Geokemijske karakteristike tla iz istražne jame na području vodocrpilišta Velika Gorica

Majhen, Ljubica

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:268007

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb







RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij geološkog inženjerstva

GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE TLA IZ ISTRAŽNE JAME NA PODRUČJU VODOCRPILIŠTA VELIKA GORICA

DIPLOMSKI RAD

Ljubica Majhen
GI 345

Zagreb, 2020.

Zahvala

Iskreno hvala mojem mentoru dr. sc. Stanku Ružičiću, izvanrednom profesoru RGNF-a, na predloženoj temi, strpljenju i savjetima davanim tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem dr. sc. Michaeli Hrušková – Hasan, stručnoj suradnici RGNF-a te dr. sc. Branki Prši i dr. sc. Vinku Baranašiću, višim tehničarima na RGNF-u, na susretljivosti i iskazanoj pomoći tijekom laboratorijskih analiza, rada na instrumentima i obradi podataka.

Veliko hvala mojim kolegicama Ptriciji Buškulić, Gloriji Majić, Lei Petohleb, a posebno Antoniji Salamun na nesebičnoj pomoći i uzajamnom bodrenju tijekom svog zajedničkog vremena studija.

Zahvaljujem svojoj obitelji koja je bila čvrsti oslonac i bezuvjetna podrška tijekom čitavog studija.

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

Geokemijske karakteristike tla iz istražne jame na području vodocrpilišta Velika Gorica

Ljubica Majhen

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva , 10 000 Zagreb

Sažetak

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada je tlo s područja istražne jame na vodocrpilištu Velika Gorica. Cilj ovog rada bio je odrediti geokemijske karakteristike tla s područja prve zone sanitarne zaštite vodocrpilišta Velika Gorica u svrhu karakterizacije mogućeg onečišćenja podzemne vode s potencijalno toksičnim metalima. Analize koje su se provodile obuhvaćaju pH tla, vodljivost tla, udio karbonata, kapacitet kationske izmjene i koncentracije potencijalno toksičnih elemenata Co, Cr, Cu, Pb, Fe i Mn ne prelaze propisane MDK vrijednosti za poljoprivredna tla dok koncentracije Ni i Zn unutar gornja tri horizonta prelaze donju granicu MDK vrijednosti za praškasto-ilovasta tla. Na dubini od 90 do 117 cm vidljivo je smanjenje koncentracije svih elemenata osim željeza.

Ključne riječi: tlo, Velika Gorica, istražna jama, koncentracija
Diplomski rad sadrži: 40 stranica, 8 tablica, 29 slika i 41 referencu
Jezik izvornika: hrvatski
Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb
Voditelj: Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić
Ocjenjivači: Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić
Doc. dr. sc. Zoran Kovač
Prof. dr. sc. Marta Mileusnić

Datum obrane: 14. veljače, 2020.

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Master's Thesis

Geochemical characteristics of soil in the exploration pit from Velika Gorica well field area

Ljubica Majhen

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Resources
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The subject of this thesis is the research of soil samples taken from exploration pit within the Velika Gorica water supply area. The aim of this research was to determine geochemical characteristics of soil in the first zone of sanitary protection of the Velika Gorica water well field, due to determination of a possible groundwater contamination with toxic metals. For this purpose, pH, electrical conductivity (EC), carbonate content, cation exchange capacity (CEC), and concentration of potentially toxic elements were observed. Measured concentrations of Co, Cr, Cu, Pb, Fe and Mn do not exceed values for agricultural lands provided by the law. Increased concentrations of Ni and Zn were observed in sampled soil layers up to a depth of about 90 cm. Within the depth of 90 to 117 cm concentrations of all observed potentially toxic elements decrease except of Fe.

Keywords: soil, Velika Gorica, exploration pit, concentration
Thesis contaions: 40 pages, 8 tables, 29 figures and 41 references
Original in: Croatian
Thesis deposited at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Ptroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb
Supervisor: Associate Professor Stanko Ružičić, PhD
Reviewers: Associate Professor Stanko Ružičić, PhD
Assistant Professor Zoran Kovač, PhD
Professor Marta Mileusnić, PhD
Date of defense: February 14, 2020

SADRŽAJ

1. UVOD....1

2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA....2

2.1 Geografske karakteristike istraživanog područja....2

2.2 Geološke značajke područja istraživanja....4

2.3 Hidrogeološke značajke područja istraživanja....5

2.4 Pedološke karakteristike područja istraživanja....6

3. METODE ISTRAŽIVANJA....8

3.1 Uzorci i prethodna istraživanja....8

3.2 Laboratorijske metode istraživanja....9

3.2.1 Određivanje boje tla....9

3.2.2 Određivanje električne vodljivosti tla....10

3.2.3 Određivanje pH vrijednosti tla....10

3.2.4 Određivanje udjela karbonata (kalcimetrija)....10

3.2.5 Određivanje kapaciteta kationske izmjene....11

3.2.5.1 Određivanje izmjenjivog natrija i kalija.... 13

3.2.5.2 Određivanje izmjenjivog kalcija i magnezija.... 14

3.2.6 Ekstrakcija elemenata topljivih u zlatotopci i određivanje udjela elemenata pomoću atomske apsorpcisjke spektrometrije (AAS)....14

4. REZULTATI....16

4.1 Boja tla....16

4.2 Rezultati električne vodljivosti tla....16

4.3 Rezultati određivanja pH vrijednosti tla....18

4.4 Rezultati kalcimetrije....19

4.5 Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene....19

4.6 Rezultati ekstrakcije elemenata topljivih u zlatotopci i određivanja udjela elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS)....22

5. DISKUSIJA....27

5.1 Kobalt 29
5.2 Krom 30
5.3 Bakar 31
5.4 Nikal 32
5.5 Olovo 33
5.6 Cink 34
5.7 Željezo i mangan 35
6. ZAKLJUČAK 37
7. LITERATURA 38

Popis slika:

Slika 2.1. Geografski položaj zagrebačkog vodonosnika (Huljek, 2018) 2
Slika 2.2. Prostorni smještaj istražne jame 3
Slika 2.3. Prikaz istražne jame unutar I. zone sanitarne zaštite 3
Slika 2.4. Isječak osnovne geološke karte SFRJ 1:100.000, list Zagreb i list Ivanić Grad (modificirano prema Basch, 1981) 4
Slika 2.5. Zagrebački vodonosnik - trodimenzionalni hidrogeološki model (modificirano prema Čambala, 2017) 5
Slika 2.6. Pedološke značajke okolnog područja istražne jame (modificirano prema Tumara, 2016) 6
Slika 3.1. Označeni horizonti po pedološkom profilu 8
Slika 3.2. Prikaz različitih vrsta tla (Kereković et al., 2008) 12
Slika 3.3. Atomsko-apsorpcijski apsorber (Prša, 2011) 15
Slika 4.1. Grafički prikaz električne vodljivosti za pojedini uzorak 17
Slika 4.2. Električna vodljivost u ovisnosti o dubini 17
Slika 4.3. pH vrijednosti uzoraka u različitim otopinama 18
Slika 4.4. Udio karbonata u uzorcima po dubini 19
Slika 4.5. Izmjerene CEC vrijednosti uzoraka 20
Slika 4.6. Grafički prikaz sadržaja izmjenjivih kationa u uzorcima 21
Slika 4.7. Zajednički prikaz CEC-a i izmjenjivih kationa po profilu 21
Slika 4.8. Koncentracija Co u uzorcima 23
Slika 4.9. Koncentracija Cr u uzorcima 23
Slika 4.10. Koncentracija Cu u uzorcima 24
Slika 4.11. Postotak Fe u uzorcima 24
Slika 4.12. Koncentracija Mn u uzorcima 25
Slika 4.13. Koncentracija Ni u uzorcima 25
Slika 4.14. Koncentracija Pb po uzorcima 26
Slika 4.15. Koncentracija Zn po uzorcima 26
Slika 5.1. Vrijednosti koncentracija Cr prema MDK (Pravilnik) 30
Slika 5.2. Vrijednosti koncentracija Cu prema MDK (Pravilnik) 31
Slika 5.3. Vrijednosti koncentracija Ni prema MDK (Pravilnik) 32
Slika 5.4. Vrijednosti koncentracija Pb prema MDK (Pravilnik) 34
Slika 5.5. Vrijednosti koncentracija Zn prema MDK (Pravilnik) 35

Popis tablica:

Tablica 3.1. Dubine uzorkovanja 9
Tablica 4.1. Boje tla 16
Tablica 4.2. Rezultati električne vodljivosti 16
Tablica 4.3. Izmjerene pH vrijednosti uzoraka 18
Tablica 4.4. Izmjeren udio karbonata u uzorcima 19
Tablica 4.5. Rezultati CEC-a i sadržaj izmjenjivog Na, K, Mg, Ca 20
Tablica 4.6. Izmjerene koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u uzorcima. Legenda: IGD-ispod granice detekcije 22
Tablica 5.1. Granične vrijednosti koncentracija potencijalno toksičnih elemenata u tlu, prema Pravilniku 29

1. UVOD

Potrebe vodoopskrbe za pitkom vodom jednog dijela grada Zagreba i Velike Gorice, između ostalih, osigurava vodocrpilište Velika Gorica. Iz tog razloga od iznimne je važnosti voditi brigu o kakvoći vode te paziti kako ne bi došlo do onečišćenja zemljišnih površina na područjima vodocrpilišta općenito.

Istražna jama, unutar koje je razvijeno tlo koje je predmet istraživanja ovog diplomskog rada, smještena je unutar vodocrpilišta Velika Gorica. Tlo je u vezi s površinskim i podzemnim vodama, stoga valja spriječiti transport onečišćujućih tvari u zagrebački vodonosnik. Onečišćenje tla najčešće je vezano uz antropogene izvore onečišćujućih tvari poput industrije ili odlagališta otpada s onečišćujućim tvarima. Onečišćivala koja bi mogla utjecati na kvalitetu tla su primjerice pesticidi, otpadne vode, kanalizacijski muljevi, razna gnojiva, aerodepozicija onečišćujućih čestica, itd.

Istražni poligon – jama, nalazi se unutar prve zone sanitarne zaštite vodocrpilišta Velika Gorica u neposrednoj blizini jednog od zdenaca vodocrpilipšta. Istražna lokacija okružena je poljoprivrednim površinama, manjim prometnicama, željezničkom prugom te obližnjom zračnom lukom. U skladu s prethodno navedenim onečišćivalima pretpostavka je da su moguća onečišćivala tla na području istraživanja razna poljoprivredna sredstva kojima se tretiraju okolna poljoprivredna zemljišta, depozicija zrakom potencijalno onečišćujućih čestica sa odlagališta otpada Jakuševec-Prudinec, Zračne luke „Franjo Tuđman" u neposrednoj blizini te općenito aerosoli ispušnih plinova generiranih životnim aktivnostima u gradu Zagrebu, Velikoj Gorici i okolici.

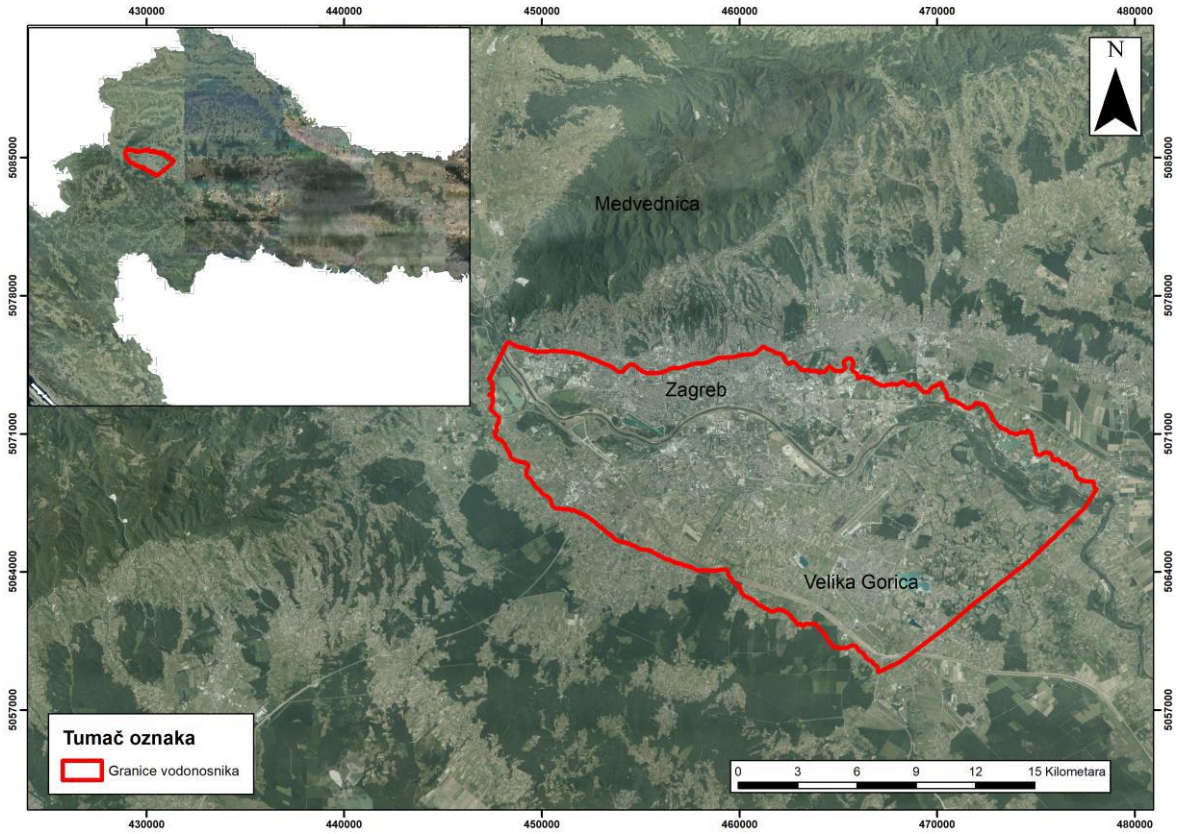
Uzorci tla iz istražne jame analizirani su u proljeće 2019. godine. Provedena su sljedeća ispitivanja; električna vodljivost (EC, *engl. Electrical Conductivity*), reakcija tla (pH), udio karbonata, kapacitet kationske izmjene (CEC, *engl. Cation Exchange Capacity*) te koncentracije potencijalno toksičnih metala (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) plameno atomsko-apsorpcijskom spektroskopijom (F-AAS).

Ovaj rad za cilj ima određivanje spomenutih geokemijskih značajki tla iz istražne jame, uključene u prvu zonu sanitarne zaštite na vodocrpilištu Velika Gorica, kako bi se moglo prepoznati izvjesno onečišćenje potencijalno toksičnim metalima koje može narušiti kvalitetu podzemne vode.

2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

2.1 Geografske karakteristike istraživanog područja

Istražna jama nalazi se unutar područja zagrebačkog vodonosnika (**Slika 2.1.**), koji se prostire površinom od oko 350 km^2 (Ružičić, 2013). Na prostoru grada Zagreba nalazi se zagrebački vodonosnik čije je pružanje duž rijeke Save u smjeru zapad, sjeverozapad – istok, jugoistok. Prostorni obuhvat ovog vodonosnika je od Medvednice na sjeveru do Vukomeričkih Gorica na jugu, kao i od Podsuseda na zapadu do Rugvice na istoku (Borovčak, 2016).



Slika 2.1. Geografski položaj zagrebačkog vodonosnika (Huljek, 2018)

Vodocrpilište Velika Gorica sačinjava pet zdenaca koji se nalaze na zapadnom dijelu grada Velike Gorice, odnosno s južne strane zračne luke Pleso (**Slika 2.2.**). U neposrednoj blizini zdenca, u I. zoni sanitarne zaštite, nalazi se istraživački poligon – jama, iz koje su uzeti uzorci analizirani u ovom radu (**Slika 2.3.**).



Slika 2.2. Prostorni smještaj istražne jame

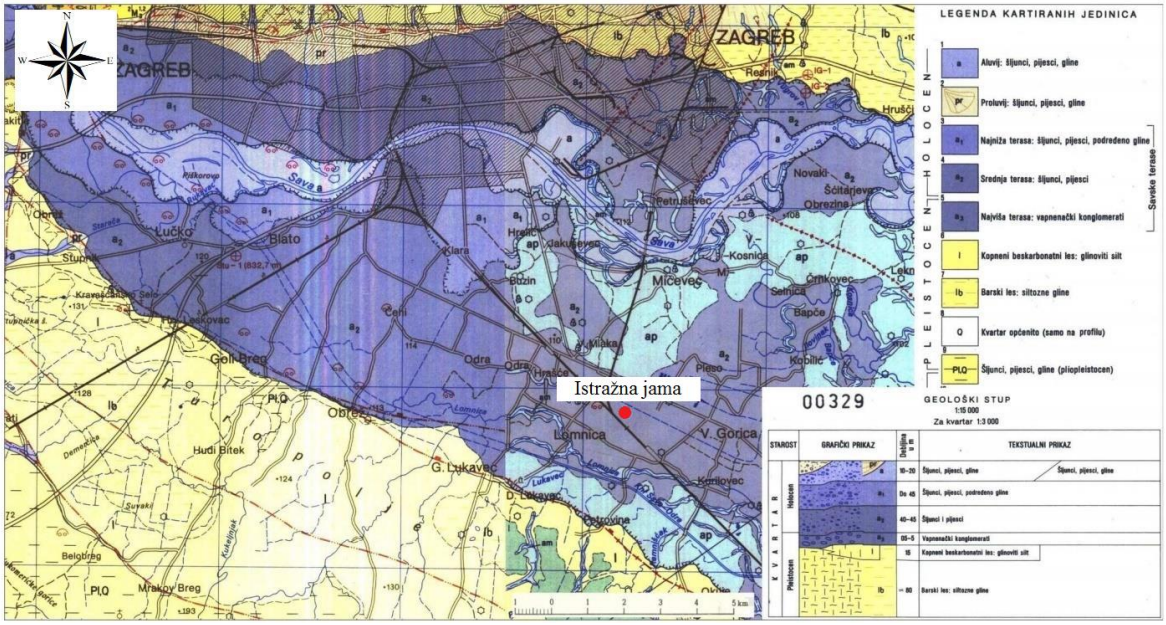


Slika 2.3. Prikaz istražne jame unutar I. zone sanitarne zaštite

2.2 Geološke značajke područja istraživanja

Srednje i mlađe pleistocenske i holocenske naslage izgrađuju područje zagrebačkog vodonosnika (**Slika 2.4.**). Krajem pleistocena tektonska aktivnost uvjetovala je spuštanje terena uz rubove Medvednice, Samoborske gore i Vukomeričkih gorica te formiranje Savske potoline (Velić i Saftić, 1991). Različiti klimatski i tektonski procesi početkom holocena omogućili su prodor i formiranje rijeke Save, nakon čega započinje transport materijala s područja Alpa na ove prostore (Velić i Durn, 1993).

Vodonosnik je građen od tri litofacijesa koji se pretežito sastoje od pijeska, šljunka, prahova ili prahovitih glina, a to su: proluvijalni litofacijes – slijed klastičnih sedimenata karakteriziran čestom izmjenom litoloških članova (šljunaka i glina), aluvijani litofacijes – široko rasprostranjeni slijed klastičnih sedimenata formiran meandriranjem toka rijeke Save, između kojih je dominantan šljunak, a sadržani su i pijesci različitih granulacija sve do veličine praha, i jezersko-barski litofacijes – široko rasprostranjeni slijed klastita karakteriziran na širem području učestalom pojavom siltozno-glinovitih sedimenata, praha, treseta te u pojedinim dubljim dijelovima i znatnim debljinama leća šljunaka, šljunaka-pijesaka, šljunaka, pijesaka i praha s većim ili manjim primjesama gline (Kukolja i Plazonić, 2018).



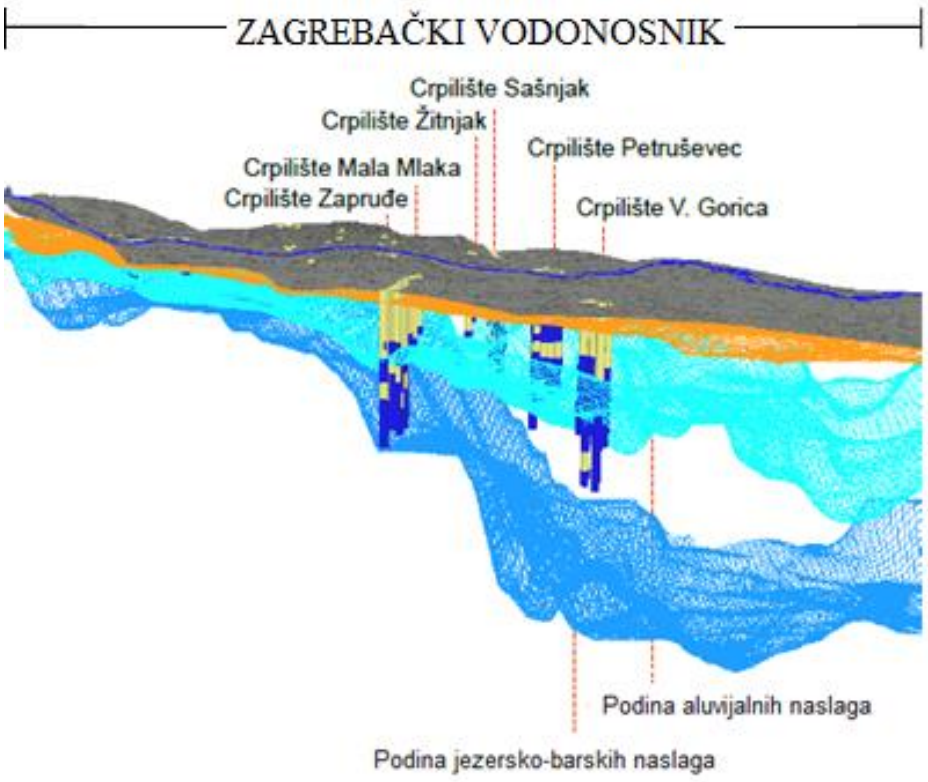
Slika 2.4. Isječak osnovne geološke karte SFRJ 1:100.000, list Zagreb i list Ivanić Grad (modificirano prema Basch, 1981)

Područje istraživanja izgrađeno je od kvartarnih naslaga zastupljenih pleistocenskim beskarbonatnim praporima, holocenskim aluvijem, sedimentom poplava te aluvijem

mrtvaja. Vodonosni horizont izgrađen je od sitnozrnog do krupnozrnog šljunka s većim udjelom krupnozrnog pijeska. U krovini je prahovita, polupropusna glina. Podina je razvijena nejednoliko. Neke od bušotina nabušile su glinu na dubini od 79 m, dok je na drugima u podini nabušen prahoviti pijesak (Bačani i Posavec, 2009).

2.3 Hidrogeološke značajke područja istraživanja

Odlika zagrebačkog vodonosnika jest to da je otvoreni, aluvijalni vodonosnik koji je izgrađen od kvartarnih naslaga, dok su u podini slabo propusne naslage. Krovinu vodonosnika čini vodna ploha koja je u kontaktu s rijekom Savom (Ružičić, 2013). Vodonosnik čine dva vodonosna sloja, prvi vodonosni sloj s dominantno aluvijalnim naslagama rijeke Save i drugi vodonosni sloj s dominantno jezersko-barskim naslagama (**Slika 2.5.**)(Čambala, 2017).



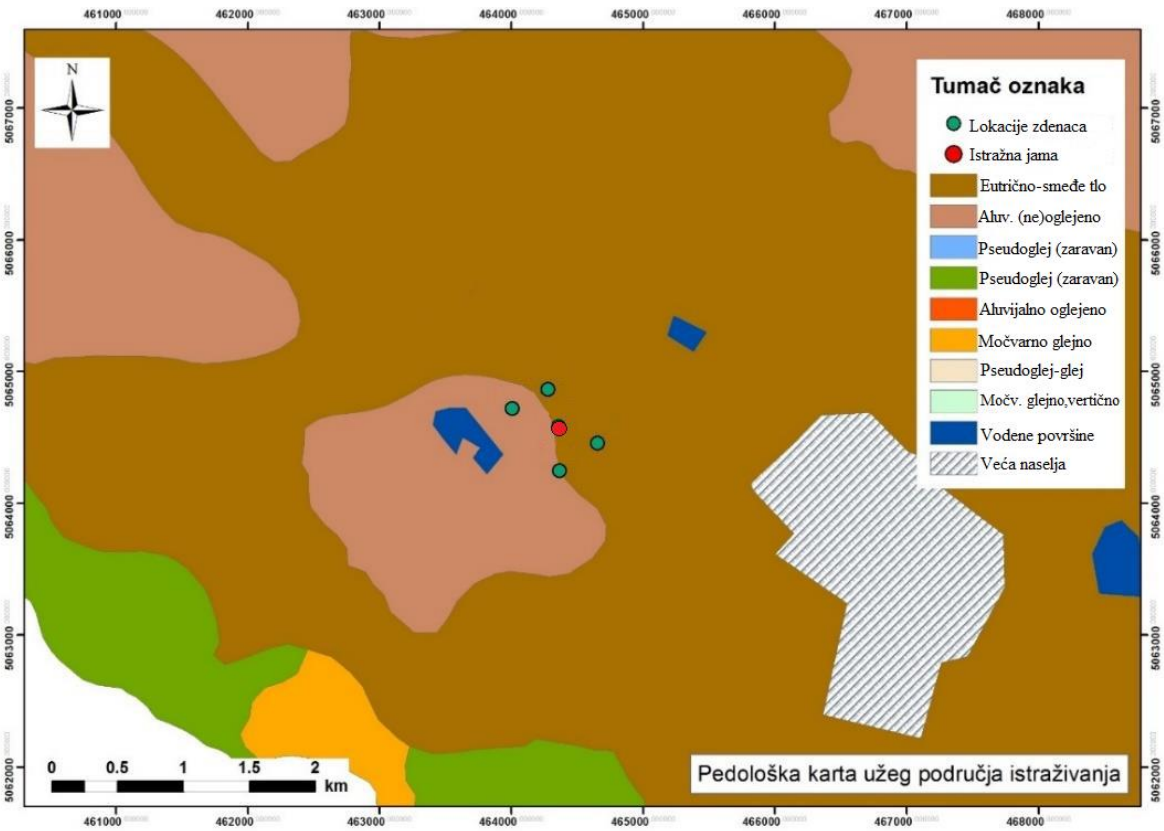
Slika 2.5. Zagrebački vodonosnik - trodimenzionalni hidrogeološki model (modificirano prema Čambala, 2017)

Smjer toka podzemne vode je od zapada prema istoku. Zbog hidrauličke povezanosti s rijekom Savom, ona se pri visokim vodostajima drenira u podzemlje odnosno vodonosnik, dok se za sušnih razdoblja napaja iz vodnosnika. Dakle, vodostaj rijeke Save značajno

utječe na razinu podzemne vode, odnosno prihranjivanje. Vodonosnik se dodatno prihranjuje infiltracijom oborine, infiltracijomiz propusne vodoopskrbne i kanalizacijske mreže, dotjecanjem po zapadnoj granici iz susjednog samoborskog vodonosnika te dotjecanjem po južnoj granici vodonosnika s područja Vukomeričkih gorica (Posavec i Bačani, 2009). Hidrauličke granice vodonosnika čine nepropusna granica na sjeveru, granica dotjecanja na zapadu i jugu te granica otjecanja na istoku (Posavec, 2006).

2.4 Pedološke karakteristike područja istraživanja

Na temelju „Pedološke karte Republike Hrvatske mjerila 1:300.000“ (izvor: Bogunović et al, 1996) prikazana je pedološka karakterizacija užeg područja zagrebačkog vodonosnika, točnije okolnog područja istraživanja (**Slika 2.6.**).



Slika 2.6. Pedološke značajke okolnog područja istražne jame (modificirano prema Tumara, 2016)

Uočavamo da se istražna jama nalazi na eutrično-smeđem tlu koje u blizini prelazi u aluvijalno (ne)oglejeno tlo. Eutrično-smeđe tlo pokriva 31 % zagrebačkog vodonosnika

(Ružičić et al., 2019), zbog čega će u daljnjem tekstu biti prikazane njihove osnovne značajke.

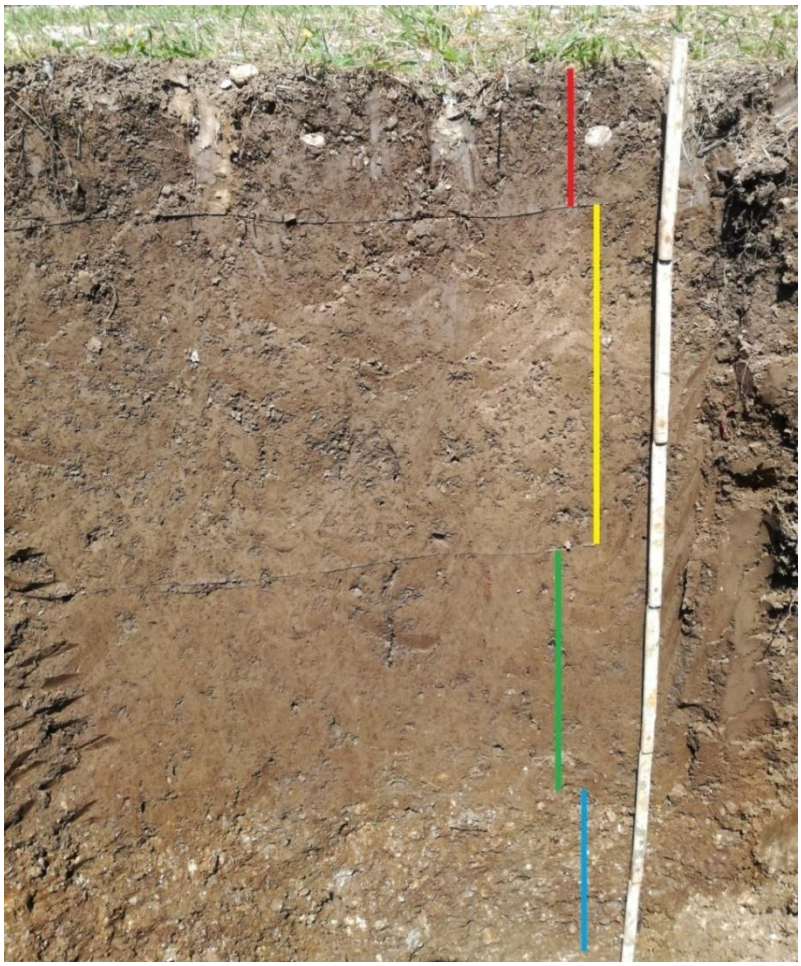
Jedna od značajki eutričnog smeđeg tla jest da pripada odjelu automorfnih tala. Genezu i evoluciju tih tala obilježava vlaženje isključivo oborinama bez stagniranja vode (Husnjak, 2012). Eutrično smeđe tlo pripada kambičnoj klasi tla, s karakterističnom građom profila A–(B)v-C. Na području Zagrebačkog vodonosnika razvijeno je samo na aluvijalnim ilovastim nanosima. Ponegdje je oglejeno podzemnom vodom, ali koja ne dopire u gornjih 1,0 m dubine tla. Humusno akumulativni horizont nalazi se neposredno iznad kambičnog (B)v horizonta nastalog metamorfozom in situ, odnosno raspadanjem primarnih minerala i procesom argilogeneze. Tekstura ovog tla varira od praškasto ilovaste do rjeđe glinasto ilovaste. Obilježava ga slabo kisela reakcija tla, te povoljni vodozračni odnosi. Svrstava ga se među najpogodnija tla za poljoprivredu (Ružičić, 2013).

3. METODE ISTRAŽIVANJA

3.1 Uzorci i prethodna istraživanja

Terensko prikupljanje uzoraka nije izvođeno u sklopu ovog diplomskog rada, budući da su originalni uzorci već bili uskladišteni na RGNF-u.

Laboratorijske analize vršile su se na četiri uzorka sa različitih dubina od kojih svaki prestavlja, odnosno potječe iz jednog horizonta pedološkog profila (**Slika 3.1.**), čija se legenda boja sa slike, dodijeljeni brojevi uzoraka kao i dubine i horizonti uzorkovanja nalaze u tablici (**Tablica 3.1.**). Određivanju geokemijskih karakteristika prethodilo je usitanjavanje, zatim i četvrtanje uzoraka tla kako bi se dobili reprezentativni rezultati svojstva pojedinog intervala. Usitnjeni uzorak prosijao se kroz sito s otvorima 2 mm. Nadalje su se, prema potrebi za određene analize (CEC, sadržaj karbonata i ekstrakcija elemenata za analizu F-AAS tehnikom) uzorci ručno samljeli u ahatnom tarioniku.



Slika 3.1. Označeni horizonti po pedološkom profilu

Tablica 3.1. Dubine uzorkovanja

Uzorak	Dubina [cm]	Horizont	Šljunak [%]	Pijesak [%]	Prah [%]	Glina [%]
6533	0-15	A	0,00	18,30	54,83	26,87
6534	15-55	B_1	0,00	5,14	55,33	39,53
6535	55-90	B_2	0,74	12,98	50,75	35,53
6536	90-117	B_2/C	52,20	1,50	45,65	0,64

Tijekom prijašnjih analiza uzoraka (Ružičić et al., 2019), određen je granulometrijski sastav čime je utvrđen udio šljunka, pijeska, praha i gline prikazan u tablici (**Tablica 3.1.**). Veličine čestica tla najjednostavnije se određuju metodom mokrog sijanja. Korištena su sita sa sljedećim otvorima; 32 mm, 25 mm, 20 mm, 16 mm, 10 mm, 8 mm, 6 mm, 4 mm, 2mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm, 0,064 mm i 0,032 mm. Sadržaj čestica manjih od 0,032 mm određivao se pipetnom metodom. Prema Attebergovoj klasifikaciji, gdje se iz podataka o udjelu pojedine frakcije određuje teksturna oznaka tla, s obzirom na sadržaj pijeska, praha i gline uzorci 6533, 6534 i 6535 pripadaju praškasto-glinastoj ilovači.
Uzorak 6536 jedini sadrži više od 50 % šljunka, stoga je klasificiran prema Shepardu (modificirano prema Schlee, 1973) kao šljunkoviti prah.

3.2 Laboratorijske metode istraživanja

3.2.1 Određivanje boje tla

Boja tla određuje se korištenjem Munsellovog atlasa boja (Munsell Soil Color Chart, 1994). Potrebno je vizualnim opažanjem usporediti boju suhog uzorka s ponuđenim bojama u atlasu koje su raspoređene i grupirane s obzirom na boju (*engl. hue*), svjetloću boje (*enlg. value*) i čistoću boje (*engl. chroma*). Takav način omogućuje smanjenje subjektivnosti procijene, a moguće je i neposredno pretpostaviti značajke poput udjela organske tvari, karbonata ili gline u uzorku, ali i drenažne uvjete u tlu (Soil Science Division Staff, 2017).

3.2.2 Određivanje električne vodljivosti tla

Mjerenje se provelo pomoću uređaja WTW Multi 340i koji se sastoji od konduktometra i pH metra, a vrijednost električne vodljivosti izražava se u μS/cm. Odražava količinu topivih iona soli iz tla s obzirom da otapanje soli u vodenoj suspenziji doprinosi povećanju električne provodljivosti otopine. Mjerenje električne vodljivosti vrši se u suspenziji uzorka u vodi na način da je njihov omjer 1:5 (uzorak:deionizirana voda). Dobivena suspenzija u kiveti stavlja se tresti na tresilicu 60 minuta, a potom treba odstajati još 60 minuta kako bi se sadržaj kivete istaložio. Prije samog mjerenja potrebno je provesti kalibraciju konduktometra s 0,01 M KCl-om. Mjerenje je propisano normom HRN ISO 10390:2005.

3.2.3 Određivanje pH vrijednosti tla

pH vrijednost definira se kao negativni logaritam koncentracije vodikovih iona. Zavisno o koncentraciji vodikovih, odnosno hidroksilnih iona, vodena otopina može biti kisela, bazična ili neutralna. Dakle, mjerenjem pH vrijednosti određuje se kiselost ili bazičnost vodene otopine. Mjerenje pH vrijednosti se provelo elektrometrijski uz pomoć pH-metra (WTW Multi 340i). Prenosi se 5 ml volumena uzorka u kivetu te se dodaje 25 ml otopine kako bi se dobio omjer uzorak:otopina=1:5, a korištene su tri različite otopine; destilirana voda, 1 M otopina KCl-a i 0,01 M otopina $CaCl_2$. Suspenziju se prije mjerenja stavlja 60 minuta na tresilicu i 60 minuta nakon toga ostavlja odstajati. Mjerenje je propisano normom HRN ISO 10390:2005.

3.2.4 Određivanje udjela karbonata (kalcimetrija)

Reakcijom karbonatnih minerala i kloridne kiseline dolazi do otpuštanja ugljikovog dioksida (CO_2). Mjerenjem volumena oslobođenog plina moguće je odrediti sadržaj karbonata u uzorku s obzirom na trenutnu temperaturu i tlak. Opisana reakcija odvija se prema jednadžbi (3-1):

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \quad (3\text{-}1)$$

Aparatura se sastoji od dvije spojene cijevi, povezane sa posudom u kojoj je zasićena otopina NaCl-a i tikvice s ravnim dnom na kojem je ugrađena epruveta.

Tikvica s ravnim dnom i ugrađenom epruvetom na dnu zatvara se gumenim čepom kroz koji je ugrađena gumena cijev sve do graduirane cijevi i spremnika. Naime, prilikom izlijevanja kiseline na uzorak u tikvici, dolazi do reakcije s kalcijevim karbonatom iz uzorka i oslobađanja CO_2. Plin koji se oslobađa istiskuje otopinu NaCl-a, a na gradurianoj cijevi očitava se volumen plina u ml. Nakon što je reakcija uzorka s kiselinom gotova, potrebno je nivelirati razinu tekućine u cijevima kalcimetra tako da su rezultati na lijevoj i desnoj strani cijevi isti.

Prema formuli (3-2) izračunat je sadržaj $CaCO_3$ iz uzorka u postotcima. Koeficijent iz izraza predstavlja korekciju volumena CO_2 očitanog na cijevi, budući da ovisi o temperaturi i tlaku.

$$\%CaCO_3 = \frac{\mathrm{V(CO_2)} \cdot \mathrm{koef.}}{\mathrm{odvaga} \cdot 10\ 000} \tag{3-2}$$

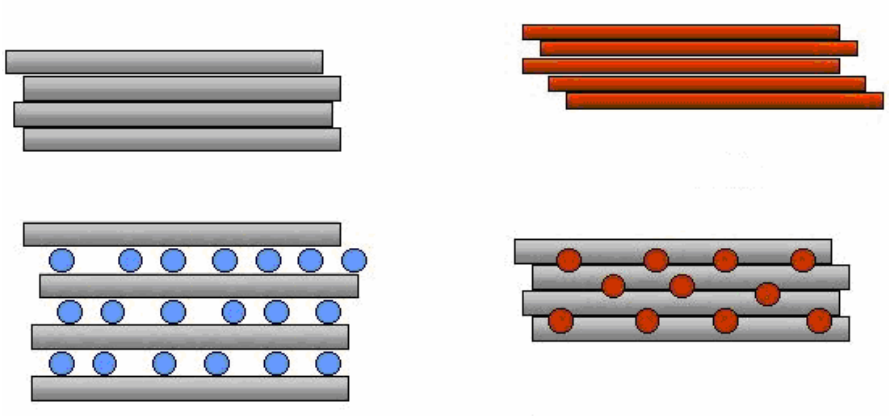
$V(CO_2)$ – volumen očitanog CO_2 [ml],
koef. – koeficijent u ovisnosti o tlaku [hPa] i temperaturi [°C],
odvaga – masa uzorka [g].

3.2.5 Određivanje kapaciteta kationske izmjene

Kapacitet kationske izmjene (CEC) odnosi se na sorpcijsku sposobnost tla, a izražava se u meq/100 g uzorka ili $cmol^+/kg$ uzorka (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Kapacitet kationske izmjene definiran je kao kapacitet tla da adsorbira i izmjenjuje katione odnosno to je mjera svih kationa koji su adsorbirani na površinu tla ili sedimentne čestice.

Naime minerali grupe glina koji imaju svojstva koloida i pretežno su negativno nabijeni i zajedno s organskom tvari u tlu predstavljaju aktivnu, koloidnu frakciju. Glina i humus se u tlu i sedimentima sastoje od koloidnih čestica (minerala) s velikom površinom i električnim nabojem na njoj, a većina čestica gline je negativno nabijena (osim u tropima). Negativni naboji nastaju uslijed izomorfne supstitucije (zamjena jednog atoma drugim slične veličine u kristalnoj rešetci prilikom čega ne dolazi do promjene kristalne strukture minerala). Površinski naboji neutralizirani su česticama suprotnog naboja, koje su vezane za njega. Ti ioni, vezani elektrostatskim silama za koloidne čestice tla, mogu biti zamijenjeni drugim ionima iz otopine. Taj proces se naziva izmjena iona (aniona i kationa). Reakcije zamjene odgovaraju stehiometrijskim odnosima. Pri tome se ne mijenja elementarna ćelija silikatnog materijala, jer se tzv. izmjenjivi kationi nalaze između i na

rubovima strukturnih (tetra i oktaedarskih) elemenata. Zbog različite teksture tla (glina, pijesak, prah…) i količina adsorbiranih iona je različita (**Slika 3.2.**). Mogućnost vezanja kationa mnogo zavisi o vrsti minerala, jer je uvjetuje prostorna struktura elementarnih ćelija glinastih minerala.



Slika 3.2. Prikaz različitih vrsta tla (Kereković et al., 2008)

Korištena je metoda određivanja CEC-a barijevim kloridom. Prirodni međuslojni materijal unutar uzorka zamjenjuje se barijevim kationima iz barijevog klorida ($BaCl_2$). Nakon toga barijeve kationi bivaju istisnuti kationima magnezija iz magnezijevog sulfata ($MgSO_4$).

Tlo je u prvom stupnju tri puta saturirano barijevim kloridom. Dolazi do uspostavljanja ravnoteže barijevih iona u otopini i čvrstoj fazi. Saturacija se vršila sa 0,1 M otopinom barijevog klorida. U slijedećem koraku dodaje se suvišak 0,02 M magnezijevog sulfata. Prisutni ioni barija se obaraju i mjesta kationske izmjene saturirana su magnezijem. Za sprječavanje stvaranja vatrostalnih spojeva magnezija sa fosfatima, aluminijem itd., u otopine se dodaje zakiseljena otopina lantana. Suvišak magnezijevih iona odredio se pomoću plameno atomsko apsorpcijsko spektrometrijske (F-AAS) tehnike.

Nakon korekcije magnezija za preostali barijev klorid (0,0025 M), koji potječe iz volumena otopine zadržane sedimentom u koraku ispiranja, računao se CEC prema sljedećem izrazu (3-3):

$$\mathrm{CEC} = \frac{(c_{b1} - c_2) \cdot 3000}{m} \qquad (3\text{-}3)$$

gdje je:

CEC – kapacitet kationske izmjene uzorka tla [cmol/kg],

c_2 – korigiran sadržaj magnezijevih iona u uzorku [mmol/l],
c_{b1} – koncentracija magnezijevih iona u slijepoj probi [mmol/l],
m– masa na zraku sušenog uzorka [g].

3.2.5.1 Određivanje izmjenjivog natrija i kalija

Osim o vrsti minerala, kapacitet izmjene ovisi još o pH kao i koncentraciji i vrsti kationa s kojima se vrši izmjena. U glinastim materijalima su najčešće izmjenjivi kationi Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, Al^{3+}. (Al^{3+} nije prisutan kada je pH tla veći od 5 jer dolazi do njegovog taloženja u obliku hidroksida).
Dio ekstrakta saturiran barijevom kloridom, na način opisan u poglavlju 3.2.6, koristio se i za određivanje sadržaja izmjenjivog natrija, kalija, kalcija i magnezija kako je opisano u nastavku.
Natrij i kalij određeni su pomoću F-AAS tehnike u zakiseljenim ekstraktima barijevog klorida (0,1 M). Za smanjenje ionizacijske interferencije dodala se otopina cezijevog klorida. Sadržaj natrija i kalija u uzorcima tala izračunati su pomoću navedenih formula (3-4, 3-5):

$$\mathrm{b(Na, exch)} = \frac{2{,}1749 \cdot (\rho_3 - \rho_{b2})}{\mathrm{m}} \tag{3-4}$$

$$\mathrm{b(K, exch)} = \frac{2{,}2788 \cdot (\rho_3 - \rho_{b2})}{\mathrm{m}} \tag{3-5}$$

gdje je:
b(Na,exch) – sadržaj izmjenjivog natrija u tlima [cmol+/kg],
b(K,exch) – sadržaj izmjenjivog kalija u tlima [cmol+/kg],
ρ_3 – određena koncentracija natrija ili kalija u razrijeđenim ekstraktima [mg/l],
ρ_{b2} – određena koncentracija natrija ili kalija u razrijeđenoj slijepoj probi [mg/l],
m – masa uzorka sušenog na zraku [g].

3.2.5.2 Određivanje izmjenjivog kalcija i magnezija

Sadržaj kalcija i magnezija određuje se u zakiseljenim ekstraktima barijevog klorida pomoću F-AAS. Za sprječavanje stvaranja stabilnih spojeva kalcija i magnezija sa

fosfatnim anionima i aluminijem itd., dodaje se suvišak lantanovih kationa, koji zauzimaju mjesto Ca i Mg u navedenim spojevima.

Sadržaj Mg i Ca određen je u kalibracijskim otopinama, slijepim probama i svim uzorcima koristeći se plamenom mješavine zrak/acetilen. Sadržaj istih u uzorcima, izračunat je pomoću formula (3-6, 3-7):

$$b(\mathrm{Mg,exch}) = \frac{8{,}2288\cdot(\rho_4-\rho_{b3})}{m} \quad (3\text{-}6)$$

$$b(\mathrm{Ca,exch}) = \frac{4{,}9903\cdot(\rho_4-\rho_{b3})}{m} \quad (3\text{-}7)$$

gdje je:

b(Mg,exch) – sadržaj izmjenjivog magnezija u tlu [cmol+/kg],

b(Ca,exch) – sadržaj izmjenjivog kalija u tlu [cmol+/kg],

ρ_4 – sadržaj magnezija ili kalcija u razrijeđenim ekstraktima [mg/l],

ρ_{b3} – sadržaj magnezija ili kalcija u razrijeđenoj slijepoj probi [mg/l],

m – masa uzorka sušenog na zraku [g].

3.2.6 Ekstrakcija elemenata topljivih u zlatotopci i određivanje udjela elemenata pomoću atomske apsorpcisjke spektrometrije (AAS)

Ukupni sadržaj potencijalno toksičnih elemenata utvrđuje se nepotpunim otapanjem u smjesi jakih kiselina, konkretno u ovom slučaju ekstrakcijom zlatotopkom. Zlatotopka je smjesa koncentrirane dušične kiseline (HNO_3) i kloridne kiseline (HCl) u omjeru 1:3. U uzorak se oprezno dodaje 7 ml klorovodične kiseline, a potom kap po kap 2,3 ml koncentrirane dušične kiseline. Digestija se odvijala uz 100 °C, 8 sati. Ekstrakt se tada odvaja od krute tvari filtriranjem nakon čega je uslijedila analiza metala (Cu, Pb, Co, Zn, Ni, Cr, Cd, Mn, Fe) plamenom atomsko apsorpcijskom spektrometrijom, odnosno F-AAS tehnikom koja se primijenjuje u kvantitativnoj analizi elemenata.

Analiza uzoraka obavljena je na atomskom apsorberu Perkin Elmer Analyst 700.

Prikazani uređaj, (**Slika 3.3.**) kao izvor zračenja koristi šuplju katodnu lampu koja emitira elektromagnetno zračenje odgovarajuće valne duljine za određeni element, stoga je prilikom mjerenja potrebno na uređaju mijenjati lampe ovisno o elementu koji se mjeri.



Slika 3.3. Atomsko-apsorpcijski apsorber (Prša, 2011)

Prije početka mjerenja uzoraka, treba kalibrirati uređaj na način da se mjeri apsorbancija prethodno priređenih otopina čije su koncentracije poznate.

Uzorak se raspršii, pomiješa sa zapaljivim plinovima i zapali u plamenu temperature od 2050 – 2700 ^{o}C, točnije atomi u uzorku dolaze u atomizirano stanje. Valja napomenuti da smjesa plinova ovisi o elementu koji se analizira.

Nadalje, kada elektromagnetno zračenje koje je karakteristično za prijelaze elektrona u vanjskim atomskim orbitalama nekog elementa prolazi kroz prethodnu raspršenu atomsku paru dio tog zračenja se apsorbira što uzrokuje samnjeni intenzitet zračenja. Na temelju tog smanjenja intenziteta zračenja određuje se koncentracija elemenata (Balaž, 2018).

4. REZULTATI

4.1 Boja tla

Boje tla svih uzoraka određene su pomoću Munsellovog atlasa boja, a rezultati su prikazani u tablici (**Tablica 4.1.**)

Tablica 4.1. Boje tla

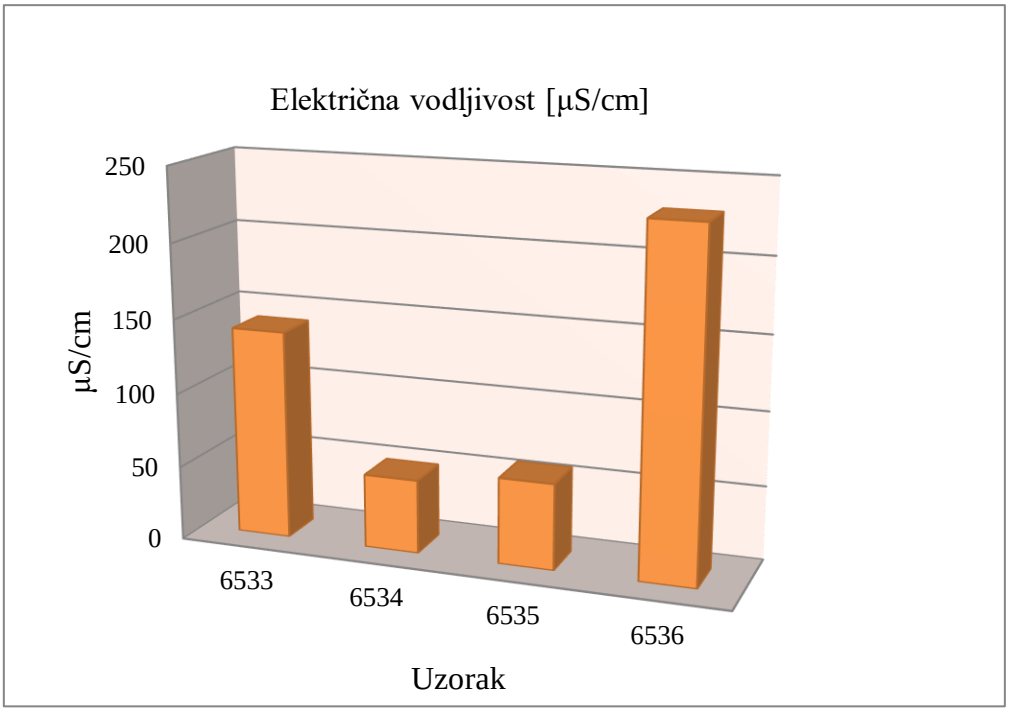
Broj uzorka	Horizont	Dubina [cm]	Oznaka boje tla (Munsell, 1994)
6533	A	0-15	2.5Y/5/3
6534	B_1	15-55	2.5Y/5/3
6535	B_2	55-90	2.5Y/5/3
6536	B_2/C	90-117	2.5Y/5/2

4.2 Rezultati električne vodljivosti tla

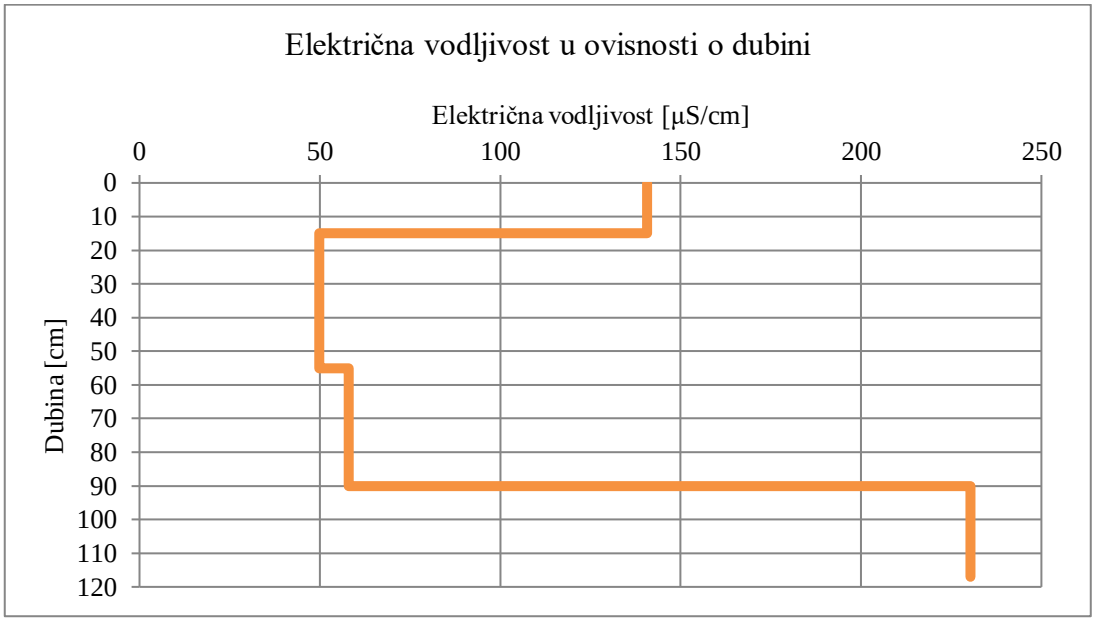
Za svaki uzorak mjerila se vodljivost tri puta, odnosno u tri paralele, prikazani rezultati vodljivosti (**Tablica 4.2.**) predstavljaju srednju vrijednost paralela pojedinog uzorka. Električna vodljivost pojedinog uzorka prikazana je grafički na slici 4.1. Rezultati vodljivosti u ovisnosti o dubini uzorka također su grafički obrađeni (**Slika 4.2.**). Raspon u kojem se vodljivosti kreću je između 58,1 i 230,3 µS/cm.

Tablica 4.2. Rezultati električne vodljivosti

Broj uzorka	Dubina uzorkovanja [cm]	Električna vodljivost [µS/cm]
6533	0-15	140,6
6534	15-55	49,8
6535	55-90	58,1
6536	90-117	230,3



Slika 4.1. Grafički prikaz električne vodljivosti za pojedini uzorak



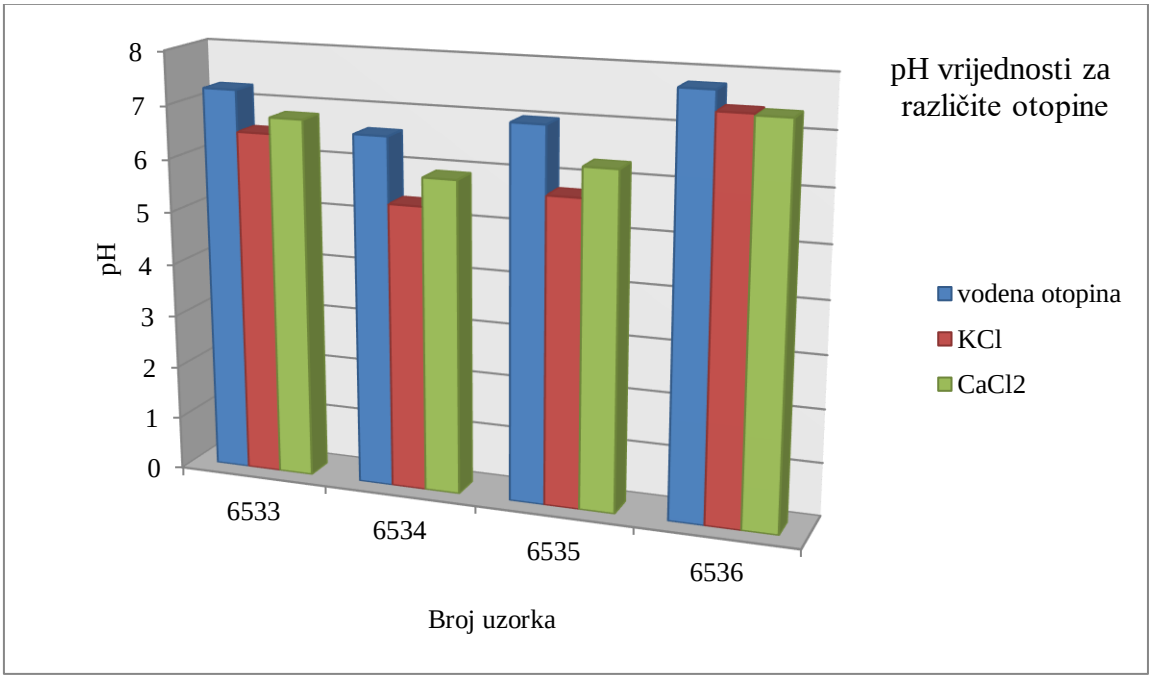
Slika 4.2. Električna vodljivost u ovisnosti o dubini

4.3 Rezultati određivanja pH vrijednosti tla

Dobiveni rezultati izmjerenog pH u tri različite otopine navedeni su u tablici (**Tablica 4.3.**). Grafički prikaz istih može se očitati sa slike 4.3. S obzirom na srednje vrijednosti za sve 3 otopine, dobiveni pH u vodenoj otopini je otprilike neutralan, u otopini KCl-a je blago kisel, dok je kod $CaCl_2$ također blago kisel do neutralan, ali manje nego što je slučaj sa KCl-om. Rezultati su dobiveni pri prosječnoj temperaturi od 24,5 °C.

Tablica 4.3. Izmjerene pH vrijednosti uzoraka

Broj uzorka	Dubina uzorkovanja [cm]	pH u vodenoj otopini	pH u otopini KCl	pH u otopini $CaCl_2$
6533	0-15	7,26	6,49	6,80
6534	15-55	6,60	5,36	5,90
6535	55-90	7,00	5,74	6,3
6536	90-117	7,77	7,40	7,37



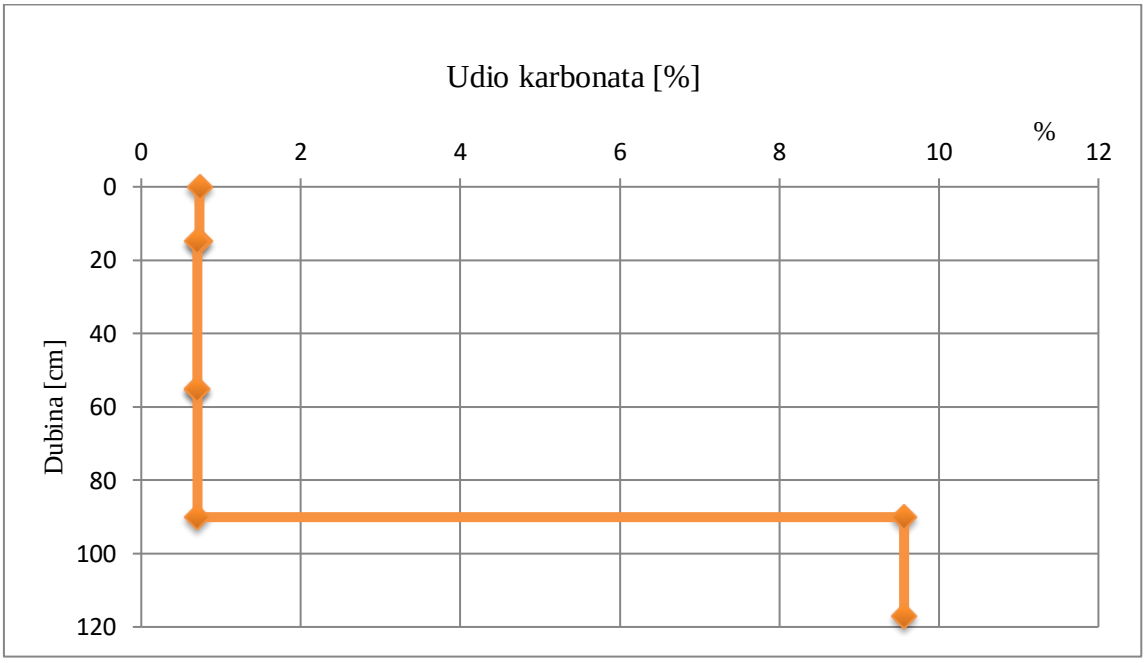
Slika 4.3. pH vrijednosti uzoraka u različitim otopinama

4.4 Rezultati kalcimetrije

Sadržaj karbonata u uzorcima je od 0,70 % u najplićem horizontu do 9, 56 % u najdubljem horizontu. Također je vidljivo da sadržaja karbonata najdubljeg uzorka odskače, odnosno ima najveći udio karbonata (**Tablica 4.4.** i **Slika 4.4.**). U prva tri uzorka udio je ispod 1 %, što bi mogli smatrati praktički zanemarivim.

Tablica 4.4. Izmjeren udio karbonata u uzorcima

Broj uzorka	Dubina uzorkovanja [cm]	Udio $CaCO_3$ [%]
6533	0-15	0,73
6534	15-55	0,70
6535	55-90	0,70
6536	90-117	9,56



Slika 4.4. Udio karbonata u uzorcima po dubini

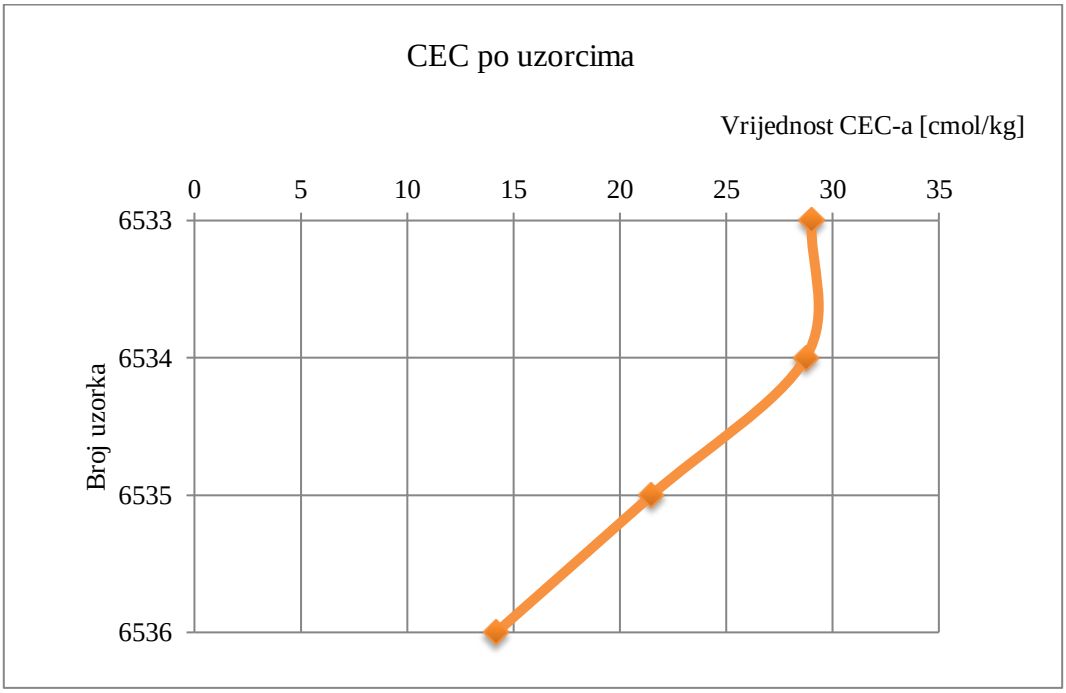
4.5 Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene

U tablici (**Tablica 4.5.**) se nalazi prikaz dobivenih vrijednosti CEC-a, kao i sadržaja izmjenjivog natrija, kalija, magnezija i kalcija. Međutim, sadržaji izmjenjivog Na

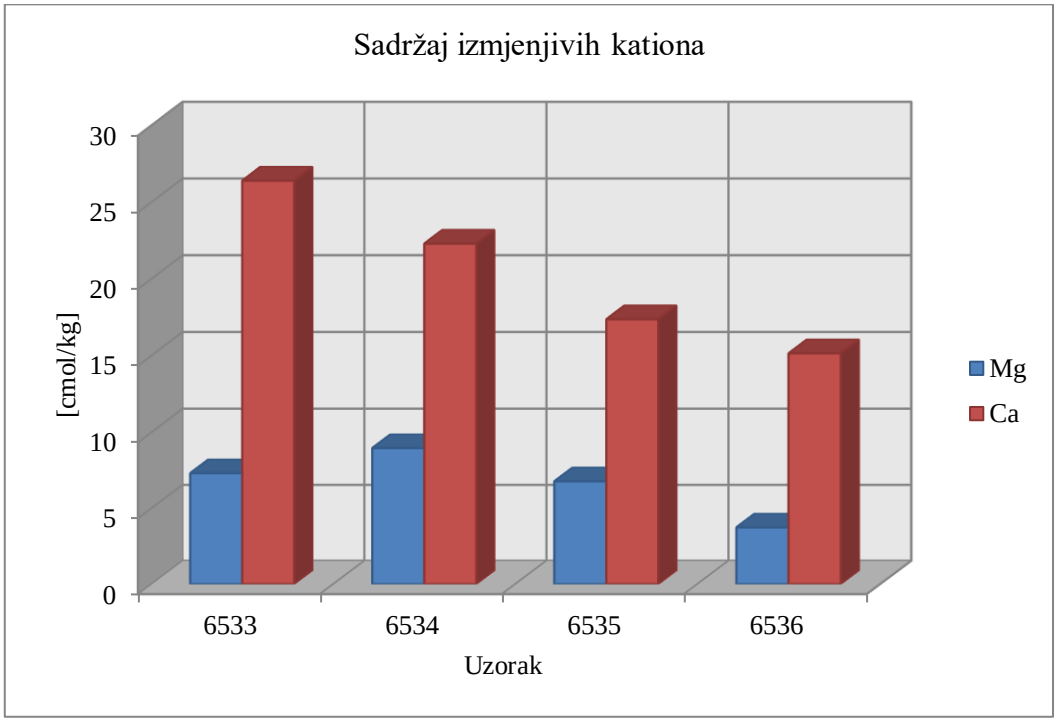
i K označeni su crvenom bojom zbog prevelike relativne standardne devijacije, pa iz istog razloga nisu grafički obrađeni. Rezultati jasno ukazuju kako se iznos CEC-a smanjuje duž profila što se jasno očituje na grafu u nastavku (**Slika 4.5.**). Prisutno je više izmjenjivog kalcija, nego magnezija kako je prikazano na grafu izmjenjivih kationa (**Slika 4.6.**). Magnezij u drugom horizontu ima lagani rast, a dalje padajući trend, dok kalcij duž cijelog profila ima jače padajući trend. Usporedni prikaz navedenih rezultati može se iščitati na zajedničkom grafu (**Slika 4.7.**).

Tablica 4.5. Rezultati CEC-a i sadržaj izmjenjivog Na, K, Mg, Ca

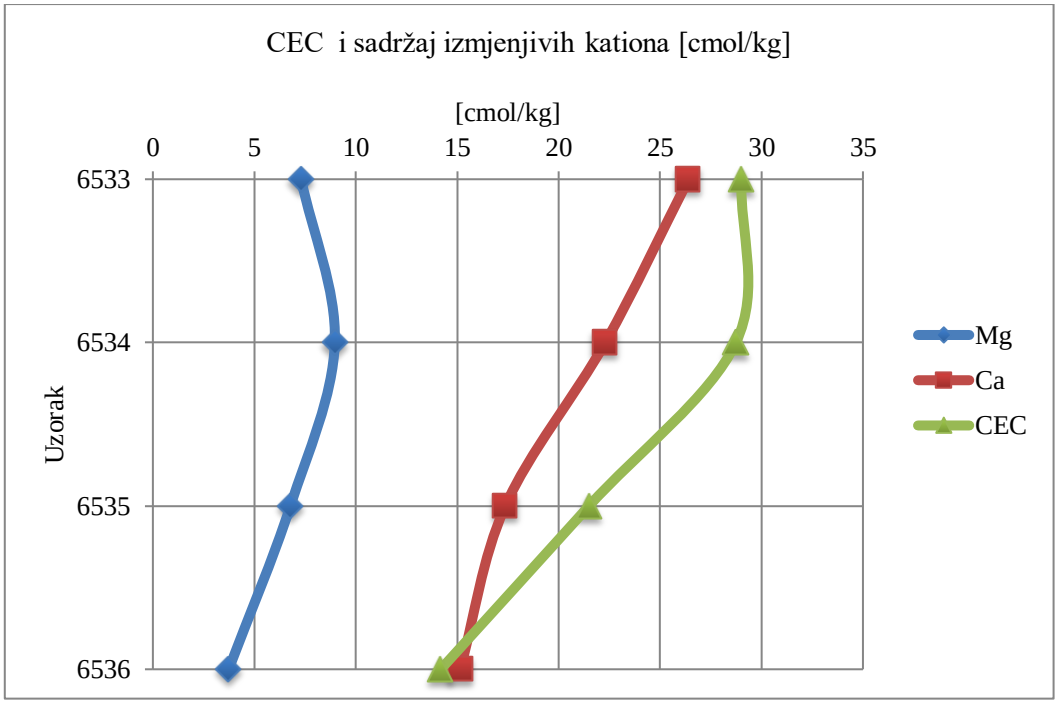
Uzorak	CEC [cmol/kg]	Sadržaj izmjenjivog Na [cmol/kg]	Sadržaj izmjenjivog K [cmol/kg]	Sadržaj izmjenjivog Mg [cmol/kg]	Sadržaj izmjenjivog Ca [cmol/kg]
6533	29,01	0,03	0,31	7,31	26,40
6534	28,74	0,09	0,24	8,97	22,30
6535	21,50	0,06	0,19	6,78	17,37
6536	14,19	0,05	0,14	3,74	15,15



Slika 4.5. Izmjerene CEC vrijednosti uzoraka



Slika 4.6. Grafički prikaz sadržaja izmjenjivih kationa u uzorcima



Slika 4.7. Zajednički prikaz CEC-a i izmjenjivih kationa po profilu

4.6 Rezultati ekstrakcije elemenata topljivih u zlatotopci i određivanja udjela elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS)

Tablica (**Tablica 4.6.**) prikazuje izmjerene vrijednosti koncentracija potencijalno toksičnih elemenata. Tijekom mjerenja ustanovljeno je da je Cd ispod granice detekcije stoga njegove vrijednosti neće biti prikazane u nastavku.

Tablica 4.6. Izmjerene koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u uzorcima. Legenda: IGD-ispod granice detekcije

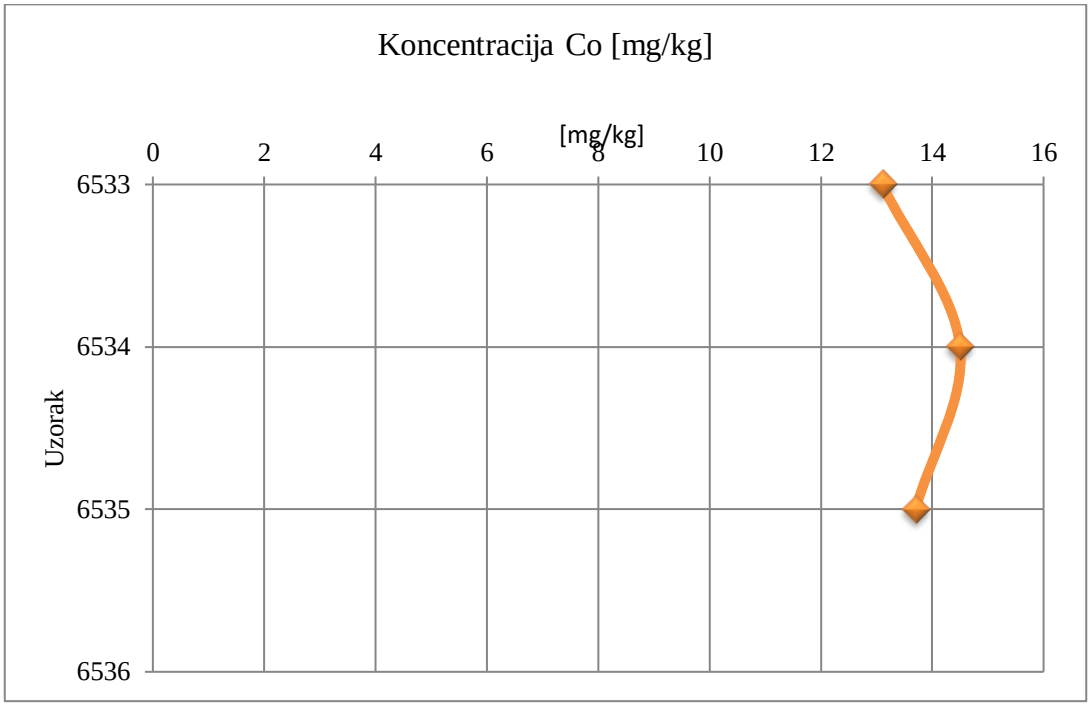
Uzorak	Co [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Fe [%]	Mn [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Zn [mg/kg]
6533	13,1	31,1	24,6	1,4	745,4	38,3	27,1	86,0
6534	14,5	33,0	24,8	1,7	693,0	40,7	28,8	88,6
6535	13,7	25,6	19,0	2,7	829,1	32,7	23,0	71,9
6536	IGD	10,6	13,1	4,1	147,3	18,1	16,0	47,7

Koncentracija kobalta u najvišem horizontu je 13 mg/kg, u drugom horizontu ima blagi rast na 14,5 mg/kg, dok se u trećem horizontu koncentracija smanjuje na 13,7 mg/kg (**Slika 4.8.**). Krom (**Slika 4.9.**) i bakar (**Slika 4.10.**) imaju sličan trend gdje je koncentracija metala blago povećana u drugom horizontu u odnosu na prvi, a kroz treći i četvrti horizont koncentracije padaju.

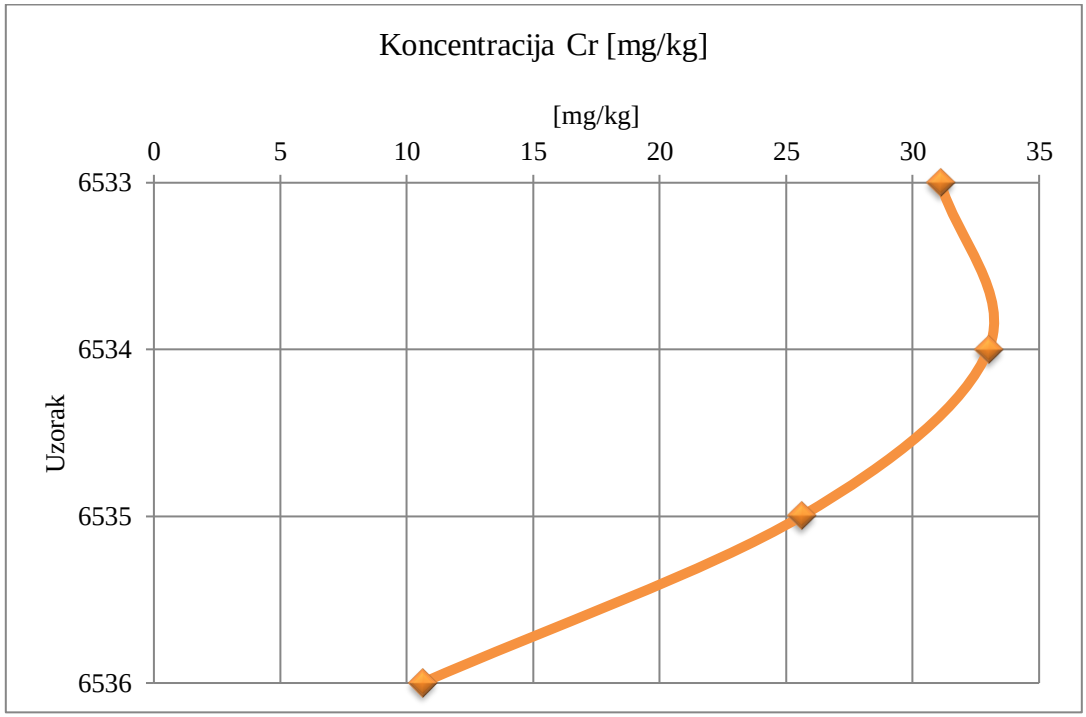
Koncentracija željeza postepeno raste (**Slika 4.11.**), od površinskog horizonta gdje je 1,4 % prema najdubljem horizontu s 4,1 %. Takav rastući trend s dubinom izdvaja se od svih ostalih metala.

Koncentracija mangana ima najveća kolebanja po profilu (**Slika 4.12.**). Sa koncentracije od 745 mg/kg u površinskom dijelu, u drugom horizontu ima pad koncentracije, zatim u trećem horizontu doseže svoj maksimum sa 829 mg/kg, a u četvrtom horizontu pojavljuje se nagli pad koncentracije na minimalnih 147,3 mg/kg.

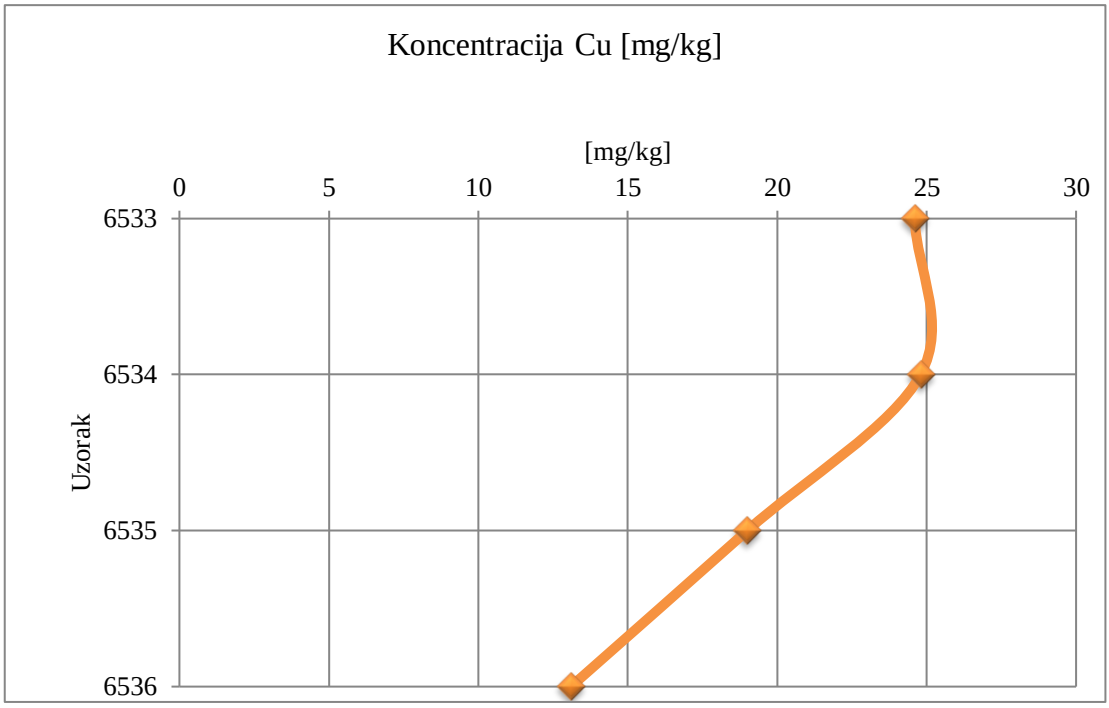
Nikal (**Slika 4.13.**), olovo (**Slika 4.14.**) i cink (**Slika 4.15.**) imaju sličan trend . Kao što je bio slučaj sa kromom i bakrom, ovdje se također opaža rast koncentracije u drugom horizontu, a onda pad prema četvrtom horizontu s obzirom na početnu površinsku koncentraciju.



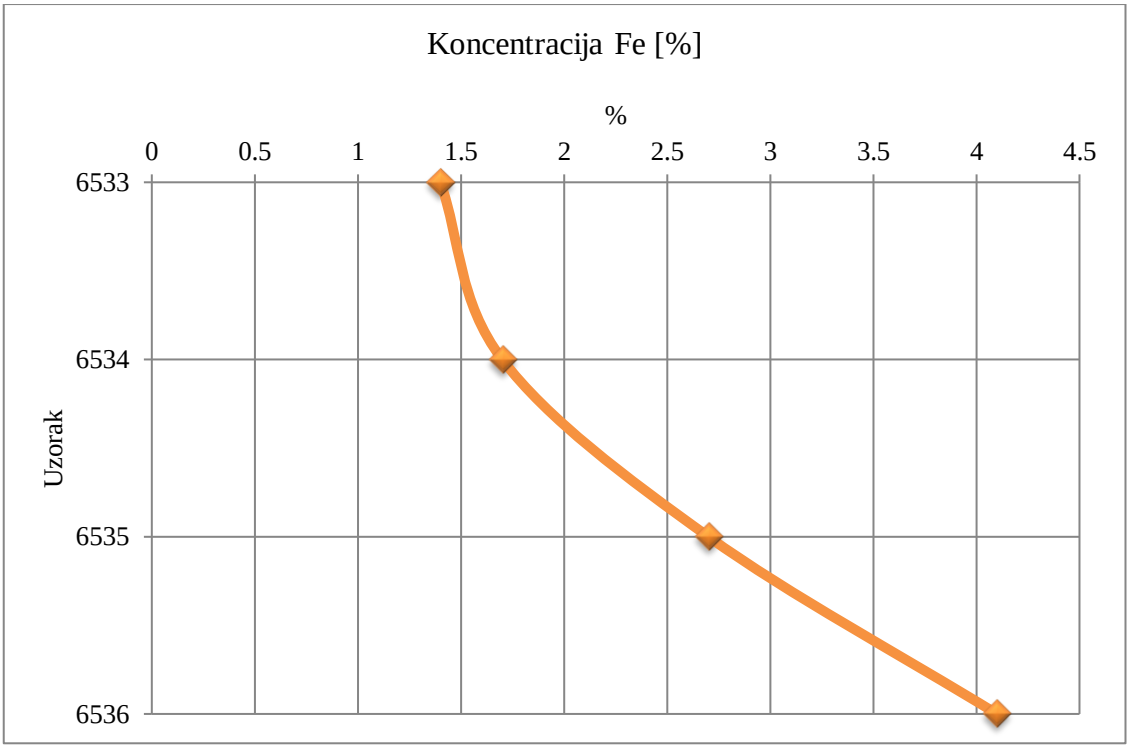
Slika 4.8. Koncentracija Co u uzorcima



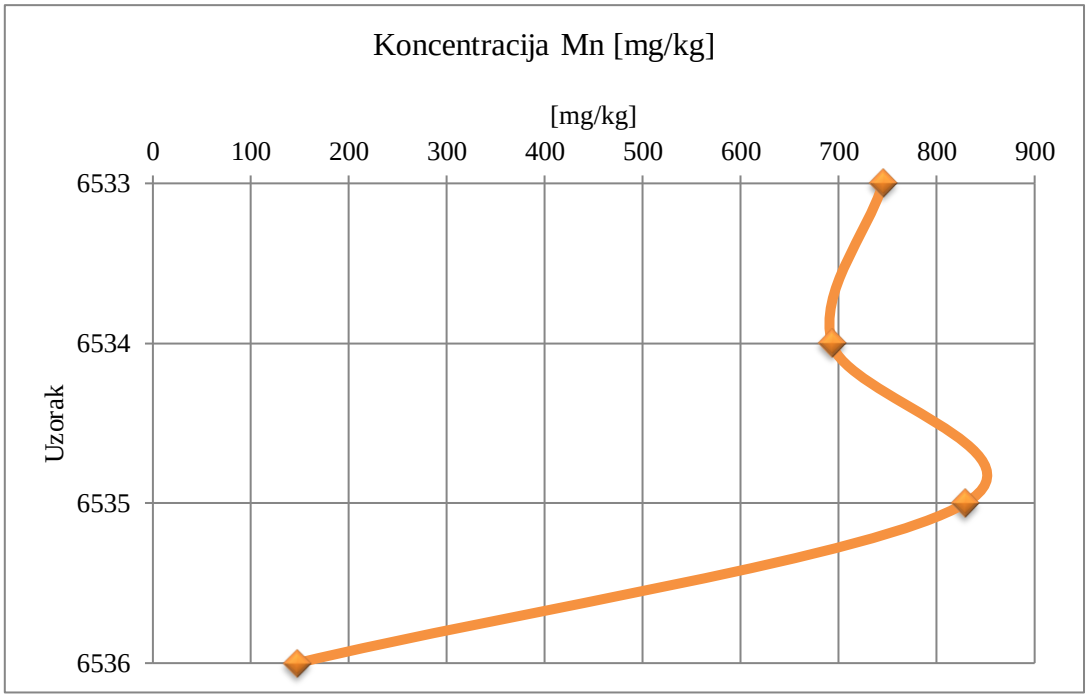
Slika 4.9. Koncentracija Cr u uzorcima



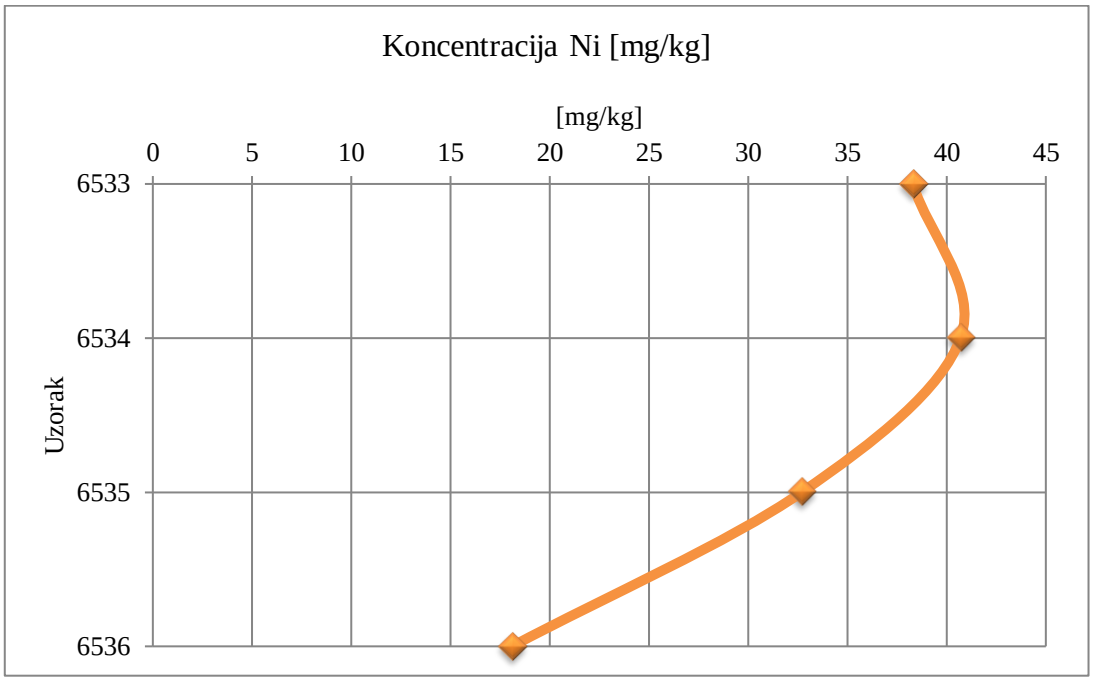
Slika 4.10. Koncentracija Cu u uzorcima



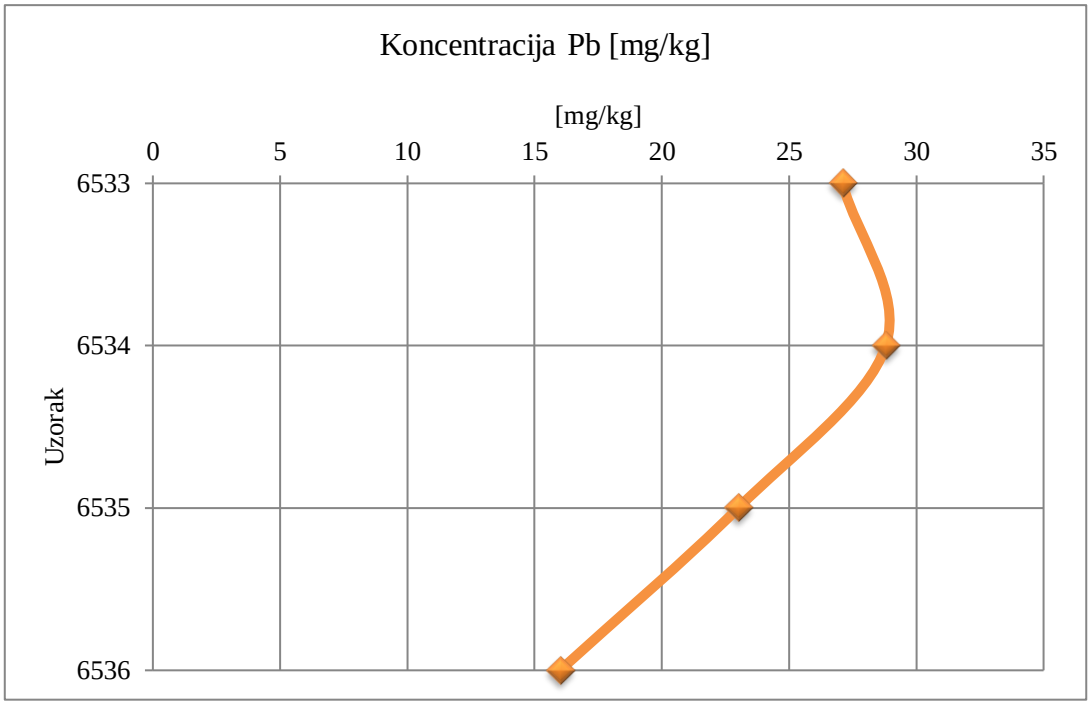
Slika 4.11. Postotak Fe u uzorcima



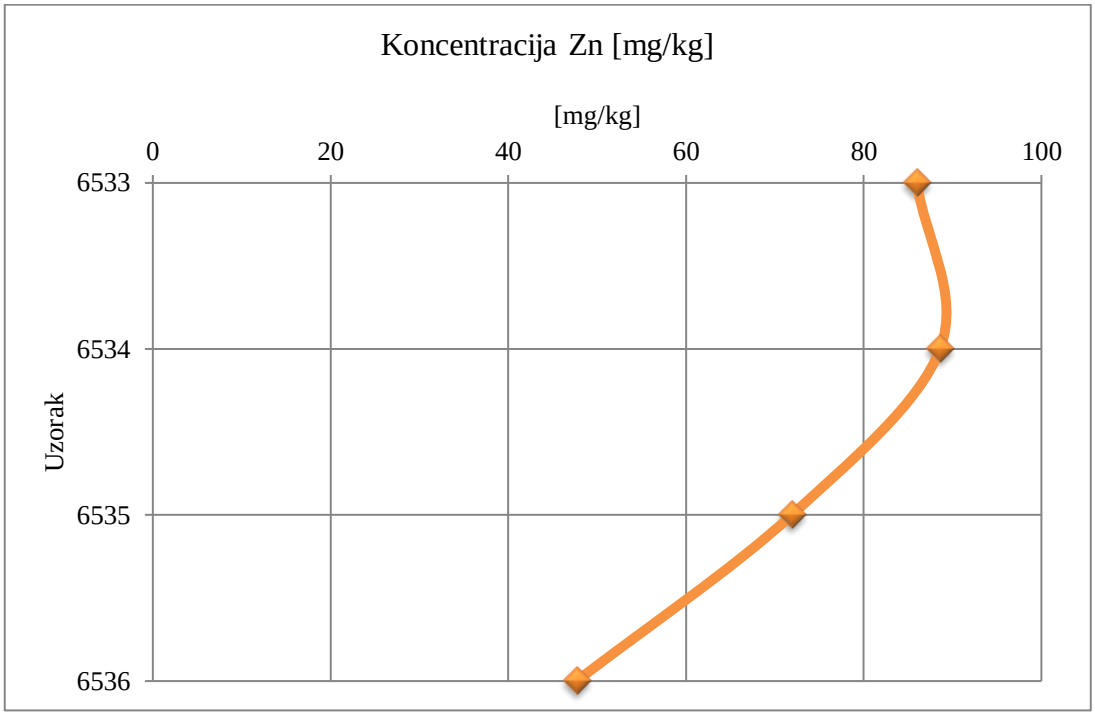
Slika 4.12. Koncentracija Mn u uzorcima



Slika 4.13. Koncentracija Ni u uzorcima



Slika 4.14. Koncentracija Pb po uzorcima



Slika 4.15. Koncentracija Zn po uzorcima

5. DISKUSIJA

Na profilu eutrično smeđeg tla na holocenskima naslagama razvijenom unutar istražne jame s područja vodocrpilišta Velika Gorica određene su geokemijske karakteristike.

Uzorci 6533, 6534 i 6535 su vizualno slični i bojom i teksturnim značajkama, dok se uzorak s najveće dubine, 6536, izdvaja bojom i vidljivom prisutnošću šljunaka. To potvrđuje Slika 3.1 na kojoj se u zadnjem horizontu jasno očituje sadržaj šljunaka odnosno prisutnost matičnog supstrata. Ranije provedena granulometrijska analiza u okviru rada Ružičić et al (2019) prikazana u Tablici 3.1, dodatno potkrjepljuje opažanje da je udio šljunaka u zadnjem horizontu za 50 % veći nego u prethodna tri horizonta. Boja uzoraka određena je Munsellovim atlasom boja te uzorci 6533, 6534 i 6535 su svijetlo, maslinasto-smeđe boje , dok 6536 ima sivkasto-smeđe obojenje, koje se dakle javlja nakon 90 cm dubine po profilu.

Električna vodljivost u najplićem horizontu je 140,6 μS/cm, zatim u idućem horizontu pada na najnižu vrijednost od 49,8 μS/cm i tada raste do zadnjeg horizonta na 230,3 μS/cm gdje postiže najveću vrijednost. Električna vodljivost inače upućuje na prisustvo soli topljivih u vodi. U ovom slučaju najvjerojatnije se radi o karbonatima iz najnižeg horizonta, budući da granulometrijska analiza pokazala najviše šljunka, a kalcimetrija najviše karbonata upravo u tom horizontu. Kada vrijednost električne vodljivosti prelazi 4 dS/m, tlo se smatra zaslanjenim (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Obrađeni uzorci dosežu 0,23 dS/m, stoga se može smatrati da je salinitet uzoraka nizak.

pH vrijednosti tla za sva četiri uzorka najviše su u vodenoj otopini, najniže u otopini KCl-a, dok su između pri otopini $CaCl_2$. Trend kretanja pH isti je kao i trend EC vrijednosti. Općenito, pH u vodenoj otopini se naziva aktualna ili trenutna kiselost tla jer mjeri pH vrijednost vodene faze tla, a pH u otopini KCl-a je izmjenjiva ili supstitucijska kiselost jer mjeri pH vrijednost nakon zamjene kationa s adsorpcijskog kompleksa tla. Vrijednost pH u otopini $CaCl_2$ također je supstitucijska kiselost, ali je u pravilu uvijek između pH H_2O i pH KCl, otprilike 0,5-0,9 pH jedinica niže vrijednosti od pH H_2O (Lončarić, 2015). Prema otopini $CaCl_2$ niz profil se mijenja od neutralnog, umjereno kiselo, preko slabo kiselog do slabo alkalnog. Kod otopine KCl-a, duž profila tlo je najprije slabo kiselo, potom jako kiselo, tada umjereno kiselo i na kraju slabo alkalno. pH dosta varira u prva tri horizonta,

jedino je u najnižem horizontu za svaku otopinu slabo alkalno. Karbonati, koji potječu od matičnog supstrata, smatraju se uzrokom alkalnosti.

Udio karbonata određen metodom kalcimetrije je od 0,7 % za prva tri horizonta do maksimalnih 9,6 % u najnižem horizontu. Uzimajući u obzir pedologiju tla i sadržaj karbonatnih minerala, tlo pripada slabo-karbonatnim tlima.

Moguće je da upravo od tog udjela karbonata potječe slaba alkalnost uzorka 6536.

Uočljivo je da su električna vodljivost, pH u sve tri otopine i udio karbonata najveći u najdubljem uzorku 6536, a najniži za uzorak 6534. Ove činjenice se mogu usporediti sa klasifikacijom prema sadržaju gline, praha i pijeska, iz poglavlja 3.1. Prema navedenome, uzorci 6533, 6534 i 6535 su determinirani kao praškasto-glinasta ilovača, a uzorak 6536 odskače i klasificiran je prema Shepardu (1973) kao šljunkoviti prah, budući da sadrži do svega 2 % pijeska i 1 % gline te oko 52 % šljunka i 45 % praha.

Izmjeren kapacitet kationske izmjene opada od vrha profila prema dnu, odnosno smanjuje se s povećanjem dubine. Prva dva uzorka imaju vrijednost CEC-a oko 29 cmol/kg, a zatim preko 21,5 cmol/kg pada do 14 cmol/kg za najdublji uzorak. Dakle za razliku od prethodnih rezultata, sada uzorak koji je determiniran kao šljunkoviti prah ima najmanju izmjerenu vrijednost CEC-a.

Sličan trend javlja se i kod sadržaja izmjenjivog magnezija i kalcija. Zbroj izmjenjivih kationa daje podatak nešto veći od stvarnog CEC-a zbog prisutnosti topivih soli. Prema Yong et al. (1975), rasponom CEC-a od 20 do 40 cmol/kg, u koji su uključeni i spomenuti rezultati, odlikuju se kloritne gline.

Koncentracije elemenata dobivene otapanjem u zlatotopci i analizom pomoću F-AAS uspoređene su sa maksimalno dopuštenim količinama (MDK) propisanima u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014), nadalje Pravilnik. Treba naglasiti da je u međuvremenu na snagu stupio novi Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19).

Već je spomenuto da su uzorci određeni kao praškasto-glinasta ilovača,a jedan kao šljunkoviti prah.

Sukladno s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja te pridržavajući se uvjeta o pH vrijednostima, uzorci pripadaju praškasto-ilovastom tlu. Uzorak 6536 klasificiran kao prah bit će ubrojen u istu kategoriju s obzirom da se ne može svrstati u druge dvije propisane kategorije. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, MDK vrijednosti prikazane su u tablici (**Tablica 5.1.**).

Tablica 5.1. Granične vrijednosti koncentracija potencijalno toksičnih elemenata u tlu, prema Pravilniku

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

Stupanj onečišćenja izračunava se prema izrazu (5-1), (NN 9/2014):

$$\text{So}\ (\%) = \frac{\text{ukupni sadržaj teških metala u zemljištu}}{\text{maksimalno dopuštena vrijednost}} \cdot 100 \qquad (5\text{-}1)$$

Tumačenje stupnja onečišćenja prema graničnoj vrijednosti je sljedeće: čisto, neopterećeno zemljište (<25 %), zemljište povećane onečišćenosti (25 – 50 %), zemljište velike onečišćenosti (50 – 100%), onečišćeno zemljište (100 – 200 %) i zagađeno zemljište (>200%) (NN 9/2014).

5.1 Kobalt

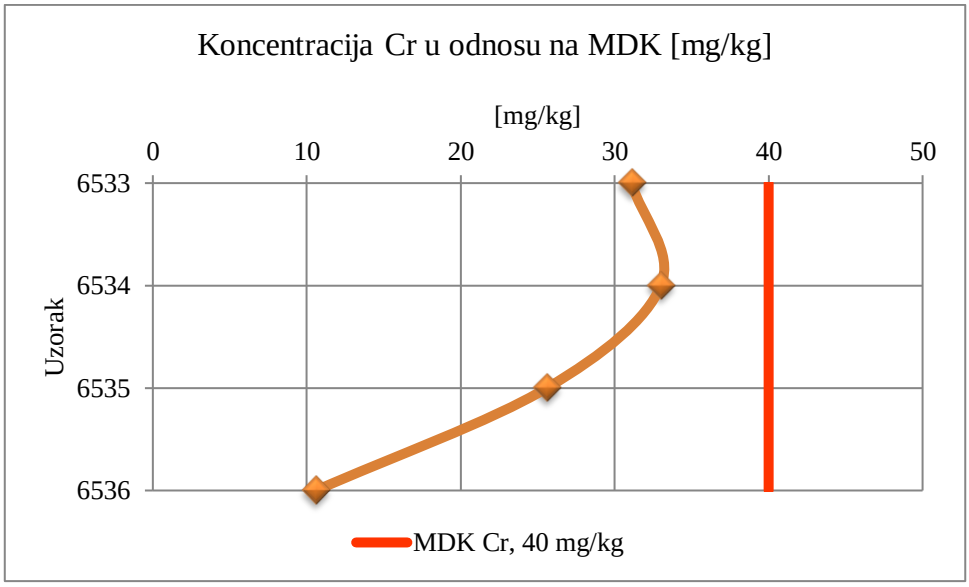
Koncentracije kobalta kreću se od 13,1 mg/kg do 14,5 mg/kg. S obzirom da u Pravilniku NN 9/2014 nema navedene maksimalne dozvoljene koncentracije za ovaj element, nije poznat stupanj onečišćenja. Srednja vrijednost koncentracije kobalta u europskim tlima varira između 1 – 20 mg/kg (*www.cobaltinstitute.org*). Tlo se smatra siromašno kobaltom kada je koncentracija manja od 5 mg/kg. Rezultati ne odskaču od uobičajenih koncentracija, budući da se raspon kobalta u tlima središnje Hrvatske kreće od 3 do 36 mg/kg s vrijednošću medijana od 11 mg/kg, što je niže od medijana začitavu zemlju (13 mg/kg), ali je u odnosu na srednju vrijednost u Europi znatno više (Halamić i Miko, 2009).

Prema Halamić i Miko (2009), mobilnost kobalta kontrolirana je manganom i željezom. Sorpcijska veza na okside mangana jača je nego na okside željeza. Uporaba Co-gnojiva povećava prinose, ali prevelike koncentracije uzrokuju osiromašenje željezom i bakrom.

Sadržaj kobalta u nekim gnojivima (sirovi fosfati, superfosfati) kreće se od 1 – 10 ppm. Oslobađa se u okoliš i izgaranjem nafte i ugljena te ispušnim plinovima automobila, a povećane koncentracije kobalta nalaze se na tlima gdje je odložen opasni otpad koji sadržava kobalt (Škrinjarić, 2016).

5.2 Krom

Koncentracije kroma, prema MDK vrijednostima su manje od propisane i donje (**Slika 5.1.**) i gornje granice, međutim utvrđen je određeni stupanj onečišćenja. Od vrha horizonta prema dnu slijedi 39 %, 41 %, 32 % i 13 % onečišćenja. Najdonji horizont pripada čistom zemljištu, dok je tlo iznad povećane onečišćenosti. Raspon koncentracija kroma u tlima središnje Hrvatske je od 28 do 524 mg/kg s vrijednošću medijana od 74 mg/kg (Halamić i Miko, 2009).

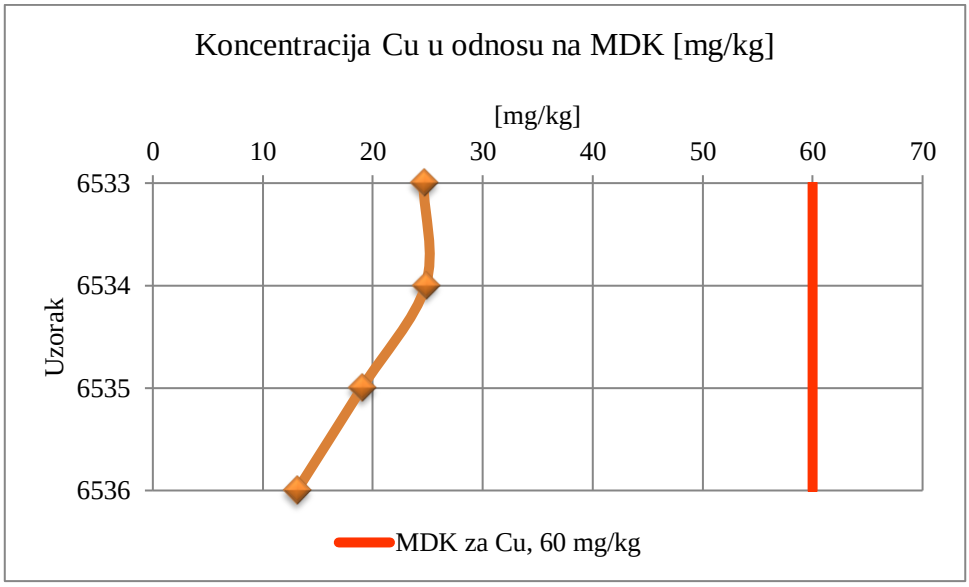


Slika 5.1. Vrijednosti koncentracija Cr prema MDK (Pravilnik)

Podrijetlo kroma je u ovom slučaju prirodno, a vezano je uz tešku mineralnu frakciju prisutnu u riječnim sedimentima. U normalnim uvjetima nije toksičan osim možda u tlima koja su razvijena na ultrabazičnim stijenama i serpentinitima. Toksičnost ovisi o valentnom stanju (Cr^{3+} je relativno neopasan, dok je Cr^{2+} visoko toksičan, ali se obično ne nalazi u prirodi) (Halamić i Miko, 2009). Trovanje kromom karakterizira se promjenama na plućima, jetri i bubrezima. Nakon udisanja kroma dolazi do upalnih promjena na sluznici dišnog sustava. Pod utjecajem spojeva kroma (VI) dolazi do akutne bubrežne nekroze koju karakteriziraju kronične promjene te u konačnici zatajenje bubrega (Das et al., 2011).

5.3 Bakar

Vrijednosti koncentracija bakra ne nadvisuju propisane granične vrijednosti iz Pravilnika (**Slika 5.2.**). Raspon sadržaja bakra je između 25 mg/kg u površinskom dijelu nakon čega sadržaj opada do 13 mg/kg. U usporedbi s Pravilnikom, dva niža horizonta pripadaju čistim zemljištima sa 21 % i 14 %, dok prva dva horizonta možemo svrstati u zemljišta povećane onečišćenosti, iako s otprilike 27 % stupnja onečišćenja ne nadvisuju previše donju granicu.



Slika 5.2. Vrijednosti koncentracija Cu prema MDK (Pravilnik)

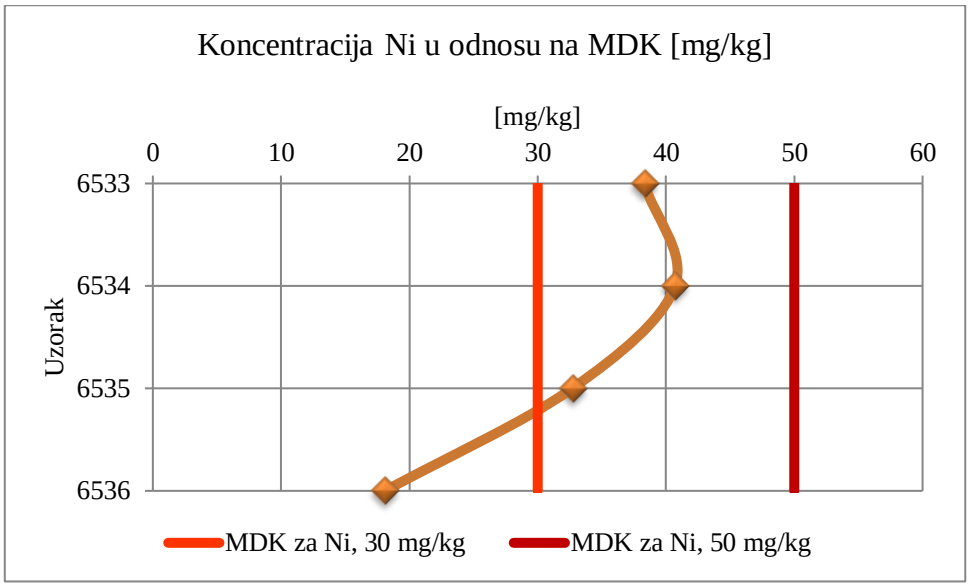
Koncentracija bakra u tlima središnje Hrvatske kreće se u rasponu od 3 do 248 mg/kg s medijanom od 19 mg/kg (Halamić i Miko, 2009). Povišene koncentracije uglavnom su posljedica rudarske aktivnosti uzvodno od Save, ali i antropogenog unosa u tlo (Halamić i Miko, 2009). Prema Ružičić et al. (2018), bakar i cink pokazuju značajno podudaranje trenda sa sadržajem praha analiziranog tla. U ovom istraživanju može se utvrditi isti trend. Nadalje, cink i bakar potječu iz istog izvora, u ovom slučaju poljoprivredne aktivnosti (Ružičić et al., 2018).

Usporedi li se krivulja koncentracije bakra sa krivuljom CEC-a, međusobno su najpodudaranije u odnosu na krivulje ostalih potencijalno toksičnih metala.

Tla s koncentracijom bakra <5 mg/kg smatraju se osiromašena bakrom. Prema WHO (*engl. World Health Organization*) vrijednost bakra u vodi za piće ne smije prelaziti 2 mg/L. U ljudskom organizmu ga ima oko 100 mg (Lukenda i Bažant, 2017).

5.4 Nikal

Iz priloženog grafa (**Slika 5.3.**) vidljivo je da koncentracije nikla u uzorcima 6533, 6534 i 6535 prelaze donju granicu od 30 mg/kg. Jedini uzorak ispod donje granice je 6536 sa 18 mg/kg.



Slika 5.3. Vrijednosti koncentracija Ni prema MDK (Pravilnik)

Gledajući prema kriteriju za interpretaciju stupnja onečišćenja uzorci 6533, 6534 i 6535 spadaju u kategoriju velike zemljišne onečišćenosti sa onečišćenjima od 77 %, 81 % i 36 %. Uzorak iz najnižeg dijela profila , 6536 sa onečišćenjem od 36 % svrstava se u zemljište povećane onečišćenosti.

U području središnje Hrvatske, izmjerene koncentracije nikla kreću se od 12 do 427 mg/kg s medijanom od 33 mg/kg (Halamić i Miko, 2009).

Nikal je relativno slabo pokretljiv radi jake tendencije adsorpcije na minerale glina i na Fe-Mn oksi-hidrokside. Mnoge Ni-komponente su relativno topive kod pH < 6,5, a netopive kod pH > 6,7. Uspoređujući rezultate pH tla i koncentraciju nikla u tlu, uviđa se podudarnost. Naime, za uzorak 6534 pH vrijednosti su najniže, ispod 6,5, dok je koncentracija nikla u istom uzorku najviša. Obrnuta situacija je kod uzorka 6536 gdje je pH u svim otopinama iznad 6,7, dok je sadržaj nikla najniži, duplo niži nego kod 6534.

Nikal u tlu može postojati u nekoliko oblika: kompleksiran ili adsorbiran na površini organskog ili anorganskog spoja, kao anorganski kristalni mineral ili precipitat, otopljen u vodi, te kao slobodni ion ili kelirani metalni kompleks. Kao najmanji od prijelaznih

metalnih kationa, Ni^{2+} se dobro uklapa u oktaedarska mjesta i koprecipitira sa željezovim i manganovim oksidima u tlu (Iyaka, 2011).

Prema Halamić i Miko (2009) u istočnom dijelu Medvednice izmjerene su anomalne koncentracije nikla zbog ultrabazičnih i bazičnih stijena u podlozi, ali prethodno određene visoke koncentracije nikla u tlu razvijenom na aluvijalnim sedimentima mogu biti i antropogenog podrijetla. Fosfatna umjetna gnojiva povećavaju dostupnost nikla, dok vapnenačka i kalijeva umjetna gnojiva smanjuju njegovu dostupnost.

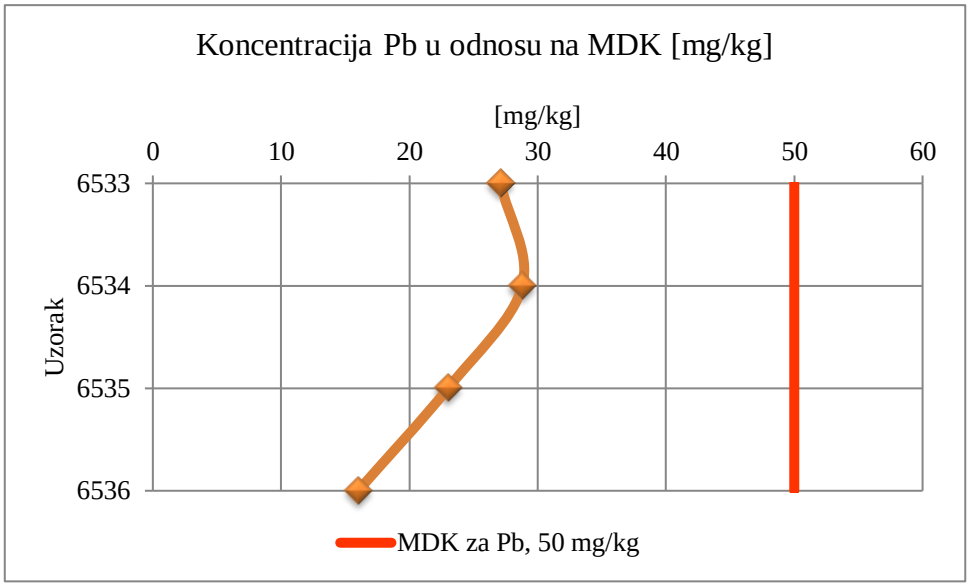
Neki od izvora onečišćenja tim metalom su procjeđivanje potencijalno toksičnih tvari iz otpada koji može biti odložen u blizini područja uzorkovanja, preko industrijske prašine, otpadom i otpadnim vodama kao i moguća akumulacija potencijalno toksičnih metala aerodepozicijom iz obližnje zračne luke.

Njegov utjecaj na ljude je toksičan, a u nekim slučajevima i kancerogen. Najizraženiji toksični efekt ovog metala je njegovo svojstvo da zamijeni druge metalne ione u enzimima i proteinima (Iyaka, 2011). Nikal u ljudsko tijelo može doći ingestijom, inhalacijom i kontaktom preko kože.

5.5 Olovo

Koncentracija olova na prelazi donju granicu MDK od 50 mg/kg (**Slika 5.4.**). Svi uzorci sadržaj istog imaju manje od 30 mg/kg, no ipak prema kriteriju za interpretaciju stupnja onečišćenja uzorci 6533 i 6534 spadaju u zemljišta povećane onečišćenosti. Sadržaj olova u regiji središnje Hrvatske 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 (Halamić i Miko, 2009). Koncentracija u gornja dva odgovara spomenutom medijanu, dok u donja dva pada. Najviše se akumulira u površinskom sloju tla od 3 do 5 cm, a s dubinom se koncentracija smanjuje (Stančić i Vujević, 2013). Uobičajena količina olova u poljoprivrednim tlima je 2-100 mg/kg (Kisić, 2012).

Olovo se iz organizma ne može izlučiti spontano, već se u njemu nagomilava, naročito ako je izloženost izvoru trovanja dugotrajna. Stoga je olovo tzv. kumulativni otrov koji se nakuplja u kostima, a znaci trovanja su: umor, glavobolja, zatvor, bolovi u kostima i mišićima. Olovo ima štetno djelovanje na krvotvorni sustav (koštana srž) te može izazvati anemiju i leukemiju (Stančić i Vujević, 2013).



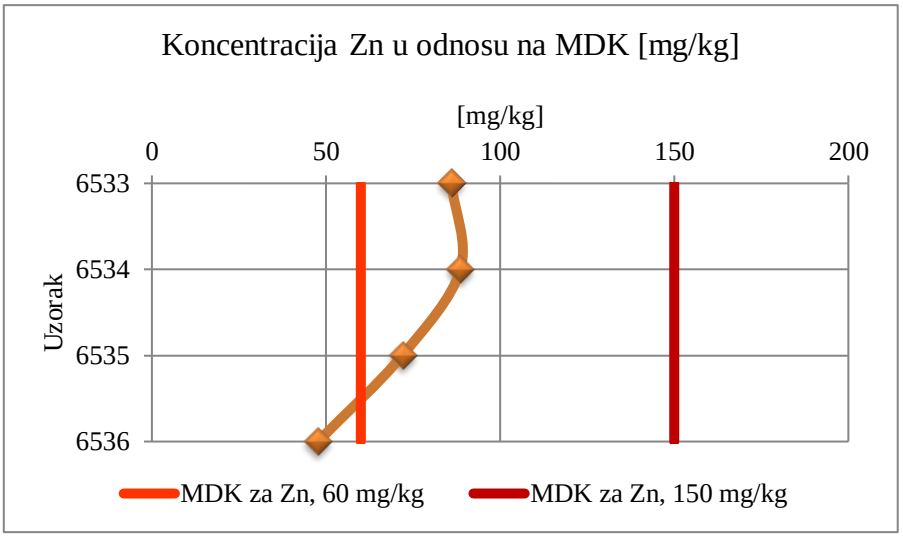
Slika 5.4. Vrijednosti koncentracija Pb prema MDK (Pravilnik)

Antropogeni izvori u tlu sudepozicija iz zraka, promet (80 % ukupne emisije u Hrvatskoj), poplavne vode, mulj iz pročistača otpadnih komunalnih voda, kanalizacijski mulj, mjesta za reciklažu olovnih baterija, termoelektrane, koksare, tvornice olova, pigmenti, proizvodnja akumulatora, legura, kristalnog stakla i keramike, smeće, organska i mineralna gnojiva (fosfati), rudarenje, rad talionica.

5.6 Cink

Uzorci 6533, 6534 i 6535 premašuju donju granicu MDK od 60 mg/kg sa 87 mg/kg, 89mg/kg i 72 mg/kg cinka u tlu (**Slika 5.5.**). Najdublji uzorak ima najnižu koncentraciju od 48 %, no svejedno pripada zemljištu povišene onečišćenosti prema kriteriju za interpretaciju stupnja onečišćenja. Uzorak 6536 pripada u istu kategoriju dok dva gornja horizonta ulaze u skupinu zemljišta velike onečišćenosti. Izmjereni raspon koncentracija cinka u tlima središnje Hrvatske je od 28 do 477 mg/kg s vrijednošću medijana od 73 mg/kg, što je niže od koncentracija za čitavu Hrvatsku, ali znatno više od koncentracija za Europu (Halamić i Miko, 2009).

Dobro se adsorbira na Fe-Mn-oksi-hidrokside, minerale glina i organsku tvar. Njegovi spojevi u tlu su vrlo topljivi zbog čega kiše ispiru cink. Nedostatak cinka najčešće se javlja na tlima alkalne reakcije (vapnenim tlima), a manje na tlima neutralne ili kisele reakcije. Višak cinka rijedak je u prirodi, javlja se na kiselim tlima i u blizini rudnika. Povišene koncentracije ovog elementa nalaze se u fosfatnim gnojivima.



Slika 5.5. Vrijednosti koncentracija Zn prema MDK (Pravilnik)

Prema Da Silva et al. (2016), visoke koncentracije cinka vjerojatno inhibiraju apsopciju bakra, međutim nije sigurno da se to na temelju prikazanih rezultata može zaključiti.

Najviše koncentracije cinka ustanovljene su u prvih 30 cm analiziranog tla, dok je najniža koncentracija u najdubljim dijelovima tla što se može pripisati aerodepoziciji u površinskom sloju tla (Ružičić et al., 2019).

5.7 Željezo i mangan

Prema Halamić i Miko (2009), 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.

Dobiveni rezultati u sklopu ovog rada su od 1,4 % u najvišem horizontu s postupnim povećanjem željeza s dubinom, do 4,1 % u najnižem horizontu, osim što uzorak 6536 jedini prelazi spomenuti medijan.

Povećanje sadržaja željeza u najdonjem horizontu dovodi se u vezu s kolebanjima razine podzemne vode. U dubljim, suficitno vlaženim dijelovima tla dolazi do redukcije Fe^{3+} i Mn^{4+} (iz mineralnih faza koje ih sadrže) u Fe^{2+} i Mn^{2+} koji su u takvim uvjetima hidratizirani. Kada su pore tla ispunjene zrakom (prestanak suficitnog vlaženja), dolazi do oksidacije i nastanka manganskih oksida (crne boje) i željeznih oksida i oksihidroksida (žute, narančaste i crvene boje) (Ružičić, 2013).

Povišene 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. Željezo je umjereno mobilno kao Fe^{2+}, a nije mobilno kao Fe^{3+}, pa njegova dostupnost u sekundarnom okolišu umnogome ovisi o pH/Eh odnosu. U kiselim i reducirajućim uvjetima Fe^{2+} ion je jako topiv (Halamić i Miko, 2009).

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

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). U ovom radu raspon mangana se kreće od 147 mg/kg do 829,1 mg/kg. U prva dva horizonta koncentracije su približno jednake, u trećem horizontu je nagli skok gdje prelazi spomenuti medijan, a potom u najdonjem horizontu značajan pad koncentracije. Prema Durn et al. (1997) povećane koncentracije mangana potvrđene su mineraloškim i kemijskim analizama materijala koji se javlja kao prevlaka u zdencima, a koji je posljedica kristalizacije minerala birnesita.

Dostupnost mangana strogo je kontrolirana pH/Eh uvjetima i mobilan je samo u kiselom reducirajućem okolišu.

6. ZAKLJUČAK

Određivanje geokemijskih značajki tla iz istražne jame smještene u prvoj zoni sanitarne zaštite na vodocrpilištu Velika Gorica provelo se s ciljem prepoznavanja mogućeg onečišćenja tla potencijalno toksičnim metalima koji bi mogli narušiti kvalitetu podzemne vode.

Temeljem prethodnog istraživanja granulometrijske analize, uzorci su dominantno određeni kao praškasto-glinasta ilovača i šljunkoviti prah. Niska električna vodljivost unutar prva tri horizonta ukazuje da nema prisutnih soli topivih u vodi. Povišenje vodljivosti u najnižem horizontu povezano je s najvećim udjelom karbonata u tom horizontu.

Reakcija tla uglavnom je blago kisela za uzorke 6533, 6534 i 6535, a za uzorak 6536 blago alkalna. U vezu s pH dovodi se prisutnost karbonata determinirana jedino u uzorku 6536, oko 9 %.

Kapacitet kationske izmjene opada s povećanjem dubine što također povezujemo s povećanim sadržajem karbonata odnosno prisutnosti topivih soli u najnižem horizontu.

Izmjerene koncentracije potencijalno toksičnih metala, kobalta, kroma, bakra i olova, ne premašuju donju graničnu vrijednost maksimalnih dozvoljenih koncentracija na području istražne jame. Na dubini od 90 do 117 cm vidljivo je smanjenje koncentracije svih elemenata osim za željezo, gdje je ona najviša.

Koncentracije nikla i cinka prelaze propisane MDK vrijednosti samo za uzorke 6533, 6534 i 6535. Uzorak 6536 sadrži koncentracije niže od MDK vrijednosti za svaki metal.

Rezultati ukazuju na postojanje velike onečišćenosti tla niklom i cinkom.

Najviša koncentracija nikla je na dubini 15 do 55 cm. Smatra se da su povišene koncentracije nikla kombinacija prirodnog, geogenog podrijetla uslijed akumulacije vezane za fragmente bazičnih i ultrabazičnih stijena i antropogenog doprinosa preko aerodepozicije zbog obližnje zračne luke.

Najviša koncentracija cinka uočena je na istoj dubini kao kod nikla, 15 do 55 cm. Cink je na istražnom području povećan djelomično zbog poljoprivredne aktivnosti, budući da se nalazi u gnojivima, te aerodepozicije zbog obližnje zračne luke.

S obzirom na dobivene rezultate, onečišćenje metalima se uglavnom snižava s povećanjem dubine, prema tome se može zaključiti da na istražnom području tla djeluju kao membrana prema podzemnoj vodi vodocrpilišta Velika Gorica.

7. LITERATURA

1. Bačani, A., Posavec, K., (2009): Elaborat zaštitnih zona vodocrpilišta Velika Gorica. Fond stručnih dokumenata Zagrebačke županije, str. 2-52.
2. Balaž, B., I., (2018): Geokemijske i mineraloške karakteristike tla s područja vodocrpilišta Petruševec, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Zagreb. Zagreb. Str. 61.
3. Basch, O., (1981): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. List Ivanić Grad, L33-81. Institut za geološka istraživanja Zagreb. Savezni geološki zavod, Beograd.
4. Basch, O., Šikić, K., Šimunić, A. (1977): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. List Zagreb, L38–80. Institut za geološka istraživanja Zagreb. Savezni geološki zavod, Beograd.
5. Bažant, M., Lukenda, A., (2017): Uloga bakra u oboljenjima štitne žlijezde. Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Zagreb. S8 str.
6. Bogunović, M., Vidaček, Ž., Racz, Z., Husnjak, S., Sraka, M., (1996): Namjenska pedološka karta RH mjerila 1:300.000. Agronomski Fakultet - Zavod za pedologiju.
7. Borovčak, T. (2016): Utjecaj poljoprivrednih površina na nesaturiranu zonu vodocrpilišta Velika Gorica. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Zagreb. Zagreb. str 62.
8. Bosanac,V., (2015):Identifikacija zona pretežitog prihranjivanja/dreniranja zagrebačkog vodonosnika analizom krivulja trajanja rijeke Save i razina podzemne vode. Diplomski rad. RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str. 2-4.
9. Da Silva, R., Hermann,T., Montanarella L., Toth, G., (2016): Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. Environment International. Volume 88., str 299-309.
10. Das, A., P., Singh, S., (2011): Occupational health assessment of chromite toxicity among Indian miners. Indian journal of occupational and environmental medicine, 15(1):6-13. str. 9
11. Durn, G., Miko, S., Slovenec, D., Aljinović, D. (1997): Vodocrpilište Petruševec: Ispitivanje sedimenata iz istražne bušotine na lokaciji piezometra PB-5/3. Studija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu str. 29-33.
12. Halamić, J., Miko, S., (2009): Geokemijski atlas Republike Hrvatske.- Hrvatski geološki institut, Zagreb. str 87.
13. Hrvatski sabor (2014): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Narodne novine 9/2014.

14. Huljek, L., (2018): Karta specifične ranjivosti na glavne izvore dušikovih spojeva na području zagrebačkog vodonosnika. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb. 51 str.
15. Husnjak, S., (2014): Sistematika tala Hrvatske. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Hrvatska sveučilišna naklada. Zagreb. 371 str, 289 str.
16. Iyaka, Y.A., (2011): Nickel in soils: A review of its distribution and impacts. Federal University of Technology. Scientific Research and Essays, 6(33), str. 6774-6777.
17. Kereković, I., Milardović, S., (2008): Vježbe iz kemije okoliša. Interna skripta. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu. 34 str, str 16-18.
18. Kisić, I., (2012): Sanacija onečišćenog tla. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb. 50 str.
19. Kukolja, A., Plazonić, D., (2018): Klorirana otapala - trikloreten i tetrakloreten u podzemnoj vodi i vodi za piće vodocrpilišta Sašnak – sustav javne vodoopskrbe grada Zagreba. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Zagreb. Zagreb.74, str 6,9.
20. Lončarić, Z., (2015): Kategorizacija tala u pograničnome području. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Osijek. 76, str 19.
21. Munsell Soil Color Charts (1994). Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation. New Windsor.
22. Posavec, K., (2006): Identifikacija i prognoza minimalnih razina podzemne vode zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika modelima recesijskih krivulja. Doktorska disertacija. RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu. 89 str.
23. Prša, L. (2011): Urbana geokemija: Distribucija teških metala u ekstrakcijskim frakcijama deposola grada Siska, Magistarski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 93 str.
24. Ružičić, S. (2013): Model transporta potencijalno toksičnih elemenata kroz nesaturiranu zonu na području regionalnoga vodocrpilišta Kosnica. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 149 str, str 27, 40, 66, 126.
25. Ružičić, S., Kovač, Z., Borovčak, T., (2018): Possible Influence of Agriculture on an Unsaturated Zone in Croatia. Pol. J. Environ. Stud., Vol. 28, No. 6 (2019), str. 4341-4349.
26. Ružičić, S., Kovač, Z., Perković, D., Bačani, L., Majhen, Lj., (2019): The Relationship between the Physicochemical Properties and Permeability of the Fluvisols and Eutric Cambisols in the Zagreb Aquifer, Croatia. Geosciences, 2019, 9, 416. Str 1-19.
27. Slovenec, D., (2011): Opća mineralogija. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu, str. 191-290.

28. Soil Science Division Staff, (2017): Soil Survey Manual, United States Department of Agriculture, Handbook No. 18, 146 str.
29. Stančić, Z., Vujević, D. (2013): Uklanjanje teških metala fitoremedijacijom na području Varaždina i okolice, izvještaj projekta, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Varaždin. 60, str. 2-8.
30. Škrinjarić, J. (2016): Usporedba metoda određivanja granulometrijskog sastava tla, Agronomski fakultet Zagreb, Zagreb. 37, str 8.
31. Velić, J., Durn, G., (1993): Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases during Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia. Geologia Croatica, 46, 1, str. 71-90.
32. Velić, J., Saftić, B., (1991): Subsurface Spreading and Facies Characteristics of Middle Pleistocene Deposits between Zaprešić and Samobor. Geološki vijesnik. 44. Str. 69-82.
33. Vukadinović, V., Vukadinović, V., (2011): Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet Osijek, Osijek. str. 25-103.
34. WHO (World Health Organization) (2004) Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Third Edition, (WHO regional publications. European series; No 91)
35. Yong, R.,N., Warkentin, B., P., (1975): Soil properties and behaviour. Developments in Geotehnical Engineering 5. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 449. Str 50.

Internet izvori:

1. http://www.vinogradarstvo.com/preporuke-i-aktualni-savjeti/aktualni-savjeti-vinogradarstvo/ishrana-i-gnojidba/341-analiza-tla (19.12.2019.)
2. https://books.google.hr/books?id=O0QGFyK1FZgC&pg=PR3&hl=hr&source=gbs_selected_pages&cad=2#v=onepage&q&f=false (19.12.2019.)
3. https://www.cobaltinstitute.org/cobalt-in-soil.html (4.1.2020.)
4. http://ishranabilja.com.hr/literatura/osnove_agroekologije/Stetne%20tvari%20u%20tlu.pdf(11.1.2020.)
5. http://www.hgi-cgs.hr (4.1.2020.)
6. https://woodshole.er.usgs.gov/project-pages/sediment/fig-shepard.html (22.1.2020.)