Utjecaj antropogenih onečišćivala na tlo i podzemnu vodu područja Kalinovac-Hrastova Greda

Šušnjar, Josip

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:761989

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

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

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij geološkog inženjerstva

UTJECAJ ANTROPOGENIH ONEČIŠĆIVALA NA TLO I PODZEMNU VODU PODRUČJA KALINOVAC-HRASTOVA GREDA

DIPLOMSKI RAD

Josip Šušnjar
GI 380

Zagreb, 2020.

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

UTJECAJ ANTROPOGENIH ONEČIŠĆIVALA NA TLO I PODZEMNU VODU PODRUČJA KALINOVAC-HRASTOVA GREDA

JOSIP ŠUŠNJAR

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 uzorci tla s područja Kalinovca i Hrastove Grede. Cilj rada bio je utvrditi utjecaj antropogenih onečišćivala na tlo i podzemnu vodu spomenutog područja. Laboratorijske analize uzoraka tla uključuju: pH, električnu vodljivost (EC), granulometrijski sastav, kapacitet kationske zamjene tla (CEC), sekvencijsku ekstrakcijsku analizu (BCR) metala te mineraloško analizu difrakcijom na prahu (XRD). Tlo je na lokaciji blago kiselo u prvih 70 cm profila, dok je na dubini 70 do 100 cm izrazito kiselo. S porastom dubine raste i udio većih čestica tla. Vrijednosti CEC-a dobro koreliraju sa promjenama u granulometrijskom sastavu. Primjenom XRD-a utvrđene su pojave minerala goethita što se podudara s prijašnjim istraživanjima na ovom području. BCR analizom utvrđeno je da izmjerene koncentracije metala (Cd, Cu, Zn) ne prelaze maksimalno dozvoljene vrijednosti (MDK) koje su propisane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19). Ukupne koncentracije As na dubini tla od 0 do 40 cm prekoračuju MDK vrijednosti, međutim najveći dio elementa vezan je u rezidualnoj frakciji što As čini nedostupnim u trenutnim uvjetima okoliša. Visoke koncentracije mogu se objasniti taloženjem materijala s povećanim sadržajem As za vrijeme izlaska rijeke Drave iz korita i plavljenja okolnih riječnih terasa.

Ključne riječi: Kalinovac-Hrastova Greda, sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR), AAS, F-AAS, XRD, CEC.

Diplomski rad sadrži: 57 stranica, 17 tablica, 24 slike, 6 priloga i 35 referenca.

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: 11.12.2020.

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology
and Petroleum Engineering

Master's Thesis

EFFECTS OF ANTHROPOGENIC CONTAMINANTS ON SOIL AND GROUNDWATER OF "KALINOVAC-HRASTOVA GREDA" REGION

JOSIP ŠUŠNJAR

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum engineering
Institute of Mineralogy, Petrology and Mineral deposits,
Pierottijeva 6, 10 002 Zagreb

Abstract

The subject of this study were soil samples of the Kalinovac-Hrastova Greda region. The aim of this study was to determine the effects of the anthropogenic contaminants on soil and groundwater of the Kalinovac-Hrastova Greda region. The laboratory analysis of soil samples includes: pH, electrical conductivity (EC), soil texture, cation exchange capacity (CEC), sequential extraction analysis (BCR) of metals, and mineralogical analysis using x-ray diffraction (XRD). The soil on the location is slightly acidic in the first 70 cm of the profile, while it is considerably acidic on the depth 70-100 cm. An increase in depth is followed by an increase in particle size. CEC values correlate well with the soil texture. XRD analysis confirmed the presence of mineral goethite which is in correspondence with previous investigations in the study area. BCR showed that the measured concentrations of metals (Cd, Cu, Zn) do not exceed the maximum permissible concentrations issued by the Croatian Ministry of Agriculture (NN 71/19). Concentrations of As in the first 40 cm of soil profile exceed the maximum permissible concentrations, however most of the As is associated with a residual fraction of the soil which makes it unavailable at the present conditions. High concentrations of As can be explained by the deposition of As-enriched material during the flooding events of the Drava river.

Keywords: Kalinovac-Hrastova Greda, sequential extractional analysis (BCR), AAS, F-AAS, XRD, CEC.

Thesis contains: 57 pages, 17 tables, 24 figures, 6 enclosures and 35 references.

Original in: Croatian

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

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

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

Date of defense: 11.12.2020.

Sadržaj

1. Uvod ... 1

2. Teoretske osnove ... 2

2.1. Tlo ... 2

2.2. Antropogeni izvori onečišćenja u okolišu ... 2

2.3. Potencijalno toksični elementi (As, Cd, Cu, Zn) ... 5

2.3.1. Arsen ... 5

2.3.2. Kadmij ... 6

2.3.3. Bakar ... 6

2.3.4. Cink ... 7

3. Opis istraživanog područja ... 7

3.1. Geografski položaj ... 7

3.2. Klimatska obilježja ... 8

3.3. Geologija i pedologija istraživanog područja ... 9

3.3.1. Geologija ... 9

3.3.2. Pedologija ... 11

4. Metode istraživanja ... 11

4.1. Laboratorijske metode istraživanja ... 11

4.1.1. Određivanje boje tla (prema Munsellu) ... 12

4.1.2 Određivanje pH tla ... 13

4.1.3. Određivanje električne vodljivosti tla (EC) ... 14

4.1.4. Granulometrijska analiza tla mokrim sijanjem i pipetnom metodom ... 15

4.1.5. Određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC-a) tla ... 18

4.1.6. Sekvencijska ekstrakcijske analiza (BCR) ... 20

4.1.7. Određivanje koncentracije elemenata u uzorcima pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS) ... 22

4.1.8. Mineraloška analiza ... 25

5. Rezultati istraživanja ... 27

5.1. Boja tla (prema Munsellu) ... 27

5.2. pH tla ... 28

5.3. Električna vodljivost tla (EC) ... 29

5.4. Rezultati granulometrijske analize ... 30

5.5. Kapacitet kationske zamjene (CEC) tla ... 32

5.6. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR) 34
5.6.1. As 34
5.6.2. Cu 36
5.6.3. Zn 38
5.7. Rezultati mineraloške analize 40
6. Diskusija 43
6.1. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR) 44
6.1.1 Arsen (As) 47
6.1.2. Bakar (Cu) 49
6.1.3. Cink (Zn) 50
6.2. Mineraloška analiza 51
7. Zaključak 52
8. Literatura 54

POPIS SLIKA:

Slika 1. Geografski položaj lokacije istraživanja (Kalinovac)

Slika 2. Geološka karta šireg područja Kalinovca s označenom lokacijom profila

Slika 3. Četvrtanje uzoraka (a) i prosijavanje (b)

Slika 4. Određivanje boje uzorka uz pomoć Munsellovog atlasa boja

Slika 5. Mjerenje pH uređajem WTW Multi 340i

Slika 6. Određivanje električne vodljivosti tla uređajem WTW Cond 3110

Slika 7. Set sita prema Wentworthovoj skali

Slika 8. a) ultrazvučni štap; b) sedimentacija čestica u menzurama

Slika 9. Zeiss SPEKOL 1100 spektrofotometar

Slika 10. Priprema standardnih otopina Cu-kompleksa

Slika 11. Jednostavan prikaz apsorpcijskog spektrometra (Milas, 2016)

Slika 12. Mjerenje elemenata plamenom tehnikom na atomskom spektometru PerkinsElmer AAnalyst 700 (foto: Adelita Skitarelić)

Slika 13. Mjerenje arsena (As) hidridnom tehnikom

Slika 14. Braggov zakon – grafički prikaz (Slovenec, 2011.)

Slika 15. Grafički prikaz distribucije pH vrijednosti na pedološkom profilu

Slika 16. Grafički prikaz distribucije EC vrijednosti na pedološkom profilu

Slika 17. Rezultati granulometrijske analize

Slika 18. Grafički prikaz distribucije kapaciteta kationske zamjene na profilu tla ($mmol^+/kg$)

Slika 19. Grafički prikaz distribucije As (mg/kg) po frakcijama na pedološkom profilu

Slika 20. Udio (%) As u frakcijama uzoraka

Slika 21. Grafički prikaz distribucije Cu (mg/kg) po frakcijama na pedološkom profilu

Slika 22. Udio (%) Cu u frakcijama uzoraka

Slika 23. Grafički prikaz distribucije Zn (mg/kg) po frakcijama na pedološkom profilu

Slika 24. Udio (%) Zn u frakcijama uzoraka

POPIS TABLICA:

Tablica 1. Koncentracija nekih elemenata u tragovima koji se nalaze u gnojivima korištenim u poljoprivrednim aktivnostima (mg/kg) (prilagođeno iz Selenius, 2005.)

Tablica 2. Laboratorijske oznake uzoraka i pripadajuća dubina

Tablica 3. Koraci sekvencijske ekstrakcijske analize (Rauret et al., 2001.)

Tablica 4. Rezultati određivanja boje tla prema Munsellovom atlasu

Tablica 5. Raspodjela pH vrijednosti na pedološkom profilu

Tablica 6. Raspodjela EC vrijednosti na pedološkom profilu

Tablica 7. Rezultati granulometrijske analize

Tablica 8. Rezultati određivanja kapaciteta kationske zamjene

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

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

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

Tablica 12. Rezultati analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima

Tablica 13. Rezultati analize mineralnog sastava glinovite frakcije

Tablica 14. Maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) (mg/kg) za poljoprivredna zemljišta (NN 71/2019)

Tablica 15. Usporedba koncentracije As (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)

Tablica 16. Usporedba koncentracije Cu (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)

Tablica 17. Usporedba koncentracije Zn (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)

POPIS PRILOGA:

Prilog 1. Granulometrijska krivulja uzorka K-HG 2-1

Prilog 2. Granulometrijska krivulja uzorka K-HG 2-2

Prilog 3. Granulometrijska krivulja uzorka K-HG 2-3

Prilog 4. Granulometrijska krivulja uzorka K-HG 2-4

Prilog 5. Difrakcijske slike originalnih uzoraka

Prilog 6. Difrakcijske slike glinovite frakcije

1. Uvod

Razvoj ljudske civilizacije i općenito povećanje broja stanovnika planeta Zemlje čini tlo i podzemnu vodu jako ugroženima te je sve teže očuvati kvalitetu spomenutih sastavnica okoliša. Ljudski zahtjevi u 21. stoljeću podrazumijevaju intenzivnu poljoprivrednu djelatnost, razvoj različitih industrija, intenzivan promet, itd. Sve ove aktivnosti predstavljaju potencijalnu opasnost za tlo i podzemnu vodu. Iako se u posljednjim desetljećima počela davati pažnja očuvanju okoliša, i dalje se promjene odvijaju nedovoljno brzo.

Kako bi se pratila i osigurala kvaliteta tla i podzemne vode potrebno je regulirati koncentracije onečišćivala u spomenutim sastavnicama okoliša. U ovom diplomskom radu analizirano je tlo sa poljoprivrednog zemljišta (kukuruzišta) na području Kalinovca-Hrastove Grede kako bi se procijenio utjecaj potencijalno toksičnih elemenata (PTE) nastao iz poljoprivrednih aktivnosti i opasnost za okoliš, prvenstveno tlo i vodu. Laboratorijska istraživanja provedena su tijekom proljeća i ljeta 2020. godine. U sklopu njih na uzorcima tla određeno je sljedeće: boja tla, pH (kiselost), električna vodljivost (EC), granulometrijski sastav, kapacitet kationske zamjene (CEC), mineraloška analiza primjenom XRD-a, sekvencijska ekstrakcijska analiza za arsen (As), kadmij (Cd), bakar (Cu) te cink (Zn).

Cilj ovog rada bio je odrediti utjecaj antropogenih onečišćivala (PTE) na kvalitetu tla i podzemne vode na području Kalinovac-Hrastova Greda, odnosno utvrditi postoji li veza između poljoprivredne aktivnosti i eventualnog onečišćenja na istraživanoj lokaciji.

2. Teoretske osnove

2.1. Tlo

Prema definiciji, "tlo je rastresita prirodna tvorevina nastala djelovanjem pedogenetskih faktora (matični supstrat, klima, organizmi, reljef i vrijeme) u procesima pedogeneze (trošenje minerala, tvorba sekundarnih minerala, razgradnja organske tvari i nastanak humusa, tvorba organomineralnih spojeva, migracija i specifični procesi)" (Škorić 1990.). Međutim, to nije jedina definicija tla, već ona ovisi o funkciji tla koja je od interesa.

Ekološko regulacijska funkcija tla odnosi se na njegovu sposobnost da prima različita organska i anorganska onečišćenja te na taj način štiti podzemnu vodu (Sraka, 2016.). U geologiji okoliša najvažnija je funkcija tla upravo ekološko regulacijska, tj. od velikog su interesa potencijalno toksični elementi (As, Pb, Hg, Cd, Zn, itd.) i njihove koncentracije u tlima. Kako bi se regulirale maksimalne dozvoljene koncentracije pojedinih elemenata u tlima i kako bi se prirodne, pozadinske vrijednosti mogle razlikovati od onečišćenja potrebno je razumjeti porijeklo elemenata u tlima. Prema Halamić i Miko (2009.) tlo sadrži elemente u tragovima iz nekoliko izvora:

1) litogeni/geogeni elementi koji su naslijeđeni iz litosfere (matična stijena);

2) pedogeni elementi koji potječu iz litogenih izvora, ali su promijenjeni (u smislu specijacije) zbog pedogenetskih procesa;

3) antropogeni elementi koji se talože na tlo ili prolaze kroz njega, a posljedica su aktivnosti čovjeka.

2.2. Antropogeni izvori onečišćenja u okolišu

Geokemijske značajke tla izrazito ovise o sastavu matične stijene iz koje je trošenjem tlo nastalo. Međutim, razvojem ljudske civilizacije u veoma mladoj geološkoj povijesti došlo je do izraženog antropogenog učinka na geokemiju sastavnica okoliša: vodu, zrak i tlo. Rast broja stanovnika, urbanizacija i industrijalizacija dovele su do onečišćenja na brojnim područjima.

Ljudske aktivnosti koje dovode do onečišćenja u okolišu mogu se prema Selinus (2005.) podijeliti na sljedeći način:

1. Rudarenje minerala;
2. Obrada mineralnih ruda;
3. Proizvodnja energije (fosilna goriva, nuklearna, geotermalna i hidroelektrična);
4. Druge industrijske aktivnosti (kemijska industrija, metalurška industrija, proizvodnja plastike, cementare itd.);
5. Odlaganje otpada (kućni otpad, kanalizacija, nuklearni otpad);
6. Poljoprivredne aktivnosti (upotreba mineralnih gnojiva, pesticida, herbicida, deforestacija);
7. Prijevoz (zagađenje uzrokovano motornim vozilima, izraženo u urbanim sredinama);
8. Postrojenja za obradu i transport pitke vode.

Za potrebe izrade ovog diplomskog rada uzeti su uzorci tla s poljoprivredne površine pa je u nastavku teksta naglasak na tom segmentu.

Prema Selinus (2005) na poljoprivrednim površinama česta su onečišćenja nitratima i fosfatima čije je porijeklo iz mineralnih i stajskih gnojiva koja su redovito dodavana tlu. Navedeni topivi anioni mogu biti isprani u podzemnu vodu te u jezerima uzrokovati cvjetanje algi te eutrofikaciju. Također, ukoliko se u blizini crpi podzemna voda za opskrbu stanovništva, povećane koncentracije nitrata mogu učiniti vodu neadekvatnom za ljudsku upotrebu. Mnoge druge potencijalno opasne tvari unose se u tlo kao posljedica poljoprivredne aktivnosti. Gnojiva mogu sadržavati različite potencijalno toksične elemente koji se mogu akumulirati u tlu te dospjeti u podzemnu vodu (Tablica 1).

Tablica 1. Koncentracija pojedinih elemenata u tragovima koji se nalaze u gnojivima korištenim u poljoprivrednim aktivnostima (mg/kg) (prilagođeno iz Selinus 2005.)

Element	Fosfatna gnojiva	Nitratna gnojiva	Stajska gnojiva	Kanalizacijski mulj
As	1-1200	2-120	3-25	2-30
Cd	0,1-190	0,05-8,5	0,1-0,8	<1-3400
Cr	66-245	3,2-19	1,1-55	8-41000
Cu	1-300	-	2-172	50-8000
Hg	0,01-2	0,3-3	0,01-0,4	<1-55
Mo	0,1-60	1-7	0,05-3	1-40
Ni	7-38	7-34	2-30	6-5300
Pb	4-1000	2-27	11-27	30-3600
Se	0,5-25	-	0,2-2,4	1-10
U	20-3000	-	-	<2-5
V	2-1600	-	-	-
Zn	50-1450	1-42	15-570	90-50000

Visoke koncentracije kadmija u nekim tlima i površinskim vodama povezane su s upotrebom fosfatnih gnojiva. Sastav stajskog gnojiva također je varijabilan te ponajviše ovisi o hranjenju životinja. U prehrani peradi i svinja ponekad se dodaju cink i bakar pa je tako stajsko gnojivo s navedenih farmi izrazito bogato ovim metalima. Izvor cinka u tlu mogu biti i pocinčane ograde koje se nerijetko koriste na poljoprivrednim površinama. Neki pesticidi bazirani su na anorganskim spojevima koji sadrže elemente kao što su arsen, olovo, mangan i cink te su kao takvi izvor ovih elemenata u tlu (Selinus, 2005.). Soli bakra često su korištene kao fungicidi (npr. bordoška juha).

2.3. Potencijalno toksični elementi (As, Cd, Cu, Zn)

U ovom diplomskom radu na uzorcima tala mjerena je koncentracija bakra, cinka, kadmija i arsena. Iako su ovi potencijalno toksični elementi često nazivani teškim metalima, njihova toksičnost nema nikakve veze sa njihovom specifičnom gustoćom. Kako bi se točno odredila toksičnost pojedinog elementa, od ključne je važnosti razumjeti njegovu biodostupnost. Ona ovisi o biološkim parametrima i fizikalno-kemijskim svojstvima metala, njihovih iona i njihovih spojeva (Duffus, 2002.).

U nastavku ovog poglavlja samo su ukratko prikazane teoretske osnove o mjerenim elementima: arsenu, kadmiju, bakru i cinku. Također su prikazane i informacije o koncentracijama ovih elemenata u tlima Podravine. Glavni izvor za ovo poglavlje bio je Geokemijski atlas Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009.) pa se navodi ovdje kako bi se izbjeglo prečesto citiranje.

2.3.1. Arsen

Arsen (As) je halkofilni element u tragovima koji je relativno mobilan. Njegovo obogaćenje u poljoprivrednim tlima može biti uzrokovano uporabom umjetnih gnojiva (npr. As može zamjenjivati P^{5+} u fosfatima). Također, ponekad se dodaje u ishrani svinja pa tako gnojiva sa svinjskih farmi znaju uzrokovati obogaćenje arsenom u poljoprivrednim tlima (Halamić i Miko, 2009.).

Prema Halamić i Miko (2009.) arsen se oslobađa u zrak pri sagorijevanju ugljena te kod uporabe pesticida i umjetnih gnojiva u poljoprivredi.

U području Podravine izmjerene koncentracije arsena u tlu prema Geokemijskom atlasu RH kreću se između 0,5 i 92 mg/kg s vrijednošću medijana od 10 mg/kg. Najveće koncentracije registrirane su na području između Molvi i Kalinovca, gdje je izmjerena i maksimalna koncentracija u sjevernoj Hrvatskoj.

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više od 15 mg/kg arsena za pH tla (u otopini KCl 1M) < 5, 25 mg/kg za pH tla 5-6 te 30 mg/kg za pH tla > 6.

2.3.2. Kadmij

Kadmij (Cd) je potencijalno toksični metal čija je biološka funkcija nepoznata, a koji se javlja u tragovima. Antropogene aktivnosti kao što su upotreba gnojiva te odlaganje kanalizacijskog mulja i industrijskog otpada dovode do akumulacije kadmija u tlu. Budući da mu je vrijeme poluraspada u tlu između 15 i 1100 godina, njegova akumulacija u okolišu i ulazak u hranidbeni lanac predstavlja potencijalnu opasnost i problem (Vig et al., 2003.).

Prema Halamić i Miko (2009.) Cd u okoliš dospijeva preko otpada, razgradnjom boja i zaštitnih sredstava, a također se obogaćuje u otpadnim muljevima koji se često koriste kao gnojivo u poljoprivredi.

U području Podravine u tlima su izmjerena lokalna obogaćenja kadmijem. Raspon izmjerenih koncentracija kreće se od 0,2 do 7,1 mg/kg s medijanom od 0,2 mg/kg. U tlima na poplavnim sedimentima Drave i dijelom Mure registrirane su povećane koncentracije kadmija koje su povezane s donosom kadmija iz rudnika u Sloveniji i Austriji.

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više od 1 mg/kg kadmija za pH tla (u otopini KCl 1M) < 5, 1,5 mg/kg za pH tla 5-6 te 2 mg/kg za pH tla > 6.

2.3.3. Bakar

Bakar (Cu) je halkofilni element u tragovima. Prema Halamić i Miko (2009) Cu se unosi u okoliš procesima taljenja, industrijskom prašinom, otpadom i uporabom kemikalija (npr. fungicida u poljodjelstvu). Za uzgoj svinja, $CuSO_4$ se upotrebljava kao dodatak ishrani što može dovesti do povećanih koncentracija u tlima koja se tretiraju gnojivom s takvih svinjogojskih farmi.

Izmjerene koncentracije bakra u tlima Podravine kreću se između 5 i 239 mg/kg. Na sjevernim padinama Ivanšćice povećane koncentracije bakra antropogenog su porijekla (vinogradi).

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više od 60 mg/kg bakra za pH tla (u otopini KCl 1M) < 5, 90 mg/kg za pH tla 5-6 te 120 mg/kg za pH tla > 6 (NN 71/19).

2.3.4. Cink

Cink (Zn) je oksihalkofilan element u tragovima. Prema Halamić i Miko (2009.) Zn se raspršuje u okoliš kroz pigmente boja, pocinčano željezo, baterije, otpadne vode, topionice i dr. Povećane koncentracije ovog elementa nalaze se u fosfatnim gnojivima.

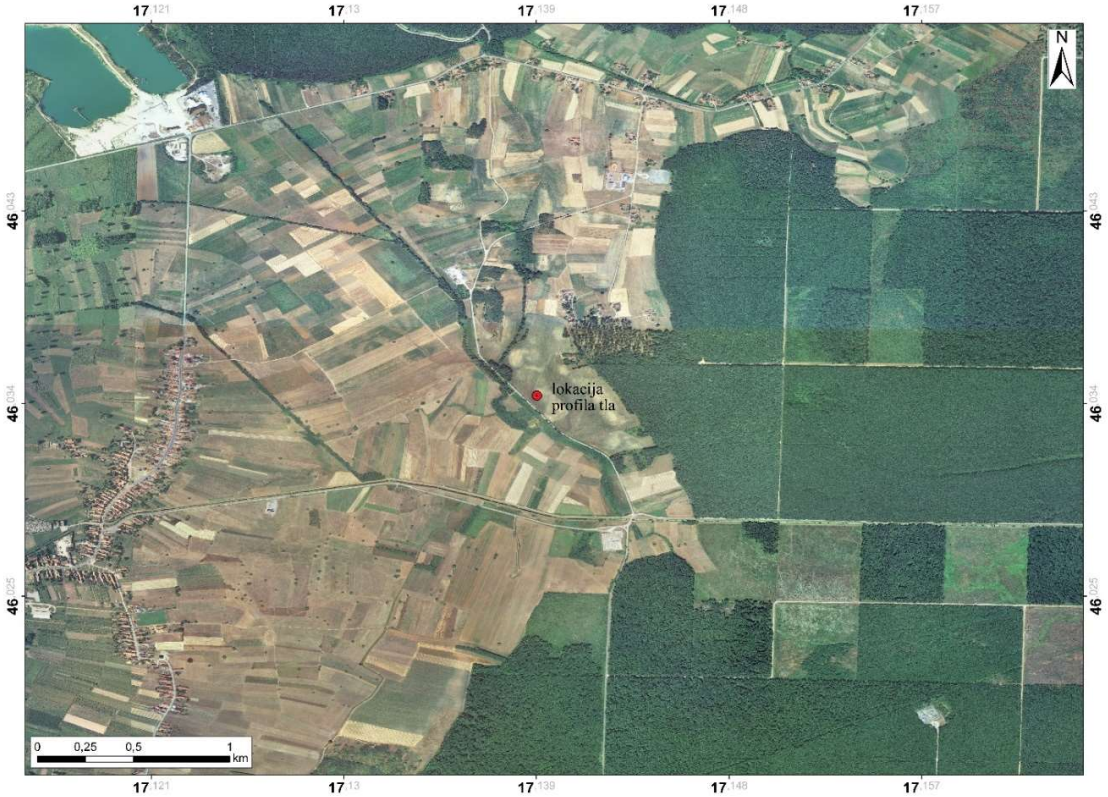
Izmjerene koncentracije cinka u tlima Podravine kreću se između 34 i 1432 mg/kg s vrijednošću medijana 74 mg/kg. Iako su maksimalne koncentracije izrazito visoke, medijan je relativno nizak što ukazuje na neravnomjernu raspodjelu cinka u tlima ove regije. Najveće koncentracije registrirane su u tlima iznad aluvijalnih sedimenata rijeka Drave, Mure i Dunava što je posljedica rudarske aktivnosti u Sloveniji i Austriji. Rijeka Drava također drenira područja koja su prirodno bogata pojavama cinka.

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više od 60 mg/kg cinka za pH tla (u otopini KCl 1M) < 5, 150 mg/kg za pH tla 5-6 te 200 mg/kg za pH tla > 6.

3. Opis istraživanog područja

3.1. Geografski položaj

Podravina obuhvaća prostor između rijeke Drave na sjeveru i pobrđa Bilogore, odnosno sjevernih obronaka Kalničkog gorja na jugu. Ovo područje prostire se na površini od 1618 km^2, te se proteže u smjeru SZ-JI. Okosnicu čini nizina rijeke Drave (Feletar i Feletar, 2008.). Dravska nizina karakterizirana je pretežito ravnim terenom sa nadmorskom visinom od 115 do 135 m. Općina Kalinovac nalazi se u Koprivničko-križevačkoj županiji četiri kilometra jugoistočno od grada Đurđevca . Na Slici 1 prikazana je točna lokacija istraživanja, a koja se nalazi istočno od samog naselja Kalinovac.



Slika 1. Geografski položaj lokacije istraživanja (Kalinovac)

3.2. Klimatska obilježja

Prema meteorološkim podacima mjerenima u Koprivnici u razdoblju od 1966.- 1995. i 2009. – 2017., srednja godišnja temperatura zraka iznosila je 10,4 °C. Godišnji hod srednje temperature zraka u Koprivnici postiže maksimum u srpnju (20,4 °C), a najhladniji mjesec je siječanj s prosječnom temperaturom zraka -0,3°C. Ukupna godišnja količina oborine zabilježena u razdoblju od 1966.- 1995. iznosila je 854 mm dok je u razdoblju od 2009. – 2017. iznosila 877 mm. Tijekom godine maksimum oborina postiže se u lipnju, dok je siječanj mjesec s najmanjom količinom oborina.

3.3. Geologija i pedologija istraživanog područja

3.3.1. Geologija

Podravina je dio tzv. Panonskog bazenskog sustava koji je okružen Dinaridima na jugozapadu, Alpama na zapadu, Karpatima na sjeveru i sjeveroistoku te Rodopima na istoku. Taj bazenski sustav ispunjen je pretežito neogenskim naslagama u čijoj se podlozi nalaze dva megabloka: Alcapa i Tisza-Dacia blok. Tijekom miocena jadranska se mikroploča translatirala u područje Alpi što je izazvalo lateralnu ekstruziju dijela naslaga u područje panonskog bazena (dio tih naslaga je Alcapa blok, a dio Tisza-Dacia blok) (Marton i dr., 2007). Bazenski sustav se sastoji od desetak manjih bazena, a u ovom je radu fokus na dravskom bazenu, tj. dravskoj depresiji.

Područje Podravine definirano je krajem pleistocena i početkom holocena. Tada dolazi do značajnog zatopljenja što dovodi do topljenja snijega u području Alpi (Head, 2019.). Takvo obilno topljenje snijega izazvalo je snažne tokove i izraženu fluvijalnu eroziju. Taj se događaj očituje na području Podravine pojavom mlađih naslaga šljunka na starijim slojevima gline i lesa. Akumulacija pijeska i šljunka na kojima se razvio humusni sloj definiraju sadašnju geografiju Podravine (Feletar i Feletar 2008.).

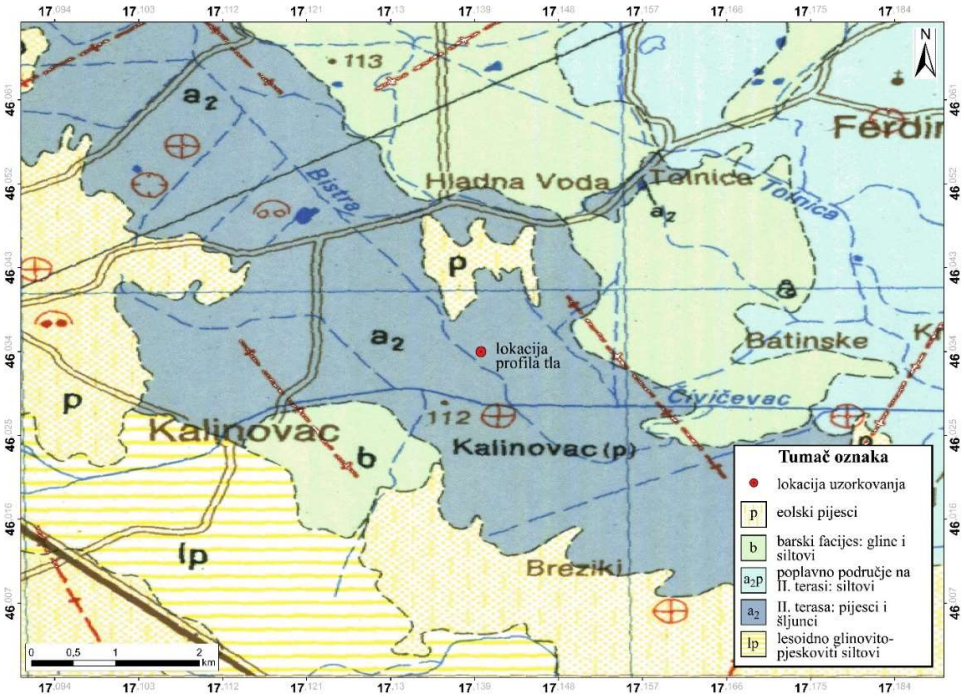
Velika aluvijalna ravnica uz rijeku Dravu koja je nastala tijekom kasnog pleistocena i ranog holocena dominira ovim područjem. Ona se sastoji od tri riječne terase (Slika 2). Treća je najstarija i formirana je krajem pleistocena, a karakterizirana je naslagama lesa. U doba formiranja ove terase vladale su izmjene hladnog i suhog vremena što je pogodovalo eolskoj akumulaciji pijeska i lesnih naslaga. Terasa je povremeno preplavljivana tijekom toplijih razdoblja što je omogućilo formiranje i fluvijalnih naslaga (Brenko i dr., 2020.).

Druga terasa formirana je tijekom drugog Wurmskog interglacijala, a čine ju erodirane naslage koje su se zatim akumulirale u tom prostoru. Može se zamijetiti potpuni razvoj ove terase, od grubih, krupnozrnatih pijesaka u bazi do finih, sitnozrnatih siltova na vrhu. S obzirom na mineralnu kompoziciju može se pretpostaviti da je porijeklo materijala s područja Istočnih Alpi (Brenko i dr., 2020).

Prva terasa je najmlađa i nalazi se uz rijeku Dravu. Formirana je tijekom trećeg Wurmskog interglacijala. Ova terasa neravne je površine i često je plavljena tijekom visokih vodostaja. Glavni materijali koji izgrađuje ovu terasu čine pijesci, šljunkoviti pijesci i pjeskoviti šljunci.

Poplavne sedimente čini sitnozrnati materijal koji je istaložen nakon velikih poplava i bujica, dok se rijeka vraćala u svoje korito. Pretežito su to pjeskovite gline i glinoviti silt koji prelazi u siltozne gline. Poplavni sedimenti su često prekriveni horizontom tla nastalim raspadom organskog materijala. Budući da Drava meandrira, nastaju mrtvi rukavci gdje se talože tipični barski sedimenti. Takvi sedimenti mogu se često naći na prvoj i drugoj terasi, a čine ih siltozni pijesci i silt (Brenko i dr., 2020.).

Tlo odakle su uzeti uzorci za analizu (profil „Kalinovac- Hrastova Greda K-HG“) razvijeno je na drugoj terasi rijeke Drave (Slika 2). Prema Hećimović i dr. (1986.) drugu terasu sačinjavaju pijesci i šljunci koji su često prekriveni eolskim, barskim ili poplavnim sedimentima. Poplavni sedimenti predstavljeni su sitnozrnatim pijescima, pjeskovitim siltovima i siltovima. Ove naslage nastale su kao završni član u formiranju druge dravske terase. Sedimentacija se odvijala za vrijeme visokih vodostaja rijeke Drave odnosno za vrijeme poplavljivanja druge terase. U takvim uvjetima taložen je muljeviti sitnozrnati materijal.



Slika 2. Geološka karta šireg područja Kalinovca s označenom lokacijom profila

3.3.2. Pedologija

Tlo je na lokaciji tijekom terenskih istraživanja (Brenko i dr., 2020.) determirano kao močvarno glejno tlo (*eng. Gleysol*). Prema Ružičić (2013.) geneza ovog tla uvjetovana je učestalim prekomjernim vlaženjem podzemnom i/ili površinskom vodom, a pojava ovog tla vezana je za prije svega udubljene forme reljefa sa visokom podzemnom vodom ili obilnim vlaženjem dodatnom površinskom - poplavnom vodom. Prema Husnjak (2014.) močvarna glejna tla karakterizirana su lokaliziranim redoksimorfnim značajkama, ponajviše Fe-oksihidroksidima. To je posljedica kompleksnih i varijabilnih redoks uvjeta u ovakvim tlima. Dublji horizonti tla često su saturirani podzemnom vodom (nalaze se ispod vodnog lica) te u njima vladaju reduktivni uvjeti pa su stoga često obojeni sivom/plavom bojom.

Kemijska svojstva močvarno glejnih tala relativno su povoljna dok su fizikalna svojstva nepovoljna (zbog loših vodozračnih odnosa, visokog sadržaja glinastih čestica itd.) pa se stoga ovakva tla preporuča ostaviti pod prirodnom vegetacijom, tj. nisu pogodna za poljoprivredu (Ružičić, 2013).

4. Metode istraživanja

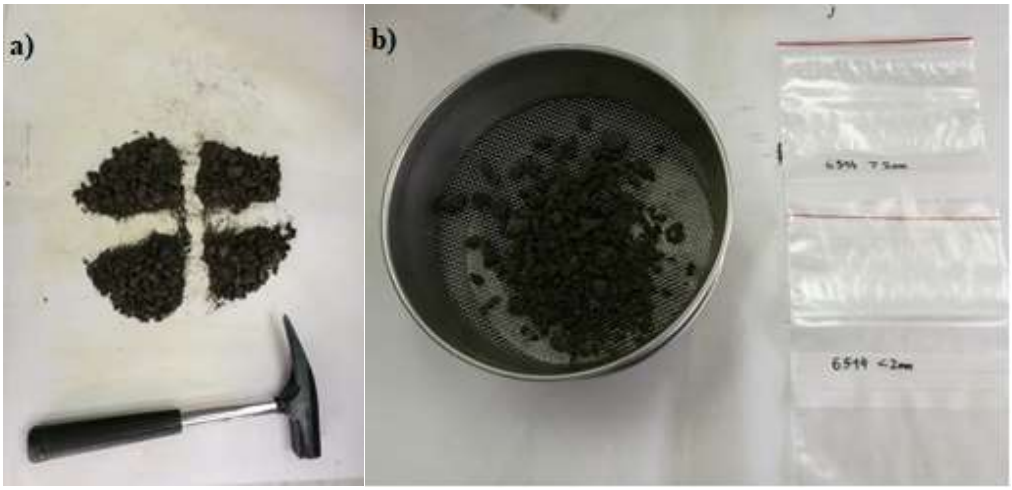
U ovom poglavlju prikazane su metode istraživanja koje su korištene prilikom izrade ovog diplomskog rada. Uzorci su na terenu prikupljeni prethodno, tijekom svibnja 2018. (T. Brenko), tako da će ovdje biti opisane samo laboratorijske metode. Svi uzorci uzeti su na istom profilu tla „Kalinovac-Hrastova Greda“. Tlo je uzorkovano na sljedećim dubinama: 0-20 cm, 20-40 cm, 40-70 cm te 70-100 cm (Tablica 2).

4.1. Laboratorijske metode istraživanja

Nakon što su im dodijeljene laboratorijske oznake (Tablica 2), uzorci su četvrtani (Slika 3). Po 100 grama uzoraka odvojeno je odmah za granulometrijsku analizu. Ostatak je prosijan (Slika 3) kako bi se dobila frakcija < 2 mm.

Tablica 2. Laboratorijske oznake uzoraka i pripadajuća dubina

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)
K-HG 2-1	6512	0-20
K-HG 2-2	6513	20-40
K-HG 2-3	6514	40-70
K-HG 2-4	6515	70-100



Slika 3. Četvrtanje uzoraka (a) i prosijavanje (b)

4.1.1. Određivanje boje tla (prema Munsellu)

Boja tla može ukazivati na različite karakteristike tla. Općenito sivkasta i tamnozelena boja može ukazivati na anaerobne uvjete i zasićenost tla vodom dok narančasta i crvenkasta boja ukazuju na aerobne uvjete. Tamnosmeđa i crna boja mogu ukazivati na visok udio organske tvari, crvena boja na prisutnost Fe-oksida, itd.

Munsellov atlas (Munsell soil color charts, 1994) omogućava usporedbu tala s obzirom na njihovu boju bilo gdje u svijetu. Kako bi se odredila boja tla pomoću spomenutog atlasa, potrebno je uzorak staviti na bijelu podlogu pa zatim u atlasu pronaći najbolje podudarajuću karticu, tj. vrijednost Hue. Zatim se na vertikalnim i horizontalnim skalama traži najbolje podudarajuća nijansa, odnosno ona koja ima vrijednosti Value i Chroma najsličnije našem uzorku (Slika 4). Kada se navedu vrijednosti za sva tri parametra, boja je u potpunosti određena.

Slika 4. Određivanje boje uzorka uz pomoć Munsellovog atlasa boja

4.1.2 Određivanje pH tla

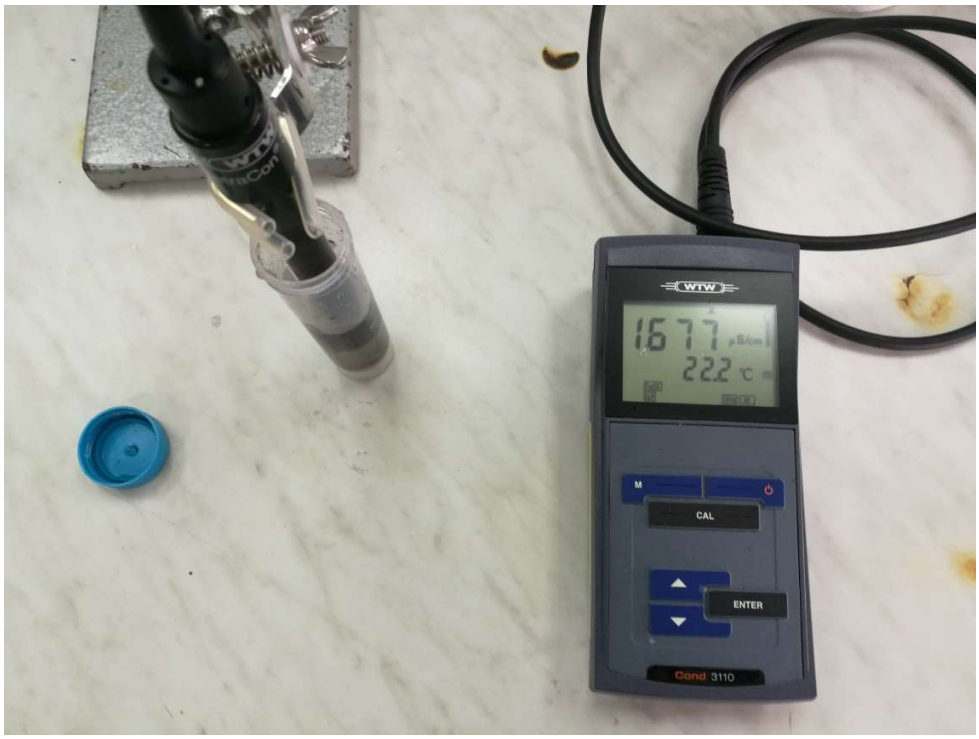
Kiselost tla ili pH mjera je za koncentraciju vodikovih H^+ iona u otopini tla te je definirana kao $-\log_{10}[H^+]$. U prirodnom okruženju koncentracija H^+ iona u tlu definirana je matičnom stijenom, stupnjem trošenja, vegetacijom, klimom i topografijom.

Za određivanje pH u uzorcima tla korišten je instrument WTW Multi 340i (Slika 5), prema normi ISO 10390:2005. U plastične kivete stavljeno je toliko uzorka tako da on ispunjava volumen kivete do oznake 5 ml. U kivete je zatim dodano po 25 ml otapala. Korištena su 2 otapala, destilirana voda i otopina KCl.

Slika 5. Mjerenje pH uređajem WTW Multi 340i

4.1.3. Određivanje električne vodljivosti tla (EC)

Električna vodljivost vodene otopine tla povezana je sa koncentracijom aniona i kationa u otopini. Ti ioni su topivi u otopini tla te mogu biti ili kationi: Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, H^{+} ili anioni: NO_3^-, SO_4^-, Cl^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^-. Električna provodljivost se generalno koristi za određivanje saliniteta tla, međutim koristiti se i kao mjera za topive ione u tlu. Električna vodljivost (EC) mjeri se u µS/cm. Za određivanje EC korišten je uređaj WTW Cond 3110 (Slika 6).



Slika 6. Određivanje električne vodljivosti tla uređajem WTW Cond 3110

4.1.4. Granulometrijska analiza tla mokrim sijanjem i pipetnom metodom

4.1.4.1. Sijanje

Granulometrijska analiza, tj. određivanje distribucije veličine zrna sijanjem jednostavna je metoda koja se temelji na prosijavanju uzorka kroz set sita. Cilj je odrediti masene udjele pojedinih frakcija (čestica pojedine veličine) u uzorcima tala. To je vrlo bitno jer veličina čestica koje grade tlo značajno utječu na fizikalna, ali i kemijska svojstva tla. Frakcije, odnosno zaostatci na pojedinim sitima su definirane veličinom pora sita iznad i ispod zaostatka. Na primjer, zaostatak na situ s porama od 1 mm predstavljaju čestice veličine veće od 1 mm te manje od 2 mm (što je dimenzija pora sita iznad).

U ovom slučaju sita su postavljena prema Wentworthovoj skali počevši od sita s najvećim porama prema situ sa najmanjim porama: 2 mm, 1 mm, 500 µm, 250 µm, 125 µm, 63 µm te 32 µm. Ispod sita s najmanjim porama postavljena je prihvatna posuda kako bi se skupljao prosjev

(Slika 7). Prosjev predstavljaju čestice veličine manje od 32 μm, a njihov udio u uzorku određuje se pipetnom metodom (opisano u sljedećem potpoglavlju 4.1.4.2.).

Slika 7. Set sita prema Wentworthovoj skali

4.1.4.2. Pipetna metoda

Ovom metodom određivane su čestice veličine manje od 32 μm. Metoda se temelji na pretpostavci da su sve čestice u tekućini adekvatno dispergirane, da imaju sferičan oblik te da nema interakcija između čestica, tj. da one slobodno padaju na dno. U takvim okolnostima vrijedi Stokesov zakon na temelju kojega se izvodi ova metoda.

Kada dođe do uravnoteženja gravitacijske snage, snage trenja i snage uzgona, čestica se taloži konstantom brzinom. Nakon određenog vremena padne na odgovarajuću dubinu te se iznad nje nalaze samo čestice manje veličine. Ukoliko se uzorkuje suspenzija iz navedene dubine, dobiva

se podatak o masi uzorka u uzorkovanom volumenu prema kojem se zna da zrna imaju maksimalnu veličinu koja odgovara vremenu i dubini sedimentacije prema Stokesovom zakonu:

$$d_p = 2 \cdot r_p = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot H}{(\rho_p - \rho_l) \cdot g \cdot t}} \qquad (1)$$

d_p – promjer čestice (m);

r_p – polumjer čestice (m);

η – dinamički viskozitet tekućine ($1 \cdot 10^{-3}\ kg/ms$);

H – dubina (m);

ρ_l- gustoća tekućine (kg/m^3);

ρ_p- gustoća čestice (kg/m^3);

g – ubrzanje u gravitacijskom polju Zemlje (m/s^2);

t – vrijeme od početka sedimentacije (s).

Uzorci koji sadrže čestice manje od 32 μm su prvo dobro razljepljeni ultrazvučnim štapom (Slika 8a), a zatim kvantitativno preneseni u menzure od 1000 ml (Slika 8b). Jednom preneseni u cilindre, uzorci su dobro promiješani, a kada je završeno miješanje počelo se mjeriti vrijeme. Nakon 7 minuta i 40 sekundi na dubini od 10 centimetara izvlačeno je 10 ml uzorka. Sukladno Stokes-ovom zakonu na toj dubini nakon tog vremena nalaze se čestice veličine manje od 16 μm. Slično je učinjeno nakon 4 sata i pet minuta kada se uzorkovalo 10 ml uzorka sa dubine 5 cm. Nakon tog vremena na toj dubini, a prema Stokes-ovom zakonu nalaze se čestice veličine < 2 μm.

Slika 8. a) ultrazvučni štap; b) sedimentacija čestica u menzurama

4.1.5. Određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC-a) tla

Izmjena iona značajan je proces u tlu koji uključuje adsporpciju, desorpciju i izmjenu kationa i aniona iz otopine tla na negativno ili pozitivno nabijene površine čestica tla. Kapacitet kationske zamjene (CEC) je mjera za količinu kationa koji mogu biti vezani elektrostatskim (Coulombovim) silama na površine čestica tla (Zgorelec et al., 2019.).

U ovom radu kapacitet kationske zamjene određen je Cu-trien metodom. Kapacitet kationske zamjene ovom se metodom određuje na temelju preostale koncentracije Cu kompleksa nakon tretiranja uzoraka (Lukić, 2017).

Nakon tretiranja uzoraka, koncentracija preostalog kompleksa očitava se pomoću spektrofotometra (Slika 9). To je moguće uz prethodnu pripremu standardnih otopina (Slika 10) te izradu kalibracijskih krivulja. Mjerenjem standardnih otopina moguće je apsorbanse pripisati poznatim koncentracijama te izraditi kalibracijske krivulje. Preko kalibracijskih krivulja

određuju se koncentracije preostalog kompleksa. Iz određene koncentracije preostalog kompleksa i poznate početne koncentracije kompleksa (prije tretiranja) lako se izračuna kapacitet kationske zamjene:

c (Cu-trien) adsorbirana = c (Cu-trien) početna – c (Cu trien) mjerena

$$CEC = \frac{n(mmol)}{m_{uzorka}(g)} * 100 = \frac{n(mmol) \cdot x(valencijakationa)}{m_{uzorka}(g)} * 100 \quad (2)$$

CEC- kapacitet kationske zamjene ($mmol^{+}/100g$);

n – množina (mmol);

m- masa (g);

x- valencija kationa.

Slika 9. Zeiss SPEKOL 1100 spektrofotometar

Slika 10. Priprema standardnih otopina Cu-kompleksa

4.1.6. Sekvencijska ekstrakcijske analiza (BCR)

Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR) služi za određivanje koncentracija metala vezanih za različite mineraloške frakcije. Korištenje ove analize povećava geokemijski značaj podataka te olakšava razlikovanje litoloških od ekoloških efekata. Analizom se određuju glavna mjesta vezanja metala u tragovima te se time omogućava bolje razumijevanje geokemijskih procesa, predviđanje mogućnosti remobilizacije, određivanje dostupnosti elemenata biljkama te definira izvore pojedinih elemenata (Tumara, 2016.)

Kako bi se počela primjenjivati jedinstvena metoda, BCR (*eng. The Community Bureau of Reference*) razvio je proceduru koja se sastoji od četiri koraka (Rauret et al., 2001.). Ona se temelji na sukcesivnoj primjeni četiri različita otapala na uzorku (Tablica 3). Pretpostavka je da će svaki reagens otapati samo ciljanu frakciju što omogućuje određivanje koncentracija metala u svakoj frakciji zasebno.

Tablica 3. Koraci sekvencijske ekstrakcijske analize (Rauret et al., 2001.)

Korak	Oznaka	Reagens	Frakcija
1.	CARB	Octena kiselina (0,11 M)	Karbonatna
2.	FEMN	Hidroksilamonijev klorid (0,5 M, pH 2)	Oksidativna (Fe/Mn oksidi i hidroksidi)
3.	OR/SUL	Vodik-peroksid (8,8 M) Amonijev acetat (1 M)	Reduktivna (organska tvar i sulfidi)
4.	RES	Zlatotopka (HCl 7 ml + HNO_3 3 ml)	Rezidualna

U ovome radu korištena je sekvencijska ekstrakcijska analiza u tri koraka. Sadržaj metala u rezidualnoj frakciji dobiven je na sljedeći način:

$$RES = TOT - CARB - FEMN - OR/SUL$$

gdje TOT predstavlja ukupan sadržaj određenog metala u uzorku. Ukupan sadržaj metala dobiven je ekstrakcijom upotrebom zlatotopke na originalnom uzorku.

Analiza se vrši tako da se u polietilenske kivete prenese po 1 g uzorka. Koraci se temelje na prelijevanju uzorka s reagensom nakon čega se kiveta ostavlja na tresilici kako bi se odvila željena kemijska reakcija. Nakon određenog vremena, centrifugiranjem se odvaja ekstrakt od neotopljenog taloga. Ekstrakt se pomoću filter papira, oprezno dekantirajući, prenosi u volumetrijsku tikvicu i posprema za kasniju analizu. Zaostali talog u kiveti se između svakog koraka ispire destiliranom vodom te je zatim spreman za sljedeći korak.

Koraci sekvencijske ekstrakcijske analize opisani su prema Tumara (2016.).

1. korak: U prvom koraku otapa se karbonatna frakcija. Ona je pH ovisna stoga se uzorak tretira octenom kiselinom (Tablica 3). Time se snižava pH što dovodi do otapanja karbonata. Osim karbonatne frakcije, u ovom koraku se zbog sniženja pH otapaju i drugi spojevi koji jako ovise o pH. Radi se o nestabilnim metalno-organskim kompleksima.

2. korak: U drugom koraku cilj je otopiti željezne i manganske okside i hidrokside. Oni se najčešće javljaju u formi prevlaka i sitnih nodula i konkrecija. Frakcija željeznih i manganskih oksida i hidroksida nestabilna je u reduktivnim uvjetima. Iz tog se razloga kao reagens koristi hidroksilamonijev klorid (Tablica 3).

3. korak: U trećem koraku otapa se organska tvar i sulfidni spojevi budući da se za njih također vežu metali. Organska tvar ima veliku specifičnu površinu te može vezivati značajne količine metala. Pri oksidativnim uvjetima ona se raspada pri čemu dolazi do mobilizacije metala. Zato se u trećem koraku na uzorke primjenjuje vodikov peroksid (Tablica 3) koji je oksidativno sredstvo.

4. korak: Rezidualna frakcija podrazumijeva metale u tragovima koji su ugrađeni u kristalne rešetke primarnih i sekundarnih minerala. Otapanje tih minerala u prirodnim uvjetima nije očekivano (Tomašek, 2013). Obično se za njihovo otapanje u laboratoriju koristi kombinacija jakih kiselina, npr. zlatotopka. U ovom radu ekstrakcija elemenata zlatotopkom rađena je na originalnom uzorku, a ne kao četvrti korak sekvencijske ekstrakcijske analize.

4.1.7. Određivanje koncentracije elemenata u uzorcima pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS)

Atomska apsorpcijska spektrometrija analitička je metoda koja služi za određivanje koncentracije elemenata u uzorku. Ona se temelji na atomskoj apsorpciji. Atom svakog elementa ima određenu elektronsku konfiguraciju. Dovođenjem energije specifične valne duljine atom može biti pobuđen, tj. energija je apsorbirana i elektron prelazi iz niže energetske orbitale u višu energetsku orbitalu. Pri povratku elektrona u osnovno stanje dolazi do emisije energije također karakteristične valne duljine.

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 (Tumara, 2016).

Ova metoda osnovana je na emisiji svjetlosne energije iz izvora kroz uzorak u detektor (Slika 11).

Slika 11. Jednostavan prikaz apsorpcijskog spektrometra (Milas, 2016)

Izvor svjetlosti je lampa čija je katoda izgrađena od elementa koji se mjeri. Atomi u katodi pobuđeni su pod visokim naponom te emitiraju energiju točno određene valne duljine. Takva energija biti će apsorbirana od strane istovrsnih atoma u uzorku. Npr., za mjerenje koncentracije bakra u uzorku potrebna je bakrena katodna cijev. Atomi bakra u cijevi pobuđeni su pod visokim naponom te emitiraju karakteristično zračenje koje će biti apsorbirano proporcionalno koncentraciji atoma bakra u uzorku. Energija lampe je poznata, a energija nakon prolaska kroz ćeliju s uzorkom bilježi se u detektoru. Iz razlika dviju energija određuje se apsorbansa, tj. količina apsorbirane energije.

Kako bi se dobivene apsorbanse moglo korelirati sa stvarnim koncetracijama elemenata, priređuju se kalibracijski uzorci sa poznatim koncentracijama traženog elementa. Mjerenjem apsorbanse na kalibracijskim uzorcima može se konstruirati kalibracijska krivulja. Pomoću nje računalni program iz mjerene apsorbanse računa koncentraciju traženog elementa.

U ovom radu bakar (Cu), kadmij (Cd) i cink (Zn) mjereni su plamenom tehnikom (FAAS- Flame Atomic Absorbtion Spectroscopy) dok je arsen mjeren hidridnom tehnikom (AAS).

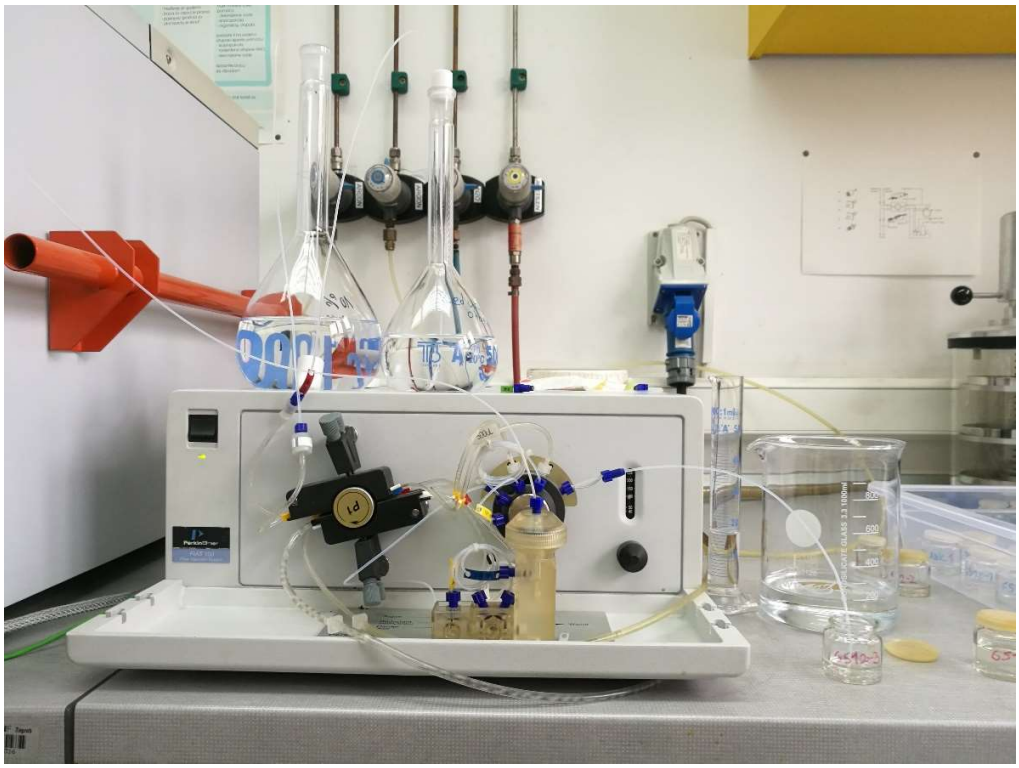
4.1.7.1. Plamena tehnika

Prema Milas (2016) kod plamene tehnike atomizacija uzorka vrši se tako da se uzorak prvo raspršivanjem aspirira u plamenu komoru gdje se kao aerosol miješa s gorivom i oksidirajućim plinovima. Metali su u ovoj fazi još uvijek u otopini, ali u obliku finih kapljica aerosola. Nakon tog slijedi proces isparavanja odnosno desolvacije kojim se uklanja otapalo. Daljnjom primjenom topline dolazi do rastapanja, a potom i do isparavanja uzorka. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do disocijacije molekule u individualne atome koji su sposobni apsorbirati svjetlost (Slika 12).

Slika 12. Mjerenje elemenata plamenom tehnikom na atomskom spektometru Perkins Elmer AAnalyst 700 (foto: Adelita Skitarelić)

4.1.7.2. Hidridna tehnika

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 13). Nastali hidrid potom ide u optičku ćeliju koja se zagrijava te se tamo raspadom hidrida dobivaju atomi željenog elementa (Tomašek, 2013).



Slika 13. Mjerenje arsena (As) hidridnom tehnikom na atomskom spektometru Perkins Elmer AAnalyst 700

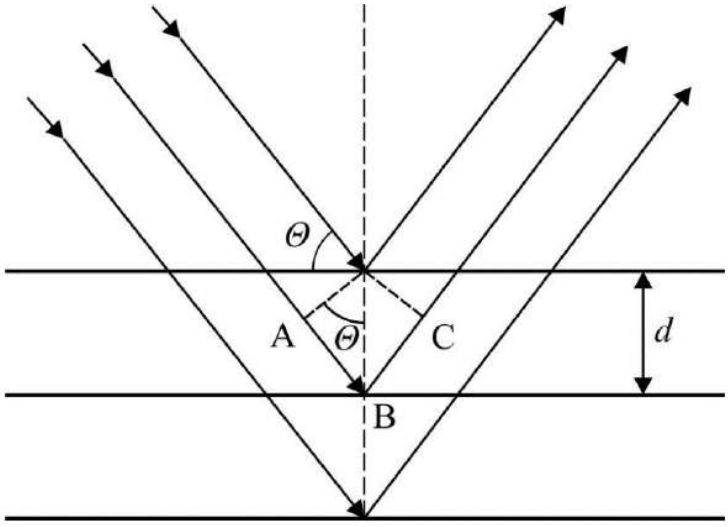
4.1.8. Mineraloška analiza

Mineraloška analiza napravljena je rendgenskom difrakcijom na originalnom uzorku i na frakciji < 2 μm. Prikupljanje frakcije manje od 2 μm u ovom se radu temelji na Stokesovom zakonu. Originalni uzorak stavljen je u cilindre od 1 l gdje je dobro promućkan. Sukladno Stokesovom zakonu čestice različitih dimenzija talože se različitom brzinom. Nakon određenog vremena na određenoj dubini pipetirana je suspenzija koja sadrži čestice veličine gline. Mućkanje suspenzije u cilindrima i pipetiranje nakon određenog vremena na određenoj dubini ponavljalo se svaki dan dok nije prikupljena dovoljna količina glinovite frakcije za XRD analizu.

Difrakcijske slike snimljene su pomoću Philipsovog difraktometra (Phillips PW 1820) te Cu$K\alpha$ zračenjem (I= 35 mA, U= 40 mV).

Na frakciji < 2 μm, radi preklapanja pikova pojedinih mineralnih faza, često je potrebno raditi dodatne rendgenske obrade (žarenje, otapanje u etilen glikolu, otapanje u glicerolu i dr.). Na taj način olakšava se identifikacija svih prisutnih minerala glina u uzorku. Tijekom izrade ovog rada na frakciji < 2 μm nisu rađeni dodatni dijagnostički tretmani stoga difrakcijske slike glinovite frakcije (Prilog 6) predstavljaju reflekse dobivene na netretiranim uzorcima.

Rendgenske zrake su zapravo elektromagnetski valovi reda veličine 10^{-10} m. Kako bi se takve zrake generirale koriste se rendgenske cijevi. Pojava difrakcije rendgenskih zraka u trodimenzionalnoj rešetki kristala može se objasniti refleksijom zraka na skupovima mrežnih ravnina. Ako na skup mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom d pada snop paralelnih monokromatskih rendgenskih zraka pod kutom θ, tada će zrake zbog svoje prodornosti prolaziti kroz kristal, ali će se jedan dio zraka reflektirati na mrežnim ravninama i to pod istim kutom, θ (Slika 14) (Slovenec, 2011).



Slika 14. Braggov zakon – grafički prikaz (Slovenec, 2011.)

Uzorak predstavlja prah u kojem su statistički orijentirani kristaliti dovoljno sitni (10^{-7} do 10^{-6} m) da sve orijentacije budu približno jednako zastupljene u volumenu obasjanom snopom rendgenskih zraka. U tom slučaju u mnoštvu statistički orijentiranih kristalita postoje sigurno i takvi u kojima mrežne ravnine s pravcem primarnog snopa zatvaraju odgovarajuće kutove θ.

Rendgenogram nepoznatog materijala uspoređuje se s rendgenogramima dobivenim snimanjem poznatih materijala (standarda), pohranjenim u bazama podataka. Na taj način određuju se mineralne faze u uzorku.

5. Rezultati istraživanja

Kako bi se osigurala preciznost rezultata rađene su paralelne analize uzoraka, tj. za svaki uzorak pripremljena su po tri poduzorka te je na svakom poduzorku napravljena analiza. Rezultati su također statistički obrađeni. Izračunata je srednja vrijednost, standardna devijacija te interval pouzdanosti.

5.1. Boja tla (prema Munsellu)

Boja tla u ovom je diplomskom radu određena na opisani način (Poglavlje 5.1) te prikazana u Tablici 4.

Tablica 4. Rezultati određivanja boje tla prema Munsellovom atlasu (Munsell soil color charts, 1994)

Uzorak	Dubina (cm)	Oznaka (Munsell)	Pripadajuća boja
K-HG 2-1	0-20	7.5YR 5/6	strong brown / jaka smeđa
K-HG 2-2	20-40	10YR 3/2	Very dark greyish brown / jako tamna sivkasto smeđa
K-HG 2-3	40-70	10YR 3/1	Very dark grey / jako tamna siva
K-HG 2-4	70-100	10YR 5/1	Grey / siva

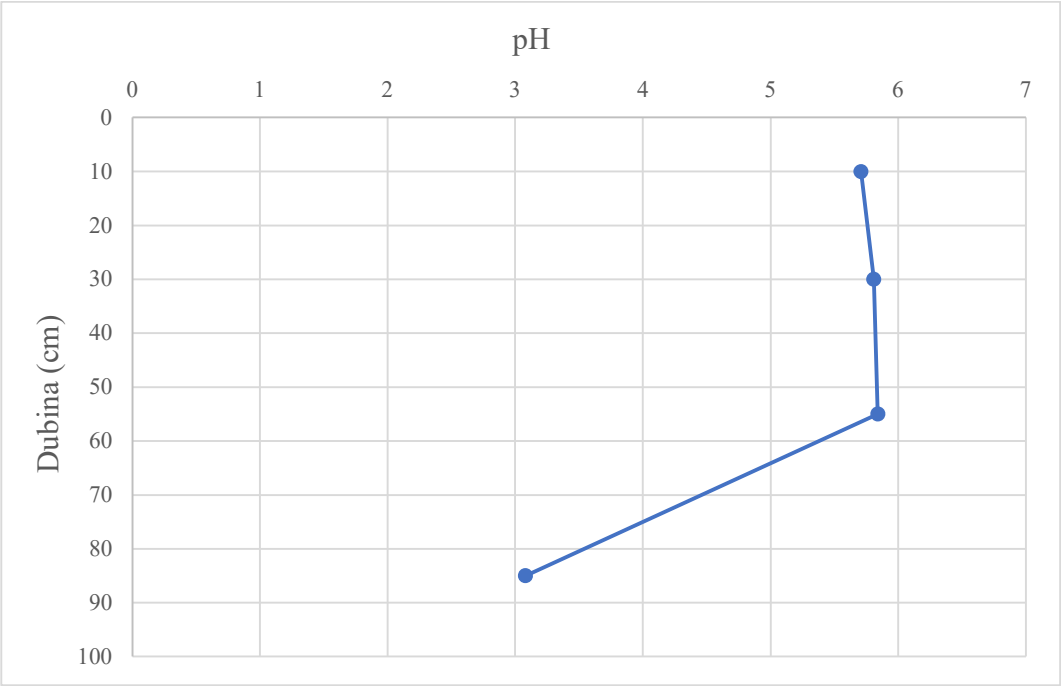
Dobiveni rezultati predstavljaju boju na zraku sušenog tla, dakle dobivene boje nisu reprezentativne za situaciju na profilu (na mjestu uzorkovanja).

5.2. pH tla

Kiselost tla na pedološkom profilu „Kalinovac-Hrastova Greda“ kreće se između pH vrijednosti od 3,08 do 5,81 (Tablica 5). Može se zaključiti da je u prve tri dubine tla pH poprilično ujednačen, tj. da je tlo blago kiselo. Na najdubljoj dubini uzorkovanja (70-100 cm) pH vrijednost značajno je niža te je tlo na toj dubini jako kiselo. Grafički prikaz distribucije pH na pedološkom profilu nalazi se na Slici 15.

Tablica 5. Raspodjela pH vrijednosti na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	pH (KCl)
K-HG 2-1	0-20	5,71
K-HG 2-2	20-40	5,81
K-HG 2-3	40-70	5,84
K-HG 2-4	70-100	3,08



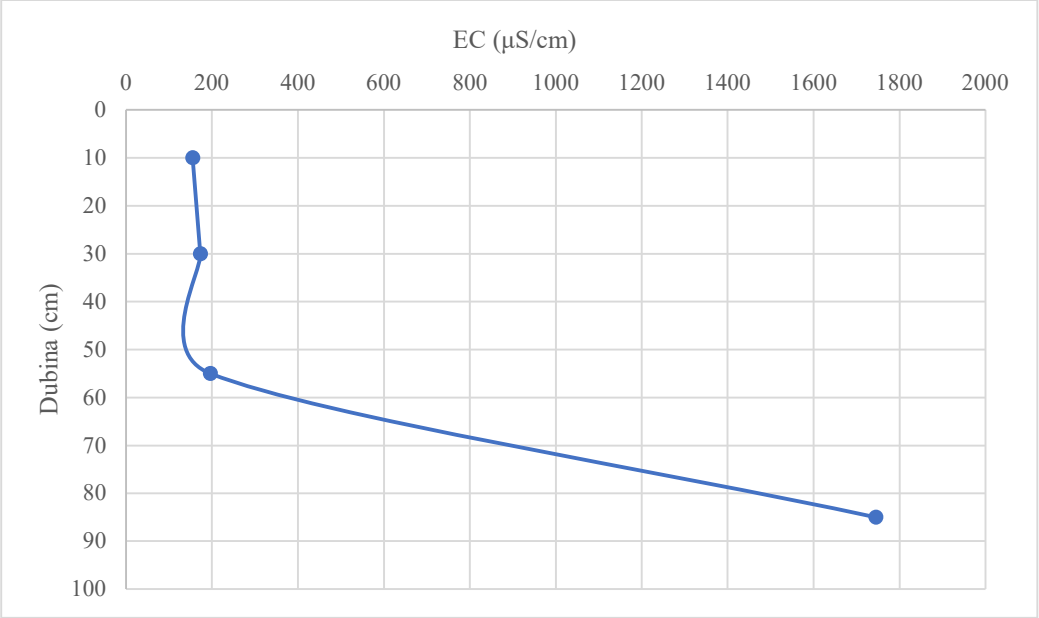
Slika 15. Grafički prikaz distribucije pH vrijednosti na pedološkom profilu

5.3. Električna vodljivost tla (EC)

Električna vodljivost tla na pedološkom profilu „Kalinovac-Hrastova Greda“ kreće se između vrijednosti 154,9 i 1745 µS/cm (Tablica 6). Jednako kao i kod vrijednosti pH, na prve tri dubine uzorkovanja električna vodljivost tla poprilično je ujednačena. Na najdubljoj dubini ona se naglo povećava i doseže vrijednost od 1745 µS/cm. Grafički prikaz distribucije EC na pedološkom profilu nalazi se na Slici 16.

Tablica 6. Raspodjela EC vrijednosti na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	EC (µS/cm)
K-HG 2-1	0-20	154,9
K-HG 2-2	20-40	172,9
K-HG 2-3	40-70	196,1
K-HG 2-4	70-100	1745



Slika 16. Grafički prikaz distribucije EC vrijednosti na pedološkom profilu

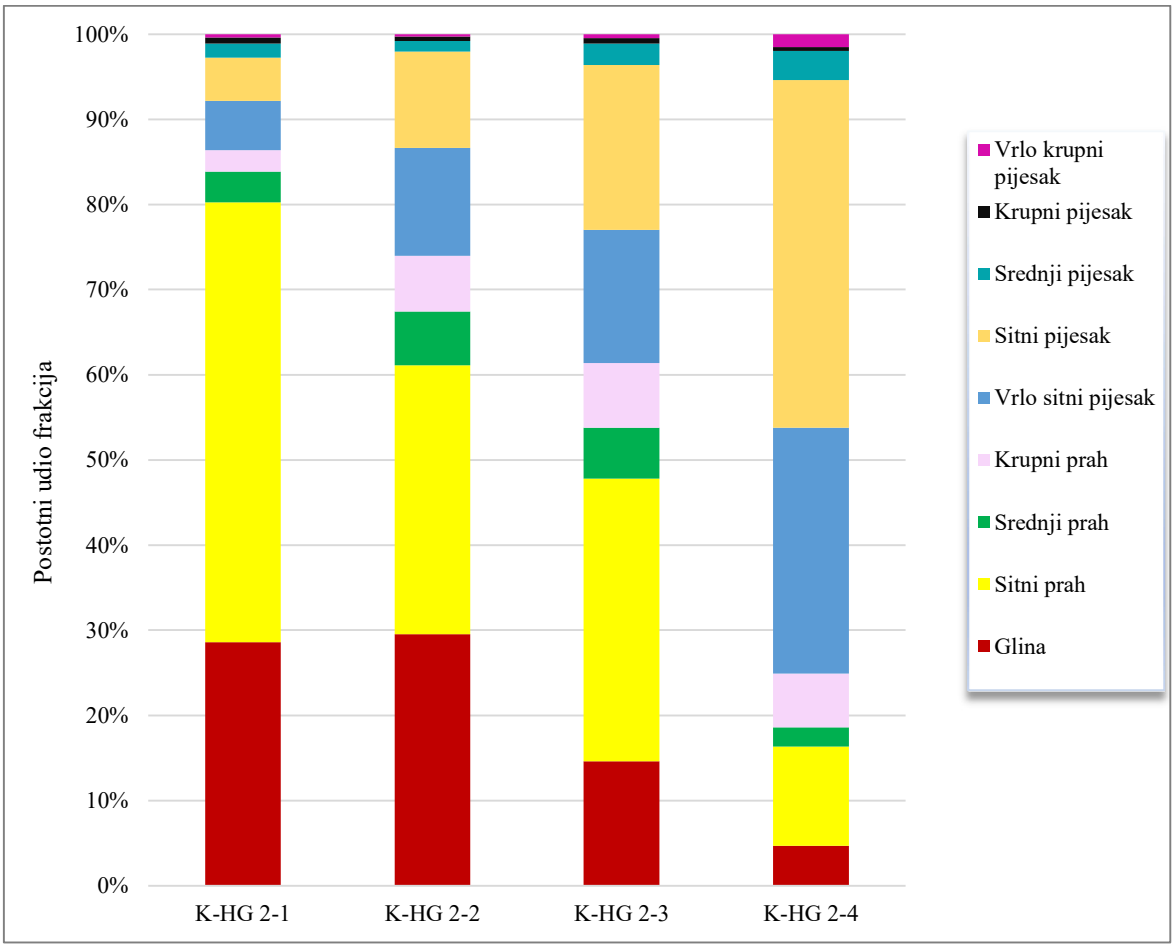
5.4. Rezultati granulometrijske analize

Mokrim sijanjem određene su frakcije raspona od vrlo krupnog pijeska do srednjeg praha, tj. do veličine 0,032 mm. Čestice dimenzija manjih od 0,032 mm određene su pipetnom metodom, odnosno tom metodom određene su frakcije sitnog praha i gline.

U uzorcima koji su uzeti do dubine 70 cm, tj. K-HG 2-1 do K-HG 2-3 dominiraju frakcije gline i sitnog praha. Kod uzorka K-HG 2-1 zbirni udio ovih frakcija je oko 80 %, kod uzorka K-HG 2-2 60-ak % te K-HG 2-3 gotovo 50 % (Tablica 7). U uzorku K-HG 2-4 koji je uzet na dubini od 70 do 100 cm dominiraju frakcije sitnog i vrlo sitnog pijeska čineći skupa oko 70 % udjela. Grafički prikaz rezultata nalazi se na Slici 17.

Tablica 7. Rezultati granulometrijske analize

Frakcija čestica	**K-HG 2-1**	**K-HG 2-2**	**K-HG 2-3**	**K-HG 2-4**
Vrlo krupan pijesak (%)	0,37	0,29	0,44	1,53
Krupan pijesak (%)	0,76	0,48	0,65	0,44
Srednji pijesak (%)	1,62	1,25	2,53	3,44
Sitni pijesak (%)	5,06	11,33	19,34	40,81
Vrlo sitni pijesak (%)	5,81	12,68	15,65	28,86
Krupan prah (%)	2,51	6,51	7,57	6,32
Srednji prah (%)	3,61	6,33	6,02	2,29
Sitan prah (%)	51,69	31,61	33,20	11,63
Glina (%)	28,58	29,54	14,60	4,69



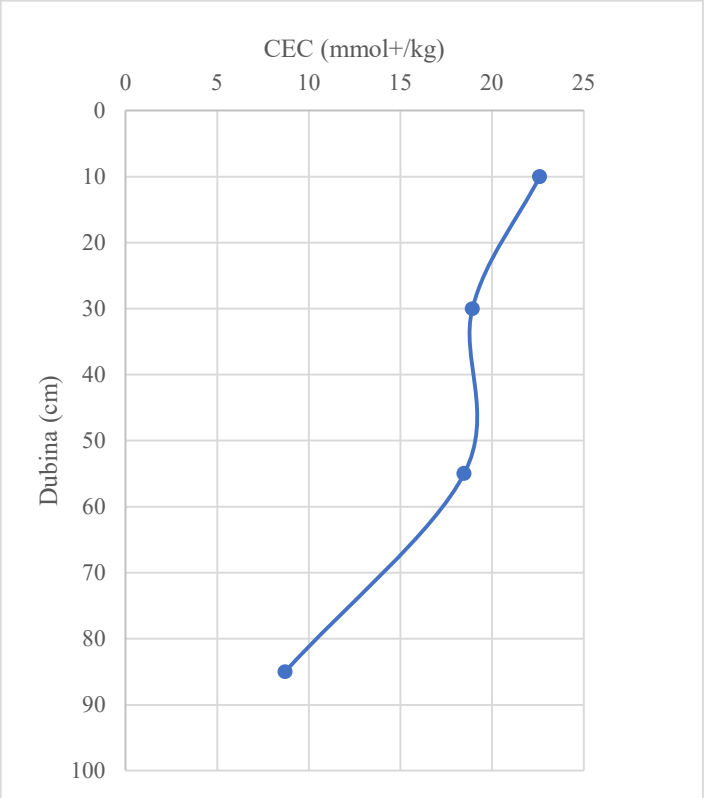
Slika 17. Rezultati granulometrijske analize

5.5. Kapacitet kationske zamjene (CEC) tla

Vrijednosti kapaciteta kationske zamjene kreću se između 8,70 $mmol^+/kg$ i 22,60 $mmol^+/kg$ (Tablica 8). Najveći kapacitet kationske zamjene određen je u tlu uzorkovanom na dubini od 0 do 20 cm. Od dubine 20 do 70 centimetara kapacitet kationske zamjene je gotovo konstantan (18,92 odnosno 18,47 $mmol^+/kg$). Na dubini od 70 do 100 cm kapacitet kationske zamjene značajno je niži te ima vrijednost 8,70 $mmol^+/kg$. Grafički prikaz distribucije CEC-a na pedološkom profilu nalazi se na Slici 18.

Tablica 8. Rezultati određivanja kapaciteta kationske zamjene

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CEC ($mmol^+/kg$)
K-HG 2-1	0-20	22,60
K-HG 2-2	20-40	18,92
K-HG 2-3	40-70	18,47
K-HG 2-4	70-100	8,70



Slika 18. Grafički prikaz distribucije CEC-a na profilu tla

5.6. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)

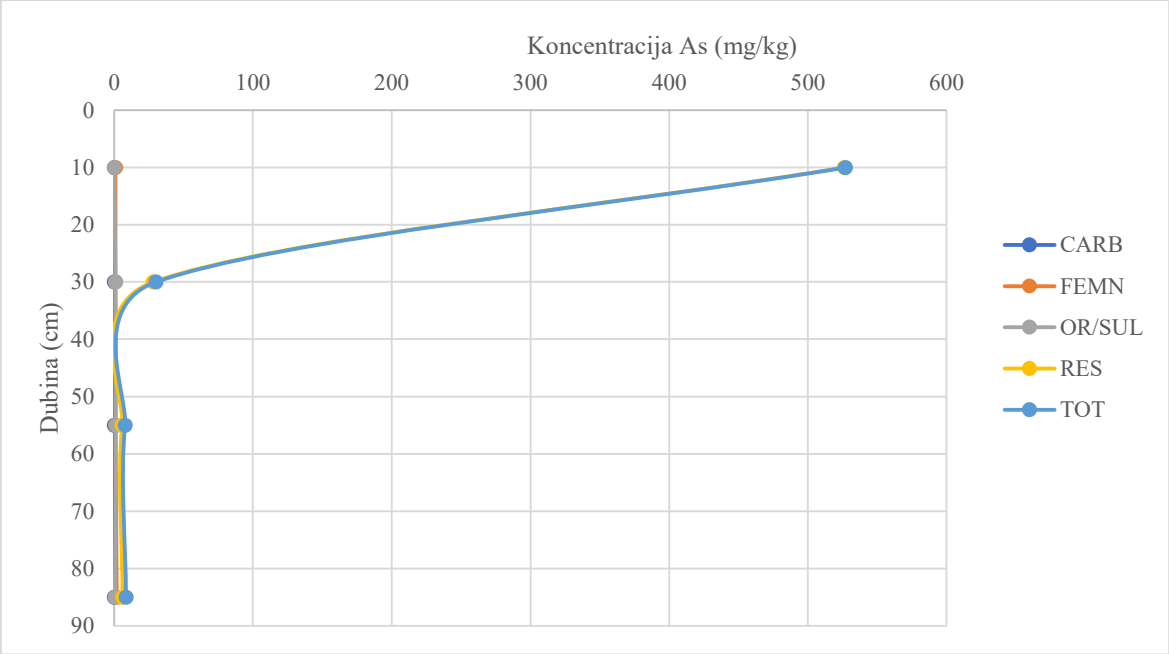
Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize nalaze se u tablicama 9-11, a također su prikazani i grafički (Slike 19-24).

5.6.1. As

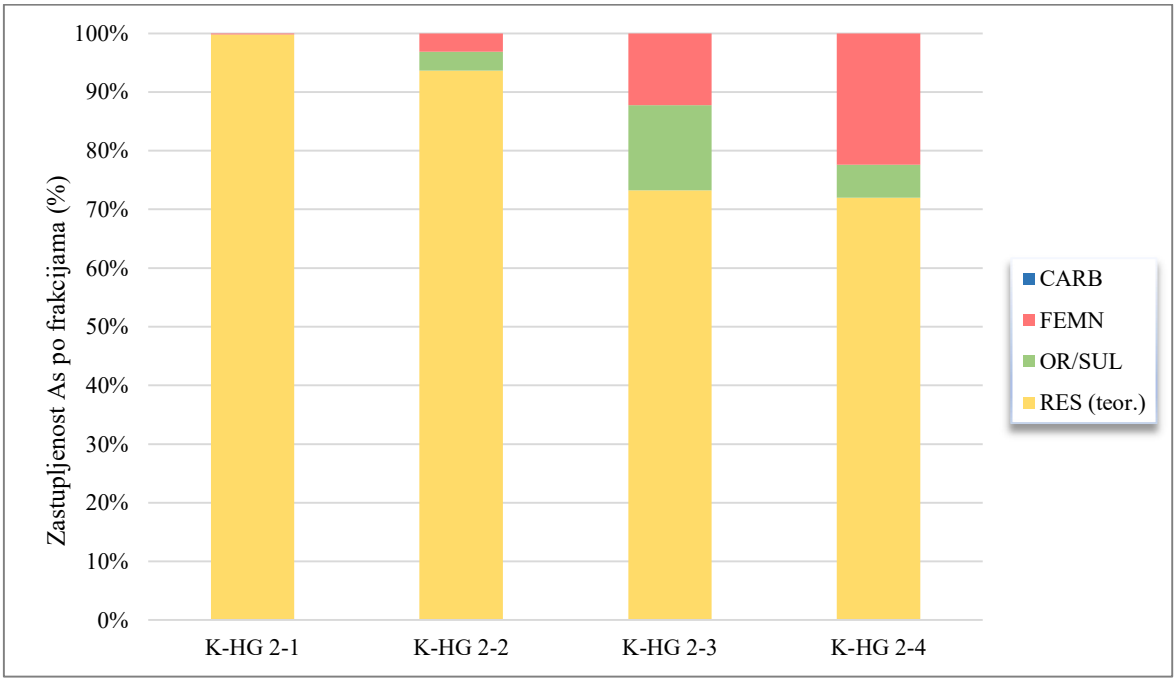
Otapanjem uzorka zlatotopkom određena je značajna koncentracija arsena u uzorku K-HG 2-1. Arsen u karbonatnoj frakciji nije detektiran niti u jednom uzorku. U frakciji željeznih i manganskih oksida njegove su koncentracije niske te se kreću između 0,86 (uzorak K-HG 2-1) i 1,90 (uzorak K-HG 2-4) mg/kg. Koncentracije arsena u reduktivnoj frakciji također su niske. Iz toga slijedi da je arsen najvećim dijelom vezan u rezidualnoj frakciji, a pogotovo u uzorku K-HG 2-1 gdje je izračunata koncentracija u rezidualnoj frakciji 526 mg/kg. U ostalim uzorcima također je najveća koncentracija određena u rezidualnoj frakciji i to 28 mg/kg, 5,8 mg/kg te 6,1 mg/kg (Tablica 9).

Tablica 9. Raspodjela koncentracije As (mg/kg) u frakcijama tla na pedološkom profilu.
Legenda: IGD- ispod granice detekcije

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB	FEMN	OR/SUL	RES (teor.)	TOT
K-HG 2-1	0-20	IGD	0,86	IGD	526	527
K-HG 2-2	20-40	IGD	0,96	0,95	28	30
K-HG 2-3	40-70	IGD	0,96	1,1	5,8	7,9
K-HG 2-4	70-100	IGD	1,9	0,48	6,1	8,5



Slika 19. Grafički prikaz distribucije As (mg/kg) po frakcijama na pedološkom profilu



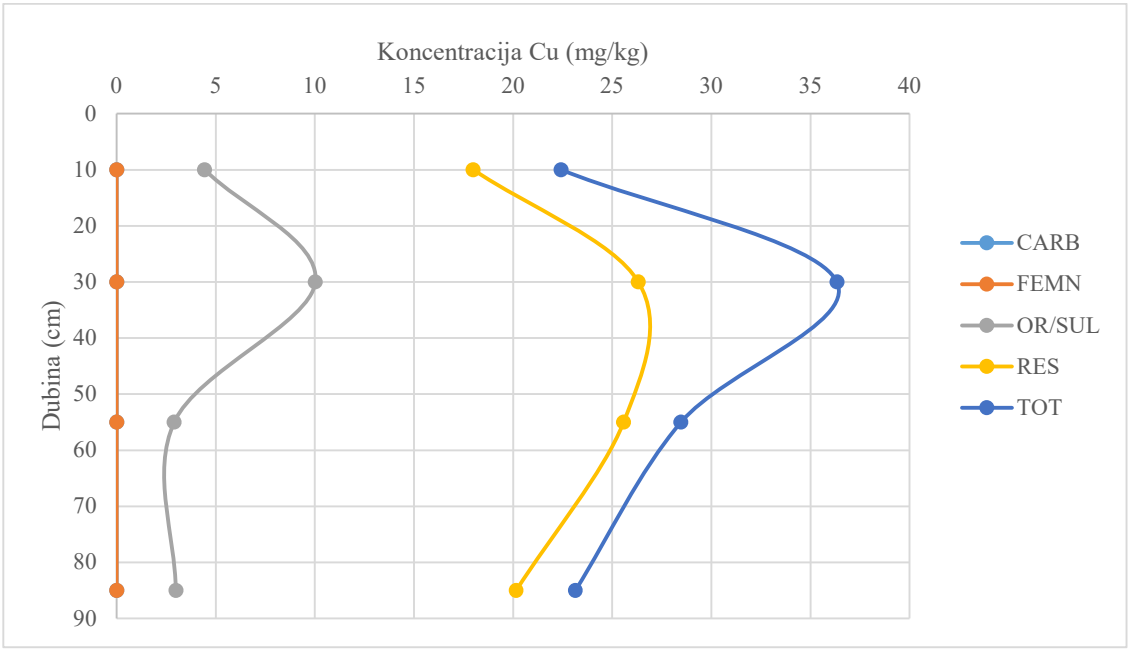
Slika 20. Udio (%) As u frakcijama uzoraka

5.6.2. Cu

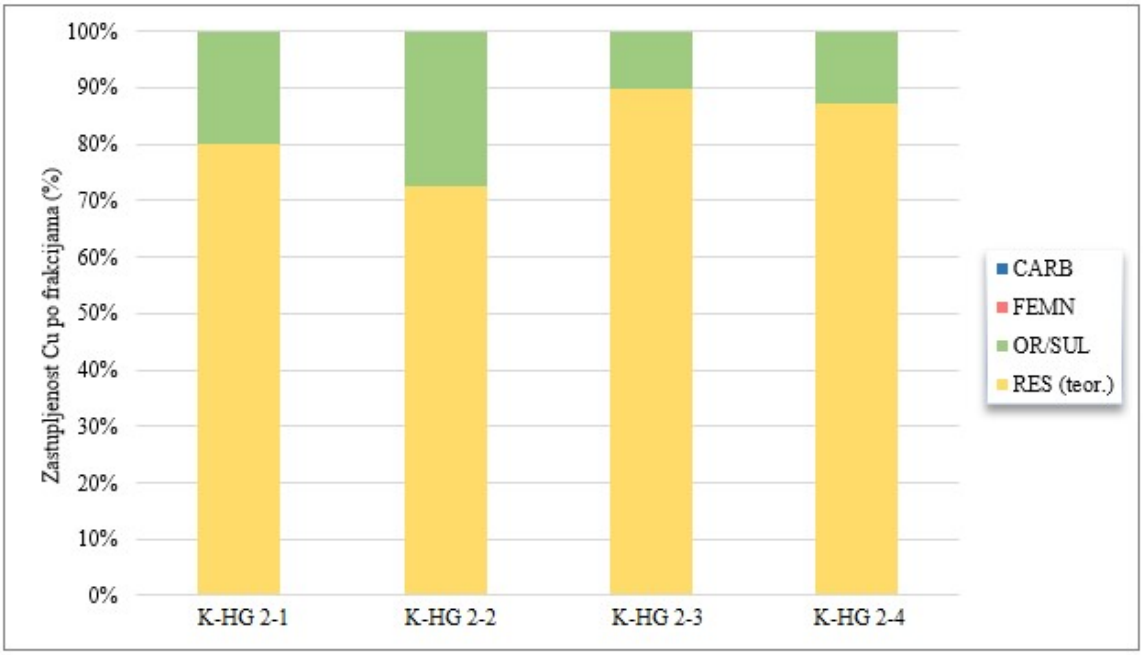
Bakar nije detektiran u karbonatnoj frakciji niti u frakciji željeznih i manganskih oksida u uzorcima. U reduktivnoj frakciji njegove koncentracije dosežu maksimalno 10 mg/kg (uzorak K-HG 2-2). Otapanjem originalnog uzorka u zlatotopci dobivene su ukupne koncentracije bakra u uzorcima (TOT). One se kreću između 22 i 36 mg/kg. Prema određenim koncentracijama izračunato je da je bakar najvećim dijelom u uzorcima vezan u rezidualnoj frakciji (Tablica 10).

Tablica 10. Raspodjela koncentracije Cu (mg/kg) u frakcijama tla na pedološkom profilu.
Legenda: IGD- ispod granice detekcije

Terenska oznaka uzorka	**Dubina uzorkovanja (cm)**	**CARB**	**FEMN**	**OR/SUL**	**RES (teor.)**	**TOT**
K-HG 2-1	0-20	IGD	IGD	4,4	18	22
K-HG 2-2	20-40	IGD	IGD	10	26	36
K-HG 2-3	40-70	IGD	IGD	2,9	25	28
K-HG 2-4	70-100	IGD	IGD	3,0	20	23



Slika 21. Grafički prikaz distribucije Cu (mg/kg) po frakcijama na pedološkom profilu



Slika 22. Udio (%) Cu u frakcijama uzoraka

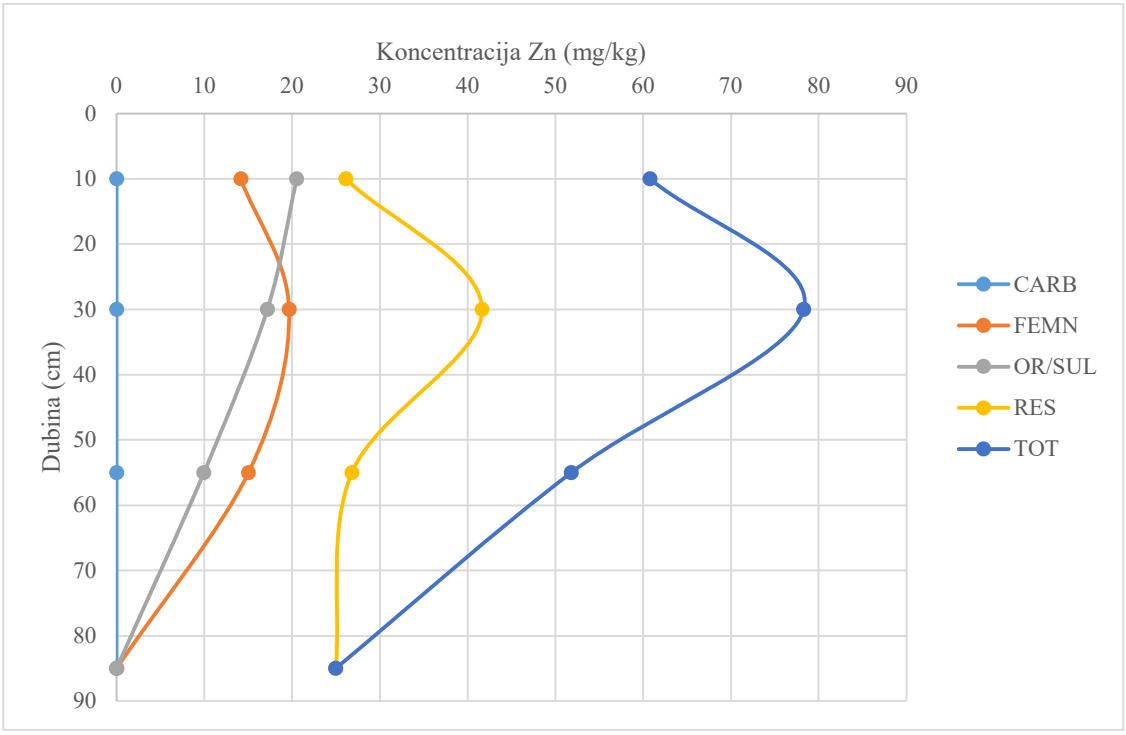
5.6.3. Zn

Cink je određen u svim frakcijama uzoraka osim u karbonatnoj frakciji. U uzorku K-HG 2-4 sva je koncentracija cinka vezana u rezidualnoj frakciji. Otapanjem zlatotopkom određene su ukupne koncentracije cinka u uzorcima i to 61 mg/kg (uzorak K-HG 2-1), 78 mg/kg (uzorak K-HG 2-2), 52 mg/kg (uzorak K-HG 2-3) te 25mg/kg (uzorak K-HG 2-4).

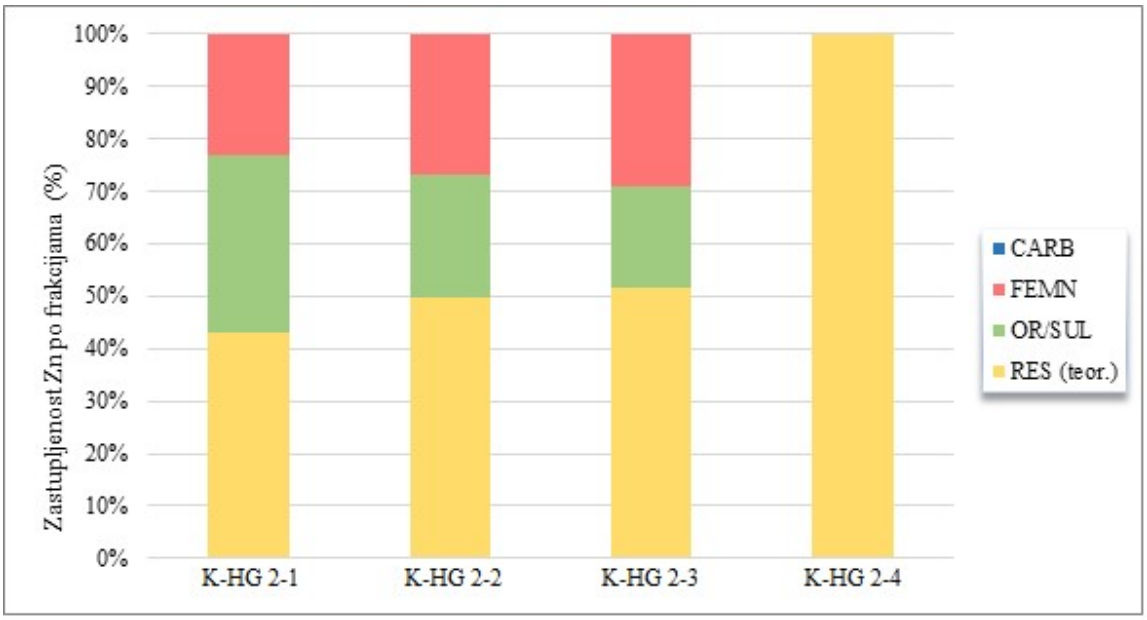
Kod uzorka K-HG 2-1, 26 mg/kg cinka vezano je u rezidualnoj frakciji, a ostatak je raspoređen u reduktivnoj frakciji i frakciji željeznih i manganskih oksida i hidroksida. Isti je slučaj kod uzorka K-HG 2-2 gdje je 41 mg/kg cinka vezano u rezidualnoj frakciji te kod uzorka K-HG 2-3 gdje se 27mg/kg cinka nalazi vezano u rezidualnoj frakciji (Tablica 11).

Tablica 11. Raspodjela koncentracije Zn (mg/kg) u frakcijama tla na pedološkom profilu.
Legenda: IGD- ispod granice detekcije.

Terenska oznaka uzorka	**Dubina uzorkovanja (cm)**	**CARB**	**FEMN**	**OR/SUL**	**RES (teor.)**	**TOT**
K-HG 2-1	0-20	IGD	14	21	26	61
K-HG 2-2	20-40	IGD	20	17	41	78
K-HG 2-3	40-70	IGD	15	10	27	52
K-HG 2-4	70-100	IGD	IGD	IGD	25	25



Slika 23. Grafički prikaz distribucije Zn (mg/kg) po frakcijama na pedološkom profilu



Slika 24. Udio (%) Zn u frakcijama uzoraka

5.7. Rezultati mineraloške analize

Mineraloška analiza provedena je na originalnom uzorku (Tablica 12) te na frakciji < 2 μm (Tablica 13). Difrakcijske slike uzoraka nalaze se u Prilozima 5 i 6. Kao što je navedeno u poglavlju 5.1.9 korištena je rendgenska difrakcija na prahu (XRD). Rezultati analiza i na originalnom uzorku i na frakciji < 2 μm pokazuju značajan udio 14 Å minerala. Oni su dominantni u svakom uzorku u frakciji < 2 μm, dok je njihov sadržaj u originalnim uzorcima značajan.

U originalnom uzorku (Tablica 12), osim prije spomenutih 14 Å minerala, miješano-slojnih minerala te goethita u površinskom sloju, valja spomenuti i značajniji udio tinjčastih minerala i klorita. Kvarc je prisutan između 10 i 38 % masenog udjela, a njegov udio raste s povećanjem dubine.

Značajan je udio miješano-slojnih minerala i u frakciji < 2 μm i u originalnom uzorku. U površinskom sloju tla (0-20 cm, uzorak K-HG 2-1) u značajnom udjelu prisutan je mineral goethit, a u frakciji < 2 μm je dominantan.

U frakciji < 2 μm, osim već spomenutih 14 Å minerala, goethita i miješano-slojnih minerala, može se istaknuti prisutnost klorita, kaolinita i ilitičnog materijala (svi u manjem udjelu).

Tablica 12. Rezultati analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima

Ter. broj	Dubina (cm)	Kvarc (Qtz) (mas. %)	Plagioklas (Pl)	K.feldspat (Kfs) (mas. %)	Goethit (Gt)	Lepidokrokit (Lpc)	Amfibol (Amp)	Tinjčasti minerali (T)	Kaolinit (Kln)	Klorit (Chl)	14Å	Miješano-slojni minerali (MM)	Amorfna tvar (AC)
K-HG 2-1	0 - 20	10	+	1	++	-	-	++	+	++	++	++	+
K-HG 2-2	20-40	18	+	1	?	+	-	++	+	++	+++	++	+
K-HG 2-3	40-70	24	+	1	-	?	+	++	+	+	+++	++	+
K-HG 2-4	70-100	38	+	2	-	-	-	++	+	+	++	+	+

Legenda:

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

\+ mali udio minerala

++ znatan udio minerala

+++ dominantan udio minerala

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

Ter. broj	Dubina, cm	Kvarc (Qtz) (mas. %)	Plagioklas (Pl)	K.feldspat (Kfs) (mas. %)	Goethit (Gt)	Lepidokrokit (Lpc)	Amfibol (Amp)	Ilitični materijal (Ill)	Kaolinit (Kln)	Klorit (Chl)	14Å	Miješano-slojni minerali (MM)	Amorfna tvar (AC)	Ca i NH_4 fosfati i sulfati
K-HG 2-1 < 2 μm	0 - 20	5	?	?	+++	-	-	+	+	+	++/+++	++	+	-
K-HG 2-2 < 2 μm	20-40	5	?	?	?	+	-	+	+	+	+++	++	+	-
K-HG 2-3 < 2 μm	40-70	6	+	1	?	+	-	+	+	+	+++	++	+	-
K-HG 2-4 < 2 μm	70-100	6	+	1	-	-	-	+	+	++	+++	++	?	+

Legenda:

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

\+ mali udio minerala

++ znatan udio minerala

+++ dominantan udio minerala

6. Diskusija

Ovim diplomskim radom pokušao se utvrditi utjecaj antropogenih onečišćivala, prvenstveno potencijalno toksičnih elemenata na tlo i podzemnu vodu na području Kalinovca. U tu svrhu provedena su laboratorijska istraživanja na prethodno prikupljenim uzorcima tla. Naglasak je na onečišćenju uzrokovanom poljoprivrednim aktivnostima budući da su uzorci uzeti s kukuruzišta. Uzorci su prikupljeni na jednom pedološkom profilu te predstavljaju različite dubine tla: 0-20 cm, 20-40 cm, 40-70 cm te 70-100 cm. Prijašnjim istraživanjima na lokaciji Kalinovac-Hrastova Greda (Brenko i dr., 2020.) utvđeno je da je prosječna dubina do vodnog lica 100 cm, a za vrijeme visokih voda vodno se lice može podići i do dubine 10 cm. Ovaj podatak ukazuje na moguću povremenu fluktuaciju podzemne vode kroz sve analizirane dubine tla.

Upotrebom Munsellovog atlasa određena je boja tla s četiri spomenute dubine. Tlo s dubine 0-20 cm smeđe je boje (7.5YR 5/6 prema Munsellu) što odgovara mineraloškoj analizi gdje je na toj dubini određena značajna prisutnost goethita. Željezni oksidi i hidroksidi tlu mogu dati intenzivnu boju čak i ukoliko su prisutni samo u malim količinama. Tipičan primjer su crvena, smeđa, žuta ili oker boja tala koja sadrže željezne okside (Stipp i dr., 2002). Ostali uzorci u kojima goethit nije utvrđen sa sigurnošću ili ga uopće nema karakterizirani su više sivom bojom.

Koncentracija H^+ iona u tlu definirana je matičnom stijenom, stupnjem trošenja, vegetacijom, klimom i topografijom. Uz ove pedogenetske faktore, na pH tla utječu i godišnja doba, poljoprivredne aktivnosti kao što je upotreba amonijevih gnojiva, kisele kiše, dodavanje stajskog gnojiva, 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*)*. Na lokaciji Kalinovac-Hrastova Greda kiselost tla na pedološkom profilu vrlo je ujednačena na prve tri dubine uzorkovanja (0-70 cm) te je tlo određeno kao blago kiselo (Tablica 5). Na najdubljoj dubini uzorkovanja (70-100 cm) tlo je jako kiselo s pH 3,08. Dosadašnja istraživanja u Podravini već su pokazala da su tla s lokacije Kalinovac-Hrastova Greda najkiselija od istraživanih na tom području (Brenko i dr., 2020.). U sklopu toga istraživanja pH je određen ispod 7 koristeći i H_2O i KCl kao otapalo. Takvi se rezultati slažu s rezultatima dobivenima u ovom radu.

Električna vodljivost, slično kao i pH, poprilično je ujednačena na prve tri dubine uzorkovanja te su njene vrijednosti u rasponu od 154,9 do 196,1 μS/cm. Na najvećoj dubini uzorkovanja (70-100 cm) EC je znatno veća te iznosi 1745 μS/cm. Ovo se podudara sa naglom promjenom kiselosti tla uočenoj kod mjerenja pH. Velika električna vodljivost može se pripisati velikoj kiselosti tla na toj dubini (vrijednost pH je određena 3,08). Niski pH, tj. kiseli uvjeti povećavaju topljivost metala (Chuan et al., 1996.) što uzrokuje i veću električnu vodljivost tla.

Granulometrijskom analizom utvrđeno je da na prve tri dubine uzorkovanja, tj. u tlu do dubine 70 cm prevladavaju čestice dimenzija sitnog praha i gline. Ove dvije frakcije zajedno čine i do 80 % mase tla na prvoj dubini uzorkovanja te 60 %, odnosno 40 % na sljedeće dvije dubine uzorkovanja. S porastom dubine kumulativni udio ove dvije frakcije se smanjuje pa tako na najvećoj dubini uzorkovanja (70-100 cm) prevladavaju čestice dimenzija sitnog i vrlo sitnog pijeska.

Rezultati određivanja kapaciteta kationske zamjene (CEC) podudaraju se sa promjenama granulometrijskog sastava. Do dubine 70 centimetara kapacitet kationske zamjene kreće se u rasponu između 22,60 i 18,47 $mmol^{+}$/kg. Na najvećoj dubini uzorkovanja (70-100 cm) vrijednost CEC-a iznosi 8,70 $mmol^{+}$/kg. To je u skladu s granulometrijskom analizom koja je na toj dubini pokazala znatno veći udio čestica veličine sitnog i vrlo sitnog pijeska, a manji udio gline i sitnog praha. Kapacitet kationske zamjene direktno je povezan sa udjelima gline i organske tvari u tlu. Smanjenjem udjela gline i organske tvari u tlu, dolazi do smanjenja CEC-a (Grisso i dr., 2009.).

6.1. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)

Ova analiza provedena je kako bi se odredile koncentracije arsena (As), kadmija (Cd), bakra (Cu) i cinka (Zn) u različitim frakcijama tla. Koncentracije kadmija nalaze se ispod granica detekcije u svim uzorcima pa o njemu neće biti posebnog osvrta. Svi ostali analizirani metali u najvećim su udjelima vezani za rezidualnu frakciju.

Nijedan od metala nije određen u karbonatnoj frakciji (CC) što je u skladu s niskim pH tla na lokaciji i mineraloškom analizom. Koncentracije ispod granica detekcije (IGD) vjerojatno su

posljedica kiselosti tla i otapanja karbonatnih minerala koji mineraloškom analizom nisu utvrđeni.

Prema Kisić et al (2017.) 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. Na lokaciji istraživanja As je dominantim dijelom vezan u rezidualnoj frakciji, ali određen je i u FEMN frakciji kao i u OR/SUL frakciji. Adsorpcija arsenata smanjuje se s povećanjem pH (Kisić et al., 2017), tj. sa smanjenjem pH smanjuje se mobilnost As u tlu. To je u skladu s mjerenim koncentracijama na istraživanoj lokaciji. Na prve 3 dubine uzorkovanja, gdje je tlo blago kiselo i pH ujednačen, određene su poprilično konstantne koncentracije As vezanog na Fe/Mn okside i hidrokside (Tablica 9). S druge strane, na najvećoj dubini uzorkovanja dolazi do naglog pada pH, a upravo su na toj dubini određene veće koncentracije As u oksidativnoj frakciji. Kada se promatra reduktivna frakcija, najveće koncentracije As određene su na dubini od 20-70 cm što bi se moglo podudarati sa sadržajem organske tvari. Ipak, njegove koncentracije u prvih 20 cm profila su ispod granica detekcije, a to nije u korelaciji sa očekivanim sadržajem organske tvari.

Iako je Cu u svim uzorcima u najvećem udjelu vezan za rezidualnu frakciju, na dubini 0-40 cm značajan dio bakra vezan je i na reduktivnu frakciju. Uzrok većih koncentracija bakra može biti i prskanje različitim zaštitnim sredstvima u poljoprivredi (npr. fungicidi). 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.). Romić i dr. (2004) utvrdili su značajnu pozitivnu korelaciju između Cu i sadržaja organske tvari. U prvih 40 cm tla očekuje se veći sadržaj organske tvari, a s porastom dubine njezin bi se sadržaj trebao smanjivati. Prema Ružičić i dr. (2018.) bakar je u dobroj korelaciji sa sadržajem organske tvari jer tvori organske komplekse pa organskom tvari bogati horizonti mogu zadržati više bakra. To bi mogao biti razlog nešto veće koncentracije Cu vezanog uz reduktivnu frakciju na spomenutoj dubini. Ispod 40 centimetara dubine, koncentracije Cu vezanog na reduktivnu frakciju padaju.

Cink je također vezan na organsku tvar (reduktivna frakcija). Prema Hernandez-Soriano i Jimenez-Lopez (2012) cink u tlu vrlo brzo tvori komplekse s organskom tvari što smanjuje njegovu aktivnost u otopini tla. Ipak su nešto veće koncentracije ovog metala vezane za frakciju

željeznih i manganskih oksida. Tome razlog može biti puno veći afinitet bakra prema organskoj tvari (Ružičić i dr., 2018.). S porastom dubine također se može pratiti pad koncentracija Zn vezanog na reduktivnu frakciju.

Ukupni sadržaj cinka dobro korelira s promjenama u granulometrijskom sastavu i s vrijednostima pH. Na najvećoj dubini uzorkovanja (70-100 cm) ukupna je koncentracija Zn najmanja. To je očekivano budući da je pH tla na toj dubini ispod 4,5 što Zn čini mobilnim (Tumara, 2016). Isto tako, u tlu na toj dubini dominiraju krupnije čestice sitnog i vrlo sitnog pijeska (Tablica 7.), koje imaju veću propusnost i manji CEC od tla na površini. Uz navedene okolnosti prisutne su i česte fluktuacije podzemne vode budući da je prosječna dubina do vodnog lica 1 m. Ovi faktori mogu utjecati na ispiranje cinka.

Dobiveni rezultati uspoređeni su s maksimalno dozvoljenim koncentracijama (MDK) ovih elemenata, a koje su propisane „Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja“ (NN 71/2019). Usporedba je provedena na dva načina. Prvo se u obzir uzimao dio elementa koji je u standardnim uvjetima okoliša dostupan. Dostupnim se smatra dio elementa vezan na karbonatnu frakciju, oksidativnu frakciju i reduktivnu frakciju. Taj dio ukupne koncentracije elementa dobije se zbrajanjem koncentracije pojedinog elementa u prva tri koraka sekvencijske ekstrakcijske analize (Σ= CC+FEMN+OR) (Miko i dr., 2003). Drugi način podrazumijeva usporedbu koncentracije elementa vezane u rezidualnoj frakciji (RES teor.). Ona se dobila tako što se originalni uzorak tretirao zlatotopkom čime se dobila ukupna koncentracija elementa (TOT) u uzorku. Oduzimanjem koncentracija iz karbonatne, oksidativne i reduktivne frakcije od ukupne koncentracije dobila se količina elementa u rezidualnoj frakciji. Uvjeti koji su postignuti tretiranjem uzorka zlatotopkom teško su ostvarivi u prirodi (Tumara 2016.).

Poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina (MDK). MDK za arsen, kadmij, bakar i cink prikazane su u Tablici 14, a one su određene uzimajući u obzir pH tla u 1M otopini KCl. Propisane MDK vrijednosti izražene su u mg/kg zrakosuhog tla.

Tablica 14. Maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) (mg/kg) za poljoprivredna zemljišta (NN 71/2019)

pH (1M KCl)	As	Cd	Cu	Zn
<5	15	1	60	60
5-6	25	1,5	90	150
>6	30	2	120	200

Na prve tri dubine uzorkovanja pH je određen između 5 i 6, a na najvećoj dubini uzorkovanja pH je manji od 5 pa će i MDK vrijednosti iz tih raspona pH biti relevantne u diskusiji.

Također je kao dio diskusije prikazan i stupanj onečišćenja zemljišta s obzirom na analizirane elemente. Iz starog pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 09/14) preuzeta je formula za izračun stupnja onečišćenja zemljišta:

$$Stupanj\ onečišćenja = \frac{Suma\ koraka\ (TOT)}{MDK} x100\ \% \qquad (3)$$

Za interpretaciju onečišćenja koristite se sljedeći kriteriji (NN 09/14):

1. čisto, neopterećeno zemljište do 25 %;
2. zemljište povećane onečišćenosti 25 -50 %;
3. zemljište velike onečišćenosti 50 – 100%;
4. onečišćeno zemljište 100 – 200 %;
5. zagađeno zemljište više od 200%.

6.1.1 Arsen (As)

Koncentracije arsena u Podravini kreću se između 0,5 i 92 mg/kg s vrijednošću medijana od 10 mg/kg. Najveće koncentracije registrirane su na području između Molvi i Kalinovca, gdje je izmjerena i maksimalna koncentracija u sjevernoj Hrvatskoj (Halamić i Miko, 2009.). Određene koncentracije u uzorcima uklapaju se u prosječne koncentracije u tlima Podravine osim uzorka K-HG 2-1 (Tablica 15.) gdje je prisutno znatno obogaćenje na arsen.

Tablica 15. Usporedba koncentracije As (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)

Uzorak	Dubina	BCR (Σ= CC+FEMN+OR)	BCR (RES teor.)	TOT	MDK (NN 71/19)	Stupanj Onečišćenja (%)
K-HG 2-1	0-20 cm	0,86	526	527	25	2108
K-HG 2-2	20-40 cm	1,9	28	30	25	120
K-HG 2-3	40-70 cm	2,1	5,8	7,9	25	31
K-HG 2-4	70-100 cm	2,4	6,1	8,5	15	57

Visoke koncentracije As-a u tlima ovog područja nisu neuobičajena pojava. Istraživanje koje je proveo Lozo (2015.) na 1000 uzoraka pokazalo je prosječnu koncentraciju As od 14,4 mg/kg dok je maksimalna izmjerena vrijednost bila 490 mg/kg. Takva vrijednost vrlo je usporediva sa 527 mg/kg određenih u uzorku K-HG 2-1. U drugom provedenom istraživanju na tom području (Kisić i dr., 2017.) pokušalo se odrediti porijeklo As u podravskim tlima. Autori vjeruju kako je za vrijeme visokih vodostaja na poplavljenim riječnim terasama dolazilo do taloženja materijala s povećanim sadržajem As-a. Porijeklo takvog materijala je iz gornjeg dijela toka rijeke Drave (Austrija, Mađarska, Slovenija). Budući da obrambeni nasipi nisu postojali, jednom kada bi voda izašla iz riječnog korita ona se širila poplavljenim terasama i transportirala materijal obogaćen arsenom. Ova teorija mogla bi se primijeniti i u slučaju ovoga rada. Područje istraživanja je s obzirom na njegov položaj u odnosu na Dravu i s obzirom na granulometrijski sastav tla poplavljivano. Prema Hećimović i dr. (1986.) poplavni sedimenti predstavljeni su sitnozrnatim pijescima, pjeskovitim siltovima i siltovima. Te naslage nastale su kao završni član u formiranju druge dravske terase, a sedimentacija se odvijala za vrijeme visokih vodostaja rijeke Drave odnosno za vrijeme poplavljivanja druge terase.

Koncentracija As koji je u prirodnim uvjetima okoliša dostupan (Σ= CC+FEMN+OR) u svakom je uzorku manja od MDK (Tablica 15). Ukoliko se u obzir uzme i As koji je vezan u rezidualnoj frakciji tada su MDK premašene u prva dva uzorka, odnosno na dubinama 0-20 cm i 20-40 cm. Prema „Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja“ (NN 09/14) ta tla su zagađena (0-20 cm), odnosno onečišćena (20-40 cm) arsenom. Posebno velik stupanj

onečišćenja arsenom primjećuje se u uzorku K-HG 2-1 (2108 %). Veliki faktor obogaćenja na arsen na području Kalinovca i Hrastove Grede određen je u prethodnim radovima na toj lokaciji i to u prvih 100 cm profila (Brenko i dr., 2020.).

U svakom uzorku, arsen je najvećim dijelom vezan u rezidualnoj frakciji koja je teško topiva u prirodnim uvjetima pa se može zaključiti da arsen ne predstavlja opasnost za okoliš.

6.1.2. Bakar (Cu)

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 16.).

Tablica 16. Usporedba koncentracije Cu (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)

Uzorak	**Dubina**	**BCR** (Σ= CC+FEMN+OR)	**BCR** (RES teor.)	**TOT**	**MDK** (NN 71/19)	**Stupanj Onečišćenja (%)**
K-HG 2-1	0-20 cm	4,4	18	22	90	25
K-HG 2-2	20-40 cm	10	26	36	90	40
K-HG 2-3	40-70 cm	2,9	25	28	90	32
K-HG 2-4	70-100 cm	3,0	20	23	60	39

Koncentracija Cu koji je u prirodnim uvjetima okoliša dostupan (Σ= CC+FEMN+OR) u svakom je uzorku manja od maksimalnih dozvoljenih koncentracija (Tablica 16). Također i ukupne koncentracije Cu dobivene tretiranjem uzoraka zlatotopkom ne premašuju maksimalno dozvoljene vrijednosti. Prema starom „Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja“ (NN 09/14) stupanj onečišćenja je određen u rasponu od 25 do 50 % što ovo zemljište čini povećano onečišćenim s obzirom na Cu.

U svakom uzorku bakar je najvećim dijelom vezan u rezidualnoj frakciji koja je teško topiva u prirodnim uvjetima pa se može zaključiti da ne predstavlja opasnost za okoliš.

6.1.3. Cink (Zn)

Izmjerene koncentracije cinka na području Podravine imaju raspon od 34 do 1.432 mg/kg s vrijednošću medijana od 74 mg/kg. Određene koncentracije u uzorcima uklapaju se u prosječne koncentracije u tlima Podravine (Tablica 17.).

Tablica 17. Usporedba koncentracije Zn (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19)

Uzorak	Dubina	BCR (Σ= CC+FEMN+OR)	BCR (RES teor.)	TOT	MDK (NN 71/19)	Stupanj Onečišćenja (%)
K-HG 2-1	0-20 cm	35	26	61	150	40
K-HG 2-2	20-40 cm	37	41	78	150	52
K-HG 2-3	40-70 cm	25	27	52	150	34
K-HG 2-4	70-100 cm	IGD	25	25	60	42

Koncentracija cinka koji je u prirodnim uvjetima okoliša dostupan (Σ= CC+FEMN+OR) u svakom je uzorku manja od propisanih maksimalno dozvoljenih koncentracija (MDK). Isto tako ukupne koncentracije bakra dobivene tretiranjem uzoraka zlatotopkom ne premašuju maksimalno dozvoljene vrijednosti. Prema starom „Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja“ (NN 09/14) stupanj onečišćenja može se svrstati u rasponu od 25 do 50 % što ovo zemljište čini povećano onečišćenim s obzirom na cink.

Cink, osim što ne prelazi maksimalno dozvoljene koncentracije, je velikim dijelom vezan u rezidualnoj frakciji koja je teško topiva u prirodnim uvjetima pa se može zaključiti da ne predstavlja opasnost za okoliš.

6.2. Mineraloška analiza

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

U originalnim uzorcima u znatnom su udjelu prisutni tinjčasti minerali, 14Å minerali te miješano-slojni minerali. Sa sigurnošću su utvrđeni i plagioklasi, kvarc (čiji udio raste s porastom dubine), feldspati i klorit. U najplićem uzorku (0-20 cm) prisutan je u znatnom udjelu i mineral goethit, a njegovo prisustvo odgovara smeđoj boji tla na toj dubini. Sukladno kiselim uvjetima (nizak pH), 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.).

Na frakciji < 2 μm također je potvrđen goethit u najplićem uzorku i to u dominantnom udjelu, a indicije o njegovoj prisutnosti postoje i na sljedeće dvije dubine uzorkovanja (do 70 cm dubine). Prema Brenko i dr. (2020.) prosječna dubina do vodnog lica na lokaciji Kalinovac-Hrastova Greda iznosi 100 cm, a za vrijeme visokih voda podzemna se voda podiže i do 10 cm dubine. Takva fluktuacija podzemne vode dovodi do saturacije visoko u profilu gdje uslijed oksidativnih uvjeta dolazi do precipitacije željeza te njegove akumulacije. Ovakvi procesi na lokaciji mogu objasniti porijeklo goethita te se rezultati ovog rada podudaraju sa rezultatima dobivenim u prethodnim istraživanjima.

Uz goethit, u frakciji < 2 μm prisutni su 14 Å minerali u dominantnom udjelu. Značajna je i prisutnost miješano-slojnih minerala i kvarca, a u malom udjelu prisutni su i: klorit, kaolinit te ilitični materijal.

7. Zaključak

Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti utjecaj antropogenih onečišćivala na kvalitetu tla i podzemne vode na području Kalinovac-Hrastova Greda. U tu svrhu provedena su detaljna kemijska i mineraloška laboratorijska istraživanja. Glavni zaključci dobiveni na temelju provedenih analiza su:

- Granulometrijska analiza pokazala je da na prvoj dubini uzorkovanja (0-20 cm) dominiraju čestice dimenzija sitnog praha i gline. S porastom dubine udio ovih dviju frakcija se postepeno smanjuje, a na najdubljoj dubini uzorkovanja (70-100 cm) najveći udio u tlu čine čestice dimenzija vrlo sitnog i sitnog pijeska. Dakle, na lokaciji profila s porastom dubine dolazi do porasta veličine čestica.
- Kapacitet kationske zamjene kreće se u rasponu između 22,60 i 8,70 $mmol^{+}/kg$ te dobro korelira sa promjenama u granulometrijskom sastavu. Vrijednosti CEC-a najveće su na prvoj dubini uzorkovanja gdje je prisutan najveći udio čestica veličine sitnog praha i gline. On je najmanji na najvećoj dubini uzorkovanja, odnosno na dubini gdje je određen najmanji udio čestica veličine praha i gline.
- Tlo na lokaciji je relativno kiselo što je u podudarnosti s prethodnim istraživanjima na istoj lokaciji. pH tla je u podudarnosti sa sadržajem karbonata i električnom vodljivosti.
- Mineraloška analiza pokazala je značajan udio goethita u plićim dijelovima profila što se poklapa sa tezom o pogodnosti tala Podravine za formaciju „bog iron“ ležišta željeza (Brenko i dr., 2020.). Mineraloška analiza u podudarnosti je s granulometrijskom analizom i BCR analizom.
- Kadmij se u tlu nalazi u koncentracijama ispod granica detekcija te ne predstavlja opasnost za okoliš. Ukupne koncentracije bakra i cinka u tlu dobivene tretiranjem uzoraka zlatotopkom nalaze se ispod propisanih MDK. Sukladno tome i u okolišu dostupan dio cinka i bakra (Σ= CC+FEMN+OR) ne prelazi MDK pa ova dva elementa također ne predstavljaju opasnost za okoliš.

- Ukupna količina arsena (TOT) u prvih 40 cm profila prelazi maksimalno dozvoljene vrijednosti, međutim najveći dio otpada na arsen vezan u rezidualnoj frakciji pa niti on u postojećim uvjetima ne predstavlja opasnost za okoliš.
- Porijeklo visokih koncentracija As u prvih 20, odnosno 40 cm profila vjerojatno nije poljoprivredna aktivnost. Visoke koncentracije mogu se objasniti taloženjem materijala s povećanim sadržajem As za vrijeme izlaska rijeke Drave iz korita i plavljenja okolnih riječnih terasa što je u skladu s prijašnjim istraživanjima (Kisić i dr. 2017.).

8. Literatura

Brenko T., Borojević Šoštarić S., Ružičić 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 (2020) 13–29.

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**,** 543–556 (1996).

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), 1537, 1996.

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

Duffus, J.H. (2002): „Heavy metals“ – a meaningless term? (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, str. 793-807.

Feletar, D., Feletar, P., (2008). The Natural Basis as a Factor of the Inhabitation of the Upper Croatian Podravina Region. pp. 167–212 Podravina vol. II.

Grisso, R., Allex, M., Holshouser, D, Thomason, W. (2009): Precision Farming Tools: Soil Electrical Conductivity. Virginia Tech, str. 442 – 508

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

Head J., M., (2019.) Formal subdivision of the Quaternary System/Period: Present status and future directions. Quaternary International 500, 32‑51.

Hećimović, I. (1987): Osnovna geološka karta, list Đurđevac 1:100.000. Inst. geol. istraž., Zagreb, Sav. geol. zavod, Beograd.

Hernandez-Soriano M.C., Jimenez-Lopez J.C. (2012). Effects of soil water content and organic matter addition on the speciation and bioavailability of heavy metals. Science of the Total Environment, 423, 55, 2012

Husnjak, S. (2014.) Sistematika Tala Hrvatske (*Eng.* Soil Systematics of Croatia). Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, str. 373

ISO 10390 (2005): Soil quality—determination of pH.– International Organisation for Standardisation, Switzerland

K. Lozo (2015.) Utjecaj crpljenja ugljikovodika na onečišćenje tla kadmijem, živom i arsenom. Diplomski rad, 43 str. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

Kisić I., Nemčić-Jurec J., Bašić F., Zgorelec Ž. (2017.) The origin of arsenic in soils and groundwater of the pannonian part of Croatia. 4th International Symposium on Environmental Management Towards Circular Economy, December 7th – 9th 2016, Zagreb, Croatia

Lukić S. (2017). Usporedba dviju metoda određivanja kapaciteta kationske zamjene. Završni rad, 12 str. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb

Márton, E., Tischler, M., Csontos, L. *et al.* The contact zone between the ALCAPA and Tisza-Dacia mega-tectonic units of Northern Romania in the light of new paleomagnetic data. *Swiss j geosci* **100,** 109–124 (2007).

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

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

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 sequental extraction procedure. European Commision, Belgium.

Romić M., Romić D., Dolanjski D., Stričević I. (2004). Heavy Metals Accumulation in Topsoils from the Wine-growing Regions. Agriculturae Conspectus Scientificus, 69 (1), 1, 2004

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

Ružičić, S. (2013): Model tranporta potencijalno toksičnih elemenata kroz nesaturiranu zonu na području regionalnoga vodocrpilišta Kosnica. Doktorska disertacija, 149 str. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P., (2005). Essentials of Medical Geology – Impacts of the Natural Environment on Public Health. Elsevier

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

Sraka, M. (2016.): Osnove agrikulture – pedološki dio, interna skripta za modul Osnove agrikulture, Zavod za pedologiju, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Stipp SLS, Hansen M, Kristensen R, Hochella MF, Bennedsen L, Dideriksen K, et al. Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment. Chem Geol. 2002; 190(1): 321–37.

Škorić, A. (1990): Postanak, razvoj i sistematika tla. – Posebna izdanja poljoprivredne znanstvene smotre, Fakultet poljoprivrednih znanosti u Zagrebu, Zagreb

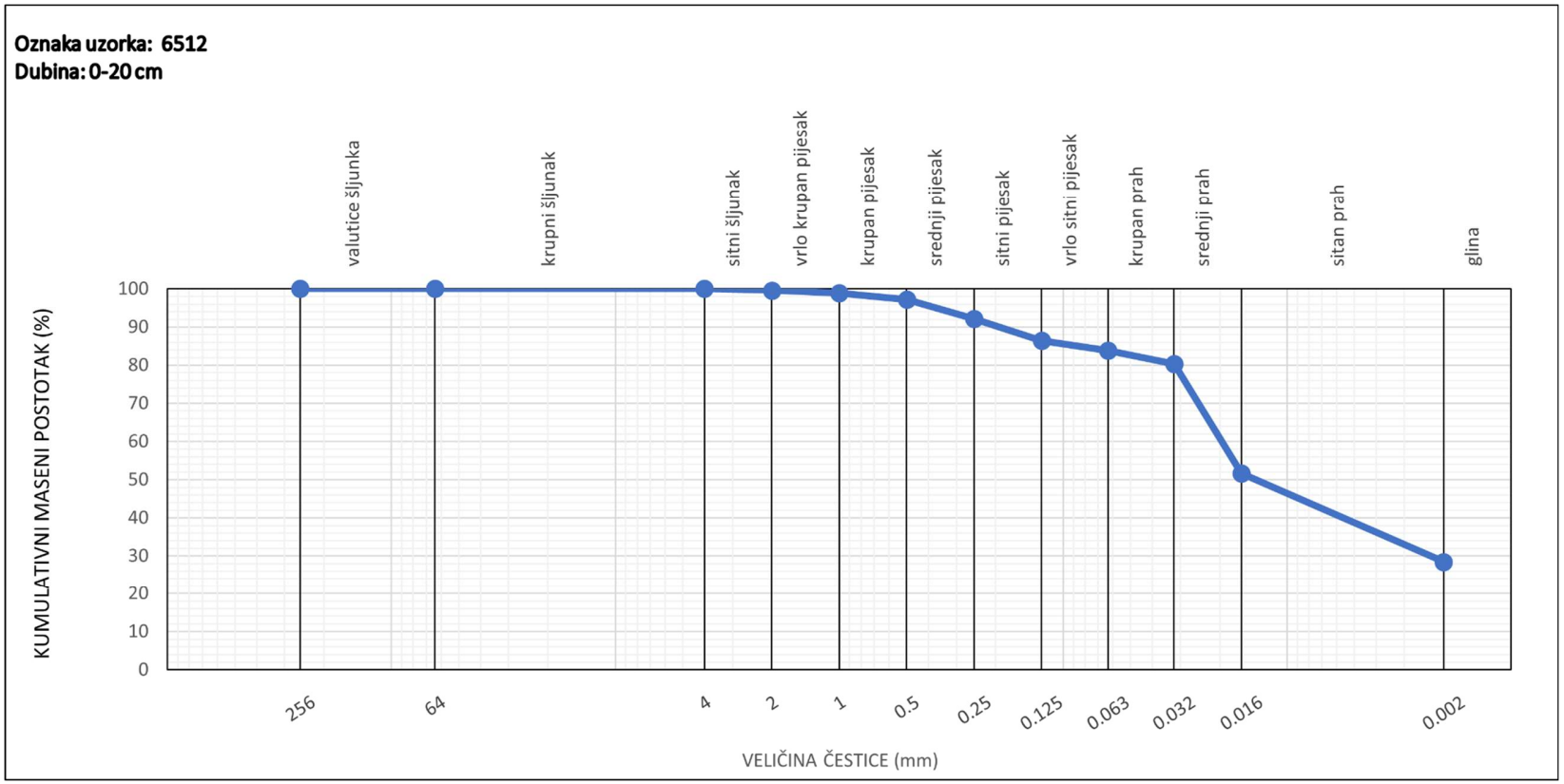
Tomašek I. (2013). Utjecaj rudarskog otpada na okoliš i zdravlje ljudi, Otavi Mountainland, Mountainland, Namibia. Diplomski rad, 97 str. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb

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

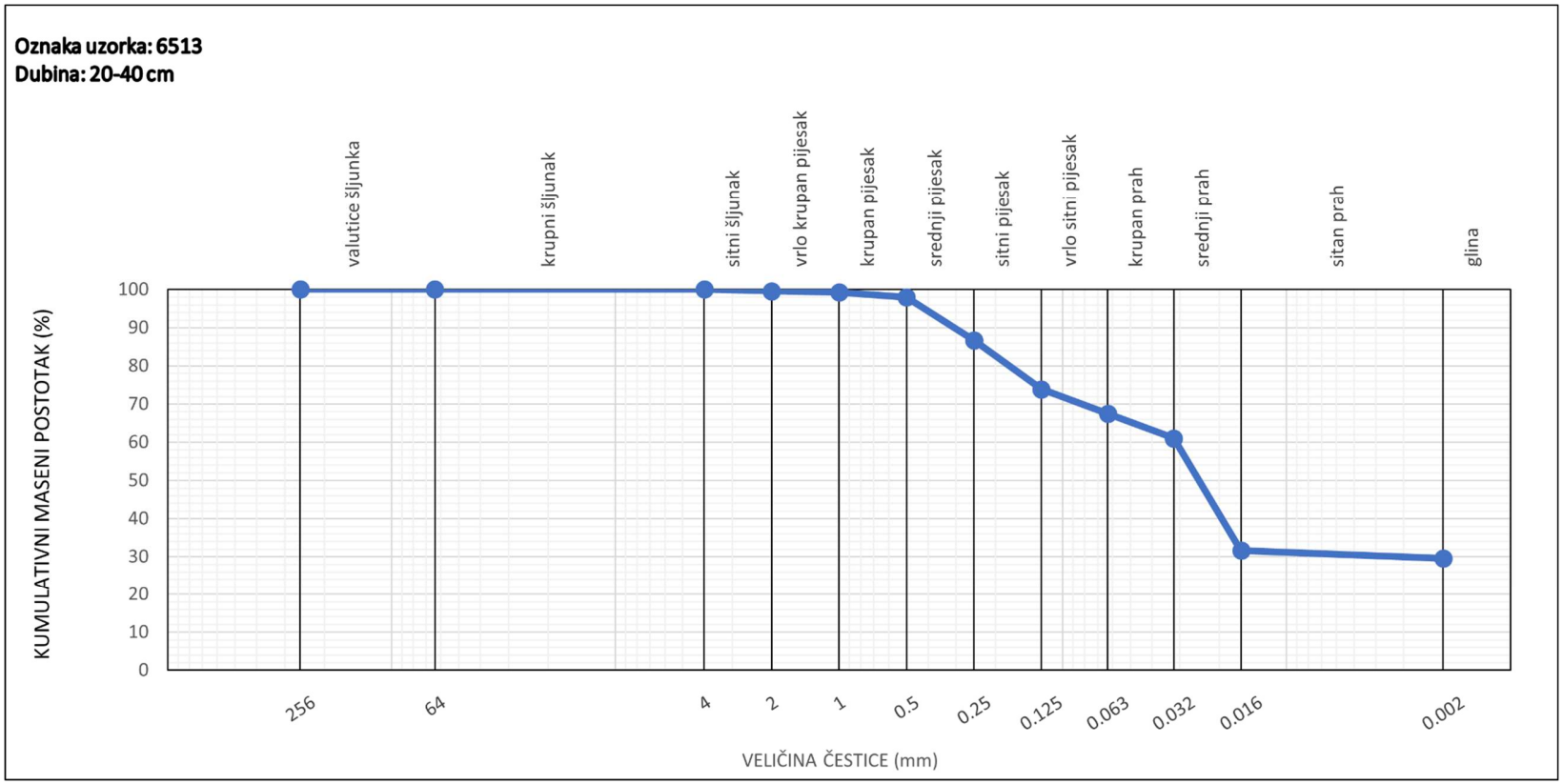
Vig, K., Sethunathan N., Naidu R. (2003). Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review, Advances in Environmental Research 8 (2003) 121–135

Zgorelec, Ž., Grahovac B., Percin A., Jurkovic V., Gandjaeva L., Maurovic N. (2019). Comparison of two different CEC determination methods regarding the soil properties, Agric. conspec. sci. Vol. 84 (2019) No. 2 (151-158)

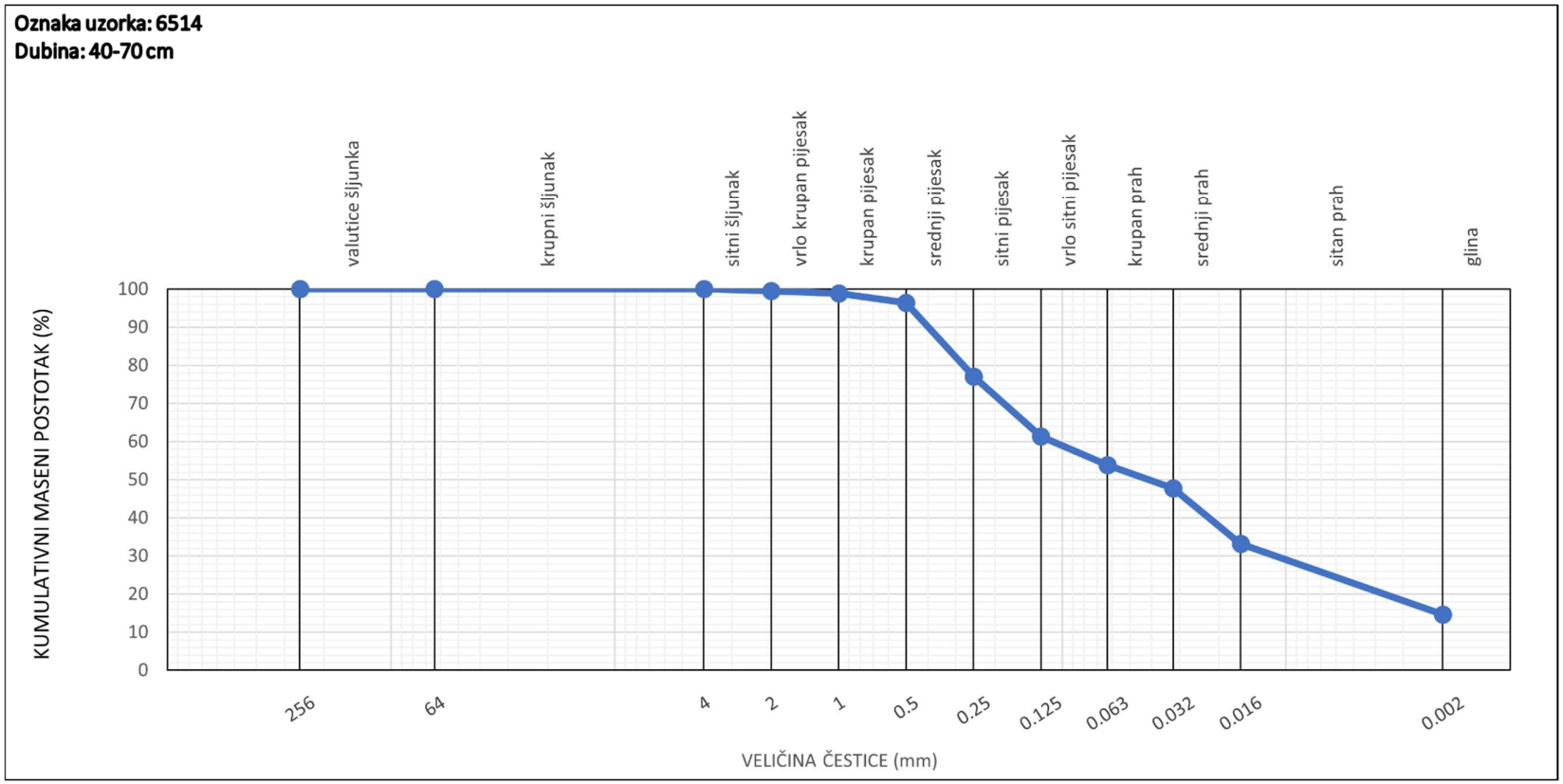
Prilog 1. Granulometrijska krivulja uzorka K-HG 2-1 (6512)



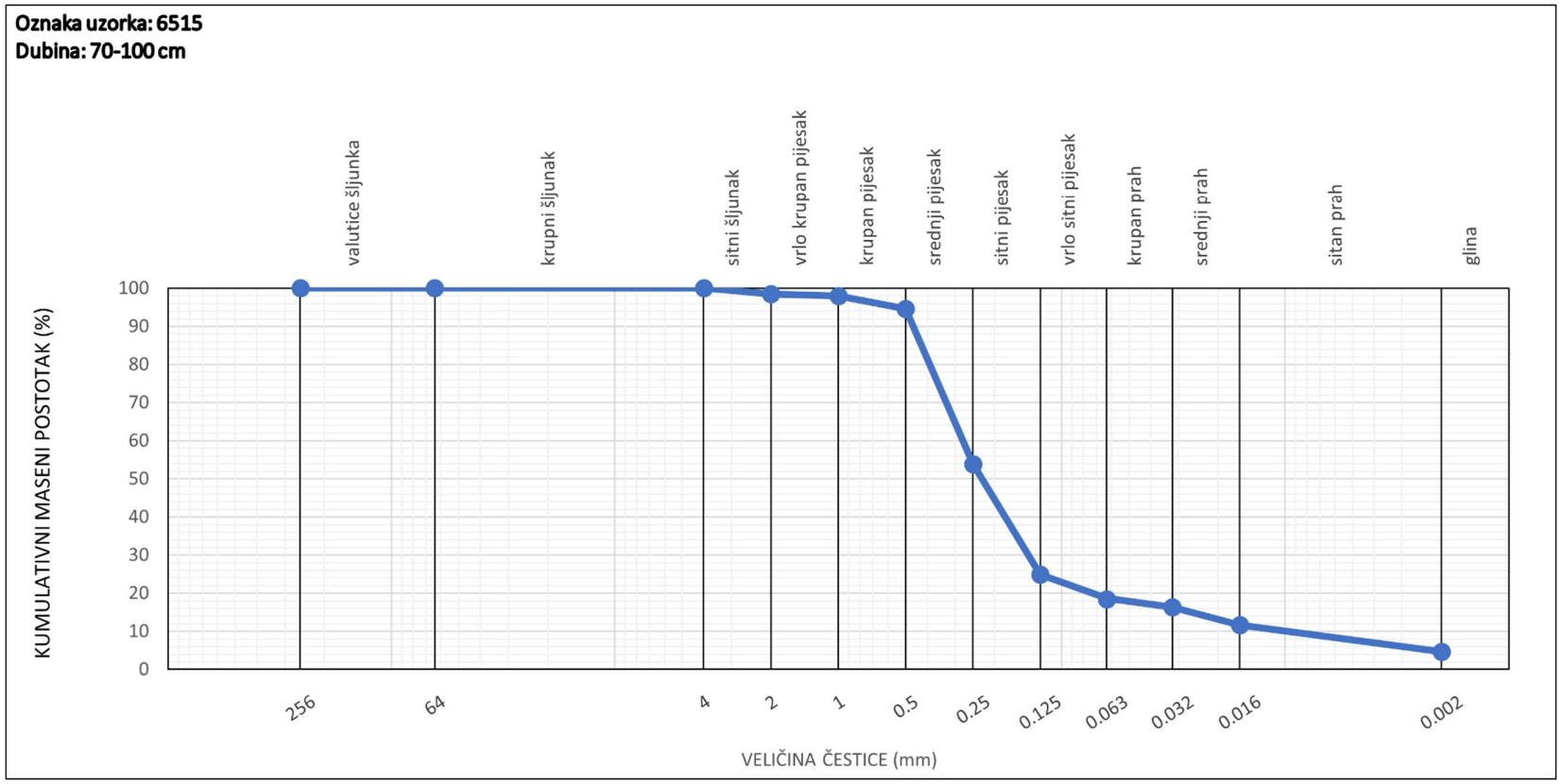
Prilog 2. Granulometrijska krivulja uzorka K-HG 2-2 (6513)



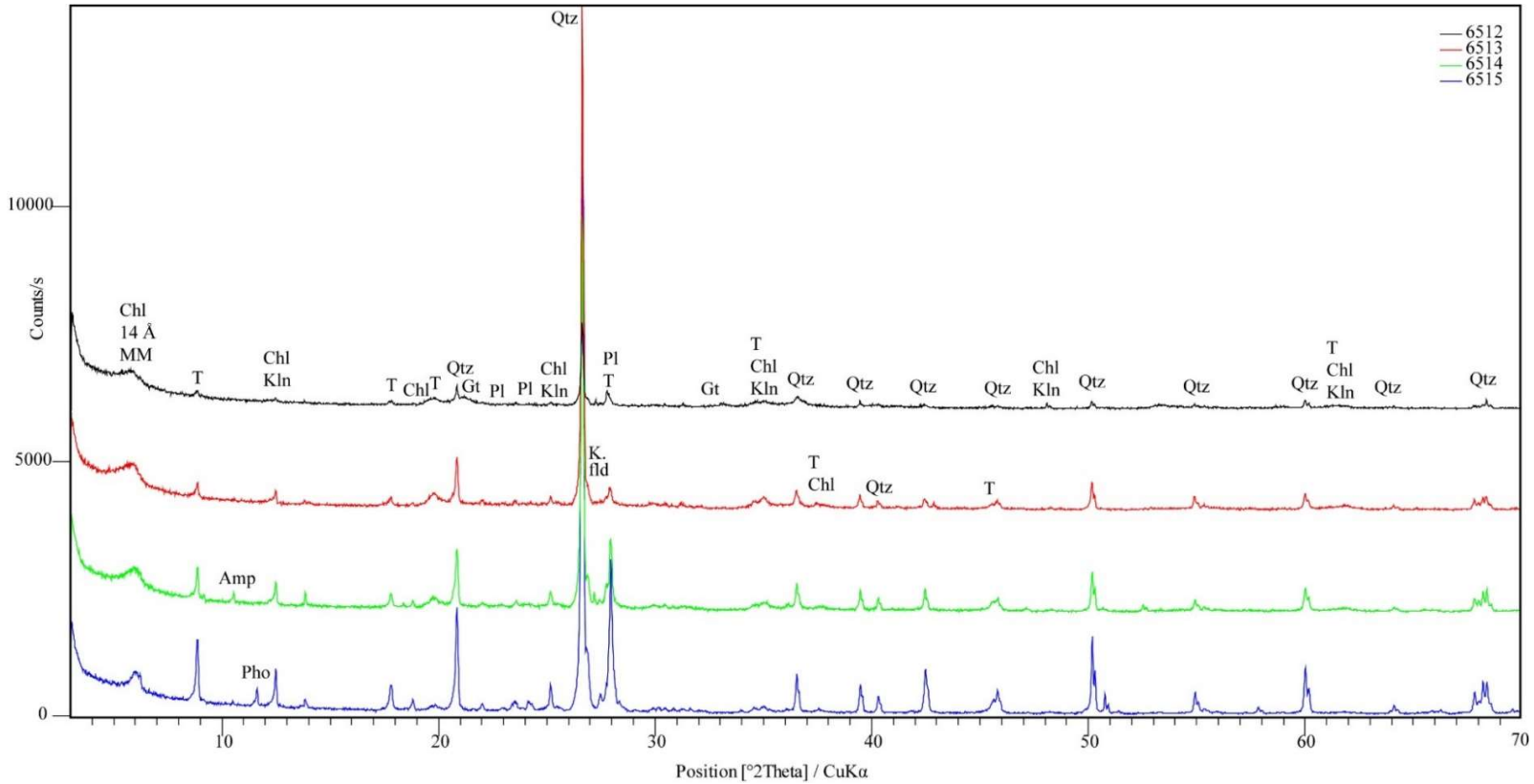
Prilog 3. Granulometrijska krivulja uzorka K-HG 2-3 (6514)



Prilog 4. Granulometrijska krivulja uzorka K-HG 2-4 (6515)

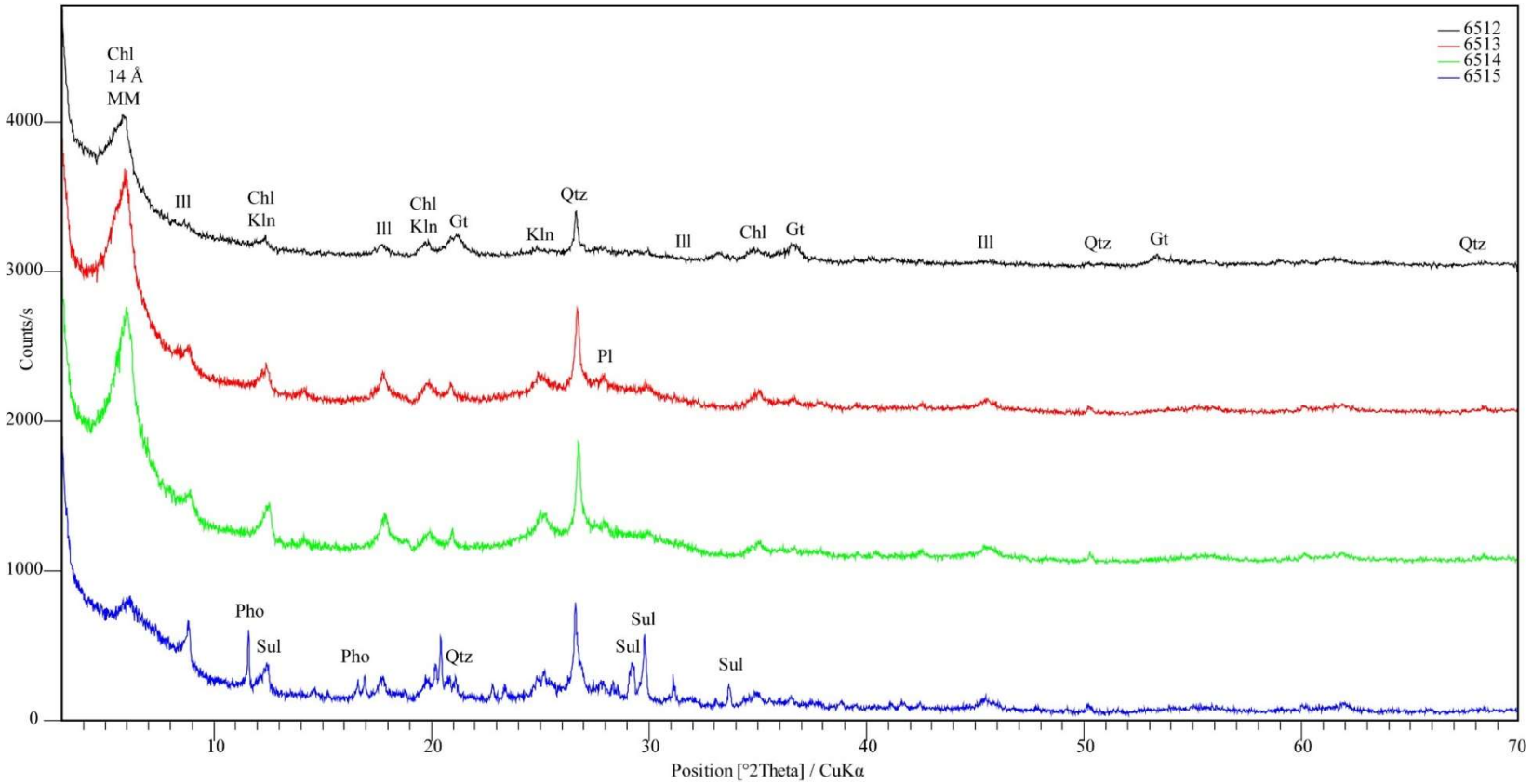


Prilog 5. Difrakcijske slike originalnih uzoraka



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

Prilog 6. Difrakcijske slike glinovite frakcije



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

KLASA: 602-04/20-01/227
URBROJ: 251-70-03-20-2
U Zagrebu, 02.12.2020.

Josip Šušnjar, student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju Vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/20-01/227, UR. BROJ: 251-70-14-20-1 od 29.10.2020. godine priopćujemo temu diplomskog rada koja glasi:

UTJECAJ ANTROPOGENIH ONEČIŠĆIVALA NA TLO I PODZEMNU VODU PODRUČJA KALINOVAC-HRASTOVA GREDA

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)