovima zemlje (Hrvatsko zagorje, ozaljski kraj, Žumberak, Samoborsko gorje, Medvednica, slavonske planine, Baranja, Kordun, Petrova gora, Banovina, Trgovska gora, Gorski kotar, Lika, područje oko Knina, Velebit, Dalmacija između Imotskog i Ploča). Na mnogim se lokalitetima od davnina i talila ruda, tako da nalazimo brojne pojave troske i ostatke visokih peći. Željezna ruda je gotovo u pravilu praćena i manganovom rudom pa su i sva navedena područja ujedno i manganonosna.

Bakrovih ruda u Republici Hrvatskoj ima razmjerno malo. Nalaze se na Samoborskom gorju (Rude) i Trgovskoj gori (Gradski potok, Košnjevac, Srebrnjak potok). Mineralne pojave registrirane su na Medvednici (Bistranska gora, Mikulić potok i Baćun), Gorskom kotaru (Rude), Petrovoj gori (Španov brijeg) i na otoku Visu (Komiža).

Manganova ruda. Ležišta manganovih ruda u kojima se rudarilo poznata su na Ivanščici (Prigorec) i na obodu Petrove gore (Gornji Budački, Kuplensko, Cetingrad, Kokirevo, Brnjavac, Pecka). Pojave mangana registrirane su nadalje na Medvednici (Velika gora), Požeškoj gori (Srednji Lipovac), Posavini (Osekovo) i na Velebitu (Donje Pazarište i Trnovac).

Olovne, cinkove i srebrnosne rude. Na cinkove rude rudarilo se u Ivanščici (Ivanec), a na srebrnosne galenite u Medvednici (Sv. Jakob, »Francuski rudnici«) i Trgovskoj gori (potok Zrin, Majdan potok, Čatrnja potok, Narda, Srebrnjak potok). Pojave tih ruda nalazimo još na Kalniku (Vratno), Samoborskom gorju (Rude), Papuku (Velika), Petrovoj gori (Grujić, Mracelj, Slavinac), Lici (Lisina, Ričice) i Dalmaciji (Golubić, Kljake).

Nalazišta **zlata** najpoznatija su u kvartarnim nanosima rijeka Mure i Drave, gdje je taj plemeniti metal donedavno i ispiran. Pojave zlata registrirane su još u aluviju nekih potoka slavonskih planina (Brzaja, Velika) te u starijim naslagama miocena u Samoborskom gorju, Papuku, Psunju i Požeškoj gori (Lipovac).

Živa i živine rude u Hrvatskoj su registrirane na četiri lokaliteta. Najpoznatija nalazišta su u Gorskom kotaru (Tršće) te u plinsko-kondenzatnom naftnom polju Molve u Podravini.

lebit Mt., in Lika, north Dalmatia and Croatian Littoral, and contain debris of carbonate rocks, gravels, and sands. Holocene sediments are represented by terra rossa, which may be in places of Pleistocene age, by lacustrine, deluvial-proluvial and fluvatile sediments. Terra Rossa is most widely distributed in Istria. Lacustrine deposits (lacustrine chalks, silts, and sands) are most widely distributed in Ravni Kotari and in the environs of Imotski and Vrgorac. Deluvial-proluvial sediments cover comparatively large areas in Lika and Ravni Kotari. They are built of silts, sands, and gravels. All larger karst poljes, river and stream beds are built of fluvatile or stream deposits.

3.3. Occurrences and deposits of ore raw materials

Out of numerous deposits and occurrences of mineral raw materials (Figure 3. 2.), here we shall primarily concentrate on short descriptions of metallic ore occurrences, that is, of aluminum, iron, copper, manganese, lead, zinc, silver, gold, and mercury. Though Croatia is comparatively poor regarding ore deposits and occurrences of metals, there is still a possibility that these ores exert a direct or indirect influence on the concentration of metals in the analyzed soil samples.

Aluminum ores (bauxite). In Croatia, bauxite occurs in several stratigraphic levels, from the Triassic to the Miocene. Almost all deposits and occurrences are situated in coastal and mountainous Croatia, stretching from Istria in the northwest to Imotski in the southeast, filling up the stratigraphic gaps caused by repeated interruptions in sedimentation and emersion of shallow water deposits throughout the large Dinaric carbonate platform. During the above-mentioned timespan (Triassic to Miocene) there were dry-land areas of different lifetime and in various places, characterized by the development of paleokarst and bauxite-generating processes, which eventually resulted in the formation of numerous occurrences and deposits of aluminum ores. The most important deposits, regarding both the quality and quantity of ore, are associated with two Paleogene horizons belonging to the Lower Paleogene (Paleocene) and Upper Paleogene (Upper Eocene). The younger ones can be very large, containing over one million tons of ore in some places (e.g., in the environs of Obrovac). Today, however, all these deposits are exhausted, both in Istria and on the north Dalmatian and Croatian Littoral islands (Cres, Rab, Pag) (Lower Paleogene), as well as the deposits (both horizons) in the surroundings of Obrovac and Ervenik, on the Drniš plateau, and near Sinj and Imotski. Other horizons were not economically interesting, due to either poor quality or small amounts, or both. Among these, we should mention the oldest, Upper Triassic clayey bauxite occurring in Lika and Kordun, Upper Jurassic clayey bauxites in Istria, Lower Cretaceous bauxites near Kijevo and on Dinara Mt. in Dalma-

tia, Upper Cretaceous bauxites in Kordun, Middle Eocene bauxites of Ervenik and Promina Mt. in Dalmatia, and the youngest, Miocene bauxites near Sinj in Dalmatia and in Kordun.

In the Pannonian area, only two bauxite occurrences are known, of no economic importance (Ravna gora and Krndija).

Iron ores. Occurrences and smaller deposits of iron ores in Croatia are numerous and are scattered throughout the country (Hrvatsko Zagorje, environs of Ozalj, Žumberak Mt., Samoborsko gorje hills, Medvednica Mt., Slavonian mountains, Baranja, Kordun, Petrova gora Mt., Banovina, Trgovska gora Mt., Gorski kotar, Lika, surroundings of Knin, Velebit Mt., Dalmatia between Imotski and Ploče). At many of these localities the ore used to be smelted from ancient times and numerous occurrences of dross and remains of blast furnaces are still found today. As a rule, iron ore is almost always associated with manganese ore, so that all the above-mentioned localities are also manganese-bearing.

Copper ore occurrences in Croatia are comparatively few. The two localities that were exploited in the past are in Samoborsko gorje hills (Rude) and Trgovska gora Mt. (Gradski potok, Košnjevac, Srebrnjak potok). Mineral occurrences are registered on Medvednica Mt. (Bistranska gora, Mikulić potok, and Baćun), in Gorski kotar (Rude), on Petrova gora Mt. (Španov brijeg), and on the island of Vis (near Komiža).

Manganese ore. Mined deposits of manganese ore are on Mount Ivanščica (Prigorec) and on the rim of Petrova gora Mt. (Gornji Budački, Kuplensko, Cetingrad, Kokirevo, Brnjavac, Pecka). Mineral occurrences of manganese ore are also registered on Medvednica Mt. (Velika gora), Požeška gora Mt. (Srednji Lipovac), in Posavina (Osekovo), and in the foothills of Velebit Mt. (Donje Pazarište and Trnovac).

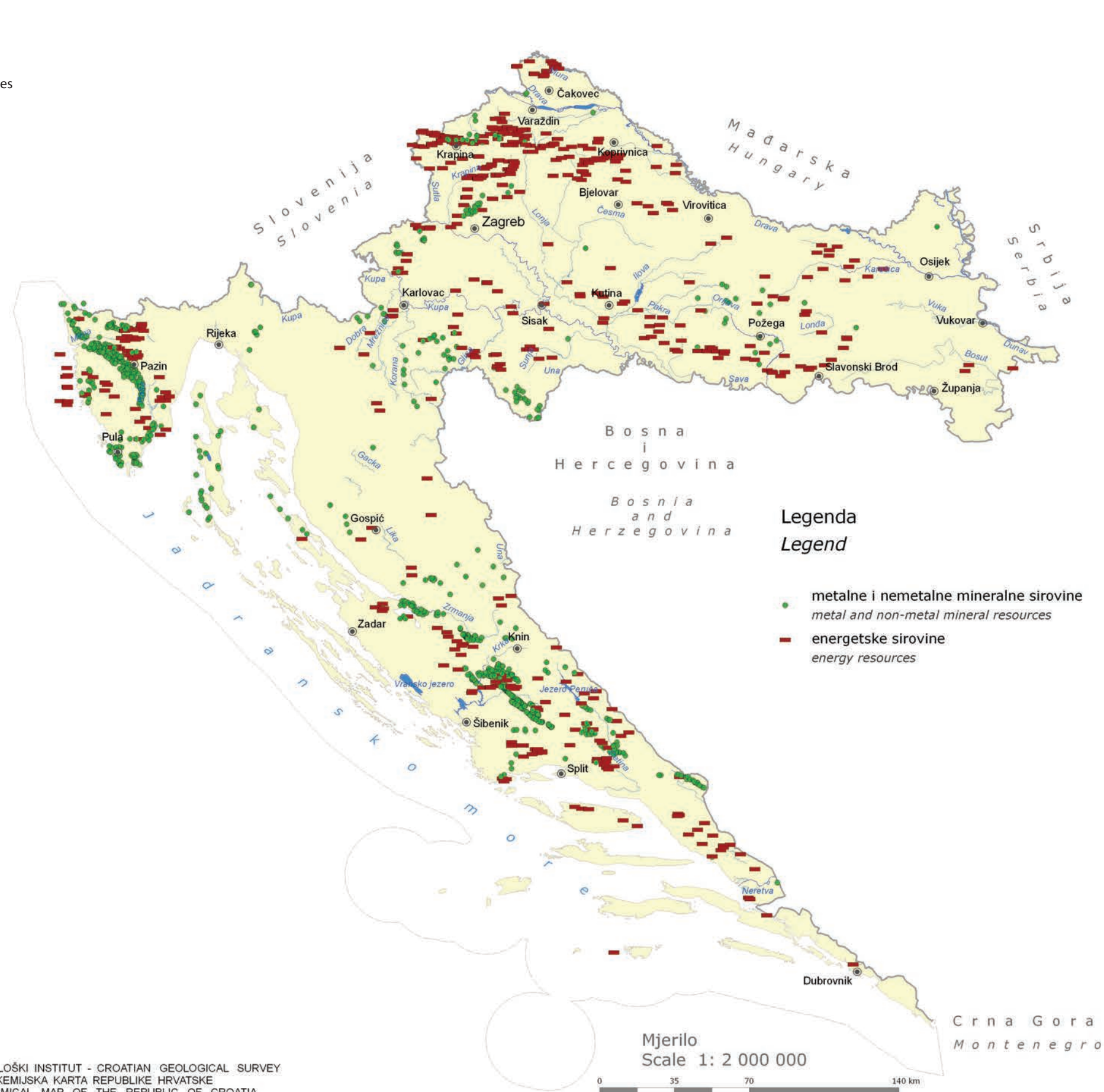
Lead, zinc, and silver-bearing ores. Zinc ores used to be mined in Ivanščica Mt. (Ivanec), and silver-bearing galena in Medvednica Mt. (St. Jacob, »French Mines«) and Trgovska gora Mt. (the Zrin, Majdan, Čatrnja, and Srebrnjak, and Narda brooks). Minor occurrences are also found on Kalnik Mt. (Vratno), Samoborsko gorje hills (Rude), Papuk Mt. (Velika), Petrova gora Mt. (Grujić, Mracelj, Slavinac), in Lika (Lisina, Ričice), and Dalmatia (Golubić, Kljake).

The best known finds of **gold** are in the Quaternary sandy floodplain deposits of the rivers Mura and Drava, from where gold was panned until recent times. Occurrences of gold have also been registered in the alluvial deposits of some streams in the Slavonian mountains (Brzaja, Velika) and in early Miocene deposits in Samoborsko gorje hills, on Papuk Mt., Psunj Mt., and Požeška gora Mt. (Lipovac).

Mercury and its ores have been registered at four localities in Croatia. Best known are those in Gorski kotar (Tršće) and in the gas-condensate oil deposit Molve in Podravina.

Slika 3.2. Karta mineralnih i energetske sirovine Republike Hrvatske.
(Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta broj:181-1811096-1104)

Figure 3.2. Map of mineral and energy resources of the Republic of Croatia.
(Project of Ministry of science, education and sports No.: 181-1811096-1104).



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

4. PEDOLOGIJA

Lidija GALOVIĆ

Regolit (grč. rhexos-pokrivač + grč. lithos-stijena), koji uključuje i rezidualna i transportirana tla, najpristupačniji je medij uzorkovanja za potrebe geokemijskih istraživanja (DARNLEY et al., 1995). On je, ujedno, uz vodu i zrak, i jedan od najvažnijih medija za život.

Prema definiciji, tlo je rastresita prirodna tvorevina nastala djelovanjem pedogenetskih faktora (matični supstrat, klima, organizmi, reljef i vrijeme) u procesima pedogeneze (trošenje minerala, tvorba sekundarnih minerala, razgradnja organske tvari i nastanak humusa, tvorba organomineralnih spojeva, migracija i specifični procesi) (ŠKORIĆ, 1990). Matični supstrat najvažniji je za postanak tala jer gotovo sav mineralni dio tla, koji iznosi 86–99 % ukupne mase, potječe iz stijena.

Djelovanjem egzogenih faktora počinje fizičko i kemijsko trošenje matične stijene, a time i procesi pedogeneze. Cirkulirajuća voda odnosi ione koji bivaju oslobođeni iz kristalne rešetke prilikom raspada minerala, a donosi neke druge ione. Na taj način stvara se novi geokemijski okoliš u kojem nastaju sekundarni minerali stabilni u površinskim uvjetima. Evoluciju tla (pedogenezu), koja podrazumijeva jasno diferenciranje horizonata, potiču, kako geokemijsko kruženje između atmosfere, organizama i tla, tako i procese izmjene unutar samog tla.

Zbog heterogenosti geološkog i litološkog sastava, klime i reljefa, u Hrvatskoj je zastupljeni veći dio tipova europskih tala, rezultirajući heterogenim pedološkim sastavom (Slika 4.1.). Na temelju prirodne raznolikosti, prostor Hrvatske dijeli se na tri prirodno-geografske cjeline:

- Nizinska ili panonska prirodna regija (obuhvaća 46,3 % teritorija i 66 % stanovništva)
- Gorska ili planinska prirodna regija (obuhvaća 24,5 % teritorija i 3 % stanovništva).
- Primorska ili jadranska prirodna regija (obuhvaća 29,2 % teritorija i 31 % stanovništva) (Slika 2.1.)

Upotreba tla po područjima prikazana je u Tablici 4.1.

Sukladno Namjenskoj pedološkoj karti Republike Hrvatske 1:300.000 (BOGUNOVIĆ et al., 1996a, b), u Republici Hrvatskoj može se izdvojiti 36 tipova tala. Ti tipovi mogu se svrstati u dva genetska razdjela. To su *automorfna* i *hidromorfna* tla, dok su *halomorfna* i *podvodna tla* zastupljena s manje od 0,01 % površine R. Hrvatske (BOGUNOVIĆ et al., 1996a, b; 1998; MARTINOVIĆ, 1997, 2000a, b) (Tablica 4.2.) i nisu uzorkovana, tako da neće biti ni opisana.

AUTOMORFNA TLA obilježava vlaženje samo oborinskim vodama bez dopunskog vlaženja, a procijeđivanje vode kroz profil je slobodno i bez dužeg zadržavanja.

4. PEDOLOGY

Lidija GALOVIĆ

Regolith (*Greek: rhexos = blanket + Greek: lithos = rock*), which includes residual and transported soil, is the most appropriate sampling medium for the purposes of geochemical research (DARNLEY et al., 1995). It is also, along with water and air, one of the most important medium for life.

According to the definition, soil is a loose natural creation formed by pedogenetic factors (bedrock lithology, climate, organisms, relief, and time) in the processes of pedogenesis (mineral weathering, formation of secondary minerals, degradation of organic matter and formation of humus, formation of organomineralic compounds, migration, and specific processes) (ŠKORIĆ, 1990). Bedrock lithology is of the greatest importance for the soil genesis, since almost the entire mineral part of soil, which amounts to 86–99 % of the total mass, originates from parent rocks.

The processes of pedogenesis start by the exogenic factors eg. physical and chemical weathering of parent rocks. Circulating water rinses ions that are exempt from the crystal lattice during the dissolution of minerals, and brings other ions. Consequently, new geochemical environment is created with secondary minerals that are stable in surface conditions. Evolution of soil (pedogenesis), which implies clear differentiation of horizons, is encouraged by both geochemical circulation among the atmosphere, organisms and soil, and the exchanging processes within the soil.

Due to the heterogeneity of the geologic and lithologic composition, climate and relief, a wide range of soils are present in Croatia, which results in heterogeneous pedologic composition. On the basis of natural diversity, Croatia can be divided into three natural geographic regions:

- Lowland or Pannonian natural region (covering 46.3 % of the territory and 66 % of the population);
- Highland or Mountainous natural region (covering 24.5 % of the territory and 3 % of the population);
- Coastal or Adriatic natural region (covering 29.2 % of the territory and 31 % of the population) (Figure 2.1.).

The use of soil by areas is shown in Table 4.1.

In accordance with Soil Suitability Map for Cultivation Purposes of the Republic of Croatia 1:300,000 (BOGUNOVIĆ et al., 1996 a, b), 36 types of soils can be extracted, which can be classified into two main genetic branches. These are *auto-*

morphic and *hydromorphic* soils. *Halomorph*ic and subaqueous soils are represented by less than 0.01 % of the area of Croatia (BOGUNOVIĆ et al., 1996a, b, 1998; MARTINOVIĆ, 1997, 2000a, b) (Table 4.2.), and were not sampled and will not be described.

AUTOMORPHIC SOILS are characterized by wetting by precipitating water only, without additional wetting, and percolation of water through soil profile is free and without longer retention.

HYDROMORPHIC SOILS are all other soils that are excessively wetted by precipitation and additionally by other waters (flooding and underground water). The water is kept in the profile; it saturates the soil and causes hydromorphism.

In relation to regions, there are distinct differences between soils developed in the part of Croatia with mostly carbonate bedrock (mountainous and coastal region) and those developed in the Pannonian part of Croatia.

The pedological composition of the Pannonian part of Croatia is significantly more heterogeneous than the carbonate part of Croatia due to essential differences in the mineral composition of bedrock, relief, and water saturation..

The Pannonian part of Croatia is dominated by hydromorphic soils. In the narrow zone along the rivers Mura, Sava, Drava and Danube, there are alluvial soils, and Eugley, spread along the wide valleys of those rivers and in the area of Crna Mlaka marsh and the Spačva River. Less important is the phenomenon of amphygley along their tributaries: the Krapina, Bednja, Kupa, Lonja, Pakra, Ilove, Orljava, Karašica and Bosut Rivers. Semigley soils are located in the Podravina region, downstream the Sava River from the confluence of the Una and Sava Rivers, and in the valley of the Bosut River. The unconnected or flattened hilly area among automorphic soils and amphygley are covered by pseudogley.

Luvisols are the dominant automorphic type of soil in the Pannonian Croatia. They are widespread in Međimurje region, south of Zagreb, covering Vukomeričke Gorice hills and Petrova Gora Mt., stretching from the slopes of Ivanščica and Kalnik Mt., over Bilogora Hill, slopes of Moslavačka Gora, Papuk and Krndija Mts. all the way to the local occurrences in Srijem and the central part of the Baranja region.

| **Tablica 4.1.** Upotreba zemljišta u Republici Hrvatskoj po područjima (BAŠIĆ, 2005)

| **Table 4.1.** Land use in Croatia according to regions (Bašić, 2005)

PODRUČJE <i>Region</i>	ŠUME <i>Forests</i>		POLJOPRIVREDA <i>Agriculture</i>		VODA <i>Water</i>		NASELJA, PUTEVI <i>Settlements, Roads</i>		UKUPNO <i>Total</i>	
	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%
Panonska <i>Pannonian</i> %	904.617	38,5	1.643.844	51,2	38.267	71,7	30.702	68,9	2.617.430	46,2
	34,6		62,8		1,5		1,2		100,0	
Planinska <i>Mountains</i> %	849.813	36,1	531.505	16,5	4.583	8,6	2.847	6,4	1.388.748	24,5
	61,2		38,3		0,3		0,2		100,0	
Jadranska <i>Adriatic</i> %	596.840	25,4	1.037.467	32,3	10.509	19,7	11.037	24,8	1.655.853	29,2
	36,0		62,7		0,6		0,7		100,0	
Hrvatska <i>Croatia</i> %	2.351.270	100,0	3.212.816	100,0	53.359	100,0	44.586	100,0	5.662.031	100,0
	41,5		56,7		0,9		0,8		100,0	

HIDROMORFNA TLA su sva ona tla koja su prekomjerno vlažena i to oborinskim i dodatnim vodama (slivena, poplavna, podzemna). Voda se zadržava u profilu, saturira tlo i uzrokuje hidromorfizam.

Promatrajući regionalno, izrazita je razlika između tala razvijenih u dijelu Hrvatske s pretežito karbonatnom podlogom (Gorski i Primorski prostor) od onih razvijenih u Panonskom dijelu Hrvatske.

Pedološki sastav panonskog dijela Hrvatske zbog bitne je razlike u mineralnom sastavu matičnih stijena, reljefu i zasićenosti vodom znatno heterogeniji nego u karbonatnom dijelu Hrvatske.

Na nizinskom području na Panonskom dijelu Hrvatske prevladavaju hidromorfna tla. U uskoj zoni uz rijeke Muru, Savu, Dravu i Dunav zastupljenija su aluvijalna tla, te močvarno glejna u širokim dolinama tih rijeka kao i pritoka: Krapine, Bednje, Kupe, Lonje, Pakre, Ilove, Orljave, Karašice i Bosuta. Semiglejna tla nešto su zastupljenija u Podravini, Posavini nizvodno od ušća Une u Savu te u dolini Bosuta. Razvedena brežuljkasta ili zaravnjana područja između automorfnih tala i močvarno glejnih tala, pokrivena su pseudoglejnim tlama.

Među automorfnim tipovima tala panonske Hrvatske, prevladavaju lesivirana tla. Rasprostranjena su u Međimurju, južno od Zagreba, pokrivaju Vukomeričke gorice i Petrovu goru, a prostiru se od obronaka Ivanščice i Kalnika preko Bilogore, obronaka Moslavačke gore, Papuka, Krndije i Dilja pa sve do lokalnih pojava u Srijemu i središnjem dijelu Baranje.

Različiti varijeteti distrično smeđih tala pojavljuju se na Kordunu, Banovini i na vršnim dijelovima Moslavačke gore. Distrično smeđa tla izmjenjuju se s rendzinama na Žumberačkom i Samoborskom gorju, Medvednici, Hrvatskom zagorju, višim dijelovima Ivanščice, Kalnika, Psunja, Papuka, Požeške gore, a prevladavaju na višim dijelovima Dilja. U karbonat-

nom dijelu Hrvatske distrično smeđa tla razvijena su u Ličkom polju.

Eutrično smeđa tla razvijena su pretežno na praporu đakovačkog, vinkovačkog i vukovarskog ravnjaka, Fruškoj gori, Erdutskoj planini, Banskom brdu i sjevernoj Baranji. Pojavljuju se i na sjevernom i istočnom dijelu Banovine, jugozapadnim obroncima Žumberačkog gorja te u Ravnim kotarima.

Bitna značajka tala razvijenih u dijelu Hrvatske, kod kojih je podloga pretežito izgrađena od karbonatnih stijena, je da su na toj litološkoj podlozi gotovo isključivo razvijena automorfna tla. Iznimka su manje pojave hidromorfnih tala u dolinama rijeki Mirne, Raše, Like, Čikole i Cetine, te ekonomski najvrijedno područje hidromorfnih tala u delti Neretve na jugu Hrvatske.

Na karbonatnom dijelu Hrvatske prevladavaju smeđa tla na vapnencima i dolomitima. Prema zastupljenosti se mogu razlikovati sjeverni dio karbonatne Hrvatske, gdje prevladavaju crnice (Čićarija, Učka, Risnjak, Velebit, Plješivica, Dinara, velik dio Like i otoci Pag i Rab), od središnjeg i južnog dijela Primorske Hrvatske, gdje prevladavaju crvenice. Crvenice su zastupljene i u zapadnoj »crvenoj« Istri te na otocima Krku, Cresu i Lošinju, dok crnice nalazimo i na otocima Zadar-skog i šibenskog arhipelaga te na Mosoru i Biokovu.

Rigosoli (antropogena rigolana tla na kršu) vezani su za fliške naslage. Na većoj površini rasprostiru se u središnjoj »sivoj« Istri i u Ravnom kotarima, a lokalno su raspodijeljeni duž čitave Primorske Hrvatske i Like. Najčešće su vezani uz vinograde. U sjevernoj Hrvatskoj ima ih i na padinama Plešivice.

Kamenjar je nerazvijeno tlo prisutno na vrhovima najviših krških planina i to na Velikoj i Maloj Kapeli te u središnjim dijelovima otoka Hvara i Korčule gdje erozija dominira nad pedogenezom.

Tablica 4.2. Pregled zastupljenosti tipova tala u Republici Hrvatskoj (MARTINOVIĆ, 1997) (modificirano).

Table 4.2. Overview of the representative types of soils in the Republic of Croatia (MARTINOVIĆ, 1997) (modified).

	Naziv pedosistematske jedinice <i>Soil Type</i>	Površina km ² <i>Area in km²</i>	Površina u % <i>Area in %</i>
Automorfna tla <i>Automorphic Soils</i>	Kamenjar <i>Lithosol</i>	568,7	1,08
	Crnica <i>Calcomelanosol</i>	5 355,3	10,17
	Rendzina <i>Regosol</i>	4 089,2	7,76
	Ranker <i>Ranker</i>	322,1	0,60
	Koluvijalno tlo <i>Colluvial Soil</i>	569,4	1,08
	Černoziem <i>Chernozem</i>	432,0	0,82
	Kalcikambisol <i>Calcocambisol</i>	9 243,3	17,55
	Crvenica <i>Terra Rossa</i>	3 571,8	6,78
	Crvenica lesivirana <i>Calcic Luvisol</i>	431,6	0,82
	Eutrično smeđe tlo <i>Eutric Cambisol</i>	2 054,4	3,90
	Distrično smeđe tlo <i>Distric Cambisol</i>	2 784,2	5,28
Hidromorfna tla <i>Hydromorphic Soils</i>	Distrično smeđe (vrištinsko) <i>Distric Cambisol</i>	1 059,2	2,01
	Lesivirano tlo <i>Luvisol</i>	6 359,8	12,07
	Pseudoglej obronačni <i>Pseudogley on slope</i>	3 379,2	6,41
	Pseudoglej na zaravni <i>Pseudogley on lowland</i>	2 131,8	4,05
	Pseudoglej-glej <i>Pseudogley-Gley</i>	198,9	0,38
	Euglej (močvarno glejno) <i>Eugley (Marshy Gley)</i>	6 391,7	12,13
	Semiglej <i>Semigley</i>	2 031,4	3,86
	Humoglej <i>Humogley</i>	549,4	1,04
	Aluvijalno tlo (hipoglej, epiglej i amfiglej) <i>Alluvial Soil (Hypogley, Epigley, Amphigley)</i>	746,1	1,42
	Antropogena rigolana tla na kršu <i>Anthropogenic deep plowed soils on karst</i>	843,4	1,60
Ukupna površina navedenih tala <i>Total area of listed soils</i>		52 681,4	99,99
Ostala tla i površine <i>Other</i>		3 852,6	
Ukupna površina R. Hrvatske <i>Total area of Republic of Croatia</i>		56 538 km ²	

Different varieties of Distric Cambisols appear in Kordun and Banovina regions and in the top parts of Moslavačka Gora Mt. Distric Cambisols alternate with Regosol on Žumberak and Medvednica Mts., in Hrvatsko Zagorje region, high parts of Ivanščica, Kalnik, Psunj, Papuk and Požeška Gora Mts. and dominate the top parts of Dilj gora Mt. In the karstic part of Croatia, Distric Cambisols are developed in Ličko polje.

Eutric Cambisols are developed on the Đakovo, Vinkovci and Vukovar loess plateau, Fruška Gora and Erdutska Planina Mts., and in Bansko brdo hill in the northern part of Baranja region. They appear on the northern and eastern part of Banovina region, southern and western slopes of Žumberak Mt. and in Ravni Kotari.

The important feature of soils with mainly carbonate bedrock, developed in a part of Croatia, is that automorphic soils are almost exclusively developed on this bedrock. Exceptions are minor occurrences of hydromorphic soils in the river valleys of the Mirna, Raša, Lika, Čikola and Cetina, and in economically important delta of the Neretva River in the southern part of Croatia.

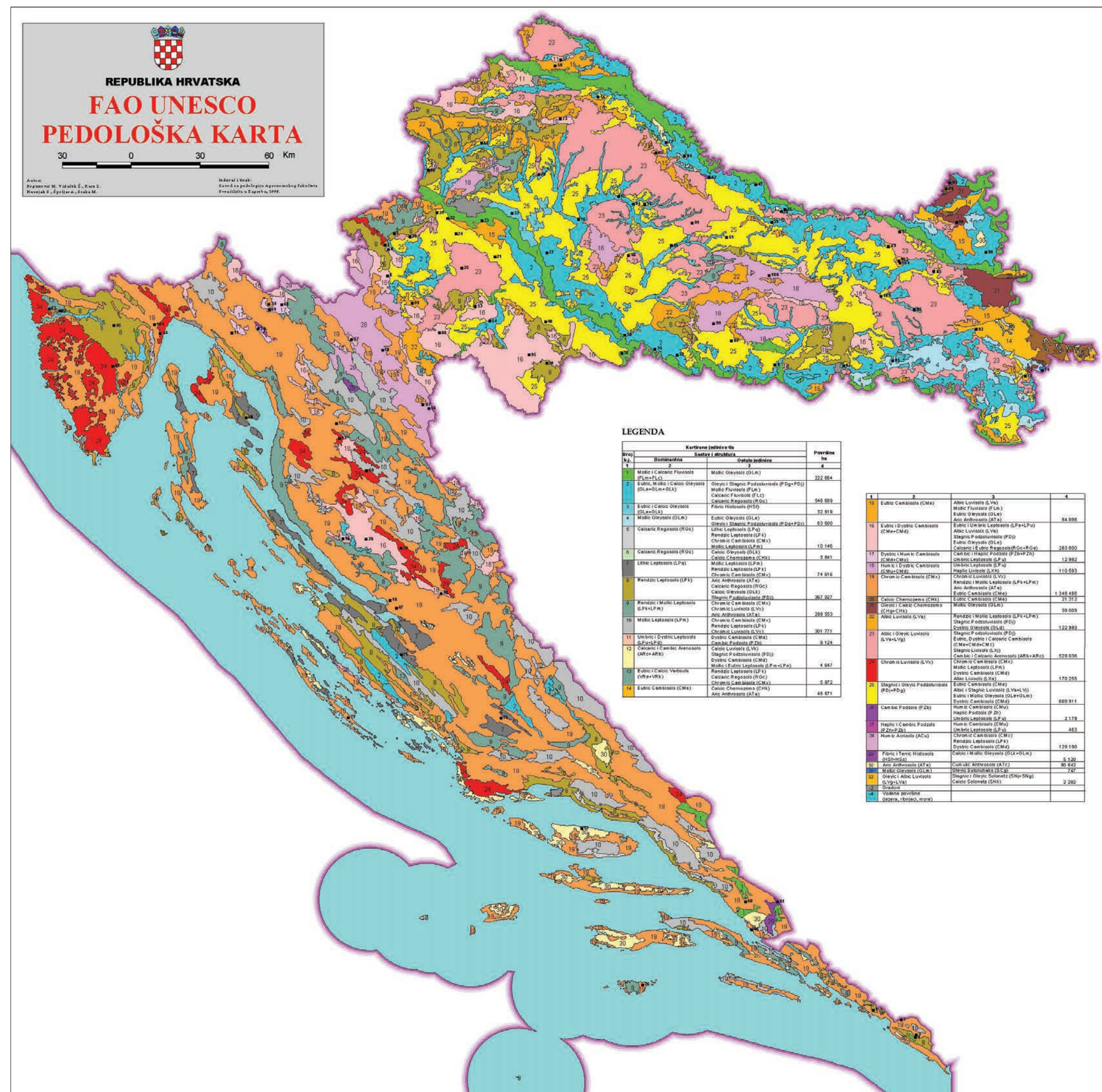
The carbonate part of Croatia is dominated by Calcocambisols. According to their presence, there are two distinct areas: the northern carbonate part of Croatia dominated by Calcomelanosol (Čićarija, Učka, Risnjak, Velebit, Plješivica and Dinara Mts, a large part of Lika, and the islands of Pag and Rab), and the central and southern parts of coastal Croatia dominated by Terra Rossa. Terra Rossa is present in the western »Red« Istria, and on the islands of Krk, Cres and Lošinj, while Melanosol can be found on the islands of Zadar's and Šibenik's archipelago and on Mosor and Biokovo Mts.

Rigosols (Anthropogenic deep plow soils on the karst) are associated with flysch sediments. Rigosols are widely spread in the central »Gray« Istria and in the region of Ravni Kotari, and their smaller occurrences are distributed along the entire Adriatic Croatia and in Lika region. In most cases, they are related to vineyards. In the northern Croatia, they can be found on the slopes of Plešivica Mt.

Lithosol is poorly developed soil present on the highest peaks of karstic mountains, like Velika and Mala Kapela and in central parts of the islands of Hvar and Korčula, where erosion dominates pedogeneses.

Slika 4.1. FAO UNESCO pedološka karta Republike Hrvatske (BOGUNOVIĆ et al., 1996), (s dozvolom autora).

Figure 4.1. FAO UNESCO pedological map of the Republic of Croatia (BOGUNOVIĆ et al., 1996), (with authors' permission).



5. MATERIJALI I METODE

Slobodan MIKO

5.1. Uzorkovanje tla

Položaj točaka uzorkovanja i gustoća uzorkovanja definirani su polaganjem pravilnih, kvadratnih ćelija (tzv. Sistematsko uzorkovanje prema protokolima definiranim u ISO 10381-1 i ISO 10381-2) površine 25 km² preko cjelokupne površine Republike Hrvatske (Slika 5.1.), pa je na taj način uzorkovanjem obuhvaćeno 2.521 lokacija. Uzorci su uzimani u središtima tih ćelija s tolerancijom odstupanja od središta do 15 %. Slučajnost izbora mjesta uzorkovanja osigurana je metodom slučajnog izbora točaka tijekom izradbe inicijalnog projekta geokemijskog kartiranja karbonatnih terena, a polazište jediničnih površina veličine 5×5 km dospjelo je u područje Istre (blizina Rovinja) (PIRC et al., 1991). Detaljni protokoli s opisom uzorkovanja, te izbor metode uzorkovanja 5×5 km prikazani su u radovima PIRC et al., (1991) i PROHIĆ et al., (1997; 1998), te u radovima MIKO et al. (1999, 2001) i PEH et al., (2003). Metodika uzorkovanja tala u sklopu projekta Osnovna geokemijska karta RH prikazana je detaljno u internom dokumentu Hrvatskog geološkog instituta »Uputstva za izradu osnovne geokemijske karte RH« (HALAMIĆ et al., 2000) pri čemu se nastojalo pridržavati protokola prikazanih u DARNLEY et al., (1995).

Uzorkovan je profil tla dubine od 0 do 25 cm (ispod Ol ili Of horizonata, ako su bili prisutni) (Slika 5.2.). Uzorci su uzeti plastičnom lopaticom iz plitkih rupa. Pri uzimanju površinskih uzoraka (0–25 cm) potrebno je za svaku točku uzorkovanja ra-

diiti kompozitni uzorak, a količina uzorka bila je oko 3 kg. Količine uzorka definirane su protokolima u ISO 10381-1 i prema preporukama iz protokola koje daju DARNLEY et al., (1995). Svaki uzorak predstavljen je kompozitom od 5 uzoraka uzetih na površini od oko 400 m² (Slika 5.3.). Uzorci su na terenu pohranjivani u PVC vrećice. Prije sijanja uzorci su osušeni na sobnoj temperaturi. Prosijani uzorci su homogenizirani u ahatom mlinu i pohranjeni u dvije frakcije i to <2 mm i <0,063 u PVC posudama. Čuvanje i arhiviranje uzoraka provedeno je prema ISO standardu 10381-1.

Mnogobrojna geokemijska istraživanja pokazala su da optimalnu frakciju čestica tla predstavljaju čestice manje od 0,180 mm (DARNLEY et al., 1995; THALMANN et al., 1989). Za potrebe izrade ovog atlasa upotrebljena je prosijana frakcija tla koja prolazi kroz sito od 0,063 mm. U istraživanjima koncentracija kemijskih elementa u tlima koje provode agronomi uobičajno su usmjerena na krupniju frakciju (<2 mm) koja sadržava više feldspata, kvarca i fragmenata stijena te su ukupne koncentracije elemenata u tragovima su niže u odnosu na frakciju <0,063 (SALMINEN & GREGORAUSKIENĖ, 2000). Zbog toga je ta sitnija frakcija povoljnija za isticanje kontrasta između anomalnih i pozadinskih koncentracija elemenata u tragovima. TARVAINEN (1995) je pokazao da postoji funkcionalna veza između koncentracija elemenata u krupnijoj frakciji tla (<2 mm) i koncentracije elemenata u sitnijoj frakciji (<0,063).

Prema Uputama za izradu geokemijske karte R. Hrvatske (HALAMIĆ et al., 2000), dokumentacija uzorkovanja sadržava te-



Slika 5.2. Uzorkovanje profila tla 0–25 cm.

Figure 5.2. Sampling of a 0–25 cm deep soil pit.

5. MATERIALS AND METHODS

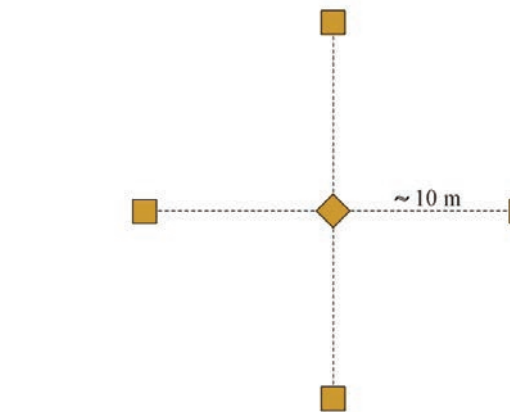
Slobodan MIKO

5.1. Soil sampling

The position of the sampling sites and sampling site density were defined by the placement of a regular square grid (systematic sampling design according to ISO 10381-1 and ISO 10381-2 protocols) where each cell represents a surface of 25 km². This atlas presents the analytical data for 2,521 soil-sampling sites, which cover the entire territory of Croatia (Figure 5.1.). The samples were taken in the centre of the cells with a tolerance of 15 % surrounding the predestined central cell point. The randomness of sampling site locations was determined during a pilot geochemical mapping project related to karst terrains (PIRC et al., 1991) and the initial point of sampling was placed in Istria (near Rovinj). Detailed soil sampling protocols, statistical methodology and the choice of sampling cell size are presented in the papers by PIRC et al., (1991), and PROHIĆ et al., (1997; 1998), as well as in papers by MIKO et al. (1999, 2001) and PEH et al., (2003). Laboratory protocols and a detailed field and data handling manual were compiled in the form of a working report for the »Basic Geochemical Map of Croatia« project entitled »Guidelines for the Basic Geochemical Map of Croatia« (HALAMIĆ et al., 2000), basically following the geochemical mapping protocols presented in the report by DARNLEY et al., (1995).

Soil samples were taken by small plastic spade on each sampling site from 5 shallow pits (from the depth of 0 to 25 cm (below the Ol or Of horizons, when present) and one composite sample was prepared for each sampling site (Figure 5.2.), each containing about 3 kg of soil. As a result, each composite sample, stored in PVC bags, represents a total surface of approximately 400 m² (Figure 5.1.2.). The sample size and pretreatment being according to the ISO 10381-1 protocols and recommendations by DARNLEY et al., (1995). Before sieving the samples were air dried. Sieved samples were homogenized in agate mortar and then stored in two fractions <2 mm and <0,063 mm in PVC boxes according to ISO standard 10381/1.

Numerous environmental geochemical studies have shown that the optimal grain size fraction for characterization of trace element contents of soils and sediments are those less than 0.180 mm (DARNLEY et al., 1995; THALMANN et al., 1989). The chemical analysis of these soil samples was performed on fractions that passed through a 0.063 mm sieve. In heavy metal pollution studies related to agricultural activities, scientists analyze coars-



a) Shema uzorkovanja / Sampling scheme



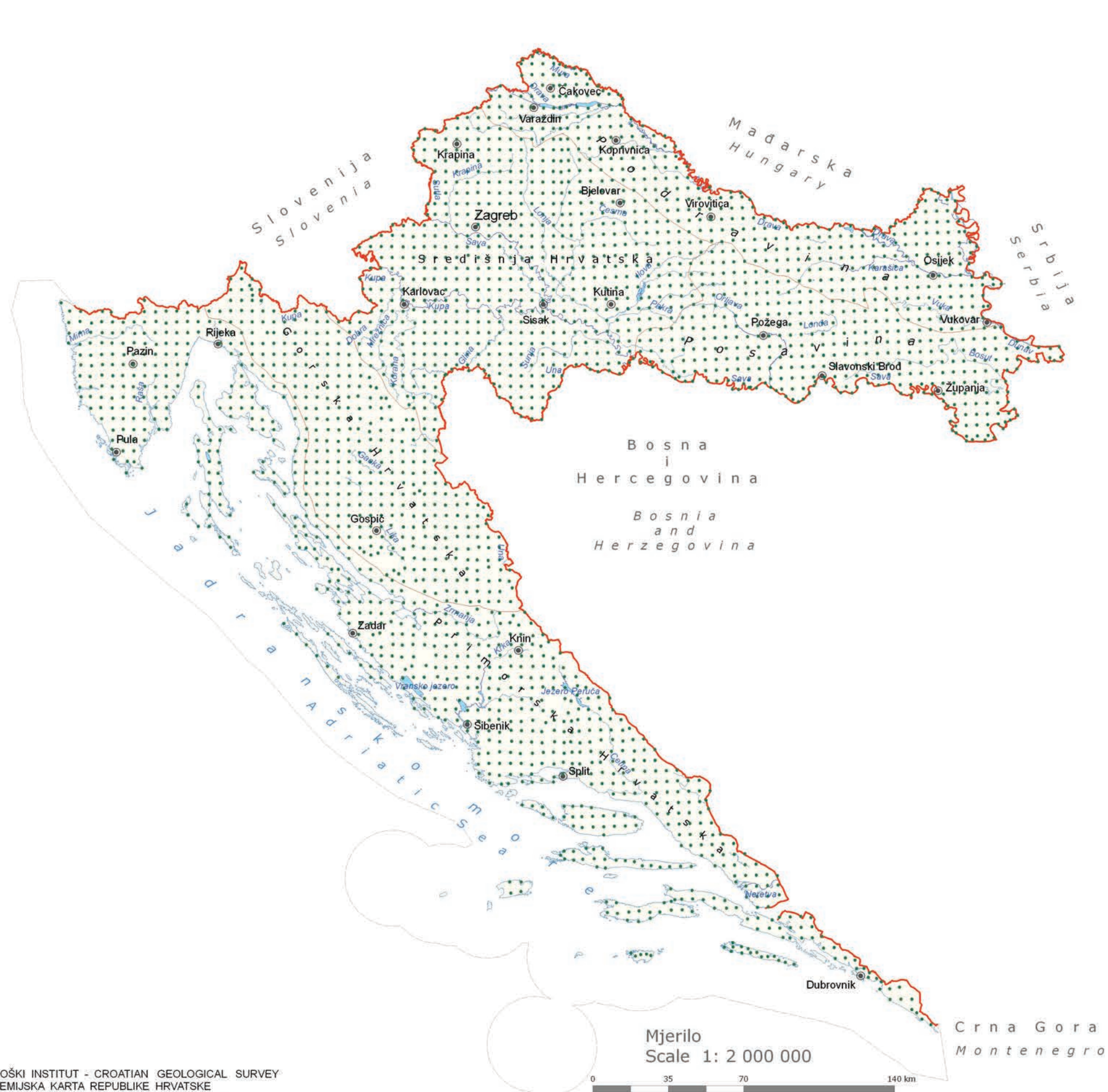
b) Terenski primjer / Field example

Slika 5.3. Lokacije uzorkovanja s pet pojedinačnih točaka koje čine kompozitni uzorak.

Figure 5.3. A sampling sites with 5 sub sampling pits for the composite sample.

er fractions, generally containing more feldspar, quartz and rock fragments than fine fractions. They usually show lower concentrations of trace elements than the fractions smaller than 0.063 mm (SALMINEN & GREGORAUSKIENĖ, 2000), which shows a more pronounced anomaly to background ratio for potentially toxic elements. TARVAINEN (1995) determined a linear dependence between concentrations of trace elements in the

| Slika 5.1. Karta položaja uzoraka
| Figure 5.1. Map of the sampling sites



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

renska opažanja zabilježena tijekom uzimanja uzoraka. Ova opažanja unesena su u tipiziran obrazac koji sadržava administrativne informacije kao što su broj uzorka, tip tla, zemljopisne koordinate, visinu, datum uzorkovanja. Osim toga sadrži i opisni dio koji se odnosi na karakterizaciju okoliša u kojem je uzorak uzet: tip vegetacije, blizinu potencijalnih onečišćivača (promet, industrija, poljoprivredne površine), obilježje reljefa, boju i teksturu tla te litološka svojstva podloge. Svi su ovi podatci standardizirani i dio su baze podataka za izradbu digitalnoga geokemijskog atlasa R. Hrvatske (Slika 5.4).

5.2. Laboratorijske metode

5.2.1. Anorganske geokemijske analize tala s ICP-AES, ICP-MS i AAS

Kemijske analize uzorkovanih tala obavljene su nakon skoro potpunog razaranja uzorka (smjesa koncentriranih kiselina: HClO_4 - HNO_3 - HCl - HF pri 200 °C) simultanom multielementnom analizom – atomskom emisijskom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES), masenom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) i atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (AAS) u ACTLABS, Toronto, Kanada i ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Kanada. Oba laboratorija posjeduju ISO 9002 akreditaciju.

5.2.1.1. Ekstrakcija smjesom koncentriranih kiselina (HF - HCl - HNO_3 - HClO_4)

Priprema uzoraka za kemijsku analizu ovisi ponajviše o primijenjenoj analitičkoj tehnici i potrebnim donjim granicama detekcije elemenata. Razaranje 0,25 g uzoraka frakcije tla <0,063 obavljeno je u teflonskim posudicama s 10 mL otopine koju čini smjesa koncentriranih kiselina (HF - HCl - HNO_3 - HClO_4). Otopina se isparuje do suhoga stanja na 200 °C. Nakon toga talog se otapa s 4 mL 50 %-ne HCl , a zagrijavanje uzorka obavlja se u mikrovalnoj pećnici. Nakon hlađenja otopine su prebačene u polipropilenske odmjerne bočice i nadopunjene na konačni volumen od 10 mL s 5 %-nom HCl . Otopine su analizirane masenim spektrometrom Perkin Elmer Elan 6000 ili 9000 ICP (ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Kanada) na ukupno 41 element: Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn i Zr. Razaranje refraktornih minerala, kao što su kasiterit, volframit, kromit, spinel, beril, cirkon, turmalin, magnetit i barit navedenom je smjesom kiselina nepotpuno. Pri takvoj pripremi uzoraka moguće je i gubitak As i Cr isplinjavanjem HClO_4 . Pri tom postupku Si je potpuno volatiliziran s HF . Prema preporukama za izradbu geokemijskih atlasa DARNLEY et al., (1995) elementi kojih su koncentracije manje od donje granice određivanja u više od 20 % uzoraka ne uzimaju se u obzir prigodom izradbe geokemijskih atlasa. Stoga su u ovom atlasu

prikazani sljedeći elementi koji zadovoljavaju navedene kriterije: Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sc, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn i Zr.

5.2.1.2. Ekstrakcija u zlatotopci (HRN ISO 11047:2004)

Većina istraživača u Hrvatskoj za analizu tla u svrhu utvrđivanja antropogenih utjecaja primjenjuje određene protokole u Hrvatskoj regulativi. Granične koncentracije za tla navode se samo u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima utvrđenih ekstrakcijom zlatotopkom i Pravilnika o ekološkoj proizvodnji i uzgoju bilja u proizvodnji biljnih proizvoda (Narodne Novine, 1992, 2001). Zato je napravljeno ukupno 178 analiza koncentracija elemenata u tlima nakon ekstrakcije zlatotopkom. U navedenim pravilnicima nalaze se granične koncentracije za tla koja se upotrebljavaju za poljoprivrednu i ekološku proizvodnju, a od navedenih parametara u njima se nalaze samo odabrani teški metali (Pb, Zn, Cd, Co, Cr, Ni, Mo, As, Hg, Cu).

U 1 g uzorka tla dodano je 3 mL destilirane vode, 7,5 mL 6 M HCl i 2,5 mL 14 M HNO_3 , na 20 °C i ostavljeno da reagira preko noći. Nakon toga uzorak je zagrijan do vrenja u trajanju od 2 sata, a otopina je ohlađena i filtrirana. Za analizu žive izluživanje je provedeno istim postupkom zlatotopkom (smjesa koncentriranih kiselina HNO_3 : HCl u omjeru 1:3), ali temperatura zagrijavanja bila je niža od 60 °C. Analiza Hg provedena je bezplamenom atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (CV-FAAS).

5.2.1.3. Kontrola kvalitete analiza

Pouzdanost analiza moguće je prikazati točnošću i preciznošću analitičke tehnike, pri čemu je točnost analitičke tehnike definirana kao odstupanje rezultata analize od pravih koncentracija elemenata u uzorcima, a preciznost kao mjera mogućnosti dobivanja identičnih rezultata primjenom iste metode na istom uzorku (ROSE et al., 1979, THOMPSON, 1983.).

Točnost predstavlja omjer dobivene koncentracije analiza i preporučene koncentracije elementa u standardu (eng. *standard reference material-SRM*). Upotrijebljeni su geološki standardni uzorci GXR-2, GXR-5 i SJS-1. Rezultati analiza standardnih geoloških uzoraka, zajedno s preporučenim vrijednostima (GLADNEY & BURNS 1984; GOVINDAIRAJU, 1989) i odstupanjima, prikazani su u Tablici 5.1. Većina koncentracija analiziranih elemenata manja je od preporučenih koncentracija za navedene standarde, jer su preporučene koncentracije dobivene s pomoću XRF-a ili taljevinama uzoraka sa litijevim-metaboratom i njihovim otapanjem u kiselinama te stoga predstavljaju ukupnu (eng. *total*) koncentraciju elemenata. Za razliku od toga, metoda razaranja koja je ovdje primjenjena, predstavlja »gotovo ukupnu« koncentraciju (eng. *near total*), jer se neki refraktorni minerali kao što je već navedeno ne otapaju. U pogledu aluminija osobito su problematični GXR-2 i GXR-5, jer su u pitanju boksitična tla koja sadržavaju netopljive rezistentne aluminijske

Geokemijska baza podataka

Broj točke uzorkovanja	1	Munsell boja - šifra	5YR 3/4	Ag (mg/kg)	0,6	Rb (mg/kg)	113
List karte M 1: 200000	Rijeka	Munsell boja opisno	tamnocrvenkasto smeđa	Al (%)	10,8	S (%)	0,03
List karte M 1: 25000	Žbandaj	Skeletacija		As (mg/kg)	31	Sb (mg/kg)	3
List OGK1	Rovinj	HC1		Au (mg/kg)		Sc (mg/kg)	18
Regija	Primorje	Promjer		Ba (mg/kg)	298	Se (mg/kg)	
Područje-lokalitet	Istra	Količina		Be (mg/kg)	4	Sn (mg/kg)	5,2
Županija	Istarska	Nakupine u tlu		Bi (mg/kg)	3	Sr (mg/kg)	59
Y5		Organska tvar		Ca (%)	0,68	Ta (mg/kg)	0,25
X5		Okolis: vrsta uzorka	prirodan	Cd (mg/kg)	0,2	Te (mg/kg)	
Y6		Okolis: rub bjelogorične šume, livada		Ce (mg/kg)	98	Th (mg/kg)	18
X6		Okolis: upotreba	vrlo gusta	Co (mg/kg)	20	Ti (%)	0,403
h	60	Zagađenost: vrsta zagađ.	poljoprivreda	Cr (mg/kg)	152	U (mg/kg)	3
Reljef	zaravan	Zagađenost: prisutnost	moгуća	Cu (mg/kg)	44	V (mg/kg)	175
Smjer nagiba		Udaljenost		Fe (%)	5,34	W (mg/kg)	2
Nagib terena	0			Hf (mg/kg)	2	Y (mg/kg)	20,1
Starost OGK1	J-3			Hg (μg/kg)	50	Zn (mg/kg)	120
Litologija: terenska odredba	vapnenac			K (%)	1,37	Zr (mg/kg)	87,4
Litologija na točki prema OGK1	vapnenac			La (mg/kg)	54		
Pedologija: dominantna jedinica	Crvenica lešivirana	pH		Li (mg/kg)	86		
Pedologija: ostale jedinice	15			Mg (%)	0,39		
HCl uzorka		Napomene		Mn (mg/kg)	791		
Tip tla	crvenica			Mo (mg/kg)	4,9		
Šifra		Datum uzorkovanja	3.10.2000	Na (%)	0,379		
Struktura		Uzorkovali		Nb (mg/kg)	12,5		
Tekstura				Ni (mg/kg)	111		
				P (%)	0,065		
				Pb (mg/kg)	42		

Record: 1 of 2521

Slika 5.4. Geokemijska baza podataka.

Figure 5.4. Geochemical database.

coarse soil fractions (<2 mm) and their concentrations in fine fractions (<0.063).

According to »Guidelines for the production of Basic Geochemical Map of Croatia« (HALAMIĆ et al., 2000), the database consists of field data collected during the sampling and of analytical data. The field observation data were entered into the standard form which contains administrative information like sample number, soil type, XY coordinates, elevation above sea level and the date of sampling. Besides, it contains the data about the sampling environment, vegetation type, potential pollution sources (traffic, industry, agriculture), relief, colour and soil structure, and type of the bedrock. All these data are the part of GIS database for the production of the digital geochemical atlas of Croatia. (Figure 5.4.).

5.2. Analytical methods

5.2.1. Inorganic chemical analysis of soils with ICP-AES, ICP-MS and AAS

Chemical analysis of sampled soil were performed after near-total (a hot acid mixture: HClO_4 - HNO_3 - HCl - HF at 200 °C) decomposition for 41 elements by ICP-AES, ICP-MS and AAS in the ACME Labs in Vancouver and ACTLABS in Toronto, Canada. Both laboratories are certified by ISO 9002 accreditation.

hidrokside i Zr koji se nalazi u obliku minerala cirkona u teškoj frakciji tla. Ako omjer koncentracija elemenata dobivenih analizom i preporučenih vrijednosti u standardnim uzorcima, izražen u postocima za većinu analiziranih uzoraka, ne prelazi 10 % takve analize su zadovoljavajuće točnosti.

Preciznost je dobivena ponavljanjem analize slučajno izabranih uzoraka iz serije uzoraka tala te je statistički prikazana kao koeficijent varijacije (*c.v.*), izražen u (%) (ROSE et al., 1979):

$$c.v.(%) = 100 \frac{S_a}{X}$$

pri čemu su: S_a = standardna devijacija; X = aritmetička sredina.

Rezultati odredbe preciznosti analitike nalaze se u Tablici 5.2. Srednje vrijednosti koeficijenta varijacije uglavnom su ispod 15 %, a za većinu elemenata i ispod 10 %. DARNLEY et al., (1995) preporučuju da koeficijenti varijacije za glavne elemente ne smiju prelaziti 3 %, za elemente u tragovima 10 % a za neke elemente u ultra tragovima 30 %.

5.2.1.4. Odnos koncentracije elemenata dobivenih ekstrakcijom zlatotopkom i ukupnih koncentracija

Prosudba stupnja onečišćenja područja temelji se primarno na utjecaju onečišćenja na ljudsko zdravlje ili okoliš, ali isto tako i na razlici u koncentraciji onečišćivača u onečišćenom području u odnosu na pozadinski šum okolnog područja (eng. *background*) ili definiranim graničnim koncentracijama. Konačno vrednovanje razina onečišćenja potencijalno toksičnim elementima (PTE) uključuje kombiniranu ocjenu okolišnih sadašnjih uvjeta u istraživanom prostoru, usporedbe utvrđenih koncentracija PTE s referentnim pozadinskim koncentracijama PTE u tlima, ukupne količine PTE i prostora zahvaćenog onečišćenjem.

U Hrvatskoj se regulativi granične koncentracije potencijalno toksičnih elemenata (PTE) za tla navode u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima (Narodne Novine, 1992). Navedene koncentracije u tom Pravilniku odnose se na ekstrakciju tla zlatotopkom. Osim u navedenom Pravilniku, ekstrakcija zlatotopkom primjenjuje se za analizu

5.2.1.1. Extraction with HF-HCl-HNO₃-HClO₄

Pretreatment of soil samples for chemical analysis depends on the analytical technique applied and on the necessary detection limits for certain elements. Dissolution of soil samples with the mixture of concentrated acids HF-HCl-HNO₃-HClO₄ and the resulting concentrations in soils are termed in geochemical literature »near-total« concentrations since the most resistant minerals (zircon, titanite, chromite) are not dissolved during the dissolution procedure. The dissolution of 0.25 g of <0.063 soil fraction was performed in Teflon beakers with 10 mL acid solution containing equal amounts of HF, HCl, HNO₃, and HClO₄. The solution evaporated to dryness at 200 °C, after which the residuum was dissolved with 4 mL HCl in a microwave digester. After cooling, a 5 % HCl solution was added to the resulting solution to fill 10 mL polypropylene flasks. The solutions were analyzed by mass spectroscopy using a Perkin Elmer Elan 6000 or 9000 ICP-MS (ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Canada) for a set of 41 elements: Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn, and Zr. The dissolution of refractory minerals such as casiterite, wolframite, chromite, spinele, berile, zircon, tourmaline, magnetite and barite with the above-mentioned solution was incomplete. Moreover, due to evaporation of HClO₄, losses of As and Cr are also possible. Silica completely evaporated with HF. The recommendations by DARNLEY et al., (1995) for the construction of geochemical maps for elements that have concentrations lower than detection limits in more than 20 % of the samples neither should nor are used for mapping. Therefore, of the 41 analyzed elements only the following that meet this criterion were used: Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sc, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn, and Zr.

5.2.1.2. Extraction by aqua regia (HRN ISO 11047:2004)

In Croatia, studies on soil pollution related to potentially toxic elements (PTE) are performed according to the HRN ISO 11047:2004 protocol which uses aqua regia as the extracting solution. The threshold and the maximum allowable concentrations are defined in the Protocol for Protection of Agricultural Soils from Polluting Substances (Croatian Official Gazette, 1992, 2001). In order to compare the »near-total« and aqua regia concentrations of metals in soils, 178 samples were reanalyzed after aqua regia extraction since the trigger values for the following elements: Pb, Zn, Cd, Co, Cr, Ni, Mo, As, Hg, Cu are defined by the Protocols on the basis of aqua regia soil extraction .

The extraction was performed on 1-gram soil sample treated with 3 mL of deionised water, and 7.5 mL of 6 M HCl + 2.5 ml of 14 M HNO₃, at 20 °C overnight. After the sample has been heated and boiled for 2 h the resulting solution was cooled and filtered. Mercury analysis was performed using the same procedure but the heating temperature was less than 60 °C and it was performed by flameless atomic adsorption spectrometry (CV-FAAS).

5.2.1.3. Quality control (QC)

The reliability of the performed analysis is presented by its accuracy and precision control, the former being defined as the ability of a measurement to match the actual value of the quantity being measured, and the latter as the ability of a measurement to be consistently reproduced on the same sample (ROSE et al., 1979, THOMPSON, 1983).

The accuracy of the analyses was controlled with the aid of certified geological standard reference materials (SRM) i.e. soils from the USGS, GXR-2, GXR 5, and SJS-1. The precision of the analyses was determined by repeated analyses of both certified reference samples and randomly selected soil samples. The results of certified geological standard reference materials are presented in Table 5.1. together with the recommended values (GLADNEY & BURNS 1984; GOVINDAIRAJU, 1989) and their variation. Most of the concentrations of measured elements are lower then recommended values since the recommended certified values were obtained by XRF analysis or by analysis of solutions obtained after fusion with lithium methaborate, and the certified values in the standards represent »total« concentration values, not »near-total« values obtained by HF-HCl-HNO₃-HClO₄ extraction. Aluminum is especially problematic in GXR-2 and GXR-5, which are bauxitic soils containing insoluble aluminum hydroxides and Zr within insoluble zircon. If the ratio of the obtained concentrations in the analyzed SRMs and the certified concentration values of SRMs is less then 10 %, the performed analysis is considered satisfactory and acceptable.

The obtained precision, which is the ability of a measurement to be consistently reproduced on the same soil sample, is statistically presented as the coefficient of variation (*c.v.*), expressed as percentage (%) (ROSE et al., 1979):

$$c.v.(%) = 100 \frac{S_a}{X}$$

Where:

S_a = standard deviation; X = arithmetic mean.

The precision results of the performed analysis are given in Table 5.2. The arithmetic means of the coefficient of variation is generally less than 15 % and for most analyzed elements below 10 %. DARNLEY et al., (1995) recommend that the coefficients of variation for major elements should not be higher than 3 % and for most trace elements less then 10 %, while some ultra-trace elements can have coefficients of variation up to 30 %.

5.2.1.4. Relationship between »near-total« and aqua regia concentrations in analyzed soils

Bydefinition, heavy metal pollution level in a certain area is based on the effect that the pollution has on human health and the environment, as well as the difference between concentrations of elements in the polluted region and the background (baseline) concentrations of the surrounding area. The final pol-

Tablica 5.1. Točnost kemijskih analiza na temelju geokemijskih standarda USGS-a. (Opaska: PV – preporučene koncentracije u standardnim uzorcima prema GOVINDARAJU (1989), GLADNEY & BURNS, (1984). IV – Koncentracije elementa analiziranog standarda, *c.v.* – koeficijent varijacije.

Table 5.1. Accuracy of chemical analysis based on geochemical standard USGS's. (Note: PV – the recommended concentration of standard samples by GOVINDARAJU (1989), GLADNEY & BURNS, (1984). IV – Concentrations of the analyzed elements of standards, *c.v.* – coefficient of variation.

Element	GXR-2 PV	IV	<i>c.v.</i> %	Točnost Accuracy %	GXR-5 PV	IV	<i>c.v.</i> %	Točnost Accuracy %	SJS-1 PV	IV	<i>c.v.</i> %	Točnost Accuracy %
Al	19.95	6.98	4	35	22.66	6.91	3	30	8.1	7.96	1	98
As	22	19.6	12	89	10.9	11.2	37	102	9.1	7.5	47	82
Ba	2000	2170	6	108	1800	2043	10	114	880	856	2	97
Ca	0.88	0.89	3	101	0.82	0.8	2	97	2.2	2.22	4	101
Co	9	8.8	5	98	30	30.5	6	102	15	12	0	80
Cr	37	31	3	84	100	92	6	92	129	100	4	78
Cu	74	76	4	103	360	350	2	97	40	39	4	98
Fe	2.03	1.87	4	92	3.48	3.39	5	98	3.9	4	0	103
K	1.52	1.32	4	87	0.9	0.84	5	94	1.9	1.86	3	98
La	25	24.6	2	98	18	18.3	8	102	24	23.5	3	98
Mg	0.95	0.81	5	86	1.33	1.03	2	77	1.5	1.47	2	98
Mn	998	977.4	2	98	304	297.2	6	98	540	531.5	2	98
Na	0.51	0.54	3	105	0.72	0.75	4	103	1.1	1.115	15	101
Nb	–	7.8	11	–	–	4.7	17	–	7	7	20	100
Ni	18	18.2	7	101	63	71.5	5	113	73	6.95	3	95
P	–	0.071	4	–	–	0.03	7	–	0.06	0.057	10	95
Pb	620	695.2	3	112	22	19	21	86	17	25	62	147
Sc	6.8	5	0	74	7.8	5.5	29	71	14	11	0	79
Sr	160	155	4	97	120	109.8	2	92	240	224	3	93
Th	8.3	8.6	6	104	5.3	6	11	113	12	13	0	108
Ti	0.3	0.26	2	88	0.23	0.21	5	91	0.37	0.345	2	93
V	57	49.2	3	86	60	51.7	4	86	130	125.5	2	97
Y	–	14.8	3	–	–	12.8	8	–	16	17.5	4	109
Zn	500	505.2	6	101	50	51.17	9	102	110	106	3	96
Zr	200	95	12	48	140	53.3	6	38	–	81.5	72	–

Objašnjenje: PV – preporučene koncentracije u standardnim uzorcima prema GOVINDARAJU (1989), GLADNEY & BURNS, (1984).

IV – Koncentracije elementa analiziranog standarda, *c.v.*- koeficijent varijacije

Explanation: PV – recommended concentration values by GOVINDARAJU (1989), GLADNEY & BURNS, (1984).

IV – Average concentrations obtained during this project, *c.v.*- coefficient of variation (%).

Tablica 5.2. Preciznost analize s ICP-AES i ICP-MS, broj ponovljenih analiza = 35.

Table 5.2. Precision of analysis by ICP-AES and ICP-MS, number of reanalyzed samples = 35

Element	c.v. %	Element	c.v. %	Element	c.v. %
Cu	4 %	Th	7 %	Ba	2 %
Pb	2 %	Sr	3 %	Ti	2 %
Zn	5 %	Sb	6 %	Al	3 %
Ag	2 %	V	2 %	Na	3 %
Ni	8 %	Ca	1 %	K	2 %
Co	7 %	P	4 %	Zr	1 %
Mn	3 %	La	2 %	Y	0 %
Fe	2 %	Cr	4 %	Nb	8 %
As	11 %	Mg	1 %	Sc	0 %

šumskih tala, za ocjenu nultoga stanja pri izradbi studija utjecaja na okoliš i kao mjera maksimalne biodostupnosti elemenata.

Poljoprivredno tlo smatra se onečišćenim kada su izmjerene koncentracije navedenih elemenata u ekstraktu zlatotopke veće od koncentracija navedenih u Tablici 5.3.

Za potrebe Geokemijskog atlasa R. Hrvatske postupak ekstrakcije proveden je prema HRN ISO 11047:2004 (Kakvoća tla – Određivanje kadmija, kroma, kobalta, bakra, olova, mangana, nikla i cinka nakon ekstrakcije zlatotopkom – Metoda plamene i bezplamene atomske apsorpcijske spektrometrije), što je poslužilo kao dodatna provjera točnosti analiza dobivenih otapanjem uzoraka tla smjesom koncentriranih kiselina HCl-HF-HNO₃-HClO₄ (Tablica 5.4.). Analiza istih uzoraka tla zlatotopkom i smjesom koncentriranih kiselina omogućila je i izradu regresijskih modela pomoću kojih je moguće procijeniti ukupne udjele metala u tlima na osnovi rezultata dobivenih ekstrakcijom zlatotopkom i obrnuto. Količina elemenata ekstrahiranih zlatotopkom u odnosu na ukupnu količinu elemenata predstavlja efikasnost izluživanja (eng. *recovery*) koji se izražava u postotcima ukupnog udjela elemenata.

Usporedbom dobivenih koncentracija elementa u tlima ekstrakcijom zlatotopkom (prema HRN ISO 11047:2004) i analitičkog protokola usvojenog za potrebe Geokemijskog atlasa R. Hrvat-

Tablica 5.3. Granične koncentracije onečišćenja teškim metalima za poljoprivredna tla (u mg/kg suhog tla) (Narodne Novine, 1992) nakon izluživanja sa zlatotopkom (3:1, HCl-HNO₃).

Table 5.3. Boundary values for heavy metal contaminations for agricultural soils (in mg/kg of dry soil) (Narodne Novine, 1992) after leaching by Aqua Regia (3:1, HCl: HNO₃).

mg/kg	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Pjeskovito tlo <i>Sandy Soil</i>	0.0–0.5	0–40	0–60	0.0–0.5	0–30	0–50	0–60
Praškasto-ilovasto tlo <i>Silty-Loamy Soil</i>	0.5–1.0	40–80	60–90	0.5–1.0	30–50	50–100	60–150
Glinasto tlo <i>Clayey Soil</i>	1.0–2.0	80–120	90–120	1.0–1.5	50–75	100–150	150–200

ske (ukupne koncentracije u tlu na temelju otapanja uzoraka HCl-HF-HNO₃-HClO₄) zapaža se širok raspon efikasnosti izluživanja zlatotopkom za različite tipove tla. Međusobna korelacija (Tablica 5.5.) za analizirane PTE vrlo je visoka ($r > 0.9$) te se stoga distribucije Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Co, Mn ne razlikuju od distribucije ukupnih koncentracija dobivenih otapanjem s HCl-HF-HNO₃-HClO₄ (MIKO, 2008).

U Tablici 5.6. prikazani su medijani distribucije efikasnosti izluživanja zlatotopkom grubo podijeljenih u 6 skupina. Prvu skupinu čine elementi s efikasnošću ekstrakcije zlatotopkom od 90 do 100 % a nju čine sljedeći elementi u nizu od 100 do 89 %: Co>As>Cd>Mn>Pb>Cu. Drugu skupinu elemenata čine Fe>Zn>P>Ca>Mo>Ni u nizu od 80 do 70 %. Efikasnost izluživanja zlatotopkom za niz elemenata V>Mg>Cr>La je od 60 do 50 %, izluživost od 40 do 30 % pokazuju Th>Al>Ba, dok je izluživost za Sr i K 20 %. Najmanje izluživi elementi s zlatotopkom su Na i Ti (3 %). Većina potencijalno toksičnih elemenata pada u prve dvije skupine i njihova izluživost je od 70 do 100 %. Iz te skupine izdvaja se Cr sa 60 %.

Najširi raspon ekstrakcije zapaža se za Ca i kreće se od 20 % do 100 %, s najvećim koncentracijama za tla razvijena na flišolikim naslagama i rendzinama na dolomitu. Od svih analiziranih PTE, Pb pokazuje najmanju varijabilnost bez obzira na vrstu tla. Fe i Al također su u uskom rasponu, neovisno o tipu tla. Otapanjem Fe hidroksida i oksida oslobađaju se i svi mikroelementi i PTE vezani za te mineralne faze u tlu.

Na Slici 5.5. prikazani su pojedinačni uzorci tla s efikasnostima izluživanja zlatotopkom za analizirane elemente u odnosu na distribuciju ukupnih koncentracija istih elemenata. Na temelju visoke korelacije ($r = 0.90$ do $r = 0.99$, Tablica 5.5.) koncentracija dobivenih ekstrakcijom zlatotopkom i ukupnih koncentracija izrađen je linearni regresijski model odnosa ukupne koncentracije elemenata i zlatotopkom izluživih koncentracija elemenata u tlima (Slika 5.6.). Linearni regresijski modeli napravljeni su pomoću linearne jednadžbe (Tablica 5.7.). Primjerice za Cu linearna jednadžba ima sljedeći oblik:

$$Cu_{ar} = -3,7125 + 1,0324 \times x,$$

pri čemu »Cu_{ar}« predstavlja koncentraciju Cu dobivenu izluživanjem zlatotopkom, a »x« ukupnu koncentraciju Cu. Ovaj regresijski model omogućuje procjenu udjela svakog elementa izluživog zlatotopkom iz ukupne koncentracije elementa u tlu. Prema navedenom modelu za Cu, ukupna koncentracija od npr. 50 mg/kg odgovara koncentraciji od 48 mg/kg izluživoj zlatotopkom (za $p = 0.95$). Modeli za Sr, Ba, Ti, Na, i K, zbog niskih koeficijena korelacije (Tablica 5.5.) između ukupnih i izluživih koncentracija, bili bi vrlo nepouzdaniji te takvi nemaju smisleni uporabnu vrijednost u procjeni ukupnih koncentracija elemenata u tlu iz koncentracija dobivenih zlatotopkom. Najbolju procjenu s pomoću modela daju elementi čija se izluživost sa zlatotopkom kreće od 80 do 100 % (Tablica 5.6.; Co, As, Cd, Mn, Pb, Cu, Fe, Zn).

lution impact of potentially toxic elements (PTE) is determined through a combination of environmental factors within the studied area, which include the background values of PTE and the impacted area.

The Croatian legislative on trigger values in soil related to PTE is given in the (Narodne Novine, 1992, 2001). The aqua regia concentration thresholds for soils given in the Protocol are also used to evaluate forest, industrial and urban soils, to undertake environmental impact studies, and to use as a measure of maximal possible bioavailability of elements.

Arable soils are considered to be polluted when concentrations in soils extracted with aqua regia exceed the values presented in Table 5.3.

In order to compare the »near-total« concentrations for soils in Croatia within the framework of the »Basic Geochemical Map of Croatia« with those used by agricultural scientists and the current national Protocol (Narodne Novine, 1992), a part of the samples was analyzed after extraction with aqua regia in accordance with the HRN ISO 11047:2004 protocol (Soil quality – determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc after extraction with aqua regia and analysis with flame AAS), which served as the accuracy control of the analysis performed after extraction with HCl-HF-HNO₃-HClO₄ (Table 5.4.). The comparison of analysis results after both extractions allowed the construction of regression models based on which it is possible, within the statistical error, to predict the aqua regia concentrations of PTE from »near-total« concentrations and »near-total« concentrations form aqua regia results. The amount of elements extracted by aqua regia in comparison to »near-total« concentrations is termed a recovery; it represents a measure of aqua regia efficiency to extract metals, and it is expressed as a percentage of the »near-total« concentration of an element.

The comparison of concentrations obtained by the two extraction procedures shows a wide range of recovery by aqua regia for different types of soils. The correlation coefficients (Table 5.5.) between the concentrations of the analyzed PTE are very high ($r > 0.9$). Therefore, spatial distributions of Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Co, and Mn generally do not differ from distributions of »near-total« concentrations obtained by extraction with HCl-HF-HNO₃-HClO₄ (MIKO, 2008).

Table 5.6. shows the median distribution values of the recovery by aqua regia in which the analyzed elements are distributed in six percentage ranges. The first group are elements with aqua regia recovery that lies between 90 and 100 % and the following series of elements lies within this group: Co>As>Cd>Mn>Pb>Cu. The second group of elements comprises those with median distributions of recovery between 70 and 80 % and the following elements fall within this group: Fe>Zn>P>Ca>Mo>Ni in the series from 80 to 70 %. The recovery for the series of elements V>Mg>Cr>La ranges from 60 to 50 %, the recovery from 40 to

Tablica 5.4. Osnovni statistički parametri za udjele koncentracija elemenata ekstrahiranih zlatotopkom i ukupne koncentracije elemenata u tlima izraženi u (%) (N = 178).

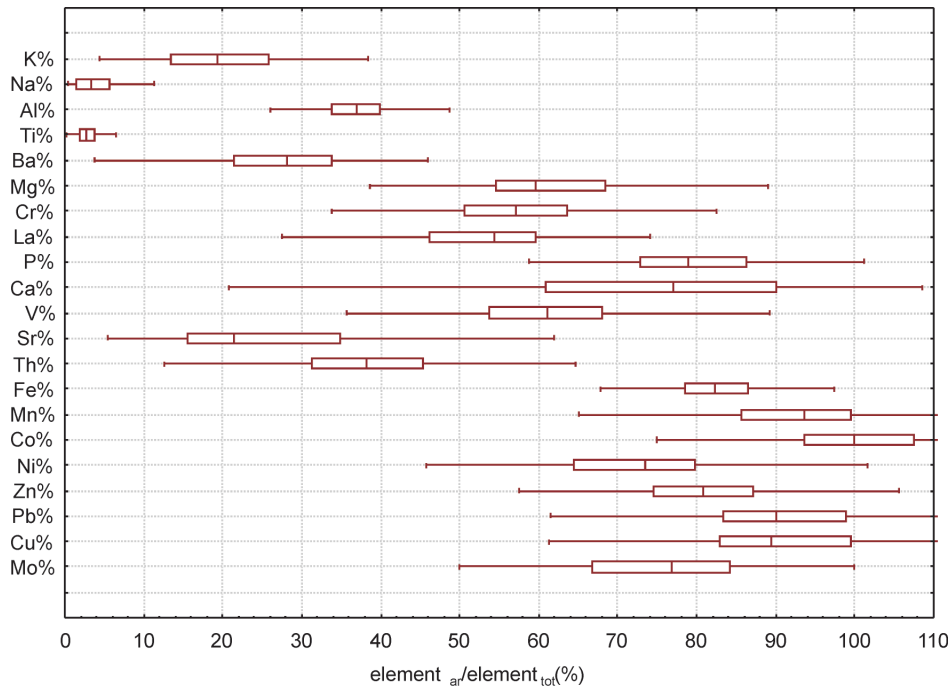
Table 5.4. Basic statistical parameters for the shares of the concentrations of elements leached by Aqua Regia and the total concentration of elements in soil are expressed in (%) (N = 178).

Element	Srednja vrijednost <i>Mean</i>	Medijan <i>Median</i>	Minimum <i>Min</i>	Maksimum <i>Max</i>	Standardna devijacija <i>StDev</i>
Al	36.93	37.05	15.81	64.73	6.33
As	110.34	96.30	45.45	312.00	47.71
Ba	27.81	28.08	2.54	55.08	9.40
Ca	73.12	77.04	14.29	108.46	20.92
Cd	90.24	93.95	25.00	125.00	20.92
Co	100.33	100.00	69.61	123.33	11.06
Cr	57.56	57.21	23.58	109.20	11.27
Cu	91.31	89.50	61.29	123.60	11.42
Fe	82.43	82.21	65.81	115.97	6.08
K	19.51	19.28	4.35	38.52	8.36
La	52.91	54.40	11.32	101.96	13.21
Mg	63.94	59.54	38.71	104.61	14.71
Mn	92.33	93.54	58.33	118.86	11.17
Na	4.19	3.28	0.38	20.83	3.69
Ni	73.05	73.43	45.86	101.52	11.19
P	79.44	78.86	58.82	111.16	9.33
Pb	91.28	90.12	35.29	107.04	13.05
Sr	27.39	21.40	5.41	92.14	19.13
Th	38.32	38.13	10.00	64.71	10.65
Ti	2.91	2.71	0.27	7.69	1.47
V	60.66	61.11	26.80	93.88	11.56
Zn	80.60	80.83	50.00	110.14	10.33

30 % is characteristic of Th>Al>Ba, while the recovery for Sr and K is 20 %. The least extractable elements by aqua regia are Na and Ti (3 %). Most of the PTE elements fall within the recovery range of 70 to 100 %. Only chromium, with 60 % recovery, does not fall within this range.

The widest recovery range was determined for Ca, spanning from 20 to 100 %, with the highest recovery in soils developed on flysch, like deposits and rendzinas developed on dolomite. Lead shows least dependence on soil type as do Fe and Al. Most PTE have a high correlation with Fe indicating that most hydroxides and iron oxides are dissolved and trace elements are linked with this mineral phase in the soil.

In Figure 5.5. individual sample aqua regia recovery values are plotted in comparison to »near-total« concentrations. Based on high correlation coefficients (from $r = 0.90$ to $r = 0.99$, Table 5.5.), it was possible to develop a linear regression model for each el-



Slika 5.5. Rasponi udjela koncentracija elemenata ekstrahiranih zlatotopkom (element_{ar}) i ukupne koncentracije elemenata u tlima (element_{tot} u %).

Figure 5.5. The recovery ranges for extraction with aqua regia (element_{ar}) and »near-total« concentrations (element_{tot} in %).

Tablica 5.5. Korelacijska matrica za ukupne koncentracija elemenata ekstrahiranih smjesom četiri kiseline (HCl-HF-HNO₃-HClO₄) i zlatotopkom (HCl:HNO₃; 3:1) ekstrahiranih koncentracija elemenata u tlima zapadne Hrvatske (N=178).

Table 5.5. Correlation matrix for total element concentration extracted by the mixture of four acids (HCl-HF-HNO₃-HClO₄) i zlatotopkom (HCl:HNO₃; 3:1)

HCl-HF-HNO ₃ -HClO ₄																						
	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	Fe	As	Sr	Cd	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	
Cu	0.99																					
Pb	0.13	0.94																				
Zn	0.30	0.68	0.93																			
Ni	0.25	0.25	0.54	0.91																		
Co	0.29	0.30	0.54	0.84	0.95																	
Mn	0.19	0.41	0.53	0.59	0.59	0.98																
Fe	0.24	0.36	0.59	0.76	0.85	0.52	0.97															
As	0.24	0.34	0.50	0.54	0.62	0.43	0.62	0.84														
Sr	0.03	−0.15	−0.24	−0.07	−0.22	−0.17	−0.37	−0.17	0.68													
Cd	0.13	0.44	0.59	0.54	0.35	0.56	0.29	0.21	−0.10	0.97												
V	0.31	0.34	0.49	0.79	0.68	0.49	0.66	0.48	−0.05	0.56	0.92											
Ca	−0.04	−0.29	−0.43	−0.35	−0.52	−0.34	−0.71	−0.24	0.12	−0.15	−0.48	0.99										
P	0.15	0.61	0.38	0.08	0.06	0.32	0.02	−0.01	0.05	0.21	0.03	0.00	0.98									
La	0.10	0.27	0.60	0.62	0.49	0.48	0.44	0.25	−0.08	0.70	0.47	−0.34	0.11	0.84								
Cr	0.32	0.25	0.39	0.79	0.72	0.50	0.62	0.30	0.08	0.46	0.76	−0.31	0.19	0.35	0.94							
Mg	−0.11	−0.36	−0.44	−0.44	−0.55	−0.36	−0.70	−0.21	−0.16	−0.21	−0.50	0.79	−0.09	−0.25	−0.52	0.99						
Ba	0.22	0.34	0.47	0.50	0.65	0.59	0.62	0.37	−0.03	0.30	0.57	−0.42	0.25	0.23	0.45	−0.43	0.37					
Ti	−0.08	−0.15	−0.22	−0.21	−0.25	−0.22	−0.34	−0.11	−0.06	−0.09	−0.27	0.36	−0.11	0.29	−0.24	0.43	−0.27	−0.34				
Al	0.19	0.39	0.63	0.70	0.77	0.51	0.87	0.48	−0.04	0.47	0.73	−0.58	0.15	0.43	0.57	−0.55	0.28	0.73	0.87			
Na	0.22	−0.05	−0.01	0.26	0.25	0.08	0.12	0.06	0.12	−0.12	0.20	0.15	0.07	0.06	0.35	0.14	−0.13	0.00	0.07	−0.15		
K	0.25	0.11	0.22	0.38	0.44	0.32	0.38	0.14	0.05	−0.02	0.41	−0.18	0.22	0.02	0.46	−0.23	0.17	0.25	0.35	−0.05	0.65	

Tablica 5.6. Medijani distribucije efikasnosti izluživanja zlatotopkom za analizirana tla na području zapadne Hrvatske.

Table 5.6. Median values of distribution efficiencies leached by Aqua Regia for analyzed soil in the area of western Croatia.

	Co	As	Cd	Mn	Pb	Cu	Fe	Zn	P	Ca	Mo	Ni	V	Mg	Cr	La	Th	Al	Ba	Sr	K	Na	Ti
Efikasnost izluživanja %	90–100 %						70–80 %						50–60 %			30–40 %			20 %		<5 %		
	100,0	96,3	94,0	93,5	90,1	89,5	82,2	80,8	78,9	77,0	76,9	73,4	61,1	59,5	57,2	54,4	38,1	37,1	28,1	21,4	19,3	3,3	2,7

ement based on aqua regia extraction concentrations and »near-total« concentrations in soils (Figure 5.5.). The linear regression models have linear regression type of equation (Table 5.7.). In the case of Cu the following equation applies:

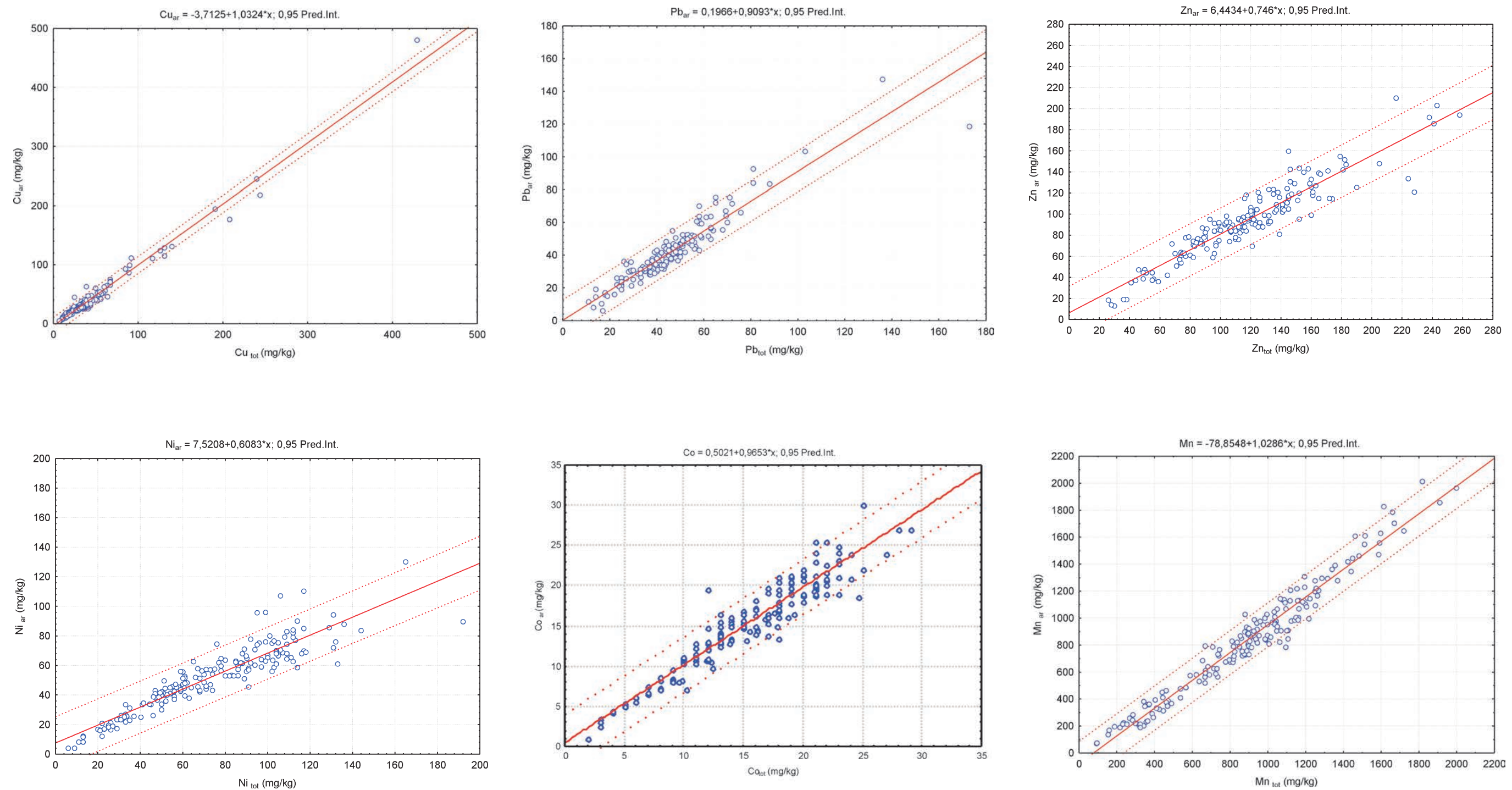
$$\text{Cu}_{\text{ar}} = -3.7125 + 1.0324 \times x,$$

where »Cu_{ar}« is the concentration of Cu measured after extraction with aqua regia, while »x« represents the »near-total« concentration of Cu. This regression model allows the prediction of the amount of element that could be extracted by aqua regia based on the »near-total« concentrations. Based on this model, in the case of Cu, the »near-total« concentration of 50 mg/kg would give an aqua regia concentration of 48 mg/kg (for p = 0.95). The models for Sr, Ba, Ti, Na, and K, due to low correlation coefficients (Table 5.5.) between aqua regia extractions and »near-total« concentrations, do not have an applicable model because the error of predicted values would be too high. The best regression models are for the elements that fall within the median recovery range from 80 do 100 % (Table 5.6.; Co, As, Cd, Mn, Pb, Cu, Fe, Zn).

Tablica 5.7. Linearni regresijski modeli za odnose ukupne koncentracija elemenata i zlatotopkom ekstrahiranih koncentracija elemenata u tlima zapadne Hrvatske (N = 178) »element_{ar}« predstavlja koncentraciju Cu dobivenu izluživanjem zlatotopkom, a »x« ukupnu koncentraciju Cu dobivenu razaranjem sa smjesom kiselina HCl-HF-HNO₃-HClO₄).

Table 5.7. Linear regression models for »near-total« concentrations of elements in analyzed soils and aquaregia concentrations (N = 178) in western Croatia. »Element_{ar}« is the concentration of an element after aqua regia extraction, and »x« the »near-total« concentration after mixed acid extraction HCl-HF-HNO₃-HClO₄ .

$\text{Cu}_{\text{ar}} = -3.7125 + 1.0324 \times x$
$\text{Pb}_{\text{ar}} = 0.1966 + 0.9093 \times x$
$\text{Zn}_{\text{ar}} = 6.4434 + 0.746 \times x$
$\text{Ni}_{\text{ar}} = 7.5208 + 0.6083 \times x$
$\text{Co}_{\text{ar}} = 0.5021 + 0.9653 \times x$
$\text{Mn}_{\text{ar}} = -78.8548 + 1.0286 \times x$
$\text{Fe}_{\text{ar}} = -0.0186 + 0.8297 \times x$
$\text{Cd}_{\text{ar}} = -0.1089 + 1.0862 \times x$
$\text{V}_{\text{ar}} = -17.2703 + 0.7461 \times x$
$\text{Ca}_{\text{ar}} = -0.2025 + 0.9745 \times x$
$\text{Cr}_{\text{ar}} = -11.0483 + 0.6956 \times x$



Slika 5.6. Linearni regresijski modeli za odnose ukupne koncentracije elemenata ($element_{tot}$) i zlatotopkom ekstrahirani koncentracija elemenata ($element_{ar}$) u tlima zapadne Hrvatske (N = 178).

Figure 5.6. Linear regression models for the extraction with aqua regia ($element_{ar}$) and near-total concentrations ($element_{tot}$) for soils (N = 178) in western Croatia.

6. STATISTIČKA OBRADBA

Zoran PEH

6.1. Statistička analiza

Statističkom analizom obuhvaćeno je 2 521 uzorak u pravilnoj kvadratnoj mreži veličine 5×5 km². Pri statističkoj obradi podataka, kada su izmjerene koncentracije bile ispod granice detekcije, upotrijebljene su koncentracije koje su upola manje od vrijednosti granice detekcije u skladu s uputama u FOREGS-EuroGeoSurveys Geochemical Baseline Mapping (DARNLEY et al., 1995; SALMINEN et al., 2005; de VOS et al., 2006).

Statistički parametri koji obuhvaćaju broj uzoraka, mimimum i maksimum, medijan i srednju vrijednost, standardnu devijaciju te asimetričnost statističke razdiobe prikazani su u *Tablici 6.1.* I srednja vrijednost i medijan (uz mod) rabe se u procjeni središnjih tendencija statističke razdiobe, ali je medijan manje osjetljiv na fluktuacije i ekstremne koncentracije u promatranom skupu podataka (REIMANN et al., 2005). Medijan je vrijednost koja se nalazi točno u sredini promatranog skupa podataka, dijeleći ga na dva potpuno jednaka dijela (50 %). U elementarnoj statistici zauzima posebno mjesto kao središnji (pedeseti) percentil i osnova je za primjenu percentilnih vrijednosti kojima se učestalost razdiobe dijeli na sto jednakih dijelova, neovisno o obliku razdiobe. Primjena istih percentila (*Tablica 6.2*) znatno olakšava usporedbu geokemijskih karata. Primjerice, ako se za usporedbu rabi 90-i percentil, to znači da se 90 % svih podataka (izmjerenih koncentracija) nalazi u području ispod dane koncentracije, bez obzira o kojem se elementu radi i koji je raspon izmjerenih koncentracija. U izradbi geokemijskih karata upotrijebljeni su: 5., 10., 25. (donji kvartil), 50. (Medijan), 75. (gornji kvartil), 90. i 98. percentil.

Značajke statističke razdiobe kemijskih elemenata za čitavo područje Hrvatske prikazane su pojedinačnim histogramima. Usporedba osnovnih statističkih parametara (Min, Med, Max) među pojedinim regijama te u odnosu na čitavu Hrvatsku i Europu prikazana je u *Tablici 6.3.*

6.2. Outlier-i i ekstremne koncentracije

Određivanje anomalnih vrijednosti, odnosno *outlier*-a i ekstremnih koncentracija (podatci koji značajno i vrlo značajno odstupaju od središnjih tendencija statističke raspodjele) obavljeno je metodom koju su preporučili REIMANN et al. (2005). Meto-

da se koristi koeficijentima za transformaciju box-and-whisker dijagrama (TUKEY, 1977) i zasniva se na uporabi kvartilnog raspona, odnosno glavnih percentila (25–50–75) s ciljem eliminacije nepoželjnih utjecaja asimetrične razdiobe na strukturu podataka. Transformacija se obavlja prema sljedećim izrazima:

$$\begin{aligned} \text{Gornji rub (whisker)} &\geq gQ + h_1 (gQ - dQ) \\ \text{Donji rub (whisker)} &\leq dQ - h_2 (gQ - dQ); \end{aligned}$$

pri čemu su dQ i gQ donji i gornji kvartil (25-ti i 75-ti percentil). Koeficijenti h_1 i h_2 rabe se za izračun *outlier*-a ($h_1=1,5$), odnosno ekstremnih koncentracija ($h_2 = 3$). Budući da se konstrukcija box-and-whisker dijagrama temelji na kvartilima, na nju ne utječe gotovo 25 % outliera s obje strane krivulje razdiobe. Različiti oblici razdiobe također na nju nemaju znatnog utjecaja. *Outlier*-i i ekstremi za pojedine elemente prikazani su u *Tablici 6.4.*

Tablica 6.1. Osnovni statistički parametri analiziranih elemenata: N = broj analiziranih uzoraka; Min = minimum; Med = medijan; Mean = srednja vrijednost; Max = maksimum; St.Dev. = standardna devijacija; Skew = koeficijent asimetričnosti razdiobe.

Table 6.1. Basic statistical parameters of analysed elements.

Element	N	Min	Med	Mean	Max	St. Dev	Skew
Al (%)	2521	1.1	6.86	6.95	14.04	1.522	0.04
As (mg/kg)	2521	0.5	12	13	105	8.342	2.06
Ba (mg/kg)	2521	35	365	361	3300	133.068	8.89
Ca (%)	2521	0.07	0.82	2.13	28.73	3.484	3.62
Cd (mg/kg)	2521	0.2	0.4	0.74	15.5	0.97	4.53
Co (mg/kg)	2521	3	13	14	120	5.824	3.02
Cr (mg/kg)	2521	18	88.2	97.3	524	41.279	2.57
Cu (mg/kg)	2521	3	25.4	29.7	429	24.64	6.97
Fe (%)	2521	0.55	3.4	3.51	8.02	0.979	0.34
Hg (µg/kg)	2463	5	60	93	4535	147.815	13.34
K (%)	2521	0.18	1.52	1.49	3.79	0.379	0.07
La (mg/kg)	2521	4	42	43.2	185	12.774	1.34
Mg (%)	2521	0.16	0.72	0.98	10.47	0.92	4.86
Mn (mg/kg)	2521	96	722	808	5619	406.622	1.83
Na (%)	2521	0.048	0.67	0.727	3.21	0.393	0.49
Nb (mg/kg)	2521	1	10.3	11.6	30	4.397	1.1
Ni (mg/kg)	2521	9.2	47.5	55.3	427	33.473	2.15
P (%)	2521	0.015	0.067	0.074	0.684	0.044	4.65
Pb (mg/kg)	2521	10	33	38	699	26.413	9.77
Sc (mg/kg)	2520	1	11	11	115	3.583	10.02
Sr (mg/kg)	2521	22	99	108	1090	57.973	7.34
Th (mg/kg)	2521	2	12.5	13.0	29.7	3.834	0.63
Ti (%)	2521	0.06	0.41	0.405	1.126	0.087	0.25
V (mg/kg)	2521	9	108	118	473	46.343	1.69
Y (mg/kg)	2521	3	19	22	201	11.833	3.94
Zn (mg/kg)	2521	23	88	99	1432	61.811	8.34
Zr (mg/kg)	2521	9	46.0	58.5	1583	46.834	14.73

6. STATISTICAL PROCESSING

Zoran PEH

6.1. Statistical analysis

Statistical analysis included 2,521 samples in a regular square grid of 5×5 km². In the case when the measured concentrations were under the detection limit, half the detection limit value was used in the data treatment according to the Guidelinelines for FOREGS-EuroGeo-Surveys Geochemical Baseline Mapping (DARNLEY et al., 1995; SALMINEN et al., 2005; de VOS et al., 2006).

Statistical parameters including the number of data, minimum, maximum, median and mean, standard deviation and skewness are displayed in table 6.1. Both median and mean are commonly used as measures of statistical dispersion but median is more robust to fluctuations and extreme values (REIMANN, 2005). Being a measure of central tendency, median can be described as the value located exactly in the middle of the dataset dividing it into two equal parts (50 %). In elementary statistics, median assumes the focal position as an inter-

mediate (fiftieth) percentile representing the basis for application of percentile values, by which the frequency distribution is divided into 100 equal parts, independent of the shape of the distribution. Application of the same percentiles throughout the dataset (Table 6.2) considerably facilitates map comparison. For example, if 90th percentile is used to compare geochemical maps, then 90 percent of all data (observed element concentrations) falls in the area under the given concentration regardless of the element considered and the measured values' range. The 5th, 10th, 25th (lower quartile), 50th (median), 75th (upper quartile), 90th and 98th percentile are exploited in the construction of these geochemical maps.

The characteristics of each investigated element's statistical distribution over the entire territory of Croatia are represented by their pertinent histograms. Elementary statistics (Min, Med, Max) is compared between particular regions as well as with the whole country and Europe (Table 6.3.).

Tablica 6.2. Izračun percentilnih vrijednosti (Opaska: Vrijednosti koncentracija iste kao i u tablici 6.1)

Table 6.2. Calculation of percentiles (Note: Values of concentration as in Table 6.1)

	N	Minimum <i>Min</i>	P5	P10	P25	Medijan <i>Median</i>	P75	P90	P95	P98	P99	Maksimum <i>Max</i>
Al	2521	1.1	4.71	5.21	6	6.86	7.89	8.98	9.54	10.07	10.57	14.04
As	2521	0.5	2.5	5	8	12	18	24	28	33	41	105
Ba	2521	35	195	236	298	365	413	472	516	574	625	3300
Ca	2521	0.07	0.28	0.35	0.52	0.82	1.84	5.87	8.68	14.13	17.99	28.73
Cd	2521	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.9	1.8	2.4	3.5	4.7	15.5
Co	2521	3	7	8	10	13	18	21	23	26	28	120
Cr	2521	18	53	58.4	70.6	88.2	115	142.9	170.9	208.1	237.6	524
Cu	2521	3	10	13	17	25.4	35.3	47	58	84.7	114	429
Fe	2521	0.55	2.1	2.34	2.81	3.4	4.19	4.85	5.16	5.59	5.92	8.02
Hg	2033	5	20	25	35	60	100	170	264	510	686	4535
K	2521	0.18	0.86	1	1.25	1.52	1.72	1.93	2.07	2.26	2.4	3.79
La	2521	4	25	29.5	35	42	50	59	64	70	78.2	185
Mg	2521	0.16	0.42	0.48	0.58	0.72	0.96	1.69	2.61	3.5	5.4	10.47
Mn	2521	96	324	397	518	722	1013	1328	1543	1884	2043	5619
Na	2521	0.048	0.183	0.24	0.4	0.67	1.04	1.29	1.37	1.46	1.53	3.21
Nb	2521	1	6	7	9	10.3	13.3	18.4	21	23	24	30
Ni	2521	9.2	21	23.1	30	47.5	71.5	96	114	144.5	172.5	427
P	2521	0.015	0.03	0.036	0.048	0.067	0.09	0.116	0.136	0.169	0.226	0.684
Pb	2521	10	19	20.9	24.1	33	46.3	60	67.1	86.9	113	699
Sc	2520	1	7	8	9	11	13	15	16	17	19	115
Sr	2521	22	62	69	82	99	117	148	172	258	359	1090
Th	2521	2	7.7	9	10.9	12.5	15	18	20	22.5	23.8	29.7
Ti	2521	0.06	0.26	0.303	0.36	0.41	0.45	0.5	0.535	0.59	0.624	1.126
V	2521	9	68	74	86	108	141	178	202	243	278	473
Y	2521	3	9.1	11	14.3	19	25.6	34	40	50	59	201
Zn	2521	23	50	56	68	88	116	144	166	219	307	1432
Zr	2521	9	20.0	24	34.6	46.0	73.4	110.6	128	144	154.8	1583

Tablica 6.3. Usporedna tablica glavnih statističkih parametara za pojedine regije, čitavu Hrvatsku i Europu (podaci za Europu iz: Geochemical Atlas of Europe (SALMINEN et al., 2005)
(Opaska: Vrijednosti koncentracija iste kao i u tablici 6.1; *za Europu koncentracije prikazane u obliku oksida (%); ** za Europu koncentracije Hg prikazane u mg/kg).

Table 6.3. Comparative table of the main statistical parameters for each region, whole Croatia and Europe (data for Europe from Geochemical Atlas of Europe (SALMINEN et al., 2005) (Note: Values of the concentration as in Table 6.1; * concentration for Europe presented in the form of oxides (%) ** for Europe Hg concentrations presented in mg/kg).

Elem	PRIMORSKA HRVATSKA <i>Coastal Croatia</i>				GORSKA HRVATSKA <i>Mountainous Croatia</i>				SREDIŠNJA HRVATSKA <i>Central Croatia</i>				POSAVINA				PODRAVINA				HRVATSKA <i>CROATIA</i>				EUROPA <i>EUROPE</i>			
	N	Min	Med	Max	N	Min	Med	Max	N	Min	Med	Max	N	Min	Med	Max	N	Min	Med	Max	N	Min	Med	Max	N	Min	Med	Max
Al	797	1.1	7.85	14.04	347	1.68	7.17	11.57	640	1.46	6.585	13.15	360	3.42	6.095	10.93	377	4.34	6.46	11.16	2521	1.1	6.86	14.04	*845	0.37	11	26.7
As	797	2.5	18	105	347	2.5	15	74	640	1.8	8.4	59	360	0.5	9	53	377	0.5	10	92	2521	0.5	12	105	840	0.32	7.03	282
Ba	797	35	297	739	347	48	313	840	640	58	395	3300	360	203	399.5	1239	377	226	420	1267	2521	35	365	3300	845	30	375	1870
Ca	797	0.2	1.33	28.73	347	0.08	0.57	22.91	640	0.07	0.52	26.79	360	0.08	0.83	22	377	0.13	0.87	14.7	2521	0.07	0.82	28.73	*845	0.03	0.92	47.7
Cd	797	0.2	1.1	9.5	347	0.2	0.6	15.5	640	0.2	0.2	9.4	360	0.2	0.2	11	377	0.2	0.2	7.1	2521	0.2	0.4	15.5	840	<0.01	0.145	14.1
Co	797	3	18	120	347	3	14	30	640	3	11	36	360	4	10	29	377	4	10	25	2521	3	13	120	843	<3	7.78	249
Cr	797	18	121.2	443.9	347	22	85.9	212	640	28	74	524	360	37	77.75	502	377	37	75	209	2521	18	88.2	524	845	<3	60	6230
Cu	797	7	35.5	429	347	6.4	24.6	85	640	3	19	248	360	4	19.6	171.6	377	5.3	21	239.1	2521	3	25.4	429	840	0.81	13	256
Fe	797	0.55	4.18	8.02	347	0.88	3.58	6.65	640	0.6	2.955	6.94	360	1.79	2.98	6.18	377	1.47	3.1	5.52	2521	0.55	3.4	8.02	*845	0.16	3.51	22.3
Hg	744	5	80	1414	342	10	105	1195	640	5	50	4535	360	5	40	850	377	5	35	640	2034	5	60	4535	**833	0.005	0.037	1.35
K	797	0.22	1.25	3.79	347	0.18	1.3	3.42	640	0.33	1.6	3.28	360	0.77	1.63	3.42	377	0.9	1.71	2.9	2521	0.18	1.52	3.79	*845	0.026	1.92	6.13
La	797	4	52	126	347	11.5	46	185	640	9	37	73	360	12.1	39.75	71.2	377	22	39	56.6	2521	4	42	185	843	1.1	23.5	143
Mg	797	0.16	0.68	10.47	347	0.26	0.76	8.76	640	0.23	0.67	7.52	360	0.38	0.78	5.84	377	0.32	0.85	3.51	2521	0.16	0.72	10.47	*845	<0.01	0.77	24.6
Mn	797	96	1082	3839	347	108	748	2320	640	131	550.5	5619	360	174	610	1768	377	214	651	2078	2521	96	722	5619	*845	0.004	0.065	0.778
Na	797	0.048	0.34	1.78	347	0.061	0.543	1.53	640	0.11	0.79	3.21	360	0.194	0.971	1.94	377	0.4	1.191	1.72	2521	0.048	0.67	3.21	*845	0.04	0.8	4.45
Nb	797	1	14.9	30	347	2	12	22	640	1	9	29	360	4.2	9.9	24.1	377	5	10	18	2521	1	10.3	30	807	0.45	9.68	134
Ni	797	10	74.6	261	347	11	52.8	289	640	12	33	427	360	9.2	34.95	215	377	11	31.2	195	2521	9.2	47.5	427	843	<2	18	2690
P	797	0.015	0.065	0.684	347	0.017	0.059	0.315	640	0.02	0.055	0.257	360	0.026	0.074	0.355	377	0.023	0.091	0.412	2521	0.015	0.067	0.684	*845	0.01	0.13	1.32
Pb	797	10	48.7	177	347	14	39	136	640	14	27	217	360	15.6	25.4	145.3	377	15	25.3	699	2521	10	33	699	843	5.3	22.6	970
Sc	796	1	12	34	347	1	10	115	640	2	10	25	360	5	10	23	377	5	10	17	2520	1	11	115	843	<0.5	8.21	54.1
Sr	797	22	86	588	347	31	80	250	640	35	102	1043	360	50	107	624	377	62	125	1090	2521	22	99	1090	845	8	89	3120
Th	797	2	16	29.7	347	3	13	22.7	640	2	12	23	360	3	11.6	19	377	7	12	16	2521	2	12.5	29.7	843	0.3	7.24	75.9
Ti	797	0.06	0.43	0.782	347	0.08	0.42	0.94	640	0.08	0.39	1.126	360	0.14	0.401	0.7	377	0.21	0.403	0.72	2521	0.06	0.41	1.126	*845	0.021	0.57	5.45
V	797	26	148	473	347	9	125	407	640	22	96	323	360	52	89	169	377	48	88	158	2521	9	108	473	843	2.71	60	537
Y	797	4	28	151	347	5.3	21	201	640	3	14	47	360	4.2	17.6	23.8	377	8.3	18.7	48	2521	3	19	201	845	<3	21	267
Zn	797	23	108	341	347	33	104	638	640	28	73	477	360	42	74	269	377	34	74	1432	2521	23	88	1432	845	<3	52	2900
Zr	797	12	85	250	347	14	65.6	551	640	9	38	1583	360	11	40.6	106.3	377	10	26	53.0	2521	9	49.3	1583	845	5	230	1060
pH	–	–	–	–	–	–	–	–	529	2.03	5.5	999	358	3.69	5.985	8.09	376	3.93	6.045	7.96	–	–	–	–	818	3.38	5.51	7.55

6.2. Outliers and extreme values

The assessment of anomalous values, that is, outliers and extreme concentrations (data significantly deviating from the central tendencies) is performed using the method recommended by REIMANN et al. (2005). This method exploits particular coefficients to transform the box-and-whisker diagrams (TUKEY, 1977) and it is based on the use of quartile range or main percentiles (25-50-75), with a purpose to eliminate unwelcome impact of asymmetric data distribution on the data structure. The transformation uses the following equations:

$$Upper\ whisker \geq gQ + h_1 (gQ - dQ)$$

$$Lower\ whisker \leq dQ - h_2 (gQ - dQ);$$

Where dQ and gQ stand for lower and upper quartiles (25th and 75th percentile), respectively. Coefficients h₁ and h₂ are applied in calculating the outliers (h₁=1.5) and extreme concentrations (h₂ = 3). The construction of box-and-whisker diagrams is not influenced by almost 25 % of outliers on both sides of the distribution curve since it is based solely on quartile values. Various shapes and types of distribution do not have a significant effect on it either. Outliers and extremes for individual elements are displayed in Table 6.4.

Tablica 6.4. Outlieri i ekstremne vrijednosti analiziranih elemenata za čitavo područje Hrvatske (Opaska: Sve koncentracije iznad gornjeg outliera smatraju se anomalnim koncentracijama (REIMANN, et al., 2005).

Table 6.4. Outliers and extreme values of the analyzed elements for the entire area of Croatia (Note: All concentrations above the upper outlier are considered as anomalous concentrations (REIMANN, et al., 2005).

Element Element	N N	Min Min	Donji ekstrem Lower Extreme	Donji outlier Lower Outlier	Med Med	Gornji outlier Upper Outlier	Gornji ekstrem Upper Extreme	Max Max
Al	2521	1.1	–	3.165	6.86	10.725	13.56	14.04
As	2521	0.5	–	–	12	33	48	105
Ba	2521	35	–	125.5	365	585.5	758	3300
Ca	2521	0.07	–	–	0.82	3.82	5.8	28.73
Cd	2521	0.2	–	–	0.4	1.95	3	15.5
Co	2521	3	–	–	13	30	42	120
Cr	2521	18	–	–	88.2	181.6	248.2	524
Cu	2521	3	–	–	25.4	62.75	90.2	429
Fe	2521	0.55	–	0.74	3.4	6.26	–	8.02
Hg	2034	5	–	–	60	160	220	4535
K	2521	0.18	–	0.545	1.52	2.425	3.13	3.79
La	2521	4	–	12.5	42	72.5	95	185
Mg	2521	0.16	–	–	0.72	1.53	2.1	10.47
Mn	2521	96	–	–	722	1755.5	2498	5619
Na	2521	0.048	–	–	0.67	2	2.96	3.21
Nb	2521	1	–	2.55	10.3	19.75	26.2	30
Ni	2521	9.2	–	–	47.5	133.75	196	427
P	2521	0.015	–	–	0.067	0.153	0.216	0.684
Pb	2521	10	–	–	33	79.6	112.9	699
Sc	2520	1	–	3	11	19	25	115
Sr	2521	22	–	29.5	99	169.5	222	1090
Th	2521	2	–	4.75	12.5	21.15	27.3	29.7
Ti	2521	0.06	0.09	0.225	0.41	0.585	0.72	1.126
V	2521	9	–	–	108	223.5	306	473
Y	2521	3	–	–	19	42.55	59.5	201
Zn	2521	23	–	–	88	188	260	1432
Zr	2521	9	–	–	46.0	131.6	189.8	1583

7. GIS – OBRADBA PODATAKA I GRAFIČKI PRIKAZ

Ajka ŠORŠA

Točke uzorkovnja prostorno su locirane s koordinatama u petoj ili šestoj zoni Gauss-Krügerove projekcije. U prostorno kontinuiranoj bazi podataka sve točke uzorkovanja iz šeste zone projicirane su u petu, u kojoj je i grafički prikaz podataka.

7.1. Baza podataka

Iz terenskog dnevnika podaci su upisani u Ms Excel tablice iz kojih je formirana jedinstvena geokemijska baza podataka kao točkasta *Feature class*-a u *Geodatabase*-u u Geografskom informacijskom softveru (GIS) ESRI® ArcGIS™ 9.2.

Osim prostorne komponente, za svaku je točku vezano niz ostalih informacija kao što su: reljef, nagib terena, litologija podloge, struktura i tekstura tla, okoliš, potencijalno onečišćenje, nakupine u tlu, organska tvar, oznaka i opis boje po MUNSELL-u (1994), skeletacija i tip tla, reakcija s HCl i pH uzorka te rezultati kemijskih analiza za pojedine elemente.

7.2. Generiranje karata prostorne raspodjele

Geokemijske karte svakog pojedinačnog elementa generirane su u ArcGIS ekstenziji Geostatistical Analyst. Da bi se što vjernije prikazale koncentracije pojedinih elemenata na točkama uzorkovanja, primijenjena je deterministička prostorna interpolacijska tehnika: Inverse Distance Weighting (IDW). Rezultati kemijskih analiza statističkom obradom podijeljeni su u 8 klasa. U izradi geokemijskih karata upotrijebljeni su: 5., 10., 25. (donji kvartil), 50. (Medijan), 75. (gornji kvartil), 90. i 98. percentil. U izračun je bilo uključeno maksimalno 9 susjednih točaka, a minimum je bio 6 točaka. Doseg izračuna bio je krug promjera 10 km. S povećanjem udaljenosti od točke smanjuje se i njezin utjecaj na predviđanje. Koliko brzo će taj utjecaj padati, ovisi o veličini eksponenta udaljenosti (p). Ako je p = 0, nema međusobnog djelovanja točaka i predviđanje je prosječna mjerena vrijednost. S povećanjem vrijednosti p pada utjecaj točke s udaljavanjem od nje. Da bi se dobio optimalan i ravnomjeran međusobni utjecaj točaka, birana je vrijednost eksponenta udaljenosti 2.

Prostorna distribucija svake pojedinačne klase na karti prikazana je kao poligon u odgovarajućoj boji. Boje imaju raspon od plavih nijansi za niske koncentracije do crvenih za visoke koncentracije.

Kao topografska podloga iskorišten je Digitalni atlas Republike Hrvatske, 1:100 000 (GISDATA, 2008).

7. GIS – DATA PROCESSING AND GRAPHICAL PRESENTATION

Ajka ŠORŠA

The sampling points were located with the coordinates in the fifth or sixth zone of Gauss-Krüger's projection. In the spatially continuous database all sample points from the sixth zone were projected into the fifth zone, in which there is also a graphical presentation of the data.

7.1. Database

The data from the paper field book were transferred into the Ms Excel tables. Hence, a unique geochemical database was formed as a point *Feature class* in a *Geodatabase* of the Geographic Information System software (GIS) ESRI® ArcGIS™ 9.2.

In addition to the spatial component, every sample point is connected to other information such as: relief, slope, lithology, soil structure and texture, environment, potential pollution, accumulation in soil, organic matter, mark and color description according to MUNSELL (1994), skeletal portion and soil type, reaction to HCl, pH of the sample, and the results of the chemical analyses of the particular element.

7.2. Generation of spatial distribution maps

A geochemical map for each particular element was generated in the ArcGIS extension of the Geostatistical Analyst. Inverse Distance Weighting (IDW), a deterministic spatial interpolation technique, was used to present the concentration of a particular element as accurately as possible. The results of the chemical analyses were divided into eight classes. In the creation of the geochemical maps the following were used: 5th, 10th, 25th (lower quartile), 50th (Median), 75th (upper quartile), 90th and 98th percentile. The calculation was performed using a maximum of 9 neighboring points and a minimum of 6 points. The calculated surface was a circle with a diameter of 10 km. In the IDW interpolation method, the influence on the prediction value decreases with the distance of the measured value. How fast that influence decreases, depends on the power value (p). If the p = 0, there is no mutual influence between points, and prediction is the average measured value. If the power value increases, the weights for distant points decrease. To get the optimal and balanced mutual influence between points, 2 is chosen for the power value.

Spatial distribution of every particular class in the map was represented as a polygon in a corresponding color, with blue nuances for low concentrations to red for high concentrations.

Digital Atlas of the Republic of Croatia, 1:100,000 (GISDATA, 2008) was used for the topographic background.

8. OPIS KARATA PROSTORNE RASPODJELE ELEMENATA

Josip HALAMIĆ & Zoran PEH

Kod opisivanja prostorne raspodjele pojedinih kemijskih elemenata odlučili smo, radi boljeg razumijevanja, u uvodnom dijelu opisa svakog elementa navesti samo osnovna kemijska obilježja, statističke srednje koncentracije u različitim vrstama stijena, mineralima, u tlima i u vodi, zatim njegovu biološku ulogu, podatke za svjetsku proizvodnju dotičnog elementa te njegovo raspršenje u okoliš. Zbog specifičnosti teksta svu upotrebljavanu literaturu za dobivanje tih podataka navest ćemo u ovom uvodnom dijelu kako bismo izbjegli nepotrebna ponavljanja literaturnih navoda u daljnjem tekstu. Upotrijebljena je slijedeća literatura: TUČAN (1957), TRÖGER (1969), TAJDER & HERAK (1972), WEDEPOHL (1970, 1972, 1974, 1976), RÖSLER & LANGE (1976), SCHROLL (1976, a, b), ROSE et al. (1979), TRÖGER (1982), ADRIANO (1986), THALMANN et al. (1989), FILIPOVIĆ & LIPANOVIĆ (1995 a, b), PROHIĆ (1998), BERMANEC, (1999), REIMANN et al. (2003), SLOVENEK & BERMANEC (2003), SALMINEN et al. (2005), SHERWOOD (2005), de VOS et al. (2006).

Područje Republike Hrvatske u geološkom se smislu može podijeliti u dva dijela: 1) Područje sjeverne Hrvatske, odnosno panonski dio, izgrađen pretežito od klastičnih sedimentnih, metamorfnih i magmatskih stijena i; 2) gorski i primorski dio, izgrađen pretežito od karbonatnih stijena (Slika 3.1.). Takva geološka građa, uz klimatske različitosti, odražava se i na tipove tala razvijenih na tim područjima, a posebice na koncentracije većine kemijskih elemenata nad različitim geološkim podlogama, što je jasno vidljivo i na kartama prostorne raspodjele pojedinih elemenata.

Radi lakše interpretacije prostorne raspodjele pojedinih kemijskih elemenata na Slici 8.1. prikazane su lokacije potencijalnih industrijskih oneciscivaca kao sto su postrojenja crne metalurgije i obojenih metala, cementna industrija, termoelektrane, rafinerije, proizvodnja deterdženata, kemijska industrija, proizvodnja umjetnih gnojiva i agrokemijskih sredstava.

8. DESCRIPTION OF SPATIAL DISTRIBUTION MAPS

Josip HALAMIĆ & Zoran PEH

In order to facilitate the understanding of the description of the individual chemical elements' spatial distribution we decided to enumerate in the introductory part the element's main chemical characteristics, statistical mean concentrations in different kinds of rocks, minerals, soil and in water, its biological role, data on world production of the element in question, as well as its dispersion in the environment. Because of the specific characteristics of the text, all the literature references used in extracting these data will be listed below, in order to avoid unnecessary repetitions further on. The following literature has been used:

TUČAN (1957), TRÖGER (1969), TAJDER & HERAK (1972), WEDEPOHL (1970, 1972, 1974, 1976), RÖSLER & LANGE (1976), SCHROLL (1976, a, b), ROSE et al. (1979), TRÖGER (1982), ADRIANO (1986), THALMANN et al. (1989), FILIPOVIĆ & LIPANOVIĆ (1995a, b), PROHIĆ (1998), BERMANEC, (1999), REIMANN et al. (2003), SLOVENEK & BERMANEC (2003), SALMINEN et al. (2005), SHERWOOD (2005), deVOS et al. (2006).

As already mentioned in the introductory part, two geologically specific and different areas can be distinguished within the area of the Republic of Croatia: 1) The area of north Croatia, or the Pannonian part, composed predominantly of clastic sedimentary rocks, and of metamorphic and magmatic rocks; and 2) Mountainous and coastal part, built up predominantly of carbonate rocks (Figure 3.1.). Such geological structure, in addition to climatic differences, is reflected in the types of soil developed in a particular region, especially in the concentration of the majority of chemical elements over geologically different bedrock, which is clearly visible in the distribution maps of individual elements.

For better understanding of spatial distribution of particular chemical elements locations of potential industrial pollutants are displayed, such as: facilities of iron metallurgy and non-iron metallurgy, cement industry facilities, thermo-electric power plants, petroleum refineries, detergent industry, chemical facilities and facilities for production of fertilizers and agrochemicals (Figure 8.1.).

| Slika 8.1. Karta potencijalnih industrijskih onečišćivača.

| Figure 8.1. Map of the potential industrial pollutants.



Aluminij je litofilni makroelement i treći je element po zastupljenosti u sastavu Zemljine kore (iza silicija i kisika).

Vrijednost Clarke za ovaj element je 8,05 %. Srednji sadržaj u magmat-skim stijenama iznosi 8,2 % (ultrabaziti 1,0 %, bazalti 9 % i graniti 8 %). Od sedimentnih stijena šejlovi sadržavaju 8 %, pješčenjaci 2,5 %, karbonati 0,4 % i evaporiti 0,003 %. U tlu je aluminij koncentriran u mineralima glina (srednji sadržaj oko 7 %). Lateriti su izrazito obogaćeni ovim elementom (srednji sadržaj oko 21 %).

Aluminij se tijekom trošenja u tropskim uvjetima koncentrira u ležištima boksita u mineralima kao što su gibbsit $\text{Al}(\text{OH})_3$, böhmrit $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ i dijaspor $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$. Osim toga, on se nalazi kao važna komponenta u mnogim stijenskim mineralima kao što su: pirokseni (do 6 % Al), amfiboli (do 8 % Al), tinjci (do 12 % Al), plagioklasi [albit (do 10 % Al) i anortit (do 19 % Al)], alkalijski feldspati (do 10 % Al), ilit (8 % Al), kaolinit (21 % Al), pirofilit (15 % Al). Zatim ga nalazimo u teškim mineralima: granatima (10 do 12 % Al), andaluzitu, kianitu i silimanitu (do 33 % Al), staurolitu (do 28 % Al), spinelima (do 38 % Al) i korundu (do 53 % Al).

Srednji sadržaj u slatkoj vodi je oko 0,24 mg/L. U kiselim otopinama pojavljuje se jedino u obliku Al^{3+} .

Mobilnost aluminija u procesu trošenja vrlo je mala. Znatna je razlika u trošenju mafitnih i kiselih magmatskih stijena koje sadrže aluminij. K-feldspati i Na-bogati feldspati relativno su otporni na trošenje, dok se Ca-bogati feldspati i mnogi Fe-Mg-silikati puno lakše troše. Razlika u trošenju (tlo, starost tla) imati će važnu ulogu za koncentraciju aluminija u uzorcima tala. Sitnozrnata tla imaju veće koncentracije Al od krupnozrnatijih. Potpuno ili gotovo potpuno zaostaje u rezidualnoj stijeni i netopivim produktima alteracije. Adsorpcija na minerale glina u tlu nema većeg značenja. Trošenjem daje ilit u umjerenim, a kaolinit u tropskim područjima.

Biološka funkcija aluminija nije posve definirana. On je obogaćen u nekim biljkama. U tlima s pH vrijednostima <5 ovaj element može biti otrovan za biljke. Slobodni Al^{3+} može biti umjereno otrovan za ljude i životinje. Najviše ga ima u kosi i plućima. Kisele kiše generiraju Al-hidroksid-sulfate koji se otapaju u tlima, ako pH vrijednost padne ispod 4,2.

Svjetska proizvodnja aluminija je 2×10^7 t/god. On je jedan od najvažnijih obojenih metala.

Vraća se u okolinu u obliku raznovrsnog industrijskog otpada, što otežava mogućnost procjene njegova tehnološkog utjecaja.



Aluminum is a lithophile element and third in abundance in the Earth's crust, after silicon and oxygen.

The Clarke value for aluminum is 8.05 %. Its mean content in igneous rocks is 8.2 % (ultrabasites 1.0 %, basalts 9 %, granites 8 %).

Among sedimentary rocks, shale contains 8 %, sandstones 2.5 %, carbonates 0.4 %, and evaporites 0.003 % of aluminum. In the soil, aluminum is concentrated in clay minerals (mean content about 7 %). Laterite is most enriched with aluminum (mean content about 21 %).

During weathering in tropical conditions aluminum concentrates in bauxite deposits, in minerals such as gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, boehmite $\gamma\text{-Al}(\text{OH})$, and diaspore $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$. It is an important component of many rock-building minerals, such as pyroxenes (up to 6 % Al), amphiboles (up to 8 % Al), micas (up to 12 % Al), plagioclases (albite up to 10 % Al, anorthite up to 19 % Al), alkali feldspars (up to 10 % Al), illite (8 % Al), kaolinite (21 % Al), and pyrophyllite (15 % Al). Furthermore, it is present in heavy minerals: garnets (10 to 12 % Al), andalusite, kyanite and sillimanite (up to 33 % Al), staurolite (up to 28 % Al), spinel (up to 38 % Al), and corundum (up to 53 % Al).

Its mean content in freshwater is about 0.24 mg/L. In acid solutions, it occurs as Al^{3+} .

The mobility of aluminum in weathering processes is very low. A considerable difference in weathering exists between mafic and acid rocks containing aluminum. K-feldspars and Na-rich feldspars are relatively resistant to weathering, whereas Ca-rich feldspars and many Fe-Mg-silicates are much easily weathered. The difference in weathering (soil, soil age) plays an important role in the concentration of aluminum in soil samples. Fine-grained soils have larger Al-concentrations than coarse-grained ones. Aluminum remains in its entirety, or almost so, in residual rocks and insoluble alteration products. Adsorption to clay minerals in soil is insignificant. As a result of weathering, aluminum passes into illite in temperate zones and into kaolinite in the tropics.

Biological function of aluminum is not fully clear. In some plants, it is abundant. In soils with pH values <5, aluminum can be toxic for plants. Free Al^{3+} can be moderately toxic for people and animals. It accumulates mostly in hair and lungs. Acid rains generate Al-hydroxide-sulphates, which are soluble in soils if pH value drops below 4.2.

Total world production of aluminum is 2×10^7 tons/year. It is one of the most important non-ferrous metals.

It is brought back into the environment in the form of various industrial waste materials, which impedes the estimation of its technological influence.

PROSTORNA RASPODJELA ALUMINIJA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Koncentracija aluminija u ovoj regiji varira od 1,46 do 13,15 % s medijanom od 6,59 %. Srednji sadržaj u središnjoj Hrvatskoj otprilike odgovara srednjem sadržaju tog elementa u tlima općenito. Najveće koncentracije manje su od onih u primorskom dijelu države.

Povećane koncentracije aluminija registrirane su u riječnim dolinama Save, Odre, Krapine (središnji dio), Česme (izvorišni dio), Glogovnice i Lonje, što je posljedica glinovite komponente u aluviju. Povećane koncentracije u dolini rijeke Save dolaze do izražaja tek nizvodno od Zagreba, gdje se smanjuje udio šljunkovite komponente u nanosu. Povećane koncentracije u Hrvatskom zagorju posljedica su pretežito klastične geološke podloge. Ostali dijelovi ove regije pokazuju koncentracije aluminija manje od srednjih vrijednosti.

Posavina • U odnosu na Središnju Hrvatsku Posavina ima znatno manje koncentracije aluminija u tlu. Koncentracije variraju od 3,42 do 10,93 % s medijanom od 6,09 %. Veći dio regije ima manje koncentracije aluminija od srednje vrijednosti.

Povećane koncentracije registrirane su u tlima iznad naplavnih sedimenata rijeke Save, u donjem toku rijeke Orljave i u dolini rijeke Brzaje na Papuku, gdje su utvrđene i maksimalne koncentracije za ovu regiju.

Podravina • Koncentracija aluminija u ovoj regiji varira od 4,34 do 11,16 % s medijanom od 6,46 %. U ovoj regiji su minimalne koncentracije veće u odnosu na Središnju Hrvatsku i Posavinu.

Velike koncentracije aluminija izmjerene su u tlima iznad aluvijalnih sedimenata rijeka Mure, Drave (nizvodno od ušća Mure) i Plitvice, pri čemu su maksimalne koncentracije izmjerene kod Le-grada. Povećanje koncentracije aluminija u dolini rijeke Drave registrirano je nakon ušća Mure, što je i posljedica opadanja veličine zrna transportiranog materijala. Ostala područja ove regije nizinska i visinska imaju koncentracije tog elementa manje od izmjerenih srednjih vrijednosti.

Primorska Hrvatska • Primorska regija znakovita je po tome što sadržava najveće apsolutne i prosječne koncentracije aluminija, ali također i najmanje koncentracije ovog elementa u tlima čitave Hrvatske. Raspon koncentracija je od 1,1 do 14,04 %, a medijan je 7,85 %. Najmanje koncentracije aluminija u tlu vezane su uz flišne zone – središnja Istra, Ravni kotari te šire splitsko područje, ali sporadično se pojavljuju i drugdje (drniški plato, dijelovi doline Cetine, otoci). Najveće koncentracije karakteristične su za unutrašnjost srednje Dalmacije i Dalmatinsku zagoru i vjerojatno su djelomično u vezi s velikim ležištima boksita, primjerice u području Obrovca.

Gorska Hrvatska • Koncentracija aluminija u gorskoj regiji kreće se u rasponu od 1,68 do 11,57 %. Medijan iznosi 7,17 % što upućuje na najveće prosječne koncentracije u Hrvatskoj poslije primorske regije. Najveće koncentracije aluminija prisutne su u tlu koje se razvilo na hipsometrijski najistaknutijim dijelovima regije – Velikoj i Maloj Kapeli i Velebitu. Hipsometrijski niži dijelovi gorske regije znakoviti su po malim koncentracijama aluminija, poglavito središnji dijelovi Like – Gacko i Ličko polje.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF ALUMINIUM

Central Croatia • In this region, aluminum concentration varies from 1.46 % to 13.15 %, with the median of 6.59 %. The mean concentration of aluminum in Central Croatia corresponds approximately to its mean concentration in the soils in general. Maximum concentrations are lower than in the coastal part of the country.

Increased concentrations of aluminum have been registered in the valleys of the rivers Sava, Odra, Krapina (middle course), Česma (source course), Glogovnica, and Lonja, being the result of the clayey component in the alluvium. In the Sava River valley, increased concentrations occur only downstream of Zagreb, where the amount of gravel component in the deposit is reduced. Increased concentrations in Hrvatsko Zagorje are the consequence of mostly clastic bedrock. In other parts of this region, the concentrations of aluminum stay below the mean values.

Posavina • Aluminum concentrations in the soil of this region are much lower than those in Central Croatia. Concentrations vary from 3.42 % to 10.93 %, with the median of 6.09 %. In a large part of this region, concentrations are lower than the median value. Increased concentrations have been registered in the soils above the alluvial deposits of the Sava River, in the lower course of the Orljava River, and in the Brzaja River valley on Papuk Mt., where maximum concentrations for this region occur.

Podravina • In this region, aluminum concentration varies from 4.34 % to 11.16 %, with the median of 6.46 %. Minimum concentrations in this region are higher than in Central Croatia and Posavina.

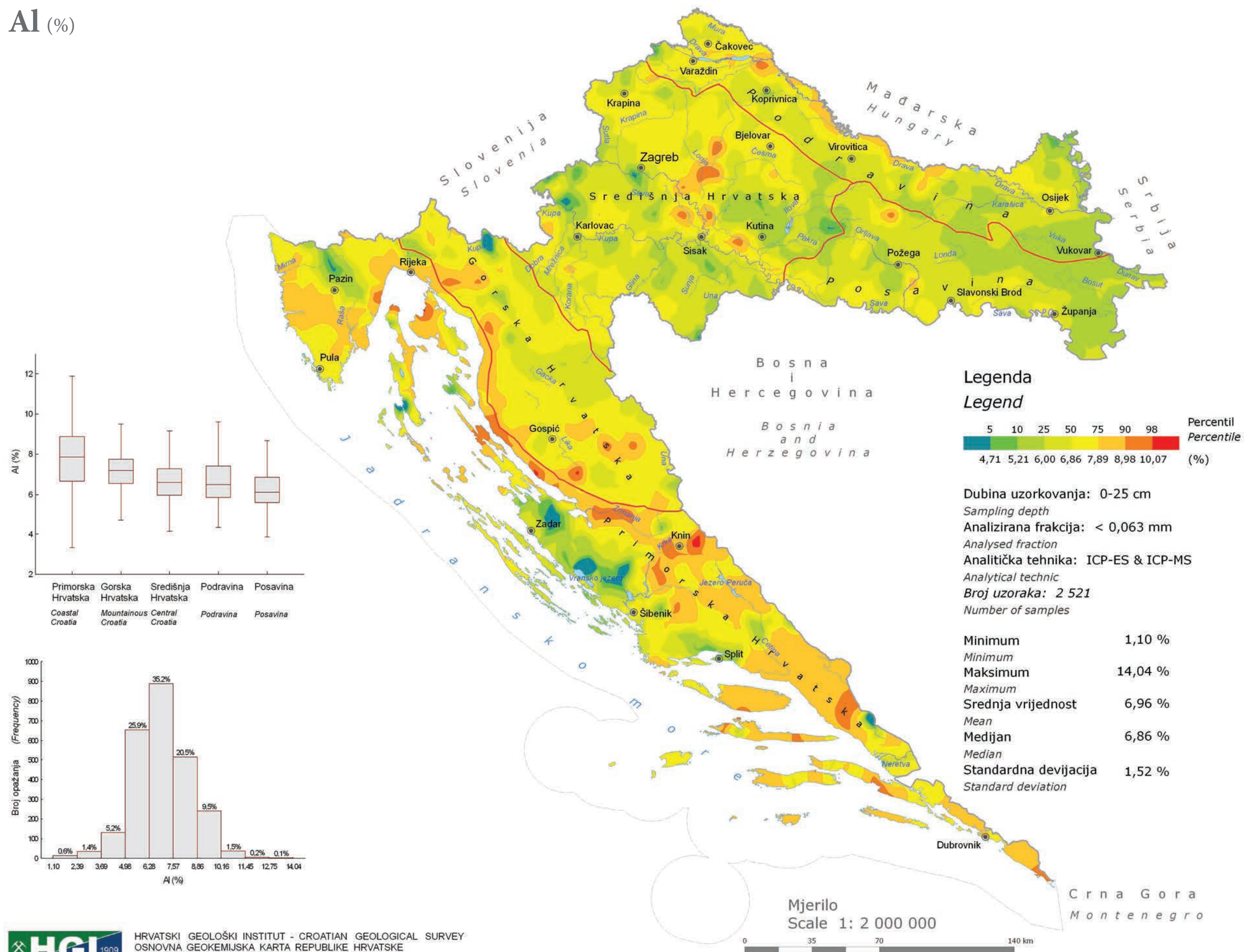
High aluminum concentrations have been recorded in soils above the alluvial sediments of the Mura Rivers, Drava (downstream of the Mura mouth), and Plitvica Rivers, with the maximum concentrations at Legrad. In the Drava River valley, increased aluminum concentrations occur only downstream of the mouth of Mura, this being the consequence of a decreasing grain size of the transported material. In other parts of this region, both lowlands and highlands, the concentration of this element stays below the mean measured values.

Coastal Croatia • The coastal region is characterized by its highest absolute and average concentrations of aluminum but also by the lowest concentration of aluminum in soils in the entire Croatia. Concentration values range from 1.1 to 14.04 % with the median value of 7.85 %. The lowest concentrations of aluminum in soil are associated with the flysch belts – central Istria, Ravni Kotari and broad Split area but also appear sporadically elsewhere (Drniš flatland, parts of the Cetina valley, islands). The highest concentrations are characteristic of central Dalmatian hinterland and Dalmatian Zagora, probably for being partly in connection with big bauxite deposits, for example in the Obrovac area.

Mountainous Croatia • The aluminum concentration in the mountainous region varies from 1.68 to 11.57 %. The median is 7.17 %, indicating the second highest mean concentrations in Croatia (after the coastal region). The highest concentrations of aluminum are found in soils developed in the most prominent altitudes of the region – the mountains of Velika and Mala Kapela and Velebit Mt. Low parts of the region are characterized by decreased concentrations of aluminum, in particular the central parts of Lika – the Lika and Gacka poljes.

Aluminij • Aluminum

Al (%)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Arsen je halkofilni element u tragovima i nalazi se na 53. mjestu po učestalosti u Zemljinoj kori. Čest je u zajednici sa živom, antimonom i bizmutom. Njegova vrijednost Clarke je 1,7 mg/kg. Od magmatskih stijena ultrabaziti imaju srednji sadržaj 0,5 mg/kg, bazalti 2 mg/kg, intermedijarne stijene 2,4 mg/kg, a kisele stijene 1,5 mg/kg. U sedimentnim stijenama arsen je obogaćen u crnim šejlovima i ugljenu i njegov se srednji sadržaj kreće i do 13 mg/kg. U pješčenjacima i karbonatima on iznosi 1 mg/kg. Srednji sadržaj u tlu je 6 mg/kg. Distribucija veličine zrna u tlu može imati utjecaja na mjerene koncentracije.

Minerali nositelji arsena su arsenopirit (FeAsS – do 46 % As), löllingit (FeAs_2 – do 73 % As), realgar (AsS – do 70 % As), auripigment (As_2S_3 – do 60 % As), tennantit ($\text{Cu, Fe}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ – do 20 % As), olovne sulfosoli i arsenom bogati rudni minerali nikla i kobalta (do 79 % As). U stijenama je vezan uz akcesorne sulfide ili željezovite silikate.

Arsen se koncentrira u vulkanogeno-sedimentnim ležištima u različitim mineralizacijama u visokotermalnom- do niskotermalnom području u paragenezi s Au (on je pritom element indikator za zlato), Cu, Ni, Co, U, Sn, Mo, Hg i Sb. Uz to ima ga i u crnim škrljancima. On je tipičan element za hidrotermalno izmijenjenu zonu (često zajedno s Bi, Sb i Se). U slatkoj vodi srednji sadržaj iznosi oko 0,002 mg/L i nalazi se u obliku topivih anionskih kompleksa kao HAsO_2^- , $(\text{HAsO}_4)^{2-}$ i $(\text{H}_2\text{AsO}_4)^{-}$.

Arsen je relativno mobilan. Oslobođanje arsena tijekom trošenja zahtijeva male pH i Eh vrijednosti, jer inače As^{3+} brzo oksidira u netopivi As^{5+} . Količina organske tvari u tlu može imati znatan utjecaj na mjerene koncentracije. As^{5+} . Arsen može zamijenjivati P^{5+} u fosfatima (apatit) i u poljoprivrednim tlima može biti znatno obogaćen umjetnim gnojivima. U sedimentima on se veže na sitnu frakciju. Rudni minerali arsena oksidiraju najčešće u arsenate, koji s Fe, Ni, Co, Cu, Ca i Pb tvore teško topive spojeve.

Arsen može biti esencijalan za neke organizme, no on je u principu element s toksičnim svojstvima. As^{3+} je otrovniji od As^{5+} . Nakuplja se u kosi i noktima. U svinjogojstvu pospješuje rast svinja te se radi toga rabi kao dodatak u prihrani. Posljedica gnojiva s farmi svinja može biti obogaćenje arsenom u poljoprivrednim tlima. Otrovnost arsena poznata je od Rimljana, koji su se znali koristiti arsenolitom (As_2O_3) za ubojstva.

Svjetska proizvodnja arsena je 3×10^4 t/god. Upotrebljava se kao komponenta u legurama olova, zatim za pesticide i u medicini.

Opterećenje okoliša ovim elementom izraženo je u rudokopima, depozicijama, talionicama sulfidnih ruda i uz metalurška postrojenja (prašina, šljaka i dr.). Oslobođa se u zrak pri sagorijevanju ugljena te kod uporabe pesticida i umjetnih gnojiva u poljoprivredi, pošto su As-komponente sastavni dio mnogih herbicida, insekticida i fungicida.

As

Arsenic is a chalcophile trace element, 53rd in abundance in the Earth's crust. It is often associated with mercury, antimony, and bismuth.

Its Clarke value is 1.7 mg/kg. Among igneous rocks, ultrabasites have the mean content of 0.5 mg/kg, basalts 2 mg/kg, intermediate rocks 2.4 mg/kg, and acid rocks 1.5 mg/kg. In sedimentary rocks, arsenic is abundant in black shales and coal, and its mean content may reach up to 13 mg/kg. In sandstones and carbonates it is 1 mg/kg. Its mean content in soil is 6 mg/kg. Grain size distribution may influence the measured concentrations.

Arsenic-bearing minerals include arsenopyrite (FeAsS – up to 46 % As), löllingite (FeAs_2 – up to 73 % As), realgar (AsS – up to 70 % As), orpiment (As_2S_3), tennantite ($(\text{Cu, Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ – up to 20 % As), lead sulphosalts, and arsenic-enriched nickel and cobalt ore minerals (up to 79 % As). In rocks, it is associated with accessory sulphides or iron-containing silicates.

Arsenic is concentrated in volcano-sedimentary ore deposits in various mineralizations, in high- to low-temperature range, in paragenesis with Au (in which case arsenic is an indicator for gold), Cu, Ni, Co, U, Sn, Mo, Hg, and Sb. It occurs in black shales as well. It is typical of hydrothermally altered zones, often associated with Bi, Sb, and Se. Its mean content in freshwater is about 0.002 mg/L and it occurs in soluble anionic complexes such as HAsO_2^- , $(\text{HAsO}_4)^{2-}$, and $(\text{H}_2\text{AsO}_4)^{-}$.

Arsenic is relatively mobile. In order for arsenic to be released during weathering processes, low pH and Eh values are necessary, for otherwise As^{3+} is quickly oxidized into insoluble As^{5+} . Also, the amount of organic matter in soil can considerably influence the measured values of As^{3+} . Arsenic can replace P^{5+} in phosphates (apatite) and agricultural soils can be considerably enriched by it due to artificial fertilization. In sediments, it is bound to fine-grained fraction. Arsenic-rich ore minerals most frequently oxidize into arsenates, which, associated with Fe, Ni, Co, Cu, Ca, and Pb, form hardly soluble compounds.

Arsenic can be essential for some organisms, but it is principally an element with toxic properties. As^{3+} is more toxic than As^{5+} . It is amassed in hair and nails. In hog raising it enhances the growth of pigs and, therefore, it ends up in food. As a consequence of this, fertilizers from hog raising farms can lead to enrichment of agricultural soils with arsenic. Toxicity of arsenic was well known already to the Romans, who used arsenolite (As_2O_3) for murders.

World production of arsenic is 3×10^4 t/yr. It is used as a component in lead alloys, for pesticides, and in medical treatment.

Environment is burdened with arsenic in the surroundings of mines, waste depositories, smelteries of sulphide ores, and near metallurgical installations (dust, slag, dross). It is released into the air by coal combustion and by the use of pesticides and artificial fertilizers in agriculture, for the As-bearing compounds are component parts of numerous herbicides, insecticides, and fungicides.

PROSTORNA RASPODJELA ARSENA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Izmjerene koncentracije u čitavoj regiji variraju između 1,8 i 59 mg/kg s medijanom od 8,4 mg/kg. U usporedbi s izmjerenim vrijednostima medijana na području Europe, ove koncentracije su donekle povećane, ali su znatno manje od dopuštenih koncentracija za poljoprivredna tla u R. Hrvatskoj.

Za ovu je regiju svojstveno da su povećane koncentracije arsena registrirane na rubu karbonatne platforme, odnosno u području između Karlovca, Maljevca, Plitvičkih jezera i Bosiljeva. Manje raširene anomalne koncentracije na Medvednici (Sv. Jakob) i na Ivanšćici (južno od Ivanca) vezane su uz pojave olovno-cinkove rude uz koje se pojavljuje i arsen. Povećane koncentracije arsena u središnjem dijelu Medvednice potječu od litološke podloge koju, uz bazalte, izgrađuju i klastične stijene vezane za ofiolitni kompels i koje imaju povećane koncentracije arsena (HALAMIĆ, 1998). U preostalom dijelu ove regije koncentracije arsena manje su od vrijednosti medijana.

Posavina • Svojstveno je za tla ove regije da su izmjerene koncentracije arsena u njima, osim nekoliko iznimaka, manje od vrijednosti medijana za R. Hrvatsku. Njegove koncentracije u toj regiji kreću se između 0,5 i 53 mg/kg s vrijednošću medijana od 9 mg/kg.

Velike koncentracije ograničene su na uža područja u dolini rijeke Save nizvodno od Županje, u donjem toku rijeke Orljave i na praporni ravnjak između Vukovara i Iloka. Povećane koncentracije u dolini rijeke Save vezane su uz trošenje magmatskih stijena u bosanskoj ofiolitnoj zoni, a dolini Orljave uz trošenje magmatskih stijena na Požeškoj gori. Veće koncentracije u tlima na prapornom ravnjaku vjerojatno su posljedica povećanih koncentracija ovog elementa u praporima (GALOVIĆ, 2005). Velika koncentracija u okolici Voćina na Papuku vezana je uz pojavu magmatskih stijena u podlozi.

Podravina • I veći dio ove regije ima koncentracije arsena u tlu manji od vrijednosti medijana. Izmjerene koncentracije kreću se između 0,5 i 92 mg/kg s vrijednošću medijana od 10 mg/kg.

Povećane koncentracije registrirane su u dolini rijeke Drave između slovenske granice i Varaždina te nizvodno od Donjeg Miholjca pa do ušća Drave u Dunav. Nadalje, povećane koncentracije zabilježene su i u dolini rijeke Mure. Najveće koncentracije registrirane su na području između Molvi i Kalinovca, gdje je izmjerena i maksimalna koncentracija u sjevernoj Hrvatskoj. Ostali dio regije ima koncentracije arsena u tlu koje su manje od vrijednosti medijana.

Primorska Hrvatska • Primorska regija sadržava najveće prosječne koncentracije arsena u tlu. Raspon koncentracija je od 2,5 do 105 mg/kg, uz medijan od 18 mg/kg. Najveće koncentracije locirane su u području sjeverne i srednje Dalmacije (Obrovac-Ervenik, dio drniškog platoa) i vjerojatno su vezane uz pojave boksitnih orudnjenja. Koncentracije arsena u ovim područjima često su preko 25 mg/kg. Lokalno se ističu zone u Istri (Raša) te na jugu Dalmacije i otoku Lastovu. Manje koncentracije arsena u tlu karakteristične su za tla koja leže na flišu (Istra), gdje mogu biti i ispod 12 mg/kg.

Gorska Hrvatska • Prosječne koncentracije arsena u tlu gorske Hrvatske ($\text{Me} = 15$ mg/kg) među najvećima su u Hrvatskoj (odmah iza primorske regije). Raspon koncentracija iznosi od 2,5 do 74 mg/kg. Karakteristično velike koncentracije pojavljuju se u istočnom dijelu Like (Udbina, Otrić) i moguće je da su antropogenog podrijetla (vojna industrija). Međutim, u Gorskom kotaru (istočno od Gerova) povećane koncentracije su geogenog podrijetla i u vezi su s orudnjenjem u klastičnim stijenama na prijelazu iz perma u trijas.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF ARSENIC

Central Croatia • Concentrations measured in the region as a whole vary between 1.8 and 59 mg/kg with the median of 8.4 mg/kg. Compared with the mean values measured in various parts of Europe, these concentrations are somewhat higher but still considerably below the concentrations allowed for agriculture soils in Croatia.

This region is characterized by increased concentrations of arsenic recorded at the boundary of the carbonate platform, i.e., in the area between Karlovac, Maljevac, Plitvice Lakes, and Bosiljevo. Anomalous high concentrations occurring at restricted sites, such as on Medvednica Mt. (St. Jacob) and Ivanščica Mt. (south of Ivanec), are associated with the lead-zinc ore occurrences, with which arsenic is associated. Increased concentrations in the central part of Medvednica Mt. derived from the bedrock, which is, in addition to basalts, built of clastic rocks associated with the ophiolite complex (HALAMIĆ, 1998). In other parts of this region, arsenic concentrations stay below the median values.

Posavina • Soils of this region have characteristically low arsenic concentrations; lower than the median value of Croatia, apart from a few exceptions. The arsenic concentrations in this region vary from 0.5 mg/kg and 53 mg/kg, with the median value of 9 mg/kg.

High concentrations are limited to restricted areas in the Sava river valley downstream of Županja, to the lower course of Orljava, and to the loess plateau between Vukovar and Ilok. Increased concentrations in the river Sava valley derive from the weathering of igneous rocks in Bosnian ophiolite zone, and in the Orljava valley from the weathering of igneous rocks on Požeška gora Mt.. High concentrations on the loess plateau are probably the consequence of increased arsenic concentrations in loess (GALOVIĆ, 2005). The high concentration near Voćin, on Papuk Mt., is associated with the igneous rocks in the substrate.

Podravina • This region, too, has lower arsenic concentrations in soil than the median value for Croatia. The measured concentrations vary from 0.5 and 92 mg/kg, the median being 10 mg/kg.

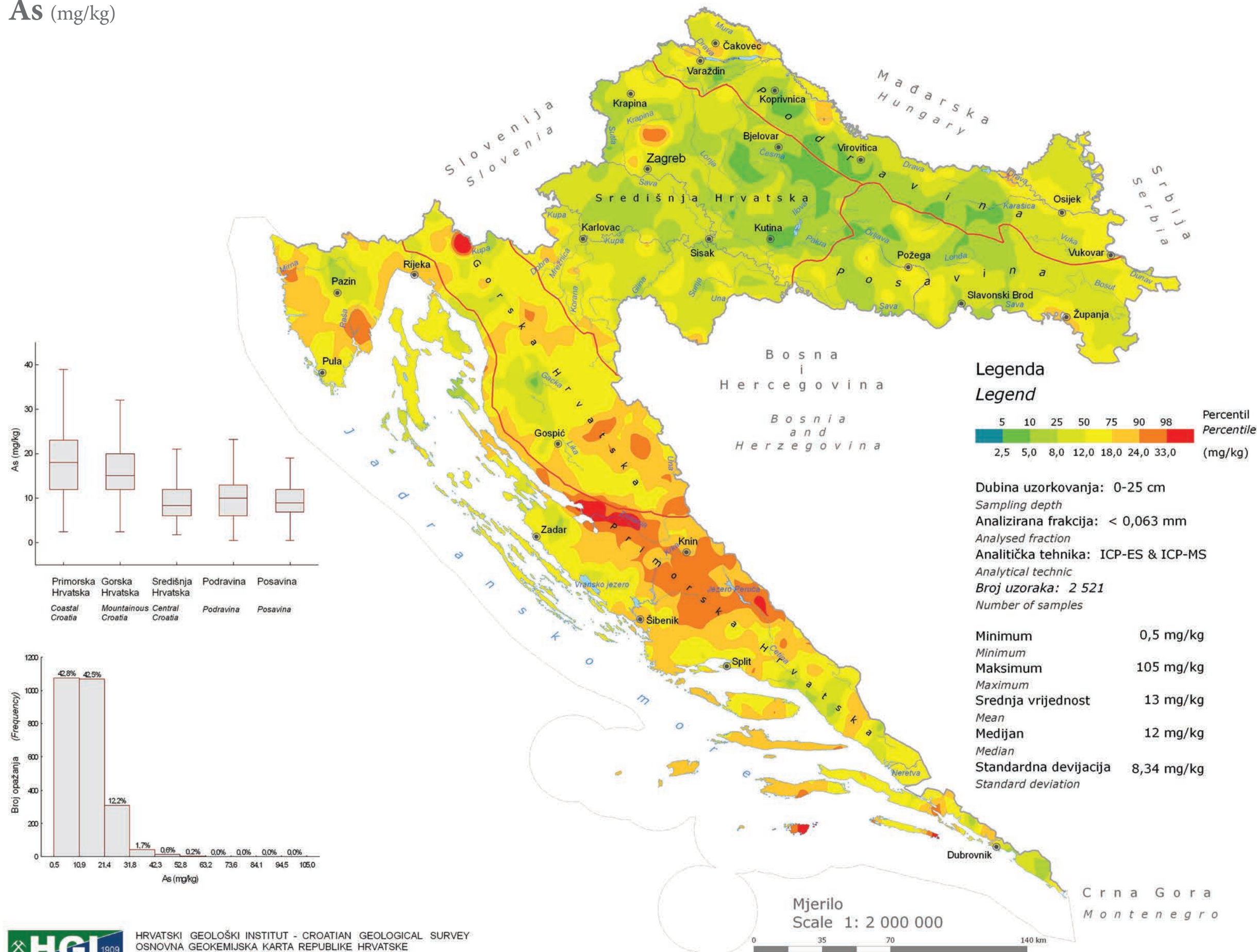
Increased concentrations have been recorded in the Drava River valley between the Slovenian border and Varaždin, as well as downstream of Donji Miholjac to where the Drava flows into the Danube. Also, increased concentrations have been recorded in the Mura River valley. The highest concentrations have been registered between Molve and Kalinovac. In other parts of this region, arsenic concentrations in soil do not reach the median value for Croatia.

Coastal Croatia • Coastal Croatia contains the highest mean concentrations of arsenic in soil. Concentrations range from 2.5 to 105 mg/kg while the median is 18 mg/kg. The highest values are located in the area of northern and central Dalmatia (Obrovac-Ervenik, a part of the Drniš plateau) being most probably associated with bauxite deposits and occurrences. Concentrations of arsenic in these areas are often above 25 mg/kg. Locally, parts of Istria (Raša) and the Dalmatian southern exposures also come to the fore. Low concentrations of arsenic in soils, falling below 12 mg/kg, are typical for soils developed on flysch (Istria).

Mountainous Croatia • The average concentrations of arsenic in soil of mountainous Croatia ($\text{Me} = 15$ mg/kg) are amongst the highest in the country (after the coastal region). The concentration range is from 2.5 to 74 mg/kg. Increased concentrations are typical for the eastern part of Lika (Udbina, Otrić), and are probably of anthropogenic origin (military industry). However, in Gorski Kotar (east of Gerovo) increased concentrations are of geogenic origin deriving from ore occurrences in clastic rocks of the Upper Permian-Triassic age.

Arsen • Arsenic

As (mg/kg)



Barij je litofilni element u tragovima i po učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 14 mjestu. U magmatskim stijenama prateći je element kalija (K/Ba = 50). Geokemijska separacija dešava se u hidrotermalnim otopinama i tijekom trošenja.

Vrijednost Clarke barija iznosi 650 mg/kg. Srednji sadržaj barija u ultrabazitima iznosi 5 mg/kg, u bazičnim stijenama 330 mg/kg, u intermedijarnim stijenama 650 mg/kg i kiselim stijenama 830 mg/kg. Srednja vrijednost barija u šejlovima je 100 mg/kg, pješčenjacima 35 mg/kg, a u karbonatima je u rasponu od 20 do 55 mg/kg. Koncentracija u tlu kreće se od 100 do 3.000 mg/kg sa srednjom vrijednošću od 500 mg/kg. Tla u blizini baritnih ležišta mogu sadržavati koncentracije i do 3,7 %. U tlu se ovaj element može vezati i uz Mn-oksidi. Tijekom trošenja kalij u tinjcima i feldspatima može biti zamijenjen barijem.

Glavni barijev mineral je barit (BaSO_4 – do 58 % barija). Osim toga nalazi se u vitheritu (BaCO_3 – do 69 % Ba), barijem bogatim feldspatima (do 38 % Ba) i oksidima mangana (do 16 % Ba). U alkalijskim feldspatima pojavljuje se kao element u tragovima ili sporedni element. Rjeđi je u tinjcima (Ba-muskovit) i u kaolinitu (do 0,1 % barija). Barij je važan element u tragovima u mnogim stijenskim mineralima, jer zamjenjuje kalij (supstitucija K^+ s Ba^{2+} , posebice u K-feldspatima i tinjcima) i kalcij (supstitucija Ca^{2+} u plagioklasima, piroksenima, amfibolima i drugim mineralima koji sadržavaju kalcij).

Barij se koncentrira u žilnoj hidrotermalnoj monomineralnoj mineralizaciji, a često je vezan i uz olovno-cinčanu odnosno bakarno-mangano-

vu rudnu paragenezu. U sedimentima ga nalazimo u obliku nodula, konkrecija i pukotinskih ispuna, često s pojavama mangana. Često se barit nalazi i u hidrotermalno-sedimentnim ležištima. U slatkoj vodi ga ima oko 0,02 mg/L. Barit se može koncentrirati i u površinskim ležištima kao ostatak trošenja vapnenaca te povezan s termalnim izvorima.

Barij se mobilizira tijekom trošenja i mobilan je u otopinama bez sulfata. Oslobođanje iz minerala ovisi o trošenju minerala domaćina u matičnoj stijeni. Veže se na hidrokside mangana i željeza, organsku tvar i na minerale glina. Padajući niz vezivanja barija na minerale glina je: montmorilonit-->kaolinit-->ilit. Barij može koprecipitirati s manganom te zbog toga može biti obogaćen u manganovim prevlakama u tlu. U prisutnosti sulfatnog ili karbonatnog iona formiraju se barijevi minerali barit i viterit, čime se imobilizira barij u tlima. U potočnim sedimentima veže se na litični detritus, prije svega na feldspate. Zbog stabilnosti i dobre kalavosti povećana je koncentracija barita u sitnoj frakciji.

Nije biološki bitan, ali može biti esencijalan za neke organizme. Umjerenost je otrovan za biljke, a manje za sisavce. Kao BaSO_4 gotovo je netrovan. Spojevi topivi u vodi su otrovni.

Svjetska proizvodnja barita iznosi 8×10^6 t/god. Osnova je za bijele boje, materijal za ispunu (kaučuk, papir), služi za povećanje specifične težine isplake kod bušenja, u pirotehnici (zeleni boja), u kemiji i zaštiti je od zračenja u medicini.

Antropogeni unos ovog elementa u okoliš vjerojatno je slab.

Ba

Barium is a lithophile trace element; it is 14th in abundance in the Earth's crust. In igneous rocks, it is associated with potassium (K/Ba = 50). Geochemical separation occurs in hydrothermal solutions and during weathering.

The Clark value of barium is 65 mg/kg. The mean content of barium in ultrabasites is 5 mg/kg, in basic rocks 330 mg/kg, in intermediary rocks 650 mg/kg, and in acid rocks 830 mg/kg. The mean value of barium in shales is 100 mg/kg, in sandstones 35 mg/kg, and in carbonates it varies between 20 and 55 mg/kg. Its concentrations in soil vary from 100 to 3,000 mg/kg, with the mean value of 500 mg/kg. Soils around barite deposits may contain up to 3.7 % barium. In soils, barium may be bound to Mn-oxides. In micas and feldspars, potassium may be replaced by barium during weathering.

Barium main mineral (and ore) is barite (BaSO_4 – containing up to 58 % of barium). In addition, barium occurs in witherite (BaCO_3 – up to 69 % Ba), in barium-rich feldspars (up to 38 % Ba), and manganese oxides (up to 16 % Ba). In alkali feldspars, barium occurs as a trace or accessory element. It occurs more rarely in micas (Ba-muscovite) and in kaolinite (up to 0.1 % barium). Barium is also an important trace element in many rock-forming minerals, replacing potassium (substitution of K^+ by Ba^{2+} , particularly in K-feldspars and micas) and calcium (substitution of Ca^{2+} in plagioclases, pyroxenes, amphiboles, and other Ca-bearing minerals).

Barium concentrates in hydrothermal vein monomineral mineralization, and it is also frequently associated with lead-zinc or copper-manganese ore paragenesis. In sediments, it occurs as nodules, concretions, and fis-

sure infillings, often with manganese occurrences. Barite can also be found rather frequently in hydrothermal-sedimentary ore deposits. Its content in freshwater is about 0.02 mg/L. Barite may also become concentrated in surface ore deposits as a residue of limestone weathering and in association with thermal springs.

During weathering, barium is mobilized and becomes mobile in sulphate-free solutions. Its escaping out of minerals depends on the weathering of the host mineral in source rock. It binds with manganese and iron hydroxides, organic matter, and clay minerals. The descending sequence of barium bounding to clay minerals is as follows: montmorillonite-->kaolinite-->illite. Barium may co-precipitate with manganese and thus manganese crusts in soil may be enriched with barium. In the presence of sulphate and carbonate ions, it takes the form of barium minerals barite and witherite, which immobilizes barium in soils. In stream sediments, it binds with lithic detritus, mostly with feldspars. Because of its stability and aptness to split, barite concentrates in fine-grained fraction. Barium is not biologically significant, but may be essential for some organisms. It is moderately toxic for plants, and less so for mammals. As barite (BaSO_4), it is virtually not poisonous, but water-soluble compounds are toxic.

World production of barite amounts to 8×10^6 t/yr. It is used as a basis for plant dyes, filling material (rubber, paper), to increase the specific weight of the drill-in fluids, in pyrotechnics (green colour), in chemistry, and in medicine as a protection against radiation.

Anthropogenic input of barium into the environment is probably insignificant.

PROSTORNA RASPODJELA BARIJA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Za područje naše zemlje svojstveno je da je koncentracija barija u tlima sjeverne Hrvatske znatno veća nego u južnom i zapadnom dijelu, što je najvećim dijelom posljedica različite geološke podloge tih dvaju područja (pretežito klastične stijene u sjevernom dijelu, a karbonatne u južnom i zapadnom dijelu).

Koncentracija barija u regiji središnje Hrvatske kreće se od 58 do 3.300 mg/kg s vrijednošću medijana od 395 mg/kg, što odgovara medijanu za Europu. U ovoj regiji registrirane su najveće koncentracije barija u čitavoj Hrvatskoj. Gotovo čitava ove regija ima povećane koncentracije barija, a najveće koncentracije izmjerene su na području gradova Siska i Zaboka te u dolini rijeke Gline istočno od Petrove gore. Na području gradova povećane koncentracije vjerojatno su povezane s antropogenim unosom (industrija), dok je anomalija južno od Gline uvjetovana trošenjem barita iz baritnih pojava na Petrovoj gori. Anomalne koncentracije u tlima iznad aluvijalnih sedimenata rijeka Lonje, Glogovnice, Krapine, Ilove i Pakre posljedica su nakupljanja barita u sitnoj sedimentnoj frakciji (feldspati).

Posavina • U ovoj regiji maksimalne koncentracije barija znatno su manje nego u središnjoj Hrvatskoj i u rasponu su od 203 do 1.239 mg/kg, ali je vrijednost medijana veća i iznosi 400 mg/kg. Gotovo čitava regija ima povećane koncentracije barija, osim vršnih dijelova Papuka, Psunja i Požeške gore te područja Spačve. Najveće koncentracije utvrđene su u centralnom dijelu Krndije.

Podravina • Iako koncentracija barija u ovoj regiji varira od 226 do 1.267 mg/kg, ovaj element ima najveću vrijednost medijana koja iznosi 420 mg/kg. To je znatno više od medijana cjelokupne Hrvatske (365 mg/kg) i Europe (375 mg/kg).

Povećane koncentracije ovog elementa registrirane su u gotovo svim uzorcima tala na aluvijalnim sedimentima rijeka Drave, Mure, Plitvice i Bednje, što je posljedica nakupljanja barita u sitnoj frakciji. Veće koncentracije u ostalim dijelovima regije imaju također geogeno podrijetlo. Bilogora i krajnji sjeverni dio Baranje imaju koncentracije manje od medijana, jer je tamo geološka podloga prapor, koja ima prirodno manje koncentracije barija.

Primorska Hrvatska • Primorska regija se odlikuje najmanjim apsolutnim i prosječnim koncentracijama barija u tlu čitave Hrvatske. Raspon je u granicama od 35 do 739 mg/kg, dok je medijan 297 mg/kg, što je u oba slučaja niže od europskog prosjeka (Tablica 5.3.). Najveće koncentracije zabilježene su lokalno na području srednje i južne Dalmacije, primjerice na otoku Braču, gdje dosežu i preko 500 mg/kg. Najmanje koncentracije vezane su uz flišne zone (Istra, Ravni kotari) te lokalno na drugim mjestima kao što su drniški plato, dolina Cetine i drugdje, gdje su često ispod 200 mg/kg.

Gorska Hrvatska • Koncentracija barija u tlima gorske Hrvatske tek je neznatno veća nego u susjednoj primorskoj regiji. Koncentracije su u rasponu od 48 do 840 mg/kg, uz medijan 313 mg/kg. Nema područja s izrazito smanjenim ili povećanim koncentracijama – u čitavoj je regiji sadržaj barija vrlo ujednačen. Na prijelazu prema središnjoj Hrvatskoj koncentracije ovog elementa postupno se povećavaju pa su one u prosjeku nešto iznad 350 mg/kg. Lokalno je zabilježena povećana koncentracija barija u blizini NP Risnjak (Lokve).

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF BARIUM

Central Croatia • A characteristic feature of Croatia is that the barium concentrations in soils of Central Croatia are considerably higher than in the southern and western parts of the country. For the most part, this is a result of different geological substrate in these regions: predominantly clastic rocks in the northern part, and mostly carbonates in the southern and western part.

Barium concentrations in Central Croatia vary from 58 to 3,300 mg/kg, with the median value of 395 mg/kg, which corresponds to the median value for Europe. The highest barium concentrations of Croatia have been registered in this region. Increased barium concentrations have been recorded in almost all parts of the region, the highest in the surroundings of the towns of Sisak and Zabok, as well as in the Gline River valley east of Petrova gora Mt.. In urban areas, somewhat higher concentrations are probably due to the anthropogenic input (industry), whereas the anomalous concentration registered south of Gline is probably due to the weathering of barite from the barite occurrences on Petrova gora Mt. Anomalous concentrations in soils above the alluvial sediments of the Lonja, Glogovnica, Krapina, Ilova, and Pakra Rivers are the result of barium amassing in the fine-grained fractions (feldspars).

Posavina • In this region, maximum barium concentrations are considerably lower than in central Croatia, varying between 203 and 1,239 mg/kg, though the median value is somewhat larger, amounting to 420 mg/kg.

Almost the entire region has an increased barium concentration, except for the highest parts of the Papuk, Psunj, and Požeška gora Mts., as well as in the area of Spačva. The highest concentrations occur in the central part of Krndija Mt.

Podravina • Though the barium concentrations in this region vary only between 226 and 1,267 mg/kg, this region has the highest median value, amounting to 420 mg/kg. This is considerably higher than the median value for the entire Croatia (365 mg/kg) and Europe (375 mg/kg).

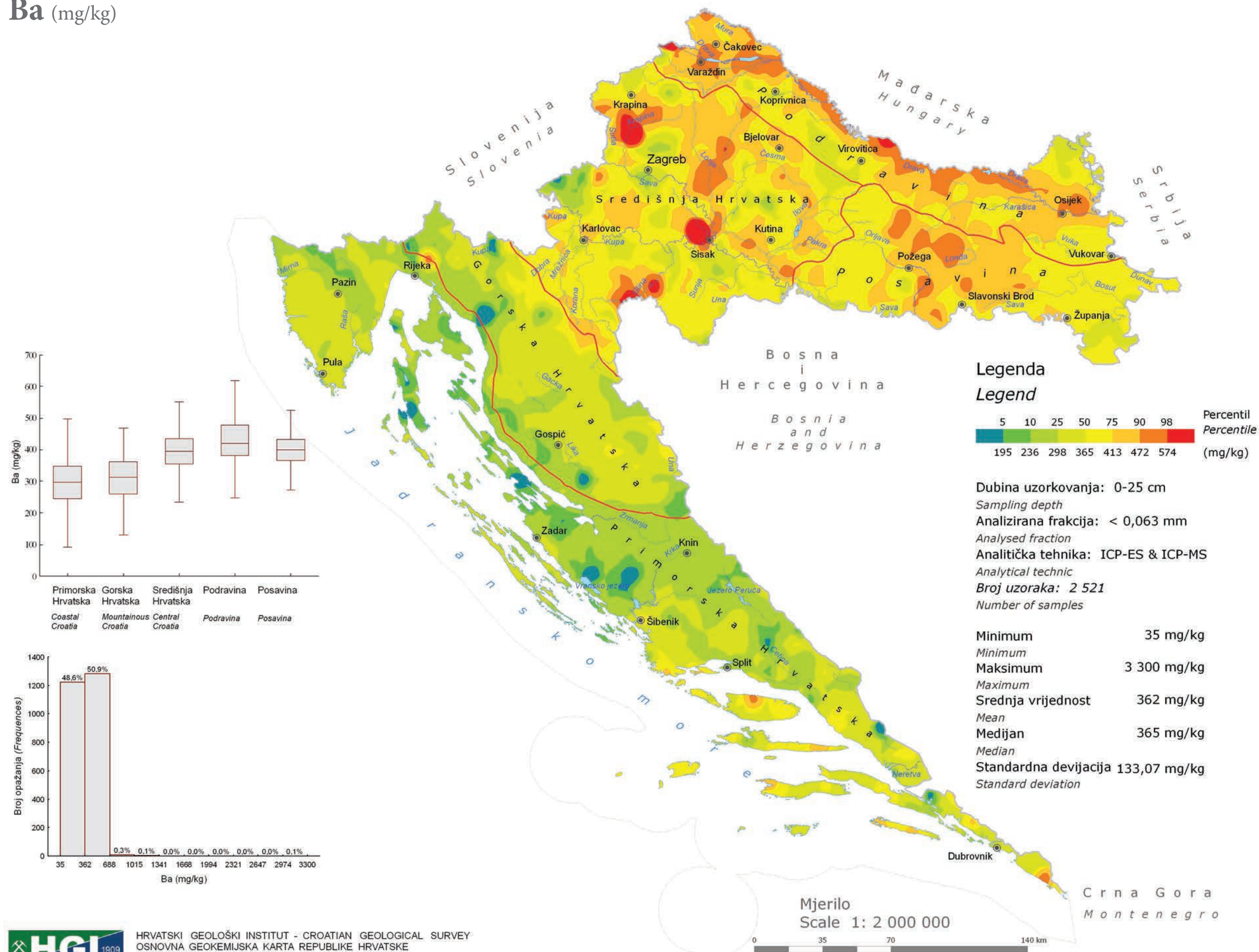
Almost all soil samples taken in the alluvial sediments of the Drava, Mura, Plitvica, and Bednja Rivers have increased barium concentrations. This is the consequence of barium amassing in fine-grained fraction. In other parts of the region, high concentrations also have a geogenic origin. Only the Bilogora Hills and the northernmost part of the Baranja region have concentrations below the median value, since their geologic substrate is loess, which has inherently lower barium concentration.

Coastal Croatia • The coastal region is characterized by the lowest absolute and mean concentrations of barium in soils of Croatia. Concentration values range from 35 to 739 mg/kg while the median is 297 mg/kg, which is lower than the European average (Table 5.3). The highest concentrations are locally registered in the area of central and southern Dalmatia, such as the island of Brač, amounting to over 500 mg/kg. The lowest concentration values are associated with flysch zones (Istria, Ravni Kotari) and, locally, in other places such as the Drniš plateau, the Cetina valley and elsewhere, often falling below 200 mg/kg.

Mountainous Croatia • Concentrations of barium in the soil of mountainous Croatia are only slightly higher than in the neighboring coastal region. They range from 48 to 840 mg/kg with the median of 313 mg/kg. There is no area with exceptionally increased or decreased concentrations – the content of barium is uniform throughout the region. Towards the border with Central Croatia the concentration values gradually increase, averaging slightly above 350 mg/kg. Locally, increasing values are registered near Risnjak National Park.

Barij • Barium

Ba (mg/kg)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Kalcij je glavni element, obogaćen u stijenama omotača zajedno s Al, Mg, Na i Si, a u Zemljinoj kori i karbonatima s Mg, Mn i Sr. Prema učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 5. mjestu.

Vrijednost Clarke ovog elementa je 2,96 %. Srednji sadržaj u magmatiskim stijenama iznosi 4,2 % (ultrabaziti <1 %, bazalti 7,6 %, granodioriti >2,5 % i graniti 0,5 %). Od sedimentnih stijena šejlovi imaju srednji sadržaj kalcija oko 1,6 %, pješčenjaci 3,9 %, vapnenci 30 % i dolomiti 16 %. Koncentracija Ca u tlu znatno se razlikuje, a srednja vrijednost za najčešće tipove tla je od 0,5 do 2 %. Nekarbonatna tla opskrbljuju se kalcijem iz silikatnih minerala, uključujući feldspate, piroksene i amfiole. Prisutnost Ca pomaže flokulaciju čestica glina u tlu.

Pirokseni sadržavaju do 19 % kalcija, amfiboli do 11 %, plagioklasi do 14 %, epidot 18 %, granat do 26 %, kalcit i aragonit 40 %, dolomit 22 %, anhidrit 29 %, gips 23 %, fluorit 51 % i apatit 40 %.

Kalcij se koncentrira u karbonatima, anortozitima i sedimentnim karbonatnim stijenama. U slatkoj vodi ga ima oko 15 mg/L.

Kalcij se mobilizira trošenjem stijena, a pH vrijednost uvjetuje koji mineral će se prvi trošiti i kako brzo će se Ca oslobađati iz minerala domaćina. Dok se silikati troše brže u alkalnim uvjetima, karbonat se otapa brže u srednje kiselim uvjetima. Kisele kiše ili prirodno zakiseljavanje mogu osiromašiti tlo kalcijem. Dostupni Ca^{2+} ioni mogu biti ugrađeni u aktivnu organsku materiju ili biti adsorbirani na minerale glina. Ovaj element je vrlo mobilan. U tlu zamjenjuje natrij kad je pH

5–8, a izlužuje se u kiselijim tlima. U sedimentima udio karbonata određuje koncentraciju kalcija. Obogaćen je u potočnim sedimentima s granitskih područja u sitnoj frakciji (plagioklas, epidot, granat i dr.). Dostupnost željeza može biti ograničena u tlima bogatim kalcijem.

Kalcij je esencijalni biogeni element za sva živa bića osim, bakterija i gljiva i praktički je neotrovan. Služi kao element za izgradnju struktura (stijenci stanica biljaka, ljuštura, kostiju i dr.). Kalcij je važan prehrambeni sastojak za biljke i unosi se u poljoprivredno tlo preko gnojiva (Ca je komponenta mnogih N i P gnojiva). Kalcitizacijom u nekarbonatnim poljoprivrednim tlima u humidnoj klimi smanjujemo kiselost tla. S druge strane, kalcitizacija tala bogatih organskom materijom vodi prema brzoj mineralizaciji (gubljenje organske komponente) što može dovesti do otapanja nitrata, pa je u tom slučaju treba izbjegavati. Drastična promjena pH-vrijednosti uzrokovana prekomjernom kalcitizacijom, može povećati dostupnost nekih elemenata (npr. molibdena), što onda nepovoljno utječe na zdravlje pojedinih životinja. Postoje sumnje da je mala koncentracija Ca u pitkoj vodi razlog endemskih problema sa srcem.

Svjetska proizvodnja pečenog vapnenca i dolomita iznosi oko 10^8 t/god. On se upotrebljava kao građevinski materijal, materijal za ispunu, gnojivo, u proizvodnji kemikalija (klorid i dr.). Proizvodnja kalcija kao metala količinski je podređena.

Dispergirani se kalcij u okolišu ne prepoznaje zbog njegova visokog udjela u geološkoj građi (vapnenci, dolomiti).



Calcium is a main element. Mantle rocks, as well as the Earth's crust and carbonates are enriched with calcium; the former together with Al, Mg, Na, and Si, the latter with Mg, Mn, and Sr. It occupies the 5th place in abundance in the Earth's crust.

The Clarke value of calcium is 2.96 %. Its mean content in igneous rocks amounts to 4.2 % (ultrabases <1 %, basalts 7.6 %, granodiorites >2.5 %, and granites 0.5 %). Among the sedimentary rocks, shales have the mean calcium content of about 1.6 %, sandstones 3.9 %, limestones 30 %, and dolomites 16 %. Calcium concentration in soil varies greatly, the mean value for most common soil types varying between 0.5 and 2 %. Non-carbonate soils are supplied with calcium from silicate minerals, including feldspars, pyroxenes, and amphiboles. The presence of Ca enhances the flocculation of clay particles in soil.

Pyroxenes contain up to 19 % of calcium, amphiboles up to 11 %, plagioclases up to 14 %, epidote 18 %, garnets up to 26 %, calcite and aragonite 40 %, anhydrite 29 %, gypsum 23 %, fluorite 51 %, and apatite 40 %.

Calcium concentrates in carbonatites, anorthosites, and sedimentary carbonate rocks. Its content in freshwater is about 15 mg/L.

Calcium is mobilized through weathering of rocks, depending on the pH value which mineral would weather the first and how quickly calcium is released from the host mineral. Thus, silicates weather more rapidly in alkaline conditions and carbonates dissolve more readily in medium-acid conditions. Acid rains or natural acidification may lead to impoverishment of soil in calcium. Available Ca^{2+} ions may be built into active organic matter or adsorbed on clay minerals. Calcium is highly mobile. At

pH 5–8, it replaces sodium and in highly acid soils it will be leached. In sediments, the concentration of calcium is determined by the quantity of carbonate component. It is abundant in fine-grained fraction of stream sediments derived from granitic source areas (plagioclase, epidote, garnets, etc.). In calcium-rich soils, the availability of iron may be limited.

Calcium, being practically non-toxic, is an essential biogenic element for all living beings except for bacteria and fungi. It is used in construction of mineralized parts (cell walls in plants, shells, skeletons, bones etc.). Calcium is an important food ingredient for plants; it is brought into agricultural soils through fertilizers (Ca being the component part of many N and P fertilizers). Calcitization in non-carbonate agricultural soils in humid climates decreases the acidity of soil. On the other hand, calcitization of soils rich in organic matter results in rapid mineralization (= loss of organic component), which may lead to dissolution of nitrates, in which case it should be avoided. Drastic change in pH value due to excessive calcitization may increase the availability of some elements (e.g., molybdenum), which has a negative influence on the health of some animals. There are doubts that the low Ca concentration in drinking water is the reason for endemic cardiologic problems.

World production of lime and dolomite is about 10^8 t/yr. It is used as building stone, infilling material, fertilizer, and in production of chemicals (chloride and others). The production of metallic calcium is quantitatively less important.

Dispersed calcium is not recognized in the environment due to its high quantity in geological structure (limestones and dolomites).

PROSTORNA RASPODJELA KALCIJA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Koncentracija kalcija u ovoj regiji se kreće od 0,07 do 26,79 % s vrijednošću medijana 0,52 %.

Povećane i anomalne koncentracije kalcija u tlu izmjerene su u tlima na područjima koja u podlozi imaju karbonatne sedimente. To su Žumberak i Samoborsko gorje, gdje u višim predjelima prevladavaju mezozojske karbonatne stijene, a na rubu karbonati tercijara. Područje Hrvatskog zagorja izgrađeno je pretežito od lapora i karbonata tercijarne starosti. Rubni dijelovi Medvednice izgrađeni su, također, pretežito od lapora i karbonata tercijara. Strahinjščica i Ivanščica izgrađene su u vršnim dijelovima od mezozojskih, a na rubovima od tercijarnih karbonatnih stijena. Anomalne koncentracije registrirane su i na području Banovine i to na sjeverozapadnim i istočnim dijelovima Zrinske gore, gdje su u podlozi pretežito tercijarni lapori i vapnenci. Tla na poplavnoj ravnici rijeke Save imaju povećane koncentracije kalcija. Poplavni sedimenti izgrađeni su pretežito od karbonatnih valutica i sitnozrnatih sedimentata, što se odražava i na koncentraciju kalcija u tlima.

Najmanje koncentracije ovog elementa u tlu registrirane su na području Petrove gore, Vukomeričkih gorica, Moslavačke gore te u dolinama rijeka Česme, Ilove i Pakre. Ove tri rijeke dreniraju pretežito područja Papuka i Psunja koja su izgrađena od magmatskih i metamorfnih stijena.

Posavina • Raspon koncentracija kalcija u ovoj regiji kreće se od 0,08 do 22,00 % s medijanom od 0,83 % što je u razini vrijednosti medijana za čitavu zemlju.

U ovoj regiji povećane koncentracije izmjerene su u istočnom dijelu Papuka (mezozojske karbonatne stijene u podlozi) i na Dilj gori i to na dijelovima, gdje su u podlozi pretežito tercijarni lapori i vapnenci. Anomalne koncentracije registrirane su na II dijelu Požeške gore. Slično kao i u središnjoj Hrvatskoj, tla na poplavnim sedimentima rijeke Save pokazuju povećane koncentracije kalcija. I tla iznad prapornih sedimentata u istočnom dijelu regije imaju povećane koncentracije ovog elementa, što upućuje na karbonatnu komponentu u praporu. Najmanje koncentracije izmjerene su

u tlima na vršnim dijelovima Papuka i Krndije koji su izgrađeni pretežito od magmatskih i karbonatnih stijena s relativno malim koncentracijama kalcija.

Podravina • Koncentracija kalcija u tlima ove regije je u rasponu od 0,13 do 14,7 % s vrijednošću medijana od 0,87 %.

Povećane koncentracije kalcija registrirane su u tlima na poplavnim sedimentima rijeka Drave i Mure, što je posljedica trošenja riječnog nanosa bogatijeg karbonatnom komponentom. Osim toga, slično kao i u istočnom dijelu regije, povećane koncentracije zabilježene su u tlima iznad eoskih sedimenata na području Baranje i istočne Slavonije. Najmanje koncentracije vezane su za tla iznad pretežito klastične podloge Bilogore i Kalnika, te iznad magmatskih i metamorfnih stijena slavonskih planina.

Primorska Hrvatska • Primorska regija sadržava najveće apsolutne i prosječne koncentracije kalcija u Hrvatskoj. Raspon koncentracija kalcija u tlu je od 0,2 do 28,73 %, uz medijan od 1,33 % koji je znatno viši od prosjeka za čitavu zemlju (0,82 %) i Europu (0,92 %). Najveće koncentracije kalcija vezane su uz nezrela tla nastala na podlozi izgrađenoj od fliša. Na većem broju lokacija dosežu koncentracije preko 14,13 %, a ističu se flišna zona Istre, Ravni kotari s drniškim platoom, Sinjsko i Imotsko polje te Kaštelanski zaljev i šira gradska zona Splita. Najmanje koncentracije rijetko su ispod 0,8 % (Istra i splitsko zaleđe).

Gorska Hrvatska • Koncentracija kalcija u tlima gorske Hrvatske bitno je manja u odnosu na susjednu primorsku regiju. Raspon koncentracija je od 0,08 do 22,91 %, uz medijan od 0,57 %. Najmanje su koncentracije zastupljene u sjevernom dijelu Gorskog kotara (Čabar) i u središnjim dijelovima Like predstavljajući manje-više kontinuiranu zonu smjera prostiranja SZ-JI. Ističe se zona oko izvora rijeke Kupe prema slovenskoj granici te Gacko i Ličko polje, na kojima su koncentracije ponegdje ispod 0,3 %. Povećane koncentracije (>14 %) izmjerene su uglavnom u višim orografskim zonama Gorskog kotara (zaleđe Rijeke i zona oko Skrada i Moravica te u istočnom dijelu Like na granici s BiH (Lička Kaldurma).

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF CALCIUM

Central Croatia • Calcium concentration in this region is between 0.07 and 26.79 %, with the median of 0.52 %.

High and anomalous Ca concentrations in soil have been recorded in soils with carbonate rocks as the bedrock. These include Žumberak Mt. and the Samoborsko Gorje hill, which are, in their highest parts, built mostly of Mesozoic carbonate rocks, and at their margins, of Tertiary carbonates. The area of Hrvatsko Zagorje is mostly built of marls and carbonates of the Tertiary age. Marginal parts of Medvednica Mt. are also built predominantly of Tertiary marls and carbonates. In their central (highest) parts, Strahinjčica and Ivanščica Mts. are built of Mesozoic carbonates, and at their marginal parts of Tertiary carbonates. Anomalous concentrations have also been recorded in the area of Banovina, specifically in the northwest and east parts of Zrinska Gora Mt., where the bedrock is mostly built of Tertiary marls and limestones. Soils on the flood plain sediments of the Sava River also have increased calcium concentrations. Flood sediments predominantly consist of carbonate pebbles and fine-grained deposits, which is reflected in calcium concentrations in soils.

The lowest Ca concentrations in soil have been registered in areas of Petrova Gora Mt., the Vukomeričke Gorice Hills, Moslavačka Gora Mt., and in the river valleys of Česma, Ilova, and Pakra. These three rivers mostly drain the areas of the Papuk and Psunj Mts., which are built of igneous and metamorphic rocks.

Posavina • The range of calcium concentrations in this region varies from 0.08 to 22.00 %, with the median of 0.83 %, which is within the median value of the entire country.

In this region, increased calcium concentrations have been measured in the eastern parts of Papuk Mt. (Mesozoic carbonate rocks as bedrock) and in those parts of Dilj Gora Mt., where the bedrock is mostly built of Tertiary marls and limestones. Anomalous concentrations have been registered in the southeast part of Požeška Gora Mt. Similarly to the situation in Central Croatia, soils on the flood plain sediments of the Sava River also show increased calcium concentrations, as well as the soils above the loess deposits in the eastern part of this region, which is indicative of the carbonate component in the loess. The lowest concen-

trations occur in the soils on high parts of Papuk and Krndija Mts., which are predominantly built of igneous and carbonate rocks with comparatively low calcium concentrations.

Podravina • In this region, calcium concentrations in soils vary from 0.13 to 14.7 %, with the median of 0.87 %.

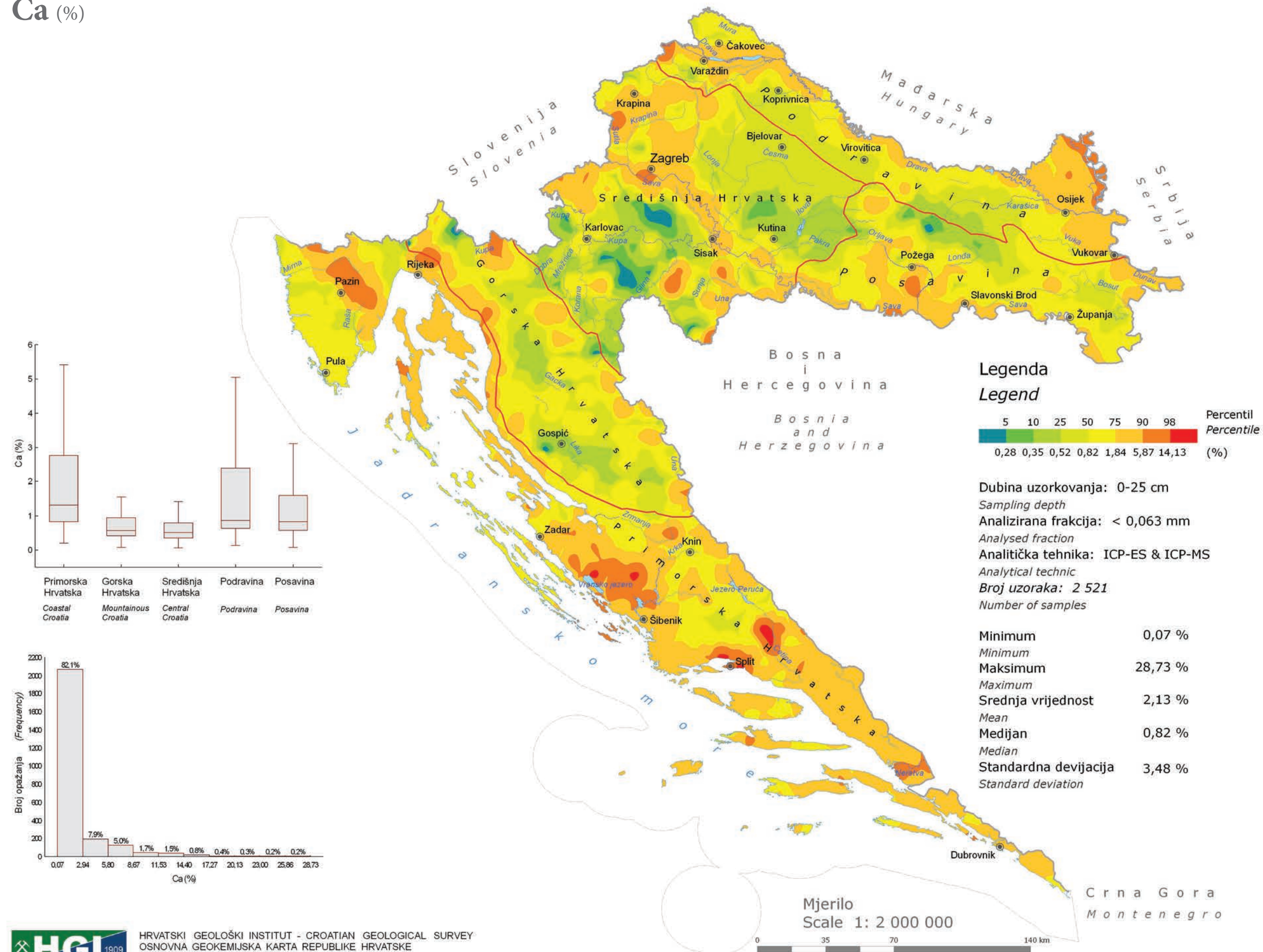
Increased calcium concentrations have been recorded in soils on flood plain sediments of the rivers Drava and Mura, which is the consequence of weathering of river deposits rich in carbonate component. In addition, similarly to the situation in the eastern part of the region, increased concentrations have been registered in soils above the aeolian sediments in Baranja and Eastern Slavonia. The lowest concentrations occur in the soils above the predominantly clastic bedrock of the Bilogora and Kalnik Mts., as well as above igneous and metamorphic rocks of the Slavonian mountains.

Coastal Croatia • The coastal region contains the highest absolute and median concentrations of calcium in Croatia. The concentration values range from 0.2 to 28.73 % with the median of 1.33 %, which is considerably higher with respect to the whole country (0.82 %) and Europe (0.92 %). The highest concentrations of calcium are associated with undeveloped soils on flysch bedrock. On many locations these amount to 14.13 %, particularly in the flysch zone of Istra, Ravni Kotari and the Drniš plateau, Sinjsko and Imotsko poljes as well as Kaštela Bay and the wide surroundings of the city of Split. The lowest concentrations are rarely below 0.8 % (Istria and Split hinterland).

Mountainous Croatia • The concentration of calcium in soils of mountainous Croatia is considerably lower than the neighboring coastal region. The concentrations range from 0.08 to 22.91 % with the median of 0.57 %. The lowest values are gathered in the northern portion of Gorski Kotar (Čabar) and in central parts of Lika divulging more or less continuous zone stretching in NW-SE direction. The zone around the River Kupa spring towards the state border with Slovenia together with Gacko and Ličko poljes are the areas where concentration values at places may be below 0.3 %. Elevated concentrations (>14 %) are determined mostly in high altitudes of Gorski Kotar – Rijeka hinterland and zones around Skrad and Moravice and the eastern part of Lika on the border with Bosnia and Herzegovina (Lička Kaldurma).

Kalcij • Calcium

Ca (%)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Kadmij je rijedak halkofilni element u tragovima i nalazi se na 65. mjestu po učestalosti u Zemljinoj kori. Po osobinama jako slični cinku.

Vrijednost Clarke kadmija je 0,13 mg/kg. Srednji sadržaji u magmatskim stijenama su: ultrabaziti 0,05 mg/kg, baziti 0,19 mg/kg, intermedijarne stijene 0,13 mg/kg i kisele stijene 0,1 mg/kg. U šejlovima on iznosi 0,3 mg/kg, u pješčenjacima 0,02 mg/kg, u karbonatima 0,035 mg/kg i u glinama 0,42 mg/kg. Srednji sadržaj ovog elementa u tlima je 0,5 mg/kg.

Kadmij tvori rijetke specifične minerale kao što su greenockit (β -CdS) i otavit $\text{Cd}(\text{CO}_3)$. Redoviti je pratitelj cinkovih ruda i u njima se pojavljuje kao sulfid ili karbonat. Dijadorno se ugrađuje zajedno s manganom u sfaleritu (do 0,5 % Cd) i vurtzitu (do 3,7 % Cd). Zbog sličnog ionskog radijusa može zamijenjivati Ca^{2+} i Mn^{2+} u silikatima kao što su biotit i amfiboli.

Kadmij se pojavljuje u hidrotermalnim žilnim ležištima i tamo je pratitelj cinkovih sulfidnih ruda (sfalerita i vurtzita), zatim u metasomatskim ležištima u karbonatima, u kontaktnometamornim ležištima te u hidrotermalno-sedimentnim ležištima. Veće koncentracije zabilježene su u nekim apatitima koji se rabe u fosfatnim gnojivima u poljodjelstvu.

Mobilnost ovog elementa je vrlo mala i jako ovisi o pH-vrijednosti okoliša. Postojan je na utjecaj atmosferilija. Otapa se u kiselinama, teže u neoksidirajućim, a lakše u kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje. Dostupan kadmij formira helate s organskom tvari ili se apsorbira u minerale glina. Kadmij se obogaćuje u otpadnim muljevima koji se često rabe kao gnojivo u poljoprivredi.

Kadmij je esencijalan za neke životinje, ali u vrlo malim koncentracijama. Nije biogeni element. Otrovan je za ljude i životinje. Neke biljke akumuliraju kadmij u korijenju. Tla s koncentracijama ovog elementa većim od 5 mg/kg rezultiraju manjim urodom. Pšenica, celer i mrkva akumuliraju kadmij, dok ga, primjerice, krumpir ne akumulira.

Svjetska proizvodnja kadmija iznosi $18,3 \times 10^3$ t/god. Upotrebljava se za lako topive legure, akumulatore, boje, za zaštitu od korozije (postojan na atmosferilije) i materijal je za reaktore. Osim toga, Cd-sulfat se rabi za izradu Westonovih elemenata, koji služe mjerenju napona i to kao standard.

U okoliš kadmij dopijeva preko otpada, razgradnjom boja i zaštitnih sredstava.



Cadmium is a rare chalcophile trace element, 65th in abundance in the Earth's crust.

In its characteristics, it is very similar to zinc.

The Clarke value of cadmium is 0.13 mg/kg. Its mean values in igneous rocks are as follows: ultrabasites 0.05 mg/kg, basalts 0.19 mg/kg, intermediary rocks 0.13 mg/kg, and acid rocks 0.1 mg/kg. In shales, it amounts to 0.3 mg/kg, in sandstones 0.02 mg/kg, in carbonates 0.035 mg/kg, and in clays 0.42 mg/kg. Its mean value in soils is 0.5 mg/kg.

Cadmium forms rare specific minerals such as greenockite (β -CdS) and otavite $\text{Cd}(\text{CO}_3)$. It is regularly associated with zinc ores that occur as sulphide or carbonate. Together with manganese it is built in sphalerite (up to 0.5 Cd) and wurtzite (up to 3.7 % Cd) by ionic substitution. Due to its similar ionic radius, it can replace Ca^{2+} and Mn^{2+} in silicates such as biotite and amphiboles.

Cadmium occurs in hydrothermal vein ore deposits associated with zinc-sulphide ores (sphalerite and wurtzite), as well as in metasomatic ore deposits in carbonates, in contact-metamorphic ore deposits, and in hydrothermal-sedimentary ore deposits. High Cd concentrations have been recorded in some apatites that are used in phosphate fertilizers in agriculture.

Cadmium mobility is very low and depends heavily on the pH value of the environment. It is resistant to atmospheric precipitations and other influences. It is dissolvable in acids; less so in anoxidizing, more easily in acids that have oxidizing activity. The available cadmium forms chelate with the organic matter or absorb in to clay minerals. Cadmium is abundant in sludge, which are often used as fertilizers in agriculture.

Cadmium is essential for some animals, though in very low concentrations. It is not a biogenic element. It is toxic for both people and animals. Some plants accumulate cadmium in their roots. Soils with more than 5 mg/kg of cadmium give smaller crop yield. Wheat, celery, and carrot accumulate cadmium, whereas potato, for instance, does not.

World production of cadmium amounts to $18,3 \times 10^3$ t/yr. It is used in production of easily soluble alloys, electric car batteries, paints, in protection against corrosion (resistant to atmospheric influences), and in nuclear reactors. Besides, Cd-sulphate is used for the production of Weston elements, which are used as standard in voltage meters.

Cadmium is brought into the environment through waste, disintegration of paints and protective substances.

PROSTORNA RASPODJELA KADMIJA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Za kadmij je svojstveno da se po njegovoj koncentraciji u tlu sjeverna Hrvatska jasno razlikuje od južne (gorska i primorska Hrvatska). Naime, sjeverna Hrvatska ima, osim nekih lokaliteta, male koncentracije kadmija u tlu u odnosu na druge dvije regije.

Izmjerene koncentracije ovog elementa u središnjoj Hrvatskoj kreću se od 0,2 do 9,4 mg/kg s medijanom od 0,2 mg/kg, što upućuje na vrlo neravnomjernu distribuciju kadmija u tlu ove regije.

Povećane i anomalne koncentracije kadmija zabilježene su na Žumberku i na Samoborskom gorju (područje Ruda) te na zapadnom dijelu Ivanščice. Te koncentracije su geogenog podrijetla i vezane su uz pojavu olovno-cinkovih ruda na tim područjima. Osim toga, povećane koncentracije zabilježene su i u tlima na poplavnim sedimentima rijeke Save, što je povezano s rudarskom aktivnošću u susjednoj Sloveniji. U ostalim područjima regije koncentracije kadmija u tlu u razini su medijana.

Posavina • Koncentracija kadmija u tlima ove regije u rasponu je od 0,2 do 11 mg/kg s vrijednošću medijana od 0,2 mg/kg.

Povećane koncentracije registrirane su u uskom pojasu na poplavnim sedimentima rijeke Save uzvodno i nizvodno od Županje što je vjerojatno vezano za antropogeni unos ovog elementa u tlo (industrija).

Podravina • Slično kao i u dvjema prethodnim regijama, u Podravini su registrirana lokalna obogaćenja tala kadmijem. Raspon izmjerenih koncentracija kreće se od 0,2 do 7,1 mg/kg s medijanom od 0,2 mg/kg, što kao i u središnjoj Hrvatskoj i Posavini upućuje na vrlo neravnomjernu distribuciju kadmija u tlu ove regije.

Anomalne koncentracije kadmija registrirane su u tlima na poplavnim sedimentima Drave i dijela Mure. Te koncentracije povezane su s donosom kadmija iz područja Slovenije (rudnik Mežica) i Austrije (rudnici Pb, Zn s Cd). Tla na poplavnim sedimentima rijeke Dunava pokazuju, također, povećane koncentracije kadmija, što je vjerojatno antropogenog podrijetla. U dravskom aluviju se (zajedno s Pb, Zn i Mo) veže uz karbonatnu mineralnu fazu.

Primorska Hrvatska • Raspon koncentracija kadmija u tlu primorske Hrvatske iznosi od 0,2 do 9,5 mg/kg, što je manje nego, primjerice, u gorskoj regiji Nasuprot tomu, dvostruko veća vrijednost medijana koji iznosi 1,1 mg/kg ukazuje da je veći dio površine primorske regije opterećen većim koncentracijama od prosječnih. Male koncentracije kadmija karakteristične su za gotovo čitavu Istru, ne samo za područja prekrivena fliškim naslagama i često su niže od 0,4 mg/kg. Za razliku od najzapadnijeg dijela Hrvatske, preostali dio primorske regije znatno je opterećeniji kadmijem. Njegova koncentracija u tlu doseže nerijetko 3,5 mg/kg, dok su koncentracije veće od spomenute samo sporadične i najvjerojatnije prouzročene su lokalnim zagađenjima.

Gorska Hrvatska • Koncentracija kadmija u gorskoj regiji Hrvatske u rasponu je od 0,2 do 15,5 mg/kg uz medijan 0,6 mg/kg. Manje koncentracije zabilježene su tek u područjima zaravni ili rječnih dolina, primjerice Ličko i Gacko polje u Lici gdje iznose u pravilu i ispod 0,4 mg/kg. U ostalim dijelovima gorske Hrvatske koncentracija kadmija u tlu redovito prelazi spomenutu koncentraciju. Karakteristične su dvije anomalije od kojih jedna u području planine Plješevice, u široj okolini Udbine zauzima znatnu površinu. Moguće je vezana uz nekadašnju vojnu aktivnost (aerodrom)

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF CADMIUM

Central Croatia • A characteristic feature of cadmium is that its concentration in soil in all regions of the northern Croatia clearly differs from the one in the southern (mountainous and littoral) Croatia. That is, cadmium concentrations in north Croatia are, except for a few localities, distinctly lower than in the other two southern regions.

The measured concentrations in this region vary between 0.2 and 9.4 mg/kg, with the median of 0.2 mg/kg, which indicates a not normal distribution of cadmium in the soils of this region.

Increased and anomalous cadmium concentrations have been registered in the hilly area of Žumberak Mt. and Samoborsko Gorje hill (near Rude), as well as on the western part of Ivanščica Mt. These concentrations are of geogenic origin, associated with lead-zinc ore occurrences in these areas. In addition, increased concentrations have been recorded in the soils on flood plain sediments of the Sava River, which is the consequence of mining activity in the adjacent Slovenia. In other parts of the region, cadmium concentrations are about the median value.

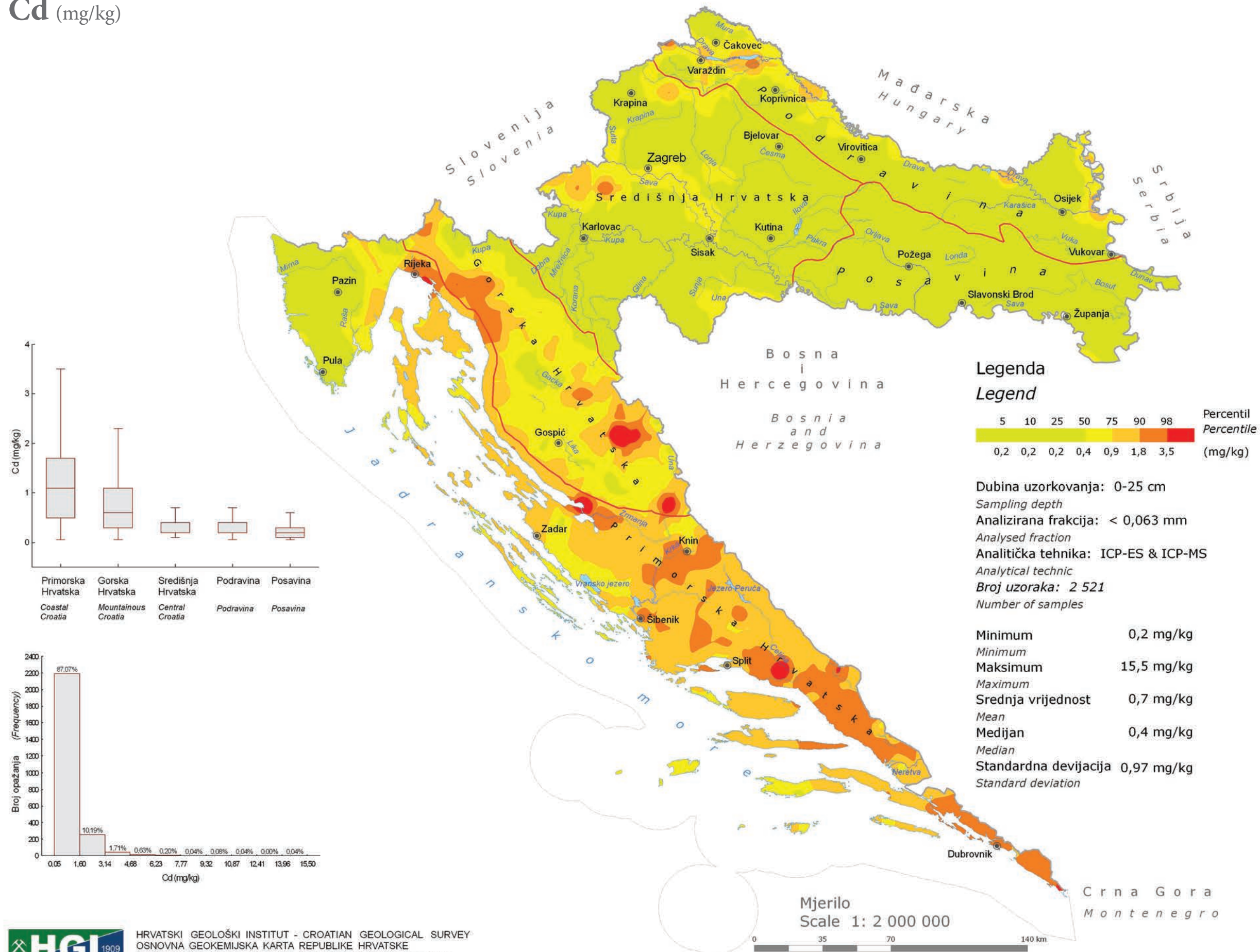
Posavina • In this region, the Cd-concentrations in soils vary between 0.2 and 11 mg/kg, with the median value of 0.2 mg/kg.

Increased concentrations have been recorded in a narrow belt on flood plain sediments of the Sava River, both upstream and downstream from Županja, which is probably the result of anthropogenic Cd-input into the soil (industry).

Podravina • Similarly to the two aforementioned regions, local enrichments of soils with cadmium have been registered in this region as well. The range of measured concentrations is between 0.2 and 7.1 mg/kg, with the median of 0.2 mg/kg. This, similar to what has been registered in Central Croatia and Posavina, also indicates a not normal distribution of cadmium in the soils of this region.

Kadmij • Cadmium

Cd (mg/kg)



Kobalt je litofilni i halkofilni element u tragovima iz skupine željeza. On je prateći element nikla i po učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 32. mjestu.

Vrijednost Clarke iznosi 18 mg/kg. Srednji sadržaj kobalta u magmat-skim stijenama iznosi 25 mg/kg (ultrabaziti 110 mg/kg [odnos koncentracije Ni/Co = 19], oceanski toleitni bazalti 32 mg/kg, bazalti 48 mg/kg [Ni/Co = 2,7], granodioriti 10 mg/kg i graniti 1 mg/kg). Šejlovi sadržavaju 19 mg/kg [Ni/Co = 3], pješčenjaci 0,3 mg/kg i karbonati 2 mg/kg. Koncentracija kobalta u tlima varira od 2 do 40 mg/kg [Ni/Co = 2]. U područjima mineralizacije može biti i preko 1.000 mg/kg. Najveće koncentracije Co vezane su uz tla razvijena na serpentinitima (do 1.000 mg/kg kobalta).

Kobalt formira specifične minerale kao što su sulfidi linnaeit (Co_3S_4 – do 58 % Co), arsenidi saflorit (Co,FeAs_2 – do 28 % Co) i skutterudit ((Co,Ni)As_3 – do 21 % Co), sulfoarsenidi kobaltit ((Co,Fe)AsS – do 35,5 % Co), antimonidi, hidroksidi i oksidi. Kobalt je element u tragovima do sporedni element u piritima (0,x %) arsenopiritu i u Fe-Mg silikatima. Često se pojavljuje u paragenezi s Ag, Ni, Pb, Cu i Fe.

Kobalt se koncentrira kod sulfidne rudne mineralizacije s As, Fe, Ni, Cu i Ag, a kod oksidne mineralizacije s manganom. U slatkoj vodi ima ga 0,0001 mg/L.

Mobilnost kobalta kontrolirana je manganom i željezom. Sorpcijska veza na okside mangana jača je nego na okside željeza. Produkti trošenja su: CoCO_3 , Co(OH)_3 . Mafitni silikati se troše razmjerno brzo te se kobalt lako oslobađa u okoliš. Neki mafitni minerali u kiselim uvjetima prelaze u sulfide i sulfoarsenide koji sadrže kobalt. Mobilni Co-ioni vežu se za minerale glina i lako se ko-precipitiraju sa Fe i Mn oksid-hidroksidima. Tako kobalt ostaje mobilan samo u kiselim uvjetima.

Kobalt je esencijalni element u tragovima za sve organizme. Ako su koncentracije veće, vrlo je otrovan za biljke, a intravenozno umjereno i za sisavce. On aktivira enzime i fiksira dušik kod biljaka. Kobalt je centralni atom vitamina B_{12} . Zbog njegova manjka mogu se pojaviti i bolesti. U područjima siromašnim kobaltom masovno oboljeva stoka koja pase. Nedostatak je izrazito prisutan u tlima iznad krupnozrnatih sedimentata ili iznad granita. Tlo se smatra siromašno kobaltom kada je koncentracija manja od 5 mg/kg. Uporaba Co-gnojiva povećava prinose, ali prevelike koncentracije uzrokuju osiromašenje željezom i bakrom.

Kobalt služi kao oplemenjivač čelika. Svjetska proizvodnja iznosi 2×10^4 t/god. Manje količine služe u proizvodnji boja, tinte te kao katalizator u naftnoj industriji i dr.

Raspršenje u okoliš je, zbog relativno niske svjetske proizvodnje, mala, ali lokalno može biti znatna (šljaka). Brojne topionice ruda mogu povećati unos u okoliš.



Cobalt is a lithophile and chalcophile trace element of the iron group. It is associated with nickel, occupying 29th place in abundance in the Earth's crust.

The Clarke value of cobalt is 18 mg/kg. Its mean content in igneous rocks is 25 mg/kg (ultrabasites 110 mg/kg, [Ni/Co concentration ratio = 19], oceanic tholeiitic basalts 32 mg/kg, basalts 48 mg/kg [Ni/Co = 2.7], granodiorites 10 mg/kg, and granites 1 mg/kg). Shales contain 19 mg/kg [Ni/Co = 3], sandstones 0.3 mg/kg, and carbonates 2 mg/kg. The concentration of cobalt in soils varies from 2 to 40 mg/kg [Ni/Co = 2], but in areas of mineralization it can reach over 1 000 mg/kg. The highest Co-concentration occurs in soils on serpentinite substrate (up to 1,000 mg/kg of cobalt).

Cobalt forms specific minerals, such as sulphides – linnaeite (Co_3S_4 – up to 58 % Co), arsenides – safflorite ((Co,Fe)As_2 – up to 28 % Co) and skutterudite ((Co,Ni)As_3 – up to 21 % Co), sulphoarsenides – cobaltite ((Co,Fe)AsS – up to 35.5 % Co), antimonides, hydroxides, and oxides. Cobalt is trace to accessory element in pyrite (0x %), arsenopyrite, and in Fe-Mg silicates. It often occurs in paragenesis with Ag, Ni, Pb, Cu, and Fe. In sulphide ore mineralization cobalt concentrates with As, Fe, Ni, Cu, and Ag, and in oxide mineralization with manganese. Its content in freshwater is about 0.0001 mg/L.

The mobility of cobalt is controlled by manganese and iron. Sorption bound to manganese oxides is stronger than to iron oxides. Weathering

products are CoCO_3 and Co(OH)_3 . Mafic silicates are relatively rapidly weathered and cobalt is easily released into the environment. Some mafic minerals under acid conditions pass into sulphides and sulphoarsenides containing cobalt. Mobile Co-ions bind to clay minerals and easily co-precipitate with Fe and Mn oxy-hydroxides. Thus, cobalt remains mobile only under acid conditions.

Cobalt is an essential trace element for all organisms. However, in increased concentrations it is highly toxic for plants, and it is moderately toxic for mammals if intravenous. It activates enzymes and fixates nitrogen in plants. Cobalt is the central atom in vitamin B_{12} . Its deficiency may cause diseases. In cobalt-poor areas the grazing cattle get massively sick. Shortage of cobalt is particularly widespread in soils above coarse-grained sediments and granites. Soil is considered to be poor in cobalt when its concentration is under 5 mg/kg. The use of Co-rich fertilizers increases returns, but too high concentrations lead to impoverishment in iron and copper.

Cobalt is used in steel tempering. World production amounts to 2×10^4 t/yr. Minor amounts are used in the production of paints, ink, as catalysts in oil industry, and other.

Because of relatively low world production, the dispersion into the environment is insignificant, though it may considerably increase locally (slag). Numerous ore smelteries can increase the input into the environment.

PROSTORNA RASPODJELA KOBALTA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Kobalt je još jedan element na temelju kojeg se sjeverna Hrvatska jasno razlikuje od južnog, pretežito karbonatnog dijela. Naime, tlo sjeverne Hrvatske je siromašnije ovim elementom nego tlo u drugim dvjema regijama. Neki se dijelovi mogu smatrati čak i osiromašeni kobaltom (posebice područje između slavonskih planina i Medvednice, Crna Mlaka sjeverno od Karlovca te šire područje Beničanaca u Slavoniji).

Raspon kobalta u tlima središnje Hrvatske kreće se od 3 do 36 mg/kg s vrijednošću medijana od 11 mg/kg, što je niže od medijana za čitavu zemlju (13 mg/kg), ali je u odnosu na srednju vrijednost u Europi znatno više.

Povećane koncentracije kobalta u ovoj regiji registrirane su u području Vivodine, zatim zapadno od Karlovca te na potezu od Generalskog Stola do izvorišnog dijela Korane. Osim toga, povećane koncentracije zabilježene su na Trgovskoj gori, središnjem i istočnom dijelu Medvednice te na pojedinim područjima u Hrvatskom zagorju. Sve te povećane koncentracije mogu se vezati uz tešku mineralnu frakciju u sitnozrnatih sedimentima. Velika koncentracija kobalta u istočnom dijelu Medvednice izravno je povezana s pojavom ultramafitnih stijena u Donjem Orešju.

Posavina • Izmjerene koncentracije kobalta u posavskoj regiji kreću se u rasponu od 4 do 29 mg/kg s vrijednošću medijana od 10 mg/kg.

U većem dijelu regije koncentracije kobalta su manje od medijana. Povećane koncentracije izmjerene su u sjevernom dijelu Psunja te u tlima iznad poplavnih sedimentata Save nizvodno od ušća rijeke Bosne. Područje Psunja s većim koncentracijama kobalta u tlu izgrađeno je od zelenih ortoškrljavaca- i paraškrljavaca u podlozi, koji su bogatiji kobaltom. Poplavni sedimenti Save obogaćeni su kobaltom jer rijeka Bosna drenira područje centralne ofiolitne zone koja ima velike koncentracije tog elementa (ultramafitne i mafitne stijene).

Podravina • U ovoj regiji koncentracije kobalta u tlima u rasponu su od 4 do 25 mg/kg s medijanom od 10 mg/kg.

Osim tala iznad poplavnih sedimentata Drave i dijelom Mure, čitava regija ima koncentracije tog elementa u tlu manje od vrijednosti medijana. U sedimentima poplavnih ravnica kobalt je vezan uz tešku mineralnu frakciju.

Primorska Hrvatska • Koncentracija kobalta u tlima primorske regije najveća je u Hrvaskoj. Raspon koncentracija je od 3 do 120 mg/kg uz medijan od 18 mg/kg, što je više od koncentracije za čitavu zemlju (13 mg/kg) i dvostruko više od koncentracije za područje Europe (7,78 mg/kg). Apsolutno najveće koncentracije zabilježene su na nekoliko mjesta u Istri, na otoku Cresu (u blizini Vranskog jezera), ušću rijeke Cetine kod Omiša te na jugu Dalmacije u Dubrovačko-neretvanskoj županiji (Slano, planina Sniježnica). Koncentracije manje od prosjeka za Hrvatsku su rijetkost. Zabilježene su u području Ravnih kotara (fliš) te u krškim poljima južne Dalmacije (područje Vrgorca, dolina Neretve).

Gorska Hrvatska • Područje gorske Hrvatske odlikuje se manjim koncentracijama u odnosu na primorsku regiju. Maksimalne koncentracije rijetko dosežu 26 mg/kg, osim na jednom mjestu (Krbavsko polje) gdje je apsolutni maksimum 30 mg/kg. Raspon koncentracija je od 3 do 30 mg/kg, a medijan iznosi 14 mg/kg. Pojedini dijelovi regije, primjerice sjeverni dio Gorskog kotara te dijelovi Like, znakoviti su po iznimno malim koncentracijama kobalta u tlu. Područje Gerova i Moravica (dolina Kupe) sadržava redovito manje od 8 mg/kg kobalta u tlu, dok je apsolutni minimum 3 mg/kg.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF COBALT

Central Croatia • Based on cobalt concentration in soil, north Croatia can be clearly distinguished from the southern (Mountainous and Coastal) part, which is predominantly built of carbonates. Soil in the northern Croatia is distinctly poorer in this element than the soil in the two southern regions. Some parts of north Croatia can even be considered impoverished with respect to cobalt, particularly the area between the Slavonian mountains and Medvednica Mt., Crna Mlaka north of Karlovac, and the surroundings of Beničanci in Slavonia.

The range of cobalt concentrations in soils of Central Croatia is from 3 to 36 mg/kg, with the median of 11 mg/kg, which is lower than the median of the entire country (13 mg/kg), but still considerably higher than the median for Europe.

In this region, increased cobalt concentrations have been registered in the area of Vivodina, as well as west of Karlovac, and in the area between Generalski Stol and the source of the river Korana. In addition to that, increased concentrations have also been recorded on Trgovska Gora Mt., in central and eastern parts of Medvednica Mt., and in some restricted areas in Hrvatsko Zagorje. All these increased occurrences can be linked to the heavy mineral fraction in fine-grained sediments. High cobalt concentration in the eastern part of Medvednica Mt. directly derives from outcrops of ultramafic rocks near Donje Orešje.

Posavina • In this region, the measured cobalt concentrations fall within the range between 4 and 19 mg/kg, with the median value of 10 mg/kg.

In a large part of this region, cobalt concentrations are below the median value. Increased concentrations occur in the northern part of Psunj Mt. and in soils above the flood plain sediments of the river Sava downstream from the mouth of the Bosna River. The bedrock of the part of Psunj Mt. with an increased cobalt concentration is built of orthogneiss and paragneiss, which are rich in cobalt. The flood deposits of the Sava River are enriched

with cobalt because the Bosna River drains the area of the central ophiolite zone, which is built of mafic and ultramafic rocks with high cobalt content.

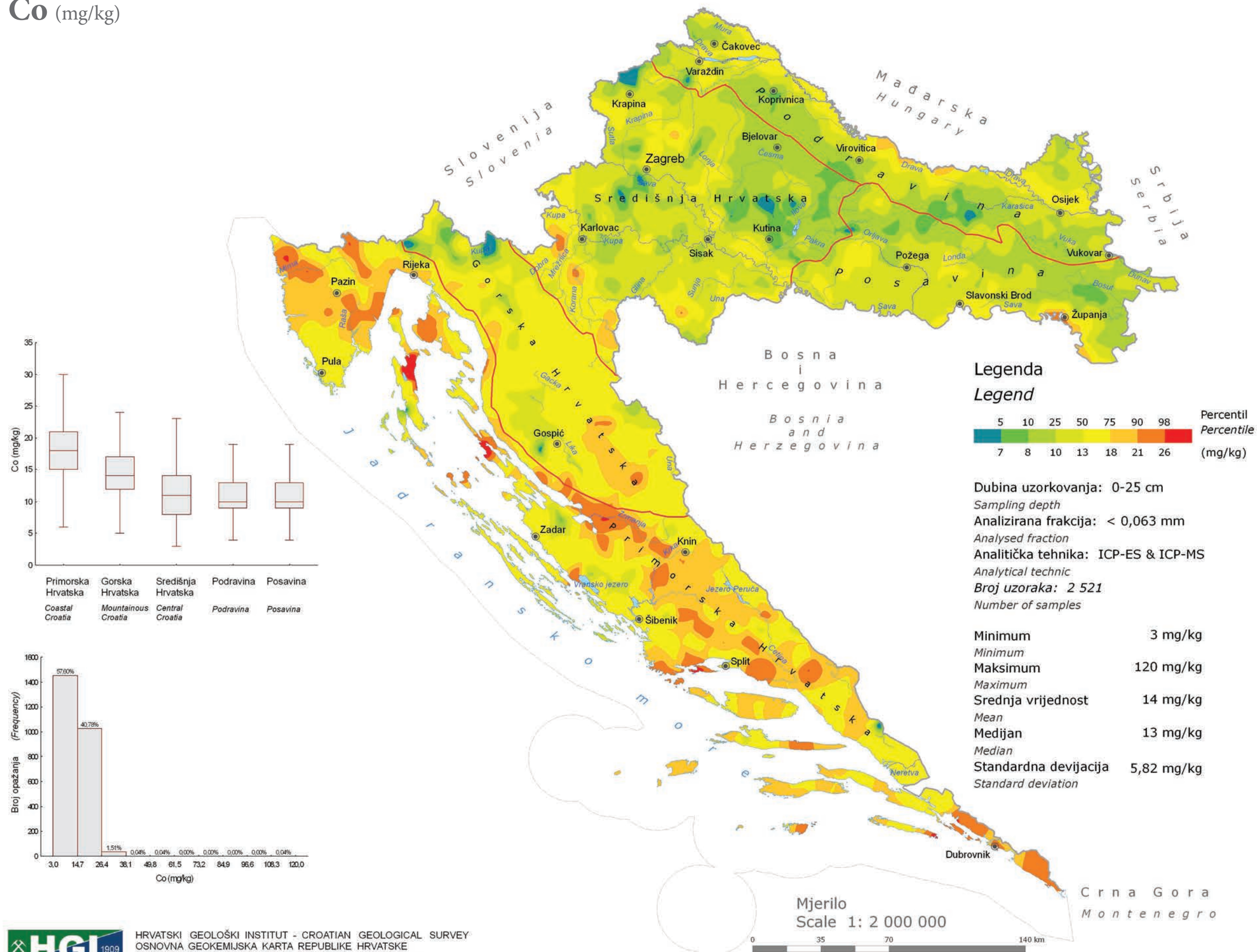
Podravina • In this region, the concentrations of cobalt in the soil vary between 4 and 25 mg/kg, with the median value being 10 mg/kg.

Except for the soils above the flood plain sediments of the Drava and partly Mura Rivers, the entire region has lower Co-concentrations in soil than the median value. In the flood plain sediments, cobalt is linked with the heavy mineral fraction.

Coastal Croatia • Concentration of cobalt in soils of the coastal region is the highest in Croatia. The values range from 3 to 120 mg/kg with the median of 18 mg/kg, which is more than for the entire country (13 mg/kg) and twice the value in Europe (7.78 mg/kg). The highest concentrations are registered on some locations in Istria, on the Cres Island (in the vicinity of the Vrana Lake), at the mouth of the Cetina River in Omiš as well as in the south of Dalmatia in Dubrovačko-Neretvanska county (Slano, Sniježnica Mt.). Concentrations below the Croatian average are extremely rare. They are observed in the area of Ravni Kotari (flysch) and in karst poljes of southern Dalmatia (area of Vrgorac, the valley of the Neretva River).

Mountainous Croatia • The area of mountainous Croatia is characterized by low concentrations relative to the coastal region. Maximum concentrations rarely reach 26 mg/kg except for the single location (Krbavsko Polje) where the absolute maximum of 30 mg/kg occurs. Concentration values range from 3 to 30 mg/kg with the median of 14 mg/kg. Several portions of the region, such as the northern part of Gorski Kotar and parts of Lika, are characterized by exceptionally low concentrations of cobalt in soil. The area near Gerovo and Moravice (the Kupa River Valley) regularly contains less than 8 mg/kg of cobalt while 3 mg/kg represents the absolute minimum.

Kobalt • Cobalt
Co (mg/kg)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Krom je litofilni element u tragovima do sporedni element, karakterističan za visokotemperaturne okside. Prati Mg, Fe, Co i Ni. On je element indikator za ultrabazične i bazične stijene. Prema učestalosti u Zemljinoj kori je na 21. mjestu.

Vrijednost Clarke kroma je 83 mg/kg. Srednji sadržaj u magmatskim stijenama iznosi 100 mg/kg (ultrabaziti 3.000 mg/kg, oceanski toleitni bazalti 300 mg/kg, bazalti 170 mg/kg, granodioriti 20 mg/kg i graniti 4 mg/kg). Šejlovi sadrže 90mg/kg, pješčenjaci 35 mg/kg i karbonatne stijene <10 mg/kg. Koncentracija kroma u tlima u velikoj mjeri ovisi o tipu matične stijene. Srednja vrijednost je 40 mg/kg. Tla većinom sadržavaju od 5 do 1.000 mg/kg Cr, ali ponekad i manje od 5 mg/kg, ili više od 1 %. Ponaša se vrlo različito – može se reducirati, oksidirati, ostati u otopini ili adsorbirati na mineralne i organske komplekse i dr.

Najvažniji rudni mineral je kromit ($\text{Fe,Cr}_2\text{O}_4$ – do 46,5 % Cr). Pojavljuje se kao element u tragovima ili kao sporedni element u piroksenima, amfibolima, tinjcima, kloritima, spinelima, granatima, epidotima itd. Tijekom magmatske kristalizacije krom se frakcionira u početnim fazama.

Krom se gotovo isključivo pojavljuje u nalazištima ruda kromita u ultrabazičnim stijenama. U slatkoj vodi ga ima 0,001 mg/L. U prirodnim uvjetima Cr^{3+} je vrlo teško topiv. Hidrolizira kod pH 5,5. Nakon oksidacije tvori topive komplekse kao $(\text{CrO}_4)^{2-}$.

Mobilnost kroma je mala. Najveći dio kroma nalazi se u mineralima koji nisu toliko podložni trošenju (kromit, magnetit, ilmenit). To uzrokuje njegovo obogaćenje u pijescima u teškoj mineralnoj frakciji. Oksidacija spojeva topivih u vodi vezana je uz tople klimatske zone. Manji dio kroma koji se oslobađa trošenjem fiksira se u mineralima glina ili se koprecipitira sa željezovim i/ili manganovim oksid-hidroksidima. U potočnom nanosu koncentrira se sa željezom u sitnoj frakciji (kromit i spineli koji sadrže krom).

Krom nije esencijalni biogeni element, ali u mikrogramskim količinama bitan je za biljnu, životinjsku i ljudsku prehranu. Kod testiranih životinja nedostatak kroma uzrokovao je smetnje u rastu. U normalnim uvjetima nije otrovan, osim, možda, u tlima koja su položena na ultrabazičnim stijenama i serpentinitima. Otrovnost ovisi o valentnom stanju (Cr^{3+} je relativno neopasan, dok je Cr^{2+} visoko otrovan, ali ga obično ne nalazimo u prirodi). Većina biljaka ugrađuju krom u malim količinama. Neke ga i akumuliraju, a druge opet mogu tolerirati vrlo velike koncentracije u tlima te su radi toga od posebnog znanstvenog interesa.

Proizvodnja kroma iznosi 10^7 t /god. Upotrebljava se kao oplemenjivač čelika, zatim za visokotemperaturne materijale, pigmente i kemikalije.

Onečišćuje okoliš uglavnom preko industrijskih otpadnih voda (galvanizacija, tekstilna i kožna industrija).



Chromium is a lithophile trace to accessory element, characteristic of high-temperature oxides. It is associated with Mg, Fe, Co, and Ni. It is an indicator of ultrabasic and basic rocks. It occupies 21st place in abundance in the Earth's crust.

The Clarke value of chromium is 83 mg/kg. Its mean content in igneous rocks is 100 mg/kg (ultrabasites 3,000 mg/kg, oceanic tholeiitic basalts 300 mg/kg, basalts 170 mg/kg, granodiorites 20 mg/kg, and granites 4 mg/kg). Shales contain 90 mg/kg, sandstones 35 mg/kg, and carbonate rocks ≤ 10 mg/kg. The concentration of chromium in soils depends to a great extent on the type of the source rock. The mean value is 40 mg/kg. Most frequently, the soils contain from 5 to 1,000 mg/kg Cr, but sometimes less than 5 mg/kg, or over 1 %. It behaves variously: it can be reduced, oxidized, remain in solution, or adsorbed to mineral and organic complexes, etc.

The most important ore mineral is chromite (FeCr_2O_4 – up to 46.5 % Cr). Chromium occurs as trace element or accessory element in pyroxenes, amphiboles, micas, chlorites, spinels, garnets, epidotes, etc. Chromium is fractioned in early phases of igneous crystallization.

Chromite occurs almost exclusively in chromite ore deposits in ultrabasic rocks. Its content in freshwater is about 0.001 mg/L. In natural conditions, Cr^{3+} is hardly soluble. It hydrolyzes at pH 5.5. After oxidation, it forms soluble complexes as $(\text{CrO}_4)^{2-}$.

The mobility of chromium is small. The largest part of chromium occurs in minerals that are not easily weathered (chromite, magnetite, ilmenite). This leads to its abundance in heavy mineral fraction in sands. Oxidation of water-soluble compounds occurs in wet climatic zones. A smaller amount of chromium freed through weathering is fixed in clay minerals or co-precipitates with iron and/or manganese oxy-hydroxides. In stream sediments it is concentrated, together with iron, in fine-grained fraction (chromite and Cr-bearing spinels).

It is not an essential biogenic element, but in microgram amounts it is essential for plant, animal, and human nutrition. The deficiency of chromium caused growth disturbances in tested animals. Under normal conditions it is not poisonous, except perhaps in soils lying above ultrabasic rocks and serpentinites. Its toxicity depends on its valence state: Cr^{3+} is relatively harmless, whilst Cr^{2+} is highly toxic but usually does not occur in nature. Most plants incorporate small amounts of chromium. Some plants even accumulate it, whereas others can tolerate very high concentrations in soil, being therefore of particular scientific interest.

World production of chromium amounts to 10^7 t/yr. It is used in steel tempering, as well as in the production of high-temperature materials, pigments, and chemicals.

It pollutes the environment mainly through industrial wastewaters (galvanization, textile and leather industry).

PROSTORNA RASPODJELA KROMA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Slično kao i kod kobalta, ali manje izraženo, koncentracija ovog elementa u tlima sjevernog dijela Hrvatske znatno je manja u odnosu na tla gorske i primorske Hrvatske.

Raspon koncentracija kroma u tlima ove regije je od 28 do 524 mg/kg s vrijednošću medijana od 74 mg/kg. Iako je u ovoj regiji registrirana maksimalna vrijednost (Donje Orešje kod Sv. Ivana Zeline) medijan je niži od ukupnog za Hrvatsku (88 mg/kg).

U najvećem dijelu regije koncentracije kroma u tlu u razini su ili su ispod vrijednosti medijana. Neznatno povećane koncentracije registrirane su kao manje pojave jugoistočno od Karlovca, u središnjem dijelu Hrvatskog zagorja, poplavnim sedimentima donjega toka rijeke Lonje te u tlima iznad aluvijalnih sedimentata Save nizvodno od Zagreba. Sve te pojave povezane su s teškom mineralnom frakcijom u riječnim sedimentima. Anomalije u Trgovskoj i Zrinskoj gori te na istočnom dijelu Medvednice (Donje Orešje) u izravnoj u vezi s ultramafitnim stijenama u podlozi.

Posavina • Koncentracije kroma u tlima ove regije u rasponu su od 37 do 502 mg/kg s vrijednošću medijana od 78 mg/kg.

Povećane i anomalne koncentracije kroma registrirane su u aluvijalnim sedimentima Save i to vrlo izraženo nakon ušća rijeke Bosne u Savu. Slično kao i kod kobalta, to je utjecaj donosa aluvijalnog materijala bosanskim rijekama koje dreniraju područje centralne ofiolitne zone. Povećana koncentracija na sjevernom dijelu Psunja povezana je, kao i kod kobalta, s pojavom zelenih ortoškrljavaca koji su obogaćeni tim teškim metalom. Najsiromašnije područje kobaltom u ovoj regiji je ono koje u podlozi ima prapor (đakovačko-vinkovačko-vukovarski praporni ravnjak).

Podravina • Izmjerene koncentracije kroma u tlima Podravine u rasponu su od 37 do 209 mg/kg s medijanom od 75 mg/kg.

Povećane koncentracije kroma pokazuju samo tla u uskom pojasu uz Dravu razvijena na poplavnim sedimentima. Taj element sadržan je u teškoj mineralnoj frakciji tih sedimenata što se onda odražava i na njegovu koncentraciju u tlu. Osiromašena područja kromom nalaze se na Bilogori, zatim na potezu od Đurđevca do Koprivnice i u najsjevernijem dijelu Baranje.

Primorska Hrvatska • Tla primorske Hrvatske u prosjeku sadržavaju najviše kroma u čitavoj Hrvatskoj, premda ne i apsolutne maksimume. Medijan iznosi 121 mg/kg, dok je raspon koncentracija od 18 do 444 mg/kg. Koncentracije su rijetko gdje manje od 90 mg/kg, dok su koncentracije veće od 140 mg/kg vrlo česte, poglavito u području srednje Dalmacije. Maksimumi su uglavnom na području Ravnih kotara (Benkovac) i Obrovca upućujući najvjerojatnije na obogaćenje kromom u tlu, što je posljedica trošenja boksitnih ležišta.

Gorska Hrvatska • Gorska Hrvatska ima vrlo ujednačene koncentracije kroma u tlu, bez izraženih maksimuma ili minimuma. Koncentracije se kreću u rasponu od 22 do 212 mg/kg uz medijan od 86 mg/kg što je u granicama prosjeka za čitavu Hrvatsku. Nešto manje koncentracije zabilježene su na sjevernom dijelu Gorskog kotara, gdje se na pojedinim mjestima spuštaju i ispod 50 mg/kg (Skrad – Brod Moravice).

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF CHROMIUM

Central Croatia • Similarly to cobalt, though not so strongly pronounced, concentrations of this element in the soil of the northern part of Croatia are considerably smaller than in the soils of Mountainous and Coastal Croatia.

The range of chromium concentrations in the soil of this region is from 28 to 254 mg/kg, with the median value of 74 mg/kg. Although the highest maximum concentration has been registered in this region (Donje Orešje near Sv. Ivan Zelina), the median value is below the total median value for Croatia (88 mg/kg).

In the largest part of the region, the chromium concentration in the soils equals or is below the median value. Slightly increased concentrations have been recorded as minor occurrences southeast of Karlovac, in the central part of Hrvatsko Zagorje, in the flood plain sediments of the lower course of the river Lonja, and in soils lying above alluvial deposits of the river Sava downstream from Zagreb. All these occurrences are linked with the heavy mineral fraction in river deposits. The anomalies recorded in the Trgovska Gora and Zrinska Gora Mts., as well as those in the eastern part of Medvednica Mt. (Donje Orešje), can be directly connected with the ultramafic rock in subsurface.

Posavina • The chromium concentrations in soils of this region fall within the range between 37 and 502 mg/kg, with the median value being 78 mg/kg.

Increased and anomalous chromium concentrations have been registered in alluvial deposits of the river Sava, particularly downstream of the mouth of the Bosna River. Similarly to cobalt, this is due to the influence of the drifted alluvial material, brought in by Bosnian rivers, which drain the area of the central ophiolitic zone. Increased concentration occurring on the north side of Psunj Mt. is linked, similarly to cobalt, with the outcropping ortho greenschists, which are enriched with this heavy metal. The area

with the lowest chromium concentration in this region is the one lying on the loess as bedrock, i.e., the Đakovo-Vinkovci-Vukovar loess plateau.

Podravina • The measured chromium concentrations in the soil of Podravina vary between 37 and 209 mg/kg, with the median value of 75 mg/kg.

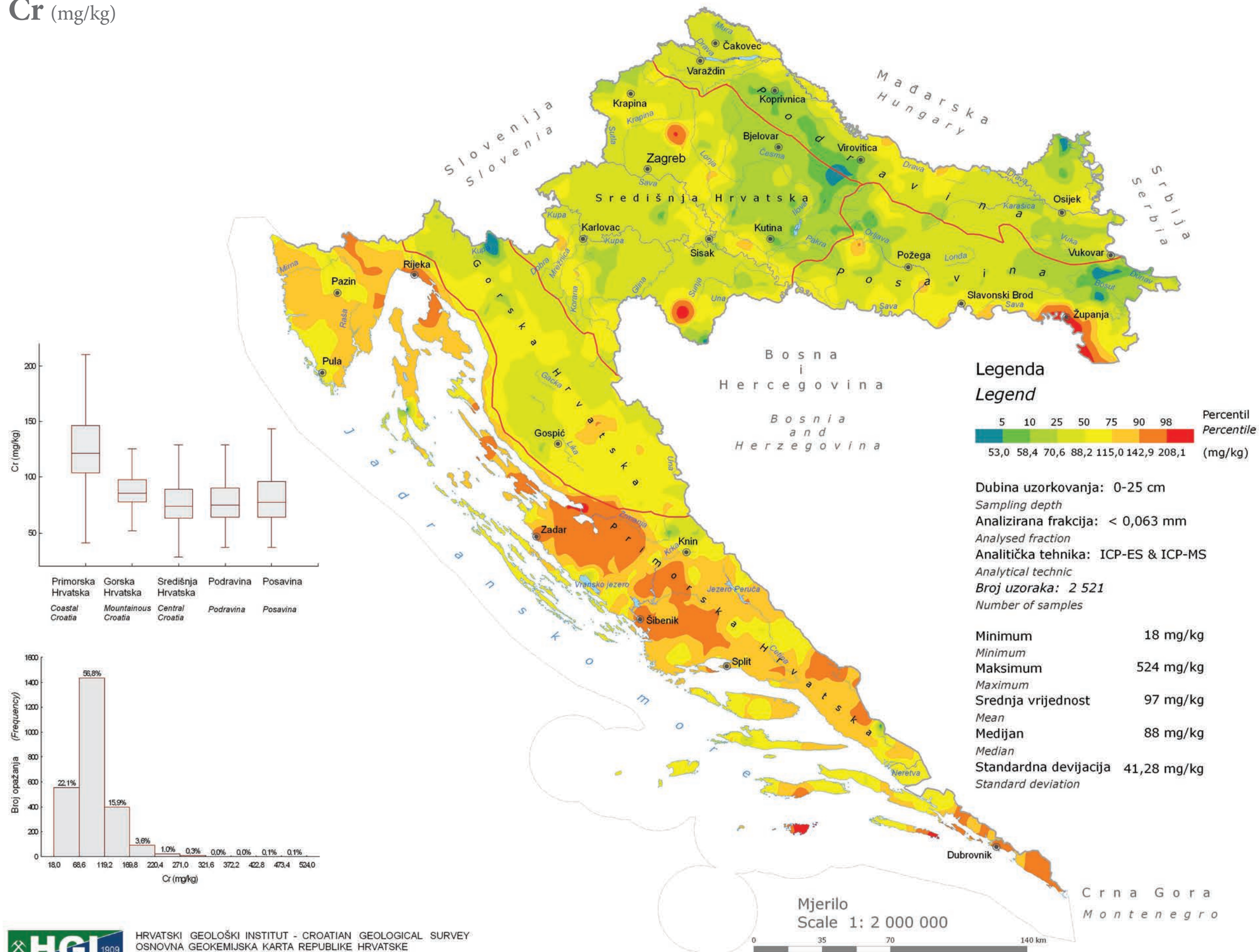
Increased chromium concentrations occur only in a narrow belt along the Drava River, in the soils developed on the flood plain sediments. Chromium is contained within the heavy mineral fraction of these deposits, which is then reflected on its concentration in soil. Areas impoverished with chromium are situated on the Bilogora Hill, in the area between Đurđevac and Koprivnica, and in the northernmost part of Baranja.

Coastal Croatia • Soils of the Coastal Croatia contain the largest average quantity of chromium in the entire state although without absolute maxima. The median is 121 mg/kg and the range is between 18 and 444 mg/kg. Only rarely do the values drop below 90 mg/kg while those above 140 mg/kg are very frequent, particularly in the central Dalmatia. Maxima are clustered in Ravni Kotari (Benkovac) and Obrovac indicating most probably the chromium enrichment in soil resulting from weathering of bauxite deposits.

Mountainous Croatia • Mountainous Croatia is represented by very evenly distributed concentrations of chromium in soil devoid of prominent maxima or minima. Concentrations range from 22 to 212 mg/kg with the median of 86 mg/kg, which falls within the average for entire Croatia. Somewhat lower concentration values are registered in the northern portion of Gorski Kotar where at some places they may be below 50 mg/kg (Skrad – Brod Moravice).

Krom • Chromium

Cr (mg/kg)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Bakar je halkofilni element u tragovima udružen s drugim prijelaznim elementima kao Cr, Fe, Ni, Co te As. U Zemljinoj se kori po učestalosti nalazi na 26. mjestu. Najveće koncentracije u bazičnim i intermedijarnim tipovima stijena vezane su uz pojave sulfida.

Vrijednost Clarke bakra je 47 mg/kg. U magmatskim stijenama njegov srednji sadržaj iznosi 55 mg/kg (ultrabaziti 10 mg/kg, bazalti 87 mg/kg, granodioriti 30 mg/kg i graniti 10 mg/kg). Srednja vrijednost u šejlovima je 45 mg/kg (crni šejlovi mogu imati znatne koncentracije ovog elementa), u pješčenjacima je 5 mg/kg, a u karbonatima 4 mg/kg. Koncentracija u tlima kreće se od 2 do 250 mg/kg, sa srednjom vrijednošću oko 30 mg/kg. Količina Cu u tlu znatno ovisi o klimatskim značajkama – najveće koncentracije zabilježene su u tropskim područjima (lateritska tla), a najmanje u umjerenim i hladnim klimatskim zonama.

Rudni minerali bakra su pretežito sulfidi kao halkopirit (CuFeS_2 – do 34,5 % Cu), bornit (Cu_5FeS_4 – do 63 % Cu), halkozit (halkozin) (Cu_2S – do 80 % Cu) i drugi Cu-As-Sb sulfidi. Tragove bakra nalazimo i u Fe-Mg silikatima. Tinjci (biotit), pirokseni i amfiboli mogu sadržavati povećane koncentracije bakra. Halkopirit je često akcesoran mineral u bazičnim magmatskim stijenama.

U rudištima je bakar asociran sa željezom i cinkom. U hidrotermalnim orudnjenjima pojavljuje se s Au, Mo, Pb, Zn, Ag, Sb, Bi, Ni i Co. U nekim crnim škriljancima i pješčenjacima zabilježene su znatne količine bakra. U slatkoj vodi je dobro topiv u obliku Cu^+ i Cu^{2+} (0,003 mg/L).

Sulfidi se lako troše u kiselim uvjetima ($\text{pH} < 5$), a nakon oslobađanja Cu je srednje mobilan. Sulfidne rude oksidiraju u okside, sulfate, karbonate, fosfate, arsenate i dr. Mobilnost bakra uvjetovana je prisutnošću humusne kiseline, organskih liganada, minerala gлина i topivih karbonata. Nadalje, njegova mobilnost u tlima jako ovisi o koncentraciji organskog ugljika i pH. U sedimentu je pretežito vezan uz sitnu frakciju.

Bakar je esencijalni bioelement za biljke i životinje, ali otrovan u velikim koncentracijama za kralježnjake. Manje je otrovan za sisavce. Sastavni je dio metalnih enzima. Ljudi i svinje mogu podnijeti razmjerno velike koncentracije ovog elementa, dok su ovce i krave vrlo osjetljive na trovanje bakrom. Za uzgoj svinja CuSO_4 se upotrebljava kao dodatak ishrani. To može dovesti do povećanih koncentracija u tlima koja se tretiraju gnojivom s takvih svinjogojskih farmi. Prevelika koncentracija bakra u tlu uzrokuje nedostatak cinka i obrnuto. Prevelika koncentracija molibdena također uzrokuje nedostatak bakra. Zbog manjka bakra u tlu (< 10 mg/kg) mogu se pojaviti bolesti. Tla s koncentracijom bakra < 5 mg/kg smatraju se osiromašena bakrom. Biljke podnose velike koncentracije Cu u tlu i to ako je tlo bogato organskim karbonatima.

Svjetska proizvodnja bakra je 10^7 t/god. s višestrukom tehničkom primjenom (elektrotehnika, legure) i sa znatnim postotkom reciklaže.

Bakar se unosi u okoliš procesima taljenja, industrijskom prašinom, otpadom i uporabom kemikalija (npr. fungicida u poljodjelstvu).



Copper is a chalcophile trace element, associated with other transitional elements, such as Cr, Fe, Ni, Co, and As. In the Earth's crust it is 26^{th} in abundance. The highest concentrations of copper in basic and intermediary rock types are with sulphide occurrences.

The Clarke value of copper is 47 mg/kg. In igneous rocks its mean content is 55 mg/kg (ultrabasites 10 mg/kg, basalts 87 mg/kg, granodiorites 30 mg/kg, granites 10 mg/kg). The mean content in shales is 45 mg/kg (black shales can have considerable concentrations of that element), in sandstones 5 mg/kg, and in carbonates 4 mg/kg. In soils, its concentration varies from 2 to 250 mg/kg, with the mean value of about 30 mg/kg. The amount of Cu in soil depends heavily on climatic characteristics – the highest concentrations are recorded in tropical regions (lateritic soils) and the lowest in temperate and cold climatic zones. Copper ore minerals are mostly sulfides, such as chalcopyrite (CuFeS_2 – up to 34.5 % Cu), bornite (Cu_5FeS_4 – up to 63 % Cu), chalcocite (chalcosine) (Cu_2S – up to 80 % Cu), and others Cu-As-Sb sulfides. Traces of copper can be found also in Fe-Mg silicates, whereas micas (biotite), pyroxenes, and amphiboles may contain increased concentrations of copper. Chalcopyrite occurs frequently as accessory mineral in basic igneous rocks.

In ore deposits, copper is frequently associated with iron and zinc. In hydrothermal ore deposits, it occurs with Au, Mo, Pb, Zn, Ag, Sb, Bi, Ni, and Co. Some black slates and sandstones may contain considerable quantities of copper. In freshwater, it is well soluble in the form of Cu^+ and Cu^{2+} (0.003 mg/L).

Under acid conditions ($\text{pH} < 5$), sulphides are susceptible to easy weathering, and after escaping, Cu is moderately mobile. Sulphide ores oxidize into oxides, sulphates, carbonates, arsenates, etc. The mobility of copper is enhanced in the presence of humic acid, organic ligands, clay minerals, and soluble carbonates. Furthermore, its mobility in soils strongly depends on the organic carbon concentration and the pH value. In sediments, it is mostly associated with finegrained fraction.

Copper is an essential bio element for plants and animals, but in increased concentrations it is toxic for vertebrates. It is less toxic for mammals. It is a component part of metal enzymes. People and pigs may tolerate relatively high concentrations of copper, whereas sheep and cattle are very sensitive to copper poisoning. In hog raising, CuSO_4 is used as a food additive, and this may lead to increased concentrations in soils which are treated with dung from such hog raising farms. Too high a concentration of copper in soil leads to a depletion of zinc, and vice versa. Too high a concentration of molybdenum also results in a shortage of copper. Too low a concentration of copper in soil (< 10 mg/kg) may provoke diseases, and a soil with copper concentration under < 5 mg/kg is considered to be impoverished. Plants tolerate high copper concentrations in soil if the soil is rich in organic carbonates.

World production of copper is 10^7 t/yr, with manifold application in technique (electrical engineering, alloys), and with high percentage of recycling.

Copper enters the environment through processes of smelting, industrial dust, waste, and the use of chemicals (e.g., fungicides in agriculture).

PROSTORNA RASPODJELA BAKRA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Koncentracija bakra u tlima ove regije kreće se u rasponu od 3 do 248 mg/kg s medijanom od 19 mg/kg, što je manje u odnosu na cjelokupnu Hrvatsku, ali više u odnosu na koncentracije cjelokupne Europe (SALMINEN et al., 2005). Te koncentracije su i znatno manje od propisanih za poljoprivredna tla u R. Hrvatskoj (Narodne Novine, 1992).

Veći dio središnje Hrvatske ima koncentracije bakra u tlu manju od medijana. Povećane koncentracije registrirane su u tlima na aluvijalnim sedimentima rijeke Save, što je posljedica rudarske aktivnosti uzvodno, kao i antropogenog unosa ovog elementa u tlo (urbana naselja). Povećane koncentracije na potezu od Virovine do Cetingrada i na Trgovskoj gori povezane su s većim koncentracijama u klastitima mezozoika i paleozoika (moguće rudne pojave). Povećane do anomalne koncentracije na području Hrvatskog zagorja i Medvednice vjerojatno imaju svoj uzrok u dugogodišnjoj uporabi plave galice u vinogradarstvu tih krajeva. Najveće izmjerene koncentracije bakra u toj regiji utvrđene su u području Vukomeričkih gorica te pokraj Varaždin Brega. Te anomalije se također mogu povezati s intenzivnom primjenom zaštitnih sredstava na bazi bakra u vinogradarstvu.

Posavina • U ovoj regiji su maksimalne koncentracije bakra manje nego u središnjoj Hrvatskoj, a raspon koncentracija je od 4 do 172 mg/kg s vrijednošću medijana od 20 mg/kg.

Povećane do anomalne koncentracije registrirane su u tlima iznad aluvijalnih sedimenata rijeke Save. Osim toga, tla u dolinama donjeg toka rijeke Orljave te potoka koji dreniraju područje između Psunja i Kričkih brda također pokazuju povećane koncentracije bakra. Najveće koncentracije izmjerene su i oko Požege. Jedan dio tih koncentracija može se povezati s pojavom bazalta na Požeškoj gori, ali jedan je dio nedvojbeno i antropogenog podrijetla (vinogradi na sjevernoj strani Požeške gore južno od Požege). Velika koncentracija bakra u graničnom području na sjevernom dijelu ove regije, na Krndiji, vjerojatno je geogenog podrijetla (neutral-

ne magmatske stijene Lončarskog visa). Ostali dio regije posjeduje koncentracije bakra u tlu manje od vrijednosti medijana.

Podravina • Izmjerene koncentracije bakra u Podravini kreću se od 5 do 239 mg/kg s vrijednošću medijana od 21 mg/kg, što je manje u odnosu na medijan za područje R. Hrvatske.

Za ovu je regiju svojstveno da tla na aluviju dolina rijeka Drave, Mure i Dunava imaju velike koncentracije bakra. Povećane koncentracije ovog elementa najvećim su dijelom posljedica antropogenog unosa. Anomalija na sjevernim padinama Ivanščice između Ivanca i Varaždin Brega također je antropogenog podrijetla (vinogradi).

Preostali dio regije ima koncentracije bakra u tlu u visini vrijednosti medijana ili ispod tih koncentracija.

Primorska Hrvatska • Primorska Hrvatska znakovita je po najvećim koncentracijama bakra u tlu koje su i dvostruko veće nego u ostalim regijama Hrvatske. Raspon koncentracija je od 7 do 429 mg/kg, a medijan iznosi 35,5 mg/kg. Bakar je izrazito antropogenog podrijetla i u području primorske Hrvatske i najviše ga ima u područjima s intenzivnom poljoprivrednom djelatnošću, posebice vinogradarstvom. Ističe se područje Bakra i vinodolske zavale, drniškog platoa, ušća Neretve i Konavala te otoci Cres, Pag, Vis, Korčula i Mljet, gdje su koncentracije redovito veće od 50 mg/kg, a često i veće od 85 mg/kg. Koncentracije manje od 25 mg/kg su rijetkost.

Gorska Hrvatska • Područje gorske Hrvatske ima ujednačenu raspodjelu bakra u tlu, bez znatno povećanih ili smanjenih koncentracija. Koncentracije ovog elementa u rasponu su od 6 do 85 mg/kg s medijanom 25 mg/kg. Malo su povećane koncentracije u jugoistočnim dijelovima regije (Lika) te u graničnom pojasu s primorskom regijom, gdje je dio bakra sasvim sigurno dosečen vjetrovima i precipitiran na hipsometrijski najistaknutijim dijelovima terena. Najveće koncentracije, koje rijetko prelaze 50 mg/kg zabilježene su u području Gorskog kotara (iznad Bakra) te ponegdje u Lici (Otrić).

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF COPPER

Central Croatia • In this region, the concentration of copper in soils vary from 3 to 248 mg/kg, with the median of 19 mg/kg, which is lower than in Croatia in general, but higher than in Europe in general (SALMINEN et al., 2005). These concentrations are still considerably lower than those allowed for agricultural soils in Croatia (Official Gazette, 1992).

In the largest part of Central Croatia, the concentration of copper in soil is below the median value. Increased concentrations have been registered in the alluvial deposits of the Sava River, which is the result of mining activities upstream and of anthropogenic input into soils (urban settlements). High concentrations from Virodina to Cetingrad and on Trgovska Gora Mt. are associated with increased concentrations in the Mesozoic and Palaeozoic clastic sediments (possible ore occurrences). High to anomalous concentrations in Hrvatsko Zagorje and on Medvednica Mt. are most probably the consequence of a long-standing use of copper sulphate in the wine growing activities in these regions. The highest measured copper concentrations in Central Croatia are in the area of the Vukomeričke Gorice hills and near Varaždin Breg. These anomalies can also be connected with intensive use of copper-based protective substances in the wine growing activities.

Posavina • In this region, maximum concentrations of copper are lower than in Central Croatia, the concentrations ranging from 4 to 712 mg/kg, with the median value of 20 mg/kg.

High to anomalous concentrations have been registered in soils above the alluvial deposits of the Sava River. Besides, soils in the valleys in the lower course of the Orljava River and in brooks that drain the area between Psunj Mt. and Krička Brda Hill also show increased copper concentrations. Maximum concentrations have been measured around Požega as well. One part of these concentrations may be connected with the basalt outcrops on Požeška Gora Mt., but the other part is undoubtedly of anthropogenic origin (vineyards on the northern slopes of Požeška Gora Mt., south of Požega). The increased copper concentrations on Krndija Mt., in the northern borderland of this region, are probably of geogenic origin (neutral igneous rocks of the Lončarski Vis Hill).

The remaining parts of this region show copper concentrations values below the median value.

Podravina • In this region, the measured copper concentrations in soils range between 5 mg/kg and 239 mg/kg, with the median value being 21 mg/kg. This is lower than the median for Croatia in general.

A characteristic feature of this region is that soils above the alluvium in the valleys of the Drava, Mura, and Danube Rivers have high copper concentrations, which are for the largest part a consequence of anthropogenic input. The anomaly occurring on the northern slopes of Ivanščica Mt. is also of anthropogenic origin (vineyards).

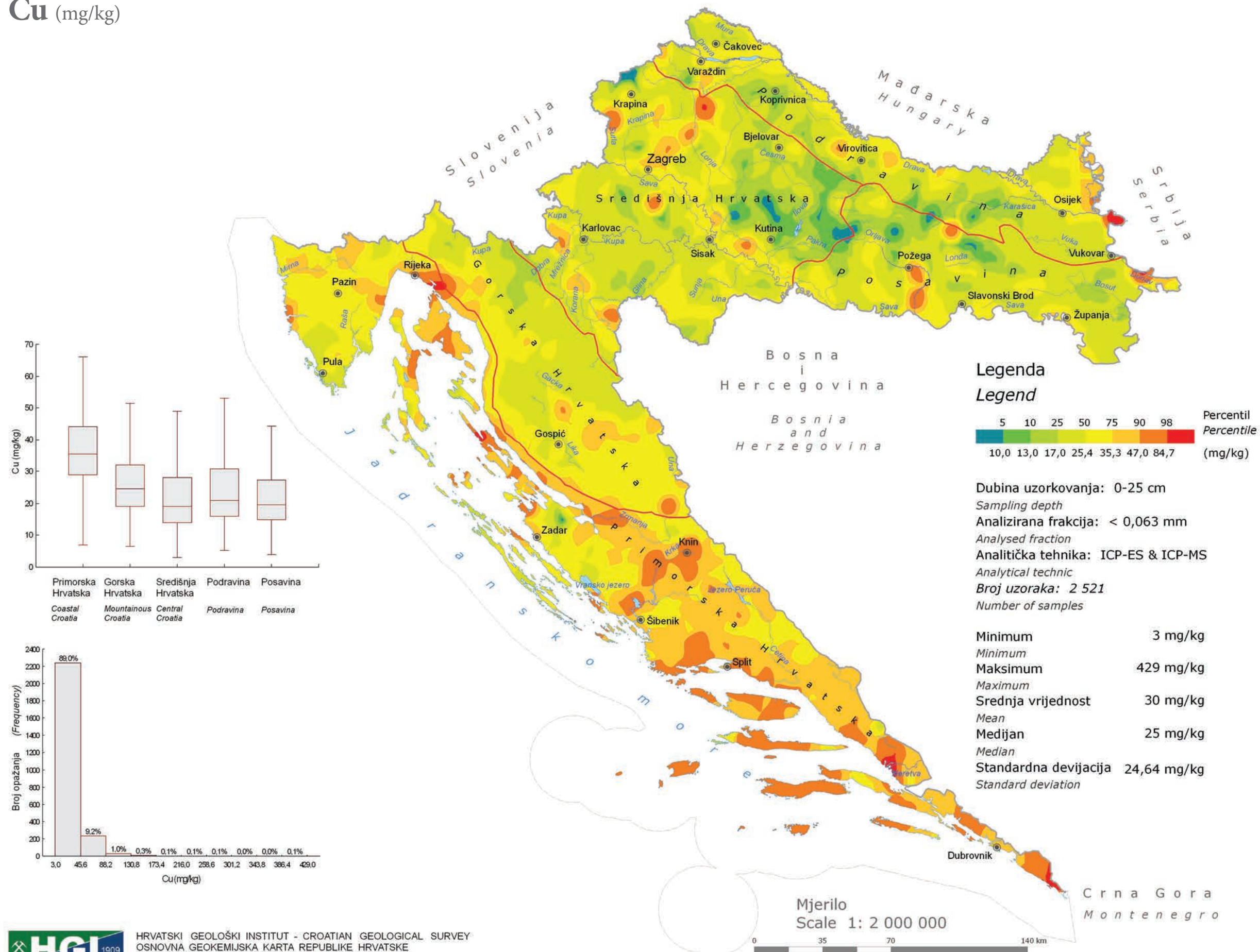
The remaining part of this region has copper concentrations in soil lower than, or equal to, the median value.

Coastal Croatia • Coastal Croatia is recognizable by the highest concentrations of copper, which can be up to twice the values in the other Croatian regions. The concentrations range from 7 to 429 mg/kg with the median of 36 mg/kg. Copper is starkly anthropogenic in origin and occurs mostly in intensely cultivated areas, particularly the ones with viticulture history. Areas of the Bakar and Vinodol Valley, the Drniš plateau, the Neretva River mouth, Konavle and islands such as Cres, Pag, Vis, Korčula and Mljet with concentrations regularly over 50 mg/kg, often over 80 mg/kg, are particularly prominent. Concentrations below 25 mg/kg are truly rare.

Mountainous Croatia • The distribution of copper in the mountainous region of Croatia is even, showing neither increased nor decreased concentration values. The latter vary from 7 to 85 mg/kg with the median of 25 mg/kg. Slightly increased concentrations occur in southeastern portions of the region (Lika) as well as in the boundary zone toward the coastal region where copper is partly wind-borne and precipitated at the highest altitudes. The greatest concentrations, seldom exceeding 50 mg/kg, are registered in the area of Gorski Kotar (above Bakar) and at some places in Lika (Otrić).

Bakar • Copper

Cu (mg/kg)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Željezo je litofilni glavni element, četvrti po učestalosti u Zemljinoj kori, a treći u omotaču. Udruženo je s drugim prijelaznim elementima kao što su Mg, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu i Zn. Željezo je sulfofilni rudni element. Vrijednost Clarke željeza je 4,65 %. Srednji sadržaj u magmatskim stijena iznosi 5,6 % (ultrabaziti 9,4 %, oceanski toleitni bazalti 6 %, bazalti 8,65 %, granodioriti 2,7 % i graniti 1,4 %). Šejlovi imaju srednji sadržaj Fe 4,8 %, pješčenjaci 1,0 %, a karbonati 0,4 %. Srednji sadržaj željeza u tlima je oko 2,1 %. Tijekom magmatske kristalizacije željezo se koncentrira u srednjoj fazi.

Željezo se često nalazi u mnogim oksidima (magnetit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ – do 72 % Fe), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – do 70 % Fe) i maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – do 70 % Fe); hidroksidima (limonit do 63 % Fe); željeznom karbonatu (siderit FeCO_3 – do 48 % Fe), sulfidima (pirit i markazit FeS_2 – do 46,5 % Fe) i pirhotit (Fe_{1-x}S – do 63,5 % Fe) i Fe-Mg silikatima (olivini, pirokseni, amfiboli, biotiti, almandin). Za njegovu pojavu u tlu vrlo je važna činjenica da je glavni sastojak u feromagnezijskim alumosilikatima.

Željezo se skuplja u likvidno-magmatskim, hidrotermalnim do sedimentnim ležištima. U slatkoj vodi ima ga oko 0,1 mg/L Fe^{2+} . Kao Fe^{2+} je mi-grabilan. U oksidirajućem okolišu dolazi do oksidacije željeza (Fe^{3+}) i njegove precipitacije kao hidroksida u vidu koloidne suspenzije (iznad pH 2–3). Ima tendenciju vezivanja na organsku tvar.

Željezo je umjereno mobilno kao Fe^{2+} , a nije mobilno kao Fe^{3+} . Njegova

dostupnost u sekundarnom okolišu umnogome ovisi o pH/Eh odnosu. U kiselim i reducirajućim uvjetima Fe^{2+} ion je jako topiv. Tako su potoci, koji dreniraju kisele ili močvarne terene (reduktivni uvjeti), obogaćeni otopljenim željezom. S porastom pH i Eh vrijednosti koncentracije Fe rastu i precipitacija je relativno brza. Tako nastaju vrlo raširene Fe-hidrične oksidne prevlake koje kontroliraju mobilnost i mnogih drugih adsorbiranih ili koprecipitiranih elemenata (npr. Ba, Mo, As, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn). U podzolima tlo je tipično osiromašeno željezom u E-horizontu, a obogaćeno u B-horizontu. Koloidni hidroksidi pokazuju visoka sorpcijska svojstva za anionske komplekse AsO_3^{2-} , PO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , VO_4^{3-} i dr. U potočnom nanosu vezan je uz sitnu frakciju te uz frakciju teških minerala.

Željezo je biogeni element za sve organizme, no u velikim koncentracijama je otrovno. Nužno je za enzimsku sintezu klorofila i kao sastavni dio hemoglobina. Nedostatak željeza je raširen problem. Ako nema dovoljno Fe, rast biljaka je poremećen (kalcitizacija). Dostupnost Fe u tlu ovisi o pH vrijednosti, sadržaju fosfata i sadržaju drugih metala (npr. Co). Fe-sulfat se upotrebljava za prihranu i kao herbicid.

Željezo je najčešće upotrebljavan metal. Svjetska proizvodnja se kreće oko 6×10^8 t/god.

Onečišćenje okoliša željezom nastaje preko željeznog otpada, hrdom, pigmentima i prašinom u tehnološkom procesu taljenja te prašinom prilikom sagorijevanja ugljena.

Fe

Iron is a main lithophile element, fourth in abundance in the Earth's crust and third in the mantle. It is associated with other transitional elements, such as Mg, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, and Zn. It is a sulphophile ore element.

The Clarke value of iron is 4.65 mg/kg. Its mean content in igneous rocks is 5.6 % (ultrabasites 9.4 %, oceanic tholeiitic basalts 6 %, basalts 8.6 %, granodiorites 2.7 %, and granites 1.4 %). Shales have the mean content of iron of 4.8 %, sandstones 1.0 %, and carbonates 0.4 %. In soils, the mean content of iron is about 2.1 %. During igneous crystallization, iron concentrates in the middle phase.

Iron frequently occurs in numerous oxides: magnetite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ – up to 72 % Fe), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – up to 70 % Fe), and maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – up to 70 % Fe); in hydroxides: limonite (up to 63 % Fe); in iron carbonate – siderite (FeCO_3 – up to 48 % Fe); in sulphides: pyrite and marcasite (FeS_2 – up to 46.5 % Fe), pyrrhotite (Fe_{1-x}S – up to 63.5 % Fe), and in Fe-Mg silicates (olivine, pyroxenes, amphiboles, biotite, almandine). Its frequent occurrence in soils is due to its being the main component in ferromagnesian alumosilicates.

Iron concentrates in liquid-igneous, hydrothermal, and sedimentary ore deposits. Its content in freshwater is about 0.1 mg/L Fe^{2+} . As Fe^{2+} it is very migratory. Under oxidative conditions, iron oxidizes (Fe^{3+}) and precipitates as hydroxide in form of a colloid suspension (over pH 2–3). It has a tendency to bind with organic matter.

Iron is moderately mobile as Fe^{2+} and not mobile as Fe^{3+} . Its availability in the secondary environment depends heavily on the pH/Eh relation. Under acid and reductive conditions, the Fe^{2+} ion is very soluble. Thus, the streams that drain off acid or swampy terrains (reductive conditions) are abundant in dissolved iron. With increasing pH and Eh values, the concentration of Fe also increases and precipitation follows relatively quickly. In this way, very widespread Fe-hydric oxide crusts form, and control the mobility of numerous other adsorbed or co-precipitated elements (e.g., Ba, Mo, As, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn). Podzolic soils are typically deficient in iron in the E-horizon and enriched in B-horizon. Colloidal hydroxides show strong sorption characteristics for anionic complexes AsO_3^{2-} , PO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , VO_4^{3-} , and others. In stream sediments, iron is bound to both fine-grained fraction and heavy mineral fraction.

Iron is a biogenic element for all organisms, but toxic in high concentrations. It is indispensable for enzymatic synthesis of chlorophyll and as a component of haemoglobin. The deficiency of iron is a very common problem. If soil lacks in iron, the growth of plants is disturbed (calcitization). The availability of iron in soil depends on the pH value, phosphate content, and content of other metals (e.g. Co). Fe- sulphate is used as food additive and as herbicide.

Iron is the most used metal. World production is about 6×10^8 t/yr.

Pollution by iron is induced by iron waste, pigments, dust from technological process of melting, and dust produced by coal combustion.

PROSTORNA RASPODJELA ŽELJEZA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Raspon koncentracija željeza u tlu ove regije je od 0,6 do 6,94 % s medijanom od 2,96 %, što je nešto niže u odnosu na medijan čitave zemlje.

Povećane koncentracije željeza zabilježene su u dolini Save nizvodno od Zagreba, zatim u dolinama Lonje, u gornjem toku Krapine, na Medvednici te na potezu od Ribnika do područja istočno od Slunja. Povećane koncentracije u tlima na aluvijalnim sedimentima u dolinama rijeka geogenog su podrijetla, jer je tu željezo vjerojatno vezano uz feromagnezijske minerale i uz sitnu sedimentnu frakciju. Zbog promjenjivog pH/Eh odnosa u vodom saturiranim tlima, u riječnim se dolinama željezo često pojavljuje u vidu Fe oksi-hidroksida. Povećane koncentracije u području od Ribnika do Slunja posljedica su okršavanja i trošenja karbonatne podloge. Povećana koncentracija na Medvednici vezana je uz bazične magmatske stijene centralnog dijela. U ostalom dijelu regije željezo ima koncentracije manje od medijana.

Posavina • Izmjerene koncentracije željeza u ovoj regiji kreću se u rasponu od 1,79 do 6,18 % s medijanom od 2,98 %, što je niže u odnosu na medijan Hrvatske i Europe.

Osim u dolini rijeke Save, povećane koncentracije željeza u ovoj regiji zabilježene su na Psunju, gdje su povezane s pojavom metabazičnih magmatskih stijena te sa zelenim orto- i paraškriljavcima. Ostala područja imaju manje koncentracije željeza od medijana.

Podravina • Koncentracije željeza u ovoj regiji su u rasponu od 1,47 do 5,52 % s medijanom od 3,1 %, što je ispod vrijednosti medijana za Hrvatsku.

Povećane koncentracije izmjerene su u tlima na aluvijalnim sedimentima Drave, Mure i Plitvice gdje su geogenog podrijetla. Ostali dijelovi regije imaju koncentracije željeza u tlu niže od medijana.

Primorska Hrvatska • Prosječna koncentracija željeza u primorskoj regiji (4,18 %) nešto je manja u odnosu na europski prosjek (3,51 %), ali apsolutno najveća u odnosu na ostale regije u Hrvatskoj. Raspon je u granicama od 0,55 do 8,02 % upućujući također na hrvatski maksimum. Najveće koncentracije daju lokalne anomalije koje su zabilježene na nekoliko mjesta, ali su ponegdje prućene zonama većih koncentracija od kojih se ističe ona u podvelebitskoj zoni s produžetkom na istok u obrovačko zaleđe. Ove koncentracije uglavnom su veće od 5 % i tipično su vezane uz planinska primorska područja i primorsko zaleđe (Velebit, Učka, Dinara). Najvjerojatnije potječu od atmosferskog zagađenja koje uključuje i druge teške metale. Male koncentracije Fe pružaju se uglavnom kao kontinuirane zone koje su vezane uz tla razvijena na flišu (Ravni kotari i istarska flišna zona, delta Neretve), a uglavnom su niže od 3 %.

Gorska Hrvatska • Koncentracija željeza u gorskoj regiji u rasponu su od 0,88 do 6,65 % s medijanom 3,58 %, što je u granicama europskog prosjeka. Znatno povećane koncentracije su rijetkost, lokalnog su značaja i vezane uz orografski najviša područja Like i Gorskog kotara (klastične naslage paleozoika i donjeg trijasa). Najmanje koncentracije također su rijetke i prostorno izolirane, a dosežu do 0,88 %. Minimumi su vezani pretežno uz tla razvijena na paleozojskim klastičnim stijenama Gorskog kotara i Like.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF IRON

Central Croatia • In this region, the range of iron concentration in soils is between 0.6 and 6.94 %, with the median of 2.96 %, which is somewhat lower than the median for the entire country. Increased iron concentrations have been recorded in the Sava valley downstream from Zagreb, in the Lonja valley, in the upper course of the Krapina River, on Medvednica Mt., and in the area between Ribnik and the east of Slunj. Increased concentrations in soils on the alluvial deposits in river valleys are of geogenic origin, for its ties to ferromagnesian minerals and its fine sediment fraction. Because of variable pH/Eh ratio in water-saturated soils, iron in river valleys often occurs as Fe oxy-hydroxides. In the Ribnik-Slunj area, increased concentrations are the consequence of karstification and weathering of the carbonate bedrock. On Medvednica Mt., the increased concentration is due to basic igneous rocks of the central part of the mountain. In other parts of the region, iron concentrations are below the median value.

Posavina • The measured concentrations of iron in soils of this region vary between 1.79 and 6.18 %, with the median value of 2.98 %, which is lower than the median for Croatia and Europe.

In addition to the Sava valley, increased iron concentrations in this region have been registered on Psunj Mt., where they are the result of the occurrence of metabasic igneous rocks and orthogreenschists and paragneiss. Other areas of this region have iron concentrations lower than the median value.

Podravina • In soils of this region, iron concentrations vary between 1.47 % and 5.52 %, with the median being 3.1 %, which is lower than the median value for the entire Croatia.

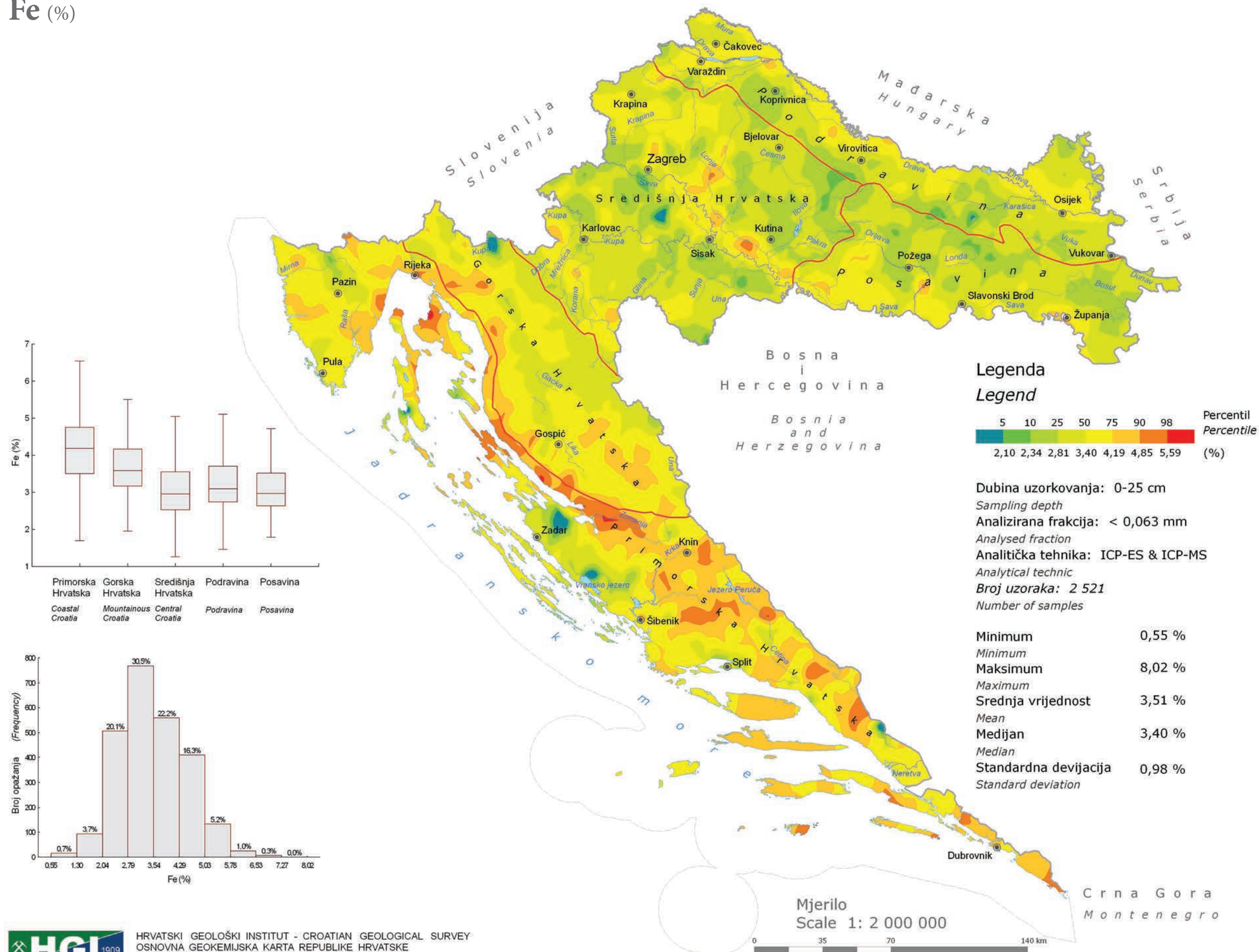
Increased concentrations have been measured in soils on the alluvial deposits of the Drava, Mura, and Plitvica Rivers, where they are of geogenic origin. In other parts of the region, iron concentrations in soil are below the median value.

Coastal Croatia • The average concentration of iron in the coastal region (4.18 %) is somewhat low with regard to the European average (3.51 %) but is the highest in absolute sense relative to the other regions of Croatia. The values range from 0.55 to 8.02 % indicating also the Croatian maximum. The highest concentrations represent local anomalies, which are recorded in a few localities. These tag along with zones of elevated concentrations among which the one in the foothills of Velebit Mt. and its continuation towards east in the Obrovac hinterland is very distinct. These values mostly exceed 5 % and are typically related to high coastal altitudes and the hinterland (Učka, Velebit and Dinara Mts), deriving most probably from atmospheric pollution including other heavy metals. Low concentrations of iron are distributed predominantly in the shape of continuous zones related to soils on flysch bedrock (Ravni Kotari and Istrian flysch zone, delta of the Neretva River) and are mostly below 3 %.

Mountainous Croatia • The concentrations of iron in the mountainous region range between 0.88 and 6.55 % with the median of 3.58 %, which fits within the limits of the European average. Significantly elevated concentrations are rare, of local character, and associated with higher altitudes of Lika and Gorski Kotar (Palaeozoic and lower Triassic siliciclastic sedimentary rocks). The lowest concentrations are also rather rare reaching the values as low as 0.88 %. The minima are predominantly related to the soils developed on the Palaeozoic siliciclastic rocks of Gorski Kotar and Lika

Željezo • Iron

Fe (%)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Živa je element u tragovima. Nalazimo je samorodnu u vidu impregnacija, no uglavnom se pojavljuje kao sulfid. Zajedno sa cinkom i kadmijem, živa tvori II B skupinu PSE. To je jedini metal u prirodi koji se pri normalnim uvjetima nalazi u tekućem stanju. Najvažnije odlike žive su njezina izrazito halkofilna svojstva i velika mobilnost, posljedica niske točke taljenja.

Vrijednost Clarke žive je 0,083 mg/kg. Srednji sadržaj u magmatskim stijenama je kod ultrabazita 0,01 mg/kg, bazalta 0,09 mg/kg, neutralnih stijena 0,05 mg/kg i kiselih stijena 0,08 mg/kg. Od sedimentnih stijena šejlovi imaju srednji sadržaj žive od 0,4 mg/kg, pješčenjaci 0,03 mg/kg, karbonati 0,04 mg/kg i gline 0,7 mg/kg. Koncentracija žive u tlima je 0,05 mg/kg.

Minerali žive su cinabarit (HgS – do 86 % Hg) i schwazit (Cu₃HgS₃ – do 17 % Hg), a nalazimo je u kao samorodnu uprskanu u stijenama. Nadalje nalazi se u niskotemperaturnim hidrotermalnim otopinama (<100 °C) kao i u recentnim termama. Dolazi u paragenezi s antimonitom, arsenopiritom, fluoritom, kalcitom, kalcedonom, a rjeđe s realgarom i dolomitom.

U svojemu prirodnom ciklusu živa se nalazi u Hg⁰, Hg²⁺ i Hg⁺ oksidacijskim stanjima. Najčešći kemijski oblici žive su: elementarna živa (Hg⁰) s visokim pritiskom para i niskom topivošću u vodi; divalentna anor-

ganska živa (Hg²⁺) sa snažnim afinitetom prema mnogim anorganskim i organskim ligandima, ponajprije onima koji sadržavaju sumpor; metil-živa (CH₃)Hg⁺ te dimetil-živa (CH₃)₂Hg(CH₃). Metil-živa otporna je na degradaciju u prirodnoj sredini, obogaćuje se u živim organizmima i može prolaziti kroz važne biološke barijere. Nalazi se vezana u kloridnim kompleksima i tada je vrlo mobilna (KRÖMER et al., 1981). Zadržavanje žive u tlu i sedimentima uzrokuje vezivanje na okside mangana i željeza, čestice gline i organsku materiju te uvjetuje precipitaciju sulfida, a ovisi o količini žive, količini gline i humusne tvari, pH, mikrobiološkoj i biokemijskoj aktivnosti, kao i o prozračivanju tla (ANDERSSON, 1979). U dubljim slojevima tla živa se najčešće veže za minerale gline, posebno za montmorilonit i kaolinit. U gornjim slojevima živa i njezini kompleksi vežu se na organsku tvar (KRÖMER et al., 1981).

Ovaj element je vrlo otrovan za biljni i životinjski svijet.

Svjetska proizvodnja žive je 8,4×10³ t/god. Živa se upotrebljava u mjernoj tehnici (termostati, pumpe i dr.), u medicini, u proizvodnji insekticida i u procesu amalgamiranja zlata.

Raspršenje u okoliš (osobito u vode) događa se preko otpada kemijske industrije.



Mercury is a trace element. It occurs as native in the form of impregnation, but mostly as sulphide. Together with zinc and cadmium, mercury forms II B group of the Periodic System. It is the only naturally occurring mineral that is in liquid state under normal conditions. Its main characteristics are its being extremely halophile and very mobile, as a result of a low melting point.

The Clarke value of mercury is 0.083 mg/kg. Its mean content in igneous rocks is as follows: in ultrabasites 0.09 mg/kg, in neutral rocks 0.05 mg/kg, and in acid rocks 0.08 mg/kg. Among sedimentary rocks, its mean content in shales is 0.4 mg/kg, in sandstones 0.03 mg/kg, in carbonates 0.04 mg/kg and in clays 0.7 mg/kg. In soils, the concentration of mercury amounts to 0.05 mg/kg.

Mercury-containing minerals are cinnabar (HgS – up to 86 % Hg) and schwazite (Cu₃HgS₃ – up to 17 % Hg), but it can also be found as native, spattered on rocks. Further on, it occurs in low-temperature hydrothermal solutions (< 100 °C) and in recent thermal springs. It occurs in paragenesis with antimonite, arsenopyrite, fluorite, calcite, chalcedony, and more rarely, with realgar and dolomite.

In its natural cycle, mercury occurs in Hg⁰, Hg²⁺, and Hg⁺ oxidative states. The most frequent chemical forms of mercury are as follows: elementary mercury (Hg⁰) with high vapour pressure and low solubility in water;

bivalent inorganic mercury (Hg²⁺) with strong affinity towards numerous inorganic and organic ligands, first of all those which contain sulphur; methyl-mercury (CH₃)Hg⁺ and di-methyl-mercury (CH₃)₂Hg(CH₃). Methyl-mercury is resistant to degradation in the natural environment; it is abundant in living organisms, and may pass through many important biological barriers. It occurs bound in chloride complexes and then is very mobile (KRÖMER et al., 1981). Prolonged residence time of mercury in soil and in sediments causes its binding to manganese oxides and iron oxides, clay particles and organic matter, and leads to the precipitation of sulphates, depending on the amount of mercury, amounts of clay and humus matter, pH, microbiologic and biochemical activity, and on the aeration of soil (ANDERSON, 1979). In deeper layers of soil mercury most often binds to clay minerals, especially montmorillonite and kaolinite. In upper layers, mercury and its complexes bind to organic matter (KRÖMER et al., 1981).

Mercury is highly toxic, for both plants and animals.

World production of mercury amounts to 8.4×10³ t/yr. Mercury is used in measurement technique (thermostats, pumps, etc.), in medicine, in the production of insecticides, and in the process of amalgamation of gold.

Its dispersion into the environment (especially in water) is as waste of the chemical industry.

PROSTORNA RASPODJELA ŽIVE PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Generalno gledajući, i po sadržaju ovog elementa u tlu jasno se razlikuje područje sjeverne Hrvatske od gorskog i primorskog dijela. Osim nekih užih područja, tla sjeverne Hrvatske imaju manje koncentracije žive.

Raspon koncentracija u središnjoj Hrvatskoj kreće se od 5 do 4.535 µg/kg s vrijednošću medijana od 50 µg/kg. U toj regiji zabilježena je i apsolutno najveća koncentracija ovog elementa u tlu na području čitave Hrvatske.

Anomalne koncentracije (>198 µg/kg) zabilježene su na najvišim dijelovima Ivanšćice i Kalnika, gdje se u podlozi nalaze karbonatne stijene. Pritom je vjerojatno riječ o anomalijama geogenog podrijetla. Povećane do anomalne koncentracije registrirane su kao izolirane pojave u području Vukomeričkih gorica, Hrvatskom zagorju i na Medvednici, dok ostali dijelovi regije imaju koncentracije žive u tlu ispod vrijednosti medijana.

Posavina • Koncentracije žive u ovoj regiji kreću se od 5 do 850 µg/kg s vrijednošću medijana od 40 µg/kg.

Povećane koncentracije ovog elementa zabilježene su u tlima koja se nalaze na aluvijalnim sedimentima rijeke Save i na višim dijelovima Papuka i Krndije. Jedno izolirano područje s povećanim koncentracijama žive zabilježeno je i sjeverno od Đakova. U ostalim područjima regije posjeduju koncentracije žive u tlu ispod su vrijednosti medijana.

Podravina • I ova regija ima relativno male koncentracije žive u tlu. Raspon koncentracija kreće se od 5 do 640 µg/kg s vrijednošću medijana od 35 µg/kg, što je ujedno i najmanja vrijednost na području Republike Hrvatske.

Kao i druge dvije regije sjeverne Hrvatske povećane koncentracije ovog elementa vezane su uz tla na aluvijalnim sedimentima rijeka Drave, a posebice Dunava. I ovdje se je vjerojatno riječ o živi

koja je dospjela u tlo antropogenim unosom. Povećane koncentracije registrirane su, također, i na području gradova Varaždina, Ludbrega i Molvi, dok preostala područja ove regije imaju koncentracije žive ispod vrijednosti medijana.

Primorska Hrvatska • Najveći sadržaj ovog elementa zabilježen je na samoj granici s gorskom regijom i iznosi 1.414 µg/kg (Gorski kotar). Najveći dio ove regije sadrži vrijednosti između medijana i gornjeg kvartila čitave Hrvatske (60–100 µg/kg) koje rijetko prelaze 170 µg/kg, uglavnom u području Hrvatskog primorja (obalna zona između Rijeke i Senja, otoci Krk, Cres i Lošinj) te sporadično na Velebitu i ponegdje u Dalmaciji. Medijalna vrijednost primorske regije iznosi 80 µg/kg, dok je minimum od 5 µg/kg i zabilježen na području Istre. Istra je karakteristična po niskim sadržajima žive u tlu koji rijetko nadilaze 50 µg/kg.

Gorska Hrvatska • Premda sadržaj žive u tlu u području primorske Hrvatske ne sadrži apsolutni maksimum za čitavu Hrvatsku koji iznosi 4.535 µg/kg (središnja Hrvatska) velik dio površine ove regije ima znatno povećane vrijednosti žive u tlu u odnosu na čitavu zemlju. Najveći dio Gorskog kotara sadržava preko 200 µg/kg od čega gotovo pola otpada na vrijednosti preko 500 µg/kg. Ovo je obogćenje svojstveno za Gorski kotar i povezano je s orudnjem u stijenama paleozojskog kompleksa (cinabarit), poglavito u krajnjem sjeverozapadnom dijelu (Tršće) gdje maksimumi dosežu 1195 µg/kg. U ostatku regije, prije svega u Lici, sadržaj žive na u razini je medijana (105 µg/kg) ili čak i ispod njega. Minimum iznosi 10 µg/kg.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF MERCURY

Central Croatia • Generally, the content of this element in soil may also be used to distinguish North Croatia from its mountainous and coastal region. Except for some limited localities, soils in North Croatia have lower concentrations of mercury.

The range of mercury concentrations in north Croatia is between 5 and 4535 µg/kg, with the median value of 50 µg/kg. Also, in this region the highest absolute concentration value for the entire Croatia has been registered.

Anomalous concentrations (> 198 mg/kg) have been noticed on the highest parts of the Ivanščica and Kalnik Mts., where the bedrock consists of carbonate rocks. Therefore, these anomalies are probably of geogenic origin. Increased to anomalous concentrations have also been registered as isolated occurrences in Vukomeričke Gorice hill, Hrvatsko Zagorje, and on Medvednica Mt., whereas other parts of the region have mercury concentrations in soils below the median value.

Posavina • In this region, mercury concentrations in soil range between 5 and 850 µg/kg, with the median of 40 µg/kg.

Increased concentrations of this element have also been registered in soils lying on the alluvium deposits of the Sava River and in higher parts of Papuk and Krndija Mts. An isolated locality with higher concentrations has also been noticed north of Đakovo. Other parts of the region have mercury concentrations in soils below the median value.

Podravina • This region, too, has relatively low mercury concentrations in soil. The range of concentrations is between 5 and 640 µg/kg, with the median of 35 µg/kg, which is the lowest value for the entire Croatia.

As is also the case with the two preceding north Croatian regions, increased mercury concentrations in soils occur in the soils that

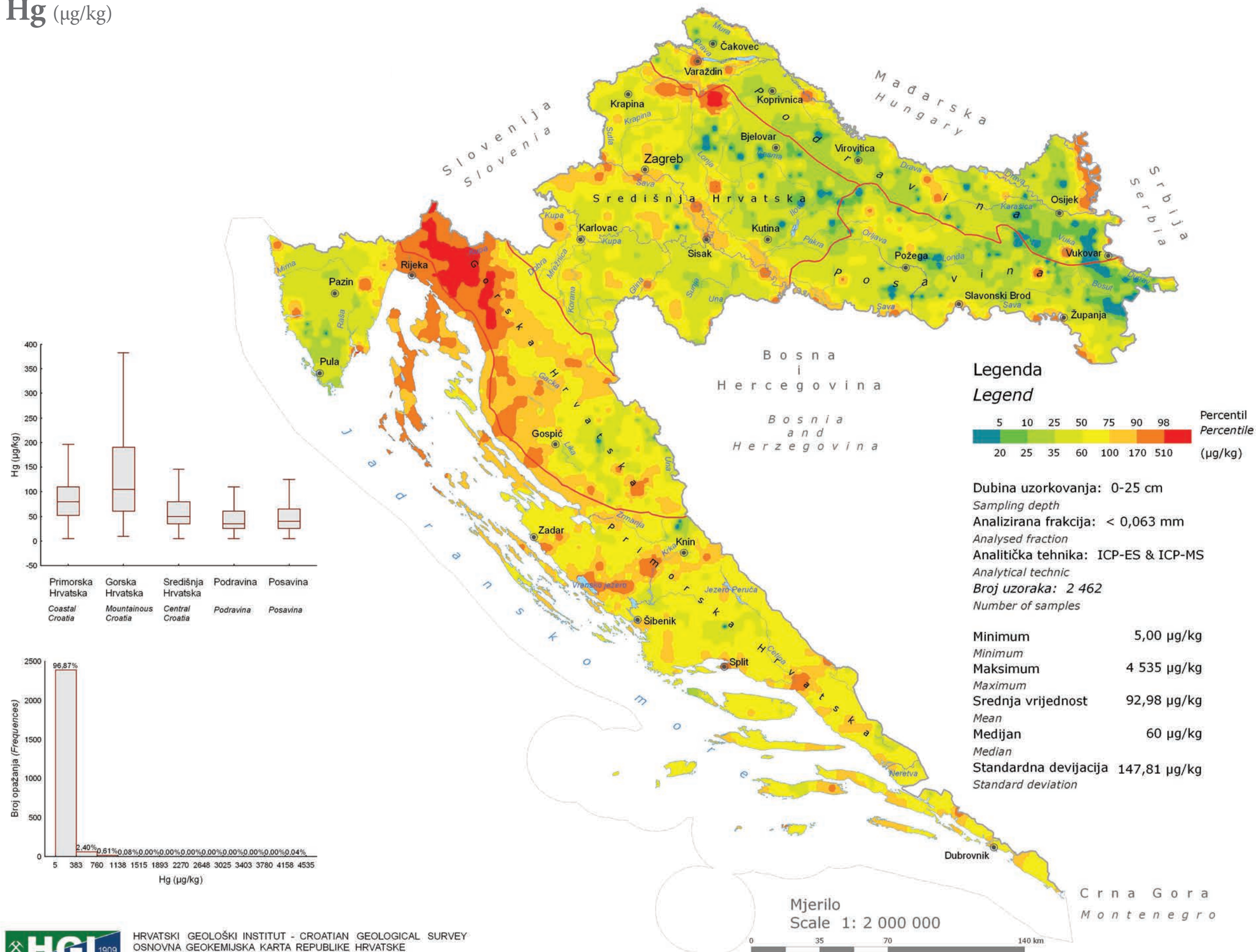
lie above the alluvial deposits of the Drava and especially Danube Rivers. Also, similarly to the other two regions, here these concentrations are probably due to the anthropogenic input of mercury. Increased concentrations have been registered in the areas around the towns of Varaždin, Ludbreg and Molve, whereas other parts of this region have mercury concentrations below the median value.

Coastal Croatia • The greatest content of this element is recorded on the very border with the mountainous region and amounts to 1414 µg/kg (Gorski Kotar). The greatest portion of this region contains values between the median and upper quartile for the entire Croatian territory (60–100 µg/kg), which rarely exceeds 170 µg/kg, mostly in the area of Hrvatsko Primorje (the coastal zone between Rijeka and Senj, islands of Krk, Cres and Lošinj) and sporadically on Velebit Mt. and at some places in Dalmatia. The median value for the coastal region is 80µg/kg while the minimum of 5 µg/kg has been recorded in Istria. Istrian peninsula is specific for its low contents of mercury in soil rarely exceeding 50 µg/kg.

Mountainous Croatia • Although the content of mercury in the mountainous region is devoid of absolute maximum for the entire Croatia, which is 4535 µg/kg (Central Croatia) a great portion of this region contains significantly elevated values of mercury in soil relative to the whole country. The greatest part of Gorski Kotar includes values above 200 µg/kg, of which almost one half are over 500 µg/kg. This enrichment is characteristic for Gorski Kotar and is associated with ore occurrences in the rocks of the Palaeozoic complex (cinnabarite), particularly in the north-westernmost part (Tršće) where the maxima reach 1195 µg/kg. Elsewhere in the region, above all in Lika, mercury content is on the level of the median (105 µg/kg) or even below its value. The minimum value is 10 µg/kg.

Živa • Mercury

Hg (µg/kg)



Kalij je litofilni glavni element koji se tijekom magmatske diferencijacije obogaćuje u kiselim magmatskim stijenama u odnosu na bazične. Po učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 8. mjestu i nadmašuje natrij. Glavna je komponenta u raznim važnim stijenskim mineralima. Prate ga elementi u tragovima, primjerice Rb, Cs, Tl, Sr, Ba i Pb.

Njegova vrijednost Clarke iznosi 2,5 %. Srednji sadržaj u magmatskim stijenama je 2,1 % (ultrabaziti 0,003 %, oceanski toleitni bazalti 0,4 %, bazalti 0,8 %, granodioriti 2,5 % i graniti 4,2 %). Od sedimentnih stijena šejlovi imaju najveći srednji sadržaj kalija od 2,7 %, slijede ih pješčenjaci s 1,1 %, a karbonati imaju najmanje srednje sadržaje s 0,27 %. U tlima se kalij najčešće akumulira u mineralima glina (npr. u tlima bogatim ilitom – do 1,4 % K). Koncentracija u tlima varira od 0,05 do 9 % (u obliku K₂O), sa srednjom vrijednošću od 1,68 %.

Glavni minerali nositelji kalija su kalijski feldspati (14 % K), feldspatoidi (leucit – do 18 % K), tinjci (muskovit i biotit – do 10 % K) i evaporitni minerali (karnalit, polihalit, silvin i dr.).

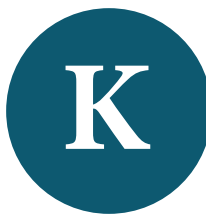
Kalij se koncentrira u granitu, alkalijskim stijenama i pegmatitima te u marinskim evaporitima. U slatkoj vodi ga ima u prosjeku 2,3 mg/L.

Nakon oslobađanja iz minerala K⁺ relativno je mobilan, ali se obično vrlo brzo apsorbira u minerale glina. Koncentracija kalija je veća u biljkama nego u tlu te se manjak u tlu nadoknađuje umjetnim gnojivima. Tinjci poput muskovita, ilita i hidromuskovita relativno su postojani. U granitskim područjima koncentracija kalija je manja u sitnijoj nego u krupnijoj frakciji.

Kalij je esencijalan za sve biljke i praktički je u normalnim koncentracijama neotrovan. Međutim, koncentrirane K-soli uništavaju biljke. Uz dušik i fosfor važan je hranjivi sastojak. Ima elektrokemijsku i katalitičku funkciju u biološkim sustavima i ubraja se među primarne katione u citoplazmi.

Svjetska proizvodnja kalija iznosi 3×10⁷ t/god. Kalijske soli upotrebljavaju se kao sirovina za umjetna gnojiva, kemikalije i dr. U svijetu se na godinu troši oko 25.000 t K-gnojiva.

Tehnogeno raspršenje u okoliš zbog geogenih i biogenih se svojstava ne zabilježuje.



Potassium is a main lithophile element. During igneous differentiation, acid igneous rocks become enriched with potassium in comparison with the basic ones. Potassium is in 8th place in abundance in the Earth's crust, thus surpassing sodium. It is the main component in various important rock-forming minerals. It is accompanied by trace elements such as Rb, Cs, Tl, Sr, Ba, and Pb.

Its Clarke value is 2.5 %. Its mean content in igneous rocks is 2.1 % (ultrabasites 0.003 %, oceanic tholeiitic basalts 0.4 %, basalts 0.8 %, granodiorites 2.5 %, and granites 4.2 %). Among sedimentary rocks, shales have the highest mean content of potassium with 2.7 %, followed by sandstones with 1.1 %, and by carbonates, which have the lowest mean potassium concentrations of 0.27 %. In soils, potassium is most frequently accumulated in clay minerals (e.g., in illite rich soils – up to 1.4 % K). Potassium concentrations in soils vary from 0.05 to 9 % (in form of K₂O), with the mean value of 1.68 %.

The main potassium-bearing minerals are potassium feldspars (14 % K), feldspathoids (leucite KAlSi₃O₆ – up to 18 % K), micas (muscovite and biotite – up to 10 % K), and evaporitic minerals (carnallite, polyhalite, sylvine, and others).

Potassium is concentrated in granite, alkaline rocks, and pegmatites, as well as in marine evaporites. Its average content in freshwater is 2.3 mg/L. After escaping from minerals, K⁺ is comparatively mobile but is usually very quickly absorbed into clay minerals. Potassium concentration is higher in plants than in soils and the deficit of potassium in soils is compensated with artificial fertilizers. Micas like muscovite, illite, and hydromuscovite are comparatively resistant. In areas built of granite, the concentration of potassium is lower in the fine-grained fraction than in the more coarsely grained one.

Potassium is essential for all plants and in normal concentrations it is practically non-poisonous. However, concentrated potassium salts destroy plants. Besides nitrogen and phosphorus, it is an important nutritious component. In biological systems, it has an electrochemical and catalytic function and is included into primary cations in the cytoplasm.

World production of potassium amounts to 3×10⁷ t/yr. Potassium salts are used as raw materials in the production of artificial fertilizers, chemicals, etc. World consumption of K-fertilizers is about 25 000 t/yr.

Technogenic dispersion into the environment is not noticed, due to its geogenic and biogenic characteristics.

PROSTORNA RASPODJELA KALIJA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Koncentracija kalija u tlima sjeverne Hrvatske jasno se razlikuje u odnosu na južnu Hrvatsku (gorska i primorska regija). Sjeverna Hrvatska je obogaćena tim elementom, dok su tla dinarske Hrvatske njime osiromašena.

Izmjerene koncentracije u središnjoj Hrvatskoj variraju od 0,33 do 3,28 % s medijanom od 1,6 %, što je povećano u odnosu na čitavu državu.

Povećane koncentracije kalija u tlu registrirane su na Petrovoj i Trgovskoj gori u Banovini, zatim na južnom dijelu Medvednice te u središnjim i sjevernim dijelovima Hrvatskog zagorja. To je odraz geološke podloge (magmaške stijene i klastiti nastali trošenjem magmatskih i metamorfnih stijena). Nadalje, tla iznad sedimenata poplavnih ravnica Lonje, Glogovnice, Ilove i Pakre također su obogaćena kalijem. Osim antropogenog unosa preko umjetnih gnojiva, povećana koncentracija ovog elementa pripisuje se njegovu sadržaju u sitnijoj sedimentnoj frakciji (tinjci koji su jako rezistentni na trošenje). Najmanje koncentracije zabilježene su na području Žumberka, Vukomeričkih gorica i na Zrinskoj gori.

Posavina • Izmjerene koncentracije kalija u ovoj regiji kreću se od 0,77 do 3,42 % s medijanom od 1,63 %.

Povećane koncentracije izmjerene su na Papuku, Krndiji, Požeškoj i Dilj gori. Na prvim dvjema gorama riječ je o magmatsko-metamorfnoj geološkoj podlozi, a na Požeškoj i Dilj gori podloga je izgrađena od klastita bogatih tinjcima (muskovit). Nadalje, veće koncentracije pokazuju i tla iznad eolskih sedimenata istočne Slavonije, što pokazuje da su i prapori obogaćeni tim elementom. Vjerojatno je jedan dio tog elementa u tlo dospio preko umjetnih gnojiva i to pretežito na područjima s intenzivnom poljoprivrednom proizvodnjom. Najmanje koncentracije registrirane su na Psunju te na močvarnim područjima Spačve.

Podravina • Raspon koncentracija kalija u ovoj regiji je od 0,9 do 2,9 % s vrijednošću medijana od 1,71 %. Iako je raspon ovog elementa manji u odnosu na ostale regije, medijan je viši što upućuje na ukupno povećanu koncentraciju kalija u tlima Podravine.

Povećane koncentracije vezane su uz tla na poplavnim sedimentima rijeke Drave. Njezini sedimenti vjerojatno obiluju mineralima tinjaca koji su bogati kalijem (posebice muskovit). Najmanje koncentracije zabilježene su na Bilogori, u sjevernom Međimurju te u sjevernom dijelu Baranje.

Primorska Hrvatska • Uz planinsko područje, primorska Hrvatska sadržava najmanje koncentracije kalija u tlu. Na manjim izoliranim mjestima prema planinskim područjima Dalmacije (Dinara i Svilaja) i Istre (Čićarija) koncentracija kalija može biti i preko 0,37 %, što je više nego u unutarnjim regijama. Raspon koncentracija je od 0,22 do 3,79 %, uz medijan od 1,25 %. Koncentracija kalija u čitavoj regiji pretežito varira oko 1,25 %, dok je u Istri za nijansu veća – 1,5 %. Velikim koncentracijama kalija odlikuju se tla srednjodalmatinskih otoka – Šolte, Visa, Hvara, Korčule, Lastova i Mljet – gdje može dosegnuti i preko 2 %.

Gorska Hrvatska • Koncentracija kalija u Hrvatskoj najmanja je u gorskoj regiji, premda na pojedinim mjestima može dosegnuti i apsolutno najveće koncentracije – 3,42 %, primjerice u istočnom dijelu Like. Medijan za gorsku Hrvatsku iznosi 1,3 %, što je znatno više nego za primorsku regiju. Osim u Lici, povećanih koncentracija ima tek na nekoliko izoliranih mjesta u Gorskom kotaru blizu granice sa Slovenijom. Općenito, koncentracije kalija za gorsku Hrvatsku kreću se u rasponu 0,18 do 3,42 %, ali pretežito oko 1,5 %.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF POTASSIUM

Central Croatia • Potassium concentration in the soils of north Croatia is clearly distinguished from its concentration in south Croatia (mountainous and coastal regions). North Croatia abounds in this element, whereas the soils in south Croatia are impoverished.

Concentrations measured in Central Croatia vary between 0.33 and 3.28 % with the median of 1.6 %, which is somewhat higher than for Croatia in general.

Higher K-concentrations in soil of this region have been registered on the Petrova Gora and Trgovska gora Mts. in Banovina, on the southern part of Medvednica Mt., and in central and northern parts of Hrvatsko Zagorje. This reflects the composition of the geologic substrate, which is in these areas built of igneous rocks and clastics derived from the weathering of igneous and metamorphic rocks. Further on, soils above the sediments of the flood plains of the Lonja, Glogovnica, Ilova, and Pakra Rivers are also enriched with potassium. In addition to the anthropogenic input by means of artificial fertilizers, increased concentrations of this element are ascribed to its content in the fine-grained sediment fraction (micas which are resistant to weathering). The lowest concentrations have been registered in the areas of Žumberak Mt., in the Vukomeričke Gorice Hill, and on Zrinska Gora Mt.

Posavina • The measured potassium concentrations in this region fall within the range between 0.77 and 3.42 %, with the median of 1.63 %.

Increased concentrations have been measured on the Papuk, Krndija, Požeška Gora, and Dilj Gora Mts. On Papuk and Krndija Mts., the reason for this lies in igneous-metamorphic geological substrate and in Požeška Gora and Dilj Gora Mts. the bedrock is built of clastics rich in micas (muscovite). Further on, increased concentrations occur in soils above aeolian deposits in Eastern Slavonia, indicating abundance of potassium in marls. A part of this element has probably been brought into soil through artificial fertilizers, mostly in areas with intense agricultural production.

The lowest concentrations occur on Psunj Mt. and in swampy areas of Spačva.

Podravina • Potassium concentrations in this region vary between 0.9 and 2.9 %, with the median of 1.71 %. Though the concentration range in this region is smaller than in other regions, the median value is higher, indicating increased total concentrations of this element in the soils of Podravina.

Increased concentrations occur in soils on the flood sediments of the Drava River, which probably abound in potassium-enriched micaceous minerals (particularly muscovite). The lowest concentrations have been registered on Bilogora Hill, in north Međimurje, and in the northern part of Baranja.

Coastal Croatia

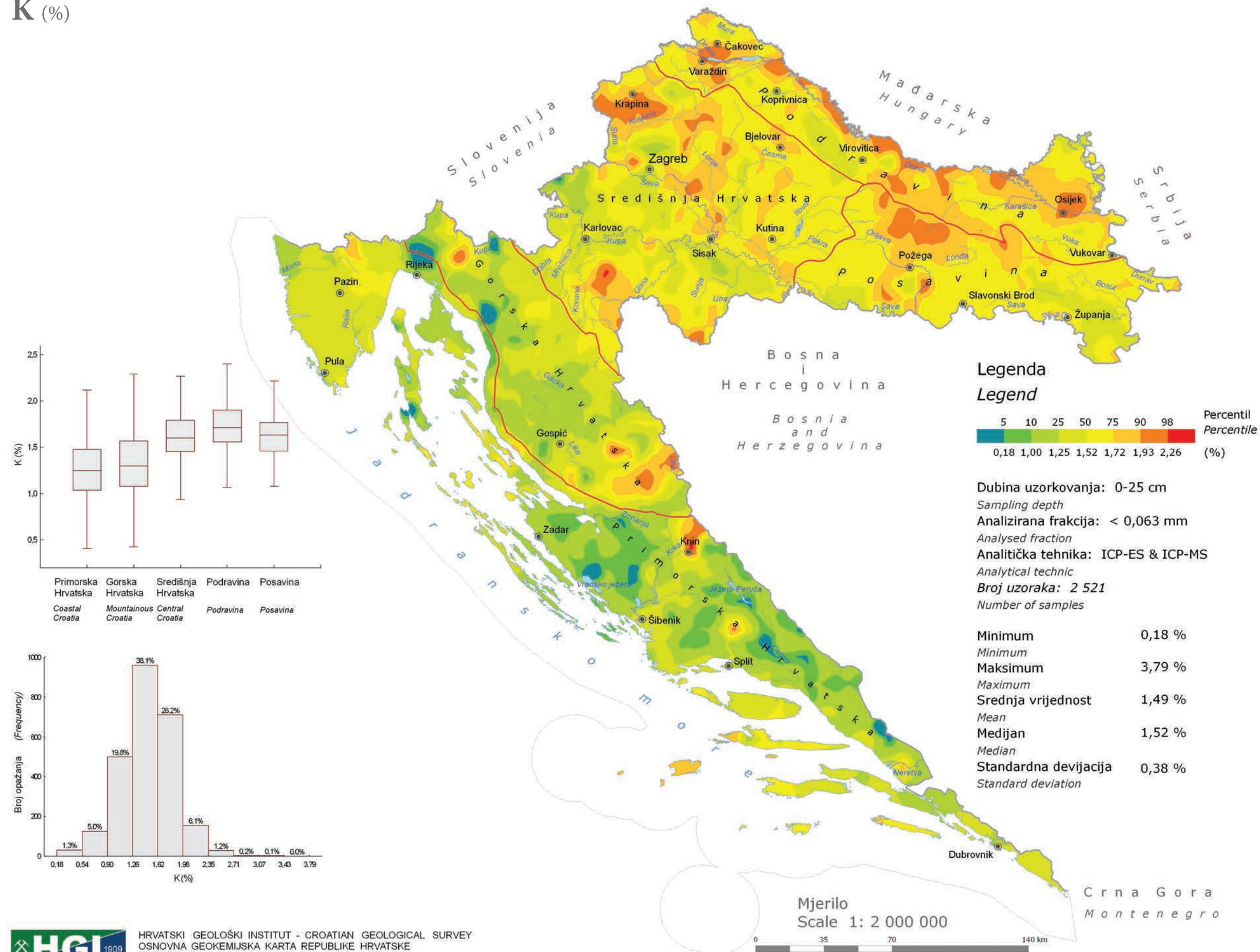
Together with the mountainous area, the coastal region of Croatia contains the lowest concentrations of potassium in soil. However, in small, isolated places towards mountainous areas of Dalmatia (Dinara and Svilaja Mt.) and Istria (Čićarija Mt.) concentration values may be even above 0.37 %, which may be even more than in the innermost regions. The concentrations range from 0.22 to 3.79 % with the median of 1.25 %. Through the entire region it is predominantly around 1.25 % while in Istria it may reach somewhat higher values – 1.5 %. The highest concentrations of potassium dominate in soils of central Dalmatian islands such as Šolta, Vis, Hvar, Korčula, Lastovo and Mljet where it may reach over 2.0 %

Mountainous Croatia

The concentration of potassium in the mountainous region is the lowest in Croatia although in some places it may even reach the highest absolute values – 3.42 %, such as in eastern parts of Lika. The median is 1.3 %, which is somewhat higher than in coastal Croatia. Apart from Lika, elevated concentrations can be found only in several isolated places in Gorski Kotar near the Slovenian border. Generally, potassium concentrations for mountainous Croatia range from 0.18 to 3.42 % but are largely about 1.5 %.

Kalij • Potassium

K (%)



Lantan pripada skupini rijetkih zemalja. Obogaćuje se povećanjem alkaliteta magme ($Ce/La = 2-3$). Prema učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 28. mjestu.

Vrijednost Clarke lantana je 29 mg/kg. Srednji sadržaj u magmatskim stijenama je oko 30 mg/kg (ultrabaziti 3 mg/kg, bazalti 17 mg/kg i graniti 55 mg/kg). Šejlovi sadržavaju oko 20 mg/kg, pješčenjaci oko 7,5 mg/kg, a karbonati oko 4 mg/kg. U tlima je srednji sadržaj lantana oko 30 mg/kg.

Pojavljuje se u svim mineralima koji sadrže i cerij: monacit (La), $(La,Ce,Nd)PO_4$, – do 13 %, bastnäsit (La), $(Ce,La)(CO_3)F$ – do 27 %, cheralit (Ca,Ce,Th), $(P,Si)O_4$, allanit $REE_2Al_2Fe^{3+}(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$ – do 7 % i davidit (La), $(La,Ce)(Y,U,Fe^{2+})(Ti,Fe^{3+})_{20}(O,OH)$. Lantan je element u tragovima do sporedni element u kalcijским mineralima, zatim biotitu, piroksenima, feldspatima te teškim mineralima apatitu, titanitu, epidotu i cirkonu. Tijekom magmatske kristalizacije on se nakuplja u kasnoj fazi.

Taj se element koncentrira u pegmatitima i hidrotermalnim mineralizacijama u alkalijskim stijenama te u marinskim i fluvijalnim obalnim

nakupljanjima rudnih minerala. U slatkoj vodi ima ga oko 0,0002 mg/L i topiv je kao karbonatni kompleks.

Smatra se da je lantan u sekundarnom okolišu vrlo slabo mobilan. U potočnim sedimentima obogaćen je u teškoj mineralnoj frakciji. Kada se oslobodi, adsorbira se na minerale glina i/ili hidrokside, ili pri visokim pH-vrijednostima precipitira u autigene karbonate.

Lantan nije esencijalan element. Smatra se da mu je otrovnost mala, ali nema podataka o njegovoj otrovnosti, odnosno otrovnosti rijetkih zemalja. Neke biljke, npr. cikorija, akumuliraju lantan, ali utjecaj na biljke općenito nije poznat.

Proizvodnja lantana je u porastu (10^3 t/god.). Ima mnogostruku tehniku primjenu, najčešće s Ce i drugim rijetkim zemljama u obliku legura u upaljačima, sredstvima za poliranje te staklima. Lantan ima specifičnu primjenu u visokoj tehnologiji.

Antropogeni utjecaj na okoliš nije poznat.



Lanthanum belongs to the rare earth group of elements. It builds up with the increased alkalinity of magma ($Ce/La = 2-3$). It occupies 32nd place in abundance in the Earth's crust.

The Clarke value of lanthanum is 29 mg/kg. Its mean content in igneous rocks is about 30 mg/kg (ultrabasites 3 mg/kg, basalts 17 mg/kg, and granites 55 mg/kg). Shales contain about 20 mg/kg, sandstones about 7.5 mg/kg, and carbonates about 4 mg/kg. The mean content of lanthanum in soils is about 30 mg/kg.

Lanthanum occurs in all minerals also containing cerium: monazite (La), $(La,Ce,Nd)PO_4$ up to 13 %, bastnaesite (La), $(Ce,La)(CO_3)F$ – up to 27 %, cheralite (Ca,Ce,Th), $(P,Si)O_4$, allanite $REE_2Al_2Fe^{3+}(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$ – up to 7 %, and davidite (La), $(La,Ce)(Y,U,Fe^{2+})(Ti,Fe^{3+})_{20}(O,OH)$. Lanthanum occurs as trace to accessory element in calcium minerals, as well as in biotite, pyroxenes, feldspars, and in heavy minerals: apatite, titanite, epidote, and zircon. During igneous crystallization it amasses in the late phase.

Lanthanum is concentrated in pegmatites and hydrothermal mineralizations in alkaline rocks as well as in marine and fluvial coastal deposits of

ore minerals. Its content in freshwater is about 0.0002 mg/L and it is soluble as carbonate complex.

Lanthanum in secondary environment is generally thought to be very slightly mobile. Stream sediments abound in its heavy mineral fraction. After being released, it is adsorbed onto clay minerals and/or hydroxides, or, under high pH conditions, it precipitates in authigenic carbonates.

Lanthanum is not an essential element. It is generally thought to be slightly poisonous, but there are no data about its toxicity, or the toxicity of rare earths. Some plants, for instance chicory, accumulate lanthanum but its influence on plants in general is not known.

The production of lanthanum is steadily increasing, amounting to 10^3 t/yr. It has manifold use in technique, most frequently in association with Ce and other rare earth elements, as alloys in cigarette lighters, as polishing material, and in glass industry. It also has a specific use in high-tech industry.

Anthropogenic influence on the environment is unknown.

PROSTORNA RASPODJELA LANTANA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • I na osnovi koncentracija lantana u tlu sjeverni se dijelovi Hrvatske jasno razlikuju od gorskih i primorskih, pri čemu je sjeverna Hrvatska siromašnija koncentracijom tog elementa u tlima.

Raspon lantana u tlima središnje Hrvatske kreće se od 9 do 73 mg/kg, s vrijednošću medijana od 37 mg/kg, što je u razini medijana za čitavu državu (42 mg/kg).

Južni dijelovi regije imaju povećane koncentracije lantana. Za ta je područja svojstveno da se u podlozi tala nalaze pretežito mezozojske karbonatne stijene. Povećane koncentracije uočene su i u tlima iznad poplavnih sedimenata rijeke Glogovnice u njezinu srednjem toku te na Bilogori. Veći dio regije ima koncentracije lantana u tlu u razini medijana. Najmanje koncentracije registrirane su u tlima iznad poplavnih sedimenata Save, zatim u vršnom dijelu Medvednice i Moslavačke gore te u nekim ograničenim područjima u Hrvatskom zagorju i istočno od Daruvara.

Posavina • Izmjerene koncentracije kreću se od 12 do 71 mg/kg s medijanom od 40 mg/kg.

Povećane koncentracije utvrđene su u tlima u Požeškoj kotlini, Dilj gori te u tlima iznad prapora na đakovačko-vinkovačko-vukovarskom ravnjaku. Vjerojatno su i prapori malo obogaćeni ovim elementom, tako da se i povećana vrijednost u tlima na Bilogori može pripisati praporima u podlozi.

U ostalim su područjima regije koncentracije tog elementa u razini medijana ili ispod te vrijednosti.

Podravina • Koncentracija lantana u tlima ove regije u rasponu je od 22 do 56,6 mg/kg s vrijednošću medijana od 39 mg/kg.

Povećane koncentracije lantana u tlima ove regije zabilježene su u područjima, u kojima je u podlozi pretežito eolski sediment. Ostala područja imaju slične koncentracije kao i vrijednost medijana ili manje od njega.

Primorska Hrvatska • Primorska Hrvatska odlikuje se, zajedno s gorskom regijom, najvećim koncentracijama lantana. Raspon koncentracija je od 4 do 126 mg/kg uz medijan koji iznosi 52 mg/kg. Povećane koncentracije, premda ne i apsolutni maksimumi, svojstvene su za srednju i južnu Dalmaciju – ušće rijeke Cetine, podbiokovsko područje (Gradac) i Konavle. Veća anomalija zabilježena je i između Senja i Novog Vinodolskog, a pripada skupini povećanih koncentracija koje se uglavnom bilježe u planinskom pojasu, dalje od obale i pripadaju području gorske Hrvatske. Najmanje koncentracije lantana u tlu primorske regije uočene su u flišnim zonama – središnjoj Istri i Ravnim kotarima, gdje su one manje od 10 mg/kg.

Gorska Hrvatska • Apsolutno najveće koncentracije lantana u tlu zabilježene su u području gorske Hrvatske i iznose do 185 g/kg. Koncentracija La kreće se u rasponu od 11,5 do 185 mg/kg, a medijan je 46 mg/kg, što je tek neznatno više u odnosu na čitavu Hrvatsku (42 mg/kg), a pogotovo u odnosu na europski prosjek (23,5 mg/kg). Anomalne koncentracije lantana u tlu (>70 mg/kg) zabilježene su u blizini Senja i vezuju se uz prodor magmatskih stijena. Pojavljuju se također i u području Velike Kapele. Manje koncentracije od prosjeka zabilježene su tek na pojedinim mjestima, primjerice uz dolinu Kupe (Brod na Kupi).

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF LANTHANUM

Central Croatia • Concentrations of lanthanum in soil also separate the northern parts of Croatia from the southern (Mountainous and Coastal) parts, north Croatia having poorer concentrations if this element in its soils.

Its range in north Croatian soils is between 9 and 73 mg/kg, with the median being 37 mg/kg, which is near the median for the entire country (42 mg/kg).

Southern parts of the region have higher lanthanum concentrations. These areas are characterized by having mostly Mesozoic carbonate rocks as bedrock. Higher concentrations have also been recorded in the soils above the flood plain sediments in the middle course of the Glogovnica River, and in the Bilogora Hill. The largest part of the region has La -concentrations around the median value. The lowest concentrations have been recorded in the soils above the flood plain sediments of the Sava River, in the highest parts of Medvednica and Moslavačka Gora Mts., and in some restricted areas in Hrvatsko Zagorje and east of Daruvar.

Posavina • The measured concentrations vary from 12 to 71 mg/kg, with the median of 40 mg/kg.

Increased concentrations have been recorded in the soils of the Požeška Kotlina valley, in the Dilj Gora Mt., and in soils above the Đakovo-Vinkovci-Vukovar loess plateau. Loess was probably also somewhat enriched with lanthanum, leading to the higher concentration values on the Bilogora Hill.

Other areas of this region have La -concentrations around the median value or below it.

Podravina • The concentration of lanthanum in this region varies between 22 and 56.6 mg/kg, with the median value of 39 mg/kg.

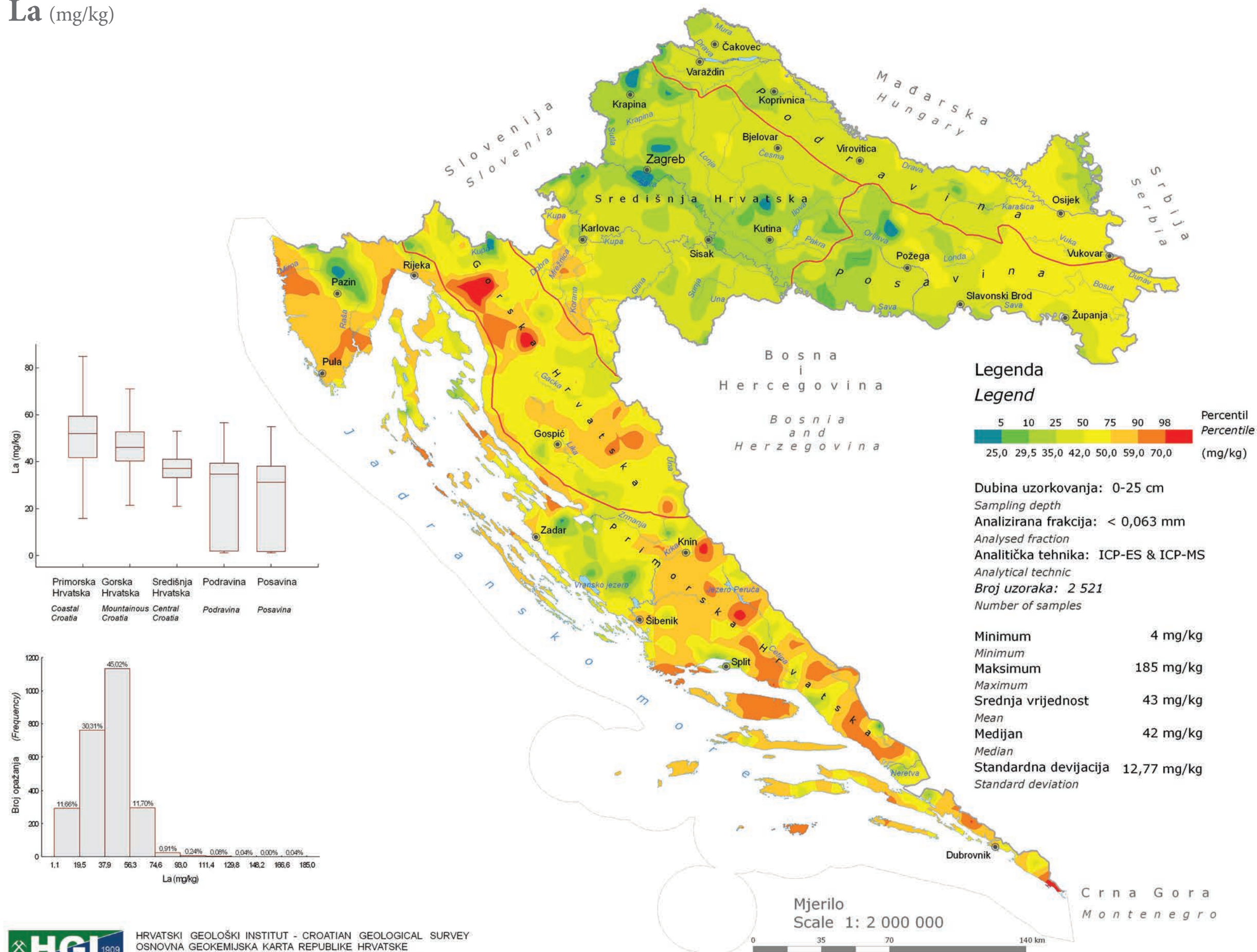
Increased concentrations have been measured in those areas that have mostly aeolian deposits as substrate. Other areas have values around the median or below it.

Coastal Croatia • Together with the mountainous region, the coastal Croatia is distinguished by the highest concentrations of lanthanum. The values range from 4 to 126 mg/kg with the median of 52 mg/kg. Elevated concentrations, excluding the absolute maxima, are characteristic for central and southern Dalmatia – the mouth of the Cetina River, foothills of the Biokovo Mt. (Gradac) and Konavle. A large anomaly is registered also between Senj and Novi Vinodolski, and belongs to the group of increased values concentrated mainly in the mountain area away from the coast, falling to the mountainous region. The lowest concentrations of lanthanum in soil of Coastal Croatia are noticed in flysch zones – central Istria and Ralni Kotari – where these may be below 10 mg/kg.

Mountainous Croatia • The highest absolute concentrations of lanthanum in soil are registered in the Mountainous Croatia, amounting to 185 mg/kg. The lanthanum concentration varies between 11.5 and 185 mg/kg, with the median of 46 mg/kg, which is slightly more than the entire Croatia (42 mg/kg) and particularly with respect to the European average of only 23.5 mg/kg. Anomalous concentrations of lanthanum in soil (>70 mg/kg) have been detected in the vicinity of Senj and must be associated with the intrusion of magmatic rocks. The highest concentration values appear also in the area of Velika Kapela Mt. Concentrations below average are observed only irregularly, for instance along the Kupa valley (Brod na Kupi).

Lantan • *Lanthanum*

La (mg/kg)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Magnezij je litofilni glavni element obogaćen u omotaču i u ultrabazitima i bazičnim magmatskim stijenama koje imaju podrijetlo iz gornjeg omotača. On je prvi element prijelaznih elemenata, a udružen je s kalcijem. Postoji bliski kristalokemijski odnos Mg^{2+} i Fe^{2+} . Prema učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 7. mjestu.

Vrijednost Clarke magnezija je 1,87 %. Srednji sadržaj u magmatskim stijenama iznosi 2,3 % (ultrabaziti do 30 %, bazalti 4,6 %, granodioriti 1 % i graniti 0,16 %). Šejlovi sadržavaju oko 1,6 %, pješčenjaci 0,7 %, karbonati općenito 2,6 % i vapnenci 0,3 %. Koncentracija Mg u tlu kreće se od 0,2 do 2 % (srednji sadržaj 0,5 %). U tlu se ponaša slično kalciju, no za razliku od njega, u kiselim tlima izluženi Mg lako se nadoknađuje trošenjem matične stijene.

Glavni minerali magnezija su olivin (34 %), pirokseni (enstatit – 24 % i diopsid – 11 %), amfiboli (do 24 %), biotit (do 21 %), serpentin (do 26 %), klorit (do 20 %), kordijerit (5 %), dolomit (13 %), magnezit (29 %), polihalit i drugi evaporniti minerali s magnezijem. U sedimentnim stijenama Mg se nalazi u različitim mineralima (klorit, glaukonit i dolomit).

Magnezija ima najviše u ultrabazitima, magnezitu i morskoj vodi (0,13 mg/L). U slatkoj vodi srednji sadržaj iznosi oko 0,0004 mg/L. Kod pH>10,5 obara se kao $Mg(OH)_2$. Evaporitne stijene imaju također velike koncentracije magnezija.

Taj element je mobilniji od kalija. Smanjenjem ionskog odnosa Ca^{2+}/Mg^{2+} talože se Ca-Mg karbonati (dolomit i magnezit). U potočnim sedimentima obogaćen je u sitnoj frakciji. Otopljeni Mg-ioni mogu se vezati na minerale glina ili na aktivnu organsku materiju.

Magnezij je esencijalni bioelement s elektrokemijskim, katalitičkim i strukturnim funkcijama. Sastavni je element klorofila (zelenilo lista). Zbog nedostatka ili viška magnezija kod biljaka, životinja i ljudi pojavljuju se bolesti. Nedostatak magnezija može biti i u tlima iznad stijena bogatih tim elementom kada se sadržaj izmjenjivog Mg smanji ispod 5 % kapaciteta kationske izmjene. U poljoprivredi se obnavlja u tlu primjenom umjetnih gnojiva. $MgSO_4$, $MgCl_2$ i $(Ca, Mg)CO_3$ (dolomit) se često rabe u tu svrhu.

Proizvodnja magnezija kao metala (3×10^5 t/god.) je mala u odnosu na proizvodnju magnezijских spojeva (10^7 t/god.) – prije svega kao magnezit za visokotemperaturne materijale i sored-cement. Magnezij kao metal proizvodi se najvećim dijelom iz morske vode.

U okoliš dolazi u obliku gnojiva, punila (talk), građevinskog materijala, otpada od visokotemperaturnih materijala, kemikalija i dr., ali to ne narušava prirodnu raspodjelu magnezija.

Mg

Magnesium is a main lithophile element, abundant in mantle, in ultrabasic and basic rocks derived from the upper mantle. It is the first transitional element associated with calcium. There is a close crystallochemical relationship between Mg^{3+} and Fe^{2+} . It occupies the 7th place in abundance in the Earth's crust.

The Clarke value of magnesium is 1.87 %. Its mean content in igneous rocks is 2.3 % (ultrabasites up to 30 %, basalts 4.6 %, granodiorites 1 %, and granites 0.16 %). Shales contain about 1.6 % Mg, sandstones 0.7 %, carbonates generally 2.6 %, and limestones 0.3 %. The concentration of Mg in soils varies from 0.2 to 2 % (mean content 0.5 %). In soil, Mg behaves similarly to calcium, but unlike calcium, in acid soils, leached Mg is easily compensated by the weathering of the source rock.

The main Mg-bearing minerals are olivine (34 %), pyroxenes (enstatite 24 %, and diopside 11 %), amphiboles (up to 24 %), biotite (up to 21 %), serpentine (up to 26 %), chlorite (up to 20 %), cordierite (5 %), dolomite (13 %), magnesite (20 %), polyhalite, and other Mg-bearing evaporitic minerals. In sedimentary rocks, Mg occurs in various minerals (chlorite, glauconite, and dolomite).

Most magnesium can be found in ultrabasites, magnesite, and seawater (0.13 mg/L). In freshwater, the medium content of magnesium is about 0.0004 mg/L. At pH>10.5, magnesium precipitates as $Mg(OH)_2$. Evaporitic rocks also have high magnesium concentrations.

Magnesium is more mobile than potassium. With the decreasing of Ca^{2+}/Mg^{2+} ionic ratio, Ca-Mg carbonates precipitate (dolomite and magnesite). Stream sediments abound in its fine-grained fraction. Dissolved Mg ions may bind to clay minerals or to the active organic matter.

Magnesium is an essential bio element with electrochemical, catalytic, and structural functions. It is a component part of chlorophyll (green colour of leaves). Both deficiency and excess of magnesium cause diseases in plants, animals, and humans. Magnesium deficiency can also occur in soils lying above rocks rich in magnesium, when the amount of interchangeable magnesium falls below 5 % of the cation exchange capacity. In agriculture, magnesium is restored in soil by means of artificial fertilizers such as $MgSO_4$, $MgCl_2$, and $(Ca, Mg)CO_3$ (dolomite), which are frequently used to this purpose.

The production of metallic magnesium is small (3×10^5 t/yr) compared with the production of magnesium compounds (10^7 t/yr) – such as magnesite for high-temperature materials and sored-cement. Metallic magnesium is mostly produced from seawater.

Magnesium enters the environment in the form of fertilizers, filling material (talk), building material, waste of high-temperature materials, chemicals, and other, but this does not disrupt the natural distribution of magnesium.

PROSTORNA RASPODJELA MAGNEZIJA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Izmjerene koncentracije magnezija u ovoj su regiji unutar raspona od 0,23 do 7,52 % s medijanom od 0,67 %, što je nešto niže u odnosu na medijan čitave zemlje (0,72 %).

Najveći anomalne koncentracije tog elementa u regiji izmjerene su na najvišim dijelovima Žumberka i Ivanšćice u Zagorju. Te velike koncentracije magnezija u tlu izravna su posljedica geološke podloge. Naime, ta područja su pretežito izgrađena od mezozojskih dolomita. Anomalne koncentracije registrirane su i u zapadnom dijelu Hrvatskog zagorja te u tlima iznad poplavnih sedimenata Save. Iako je i ovdje uzrok povećane koncentracije tog elementa u tlu geološka podloga, riječ je o klastičnim stijenama bogatim česticama magmatskih stijena, dolomita i drugih stijena s povećanom koncentracijom magnezija. Sjeveroistočni i južni dio regije ima koncentracije tog elementa u razini medijana ili manje od njega.

Posavina • Raspon koncentracija magnezija u ovoj regiji je od 0,38 do 5,84 % s vrijednošću medijana od 0,78 %.

Najveće koncentracije magnezija zabilježene su u tlima na zapadnoj strani Papuka, gdje je podloga izgrađena pretežito od dolomitnih stijena. Povećane koncentracije na Pšunju posljedica su sadržaja magnezija u zelenim ortoškrljavcima- i paraškrljavcima bogatim feromagnezijskim mineralima. Tla na poplavnim sedimentima Save imaju također povećane do anomalne koncentracije magnezija. To je posljedica donosa materijala bosanskim pritokama, koji je bogatiji feromagnezijskim mineralima (dreniranje centralne bosanske ofiolitne zone). Područja prekrivena eolskim sedimentima imaju razmjerno male koncentracije magnezija u tlu.

Podravina • Koncentracija magnezija u tlu ove regije kreće se od 0,32 do 3,51 % s vrijednošću medijana od 0,85 %, što je znatno više u odnosu na medijan za ukupnu Hrvatsku (0,72 %).

Anomalne koncentracije magnezija u tlu u ovoj regiji vezane su za sedimente poplavne ravnice Drave i Dunava, što upućuje na

povećani sadržaj feromagnezijskih minerala u klastitima koji izgrađuju aluvijalne sedimente.

Područja izgrađena pretežito od eolskih sedimenata (Bilogora, područje sjeverno od Našica i južno od Osijeka) imaju smanjene koncentracije magnezija u tlu.

Primorska Hrvatska • Prostorna raspodjela magnezija u tlima primorske Hrvatske znakovita je po ekstremno malim i ekstremno velikim koncentracijama. Raspon koncentracija iznosi od 0,16 do 10,47 % i ujedno predstavlja i raspon za čitavu Hrvatsku. Medijan za koncentraciju magnezija u primorskoj regiji nešto je niži nego za cijelu Hrvatsku i iznosi 0,68 % (u odnosu na 0,72 %). S obzirom na velike površine koje su iznimno siromašne magnezijem treba istaknuti zapadni dio Istre, široko područje Ravnih kotara te dolinu Neretve gdje su koncentracije Mg u tlu redovito ispod 0,42 %. Anomalije koje sežu i preko 3,5 % uglavnom su točkastog obilježja i pojavljuju se na otoku Cresu, Lošinj, Hvaru i Korčuli, uz obalu u blizini Vodica, u Malostonskom zaljevu i zaleđu, u unutrašnjosti u području zapadno od Knina, u podnožju Dinare te oko Ciste na istočnom dijelu. Moguće ih je smatrati posljedicom utjecaja tektonski vrlo razdrobljene podloge zbog čega je povećana prisutnost čestica dolomita u inače vrlo plitkom tlu koje leži na dolomitu, pogotovo na padinama (primjerice, vinogradi na Korčuli).

Gorska Hrvatska • Koncentracija magnezija u području gorske Hrvatske kreće se u rasponu od 0,26 do 8,76 % uz medijan 0,76 %. Najmanje koncentracije, koje su samo mjestimično ispod 0,42 %, svojstvene su za središnje dijelove Like (Ličko i Gacko polje), dok su najveće koncentracije koje prelaze 3,5 % vezane uglavnom za Gorski kotar. Najveća površina s iznimno velikim koncentracijama prostire se u širem području Ravne gore (na sjever prema slovenskoj granici). Anomalne su koncentracije zabilježene i u krajnjem istočnom dijelu Like u području Srba.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF MAGNESIUM

Central Croatia • The measured concentrations of magnesium in this region are between 0.24 and 7.52 %, with the median value of 0.67 %. This is somewhat lower than the median for Croatia as a whole.

The highest anomalous concentrations of this element in this region have been measured in the highest parts of Žumberak and Ivanščica Mts in Zagorje. These increased Mg-concentrations in soils are direct consequences of the geological substrate (bedrock), these areas being mostly built of the Mesozoic dolomite. Anomalous concentrations have also been recorded in the western parts of Hrvatsko Zagorje and in soils above the flood deposits of the Sava River. Here, too, the reason for increased concentrations in soil is the geological substrate, although it consists of clastic rocks rich in particles of igneous rocks, dolomite, and other rocks enriched with magnesium. The northeastern and southern parts of this region have Mg-concentrations in soils varying around the median value or below it.

Posavina • In this region, the range of magnesium concentrations in soils is between 0.38 and 5.84 %, with the median of 0.78 %.

The highest concentrations occur in soils on the west side of Papuk Mt., where the substrate (bedrock) is mostly built of dolomitic rocks. Increased concentrations on Papuk Mt. are due to magnesium content in ortho- and paragneiss, rich in ferromagnesian minerals. Soils above the flood plain sediments of the river Sava also have increased to anomalous magnesium concentrations. These are due to the fluvial materials of Bosnian rivers (southern tributaries of the Sava River), which are rich in ferromagnesian minerals since they drain off the Bosnian central ophiolitic zone. The areas covered with aeolian sediments have comparatively low magnesium concentrations in soils.

Podravina • The concentrations of magnesium in soils of this region vary between 0.32 and 3.51 %, with the median of 0.85 %, which is considerably higher than the median for the entire Croatia (0.72 %).

Anomalous magnesium concentrations in this region occur in the deposits of the Sava and Danube flood plains, which is indicative of increased concentrations of ferromagnesian minerals in clastics building up the alluvial sediments.

The areas built of predominantly aeolian sediments (the Bilogora Hill and the areas north of Našice and south of Osijek) have low concentrations of magnesium in soils.

Coastal Croatia • Spatial distribution of magnesium in the soils of Coastal Croatia is characterized by extremely low and extremely high concentrations. The values range between 0.16 and 10.47 %, which is also the range for the entire Croatia. The median value of magnesium in the coastal region is somewhat under the same value for the entire Croatia – 0.68 % and 0.72 % respectively. Large expanses such as the western part of Istria, the wide area of Ravni Kotari and the Neretva valley are considerably low in magnesium – regularly below 0.42 %. Anomalies reaching up to 3.5 % are mainly confined to a small area around the sampling spots. They occur on the islands such as Cres, Lošinj, Hvar and Korčula, then along the coast near Vodice, in the Mali Ston cove while in the hinterland in the area west of Knin, in the foothills of Dinara Mt. and around Cista to the east. Anomalous values can be regarded as the result of tectonic influence causing the dolomite bedrock to be intensely crushed and broken so that there are more grains of the dolomite rock in generally thin soil, particularly on the slopes (for instance, vineyards on the Korčula Island).

Mountainous Croatia • Concentration of magnesium in the region of Mountainous Croatia ranges from 0.26 % to 8.76 % with the median of 0.76 %. The lowest values, only sporadically below 0.42 %, are characteristic of the central part of Lika (Ličko and Gacko Poljes) while the highest concentrations exceeding 3.5 % fall mostly in the area of Gorski Kotar. The largest exposures with particularly high concentrations of Mg occur in the wide area of Ravna Gora (to the Slovenian border on the north). Anomalous concentrations are also recorded in the easternmost part of Lika around the village of Srb.

Mg (%)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-181096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Mangan je litofilni sporedni element, a kao prijelazni element blizak je skupini željeza. To je oksifilan element u rudnim mineralima. U magmat-skim stijenama odnos Fe/Mn je od 35 do 90. Prema učestalosti u Zemlji-noj kori nalazi se na 12. mjestu. Ovisno o Eh/pH okoliša mangan se u sedimentacijskom ciklusu može odvojiti od željeza.

Vrijednost Clarke mangana je 0,1 %. Njegov srednji sadržaj u ma-gmatским stijenama je 950 mg/kg (ultrabaziti 1.040 mg/kg, bazalti 1.500 mg/kg, granodioriti 540 mg/kg i graniti 390 mg/kg). Šejlovi sa-državaju 850 mg/kg, pješčenjaci 50 mg/kg i karbonati 700 mg/kg. Koncentracija mangana u tlu kreće se od 20 mg/kg do 1 % sa sred-njom vrijednošću oko 1.000 mg/kg. Najčešći tipovi tla imaju maks-i-malnu koncentraciju Mn oko 0,4 %.

Rudni minerali mangana su: oksidi [piroluzit (β -MnO₂ – do 63 % Mn) i psilomelan (Ba,Mn²⁺)₃(O,OH)₆Mn₈O₁₆ – do 63 % Mn)], hidroksidi manganit (MnO(OH) – do 62 % Mn), karbonati rodokrozit (MnCO₃ – do 48 % Mn) i silikati mangana, npr. rodonit (Ca,Mn₄[Si₅O₁₅] – do 42 % Mn). On je sporedni i element u tragovima u Fe-Mg silikatima i mine-ralima koji sadržavaju kalcij.

Mangan nalazimo u hidrotermalnim mineralizacijama. On se nalazi i u oksidacijskim zonama sedimentnih ležišta s oksidnim, karbonatnim i silikatnim rudama. Na oceanskom dnu pojavlju-je se u vidu kora i nodula. U slatkoj vodi ima ga oko 0,015 mg/L. Hidrolizira kod pH = 8. Tvori organske komplekse.

Mangan je mobilan samo u kiselom reducirajućem okolišu. Nakuplja se u sitnoj frakciji potočnog sedimenta. Koloidna suspenzija Mn(OH)₄ pokazuje visoka sorpcijska svojstva za katione poput Co²⁺, Zn²⁺ i dr. Do-stupnost mangana strogo je kontrolirana pH/Eh uvjetima.

Esencijalni je bioelement za većinu biljaka i životinja i praktički je neo-trovan u normalnim uvjetima. Aktivira mnoge reakcije koje potiču stva-ranje enzima u metabolizmu biljaka. Nedostatak Mn uočava se u tlima s pH>6. Manjak mangana uzrokuje neplodnost kod sisavaca. U većim koncentracijama umjereno je otrovan, a nakuplja se u jetri i bubrezima. Nedostatak Mn u biljkama dovodi do poremećaja u rastu.

Svjetska proizvodnja manganskih ruda je 2×10⁷ t/god. Služi kao ople-menjivač čelika i kao metal za legure, za proizvodnju kemikalija, ba-terija, boja i dr.

Onečišćenje okoliša, osim šljakom, manje je značajno.



Manganese is a lithophile accessory element. Being a transi-tional element, it is close to the iron group. It is an oxiphile ele-ment in ore minerals. The Fe/Mn ratio in igneous rocks is from 35 to 90. According to its abundance in the Earth's crust, it is in 12th place. Depending on the Eh/pH of the environment, manga-nese can be separated from iron during the sedimentary cycle.

The Clarke value of manganese is 0.1 %. Its mean content in igneous rocks is 950 mg/kg (ultrabasites 1040 mg/kg, basalts 1500 mg/kg, grano-diorites 540 mg/kg, and granites 390 mg/kg). Shales contain 850 mg/kg, sandstones 50 mg/kg, and carbonates 700 mg/kg. In soils, concentrations of manganese vary from 20 mg/kg to 1 %, with the mean value being about 1000 mg/kg. Most soil types have maximum manganese concen-tration around 0.4 %.

Manganese-bearing ore minerals are as follows: [pyrolusite (β MnO₂ – up to 63 % Mn) and psilomelane (Ba,Mn²⁺)₃(O,OH)₆Mn₈O₁₆ – up to 63 % Mn)]; hydroxides: manganite (MnO(OH) – up to 62 % Mn), carbonates: rhodochrosite (MnCO₃ – up to 48 % Mn), and Mn-silicates, e.g. rho-donite (Ca,Mn₄[Si₅O₁₅] – up to 42 % Mn). Manganese is also an acces-sory to trace element in Fe-Mg silicates and calcium containing minerals.

Manganese is found in hydrothermal mineralizations. It also occurs in oxidation zones of sedimentary ore deposits with oxides, carbon-ate, and silicate ores. On the ocean floor it occurs in the form of crusts and nodules. Its content in freshwater is about 0.015 mg/L. It hydro-lyzes at pH = 8. It also forms organic complexes.

Manganese is mobile only in acid reductive environment. It amasses in the fine-grained fraction of stream sediments. Colloid suspension (MnOH)₄ shows high sorption characteristics for cations such as Co²⁺, Zn²⁺, and others. The availability of manganese is strictly controlled by the pH/Eh conditions.

Manganese is an essential element for the majority of plants and animals, being practically non-poisonous under normal conditions. It activates numerous reactions, which induce the formation of enzymes in plant metabolism. The deficiency of manganese occurs in soils with pH > 6 and leads to sterility in mammals. In higher concentrations it is moder-ately toxic and amasses in liver and in kidneys. A deficiency of manga-nese in plants causes disturbances in their growth.

World production of manganese ores is 2×10⁷ t/yr. It is used to temper steel, as a component in alloys, in the production of chemicals, batteries, dyes, etc. Pollution of the environment is not significant, except in slags.

PROSTORNA RASPODJELA MANGANA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • I na temelju koncentracije mangana u tlu može se razlikovati područje sjeverne Hrvatske od južnih re-gija. Sjeverna Hrvatska je siromašnija koncentracijom tog ele-menta u tlu.

Raspon mangana u tlima središnje Hrvatske kreće se od 131 do 5.619 mg/kg s vrijednošću medijana od 551 mg/kg, što je znatno niže od medijana za Hrvatsku (722 mg/kg).

Najveće koncentracije tog elementa izmjerene su na području Ivanšćice, što je vjerojatno povezano s rudnim pojavama tog ele-menta. Povećane koncentracije registrirane su u južnom dijelu regije na potezu od Ribnika do područja istočno od Slunja, zatim na Trgovskoj gori te u području Medvednice. Velike koncentraci-je na Trgovskoj gori vezane su uz orudnjenja u karbonatnim kla-stitima, gdje se mangan pojavljuje zajedno sa željezom.

Ostala područja regije imaju koncentracije mangana u tlu u visini medijana ili znatno ispod.

Posavina • Izmjerene koncentracije tog elementa u tlima regije su od 174 do 1.768 mg/kg s medijanom od 610 mg/kg.

Povećane koncentracije mangana u tlu ove regije zabilježene su u dijelovima Požeške gore, zatim na Dilj gori i kao manja područja u Požeškoj kotlini te istočno od Daruvara. Osim toga, takve kon-centracije registrirane su i na krajnjem istoku regije od Vukovara do Iloka u tlima iznad prapornih sedimenata. Ostala područja re-gije imaju koncentracije u razini medijana. Izrazito siromašno tim elementom je područje Spačve.

Podravina • Tla ove regije imaju raspon mangana od 214 do 2.078 mg/kg s vrijednošću medijana od 651 mg/kg.

Povećane koncentracije mangana registrirane su u tlima iznad po-plavnih sedimenata Drave i Mure, a manjim dijelom i Dunava, a vjerojatno su vezane uz manganove minerale u sedimentima tih rijeka. Ostali dio regije ima koncentracije mangana u tlu na razini vrijednosti medijana.

Primorska Hrvatska • Tla u području primorske Hrvatske sa-državaju u prosjeku najviše mangana u cijeloj zemlji bez obzira na lokalne anomalije koje su prisutne i drugdje. Raspon kon-centracija mangana od Istre do juga Dalmacije je od 96 do 3.839 mg/kg uz medijan 1.082 mg/kg, što je gotovo dvostruko više od europskog prosjeka. Najveće koncentracije zabilježene su u području srednje Dalmacije, ponajviše u obalnoj zoni iz-među Šibenika i Splita i iznose redovito preko 1.000 mg/kg. Najveći iznosi, primjerice u tlima iz okolice Šibenika, najvjero-jatnije su vezani uz onečišćenja industrijom lakih metala.

Gorska Hrvatska • Tla u području gorske Hrvatske sadržavaju mangan u rasponu od 108 do 2.320 mg/kg uz medijan 748 mg/kg što su prijelazne vrijednosti između obalnog područja i unutraš-nosti zemlje. Koncentracije vrlo rijetko prelaze 1.880 mg/kg, a područja povećanih i smanjenih koncentracija (iznad i ispod me-dijana) prostorno su podjednako zastupljena. Najmanje koncen-tracije mangana zabilježeni su u Ličkom polju te u sjevenim dije-lovima Gorskog kotara (doline Kupe i Dobre) gdje su često manje od 400 mg/kg.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF MANGANESE

Central Croatia • Based on the manganese concentration in soil, north Croatia can also be distinguished from the southern re-gions, north Croatia having lower Mn-concentrations in soils.

The range of Mn-concentrations in central Croatian soils is between 131 and 5619 mg/kg, with the median of 551 mg/kg, which is con-siderably lower than the median for the entire Croatia (722 mg/kg). The highest Mn-concentrations have been measured in the area of Ivanšćica Mt, which is probably due to its occurrences in ores. In-creased concentrations have also been measured in the south parts of the region: between Ribnik and the east of Slunj, then on Trgov-ska Gora and Medvednica Mts. High concentrations on Trgovska Gora Mt. are connected with the ore occurrences in the carbonate clastites, where manganese occurs together with iron.

Other areas in this region have Mn-concentrations in soils con-siderably below, or up to the median value.

Posavina • In this region, the measured concentrations of man-ganese in soils range from 174 to 1768 mg/kg, with the median of 610 mg/kg.

Increased Mn-concentrations in this region have been registered in soils in the parts of Požeška Gora Mt., on the Bilogora Hills, as smaller occurrences in Požeška kotlina valley, and east of Daruvar. Besides, such concentrations have been registered in the eastern-most part of the region, between Vukovar and Ilok, in the soils above the loess deposits. Other parts of the region have Mn-con-centrations in soils around the median value. Only the soils in the area of Spačva are clearly deficient in manganese.

Podravina • The soils in this region have manganese concentra-tions ranging from 214 to 2078 mg/kg, with the median value of 651 mg/kg.

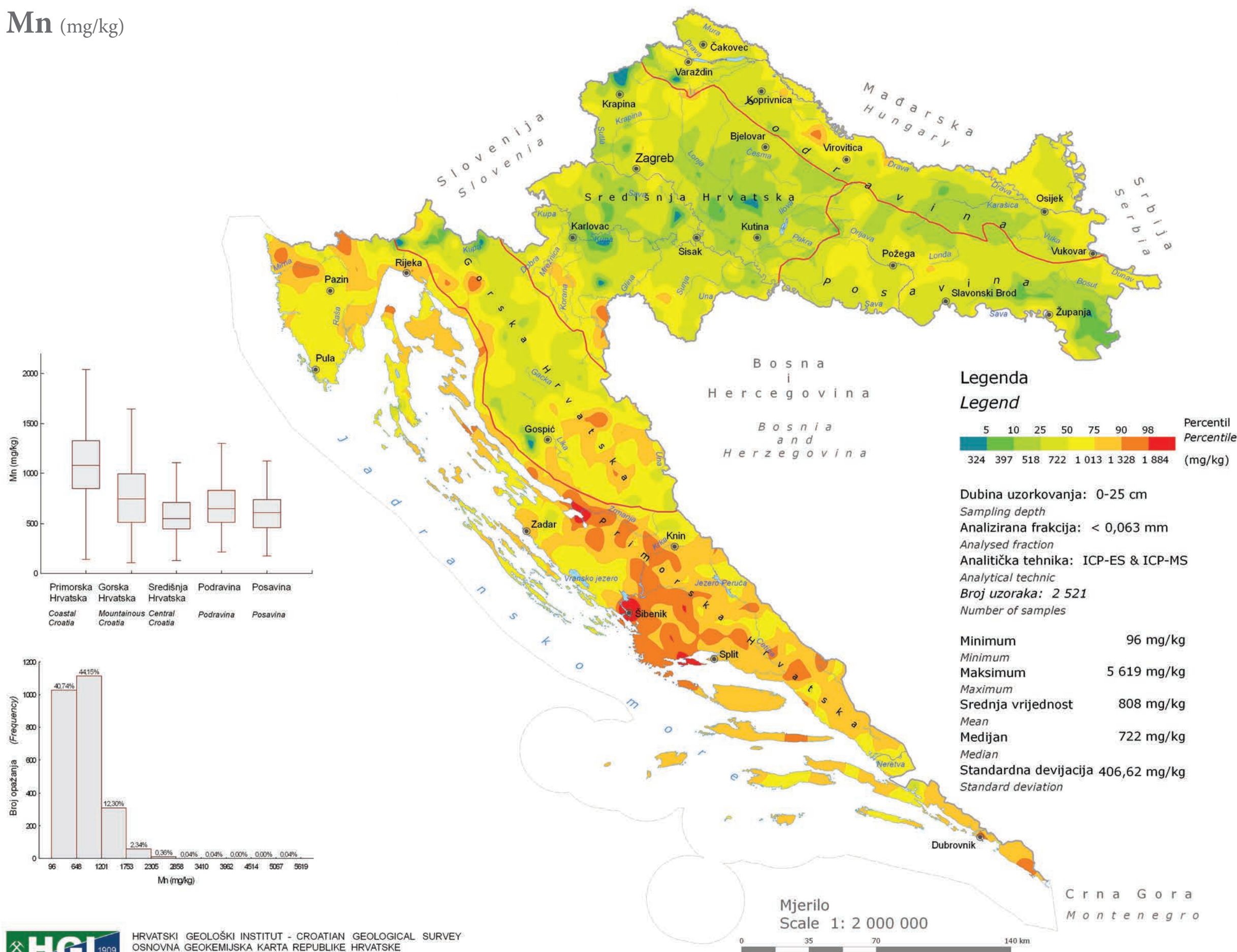
Increased Mn-concentrations have been registered in soils above the flood plain sediments of the Drava and Mura Rivers, less so of the Danube, probably due to manganese-bearing minerals in these river deposits. Other parts of the region have Mn-concen-trations in soils around the median value.

Coastal Croatia • Soils in the Coastal region of Croatia contain the highest average quantity of manganese in the country regard-less of the local anomalies present elsewhere. Concentrations of manganese from Istria to the southern Dalmatia range from 96 to 3839 mg/kg with the median value of 1082 mg/kg, which is almost twice the European value. The highest concentrations have been registered in the area of the central Dalmatia, mostly in the coast-al zone between Šibenik and Split, amounting regularly to over 1000 mg/kg. The highest values, such as in soils of the Šibenik sur-roundings, are most probably associated with pollution due to the nonferrous metal foundry.

Mountainous Croatia • Soils in the Mountainous region contain manganese in the amounts ranging from 108 to 2,320 mg/kg. The median is 748 mg/kg, which is the intermediate value between the coastal and the hinterland areas. The concentrations rarely exceed 1880 mg/kg while the zones of increased and decreased values (above and below the median) are evenly distributed over the ter-ritory. The lowest concentrations of manganese have been record-ed in Ličko Polje and in the northern portions of Gorski Kotar (the Kupa and Dobra River valleys) being frequently below 400 mg/kg.

Mangan • Manganese

Mn (mg/kg)



Natrij je litofilni glavni element. Prema učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 6. mjestu. Postoji blizak kristalokemijski odnos s kalcijem, što omogućuje međusobnu zamjenu (npr. u feldspatima). Koncentriran je u morskoj vodi.

Vrijednost Clarke natrija je 2,5 %. Srednji sadržaj natrija u magmatskim stijenama iznosi 2,36 % (ultrabaziti 0,1 %, baziti 1,8 %, oceanski toleitni bazalti 2,8 %, granodioriti 2,5 % i graniti 0,5 %). Šejlovi sadržavaju oko 0,96 %, pješčenjaci 0,3 % i karbonati 0,04 %. Najveća količina Na u tlu sadržana je u mineralima plagioklasa. Koncentracija (u obliku Na₂O) se kreće od 0,03 do 5,1 % s medijanom 0,3 %.

Natrij se nalazi u halitu (39 %), alkalijским piroksenima i amfibolima (do 11 %), plagioklasima (oligoklas i albit – do 9 %), feldspatoidima (nefelin – 15 %) i tinjcima. Tijekom magmatske frakcionacije sastav plagioklasa se mijenja od kalcijских (ultrabaziti i baziti) prema natrijским (kisele stijene).

Natrij se koncentrira u alkalijским stijenama i evaporitima. Albit je otporniji na trošenje od Ca-feldspata te ga stoga nalazimo u većim koncentracijama u litičnim pješčenjacima. U morskoj vodi ga ima oko 1,05 %, a u slatkoj vodi 6,3 mg/L (ekstremno topiv u vodi).

Natrij je jedan od najmobilnijih metala. Na osnovi toga, nakon oslobađanja iz minerala domaćina (najčešće iz plagioklasa, tinjaca i mafitnih minerala) biva transportiran u oceane. Zbog evaporacije dolazi do obogaćenja natrijem i nastaju ležišta evaporita. Ta ležišta sastoje se pretežito od soli (NaCl) i sode (Na₂CO₃). Učestala je zamjena s Ca²⁺ npr. u montmorilonitima. Kemijsko trošenje uzrok je malim koncentracijama Na u sedimentu. U potlačnom nanosu iz granitskih područja koncentrira se u sitnoj frakciji, uglavnom u albitskoj komponenti.

Esencijalni je element za sve životinje, ali ne i za sve biljke. Ima katalitička svojstva. Aktivira enzime i glavni je sastojak krvne plazme (izuzev kod većine insekata). Nakuplja se u korijenju biljaka. U velikim koncentracijama je otrovan za biljke i životinje. Na-nitrati i molibdenati često su sastavni dio umjetnih gnojiva.

Svjetska proizvodnja kamene i morske soli iznosi 2×10⁸ t/god. Upotrebljava se u prehrani i industriji (proizvodnja klorida i metala natrija, zatim sode, stakla, boja i dr.).

Njegovo raspršenje u okoliš prikriveno je zbog visokog udjela natrija u stijenskim mineralima.



Sodium is a main lithophile element. It occupies the 8th place in the Earth's crust in abundance. It has a close crystallochemical relation to potassium, enabling their mutual interchanging (e.g., in feldspars). It is concentrated in seawater.

The Clarke value of sodium is 2.5 %. Its mean content in igneous rocks is 2.36 % (ultrabasites 0.1 %, basic rocks 1.8 %, oceanic tholeiitic basalts 2.8 %, granodiorites 2.5 %, and granites 0.5 %). Shales contain about 0.96 %, sandstones 0.3 %, and in carbonates 0.04 % sodium. The highest sodium concentration in soil is in plagioclase minerals. It varies (in the form of Na₂O) from 0.03 % to 5.1 %, with the mean of 0.3 %.

Sodium is found in halite (39 %), alkaline pyroxenes and amphiboles (up to 11 %), plagioclases (oligoclase and albite – up to 9 %), feldspathoids (nepheline 15 %), and micas. During igneous fractionation, the composition of plagioclases changes from calcium-rich (in ultrabasites and basalts) to sodium-rich (in acid rocks).

Sodium is concentrated in alkaline rocks and evaporites. Albite is more resistant to weathering than Ca-feldspars and thus can be found in larger concentrations in lithic sandstones. Sodium content in seawater is about 1.05 %, and freshwater 6.3 mg/L (it is extremely easily soluble in water).

PROSTORNA RASPODJELA NATRIJA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Slično kao i kod mangana i na temelju koncentracija natrija u tlu razlikuju se područja sjeverne Hrvatske od južnih regija, samo što je u ovom slučaju sjeverna Hrvatska bogatija tim elementom u tlu u odnosu na primorsku i gorsku Hrvatsku.

Izmjerene koncentracije natrija u tlu središnje Hrvatske kreću se od 0,11 do 3,21 % s medijanom od 0,79 %.

Najveće koncentracije natrija u tlu zabilježene su na Bilogori i na Moslavačkoj gori. Koncentracije su u oba područja vezane uz geološku podlogu. Naime, područje Moslavačke gore izgrađeno je od neutralnih do kiselih magmatskih stijena. Na Bilogori velike koncentracije upućuju na to da i klastične stijene imaju dosta minerala bogatih natrijem.

Područja s najmanjim koncentracijama natrija u tlu nalaze se uz Savu te u južnim dijelovima regije, gdje karbonati čine pretežiti dio geološke podloge.

Posavina • Koncentracije natrija u tlima ove regije kreću se unutar raspona od 0,19 do 1,94 % s vrijednošću medijana od 0,97 %. Čitava regija pokazuje povećane koncentracije natrija u tlu. Pojedine točkaste velike koncentracije vezane su uz specifičnu geološku podlogu na tom mjestu.

Područja s najmanjim koncentracijama registrirana su u dolini Save između Novske i Nove Gradiške te u području Slavanskog Broda.

Podravina • Koncentracije tog elementa u tlu Podravine kreću se od 0,4 do 1,72 % s vrijednošću medijana od 1,19 %, što je gotovo dvostruko više od vrijednosti medijana za Hrvatsku i znatno više od prosječne vrijednosti za Europu.

S iznimkom malog područja na krajnjem zapadu regije te područja Kopačkog rita u Baranji čitava, regija ima velike koncentracije natrija u tlu.

Najveće koncentracije natrija u tlima ove regije vezane su uz rasprostiranje eolskih sedimenata (Bilogora, dijelovi Međimurja te područje južno od Donjeg Miholjca). Vjerojatno su ti sedimenti obogaćeni mineralima s velikom koncentracijom natrija.

Primorska Hrvatska • Primorska Hrvatska ima apsolutno najmanje koncentracije natrija u tlu. Raspon koncentracija je od 0,048 do 1,78 % uz medijan od 0,34 %, što je znatno manje u odnosu na prosjek u čitavoj zemlji (0,67 %), a pogotovo u odnosu na europski prosjek (0,8 %). Malim koncentracijama natrija u tlu odlikuje se čitavo područje Dalmacije, poglavito Dalmatinska zagora gdje su koncentracije nerijetko ispod 0,24 %. Najveće koncentracije natrija u tlu zabilježene su općenito u Istri (južni dio – utjecaj mora), gdje dosežu do 1,3 %, uz dva lokaliteta s većim koncentracijama koje su u vezi s prodorom magmatskih stijena (Senj), a iznose do 1,78 %.

Gorska Hrvatska • Koncentracija natrija u tlu gorske Hrvatske u prosjeku je nešto veća nego u obalnom i priobalnom pojasu, tako da raspon koncentracija iznosi od 0,061 do 1,53 % uz medijan od 0,54 %. Na lokalitetu Vratnik kod Senja velika koncentracija natrija u tlu vezana je uz prodor magmatskih stijena, dok su u preostalim dijelovima regije koncentracije vrlo ujednačene i uglavnom su u rasponu od 0,4 do 0,67 %.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF SODIUM

Central Croatia • Similarly to manganese, the concentration of sodium in soils can also be used to distinguish north Croatian soils from those in the southern region, but, contrary to manganese, north Croatian soils are richer in this element than those in coastal and mountainous Croatia.

The measured concentrations of sodium in the soils of Central Croatia vary from 0.11 % to 3.21 %, the median value being 0.79 %. The highest sodium concentrations have been registered in the soils on the Bilogora Hills and on Moslavačka Gora Mt. In both areas, these concentrations are due to the geologic substrate: Moslavačka Gora Mt. is built of neutral to acid igneous rocks, whereas on Bilogora, the high concentrations indicate that clastic rocks also contain quite a lot of sodium-rich minerals.

Areas with the lowest concentrations in soil are situated along the Sava River and in the southern parts of the region, where the bedrock is mostly carbonate.

Posavina • In this region, the sodium concentrations in soils range from 0.19 to 0.94 %, with the median value of 0.97 %.

The entire region shows increased sodium concentrations in the soil. Individual point-like higher concentrations are due to locally specific geologic substrate.

Areas with the lowest concentrations are situated in the Sava valley between Novska and Nova Gradiška, and in the area of Slavonski Brod.

Podravina • In this region, the sodium concentrations in soils vary from 0.4 to 0.72 %, with the median value of 1.19 %. This is almost twice as much as the median value for whole Croatia and considerably higher than the average value for Europe.

Sodium is one of the most mobile elements. Due to this, after escaping out of host mineral (most frequently plagioclases, micas, and mafic minerals), it is transported into oceans. Where evaporation exceeds the input of water, sodium is enriched and evaporite deposits are formed. These deposits consist predominantly of salt (halite, NaCl) and sodium carbonate (»soda ash« – Na₂CO₃). Sodium is often replaced with Ca²⁺, for instance in montmorillonite. Chemical weathering is the reason for low sodium concentration in sediments. In stream sediments from granitic areas, sodium concentrates in fine-grained fraction, mostly in the albitic component.

Sodium is essential for all animals, though not for all plants. It has catalytic properties. It activates enzymes and it is the main component of blood plasma (except in most insects). It accumulates in plant roots. In higher concentrations it is toxic for both plants and animals. Sodium nitrates and molybdenates are common components of artificial fertilizers.

World production of both rock salt and sea salt is 2×10⁸ t/yr. It is used in nutrition, as well as in industry (production of chlorine and metallic sodium, for table salt, glass, paints, etc.).

The dispersion of sodium in the environment is disguised because of its high content in rock-forming minerals.

The whole region has high sodium concentrations in soil, except for a small area in the westernmost part and the area of Kopački Rit in Baranja.

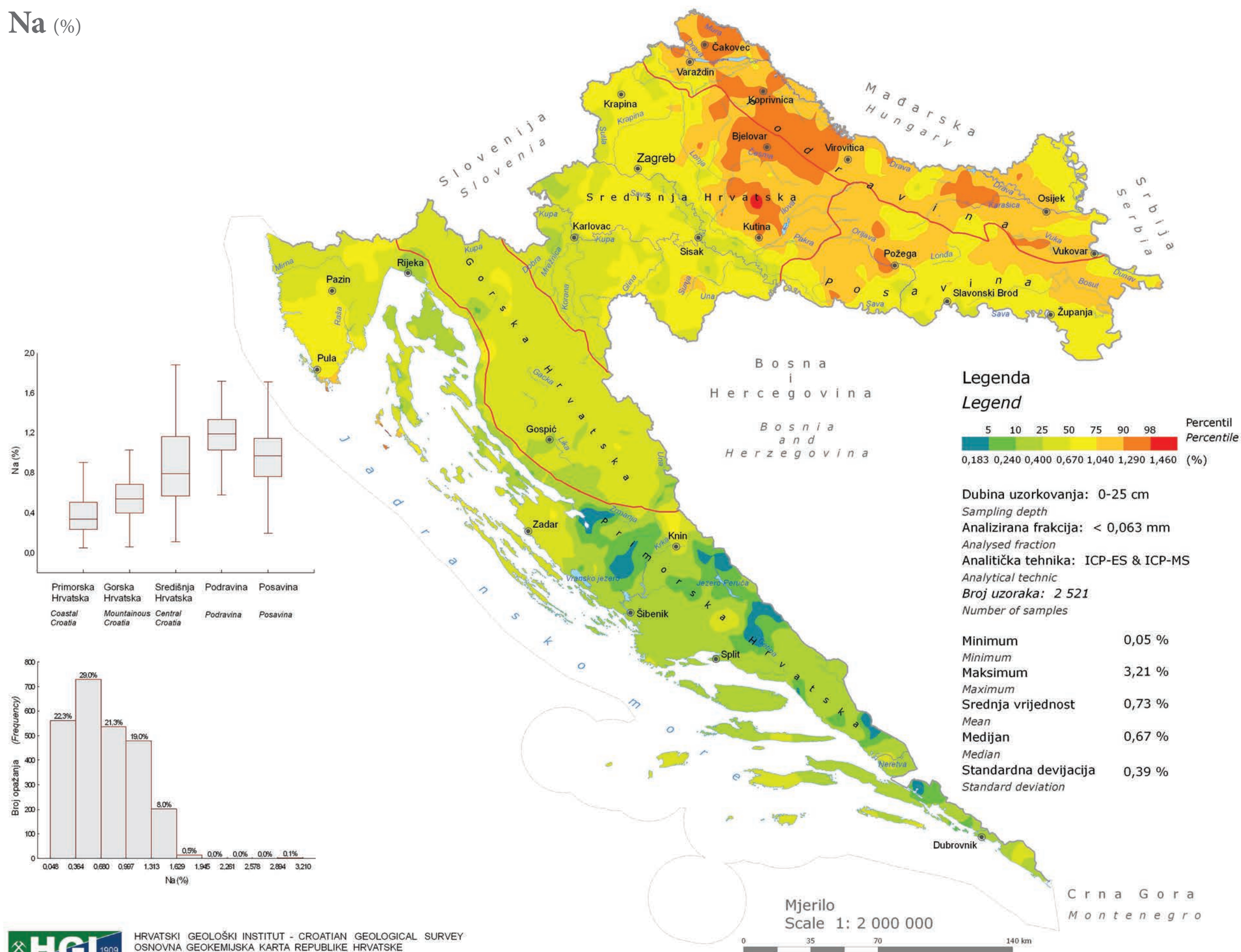
The highest sodium concentration occurs in rather widespread soil types consisting of aeolian sediments: Bilogora Hills, parts of Međimurje, and area south of Donji Miholjac. These sediments are probably enriched with minerals having high sodium concentrations.

Coastal Croatia • Coastal Croatia is characterized by the lowest absolute concentrations of sodium in soils. The concentrations range from 0.048 to 1.78 % with the median of 0.34 %, which is significantly lower than the average for the whole country (0.67 %), particularly the European average (0.8 %). The low concentration of sodium in soils is typical for the whole territory of Dalmatia, especially Dalmatinska Zagora, where concentrations often fall below 0.24 %. The highest concentrations of sodium in soil are generally recorded in Istria (southern tip – sea influence) where they can reach 1.3 %. Two locations with elevated concentrations are associated with intrusions of igneous rocks (Senj) amounting to 1.78 %.

Mountainous Croatia • Average concentrations of sodium in the soils of Mountainous Croatia are slightly higher than in the coastal area, ranging from 0.061 to 1.53 % with the median of 0.545. Vratnik near Senj shows characteristic richness in sodium due to the intrusion of magmatic rocks while other areas reveal an even distribution of concentration values, mostly ranging from 0.4 to 0.67 %.

Natrij • Sodium

Na (%)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Niobij je litofilni element u tragovima, a oksifilan u rudnim mineralima. Pojavljuje se i kao teški element u mineralima kiselih i bazičnih stijena te kao prateći element titanija (Ti/Nb 50-1000). Obogaćuje se u jako alkalnim i karbonatitskim magmama. Udružen je s Ti, Ta, Zr, Hf, La, Ce, Sn, Y, U, W, Th i P. Prema učestalosi u Zemljinoj kori nalazi se na 33. mjestu.

Vrijednost Clarke niobija je 20 mg/kg. Srednji sadržaj u magmatskim stijenama je 20 mg/kg (ultrabaziti 1 mg/kg, oceanski toleitni bazalti 5 mg/kg, bazalti 20 mg/kg i graniti 20 mg/kg). U sedimentnim stijenama šejlovi imaju sadržaj Nb 20 mg/kg, pješčenjaci 0,05 mg/kg i karbonati 0,3 mg/kg. Srednji sadržaj u tlu iznosi 15 mg/kg.

Rudni minerali koji sadržavaju niobij su: kolumbit (Fe, Mn)(Nb,Ta)₂O₆ – do 56 % Nb, piroklor (Ca,Na)₂(Nb₂O₆(OH,F) – do 49 % Nb i kompleksni niobati – do 50 % Nb. On je sporedni element i element u tragovima u mineralima Ta, Ti, Zr, Sn i W.

Niobij se koncentrira u granitnim pegmatitima, kod grajzenske mineralizacije i u kompleksnim alkalnim stijenama i karbonatitima. U slatkoj vodi koncentracija Nb iznosi 0,001 mg/L kod pH 6,6-7. On hidrolizira pri pH 2, otopljen kao kompleks fluora, karbonata i organskih spojeva.

Mobilnost niobija je vrlo mala. On je pretežito vezan uz teške minerale. Ovaj element je bioelement za neke invertebrate (Ascidien), inače bez značenja. Intravenozno je umjereno otrovan za sisavce.

Proizvodnja niobija je mala (svjetska proizvodnja iznosi oko 1×10⁴ t Nb/y). Ima posebnu primjenu u metalurgiji.

Raspršenje u okoliš tog elementa je zanemariva.



Niobium is a trace lithophile element, but oxiphile in ore minerals. It also occurs as a heavy element in minerals in acid and basic rocks and also as an accompanying element to titanium (Ti/Nb = 50/1000). It is enriched in strongly alkaline and carbonatitic magmas. It is associated with Ti, Ta, Zr, Hf, La, Ce, Sn, Y, U, W, Th, and Pb. It is 33rd in abundance in the Earth's crust.

The Clarke value of niobium is 20 mg/kg. Its mean content in igneous rocks is 20 mg/kg (ultrabasites 1 mg/kg, oceanic tholeiitic basalts 5 mg/kg, basalts 20 mg/kg, and granites 20 mg/kg). Among sedimentary rocks, shales contain 20 mg/kg, sandstone 0.05 mg/kg, and carbonates 0.3 mg/kg Ni. Its mean content in soil is 15 mg/kg.

Ore minerals containing niobium are as follows: columbite (Fe,Mn)(Nb,Ta)₂O₆ – up to 56 % Nb, pyrochlore (Ca,Na)₂(Nb₂O₆(OH,F) – up to 49 % Nb, and complex niobates – up to 50 %Nb. It is a trace to secondary element in Ta, Ti, Zr, Sn, and W minerals.

Niobium concentrates in granitic pegmatites, in greisen mineralization, and in complex alkaline rocks and carbonatites. Its concentration in freshwater amounts to 0.001 mg/L at pH 6.6-7. At pH 2 it hydrolyzes, dissolved as a complex of fluorine, carbon, and organic compounds.

The mobility of niobium is very low. It is mostly bound with heavy minerals.

Niobium is a bio element for some invertebrates; otherwise it is of no significance. Intravenous, it is moderately toxic for mammals.

World production of niobium is small (about 1×10⁴ t/yr). It has a special use in metallurgy.

Its dispersion into the environment is negligible.

PROSTORNA RASPODJELA NIOBIJA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Područje sjeverne Hrvatske odlikuje se manjim koncentracijama niobija u tlu u odnosu na gorsku i primorsku Hrvatsku, tako da se na karti distribucije jasno odvaja sjeverna Hrvatska od južne Hrvatske.

Raspon koncentracija niobija u središnjoj Hrvatskoj kreće se od 1 do 29 mg/kg s vrijednošću medijana od 9 mg/kg.

Najveće koncentracije u ovoj regiji zabilježene su zapadno od Karlovca, ali su i one manje od anomalnih koncentracija. U ostalim su područjima središnje Hrvatske koncentracije niobija u tlu oko vrijednosti medijana (9 mg/kg) ili znatno manje.

Posavina • Koncentracije niobija u Posavini kreću se od 4 do 24 mg/kg s vrijednošću medijana od 9,9 mg/kg.

Povećane koncentracije iznad vrijednosti medijana zabilježene su u istočnom dijelu regije, gdje podlogu čine eolski sedimenti i jezersko-barske naslage. Preostali dijelovi regije imaju koncentracije ovog elementa ispod vrijednosti medijana.

Podravina • Koncentracije niobija u ovoj regiji imaju slične raspone kao i regija Posavina. One su u rasponu od 5 do 18 mg/kg s vrijednošću medijana od 10 mg/kg.

Povećane kocentracije zabilježene su u područjima u kojima geološku podlogu izgrađuju eolski sedimenti (Bilogora) i jezersko-barski sedimenti koji u svom sastavu imaju također čestice eolskog podrijetla. Ostala područja regije obilježavaju koncentracije ovog elementa manje od vrijednosti medijana.

Primorska Hrvatska • U području primorske Hrvatske vrijednosti niobija u najvećem su rasponu zabilježenom na čitavom teritoriju države. Zanimljivo je da su ovdje koncentrirane i najmanje i najveće vrijednosti premda se one prve odnose samo na usko fliško područje sjeverno od Pazina, gdje je registriran minimum od 1 mg/kg Nb. Najveće vrijednosti koncentracija niobija vezane su uz područje srednje i južne Dalmacije, gdje su rasute na širokoj površini uključujući i otoke, primjerice cijeli Brač. Maksimum je zabilježen na samoj obali u području između Šibenika i Splita (blizu Rogoznice), gdje iznosi 30 mg/kg. Povećane koncentracije niobija prisutne su u glinovitim primorskim tlima, odnosno crvenicama, dok su najmanje vrijednosti prisutne u nerazvijeim tlima nastalim na laporovitoj fliškoj podlozi. Medijan za primorsku Hrvatsku iznosi 14,9 mg/kg.

Gorska Hrvatska • Gorska Hrvatska odlikuje se kontinuiranim prijelazom vrijednosti od najvećih u primorskim područjima prema najmanjim u središnjoj Hrvatskoj i Posavini. U tom smislu gorska se Hrvatska doima poput produžetka dijela primorske Hrvatske, odnosno njezina sjevernog dijela od kojeg se praktički ne razlikuje. Raspon vrijednosti iznosi od 2 do 22 mg/kg, s minimumom zabilježenim u području Čabra u Gorskom Kotaru i maksimumom u Lici zapadno od Gospića. Medijan koncentracije niobija za gorsku Hrvatsku iznosi 12 mg/kg.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF NIOBIUM

Central Croatia • Generally, the region of Central Croatia is characterized by lower concentrations of niobium in soil than the mountainous and coastal regions. As shown on the map, its distribution clearly separates north Croatia from south Croatia.

In Central Croatia, the range of niobium concentration in soil is between 1 and 29 mg/kg, with the median of 9 mg/kg.

The highest concentrations in this region have been registered west of Karlovac, but they are still below anomalous concentrations. Other parts of Central Croatia have niobium concentrations in soil about the median value (9 mg/kg) or considerably lower.

Posavina • In Posavina, the niobium concentrations vary from 4 to 24 mg/kg, with the median value of 9.9 mg/kg.

Concentrations higher than the median value have been registered in the eastern part of the region, where the bedrock consists of aeolian sediments and lacustrine to marshy deposits. Other parts of the region have niobium concentration in soil below the median value.

Podravina • In this region, niobium concentrations in soil have similar values as in Posavina. They range from 5 to 18 mg/kg with the median value of 10 mg/kg.

Higher concentrations have been recorded in areas where the bedrock consists of aeolian sediments (the Bilogora Hill) and lacustrine to marshy sediments which also contain aeolian-derived

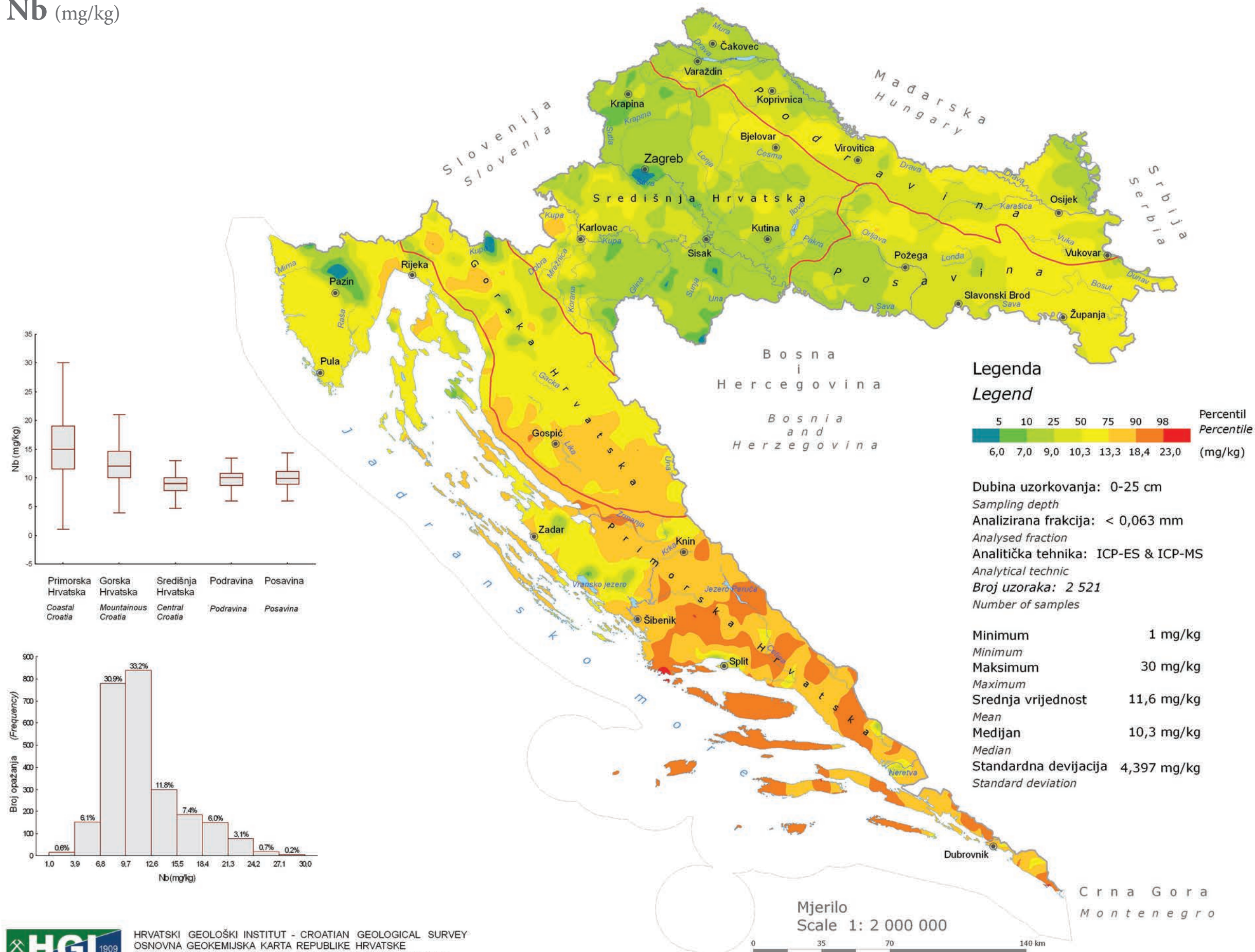
particles in their composition. Other parts of this region have niobium concentrations in soil below the median value.

Coastal Croatia • In the region of Coastal Croatia, the niobium values vary within the widest range for the entire country. Interestingly, the lowest and the highest concentrations are focused in this area although the former belong only to the narrow flysch zone north of Pazin in Istria where the minimum of 1mg/kg has been recorded. The highest values of niobium can be found in the central and south Dalamatia scattered over a wide area including the islands such as Brač. The maximum value amounting to 30 mg/kg is found on the very coast in the area between Šibenik and Split (near Rogoznica). Increased concentrations of niobium are present in clayey Mediterranean soils, or Terra Rossa, while the lowest values can be found in undeveloped soils on flysch bedrock. The median value is 14.9 mg/kg

Mountainous Croatia • Mountainous Croatia is characterized by continuous transition from the highest concentration values in the coastal region to the lowest values in Central Croatia and Posavina. In this sense the Mountainous Croatia appears as an extension of the coastal region, i.e. its northern portion, from which it is almost undistinguishable. The concentration values range from 2 to 22 mg/kg with the minimum recorded in the vicinity of Čabar in Gorski Kotar and the maximum in Lika, to the west of Gospić. The median value amounts to 12 mg/kg.

Niobij • Niobium

Nb (mg/kg)



Nikal je element u tragovima do sporedni element u skupini željeza sa siderofilnim, halkofilnim i litofilnim svojstvima. Prema zastupljenosti u Zemljinoj kori nalazi se na 23. mjestu. U silicijem siromašnim magmama udružen je s Mg, Fe, Co, Cr i V. Litološki je indikator, slično kao i krom.

Vrijednost Clarke nikla je 58 mg/kg. Srednji sadržaj u magmatskim stijena je 75 mg/kg (ultrabaziti 2.000 mg/kg, bazalti 130 mg/kg, granodioriti 15 mg/kg i graniti 5 mg/kg). Šejlovi imaju srednji sadržaj nikla oko 68 mg/kg, pješčenjaci 2 mg/kg i karbonati 10 mg/kg. Srednja vrijednost Ni u najčešćim tipovima tla je oko 40 mg/kg (5–500mg/kg). Tla nastala na ultrabazitima mogu sadržavati koncentracije od 100 mg/kg do 0,5 %.

Nikal formira mnoge specifične rudne minerale: sulfidi, npr. pentlandit ((Fe, Ni)₉S₈ – do 34 % Ni), u manjoj mjeri arsenidi, npr. nikolit (nikelin ili nikolin) (NiAs – do 44 % Ni), kloantit ((Ni,Co)As_{3-x} – do 21 % Ni), sulfoarsenidi, npr. gersdorfit (NiAsS – do 35 % Ni), antimonidi, sulfoantimonidi i silikati garnierit ((Ni,Mg)₆(Si₄O₁₀)(OH)₈•4H₂O – do 25 % Ni). Pojavljuje se i kao element u tragovima ili sporedni element u piritu, markazitu i pirhotinu. Kod magmatske frakcionacije često zamjenjuje Fe ili Mg i ulazi u rešetke feromagnezijskih minerala kao što je olivin, a u manjoj mjeri i u piroksene i spinele.

Nikal se koncentrira u sulfidnoj mineralizaciji s Co, Cu i As. U lateritima se nalazi s Ni-silikatima. U slatkoj vodi ga ima oko 0,0015 mg/L. Hidrolizira kod pH>6,5.

Nikal je relativno slabo pokretljiv radi jake tendencije adsorpcije na minerale glina i na Fe-Mn oksid-hidrokside. Osim toga, značajna je sorpcija u limonit i humusne tvari. Feromagnezijski minerali se razmjerno lako troše pa nikal u tlima može biti mobiliziran kiselim kišama. Mnoge Ni-komponente su relativno to-pive kod pH<6,5, a netopive kod pH>6,7. U potočnim sedimentima nikal je pretežito vezan na sitniju frakciju. Oksidacijom primarnih orudnjenja stvaraju se sulfati, arsenati i silikati.

Nikal nije biogeni element, ali je esencijalan za neke organizme. Vrlo je otrovan za biljke u koncentracijama preko 50 mg/kg, uz iznimku endemskih vrsta na serpentinitskim tlima koje akumuliraju Ni. Velike koncentracije nikla u tlu otežavaju rast biljaka. Umjereno je otrovan za sisavce. Poznato je da je nikal alergen. Fosfatna umjetna gnojiva povećavaju dostupnost nikla, dok vapnenačka i kalijeva umjetna gnojiva smanjuju njegovu dostupnost. Nedostatak nikla uzrokuje retardaciju tijekom rasta životinja. Poznato je preko 70 biljnih vrsta koje akumuliraju nikal (npr. orasi, kakao, kelj i dr.), druge ga uopće ne uzimaju (npr. žitarice, krumpir, mrkva i dr.).

U crnoj metalurgiji nikal je oplemenjivač čelika s velikom mjerom reciklaže. Njegova svjetska proizvodnja iznosi 8×10⁵ t/god.

Onečišćenje okoliša tim metalom nastaje preko industrijske prašine, otpadom i otpadnim vodama.



Nickel is a trace to accessory element in the group of iron, with siderophile, chalcophile, and lithophile characteristics. It is 23rd in abundance in the Earth's crust. In silica-poor magmas it is associated with Mg, Fe, Co, Cr, and V. It is a lithologic indicator similar to chromium.

The Clarke value of nickel is 58 mg/kg. Its mean content in igneous rocks is 75 mg/kg (ultrabasites 2000 mg/kg, basalts 130 mg/kg, granodiorites 15 mg/kg, and granites 5 mg/kg). Shales have the mean content of nickel about 68 mg/kg, sandstones 2 mg/kg, and carbonates 10 mg/kg. The mean value of nickel in most common types of soils is about 40 mg/kg (ranging from 5 to 500 mg/kg). Soils derived from ultrabasic rocks may contain nickel concentrations ranging from 100 mg/kg up to 0.5 %.

Nickel forms many specific ore minerals: sulphides, e.g. pentlandite ((Fe,Ni)₉S₈ – up to 34 % Ni), to a lesser extent arsenides, e.g., nickeline (nicolite) (NiAs – up to 44 % Ni), chloanthite ((Ni,Co)As_{3-x} up to 21 % Ni), sulphoarsenides, e.g., gersdorffite (NiAsS – up to 35 % Ni), antimonides, sulphoantimonides, and silicates, e.g., garnierite ((Ni,Mg)₆(Si₄O₁₀)(OH)₈•4H₂O – up to 25 % Ni). It also occurs as a trace element or accessory element in pyrite, marcasite, and pyrrhotite. In igneous fractionation it often replaces Fe or Mg and enters into the crystal lattice of ferromagnesian minerals such as olivine and, to a lesser extent, also pyroxenes and spinels.

Nickel concentrates in sulphide mineralization with Co, Cu, and As. In laterites it occurs with Ni-silicates. Its content in freshwater is about 0.015 mg/L. It hydrolyzes at pH ≥ 6.5.

PROSTORNA RASPODJELA NIKLA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Slično kao kod kobalta, kroma i vanadija, i koncentracija nikla u tlima sjeverne Hrvatske jasno se razlikuje od područja gorske i primorske Hrvatske. Sjeverna Hrvatska je osiromašena koncentracijom nikla u tlu.

Izmjerene koncentracije nikla u tlima ove regije kreću se od 12 do 427 mg/kg s medijanom od 33 mg/kg, što je znatno manja vrijednost u odnosu na čitavu Hrvatsku (48 mg/kg).

Anomalne koncentracije u regiji izmjerene su u tlima na istočnom dijelu Medvednice (Donje Orešje) te na Zrinskoj gori u Banovini. Takve su koncentracije posljedica geološke podloge, jer su ta područja izgrađena od ultrabazičnih i bazičnih magmatskih stijena. Povećane koncentracije registrirane su i na malom području na Ivanščici te u razmjerno uskom pojasu u južnom dijelu regije. I na tim područjima je geološka podloga vjerojatni uzrok povećanih koncentracije nikla u tlima.

Ostala područja regije pokazuju koncentracije nikla u tlu na razini medijana, a na području Moslavačke gore, Bilogore te bjelovarske depresije te su koncentracije znatno smanjene.

Posavina • Raspon koncentracija nikla u tlima Posavine kreće se od 9 do 215 mg/kg s vrijednošću medijana od 35 mg/kg.

Anomalne koncentracije zabilježene su u tlima iznad poplavnih sedimenata Save i to najvećim dijelom u području nizvodno od ušća rijeke Bosne u Savu. To znači da je najveći dio koncentracija tog metala vezan uz donos sedimenta rijeke Bosne, koja drenira područje centralne ofiolitne zone u Bosni, izgrađeno velikim dijelom od ultrabazičnih stijena bogatih niklom. Povećana koncentracija nikla na sjevernom dijelu Psunja vezana je uz pojavu zelesnih ortoškrljavaca u tom području, obogaćenih tim elementom. Ostala područja pokazuju koncentracije nikla u tlu na razini medijana za posavsku regiju.

Podravina • Koncentracija nikla u tlima Podravine u rasponu je od 11 do 195 mg/kg s medijanom od 31 mg/kg, što su najmanje koncentracije u odnosu na čitavu Hrvatsku.

Samo uska, izolirana područja uz Dravu pokazuju malo povećane koncentracije nikla u tlu u odnosu na vrijednosti medijana, a preostali dio regije ima koncentracije nikla na razini medijana ili ispod te vrijednosti.

Primorska Hrvatska • Koncentracija nikla u tlu najveća je u primorskoj regiji i u rasponu od 10 do 261 mg/kg s medijanom 74,6 mg/kg, iako bez apsolutnog maksimuma. Anomalne koncentracije zabilježene su na samom jugu Dalmacije, u području Kona-vala i planine Sniježnice na granici s Crnom gorom, u području Slanog te na otoku Lastovu. Na području srednje Dalmacije povećane su koncentracije (>145 mg/kg) otkrivene kod Obrovca i Knina, a u Istri kod Raše. Male koncentracije nikla (<30 mg/kg) su rijetkost i pojavljuju se samo mjestimice u fliškim zonama.

Gorska Hrvatska • Koncentracija nikla u tlima gorske Hrvatske kreće se u rasponu od 11 do 289 mg/kg uz medijan 52,8 mg/kg, što upućuje na nešto manje koncentracije od susjedne primorske regije. Osim toga, u gorskoj Hrvatskoj je i znatno veća površina obilježena manjim koncentracijama (<30 mg/kg). Posebice se ističu rubna područja Gorskog kotara – od Čabra do Razdrtog u dolini Kupe – gdje su koncentracije i ispod 20 mg/kg te čitavo Ličko polje. Ove su koncentracije vezane uglavnom uz pojavu klastičnih stijena paleozojske starosti. Najveće koncentracije (>145 mg/kg) izmjerene su u istočnom dijelu Like.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF NICKEL

Central Croatia • Similarly to cobalt, chromium and vanadium, the concentrations of nickel in the soils of North Croatia clearly differ from those in the mountainous and coastal regions of Croatia, in that North Croatia is deficient in nickel in soil.

The measured nickel concentrations in soils of this region vary between 12 and 427 mg/kg, with the median of 33 mg/kg, which is considerably lower than the median for the entire Croatia (48 mg/kg).

In this region, anomalous concentrations occur in soils in the eastern part of Medvednica Mt. (Donje Orešje) and on Zrinska Gora Mt. in Banovina. These concentrations are the consequence of the geological substrate (bedrock), for those mountains are built of ultramafic and basic igneous rocks. Increased concentrations have also been registered in a small area on Ivanščica Mt. and in a relatively narrow belt in the south part of the region. In these areas, too, the geologic substrate (bedrock) is the likely cause of the increased nickel concentrations in the soil.

Other parts of the region have the nickel concentrations in soil about the same as the median value, with the exception of Moslavačka Gora Mt., the Bilogora Hills, and the Bjelovar depression, where they are much lower.

Posavina • The range of nickel concentrations in the soils of Posavina is between 9 and 215 mg/kg, with the median of 35 mg/kg.

Anomalous concentrations have been registered in the soils above the flood deposits of the Sava River, mostly downstream from the mouth of the Bosna River. This means that the largest part of the nickel concentrations is due to the sediments transported by the river Bosna, which drains off the area of the central ophiolitic zone, built mostly of ultramafic rocks rich in nickel. The increased concentration on the north part of Psunj Mt. is due to the occurrence of orthogreenchists, rich in nickel. Other parts of the region have the nickel concentrations in soil corresponding to the median value of this region.

Nickel is comparatively weakly mobile because of its strong tendency to adsorb to clay minerals and to Fe-Mn-oxy-hydroxides. Besides, there is a strong sorption to limonite and humus-containing matter. Because ferromagnesian minerals are relatively easily weathered, nickel can be mobilized in soil by acid rains. Numerous Ni-containing components are relatively soluble at pH ≤ 6.5, and insoluble at pH ≥ 6.7. In stream sediments nickel is bound mostly to fine-grained fraction. By oxidation of primary ore occurrences, sulphates, arsenates, and silicates are formed.

Nickel is not a biogenic element, but is essential for some organisms. It is highly toxic for plants in concentrations above 50 mg/kg, except for some endemic species on serpentinite soils that accumulate Ni. Increased concentrations of nickel in soil hinder plant growth. It is moderately toxic for mammals and is known to be allergenic. Phosphate artificial fertilizers increase the availability of nickel, whereas calcareous and potassium artificial fertilizers decrease its availability. Deficiency of nickel causes retarded growth in animals. As for plants, over 70 species are known to accumulate nickel (e.g., walnut, cocoa, kale, and others), but others do not take it at all (cereals, potato, carrot, etc.).

In ferrous metallurgy nickel is used as ennobler for steel with a large measure of recycling. Its world production amounts to 8×10⁵ t/yr.

Pollution of the environment by Ni through industrial dust, waste materials, and wastewaters.

Podravina • In this region, the nickel concentrations in soil are between 11 and 195 mg/kg, with the median of 31 mg/kg, which are the lowest concentrations in the entire Croatia.

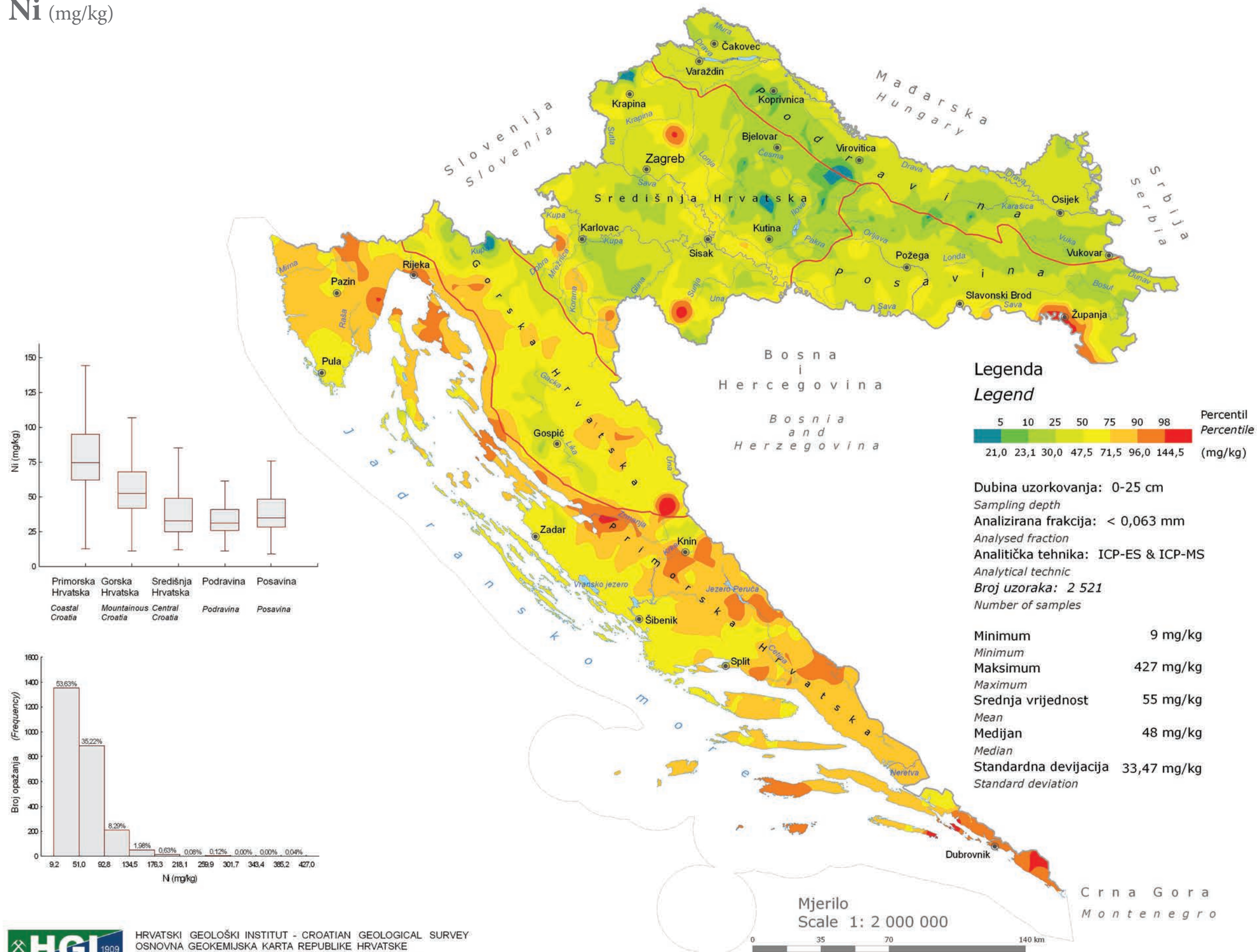
Only narrow, isolated areas along the Drava River show slightly increased concentrations with regard to the median value, whereas the remaining part of the region has Ni concentration in soil the same as the median value, or below it.

Coastal Croatia • The concentration of nickel in soil is at its highest in the coastal region. The values range between 10 and 261 mg/g with the median of 74.6 mg/kg although the absolute maximum is found elsewhere. Anomalous concentrations are recorded on the southern tip of Dalmatia, in the area of Konavle and on Snježnica Mt. on the state border with Montenegro, and in the area of Slano and on the island of Lastovo. In the area of Central Dalmatia the elevated concentrations (> 145 mg/kg) occur near Obrovac and Knin, and in Istria near Raša. Low concentrations of nickel (< 30 mg/kg) are exceedingly rare appearing only irregularly in flysch zones.

Mountainous Croatia • The concentration of nickel in soils of the Mountainous Croatia ranges between 11 and 289 mg/kg with the median value of 52.8 mg/kg, which indicates somewhat lower concentrations with regard to the adjacent coastal region. Besides, in Mountainous Croatia, much greater expanses are characterized by lower concentrations (<30 mg/kg). An outstanding example is in the peripheral areas of Gorski kotar – from Čabar to Razdrto in the Kupa River valley – where the registered concentrations are below 20 mg/kg, as well as entire Ličko Polje. These concentrations are associated chiefly with outcrops of siliciclastic rocks of the Palaeozoic age. The highest concentrations (>145 mg/kg) have been observed in the eastern part of Lika.

Nikal • Nickel

Ni (mg/kg)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Fosfor je litofilni element u tragovima, sa sklonošću nakupljanju u akcesornim mineralima. Prema učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 11. mjestu.

Vrijednost Clarke fosfora je 930 mg/kg. U ultrabazičnim stijenama njegova srednja je vrijednost 220 mg/kg, u bazitima 1.100 mg/kg, u granodioritima 920 mg/kg, a u granitima 600 mg/kg. Šejlovi sadržavaju oko 700 mg/kg, pješčenjaci 170 mg/kg, a karbonati 200 mg/kg. Srednji sadržaj u tlima iznosi oko 650 mg/kg.

Fosfor se pojavljuje u mnogim stijenskim mineralima, ali najvažniji su apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ – do 18 % P), monacit ($((\text{Ce,L a,Nd,Th})\text{PO}_4$ – do 14 % P) i ksenotim (YPO_4 do 17 % P). Apatit je vrlo čest akcesorni mineral u mogim tipovima stijena. Sedimentna ležišta mogu sadržavati i do 80 % fosfata i mogu biti regionalno raširena.

Fosfor se koncentrira u alkalijskim stijenama i njihovim pegmatitima zajedno s rijetkim zemljama i niobijem. Fosfati rijetkih zemalja vrlo su otporni na trošenje te se nakupljaju u sekundarnim ležištima. Fosfor se nalazi i u sedimentnim fosforitima. Zbog intenzivne produkcije biomase u plićacima, apatit je pomješao s ostacima faune i flore tvoreći sitnozrnaste, oolitne, peletne, nodularne ili mikritne fosfatne sedimente koji se nazivaju fosforiti. U nekim ležištima očito je da su mnoga fosfatna zrna izvorno bila karbonatna te da su fosfatizirana tijekom početne diageneze. Oolitni se pojavljuju u mnogim ležištima, neki su primarni ali većina su fosfatizirani kalcitni oolitni. Neke nodule mogu biti i do 10 cm u

promjeru. Sitnozrnasti fosforiti nastaju u mirnim okolišima dok peletalni fosforiti nastaju u uzburkanim okolišima. Fosforiti često upućuju na znakove intenzivnog biološkog, kemijskog i mehaničkog prerađivanja. Ležišta fosforita često imaju proslojke šejla i čerta. Fosforiti pseudomorfno zamjenjuju koštano tkivo, tkivo drva i koproilita. U slatkoj vodi fosfora ima oko 0,02 mg/kg. Kompleksi topivi u vodi su PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} ili H_2PO_4^- .

Mobilnost fosfora je mala do umjerena i određena je topivošću fosfata. Otopljeni fosfor vezan je uz aktivnu organsku tvar ili se precipitira pomoću Ca i Fe tvoreći sekundarne fosfate. Fosfat u tropskim tlima je izrazito vezan, no taj se problem primijećuje i u tlima sjevernih područja. Najveća topivost fosfora je oko pH 7.

Fosfor je esencijalan element za sve organizme, ali otrovan u većim količinama. Ugrađuje se u skelete. Zajedno s dušikom i kalijem on je jedan od najvažnijih prihrambenih komponenata za biljnu prehranu. Zbog ugradnje u biljke, tlo osiromašuje fosforom pa je u širokoj primjeni u poljodjelstvu kao umjetno gnojivo. Fosfor može biti obogaćen nepoželjnim toksičnim elementima kao što su kadmij i uran.

Svjetska proizvodnja fosfata vrlo je visoka (2×10^8 t/god.). Upotrebljava se u proizvodnji umjetnih gnojiva (90 %), fosforne kiseline, fosforne soli, sredstava za pranje rublja, a crveni fosfor se rabi za izradu žigica.

U okoliš se unosi u obliku umjetnih gnojiva i sredstava za pranje rublja.

P

Phosphorus is a lithophile trace element with a tendency to concentrate in accessory minerals. In the Earth's crust, it is 11th in abundance.

The Clark value of phosphorus is 930 mg/kg. Its mean value in ultrabasic rocks is 220 mg/kg, in basalts 1,100 mg/kg, in granodiorites 920 mg/kg, and in granites 600 mg/kg. Shales contain about 700 mg/kg, sandstones 170 mg/kg, and carbonates 200 mg/kg. Its mean content in soils is about 650 mg/kg.

Phosphorus occurs in many rock-forming minerals, most important being apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ – up to 18 % P), monazite ($((\text{Ce,L a,Nd,Th})\text{PO}_4$ – up to 14 % P), and xenotime (YPO_4 – up to 17 % P). Apatite is a very common accessory mineral in many rock types. Sedimentary ore deposits may contain up to 80 % phosphate and have regional distribution.

Phosphorus concentrates in alkaline rocks and their pegmatites, together with rare earths and niobium. Rare earth phosphates are very resistant to weathering and thus amass in the secondary ore deposits. Phosphorus also occurs in sedimentary phosphorites. Due to heavy biomass production in shoals, apatite is mixed with faunal and floral remains, forming fine-grained, oolitic, pelletaloidal, nodular, or micritic phosphate sediments, called phosphorites. In some ore deposits it is evident that many phosphatic grains were originally carbonate, becoming phosphatized in early diagenesis. Oololiths occur in many ore deposits, some primary, but mostly phosphatized calcite oololiths. Some nodules may attain up to 10 cm in diameter. Fine-grained phosphorites are formed in quiet environments, whereas pelletaloidal phosphorites form in turbulent environments.

Phosphorites often indicate signs of intense biological, chemical, and mechanical reworking. Phosphorite ore deposits often contain intercalations of shale and chert. Phosphoritic pseudomorphs replace bony tissues, wood tissue, and coprolites. Freshwater contains about 0.02 mg/L of phosphorus. Its water-soluble complexes are PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , or H_2PO_4^- .

The mobility of phosphorus is low to moderate and depending on the solubility of phosphate. Dissolved phosphorus binds to active organic matter or precipitates with Ca and Fe, forming secondary phosphates. Phosphorus in tropical soils is strongly bound, but the same problem has also been observed in soils of northern regions. The solubility of phosphorus is greatest at around pH 7.

Phosphorus is an essential element for all organisms, though toxic in larger amounts. It is built in skeletons. Together with nitrogen and potassium, it is one of the most important supplementary components for plant feeding.

Since it is built in plants, soil becomes deficient in phosphorus; therefore it is widely used in agriculture as an artificial (chemical) fertilizer. However, phosphorus may be abundant in unwanted toxic elements, such as cadmium and uranium.

World production of phosphates is very high – 2×10^8 t/yr. Over 90 % is used in production of artificial fertilizers; the remainder is used in production of phosphoric acid, phosphoric salts, laundry washing devices, and red phosphorus is used in production of matches.

Phosphorus is brought into the environment through artificial fertilizers and laundry washing agents.

PROSTORNA RASPODJELA FOSFORA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Izmjerene koncentracije fosfora u ovoj regiji kreću se od 0,02 do 0,257 % s medijanom od 0,055 %, što je manje u odnosu na sve ostale regije i na cjelokupnu Hrvatsku.

Najopterećenija tla ove regije nalaze se na aluvijalnim i poplavnim sedimentima rijeke Save i Lonje. Većim dijelom fosfor je u ovim tlima antropogenog podrijetla zbog intenzivne poljoprivredne proizvodnje i upotrebe umjetnih gnojiva na bazi fosfora (spiranje u vodotokove). Manjim dijelom mogao bi biti i geogen (teška mineralna frakcija u riječnim sedimentima – apatiti). Općenito, veće koncentracije fosfora registrirane su na područjima s intenzivnijom poljoprivrednom proizvodnjom. Najmanje koncentracije u regiji su u tlima gorskih predjela te u tlima močvarno nizinskih predjela sa slabijom poljoprivrednom proizvodnjom.

Posavina • Slično kao i u regiji središnje Hrvatske, i ovdje su najveće koncentracije fosfora registrirane na područjima s intenzivnom ratarskom proizvodnjom. Raspon izmjerenih koncentracija je od 0,026 do 0,355 % s vrijednošću medijana od 0,074 %. Povećane i anomalne koncentracije nalaze se u dolini rijeke Save te na čitavom istočnom području regije. Maksimalne koncentracije izmjerene su u donjem toku rijeke Orljave te u području Đakova. Najmanje koncentracije izmjerene su na višim dijelovima Psunja, Papuka, Krndije, Požeške i Dilj gore, dakle na područjima sa slabijom poljoprivrednom proizvodnjom.

Podravina • Gotovo čitava regija ima povećane, a dijelom i anomalne koncentracije fosfora u tlu u odnosu na prosjek Hrvatske. Izmjerene koncentracije kreću se od 0,023 do 0,412 % s medijanom od 0,091 %, što je najveća koncentracija među svim regijama u državi i gotovo za 1/3 veća od prosjeka za Europu.

Najveće koncentracije registrirane su na poljoprivrednim površinama uz rijeku Dravu, u Baranji na području Međimurja, kao i uz rijeku Dunav. Slično kao i u drugim regijama, najmanje su koncentracije izmjerene na hipsometrijski višim dijelovima, tj. na području Kalnika, Bilogore te sjevernih dijelova slavonskih planina.

Primorska Hrvatska • Primorska Hrvatska ima, uz dijelove Slavonije i Podravine, fosforom najopterećenija tla u državi. Raspon koncentracija je od 0,015 do 0,684 % uz medijan od 0,065 %. Fosforne anomalije, koje su najvjerojatnije posljedica intenzivne agrarne djelatnosti u sjevernoj Hrvatskoj, ovdje su posljedica drugih vrsta onečišćenja što je očito iz rasporeda anomalija koje su uglavnom vezane uza zone priobalne industrije (metali) te utovara i istovara roba. Tako su najveće koncentracije registrirane, primjerice, u širokoj zoni od Splita do Omiša (Dugi Rat) i na još nekoliko mjesta uz obalu. Koncentracije fosfora u tlu dosežu redovito preko 0,116 %, a vrlo često i preko 0,169 %. Najmanje opterećena tla fosforom nalaze se u Istri i Ravnim kotarima, gdje su koncentracije uglavnom manje 0,067 % i djelomično su vezane uz podlogu izgrađenu od fliša.

Gorska Hrvatska • Tla u području gorske Hrvatske znatno su manje opterećena fosforom od susjednog priobalnog dijela. Koncentracija fosfora u tlu kreće se u rasponu od 0,017–0,315 %, uz medijan 0,059 %. Zanimljivo je da su anomalne koncentracije fosfora povezane s onima kadmija i nalaze se u istim područjima, samo što zauzimaju manje površine. To su područje Udbine i okolica Srba (Sučevići). U ostalim dijelovima gorske Hrvatske koncentracija fosfora u tlu manja je od 0,09 %, osim u Gorskom kotaru u području Moravica gdje je manja i od 0,03 %.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF PHOSPHORUS

Central Croatia • Measured phosphorus concentrations in this region vary from 0.02 to 0.257 %, with the median of 0.055 %, which is lower than in all other regions, as well as in Croatia in general.

The most heavily burdened soils of this region are on the alluvial and flood deposits of the Sava and Lonja Rivers. In these soils, phosphorus is mostly of anthropogenic origin, due to intensive agricultural production and usage of phosphorus-based artificial fertilizers and their washing out into water streams. A smaller amount may be also of geogenic origin – heavy mineral fraction in river deposits – apatite. Generally, higher P-concentrations have been registered in areas with intensive agricultural production. The lowest concentrations are in the soils of mountainous areas and in swampy lowland areas, where the agricultural production is less intense.

Posavina • Similar to Central Croatia, in this region too, the highest concentrations of phosphorus have been registered in areas with intensive agricultural production. The range of the measured concentrations is between 0.026 and 0.355 %, with the median value of 0.074 %. Increased and anomalously high concentrations occur in the Sava River valley and in the entire eastern part of the region. Maximum concentrations have been measured in the lower course of the Orljava River and in the area around Đakovo. The lowest concentrations have been measured in high parts of the Papuk, Psunj, Krndija, and Dilj Gora Mts., where the agricultural production is less intensive.

Podravina • Almost this entire region has increased, partly even anomalous, P-concentrations in the soil with regard to the average values in Croatia. The measured concentrations vary from 0.023 to 0.412 %, with the median of 0.091 %, which is the highest regional concentration in Croatia and almost 1/3 higher than the average concentration in Europe.

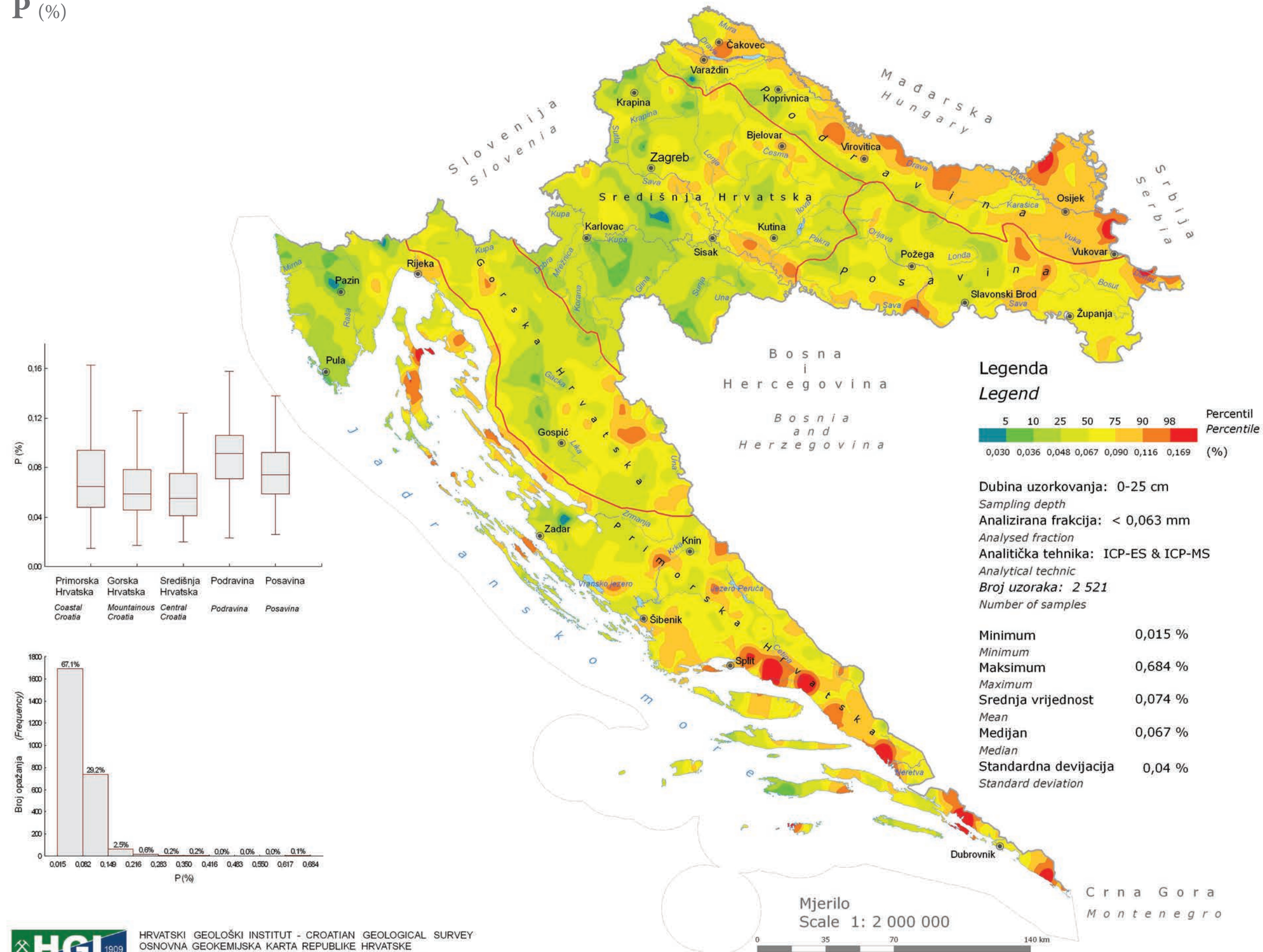
The highest concentrations have been registered in agricultural areas along the Drava River, in Baranja and Međimurje, as well as along the Danube River. Similarly to other regions, the lowest concentrations have been measured in the hypsometrically elevated parts of the Kalnik Mt. and Bilogora Hill, and on the northern slopes of other Slavonian mountains.

Coastal Croatia • Besides the parts of Slavonia and Podravina, the soils of Coastal Croatia are typically the most heavily laden with phosphorus. Its concentrations range from 0,015 to 0.684 % with the median of 0.065 %. Phosphorous anomalies, in the northern Croatia most probably originating from the intense agriculture, here must have been derived from other sources of contamination. This is evident from the distribution of anomalies associated chiefly with the inshore industrial belt (metal industry) and cargo logistics. Thus, the highest concentrations of phosphorus are documented in the broad zone stretching from Split to Omiš (Dugi Rat) and at several places elsewhere along the coast. There, the concentration values amount regularly to 0.116 % and very frequently beyond 0.169 %. The least phosphorus-loaded soils are found in Istria and in Ravni Kotari where its concentrations fall below 0.067 %, which is partly caused by the flysch bedrock.

Mountainous Croatia • Soils in the mountainous region are considerably less weighted with phosphorus with respect to the neighboring coastal region. The phosphorus concentration varies between 0.017 and 0.315 % with the median of 0.059 %. Interestingly, anomalous concentrations are associated with those of cadmium and can be found in the same zones, covering only smaller areas. These represent the surroundings of Udbina and Srb (Sučevići). In other parts of Mountainous Croatia phosphorus concentrations are lower than 0.09 %, except in Gorski Kotar (Moravice) where they drop below 0.03 %.

Fosfor • Phosphorus

P (%)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
 OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
 BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
 Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
 Project of Ministry of science, education and sports

Olovo je oksifilan element u tragovima i po pojavljivanju u Zemljinoj kori je na 36. mjestu. Obogaćuje se porastom alkaliniteta magme. U stijenskim alumosilikatima pojavljuje uz glavni element kalij, a prikriven je kalcijem. U kristalima minerala stijena često zamijenjuje K⁺, ali i Sr, Ba pa čak Ca²⁺ i Na⁺.

Vrijednost Clarke olova je 16 mg/kg. Srednji sadržaj u magmatskim stijenama iznosi 12,5 mg/kg (ultrabaziti 0,05 mg/kg, bazalti 4 mg/kg, granodioriti 15 mg/kg i graniti 19 mg/kg). U sedimentnim stijenama srednji sadržaj u šejlovima iznosi 20 mg/kg, u pješčenjacima 7 mg/kg, a u karbonatima 9 mg/kg. Koncentracija u tlima kreće se od 2,6 do 83 mg/kg sa srednjom vrijednošću oko 14 mg/kg. Organska tla sadržavaju oko tri puta veću količinu od prosječne srednje vrijednosti. Koncentracije >100 mg/kg smatraju se anomalnim i upućuju na moguće onečišćenje.

Poznato je preko 200 minerala olova. Rudni minerali su galenit (PbS – do 86 % Pb), olovne sulfosoli, npr. bournonit (PbCuSbS₃ – do 42 % Pb) i ceruzit (PbCO₃ – do 77 % Pb). Olovo je element u tragovima u K-feldspatima i tinjcima, a u manjoj mjeri i u plagioklasima te u apatitu.

Olovo se koncentrira u hidrotermalnim ležištima u zajednici sa Zn, Fe, Cu, Ag, Au, Bi, Sb i As. Veće koncentracije zabilježene su u intruzivnim

stijenama koje su bogatije kalijem i pegmatitima. U slatkoj vodi srednji sadržaj iznosi 0,003 mg/kg, što se onečišćenjem okoliša deseterostruko uvećava. Pb pokazuje sklonost prema organskoj materiji pa se nakuplja u ugljenu i crnim šejlovima.

Mobilnost olova je mala. Sulfidne rude oksidiraju u teže topiv sulfat, karbonat, arsenat, vanadat, molibdat i kromat. Mobilnost je ograničena s tendencijom k adsorpciji na Mn-Fe oksi-hidrokside, minerale glina i netopivu organsku tvar, a olakšana stvaranjem topivih organskih kompleksa i anionskih kompleksa. Tijekom metamorfizma može doći do oslobađanja i migracije olova.

Nije esencijalan element, ali je štetan. Vrlo je otrovan za biljke i životinje. Svjetska proizvodnja olova iznosi 5×10⁶ t/god. Ima široku tehničku primjenu. Reciklira se iz starog olova.

Jako raspršenje olova u okoliš je iz benzina, ugljena i otpada, zatim rudarenjem i i radom talionica. Osim toga, raspršenje u okoliš je i preko muljeva iz pročištača (kolektora) te uporabom pigmenata, kemikalija, stabilizatora u plastici, akumulatora, sačme i olovnog stakla. Moguće je raspršenje i preko umjetnih gnojiva (fosfati).

Pb

Lead is a trace oxiphile element and 36th in abundance in the Earth's crust. It's concentration rises with the increase in magma alkalinity. In rock-forming alumosilicates it is associated with potassium as the main element, and is disguised by calcium. In crystals of rock-forming minerals it often replaces K²⁺, but also Sr, Ba, and even Ca²⁺ and Na⁺.

The Clarke value of lead is 16 mg/kg. Its mean content in igneous rocks is 16 mg/kg (ultrabasites 0.05 mg/kg, basalts 4 mg/kg, granodiorites 15 mg/kg, and granites 19 mg/kg). Among sedimentary rocks, shales have the mean content of lead of 20 mg/kg, sandstones 7 mg/kg, and carbonates 9 mg/kg. The concentration in soils varies from 2.6 to 83 mg/kg, with the mean value of about 14 mg/kg. Organic soils contain up to three times more lead than is the average mean value. Concentrations over 100 mg/kg are considered anomalous and are indicative of possible pollution.

More than 200 lead minerals are known. The ore minerals are galena (PbS – up to 86 % Pb), and lead sulphosalts, e.g. bournonite (PbCuSbS₃ – up to 42 % Pb) and cerussite (PbCO₃ – up to 77 % Pb). In K-feldspars and micas lead is a trace element, and to an even lesser extent in plagioclases and apatite.

Lead concentrates in hydrothermal ore deposits in association with Zn, Fe, Cu, Ag, Au, Bi, Sb, and As. Large concentrations have been noticed

in potassium-rich intrusive rocks and in pegmatites. The mean lead content in freshwater is 0.003 mg/L, which can increase up to tenfold in case of pollution of the environment. Lead shows the affinity toward organic matter and therefore amasses in coal and black shales.

The mobility of lead is low. Sulphide ores oxidize into less soluble sulphate, carbonate, arsenate, vanadate, molybdate, and chromate. Its mobility is limited by tendency to adsorption onto Mn-Fe oxy-hydroxides, clay minerals, and insoluble organic matter, and enhanced by formation of soluble organic complexes and anionic complexes. During metamorphism lead can be released and migrate.

Lead is not an essential element but it is harmful. It is very poisonous for plants and animals.

World production of lead amounts to 5×10⁶ t/yr. It has a broad technical application. It can be recycled from waste lead.

Lead is strongly dispersed into the environment by leaded gasoline, coal, and waste, as well as by mining and smelting activity. In addition, it is dispersed into the environment through mud from cleaners (collectors) and through the use of pigments, chemicals, stabilizers in plastics, buckshot, and leaded glass. It can be dispersed also by the use of artificial fertilizers (phosphates).

PROSTORNA RASPODJELA OLOVA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Sadržaj olova u ovoj regiji kreće se od 14 do 217 mg/kg s medijanom od 27 mg/kg, što je znatno iznad srednjih vrijednosti za ovaj element u tlima.

U odnosu na gorsku i primorsku Hrvatsku te na Podravinu, središnja Hrvatska ima razmjerno male koncentracije olova u analiziranim uzorcima. Najveće koncentracije ovog elementa zabilježene su na najvišim dijelovima Žumberka, Medvednice, Ivanščice i Kalnika. Tlo na aluvijalnim sedimentima Save pokazuje povećane koncentracije tog elementa. To povećanje u poplavnoj ravnici uvjetovano je donosom olova s područja Litije u Sloveniji, gdje je bila razvijena rudarska aktivnost i talionica olovne rude. Koncentracija olova u tlu u drugim dijelovima ove regije niža je od medijana.

Posavina • Raspon koncentracija olova u Posavini je od 16 do 145 mg/kg s medijanom od 25 mg/kg, što je niže od medijana za čitavu zemlju.

Slično kao i središnja Hrvatska, Posavina ima razmjerno male koncentracije toga teškog metala. Povećane koncentracije olova zabilježene su na dvije pojedinačne lokacije na Psunju i Papuku te neposredno uz Savu nizvodno od Županje. Preostali dio Posavine pokazuje koncentracije olova niže od medijana.

Podravina • Ova regija ima najveći raspon koncentracija olova u sjevernoj Hrvatskoj i to od 15 do 699 mg/kg s medijanom od 25 mg/kg. Maksimalne koncentracije višestruko nadmašuju srednju vrijednost koja iznosi 83 mg/kg. Osim toga, znatno prelaze i dopuštene koncentracije u tlima (NN, 1992, 2001), gdje maksimalne koncentracije za teksturno laka tla iznose 100 mg/kg, za teksturno teška tla 150 mg/kg, a za tla pogodna za ekološku proizvodnju 50 mg/kg.

Anomalne koncentracije olova u ovoj regiji zabilježene su u dolini Drave i to u tlima na aluvijalnim sedimentima i na sedimentima poplavne ravnice. Osim toga, povećane koncentracije utvrde-

ne su i u tlima na aluviju Mure. Ove velike koncentracije olova povezane su s orudnjenjem olova uzvodno (Austrija, Slovenija) i s intenzivnom rudarskom aktivnošću u protekla dva stoljeća (Bleiberg, Mežica i dr.).

Primorska Hrvatska • Za razliku od ostalih regija, primorska Hrvatska je najviše opterećena koncentracijom olova u tlu. Premda su koncentracije u Dinaridima u manjim rasponima nego u sjevernom dijelu države i za primorsku Hrvatsku ne prelaze 177 mg/kg (dok je minimum 10 mg/kg), koncentracija olova uglavnom je između 46 i 60 mg/kg. Medijan za čitavu regiju iznosi 48,7 mg/kg, što je iznimno visoko. Najveće koncentracije u uzorcima izmjerene su u podvelebitskom području koje se proteže uz morsku obalu te se dalje na istoku nastavlja u obliku vrlo široke zone u damatinskom zaleđu istočno od Obrovca prema Kninu i dalje na jugoistok. Velika koncentracija olova u tlu primjetna je i na srednjedalmatinskim otocima Braču i Hvaru. Flišni pojas Istre i Ravni kotara sadržava najmanje količine olova. Uzrok ovih anomalija povezuje se uz sastav crvenica i atmosfersko onečišćenje.

Gorska Hrvatska • Uz primorski pojas, planinsko područje Hrvatske također se odlikuje velikom koncentracijom olova u tlu, premda u prostornoj distribuciji nema tako znakovitog opterećenja pojedinih planinskih zona. Koncentracija olova u rasponu je od 14 do 136 mg/kg, a medijan je također vrlo visok i iznosi oko 39 mg/kg. Najveće koncentracije vezane su uz planinska područja Gorskog kotara (Risnjak) i primorsko zaleđe Like (Velebit) i upućuju na atmosfersko onečišćenje, a najmanje se nalaze u središnjoj Lici i prijelaznom području prema Panonskoj nizini (Posavina) gdje iznose od 20 do 33 mg/kg.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF LEAD

Central Croatia • Lead content in this region varies between 14 and 217 mg/kg with the median of 27 mg/kg, which is considerably higher than the median content for this element in soils.

Compared with the Mountainous and Coastal (littoral) Croatia and with Posavina, Central Croatia has comparatively low lead concentrations in the analyzed samples. The highest concentrations have been registered in the highest parts of the Žumberak, Medvednica, Ivanščica, and Kalnik Mts. Soil lying on the alluvial sediments of the Sava River also shows increased concentrations of lead. In such a flood plain, this is due to the lead being washed down from Litija area in Slovenia, where the mining activities and smelting of lead have been performed since ancient times. In other parts of this region, the concentration of lead in soil is below the median value.

Posavina • In this region, the range of lead concentration in soil varies from 16 to 145 mg/kg, with the median being 145 mg/kg, which is lower than the median for the whole country.

Similarly to Central Croatia, Posavina is characterized by low concentrations of lead in soil. Increased concentrations have been noticed on only two isolated locations on Papuk and Psunj Mts, and on the banks of the river Sava downstream of Županja. Other parts of Posavina have lead concentrations below the median value.

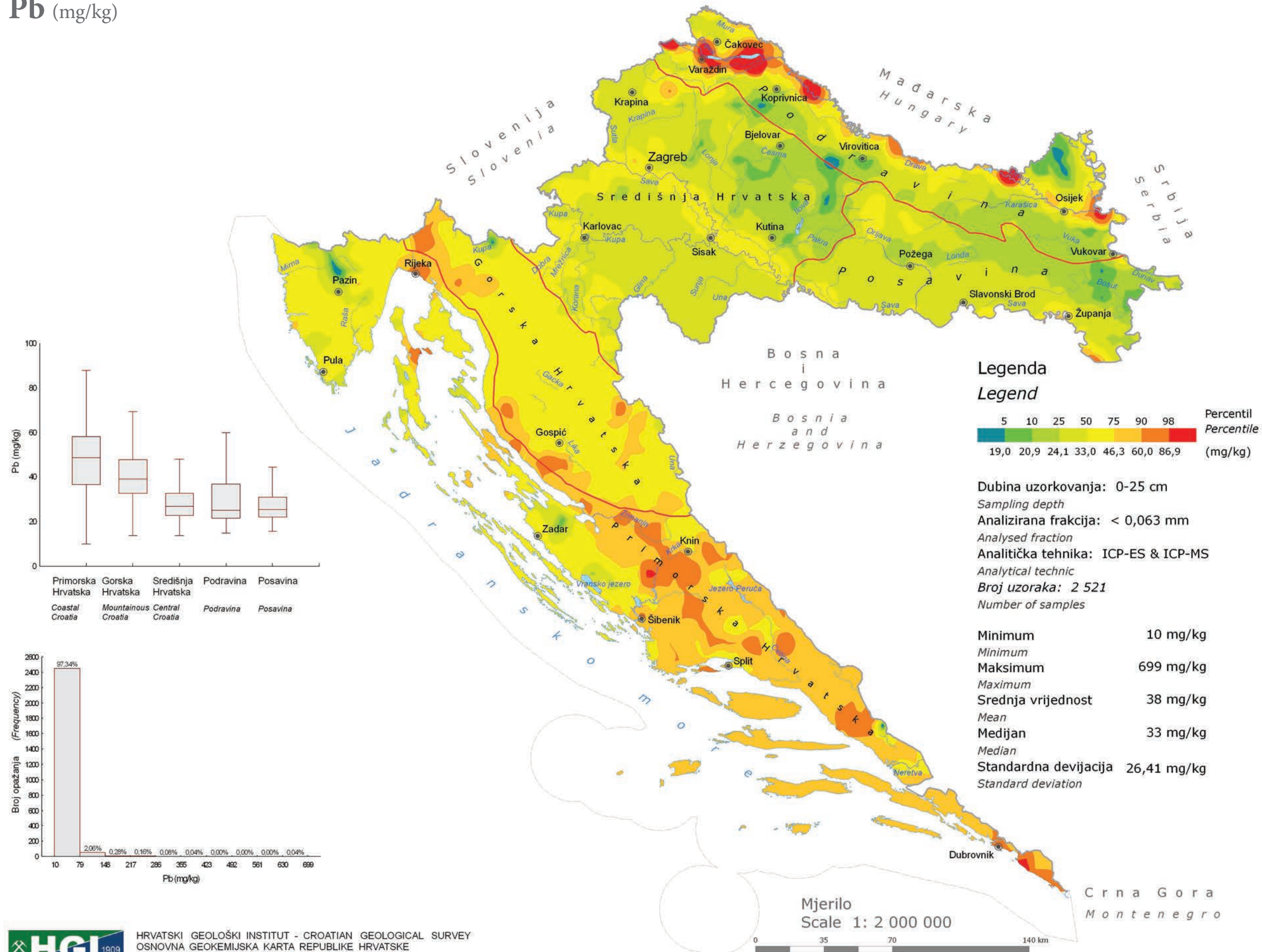
Podravina • This region has the highest range of lead concentrations in North Croatia, varying between 15 and 699 mg/kg, with the median of 25 mg/kg. Maximum concentrations are several times greater than the median value, which amounts to 83 mg/kg. Moreover, these concentrations considerably exceed the allowed values in soils (see Croatian Official Gazette, 1992, 2001). These are defined as follows: for textural light soils 100 mg/kg, for textural heavy soils 150 mg/kg, and for soils suitable for ecological production 50 mg/kg.

In this region, anomalous concentrations have been recorded in the Drava River valley and in soils above the alluvial and flood plain deposits. In addition to that, increased lead concentrations have also been noticed in soils on the Mura River alluvium. These are the consequences of the lead ore deposits situated more upstream (Austria, Slovenia), where the intense mining activity has been existing for the last two centuries (Bleiberg, Mežica, and others).

Coastal Croatia • Unlike the other regions, Coastal Croatia has high lead concentrations in soils. Although the concentrations in the Dinarides have smaller range than in the northern part of the country not exceeding 177 mg/kg (while the minimum is only 10 mg/kg), the concentration values for lead are mostly between 46 and 60 mg/kg. The median value is 48.7 mg/kg, which is extraordinarily high. The highest concentrations in soil samples are found in the foothills of Velebit Mt. stretching along the coast to the east where it resumes the broad zone in the Dalmatian hinterland east of Obrovac towards Knin and further to the southeast. The high concentration of lead in soil is observed on the Central Dalmatian islands such as Brač and Hvar. The flysch zone of Istria contains the lowest quantities of lead. All these anomalies can be associated with the atmospheric pollution in the red soils.

Mountainous Croatia • As opposed to the coastal belt, the mountainous region is characterized by high concentration of lead in soil though its areal distribution is devoid of clearly outlined zones of considerable contamination. The lead concentration ranges from 14 to 136 mg/kg with a high median amounting to 39 mg/kg. The most elevated concentrations are associated with the mountainous belts of Gorski Kotar (Risnjak) and Lika (Velebit Mt.) indicating atmospheric pollution. The lowest concentration values are present in the central Lika and intermediary area towards the Pannonian plain (Posavina) with values between 20 and 33 mg/kg.

Olovo • Lead
Pb (mg/kg)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Skandij je litofilni element u tragovima. On je prijelazni element koji prati željezo, a podređeno i aluminij. Prema učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 35. mjestu (slično olovu ili kobaltu).

Clarke vrijednost skandija je 10 mg/kg. Srednji sadržaj u magmatiskim stijenama je 22 mg/kg (ultrabaziti 15 mg/kg, pirokseniti do 200 mg/kg, oceanski toleitni bazalti >30 mg/kg, bazalti 30 mg/kg, granodioriti 14 mg/kg i graniti 7 mg/kg). Šejlovi imaju srednji sadržaj oko 15 mg/kg, pješčenjaci 1 mg/kg i karbonati 1 mg/kg. Srednji sadržaj u tlima je 16 mg/kg.

Vlastiti minerali vrlo su rijetki: thortveitit ((Sc,Y)₂(Si₂O₇) – do 37 % Sc) i beril koji sadrži skandij (bazit Sc₂Be₃(Si₆O₁₈) – do 7 % Sc). On je element u tragovima u svim Fe-Mg silikatima, u cirkonu, volframitu (do 0,2 % Sc), kasiteritu (do 0,1 % Sc), rutilu (do 0,1 % Sc) i mineralima rijetkih zemalja kao monacit (do 0,1 % Sc) i ksenotim (do 0,9 % Sc). U rešetkama kristala može zamijeniti Mg, Fe, Cr i Ti. Tijekom magmatske frakcionacije nakuplja se u mafitima (7 puta češće nego u kiselim stijenama).

Skandij se skuplja u pegmatitima u kontaktu s ultrabazitima ili bazitima i u hidrotermalnim ležištima, udružen s Zr, Hf, Be, Nb, Ta, Ti, Y i rijet-

kim zemljama. Fosforiti i pješčenjaci s fosilnom organskom tvari mogu imati velike koncentracije ovog elementa. Hidrolizira iznad pH 6,5. Topiv je u obliku bikarbonatnih, sulfatnih i organskih kompleksa. Karbonati imaju također velike koncentracije skandija.

Mafitne stijene se razmjerno lako troše i tako se skandij lako oslobađa u sekundarni okoliš. Poput željeza, umjereno je mobilan. Skandij se adsorbira na Al- i Fe-hidrokside, te na minerale glina. U sedimentima vezan pretežito za rezistentne minerale (tinjce), a nalazimo ga i u teškoj mineralnoj frakciji.

Skandij nije esencijalan element i on je element ravnoteže kao i Al. Inače je malo poznato o njegovoj otrovnosti. Može biti kancerogen.

Skandij se proizvodi u vrlo malim količinama. Gotovo nema tehničke iskoristivosti.

Antropogeni utjecaj tog elementa na okoliš je nepoznat.

Sc

Scandium is a lithophile trace element. It is a transitional element accompanying iron, and subordinately also aluminium. It is 35th in abundance in the Earth's crust, similar to lead and cobalt.

The Clarke value of scandium is 10 mg/kg. Its mean content in igneous rocks is 22 mg/kg (ultrabasites 15 mg/kg, pyroxenites up to 200 mg/kg, oceanic tholeiitic basalts ≥30 mg/kg, basalts 30 mg/kg, granodiorites 14 mg/kg, and granites 7 mg/kg). In shales, its mean content is about 15 mg/kg, in sandstones 1 mg/kg, and in carbonates 1 mg/kg). In soils, its mean content is 16 mg/kg.

Proper scandium minerals are very rare: thortveitite ((Sc,Y)₂(Si₂O₇) – up to 37 % Sc, and beryl containing scandium (bazzite Sc₂Be₃(Si₁₆O₁₈) – up to 7 % Sc. However, scandium is a trace element in all Fe-Mg silicates: zircon, wolframite (up to 0.2 % Sc), cassiterite (up to 0.1 % Sc), rutile (about 0.1 % Sc), and in rare earth minerals, such as monazite (up to 0.1 % Sc) and xenotime (up to 0.9 % Sc). In crystal lattices it can replace Mg, Fe, Cr, and Ti. During igneous fractionation it concentrates in mafic rocks seven times as much as in acid rocks.

Scandium is concentrated in pegmatites on contacts with ultrabasites or basites, and in hydrothermal ore deposits, associated with Zr, Hf, Be, Nb, Ta, Ti, Y, and rare earths. Phosphorites and sandstones with high percentage of organic matter may contain high concentrations of scandium. It hydrolyzes above pH 6.5. It is soluble in the form of bicarbonate, sulphate, and organic complexes. Carbonates also have high concentrations of scandium.

Mafitic rocks are relatively easily weathered and scandium is thus easily released into the secondary environment. It is moderately mobile, as iron. It adsorbs on Al- and Fe-hydroxides as well as on clay minerals. In sediments, scandium is mostly associated with resistant minerals (micas) but it can also be found in heavy mineral fraction.

Scandium is not an essential element; it is, like aluminum, an equilibrium element. Its toxicity is poorly known, but it can be cancerogenic.

Scandium is produced in small quantities. It is almost of no technical use.

Anthropogenic influence of scandium on the environment is not known.

PROSTORNA RASPODJELA SKANDIJA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Izmjerene koncentracije skandija u središnjoj Hrvatskoj kreću se od 2 do 25 mg/kg s medijanom od 10 mg/kg, što je u rangu srednje vrijednosti za čitavu zemlju (11 mg/kg).

U sjevernim dijelovima regije, osim malih pojava, koncentracije su ispod vrijednosti medijana. Područje Banovine, posavski dio od Siska do Jasenovca i prijelazno područje prema Dinaridima ima povećane koncentracije skandija koje su najvećim dijelom geogenog podrijetla. Najveće koncentracije izmjerene su na području Ribnika i Slunja. Anomalija kod Slunja može biti povezana s vojnim aktivnostima na slunjskom vojnom poligonu.

Posavina • Područje ove regije pokazuje raspon koncentracija skandija od 5 do 23 mg/kg i s vrijednošću medijana od 10 mg/kg, što je u razini vrijednosti za regiju Središnja Hrvatska, a i za čitavu zemlju.

Povećane koncentracije izmjerene su u tlima iznad metamorfnih stijena na planini Psunj te nad poplavnim sedimentima u dolini Save. Te anomalije su geogenog podrijetla i vezane su uz bazične i metamorfne stijene na Psunju te za tinjce u aluvijalnim sedimentima Save.

Ostala područja ove regije imaju koncentracije skandija u visini ili ispod vrijednosti medijana za čitavu regiju.

Podravina • Raspon koncentracija skandija u tlima ove regije je od 5 do 17 mg/kg. Vrijednost medijana je 10 mg/kg.

Koncentracije iznad vrijednosti medijana zabilježene su u tlima na poplavnim sedimentima rijeka Drave i Mure, što je posljedica

vezanja skandija na tinčaste minerale i minerale teške frakcije. Ostala područja regije imaju koncentracije ovog elementa niže od medijana.

Primorska Hrvatska • Koncentracija skandija u primorskom pojasu u širokom je rasponu od 1 do 34 mg/kg, uz medijan od 12 mg/kg, ali su povećane koncentracije uglavnom raštrkane u obliku malih zona u Istri (Učka i Čićarija), oko Senja u Hrvatskom primorju, a u Dalmaciji u području Dinare te istočno od Splita. Najmanje koncentracije (<8 mg/kg) vezane su uz flišne zone, a posebice se ističu Ravni kotari te područje oko sliva rijeke Neretve.

Gorska Hrvatska • Prosječna koncentracija skandija u području gorske Hrvatske (Me = 10 mg/kg) ne razlikuje se bitno od prosjeka za čitavu Hrvatsku (Me = 11 mg/kg), što je iznad europskog prosjeka (Me = 8,21 mg/kg). Međutim, ova se regija odlikuje velikim koncentracijama koje dosežu do 115 mg/kg u prijelaznom području prema središnjoj Hrvatskoj (Kordun). Ova zona iznimno opterećena skandijem u vezi je s vojnim poligonom koji zauzima znatnu površinu u okolici Slunja. U ovom slučaju vjerojatno je riječ o dodatku slitinama koje se upotrebljavaju za ojačanje oklopa vojnih vozila. U ostalim dijelovima gorske Hrvatske koncentracije skandija najčešće su u rasponu od 9 do 13 mg/kg, osim u dijelu Gorskog kotara na granici sa Slovenijom, gdje su one manje i spuštaju se ispod 7 mg/kg, a minimum za čitavu regiju je 1 mg/kg.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF SCANDIUM

Central Croatia • The measured concentrations of scandium in Central Croatia vary from 2 to 25 mg/kg, with the median of 10 mg/kg, which is about the same as the median value for the entire country.

The northern parts of the region have concentrations below the median value, except for minor occurrences. The area of Banovina, the area along the Sava River between Sisak and Jasenovac, and the transitional area toward the Dinarides have increased scandium concentrations, which are mostly of geogenic origin. Maximum concentrations have been registered in the surroundings of Ribnik and Slunj. The Slunj anomaly can perhaps be linked with military activities on the Slunj military test range.

Posavina • In this region, the range of scandium concentrations vary from 5 to 23 mg/kg, with the median of 10 mg/kg, which generally corresponds to the range in Central Croatia and the entire country.

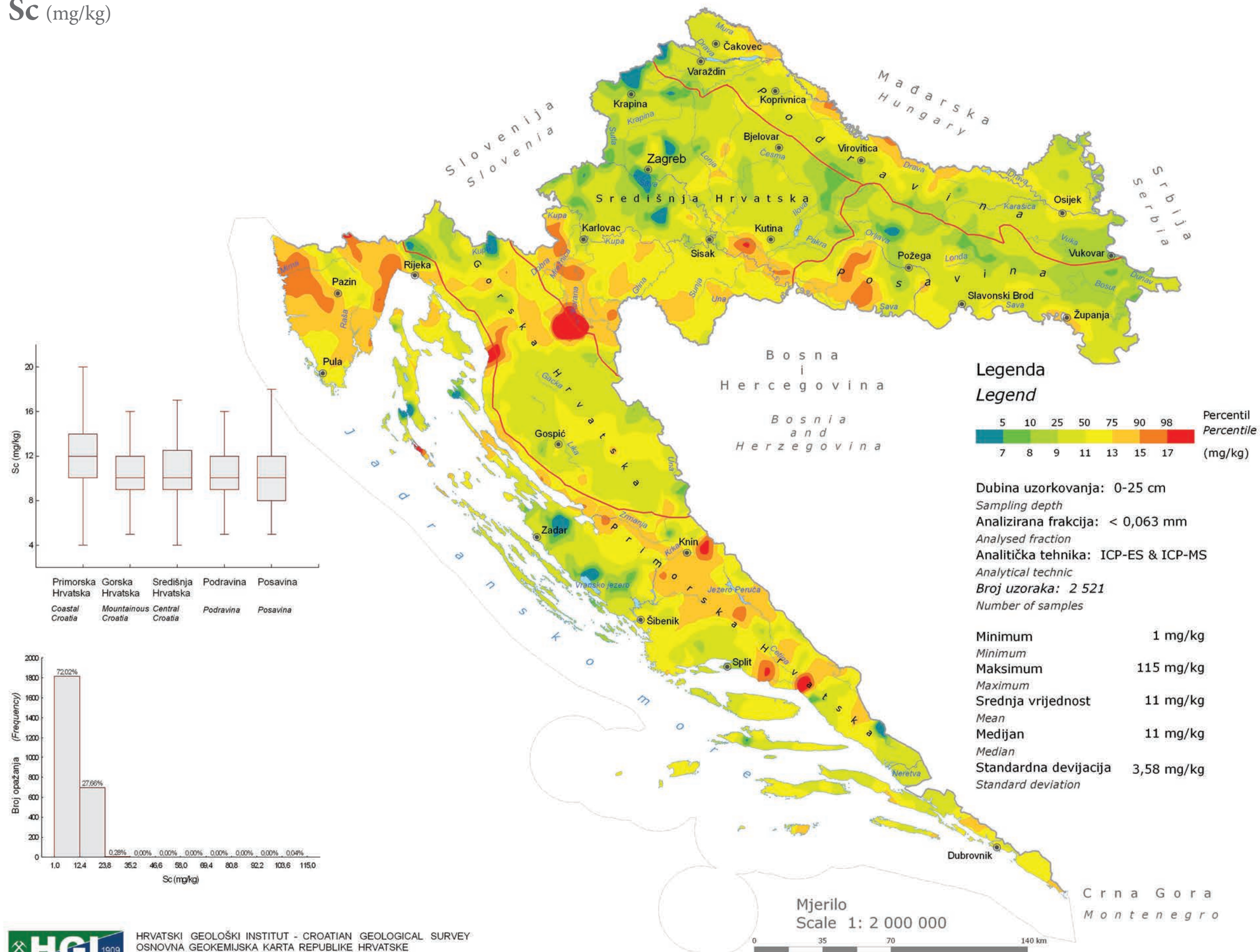
Increased concentrations have been measured in soils above the metamorphic rocks on Psunj Mt. and above the flood sediments in the Sava valley. These anomalies are of geogenic origin and may be connected with basic and ultrabasic rocks on Psunj Mt. and with the micas in alluvial deposits of Sava.

Other parts of this region have the concentration of scandium in soil around the median value of the region or below it.

Podravina • The range of scandium concentrations in soils of this region is between 5 and 17 mg/kg. The median value is 10 mg/kg. The concentrations exceeding the median value have been recorded in soils on flood deposits of the Drava and Mura Rivers, which is the consequence of scandium linkage to micaceous minerals and heavy fraction minerals. Other parts of this region have scandium concentrations in soils below the median.

Skandij • Scandium

Sc (mg/kg)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Stroncij je litofilni element u tragovima, prikriven kalcijem i barijem, a u magmatskom okolišu vezan uz kalcij. Prema učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 16. mjestu.

Vrijednost Clarke stroncija iznosi 340 mg/kg. Srednji sadržaj u magmat-skim stijenama je 375 mg/kg (ultrabaziti 9,8 mg/kg, baziti 465 mg/kg i graniti 100 mg/kg). Od sedimentnih stijena šejlovi imaju srednji sadržaj stroncija 300 mg/kg, pješčenjaci 20 mg/kg, a karbonati 610 mg/kg. Sred-nji sadržaj tog elementa u tlu iznosi 300 mg/kg.

Glavni minerali stroncija su celestin (SrSO_4 – do 48 % Sr) i stroncijanit (SrCO_3 – do 59 % Sr), a nalazimo ih u hidrotermalnim žicama, sedimen-tnim stijenama i u sekundarnom okolišu. Stroncij je element u tragovima u kalcijским piroksenima i amfibolima, alkalijskim feldspatima i plagi-oklasima, apatitu, titanitu, granatu, kalcitu (od 0,01 do 0,1 % Sr), arago-nitu (do 1 % Sr), anhidritu i gipsu (od 0,1 do 1 % Sr) i baritu (od 0,1 do 14 % Sr). Tijekom magmatskih procesa Sr^{2+} može zamijeniti i Ca^{2+} i K^+ .

Stroncij se skuplja u alkalijskim stijenama, transgresivnim sedimenti-ma i evaporitima. U morskoj vodi ga ima oko 8,1 mg/L ($\text{Ca/Sr} = 50$),

a u slatkoj vodi 0,08 mg/L ($\text{Ca/Sr} = 200\text{--}250$). Umjetna gnoji-va obogaćuju tla stroncijem.

Stroncij je po svojstvima mobilnosti između Ca i Ba. U potoč-nim sedimentima granitskih područja Sr se djelomično nalazi s kalijem u krupnoj frakciji, a djelomično s kalcijem u sitnoj frakciji. Oslobođanje stroncija iz feldspata tijekom trošenja teče razmjerno po-lako. Tako dugo dok pH vrijednost ostaje ispod 5,5 oslobođeni Sr^{2+} ion će ostati vrlo mobilan ili će uz prisutnost CO_2 precipitirati kao karbonat.

Stroncij nije biogeni element za većinu organizama. Supstituirao Ca, a u njegovoj prisutnosti je gotovo neotrovan. Taj element sam po sebi prak-tički je neotrovan, ali Sr-izotop ^{90}Sr je visoko radiotoksičan. Koncentrira se u morskim plavim algama.

Svjetska proizvodnja stroncija je 2×10^4 t/godinu.

Antropogeni utjecaj na okoliš je manje značajan.

Sr

Strontium is a trace lithophile element, disguised by calcium and barium, in igneous environment associated to calcium. It occupies 16th place in abundance in the Earth's crust.

The Clarke value of strontium is 340 mg/kg. Its mean content in igneous rocks is 375 mg/kg (ultrabasites 9.8 mg/kg, basic rocks 465 mg/kg, granites 100 mg/kg). Among sedimentary rocks, shales have the mean content of strontium of 300 mg/kg, sandstones 20 mg/kg, and carbonates 610 mg/kg). Its mean content in soil is 300 mg/kg.

Main strontium minerals are celestite (celestine) (SrSO_4 – up to 48 % Sr) and strontianite (SrCO_3 – up to 50 % Sr). They occur in hydrothermal veins, sedimentary rocks, and in secondary environment. Strontium is also a trace element in calcium pyroxenes and amphiboles, apatite, titan-ite, garnet, calcite (from 0.01 to 0.1 % Sr), aragonite (up to 0.1 % Sr), anhydrite and gypsum (from 0.01 to 0.1 % Sr), and barite (from 0.1 to 14 % Sr). During igneous processes, Sr^{2+} may replace Ca^{2+} and K^+ .

Strontium concentrates in alkaline rocks, transgressive sediments and evaporites. Its content in seawater is about 8.1 mg/L ($\text{Ca/Sr} = 50$) and in freshwater 0.08 mg/L ($\text{Ca/Sr} = 200\text{--}250$). Soil is enriched with strontium through artificial fertilization.

According to its mobility, strontium is between Ca and Ba. In stream de-posits of the granitic areas Sr occurs partly with potassium in coarse-grained fraction and partly with calcium in fine-grained fraction. During weathering, strontium is relatively sluggishly released from feldspars. As long as the pH value remains below 5.5, the freed Sr^{2+} ion will remain very mobile or, in the presence of CO_2 , will precipitate as carbonate.

For the majority of organisms, strontium is not a biogenic element. It replaces Ca, in the presence of which it is almost non-poisonous. Also, strontium is by itself practically non-poisonous, but its isotope ^{90}Sr is highly radiotoxic. It concentrates in green algae in seawater.

World production of strontium is 2×10^4 t/yr.

Anthropogenic influence to the environment is less important.

PROSTORNA RASPODJELA STRONCIJ PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Na osnovi koncentracija stroncija u tlu sje-vernini se dio Hrvatske također jasno može razlikovati od gorskog i primorskog dijela. Iako je koncentracija stroncija relativno veli-ka u karbonatnim stijenama (srednji sadržaj 610 mg/kg), koncen-tracije u tlima iznad karbonatnih sedimenata relativno su male.

Izmjerene koncentracije u ovoj regiji kreću se od 35 do 1.043 mg/kg s vrijednošću medijana od 102 mg/kg, što je povećano u odnosu na medijan čitave Hrvatske (99 mg/kg).

Sjeverni dio regije ima znatno veće koncentracije stroncija nego južni. Tu su koncentracije stroncija vjerojatno vezane na sitniju mineralnu frakciju, jer je čitavo to područje pretežito izgrađeno od sitnozrnatih klastičnih sedimenata. Anomalne i maksimalne koncentracije geogenog su podrijetla, a zabilježene su na Banovi-ni (Zrinska gora) i na Medvednici. Povezane su s pojavom bazič-nih vulkanskih stijena koje imaju prirodno visok sadržaj stronci-ja. Najmanje koncentracije nalazimo u južnom dijelu regije u tlima iznad karbonatnih stijena.

Posavina • Raspon izmjerenih koncentracija stroncija u ovoj re-giji kreće se od 50 do 624 mg/kg s medijanom od 107 mg/kg, što je povišeno u odnosu na cijelu Hrvatsku.

Čitava regija pokazuje povećane koncentracije, što je posljedica sitnozrnatih sastava sedimenata u podlozi na tom području. Anomalne koncentracije registrirane su na Papuku, Psunju, Krn-diji, Požeškoj gori i Dilj gori. Sve te pojave rezultat su podloge ko-ja je na tim područjima pretežito izgrađena od bazičnih vulkan-skih stijena.

Podravina • Koncentracije stroncija u ovoj regiji u rasponu su od 62 do 1.090 mg/kg s medijanom od 125 mg/kg koji je najveći u Hrvatskoj.

Gotovo bez iznimke, čitava regija ima povećane koncentracije stroncija u odnosu na medijan. Anomalne koncentracije vezane su uz tla koja su iznad sitnozrnatih aluvijalnih sedimenata Drave, Mure i Dunava.

Primorska Hrvatska • Povećane koncentracije stroncija u pri-morskoj regiji Hrvatske vezane su za rasprostiranje flišnih zona, tako da su najveće koncentracije zabilježene u unutrašnjosti Istre (siva Istra), gdje iznose i do 588 mg/kg, u području Splita i južno od Makarske. Ravni kotari također se odlikuju povećanim kon-centracijama stroncija, ali one ne prelaze 258 mg/kg. U ostalim dijelovima primorske Hrvatske koncentracije variraju pretežito između 70 i 100 mg/kg, a najmanje koncentracije izmjerene su u području Knina i sežu ispod 60 mg/kg (raspon za čitavu primor-sku regiju iznosi od 22 do 588 mg/kg). Medijan iznosi 86 mg/kg, što je niže nego za čitavu Hrvatsku ($\text{Me} = 99$ mg/kg), a također i ispod europskog prosjeka koji iznosi 89 mg/kg.

Gorska Hrvatska • Gorska Hrvatska je regija s najmanjim koncen-tracijama stroncija za čitavu Hrvatsku. Njihov je raspon od 31 do 250 mg/kg s medijanom 80 mg/kg. Osim nekoliko izoliranih zona s izrazito malim koncentracijama stroncija (od 22 do 62 mg/kg) koje se pojavljuju u Gorskom kotaru te u jugoistočnom dijelu Like (podno Velebita), najveći dio regije koncentriran je oko medijana i vrijednostima uglavnom u rasponu od 70 do 100 mg/kg.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF STRONTIUM

Central Croatia • Based on strontium concentrations in soil, North Croatia can again be distinguished from its mountainous and coast-al parts. Although the strontium concentration in carbonate rocks is relatively high (the median content being 610 mg/kg), its concen-tration in soils above the carbonate bedrock remains relatively low. In this region, the measured strontium concentrations vary from 35 to 1043 mg/kg, with the median value of 102 mg/kg, which is higher than the average median for Croatia (99 mg/kg).

The northern part of this region has more considerable concen-trations than the southern part. Here, the strontium concentra-tions are probably connected with a finer mineral fraction, for the whole area is mostly built up of fine-grained clastic sediments. Anomalous and maximum concentrations are of geogenic origin, occurring in Banovina (Zrinska Gora Mt.) and on Medvednica Mt. They are connected with the occurrences of basic volcanic rocks, which have naturally high strontium content. The lowest concentrations can be found in the southern part of the region, in soils lying above carbonate bedrock.

Posavina • In this region, the range of measured strontium con-centrations is between 50 and 624 mg/kg, with the median of 107 mg/kg, which is higher than for the entire Croatia.

The whole region shows increased concentrations, which is the consequence of the fine-grained sediments in the substrate. Anomalous concentrations have been registered on the Papuk, Psunj, Krndija, Požeška Gora and Dilj Gora Mts. All these occur-rences are due to the substrate, which is mostly built of basic vol-canic rocks in all the mentioned mountains.

Podravina • In this region, concentrations of strontium vary be-tween 62 and 1090 mg/kg, with the median of 125 mg/kg, which is the highest value in Croatia.

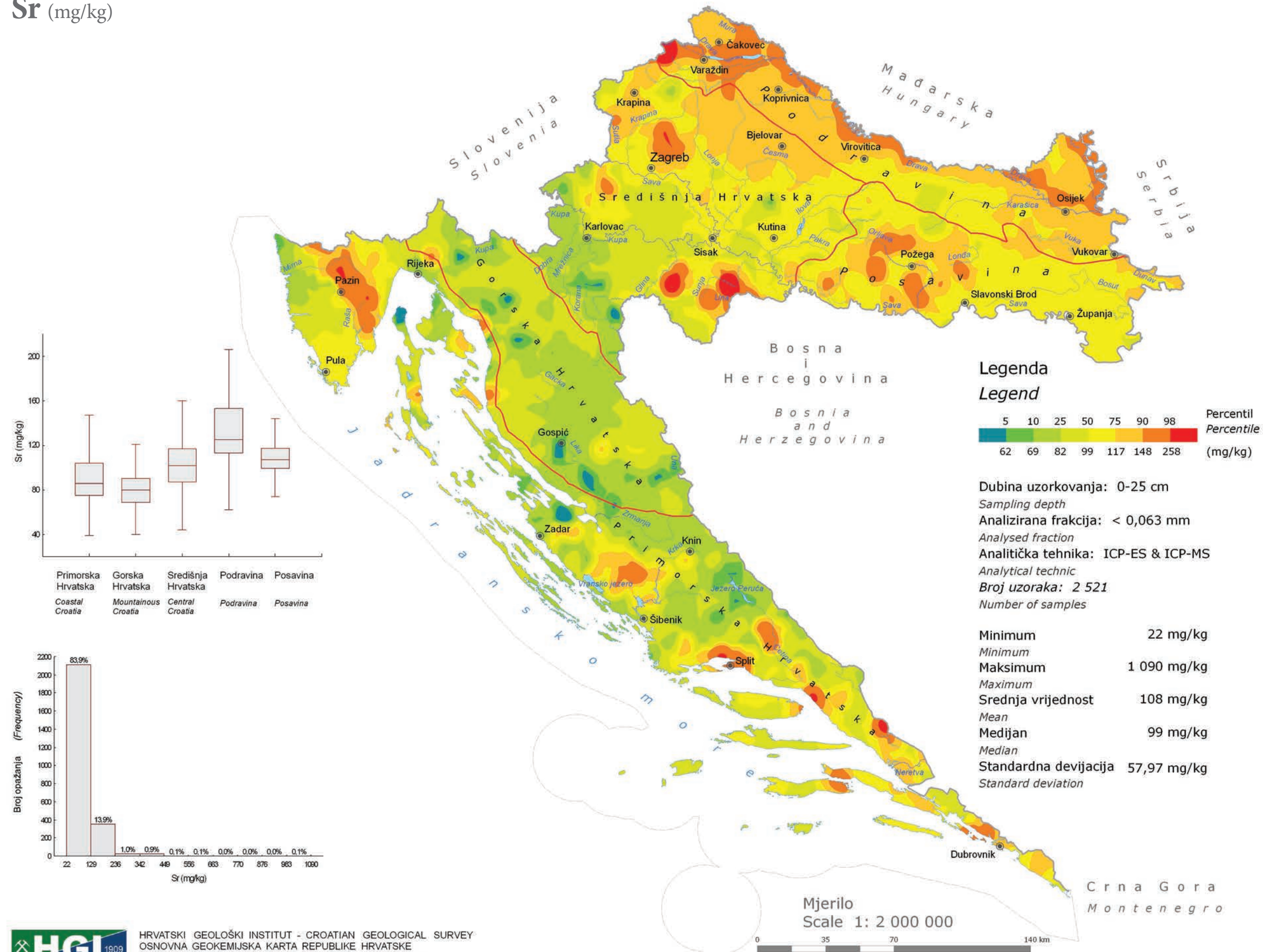
Almost without exception, the entire region has higher concen-trations than the median value. Anomalous concentrations occur in soils that lie above fine-grained alluvial sediments of the Drava, Mura and Danube Rivers.

Coastal Croatia • Increased concentrations of strontium in the coastal region are related to the dispersal of flysch zones so that the highest concentrations are registered in the interior of Istria (»grey Istria«) amounting to 588 mg/kg, in the area of Split and south of Makarska. Ravni Kotari area is also typical for its elevated concen-trations of strontium but only below the value of 258 mg/kg. In other portions of Coastal Croatia concentrations range mainly from 70 to 100 mg/kg whereas the lowest values have been ob-served in the vicinity of Knin, falling below 60 mg/kg (range for entire Croatia is from 22 to 588 mg/kg). The median is 86 mg/kg, which is lower than the value for the entire country ($\text{Me} = 99$ mg/kg) but also lower than the European average of 89 mg/kg.

Mountainous Croatia • Mountainous Croatia is a region of the lowest strontium concentrations for the entire territory of Croatia. The range of values is between 31 and 250 mg/kg with the median of 80 mg/kg. Apart from a few zones of particularly low concen-trations of strontium (from 22 to 62 mg/kg) occurring in Gorski Kotar and in the southeastern portions of Lika (in the foothills of Velebit Mt.) most of the region is focused around the median with the values varying mainly between 70 and 100 mg/kg.

Stroncij • Strontium

Sr (mg/kg)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Torij je litofilni element u tragovima udružen s uranom, cerijem, lantanom i drugim elementima rijetkih zemalja, a prema učestalosti u Zemljinoj kori je na 37. mjestu.

Vrijednost Clarke torija je 13 mg/kg. Srednji sadržaj tog elementa u ultrabazitima je 0,005 mg/kg, u bazitima 3 mg/kg, u neutralnim stijenama 7 mg/kg, a u kiselim stijenama 18 mg/kg. Od sedimentnih stijena srednji sadržaj u šejlovima je 12 mg/kg, pješčenjacima 5,5 mg/kg, a u karbonatima 1,7 mg/kg. Tla sadrže oko 13 mg/kg torija.

Minerali koji sadržavaju torij su torijanit (ThO_2 – do 88 % Th, torit $\text{Th}[\text{SiO}_4]$ – do 71 % Th) i monacit ($\text{Ce,La,Nd,Th}(\text{PO}_4)$ do 13 % Th). On se pojavljuje u mineralima urana i u cirkonu (do 11 % Th), alanitu (do 3 % Th), ksenotimu (do 2,6 % Th) i u kompleksnim oksidima s Ti, Nb i Ta. Može ući i u rešetku minerala apatita te se u tlu pojavljuje preko umjetnih gnojiva.

Torij se obogaćuje u kasnoj fazi magmatske frakcionacije (u pegmatitima zajedno s uranom). U alkalijским stijenama i karbonatitima obogaćuje se zajedno s La, Ce i drugim rijetkim zemljama. Nalazimo ga u rezidualnim ležištima zajedno s monacitom. Slatka voda ima srednji sadržaj torija 0,0001 mg/L. Hidrolizira kod pH 3,5.

Torij dolazi u mnogim rezistentnim mineralima pa se stoga ne oslobađa lako u okoliš. Mobilnost mu je vrlo mala, i to zbog velike otpornosti tih minerala na trošenje. Jedino se razmjerno lako oslobađa iz apatita i tada se može adsorbirati na minerale glina i na Al-hidrokside.

Torij nije esencijalni elementSvjetska proizvodnja torija je 2×10^3 t/god. U metalurgiji torij se rabi za visokotemperaturne materijale, legure, specijalna stakla i gorivo je za reaktore.



Thorium is a lithophile element, associated with uranium, cerium, lanthanum, and other rare earth elements and it is 37th in abundance in the Earth's crust.

The Clarke value of thorium is 13 mg/kg. Its mean content in ultrabasites is 0.005 mg/kg, in basic rocks 3 mg/kg, in neutral rocks 7 mg/kg, and in acid rocks 18 mg/kg. Among the sedimentary rocks, its mean content in shales is 12 mg/kg, in sandstones 5.5. mg/kg, and in carbonates 1.7 mg/kg. Soils contain around 13 mg/kg of thorium.

Minerals containing thorium are thorianite (ThO_2 – up to 88 % Th), thorite (TbSiO_4 – up to 71 % Th), and monazite ($(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$ up to 13 % Th). It also occurs in uranium minerals and in zircon (up to 11 % Th), allanite (up to 3 %), xenotime (up to 2.6 % Th), and in complex oxides with Ti, Nb, and Ta. It can also enter the lattice of apatite and thus occur in soils through artificial fertilizers.

Thorium becomes abundant in the late phase of igneous fractionation (in pegmatites together with uranium). In alkaline rocks and carbonates it is abundant together with La, Ce, and other rare earths. It can also be found in residual ore deposits together with monazite. Its content in freshwater is 0.0001 mg/L and it hydrolyzes at pH 3.5

Thorium occurs in many resistant minerals and is not easily released into the environment; its mobility is therefore very restricted. It is easily released only from apatite and then can be adsorbed to clay minerals and Al-hydroxides.

Thorium is not an essential element.

World production of thorium is 2×10^3 t/yr. Thorium is used in metallurgy in the production of high-temperature materials, alloys, special glasses, and as fuel for nuclear reactors.

PROSTORNA RASPODJELA TORIJA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Koncentracije torija u ovoj regiji kreću se od 2 do 23 mg/kg s medijanom od 12 mg/kg, što je na razini vrijednosti za čitavu Hrvatsku.

Veći dio regije ima koncentracije torija niže od medijana. Povećane koncentracije torija zabilježene su u južnom dijelu regije i to na potezu od Ribnika do područja istočno od Slunja. To je vjerojatno posljedica trošenja karbonatnih stijena u podlozi i akumuliranje torija u tlu (karstifikacija). Nadalje, povećane koncentracije torija zabilježene su u karlovačkoj depresiji te u aluviju Lonje i Glogovnice i posljedica su koncentriranja torija u sitnozrnatim sedimentima (siliti, gline).

Posavina • Raspon koncentracija torija u Posavini je od 3 do 19 mg/kg s medijanom od 11,6 mg/kg.

Zapadni dio regije ima koncentracije torija u tlu nižu od medijana. Povećane koncentracije zabilježene su u istočnom dijelu regije, gdje se u podlozi nalaze pretežito prapori.

Podravina • Torij u ovoj regiji u rasponu je od 7 do 16 mg/kg s vrijednošću medijana od 12 mg/kg, što je u visini medijana za Hrvatsku.

U većem dijelu regije, slično kao i u dvije prethodne regije, koncentracije torija manje su od vrijednosti medijana. Povećane koncentracije zabilježene su u istočnom dijelu koje u podlozi ima praporne, odnosno praporo-like sedimente i sedimente močvar-

nih područja. Povećane koncentracije zabilježene su i u tlima na aluvijalnim sedimentima Drave.

Primorska Hrvatska • Koncentracije torija u tlima primorske regije u širokom su rasponu od 2 do 29,7 mg/kg, što znači da sadržavaju i najmanje i najveće koncentracije u čitavoj Hrvatskoj. Medijan iznosi 16 mg/kg, što je znatno više od europskog prosjeka (7,24 mg/kg). Veličina medijana upućuje također i na činjenicu da su i prosječne koncentracije u primorskoj Hrvatskoj veće nego u ostatku zemlje. Najmanja koncentracija tog elementa u tlu vezana je uz flišne zone – središnja Istra i Ravni kotari (zaleđe Zadra i Biograda) te neki otoci (Rab, Pag, Cres), uski pojas fliša uz more podno Kozjaka (Split) i Mosora te delta Neretve. Najveće koncentracije (u prosjeku od 15 do 22,5 mg/kg) karakteristične su za srednju i južnu Dalmaciju, posebno za primoštensko zaleđe, Cetinsku krajinu, istočni dio Biokova, Konavle te otok Lastovo.

Gorska Hrvatska • Koncentracija torija u tlima gorske Hrvatske kreće se u rasponu od 3 do 22,7 mg/kg i najčešće ne prelazi vrijednost od 18 mg/kg. Medijan je niži nego u primorskoj regiji – 13 mg/kg. Teško je izdvojiti zone obilježene znatnim varijacijama posebno u području povećanih koncentracija. Znakovito je da su u dolini Kupe na granici sa Slovenijom (na potezu Brod Moravice – Završje) zabilježene najmanje koncentracije torija u tlu koje iznose do 3 mg/kg.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF THORIUM

Central Croatia • Concentrations of thorium in this region vary from 2 to 23 mg/kg, with the median of 12 mg/kg, which is about the same as for the entire Croatia.

The largest part of the region has thorium concentrations below the median value. Increased concentrations have been recorded in the southern part of the region, i.e. in the area between Ribnik and east of Slunj. This is probably the result of weathering of the carbonate bedrock and the accumulation of thorium in the soil (karstification). Further on, increased thorium concentrations have been registered in the Karlovac depression and in the alluvium of the Lonja and Glogovnica Rivers, as the consequence of thorium concentration in fine-grained sediments (siltites, clay).

Posavina • The range of thorium concentrations in Posavina is between 3 and 19 mg/kg, with the median being 11.6 mg/kg.

In the west part of the region, thorium concentrations in soil are below the median. Increased concentrations have been registered in the eastern part of the region, where the soil is lying on the loess substrate.

Podravina • In this region, thorium concentrations vary from 7 to 16 mg/kg, with the median of 12 mg/kg, which is also the median value for the entire Croatia.

As is also the case in the two preceding regions, the largest part of this region has thorium concentration in soil below the median value. Increased concentrations have been registered in the eastern part, where the substrate consists of loess and loess-like de-

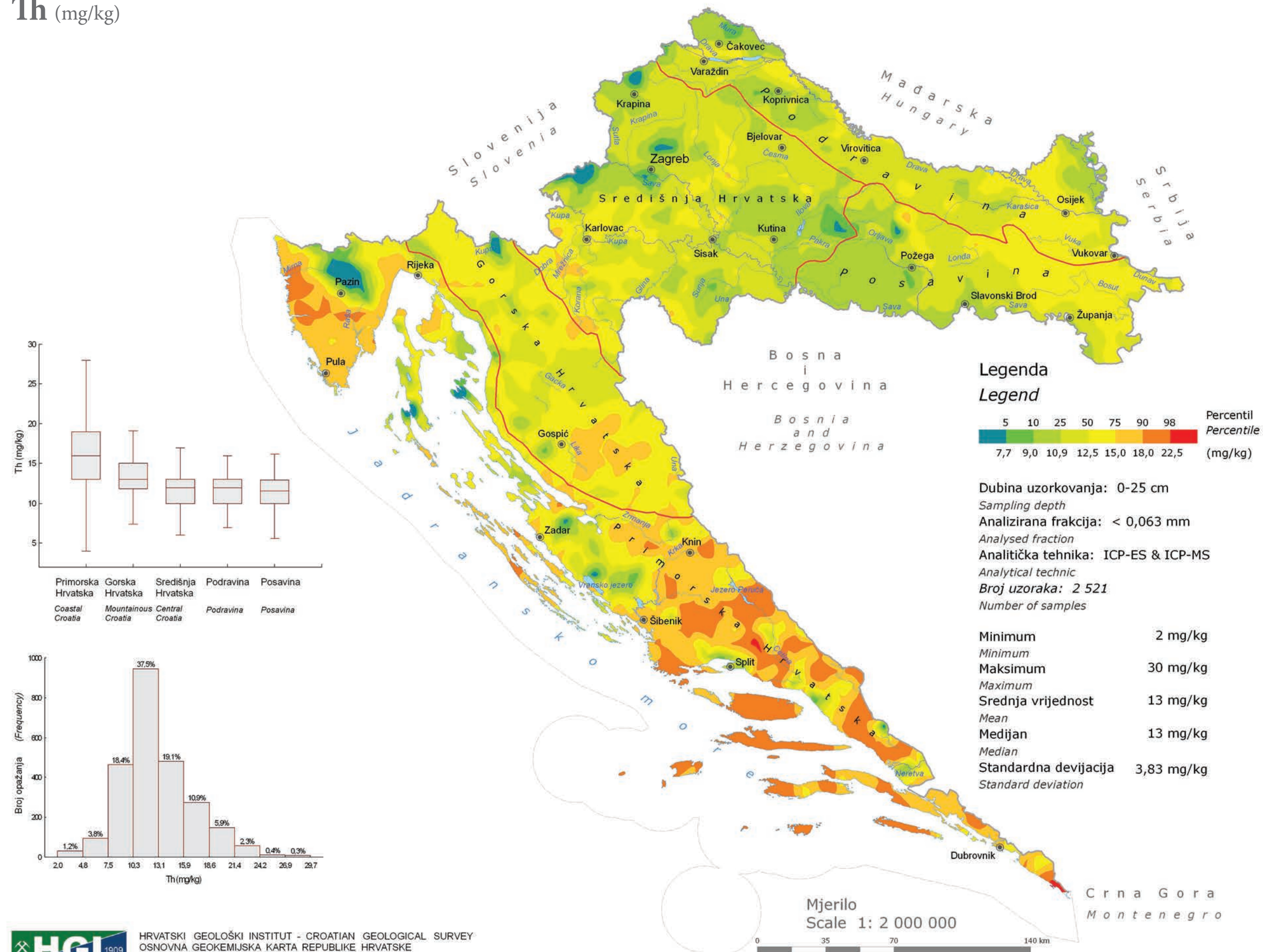
posits, as well as marshy sediments. Increased concentrations have also been noticed in soils lying on the alluvial deposits of the Drava River.

Coastal Croatia • Thorium concentrations in the soils of the coastal region range widely from 2 to 29.7 mg/kg containing both minimum and maximum values for the whole country. The median is 16 mg/kg, which is significantly higher with respect to the European average (7.24 %). The median value also indicates that the average values in the coastal region are higher than in the rest of the country. The lowest concentration of this element in soil is associated with flysch zones – central Istria and Ravni Kotari (Zadar and Biograd hinterlands) some of the islands (Rab, Pag, Cres), narrow flysch coastal belt in the foothills of Kozjak (Split) and Mosor Mts. as well as the Neretva delta. The highest quantities (15–22.5 mg/kg on average) are typical for central and south Dalmatia, particularly for Primošten hinterland, then for the eastern part of Biokovo Mt., for Konavle and the Lastovo Island.

Mountainous Croatia • The concentrations of thorium in the soils of the mountainous region range between 3 and 22.7 mg/kg but they are mostly below the value of 18 mg/kg. The median value is lower than in the coastal region amounting to 13 mg/kg. It is difficult to separate zones with significant variations, especially where elevated concentrations prevail. It is worth mentioning that in the Kupa River valley on the state border with Slovenia (along the line Brod Moravice – Završje) the lowest concentrations of thorium in soils are registered with values down to 3 mg/kg.

Torij • Thorium

Th (mg/kg)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Titanij je litofilni sporedni element i prema učestalosti u Zemljinoj kori je na 9. mjestu. S porastom alkaliniteta magme sadržaj titanija se povećava. Sklon je tvorbi akcesornih minerala.

Vrijednost Clarke tog elementa je 0,45 %. U magmatskim stijenama srednji sadržaj je 0,57 % (ultrabaziti 0,08 %, oceanski toleitni bazalti 0,9 %, bazalti 0,9 do 1,4 %, granodioriti 0,34 % i graniti 0,12 %). Srednji sadržaj titanija u šejlovima je 0,46 %, u pješčenjacima 0,15 %, a u karbonatima 0,04 %. U najčešćim tipovima tala koncentracija Ti kreće se od 0,1 do 1 %, sa srednjom vrijednošću oko 0,5 %. Veća je koncentracija u tlima tropskih krajeva (lateriti), nego u područjima umjerene klime. Kad jednom uđe u tlo, praktički je netopiv od pH 4 do pH 8.

Akcesorni minerali titanija su ilmenit (FeTiO_3 – do 32 % Ti), rutil, anatas i brukit (TiO_2 – do 60 % Ti) i titanit ($\text{CaTi}(\text{O})\text{SiO}_4$ – do 24,5 % Ti). Kod supstitucije Mg^{2+} ili Fe^{2+} Ti može ući u rešetku Fe-Mg silikata kao što su pirokseni, amfiboli i tinjci.

Titanij se skuplja u magmatskim i sedimentnim rudnim ležištima. U slatkoj vodi srednji sadržaj iznosi oko 0,003 mg/L. Hidrolizira kod pH 1,5. Topiv je preko organskih kompleksa.

Titanij je malo mobilan. Akcesorni minerali su najčešće otporni na trošenje pa se Ti u potočnom nanosu skuplja u sitnoj frakciji (teškim mineralima). U ilmenitu oksidira Fe^{2+} u Fe^{3+} uz tvorbu leukoksena. Nakon oslobađanja iz Fe-Mg silikata koji se relativno lako troše, titanij se adsorbira na minerale glina. Povećana mobilnost zapažena je u podzolima, jer pH i prisutnost organskih kiselina može imati važnu ulogu u njegovoj mobilnosti.

Titanij nije esencijalni element. Koncentrira se u nekim radiolarijama, silicijskim spužvama i ascidima. Neznatno je otrovan do neotrovan.

Svjetska proizvodnja ilmenita i rutila iznosi oko 6×10^6 t/god. Najviše se primjenjuje u zrakoplovstvu i vojnoj industriji. Osim toga, upotrebljava se za boje i pigmente, u medicini, te za titansku bijelu boju.

Raspršenje u okoliš se ne prepoznaje zbog njegova visokog udjela u geološkoj građi.

Ti

Titanium is an accessory lithophile element and occupies 9th place in abundance in the Earth's crust. The content of titanium increases with the increasing magma alkalinity. Titanium easily forms accessory minerals.

The Clarke value of titanium is 0.45 %. Its mean content in igneous rocks is 0.57 % (ultrabasites 0.08 %, oceanic tholeiitic basalts 0.9 %, basalts 0.9 to 1.4 %, granodiorites 0.34 % and granites 0.12 %). Its mean content in shales is 0.46 %, in sandstones 0.15 % and in carbonates 0.04 %. In most common soil types, the concentrations of titanium are between 0.1 and 1 %, with the mean value around 0.05 %. In the soils of tropical regions (laterite), the concentration is higher than in regions with a moderate climate. When titanium enters the soil, it is practically insoluble at pH 4 to pH 8.

Accessory minerals of titanium are ilmenite (FeTiO_3 – up to 32 % Ti), rutil, anatase, and brookite (TiO_2 – up to 60 % Ti), and titanite ($\text{CaTi}(\text{O})\text{SiO}_4$ – up to 24.5 % Ti). By substitution of Mg^{2+} or Fe^{2+} , titanium may enter into the lattice of Fe-Mg silicates, such as pyroxenes, amphiboles, and micas.

Titanium concentrates in igneous and sedimentary ore deposits. Its mean content in freshwater is 0.003 mg/L; it hydrolyzes at pH 1.5; and it is soluble with the aid of organic complexes.

Titanium is poorly mobile. Accessory minerals are mostly resistant to weathering and thus titanium mostly concentrates in fine-grained fraction (heavy minerals) of stream drift sediments. In ilmenite, it oxidizes Fe^{2+} into Fe^{3+} with the formation of leucoxene. After escaping from relatively easily weathered Fe-Mg silicates, titanium adsorbs to clay minerals. Its somewhat better mobility has been noticed in podzols, in which pH and the presence of organic acids may play an important role.

Titanium is not an essential element. It concentrates in some radiolaria, siliceous sponges and ascidians. It is non-poisonous or slightly toxic.

World production of ilmenite and rutile amounts to 6×10^6 t/yr. It is mostly used in aeronautics and military industry. In addition, it is used in the production of dyes and pigments, in medicine, and for titanium white.

Its dispersion into the environment is not recognized because of its high content in geological structure.

PROSTORNA RASPODJELA TITANIJA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Raspon izmjerenih vrijednosti titanija u ovoj regiji je od 0,08 do 1,126 % s medijanom od 0,39 %, što je neznatno ispod vrijednosti za Hrvatsku, ali znatno niže od vrijednosti medijana za Europu (Tablica 5.3).

Veći dio regije ima koncentracije niže od medijana. Povećane koncentracije zabilježene su na području karlovačke depresije te u porječju Lonje i Glogovnice, gdje su vezane uz tešku mineralnu frakciju u aluvijalnim sedimentima tih rijeka. Anomalne koncentracije izmjerene su na Medvednici. Te su koncentracije geogenog podrijetla i povezane su s pojavom bazičnih magmatskih stijena u podlozi.

Posavina • Koncentracija titanija u Posavini se kreće u rasponu od 0,14 do 0,7 % s medijanom od 0,401 %.

Povećane i anomalne koncentracije titanija zabilježene su u tlima iznad metamorfnih i magmatskih stijena Pšunja. One su posljedica geološke podloge (bazične vulkanske stijene, zeleni ortoškrljavci - i para-škrljavci). Povećane koncentracije u okolici Đakova te lokalno na južnom dijelu istočne Slavonije posljedica su teške mineralne frakcije u klastičnim sedimentima geološke podloge.

Podravina • Koncentracija titanija u tlima ove regije u rasponu je od 0,21 do 0,72 % s medijanom od 0,403 %.

Veći dio regije ima koncentracije ovog elementa na razini medijana ili niže. Povećane koncentracije zabilježene su u području iz-

među rijeke Drave i Ivanščice, zatim u sjevernom dijelu Međimurja i u području od Đakova do Valpova. U svim tim područjima u podlozi se nalaze sitnozrnati aluvijalni sedimenti s većom koncentracijom teške mineralne frakcije koja sadržava i minerale bogate titanijem.

Primorska Hrvatska • Povećane, premda ne i maksimalne koncentracije titanija u tlu karakteristične su za primorsku regiju, posebice za srednju Dalmaciju – područje Obrovca – gdje se podrijetlo titanija može povezati s pojavom brojnih ležišta boksita. Najveće koncentracije titanija dosežu do 0,782 % uz medijan 0,43 %, što se ne razlikuje od prosjeka za čitavu Hrvatsku, ali je niže od prosjeka za Europu (0,57 %). U nekim dijelovima primorske Hrvatske, pogotovo u području flišne zone Istre, koncentracija titanija u tlu najmanja je u Hrvatskoj i iznosi 0,06 %. Slične se koncentracije pojavljuju u zaleđu Zadra, Splita te u delti Neretve.

Gorska Hrvatska • Koncentracija titanija u gorskoj Hrvatskoj kreće se u rasponu od 0,08 do 0,94 % (najveće koncentracije otkrivene su na krajnjim rubovima Dinare istočno od Srba) uz medijan 0,42 % što je u okviru prosjeka za čitavu Hrvatsku. Nešto povećane koncentracije (do 0,59 %) sporadično se pojavljuju u dijelovima Like i Gorskog kotara, dok su najmanje koncentracije (do 0,08 % izmjerene u Gorskom kotaru, pretežito na granici sa Slovenijom (dolina Kupe).

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF TITANIUM

Central Croatia • In this region, the range of measured titanium concentrations is between 0.08 and 1.126 %, with the median of 0.39 %, which is slightly below the median for entire Croatia, but considerably below the median value of Europe (Table 5.3).

The largest part of this area has values below the median. Increased concentrations have been registered in the Karlovac depression and in the river basins of Lonja and Glogovnica, where the concentrations are connected with heavy mineral fraction of alluvial deposits of these rivers. Anomalous concentrations have been recorded on Medvednica Mt. Here, these are of geogenic origin, due to the occurrence of basic igneous rocks in the substrate.

Posavina • In Posavina, titanium concentrations in soil vary from 0.14 to 0.7 %, with the median being 0.401 %.

Increased and anomalous concentrations have been recorded in the soils above the metamorphic and igneous rocks on Pšunj Mt. These are consequences of the geological substrate (basic volcanic rocks, -ortho and paragenschists). Increased concentrations in the surroundings of Đakovo, as well as locally in the southern part of Eastern Slavonia, are the result of heavy mineral fraction in clastic sediments of the geologic substrate.

Podravina • In the soils of this region, concentrations of titanium are within the range 0.21 to 0.72 %, with the median of 0.403 %. The largest part of the region has concentrations around the median value or below it. Increased concentrations have been noticed

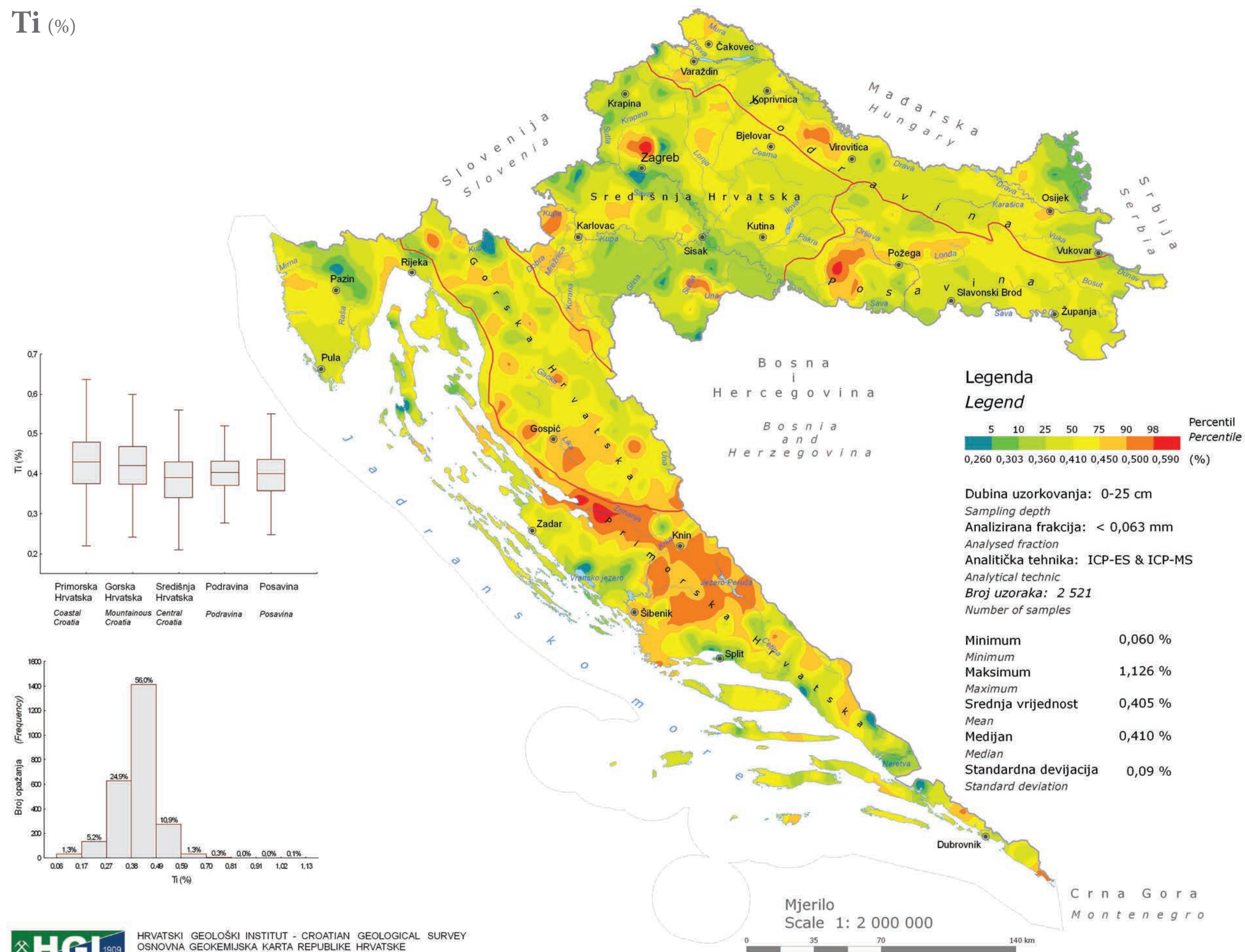
in the area between the Drava River and Ivanščica Mt., in the north part of Međimurje, and in the area extending from Đakovo to Valpovo. In all these areas, the substrate below the soil consists of fine-grained alluvial deposits with a high concentration of heavy mineral fraction, which also contains minerals rich in titanium.

Coastal Croatia • Elevated concentrations of titanium in soil, albeit devoid of maxima, are typical for the coastal region, especially for central Dalmatia – Obrovac area – where the origin of titanium can be easily coupled with numerous occurrences and deposits of bauxite. The highest concentrations of titanium reach 0.782 % with the median of 0.43 %. This is not quite dissimilar from the average for the entire Croatia but remains below the European average (0.57 %). In certain corners of the coastal region, particularly those covered by flysch (Istria), concentrations of titanium in soil are the lowest in Croatia decreasing to 0.06 %. Similar concentration values appear in the hinterland of Zadar and Split, as well as in the Neretva delta.

Mountainous Croatia • The concentrations of titanium in mountainous region range between 0.08 and 0.94 % (the highest values have been observed in the westernmost slopes of Dinara Mt. east of Srb village) with the median of 0.42 %, which is within limits of the average for the entire country. A bit higher values (up to 0.59 %) occur occasionally in parts of Lika and Gorski Kotar while the lowest concentrations (down to 0.08 %) have been observed in Gorski Kotar, chiefly along the state border with Slovenia (the Kupa River).

Titanij • Titanium

Ti (%)



Vanadij je litofilni element u tragovima. Obogaćen je zajedno sa željezom u bazičnim i intermedijarnim (andezitsko-dioritskim) magmama. Odvaja se od željeza u sedimentacijskom ciklusu. Prema učestalosti u Zemljinoj kori taj se element nalazi na 19. mjestu.

Vrijednost Clarke vanadija je 90 mg/kg. Od magmatskih stijena ultrabaziti imaju srednji sadržaj 40 mg/kg, oceanski toleitni bazalti i bazalti 250 mg/kg, granodioriti 88 mg/kg, a graniti 44 mg/kg. Šejlovi imaju srednji sadržaj 130 mg/kg, pješčenjaci 20 mg/kg, a karbonati 20 mg/kg. Kod šejlova relativno visok sadržaj tog elementa upućuje na sadržaj organske materije i na reduktivne uvjete postanka. U tlu vanadij može zamijeniti željezo i adsorbirati se na Fe-hidrokside. Koncentracija se kreće od 3 do 500 mg/kg sa srednjom vrijednošću oko 90 mg/kg. Ukupna koncentracija V u tlima koja su razvijena na pjeskovitim substratima manja je od koncentracije u tlima razvijenim na šejlovima i glinama.

Minerali vanadija su coulsonit ($\text{Fe}^{2+}\text{V}^{3+}_2\text{O}_4$ – do 46 % V), vanadinit $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ – do 11 % V), descloizit $\text{PbZn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$ – do 13 % V) i carnotit $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – do 13 % V). On je element u tragovima do sporedni element u magnetitima i spinelima, Fe-Mg silikatima (piroksenima, amfibolima i tinjcima). Tijekom magmatske kristalizacije V^{3+} može zamijeniti Fe^{3+} i ući u magnetit i feromagnezijske silikate, ali i kao akcesorna faza u titanit, rutil i apatit.

Vanadij se koncentrira u oksidima željeza i titanija u likvidno-magmatiskom stadiju. U oksidacijskom području tvori vanadate, ima ga u mine-

raliziranim pješčenjacima, u limonitnoj rudi, šejlovima, boksitima, crnim škrljancima, fosforitima, bitumenu i ugljenu. U slatkoj vodi vanadija ima oko 0,002 mg/L. U potočnom nanosu obogaćuje ga u sitnoj frakciji Fe. Osim toga, vanadij može biti obogaćen u teškoj nafti, asfaltnim pijescima i u ugljenu.

Vanadij je mobilan u oksidativnim uvjetima. Precipitira u prisutnosti Pb^{2+} . Sorpcija na Fe-Mn-oksi-hidrokside i organske tvari. Tijekom trošenja lako se oslobađa iz mnogih minerala domaćina. Ponašanje vanadija znatno ovisi o redoksuvjetima okoliša.

Vanadij je bioelement za neke biljke, bitan za vezanje dušika (leguminoza). Široko je rasprostranjen u većini organizama. Potiče stvaranje klorofila i metabolizam željeza u nekim biljkama. U biljkama je sadržan u koncentracijama od 0,27 do 4,2 mg/kg (srednja vrijednost 1 mg/kg). Za biljke u većim koncentracijama je otrovan (>10 mg/kg u hranjivim tvarima), pri čemu otrovnost ovisi o valentnom stanju. Vanadij je važan dio prehrane za mnoge životinje i neki njegovi pripravnici mogu znatno povećati prirast. Također utječe na produkciju biomase. Neke biljke (npr. krumpir, rotkva, peršin) akumuliraju vanadij, a neke gljive akumuliraju ga u vrlo velikim koncentracijama.

Svjetska proizvodnja vanadija je 3×10^4 t/god. Služi kao oplemenjivač čelika. Ne raspršuje se u znatnoj mjeri u okoliš, osim spaljivanjem derivata nafte.



Vanadium is a lithophile trace element. It is enriched, together with iron, in basic and intermediary (andesitic-dioritic) magmas. It separates from iron in the sedimentary cycle. As for its abundance in the Earth's crust, it is in 19th place.

The Clarke value of vanadium is 90 mg/kg. Among igneous rocks, ultrabasites have the mean thorium content of 40 mg/kg, oceanic tholeiitic basalts and basalts 250 mg/kg, granodiorites 88 mg/kg, and granites 44 mg/kg. Shales have the mean content of 130 mg/kg, sandstones 20 mg/kg, and carbonates also 20 mg/kg. The relatively high thorium concentration in shales indicates the presence of organic matter and reductive source conditions. In soil, vanadium may replace iron and adsorb on Fe-hydroxides. Its concentrations in soil vary between 3 and 500 mg/kg, with the mean value of about 90 mg/kg. Total vanadium concentration in soils on sandy substrates is lower than in soils developed on shales and clays.

Vanadium-bearing minerals are coulsonite ($\text{Fe}^{2+}\text{V}^{3+}_2\text{O}_4$ – up to 46 % V), vanadinite ($\text{Pb}_5\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ – up to 11 % V, descloizite $\text{PbZn}(\text{VO}_4)\text{OH}$ – up to 13 % V, and carnotite $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – up to 13 % V. It is trace to accessory element in magnetites and spinels, and Fe-Mg silicates (pyroxenes, amphiboles, and micas). During igneous crystallization, vanadium may replace Fe^{3+} and enter magnetite and ferromagnesian silicates, but also, as an accessory phase, it can enter titanite, rutile, and apatite.

Vanadium concentrates in iron and titanium oxides in liquid-igneous state. Under oxidative conditions it forms vanadates; it also occurs in

mineralized sandstones, limonite ore, shales, bauxites, black shales, phosphorites, bitumen, and coal. Its content in freshwater is about 0.002 mg/L. Stream drift deposits are enriched with Fe in fine-grained fraction. Besides, vanadium may be abundant in heavy oil, asphalt sands, and coal.

Vanadium is mobile under oxidative conditions. It precipitates in the presence of Pb^{2+} . It adsorbs on Fe-Mn-oxy-hydroxides and on organic matter. During weathering, it is easily released from many host minerals. Its behaviour depends to a large extent on redox-conditions of the environment.

Vanadium is a bio element for some plants, essential for nitrogen binding (legumes). It is widely distributed in most organisms. It enhances the formation of chlorophyll and the metabolism of iron in some plants. Its concentration in plants varies from 0.27 to 4.2 mg/kg (the mean value being 1 mg/kg). In higher concentrations it is toxic for plants (≥ 10 mg/kg in nutritional stuffs), the toxicity depending on its valence state. Vanadium is an important nutritional component for many animals and some vanadium compounds may greatly increase their growth. It also influences the production of biomass. Some plants (e.g. potato, carrot, parsley) accumulate vanadium; some mushrooms do it in even very high concentrations.

World production of vanadium is 3×10^4 t/yr. It is used for tempering of steel. There is no major dispersion into the environment, except by burning oil derivatives.

PROSTORNA RASPODJELA VANADIJA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • I na osnovi koncentracija ovog elementa u tlu mogu se jasno razlučiti sjeverna i južna Hrvatska. Naime, koncentracije u južnom dijelu s pretežito karbonatnom podlogom su uočljivo veće nego u sjevernom dijelu.

Raspon vanadija u ovoj je regiji od 22 do 323 mg/kg s vrijednošću medijana od 96 mg/kg, što je ispod prosječne vrijednosti za čitavu Hrvatsku.

Povećane koncentracije zabilježene su u južnom dijelu regije i to na potezu od Ribnika zapadno od Karlovca do područja istočno od Slunja. To je vjerojatno povezano s trošenjem karbonata i obogaćivanjem vanadija u tlu. Povećane koncentracije zabilježene su u tlima nad aluvijalnim sedimentima Save, Lonje i Glogovnice, gdje su vjerojatno vezane na sitnozrnatiju frakciju matičnih stijena, a i uz povećan sadržaj organske materije u sitnozrnatim aluvijalnim sedimentima.

Ostala područja regije imaju koncentracije u visini medijana ili niže.

Posavina • Raspon izmjerenih koncentracija u Posavini je između 52 i 169 mg/kg s medijanom od 89 mg/kg, što je znatno ispod srednje vrijednosti za čitavu Hrvatsku.

Najveći dio ove regije ima koncentracije vanadija u tlu u visini vrijednosti medijana ili niže. Povećane koncentracije registrirane su na Psunju i u poplavnom području Save zapadno od Slavenskog Broda, te u poplavnom području donjeg toka Orpljave. Koncentracije na Psunju vezane su uz metamorfni kompleks i uz bazične vulkanske stijene u tom području, a u poplavnim područjima posljedica su granulometrijskog sastava poplavnog sedimenata (siltovi i gline) i sadržaja organske komponente u njima. Izrazito male koncentracije vanadija imaju tla iznad prapora u istočnom dijelu regije.

Podravina • I u ovoj regiji je raspon koncentracija vanadija u tlu relativno mali i to od 48 do 158 mg/kg s medijanom od 88 mg/kg, što je također znatno ispod medijana za čitavu Hrvatsku.

Većina područja s tlima koja u podlozi imaju prapore (južno od Osijeka, sjeverni dio Baranje, Bilogora) imaju vrlo male koncentracije tog elementa. Povećane koncentracije zabilježene su samo u poplavnom dijelu Drave i Mure, što je opet posljedica granulometrijskog sastava i geološke podloge. Tu se vanadij pojavljuje u zajednici sa željezom.

Primorska Hrvatska • Primorska Hrvatska (uz gorsku regiju) sadržava najveće koncentracije vanadija u tlu. Raspon koncentracija je od 26 do 473 mg/kg uz medijan 148 mg/kg, što je znatno više nego u sjevernom dijelu Hrvatske i iznad dvostruke vrijednosti europskog prosjeka (60 mg/kg). Maksimalne koncentracije vanadija najvećim su dijelom vezane uz bokositenosni pojas srednje Dalmacije, gdje se nalazi znatan broj otkorenih kopova većih dimenzija kao i haldi na kojima je uz jalovinu preostalo i nešto bokosita pa se anomalne koncentracije pojavljuju u području Obrovca i Ervenika, u drniškom području te u širokom pojasu između rijeka Krke i Cetine, gdje često prelaze 200 mg/kg. Najveće koncentracije također su zabilježene na planini Učki, gdje prelaze 240 mg/kg. Najmanje koncentracije vanadija u primorskoj regiji vezane su uz flišne zone Istre i Dalmacije, gdje mogu biti manje od 30 mg/kg, ali je njihova prostorna distribucija vrlo ograničena.

Gorska Hrvatska • U području gorske Hrvatske koncentracije vanadija su općenito nešto manje nego u primorskom pojasu, ali zadržavaju značajke Dinarske regije u kojoj je koncentracija vanadija u tlima znatno veća nego u panonskoj, pretežno nizinskoj zoni. Raspon koncentracija je od 9 do 407 mg/kg, dok medijan iznosi 125 mg/kg. Karakteristično je da se ova regija odlikuje najmanjim koncentracijama vanadija u tlu za čitavu Hrvatsku (9 mg/kg) koje se pojavljuju u sjevernom dijelu Gorskog kotara, na granici sa susjednom Slovenijom i vezane su uz kompleks klasičnih paleozojskih stijena podloge.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF VANADIUM

Central Croatia • The concentration of vanadium in soil also clearly distinguishes North and South Croatia; concentrations in the southern part with carbonate substrate being clearly higher than those in the northern parts.

In this region, the range of vanadium concentrations in soil is from 22 to 323 mg/kg, with the median value of 96 mg/kg, which is lower than the average value for the entire Croatia.

Increased concentrations have been registered in the southern parts of the region, in the area extending from Ribnik (west of Karlovac) to the east of Slunj. This is probably due to the weathering of carbonate rocks and the accumulation of vanadium in soil. Also, increased concentrations have been measured in soils lying above the alluvial sediments of the Sava, Lonja and Glogovnica Rivers, where they are probably connected with finer fraction of the source rocks, but also with an increased amount of organic matter in fine-grained alluvial deposits.

Other parts of the region has the concentration around the median value or below it.

Posavina • In Posavina, the range of measured concentrations is between 52 and 169 mg/kg, with the median being 89 mg/kg, which is considerably below the median value for the entire Croatia.

The largest part of this region has the vanadium concentrations in soil around the median value or below it. Increased concentrations have been registered on the Psunj Mt. and in the flooding area of the Sava River, west of Slavonski Brod, as well as in flooding areas of the lower course of the Orpljava River. The Psunj concentrations are linked to the metamorphic complex and the basic volcanic rocks in that area, whereas in the flooding areas they are the consequence of granulometric composition of the flood deposits (silts and clays) and the amount of the organic component within. Very low vanadium concentrations occur in soils on loess substrate, in the eastern part of the region.

Podravina • In this region, too, the vanadium concentrations in soil are relatively low, ranging from 48 to 158 mg/kg, with the me-

dian of 88 mg/kg, which is also greatly below the median value for the entire Croatia.

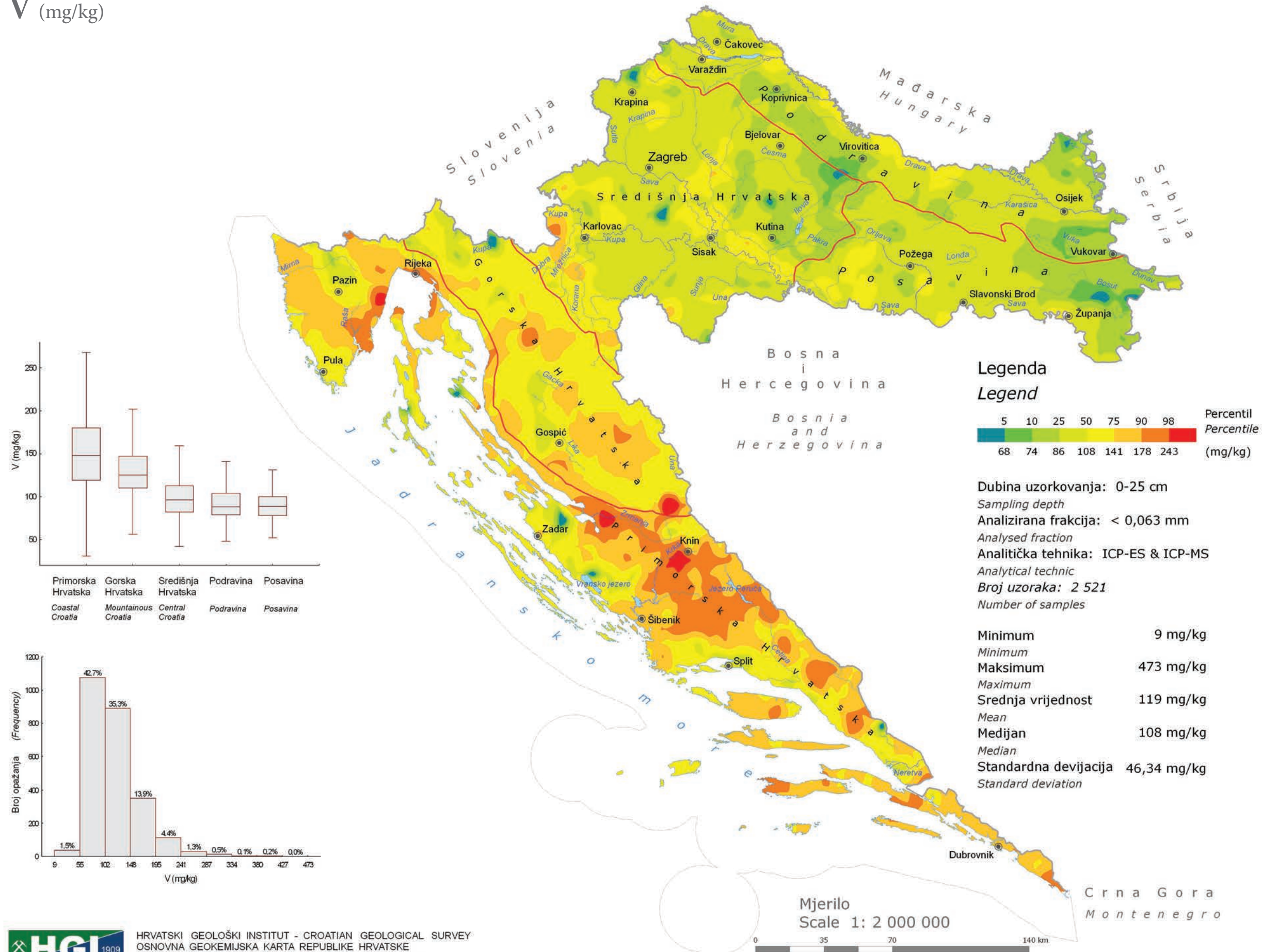
Most areas with soils lying above the loess substrate (south of Osijek, northern part of Baranja, Bilogora Hill) have very low vanadium concentrations. Increased concentrations have been measured only in the flooding areas of the Drava and Mura Rivers, which is again the consequence of granulometric composition and geologic substrate. Vanadium is here associated with iron.

Coastal Croatia • Coastal Croatia (along with the mountainous region) contains the highest quantities of vanadium in soil. Concentration values range from 26 to 473 mg/kg with the median of 148 mg/kg, which is considerably more than in the northern portions of Croatia and more than twice above the European average (60 mg/kg). Maximum values are mostly related to bauxite-bearing belt of central Dalmatia where a great number of open pits can be found as well as mining waste heaps wherein some ore remained besides the bulk of waste-rock. Thus, anomalous concentrations of vanadium often exceeding 200 mg/kg occur in the area of Obrovac and Ervenik, in the Drniš surroundings and in the large zone between the Krka and Cetina Rivers. The highest concentrations have been registered on Učka Mt. in Istria exceeding 240 mg/kg. The lowest concentrations in the coastal region are associated with flysch zones of Istria and Dalmatia where values can be below 30 mg/kg but their areal distribution is very limited.

Mountainous Croatia • Vanadium concentrations in the mountainous region are generally low relative to the coastal region but nevertheless keep the attributes of the Dinaric region where concentrations of that element in soils is considerably higher than in the predominantly flat Pannonian area. Values range from 9 to 407 mg/kg with the median of 125 mg/kg. Characteristically, this region is specific for its lowest vanadium concentrations in soils in the entire country (9 mg/kg) appearing in the north portion of Gorski Kotar on the state border with Slovenia and are associated with a complex of Palaeozoic siliciclastic rocks.

Vanadij • Vanadium

V (mg/kg)



Itrij je litofilni element u tragovima, a po učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 29. mjestu. On je geokemijski povezan s kalcijem.

Vrijednost Clarke itrija je 29 mg/kg. Srednji sadržaj u magmatskim stijenama je 33 mg/kg (ultrabaziti 5 mg/kg, oceanski toleitni bazalti 43 mg/kg, bazalti 25 mg/kg, granodioriti 20 mg/kg i graniti 15 mg/kg). Od sedimentnih stijena šejlovi imaju srednju vrijednost ovog elementa 18 mg/kg, pješčenjaci 9 mg/kg i karbonati 4 mg/kg. Srednja vrijednost u tlima iznosi 50 mg/kg.

Najčešći minerali itrija su ksenotim YPO_4 po formuli do 51 % Y) i gadolinit $\text{REE}_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$. Često se nalazi u rijetkim zemljama (od Gd do Lu). U tragovima se nalazi u mineralima koji pretežito sadrže Cerzemlje (La do Sm). Osim toga, on je sporedni element u monacitu (do 1,5 % Y), alaunitu (do 3,5 % Y) i cirkonu (do 7 % Y) te element u tragovima do sporedni element u svim kalcijским mineralima (npr. apatit, granat, titanit i fluorit).

Slično kao i elementi skupine rijetkih zemalja, itrij je prisutan u svim alkalijskim stijenama, pegmatitima i rezidualnim ležištima. U slatkoj vodi ga ima 0,00007 mg/L, a topiv je u obliku karbonat-kompleksa.

Kao i sve rijetke zemlje, slabo je mobilan. U sedimentima se koncentrira pretežito kao ostatak trošenja teških minerala. Samo neki minerali koji sadrže itrij troše se lakše. Dostupni itrij ima izrazitu tendenciju adsorpcije na Fe-oksi-hidrokside i minerale glina. U neutralnom i alkalijskom okolišu tvori karbonatne komplekse. Može se precipitirati na isti način kao i aluminij.

Itrij je bez biološkog značenja. Nakuplja se u kostima. Smatra se da je slabo otrovan, ali izgleda da ima veću otrovnost od elemenata rijetkih zemalja. Akumuliraju ga neke biljke (npr. američki orah). Itrij može zamijeniti kalcij u njegovoj biološkoj funkciji.

Svjetska proizvodnja itrija je 10^3 t/god. Tehnička primjena mu je višestruka (visokotehnoški proizvodi, televizijske cijevi i ekrani).

Antropogeni utjecaj na okoliš nije poznat.



Yttrium is a lithophile trace element, 39th in abundance in the Earth's crust. It is geochemically linked with calcium.

The Clarke value of yttrium is 29 mg/kg. Its mean content in igneous rocks is 33 mg/kg (ultrabasites 5 mg/kg, oceanic tholeiitic basalts 43 mg/kg, basalts 25 mg/kg, granodiorites 20 mg/kg, and granites 15 mg/kg). Among sedimentary rocks, shales have the mean value of yttrium of 18 %, sandstones 9 mg/kg, and carbonates 4 mg/kg. The mean value in soils is 50 mg/kg.

The most common yttrium minerals are xenotime (YPO_4 , according to formula, up to 51 % Y) and gadolinite ($\text{REE}_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$). It is often found in rare earths (from Gd to Lu). In traces, it can be found in minerals that predominantly contain Cer-earth (from La to Sm). Besides, it occurs as secondary element in monazite (up to 1.5 % Y), alunit – up to 3.5 % Y), and zircon (up to 7 % Y), and as trace to accessory element in all calcium-bearing minerals (e.g., apatite, garnet, titanite, and fluorite).

As is also the case with rare earth group elements (REE), yttrium is present in all alkaline rocks, pegmatites, and residual ore deposits. Its

content in freshwater is 0.00007 mg/L; it is soluble in the form of carbonate-complexes.

Also, similarly to other rare earths, it is only weakly mobile. In sediments, it is concentrated mostly as weathering residuum of heavy minerals. Only a few Y-containing minerals are more easily weathered. The available Yttrium has a strong tendency of adsorption onto Fe-oxi-hydroxides and clay minerals. In neutral and alkaline environment it forms carbonate complexes. It can precipitate in the same way as aluminium.

Yttrium has no biological significance. It accumulates in the bones. It is generally considered to be slightly poisonous, but it seems to be more poisonous than rare earths. It is accumulated in some plants (e.g., American walnut). Yttrium can replace calcium in its biological function.

World production of yttrium is 10^3 t/yr. It has manifold technical application (hi-tech products, TV-tubes in the past, and screens).

It is not known to have any anthropogenic influence on the environment.

PROSTORNA RASPODJELA ITRIJA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • I na temelju itrija se Hrvatska jasno dijeli na dvije regije, sjevernu Hrvatsku i Dinarsku, odnosno Primorsku Hrvatsku.

Raspon izmjerenih koncentracija u ovoj regiji kreće se od 3 do 47 mg/kg s medijanom od 14 mg/kg, što je najmanja koncentracija u odnosu na ostale regije u Hrvatskoj.

Najveće koncentracije ovog elementa registrirane su na području Žumberka te kod Generalskog Stola, gdje se u podlozi nalaze veće količine karbonatnih stijena. Povećane koncentracije izmjerene su u području između rijeka Lonje i Save istočno od Zagreba. Ondje je itrij vjerojatno povezan s teškom mineralnom frakcijom poplavnih sedimenata. U ostalim je područjima regije koncentracija itrija manja od vrijednosti medijana.

Posavina • Izmjerene koncentracije ovog elementa u Posavini su u rasponu od 4 do 24 mg/kg s vrijednošću medijana od 18 mg/kg. Povećane koncentracije ovog elementa zabilježene su pretežito u istočnom dijelu regije, na području Đakovačko-vinkovačko-vukovarskog prapornog ravnjaka. Ondje je itrij vjerojatno prisutan u teškoj mineralnoj frakciji eolskih sedimenata. Povećane koncentracije u tlu izmjerene su i u Požeškoj kotlini. Geološka podloga ovih tala nastala je trošenjem prapora koji je prekrivao čitavu kotlinu i okolno gorje iz kojeg potječe i itrij. Ostala područja regije pokazuju koncentracije itrija u razini medijana ili znatno manje od tih koncentracija (zapadni dio regije).

Podravina • Raspon itrija u Podravini je od 8 do 48 mg/kg s vrijednošću medijana od 19 mg/kg, što je identično medijanu za čitavu Hrvatsku.

Povećane koncentracije ovog elementa vezane su uz tla na aluvijalnim, odnosno poplavnim sedimentima Drave i Mure. Tu je itrij vezan za tešku mineralnu frakcije te je stoga geogenog podrijetla.

Povećane koncentracije zabilježene su i u tlima iznad prapornih sedimenata u istočnoj Slavoniji, gdje je također povezan s teškom mineralnom frakcijom. Koncentracije u razini medijana ili manje karakteristične su za hipsometrijski viša područja, odnosno za područja s manje riječnih sedimenata.

Primorska Hrvatska • Koncentracija itrija u primorskoj regiji vrlo je visoka i kreće se u rasponu od 4 do 151 mg/kg uz medijan 28 mg/kg. Povećane koncentracije tipične su za cijelu Dinarsku Hrvatsku u kojoj prevladava karbonatna podloga pa su male koncentracije ovog elementa prisutne samo u onim tlima koja su razvijena na flišu – to je područje središnje Istre, Ravni kotari i biogradsko zaleđe. Za ova područja nisu rijetkost koncentracije ispod 19 mg/kg. Najveće koncentracije zabilježene su u Hrvatskom primorju u zaleđu Rijeke i senjskom području, a na području Dalmacije ima nekoliko prostorno vrlo ograničenih zona – uz obalu ušće Cetine kod Omiša i istočni rubovi Biokova, a u unutrašnjosti istočni i zapadni obronci Svilaje te Dinare kod Knina, gdje koncentracije nerijetko prelaze 35 mg/kg.

Gorska Hrvatska • Gorska Hrvatska sadržava apsolutno najveće koncentracije itrija u tlu na području čitave Hrvatske. Raspon koncentracija je od 5,3 do 201 mg/kg, a medijan nešto niži nego u Primorskoj Hrvatskoj i iznosi 21 mg/kg, što je europski prosjek. Najveće koncentracije koncentrirane su u području Gorskog kotara gdje zahvaćaju široku zonu koja uglavnom obuhvaća Veliku Kapelu. Velike su koncentracije izmjerene i na dva mjesta u području Like, gdje obuhvaćaju Kravsko polje i usko područje između Srba i Gračaca. Na prijelazu prema regiji Središnje Hrvatske koncentracije itrija u tlu naglo se smanjuju pa u najsjevernijim dijelovima Gorskog kotara mogu biti i ispod 9 mg/kg (Čabar, Završje), dok su u ostalim dijelovima, na potezu prema Ogulinu dolinom Dobre i dalje prema Plaškom redovito ispod 15 mg/kg.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF YTTRIUM

Central Croatia • Croatia can be clearly divided into two regions on the basis of yttrium distribution: northern Croatia vs. Dinaric or Coastal Croatia.

In the central region, the range of measured concentrations varies from 3 to 47 mg/kg, with the median of 14 mg/kg, which is the lowest concentration with regard to other regions in Croatia.

The highest Y-concentrations occur in the area of Žumberak and around Generalski Stol, where large quantities of carbonate rocks form the substrate (bedrock).

Increased concentrations have also been registered in the area between the Lonja and Sava Rivers, east of Zagreb. Here, yttrium is probably linked to heavy mineral fraction in the flood deposits. In other parts of the region, yttrium concentrations are below the median value.

Posavina • In Posavina, the measured concentrations of yttrium are between 4 and 24 mg/kg, with the median of 18 mg/kg.

Increased concentrations of yttrium have been registered mostly in the eastern part of this region, in the area of the Đakovo-Vinkovci-Vukovar loess plateau. Here, yttrium is probably present in the heavy mineral fraction of aeolian sediments. Increased concentrations in soil have also been measured in the Požega valley. The geological substrate of these soils developed from the weathering of loess that in the past had covered the entire Valley and the surrounding highlands, which were the source of yttrium. Other parts of this region show yttrium concentrations around the median value and in the western part of the region even considerably below it.

Podravina • The range of yttrium in this region is between 8 and 48 mg/kg, with the median of 19 mg/kg, which is identical to the median of the whole Croatia.

Increased yttrium concentrations occur in the soils above alluvial or flood deposits of the Drava and Mura Rivers. Here, yttrium is

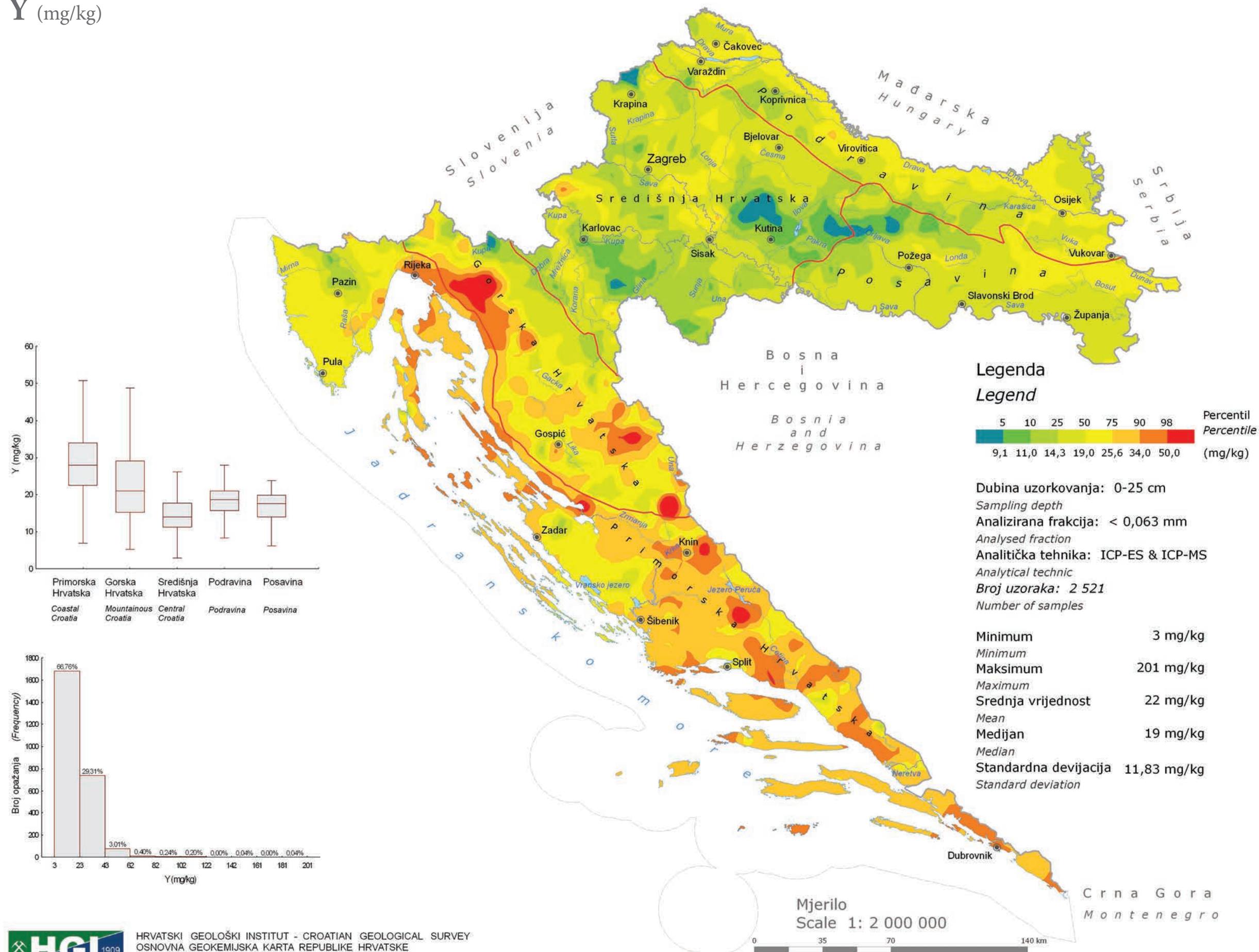
bound to heavy mineral fraction and is therefore of geogenic origin. Increased concentrations have also been recorded in the soils above the loess deposits in Eastern Slavonia, also linked to heavy mineral fraction. Concentrations around or below the median value characterize the elevated areas with less fluvial sediments.

Coastal Croatia • Yttrium concentration in the coastal region is very high and ranges from 4 to 151 mg/kg with the median of 28 mg/kg. Increased concentrations are typical for the entire Dinaric part of the state lying prevalingly on the carbonate bedrock so that low values can only be found in soils developed on flysch – Central Istria, Ravni Kotari and the area around Biograd. For these areas the concentrations below 19 mg/kg are not infrequent. The highest values are registered in Hrvatsko Primorje in the Rijeka hinterland and in the vicinity of Senj and also in Dalmatia in several very confined zones – along the coast near the mouth of the Cetina river and on the eastern slopes of the Biokovo Mt.; eastern and western slopes of the Svilaja and Dinara Mts. near Knin in the Dalmatian hinterland where concentration values infrequently exceed 35 mg/kg.

Mountainous Croatia • Mountainous Croatia contains the highest absolute concentrations of yttrium in soil in Croatia. The value range from 6.3 to 201 mg/kg with the median of 21 mg/kg, which is slightly lower than in Coastal Croatia and within the limits of the European average. The highest values are concentrated in the area of Gorski Kotar in the broad zone covering chiefly the mountain of Velika Kapela. High concentrations have also been also determined at two places in Lika, including Kravsko Polje and the narrow area between Gračac and Srb. Towards the boundary with Central Croatia yttrium concentrations sharply decrease and in the northernmost parts of Gorski Kotar generally drop below 9 mg/kg (Čabar, Završje) while in other parts, in the zone towards Ogulin along the Dobra River and further towards Plaški, these are regularly below 15 mg/kg.

Itrij • Yttrium

Y (mg/kg)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

Cink je oksihalkofilan element u tragovima iz skupine prijelaznih elemenata. U prirodi se pojavljuje zajedno s Cu, Pb, Ag, Au, Sb, As i Se. Po učestalosti u Zemljinoj kori zauzima 24 mjesto.

Cinkova vrijednost Clarke je 83 mg/kg. Srednji sadržaj u magmatskim stijenama iznosi 70 mg/kg (ultrabaziti 50 mg/kg, bazalti 105 mg/kg, granodioriti 50 mg/kg i graniti 51 mg/kg). Srednji sadržaj u šejlovima je 100 mg/kg, pješčenjacima 40 mg/kg i karbonatima 21 mg/kg. Koncentracija u tlu kreće se od 1 do 900 mg/kg (češće od 1 do 300 mg/kg) sa srednjom vrijednošću od 90 mg/kg. U najvećoj mjeri koncentracija cinka ovisi o kemizmu matičnih stijena, količini organske tvari i pH vrijednosti. Poznato je više od 80 minerala cinka, a najčešći su sfalerit (α -ZnS do 67 % Zn) i vurtzit (β -ZnS do 67 % Zn), cinkit (Zn,Mn)O – do 80 % Zn), gahnit (ZnAl₂O₄ – do 36 % Zn), smithsonit (ZnCO₃ – do 52 % Zn) i hemimorfit (Zn₄[Si₂O₇](OH)₂•H₂O – do 54 % Zn). Tijekom magmatske frakcionacije Zn²⁺ može zamijeniti Fe²⁺ i Mg²⁺ te je stoga Zn element u tragovima u Fe-Mg silikatima, prije svega u amfibolima i biotitima.

Cink se koncentrira pretežito u hidrotermalnim ležištima udružen s Pb, ponekad sa Fe, Cu, Ag, Au, As i Sb, a rijetko s Cd, Ga, In, Tl i Ge. U slatkoj vodi pojavljuje se otopljen kao Zn²⁺, u obliku klorida i u organskim kompleksima (0,02 mg/L). Hidrolizira kod pH 5-6. Uljni škrljajci, že-

ljezni ooliti i feromanganove nodule često imaju vrlo velike koncentracije cinka.

Cink je relativno mobilan pri manjim pH vrijednostima (pH<4,5). Sulfidne rude trošenjem tvore lako topive sulfate, teško topive karbonate i fosfate, kao i hidratizirane silikate. Cink se adsorbira na Fe-Mn-oksi-hidrokside, minerale glina i organsku tvar. U potočnim se sedimentima nakuplja u sitnoj frakciji.

Cink je esencijalan element u tragovima za sve organizme. Prisutan je u metalnim enzimima i proteinima. Općenito je njegova otrovnost mala (povećana koncentracija je za biljke umjereno otrovna, a za sisavce slabo otrovna). Njegova otrovnost je primjećena prilikom ispaše stoke na tlima bogatim cinkom. Ako je koncentracija cinka veća od 300 mg/kg onda se primjećuje smanjenje rasta biljaka. Povećane koncentracije ovog elementa nalazimo u fosfatnim gnojivima. Pomanjkanje cinka u tlu može biti uzrokom raznih bolesti. Cinkove se komponente iskorištavaju pri uzgoju svinja i pilića kao dodatci hrani.

Svjetska proizvodnja cinka je 6×10⁶ t/god. On ima višestruku tehničku primjenu, posebice u metalurgiji, proizvodnji boja, baterija i dr.

Raspršuje se u okoliš kroz pigmente boja, pocinčano željezo, baterije, otpadne vode, topionice, stara haldišta na obalama rijeka i dr.



Zinc is an oxichalcophile trace element from the group of transitional elements.

In nature, it occurs associated with Cu, Pb, Ag, Au, Sb, As, and Se. It occupies 24th place on the list of abundance in the Earth's crust.

The Clarke value of zinc is 83 mg/kg. Its mean content in igneous rocks amounts to 70 mg/kg (in ultrabasites 50 mg/kg, basalts 105 mg/kg, granodiorites 50 mg/kg, and granites 51 mg/kg). Its mean content in shales is 100 mg/kg, in sandstones 40 mg/kg, and in carbonates 21 mg/kg. Its concentrations in soil vary from 1 to 900 mg/kg (more frequently to 300 mg/kg) with the mean value of 90 mg/kg. Zinc concentration in soil depends above everything else on the chemistry of source rocks, the amount of organic matter, and the pH value.

More than 80 zinc-bearing minerals are known, most frequent being sphalerite (α -ZnS up to 67 % Zn), and wurtzite (β -ZnS up to 67 % Zn), zincite (Zn, Mn)O – up to 80 % Zn, gahnite (ZnAl₂O₄ – up to 36 % Zn), smithsonite (ZnCO₃ – up to 52 % Zn), and hemimorphite (ZnSi₂O₇(OH)₂•H₂O – up to 54 % Zn). During igneous fractionation, Zn²⁺ can replace Fe²⁺ and Mn²⁺ and thus Zn occurs as a trace element in Fe-Mg silicates, mostly in amphiboles and biotites.

Zinc concentrates predominantly in hydrothermal ore deposits, associated with Pb, sometimes with Fe, Cu, Ag, Au, As, and Sb, and rarely with Cd, Ga, In, Tl, and Ge. In freshwater it occurs in solution as Zn²⁺, as chlo-

ride, and in organic complexes (0.02 mg/L). It is subject to hydrolysis at pH 5-6. Oil slates, ferruginous oolites, and ferromanganese nodules often contain very high Zn-concentrations.

Zinc is relatively mobile at low pH values (pH≤4.5). During weathering, sulphide ores form easily soluble sulphates, poorly soluble carbonates, as well as hydrated silicates. Zinc is readily adsorbed onto Fe-Mn-oxi-hydroxides, clay minerals, and organic matter. In stream sediments, it amasses in the fine-grained fraction.

Zinc is an essential trace element for all organisms. It is present in metal enzymes and proteins. Its toxicity is generally low; an increased concentration is moderately toxic for plants and slightly toxic for mammals. Its toxicity has been noted in cattle pastures on Zn-rich soils. If the concentration of zinc exceeds 300 mg/kg, dwarfed plant growth can be observed. Increased Zn-concentrations can be found in phosphate fertilizers. Lack of zinc in soil can be the cause for numerous illnesses. Zinc components are used as food additives in hog and chicken raising.

World production of zinc is 6×10⁶ t/yr. Technical applications of Zinc are manifold, particularly in metallurgy, in the production of dyes, electrical batteries, etc.

Zinc is dispersed into the environment through pigments of paints, zinc-treated iron, waste batteries, wastewaters, forges, old slag (cinder) on river banks etc.

PROSTORNA RASPODJELA CINKA PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Izmjereni raspon koncentracija cinka u tlima ove regije je od 28 do 477 mg/kg s vrijednošću medijana od 73 mg/kg, što je manje od koncentracija za čitavu Hrvatsku, ali znatno više od koncentracija za Europu. Maksimalne koncentracije prelaze dopuštene koncentracije za poljoprivredna tla (NN, 1992).

Vrijednosti veće od medijana u ovoj regiji utvrđene su na odvojenim područjima od Ribnika do izvorišnog dijela rijeke Korane istočno od Slunja. Nadalje, povećane do anomalne koncentracije ovog elementa u tlu registrirane su u dolinama Save i donjem toku Lonje, što je posljedica njegova antropogenog unosa u tlo (rudnici olovno-cinčane rude u Sloveniji – Litija i industrija zagrebačke regije). Pojedinačne visoke koncentracije na Medvednici, Kalniku i Ivanščici povezane su vjerojatno s prirodnim rudnim pojavama u tim gorama. Ostala područja ove regije imaju koncentracije cinka oko srednjeg sadržaja ili ispod njega.

Posavina • Ova regija ima znatno manje koncentracije cinka u tlu. Ona varira od 42 do 269 mg/kg s vrijednošću medijana od 74 mg/kg. Unatoč manjim maksimalnim izmjerenim koncentracijama, medijan je isti kao u središnjoj Hrvatskoj, što upućuje na prosječno veću koncentraciju cinka u tlu.

Velike koncentracije u odnosu na medijan potvrđene su u tlima na aluvijalnim sedimentima rijeke Save, što je posljedica i antropogenog unosa i geogenog podrijetla tog elementa u vodotočnim sedimentima. Povećane koncentracije na Papuku istočno od Daruvara i na Krndiji također su interpretirane kao geogene.

Ostalo područje regije ima koncentracije u razini medijana ili nešto povećane u odnosu na medijan.

Podravina • U odnosu na ostale regije, u Podravini su zabilježene najveće koncentracije ovog metala u tlu. Izmjerene koncentracije imaju raspon od 34 do 1.432 mg/kg s vrijednošću medijana od 74 mg/kg. Usprkos tako visokim maksimalnim koncentracijama, medijan je znatno niži nego za čitavu Hrvatsku, što upućuje na potpuno neravnomjernu raspodjelu cinka u tlima ove regije. Nai-

me, najveće koncentracije registrirane su u tlima iznad aluvijalnih sedimenata rijeka Drave, Mure i Dunava, posebice u dolini Drave od granice s R. Slovenijom do Novog Virja u Podravini. Ove anomalne koncentracije posljedica su dugogodišnje rudarske aktivnosti u R. Sloveniji (npr. Mežica) i u R. Austriji (npr. Bleiberg). Osim toga, rijeka Drava uzvodno drenira područja koja su i prirodno bogata pojavama cinka. Velike koncentracije cinka u tlima na aluviju rijeke Dunava posljedica su antropogenog unosa ovog elementa u vodni sustav (veliki gradovi i industrijski centri uzvodno).

Primorska Hrvatska • Koncentracija cinka u primorskoj regiji kreće se u rasponu od 23 do 341 mg/kg uz medijan 108 mg/kg, što je više od prosjeka za čitavu Hrvatsku (88 mg/kg) i dvostruko više od europskog prosjeka (52 mg/kg). Povećane vrijednosti svojstvene su za podvelebitsko primorje te čitavu srednju i južnu Dalmaciju, pogotovo zaleđe, ali rijetko prelaze koncentracije od 200 mg/kg. Anomalne koncentracije zamijećene su samo na jednoj lokaciji na zapadnim rubovima Svilaje (341 mg/kg) i posljedica su antropogenog onečišćenja, odnosno prisutne industrije uz obalu i odlaganja iz atmosfere zbog velikih količina oborina. Najmanje koncentracije vezane su uz tla razvijena na flišnoj podlozi, gdje nisu veće od 90 mg/kg (središnja i južna Istra, Ravni kotari, otoci sjeverne Dalmacije). U području Ravnih kotara koncentracija cinka u tlu može biti i manja od 50 mg/kg.

Gorska Hrvatska • Najveće koncentracije cinka u području gorske Hrvatske znatno su veće nego u ostalim dijelovima Hrvatske (osim u području neposredno uz tok rijeke Drave). Raspon koncentracija iznosi od 33 do 638 mg/kg, a medijan je 104 mg/kg. Velikim koncentracijama obilježeni su jugoistočni dijelovi regije (Lika), gdje postoje tri izdvojena anomalna područja – južno od Gospića (Lički Čitluk), područje Udbine te južno od Srba (Otrić), gdje su koncentracije redovito veće od 200 mg/kg. Manje koncentracije nalaze se uz zaravnjene dijelove regije, poput Ličkog i Gackog polja (68–98 mg/kg), no najmanje koncentracije zabilježene su u sjevernim dijelovima Gorskog kotara (dolina Kupe od Gero-va do Broda na Kupi), gdje su manje i od 50 mg/kg.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF ZINC

Central Croatia • The measured range of zinc concentrations in the soils of this region is from 28 to 477 mg/kg, with the median value of 73 mg/kg, which is lower than the mean concentration of the entire Croatia, but considerably higher than in Europe. Maximum concentrations exceed those allowed for the agriculture in soil (Narodne Novine, 1992).

Values exceeding the median in this region have been measured in separate areas extending from Ribnik to the source area of the Korana River, east of Slunj. Further on, high to anomalous Zn-concentrations in soil have been registered in the Sava Valley and in the lower course of the Lonja River, which is the consequence of anthropogenic input of Zn into the soil (Pb-Zn ore mines in Slovenia – Litija, and industry in the Zagreb area). Individual isolated high concentrations on the Medvednica, Kalnik, and Ivanščica Mts. are probably the result of natural ore occurrences in these mountains. In other parts of this region, the concentrations of zinc are either in the area of the mean value or below it.

Posavina • In this region, Zn-concentration in soil is much lower. It varies from 42 to 269 mg/kg, with the median value being 74 mg/kg. In spite of smaller maximum concentrations measured, the median value is the same as in Central Croatia, thus indicating the higher average concentration of zinc in soil.

Higher concentrations than the median have been established in soils above the alluvial deposits of the Sava River, which is the consequence of both anthropogenic input and geogenic origin of zinc in stream sediments. High concentrations on the Papuk Mt. east of Daruvar, and on the Krndija Mt. have also been interpreted as being of geogenic origin.

In other parts of this region, the Zn-concentration in soil is about the same as the median value, or slightly higher.

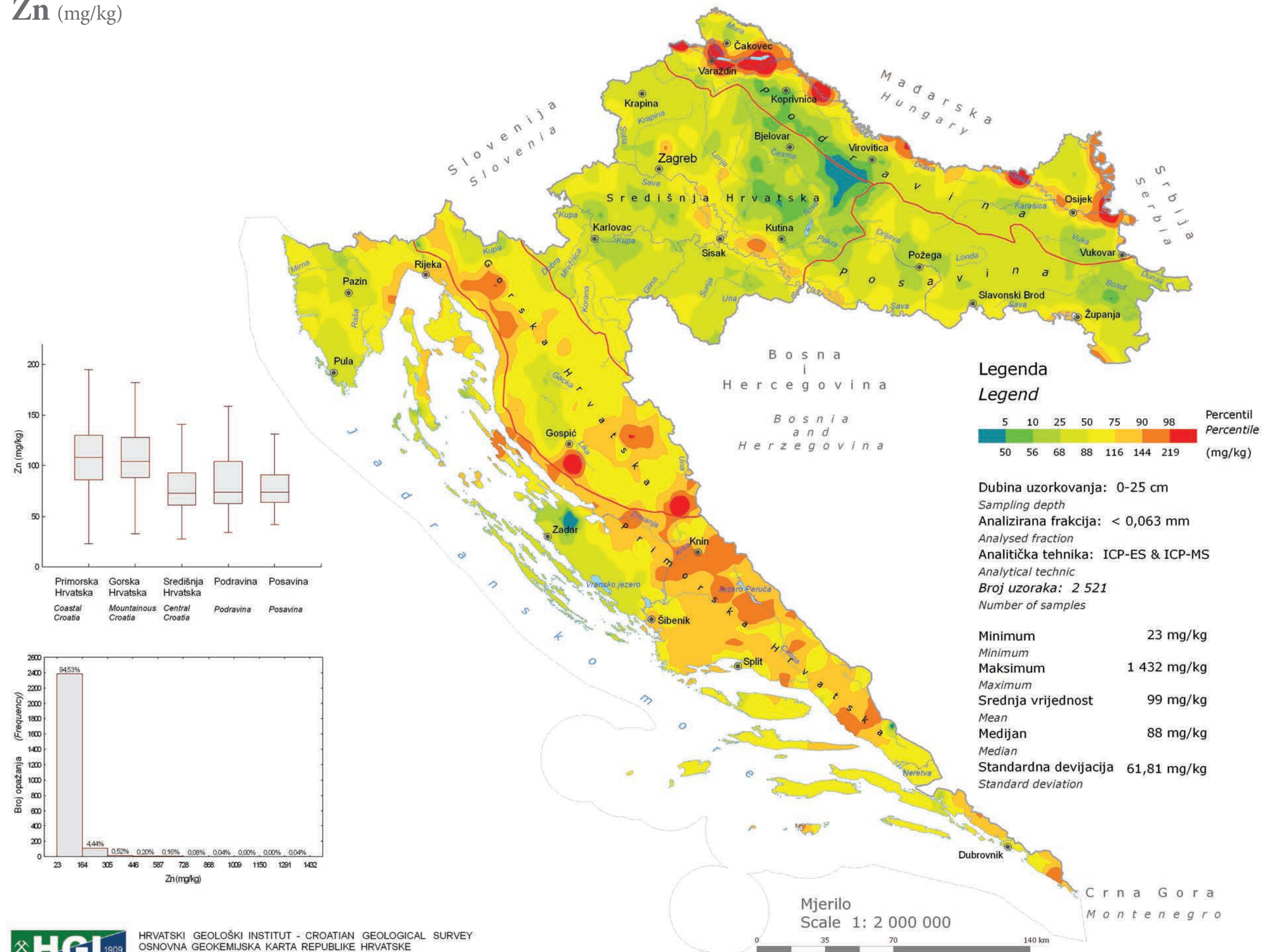
Podravina • With regard to other regions, this region has the highest concentration of zinc in soil. The measured concentrations vary in range from 34 to 1,432 mg/kg, with the median value of 74 mg/kg. In spite of high maximum concentrations, the median value is considerably lower than for Croatia in general. This indicates an extremely uneven distribution of zinc in soils of this region.

The highest concentrations occur in soils above the alluvial deposits of the Drava, Mura, and Danube Rivers, particularly in the river Drava valley from the border with Slovenia to Novo Virje in Podravina. These anomalously high concentrations are the consequence of long-standing mining activities in Slovenia (e.g., Mežica) and Austria (e.g., Bleiberg). Besides, in its upper course the river Drava drains the areas that are naturally rich in zinc ore occurrences. High concentrations of zinc in soils above the Drava River alluvial deposits are the consequence of anthropogenic input of zinc in the aquatic system (big cities and industrial centres upstream).

Coastal Croatia • Concentrations of zinc in the coastal region range from 23 to 341 mg/kg with the median of 108 mg/kg, which is above the Croatian average (88 mg/kg) and twice above the European average (52 mg/kg). Increased concentration values are characteristic for the Velebit Mt. seaside and the whole central and southern Dalmatia, particularly their hinterland, but rarely exceed 200 mg/kg. Anomalous concentrations are observed at a single sample site on the western slopes of the Svilaja Mt. (341 mg/kg) indicating anthropogenic pollution due to industry along the coast and atmospheric precipitation caused by heavy rainfalls. The lowest concentrations are associated with soils developed on the flysch bedrock amounting to 90 mg/kg (central and southern Istria, Ravni Kotari, islands of North Dalmatia). In the area of Ravni Kotari the concentration of zinc in soil can be below 50 mg/kg.

Mountainous Croatia • The highest concentrations of zinc in the area of Mountainous Croatia are considerably higher than in other parts of Croatia (except for the zones along the course of the Drava River). Its concentrations range from 33 to 638 mg/kg with the median of 104 mg/kg. High concentrations appear in the southeastern portion of the region (Lika) where three anomalous zones are distinguished – south of Gospić (Lički Čitluk), the area around Udbina and south of Srb (Otrić) with values regularly above 200 mg/kg. Low concentrations are associated with flat quarters of the region such as Ličko and Gacko Poljes (68 to 98 mg/kg) but the lowest, falling below 50 mg/kg, are registered in the northern parts of Gorski Kotar (valley of the Kupa River from Gero-vo to Brod na Kupi).

Cink • Zinc
Zn (mg/kg)



Cirkonij je litofilni element u tragovima, a po učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 18. mjestu. S povećanjem alkaliteta magme, povećava se i koncentracija cirkonija. Udružen je s Hf, zatim s Y, La, Ce i drugim elementima rijetkih zemalja, kao i s Ti, Nb, Th i U. Cirkon kristalizira među prvim mineralima u magmatskim taljevinama.

Vrijednost Clarke cirkonija je 170 mg/kg. Srednja vrijednost ovog elementa u ultrabazičnim magmatskim stijenama je 45 mg/kg, oceanskim toleitima 95 mg/kg, bazaltima 140 mg/kg, granodioritima 140 mg/kg i granitima 175 mg/kg. Šejlovi imaju srednju vrijednost od 160 mg/kg, pješčenjaci 220 mg/kg i karbonati 19 mg/kg. Srednja vrijednost u tlima je 300 mg/kg.

Najčešći minerali cirkonija su cirkon $[ZrSiO_4]$ – do 50 % Zr) i badelejit $(ZrO_2 - do 74 \% Zr)$, a u tragovima ga nalazimo u ilmenitu $(FeTiO_3 - do 0,2 \% Zr)$, ksenotimu $(YPO_4 - do 0,1 \% Zr)$, titanitu $(CaTi[O]SiO_4 - do 0,2 \% Zr)$ i rutilu (TiO_2) . Osim toga, cirkon je najčešći akcesorni mineral u mnogim stijenama. Zr^{4+} je relativno inkompatibilan s mnogim stijen-skim mineralima. Većina cirkonija nalazi se u dva spomenuta minerala ili je ugrađen u titanit.

Cirkonij se koncentrira u silikatima u alkalijskim stijenama, a u procesima trošenja i hidrotermalnim uvjetima pojavljuje se kao oksid. Cirkon nalazimo u obalnim ležištima. U slatkoj vodi ga ima oko 0,001 mg/L. Hidrolizira iznad pH 3. Topiv je u formi organskih kompleksa.

Cirkonij je smatran jednim od najimobilnijih elemenata. Ako se i oslobodi iz nekih feromagnezijskih minerala, tipično je da se brzo adsorbira na minerale glina. Teški mineral cirkon vrlo je otporan na trošenje. U teškoj frakciji (<0,1 mm) često se pojavljuje u velikim koncentracijama. Ovaj element je bez esencijalne važnosti. Vrlo malo je otrovan i podatci o njegovoj otrovnosti su vrlo rijetki.

Svjetska proizvodnja cirkona kao industrijskog minerala iznosi oko 2×10^5 t/god. Metal se upotrebljava za posebne legure (Fe, Ni), a oksid kao pijesak u ljevaonicama i kao sredstvo za poliranje. Osim toga, primijenuje se u kozmetici, za boje, pigmente i bljeskalice. Upotrebljava se i kao materijal za reaktore.

Kao otpad je vrlo rijedak i nema utjecaja na onečišćenje okoliša.



Zirconium is a lithophile trace element; it is 18th in abundance in the Earth's crust. The concentration of zirconium increases with the alkalinity of magma. It is associated with Hf, with Y, La, Ce and other rare earth elements, as well as with Ti, Nb, Th, and U. In igneous smelts, zircon is among the first minerals to crystallize.

The Clarke value of zirconium is 170 mg/kg. Its mean value in ultrabasic igneous rocks is 45 mg/kg, in oceanic tholeites 95 mg/kg, basalts 140 mg/kg, granodiorites 140 mg/kg, and granites 175 mg/kg. Shales have the mean value of 160 mg/kg, sandstones 220 mg/kg, and carbonates 19 mg/kg. The mean value in soils is 300 mg/kg.

Most frequent zirconium minerals are zircon $(ZrSiO_4 - up to 50 \% Zr)$ and baddeleyite $(ZrO_2 - up to 70 \% Zr)$. As trace element, it can be found in ilmenite $(FeTiO_3 - up to 0.2 \% Zr)$, xenotime $(YPO_4 - up to 0.1 \% Zr)$, titanite $(CaTi(O)SiO_4 - up to 0.2 \% Zr)$, and rutile (TiO_2) . In addition, zircon is the most common accessory mineral in many rocks. Zr^{4+} is comparatively incompatible with many rock-forming minerals. The bulk of zirconium is found in the two above-mentioned minerals, or it is built in titanite.

Zirconium concentrates in Zr-silicates in alkaline rocks; in weathering processes and hydrothermal conditions it occurs as oxide. Zircon is found in near-shore ore deposits. In freshwater it amounts to 0.001 mg/L. It becomes hydrolyzed at above pH 3. It is soluble in form of organic complexes.

Zirconium is considered to be one of the most mobile elements. Even if freed from some ferromanganese minerals, it is typically quickly adsorbed on clay minerals. As a heavy mineral, zircon is very resistant to weathering. Its heavy fraction (≤ 0.1 mm) frequently occurs in high concentrations.

It is an element of essential importance. It is only slightly poisonous and the data on its toxicity are very scarce.

World production of zircon as an industry-used mineral is about 2×10^5 t/yr. As a metal, it is used in production of special alloys (Fe, Ni) and as oxide, as sand in smelteries and as a polishing device. Besides, it finds its use in cosmetics, in production of dyes, pigments, and photographic flashes. It is also used as a material for nuclear reactors.

As waste material, it is very rare and has no influence in the pollution of environment.

PROSTORNA RASPODJELA CIRKONIJ PO REGIJAMA

Središnja Hrvatska • Raspon cirkonija u tlima ove regije kreće se od 9 do 1.583 mg/kg s vrijednošću medijana od 38 mg/kg. Iako su u središnjoj Hrvatskoj izmjerene maksimalne koncentracije ovog elementa, medijan je, osim u Podravini, relativno nizak u odnosu na preostali dio Hrvatske.

Anomalne koncentracije izmjerene su na području grada Siska i one su vjerojatno antropogenog podrijetla (teška industrija). Koncentracije cirkonija u ostalim područjima ove regije manje su od vrijednosti medijana.

Posavina • Ova regija ima znatno manje maksimalne koncentracije cirkonija u tlu od središnje Hrvatske. Izmjerene koncentracije kreću se od 11 do 106 mg/kg s medijanom od 41 mg/kg. Iako je raspon relativno malen, vrijednost medijana je veća, što upućuje na općenito veće koncentracije ovog elementa u tlu.

Povećane koncentracije izmjerene su na području slavonskih planina (Papuk, Psunj, Krndija i Dilj gora) te na nekoliko područja u dolini rijeke Save. Ostala područja imaju koncentracije neznatno manje od vrijednosti medijana.

Podravina • Za ovu regiju svojstveno je da ima najmanje koncentracije cirkonija u tlu. Raspon izmjerenih koncentracija je od 10 do 53 mg/kg s medijanom od 26 mg/kg, što je u odnosu na ostale regije Hrvatske te na koncentracije izmjerene u Europi, znatno niže.

Koncentracije malo veće od srednjih registrirane su na sjevernim obroncima slavonskih planina (Papuk, Krndija). Područje Slavonije unutar ove regije ima koncentracije cirkonija u tlu malo manje od srednjih vrijednosti. Najmanje koncentracije registrirane su u dolini rijeke Drave od slovenske granice do Terezinog Polja i u dolini rijeke Mure.

Primorska Hrvatska • Područje primorske Hrvatske ne sadržava najveće koncentracije cirkonija u tlu, ali je prosječna koncentracija ovog elementa najveća za čitavu Hrvatsku. Raspon koncentracija kreće se od 12 do 250 mg/kg, a medijan je 85 mg/kg. Veće koncentracije cirkonija nalaze se u području srednje i južne Dalmacije, gdje često premašuju 110 mg/kg. Najveće su koncentracije zabilježene u splitskom zaleđu (Lećevica), na južnoj strani Pelješca te na dubrovačkom području. Male koncentracije cirkonija (<50 mg/kg) češće su na sjevernom dijelu Primorske Hrvatske, poglavito u Istri, gdje su povezane s prostiranjem fliških naslaga.

Gorska Hrvatska • Prosječna koncentracija cirkonija u području Gorske Hrvatske manja je nego u obalnom pojasu (medijan iznosi 65,6 mg/kg), ali u području Gospića prisutne su povećane koncentracije kojih maksimum doseže 551 mg/kg. U većem dijelu Gorske Hrvatske koncentracije cirkonija u tlu ne prelaze 110 mg/kg (istočni dio Like). U sjeverozapadnom dijelu, ponajviše prema granici sa Slovenijom, koncentracije ovog elementa su vrlo male i približavaju se apsolutnom minimumu za čitavu Hrvatsku. Najmanja koncentracija zabilježena je u dolini Kupe u području Moravica, gdje iznosi 14 mg/kg i vezana je uz pojavu klastičnih naslaga.

REGIONAL SPATIAL DISTRIBUTION OF ZIRKONIUM

Central Croatia • Zirconium concentrations in soils of this region range from 9 to 1,583 mg/kg, with the median value of 38 mg/kg. In spite of the fact that the highest maximum concentrations of zirconium have been measured in this region, its median value is, except in Podravina, comparatively low with regard to other parts of Croatia.

Anomalously high concentrations have been measured in the area around Sisak, which are probably of anthropogenic origin (heavy industry). In other parts of this region, zirconium concentrations are below the median value.

Posavina • This region has considerably smaller maximum zirconium concentrations in soils than Central Croatia. The measured concentrations vary from 11 to 106 mg/kg, with the median of 41 mg/kg. Though the range is rather restricted, the median value is higher than in Central Croatia, indicating generally higher Zr-concentrations in soil.

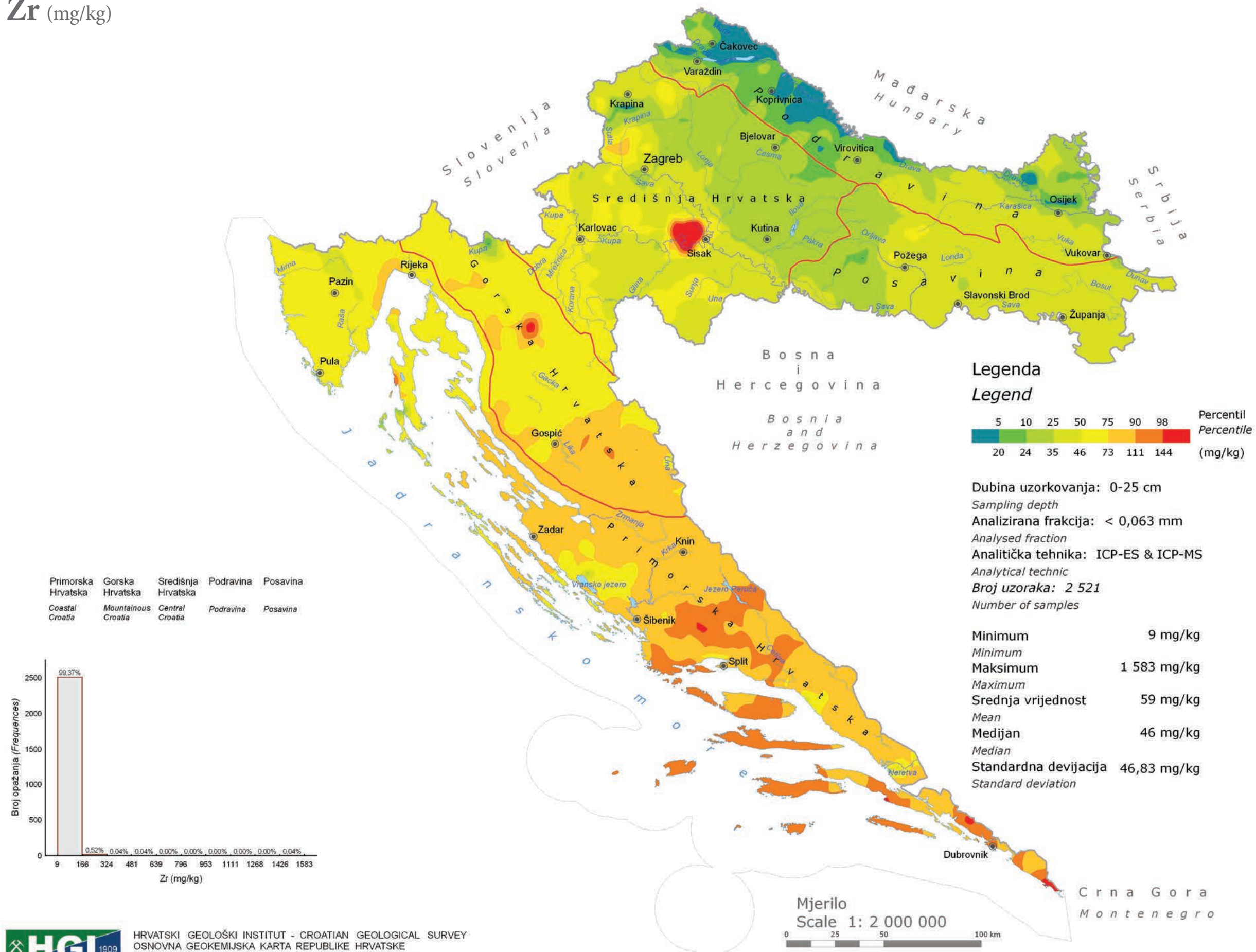
Increased Zr concentrations have also been measured in Slavonian mountains (Papuk, Psunj, Krndija, and Dilj) and in some localities in the Sava River Valley. Other parts of this region have Zr-concentrations that hardly reach the median value.

Podravina • This region is characterized by the lowest Zr concentrations in soil. The measured concentration values range from 10 to 53 mg/kg, with the median being 26 mg/kg, which is not only considerably lower than in other regions of Croatia, but it is also lower than the concentrations measured in Europe.

Concentrations slightly higher than the mean value have been registered on the northern slopes of Slavonian mountains (Papuk, Krndija). Within this region, the area of Slavonia has Zr concentrations in soil just below the mean value. The lowest concentrations have been registered in the Drava River Valley, from the border with Slovenia all the way to Terezino Polje, and the Mura River Valley.

Cirkonij • Zirconium

Zr (mg/kg)



HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT - CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY
OSNOVNA GEOKEMIJSKA KARTA REPUBLIKE HRVATSKE
BASIC GEOCHEMICAL MAP OF THE REPUBLIC OF CROATIA
Projekt Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa broj: 0181106 i 181-1811096-1181
Project of Ministry of science, education and sports

9. LITERATURA / REFERENCES

- ADRIANO, D.C. (1986): Trace Elements in the Terrestrial Environment. – Springer Verlag New York Berlin Tokyo, 533 str.
- ANDERSSON, A.(1979): Mercury in soils. – In: NRIAGU, J. O. (ed.): The biogeochemistry of Hg in the environment. Elsevier, Amsterdam, 79–106.
- BAŠIĆ, F. (2005): Soil Resources of Croatia, Soil Resources of Europe. – European Commission, European Soil Bureau, Institute for Environment and Sustainability JRC Ispra, 89–96.
- BERMANEC, V. (1999): Sistematska mineralogija – mineralogija nesilikata. – Targa, 264 str., Zagreb.
- BOGUNOVIĆ, M., VIDAČEK, Ž., RACZ, Z., HUSNJAK, S. & SRAKA, M. (1996a): Namjenska pedološka karta 1:300.000. – Agronomski fakultet Sveuč. u Zagrebu, Zavod za pedologiju, Zagreb.
- BOGUNOVIĆ, M., VIDAČEK, Ž., RACZ, Z., HUSNJAK, S. & SRAKA, M. (1996b): Tumač za Namjensku pedološku kartu, 1:300.000. – Agronomski fakultet Sveuč. u Zagrebu, Zavod za pedologiju, 50 str., Zagreb.
- BOGUNOVIĆ, M., VIDAČEK, Ž., RACZ, Z., HUSNJAK, S., ŠPOLJAR, A. & SRAKA, M. (1998): FAO UNESCO pedološka karta 1:1.000.000. – Agronomski fakultet Sveuč. u Zagrebu, Zavod za pedologiju, Zagreb.
- CALLENDER, E. (2004): Heavy Metals in the Environment – Historical trends. – In: LOLLAR, B.S. (ed): Environmental geochemistry. In: HOLLAND, H.D. & TUREKIAN, K.K. (eds): Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Vol. 9, 67-105.
- DARNLEY, A.G., BJÖRKLUND, A., BØLVIKEN, B., GUSTAVSSON, N., KOVAL, V., PLANT, J.A., STEENFELT, A., TAUCHID, M. & XU-EJING, X. (1995): A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management-Recommendations for International Geochemical Mapping-Final Report of IGCP Project 259. – Earth Sciences 19, UNESCO Publishing, 122 pp.
- De VOS, W., TARVAINEN, T., SALMINEN, R., REEDER, S., DE VIVO, B., DEMETRIADES, A., BATISTA, M.J., MARSINA, K., OTTESEN, R.T., O'CONNOR, P.J., BIDOVEC, M., LIMA, A., SIEWERS, U., SMITH, B., TAYLOR, H., SHAW, R., SALPETEUR, I., GREGORAUSKIENE, V., HALAMIC, J., SLANINKA, I., LAX, K., GRAVESEN, P., BIRKE, M., BREWARD, N., ANDER, E.L., JORDAN, G., DURIS, M., KLEIN, P., LOCUTURA, J., BEL-LAN, A., PASIECZNA, A., LIS, J., MAZREKU, A., GILUCIS, A., HEITZMANN, P., KLAVER, G. & PETERSELL, V. (2006): Geochemical Atlas of Europe – Part 2, Interpretation of Geochemical maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications. – Geological Survey of Finland, 692 pp., Espoo.
- DUFFUS, J.H. (2002): »Heavy metals« – A Meaningless term?. – Pure Appl. Chem, 74, 5, 793–807.
- DURN, G. (1996): Podrijetlo, sastav i uvjeti nastanka terra rosse Istre. – Disert. Sveuč. u Zagrebu, 204 pp., Zagreb.
- FILIPOVIĆ, I. & LIPANOVIĆ, S. (1995): Opća kemija I dio. – Školska knjiga, 1–613, Zagreb.
- FILIPOVIĆ, I. & LIPANOVIĆ, S. (1995): Opća i anorganska kemija II dio. – Školska knjiga, 617–1.146, Zagreb.
- GALOVIĆ, L. (2005): Geokemijske i mineraloške značajke paleotala u pleistocenskim praporima istočne Slavonije i Baranje. – Disert. Sveuč. u Zagrebu, 278 pp., Zagreb.
- GISDATA (2008): Digitalni atlas Republike Hrvatske 1:100.000, Zagreb.
- GLADNEY, E.S. & BURNS, C.E. (1984): 1982 compilation of elemental concentration data for the USGS geochemical exploration reference samples GXR-1 to GXR-6: Geostandard Newsletters v. 8, no. 2, pp. 119–154.
- GOVINDARAJU, K. (1989): Compilation of working values and sample description for 272 geostandards. Geostandard Newsletter XIII, pp.1–28.
- HALAMIĆ, J. (1998): Litostratigrafska karakterizacija jurskih i krednih sedimenata s ofiolitima Medvednice, Kalnika i Ivanščice. – Disert. Sveuč. u Zagrebu, 180 str., Zagreb.
- HALAMIĆ, J., MIKO, S., PEH, Z. & GALOVIĆ, L. (2000): Upute za izradu »Osnovne geokemijske karte Republike Hrvatske«. – Fond stručne dokumentacije Instituta za geološka istraživanja, 51/2000., 22 pp., Zagreb.
- HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT (2009): Geološka karta Republike Hrvatske M 1:300.000. – Hrvatski geološki institut, Zavod za geologiju, Zagreb.
- HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT (2008): Karta mineralnih sirovina Republike Hrvatske. – Fond stručne dokumentacije HGI-a, Zagreb.
- HRN ISO 11047:2004
- ISO 10381-1 (2002): Soil quality, Sampling, Part 1: Guidance on the design of sampling programmes, 33 p.
- ISO 10381-2 (2002): Soil quality, Sampling, Part 2: Guidance on sampling techniques, 23 p.
- KABATA-PENDIAS, A., & MUKHERJEE, A.B. (2007): Trace elements from soil to human. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 550 str.
- KRÖMER, E., FRIEDRICH, G & WALLNER, P. (1981): Mercury and Hg compounds in surface air, soil gases, soils and rocks. – Journal of geochemical exploration, 15, 51–62.
- MARKOVIĆ, S. (2002): Hrvatske mineralne sirovine.- Institut za geološka istraživanja, 544. str., Zagreb
- MARTINOVIĆ, J. (1990): Pedološka karta Hrvatske. Rukopis, Zagreb
- MARTINOVIĆ, J. (1997): Tloznanstvo u zaštiti okoliša: Priručnik za inženjere. – Državna uprava za zaštitu okoliša, 288 str., Zagreb.
- MARTINOVIĆ, J. (2000a): Tla u Hrvatskoj. – Državna uprava za zaštitu prirode i okoliša i Pokret prijatelja prirode »Lijepa naša«, 269 str., Zagreb.
- MARTINOVIĆ, J. (2000b): Pedološka karta držane Hrvatske, M 1:500 000. – Državna uprava za zaštitu prirode i okoliša i Pokret prijatelja prirode »Lijepa naša«, Zagreb.
- MIKO, S., DURN, G., PROHIĆ, E. (1999): Evaluation of terra rossa geochemical baselines from Croatian karst regions. Journal of geochemical exploration. 66, 1–2., 173–182.
- MIKO, S., HALAMIĆ, J., PEH, Z., GALOVIĆ, L., (2001): Geochemical Baseline Mapping of Soils Developed on Diverse Bedrock from Two Regions in Croatia. Geologia Croatica. 54,1, 53–118
- MIKO, S. (2008): Raspodjela potencijalno toksičnih elemenata u tlima na kršu sjeverozapadne Hrvatske. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, PMF, 205 str.
- MUNSELL COLOUR COMPANY (1994): Munsell Soil Colour Charts (revised edition). – Macbeth Division of Kollmorgen, Baltimore, MD, USA
- NARODNE NOVINE (1992): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćivanja štetnim tvarima. – Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede, 15/92, Zagreb.
- NARODNE NOVINE (2001): Pravilnik o ekološkoj proizvodnji i uzgoju bilja u proizvodnji biljnih proizvoda. – Ministrastvo poljoprivrede i šumarstva, 91/27, Zagreb.
- PIRC, S., McNEAL, M.J., LENARČIĆ, T., PROHIĆ, E., SVRKOTA, R., (1991): Geochemical mapping of carbonate terrain. – Bull. Inst. Mettal. Min., Applied Earth Sci., 100, B-74-B-83.
- PEH, Z., MIKO, S., BUKOVEC, D., (2003): Geochemical Background in Istrian Soils. Natura Croatica. 12, 4., 195–232.
- PROHIĆ, E. (1998): Geokemija. – Targa, 544 str., Zagreb.
- PROHIĆ, E., PEH, Z., MIKO, S., (1998): Geochemical characterization of karst polje – an example from Sinjsko polje, Croatia. Environmental geology. 33, 4., 263–273.
- PROHIĆ, E., MIKO, S., & PEH, Z., (1995): Normalization and trace element contamination of soils in a Karstic polje – an example from the Sinjsko Polje, Croatia. – Geol. Croatica, 48/1, 67–86.
- REIMANN, C., FILZMOSER, P., GARRET, R.G. (2005): Background and threshold: critical comparison of methods of determination. – Science of the Total Environment, 346, 1–16.
- REIMANN, C., SIEWERS, U., TARVAINEN, T., BITYUKOVA, L., ERIKSSON, J., GILUCIS, A., GREGORAUSKIENE, V., LUKASHEV, V.K., MATINIAN, M. & PASIECZNA, A. (2003): Agricultural Soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas. – Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 279pp., Hannover.
- ROSE, A.W., HAWKES, H.E. & WEBB, J.S. (1979): Geochemistry in Mineral Exploration-2nd ed.. – Academic Press Inc., London, 635 pp.
- RÖSLER, H.J. & LANGE, H. (1976): Geochemische Tabellen. – VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 674 str., Leipzig.
- SALMINEN, R., TARVAINEN, T., DEMETRIADES, A., DURIS, M., FORDYCE, F.M., GREGORAUSKIENE, V., KAHELIN, H., KIVISILLA, J., KLAVER, G., KLEIN, H., LARSON, J.O., LIS, J., LOCUTURA, J., MARSINA, K., MJARTANOVA, H., MOUVET, C., O'CONNOR, P., ODOR, L., OTTONELLO, G., PAUKOLA, T., PLANT, J.A., REIMANN, C., SCHERMANN, O., SIEWERS, U., STEENFELT, A., VAN DER SLUYS, J., DE VIVO, B. & WILLIAMS, L. (1998): FOREGS geochemical mapping-Field manual. – Geological survey of Finland, 36 pp., Espoo.
- SALMINEN, R. & GREGORAUSKIENĖ, V., (2000): Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. Applied Geochemistry, Volume 15, (5), 647–653.
- SALMINEN, R., BATISTA, M.J., BIDOVEC, M., DEMETRIADES, A., DE VIVO, B., DE VOS, W., DURIS, M., GILUCIS, A., GREGORAUSKIENE, V., HALAMIC, J., HEITZMANN, P., JORDAN, G., KLAVER, G., KLEIN, P., LIS, J., LOCUTURA, J., MARSINA, K., MAZREKU, A., O'CONNOR, P.J., OLSSON, S.Å., OTTESEN, R.-T., PETERSELL, V., PLANT, J.A., REEDER, S., SALPETEUR, I., SANDSTRÖM, H., SIEWERS, U., STEENFELT, A. & TARVAINEN, T. (2005): Geochemical Atlas of Europe, Part 1, Background Information, Methodology and Maps.- Geological Survey of Finland, 526 pp, Espoo.

- SCHERWOOD, L.B. (2005): Environmental Geochemistry. – Elsevier, Vol. 9. 630 str.
- SCHROLL, E. (1976): Analytische Geochemie. – Ferdinand Enke Verlag, Bd. I: Methodik, 287 str. Stuttgart.
- SCHROLL, E. (1976): Analytische Geochemie. – Ferdinand Enke Verlag, Bd. II: Grundlagen und Anwendungen, 367 str., Stuttgart.
- SLOVENEĆ, D. & BERMANEC, V. (2003): Sistematska mineralogija – mineralogija silikata. – Denona, 359 str., Zagreb.
- ŠKORIĆ, A. (1990): Postanak, razvoj i sistematika tla. – Posebna izdanja poljoprivredneznanstvene smotre, Fakultet poljoprivrednih znano-
sti u Zagrebu, 172 str., Zagreb.
- TAJDER, M. & HERAK, M. (1972): Petrologija i geologija. – Školska knjiga, 356 str., Zagreb.
- TARVAINEN, T. (1995): The geochemical correlation between coarse and fine factions of till in southern Finland. J. Geochem. Explor. 5–l. 187–198.
- THALMANN, F., SCHERMANN, O., SCHROLL, E. & HAUSBERGER, G. (1989): Geochemischer Atlas der Republik Österreich 1:1.000.000. – Arbeitsgemeinschaft Voest-Alpine & Bundesversuchs und Forschungsanstalt Arsenal & Geologische Bundesanstalt, 141 pp., Wien.
- THOMPSON, M. (1983): Control procedures in geochemical analysis. Statistics and data analysis in geochemical prospecting. – In: HOWAR-
TH, R.J. (ed): Handbook of Exploration Geochemistry, Vol. 2., Elsevier Sci. Publ. Company, Amsterdam, 39–58.
- TRÖGER, W.E. (1969): Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale-Teil 2 (Textband). – Schweizerbart'sche Velagsbuchhandlung
(Nägele u. Obermiller), Bambauer, H.U., Taborszky, F. & Trochim, H.D. (Heraugb.), 822 str., Stuttgart.
- TRÖGER, W.E. (1969): Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale-Teil 1 (Bestimmungstabellen). – Schweizerbart'sche Velagsbu-
chhandlung (Nägele u. Obermiller), Bambauer, H.U., Taborszky, F. & Trochim, H.D. (Heraugb.), 188 str., Stuttgart.
- TUĆAN, F. (1957): Specijalna mineralogija. – Školska knjiga, 578 str., Zagreb.
- TUKEY, J. W. (1977): Exploratory data analysis. Addison-Wesley, 688 p.
- WEDEPOHL, K.H. (ed.) (1969): Handbook of Geochemistry. – Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, Vol. II–1.
- WEDEPOHL, K.H. (ed.) (1970): Handbook of Geochemistry. – Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, Vol. II–2.
- WEDEPOHL, K.H. (ed.) (1972): Handbook of Geochemistry. – Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, Vol. II–3.
- WEDEPOHL, K.H. (ed.) (1974): Handbook of Geochemistry. – Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, Vol. II–4.
- WEDEPOHL, K.H. (ed.) (1976): Handbook of Geochemistry. – Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, Vol. II–5.

