

Potencijalno onečišćenje tla i podzemne vode teškim metalima na području Podravine

Smijulj, Renato

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:169:512081>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij Geologije okoliša

POTENCIJALNO ONEČIŠĆENJE TLA I PODZEMNE VODE TEŠKIM METALIMA NA
PODRUČJU PODRAVINE

Diplomski rad

Renato Smijulj

GI370

Zagreb, 2021.

POTENCIJALNO ONEČIŠĆENJE TLA I PODZEMNE VODE TEŠKIM METALIMA NA PODRUČJU PODRAVINE

RENATO SMIJULJ

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, 10002 Zagreb

Sažetak

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada su tla s područja Podravske Sesvete. Cilj rada bio je laboratorijskim istraživanjima odrediti geokemijske karakteristike tla u svrhu karakterizacije potencijalnog onečišćenja tla i podzemne vode s teškim metalima. Laboratorijske analize tla uključivale su: pH, električnu vodljivost (EC), granulometrijski sastav, kapacitet kationske zamjene (CEC), saturaciju bazama, sekvencijsku ekstrakcijsku analizu (BCR) metala te mineralošku analizu difrakcijom na prahu (XRD). Tlo je na lokaciji blago kiselo duž cijelog pedološkog profila. S porastom dubine raste i udio manjih čestica tla. Vrijednosti CEC-a dobro koreliraju sa promjenama u granulometrijskom sastavu. S mineraloškom analizom utvrđen je značajan udio minerala glina što se podudara s granulometrijskom analizom. BCR analizom utvrđeno je kako izmjerene koncentracije metala (Cu i Cr) ne prelaze maksimalno dozvoljene vrijednosti (MDK) propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19). Ukupne koncentracije arsena (As), cinka (Zn) i nikla (Ni) na pojedinim uzorcima prekoračuju MDK vrijednosti, međutim najveći dio teških metala vezan je u rezidualnoj frakciji što ih čini nedostupnim u trenutnim uvjetima okoliša.

Ključne riječi: Podravske Sesvete, tlo, teški metali

Diplomski rad sadrži: 70 stranica, 24 tablica, 36 slika, 7 priloga i 67 referenci.

Jezik izvornika: hrvatski

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

Voditelj: dr. sc. Stanko Ružičić, izvanredni profesor RGNF
Pomoć pri izradi: mag. geol Tomislav Brenko, asistent RGNF

Ocjenjivači: dr. sc. Stanko Ružičić, izvanredni profesor RGNF
dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić, izvanredna profesorica RGNF
dr. sc. Ivan Sondi, redoviti profesor RGNF

Datum obrane: 18.2.2021.

POSSIBLE POLLUTION OF SOIL AND GROUNDWATER WITH POTENTIALLY TOXIC
METALS IN THE AREA OF PODRAVINA

RENATO SMIJULJ

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Deposits,
Pierottijeva 6, 10 002 Zagreb

Abstract

The subject of this study were soil profiles from the Podravske Sesvete location. The aim of this study was to determine the geochemical characteristics of soil through preliminary research in order to characterize the possible pollution of soils and groundwaters with potentially toxic metals. Laboratory analyses included pH, electrical conductivity (EC), soil texture cation exchange capacity (CEC), sequential extraction analysis (BCR) of metals and mineralogical analysis using X-ray powder diffraction (XRD). The soil at the location is slightly acidic along with the entire pedological profile. The increase in depth is accompanied by the decrease in size of mineral particles. The CEC values correlate well with changes in the soil texture. Using mineralogical analyses, a significant proportion of clay minerals was determined, which correlates with the soil texture. The BCR showed that the measured concentrations of metals (Cu and Cr) do not exceed the maximum permissible concentrations as defined by the Croatian Ministry of Agriculture (NN 71/19). In some soil samples, the total concentrations of arsenic (As), zinc (Zn) and nickel (Ni) exceed the maximum permissible concentrations (MDK). However this study has also shown that the most of the investigated toxic metals are bound to the residual fraction, which makes them unavailable in the current environmental conditions.

Keywords: Podravske Sesvete, soil, toxic metals

Thesis contains: 70 pages, 24 tables, 36 figures, 7 appendices and 67 references.

Original in: Croatian

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

Supervisor: Associate Professor Stanko Ružičić, PhD
Technical support and assistance: Tomislav Brenko, MSc.

Reviewers: Associate Professor Stanko Ružičić, PhD
Associate Professor Sibila Borojević Šoštarić, PhD
Full Professor Ivan Sondi, PhD

Date of defense: February 18, 2021, at the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teoretska osnova	2
2.1 Tlo	2
2.2. Tlo kao prirodni filter vode.....	3
2.3 Izvori onečišćenja tla	4
3. Opis istraživnog područja	6
3.1 Geografski položaj	6
3.2 Klima	7
3.3 Geološke značajke	7
3.4 Hidrogeološke karakteristike	10
3.5 Pedološke karakteristike	11
4. Metode istraživanja.....	14
4.1 Terensko istraživanje	14
4.2 Laboratorijsko istraživanje	14
4.2.1 Određivanje boje tla (prema Munsellu)	15
4.2.2. Određivanje kiselosti tla (pH vrijednosti).....	16
4.2.3. Određivanje električne provodljivosti tla (EC).....	17
4.2.4. Granulometrijska analiza	18
4.2.5. Izdvajanje frakcije < 2 µm	20
4.2.6. Određivanje kapaciteta kationske izmjene (CEC)	22
4.2.7. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)	24
4.2.8. Određivanje sadržaja elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS).....	25
4.2.9. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD) ...	29
5. Rezultati istraživanja	32
5.1. Boja tla (prema Munsellu)	32
5.2. Rezultati određivanja kiselosti tla (pH vrijednosti)	32
5.3. Rezultati određivanja električne provodljivosti tla (EC vrijednosti)	35
5.4. Rezultati granulometrijske analize	37
5.5. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene (CEC)	39

5.5.1. Stupanj saturacije bazama (BS)	40
5.6. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize (BCR).....	44
5.6.1 Bakar.....	44
5.6.2 Cink.....	46
5.6.3 Nikal	48
5.6.5 Arsen.....	51
5.7. Rezultati mineraloške analize	53
6. Diskusija	56
6.1. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)	59
6.1.1 Bakar (Cu)	61
6.1.2 Cink (Zn)	62
6.1.3 Nikal (Ni).....	63
6.1.4 Krom (Cr)	64
6.1.5 Arsen (As).....	65
7. Zaključak	67
8. Literatura.....	69

POPIS SLIKA

Slika 2.1. Optimalni volumni sastav tla (<i>Krstanović, 2020</i>)	2
Slika 2.2. Tlo kao filter, pufer i prirodni transformator između atmosfere, biosfere i hidrosfere. (<i>Blum, 2005</i>)	3
Slika 2.3. Izvori onečišćenja tla (<i>Sofilić, 2014</i>)	4
Slika 3.1. Topografska karta područja (modificirano prema geoportal.dgu.hr)	6
Slika 3.2. Modificirana geološka karta užeg područja istraživanja prema Hećimović (1986); Galović i Marković (1975.)	9
Slika 3.3. Pedološka karta užeg područja (modificirano prema envi.azo.hr)	12
Slika 4.1. Munsellov atlas (foto: Josip Šušnjar)	15
Slika 4.2. Mjerenje pH uređajem WTW Multi 340i	16
Slika 4.3. Određivanje električne vodljivosti tla uređajem WTW Cond 3110	17
Slika 4.4. Sijanje (foto: Josip Šušnjar)	18
Slika 4.5. Wentworth-ova skala (<i>Farell, 2012</i>)	19
Slika 4.6. Sedimentacija čestica u menzurama	20
Slika 4.7. Filtriranje uzoraka tijekom CEC	23
Slika 4.8. Pojednostavljeni prikaz AAS (<i>Milas, 2016</i>)	26
Slika 4.9. Atomski spektrometar PerkinsElmer AAnalyst 700 (foto: Dražen Tumara)	27
Slika 4.10. Mjerenje arsena (As) hidridnom tehnikom na atomskom spektrometru Perkins Elmer AAnalyst 700	28
Slika 4.11. Grafički prikaz Braggovog zakona (Slovenec, 2011)	30
Slika 4.13. Rendgenski difraktometar s brojačem „Phillips PW 1830“ (foto: Lucija Mihaljević)	31
Slika 5.1. Grafički prikaz distribucije pH (KCl) vrijednosti na pedološkom profilu	34
Slika 5.2. Grafički prikaz distribucije pH (H ₂ O) vrijednosti na pedološkom profilu	34
Slika 5.3. Grafički prikaz distribucije EC vrijednosti na pedološkom profilu	36
Slika 5.4. Rezultati granulometrijske analize	38
Slika 5.5. Grafički prikaz distribucije CEC-a na profilu tla	39
Slika 5.6. Izmjenjivi kationi natrija po dubini profila	42
Slika 5.7. Izmjenjivi kationi kalija po dubini profila	42
Slika 5.8. Izmjenjivi kationi magnezija po dubini profila	43
Slika 5.9. Izmjenjivi kationi kalcija po dubini profila	43
Slika 5.10. Udio (%) Cu u frakcijama uzoraka	45
Slika 5.11. Grafički prikaz distribucije Cu (mg/kg) po frakcijama na pedološkom profilu	45
Slika 5.12. Udio (%) Zn u frakcijama uzoraka	46
Slika 5.13. Grafički prikaz distribucije Zn (mg/kg) po frakcijama na pedološkom profilu	47
Slika 5.14. Udio (%) Ni u frakcijama uzoraka	48
Slika 5.15. Udio (%) Cr u frakcijama uzoraka	49
Slika 5.16. Grafički prikaz distribucije Cr (mg/kg) po frakcijama na pedološkom profilu	50
Slika 5.17. Udio (%) As u frakcijama uzoraka	51
Slika 5.18. Grafički prikaz distribucije As (mg/kg) po frakcijama na pedološkom profilu	52

POPIS TABLICA

Tablica 4-1. Laboratorijski brojevi i terenski nazivi uzoraka	14
Tablica 4-2. Koraci sekvencijske ekstrakcijske analize (<i>Rauret et al., 2001.</i>)	25
Tablica 5-1. Rezultati određivanja boje tla prema Munsell-ovom atlasu	32
Tablica 5-2. Raspodjela pH vrijednosti na pedološkom profilu	33
Tablica 5-3. Raspodjela EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$) vrijednosti na pedološkom profilu	35
Tablica 5-4. Rezultati granulometrijske analize	37
Tablica 5-5. Raspodjela kapaciteta kationske izmjene ($\text{meq}/100\text{g}$) na pedološkom profilu ...	39
Tablica 5-7. Raspodjela koncentracije Cu (mg/kg) u frakcijama tla na pedološkom profilu. .	44
Tablica 5-8. Raspodjela koncentracije Zn (mg/kg) u frakcijama tla na pedološkom profilu. .	46
Tablica 5-9. Raspodjela koncentracije Ni (mg/kg) u frakcijama tla na pedološkom profilu..	48
Tablica 5-10. Raspodjela koncentracije Cr (mg/kg) u frakcijama tla na pedološkom profilu.	49
Tablica 5-11. Raspodjela koncentracije As (mg/kg) u frakcijama tla na pedološkom profilu.	51
Tablica 5-12. Rezultati analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima	54
Tablica 5-13. Rezultati analize mineralnog sastava glinovite frakcije ($< 2 \mu\text{m}$)	55
Tablica 6-1. Maksimalno dozvoljene količine (MDK) (mg/kg) za poljoprivredna zemljišta (NN 71/2019)	60
Tablica 6-2. Usporedba koncentracije Cu (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)	61
Tablica 6-3. Usporedba koncentracije Zn (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)	62
Tablica 6-4. Usporedba koncentracije Ni (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)	64
Tablica 6-5. Usporedba koncentracije Cr (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)	65
Tablica 6-6. Usporedba koncentracije As (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)	66

POPIS PRILOGA

Prilog 1. Granulometrijska krivulja uzorka PS-P1	73
Prilog 2. Granulometrijska krivulja uzorka PS-P2	74
Prilog 3. Granulometrijska krivulja uzorka PS-P3	75
Prilog 4. Granulometrijska krivulja uzorka PS-P4	76
Prilog 5. Granulometrijska krivulja uzorka PS-P5	77
Prilog 6. Granulometrijska krivulja uzorka PS-P6	78
Prilog 7. Difrakcijske slike originalnih uzoraka	79

1. Uvod

Tlo je jedan od najvažnijih dijelova prirodnog okoliša i uglavnom neobnovljivi prirodni resurs. Također je nositelj brojnih funkcija kao što su proizvodnja hrane, klimatsko-ekološko-biološka regulacija, filtracija vode, puferizacija, temelj infrastrukture, izvor sirovina i kulturna baština. Tlo je potrebno zaštititi i očuvati njegove prirodne funkcije održivim korištenjem tla. Održiva uporaba tla moguća je usklađivanjem svrha svih funkcija tla, isključivanjem ili minimiziranjem onih procesa koji dovode do njegove degradacije (Krstanović, 2020.). Pojava onečišćenih tala i podzemne vode s teškim metalima posljedica je razvoja modernog društva, pa se izvori onečišćenja tla i vode obično nalaze u industriji, poljoprivredi, prometu, urbanim područjima, obradi i odlaganju otpada i mnogim drugima (Sofilić, 2014).

Terensko istraživanje i uzorkovanje provedeno je tijekom srpnja 2017. g. Mjesto uzorkovanja bilo je obradivo poljoprivredno zemljište u okolini naselja Podravske Sesvete, koje se nalazi između Koprivničko-križevačke i Virovitičko-podravske županije na jugoistoku Podravine. Laboratorijska istraživanja su provedena tijekom proljeća i ljeta 2020. g. na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko Geološko Naftnom fakultetu u Zagrebu. U sklopu njih na uzorcima tla određeno je sljedeće: boja tla, pH (kiselost), električna vodljivost (EC), granulometrijski sastav, kapacitet kationske zamjene (CEC), saturaciju bazama, mineraloška analiza primjenom XRD-a, sekvencijska ekstrakcijska analiza za arsen (As), kadmij (Cd), bakar (Cu), cink (Zn), nikal (Ni), olovo (Pb), kobalt (Co) te krom (Cr).

Sva navedena laboratorijska istraživanja obavljena su s ciljem određivanja geokemijske karakteristike tla u svrhu karakterizacije potencijalnog onečišćenja tla i podzemne vode s teškim metalima.

2. Teoretska osnova

2.1 Tlo

Tlo je rastresiti sloj na površini Zemlje, smješten između litosfere i atmosfere, nastao od matične stijene pod utjecajem čimbenika pedogeneze djelovanjem procesa pedogeneze. Tlo nastaje pod utjecajem mnogobrojnih čimbenika od kojih su najbitniji: matični supstrat, temperatura, voda, vjetar, kemijski agensi, biljke, životinje i ljudski utjecaj. Različite značajke tla važne su za njegovu plodnost, odnosno sposobnost da osigura biljkama ključni proces, a to je proizvodnja organske tvari (Sofilić, 2014).

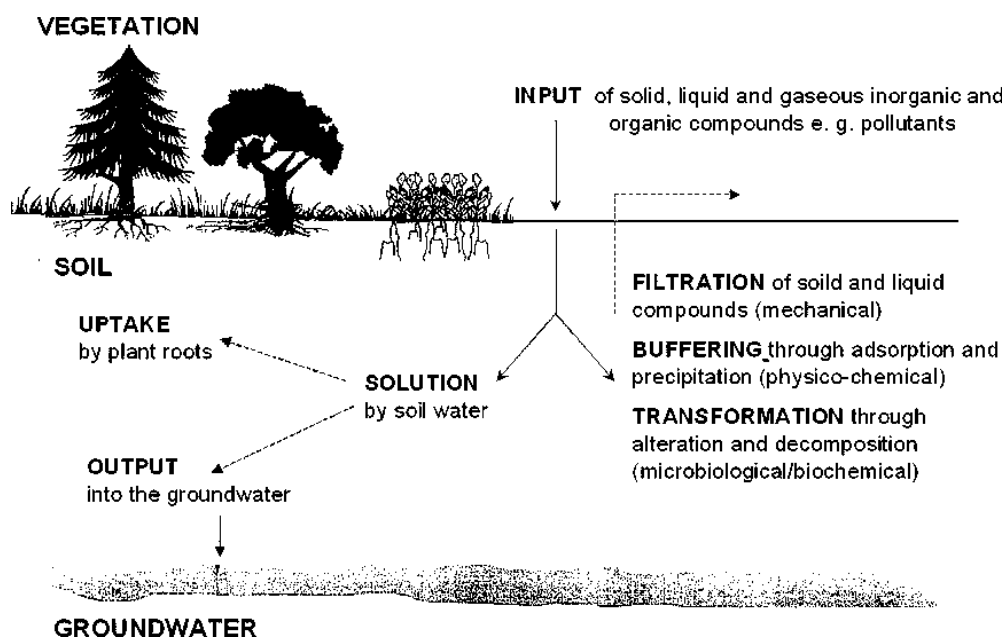
Tlo se sastoji od organske tvari, vode, zraka i minerala, a udio tih komponenti utječe na fizikalna svojstva tla, uključujući teksturu, poroznost, boju tla i strukturu. Kemijska svojstva tla definirana su njegovim kemijskim sastavom, pH, sorpcijom i salinitetom. Tlo je prirodni sustav sastavljen od krute, tekuće i plinovite faze, određen je fizikalnim, kemijskim i biološkim svojstvima te je prirodni izvor vode i hrane, a također i medij filtracije i kruženja elemenata u prirodi. Slika 2.1 prikazuje optimalni volumni sastav tla (Sofilić, 2014).



Slika 2.1. Optimalni volumni sastav tla (Krstanović, 2020)

2.2. Tlo kao prirodni filter vode

Najznačajnija uloga tla je filtriranje vode. Na taj način se sva oborinska voda profiltrira kroz tlo čime se štiti pitka podzemna voda od raznih onečišćenja (Slika 2.3.) (Blum, 2005; Kisić, 2012).



Slika 2.2. Tlo kao filter, pufer i prirodni transformator između atmosfere, biosfere i hidrosfere. (Blum, 2005)

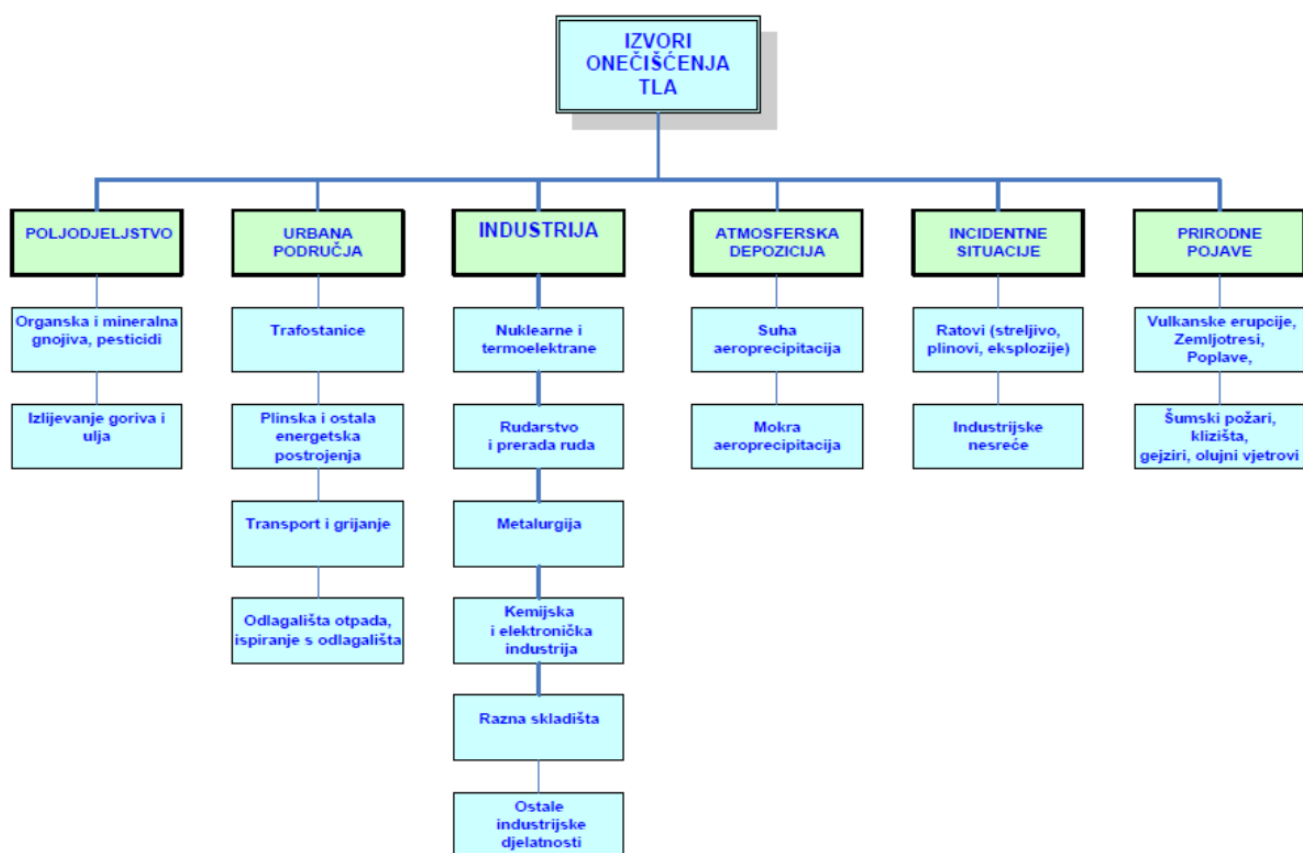
Filtracijsko djelovanje tla ovisi o njegovoj sorpcijskoj sposobnosti koja je izravno povezana s teksturom tla. Ona predstavlja sposobnost tla da u sebi veže i zadržava različite tvari, ione i molekule u otopini tla, koloidne čestice suspendirane u vodi, čestice većih dimenzija i mikroorganizme s kojima dolazi u doticaj (Sofilić, 2014).

Tlo kao univerzalni pročistač čisti i filtrira oborinsku vodu te štiti podzemnu vodu, a time i akvatične ekosustave (vodotoke, jezera i mora) od raznih onečišćenja, tj. kontaminacija (Kisić, 2012).

2.3 Izvori onečišćenja tla

Onečišćenje je stanje koje je nastalo unošenjem štetne tvari u tlo u količini kojom se mijenjaju njegova korisna svojstva i kakvoća, ali bez dokazanog štetnog utjecaja na okoliš, a daljnje korištenje tla je neograničeno ili je uvjetno ograničeno (Sofilić, 2014).

Pojava onečišćenih tala s teškim metalima posljedica je razvoja modernog društva u svim sferama čovjekove djelatnosti, pa se izvori onečišćenja tla obično nalaze u industriji, poljoprivredi, prometu, urbanim područjima, obradi i odlaganju otpada, vojnoj djelatnosti i mnogim drugima (Slika 2.3).



Slika 2.3. Izvori onečišćenja tla (Sofilić, 2014)

S obzirom na veliki broj mogućih onečišćenja tla, može se zaključiti da se onečišćenja mogu podijeliti na prirodne (poplave, klizišta, kiše, vjetrovi, radioaktivno zračenje, sedimentacija vulkanskog pepela i drugo) i antropogene (otpadne vode, gradski mulj, tekuća organska gnojiva, mineralna gnojiva, pesticidi, industrijske emisije i drugo). Nadalje, s obzirom na oblik i

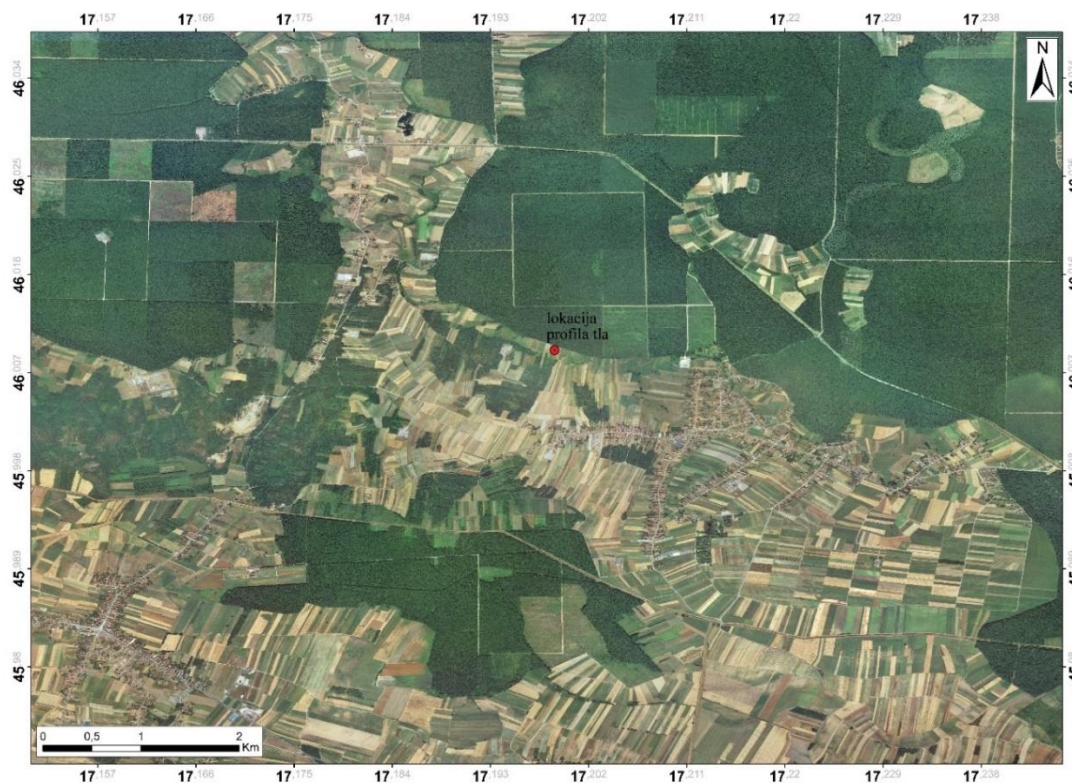
karakteristike izvora onečišćenja, razlikuje se onečišćenje tla jasno ograničenim izvorima (lokalni ili točkasti izvori onečišćenja), ono koje je uzrokovano taloženjem iz atmosfere (difuzivnim izvorima) i ono koje nastaje uz prometnice (linijski izvori) (Sofilić, 2014).

3. Opis istraživanog područja

3.1 Geografski položaj

Podravske Sesvete su općina u Hrvatskoj, nedaleko od grada Đurđevca. Nalaze se u sjeveroistočnoj Hrvatskoj, na krajnjem istoku Koprivničko-križevačke županije, udaljene 5 km od Podravske magistrale na jugu te rijeke Drave na istoku.

Područje istraživanja je smješteno u središnjem dijelu doline rijeke Drave koja pripada Hrvatskom dijelu Panonskog bazena, a to je pretežito nizinsko područje s prosječnom nadmorskom visinom od 120 m. Područje obuhvaća preko 500 km² površine sliva rijeke Drave, smješteno u regiji Podravina na sjeveroistoku Hrvatske. Na sjeveru i sjeveroistoku istraživano područje je omeđeno hrvatsko-mađarskom granicom, a na jugu i jugozapadu Bilogorom (Brenko i dr., 2020). Na slici 3.1. prikazan je topografska karta šireg područja naselja Podravske Sesvete s označenom lokacijom profila tla.



Slika 3.1. Topografska karta područja (modificirano prema geoportal.dgu.hr)

3.2 Klima

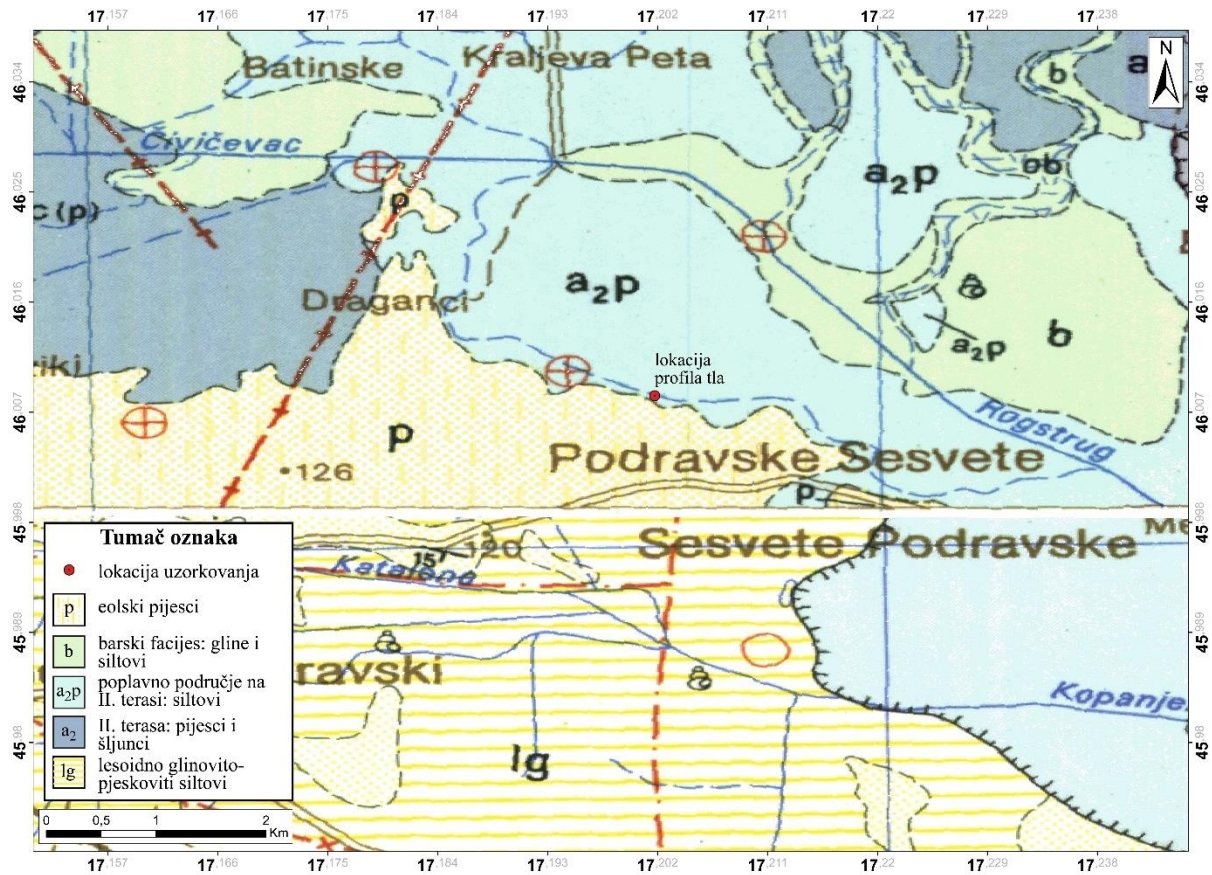
Općina Podravske Sesvete nalazi se u kontinentalnom dijelu Hrvatske te ima kontinentalnu klimu. Prema Köppenovoj klasifikaciji klime, područje zahvata pripada području umjereno tople vlažne klime s toplim ljetom koja ima oznaku Cfb. Köppenova klasifikacija klime nastaje definiranjem srednjeg godišnjeg hoda temperature zraka i količine oborina za pojedino područje (Feletar, 2008). Najveći dio Hrvatske ima klimu razreda C, uključujući i područje općine Podravske Sesvete. Klima razreda C je umjereno topla kišna klima sa srednjom temperaturom najhladnijeg mjeseca koja nije niža od -3°C , a najmanje jedan mjesec ima srednju temperaturu višu od 10°C .

3.3 Geološke značajke

Različite litološke značajke, kao i namjena poljoprivrednog zemljišta karakteriziraju područje istraživanja. Razdoblje porasta temperature i pojave toplije klime oko 11 700 godina (Head, 2019) pokrenulo je otapanje snijega u Alpama, praćeno velikim bujičnim tokovima što je rezultiralo fluvijalnom erozijom uočljivom u mlađim naslagama šljunka iznad starijih sedimenata gline i lesa. Akumulacija pijeska i šljunka te kasnije formiranje humusnog sloja oblikovali su današnju geografiju podravskog područja (Feletar i Feletar, 2008). Područjem dominira velika aluvijalna ravnica s meandrirajućom rijekom Dravom i njezinim pritocima, koja je formirana tijekom kasnog pleistocena i ranog holocena. Naglašena bočna erozija uzrokovala je stvaranje terasa, plićaka, plaža i riječnih otočića, koji su s vremenom uništeni te ponovno stvoreni. Aluvijalna nizina sastoji se od tri riječne terase s pripadajućim materijalom. Treća terasa je najstarija, nastala je krajem kasnog pleistocena i karakterizirana je lesnim glinovito-pjeskovitim muljevima. U vrijeme formiranja terase uobičajeni su naizmjenični suhi i hladni vremenski uvjeti, s primjetnom nakupinom eolskog materijala, pijeska i lesa, koji potječu iz rijeke Drave. Terasa je povremeno poplavljena tijekom toplijih razdoblja, što je omogućilo stvaranje fluvijalnih nakupina. Druga dravska terasa erozijsko-akumulacijskog je karaktera i nastala je tijekom druge Würmske interglacije (Prelogović i Velić, 1988). Prostire se između treće i prve terase, neskladno prekrivajući sedimente treće terase. Ova je terasa prošla sve faze formiranja, od krupnozrnatog šljunkovitog pijeska u podnožju do sitnozrnastih muljeva na vrhu. Na temelju mineralnog sastava (Mutić, 1975) može se pretpostaviti da je ovaj materijal podrijetlom iz istočnih Alpa. Prva terasa, smještena između druge terase i kanala rijeke Drave,

najmlađa je i nastala je tijekom trećeg Würmovog interglacijala. Ona je izmijenjena zbog trenutnog toka i meandra rijeke. Formiranje prve terase rijeke Drave obuhvaćalo je samo nekoliko faza formiranja poplavnog područja, pa je stoga njezina površina neravna i često je poplavljena tijekom visokih vodostaja. Glavni sedimentni materijali na ovoj terasi su pijesak, šljunkoviti pijesak i pješčani šljunak (Šimunić i dr., 1990).

Poplavni sedimenti nastali su taloženjem sitnozrnog materijala nakon velikih poplava i bujica, i dok se rijeka vraćala natrag u riječni kanal. Dominantni materijali su pjeskovite gline i glinoviti mulj s prijelazom prema sitnozrnatom materijalu, uglavnom muljevitim glinama. Poplavni sedimenti često su prekriveni značajkama horizonta tla nastalim raspadanjem organskih materijala (Hećimović, 1987). Budući da je Drava meandrirajuća rijeka, postoji nekoliko napuštenih korita, od kojih neka još uvijek sadrže vodu, tvoreći mrtvaje i područja ribnjaka. Napuštena korita nastaju kao posljedica pronalaženja novih protoka i istodobno presijecanja postojećih korita. Napuštena korita često se nalaze na prvoj i drugoj riječnoj terasi s fluvijalnim taloženjem sitnozrnih materijala poput muljevitog pijeska i mulja. Močvarni sedimenti vrlo su često povezani s napuštenim koritima. Sastoje se od muljevitih glina, glinovito-pjeskovitih muljeva i gline s organskim komponentama. Naslage treseta ponekad se nalaze ispod glina (Bognar, 2008). Eolske naslage pijeska važan su dio litologije koja prekriva treću riječnu terasu. Te su naslage bile dio riječnih sedimenata Drave koji su zbog jakog vjetra prebačeni na jugozapad rijeke, gdje se danas nalaze. Debljina pijeska je promjenjiva, s do 2 m na brežuljkastom reljefu i do 10 m debljine u zaravnjenim predjelima (Pavelić i dr., 2016; Galović, 2016).



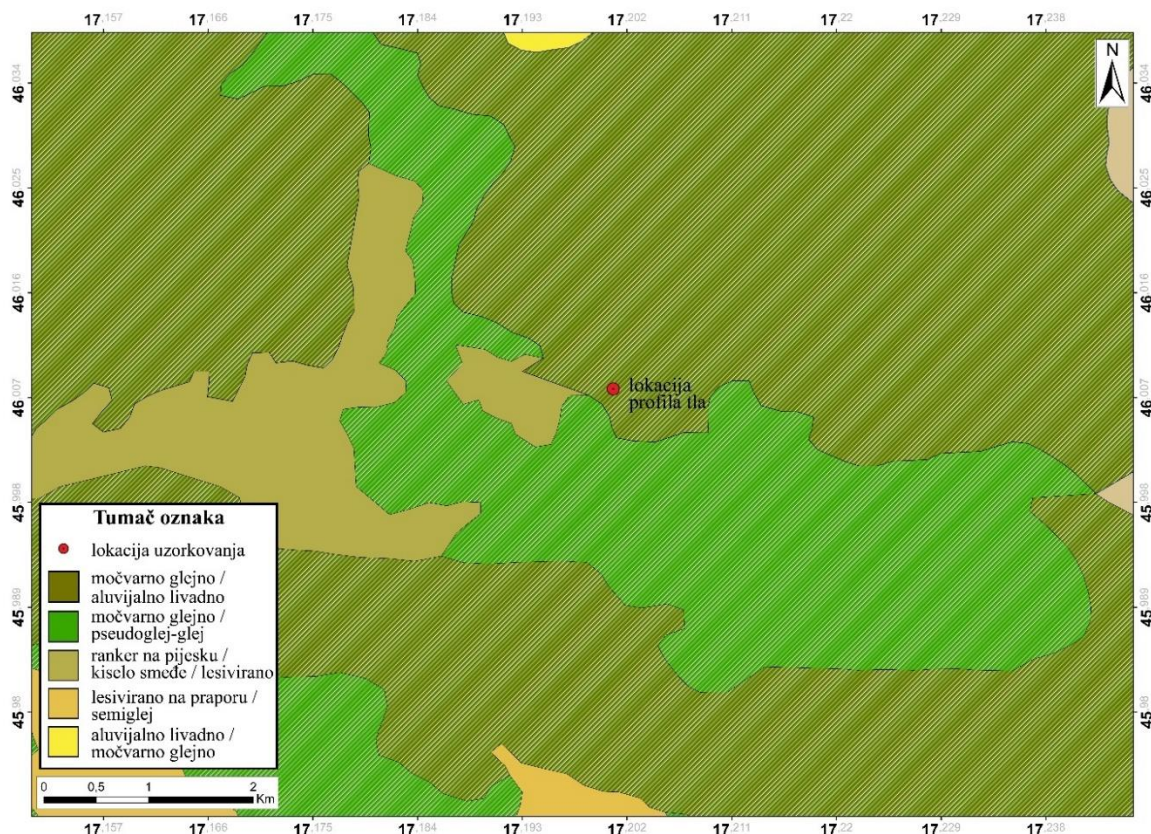
Slika 3.2. Modificirana geološka karta užeg područja istraživanja prema Hećimović (1986); Galović i Marković (1975.)

3.4 Hidrogeološke karakteristike

Rijeka Drava je tipična ledenjačka rijeka s najvišim vodostajima krajem proljeća i ljeta (svibanj, lipanj i srpanj) i najnižim vodostajima tijekom zimskog razdoblja (siječanj i veljača). Ova vrsta hidrološkog režima ponekad dovodi do poplave okolnih riječnih terasa. Hidrogeološke značajke mijenjale su se tijekom vremena kao rezultat ljudskih aktivnosti, uglavnom zbog građevinskih radova izvedenih u različito vrijeme kroz povijest (Tadić i Brleković, 2018). Posljednjih su godina zabilježeni opadajući linearni trendovi vodostaja. Organizirana zaštita od poplave i izgradnja manjih kanala započeli su u 19. stoljeću. U današnje vrijeme poplave se rijetko pojavljuju jer su promijenjene prirodne hidrološke značajke (Kiss i Andrási, 2017). Hidrogeološke značajke vodonosnika rijeke Drave produkti su tektonske aktivnosti i fluvijalnog taloženja unutar riječne ravnice. Vodonosnik je zatvoren u nekim dijelovima istraživanog područja, dok je u drugima otvoren zbog heterogenosti klastičnog materijala. Podzemne vode su međusobno povezane s vodostajem rijeke Drave i postoji dominantna odvodnja podzemne vode u rijeku Dravu (Brkić i dr., 2010). Prema Brkić i Briški (2018) oborine su glavni izvor obnavljanja podzemne vode. Razina podzemne vode nalazi se na nekoliko metara ispod površine, ali može doseći i razinu površine. Vrijednosti pH za promatranu podzemnu vodu kreću se od 6,60 do 7,90, što znači da je podzemna voda vrlo slabo kisela, do neutralna i blago alkalna. Reduktivni uvjeti su vrlo nepravilni u vodonosnom sloju i variraju od $-73,2$ mV u jednom piezometru do 319 mV u drugom piezometru. Samo je 15% podzemnih voda zasićeno kisikom, dok je preostalih 85% osiromašeno kisikom, što znači da prevladavaju reduktivni uvjeti. Sustav vodonosnika obogaćen je željezom, arsenom i manganom, koji povremeno mogu premašiti najveću dopuštenu koncentraciju za pitku vodu (Kopić i dr., 2016). Koncentracije Fe i Mn posebno su povećane u središnjem dijelu istraživane regije, pri čemu koncentracije Fe premašuju maksimalno dopuštene koncentracije i do nekoliko puta. Ovakva obogaćenja u vodi mogu se podjednako uočiti i na lijevom i na desnom poplavnom području rijeke Drave. Prirodno povećane vrijednosti arsena tipične su za vodonosni sustav i podzemne vode Panonskog bazena (Rowland i dr., 2011).

3.5 Pedološke karakteristike

Najčešći tipovi tla na istraživanom području su fluvijalna i glejna tla, smještena na pleistocenskim i holocenskim sedimentima, a stagnosoli i regosoli sporadično se pojavljuju u nekim dijelovima. Istraživani pedološki profil nalazi se u glejnim tlima (Slika 3.3.), koja nastaju zbog specifične kombinacije pedogenetskih čimbenika u mikrodepresijama s relativno plitkom podzemnom vodom. Glejna (vodena tla) tla općenito karakteriziraju pojave lokalnih redoksimorfničkih obilježja, uglavnom Fe oksihidroksida, kao rezultat taloženja i mobilizacije zbog složenih i promjenjivih redoks uvjeta (Husnjak, 2014). Glejna tla pretežno se javljaju na starijim, fluvijalnim nakupinama s dobrom vodoravnom i okomitom propusnošću. Donji dijelovi profila tla uglavnom su ispod razine podzemne vode. Zbog toga su donji dijelovi profila tla obično sivkaste ili plavkaste boje, što ukazuje na anaerobno i reducirajuće okruženje (Brenko i dr., 2020). Horizonti tla su slabo razvijeni, a najčešće je razvijen samo početni humusni horizont (A), posebno u poplavljenim područjima. Fizičke i kemijske značajke glejnih tla heterogene su i vertikalno i bočno (Brenko i dr., 2020). Fluvijalna tla karakteriziraju specifični mehanizmi stvaranja fluvijalnih sedimenata. Česta poplava i transport suspendiranih čestica pogoršava pedogenetske procese i stvaranje horizonata tla. U ovoj vrsti tla podzemne vode obično se nalaze unutar prvog metra profila tla. U zoni stagnacije podzemnih voda može se stvoriti glejni horizont (G) (Husnjak, 2014). U nastavku se nalazi detaljni opis aluvijalnog tla, močvarnog tla i pseudogleja koji se nalaze na području istraživanja.



Slika 3.3. Pedološka karta užeg područja (modificirano prema envi.azo.hr)

Aluvijalno tlo (Fluvisol)

Aluvijalno tlo formira se uz riječne poloje gdje poplavne vode nanose novi materijal na površinu. Glavno morfološko svojstvo tih tala jest slojevitost građe profila. Na površini se razvija inicijalni humusno akumulativni (A) horizont. Građa profila jest (A)I-III, gdje rimski brojevi označavaju slojeve sedimentacije. Jedan dio tih tala obranjen je od poplava i koriste se kao vrlo dobre oranice, naročito ako su duboka tla bez utjecaja visoke razine podzemne vode. To su vrlo propusna, prozračna tla, varijabilne teksture u profilu, s pješčanim slojem na dnu. Dobro se obrađuju, nisu plastična i zbijena, rahla su i nisu ljepljiva (Lončarević, 2014).

Močvarno tlo (Gleysol)

Močvarno glejno tlo je hidromorfno tlo koje pripada glejnoj klasi tla. Nastaje na području povremeno plavljenih priterasnih terena i širih depresija iznad poloja velikih riječnih dolina s matičnim supstratom koji čine fluvijalni nanosi i pretaloženi lesni materijali. Za to tlo je karakterističan hipoglejni način vlaženja, podzemnom vodom koja značajno varira. Građa

pedološkog profila ovog močvarno glejnog tla je Aa-Gr, pri čemu se ispod humusno akumulativnog horizonta nalazi glejni redukcijski horizont. Kemijska svojstva tla su vrlo povoljna, ali fizikalni su nepovoljna zbog velikog sadržaja glinastih čestica, vertičnih svojstava i loših vodozračnih odnosa.

Pseudoglej (Stagnosols)

Pseudoglej je hidromorfno tlo koje pripada pseudoglejnoj klasi. Karakterizira ga pojava pseudoglejnog horizonta, tako da je građa profila A-Eg-Bg-C. Hidromorfne značajke kod ovog tla odnosno znakovi pseudooglejavanja, rezultat su dužeg stagniranja oborinske vode tijekom godine na vrlo slabo propusnom Bg horizontu. Zbog toga se javlja nedostatak zraka u gornjem dijelu profila. Karakterizira ga izmjena suhog i vlažnog razdoblja u kojima se događaju procesi redukcije odnosno oksidacije što mu daje karakterističan „mramorirani“ izgled sivo-hrdaste boje. Ta su tla siromašna organskom tvari te vrlo kisela do kisela što uzrokuje i inaktivaciju stvorenih ili dodanih hranjiva u tlo, prije svega fosfornih. S obzirom na formu reljefa na kojoj se javlja, nalazi se u dva podtipa: obronačni i na zaravni (Lončarević, 2014).

4. Metode istraživanja

4.1 Terensko istraživanje

Uzorci tla su uzorkovani tijekom 2017. g. prilikom terenskih istraživanja Tomislava Brenka , stoga će u ovom radu biti samo opisane laboratorijske metode korištene za izradu ovog diplomskog rada. Uzorci su uzeti s jednog profila tla na lokaciji „Podravske Sesvete – Popovec“. Dubine uzorkovanja, kao i terenske oznake uzoraka su prikazane u tablici 4-1.

4.2 Laboratorijsko istraživanje

Uzorci su uvedeni u laboratorijski dnevnik te im je dodijeljen laboratorijski broj (Tablica 4-1.).

Uzorci su osušeni, homogenizirani te četvrtani. Nakon prosijavanja pomoću sita otvora 2 mm masa uzoraka je podijeljena prema potrebama pojedinih grupa laboratorijskih metoda.

Tablica 4-1. Laboratorijski brojevi i terenski nazivi uzoraka

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja	Laboratorijska oznaka uzorka
PS-P 1	0-40 cm	5862
PS-P 2	40-70 cm	5863
PS-P 3	70-100 cm	5864
PS-P 4	100-140 cm	5865
PS-P 5	140-170 cm	5866
PS-P 6	170-200 cm	5867

4.2.1 Određivanje boje tla (prema Munsellu)

Boja tla određena je korištenjem Munsellovog atlasa (Munsell soil color charts, 1994) sa karticama boja, podijeljenim prema vrijednostima. Vrijednosti za karakterizaciju boje prema Munsellu su:

- Hue – označava pripadnost osnovnoj boji: crvena, žuta, zelena, plava, ljubičasta
- Value – označava svijetlost boje (očitava se na lijevom rubu)
- Chroma – označava saturaciju boje (tj. jačinu, očitava se na donjem rubu)

Postupak je jednostavan, rasprostre se uzorak po bijeloj podlozi te se pronade najbolje odgovarajuća kartica. Odgovarajuća kartica se izvadi iz registratora te drži tik iznad uzorka, kako bi se provjerilo poklapanje boje.

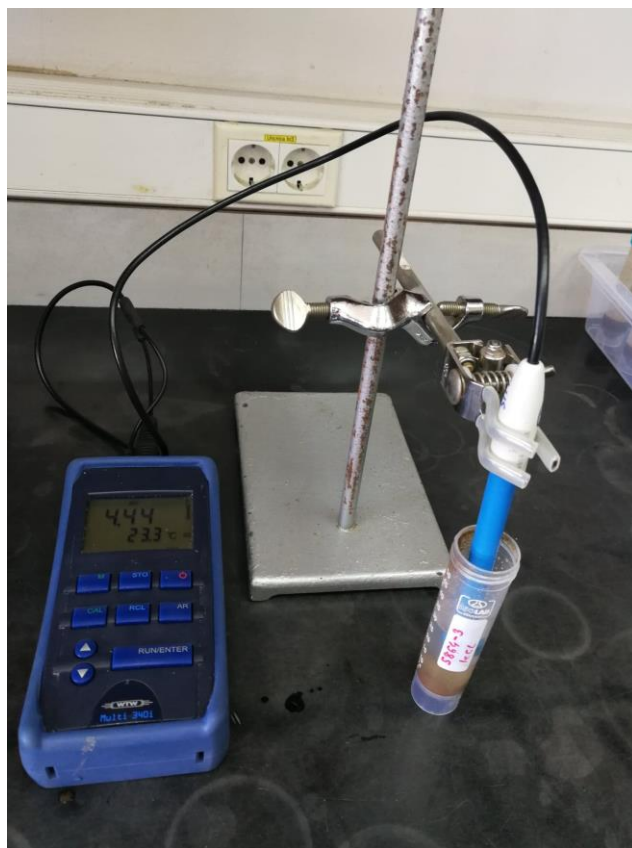


Slika 4.1. Munselov atlas (foto: Josip Šušnjar)

4.2.2. Određivanje kiselosti tla (pH vrijednosti)

Vrijednost pH predstavlja negativan logaritam koncentracije vodikovih iona u uzorku. Vrijednost koncentracije iona u uzorku tla ovisi o raznim procesima koji se odvijaju u tlu kao što su sorpcija, precipitacija, hidroliza te redukcijsko-oksidacijski procesi. Promjena pH vrijednosti u tlu između ostalog utječe na kapacitet ionske izmjene glina, promjenu saliniteta te topivost oksida (Zwahlen, 2004).

Za određivanje pH korišten je instrument WTW Multi 340i (Slika 4.2). Mjerenje je provedeno pomoću međunarodnog standarda (ISO 10390:2005) koji propisuje instrumentalnu metodu za rutinsko određivanje pH pomoću staklene elektrode u suspenziji uzorka 1 mol/l kalijevog klorida u omjeru 1:5. Procedura mjerenja je jednostavna. Elektroda se spoji na uređaj, koji se potom upali i kalibrira uz pomoć kalibracijskih pufera. Zabilježi se stabilizirani signal s dva decimalna mjesta.



Slika 4.2. Mjerenje pH uređajem WTW Multi 340i

4.2.3. Određivanje električne provodljivosti tla (EC)

Vrijednost električne provodljivosti uzorka tla proporcionalan je sadržaju lako topivih soli i izmjenjivih kationa prisutnih u tlu. Njihovom disocijacijom (oslobađanjem) u vodenoj suspenziji dolazi do povećanja provodljivosti tekućine. Električna provodljivost se izražava u $\mu\text{S}/\text{cm}$ ili mS/cm , ako je sadržaj soli visok. Za određivanje električne provodljivosti u uzorcima tla korišten je instrument WTW Cond 3110 (Slika 4.3.) Uzorak se prije analize tretira na isti način kao i prilikom određivanja pH vrijednosti.



Slika 4.3. Određivanje električne vodljivosti tla uređajem WTW Cond 3110

4.2.4. Granulometrijska analiza

Laboratorijsko određivanje veličine zrna u sedimentima ili granulometrijska analiza najčešće se provodi postupcima sisanja i pipetiranja.

Metodom sisanja se najjednostavnije određuju veličine čestica tla. Korištenjem više sita različitih dimenzija otvora pora dobiva se više frakcija čestica tla. Frakcije su ostatak koji ostaje nakon prosijavanja kroz sito i definirane su dimenzijama otvora sita iznad i ispod. Ostatak čestica koja su dimenzijom manje od najmanje dimenzija otvora sita te su prošle kroz te otvore naziva se prosjev i nalazi se u vodi u obliku suspenzije (Tumara, 2016). Pri izradi ovo rada je korištena modificirana Wentworth-ova ljestvica za definiranje naziva frakcije (Slika 4.5).

Granulometrijska analiza pipetnom metodom temelji se na Stokes-ovom zakonu. Prema tom zakonu, gušće čestice tonu brže od čestica manje gustoće kada su suspendirane u tekućini. Dvije glavne pretpostavke su da su sve čestice sferične i jednake gustoće, iako te pretpostavke u praksi nisu u potpunosti zadovoljene. Frakcija praha i gline određuju se pipetnom metodom.



Slika 4.4. Sisanje (foto: Josip Šušnjar)

Grain Diameter			Wentworth Size Class		
millimeters	microns	phi			
— 256		-8.0		Boulder	Gravel
— 64		-6.0		Cobble	
— 4.0	4000	-2.0		Pebble	
— 2.0	2000	-1.0		Granule	
1.41	1410	-0.5	vcU	Very coarse sand	Sand
— 1.0	1000	0.0	vcL		
.71	710	0.5	cU	Coarse sand	
— 0.5	500	1.0	cL		
0.35	350	1.5	mU	Medium sand	
— 0.25	250	2.0	mL		
0.177	177	2.5	fU	Fine sand	
— 0.125	125	3.0	fL		
0.088	88	3.5	vfU	Very fine sand	
— 0.0625	62.5	4.0	vfL		
— 0.002	2.0	9.0		Silt	Mud
				Clay	

Slika 4.5. Wentworth-ova skala (*Farell, 2012*)

4.2.5. Izdvajanje frakcije $< 2 \mu\text{m}$

Nakon same granulometrijske analize slijedi izdvajanje glinovite frakcije. Nije kvantitativno, već je izdvojeno onoliko frakcije koliko je bilo potrebno za daljnje analize. Sama izdvojena frakcija je iskorištena za određivanje CEC-a, odnosno kapaciteta ionske zamjene i za rendgensku difrakciju na prahu (XRD). Odvajanje glinovite frakcije je provedeno na temelju Stokes-ova zakona.

Odvagnuto je po 10 g uzorka koji se stavljaju u sedimentacijske cilindre volumena 1L. Cilindri za sedimentaciju se dobro promućkaju i homogeniziraju. Prema Stokes-ovom zakonu čestice različitih dimenzija imaju i različito vrijeme taloženja. U određeno vrijeme je odpipetiran volumen suspenzije koji sadrži glinovitu frakciju. Nakon pipetiranja sadržaj se ispusti u osušeni, ohlađeni i izvagani porculanski lončić, te osuši preko noći na vodenoj kupelji. Cilindar se nadopuni do oznake od 1 L destiliranom vodom, suspenzija se dobro promiješa te se ostavi mirovati sljedećih 8 sati. Postupak se ponavlja dok se ne izdvoji potrebna količina glinovite frakcije.



Slika 4.6. Sedimentacija čestica u menzurama

4.2.6. Određivanje kapaciteta kationske izmjene (CEC)

Kapacitet kationske zamjene (*engl. Cation Exchange Capacity*) predstavlja mjeru za izražavanje kapaciteta izmjene, odnosno mjeru za negativne naboje konstituenata tla poput minerala glina, alofana, oksida željeza i mangana te humusa. CEC podrazumijeva broj iona apsorbiranih unutar međuslojnog prostora čestica minerala glina ili apsorbiranih na površinu čestica visoke površinske aktivnosti.

Kapacitet kationske zamjene mjeren je prema međunarodnom standardu ISO 112600:1994 (E), u kojem se efektivni kapacitet izmjene kationa te saturacije bazama određuje korištenjem otopine barijevog klorida. Navedene analize provedene su u uvjetima prirodnog pH tla, uz malu ionsku snagu (otprilike 0,01 mol/l). Najčešće mjerne jedinice za CEC su mmol+/kg (centimol kationa na 1 kg suhog uzorka), što je ekvivalentno meq/100g (miliiekvivalent na 100 g suhog uzorku) ili pak mmol/100g (milimol kationa na 100 g suhog uzorka).

Metoda određivanja CEC provodi se u više koraka. U prvom koraku se tlo tri puta saturira sa 0,01 mol/l otopinom barijevog klorida prilikom čega dolazi do uspostavljanja ravnoteže barijevih iona u otopini i na čvrstoj fazi. U sljedećem koraku dodaje se suvišak 0,02 mol/l magnezijevog sulfata prilikom čega dolazi do obaranja prisutnih iona barija te se mjesta kationske izmjene saturiraju magnezijem. Suvišak magnezijevih iona određuje se upotrebom atomskog apsorpcijskog spektrometra (AAS), a rezultati CEC-a se dobivaju iz razlike koncentracija magnezija u slijepoj probi reagensa i koncentracije magnezija iz uzoraka (Hećej, 2017.). Na slici 4.7. prikazano je filtriranje uzoraka tijekom određivanja CEC-a.



Slika 4.7. Filtriranje uzoraka tijekom CEC

4.2.7. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)

Sekvencijska ekstrakcijska analiza upotrebljava se za određivanje udjela metala u različitim frakcijama uzorka (Rose i Suhr, 1971; Chao i Theobald, 1976; Hoffman i Fletcher, 1979). Dobiveni podaci ukazuju na glavna mjesta vezivanja elemenata u tragovima, što pomaže u razumijevanju geokemijskih procesa, odnosno, ukazuje na mogućnost remobilizacije te dostupnost elemenata biljkama.

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

U ovom radu korišten je protokol skraćene sekvencijske analize predložen od strane „*European Community Bureau of Reference*“ (BCR). Provedena su 3 koraka BCR-a, a sadržaj metala u rezidualnoj frakciji dobiven je na način da se od ukupnog sadržaja određenog metala u uzorku oduzimaju vrijednosti dobivene u karbonatnoj, oksidativnoj i reduktivnoj frakciji. Ukupan sadržaj metala dobiven je ekstrakcijskom upotrebom zlatotopke na originalnom uzorku.

U prvom koraku (CARB) korištena je 0,11 mol/l octena kiselina kako bi se oslobodili lako vezani kationi te kationi vezani na karbonatnu frakciju.

U drugom koraku (FEMN) provodi se ekstrakcija sa otopinom hidroksilamonijevog klorida zakiseljenog sa HNO_3 na pH 2, stoga određuje potencijalno toksične elemente (PTE) vezane na Fe/Mn okside i hidrokside.

U trećem koraku (OR/SUL) provodi se razaranje s koncentriranom otopinom vodikovog peroksida nakon koje slijedi ekstrakcija produkta u zakiseljenu otopinu amonijevog acetata. Treći korak sekvencije određuje PTE vezane na organsku tvar.

Kada se uklone prethodne tri frakcije, preostali čvrsti ostatak trebao bi sadržavati primarne i sekundarne minerale koji metale u tragovima uklapaju u svoje kristalne rešetke. Nije za

očekivati da će se ti metali otopiti u uvjetima koji postoje u prirodi. Za otapanje rezidualne frakcije postoji cijeli niz standardnih metoda za određivanje elemenata u tragovima, kao što su kombinacije jakih kiselina (nitrarna, kloridna, perkloratna i fluorovodična) pri višim temperaturama i eventualno povišenom pritisku (Rauret et al., 2001.) U ovom radu se koristila zlatotopka, koja je rađena na originalnom uzorku, a ne kao četvrti korak sekvencijske ekstrakcijske analize.

Sekvencijska ekstrakcijska analiza u ovom radu napravljena kako bi se odredile koncentracije bakra (Cu), kadmija (Cd), olova (Pb), cinka (Zn), nikala (Ni), krom (Cr), arsena (As) i kobalt (Co) u 4 frakcije.

Tablica 4-2. Koraci sekvencijske ekstrakcijske analize (Rauret et al., 2001.)

Korak	Oznaka	Reagens/koncentracija/pH	Sedimentna faza
1	CARB	Octena kiselina (CH ₃ COOH), 0,11 mol/L	topiva u kiselini
2	FEMN	Hidroksilamonij klorid (NH ₂ OH·HCl), 0,5 mol/L, pH 2	Oksidativna (npr. Fe/Mn oksidi)
3	OR/SUL	Vodikov peroksid (H ₂ O ₂), 8,8 mol/L Amonijev acetat (NH ₄ OOCCH ₃), 1 mol/L, pH 2	Reduktivna (npr. organska i sulfidi)
4	RES	Zlatotopka (HCl 7 ml + HNO ₃ 3 ml)	Rezidualna

4.2.8. Određivanje sadržaja elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS)

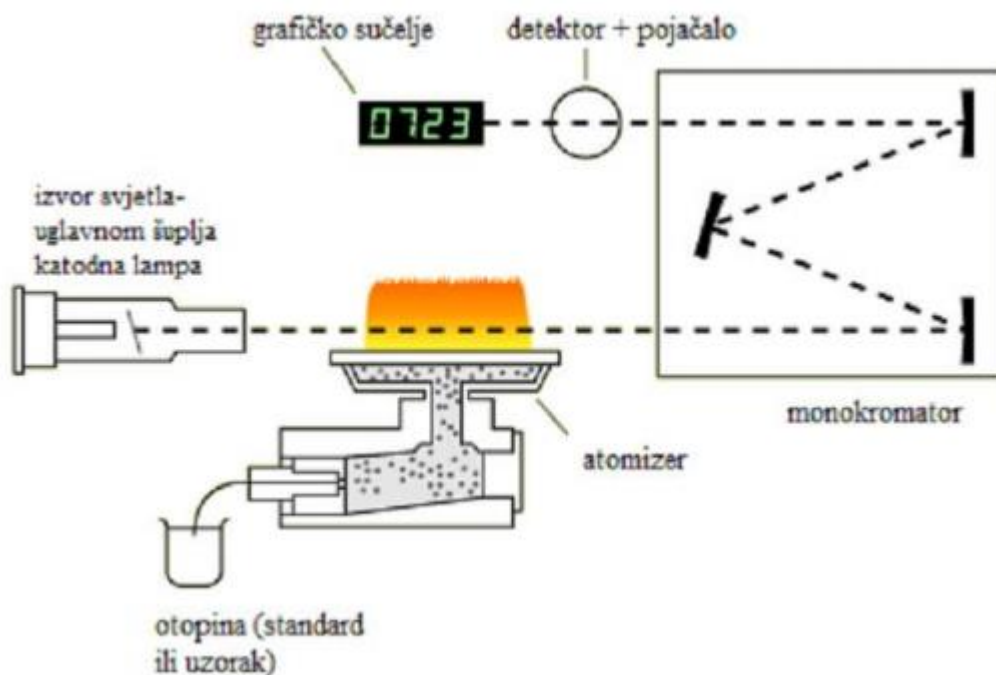
Atomska apsorpcijska spektrometrija je analitička metoda koja služi za određivanje koncentracija elemenata koji se u uzorcima nalaze u tragovima. Temelji se na apsorpciji svjetlosnog zračenja slobodnim atomima koji se nalaze u plinovitom stanju. Selektivnost atomske apsorpcijske spektrometrije temelji se na tome da svaki kemijski element ima drugačiji linijski spektar koji karakterizira određena valna duljina. Atomi u slobodnom stanju apsorbiraju i emitiraju elektromagnetno zračenje točno određene valne duljine (Beaty i Kerber, 1993).

Analiza se odvija u atomskom apsorpcijskom spektrometru koji se sastoji od izvora zračenja (katoda), plamene ćelije za atomizaciju uzoraka, monokromatora, detektora te računalnog programa.

Općenito, postoje tri metode atomske apsorpcijske spektrometrije:

- Plamena tehnika atomske apsorpcije (FAAS),
- Atomska apsorpcija pomoću grafitne kivete (GFAAS),
- Hidridna tehnika za lako isparljive elemente.

Za određivanje koncentracije bakra (Cu), kadmija (Cd), olova (Pb), cinka (Zn), nikala (Ni), kobalta (Co), krom (Cr) u uzorcima je korištena plamena tehnika atomske apsorpcije (FAAS). Za navedenu tehniku je karakteristično da se tekući uzorak usisa, rasprši i pomiješa sa zapaljivim plinovima (zrak i acetilen). Na slici 4.8. nalazi se pojednostavljen modificirani prikaz atomske-apsorpcijske spektrometrije.



Slika 4.8. Pojednostavljeni prikaz AAS (Milas, 2016)

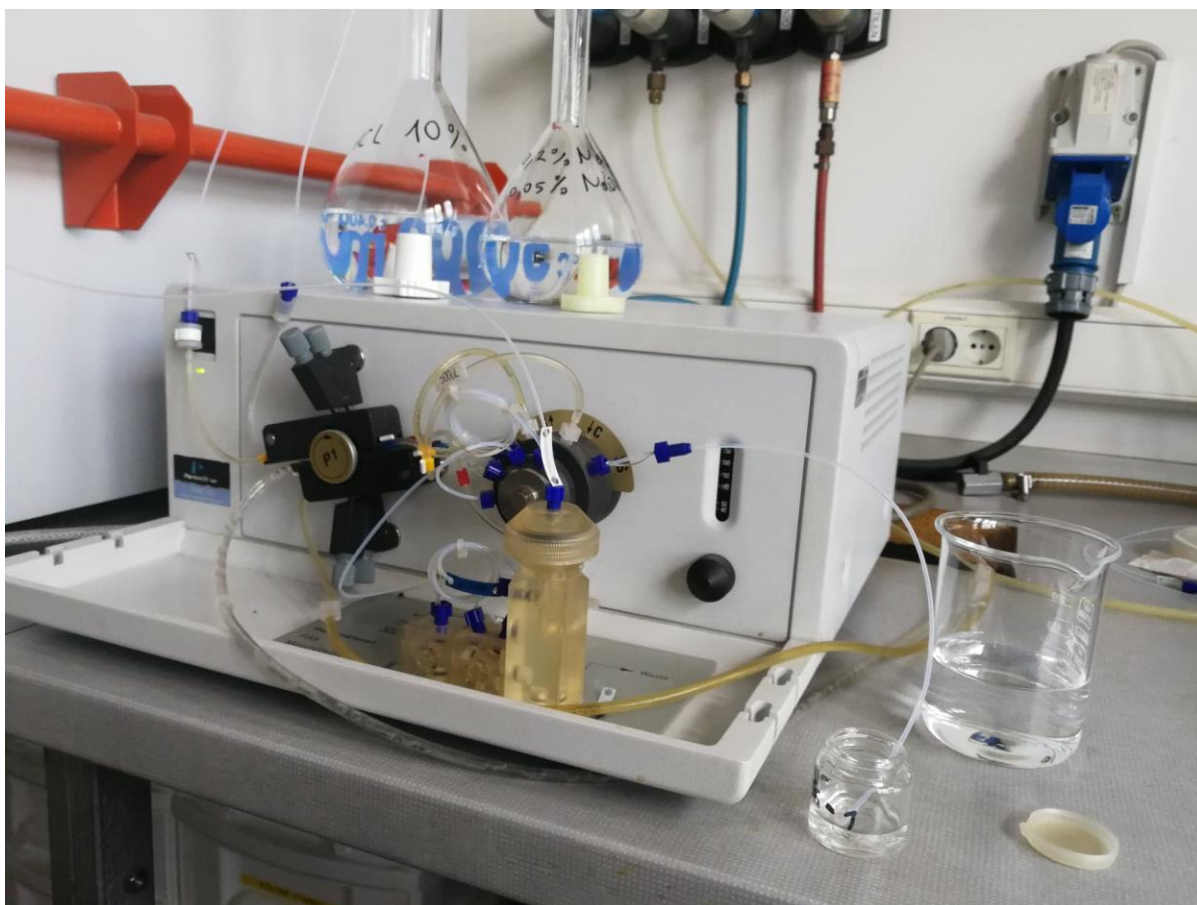
Kako bi se odredila koncentracija elemenata konstruira se kalibracijska krivulja prema mjerenim apsorbcama uzoraka poznatih koncentracija.

Za analizu uzoraka u ovom radu je korišten atomski apsorpcijski spektrometar Perkin Elmer Analyst 700 (Slika 4.9).

Hidridna tehnika koristi se pri određivanju lako hlapljivih elemenata kao što su As, Bi, Ge, Hg, Pb, Sb, Se koji grade isparljive hidridne spojeve (Milas, 2016). Uzorak se pušta u sustav za generaciju hidrida, gdje se miješa sa natrij-borhidridom i klorovodičnom kiselinom (Slika 4.10). Nastali hidrid potom ide u optičku ćeliju koja se zagrijava te se tamo raspadom hidrida dobivaju atomi željenog elementa (Lewinson, 2001). U ovom radu hidridna tehnika je korištena za određivanje koncentracije arsena u uzorcima.



Slika 4.9. Atomski spektrometar PerkinsElmer AAnalyst 700 (foto: Dražen Tumara)



Slika 4.10. Mjerenje arsena (As) hidridnom tehnikom na atomskom spektrometru Perkins Elmer AAnalyst 700

4.2.9. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza je analitička tehnika koja se koristi za identifikaciju minerala, što je posebno korisno u polimineralnom uzorku, te može dati informacije o stupnju kristaliniteta. Uporabom rendgenskih cijevi dobivaju se rendgenske zrake koje su reda veličine 10^{-10} m ($=1 \text{ Å}$). Intenzitet tih zraka slabi prilikom prolaza kroz tvari zbog apsorpcije i raspršenja. Osnovna periodičnost kristalne rešetke je reda veličine rendgenskih zraka. Ti uvjeti omogućuju pojavu difrakcije, tj. nastanka difrakcijskih maksimuma dovoljnog intenziteta da se mogu detektirati. Raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru naziva se difrakcijska slika (Slovenec, 2011).

Postoje dva načina objašnjavanja fenomena difrakcije: Braggov zakon i Laueovi uvjeti za difrakciju, kao i pristup preko recipročne rešetke. Rezultati su ekvivalentni za različite pristupe. Engleski fizičari William Bragg i njegov sin Lawrence Bragg dali su interpretaciju difrakcije rendgenskih zraka na kristalima. Pojačanje intenziteta rendgenskog zračenja nastupa kada je:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (5)$$

gdje je:

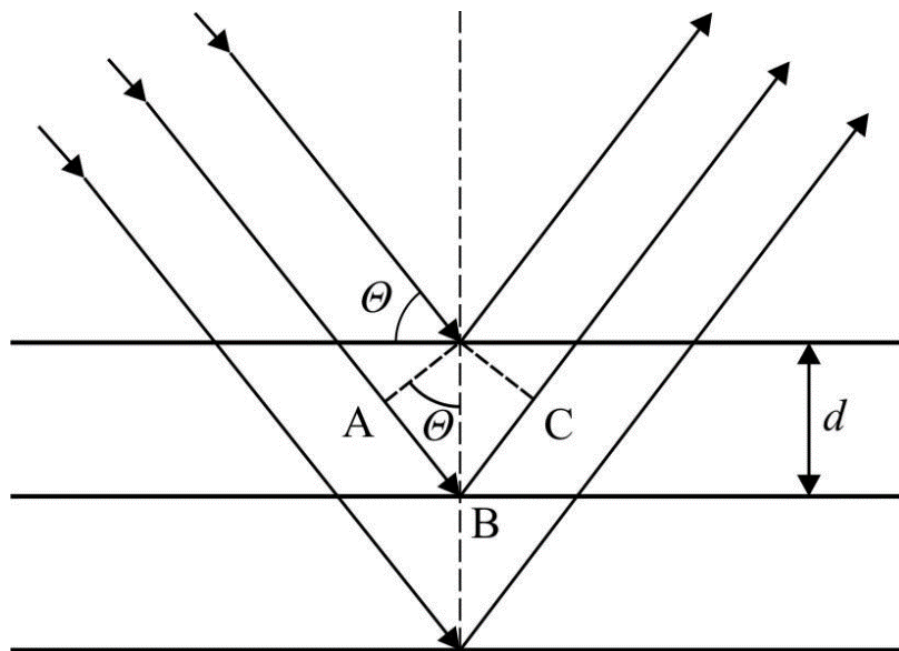
n – cijeli broj,

λ – valna duljina,

d – razmak između ravnina atoma,

θ – Braggov kut.

Ovaj izraz naziva se Braggova jednadžba, a kut pri kojem se pojačava rendgenska zraka naziva se Braggovim kutem sjaja. Braggov kut (θ) je kut između upadnih rendgenskih zraka i kristalnih ravnina za koji sekundarna radijacija pokazuje maksimalni intenzitet, kao rezultat konstruktivne interferencije (Slika 4.11.). Iz Braggove jednadžbe možemo odrediti razmak između ravnina atoma d u kristalnoj rešetki eksperimentalnim određivanjem Braggovog kuta i poznavanjem valne duljine upotrijebljenih rendgenskih zraka, λ . Uz pomoć položaja difrakcijskih maksimuma, tj. d vrijednosti, i njihovog intenziteta moguće je odrediti o kojoj se kristalnoj tvari radi.



Slika 4.11. Grafički prikaz Braggovog zakona (Slovenec, 2011)

Rendgenska difrakcijska analiza praha provedena je na rendgenskom difraktometru s brojačem „Philips PW 1830“ (Slika 4.13.) u Laboratoriju za analizu geoloških materijala Zavoda za mineralogiju, geologiju i mineralne sirovine RGN fakulteta.



Slika 4.13. Rendgenski difraktometar s brojačem „Phillips PW 1830“ (foto: Lucija Mihaljević)

5. Rezultati istraživanja

5.1. Boja tla (prema Munsellu)

Rezultati određivanja boje uzoraka prema Munsellovom atlasu boja prikazani su tablično (Tablica 5-1.)

Tablica 5-1. Rezultati određivanja boje tla prema Munsell-ovom atlasu

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Boja u mokrom stanju prema Munsellu	Boja u mokrom stanju
PS-P 1	0-40	10YR/3/4	Tamnožuta-smeđa
PS-P 2	40-70	10YR/3/3	Tamnosmeđa
PS-P 3	70-100	10YR/3/5	Tamnožuta-smeđa
PS-P 4	100-140	10YR/3/3	Tamnožuta-smeđa
PS-P 5	140-170	2,5Y/3/3	Tamno maslinasto-smeđa
PS-P 6	170-200	2,5Y/4/4	Maslinasto smeđa

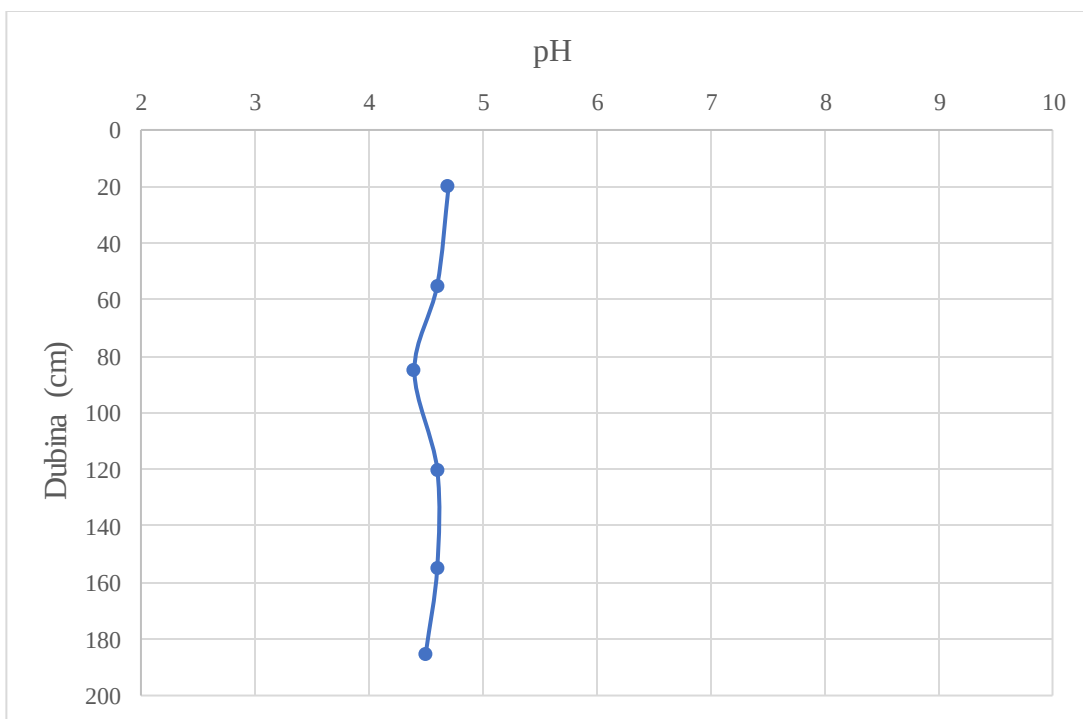
5.2. Rezultati određivanja kiselosti tla (pH vrijednosti)

Na pedološkom profilu pH vrijednosti se kreću između 4,4 i 4,7 (Tablica 5-2. i Slika 5.1). Rezultati kiselosti tla su ujednačeni duž cijelog pedološkog profila. Svi uzorci tla su blago kiseli. Porastom dubine dolazi do blagog povećanja vrijednosti kiselosti tla. Najveći pH određen je u uzorku s dubine od 0-40 cm, dok najniži pH ima uzorak s dubine od 70-100 cm.

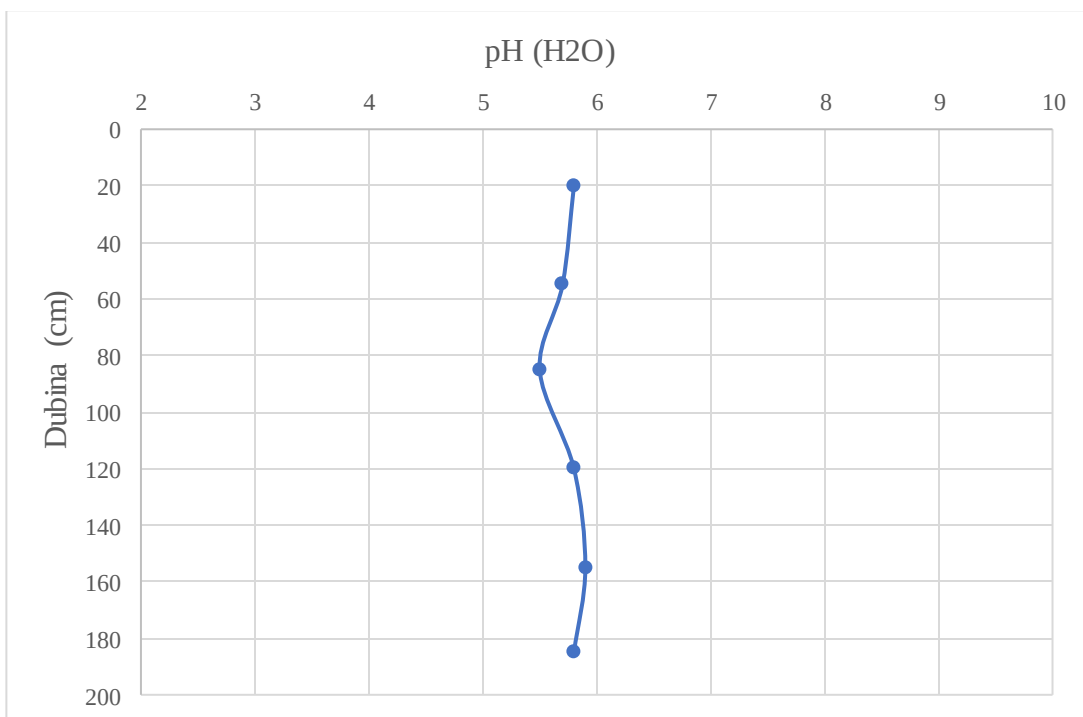
Vrijednosti pH za H₂O kao otapalo se kreću u rasponu između 5,5 i 5,9 (Tablica 5-2. i Slika 5.2). Rezultati kiselosti tla i u ovom slučaju su ujednačeni duž cijelog pedološkog profila, te su svi uzorci blago kiseli.

Tablica 5-2. Raspodjela pH vrijednosti na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	pH (KCl)	pH (H ₂ O)
PS-P 1	0-40	4,7	5,8
PS-P 2	40-70	4,6	5,7
PS-P 3	70-100	4,4	5,5
PS-P 4	100-140	4,6	5,8
PS-P 5	140-170	4,6	5,9
PS-P 6	170-200	4,5	5,8



Slika 5.1. Grafički prikaz distribucije pH (KCl) vrijednosti na pedološkom profilu



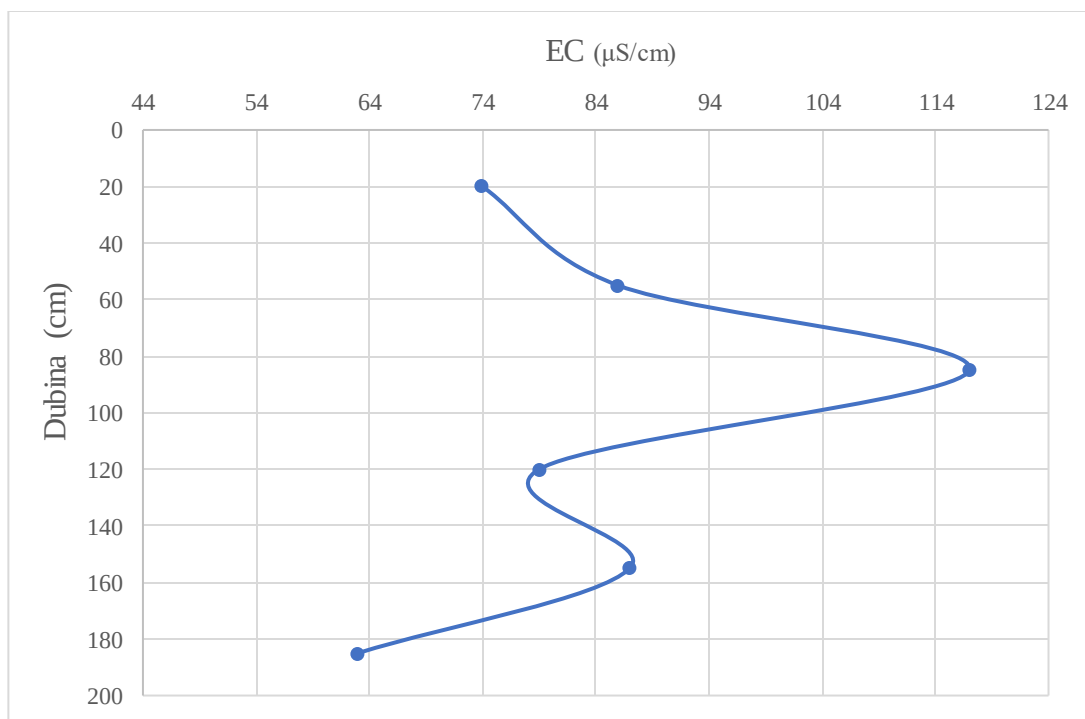
Slika 5.2. Grafički prikaz distribucije pH (H₂O) vrijednosti na pedološkom profilu

5.3. Rezultati određivanja električne provodljivosti tla (EC vrijednosti)

Dobiveni rezultati električne provodljivosti ukazuju da su vrijednosti relativno niske i stalne (Tablica 5-3.). Najmanja električna provodljivost je u najdubljem sloju (170-200 cm), dok je najviša električna provodljivost u srednjem sloju (70-100 cm). Trend je prvo rastući, pa zatim padajući što je vidljivo na grafičkom prikazu distribucije EC vrijednosti na pedološkom profilu (Slika 5.3).

Tablica 5-3. Raspodjela EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$) vrijednosti na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Električna provodljivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
PS-P 1	0-40	74,3
PS-P 2	40-70	86,0
PS-P 3	70-100	116,9
PS-P 4	100-140	78,7
PS-P 5	140-170	87,2
PS-P 6	170-200	62,5



Slika 5.3. Grafički prikaz distribucije EC vrijednosti na pedološkom profilu

5.4. Rezultati granulometrijske analize

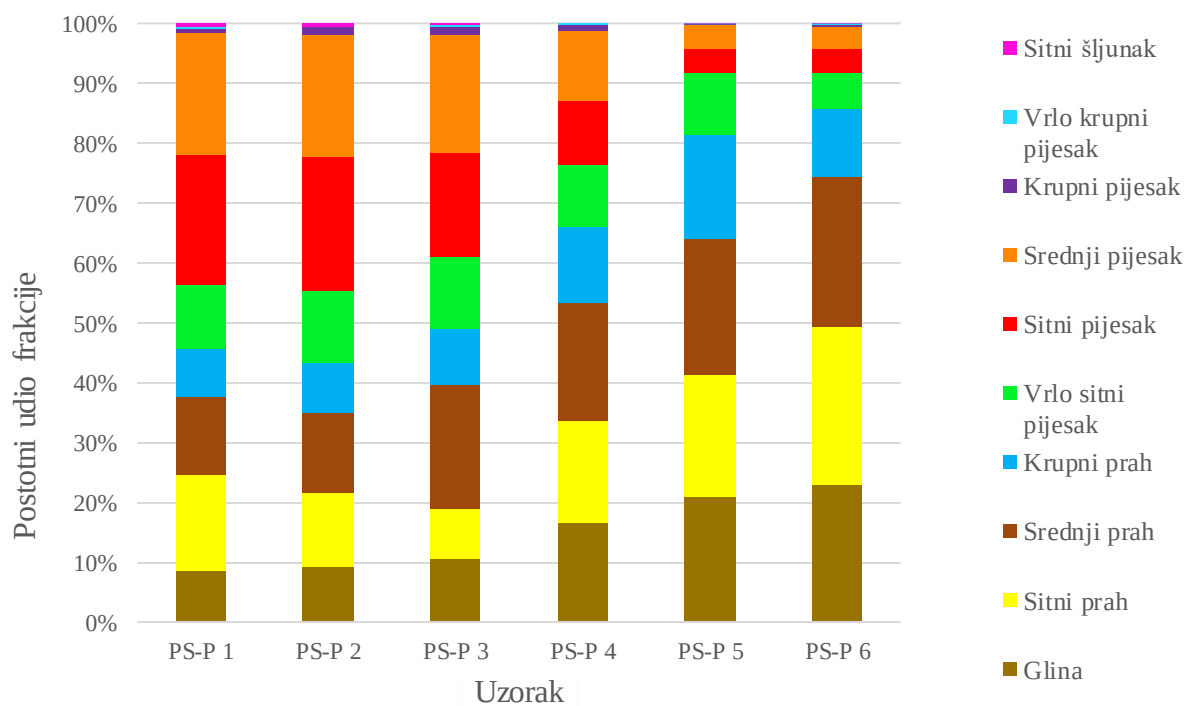
Sijanjem su određene frakcije sitnog šljunka (4 mm - 2 mm) vrlo krupnog pijeska (2 mm - 1 mm), krupnog pijeska (1 mm - 0,5 mm), srednjeg pijeska (0,5 mm – 0,25 mm), sitnog pijeska (0,25 mm - 0,125 mm), vrlo sitnog pijeska (0,125 mm - 0,063 mm) te krupnog praha (0,063 mm - 0,032 mm) pomoću sita čije su dimenzije otvora bile 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,2 mm, 0,125 mm, 0,063 mm i 0,032 mm. Nakon sijanja, pipetnom metodom su određene veličine čestica manje od 0,032 mm, odnosno frakcije srednjeg praha (0,032 mm – 0,016 mm), sitnog praha (0,016 – 0,002 mm) i gline (< 0,002 mm)

U dubljim uzorcima PS-P 4, PS-P 5 i PS-P 6 dominiraju prah i glina, dok u plićim uzorcima PS-P 1, PS-P 2 i PS-P 3 dominiraju pijesci. Rezultati granulometrijske analize prikazani su tablično (Tablica 5-4.) i grafički (Slika 5.4).

Tablica 5-4. Rezultati granulometrijske analize

Frakcija čestica u uzorku	PS-P 1 (0-40 cm)	PS-P 2 (40-70 cm)	PS-P 3 (70-100 cm)	PS-P 4 (100-140 cm)	PS-P 5 (140-170 cm)	PS-P 6 (170-200 cm)
Sitni šljunak (%)	0,6	0,60	0,25	0,06	0,03	0,03
Vrlo krupni pijesak (%)	0,22	0,11	0,33	0,17	0,10	0,19
Krupni pijesak (%)	0,91	1,30	1,31	0,94	0,27	0,36
Srednji pijesak (%)	20,28	20,26	19,85	11,68	3,86	3,60
Sitni pijesak (%)	21,82	22,44	17,38	10,73	4,18	4,13
Vrlo sitni pijesak (%)	10,55	12,14	12,09	10,50	10,10	5,94
Krupni prah (%)	7,97	8,28	9,28	12,48	17,45	11,36
Srednji prah (%)	13,02	13,35	20,68	19,88	22,75	25,06

Sitni prah (%)	15,97	12,38	8,45	16,92	20,44	26,35
Glina (%)	8,66	9,15	10,39	16,64	20,83	22,98



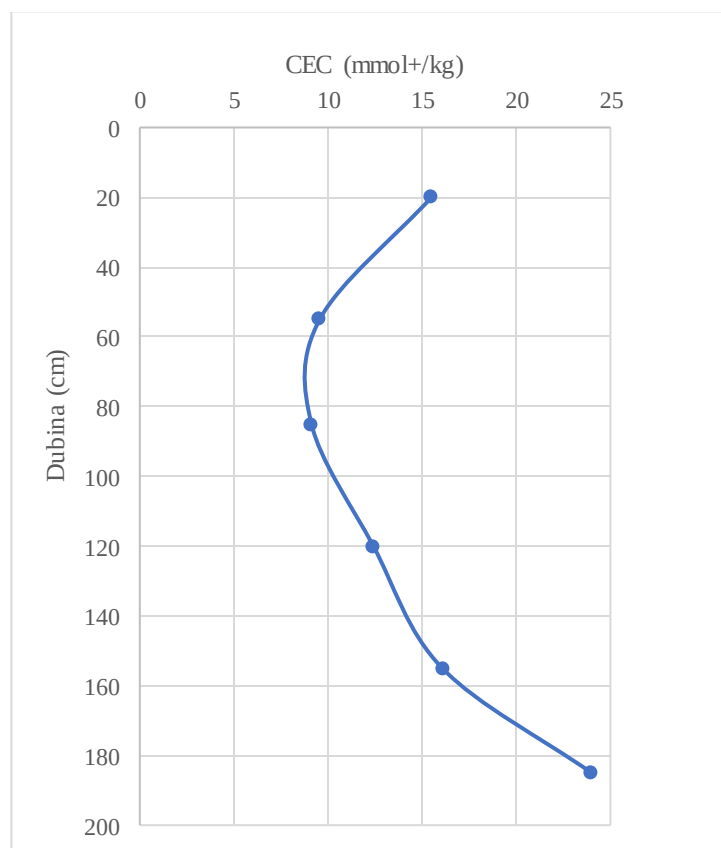
Slika 5.4. Rezultati granulometrijske analize

5.5. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene (CEC)

Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene prikazani su u Tablici 5-6 i na Slici 5-5. Vrijednosti CEC-a se kreću od 9,12 meq/100 g do 24,00 meq/100 g. Prvo se može uočiti pad CEC-a na dubini do 70 cm, a zatim porast CEC-a s dubinom. Grafički prikaz distribucije CEC-a na profilu tla prikazan je na Slici 5.5.

Tablica 5-5. Raspodjela kapaciteta kationske izmjene (meq/100g) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CEC (meq/100g)
PS-P 1	0-40	15,50
PS-P 2	40-70	9,56
PS-P 3	70-100	9,12
PS-P 4	100-140	12,41
PS-P 5	140-170	16,07
PS-P 6	170-200	24,00



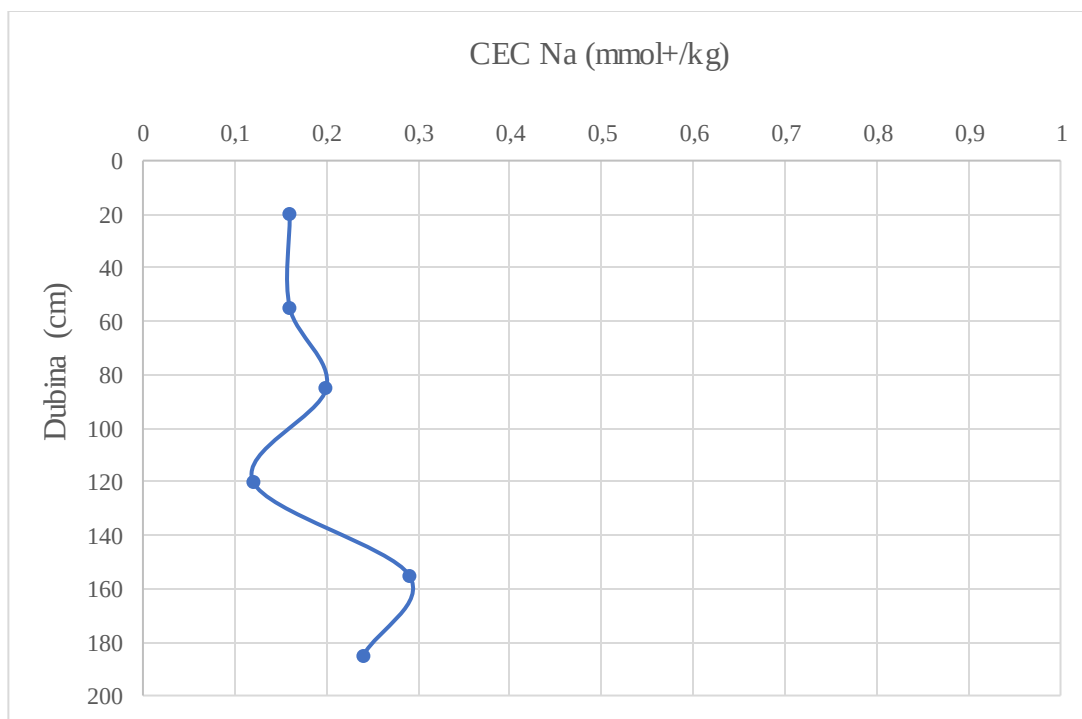
Slika 5.5. Grafički prikaz distribucije CEC-a na profilu tla

5.5.1. Stupanj saturacije bazama (BS)

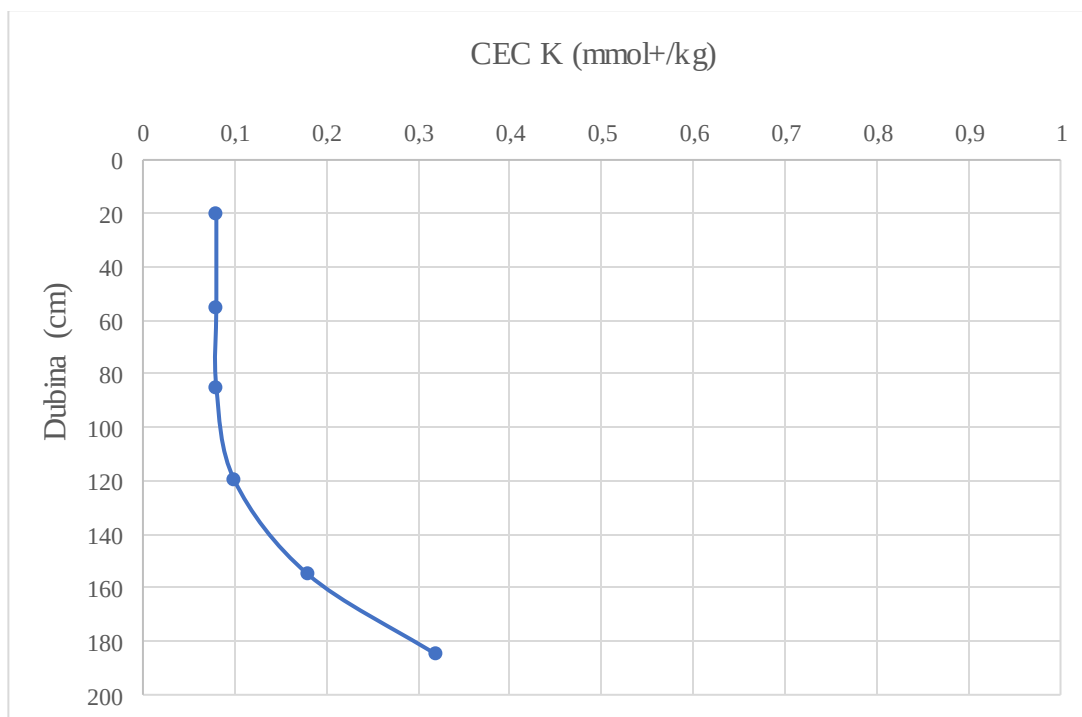
Na slikama 5.6., 5.7., 5.8. i 5.9. prikazani su rezultati izmjenjivih kationa natrija, kalija, kalcija i magnezija. Na temelju grafičkih prikaza i Tablice 5-6. može se vidjeti da je dominantan kation kroz cijeli profil kalcij, a njegove vrijednosti se kreću u rasponu od 8,29 mmol+/kg (PS-P 3) do 20,23 mmol+/kg (PS-P 6). Nakon kalcija slijedi magnezij sa koncentracijama u rasponu od 1,4 mmol+/kg (PS-P 2) do 4,84 mmol+/kg (PS-P 6). Koncentracije natrija i kalija su vrlo niske, najviša koncentracija za natrij iznosi 0,29 mmol+/kg, a za kalij 0,32 mmol+/kg.

Tablica 5-6. Rezultati izmjenjivih kationa natrija, kalija, kalcija i magnezija. Rezultati su prikazani u mmol+/kg. Legenda: RSD - relativna standardna devijacija; b - koncentracija izmjenjivog kationa.

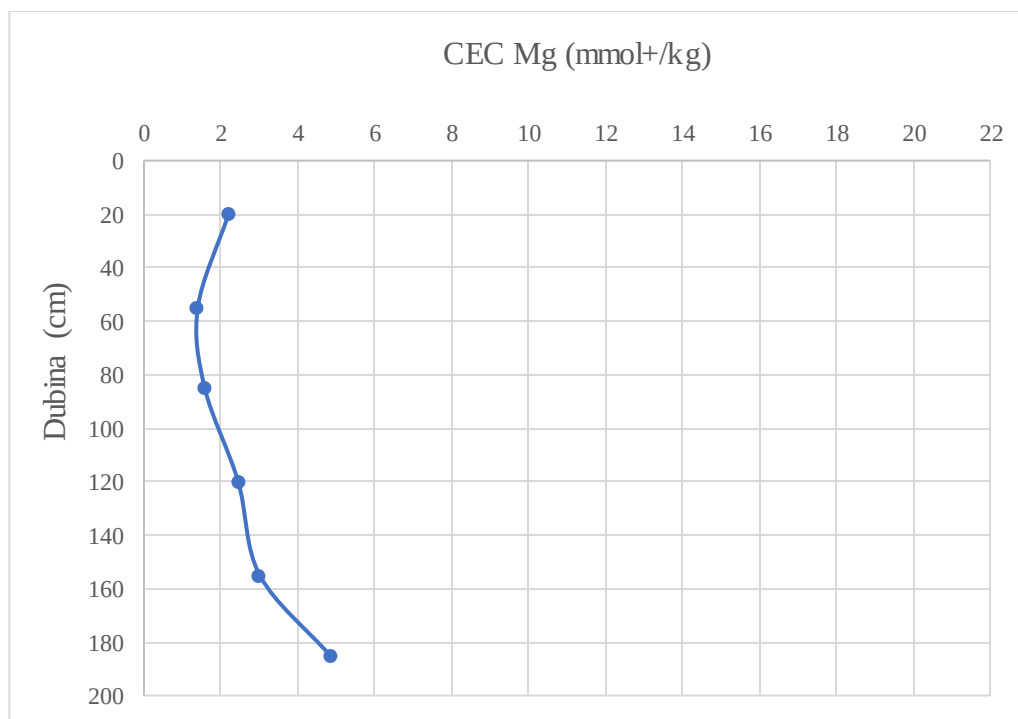
Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	b(Na)	RSD(%)
PS-P 1	0-40	0,16	0,72266
PS-P 2	40-70	0,16	8,29422
PS-P 3	70-100	0,2	0,93697
PS-P 4	100-140	0,12	9,75997
PS-P 5	140-170	0,29	6,19024
PS-P 6	170-200	0,24	3,43761
Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	b(K)	RSD(%)
PS-P 1	0-40	0,08	9,21431
PS-P 2	40-70	0,08	0,85669
PS-P 3	70-100	0,08	3,61169
PS-P 4	100-140	0,10	4,67566
PS-P 5	140-170	0,18	3,77980
PS-P 6	170-200	0,32	0,75833
Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	b(Mg)	RSD(%)
PS-P 1	0-40	2,2	5,33563
PS-P 2	40-70	1,4	2,83612
PS-P 3	70-100	1,58	3,56204
PS-P 4	100-140	2,45	0,17184
PS-P 5	140-170	3,01	1,20682
PS-P 6	170-200	4,84	5,18186
Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	b(Ca)	RSD(%)
PS-P 1	0-40	14,48	0,02294
PS-P 2	40-70	8,92	1,58332
PS-P 3	70-100	8,29	2,5672
PS-P 4	100-140	11,57	0,73985
PS-P 5	140-170	13,14	1,85434
PS-P 6	170-200	20,23	4,47131



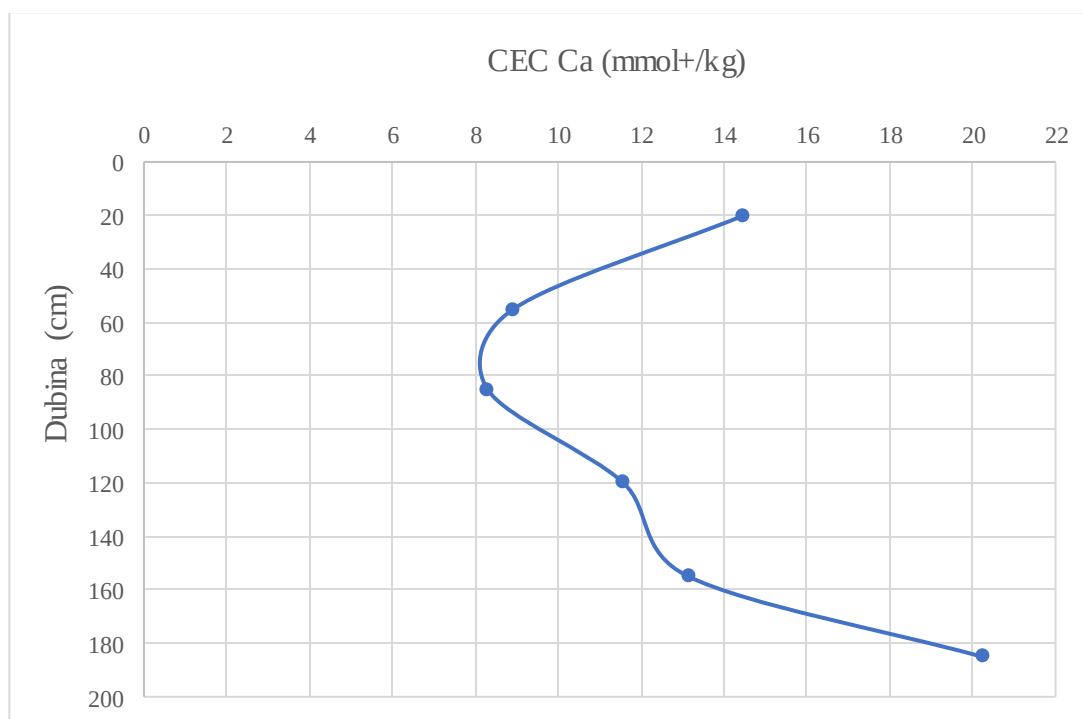
Slika 5.6. Izmjenjivi kationi natrija po dubini profila



Slika 5.7. Izmjenjivi kationi kalija po dubini profila



Slika 5.8. Izmjenjivi kationi magnezija po dubini profila



Slika 5.9. Izmjenjivi kationi kalcija po dubini profila

5.6. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize (BCR)

Sekvencijska ekstrakcijska analiza je rađena za bakar (Cu), kadmij (Cd), cink (Zn), olovo (Pb), nikal (Ni), kobalt (Co), krom (Cr) i arsen (As). Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize su prikazani tablično (Tablice 5-7. do 5-14.) i grafički (Slike 5.10. do 5.19).

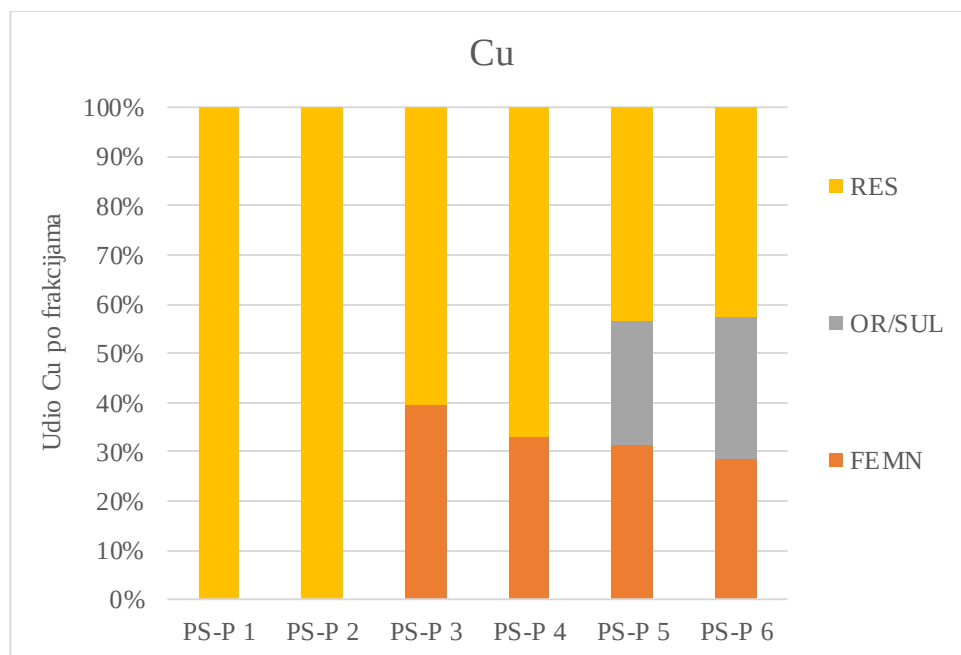
5.6.1 Bakar

Bakar je detektiran u svim frakcijama osim u karbonatnoj, u uzorcima PS-P 1 i PS-P 2 bakar nije detektiran ni u frakciji manganskih i željeznih oksida niti u reduktivnoj frakciji. U uzorcima PS-P 3 i PS-P 4 bakar nije detektiran u reduktivnoj frakciji. U uzorcima PS-P 5 i PS-P 6 bakar je detektiran u svim frakcijama osim u karbonatnoj. Otapanjem originalnog uzorka u zlatotopci dobivene su ukupne koncentracije bakra u uzorcima (TOT). Najviše koncentracije bakra detektirane su u uzorcima PS-P 5 i PS-P 6. Raspodjela koncentracija bakra po frakcijama tla na pedološkom profilu je prikazana tablicom 5-7. Na slikama 5.10. i 5.11. prikazan je udio bakra po frakcijama i grafički prikaz distribucije bakra.

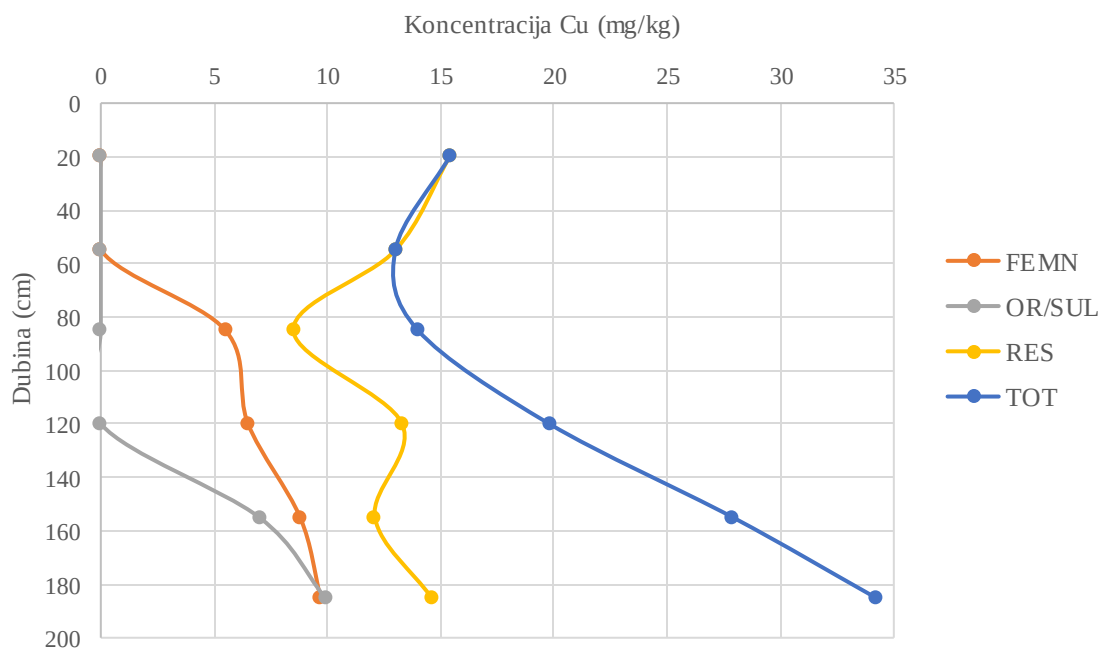
Tablica 5-7. Raspodjela koncentracije Cu (mg/kg) u frakcijama tla na pedološkom profilu.

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR/SUL (mg/kg)	RES (mg/kg)	TOT (mg/kg)
PS-P 1	0-40	IGD	IGD	IGD	15,4	15,4
PS-P 2	40-70	IGD	IGD	IGD	13,0	13,0
PS-P 3	70-100	IGD	5,5	IGD	8,5	14,0
PS-P 4	100-140	IGD	6,5	IGD	13,3	19,8
PS-P 5	140-170	IGD	8,8	7	12,1	27,9
PS-P 6	170-200	IGD	9,7	9,9	14,6	34,2

Legenda: IGD- ispod granice detekcije



Slika 5.10. Udio (%) Cu u frakcijama uzoraka



Slika 5.11. Grafički prikaz distribucije Cu (mg/kg) po frakcijama na pedološkom profilu

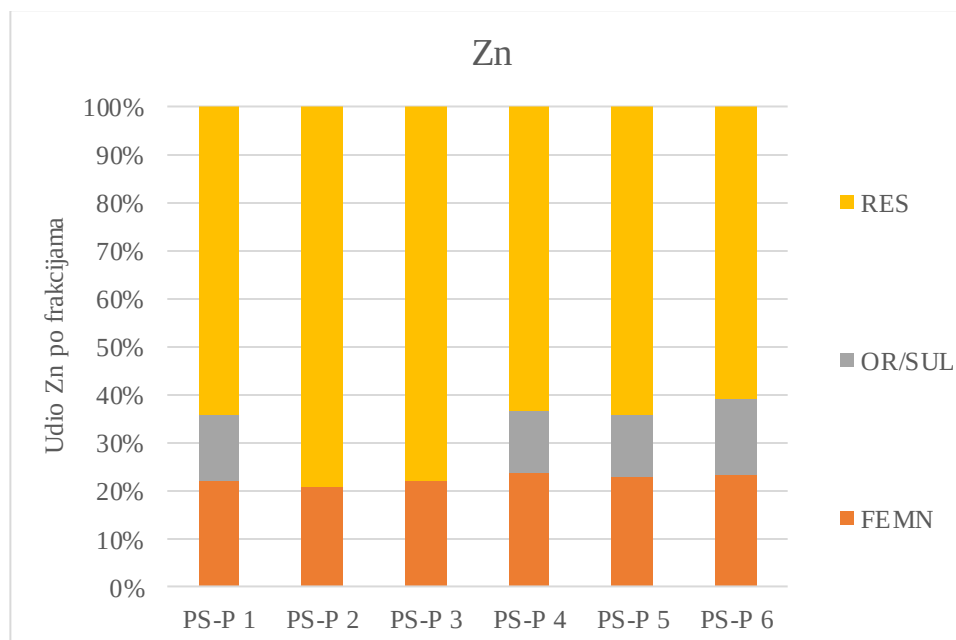
5.6.2 Cink

Cink je detektiran u svim frakcijama osim u karbonatnoj. Uzorci PS-P 2 i PS-P 3 nisu detektirani ni u reduktivnoj frakciji. Najviše koncentracije su detektirane u rezidualnoj frakciji. Najdublji uzorci PS-P 5 i PS-P 6 pokazuju najviše koncentracije cinka. Otapanjem zlatotopkom određene su ukupne koncentracije cinka u uzorcima. Na slikama 5.12. i 5.13. prikazan je udio cinka po frakcijama i grafički prikaz distribucije cinka na pedološkom profilu. Raspodjela koncentracija cinka po frakcijama tla na pedološkom profilu je prikazana tablicom 5-8.

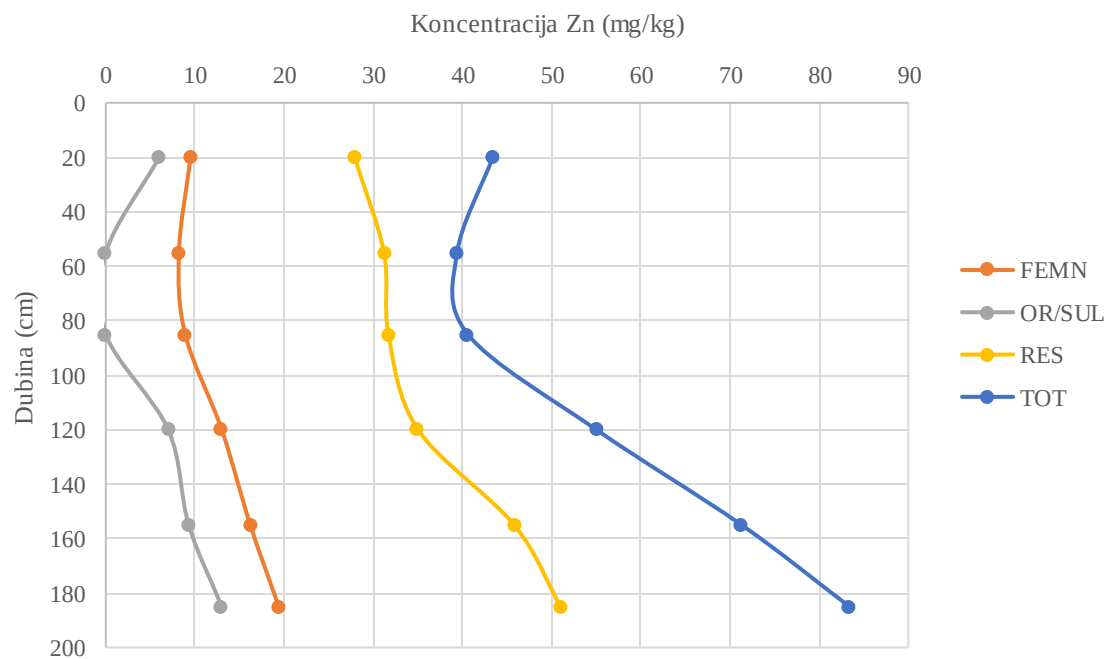
Tablica 5-8. Raspodjela koncentracije Zn (mg/kg) u frakcijama tla na pedološkom profilu.

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR/SUL (mg/kg)	RES (mg/kg)	TOT (mg/kg)
PS-P 1	0-40	IGD	9,5	6,0	27,9	43,4
PS-P 2	40-70	IGD	8,2	IGD	31,2	39,4
PS-P 3	70-100	IGD	8,9	IGD	31,7	40,6
PS-P 4	100-140	IGD	13,0	7,0	35,0	55,0
PS-P 5	140-170	IGD	16,2	9,3	45,8	71,3
PS-P 6	170-200	IGD	19,4	13,0	51,0	83,4

Legenda: IGD- ispod granice detekcije



Slika 5.12. Udio (%) Zn u frakcijama uzoraka



Slika 5.13. Grafički prikaz distribucije Zn (mg/kg) po frakcijama na pedološkom profilu

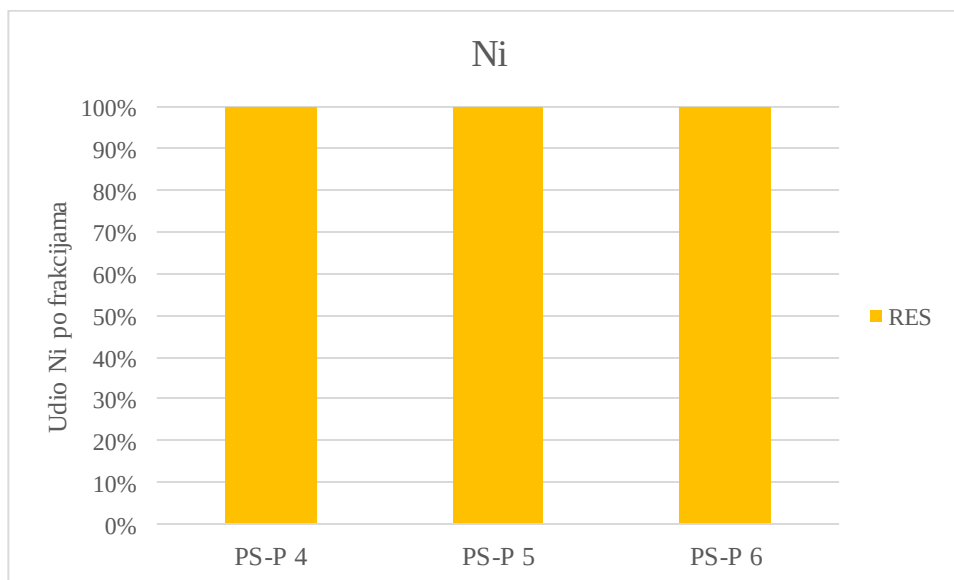
5.6.3 Nikal

Nikal je detektiran samo u rezidualnoj frakciji i to u samo 3 uzorka (PS-P 4, PS-P 5 i PS-P 6). U ostalim frakcijama i uzorcima, koncentracije su ispod granice detekcije. Najviše koncentracije pokazuje uzorak PS-P 6 (42,2 mg/kg), koji je ujedno i najdublji na pedološkom profilu. Na slici 5.14. prikazan je udio nikla po frakcijama. Raspodjela koncentracija nikla po frakcijama tla na pedološkom profilu je prikazana tablicom 5-9.

Tablica 5-9. Raspodjela koncentracije Ni (mg/kg) u frakcijama tla na pedološkom profilu.

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR/SUL (mg/kg)	RES (mg/kg)	TOT (mg/kg)
PS-P 1	0-40	IGD	IGD	IGD	IGD	IGD
PS-P 2	40-70	IGD	IGD	IGD	IGD	IGD
PS-P 3	70-100	IGD	IGD	IGD	IGD	IGD
PS-P 4	100-140	IGD	IGD	IGD	27,4	27,4
PS-P 5	140-170	IGD	IGD	IGD	35,9	35,9
PS-P 6	170-200	IGD	IGD	IGD	42,2	42,2

Legenda: IGD- ispod granice detekcije



Slika 5.14. Udio (%) Ni u frakcijama uzoraka

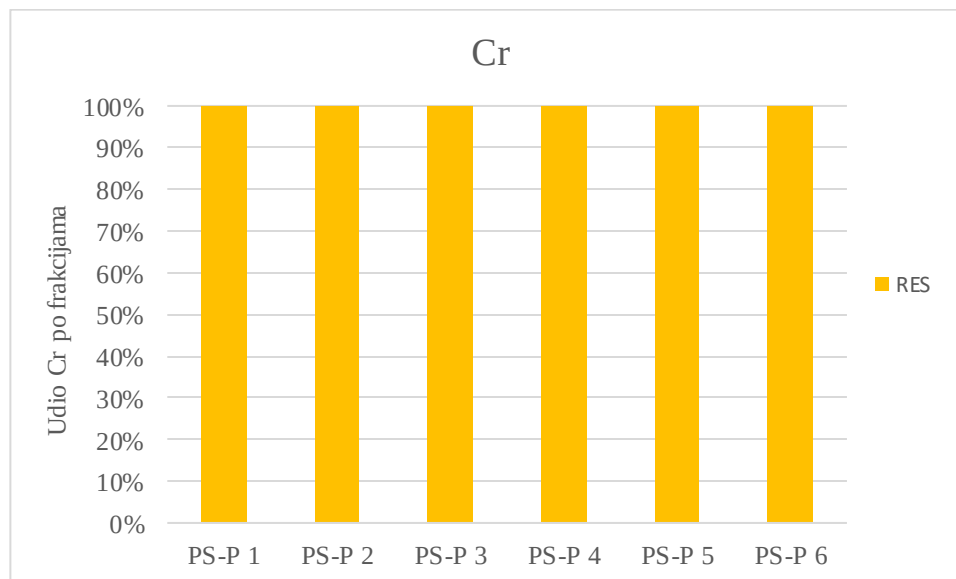
5.6.4 Krom

Krom je detektiran samo u rezidualnoj frakciji, dok je u svim ostalim frakcijama ispod granica detekcije. Najviše koncentracije kroma detektirane su u uzorku PS-P 6 (26,4 mg/kg), koji je ujedno i najdublji uzorak na pedološkom profilu. Najmanje koncentracije kroma detektirane su u uzorku PS-P 3 (12,4 mg/kg), koji se nalazi na intervalu dubine od 70-100 cm. Na slikama 5.15 i 5.16 prikazan je udio kroma po frakcijama i grafički prikaz distribucije kroma na pedološkom profilu. Raspodjela koncentracija kroma po frakcijama tla na pedološkom profilu je prikazana tablicom 5-10.

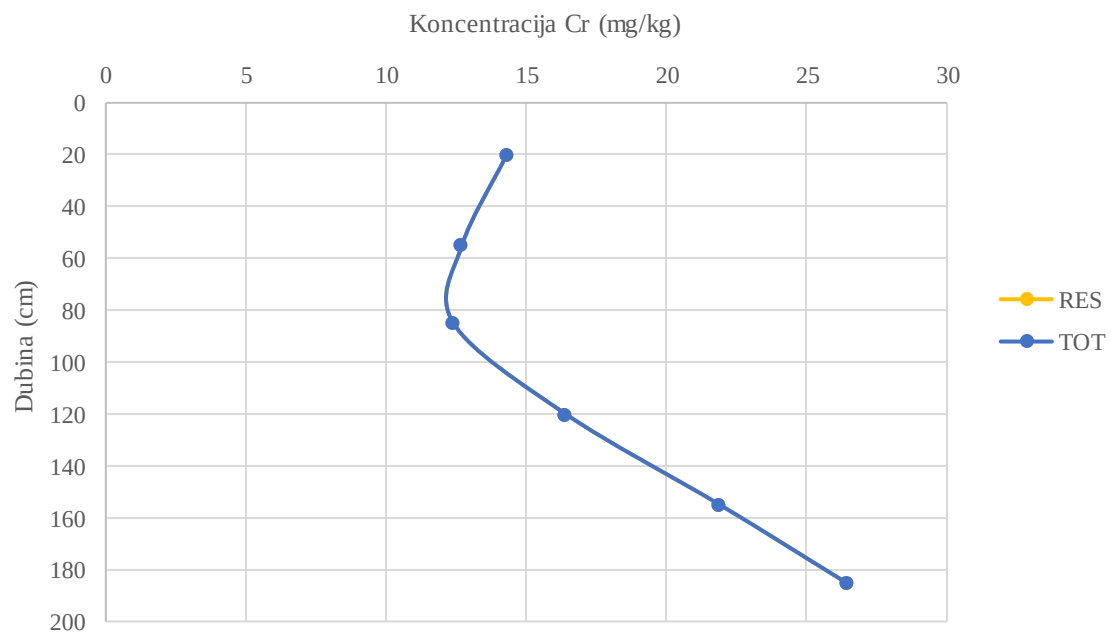
Tablica 5-10. Raspodjela koncentracije Cr (mg/kg) u frakcijama tla na pedološkom profilu.

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR/SUL (mg/kg)	RES (mg/kg)	TOT (mg/kg)
PS-P 1	0-40	IGD	IGD	IGD	14,3	14,3
PS-P 2	40-70	IGD	IGD	IGD	12,7	12,7
PS-P 3	70-100	IGD	IGD	IGD	12,4	12,4
PS-P 4	100-140	IGD	IGD	IGD	16,4	16,4
PS-P 5	140-170	IGD	IGD	IGD	21,9	21,9
PS-P 6	170-200	IGD	IGD	IGD	26,4	26,4

Legenda: IGD- ispod granice detekcije



Slika 5.15. Udio (%) Cr u frakcijama uzoraka



Slika 5.16. Grafički prikaz distribucije Cr (mg/kg) po frakcijama na pedološkom profilu

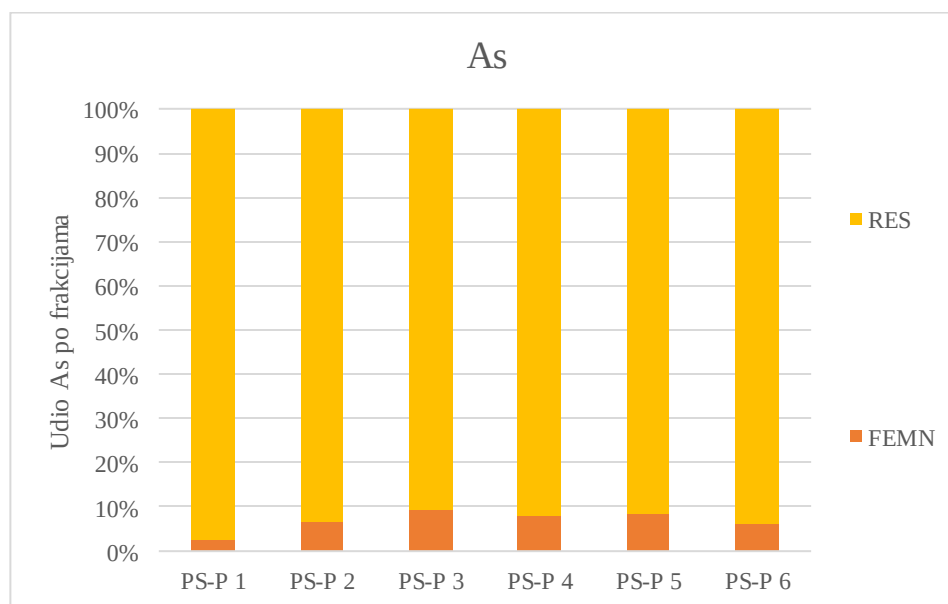
5.6.5 Arsen

Koncentracije arsena nisu detektirane u karbonatnoj i organskoj frakciji. Niske koncentracije arsena detektirane su u frakciji željeznih i manganskih oksida u rasponu od 0,9 mg/kg – 2,9 mg/kg. U rezidualnoj frakciji su detektirane značajne koncentracije arsena u rasponu od 13,3 mg/kg – 75,1 mg/kg. Najviše koncentracije su detektirane u najplićim uzorcima PS-P 1 i PS-P 2, dok je najniža koncentracija detektirana u najdubljem uzorku PS-P 6. Na slikama 5.17. i 5.18. prikazan je udio arsena po frakcijama i grafički prikaz distribucije arsena na pedološkom profilu. Raspodjela koncentracija arsena po frakcijama tla na pedološkom profilu je prikazana tablicom 5-11.

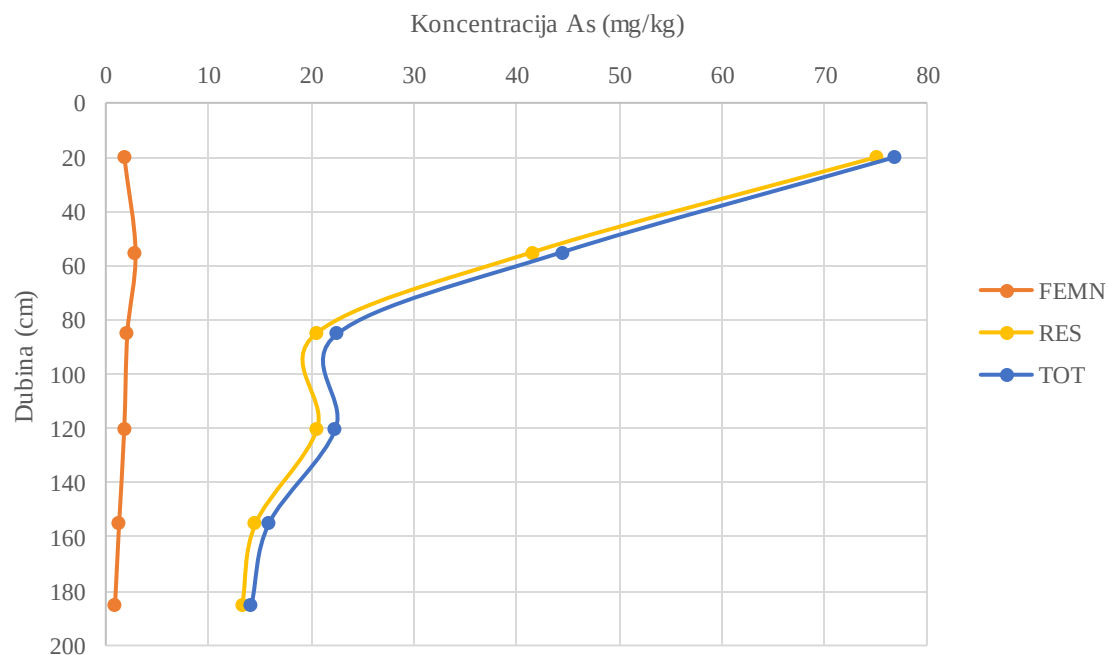
Tablica 5-11. Raspodjela koncentracije As (mg/kg) u frakcijama tla na pedološkom profilu.

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR/SUL (mg/kg)	RES (mg/kg)	TOT (mg/kg)
PS-P 1	0-40	IGD	1,8	IGD	75,1	76,9
PS-P 2	40-70	IGD	2,9	IGD	41,6	44,5
PS-P 3	70-100	IGD	2,1	IGD	20,5	22,6
PS-P 4	100-140	IGD	1,8	IGD	20,6	22,4
PS-P 5	140-170	IGD	1,3	IGD	14,6	15,9
PS-P 6	170-200	IGD	0,9	IGD	13,3	14,2

Legenda: IGD- ispod granice detekcije



Slika 5.17. Udio (%) As u frakcijama uzoraka



Slika 5.18. Grafički prikaz distribucije As (mg/kg) po frakcijama na pedološkom profilu

Koncentracije kadmija, kobalta i olova se nalaze ispod granica detekcije, pa rezultati za iste nisu prikazani u ovom radu.

5.7. Rezultati mineraloške analize

Rezultati mineraloške analize prikazani su tablično. Tablica 5-12. prikazuje rezultate na originalnom uzorku, a tablica 5-13. na frakciji $< 2 \mu\text{m}$. Difrakcijske slike prikazane su kao prilozi 7 i 8.

Rezultati analiza na originalnom uzorku (Tablica 5-12.) pokazuju značajan udio $14 \text{ \AA}$ minerala (smektiti, vermikuliti i kloriti), kao i tinjaca, kaolinita i klorita. Ostali minerali su zastupljeni u manjim količinama. Maseni udio kvarca u originalnom uzorku prisutan je između 12 i 24 %, a njegov udio opada s dubinom.

Rezultati analiza na frakciji $< 2 \mu\text{m}$ (Tablica 5-13.) pokazuju dominantan udio klorita i $14 \text{ \AA}$ minerala. Pored dominantnih minerala imamo i kaolinite, ilitične i miješano-slojne minerale koji su prisutni u značajnom udjelu, dok su svi ostali minerali prisutni u manje udjelu. Kvarc je prisutan u manjim masenim udjelima, obično između 2 i 5 %.

Udio kvarca je određen korištenjem dva standarda s poznatim udjelima kvarca. Na temelju visina pikova kod ta dva standarda i određivanjem visina pikova u uzorcima napravljena je semikvantitativna analiza udjela kvarca izražena u %.

Tablica 5-12. Rezultati analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima

Lab. broj	Dubina, cm	Kvarc (Qtz) (mas. %)	Tinčasti minerali (T)	14Å	Klorit (Chl)	Miješano-slojni minerali (MM)	Kaolinit (Kln)	Plagioklas (Pl) (mas. %)	Amorfna tvar (AC)	K. feldspat (Kfs) (mas. %)	Amfibol (Amp)
PS-P 1	0 - 40	18	++	++	+ / ++	++	+ / ++	+	+	?	?
PS-P 2	40 - 70	24	++	++	+ / ++	+	+ / ++	+	+	+	+
PS-P 3	70 - 100	20	++	++	++	+	+ / ++	+	+	+	+
PS-P 4	100 - 140	12	++	++	++	+	+ / ++	+ / ++	+	+	+
PS-P 5	140 - 170	13	++ / +++	++	++	++	+	+	+	+	+
PS-P 6	170 - 200	14	++	++	++	++	+ / ++	+	+	+	?

Legenda:

? – postoje indicije o prisutnosti minerala, ali se ne može sa sigurnošću utvrditi

+ - mali udio minerala

++ - znatan udio minerala

+++ - dominantan udio minerala

Tablica 5-13. Rezultati analize mineralnog sastava glinovite frakcije (< 2 µm)

Lab. broj	Dubina, cm	Kvarc (Qtz) (mas. %)	Klorit (Chl)	14Å	Ilitični materijal (Ill)	Miješano-slojni minerali (MM)	Kaolinit (Kln)	Amorfna tvar (AC)	Plagioklas (Pl) (mas. %)	K. feldspat (Kfs) (mas. %)	Goethit (Gt)
PS-P 1 < 2 µm	0 - 40	5	+++ / +++	+++ / +++	++	+	+	+	?	?	+
PS-P 2 < 2 µm	40 - 70	4	+++	+++	++	++	+	+	+	+	+
PS-P 3 < 2 µm	70 - 100	3	+++	+++	++	++	++	+	+	+	+
PS-P 4 < 2 µm	100 - 140	2	+++	+++	++	++	++	+	+	+	+
PS-P 5 < 2 µm	140 - 170	4	+++	+++	++	++	++	+	+	+	-
PS-P 6 < 2 µm	170 - 200	3	+++	+++	++	++	+	+	+	+	-

Legenda:

? – postoje indicije o prisutnosti minerala, ali se ne može sa sigurnošću utvrditi

+ - mali udio minerala

++ - znatan udio minerala

+++ - dominantan udio minerala

6. Diskusija

Cilj ovog diplomskog rada bio je laboratorijskim istraživanjima odrediti geokemijske karakteristike tla, prvenstveno zbog karakterizacije potencijalnog onečišćenja tla i podzemne vode s teškim metalima na području Podravske Sesvete. Naglasak je na onečišćenju uzrokovanom poljoprivrednim aktivnostima budući da su uzorci uzeti s kukuruzišta. Svi uzorci su prikupljeni duž jednog pedološkog profila na različitim dubinama tla: 0-40 cm, 40-70 cm, 70-100 cm, 100-140 cm, 140-170 cm, 170-200 cm.

Boja uzoraka često ukazuje kakvi minerali prevladavaju u njemu ili što općenito može sadržavati s obzirom na svoju lokaciju, genezu pa čak i na procese alteracije ili izmjene. Kao primjer mogu se spomenuti željezni oksidi koji već u malim koncentracijama imaju izraženu sposobnost pigmentacije tla, pa tako crvena, žuta i smeđa upućuju na neki od oksida (Sumner, 2020). Uzorci tla s dubina 0-40 cm, 40-70 cm, 70-100 cm, 100-140 cm su tamnožute do smeđe boje. Tlo s dubine od 140-170 cm tamno maslinasto smeđe boje i tlo s dubine od 170-200 cm maslinasto smeđe boje. Ova boja je indikativna za reduktivne uvjete u tlu. Značajan udio kaolinita i male prisutnosti goethita koje su vidljive u frakciji $<2\ \mu\text{m}$ potvrđuje žućkastu boju uzorka. Koncentracija H^+ iona u tlu definirana je matičnom stijenom, stupnjem trošenja, vegetacijom, klimom i topografijom (Doran i Jones, 1996). Uz ove pedogenetske faktore, na pH tla utječu i godišnja doba, poljoprivredne aktivnosti poput upotrebe amonijevih gnojiva te dodavanja stajskog gnojiva, kiselih kiša, biološka aktivnost, itd. pH tla direktno utječe na mobilnost te na biodostupnost i toksičnost metala kao što su Fe, Al, Mn, B, Cu, Cd na biljke i mikroorganizme (Doran i Jones, 1996). Kiselost duž pedološkog profila je ujednačena, a vrijednosti se kreću od 4,4 do 4,7 za KCl. Dok za H_2O vrijednosti se kreću od 5,5 do 5,9. Svi uzorci imaju kisele do blago kisele vrijednosti. Dosadašnja istraživanja na području Podravine su pokazala da su tla kisela što se slaže s dobivenim rezultatima u ovome radu (Brenko i dr., 2020).

Električna vodljivost je također ujednačena duž pedološkog profila. Njezine vrijednosti su u rasponu od 62,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do 116,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Nema naglih promjena vrijednosti kao niti nagle promjene vrijednosti kiselosti tla. Najveću električnu vodljivost pokazuje uzorak PS-P 3 (116,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$), koji ujedno ima i najniži pH (4,4 KCl i 5,5 H_2O) iz čega možemo zaključiti da električna

vodljivost ovisi o kiselosti tla. Niski pH, tj. kiseli uvjeti povećavaju topljivost metala (Chuan i dr., 1996.) što uzrokuje i veću električnu vodljivost tla.

Granulometrijskom analizom je utvrđeno da u plićim uzorcima do dubine od 100 cm prevladavaju čestice srednjeg, sitnog i vrlo sitnog pijeska. One zajedno čine i preko 50 % mase tla, dok čestice praha i gline nešto manje od 50%. U uzorcima na dubini od 100 do 200 cm prevladavaju gline i prahovi, koje zajedno čine od 65 % (PS-P 4) do 85 % u najdubljem uzorku (PS-P 6), dok pijesci čine od 35 % (uzorak PS-P 4) do 15 % u najdubljem uzorku (PS-P 6). Iz ovakvog rezultata granulometrijske analize može se zaključiti da s porastom dubine kumulativni udio frakcija praha i gline raste, dok frakcija pijeska opada. Dobiveni rezultat granulometrijske analize može se povezati i s distribucijom teških metala. Koncentracije metala s dubinom rastu što odgovara ovoj promjeni granulometrijskog sastava gdje se čestice smanjuju s dubinom, a znači veću adsorpciju metala.

Kapacitet kationske izmjene na pedološkom profilu iznosi od 9,12 meq/100g do 24 meq/100g. Najveću vrijednosti pokazuje najdublji uzorak PS-P 6. To se poklapa s granulometrijskom analizom budući da uzorak PS-P 6 ima najveći udio praha i gline. S obzirom da najviši kapacitet zamjene kationa imaju humus, vermikulit, smektit i illit, najviše vrijednosti CEC-a mogu se očekivati u horizontima bogatim organskom tvari i mineralima glina, odnosno u A i B horizontu. U B horizontu se akumuliraju sve komponente isprane iz A horizonta i/ili E horizonta ukoliko takav horizont postoji u profilu tla. Zbog navedenog ispiranja B horizont predstavlja horizont bogat česticama minerala glina, humusom te oksidima i hidroksidima željeza i mangana (Husnjak, 2014).

Kod saturacije bazama dominantan kation duž cijelog pedološkog profila je kalcij s vrijednostima u rasponu od 8,29 mmol+/kg do 20,23 mmol+/kg. Najdublji uzorak ima najviše vrijednosti. Nakon kalcija slijedi magnezij čije se vrijednosti kreću od 1,48 mmol+/kg do 4,84 mmol+/kg u najdubljem uzorku. Natrij i kalij imaju vrlo niske vrijednosti, najviša vrijednost natrija iznosi 0,29 mmol+/kg, dok za kalij 0,32 mmol+/kg.

Rendgenska difrakcija na prahu (XRD) provedena je na originalnom uzorku i na frakciji < 2 μ m. Mjerenja su pokazala kako uzorci imaju vrlo ujednačen mineraloški sastav.

U originalnim uzorcima u znatnom udjelu su prisutni tinjčasti minerali, 14Å minerali, klorit i kaolinit. Miješano-slojni minerali su također prisutni u značajnom udjelu na dva uzorka 5866 i 5867. Mali udio minerala čine plagioklasi, K feldspat, amorfna tvar. Amfibol nije sa sigurnošću utvrđen na svim uzorcima. Sukladno kiselim uvjetima (pH <5), karbonatni minerali nisu određeni što je u skladu s rezultatima prijašnjih istraživanja na tom području gdje je udio karbonata ispod 1% wt (Brenko i dr., 2020.).

U frakciji < 2 µm u dominantnim udjelima se javljaju klorit i 14Å minerali. U znatnim udjelima nalaze se ilitični materijal, kaolinit (ne na svim uzorcima) i miješano-slojni minerali glina.

Budući da s radi o glinama, znatan udio kaolinita, klorita i ilitičnog materijala je očekivan. Gline su glavni minerali na koje se vežu metali zbog njihovog razmaka između slojeva, vrlo velike specifične površine i visokog kapaciteta kationske zamjene (Uddin, 2017). Budući da s dubinom raste udio minerala glina to odgovara distribuciji metala u ovome radu.

Plagioklasi, K feldspat i amorfna tvar su prisutni u malim udjelima. Na uzorcima do dubine od 140 cm prisutan je goethit, ali u malim udjelima, dok na većim dubinama njegova prisutnost nije uočena.

6.1. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)

Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR) provedena je kako bi se odredile koncentracije bakra (Cu), cinka (Zn), kadmija (Cd), olova (Pb), kobalta (Co), nikala (Ni), kroma (Cr) i arsena (As) u različitim frakcijama tla. Frakcije metala u tlima su: (1) frakciji topivoj u kiselini (CARB), (2) oksidativnoj frakciji (FEMN), (3) reduktivnoj frakciji (OR/SUL) te (4) rezidualnoj frakciji (RES). Svi analizirani metali su najvećim udjelima vezani za rezidualnu frakciju, osim kobalta (Co), olova (Pb) i kadmija (Cd) koji su ispod granica detekcije (IGD) u svim uzorcima. Niti jedan od metala nije detektiran u karbonatnoj frakciji (CC) što se poklapa s niskim pH vrijednostima tla na lokaciji i sa mineraloškom analizom kojom nisu utvrđeni karbonatni minerali (Tablica 5-12. i Tablica 5-13.)

Dobiveni rezultati BCR analize uspoređeni su s graničnim vrijednostima za onečišćena tla propisanim Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 71/19). Usporedba je provedena na dva načina. Prvi način odnosi se na dio elementa koji je u standardnim uvjetima okoliša dostupan. Taj dio ukupne koncentracije elementa dobiva se zbrajanjem koncentracije pojedinog elementa u prva tri koraka sekvencijske ekstrakcijske analize ($\Sigma = CC + FEMN + OR$) (Miko i dr., 2003). Drugi način odnosi se na ukupnu koncentraciju elementa u tlu (TOT). Uzima se u obzir i četvrti korak sekvencijske ekstrakcijske analize u kojemu se koristi jako ekstrakcijsko sredstvo (zlatotopka) koje simulira uvjete koji su u okolišu teško ostvarivi (Miko i dr., 2003).

Sukladno pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 71/19), svako poljoprivredno tlo koje sadrži koncentracije elemenata veće od maksimalno dopuštenih količina (MDK) smatra se onečišćenim. MDK za bakar, cink, nikal, krom i arsen prikazani su tablično (Tablica 6-1.), a one su određene uzimajući u obzir pH tla u 1M otopini KCl. Propisane MDK vrijednosti izražene su u mg/kg zrakosuhog tla. U Tablici 6-1. nisu prikazane vrijednosti MDK za kobalt, olovo i kadmij budući da su njihove koncentracije ispod granica detekcije.

Tablica 6-1. Maksimalno dozvoljene količine (MDK) (mg/kg) za poljoprivredna zemljišta (NN 71/2019)

Element	pH tla u 1 M otopini KCl-a		
	<5	5-6	>6
Bakar (Cu)	60	90	120
Cink (Zn)	60	150	200
Nikal (Ni)	30	50	75
Krom (Cr)	40	80	120
Arsen (As)	15	25	30

Na svim uzorcima duž pedološkog profila pH vrijednosti su niže od 5 za KCl kao otapalo, pa će za daljnje usporedbe koristiti samo vrijednosti iz prvog stupca Tablice 6.1. Za izračun i interpretaciju stupnja onečišćenja korišten je stari pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014).

Stupanj onečišćenja zemljišta teškim metalima i potencijalno onečišćujućim elementima izračunava se prema sljedećoj jednadžbi:

$$So (\%) = \text{ukupni sadržaj teških metala u zemljištu} / \text{maksimalno dopuštena vrijednost} \times 100$$

Za interpretaciju onečišćenja koristite se sljedeći kriteriji:

- čisto, neopterećeno zemljište do 25 %;
- zemljište povećane onečišćenosti 25 -50 %;
- zemljište velike onečišćenosti 50 – 100%;
- onečišćeno zemljište 100 – 200 %;
- zagađeno zemljište više od 200% od graničnih vrijednosti.

6.1.1 Bakar (Cu)

U svim uzorcima Cu se najvećim udjelom nalazi u rezidualnoj (RES) frakciji. U dubljim uzorcima (140-200 cm) značajan udio bakra je vezan i na reduktivnu (OR/SUL) i oksidativnu (FEMN) frakciju. Budući da se bakar najvećim udjelom nalazi u rezidualnoj frakciji, može se zaključiti da nije opasan za okoliš, jer se nalazi u frakciji čije je otapanje u prirodnim uvjetima slabo moguće. Fungicidi bi mogli biti razlog većih koncentracija bakra. Fungicidi se koriste u poljoprivredi kao zaštitno sredstvo bilja, kako bi se suzbile ili spriječile biljne bolesti. Bakar akumuliran na listovima i zemlji kao posljedica takvog prskanja može se zadržati u plićim dijelovima tla oranjem i biološkim ciklusom (Deluisa i dr.,1996.). Mobilnost bakra uvjetovana je prisutnošću humusne kiseline, organskih liganada, minerala glina i topivih karbonata. Također, njegova mobilnost u tlima jako ovisi o koncentraciji organskog ugljika i pH. Mobilnost bakra visoka je kod pH 5.5, a slaba je u alkalnoj i neutralnoj sredini. U sedimentu je pretežito vezan za sitnu frakciju (Tumara, 2016). Izmjerene koncentracije bakra u Podravini kreću se od 5 do 239 mg/kg s vrijednošću medijana od 21 mg/kg (Halamić i Miko, 2009.). Određene koncentracije u uzorcima uklapaju se u prosječne koncentracije u tlima Podravine (Tablica 6-2.).

Tablica 6-2. Usporedba koncentracije Cu (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	BCR ($\Sigma=CC+FEMN+OR$)	BCR (RES teor.)	TOT	MDK (NN 71/19)	Stupanj Onečišćenja (%)
PS-P 1	0-40	IGD	15,4	15,4	60	25
PS-P 2	40-70	IGD	13,0	13,0	60	23
PS-P 3	70-100	5,5	8,5	14,0	60	23
PS-P 4	100-140	6,5	13,3	19,8	60	33
PS-P 5	140-170	15,8	12,1	27,9	60	47
PS-P 6	170-200	19,6	14,6	34,2	60	57

Koncentracija bakra koji je u prirodnim uvjetima okoliša dostupan ($\Sigma = CC + FEMN + OR$) u svakom je uzorku manja od maksimalnih dozvoljenih koncentracija (Tablica 6-2.). Ukupne koncentracije bakra koje su dobivane tretiranjem uzorka zlatotopkom također ne premašuju vrijednosti maksimalno dozvoljene količine. Uzorci tla s dubine od 0-100 cm imaju stupanj onečišćenja između 0 i 25% što prema NN (09/14) znači da je zemljište čisto i neopterećeno. Uzorci tla s dubine od 100-170 cm imaju stupanj onečišćenja između 25 i 50 % što prema NN (09/14) znači da je zemljište povećane onečišćenosti. Najdublji uzorak s dubine od 170-200 cm ima stupanj onečišćenosti preko 50 % što ukazuje na zemljište velike onečišćenosti.

6.1.2 Cink (Zn)

Izmjerene koncentracije imaju raspon od 34 do 1.432 mg/kg s vrijednošću medijana od 74 mg/kg. (Halamić i Miko, 2009.). U svim uzorcima koncentracije cinka se najvećim dijelom nalazi u rezidualnoj (RES) frakciji. Cink nije detektiran u karbonatnoj (CC) frakciji. Raspodjela cinka u frakcijama je $RES > FEMN > OR/SUL > CARB$ u svim uzorcima. Budući da se cink nalazi u najvećoj mjeri u rezidualnoj frakciji on ne predstavlja opasnost za okoliš. Razlog zašto je cink u nešto većem dijelu vezan za frakciju željeznih i manganskih oksida u odnosu na reduktivnu frakciju mogao bi biti puno veći afinitet bakra prema organskoj tvari (Ružićić i dr., 2018.).

Tablica 6-3. Usporedba koncentracije Zn (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	BCR ($\Sigma = CC + FEMN + OR$)	BCR (RES teor.)	TOT	MDK (NN 71/19)	Stupanj Onečišćenja (%)
PS-P 1	0-40	15,5	27,9	43,4	60	72
PS-P 2	40-70	8,2	31,2	39,4	60	66
PS-P 3	70-100	8,9	31,7	40,6	60	68
PS-P 4	100-140	20,0	35,0	55,0	60	92
PS-P 5	140-170	25,5	45,8	71,3	60	118
PS-P 6	170-200	32,4	51,0	83,4	60	139

Cinkovi spojevi u tlu su vrlo topljivi zbog čega kiše ispiru cink. Mobilnost je veća kod nižih pH vrijednosti. Adsorpcija cinka u tlu raste s reakcijom tla. Koncentracija cinka u tlu ovisi o kemijskom sastavu matičnih stijena, količini organske tvari i pH vrijednosti (Stančić i Vujević, 2014).

Koncentracija cinka koji je u prirodnim uvjetima okoliša dostupan ($\Sigma = CC + FEMN + OR$) u svakom je uzorku manja od maksimalnih dozvoljenih koncentracija (Tablica 6-3.). Ukupne koncentracije cinka koje su dobivane tretiranjem uzorka zlatotopkom premašuju vrijednosti maksimalno dozvoljene količine za uzorke PS-P 5 i PS-P 6. Ove anomalne koncentracije posljedica su dugogodišnje rudarske aktivnosti u R. Sloveniji (npr. Mežica) i u R. Austriji (npr. Bleiberg) (Halamić i Miko, 2009.). Stupanj onečišćenosti je izračunat prema starom pravilniku „Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja“ (NN 09/14). Stupanj onečišćenja za pliće uzorke (0-140 cm) iznosi od 70 do 100 % što se prema pravilniku smatra kao zemljište velike onečišćenosti. Zadnja dva uzorka (170-200 cm) imaju stupanj onečišćenja preko 100 % što prema pravilniku svrstava istraživano tlo u onečišćeno zemljište.

6.1.3 Nikal (Ni)

Na području Podravine koncentracija nikla u tlu kreće se od 11 do 195 mg/kg s medijanom od 31 mg/kg (Halamić i Miko, 2009.). Nikal je teško topljivi element. Mobilnost ovisi o reakciji tla. Neke komponente postaju topljive kod $pH < 6$. Nikal može biti mobiliziran kiselim kišama. Relativno je slabo pokretljiv radi tendencije adsorpcije na minerale glina i neke druge spojeve. Većina tla sadržava nikal u koncentracijama manjim od 100 mg/kg. Tla umjerenog područja u prosjeku sadržavaju od 20 do 30 mg/kg. Količine nikla veće od 50 mg/kg sprječavaju nitrifikaciju u tlu (Stančić i Vujević, 2014). Nikal nije detektiran u niti jednoj frakciji osim u rezidualnoj i to samo u tri dublja uzorka (PS-P 4, PS-P 5 i PS-P 6).

Koncentracija nikla koji je u prirodnim uvjetima okoliša dostupan ($\Sigma = CC + FEMN + OR$) u svakom je uzorku manja od maksimalnih dozvoljenih koncentracija (Tablica 6-4.). Ukupne koncentracije nikla koje su dobivane tretiranjem uzorka zlatotopkom premašuju vrijednosti maksimalno dozvoljene količine za uzorke PS-P 5 i PS-P 6. Budući da se nikal nalazi u najvećoj mjeri u rezidualnoj frakciji on ne predstavlja opasnost za okoliš. Razlog povišenih koncentracija nikla u pojedinim uzorcima mogao bi biti geogenog podrijetla čija je akumulacija vezana uz

fragmente bazičnih i ultrabazičnih stijena. Njegov izvor je vjerojatno u Alpama, gdje je dolazilo do trošenja serpentinita, koji su potom transportirani duž rijeke Drave i taloženi u poplavnim ravnicama. (Gasser, 1995). Osim geogenog podrijetla nikal se može u prirodi pojaviti i iz antropogenog izvora (Balaž, 2018). Vjerojatno je sadržan u teškoj mineralnoj frakciji u koritu rijeke Drave, te je uslijed poplava distribuiran duž dravskih aluvijalnih terasa. Uzorak PS-P 4 prema pravilniku (NN, 09/14) ima stupanj onečišćenja 90% što ga svrstava u zemljište velike onečišćenosti. Uzorci PS-P 5 i PS-P 6 imaju stupanj onečišćenosti preko 100% što ih svrstava u onečišćeno zemljište.

Tablica 6-4. Usporedba koncentracije Ni (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	BCR ($\Sigma = CC + FEMN + OR$)	BCR (RES teor.)	TOT	MDK (NN 71/19)	Stupanj Onečišćenja (%)
PS-P 1	0-40	IGD	IGD	IGD	30	0
PS-P 2	40-70	IGD	IGD	IGD	30	0
PS-P 3	70-100	IGD	IGD	IGD	30	0
PS-P 4	100-140	IGD	27,4	27,4	30	91
PS-P 5	140-170	IGD	35,9	35,9	30	120
PS-P 6	170-200	IGD	42,2	42,2	30	141

6.1.4 Krom (Cr)

Izmjerene koncentracije kroma u tlima Podravine u rasponu su od 37 do 209 mg/kg s medijanom od 75 mg/kg (Halamić i Miko, 2009.). Povećane koncentracije kroma pokazuju samo tla u uskom pojasu uz Dravu razvijena na poplavnim sedimentima. Taj element sadržan je u teškoj mineralnoj frakciji tih sedimenata što se onda odražava i na njegovu koncentraciju u tlu. Mobilnost kroma je mala. Najveći dio kroma nalazi se u mineralima koji nisu toliko podložni trošenju (kromit, magnetit, ilmenit). To uzrokuje njegovo obogaćenje u pijescima u teškoj mineralnoj frakciji. Oksidacija spojeva topivih u vodi vezana je uz tople klimatske zone. Manji dio kroma koji se oslobađa trošenjem fiksira se u mineralima glina ili se koprecipitira sa željezovim i/ ili manganovim oksid-hidroksidima (Halamić i Miko, 2009.).

Koncentracija kroma koji je u prirodnim uvjetima okoliša dostupan ($\Sigma = CC + FEMN + OR$) u svakom je uzorku manja od maksimalnih dozvoljenih koncentracija (Tablica 6-5.). Ukupne koncentracije kroma koje su dobivane tretiranjem uzorka zlatotopkom ne premašuju vrijednosti maksimalno dozvoljene količine. Budući da je krom detektiran samo u rezidualnoj frakciji on ne predstavlja opasnost za okoliš. Prema pravilniku (NN 09/14), uzorci na intervalu dubine od 0 do 140 cm imaju stupanj onečišćenja od 30 do 40 % što ih svrstava kao zemljište povećane onečišćenosti. Uzorci na dubini 140-170 cm imaju stupanj onečišćenosti malo preko 50 % što ih svrstava u kategoriju zemljišta velike onečišćenosti.

Tablica 6-5. Usporedba koncentracije Cr (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	BCR ($\Sigma = CC + FEMN + OR$)	BCR (RES teor.)	TOT	MDK (NN 71/19)	Stupanj Onečišćenja (%)
PS-P 1	0-40	IGD	14,3	14,3	40	36
PS-P 2	40-70	IGD	12,7	12,7	40	31
PS-P 3	70-100	IGD	12,4	12,4	40	31
PS-P 4	100-140	IGD	16,4	16,4	40	41
PS-P 5	140-170	IGD	21,9	21,9	40	55
PS-P 6	170-200	IGD	26,4	26,4	40	66

6.1.5 Arsen (As)

Izmjerene koncentracije arsena kreću se između 0,5 i 92 mg/kg s vrijednošću medijana od 10 mg/kg (Halamić i Miko, 2009.). Povećane koncentracije As-a registrirane su u dolini rijeke Drave između slovenske granice i Varaždina te nizvodno od Donjeg Miholjca pa do ušća Drave u Dunav. Nadalje, povećane koncentracije zabilježene su i u dolini rijeke Mure. Najveće koncentracije registrirane su na području između Molvi i Kalinovca, gdje je izmjerena i maksimalna koncentracija u sjevernoj Hrvatskoj (Halamić i Miko, 2009.). Arsen se koristi u poljoprivredi i stočarstvu, gdje u svinjogojstvu pospješuje rast svinja te se radi toga rabi kao dodatak u prihrani. Posljedica gnojiva s farmi svinja može biti obogaćenje arsenom u poljoprivrednim tlima (Halamić i Miko, 2009.). Arsen je u tlu vezan na Al i Fe hidrokside,

organsku tvar i minerale glina. Njegova potencijalna toksičnost i biodostupnost u tlu i vodi ovisi o nekoliko faktora: pH, redoks potencijalu, prisutnosti liganada (Kisić i dr., 2017.). Arsen je na ovom lokalitetu najvećim dijelom vezan za rezidualnu frakciju, a manjim dijelom za frakciju željeznih i manganskih oksida. U karbonatnoj i reduktivnoj frakciji je ispod granica detekcije. Arsen je relativno mobilan. Oslobođanje arsena tijekom trošenja zahtijeva male pH i Eh vrijednosti, jer inače As^{3+} brzo oksidira u netopivi As^{5+} .

Koncentracija arsena koji je u prirodnim uvjetima okoliša dostupan ($\Sigma = \text{CC} + \text{FEMN} + \text{OR}$) u svakom je uzorku manja od maksimalnih dozvoljenih koncentracija (Tablica 6-6.). Ukupne koncentracije arsena koje su dobivane tretiranjem uzorka zlatotopkom premašuju vrijednosti maksimalno dozvoljene količine za sve uzorke osim najdubljeg PS-P 6. Budući da se arsen nalazi u najvećoj mjeri u rezidualnoj frakciji on ne predstavlja opasnost za okoliš. Stupanj onečišćenja za prva dva najplića uzroka (PS-P 1 i PS-P 2) iznosi preko 200% što ih prema pravilniku (NN 09/14) svrstava u kategoriju zagađenog zemljišta. Uzorci PS-P 3, PS-P 4 i PS-P 5 imaju stupanj onečišćenja između 100 i 150 % što ih svrstava u kategoriju onečišćenog zemljišta. Zadnji i najdublji uzorak PS-P 6 ima stupanj onečišćenja manji od 100% što ga svrstava u kategoriju zemljišta velike onečišćenosti.

Tablica 6-6. Usporedba koncentracije As (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	BCR ($\Sigma = \text{CC} + \text{FEMN} + \text{OR}$)	BCR (RES teor.)	TOT	MDK (NN 71/19)	Stupanj Onečišćenja (%)
PS-P 1	0-40	1,8	75,1	76,9	15	512
PS-P 2	40-70	2,9	41,6	44,5	15	297
PS-P 3	70-100	2,1	20,5	22,6	15	151
PS-P 4	100-140	1,8	20,6	22,4	15	149
PS-P 5	140-170	1,3	14,6	15,9	15	106
PS-P 6	170-200	0,9	13,3	14,2	15	95

7. Zaključak

Cilj ovog rada bio je laboratorijskim istraživanjima odrediti geokemijske i mineraloške karakteristike tla u svrhu karakterizacije potencijalnog onečišćenja tla i podzemne vode s teškim metalima.

Glavni zaključci dobiveni istraživanjem tla na području Podravske Sesveta su:

- Kiselost duž pedološkog profila je ujednačena, a svi uzorci imaju kisele do blago kisele vrijednosti.
- Na temelju granulometrijskih rezultata može se zaključiti da s porastom dubine kumulativni udio praha i gline raste, a udio pijeska opada.
- Kapacitet kationske zamjene (CEC) raste s dubinom što je u podudarnosti s granulometrijskim sastavom tla.
- Kod saturacije bazama dominantan kation duž cijelog pedološkog profila je kalcij, nakon njega slijedi magnezij, a potom natrij i kalij. Vrijednosti rastu s dubinom što se također podudara s granulometrijskim sastavom tla.
- Mineraloška analiza pokazala je znatan udio kaolinita, klorita i ilitičnog materijala što potvrđuje da se radi o mineralima glina. Sukladno kiselim uvjetima nisu određeni karbonatni minerali.
- Ukupne koncentracije (TOT) bakra (Cu) i kroma (Cr) u tlu dobivene tretiranjem uzoraka zlatotopkom nalaze se ispod propisanih MDK. Međutim okolišu dostupan dio kroma i bakra ($\Sigma = CC + FEMN + OR$) ne prelazi MDK, pa ova dva elementa ne predstavljaju opasnost za okoliš.

- Ukupne koncentracije (TOT) arsena (As), cinka (Zn) i nikla (Ni) u pojedinim uzorcima tla dobivene tretiranjem uzorka zlatotopkom nalaze se iznad propisanih MDK. Međutim okolišu dostupan dio arsena (As), cinka (Zn) i nikla (Ni) ($\Sigma = CC + FEMN + OR$) ne prelazi MDK, pa ovi elementi ne predstavljaju opasnost za okoliš.
- Mogući razlozi povećane koncentracije arsena u površinskim dijelovima tla mogli bi biti blizina poljoprivredna aktivnost.
- Razlog povišenih koncentracija nikla mogao bi biti geogenog podrijetla čija je akumulacija vezana uz fragmente bazičnih i ultrabazičnih stijena. Njegov izvor je vjerojatno u Alpama, gdje je dolazilo do trošenja serpentinita, koji su potom transportirani duž rijeke Drave i taloženi u poplavnim ravnicama.
- Anomalne koncentracije cinka posljedica su dugogodišnje rudarske aktivnosti u Sloveniji (npr. Mežica) i u Austriji (npr. Bleiberg).

8. Literatura

Balaž, B.I. 2018. Geokemijske i mineraloške karakteristike tla s područja vodocrpilišta Petruševac. Diplomski rad. 61 str. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.

Beatty RD, Kerber JD. Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry. Norwalk, The Perkin - Elmer Corporation, 1993. Str. 1-1 – 1-6; 2-1 – 2-9.

Blum, W.E.H. 2005. Functions of soil for society and the environment. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 4(3), str. 45-79.

Bognar, A., 2008. Geomorfološka obilježja korita rijeke drave i njenog poloja u širem području naselja Križnica. Hrvat. Geogr. Glas. 70/2, 49–71.

Brenko T., Borojević Šoštarić S., Ružićić S., Sekelj Ivančan T. 2020. Evidence for the formation of bog iron ore in soils of the Podravina region, NE Croatia: Geochemical and mineralogical study. Quaternary International, 536, str. 13–29.

Brkić, Ž., Larva, O., Urumović, K., 2010. The quantitative status of the groundwater in alluvial aquifers in northern Croatia. Geol. Croat. 63/3, str. 283–298.

Brkić, Ž., Briški, M., 2018. Hydrogeology of the western part of the Drava Basin in Croatia. J. Maps 14 (2), str. 173–177.

Chao, T.T., Theobald, P.K. 1976: The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. Econ. Geol. 7, str. 1560 – 1569.

Chuan, M.C., Shu, G.Y. & Liu, J.C. 1996. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH. Water Air Soil Pollut 90, str. 543–556 .

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

Deluisa A., Giandon P., Aichner M., Bortolami P., Bruna L., Lupetti A., Nardelli F., Stringari G. 1996. Copper pollution in Italian vineyard soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 27 (5-8), str. 1537.

Doran J.W. and Jones A.J. 1996. Methods for assessing soil quality. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA 1996.

Feletar, D., Feletar, P. 2008. Prirodna osnova kao čimbenik naseljenosti gornje hrvatske podravine, Koprivnica, Podravina Volumen VII, broj 13 str. 167-212.

Galović, I. i Marković, S. (1980): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000: List Virovitica L33–83. – Geološki zavod, Zagreb, (1971.–1975); Savezni geološki institut, Beograd, 1979.

Galović, L., 2016. Sedimentological and mineralogical characteristics of the Pleistocene loess/paleosol sections in the Eastern Croatia. *Aeolian Res.* 20, str. 7–23.

Gasser U. G., Juchler S. J., Sticher H. and Hobson, W. A. 1995. The fate of chromium and nickel in subalpine soils derived from serpentinite. *Canadian Journal of Soil Science.* 75(2): 187-195.

Halamić, J., Miko, S. (ur.). 2009. *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Hrvatski geološki institut, 88 str., Zagreb

Hećej, N. 2017. 'Mineraloške, geokemijske, pedofizikalne i mikromorfološke značajke poligenetskog tla smještenog u vršnom dijelu les-paleotlo sekvencije na Savudriji, u Istri : diplomski rad', Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Hećimović, I. (1987): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Đurđevac L33–71. – Geološki zavod, Zagreb (1986); Savezni geološki institut, Beograd.

Hećimović, I., 1987. Explanatory Notes for Geological Map 1 : 100 000, Sheet Đurđevac (In Croatian). Federal Geological Institute Belgrade, pp. 1–39.

Husnjak, S., 2014. *Sistematika Tala Hrvatske*. Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, pp. 373.

Jurković, F. 2017. Mineraloške i geokemijske značajke tla i sedimenta na području velikog jezera otoka mljeta. Diplomski rad, 49 str. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb

Kisić, I. 2012. Sanacija onečišćenoga tla. Sveučilišni udžbenik. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, str. 16-43.

Kiss, T., Andrási, G., 2017. Hydro-morphological responses of the Drava River on various engineering works. *Ekonomika i Ekohistorija* 13 (13), 14–24.

Kopić, J., Loborec, J., Nakić, Z., 2016. Hydrogeological and hydrogeochemical characteristics of a wider are of the regional well field Eastern Slavonia – Sikirevci. *Mining-Geol.-Pet. Eng. Bull.* 31 (3), 47–66.

Krstanović, M. 2020. 'Funkcije tla', Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek, str 27

Lewinson R. More Modern Chemical Techniques. *Roy Soc Chem*, 2001, str. 1-25.

Lončarević, Z., Rastija, D., Baličević, R., Karalić, K., Popović, B., Ivezić, V. 2014: Plodnost i opterećenost tala u pograničnome području. Poljoprivredni fakultet, Sveučilišta u Osijeku, str. 69.

Miko, S., Durn, G., Adamcová, R., Čović, M., Dubiková, M., Skalský, R., Kapelj, S., Ottner, F., (2003): Heavy metal distribution in karst soil from Croatia and Slovakia. *Environmental Geology* 45, str. 262 – 272.

Milas I., 2016. Primjena atomske apsorpcijske spektrometrije u analitici lijekova. Diplomski rad, 40 str. Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb

Mutić, R., 1975. Pijesak rijeke Drava u naslagama bušotine B-12 nedaleko Podravske Slatine (eng. Drava river sand in deposits from B-12 well near Podravska Slatina area). Geološki vjesnik 28, 243–268.

MUNSELL SOIL COLOR CHARTS 1994. Macbeth Division of Kollmorgen Instruments.– New Windsor, New York, USA

Narodne novine 2014. PRAVILNIK O ZAŠTITI POLJOPRIVREDNOG ZEMLJIŠTA OD ONEČIŠĆENJA

Narodne novine 2019. PRAVILNIK O ZAŠTITI POLJOPRIVREDNOG ZEMLJIŠTA OD ONEČIŠĆENJA

Pavelić, D., Kovačić, M., Banak, A., Jiménez-Moreno, G., Marković, F., Pikelj, K., Vranjković, A., Premužak, L., Tibljaš, D., Belak, M., 2016. Early Miocene European loess: a new record of aridity in southern Europe. Geol. Soc. Am. Bull. 128 (1–2), 110–121.

Prelogović, E., Velić, I., 1988. Kvartarna tektonska aktivnost zapadnog dijela Dravske depresije . Geološki vjesnik 42, 287–299 in Croatian.

Rauret, G., Lopez – Sanchez, J.F., Luck, D., Yli – Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, P.H. 2001. The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following sequential extraction procedure. European Commission, Belgium.

Rose, A.W., Suhr, N.H. 1971. Major element content as a means of allowing for background variation in stream sediment geochemical exploration. Geochem. Explor. Can. Inst. Min. Metall., Spec. Vol. 11, str. 587 – 593.

Rowland, H., Omeregic, E., Millot, R., Jimenez, C., Mertens, J., Baci, C., Hug, S.J., Berg, M., 2011. Geochemistry and arsenic mobilization to groundwaters of the Pannonian Basin (Hungary and Romania). Appl. Geochem. 26, 1–17

Ružičić S., Kovač Z., Borovčak T. (2018). Possible influence of Agriculture on Unsaturated Zone in Croatia. Pol. J. Environ. Stud. Vol. 28, No. 6 (2019), 4341-4349

Slovenec, D. 2011. Opća mineralogija. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu.

Sofilić, T. 2014. Onečišćenje i zaštita tla. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, str. 10-47., 146.

Stančić, Z., Vujević, D. 2014. Određivanje prisutnosti teških metala u povrću. Geotehnički fakultet, Varaždin

Sumner, M. E., 2020. Handbook of soil science. Boca Raton, Fla : CRC Press

Šimunić, A., Hećimović, I., Avanić, R., 1990. Basic Geological Map of the Republic of Croatia, M 1:100 000, Sheet Koprivnica (L33-70). Croatian Geological Survey.

Tadić, L., Brleković, T., 2018. Hydrological characteristics of the Drava River in Croatia. In: Lóczy, D. (Ed.), The Drava River. Springer Geography, pp. 79–90.

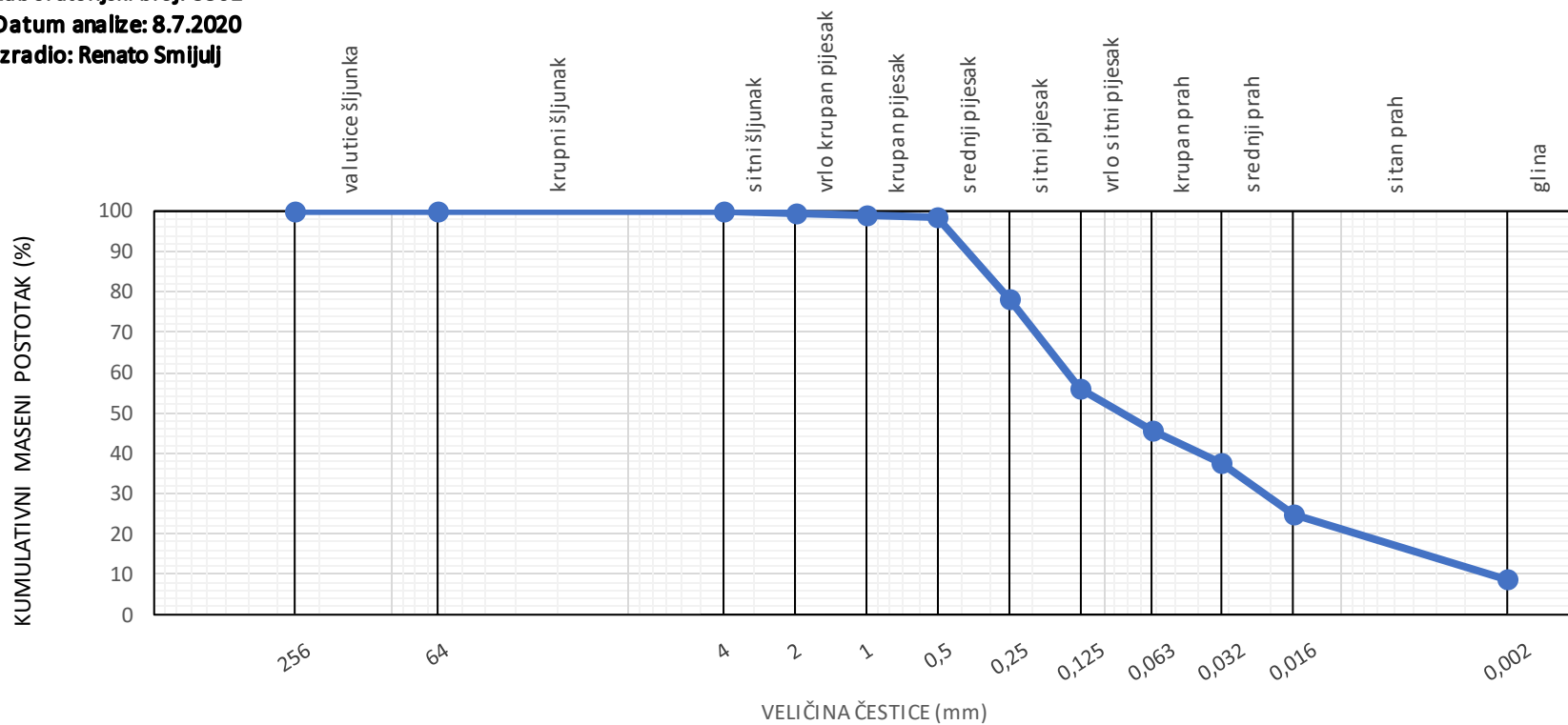
Tumara, D. 2016. Geokemijske i mineraloške značajke tla u priljevnom području crpilišta Velika Gorica. Diplomski rad, 84 str. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb

Uddin, M.K. 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. Chemical Engineering Journal, 308, str. 438-462

Zwahlen, F. 2004. Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers, EUR 20912. Brussels 7 European Commission, Directorate-General XIIScience, Research and Development, str. 297.

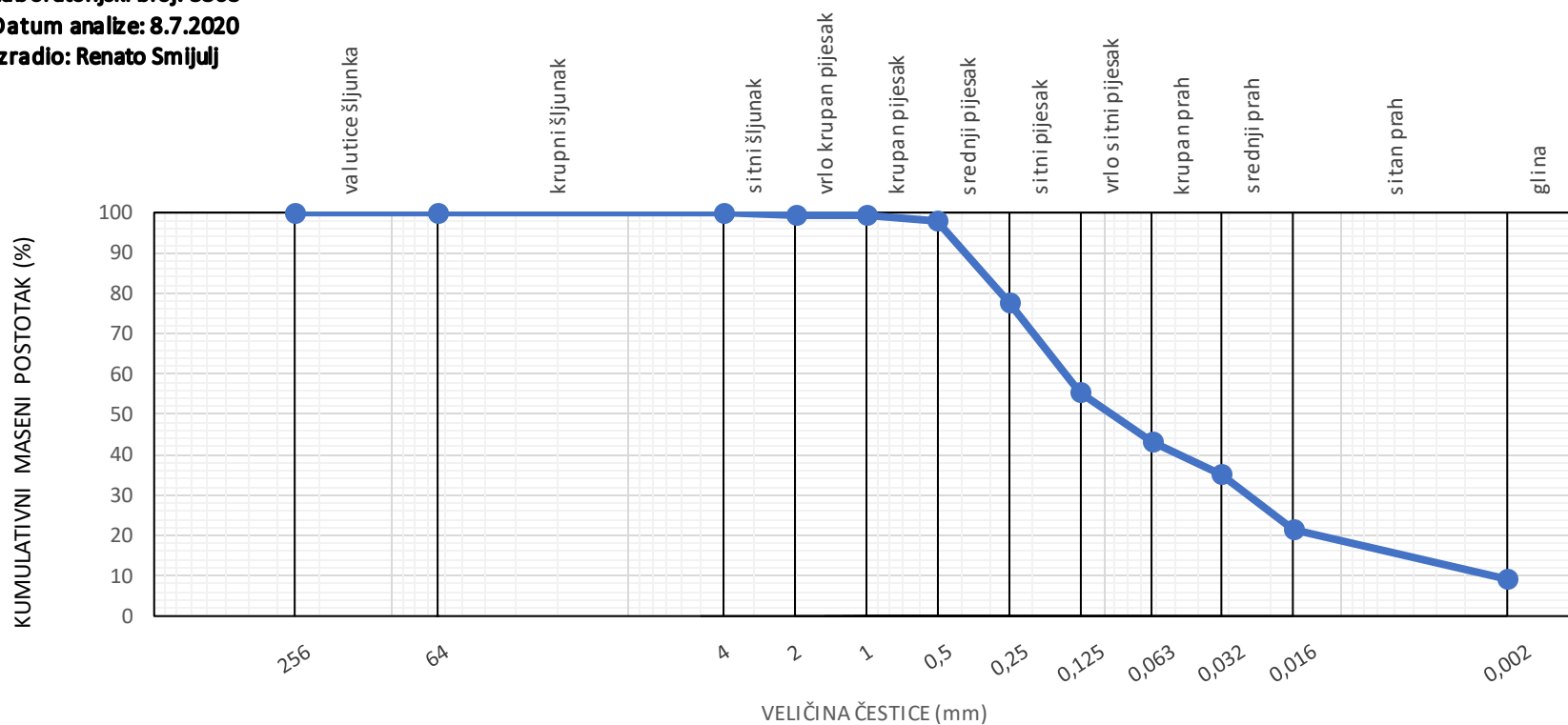
Prilog 1. Granulometrijska krivulja uzorka PS-P1

Oznaka uzorka: PS-P 1
Dubina uzorka: 0-40 cm
Laboratorijski broj: 5862
Datum analize: 8.7.2020
Izradio: Renato Smijulj



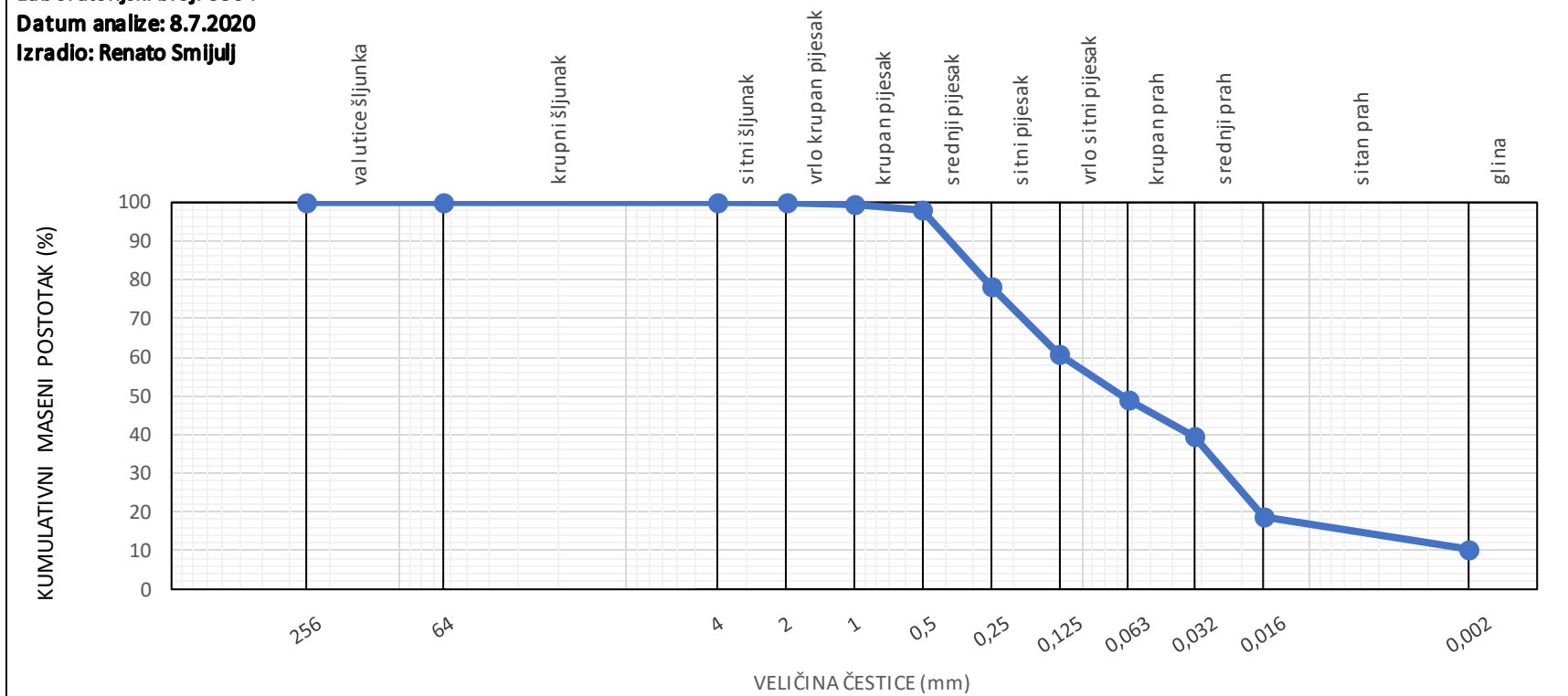
Prilog 2. Granulometrijska krivulja uzorka PS-P2

Oznaka uzorka: PS-P 2
 Dubina uzorka: 40-70 cm
 Laboratorijski broj: 5863
 Datum analize: 8.7.2020
 Izradio: Renato Smijulj



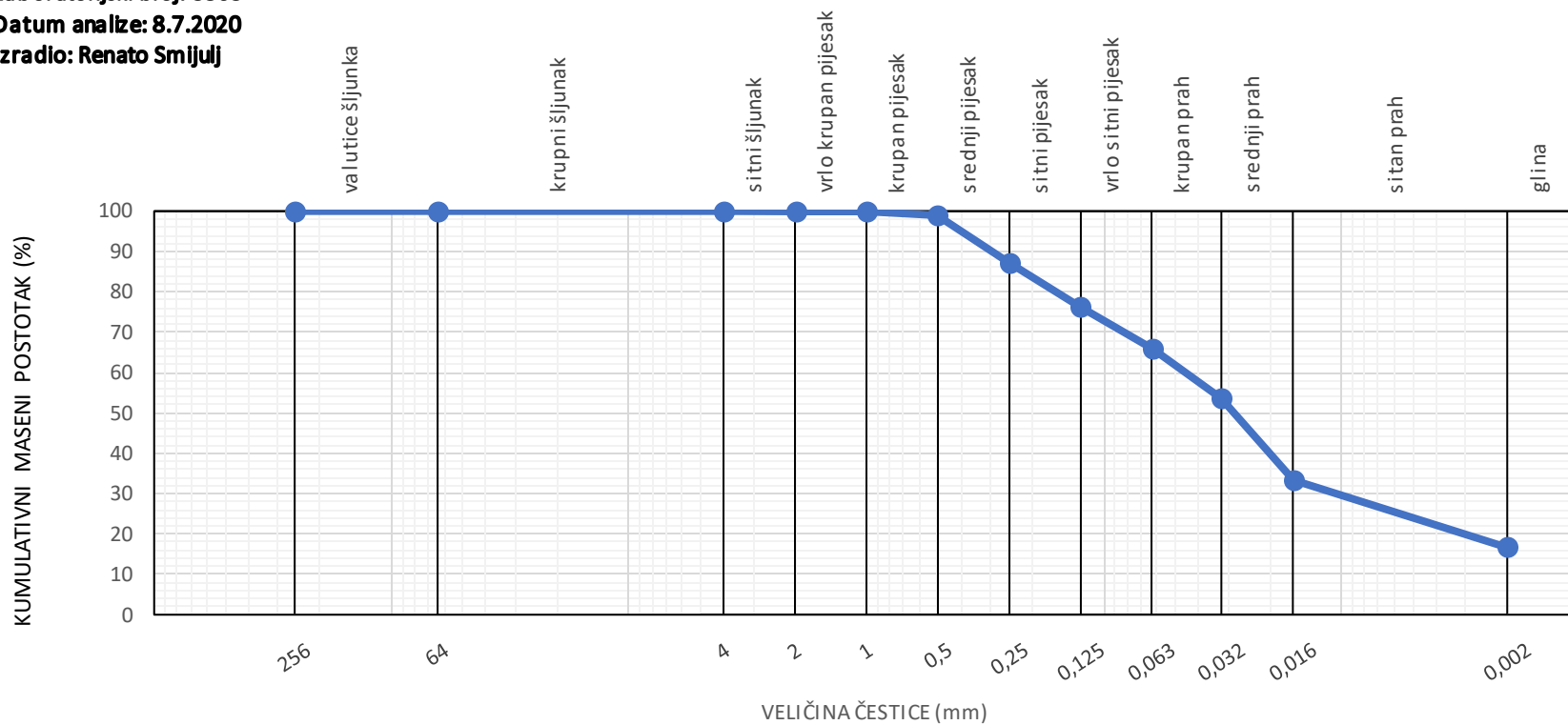
Prilog 3. Granulometrijska krivulja uzorka PS-P3

Oznaka uzorka: PS-P3
Dubina uzorka: 70-100 cm
Laboratorijski broj: 5864
Datum analize: 8.7.2020
Izradio: Renato Smijulj



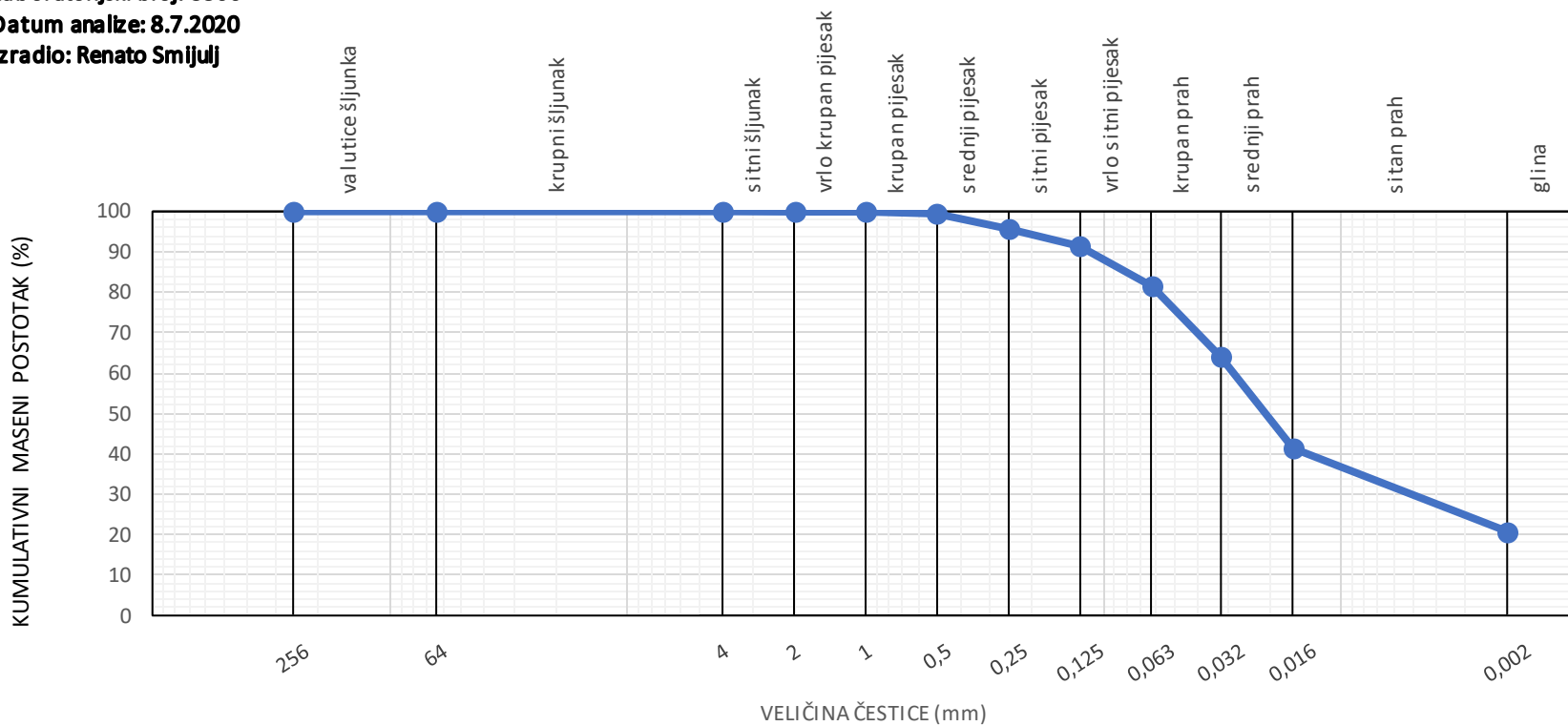
Prilog 4. Granulometrijska krivulja uzorka PS-P4

Oznaka uzorka: PS-P 4
Dubina uzorka: 100-140 cm
Laboratorijski broj: 5865
Datum analize: 8.7.2020
Izradio: Renato Smijulj



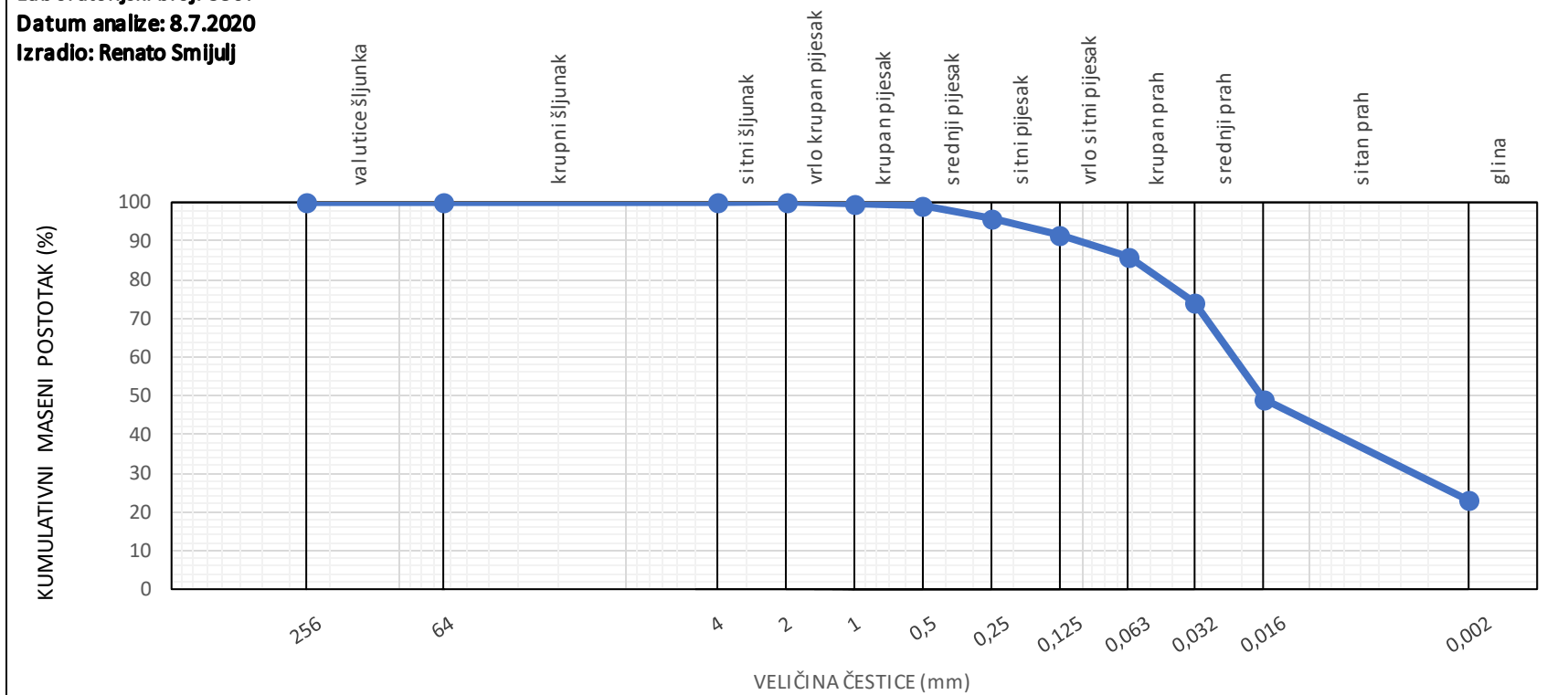
Prilog 5. Granulometrijska krivulja uzorka PS-P5

Oznaka uzorka: PS-P 5
Dubina uzorka: 140-170 cm
Laboratorijski broj: 5866
Datum analize: 8.7.2020
Izradio: Renato Smijulj

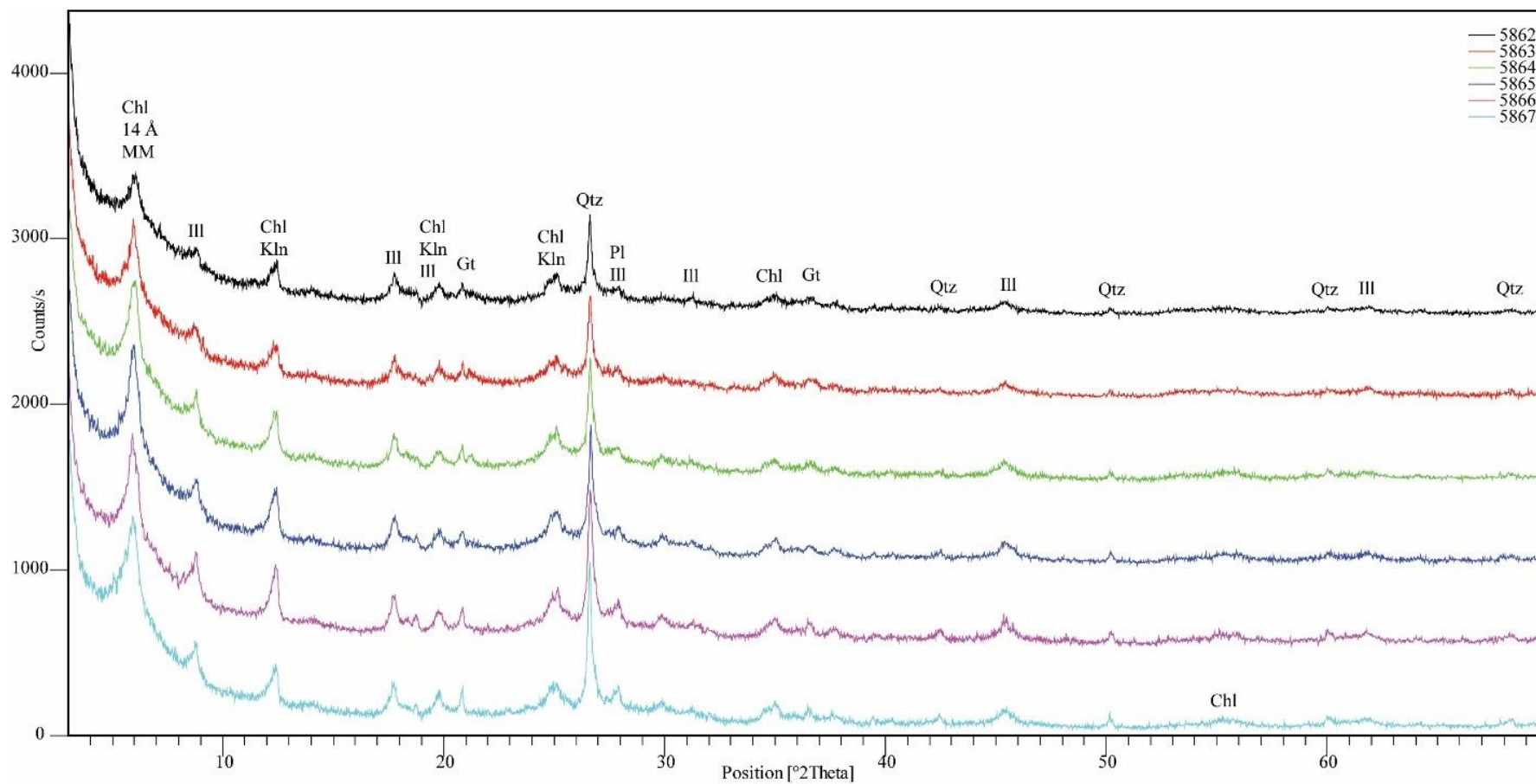


Prilog 6. Granulometrijska krivulja uzorka PS-P6

Oznaka uzorka: PS-P 6
Dubina uzorka: 170-200 cm
Laboratorijski broj: 5867
Datum analize: 8.7.2020
Izradio: Renato Smiljulić



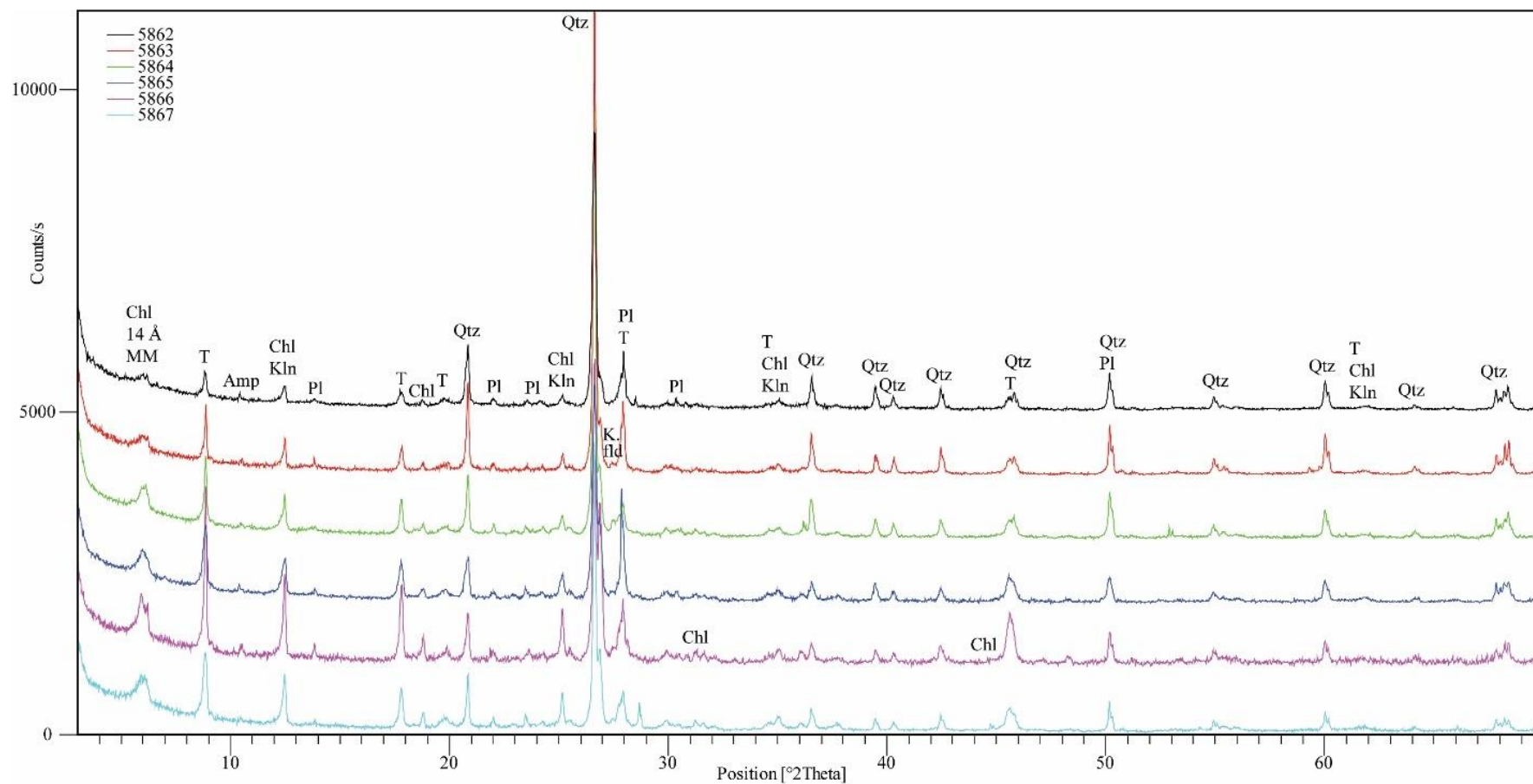
Prilog 7. Difrakcijske slike originalnih uzoraka



Legenda za kratice minerala:

Chl - klorit, **14 Å** - 14Å mineral glina, **MM** - miješanoslojni mineral glina,
T - tinjčasti minerali, **Kln** - kaolinit, **Qtz** - kvarc, **Gt** - goethit (goethit),
Pl - plagioklas, **Amp** - amfibol, **Pho** - fosfatni mineral, **Ill** - illit,
Sul - sulfatni mineral.

Prilog 8. Difrakcijske slike glinovite (Ilosilikati) frakcije



Legenda za kratice minerala:

Chl - klorit, **14 Å** - 14Å mineral glina, **MM** - miješanoslojni mineral glina,
T - tinjčasti minerali, **Kln** - kaolinit, **Qtz** - kvarc, **Gt** - goethit (goethit),
Pl - plagioklas, **Amp** - amfibol, **Pho** - fosfatni mineral, **Ill** - illit,
Sul - sulfatni mineral.



KLASA: 602-04/20-01/231
URBROJ: 251-70-03-20-2
U Zagrebu, 09.02.2020.

Renato Smijulj, student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju Vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/20-01/231, UR. BROJ: 251-70-14-20-1 od 29.10.2020. godine priopćujemo temu diplomskog rada koja glasi:

POTENCIJALNO ONEČIŠĆENJE TLA I PODZEMNE VODE TEŠKIM METALIMA NA PODRUČJU PODRAVINE

Za voditelja ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o diplomskom ispitu izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić, izvanredni profesor Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Voditelj

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić

(titula, ime i prezime)

**Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite**

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić

(titula, ime i prezime)

**Prodekan za nastavu i
studente**

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Dalibor Kuhinek

(titula, ime i prezime)