Određivanje hidrauličke vodljivosti i simulacija transporta dušičnih spojeva u programu Hydrus 1D

Pokrovac, Maša

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:169:245942

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij geologije okoliša

ODREĐIVANJE HIDRAULIČKE VODLJIVOSTI I SIMULACIJA TRANSPORTA DUŠIČNIH SPOJEVA U PROGRAMU HYDRUS 1D

Diplomski rad

Maša Pokrovac
GI 263

Zagreb, 2018.

Zahvale...

Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

ODREĐIVANJE HIDRAULIČKE VODLJIVOSTI I SIMULACIJA TRANSPORTA DUŠIČNIH SPOJEVA U PROGRAMU HYDRUS 1D

MAŠA POKROVAC

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada je pomoću određenih parametara tla s lokacije Velika Gorica odrediti hidrauličku vodljivost empirijskim formulama i Rosetta-Lite programom. Osim navedenog, modelirani su tok vode i transport dušičnih spojeva (amonijak, nitriti i nitrati) kroz tlo pomoću programa HYDRUS-1D s i bez nitrifikacijskog lanca. Ulazni parametri za određivanje hidrauličke vodljivosti pomoću empirijskih formula su očitani s konstruiranih granulometrijskih krivulja. Dobiveni su slijedeći rasponi hidrauličke vodljivosti: Almayani-Sen od 0,125 do 4,316 cm/dan, Breyer od 0,067 do 5,55 cm/dan, Hazen od 0,05 do 5,89 cm/dan, Kozeny-Carman od 0,022 do 5,641 cm/dan, Slichter od 0,01 do 1,93 cm/dan, Terzaghi od od 0,014 do 3,368 cm/dan, USBR od 3,14 do 3,56 cm/dan, te Rosetta-Lite od od 19,1 do 33,89 cm/d. Simulacija transporta dušičnih spojeva pokazala je da kod transporta pojedinih spojeva amonijevi ioni zbog velikog koeficijenta distribucije imaju veliku tendenciju sorpcije te je njihov transport vrlo usporen. Nitriti i nitrati egzistiraju uglavnom otopljeni u vodi te je njihov transport zbog toga puno brži. Kod simulacije transporta dušičnih spojeva s lancem nitrifikacije pokazalo se da amonijevi ioni dodatno imaju smanjen transport zbog pretvorbe u nitrite koji se vrlo brzo pretvaraju u nitrate.

Ključne riječi: hidraulička vodljivost, model, transport dušičnih spojeva, Rosetta-Lite, Hydrus-1D.

Diplomski rad sadrži: 64 stranica, 7 tablica, 31 slika, 1 priloga i 58 reference.

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Voditelj: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić

Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić
Prof. dr. sc. Kristijan Posavec
Doc. dr. sc. Željko Duić

Datum obrane: 19. siječnja 2018.

University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology
and Petroleum Engineering

Master's Thesis

DETERMINATION OF HYDRAULIC CONDUCTIVITY AND TRANSPORT SIMULATION OF NITROGEN COMPOUNDS IN THE HYDRUS 1D PROGRAM

MAŠA POKROVAC

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

Abstract

The goal of this research was to determine the soil hydraulic conductivity from the Velika Gorica site using empirical equations and the Rosetta-Lite program. Furthermore, water flow and nitrogen compounds transport (ammonia, nitrates and nitrites) models were created using the HYDRUS 1D program. The hydraulic conductivity shows different ranges. The hydraulic conductivity calculated using Almayani-Sen equation varies from 0.125 to 4.316 cm/day, Breyer from 0.067 to 5.55 cm/day, Hazen from 0.05 to 5.89 cm/day, Kozeny-Carman from 0.022 to 5.641 cm/day, Slichter from 0.01 to 1.93 cm/day, Terzaghi from 0.014 to 3.368 cm/day, USBR from 3.14 to 3.56 cm/day. Rosetta-Lite software calculated the conductivity in the range from 19.1 to 33.89 cm/day. Nitrogen compounds transport model shows that during the transport of individual compounds, ammonium ions have high tendency of sorption due to their distribution coefficient. Nitrates and nitrites mainly existed leached in water and their transport was faster.

Keywords: hydraulic conductivity, model, transport, Rosetta – Lite, HYDRUS 1D.

Thesis contains: 64 pages, 7 tables, 31 figures, 1 appendix and 58 references.

Original in: Croatian

Thesis deposited at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Assistant Professor Stanko Ružičić, PhD

Reviewers: Assistant Professor Stanko Ružičić, PhD
Full Professor Kristijan Posavec, PhD
Assistant Professor Željko Duić, PhD

Date of defense: January 19, 2018.

SADRŽAJ:

1. UVOD 1
2. TEORIJSKE OSNOVE 2
2.1. Nesaturirana zaona 2
2.2. Darcyev zakon 3
2.3. Fizički parametri tla 5
2.4. Kretanje vode kroz nesaturiranu zonu 8
2.5. Transport onečišćivala kroz nesaturiranu zonu 10
2.6. Određivanje hidrauličke vodljivosti tla 11
2.6.1. Hazen jednadžba 13
2.6.2. Kozeny-Carman jednadžba 14
2.6.3. Slichter jednadžba 14
2.6.4. Terzaghi jednadžba 14
2.6.5. USBR jednadžba 15
2.6.6. Beyer jednadžba 15
2.6.7. Alyamani i Sen jednadžba 15
2.7. Nitrati 16
2.8. Modeliranje 21
3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA 23
4. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA 24
4.1. Geografski položaj 24
4.2. Klimatske karakteristike 25
4.3. Geološke karakteristike 33
4.4. Hidrogeološke karakteristike 35
4.5. Pedološke karakteristike 37
5. METODOLOGIJA 42
6. REZULTATI 48
6.1. Određivanje hidrauličke vodljivosti empirijskim formulama i pomoću programa Rosetta-Lite 48
6.2. Rezultati prognoznog modela toka vode i transporta onečišćivala 52
7. DISKUSIJA 58
8. ZAKLJUČAK 62

8. LITERATURA .....

POPIS SLIKA:

Slika 2.1. Saturirana i nesaturirana zona (modificirano prema Urumović, 2003; Hruška, 2015) 2

Slika 2.2. Klasifikacija i nomenklatura sitnozrnatih sedimenata s obzirom na postotak gline, praha i pijeska (Urumović, 2003; modificirano prema USDA) 6

Slika 2.3. Osnovne konvencionalne sheme klasifikacije nekonsolidiranih sedimenata prema veličini zrna: U.S. Department of Agriculture (USDA); Internacional Soil Science Society (ISSS); U.S.Public Road Administration (USPRA); Massachusetts Institute of Technology (MIT); British Standard Institute (BSI); Njemački standardi (DIN); Wentworthowa skala (Urumović, 2003) 7

Slika 2.4. Ciklus dušika i produkti njegove razgradnje koji utječu na kvalitetu podzemnih i površinskih voda (Filipović et al., 2013) 17

Slika 4.1. Lokacije bušotine i zdenaca na istraživanom području (Tumara, 2016) 24

Slika 4.2. Prostorni položaj zagrebačkog vodonosnika (Bosanac, 2015) 25

Slika 4.3. Prosječne godišnje temperature na meteorološkoj postaji Pleso za razdoblje od 1981.do 2016. godine (Izvor: DHMZ) 27

Slika 4.4. Prosječne mjesečne temperature na meterološkoj postaji Pleso za razdoblje od 1981. do 2016. godine (Izvor: DHMZ) 28

Slika 4.5. Temperature na meteorološkoj postaji Pleso za 2016. godinu (Izvor: DHMZ) 28

Slika 4.7. Prosječne mjesečne sume oborina na meteorološkoj postaji Pleso za razdoblje od 1981. do 2016.godine (Izvor: DHMZ) 32

Slika 4.8. Količina oborina na meteorološkoj postaji Pleso za 2016. godinu (Izvor: DHMZ) 32

Slika 4.10. Modificirana geološka karta Grada Zagreba i Zagrebačke županije.....34

Slika 4.11. Geološka karta užeg područja istraživanja; M 1:100.000 , isječak iz OGK List Ivanić Grad M 1:100 000 (Basch, 1980), (preuzeto iz Tumara, 2016) 35

Slika 4.12. Shematski profil zagrebačkog vodonosnog sustava (Posavec, 2006) 36

Slika 4.14. Pedološka karta šireg područja istraživanja (Tumara, 2016) 38

Slika 4.15. Pedološka karta užeg područja istraživanja (Tumara, 2016) 38

Slika 5.1. Sučelje programa Rosetta – Lite 43

Slika 6.1. Vrijednosti hidrauličke vodljivosti za različite jednadžbe po pojedinom uzorku 50

Slika 6.2. Raspodjela hidrauličke vodljivosti (*Ks*) po pedološkom profilu tla izračunata pomoću kompjuterskog programa Rosetta 52

Slika 6.3. Simulacija količine vode po pedološkom profilu tla (0-120 cm) u različitim vremenskim intervalima (T0-0 dana, T1-30 dana, T2-60 dana, T3-90 dana, T4-120 dana, T5-150 dana, T6-180 dana, T7-210 dana, T8-240 dana, T9-270 dana, T10-300 dana, T11-330 dana, T12-360 dana)..... 53

Slika 6.4. Simulacija toka amonijevih iona NH_4^+ (T0-0 dana, T1-30 dana, T2-60 dana, T3-90 dana, T4-120 dana, T5-150 dana, T6-180 dana, T7-210 dana, T8-240 dana, T9-270 dana, T10-300 dana, T11-330 dana, T12-360 dana) 54

Slika 6.5. Simulacija transporta nitrita i nitrata 55

Slika 6.7. Simulacija transporta nitrata s direktnom reakcijom iz amonijevog iona u nitrate bez međukoraka nastajanja nitrita na dnu profila (120 cm)..... 57

Slika 6.8. Simulacija transporta nitrata s direktnom reakcijom iz amonijevog iona u nitrate bez međukoraka nastajanja nitrita (N1-20 cm, N2-120 cm)..... 58

POPIS TABLICA:

Tablica 4.1. Mjesečne i godišnje temperature zraka na meteorološkoj postaji Pleso za razdoblje od 1981. do 2016. godine izražene u °C (Izvor: DHMZ) 25

Tablica 4.2. Mjesečne i godišnje količine oborina za meteorološku postaju Pleso u razdoblju od 1981. do 2016. godine izražene u mm (Izvor: DHMZ) 30

Tablica 4.3. Pedokartografske jedinice i njihova zastupljenost na području zagrebačkog vodonosnika (Ružičić, 2013) 39

Tablica 6.1. Udio pojedinih frakcija po horizontima..... 48

Tablica 6.2. Očitani i izračunati granulometrijski parametri 48

Tablica 6.3. Vrijednosti empirijski određenih hidrauličkih vodljivost..... 49

Tablica 6.4. Vrijednosti hidrauličke vodljivosti određenih s Rosetta-Lite programom i empirijskim formulama s parametrom d_{10}/d_{20}..... 50

Tablica 6.5. Prikaz srednjih vrijednosti hidrauličke vodljivosti dobivenih empirijskim jednadžbama..... 60

1. UVOD

Hidraulička vodljivost kao sposobnost protoka vode kroz poroznu sredinu jedan je od najvažnijih i najčešće korištenih parametara porozne sredine. Svojstvo hidrauličke vodljivosti imaju tla, sedimenti i stijene, a vrijednosti hidrauličke vodljivosti mogu poprimiti širok raspon ovisno o kojem tipu porozne sredine se radi. Najviše vrijednosti hidrauličke vodljivosti pokazuju šljunci, te vrlo okršene i raspucale stijene. Najniže vrijednosti pokazuju čvrste neraspucale magmatske i metamorfne stijene.

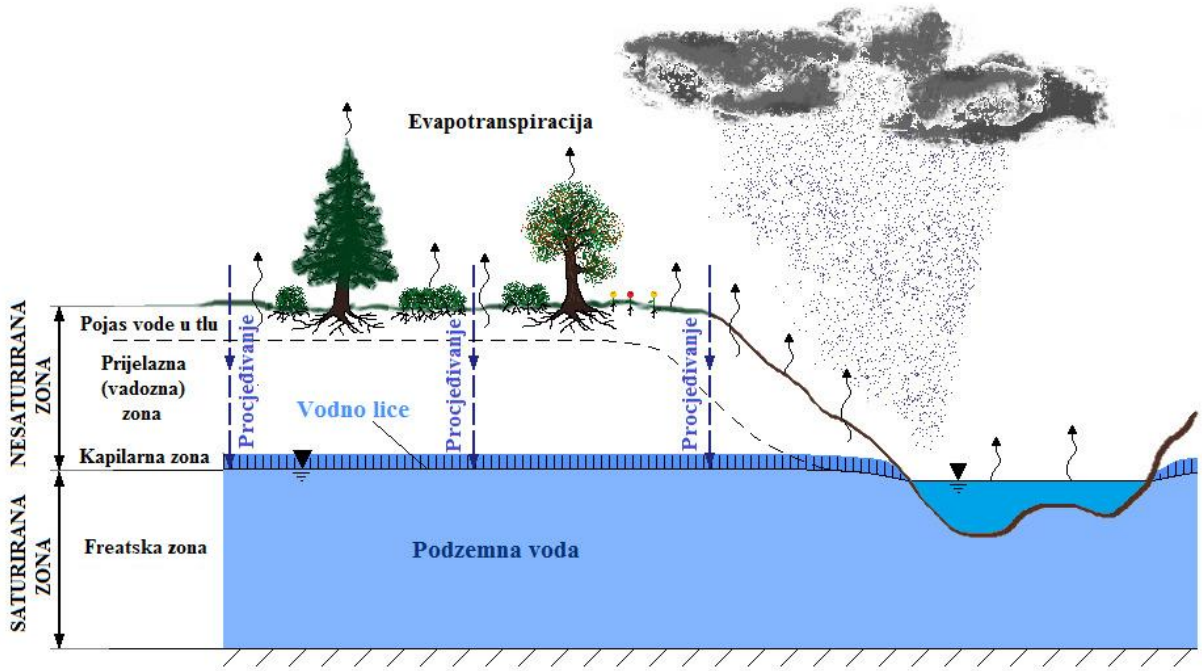
Poroznost i hidraulička vodljivost omogućuju tok vode odnosno zagađivala kroz poroznu sredinu u ovom slučaju tlo. Osim o navedenim parametrima transport zagađivala ovisi o kemizmu samog zagađivala te o dodatnim parametrima tla kao što su sposobnost sorpcije, disperzije, itd. Nitrati kao onečišćenje su velik problem na području Republike Hrvatske s obzirom da je poljoprivreda jedan od najčešćih izvora onečišćenja nitratima. S obzirom da je područje istraživanja vodocrpilište Velika Gorica koje je dio zagrebačkog vodonosnika otvorenog tipa opasnost od onečišćenja je veća, tj. može predstavljati izravnu prijetnju pitkoj vodi grada Velike Gorice i jednog dijela Grada Zagreba.

U ovom radu korišteni su parametri uzorkovanih tla koji su određeni u okviru diplomskog rada Dražena Tumare (2016). Ciljevi ovog rada su: a) odrediti hidrauličku vodljivost pomoću empirijskih formula na temelju spomenutih parametara tla, točnije granulometrijskog sastava; b) pomoću programa HYDRUS-1D napraviti model toka vode te odrediti hidrauličku vodljivost i pomoću Rosetta-Lite programa; c) modelirati transport onečišćenja (dušičnih spojeva) kroz istraživano tlo, tj. kreirati modele transporta amonijevih iona, nitrita i nitrata kao pojedinačnih zagađivala, te transport tih spojeva kroz ispitivano tlu u okviru lanca nitrifikacije gdje kao zadnji produkt odnosno nitrati predstavljaju najveću opasnost za Zagrebački vodonosnik.

2. TEORIJSKE OSNOVE

2.1. Nesaturirana zaona

Nesaturirana zona (slika 2.1.) predstavlja područje od površine terena do vodnog lica ili saturirane zone te obuhvaća zonu tla, vadoznu zonu te zonu kapilarnog uzdizanja (Tindall i Kunkel, 1998). Vodna ploha je granica između ozračenog i zasićenog područja na kojoj je tlak jednak atmosferskom tlaku, te ispod nje tlak raste s dubinom dok je voda iznad vodnog lica u kapilarnoj zoni pod tlakom manjim od atmosferskog tlaka. Pojas ispod vodne plohe naziva se zasićeno područje ili *saturirana zona*, a prostor s vodom iznad vodne plohe naziva se *ozračeno područje*, *zona aeracije* ili *vadozni pojas*. U nesaturiranom pojasu nalazi se voda koju zadržavaju molekularne i kapilarne sile te gravitacijska voda koja kroz njega prolazi i napaja podzemnu vodu. Na donjoj strani ozračenog pojasa je kapilarni pojas u kojem kapilarne sile nadmašuju gravitacijske sile i drže vodu iznad vodne plohe. Visina kapilarnog dizanja ovisna je o širini pora te je prema tome najveća u glinivitim tvorevinama. Ukoliko je vodna ploha dovoljno duboko ispod površine da nema dodirivanja između vode u tlu i kapilarnog izdizanja, nastaje međupojas odnosno *vadozna zona* (Urumović, 2003).



Slika 2.1. Saturirana i nesaturirana zona (modificirano prema Urumović, 2003; Hruška, 2015)

Nesaturirana zona ima važnu ulogu u transportu vode i otopljenih tvari jer funkcionira kao: medij za pohranu kojem biosfera ima direktan pristup, tampon zona koja kontrolira i može spriječiti transport onečišćivala prema podzemnoj vodi i kao životna sredina u kojoj se odvijaju različiti fizički i kemijski procesi koji mogu izolirati i usporiti izmjenu onečišćivala sa drugim okolišima (Nimmo, 2006). Budući da je transport onečišćenja usko vezan za protok vode kroz tla i stijene koje čine vadoznu zonu svaka kvantitativna analiza transporta onečišćenja mora prvo procijeniti tok vode kroz vadoznu zonu (Šimůnek et al.,1999).

2.2. Darcyev zakon

Podzemne vode obično su u stanju gibanja, što je posljedica dotjecanja i otjecanja vode. Spomenute pojave uzrokuju razlike u raspodjeli energetskih stanja unutar vodonosnog sustava te se voda giba od više energetske razine prema nižoj energetskoj razini u skladu s težnjom prema hidrostatičkim uvjetima. Prvu egzaktnu kvantitativnu predodžbu brzine kojom voda prolazi kroz poroznu sredinu donosi Darcyjev eksperiment (Darcy, 1856) kojim se izražava linearni odnos između brzine strujanja i energetskih gubitaka pri strujanju (Urumović, 2003). Darcy je tijekom eksperimenta mjerio razine vode h_1 i h_2 pomoću dva manometra na ulazu i izlazu pješčanog filtra te količinu vode (Q). Ustanovio je da je količina vode (Q) proporcionalna poprečnom presjeku pješčanog filtra (F) i razlici između visine vode na ulazu i izlazu iz filtra, a obrnuto proporcionalna duljini filtra (l) tj.:

$$Q = K \cdot F \cdot \frac{h_1 - h_2}{l} = K \cdot F \cdot i \qquad (2\text{-}1)$$

ili u diferencijalnom obliku:

$$Q = -K \cdot F \cdot \frac{dh}{dl} \qquad (2\text{-}2)$$

gdje je:

Q – količina vode koja protječe kroz filter od pijeska (m^3/s);

F – površina poprečnog presjeka pješčanog filtra okomita na smjer toka (m^2);

K – faktor proporcionalnosti za kojeg Darcy navodi da ovisi o propusnosti sloja (m/s);

h_1, h_2 – visine vode (potencijali) iznad referentne ravnine mjerene pomoću manometara na ulazu i izlazu pješčanog filtra (m)

$\frac{h_1-h_2}{l} = i = \frac{dh}{dl}$ - hidraulički gradijent (bezdimenzionalna veličina). To je gubitak mehaničke energije fluida duž toka ili pad potencijala na promatranom putu.

Prema Darcyevom zakonu specifični protok ili Darcyeva brzina je:

$$\vec{q} = -K \cdot grad\ h \tag{2-3}$$

gdje su:

q – specifični protok, tj. količina vode koja protječe kroz jediničnu površinu poprečnog presjeka (m/s);

K – hidraulička vodljivost (m/s);

grad h – hidraulički gradijent (-).

Darcyev zakon objašnjava da je *K* faktor proporcionalnosti koji ovisi o propusnosti stijene te izražava lakoću kojom se voda giba kroz vodonosni sloj, a naziva se *hidraulička vodljivost* (m/s, m/dan, cm/s). Brzina toka vode linearno je proporcionalna hidrauličkom gradijentu te se s obzirom na to ovaj zakon zove *linearni zakon filtracije*. Odnos između specifičnog protoka (*q*) i hidrauličkog gradijenta (*i*) će prestati biti linearan s porastom specifičnog protoka (*q*) te shodno tome linearni zakon filtracije ima svoju gornju i donju granicu valjanosti. Kod toka u cijevi gornja granica valjanosti, tj. kad tok više nije linearan nego prelazi u turbulentan, određena je Reynoldsovim brojem, a ovisi o brzini toka, promjeru cijevi te kinematičkoj viskoznosti tekućine (Bačani, 2006).

Hidraulička vodljivost se definira kao količina vode koja protječe kroz poprečni presjek vodonosne stijene jedinične površine uz jedinični hidraulički gradijent, što podrazumijeva pad potencijala za 1 m na udaljenost od 1 m u smjeru tečenja podzemne vode. Hidraulička vodljivost ovisi o značajkama stijene kroz koju se fluid giba i o značajkama fluida:

$$K = cd^2 \frac{\rho_v \cdot g}{\eta} = k \cdot \frac{\rho_v \cdot g}{\eta} \tag{2-4}$$

gdje je:

K – hidraulička vodljivost (m/s);

c – bezdimenzijski koeficijent koji objedinjuje poroznost, zbijenost i oblik zrna;

d – promjer pore kroz koju se fluid filtrira (m);

g – akceleracija sile teže (m/s^2);

ρ_v – gustoća fluida (kg/m^3);

η – dinamički viskozitet fluida (kg/ms);

k – permeabilnost ili propusnost (m^2).

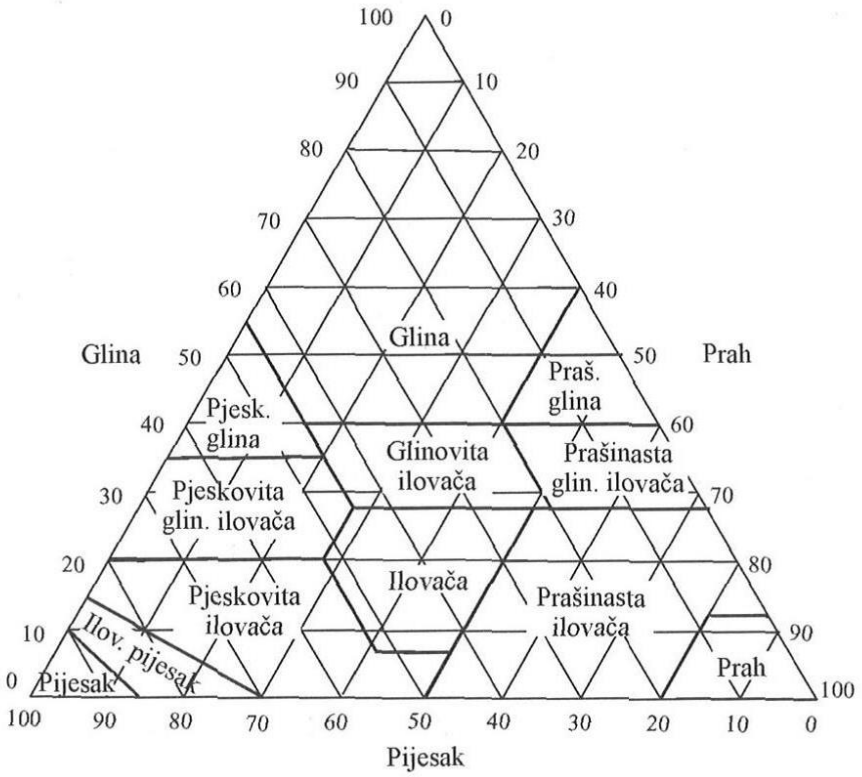
Izraz $k= cd^2$ odnosi se na značajke stijene i zove se propusnost, a $\frac{\rho_v \cdot g}{\eta}$ se odnosi na značajke fluida.

Hidraulička vodljivost može se odrediti terenskom metodom kao količnik transmisivnosti i debljine sloja, laboratorijski pomoću permeametra te metodom koja se temelji na empirijskim formulama uz korištenje podataka o granulometrijskom sastavu porozne sredine (Bačani, 2006).

2.3. Fizički parametri tla

Tlo je trofazni sustav sastavljen od krute (mineralna komponenta tla i organsku tvar), tekuće i plinovite faze. Sastav i udio pojedinih faza tla utječe na fizička svojstva tla te na kretanje vode i zraka kroz tlo.

Tekstura tla predstavlja udio pojedinih čestica u tlu odnosno imaju li čestice koje sačinjavaju tlo uzak ili širok raspon veličina te koja frakcija tla prevladava (Hillel, 1998). Teksturna klasa tla se određuje prema omjeru masa triju frakcija, a za klasifikaciju se obično koristi trokomponentni dijagram (Slika 2.2.) s prikazom udjela sadržaja gline, praha i pijeska (Urumović, 2003).



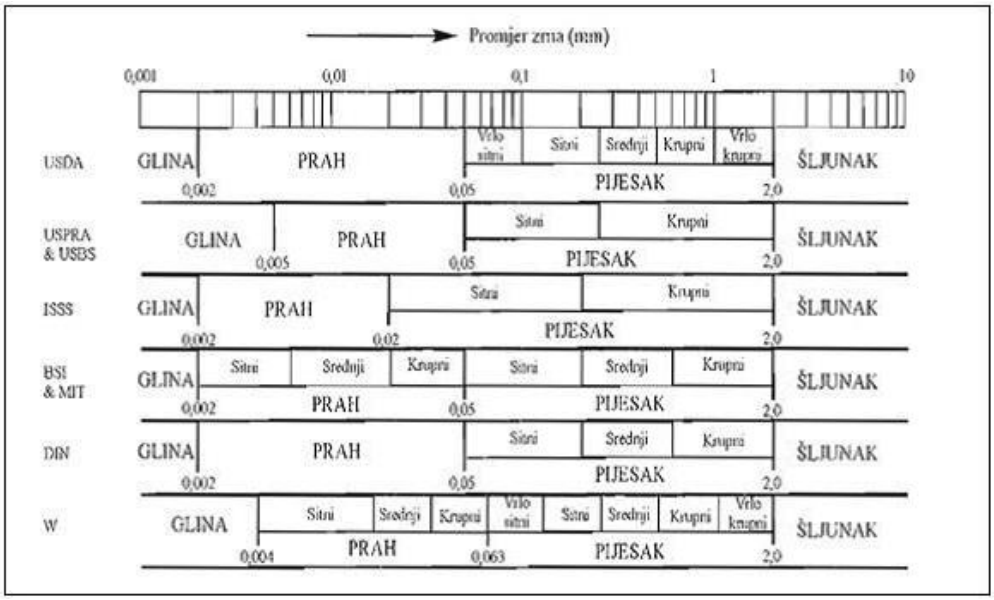
Slika 2.2. Klasifikacija i nomenklatura sitnozrnatih sedimenata s obzirom na postotak gline, praha i pijeska (Urumović, 2003; modificirano prema USDA)

Struktura tla je način nakupljanja ili agregacija mehaničkih čestica u strukturne agregate (Sraka, 2005). Razlikuju se tri široke kategorije strukture tla, a to su agregatna, koherentna tla i tla bez izražene strukture odnosno bezstrukturna tla (Hillel, 1998).

Gustoća čvrstih čestica (ρ_s) je odnos između mase potpuno suhog tla i njegovog volumena bez pora. Gustoća čvrstih čestica tla ovisi o mineraloškom sastavu i sadržaju organske tvari. U većini mineralnih tala srednja gustoća je 2600 – 2700 kg/m^3 što je prosječna gustoća kvarca koji je generalno najdominantniji mineral čvrste faze tla. Za razliku od gustoće čvrstih čestica pri računanju *volumne gustoće (ρ_b)* u obzir se uzima ukupni volumen tla kojeg to tlo ima u prirodnom, nenarušenom stanju (čvrsta faza i pore). Na volumnu gustoću utječe kompakcija tla te bubrenje i skupljanje što ovisi o udjelu glina i vode u tlu. Čak i u ekstremno kompaktnim

tlima volumna gustoća će uvijek biti manja od gustoće čvrste tvari. Iako se porni prostor može značajno smanjiti kompakcijom, nikako se ne može eliminirati u potpunosti (Hillel, 1998).

Pore u zrnatim stijenama prvenstveno ovise o veličini i rasporedu pojedinačnih frakcija. Prema svim osnovnim klasifikacijama nekonsolidiranih sedimentnih tvorevina, one se po veličini zrna dijele, polazeći od najsitnijih prema krupnijima, na glinu, prah, pijesak i šljunak. U hidrogeologiji, kao i znanostima o tlu, najraširenija je uporaba klasifikacije prema International Society of Soil Science (ISSS) i prema U.S. Department of Agriculture (USDA), dok se u sedimentologiji i petrologiji pretežito rabi Wentworthova skala (W) (Urumović, 2003). Na slici 2.3. nalaze se osnovne konvencionalne sheme klasifikacije nekonsolidiranih sedimenata.



Slika 2.3. Osnovne konvencionalne sheme klasifikacije nekonsolidiranih sedimenata prema veličini zrna: U.S. Department of Agriculture (USDA); Internacional Soil Science Society (ISSS); U.S.Public Road Administration (USPRA); Massachusetts Institute of Technology (MIT); British Standard Institute (BSI); Njemački standardi (DIN); Wentworthowa skala (Urumović, 2003)

Ukupna poroznost (n) definirana je kao odnos volumena prostora svih pora V_p i ukupnog volumena promatranog uzorka V_t. Poroznost je bezdimenzijska veličina, a često se izražava kao postotak (Urumović, 2003). Za razliku od ukupne poroznosti, *efektivna poroznost* odnosi se samo na pore koje su međusobno povezane, a može se definirati količinom vode koja će se

gravitacijski ocijediti iz uzorka stijene (Bačani, 2006). Općenito je veća poroznost sitnozrnatih nego krupnozrnatih klastičnih tvorevina, no pore su u glini toliko uske da je voda u njima vezana intermolekularnim silama (Urumović, 2003).

Stupanj saturacije (Sr) predstavlja volumen vode u tlu *(V_w)* u odnosu na volumen pora *(V_p)* izražen u postocima. Stupanj saturacije može varirati od 0 (u potpuno suhim tlima) do 100 (u potpuno vodom saturiranim tlima). Na terenskim uvjetima je teško postići potpunu saturaciju jer dio zraka uvijek ostane zarobljeno unutar tla. U relativno suhim tlima, plinovita faza zauzima kontinuirani prostor dok u vrlo vlažnim tlima zrak može biti zarobljen u obliku diskontinuiranih mjehurića (Hillel,1998).

Retencijski kapacitet tla za vodu (K_v) je sposobnost zadržavanja vode energijom unutar pora čvrste i šupljikave faze (Juszczak, 2007). *Retencijski kapacitet tla za zrak (K_z)* je ona količina zraka koju tlo sadržava kada je zasićeno do retencijskog kapaciteta za vodu. U poljoprivredi je bitno poznavanje retencijskog kapaciteta rizosfere jer određuje količinu vode potrebnu za navodnjavanje (Ružičić, 2013).

2.4. Kretanje vode kroz nesaturiranu zonu

Nesaturirana zona zapravo je ispunjena s dva neovisna fluida koji se istovremeno gibaju kroz zajednički porni prostor, a to su voda i zrak. Matrični potencijal zadržava vodu iznad vodne plohe u različitim oblicima pomoću sila površinske napetosti koje ovise o veličini šupljina. Neposredno iznad vodne plohe javlja se voda koja se kontinuirano proteže od vodne plohe do visine kapilarnog dizanja. U ostalom dijelu ozračenog pojasa voda u obliku tankog filtra molekularne debljine prekriva sva kruta zrna. Kroz nesaturiranu zonu procjeđuje se infiltracijska voda, koja može biti uzrokovana poniranjem padalina, ili kao suvišak odnosno manjak kapilarne vode uslijed promjene atmosferskog tlaka ili kolebanja vodne plohe. U uslojenim sredinama nesaturirane zone dolazi do diskontinuiteta sadržaja vlage na dodiru pojedinačnih slojeva kao posljedica diskontinuiteta veličine šupljina. Samo pojas vode u tlu, koji doseže do dubine korijenskog usisavanja, je uključen u evaporaciju i transpiraciju (Urumović, 2003).

Bitna razlika između nesaturiranog i saturiranog toka leži u hidrauličkoj vodljivosti. Kod saturiranog tla sve pore su ispunjene vodom i sudjeluju u toku, a vodena faza je tada

kontinuirana. Kada je tlo nesaturirano, neke od pora su ispunjene zrakom te ne sudjeluju u toku vode. Dreniranjem vode iz nezasićene zone, prvo se drenira voda iz većih pora što dovodi do nagle redukcije hidrauličke vodljivosti (Hillel, 1998). U slučaju stacionarnog toka vode u tlu, parametri se ne mijenjaju kao funkcija vremena, tj. sadržaj vode i tok su konstantni u vremenu dok kod nestacionarnog toka vode barem jedan parametar karakterizira promjenu toka kao funkcija vremena (Radcliffe i Šimůnek, 2010).

Darcyjev zakon (2-9) je dovoljan za opis stacionarnog toka. Nestacionarni tok u kojemu smjer i gradijent potencijala variraju s vremenom zahtijevaju uvođenje dodatnog zakona odnosno zakona o očuvanju mase ili jednadžbe kontinuiteta (Hillel, 1998). Navedena jednadžba prikazuje da je količina vode koja istječe iz reprezentativnog elementarnog volumena jednaka promjeni volumena uskladištene vode u vremenu (Bačani, 2006). Izvodi jednadžbe toka temelje se na jednadžbi kontinuiteta koja glasi:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = -\frac{\partial q_z}{\partial z} \tag{2-5}$$

gdje je:

Θ - sadržaj vode (cm^3/cm^3);

t - vrijeme (s);

z - vertikalna koordinata pozitivna prema gore od vodnog lica (m);

q_z - protok u z smjeru (m/s).

Darcyjev zakon, koji je izvorno zamišljen za tok u saturiranom mediju, Richards je proširio na nesaturirani tok uz uvjet da je hidraulička vodljivost funkcija matričnog potencijala (K = K(h)) i sadržaja vode (K = K(Θ)).

$$\frac{\partial \Theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[K(h)\left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1\right)\right] - S \tag{2-6}$$

gdje je:

h - matrični potencijal tla (m);

S - vodu uzetu korijenjem (1/s);

K(h) - funkcija nesaturirane hidrauličke vodljivosti, najčešće prikazana kao produkt relativne hidrauličke vodljivosti, *Kr* (bezdimenzionalna), i saturirane hidrauličke vodljivosti, *Ks* (m/s). Koeficijent *K(h)* koji množi gradijent, je funkcija zavisnih varijabli (*h* ili *Θ*).

Richardsova jednadžba je nelinearna parcijalna diferencijalna jednadžba. Zbog intenzivne nelinearnosti ova jednadžba rješava se numerički. U ovom radu je za jednodimenzionalno vertikalno tečenje vode korištena Richardsova jednadžba.

Van Genuchten-Mualemov (1980) model opisuje hidraulički parametar tla prema jednadžbi:

$$\Theta(h) = \frac{(\Theta_s - \Theta_r)}{[1+|\alpha h|^n]^m} + \Theta_r (h < 0) \tag{2-7}$$

gdje je:

Θ_r – rezidualna količina vode u tlu;

Θ_s – količina vode u tlu u uvjetima potpune saturacije (cm^3/cm^3);

α – inverzna vrijednost pora ispunjenih zrakom [1/cm];

n – indeks raspodjele veličine pora;

m – koeficijent optimizacije.

2.5. Transport onečišćivala kroz nesaturiranu zonu

Voda prisutna u tlu nikad nije kemijski čista. Transport različitih tvari asociran je sa protokom vode. Otopljene tvari se ne kreću samo sa vodom u tlu nego i kroz nju zbog koncentracijskih gradijenata. One reagiraju međusobno i dolaze u interakciju s krutim matriksom tla u kontinuiranom ciklusu međusobno ovisnih kemijskih i fizičkih procesa. Te interakcije uključuju i pod snažnim su utjecajem različitih faktora poput kiselosti, temperature, redoks potencijala, sastava i koncentracije otopljenih tvari (Hillel, 1998).

Transport tvari čine advekcija i hidrodinamička disperzija. *Advekcija* je transport mase (iona, molekula, atoma) tokom podzemne vode u kojoj je masa otopljena. Brzina advektivnog transporta je opisana Darcyjevim zakonom (Wang i Anderson, 1982). *Hidrodinamička disperzija* je proces širenja otopljenih tvari u podzemnoj vodi u smjeru njezina gibanja i okomito na taj smjer mehanizmima difuzije i fizičkog miješanja podzemne vode s vodom koja ima niže

koncentracije otopljene tvari (Wilson i Moore, 1998). Hidrodinamička disperzija je posljedica mehaničke disperzije i molekularne difuzije.

Transport onečišćivala objašnjen je jednadžbom advekcije, disperzije i sorpcije koja se može izraziti na sljedeći način:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\Theta}\frac{\partial_s}{\partial_t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v\frac{\partial C}{\partial z} \tag{2-8}$$

gdje je:

ρ_b – volumna gustoća (g/cm^3);

s – sorbirana koncentracija (mg/mg);

c – koncentracija otopine (mg/l);

D_e – koeficijent disperzije (m^2/s).

Proces sorpcije se može opisati nelinearnom i linearnom jednadžbom pri čemu linearna jednadžba glasi:

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v\frac{\partial C}{\partial z} \tag{2-9}$$

R je retencijski faktor, a jednak je:

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\Theta} \tag{2-10}$$

gdje je K_d koeficijent distribucije (l/g) koji označava omjer koncentracije iona sorbiranog na čvrstu fazu i koncentracije iona u otopini. Koeficijent distribucije izračunava se pomoću izotermi.

2.6. Određivanje hidrauličke vodljivosti tla

Hidraulička vodljivost tla (K) ovisi o svojstvima poroznog medija kao i o svojstvima samog fluida koji se kreće kroz poroznu sredinu. Može se odrediti terenskim metodama (slug

test, pressure teste, packer metoda, metoda trasiranjem, pokusno crpljenje), laboratorijskim metodama (permeametar s promjenjivom razinom, permeametar sa stalnom razinom, granulometrijska analiza) te empirijskim formulama. Terenske metode su ograničene za precizno određivanje hidrauličke vodljivosti zbog potrebe preciznog poznavanja geometrije vodonosnika, hidrauličkih granica te cijene izrade zdenca. Laboratorijske metode imaju svoje nedostatke zbog reprezentativnosti uzoraka. Obje metode, terenske i laboratorijske, su ograničene na određivanje hidrauličke vodljivosti blizu površine te postoji rizik da nisu reprezentativne za materijal vodonosnika. Mnogi istraživači i autori proučavali su odnos hidrauličke vodljivosti i veličine zrna što je rezultiralo nastankom nekoliko empirijskih formula. Empirijske formule za procjenu hidrauličke vodljivosti temelje se na korištenju podataka o granulometrijskom sastavu porozne sredine te su kao takve jeftinije i ne ovise o geometriji i hidrauličkim granicama vodonosnika. Različiti znanstvenici su na različite načine definirali koeficijent proporcionalnosti iz sljedećeg izraza: $K= k \cdot \frac{\rho_v \cdot g}{\eta}$. Primjenjivost pojedine formule ovisi o vrsti materijala za koji se hidraulička vodljivost procjenjuje.

Poopćena jednadžba hidrauličke vodljivosti glasi (Vuković i Soro, 1992):

$$K = \frac{g}{v} * C * f(n) * d_e^2 \tag{2-11}$$

gdje je:

K – hidraulička vodljivost (m/s);

g – gravitacijska konstanta (m/s^2);

v – kinematička viskoznost (-);

C – koeficijent sortiranja;

$f(n)$ – funkcija poroznosti;

d_e – efektivni promjer zrna (mm).

Kinematička viskoznost (v) odnosi se na dinamički viskozitet (μ) i gustoću tekućine (δ) kao što slijedi:

$$v = \frac{\mu}{\delta} \tag{2-12}$$

Vrijednosti *C, f(n) i* d_e ovise o različitim metodama koje se primjenjuju za analizu veličine zrna. Prema Vuković i Soro (1992) poroznost (n) se može dobiti iz empirijskog odnosa s koeficijentom jednolikosti zrna (U) kao što slijedi:

$$n = 0{,}255 * (1 + 0{,}83^{U}) \tag{2-13}$$

gdje je:

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \tag{2-14}$$

2.6.1. Hazen jednadžba

Hazenova jednadžba često je korištena za procjenu hidrauličke vodljivosti jednoliko graduiranih tala s raspona čestica tla od finog pijeska do šljunka, promjera 0,1 do 3 mm, uz uvjet da tlo ili sediment ima koeficijent jednolikosti (U) manji od 5 (Odong, 2007).

Hazenova jednadžba (1892) pojednostavljena modificirana prema Vuković i Soro (1992) glasi:

$$K = \frac{g}{v} * 6 * 10^{-4} * [1 + 10(n - 0{,}26)] * d_{10}^{2} \tag{2-15}$$

gdje je:

K – hidraulička vodljivost (m/s);

g – gravitacijska konstanta (m/s^2);

v – kinematička viskoznost (-);

n – poroznost;

d_{10} – efektivni promjer zrna (mm) tj. promjer u uzorku od kojeg 10% zrna ima manji promjer.

2.6.2. Kozeny-Carman jednadžba

Kozeny-Carman jednadžba je jedna od najprihvaćenijih i najčešće korištenih derivacija permeabilnosti kao funkcija karakteristika tla. Jednadžbu je prvotno predložio Kozeny (1927), a kasnije ju je modificirao Carman (1956). Ova jednadžba nije primjerena za materijale s efektivnom veličinom zrna većom od 3 mm ili za glinasta tla (Odong, 2007). Kozeny-Carman jednadžba pojednostavljena modificirana prema Vuković i Soro (1992) glasi:

$$K = \frac{g}{v} * 8{,}3 * 10^{-3} * [\frac{n^2}{(1-n)^2}] * d_{10}^2 \qquad (2\text{-}16)$$

2.6.3. Slichter jednadžba

Slichterova (1989) jednadžba je najprimjenjivanija za veličine zrna u rasponu od 0,01 do 5 mm (Hussain i Nabi, 2016).

Slichterova jednadžba pojednostavljena modificirana prema Vuković i Soro (1992) glasi:

$$K = \frac{g}{v} * 1 * 10^{-2} * n^{3{,}287} * d_{10}^2 \qquad (2\text{-}17)$$

2.6.4. Terzaghi jednadžba

Terzaghijeva jednadžba (1964) pojednostavljena modificirana prema Vuković i Soro (1992) glasi:

$$K = \frac{g}{v} * C_t * (\frac{n-0{,}13}{\sqrt[3]{1-n}})^2 * d_{10}^2 \qquad (2\text{-}18)$$

gdje je:

C_t – koeficijent sortiranja s vrijednostima između $6{,}1 \times 10^{-3} < C_t < 10{,}7 \times 10^{-3}$.

Terzaghieva jednadžba je namijenjena za krupnozrnate pijeske (Odong, 2007).

2.6.5. USBR jednadžba

USBR jednadžba (1981) pojednostavljena modificirana prema Vuković i Soro (1992) glasi:

$$K = \frac{g}{v} * 4{,}8 * 10^{-4} * d_{20}^{0,3} * d_{20}^{2} \qquad (2\text{-}19)$$

gdje je:

d_{20} – efektivni promjer zrna (mm) tj. promjer u uzorku od kojeg 20% zrna ima manji promjer.

USBR jednadžba računa hidrauličku vodljivost iz efektivne veličine zrna d_{20} te ne ovisi o poroznosti (Odong, 2007). Jednadžba prema USBR se primjenjuje za srednjezrnate pijeske s koeficijentom jednolikosti manjim od 5 te ne ovisi o poroznosti (Hussain i Nabi, 2016).

2.6.6. Beyer jednadžba

Ova formula ne uzima u obzir poroznost te je najkorisnija za materijale s heterogenom distribucijom i slabo sortiranim zrnima s koeficijentom jednolikosti između 1 i 20 te efektivnim promjerom zrna između 0,06 i 0,6 mm (Hussain i Nabi, 2016).

Beyerova jednadžba (1966) pojednostavljena modificirana prema Vuković i Soro (1992) glasi:

$$K = \frac{g}{v} * 6 * 10^{-4} * log\frac{500}{U} * d_{10}^{2} \qquad (2\text{-}20)$$

gdje je:

U – koeficijent jednolikosti zrna.

2.6.7. Alyamani i Sen jednadžba

Jednadžba prema Alyamani i Sen (1993) glasi:

$$K = 1300 * [I_0 + 0{,}025(d_{50} - d_{10})]^2 \qquad (2\text{-}21)$$

gdje je:

I_0 – odsječak na osi x od linije koju tvore d_{50} i d_{10} (mm);

d_{50} – medijan ili srednja veličina zrna (M_d) je ona veličina na kumulativnoj granulometrijskoj krivulji od koje postoji u sastavu uzorka 50 % većih i 50 % manjih zrna.

Jednadžbe prema Terzaghi, Slichter i Kozany-Carman u svom izvornom obliku koriste neki efektivni promjer zrna. Kasniji autori (Vuković i Soro, 1992; Odong, 200; Hussain i Nabi, 2016) su primjenjujući navedene jednadžbe koristili Hazenov promjer odnosno d_{10} što se pogrešno ustalilo kao česta praksa u mnogim radovima. Efektivni promjer trebao bi biti takav promjer da ako bi sva zrna bila te veličine učinak na hidrauličku vodljivost bi bio isti kao i kod ispitivanog materijala. Vrlo detaljnu diskusiju o navedenim jednadžbama u izvornom obliku i promjeru zrna koji bi trebalo primjeniti dao je u svojoj doktorskoj dizertaciji Urumović (2013). Urumović (2013) koristi razne varijante prosječne veličine zrna kao što su aritmetička sredina, geometrijska sredina i harmonijska sredina.

U ovome radu za navedene jednadžbe osim pojednostavjenog korištenja d_{10} korišten je i efektivni promjer predstavljen kao aritmetički srednji promjer zrna d_{as} izračunat prema formuli

$$d_{as} = \frac{\sum d_i M_i}{\sum M_i} \tag{2-22}$$

gdje je:

d_i – sredina i-tog razreda granulometrijskog razreda u mm;

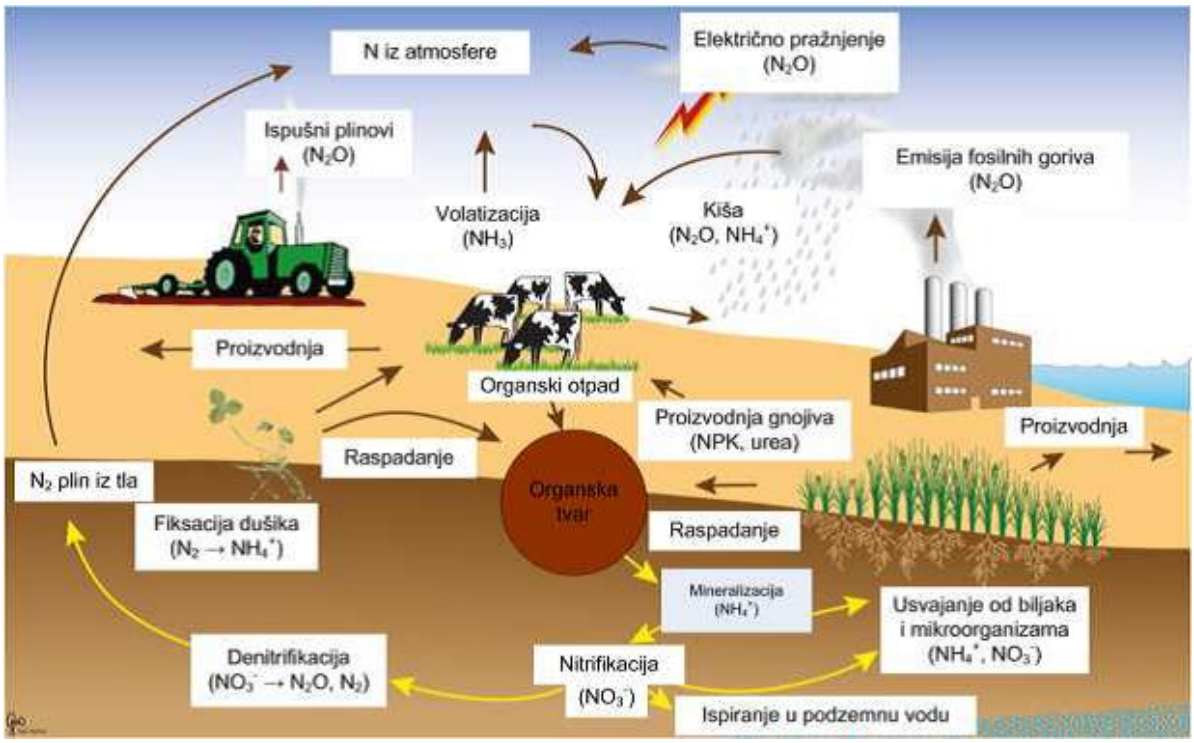
M_i – postotak mase i-tog granulometrijskog razreda.

2.7. Nitrati

Dušik je esencijalan element za žive organizme te je konstituent proteina, amino kiselina, nukleinskih kiselina i drugih važnih organskih spojeva (Ohyama, 2014). U prirodi se javlja u obliku dva izotopa ^{14}N (99,62 %) i ^{15}N (0,38 %) dok je njegova najveća količina prisutna u atmosferi u obliku elementarnog plina N_2. Osim u elementarnom stanju, dušik se u atmosferi može javiti u obliku dušičnog oksida (NO_x) i u vrlo maloj količini u obliku amonijaka (Filipović, 2012). Dušik se javlja u mnogo oksidacijskih stanja, od najreduciranijeg oblika N^{-3} do najoksidiranijeg oblika N^{+5} (Ryan, 2014). U oksidacijskim uvjetima na površini i u podzemnim vodama dominantan dušikov spoj je nitratni ion, dok je u reducirajućim uvjetima to amonijev ion (Brookins, 1988).

Veoma mali broj organizama na Zemlji može razbiti snažnu trostruku vezu unutar dušikove molekule (N_2) koja je toliko snažna da je molekula gotovo inertna. Organizmi koji imaju tu sposobnost su neke vrste prokariota, a značajni nitrofiksacijski mikroorganizmi su *Rhizobium,* nemobilna bakterija koja živi u korijenju biljki te *Azotobacter,* mobilni rod bakterija tla koje su sposobne reducirati N^2 u N^{3-} (Ryan, 2014). Bakterije stvaraju oblik dušika, uglavnom amonijak, koji je dostupan biljkama, a za uzvrat biljka (iz porodice *Leguminosae*) kroz produkte fotosinteze opskrbljuje bakterije ugljikom, odnosno energijom.

U poljoprivrednoj proizvodnji dušik je ograničavajući čimbenik rasta i razvoja biljaka, a shodno tome o njemu ovisi dobiveni prinos (Topol i Šarić, 2013). Od ukupnog dušika dodanog u tlo oko 50% uzima biljka, oko 25% se gubi ispiranjem, denitrifikacijom te drugim mehanizmima. Zbog svega navedenog je važno razumjeti procese koji se odvijaju u ciklusu kruženja dušika kao što su nitrifikacija, denitrifikacija, ispiranje nitrata ili volatizacija amonijaka (Slika 2.4.)



Slika 2.4. Ciklus dušika i produkti njegove razgradnje koji utječu na kvalitetu podzemnih i površinskih voda (Filipović et al., 2013)

Mineralizacija je proces stupnjevitog razgrađivanja mrtve organske tvari preko niza sve jednostavnijih spojeva do konačnih mineralnih spojeva od kojih su organizmi bili izgrađeni (CO_2, H_2O, NH_3 i mineralni oblici biogenih makro i mikro elemenata) (Vulić, 2015).

Amonifikacija je proces kojim mikroorganizmi razgrađuju molekule bjelančevina do aminokiselina pa nadalje do amonijaka. Amonijak se izdvaja samo u određenim uvjetima, odnosno njegovo izdvajanje ovisi o odnosu organskog ugljika i dušika u sredini. Ako je odnos C:N veći od 25:1, neće doći do izdvajanja amonijaka jer će cijeli dušik potrošiti mikroorganizmi. Amonijak će se izdvajati ako je C:N odnos manji od 25:1 što je prvenstveno slučaj kod humidnih tvari gdje se odvija proces mineralizacije humusa. U kiselim tlima, najveći dio dušika ostaje u amonijačnom obliku, jer se veže s kiselinama i na taj način je onemogućena njegova oksidacija u nitrate. U neutralnim i slabo alkalnim tipovima tala amonijak se brzo oksidira u nitrate (Kristek, 2007).

Nitrifikacija je proces biološke oksidacije amonijaka. Proces se odvija u dvije faze, prvo amonijak (NH_3) oksidacijom prelazi u nitrite (NO_2), a zatim nitriti prelaze u nitrate (NO_3). Za proces su nužne kemoautotrofne bakterije (nitrifikatori) koje koriste anorganski ugljik kao izvor staničnog ugljika te pospješuju sljedeće reakcije:

$$NH_3 + 1{,}5\ O_2 + \textit{Nitrosomonas} \rightarrow NO_2^- + H_2O + H^+ \quad (2\text{-}22)$$

$$NO_2^- + 0{,}5\ O_2 + \textit{Nitrobacter} \rightarrow NO_3^- \quad (2\text{-}23)$$

$$NH_3 + O_2 \rightarrow NO_2^- + 3H^+ + 2e^- \quad (2\text{-}24)$$

$$NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \quad (2\text{-}25)$$

Tako nastali nitrati su pristupačni biljci ili u tlu mogu biti reducirani procesom denitrifikacije (Filipović, 2012).

Denitrifikacija je proces redukcije nitrata (NO_3) u plinovite oblike (N_2O i N_2):

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO + N_2O \rightarrow N_2\ (g) \quad (2\text{-}26)$$

Kako se nitrati lako ispiru u dublje slojeve tla, nailaze na anaerobne uvjete, te u prisutnosti odgovarajućih mikroorganizama (denitrifikatora) dolazi do njihove redukcije sve do pojave plinovitog dušika, koji odlazi u atmosferu (Kristek, 2007). Takvi uvjeti nastaju uglavnom u onim tlima s vrijednošću pH iznad 5, s temperaturom iznad 10°C, podzemnoj vodi, močvarnim područjima te marinskim i riječnim sedimentima (Canter, 1997).

Volatizacija je prisutna kod svih dušičnih gnojiva na bazi amonijaka (urea, NPK) (Filipović, 2012). Gubici dušika kroz plinovite emisije mogu se odvijati direktno iz biljaka ili iz tla te mogu značajno varirati ovisno o mnogim okolišnim faktorima (Hruška, 2015). Volatizaciju opisuje sljedeća kemijska reakcija:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O \tag{2-27}$$

Fiksacija dušika je proces vezivanja atmosferskog dušika u spojeve koje mogu koristiti biljke i mikroorganizmi. Tim procesom mikroorganizmi pretvaraju manje reaktivni atmosferski dušik u amonijak kojeg biljka dalje uključuje u svoj metabolizam. Simbiotska fiksacija dušika najznačajnija za poljoprivrednu proizvodnju nastaje kao rezultat simbiotskih interakcija između kvržičnih bakterija i leguminoza (Topolo i Šarić, 2013). Proces transformacije atmosferskog dušika u amonij (NH_4^+) koji je dostupan biljkama opisuje sljedeća reakcija:

$$N_2 + 8H^+ + 8e^- + 16ATP = 2NH_3 + H_2 + 16ADP + 16P_i \tag{2-28}$$

gdje su ATP i ADP adenozin trifosfat i adenozin difosfat, a P_i je anorganski fosfor. Amonijak (NH_3) reagira s vodom i stvara amonijev ion (NH_4^+) što prikazuje sljedeća kemijska reakcija (Ryan, 2014):

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^- \tag{2-29}$$

Ispiranje nitrata iz nesaturirane zone je kompleksna interakcija koja uključuje način korištenja zemljišta, površinsko opterećenje dušikom, prihranjivanje podzemnih voda, ciklus dušika u tlu, značajke tla te dubinu vodnog lica (Almasri, 2004). Najvažniji fizički procesi koji

uzrokuju infiltraciju onečišćivala u tlo i njegovo procjeđivanje kroz tlo su oborine i navodnjavanje (Wang et al., 2015). Nitratni ioni, kao anioni, nemaju sposobnost vezanja na adsorpcijski kompleks tla te su zbog toga podložni ispiranju u dublje slojeve tla i podzemnu vodu, a iz podzemne vode mogu biti uklonjeni samo procesima redukcije (Filipović, 2012).

Nitrati se u podzemnim vodama mogu nalaziti zbog prirodne kontaminacije i/ili zbog antropogenog utjecaja. Glavni izvori prirodnog pojavljivanja nitrata u podzemnim vodama su stijene koje sadrže dušik i dušik koji je ispran iz tla (Viers et al., 2012). Antropogene izvore pojavljivanja nitrata u podzemnim vodama čini propusna kanalizacija, otvorene septičke jame, divlja odlagališta otpada, industrijski otpad i korištenje stajskog i umjetnog gnojiva u poljoprivredi (Zhou, 2015). Mnoge studije u SAD-u su pokazale da je poljoprivreda glavni izvor povišene koncentracije nitrata u podzemnim vodama. Kada primjena dušika pređe zahtjeve biljaka i denitrifikacijski kapacitet tla dušik može biti ispran u podzemnu vodu i to uobičajeno u obliku nitrata.

Još u 1970-ima, onečišćenje podzemnih voda nitratima (NO_3^-) postalo je značajan ekološki problem koji se javlja u mnogim područjima svijeta (Filipović, 2012). Povišene koncentracije nitrata u pitkoj vodi su povezane sa zdravstvenim problemima kao što su *methemoglobinemia* u novorođenčadi i rak želuca kod odraslih. Također, prekomjerna koncentracija može uzrokovati poremećaje prijenosa kisika u krvotoku. Kod dojenčadi do 4 mjeseca starosti nedostaje enzim nužan za ispravljanje tog poremećaja koji je poznat pod nazivom engl. *„blue baby syndrome“*. Osim zdravstvenih problem povećana količina dušika u tlima i površinskim vodama može uzrokovati i mnoge druge ekološke probleme kao što su eutrofikacija površinskih voda i uz to vezano smanjenje biljne i životinjske raznolikosti, kisele kiše odnosno acidifikacija tla i površinskih voda, gubitak esencijalnih elemenata iz tla (Ca, K), povećanje koncentracije N_2O koji je snažan stakleničkі plin te povećane koncentracije dušikovih oksida koji sudjeluju u nastanku fotokemijskog smoga (Ryan, 2014).

U Hrvatskoj je donesen *Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju* (N.N. br. 125/2013) u kojem je propisan MDK od 50 mg/l nitrata i 0,50 mg/l nitrita koji je u skladu s *Europskom direktivom za pitke vode* (98/83/EC). Vijeće Europske

unije 1991. godine propisalo je *Nitratnu direktivu* (91/676/ECC) kojom se traži od zemalja članica Europske unije da definiraju područja koja su osjetljiva na onečišćenje vode nitratima iz poljoprivrede te da osmisle i primjene operativne programe sprječavanja takvih onečišćenja. *Nitratna direktiva* (91/676/ECC) definira granicu od 50 mg NO_3^- L^{-1} za sve prirodne slatkovodne izvore podzemnih voda bez obzira na njihovu upotrebu. *Okvirna direktiva o vodama* (2000/60/EC) zahtjeva da svi podzemni vodonosnici postignu dobro stanje, tj. koncentracije niže od koncentracija propisanih *Nitratnom direktivom* (91/676/ECC).

2.8. Modeliranje

Model je pojednostavljena verzija fizikalnog sustava kojeg bi bilo previše složeno analizirati u svim njegovim detaljima (Young i Freedman, 2000). Pouzdanost prognoza modelima ovisi o tome kako dobro model prikazuje prilike na terenu odnosno u hidrogeološki sustav (Wang i Anderson, 1982). S obzirom na predmet istraživanja razlikuju se (Miletić i Heinrich-Miletić, 1985): (1) model toka; (2) model transporta ili prijenosa tvari (kakvoća); (3) model transporta topline i (4) model deformacije.

Za definiranje transporta onečišćivala u nesaturiranoj zoni koristi se model transporta, a njegov cilj je odrediti raspodjelu koncentracije neke tvari u domeni modeliranja. Model transporta ili prijenosa tvari je u direktnoj vezi s modelom toka, tj. model toka je osnova modela transporta (Ružičić, 2013). Da bi se odredilo raspodjelu koncentracije tvari potrebno je znati brzinu kretanja te tvari u vodi, a ona se određuje iz raspodjele potencijala (Bačani i Posavec, 2011).

Razlikuju se analogni, fizički i matematički modeli. *Analognim modelom* pojave se opisuju pomoću njoj istovrsne pojave. Do zakonitosti u određenoj znanstvenoj disciplini dolazi se analogijom odnosno primjenom zakonitosti iz neke druge znanstvene discipline. *Fizički model* prikazuje sustav u malom odnosno to su modeli koji fizički sliče na sustav npr. Darcyjeva aparatura u kojoj se proučava filtracija vode kroz pijesak (Darcy, 1856). U *matematičkom modelu* događaji u sustavu i na njegovim granicama, kao i ograničenja u sustavi opisani su matematičkom simbolikom.

Metode kojima se rješava matematički model mogu biti analitičke (egzaktne), numeričke (približne) i stohastičke (statističke). U daljnjem tekstu biti će detaljnije obrađena numerička metoda rješavanja modela.

Numeričke metode se koriste u slučajevima kada jednostavnije, analitičke metode ne odgovaraju uvjetima u prirodi te je sustav presložen da bi se mogao izvesti analitički izraz. Naime, analitičke metode zahtijevaju jednostavne početne i granične uvjete te homogenu i izotropnu sredinu što najčešće ne odgovara uvjetima u prirodi (Bačani i Posavec, 2011).

Razvojem računalnih tehnologija povećao se i broj numeričkih modela koji mogu brzo i efikasno riješiti kompleksne matematičke jednadžbe. Numerički modeli mogu se primijeniti pri rješavanju problema (ne)saturiranog toka vode, toka topline i transporta otopljenih tvari pri čemu opisuju procese u tlu pomoću dobro poznatih zakona i jednadžbi. Tok vode računa se pomoću Richardove jednadžbe, a za diskretizaciju područja najčešće se koristi Galerkinova metoda konačnih elemenata. Jednadžbe korištene za transport otopljenih tvari prvenstveno ovise o tvari čiji se transport simulira (Filipović, 2013).

Među najrazvijenije i najraširenije softverske pakete ubrajaju se HYDRUS-1D i HYDRUS 2D/3D koji se temelje na primjeni Galerkinovog tipa linearne metode konačnih elemenata. HYDRUS 1D koristi se za modeliranje toka vode i transporta otopljenih tvari u (ne)saturiranom mediju u jednodimenzionalnoj ravnini (Filipović, 2013). Ulazni parametri predstavljaju temelj za izradu modela, a za HYDRUS 1D program to su: početni i granični uvjeti domene toka odnosno transporta onečišćivala, geometrija domene modeliranja, hidraulička svojstva tla i parametri transporta onečišćivala (Ružičić, 2013).

Šimůnek i Bradford (2008) predstavili su prikaz i primjere razvoja velikog broja dobro poznatih računalnih alata koji se koriste za proučavanje protoka vode i transporta onečišćivala u vadoznoj zoni, a mogu se koristiti i u poljoprivredi. Jedan od navedenih primjera je studija koju su proveli Bolado Rodriguez et al. (2010) primjenjujući dva tipa gnojiva na stupcu tla u laboratoriju. Uz pomoć HYDRUS-1D programa simulirali su proces degradacije gnojiva i adsorpciju amonijaka. Ramos et al. (2011) simulirali su kretanje zagađivala na terenskim uvjetima u Portugalu. Autori su proveli kompleksan eksperiment koji je uključivao primjenu slane vode za navodnjavanje sa različitim količinama dušika. Model je uspješno simulirao unos

vode i nutrijenata kroz korijenje. HYDRUS-1D pokazao se kao pouzdan alat za procjenu koncentracija tvari vezanih uz slana tla i dušikovih spojeva.

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Na području zagrebačkog vodonosnika izvedena su brojna istraživanja onečišćenja tla i sedimenta te podzemne vode nitratima.

Tumara (2016) je u svom diplomskom radu odredio geokemijske i mineraloške značajke tla u priljevnom području crpilišta Velika Gorica. Debljina istraživanog pedološkog profila iznosi 120 cm, a za analizu je uzeto 6 uzoraka tla. Rezultati istraživanja pokazuju kako su koncentracije nitrata, nitrita i amonijevih iona značajniji u plitkom sloju do oko 80 cm dubine, te da nakon te dubine dolazi do njihovog pada. Autor je utvrdio da je posljedica pada njihove koncentracije granulometrijski sastav u kojem dominiraju prah i glina koji uzrokuju slabiju propusnost tla.

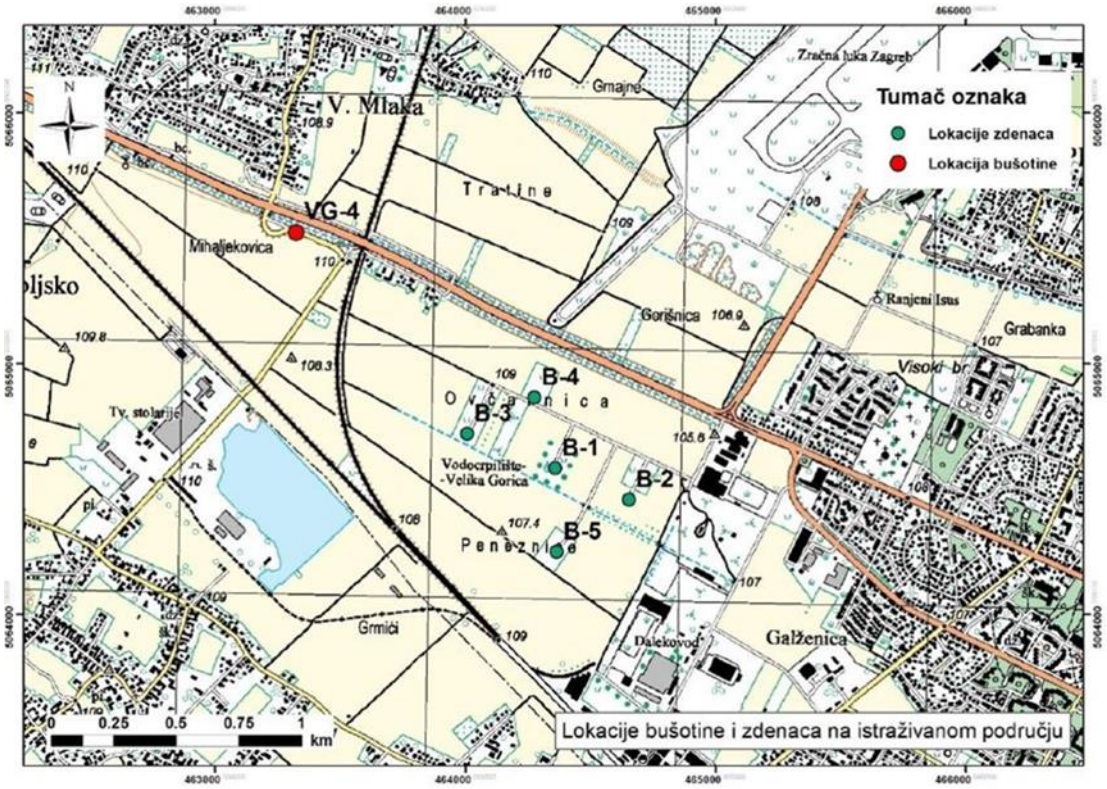
U doktorskoj disertaciji Ružičić (2013) izrađuje model toka vode i transport potencijalno toksičnih elemenata olova, cinka i kadmija na području vodocrpilišta Kosnica pri čemu koristi HYDRUS 1D softver. Također je izradio izoterme za navedene elemente te ustanovio da površinski horizonti koji imaju najveći CEC imaju i najbolja sorpcijska svojstva.

Filipović (2012) u svojoj doktorskoj disertaciji primjenjuje numeričko modeliranje u svrhu procjene kretanja vode i koncentracije nitrata u uvjetima hidromorfnih tala na području Bić polja. Rezultati ovih istraživanja pokazuju onečišćenje nitratima (>50 mg L^{-1}) na tri piezometra uzrokovane nezbrinutim odlagalištima organskog gnojiva. Također je utvrđeno da uslijed pojave znatnih količina oborina (>75 mm mjesečno) dolazi do smanjenja koncentracije nitrata u podzemnoj vodi što je vezano uz procese razrijeđenja. Za izradu modela toka vode koriostio je računalni program HYDRUS 1D te je analizom simulacije tečenja vode u profilu utvrdio da do većeg procjeđivanja vode dolazi na početku i na kraju svake godine istraživanja kao i u uvjetima kada je površina tla bila bez poljoprivrednih kultura.

4. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

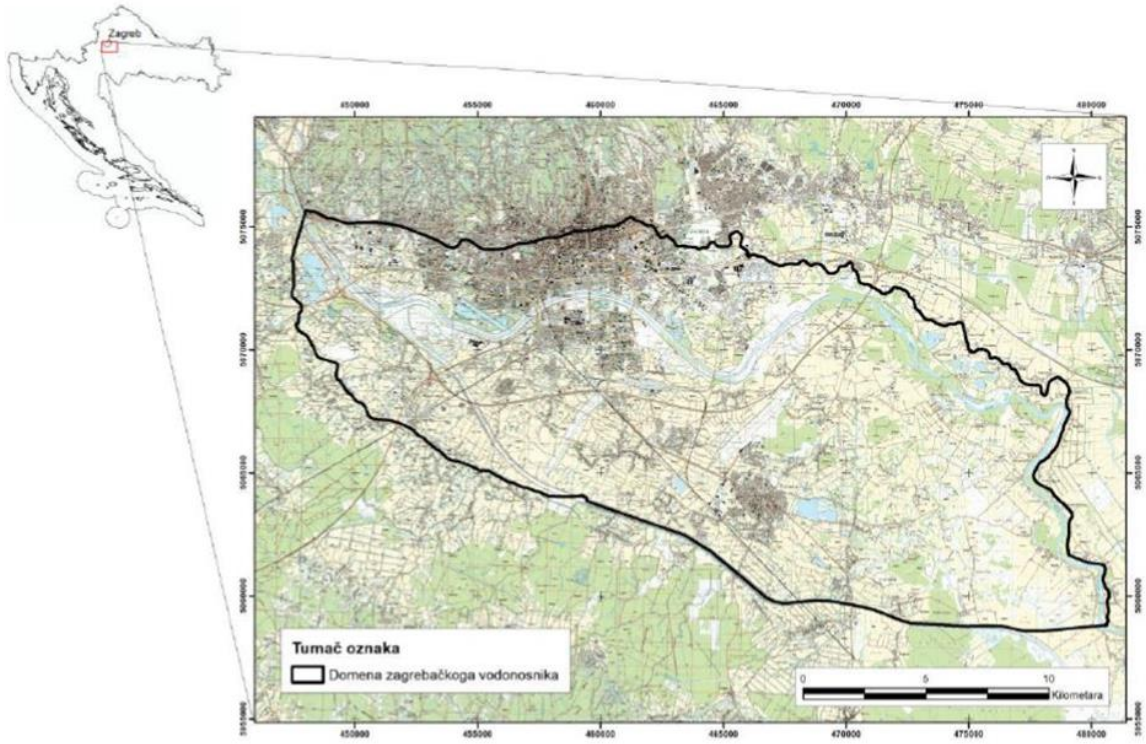
4.1. Geografski položaj

Područje istraživanja je u gradu Velika Gorica koji se nalazi južno od Zagreba. Uzorkovanje je izvršeno u blizini vodocrpilišta Velika Gorica za potrebe izrade diplomskog rada (Tumara, 2016). Lokacija je odabrana zbog blizine vodocrpilišta koje se sastoji od 5 izbušenih zdenaca dubine od 35,8 do 46 m koji opskrbljuju vodom dio grada Zagreba i grad Veliku Goricu (Slika 4.1.). Udaljenost lokacije od rijeke Save je oko 3,5 km.



Slika 4.1. Lokacije bušotine i zdenaca na istraživanom području (Tumara, 2016)

Lokacija pripada području zagrebačkog vodonosnika koji je omeđen Medvednicom na sjeveru, Vukomeričkim goricama na jugu, Rugvicom na istoku i Podsusedom na zapadu (Slika 4.2.). Zagrebački vodonosnik je smjera toka sjeverozapad – jugoistok te prati tok rijeke Save koja je ujedno i hidraulički povezana s vodonosnikom. Površina vodonosnika je oko 350 km^2 i predstavlja glavni izvor pitke vode za više od 850 000 ljudi.



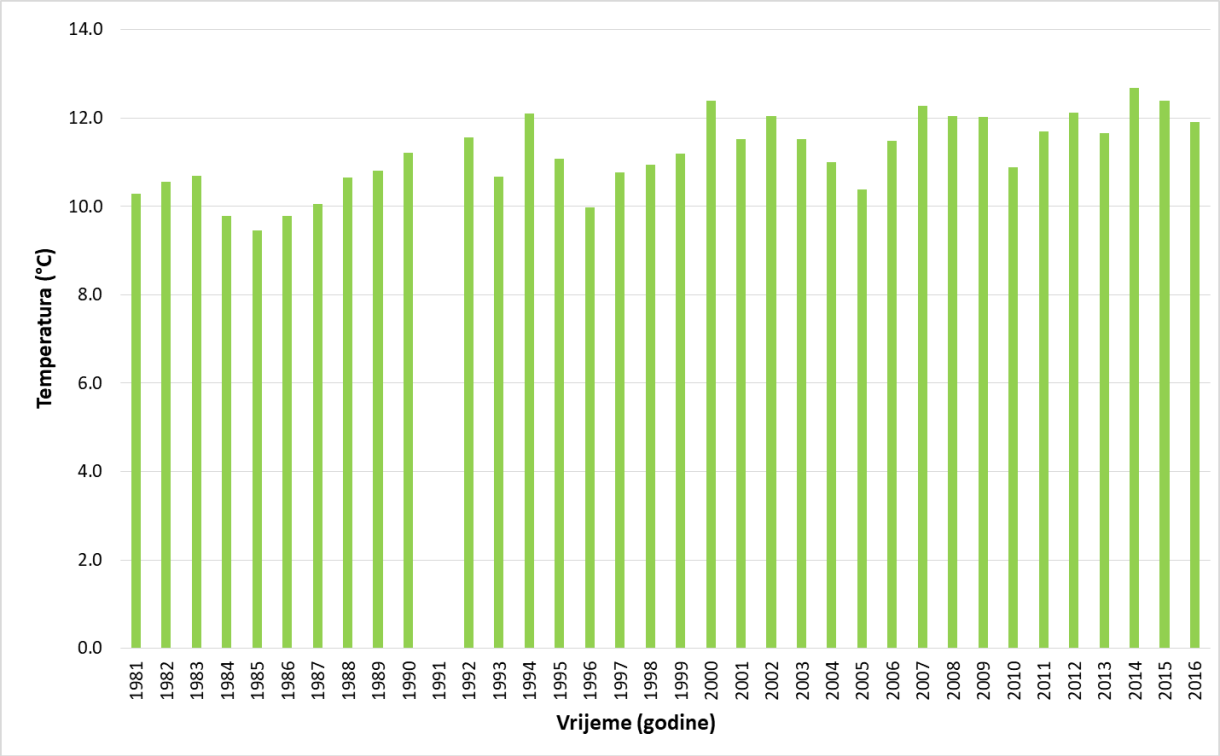
Slika 4.2. Prostorni položaj zagrebačkog vodonosnika (Bosanac, 2015)

4.2. Klimatske karakteristike

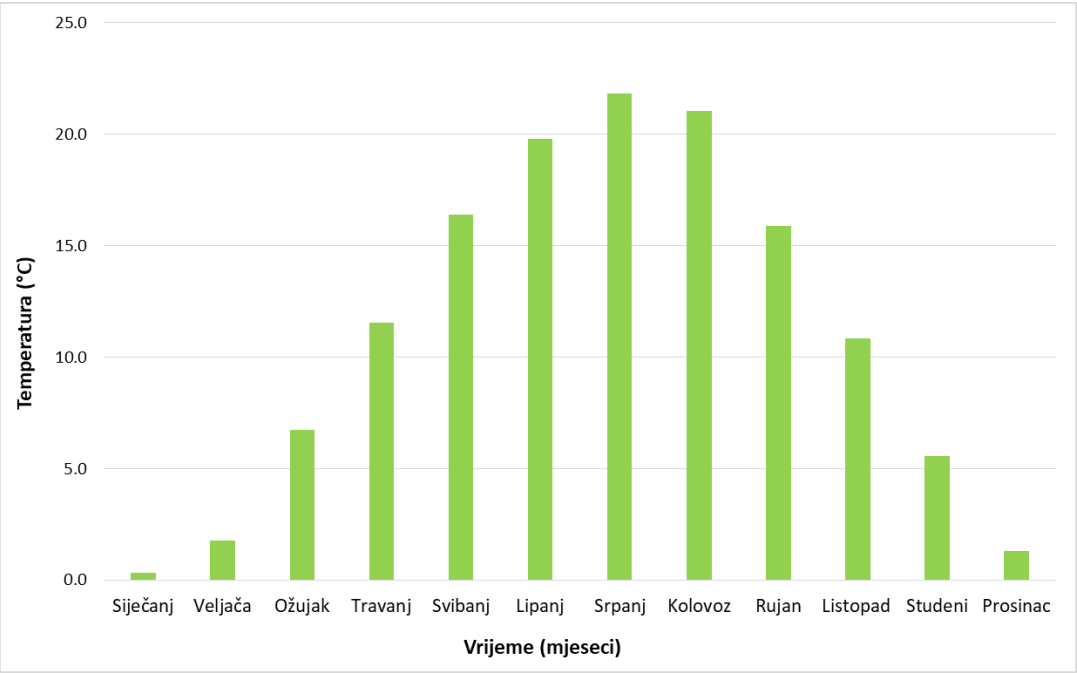
Područje Velike Gorice ima umjerenu kontinentalnu klimu sa vrućim i suhim ljetima prosječne temperature od oko 20°C te hladnim zimama prosječne temperature od 1°C. Mereorološki podaci uzeti su s postaje Pleso koja se nalazi nabliže području istraživanja, a mjerenja su vršena u razdoblju od 1981. do 2016. godine. Podaci za razdoblje od rujna do prosinca 1991. godine nedostaju zbog ratnih zbivanja. Prosječna godišnja temperatura zraka za razdoblje od 1981. do 2016. godine iznosila je 11,2°C (Slika 4.3.). Najtopliji mjesec bio je srpanj s prosjekom od 21,8°C, a najhladniji siječanj s prosječnom temperaturom od 0,3°C (Slika 4.4.). Na slici 4.5. prikazan je raspored temperatura na meteorološkoj postaji Pleso za razdoblje istraživanja, odnosno za 2016. godinu. Detaljne vrijednosti srednjih godišnjih i mjesečnih vrijednosti temperatura zraka za meteorološku postaju Pleso u razdoblju od 1981. do 2016. godine prikazane su u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Mjesečne i godišnje temperature zraka na meteorološkoj postaji Pleso izražene u °C (1981.-2016) (Izvor: DHMZ)

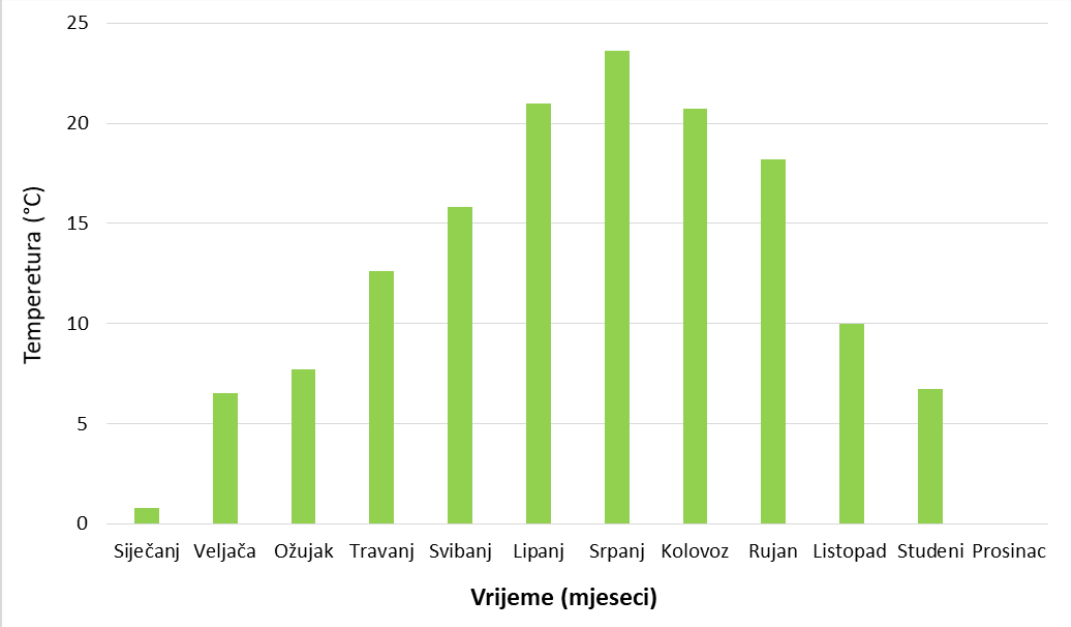
Godina	**Mjeseci**												**Suma**
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
1981	-2,9	-0,3	8,5	10,7	15,2	19	20,2	19,6	16,4	12,3	4,3	0,4	998,2
1982	-2,1	-0,9	5,2	8,2	15,8	20	21,3	19,6	18,4	11,4	5,5	4,2	877,8
1983	2,2	-1,4	6,7	13	17	18,8	22,8	20,4	15,9	10,3	2,4	0,3	737,5
1984	-0,7	-0,2	5	10	13,9	17,6	18,8	18,7	15,9	11,8	5,5	1	981,3
1985	-6	-4,4	4,9	10,6	16,6	17	21	20,3	16,1	9,7	3,2	4,4	894,7
1986	0,5	-3,5	2,9	11,4	18,2	17,8	19,7	20,8	15,2	9,6	5,3	-0,5	955,4
1987	-3,6	1	1,6	11,3	14	18,9	22,1	18,9	18,9	11,7	4,8	1,1	917,7
1988	3,7	3,8	5,7	10,2	15,9	18,3	22,4	20,6	16	10,1	0,7	0,5	847,5
1989	-1,1	3,9	9,3	11,9	14,8	17,2	21,2	20,2	15,7	10,1	3,8	2,7	989,1
1990	-0,2	6,2	9,2	10,3	16,9	18,8	20,6	20,5	14,7	11	5,5	1,1	745,2
1991	1,2	-2,9	8,4	9,2	12,4	18,9	22,2	20,2					
1992	1,1	3,6	6,3	11,6	16,2	19,3	21,5	24	16,9	10,2	6,8	1,3	834,7
1993	0,6	0,1	5,6	11,5	17,8	19,7	20,8	21,1	15,7	11,9	2,1	1,1	1039,3
1994	3,3	2,5	10,3	11,2	16	19,7	22,9	22,4	18,4	8,9	7,7	1,8	938,0
1995	0,8	5,4	5,5	11,9	15,6	18,2	23	19,6	15	11,8	4,8	1,3	1072,0
1996	-1,2	-1	3,3	10,9	17	20,5	19,6	20,2	13,4	11,4	7,6	-1,9	1062,5
1997	-1,1	4	6,6	8,1	17,2	20,2	20,5	20,4	16,1	9	5,5	2,7	877,9
1998	3,1	4,7	5,2	12,4	15,9	20,6	21,6	21,1	15,7	11,4	3,4	-3,8	976,8
1999	0,3	0,7	8,3	12,2	16,8	19,9	21,4	20,8	18,3	11,6	3,2	0,8	1083,7
2000	-2,5	4,3	7,5	14,2	17,3	21,6	20,5	22,8	16,5	12,9	9,2	4,3	785,0
2001	3,7	4,4	9,9	10,7	17,8	18,4	22	22,3	14,4	14	3,1	-2,4	1021,2
2002	-0,1	5,9	8,6	10,6	18,1	21,1	21,5	20,9	15,2	11,2	9,7	1,9	1049,3
2003	-1,8	-2,7	7,1	10,7	19,4	24	23,1	24,5	15,5	9,2	7,8	1,4	681,6
2004	-0,6	2,5	5,3	11,5	14,7	19,2	21,1	21	16	13	6,6	1,6	971,8
2005	-0,7	-2,2	5	11,4	16,7	19,9	21,4	18,8	16,7	11,6	4,9	1	1102,0
2006	-1,7	1,2	5	12,3	15,8	20,5	23,4	18,9	17,5	12,9	8,4	3,6	871,4
2007	5,6	6,6	8,7	14	17,9	21,7	22,6	21,2	14,5	10	4,4	0,2	992,3
2008	1,8	4,4	7,1	11,9	17,1	21,1	22	21,4	15,3	12,3	7,2	2,8	805,1
2009	-1,6	2,7	7,1	14,4	18,2	19,5	22,3	22,6	18,3	11,2	7,4	2,2	872,0
2010	-0,9	1,5	6,4	12	16	20,3	23,3	21	14,9	8,9	8,2	-1	1147,5
2011	1,6	0,9	6,9	13,2	16,8	20,6	21,9	22,9	19,7	10	2,6	3,2	560,3
2012	1,8	-2,5	9,2	12,2	16,4	22	23,7	23,8	17,6	11,7	8,7	0,8	853,1
2013	0,9	1,2	4,5	12,8	16,1	20,1	23,3	22,6	15,7	13	7	2,7	1149,9
2014	4,7	4,9	10,2	13,1	15,6	20,1	21,4	20	16,1	13,3	8,9	3,8	1459,5
2015	3	2,2	7,6	11,8	17,5	20,8	24,6	23,1	17,4	11	7,1	2,6	935,1
2016	0,8	6,5	7,7	12,6	15,8	21	23,6	20,7	18,2	10	6,7	-0,6	973,9



Slika 4.3. Prosječne godišnje temperature na meteorološkoj postaji Pleso za razdoblje od 1981.do 2016. godine (Izvor: DHMZ)



Slika 4.4. Prosječne mjesečne temperature na meteorološkoj postaji Pleso za razdoblje od 1981. do 2016. godine (Izvor: DHMZ)



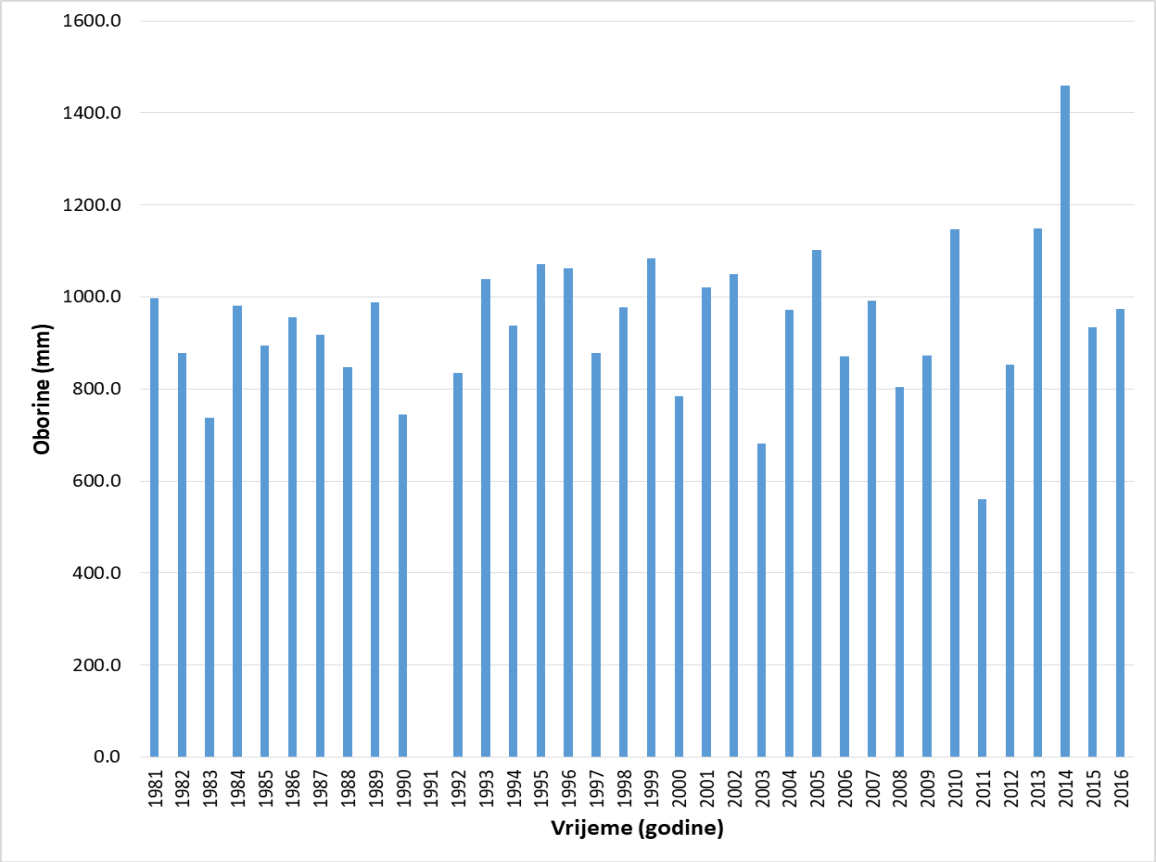
Slika 4.5. Temperature na meteorološkoj postaji Pleso za 2016. godinu (Izvor: DHMZ)

Osim temperatura mjerene su i količine oborina. Za razdoblje od 1981. do 2016. godine prosječna godišnja količina oborina iznosi 944,6 mm (Slika 4.6.). Mjeseci s najviše oborina bili

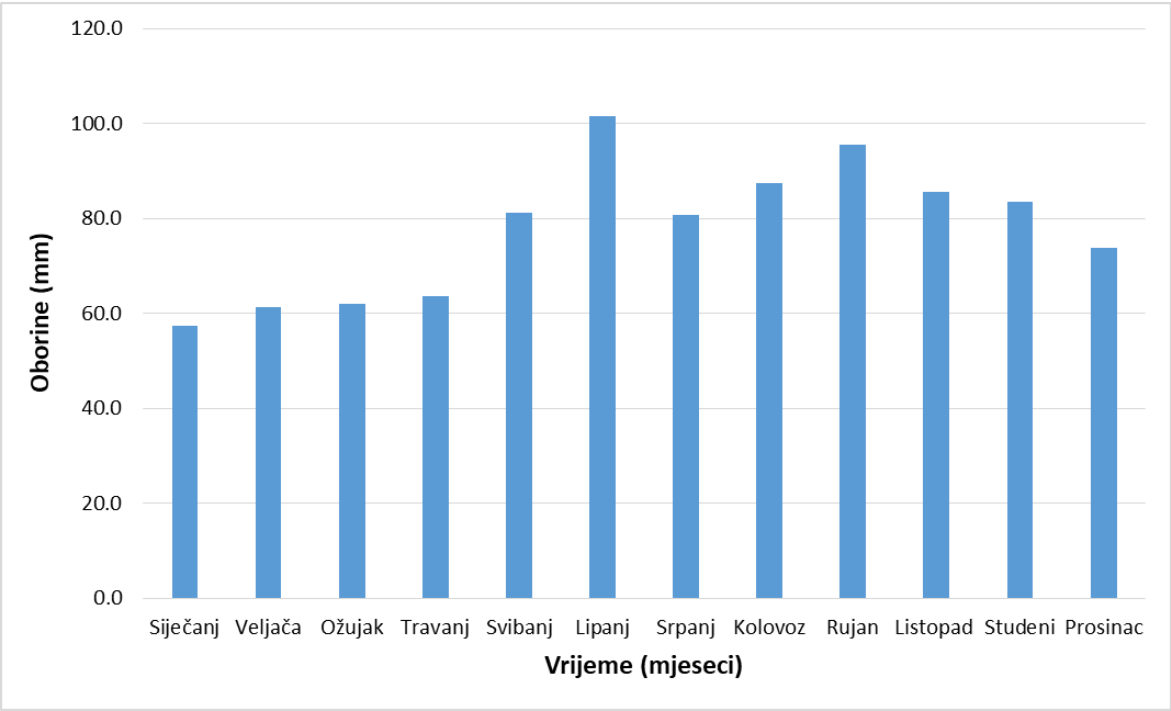
su lipanj, rujan i kolovoz, a s najmanje oborina su bili siječanj i veljača (Slika 4.7.). Raspodjela i količina oborina na meteorološkoj postaji Pleso za istraživano razdoblje grafički je prikazana na Slici 4.8. Detaljne vrijednosti srednjih godišnjih i mjesečnih vrijednosti oborina za meteorološku postaju Pleso u razdoblju od 1981. do 2016. godine prikazane su u tablici 4.2.

Tablica 4.2. Mjesečne i godišnje količine oborina za meteorološku postaju Pleso izražene u mm (1981.-2016.) (Izvor: DHMZ)

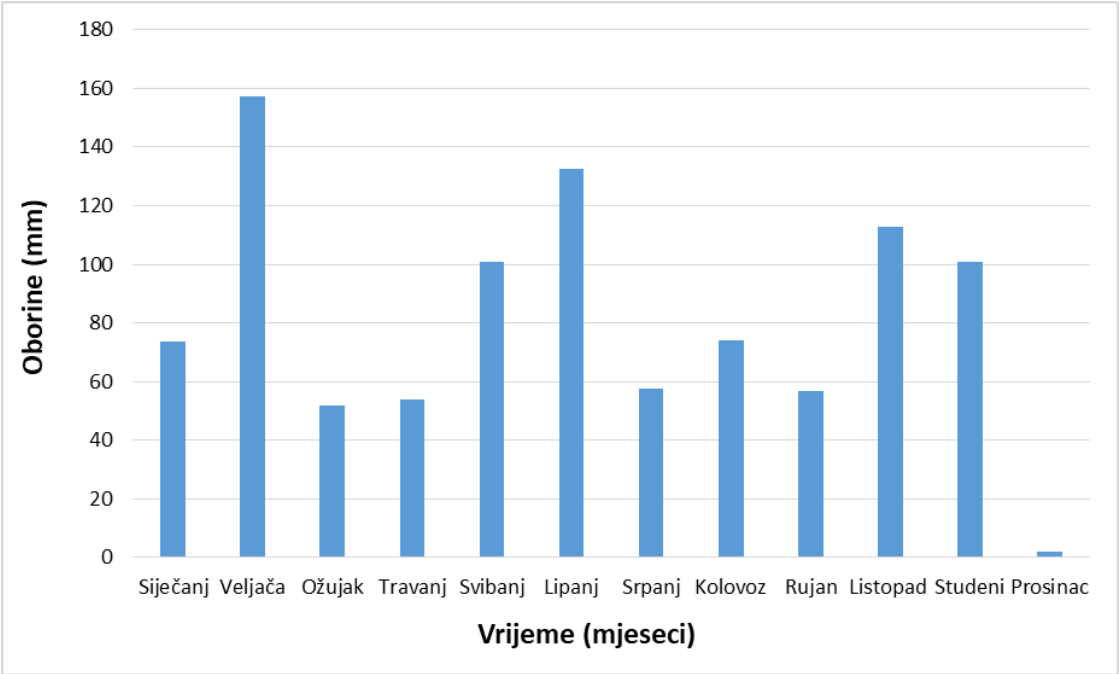
Godina	Mjeseci											Suma
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	
1981	37,9	72,0	85,7	17,6	135,5	144,0	39,1	67,7	105,4	60,1	66,7	166,5
1982	20,5	6,6	75,4	62,9	43,9	93,2	72,7	104,1	61,4	124,8	48,9	163,4
1983	39,2	111,5	98,7	14,7	53,3	89,3	39,3	70,7	66,2	94,1	23,8	36,7
1984	179,0	53,9	50,4	67,9	120,2	63,8	102,7	21,1	149,0	73,5	72,4	27,4
1985	48,6	41,7	104,9	81,8	86,2	177,9	38,1	68,6	35,0	4,6	143,4	63,9
1986	78,4	99,7	75,7	72,1	72,3	162,0	111,2	75,7	33,3	119,1	13,6	42,3
1987	88,7	82,0	41,0	56,0	97,4	81,7	53,2	69,7	86,1	67,4	153,5	41,0
1988	54,4	99,2	102,6	43,5	56,4	75,1	42,0	95,4	113,3	94,3	32,5	38,8
1989	4,7	35,7	52,1	61,1	156,8	126,5	122,9	252,0	76,9	23,2	35,1	42,1
1990	24,6	40,1	49,8	61,8	10,4	75,8	52,1	26,3	110,6	92,5	132,4	68,8
1991	55,9	44,5	30,9	40,4	118,3	45,1	86,0	118,9				
1992	17,3	48,7	110,8	22,0	15,9	74,9	66,6	2,9	51,2	221,8	120,3	82,3
1993	12,6	5,9	38,5	74,7	48,6	97,8	44,8	103,3	142,6	158,9	188,3	123,3
1994	36,4	34,7	44,8	108,0	49,7	155,6	55,9	151,9	53,8	114,2	30,9	102,1
1995	77,0	87,1	78,6	38,1	101,8	107,2	93,1	163,1	138,4	9,0	70,6	108,0
1996	91,7	42,4	14,3	86,5	110,1	80,4	67,7	98,0	166,6	60,6	159,1	85,1
1997	58,2	38,5	35,5	64,7	63,5	103,3	94,9	105,7	24,8	64,7	117,3	106,8
1998	29,4	1,8	61,5	60,8	86,5	95,3	123,8	101,1	142,3	131,9	80,2	62,2
1999	52,6	107,9	44,6	59,2	154,5	64,1	126,9	108,9	60,7	71,5	99,1	133,7
2000	20,5	30,3	46,6	55,4	42,9	67,7	95,4	18,1	81,0	96,7	91,4	139,0
2001	91,4	18,2	127,4	88,3	94,3	113,2	82,8	35,4	211,6	7,2	114,7	36,7
2002	19,7	53,7	36,5	175,3	97,5	94,5	105,8	105,9	98,6	99,1	83,0	79,7
2003	76,2	37,5	8,1	24,8	67,7	54,1	59,6	32,1	114,9	118,1	57,8	30,7
2004	68,6	69,0	73,6	156,2	36,3	99,2	83,5	67,5	79,1	138,6	46,0	54,2
2005	27,7	73,9	56,2	70,8	82,9	85,8	201,9	176,1	87,3	30,7	73,5	135,2
2006	53,8	41,2	72,1	130,5	94,5	29,9	88,4	195,2	64,9	4,8	60,2	35,9
2007	71,7	49,5	90,0	4,0	67,1	119,7	75,9	103,4	143,2	125,2	75,2	67,4
2008	10,4	8,2	101,0	35,9	43,7	180,1	54,9	72,8	54,7	73,3	70,3	99,8
2009	101,2	46,9	44,7	45,9	68,1	85,7	97,8	65,9	29,2	89,6	103,0	94,0
2010	94,3	88,6	91,8	60,5	110,5	137,4	47,6	103,4	180,3	45,0	116,0	72,1
2011	10,9	12,4	32,9	43,2	44,4	113,0	55,4	20,4	58,7	79,8	1,0	88,2
2012	20,4	56,4	8,2	57,9	85,1	155,3	39	8,7	117,1	82,9	111,3	110,8
2013	170,3	122,7	151,4	58	64,3	46,8	54,1	98,4	136,3	37,9	192,5	17,2
2014	74,5	190,6	14,7	103,5	88,2	170,7	180,4	100,1	214,8	160,8	69,7	91,5
2015	73,3	95,4	30,5	30,7	151,1	59,7	91,5	61,2	95,7	195,3	47,6	3,1
2016	73,7	157,4	51,7	53,9	100,8	132,5	57,6	74	56,6	112,7	100,9	2,1



Slika 4.6. Godišnje sume oborina na meteorološkoj postaji Pleso za razdoblje od 1981. do 2016. godine (Izvor: DHMZ)



Slika 4.7. Prosječne mjesečne sume oborina na meteorološkoj postaji Pleso za razdoblje od 1981. do 2016.godine (Izvor: DHMZ)



Slika 4.8. Količina oborina na meteorološkoj postaji Pleso za 2016. godinu (Izvor: DHMZ)

Evapotranspiracija

Ukupno isparavanje s promatranog područja, što obuhvaća isparavanje s vodene površine, s površine tla i transpiraciju biljaka, zove se *evapotranspiracija* (Bačani, 2006). Stvarna evapotranspiracija je ona koja se događa u realnom vremenu, a za izračunavanje srednje godišnje stvarne evapotranspiracije koristi se Turcova (1953) jednadžba:

$$E_t = \frac{P}{\sqrt{0{,}9+\frac{P^2}{L^2}}} \tag{4-1}$$

gdje je:

P – visina srednjih godišnjih oborina (mm);

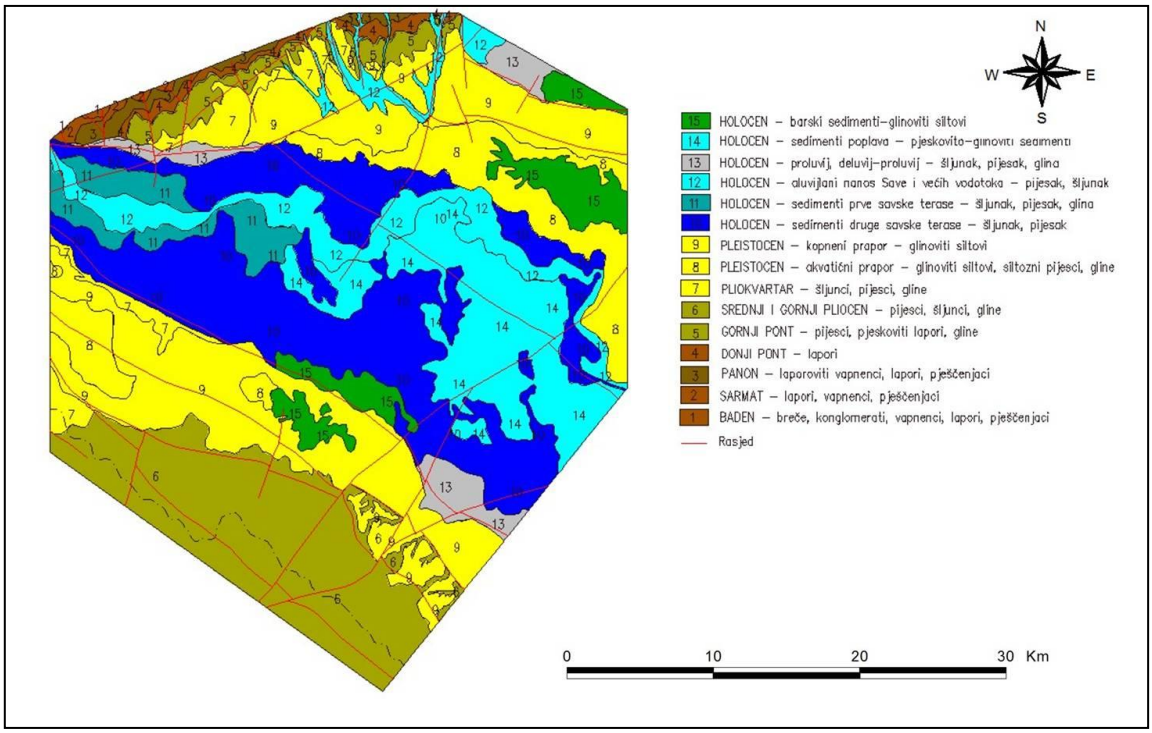
$L = 300+25T+0{,}05T^3$;

T – srednja godišnja temperatura zraka (°C).

Prema gore navedenoj jednadžbi izračunato je da evapotranspiracija za područje istraživanja iznosi 34,05%.

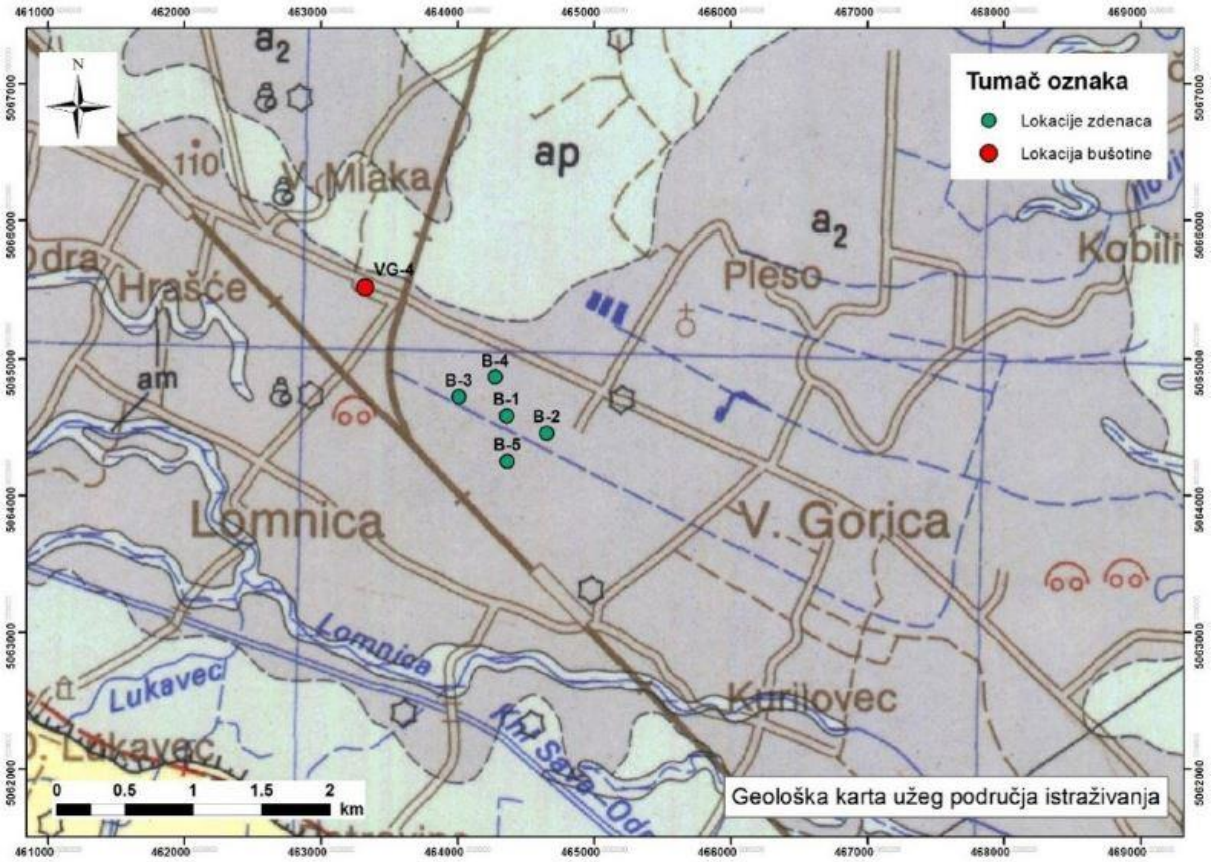
4.3. Geološke karakteristike

Na gotovo cijelom području zagrebačkog vodonosnika pri površini se nalaze kvartarne naslage. Naslage kvartara mogu se podijeliti stratigrafski na nekoliko stratigrafskih jedinica. Najstarije kvartarne naslage donjeg pleistocena koje su predstavljene većinom s siltoznim glinama i glinovitim siltovima te se podređeno nalaze i sitnozrnati pijesci. Srednji pleistocen predstavljen je uglavnom pijescima osobito u starijem i srednjem dijelu, dok se u mlađem srednjem pleistocenu pojavljuju siltovi i gline (Velić & Saftić, 1991; Velić & Durn, 1993). Mlađi pleistocen karakteriziran je lateralnim promjenama šljunka, pijeska, silta i gline. Glavna razlika naslaga pleistocena i holocena je okoliš taloženja i petrografski sastav valutica. Točnije na prijelazu iz pleistocena u holocen došlo je do probijanja rijeke Save i na taj način do promjene okoliša taloženja, a ujedno i do promjene izvorišnog materijala. Izvorišni materijal su tako postale Alpe, a sastav valutica je pretežito karbonatni, dok su u pleistocenu prevladavale siliciklastične valutice lokalnih izvorišta kao što su Samoborsko gorje, Medvednica, itd. Geološka karta zagrebačkog vodonosnika prikazana je na slici 4.10.



Slika 4.10. Modificirana geološka karta Grada Zagreba i Zagrebačke županije (Bačani & Šparica, 2001). Granice holocena i pleistocena podudaraju se s granicama zagrebačkog vodonosnika (preuzeto iz Ružičić, 2013)

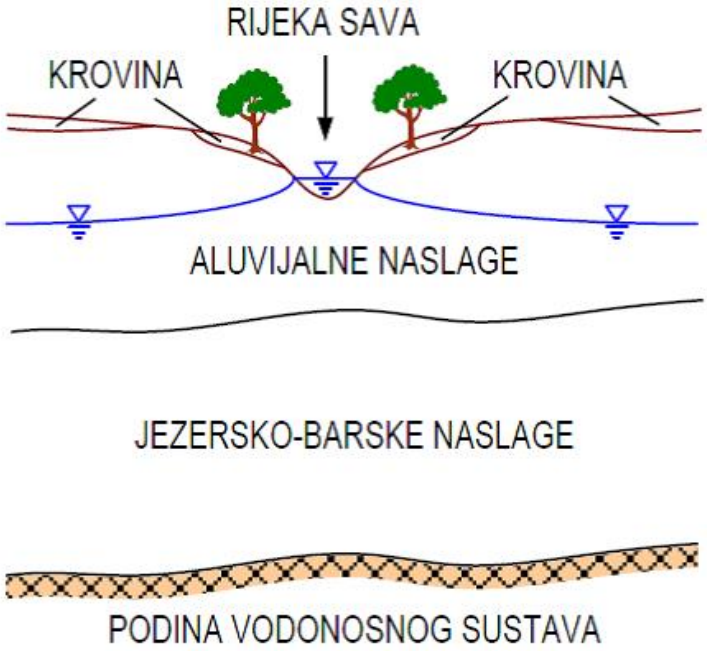
Zagrebački vodonosnik izgrađen je od dva vodonosnika kvartarne starosti. Uže područje same lokacije izgrađeno je također od kvartarnih naslaga koje čine beskarbonatni prapori, holocenski aluvij prve savske terase, sedimenti poplava, te aluvij mrtvaja (Slika 4.11.). Aluviji mrtvaja (am) predstavljaju nekadašnje tokove rijeke Save ili manjih tokova. Sedimenti poplava (ap) nalaze se u cijelom području velikih rijeka i nastaju kao posljedica velikih poplava i sastoje se od sitnozrnatog materijala najčešće praha i gline. Naslage druge savske terase (a_2) su produkt akumulacijskog i erozijskog djelovanja toka Save tijekom Holocena. Predstavljene su pijescima, šljuncima te pjeskovite i siltozne gline. Naslage beskarbonatnih prapora (l) nastale su kao produkt transporta materijala vjetrom na kopnenu površinu.



Slika 4.11. Geološka karta užeg područja istraživanja; M 1:100.000 , isječak iz OGK List Ivanić Grad M 1:100 000 (Basch, 1980), (preuzeto iz Tumara, 2016)
(Tumač oznaka: lb – pleistocenski močvarni prapor; a2 – holocenski aluvij druge savske terase; ap – holocenski poplavni sedimenti; am – holocenski sedimenti mrtvaja; a – holocenski aluvij recentnih tokova)

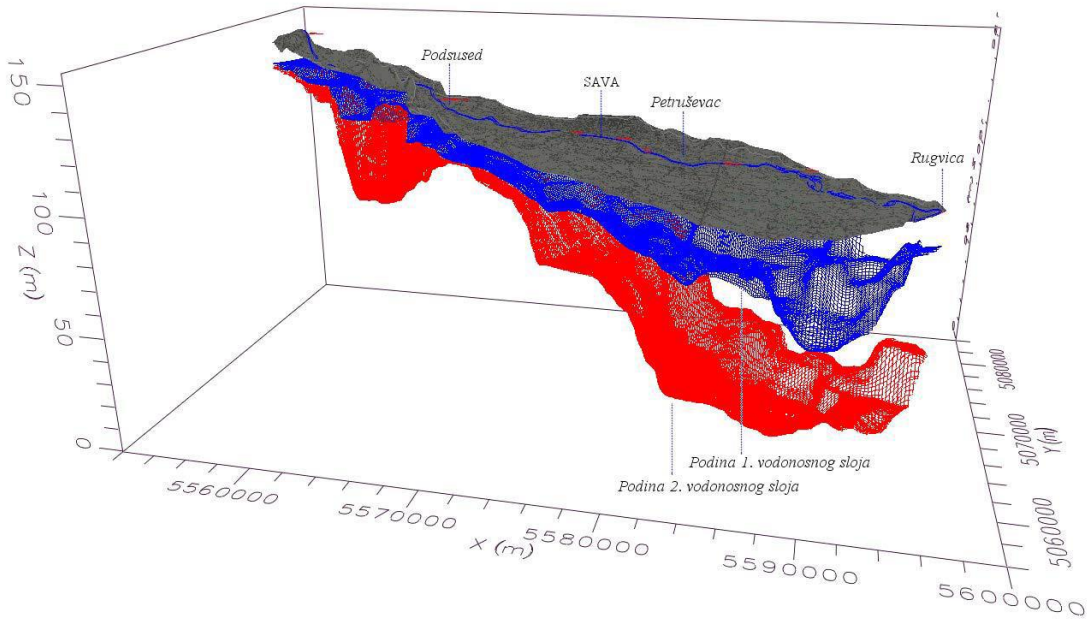
4.4. Hidrogeološke karakteristike

Zagrebački vodonosnik pripada otvorenom tipu vodonosnika odnosno gornju granicu saturacije čini vodna ploha pod atmosferskim tlakom. Podinu vodonosnika izgrađuju slabo propusne naslage. Izgrađen je od 2 vodonosna sloja kvartarne starosti: prvi s dominantno aluvijalnim naslagama rijeke Save (srednje do fino zrnati šljunak i pijesak s proslojcima gline i praha) i drugi s dominantno jezersko-barskim naslagama (Slika 4.12.).



Slika 4.12. Shematski profil zagrebačkog vodonosnog sustava (Posavec, 2006)

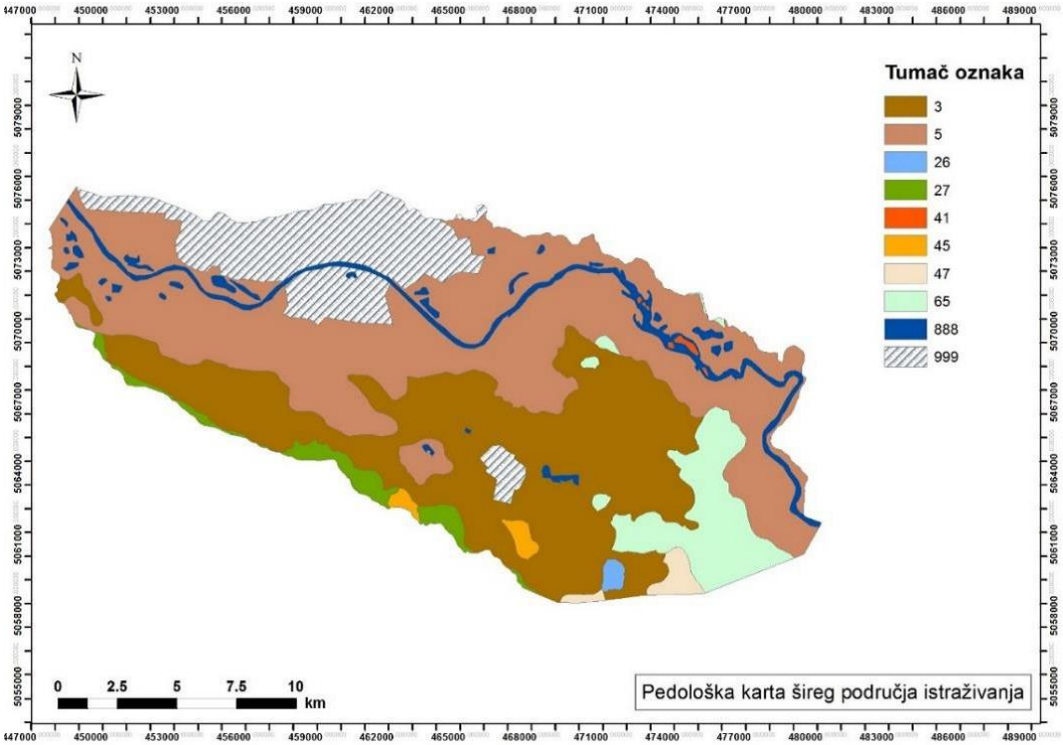
Dva vodonosnika zapravo čine jedan veliki jer su dio jedne hidrogeološke jedinice odnosno hidraulički su povezani. Debljina vodonosnika varira, a generalni trend je da se debljina vodonosnika povećava od zapada prema istoku što se vidi i na 3D modelu zagrebačkog vodonosnog sustava (Slika 4.13.). Zbog cikličkih promjena klime tokom pleistocena bio je i promjenjiv intenzitet taloženja što za posljedicu ima heterogenost i anizotropnost naslaga vodonosnika.



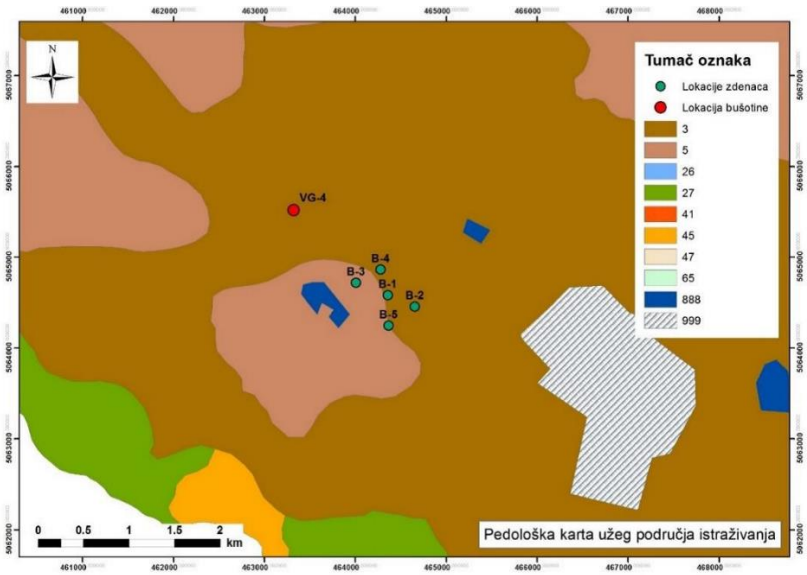
Slika 4.13. 3D model zagrebačkog vodonosnog sustava (Bačani i Posavec, 2009)

4.5. Pedološke karakteristike

Za potrebe prikaza pedoloških značajki istraživanog područja, zagrebačkog vodonosnika, izrađen je isječak pedološke karte iz digitalne „Pedološke karte Republike Hrvatske mjerila 1:300.000“ (Bogunović et al.,1996). Na slici 4.14. prikazana je pedološka karta šireg područja istraživanja, a na slici 4.15. karta užeg područja istraživanja. Ispod slika u tablici 4.3. nalazi se legenda navedenih karata.



Slika 4.14. Pedološka karta šireg područja istraživanja (Tumara, 2016)



Slika 4.15. Pedološka karta užeg područja istraživanja (Tumara, 2016)

Analizom pedološke karte šireg područja istraživanja utvrđeno je osam različitih kartiranih jedinica tla. Te jedinice tla su u osnovi zemljišne kombinacije sastavljene od više

sistematskih jedinica. Na području vodocrpilišta Velika Gorica locirane su kartirane jedinice 3 i 5 pri čemu se na lokaciji bušotine VG-4, odakle su uzeti uzorci, nalazi kartirana jedinica 3 odnosno bušotina je izvedena na području koje prekriva eutrično smeđe tlo na holocenskim nanosima. Odnos zastupljenosti pojedinih sistematskih jedinica tla i ukupne površine kartiranih jedinica ukazuje da su na istraživanom terenu najzastupljenija tri tipa tla, a to su: aluvijalno tlo, močvarno tlo – glejno tlo, pseudoglej na zaravni te eutrično smeđe tlo na holocenskim nanosima.

Tablica 4.3. Pedokartografske jedinice i njihova zastupljenost na području zagrebačkog vodonosnika (Ružičić, 2013)

Kartirane jedinice tla				
Broj	**Naziv i struktura**	**Zastupljenost sistematskih jedinica tla (%)**	**Površina (km^2)**	**Zastupljenost tla (%)**
3	**Eutrično smeđe na holocenskim nanosima** Lesivirano na praporu tipično Semiglej Močvarno glejno	50 30 10 10	108,9	31
5	**Aluvijalno neglejno** **Aluvijalno oglejno** Semiglej Močvarno glejno	30 30 30 10	142,8	41
26	**Pseudoglej na zaravni** Pseudoglej-glej Lesivirano na praporu pseudoglejno Močvarno glejno	60 20 10 10	1,1	0,3
27	**Pseudoglej na zaravni** Pseudoglej obronačni Distrično smeđe na praporu Lesivirano na praporu pseudoglejno Močvarno glejno	65 10 10 10 5	7,5	2,1
41	**Aluvijalno oglejno** Močvarno glejno	90 10	0,4	0,1
45	**Močvarno glejno** Pseudoglej-glej Pseudoglej na zaravni	70 20 10	2,2	0,6

47	**Pseudoglej-glej** Pseudoglej na zaravni Močvarno glejno Lesivirano na praporu pseudoglejno Semiglej	60 20 10 5 5	3,2	0,9
65	**Močvarno glejno vertično** Močvarno glejno i pseudoglej-glej	72 28	23,3	6,6
888	Vodene površine (rijeka, jezera, ribnjaci)		15,8	4,5
999	Veća naselja		46,3	13,1

Aluvijalno tlo

Aluvijalno tlo pripada u hidromorfna tla odnosno u tla s povremenim ili stalnim suficitnim vlaženjem dijela profila ili cijelog soluma. Takva tla nastaju na područjima velikih rijeka koje uslijed plavljenja osim vode nose i erodirani materijal sa slivnog područja. Ako do plavljenja i taloženja dolazi često, tada se sprječava razvoj tla i formiranje pedogenetskih horizonata. Fizikalna, kemijska i biološka svojstva aluvijalnog tla su vrlo heterogena s obzirom na slojevitu građu (Husnjak, 2014). Aluvijalna tla na području Zagrebačkog vodonosnika nisu plavljena od kada je izgrađen nasip. Unatoč činjenici da tla ovog područja nisu plavljena već oko 50 godina i dalje se svrstavaju u aluvijalna tla jer po stupnju razvoja to su i dalje nerazvijena tla. Građa profila im je (A)-I-II-III, a razina podzemne vode kod ovih tala varira prosječno od 1 do 3 m dubine (Ružičić, 2013).

Eutrično smeđe tlo

Eutrično smeđe tlo pripada u automorfna tla odnosno do vlaženja dolazi isključivo oborinskom vodom bez stagniranja. Takvo tlo nastaje specifičnom kombinacijom pedogenetskih čimbenika koji omogućuju transformaciju mineralnog dijela tla u zoni ispod razvijenog humusno-akumulativnog horizonta, uz nastanak sekundarnih minerala gline i formiranje oglinjene forme kambičnog horizonta, a proces nastanka takvog tla naziva se *argilogeneza*. Građa pedološkog profila ovakvih tala je A-(B)v-C, a tekstura varira od prašinasto

ilovaste do glinasto ilovaste. Eutrično smeđe tlo na području Zagrebačkog vodonosnika razvijeno je jedino na aluvijalnim ilovastim nanosima. Ovakva tla karakterizirana su slabo kiselom reakcijom tla uz povoljne vodozračne odnose što ga čini jednim od najpogodnijih tala za poljoprivredu (Ružičić, 2013).

Močvarno glejno tlo

Močvarno glejno tlo je hidromorfno tlo te pripada glejnoj klasi tla. Građa profila ovakvih tala je Aa-Gr pri čemu se ispod humusno akumulativnog horizonta nalazi glejni redukcijski horizont. Geneza močvarno glejnog tla uvjetovana je učestalim prekomjernim vlaženjem te stagnacijom vode na redukcijskom horizontu. Ovo tlo ima relativno povoljna kemijska svojstva, a fizikalna svojstva su vrlo nepovoljna ponajprije zbog velikog sadržaja glinovitih čestica, vertičnih svojstava i iznimno loših vodozračnih odnosa što ga kao takvo čini nepogodnim za poljoprivredu (Ružičić, 2013).

Pseudoglej na zaravni

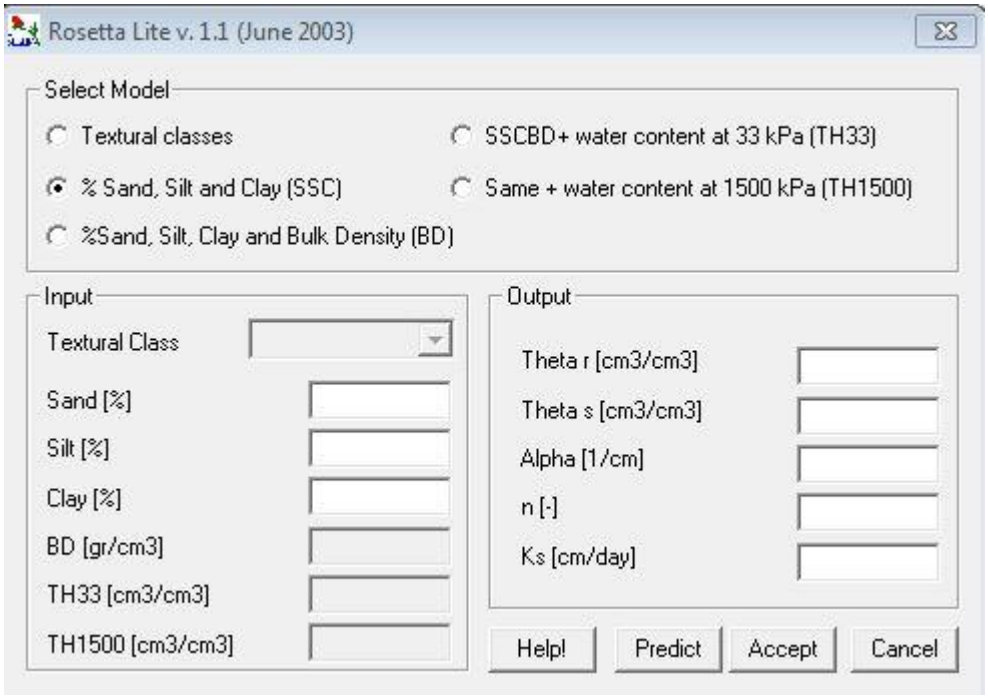
Pseudoglej je karakterizirano vlaženjem oborinskom vodom koja se teško procjeđuje s obzirom da se u gornjem dijelu profila nalazi slabopropusno tlo koje je praškasto glinaste do glinaste teksture te koherentne strukture. Ispod tog sloja nalazi se eluvijalni pseudoglejni horizont ilovaste do pjeskovito ilovaste teksture, nestabilne strukture s nepovoljnim vodozračnim odnosima, kiselom reakcijom tla te niskim udjelom organske tvari. Područja pogodna za nastanak pseudogleja imaju humidnu klimu s viškom oborinske vode u odnosu na potrebe evapotranspiracije (Husnjak, 2014).

5. METODOLOGIJA

Određivanje hidrauličke vodljivosti

Granulometrijski sastav tla prikazan tablično po frakcijama tla (Tablica 6.1.) preuzet je iz Tumara (2016). Na temelju spomenutih podataka konstruirane su granulometrijske krivulje korištenjem programa MS Excel prikazane u prilogu 1. Iz krivulja su očitane vrijednosti potrebnih parametara za izračun hidrauličke vodljivosti prema pojednostavljenim jednadžbama navedenima u potpoglavlju 2.7. Dodatno izračunate su vrijednosti s aritmetičkim srednjim promjerom zrna kao parametrom dimenzije umjesto prema d_{10} za jednadžbe Terzaghi, Slichter i Kozeny-Carman. Rezultati dobiveni empirijskim formulama su izračunati unošenjem jednadžbi u MS Excel.

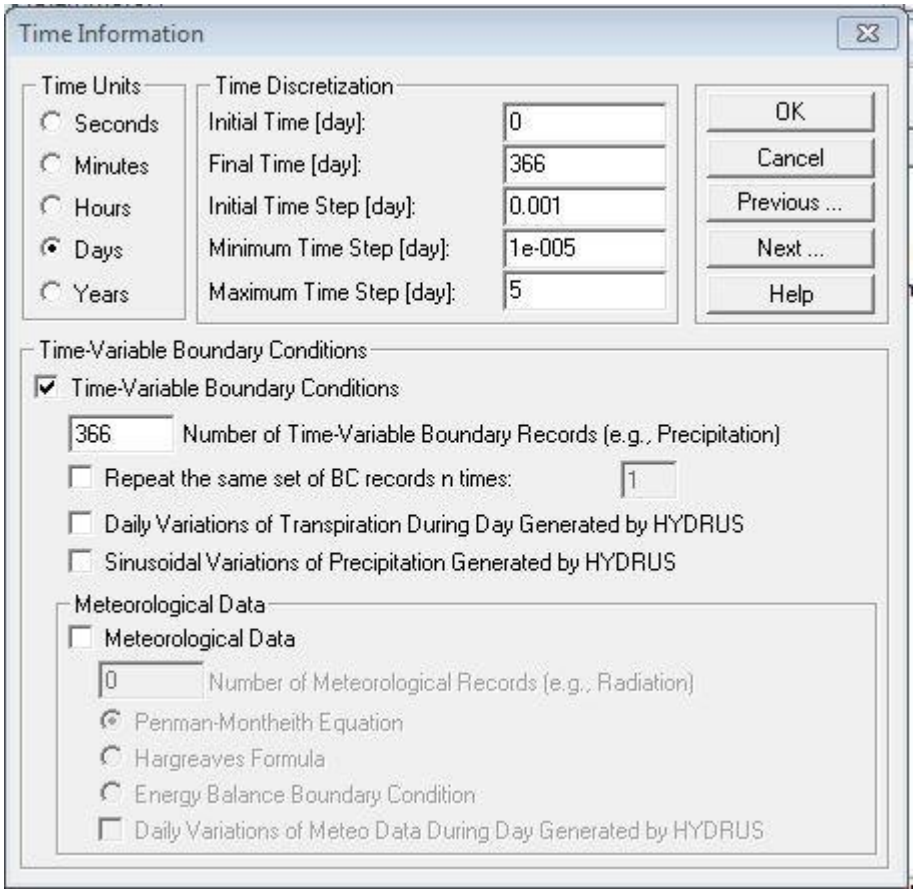
Osim empirijskim formulama hidraulička vodljivost određena je pomoću programa Rosetta – Lite (Schapp, 2001) koji je sastavni dio HYDRUS-1D programa. Program sadrži nekoliko opcija za procjenu hidrauličke vodljivosti. Moguća je procjena na temelju ulaznih parametara o granulometrijskom udjelu pijeska, silta i gline ili na temelju ulaznih parametara udjela pijeska, silta, gline i volumne gustoće tla. S obzirom da u radu Tumara (2016) nije određivana volumna gustoća tla odabrana je opcija procjene hidrauličke vodljivosti samo na temelju udjela pijeska, silta i gline. Program Rosetta - Lite se odabire u izborniku prije procesuiranja (eng. *Pre-processing*) HYDRUS-1D programa te izborom pretpostavke neuralnih mreža (eng. *Neural Network Prediction*). Zatim je u samom Rosetta – Lite programu odabrana opcija bez volumne gustoće. Uneseni su postoci granulometrijskog sastava te se zatim odabere opcija *Predict* te nakon toga *Accept*. Sučelje Rosetta – Lite programa prikazano je na slici 5.1.



Slika 5.1. Sučelje programa Rosetta – Lite

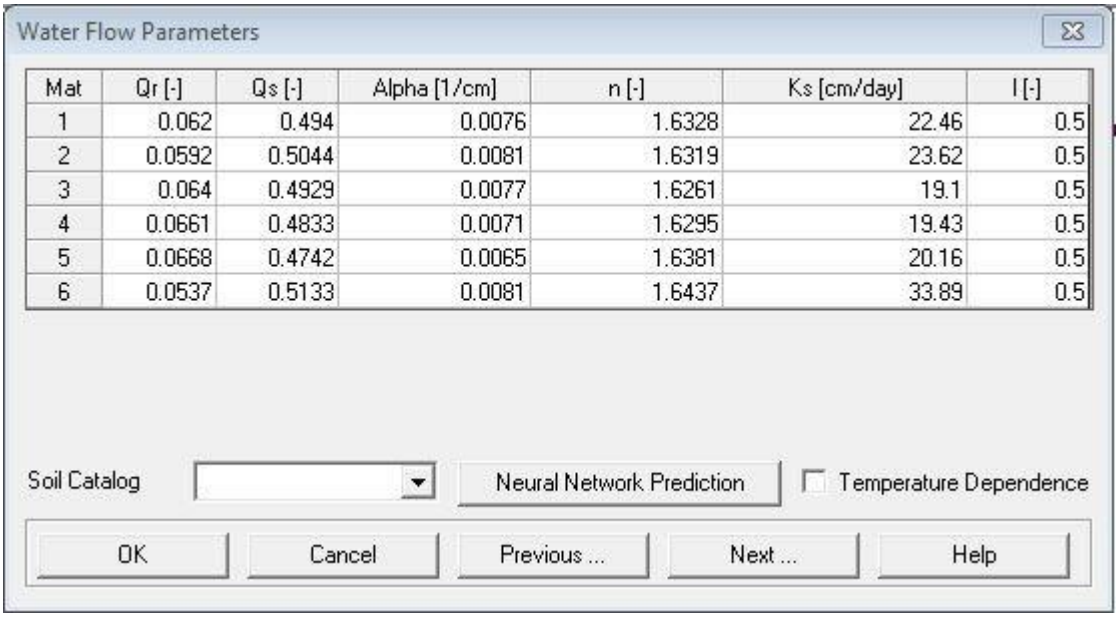
Modeliranje toka vode

Model toka vode dobiven je također uporabom HYDRUS-1D programa. U izborniku o geometrijskim podacima (eng. *Geometry Information*) potrebno je odabrati mjernu jedinicu koja će se osim na dimenziju profila odnositi i na sve ostale izračune koji sadrže mjernu jedinicu udaljenosti. Osim toga u navedenom izborniku odabrana je dubina profila od 120 cm te 6 različitih materijala (eng. *Number of Soil Materials*) tla s obzirom da su dostupni različiti granulometrijski sastavi za svakih 20 cm profila tla. U izborniku o vremenskim podacima (eng. *Time Information*) prikazanom na slici 5.2. također je potrebno odabrati mjernu jedinicu vremena koja će biti uzeta u obzir u svim daljnjim proračunima.



Slika 5.2. Izbornik o vremenskim podacima

S obzirom da je u ovom radu modelom simuliran tok vode kroz cijelu 2016. godinu za mjernu jedinicu vremena odabrani su dani. Državni hidrometeorološki zavod ustupio je meteorološke podatke (oborine, temperatura) na dnevnoj bazi za 2016. godinu te je zbog toga odabrana opcija vremenski promjenjivih graničnih uvjeta i njihov je broj postavljen na 366 s obzirom na broj dana u 2016. godini. Podaci o evapotranspiraciji nisu dostupni te su procijenjeni empirijskom formulom (2-30). U izborniku podatako o prikazu rezultata (eng. *Print Information*) odabrano je 12 vremenskih točaka za koje će biti konstruirane krivulje hidrauličkih parametara. Za hidraulički model odabran je van Genuchten – Mualem-ov model toka. Ostali hidraulički parametri uz hidrauličku vodljivost određeni su na isti način uporabom Rosetta – Lite programa opisanom u prethodnom potpoglavlju. Prikaz izbornika hidrauličkih parametara tla (eng. *Water Flow – Soil Hydraulic Parameters*) je na slici 5.3.



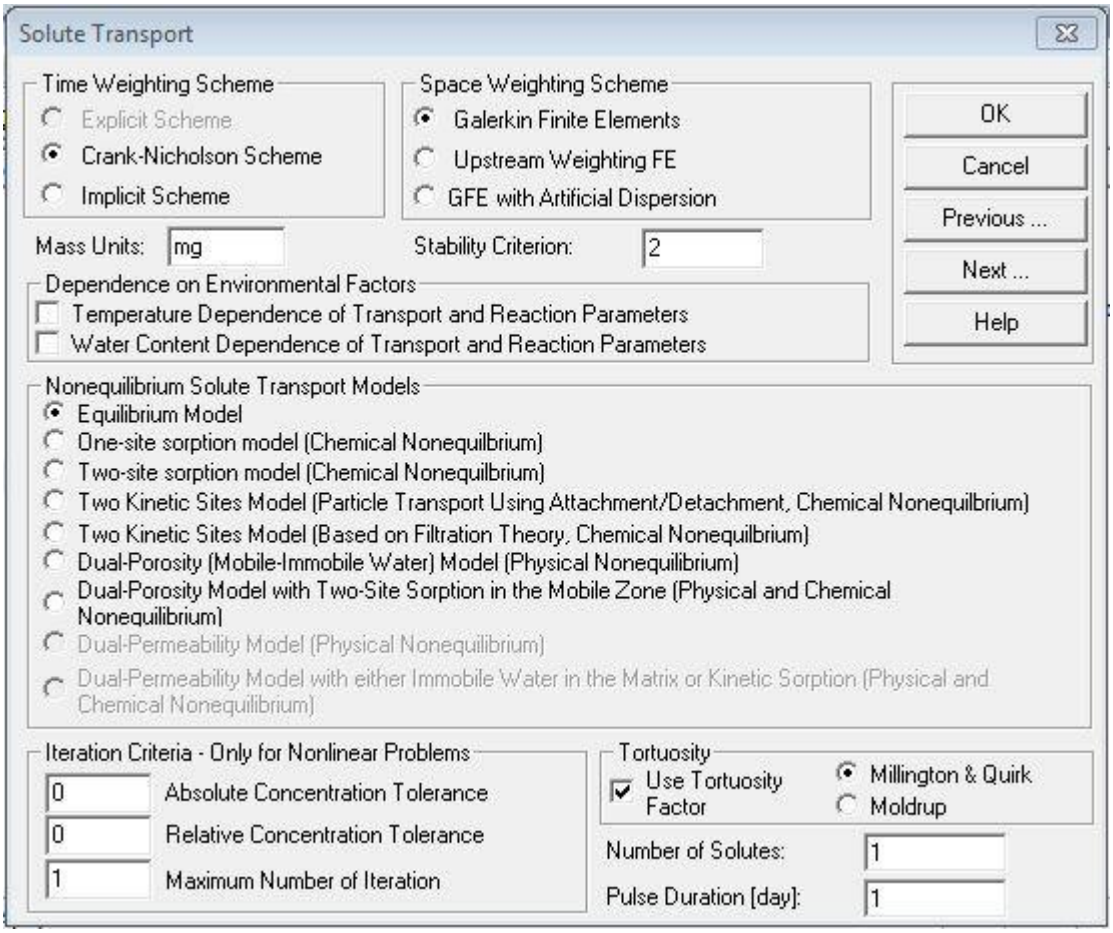
Mat	Qr [-]	Qs [-]	Alpha [1/cm]	n [-]	Ks [cm/day]	l [-]
1	0.062	0.494	0.0076	1.6328	22.46	0.5
2	0.0592	0.5044	0.0081	1.6319	23.62	0.5
3	0.064	0.4929	0.0077	1.6261	19.1	0.5
4	0.0661	0.4833	0.0071	1.6295	19.43	0.5
5	0.0668	0.4742	0.0065	1.6381	20.16	0.5
6	0.0537	0.5133	0.0081	1.6437	33.89	0.5

Slika 5.3. Sučelje izbornika hidrauličkih parametara tla

U izborniku graničnih uvjeta postavljene su slijedeće granice. Kao gornja granica odnosno na površini tla je odabrana opcija atmosferskih uvjeta s površinskim otjecanjem (eng. *Atmospheric BC with surface run off*). Donja granica je postavljena kao granica slobodne odvodnje (eng. *Free Drainage*). U izborniku promjenjivih graničnih uvjeta (eng. *Variable Boundary Conditions*) ubačene su vrijednosti oborina i izračunate vrijednosti evapotranspiracije za 2016. godinu. Točka promatranja na profilu tla postavljena je na 120 cm dubine, odnosno na dno profila.

Modeliranje transporta zagađivala

Kod transporta zagađivala napravljeno je više simulacija. Prvo je provedena simulacija transporta površinskog zagađenja pojedinim dušičnim spojevima tj. amonijaka, nitrita i nitrata zasebno. U drugom modelu napravljena je simulacija transporta nitrata u procesu nitrifikacije s početnim zagađenjem samo s prvom otopinom te parametrima lančane reakcije nitrifikacije.



Slika 5.4. Izbornik s općim informacijama o transportu onečišćivala

U izborniku o parametrima transporta otopine potrebno je zadati volumnu gustoću tla. S obzirom da nije dostupan podatak odabrana je vrijednost od 1,5 g/cm^3 sukladno tipu tla. Vrijednost longitudinalne disperzije je postavljena na 10 cm prema literaturi (Šimůnek and Radcliffe, 2010). Koeficijent difuzije je odabran iz literature kao 0,18 h^{-1} (Šimůnek et al., 2013) te preračunat u dane. Za pojedinačne izračune transporta zagađivala postavljene su vrijednosti koeficijenta distribucije K_d. Vrijednosti su uzete iz literature te ja tako za amonijev ion postavljena vrijednost od 3,5 cm^3/g (Hanson et al., 2006), te za nitrite i nitrate vrijednost od približno 0 s obzirom da se većinom nalaze u otopljenoj formi (Hanson et al., 2006). S obzirom da se nitrati i nitriti gledajući zasebno ponašaju vrlo slično napravljen je jedan model koji predstavlja transport nitrata i nitrita. Za granične uvjete transporta otopine odabran je koncentracijski tok (eng. *Concentration Flux BC)*, a za donju procjedna granica (eng. *Zero*

Concentration Gradient). Kao početni uvjeti profila postavljena je koncentracija na površini terena od 1 mg/cm^3.

Drugi model simulira transport nitrata preko lančane reakcije nitrifikacije. Pretpostavlja se nitrifikacijski proces pretvorbe iz amonijevog iona u nitrate:

$$NH_4^+ \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^- \tag{5-1}$$

odnosno,

$$NH_4^+ \rightarrow NO_3^- \tag{5-2}$$

Model je postavljen jednako kao što je i za pojedinačan transport. Potrebno je postaviti broj otopina na 3 odnosno 2 ukoliko se radi direktna pretvorba u nitrate. Potrebno je dodati i vrijednosti kinetičkih konstanti prvog reda koji su uzete iz literature (Šimůnek et al., 2013). Prema navedenoj literaturi konstanta prvog reda za amonijev ion je 0,005 sati^{-1}, te za nitrit 0,1 sati^{-1}. Za slučaj direktne pretvorbe amonijeva iona u nitrate uzeta je vrijednost konstante prvog reda od 0,2 dana^{-1} (Hanson et al., 2006). Osim navedenog na površinu tla je postavljena početna koncentracija amonijevih iona od 1 mg/cm^3.

6. REZULTATI

6.1. Određivanje hidrauličke vodljivosti empirijskim formulama i pomoću programa Rosetta-Lite

Vrijednosti hidrauličke vodljivosti dobivene su izračunom sedam empirijskih formula (Hazen, Kozeny-Carman, Beyer, Slichter, Terzaghi, USBR, Alyamani-Sen) te pomoću programa Rosetta-Lite. Empirijske formule korištene za izračun hidrauličke vodljivosti prethodno su opisane u potpoglavlju 2.7. Granulometrijski parametri potrebni za izračun su izravno očitani (d_{10}, d_{20}, d_{50}, d_{60}, I_o) i izračunati (U, n) iz granulometrijskih krivulja (Prilog 1) dobivenih na temelju podataka o granulometrijskom sastavu. Udio pojedinih frakcija (%) po horizontima preuzet je iz Tumara (2016) koji je u svom radu analizirao 6 uzoraka tla označenih sljedećim oznakama: VG-4-1, VG-4-2, VG-4-3, VG-4-4, VG-4-5 i VG-4-6 koji redom odgovaraju dubinama od 0-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm, 60-80 cm, 80-100 cm te 100-120 cm. Granulometrijski sastav za svaki horizont prikazan je u tablici 6.1., a tablica 6.2. sadrži vrijednosti očitanih i izračunatih granulometrijskih parametara. Osim granulometrijskih parametara za izračun hidrauličke vodljivosti pomoću empirijskih jednadžbi potreban je i kinematički koeficijent viskoznosti. U ovom radu korištena je vrijednost od 1,01 x 10^{-6} m^2/s što odgovara temperaturi vode od 20°C (Žugaj, 2000).

Tablica 6.1. Udio pojedinih frakcija po horizontima

Frakcija čestica u uzorku	A (VG-4-1)	B (VG-4-2)	B (VG-4-3)	B (VG-4-4)	B (VG-4-5)	B (VG-4-6)
Pijesak (%)	2,42	1,8	1,46	2,72	4,77	3,84
Prah (%)	87,43	89,54	87,59	84,97	82	89,78
Glina (%)	10,15	8,65	10,95	12,32	13,32	6,37

Tablica 6.2. Očitani i izračunati granulometrijski parametri

Uzorak	d_{10} (mm)	d_{20} (mm)	d_{50} (mm)	d_{60} (mm)	I_o (mm)	U	n
VG-4-1	0,00188	0,01629	0,02141	0,02325	0,00108	12,3335	0,2806
VG-4-2	0,00314	0,01682	0,02181	0,02357	0,00196	7,5033	0,318

VG-4-3	0,00149	0,01666	0,02161	0,02367	0,00077	15,8489	0,2683
VG-4-4	0,001	0,01659	0,02161	0,02367	0,00046	23,673	0,2581
VG-4-5	0,001	0,01636	0,02191	0,02422	0,00046	24,219	0,2578
VG-4-6	0,0071	0,01721	0,02241	0,02433	0,00538	3,425	0,3897

Vrijednosti hidrauličkih vodljivosti pomoću sedam empirijskih jednadžbi prikazane su u Tablici 6.3., a dobivene su korištenjem MS Excela.

Tablica 6.3. Vrijednosti hidrauličke vodljivosti određenih s Rosetta-Lite programom i empirijskim formulama s parametrom d_{10}/d_{20}

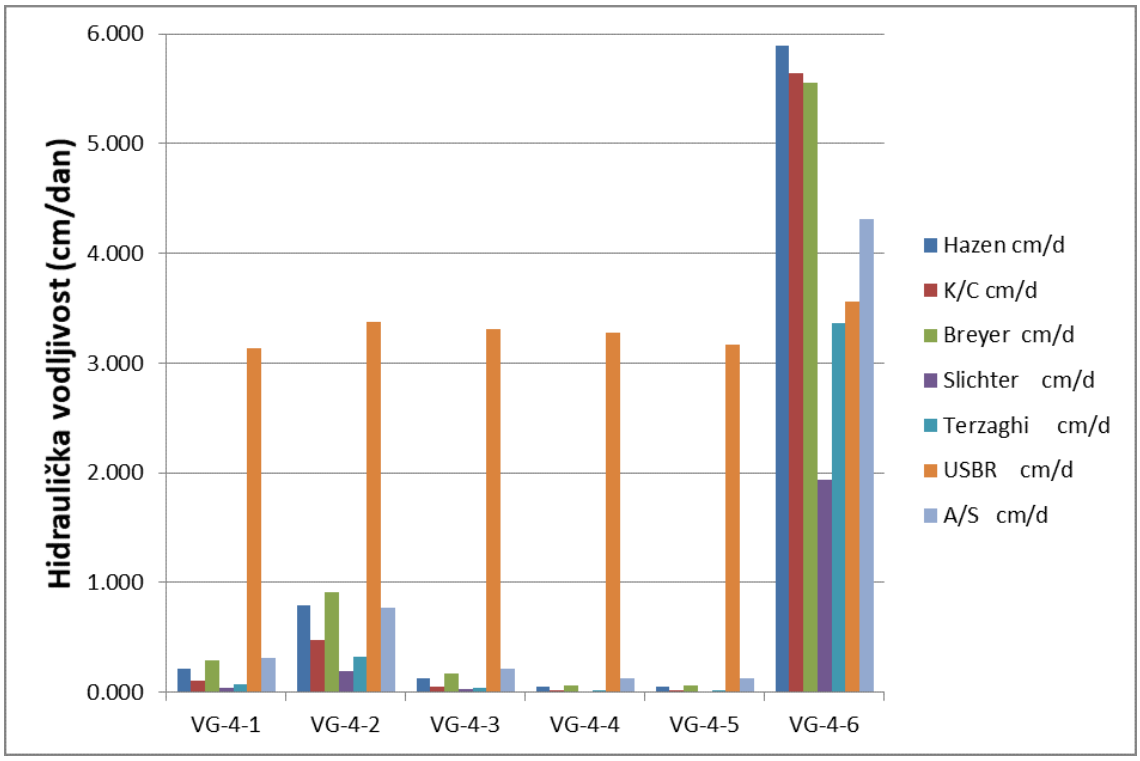
Uzorak	Hazen (cm/d)	Kozeny-Carman (cm/d)	Breyer (cm/d)	Slichter (cm/d)	Terzaghi (cm/d)	USBR (cm/d)	Alyamani i Sen (cm/d)	Rosetta-Lite (cm/d)
VG-4-1	0,218	0,107	0,290	0,046	0,071	3,139	0,318	22,46
VG-4-2	0,793	0,480	0,915	0,194	0,320	3,378	0,768	23,62
VG-4-3	0,123	0,057	0,170	0,025	0,037	3,308	0,212	19,1
VG-4-4	0,050	0,022	0,067	0,010	0,014	3,273	0,125	19,43
VG-4-5	0,050	0,022	0,067	0,010	0,014	3,172	0,127	20,16
VG-4-6	5,895	5,641	5,554	1,932	3,368	3,560	4,316	33,89

Uzorci VG-4-1, VG-4-2, VG-4-3, VG-4-4 i VG-4-6 prema USDA (eng. *U.S. Department of Agriculture*) klasifikaciji mogu se svrstati u prahove, a uzorak VG-4-5 u prašinastu ilovaču, ali vrlo blizu granice s prahom.

Osim empirijskim formulama, vrijednost hidrauličke vodljivosti određena je i pomoću softverskog programa Rosetta – Lite. Tako određena hidraulička vodljivost daje najveće vrijednosti, a one su u rasponu od 19,1 do 33,89 cm/d.

Najmanje vrijednosti daje Slichter jednadžba kod koje se vrijednosti kreću od 0,01 do 1,93 cm/dan. Izračun prema Terzaghi također daje niske vrijednosti koje se kreću od 0,014 do 3,368 cm/dan. Osim Rosetta – Lite programa najviše vrijednosti daje USBR jednadžba s vrlo ujednačenim vrijednostima i rasponom od 3,14 do 3,56 cm/dan. Nakon USBR najviše vrijednosti u prosjeku daje Alyamani-Sen jednadžba s vrijednostima od 0,125 do 4,316.

Jednadžbe po Hazen-u, Breyeru i Kozeny-Carman daju uglavnom umjerene vrijednosti s rasponom za Hazen-a od 0,05 do 5,89 cm/dan, za Breyer-a od 0,067 do 5,55 cm/dan te za Kozeny-Carman od 0,022 do 5,641 cm/dan. Usporedbe vrijednosti za različite jednadžbe po pojedinom uzorku prikazane su na slici 6.1. Najujednačenije vrijednosti imaju izračuni pomoću Rosetta – Lite programa, te USBR jednadžba, dok ostale jednadžbe imaju vrlo promjenjive vrijednosti od uzorka do uzorka.



Slika 6.1. Vrijednosti hidrauličke vodljivosti za različite jednadžbe po pojedinom uzorku

Dodatno kao što je već navedeno u metodologiji izračunate su vrijednosti s aritmetičkim srednjim promjerom zrna kao parametrom dimenzije umjesto prema d_{10} za jednadžbe prema Terzaghi, Slichter i Kozeny-Carman.

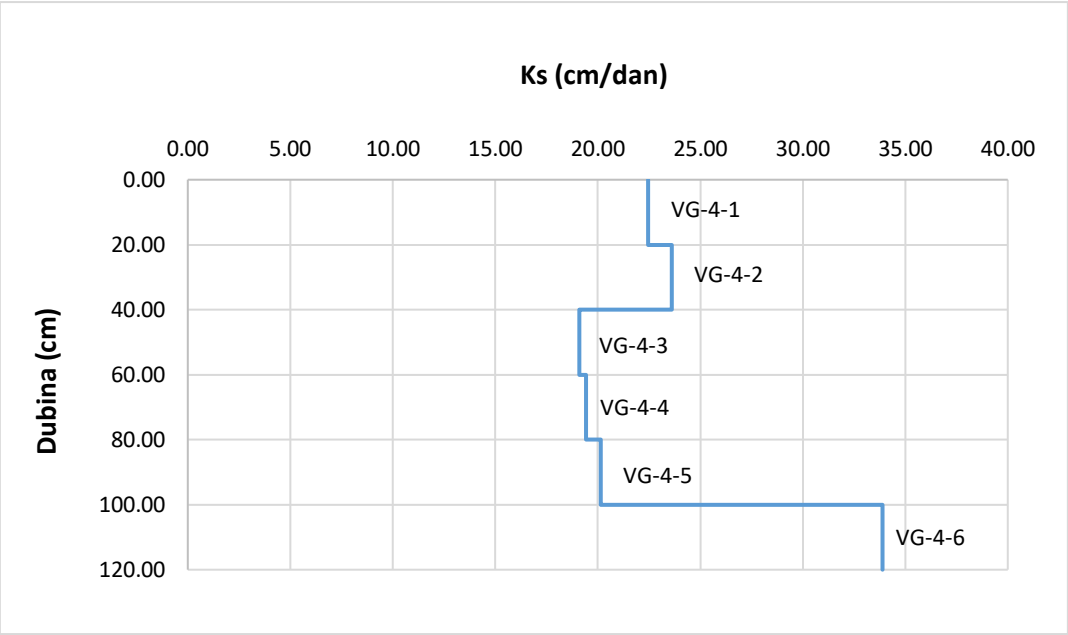
Rezultati dobiveni izračunom prema formulama Terzaghi, Slichter, Kozeny-Carman, ali s upotrebom srednjeg efektivnog zrna prikazani su u tablici 6.4. Osim već postojećih parametara u tablici 6.2. bilo je potrebno izračunati i aritmetički srednji promjer zrna koji je također prikazan u tablici 6.4.

Tablica 6.4. Vrijednosti hidrauličke vodljivosti dobivene s parametrom d_{as}

Uzorak	d_{as} (mm)	Slichter (cm/d)	Kozeny-Carman (cm/d)	Terzaghi (cm/d)
VG-4-1	0,0264793	21,061	9,119	14,105
VG-4-2	0,0247832	29,875	12,050	19,949
VG-4-3	0,0232442	13,712	6,063	9,062
VG-4-4	0,0261660	15,045	6,764	9,760
VG-4-5	0,0298363	19,478	8,761	12,627
VG-4-6	0,0296137	98,034	33,567	58,531

Rezultati dobiveni s parametrom d_{as} pokazuju značajno veće vrijednosti odnosno ugrubo dva reda veličine veće vrijednosti. Tako se vrijednosti za Kozeny/Carman jednadžbu kreću od 13,712 cm/dan do 98,034 cm/dan, prema Slichteru od 6,063 cm/dan do 33, 567 cm/dan te prema Terzaghiju od 9,062 do 58,531 cm/dan. Također potrebno je napomenuti da su ovako dobivene vrijednosti zančajno bliže vrijednostima dobivenim programom Rosetta-Lite.

Na slici 6.2. prikazana je raspodjela hidrauličke vodljivosti po dubini dobivenu pomoću softvera Rosetta pri čemu se horizont A nalazi na dubini od 0 do 20 cm, a B horizont na dubini od 20 do 120 cm.



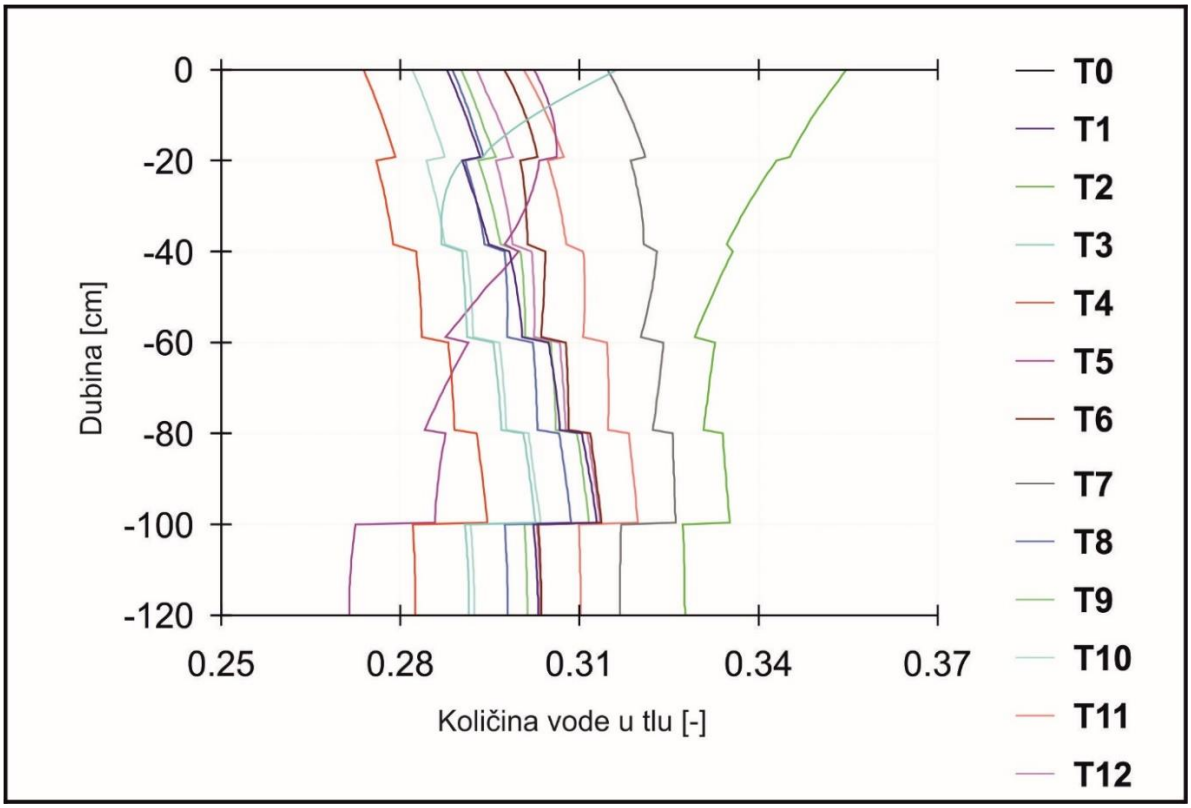
Slika 6.2. Raspodjela hidrauličke vodljivosti (*Ks*) po pedološkom profilu tla izračunata pomoću kompjuterskog programa Rosetta

6.2. Rezultati prognoznog modela toka vode i transporta onečišćivala

Rezultati prognoznog modela toka vode

Rezultati prognoznog modela toka vode odnosno sadržaja vode po profilu za 12 različitih razdoblja u 2016. godini prikazani su na slici 6.3. Od T1 do T12 označeni su dani s razmakom od 30 dana, te tako T1 označava 30. dan, T2 60. dan sve do T12 koji predstavlja 360. dan u navedenoj godini.

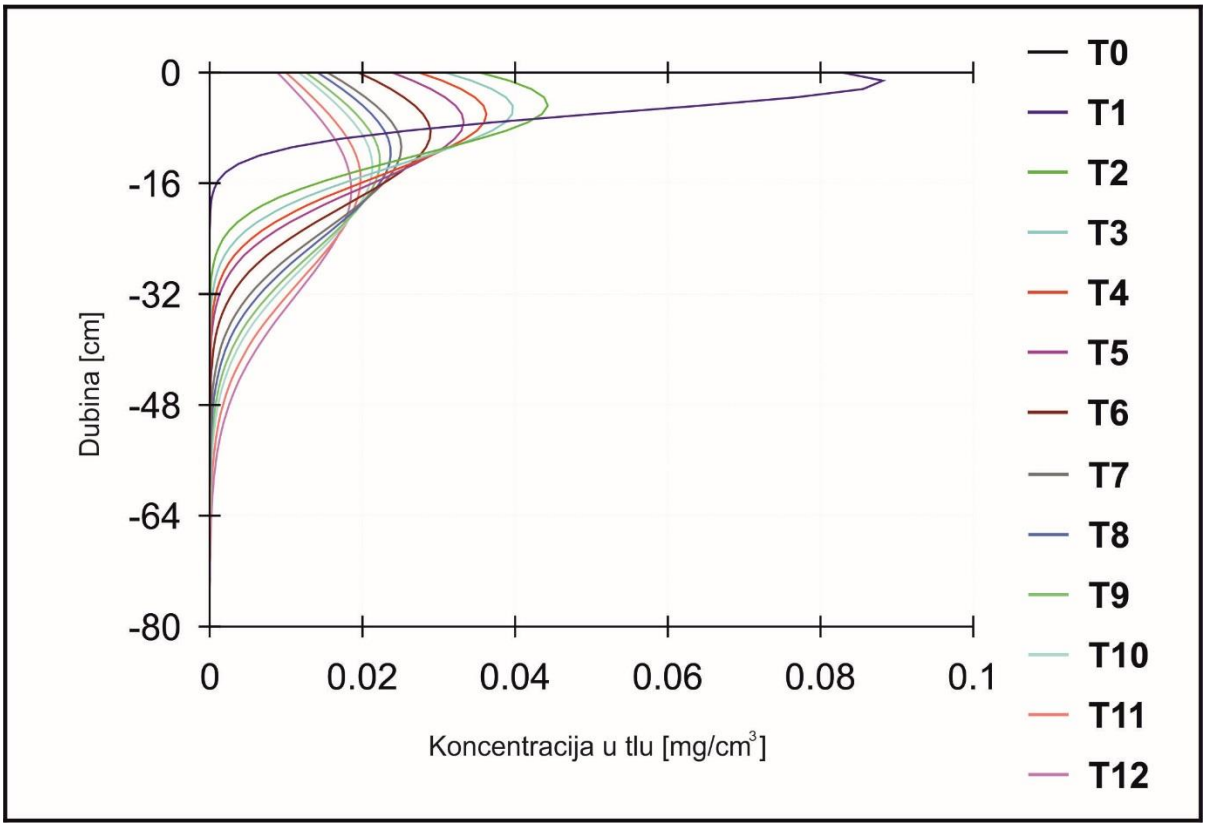
Najveći sadržaj vode je u T2 odnosno 60. danu s većim sadržajem pri površini u odnosu na dublje horizonte. T4 odnosno 120. dan ima najniži sadržaj vode s vrijednostima koje prate ostale krivulje.



Slika 6.3. Simulacija količine vode po pedološkom profilu tla (0-120 cm) u različitim vremenskim intervalima (T0-0 dana, T1-30 dana, T2-60 dana, T3-90 dana, T4-120 dana, T5-150 dana, T6-180 dana, T7-210 dana, T8-240 dana, T9-270 dana, T10-300 dana, T11-330 dana, T12-360 dana)

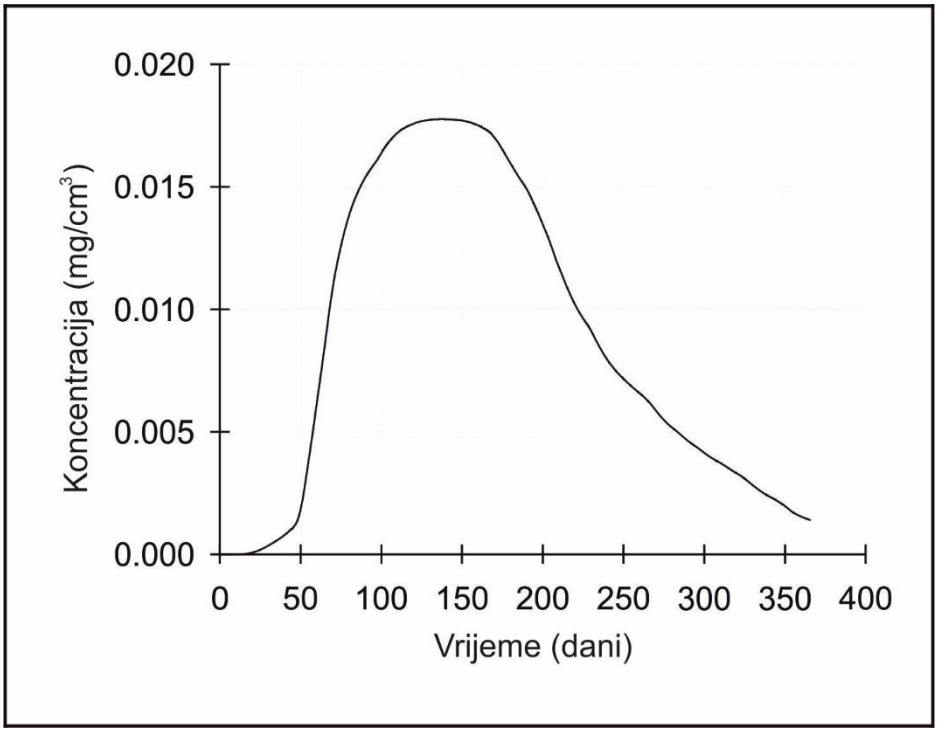
Rezultati simulacije transporta zagađivala

Rezultati simulacije transporta zagađivala u prvom slučaju amonijevih iona NH_4^+ prikazana je na slici 6.4. Ostale koncentracije prikazane su kao promjena koncentracije na dnu istraživanog profila tla, ali s obzirom da nije moguće dobiti takav graf za amonijak prikazan je graf koncentracija po dubini u 12 različitih vremena. Iz prikazanog se vidi da amonijev ion ne prodire do dna profila. Također vidljivo je da nakon 360 dana (T12) amonijev ion dopire do otprilike 65 cm dubine.



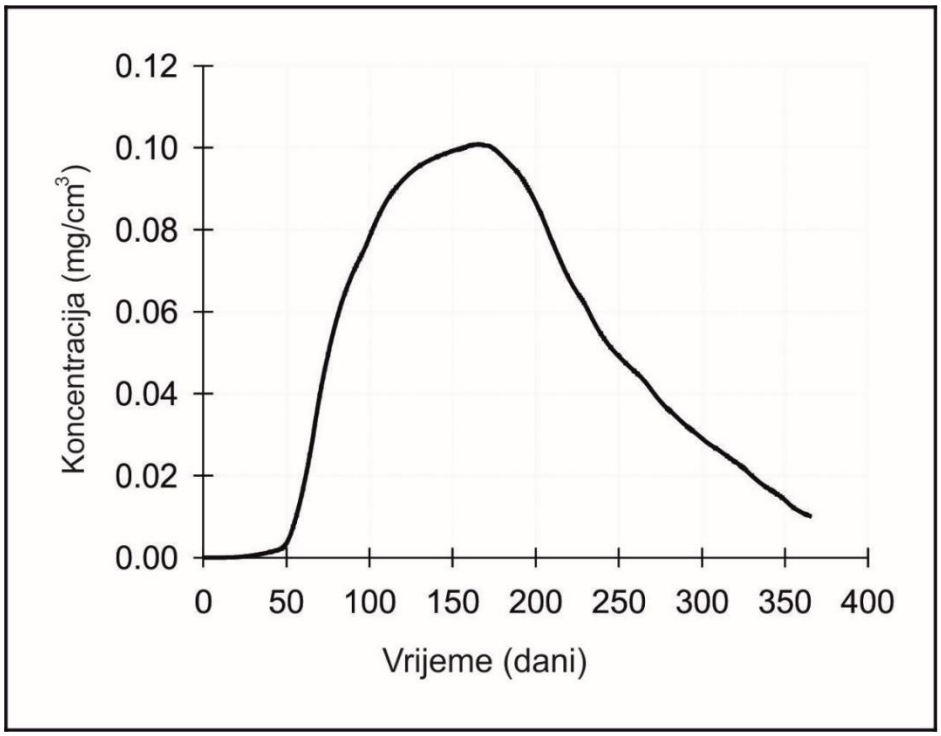
Slika 6.4. Simulacija toka amonijevih iona NH_4^+ (T0-0 dana, T1-30 dana, T2-60 dana, T3-90 dana, T4-120 dana, T5-150 dana, T6-180 dana, T7-210 dana, T8-240 dana, T9-270 dana, T10-300 dana, T11-330 dana, T12-360 dana)

Na slici 6.5. prikazana je simulacija transporta zagađivala u ovom slučaju nitrita i nitrata. Prikazana je koncentracija u ovisnosti o vremenu za točku na dnu profila odnosno na 120 cm dubine. Iz tabličnih podataka programa HYDRUS – 1D vidljivo je da se na promatranoj točci nitrati/nitriti pojavljuju sedmi dan, ali u malim koncentracijama koje nisu dobro vidljive na grafu. Maksimalna vrijednost od 0,01776 mg/cm^3 pojavljuje se 136. dan i traje nekoliko dana, dok se visoke koncentracije zadržavaju preko 100 dana. S obzirom na slične transportne i reakcijske parametre transport nitrata i nitrita prikazan je istim grafom.



Slika 6.5. Simulacija transporta nitrita i nitrata

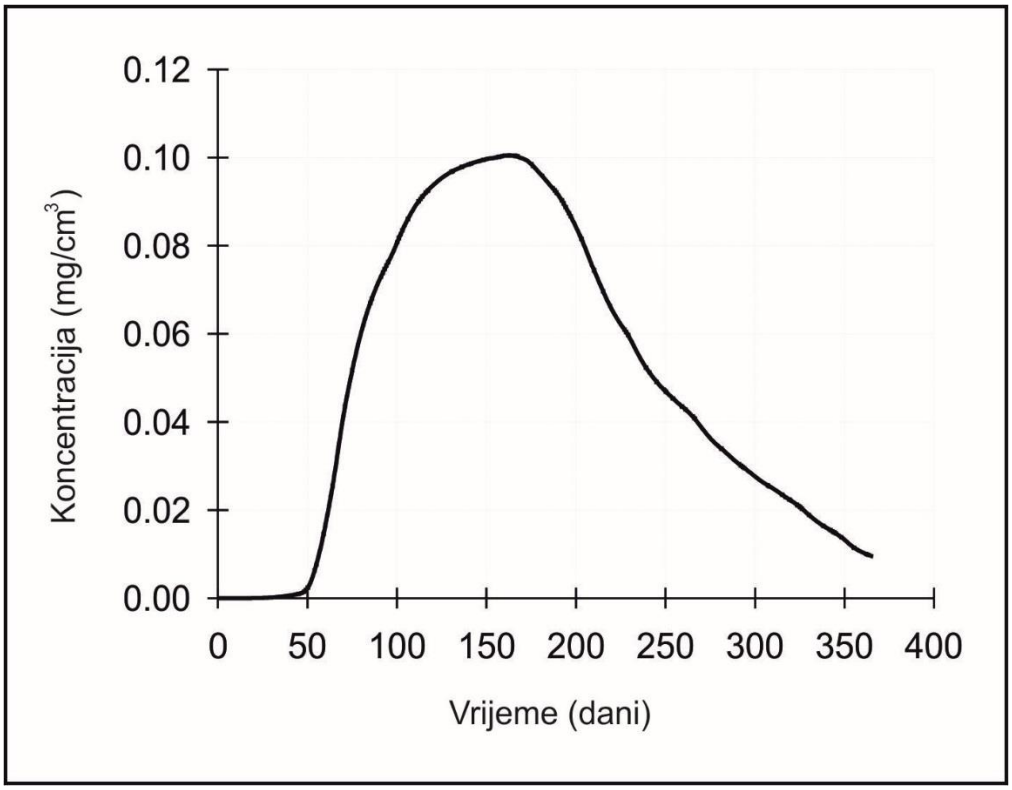
U sljedećem modelu pokušala se dobiti simulacija transporta zagađivala odnosno amonijevih iona, nitrita i nitrata s pripadnim reakcijskim nitrifikacijskim lancem. U početnim uvjetima je samo koncentracija amonijevih iona postavljena na vrijednost različitu od nule te su drugi dušikovi spojevi nastali pretvorbom koja slijedi lanac nitrifikacije. U simulaciji je dobiveno da amonijevi ioni i nitriti ne prodiru do točke promatranja odnosno do dna profila tla na 120 cm dubine. Koncentracija nitrata u vremenu na dnu profila prikazana je na slici 6.6. Prvo pojavljivanje nitrata na dnu profila događa se 7.dan simulacije, dok se maksimalna koncentracija od 0,1 mg/cm^3 pojavljuje 165. dan simulacije.



Slika 6.6. Simulacija transporta nitrata u pripadajućem nitrifikacijskom lancu

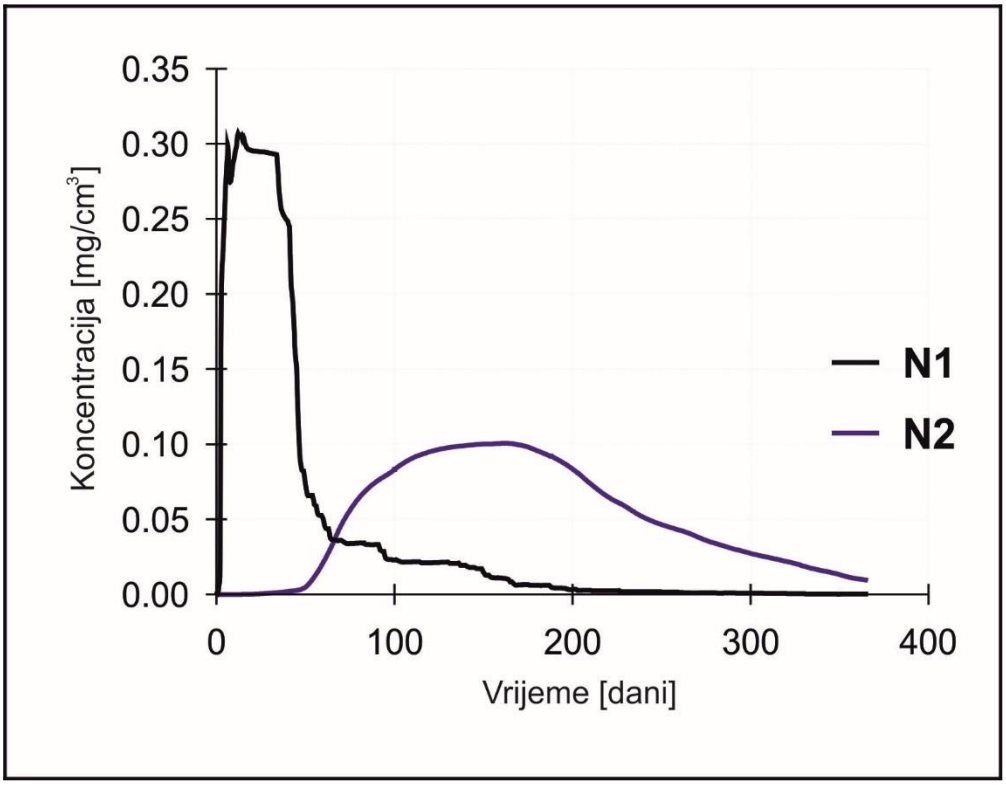
Napravljen je sličan model gdje je simuliran također transport nitrata, ali s direktnom reakcijom iz amonijevog iona u nitrate bez međukoraka nastajanja nitrita. Modelom je u ovom slučaju dobiveno da amoinijevi ioni ne prodiru do dna profila.

Na slici 6.7. prikazan je odnos koncentracije nitrata za drugu simulaciju s dvije otopine. Prikazana je koncentracija u vremenu na dnu profila odnosno na 120 cm. Koncentracije nitrata na dnu profila postižu zvonoliku raspodjelu kroz vrijeme. Prvo pojavljivanje nitrata na dnu je 11. dan, iako je značajno pojavljivanje vidljivo na grafu tek oko 50og dana. Maksimum se pojavljuje 163. dan s koncentracijom 0,1 mg/cm^3.



Slika 6.7. Simulacija transporta nitrata s direktnom reakcijom iz amonijevog iona u nitrate bez međukoraka nastajanja nitrita na dnu profila (120 cm)

Na slici 6.8. prikazan je odnos koncentracije nitrata za simulaciju s dvije otopine. Prikazane su koncentracije na dvije točke promatranja, na plićoj koja odgovara dubini od 20 cm te na dubljoj kojoj odgovara dubina od 120 cm. Vidljivo je da na plićoj točki koncentracije nitrata imaju više maksimuma sa vrijednostima oko 0,3 mg/cm^3 koji se pojavljuju unutar prvih 25 dana. Koncentracije nitrata na dnu profila postižu više zvonoliku raspodjelu kroz vrijeme. Prvo pojavljivanje nitrata na dnu je 11. dan, iako je značajno pojavljivanje vidljivo na grafu tek oko 50og dana. Maksimum se pojavljuje 163. dan s koncentracijom 0,1 mg/cm^3.



Slika 6.8. Simulacija transporta nitrata s direktnom reakcijom iz amonijevog iona u nitrate bez međukoraka nastajanja nitrita (N1-20 cm, N2-120 cm)

7. DISKUSIJA

Hidraulička vodljivost ovisi o određenim fizičkim karakteristikama stijene, sedimenta i tla. Zbog toga se vrijednosti hidrauličkih vodljivosti među različitim tipovima stijena mogu značajno razlikovati. Također značajne razlike mogu se pojaviti i u stijenama iste vrste ovisno o kompakciji, sortiranosti, cementiranosti, raspucalosti, granulometrijskom sastavu, itd. Tako se može dogoditi i da dva pijeska imaju značajno različite vrijednosti hidrauličke vodljivosti zbog različite veličine zrna, sortiranosti, itd. U primjeru ovog rada radi se o profilu tla gdje su sve karakteristike vrlo slične, a kao najznačajniji parametar izdvaja se granulometrijski sastav. Svi intervali ovog profila imaju vrlo slične granulometrijske sastave koji je dominantno silt s prosječnom vrijednosti za silt od 86,89 % te standardnom devijacijom od samo 2,28 %. To znači da bi trebali očekivati vrlo ujednačene i vrijednosti hidrauličke vodljivosti po intervalima profila. Primijenjene su razne empirijske formule za hidrauličku vodljivost te se one u nekim slučajevima značajno razlikuju. Prema rezultatima prikazanim u poglavlju 6 dobiveno je da

najujednačenije rezultate daje formula prema USBR-u, te vrijednosti dobivene programom Rosetta – Lite. Također potrebno je ponovno spomenuti da nisu sve primijenjene formule niti podobne za tlo granulometrijskog sastava kakvo je ovdje istraživano. Hidraulička vodljivost dobivena programom Rosetta-Lite namjenjena je svim tipovima tla te zbog toga na ovom mjestu uzima pretpostavka da su tako dobivene vrijednosti najtočnije te će druge vrijednosti biti uspoređene s njima (Rawls et al., 1982). Može se zaključiti da su prema svim empirijskim formulama dobivene vrijednosti znatno manje, ponekad i više redova veličine, od onih dobivenih Rossetom. Od jednadžbi dobivenih prema Vuković Soro najbliže Rosseta vrijednostima su one dobivene USBR jednadžbom koje su otprilike 10 puta manje. Razlog ovakvog odstupanja mogao bi biti u granulometrijskom sastavu. Naime već je spomenuto da većina tih jednadžbi nije primjenjiva na istraživano tlo. Također sve jednadžbe kosriste efektivni promjer zrna izražen preko d_{10}. U istraživanom tlu, s obzirom na izvjesnu glinovitost (6,37% – 13,23%), d_{10} je vrlo niska vrijednost najčešće u području dimenzija gline. S obzirom da jednadžbe nisu prilagođene takvim tlima (d_{10} vrlo često niži od 0,005), te da dodatno faktor d_{10} ima potenciju 2 što uzrokuje još niže vrijednosti. Dodatno u orginalnim oblicima triju formula (Kozeny/Carman, Slicter, Terzaghi) nije naveden parametar d_{10} nego neko srednje zrno koje je u svakom slučaju veće od d_{10} što vodi smanjivanju ili potpunom uklanjanju podcjenjivanja navedenih jednadžbi. Iz navedenog možemo zaključiti da je glavni uzrok podcjenjivanja hidrauličke vodljivosti upravo zbog problematike vezane uz parametar efektivnog zrna (Urumović, 2013) ili zbog neprijenjivosti jednadžbe za ispitivani tip tla.

Dodatno je potrebno u nekim od uzoraka pretpostaviti gdje granulometrijska krivulja sječe određene postotke što uzrokuje dodatne nepreciznosti. USBR jednadžba za razliku od ostalih koristi d_{20} kao efektivni promjer što ima za posljedicu nešto manje podcjenjivanje rezultata s obzirom da su d_{20} vrijednosti ipak veće i nešto bliže pogodnim sedimentima za primjenu jednadžbe. Generalno ostale jednadžbe ne uključujući USBR daju slične rezultate i sličan faktor podcjenjivanja pretpostavljeno najtočnijeg rezultata dobivenog Rosetta – Lite programom. Kada su za navedene tri jednadžbe umjesto d_{10} primjenjeni aritmetički srednji promjeri zrna d_{as} dobivene su znatno veće vrijednosti koje su približno 2 reda veličine veće. Tako je pokazano da su vrijednosti dobivene preko d_{as} mnogo bliže vrijednostima dobivenima programom Rosetta-Lite koje su pretpostavljeno najtočnije.

Prikaz srednjih vrijednosti hidrauličke vodljivosti dobivenih empirijskim jednadžbama (Tablica 6.5.) pokazuje značajno bliže rezultate hidrauličke vodljivosti dobivene parametrom d_{as}.

Tablica 6.5. Prikaz srednjih vrijednosti hidrauličke vodljivosti dobivenih empirijskim jednadžbama

	Hazen (cm/d)	**Kozeny-Carman (cm/d)**	**Breyer (cm/d)**	**Slichter (cm/d)**	**Terzaghi (cm/d)**	**USBR (cm/d)**	**Alyaman i i Sen (cm/d)**	**Rosetta-Lite (cm/d)**
d_{10}/d_{20}	1,19	1,05	1,18	0,37	0,64	3,30	0,98	23,11
d_{as}		32,87		12,72	20,67			

Rosetta-Lite kao srednju vrijednost hidrauličke vodljivosti ispitivanih uzoraka daje 23,11 cm/dan. Vidljivo je iz tablice da je u ovom radu Terzaghijeva jednadžba najbliže toj vrijednosti sa srednjom vrijednosti od 20,67 cm/dan, u odnosu na 0,64 cm/dan s parametrom d_{10}, te se iz tog razloga može smatrati najprimjenjivijom za ovaj tip tla. Kozeny/Carman i Slichter su također značajno primjenjivije s parametrom d_{as} te daju srednje vrjiednosti od 32,87 i 12,72 cm/dan.

Potrebno je spomenuti da su odnosi različitih uzoraka unutar pojedine jednadžbe uglavnom dobri te tako sve jednadžbe procjenjuju da je uzorak VG-4-6 najveće hidrauličke vodljivosti, te većina da je uzorak VG-4-4 najmanje hidrauličke vodljivosti što odgovara i vrijednostima dobivenima programom Rosetta-Lite. Može se zaključiti da sve empirijske jednadžbe dobivene parametrima d_{10}/d_{20} podcjenjuju vrijednosti hidrauličke vodljivosti te u tom smislu nisu primjenjive za ovaj tip tla, ali pokazuju dobre trendove.

Model toka vode za promatrano razdoblje u podudarnosti je s rezultatima padalina izmjerenim na mjernoj postaji Pleso. Kod modela transporta zagađivala rađeno je više modela te će se prvo diskutirati oni dobiveni transportom pojedinog zagađivala. Prvo je modeliran transport amonijevih iona te je iz rezultata vidljivo da oni ne dopiru u periodu od 366 dana do dna profila. Uzrok tome je što je faktor K_d odnosno koeficijent distribucije relativno velik što znači da se lako čestice adsorbiraju na površinu čestica tla što usporava transport i količinu dostupnog zagađivala. Također u svim modelima postavljeno je početno onečišćenje od 1 mg/cm^3 na površini što nije toliko veliki iznos na razini jedne godine s obzirom da se i gnojenje vrši više puta godišnje. Zbog navedenog za amonijeve ione je prikazan drugačiji graf

koncentracija po dubini za različita vremena. Vidljivo je da vremenom amonijevi ioni prodiru sve dublje, ali malom brzinom.

Za transport nitrita i nitrata vrijede isti grafički prikazi s obzirom na iste transportne parametre kao što je K_d koji iznosi blizu 0 za oba spoja te se uglavnom ioni zadržavaju u otopini što im omogućuje bolji transport od amonijevih iona. To je jasno vidljivo na grafovima prikazanim u rezultatima gdje nitrati/nitriti dopiru do dna i imaju zvonoliku raspodjelu koncentracije u vremenu.

Kod simultanog transporta više zagađivala s nitrifikacijskim lancem situacija je nešto složenija. Model također simulira početno zagađenje od 1 mg/cm^3 nultog dana i to samo prvog zagađivala u lancu odnosno amonijevih iona. Vidljivo je opet da amonijevi ioni opet ne dolaze do dna. U ovom slučaju ih osim vezanja na čestice tla u tome onemogućuje i pretvorba u nitrite. Ta dva čimbenika objašnjavaju i relativno niske koncentracije amonijevih iona na promatranoj plićoj dubini. Koncentracija amonijevih iona na plićoj dubini kontrolirana je s ta dva faktora, a dodatno ovisi i o dostupnosti amonijevih iona odnosno količini vode u tlu (što ovisi o atmosferskim uvjetima pretežito padalinama). To za posljedicu ima promjenjivu raspodjelu kroz vrijeme s više maksimuma. Nitrati koji nastaju od amonijevih iona u lancu nitrifikacije zbog navedenih razloga također imaju niske i promjenjive koncentracije. Dodatan razlog za niske koncentracije nitrita je u tome što je konstanta reakcije prvog reda za amonijeve ione puno niža u odnosu na nitrite te zbog toga nitriti sporije nastaju nego što se prelaze dalje u nitrate zbog čega se nekad i preskače ovaj korak s nastankom nitrita (Šimůnek et al., 2013). Konačno nitrati koji jedini prodiru do dna i koji predstavljaju opasnost za vodonosnik pokazuju sličnu raspodjelu kroz vrijeme kao što su pokazali nitrati u pojedinačnom modelu za isključivo nitrate. Maksimum se pojavljuje u sličnom trenutku i slične je vrijednosti. Može se zaključiti da kad se početni točkasti izvor amonijevih iona (u vremenskom i lokacijskom smislu) pretvori u nitrate ti nitrati se dalje ponašaju kao i pojedinačni izvor nitrata.

Kod simultanog transporta zagađivala, ali s nitrifikacijskim lancem s dva spoja za konačne koncentracije nitrata kao potencijalnog zagađivala vodonosnika nema promjena u odnosu na prethodni model. Na dnu profila vrijednosti maksimuma koncentracije nitrata su iste vrijednosti i sličnog dana pojavljivanja kao u prethodnom primjeru. Amonijak također ne dolazi do dna profila. Sličnost se može objasniti neznatnim utjecajem pretvorbe u nitrite jer oni još

brže prelaze i nitrate te se kao što je već spomenuto taj korak može izbaciti što je pokazano i ovim primjerom.

Prema rezultatima iz diplomskog rada Tumara (2016) pH vrijednosti promatranog tla pokazuju vrijednosti od 6,88 – 7,19 što je optimalno za *Nitrosomonas* bakterije i malo ispod optimuma za *Nitrobacter* bakterije (EPA, 2002). Također mogu se spomenuti neka djelomična poklapanja modela i mjerenih rezultata od Tumara (2016). Tako je vidljivo da amonijak ima najviše vrijednost u najplićem intervalu s tendencijom pada po dubini. Također nitriti u nekim horizontima su ispod granica detekcije vjerojatno zbog brzog prijelaza u nitrate. Konačno nitrati pokazuju najviše koncentracije od tri dušikova spoja iz nitrifikacijskog lanca.

8. ZAKLJUČAK

Pokazano je da uzorci tla uzorkovani za potrebe diplomskog rada Tumara (2016), relativno ujednačenog granulometrijskog sastava (Tablica 6.1.) i klasificirane kao prahovi, daju i relativno ujednačene vrijednosti hidrauličke vodljivosti dobivene programom Rosetta-Lite. Hidrauličke vodljivosti dobivene empirijskim jednadžbama s parametrima d_{10}/d_{20} daju znatno niže rezultate za ovo tlo te se mogu smatrati neuporabljivima za ovaj tip tla osim za trendove hidrauličke vodljivosti s pretpostavkom o značajnom podcjenjivanju iste. Empirijske jednadadžbe s parametrom d_{as} značajno smanjuju ili uklanjaju podcjenjivanje te se mogu primjeniti za ispitivano tlo. Kao najprimjenjivija se pokazala Terzaghijeva jednadžba koja daje vrijednosti hidrauličke vodljivosti najbliže onima dobivenima programom Rosetta-Lite. Glavni uzroci podcjenjivanja hidrauličke vodljivosti empirijskim jednadžbama su neprimjenjivost određenih jednadžbi za ispitivano tlo, te problemi vezani uz primjenu pojednostavljenih jednadžbi i pojam efektivnog promjera koji su detaljno objašnjeni u Urumović (2013).

Model toka vode za promatrano razdoblje u podudarnosti je s rezultatima padalina izmjerenim na mjernoj postaji Pleso. Simulacijama transporta zagađivala točnije dušičnih spojeva amonijevih iona, nitrita i nitrata pokazano je da nitriti i nitrati imaju veću sposobnost transporta od amonijevih iona zbog manje sorpcije na čestice tla.

U slučaju transporta s reakcijskim parametrima lanca nitrifikacije može se zaključiti da amonijevi ioni pokazuju još niže koncentracije i nižu sposobnost transporta zbog dodatnog faktora pretvorbe u nitrite uz velik kapacitet sorpcije. Nitriti u ovome slučaju pokazuju također niske koncentracije i slab transport, ali samo zbog utjecaja kemijske reakcije pretvorbe u nitrate koja je brža od reakcije pretvorbe amonijevih iona u nitrite, zbog čega nitriti kratko egzistiraju u otopini i time se skraćuje njihov transport. Nitrati koji što se tiče procesa nitrifikacije ne prelaze u daljnje spojeve imaju najveću opasnost za okoliš osobito otvorene vodonosnike kakvi se javljaju na istraživanom području. Pokazalo se da se oni gotovo jednako lagano transportiraju kao zasebno zagađivalo i kroz proces nitrifikacije.

Simulacija s direktnim prijelazom iz amonijevih iona u nitrate s uračunatim efektom prijelaza u nitrite pokazala je vrlo slično ponašanje kao i model s tri spoja te se može zaključiti da se može ponekad izbaciti korak s nitritima ovisno o cilju istraživanja.

Kao daljnja istraživanja predlaže se detaljnija analiza tla na istom ili bliskom području unutar zagrebačkog vodonosnika s više bušotina radi dobivanja lateralnih promjena svojstava. Također preporuča se detaljnija analiza uzorkovanih tala da bi se dobili precizniji modeli koji nemaju pretpostavljene parametre, tj. odrediti laboratorijski i računski koeficijent distribucije, koeficijent disperzije, itd. Predlaže se da taj model bude što realniji prikaz te je u tu svrhu potrebno prikupiti podatke i o broju i terminima gnojenja kao i količinama gnojiva za najčešći usjev ovoga područja (npr. kukuruz). Također potrebni su podaci o eventualnom navodnjavanju tokom sušnih mjeseci uz meteorološke podatke, te precizniji podaci evapotranspiracije i utjecaja korijenja usjeva. S tim poboljšanim podacima predlaže se napraviti model korištenjem HYDRUS-2D programa radi boljeg prikaza koji uključuje važne lateralne faktore kao što je lateralna disperzivnost.

8. LITERATURA

ALMASRI, M.N., KALUARACHCHI, J., 2007. Modeling nitrate contamination of grounwater in agricultural watersheds. Journal of Hydrology, 343, str. 211-229.

ALYMANI, M.S., SEN, Z., 1993. Determination of Hydraulic Comductivity from Grain-Size Distribution Curves. Ground Water, 31.

BAČANI, A., 2006. Hidrogeologija I. Udžbenik. Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, str. 198.

BAČANI, A., POSAVEC, K., 2009. Elaborat zaštitnih zona vodocrpilišta Velika Gorica. Fond stručnih dokumenata Zagrebačke županije, Zagreb, str. 9-10.

BAČANI, A., POSAVEC, K., 2011. Metode operacijskih istraživanja u hidrogeologiji.Udžbenik. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, str. 123.

BAČANI, A. & ŠPARICA, M., 2001. Geology of the Zagreb aquifer system. 9th International

Congress of the geological society of Greece. September, 26-28 str. 1973-1979, Athens.

BASCH, O., 1981. Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Ivanić-Grad L 33. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.

BASCH, O., 1983. Tumač za Osnovnu geološku kartu SFRJ 1:100 000, list Ivanić-Grad 33. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd, str. 66, 81.

BEYER, W. (1966): Hydrogeologische Untersuchungen bei der Ablagerung von Wasserschadstoffen: Zeitschrift fuer Angewandte Geologie, v.12 N 11, str. 599-606.

BOGUNOVIĆ, M., VIDAČEK, Ž., RACZ, Z., HUSNJAK, S., SRAKA, M., 1996. Namjenska pedološka karta RH mjerila 1:300.000. Agronomski fakultet – Zavod za pedologiju.

BOSANAC, V., 2015. Identifikacija zona pretežitog prihranjivanja/dreniranja zagrebačkog vodonosnika analizom krivulja trajanja rijeke Save i razina podzemne vode. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, str. 60.

BROOKINS, D.G., 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. New York: Springer-Verlag, str. 176.

CANTER, L.W., 1997. Nitrates in groundwater. Norman, Oklahoma, Lewis publishers, Boca Raton, New York, Tokyo, str. 288.

CARMAN, P.C., 1956. Flow of Gases through Porous Media. Butterworths Scientific Publ., London.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002. Office of Ground Water and Drinking Water Standards and Risk Management Division, 1200 Pennsylvania Ave., NW, Washington DC 20004, str. 301.

FILIPOVIĆ, V., 2012. Primjena numeričkog modeliranja u procjeni kretanja vode i koncentracije nitrata u uvjetima hidromorfnih tala. Doktorski rad. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb, str. 175.

FILIPOVIĆ, V., 2013. Numerical Modeling of Water Flow and Contaminant (Nitrates) Transport in Agriculture: Review, Agriculturae Conspestus Scientificus, Vol.78, No. 2, str. 79-84

FILIPOVIĆ, V., PETOŠIĆ, D., NAKIĆ, Z., BUBALO, M., 2013. Prisutnost nitrata u podzemnim vodama: izvori i procesi. Hrvatske vode 21(84), str. 119-128.

HANSON B.R., ŠIMŮNEK, J., HOPMANS J.W., 2006. Numerical modeling of urea-ammonium-nitrate fertigation under microirrigation. Agricultural Water Management 86., str. 102-113.

HAZEN, A.,1892. Some physical properties of sand and gravels, with special reference of their use in filtration. 24th Annual Report, Massachusetts State Board of Health, Pub.Doc.No.34, str. 539-556.

HILLEL, D., 1998. Environmental soil physics. Academic press, Elsevier, San Diego, USA, str. 771.

KOZENY, J., 1927. Ueber kapillare Leitung das Wassers in Boden, Wien, Akad. Wiss. 136(2a) 271.

HRUŠKA, V., 2015. Utjecaj oborina na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na priljevnom području crpilišta Mala Mlaka. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, str. 54.

HUSSAIN, F., NABI, G., 2016. Empiric formulae evaluation for hydraulic conductivity determination based on grain size analysis. Pyrex Journal of Research in Environmental Studies, Vol 3., str. 26-32.

HUSNJAK, S., 2014. Sistematika tla Hrvatske. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, str. 373.

KRISTEK, S., KRISTEK, A., PINTAR, I., TETKIĆ, J., KOCEVSKI, D., 2010. Utjecaj primjene miktobiološkog preparata BactoFil-a na prinos i kvalitetu šećerne repe. Zbornik radova 45. hrvatskog i 5. međunarodnog simpozija agronoma, Osjek: Grafika Osijek, str. 90-94.

MILETIĆ, P., HEINRICH-MILETIĆ, M., 1985. Metodološki pristup istraživanju i gospodarenju rezervama podzemnih voda. Jugoslavenski komitet svjetskih kongresa za naftu, časopis Nafta, Zagreb, str. 92.

NARODNE NOVINE, 125/2013. Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju

NIMMO J.R., 2009. Vadose water. Gene E. Likens, Encyclopedia of Inland Waters, Vol(1), Elsevier, USA, str. 766-777.

NITRATNA DIREKTIVA – 91/676/EEC

ODONG, J., 2007. Evaluation of empirical formulae for determination of hydraulic conductivity based on grain-size analysis. Journal of American Science, No 3., str. 54-60.

OHYAMA, T., SUEYOSHI, K., 2010. Nitrogen Assimiation in Plants: Nitrogen as a major essential element of plants. Research Signpost, Kerala, India, str. 5-8.

POSAVEC, K., 2006. Identifikacija i prognoza minimalnih razina podzemne vode zagrebačkog aluvijalnog vodonosnika modelima recesijskih krivulja. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, str. 89.

RADCLIFFE, D. E., ŠIMŮNEK, J., 2010. Soil Physics with HYDRUS: Modeling and Applications. CRC Press, str. 388.

RAWLS, W.J., BRAKENSIEK, D.L., SAXTON, K.E., 1982. Estimation of soil water properties. American Society of Agricultural Engineers, Vol 25, No.5, str. 1316-1328.

RUŽIČIĆ, S. 2013. Model transporta potencijalno toksičnih elemenata kroz nesaturiranu zonu na području regionalnog vodocrpilišta Kosnica. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, str. 149.

RYAN, P.C., 2014. Environmental and Low Temperature Geochemistry. Wiley Blackwell, John Wiley & Sons, UK, str. 402.

SCHAAP, M.G., LEIJ, F.J., VAN GENUCHTEN, M.TH., 2001. ROSETTA: a computer model for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. Journal of Hydrology, 251, str. 163-176.

SLICHTER, C.S., 1902. The motions of Underground waters, U.S. Geol. Surv. Water-Supply and Irrigation Paper 67, 13-106.

SLICHTER, C.S., 1905. Field Measurement of Rate of Movement of Undergraund Waters, U.S. Geol. Surv. Water-Supply and Irrigation Paper 140.

SRAKA, M. 2005. Pedološka istraživanja. Autorizirana predavanja iz programskog dijela Osnove tloznanstva. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zavod za pedologiju, Zagreb, str. 67.

ŠIMŮNEK, J., BRADFORD, S.A. (2008): Vadose zone modeling: Introduction and importance. Vadose Zone Journal, 7/2, str. 581-586.

ŠIMŮNEK, J., ŠEJNA, M., SAITO, H., SAKAI, M., VAN GENUCHTEN, 2013. The Hydrus-1D Software Package for Simulating the Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably Saturated Media, Version 4.17, HYDRUS Software Series 3, Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, Riverside, California, USA, str. 308.

TERZAGHI, C., 1925. Principles of Soil Mechanics, Eng. News-Record, vol. 95, str. 31.

TINDALL, J.A., KUNKEL, J.R., ANDERSON, D.E., 1998. Unsaturated Zone Hydrogeology for Scientists and Engineers. Prentice Hall, New Jersey, str. 624.

TOPOL, J., ŠARIĆ, G.K., 2013. Simbiotska fiksacija dušika u ekološkoj poljoprivrednoj proizvodnji. Agronomski glasnik, str. 117-134.

TUMARA, D., 2016. Geokemijske i mineraloške značajke tla u priljevnom području crpilišta Velika Gorica. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, str. 84.

URUMOVIĆ, K., 2003. Fizikalne osnove dinamike podzemnih voda. Sveučilišni udžbenik, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, str. 318.

URUMOVIĆ; K., 2013. Parametarska kvantifikacija hidrogeoloških svojstava klastičnih naslaga na primjerima pokusnih polja u sjevernoj Hrvatskoj. Doktorski rad. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, str. 215.

VELIĆ, J., SAFTIĆ, B., 1991. Subsurface Spreading and Facies Characteristics of Middle Pleistocene Deposits between Zaprešić and Samobor. *Geološki vjesnik*, 44, str. 69-82.

VELIĆ, J., DURN, G., 1993. Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phase during Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia, *Geologia Croatica*, vol. 46, no. 1., str. 71-90.

VIERS H.J., LIPTZIN, D., ROSENSTOCK S.T., JENSEN B.V., HOLLANDER D.A., MCNALLY, A., KING, M.A., KOURAKOS, G., LOPEZ, M.E., DE LA MORA, N., FRYOFF – HUNG, A., DZURELLA N.K., CANADA, H.E., LAYBOURNE, S., MCKENNEY, C., DARBY, J., QUINN F.J. & HARTER, T., 2012. Nitrogen Fertilizer Loading to Groundwater in the Central Valley. Center for Watershed Sciences, University of California, Davis, str. 323.

VUKOVIĆ, M., SORO, A., 1992. Determination of hydraulic conductivity of porous media form grain size composition, Water Resources Publications, Littleton, Colorado.

VULIĆ, M., 2015. Upotreba koeficijenata korelacije u procjeni podrijetla nitrata na području zagrebačkog vodonosnika. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, str. 56.

ZHOU, Z., 2015. A Global Assessment of Nitrate Contamination in Groundwater, Igrac, Netherlands, str. 5-6.

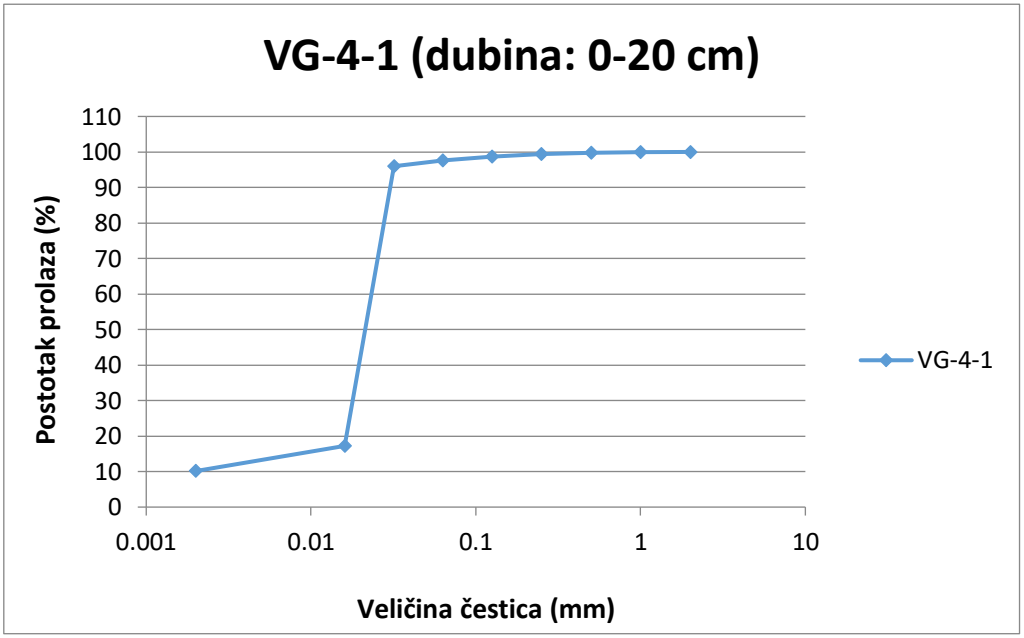
ŽUGAJ, R. 2000. Hidrogeologija. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, str. 407.

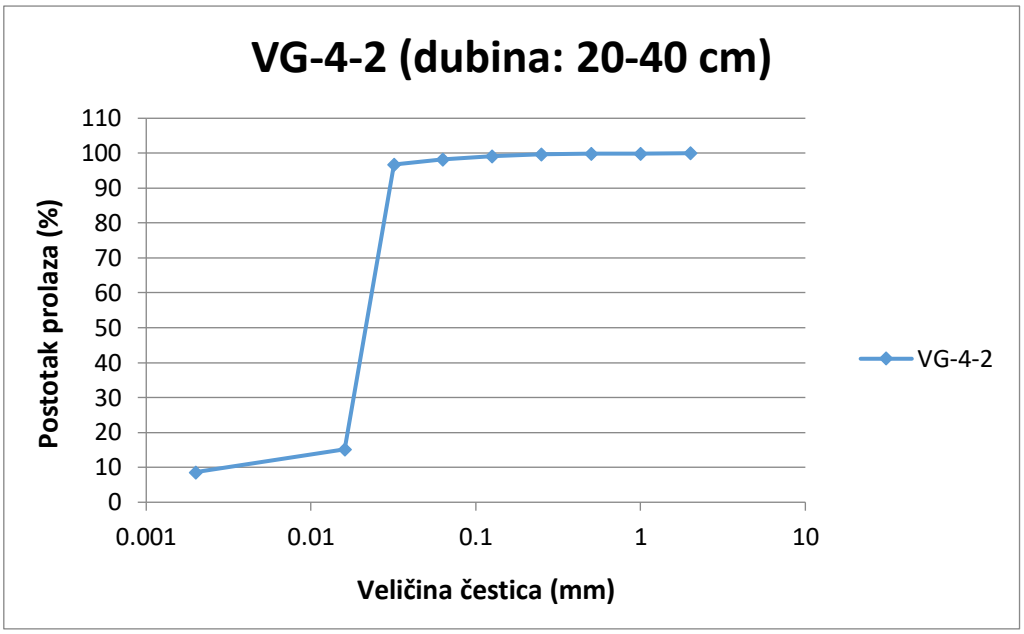
YOUNG, H.D., FREEDMAN, R.A., 2000. Sears and Zemansky's University Physics. Tenth edition. Addison – Wesley Longman, Inc., str. 35.

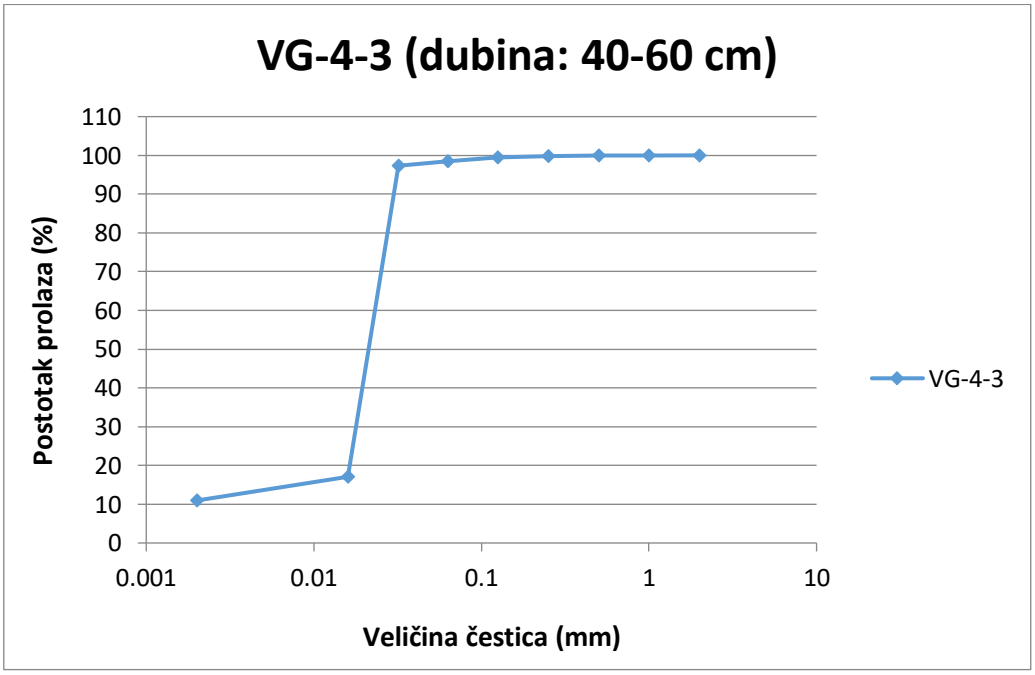
WANG, J.F., ANDERSON, M.P., 1982. Introduction to Groundwater Modelling. Freeman, San Francisco, str. 237.

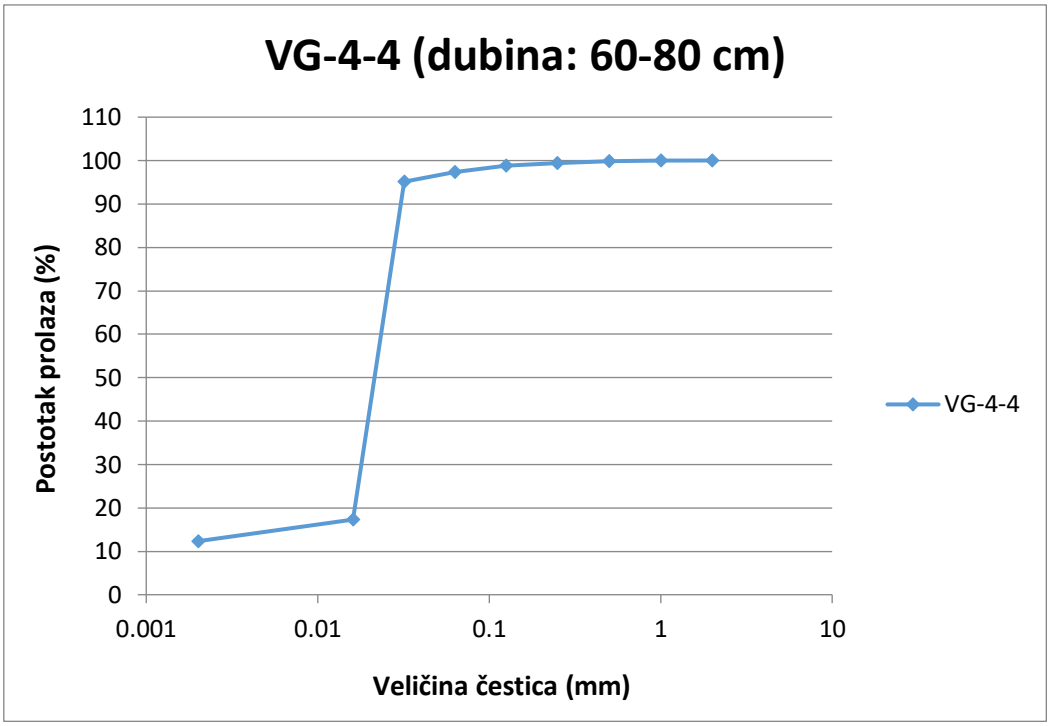
WILSON, W.E., MOORE, J.E., 1998. Glossary of Hydrology. American Geological Institute, Alexandria, Virginia.

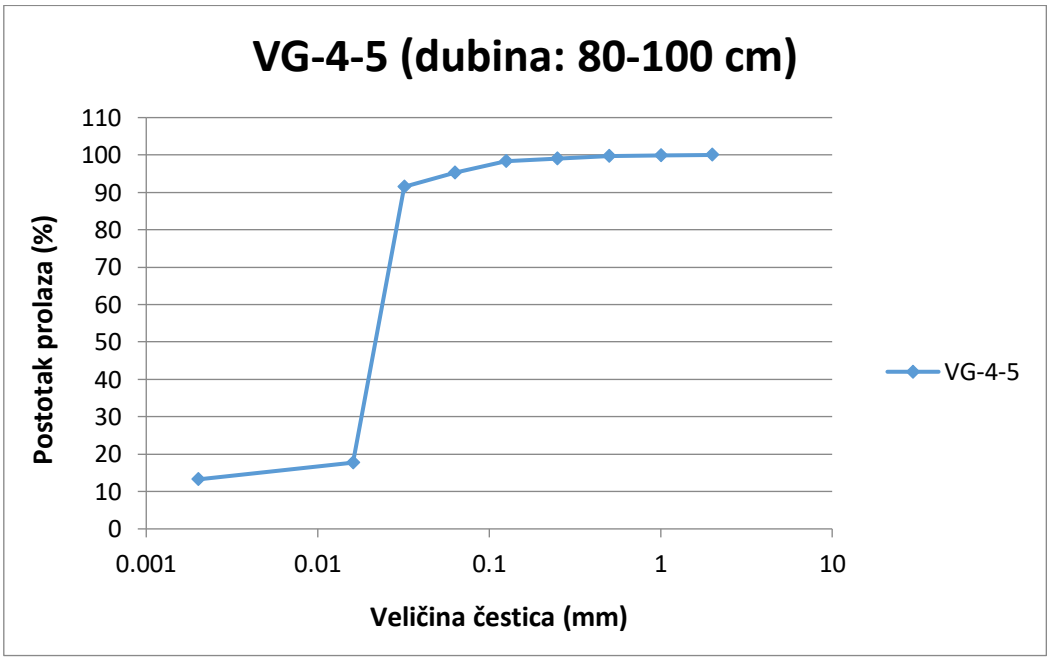
Prilog 1. Granulometrijske krivulje analiziranih uzoraka

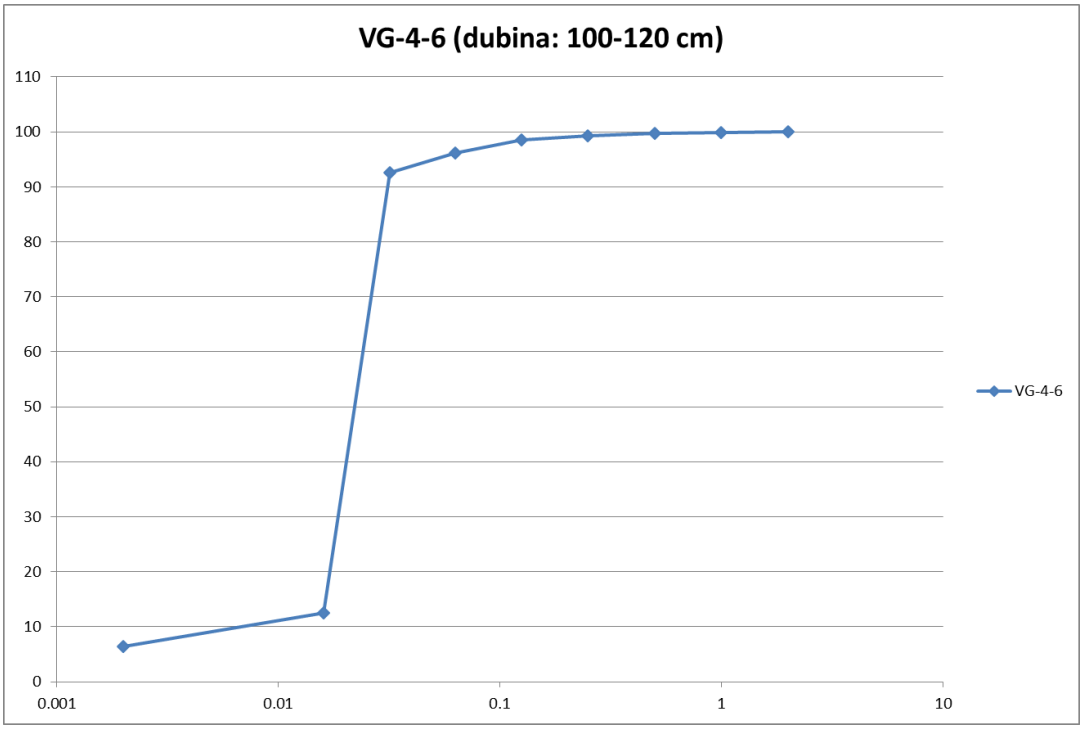



VG-4-2 (dubina: 20-40 cm)
Postotak prolaza (%)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.001
0.01
0.1
1
10
Veličina čestica (mm)
VG-4-2


VG-4-3 (dubina: 40-60 cm)
Postotak prolaza (%)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.001
0.01
0.1
1
10
Veličina čestica (mm)
VG-4-3


VG-4-4 (dubina: 60-80 cm)
Postotak prolaza (%)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.001
0.01
0.1
1
10
Veličina čestica (mm)
VG-4-4


VG-4-5 (dubina: 80-100 cm)
Postotak prolaza (%)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.001
0.01
0.1
1
10
Veličina čestica (mm)
VG-4-5


VG-4-6 (dubina: 100-120 cm)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.001
0.01
0.1
1
10
VG-4-6