

Raspodjela i mobilnost arsena i željeza u profilu tla sa Kalinovca-Hrastove Grede, Podravina

Sokolov, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:169:804621>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-18**



Repository / Repozitorij:

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



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

**RASPODJELA I MOBILNOST ARSENA I ŽELJEZA U PROFILU TLA SA
KALINOVCA-HRASTOVE GREDE, PODRAVINA**

Diplomski rad

Ana Sokolov

GI 411

Zagreb, 2022



KLASA: 602-01/22-01/16
URBROJ: 251-70-15-22-2
U Zagrebu, 3. 2. 2022.

Ana Sokolov, studentica

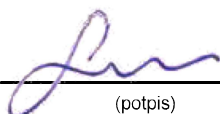
RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/22-01/16, URBROJ: 251-70-15-22-1 od 26. 1. 2022. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

RASPODJELA I MOBILNOST ARSENA I ŽELJEZA U PROFILU TLA SA KALINOVCA-HRASTOVE GREDE, PODRAVINA

Za mentora ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i komentoricu Prof. dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić.

Mentor:



(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

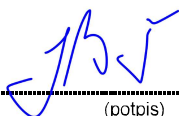


(potpis)

Doc. dr. sc. Zoran Kovač

(titula, ime i prezime)

Komentorica:



(potpis)

Prof. dr. sc. Sibila Borojević
Šoštarić

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:



(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)

Zahvaljujem...

... svojim mentorima izv. prof. dr. sc. Stanku Ružičić i prof. dr. sc. Sibili Borojević Šoštarić na predloženoj temi te na ukazanom povjerenju i pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

... tehničarima Branki Prša i Vinku Baranašić na iznimnoj pomoći tijekom rada u laboratoriju.

... dr. sc. Michaeli Hruškova-Hasan na strpljenju i pomoći tijekom rada u laboratoriju, te na mnogim savjetima i konzultacijama tijekom izrade diplomskog rada.

... asistentu Tomislavu Brenku na materijalima i pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

... posebno se zahvaljujem svim svojim prijateljima, bez kojih studiranje ne bi bilo ovako lijepo i nezaboravno razdoblje ☺

... svojoj sestri Petri, djedu te ostalim članovima obitelji na bezuvjetnoj podršci tijekom cijelog studiranja ♥

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

RASPODJELA I MOBILNOST ARSENA I ŽELJEZA U PROFILU TLA SA KALINOVCA-HRASTOVE GREDE, PODRAVINA

ANA SOKOLOV

Diplomski rad izrađen:

Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine

Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada su uzorci tla s profila Kalinovac-Hrastova Greda u Podravini. Uzeto je ukupno 5 uzoraka i to na različitim dubinama profila: K-HG 1 (0–30 cm), K-HG 2 (30–60 cm), K-HG 3 (60–80 cm), K-HG 4 (80–100 cm) i K-HG 5 (100–130 cm). Cilj rada je bio odrediti raspodjelu i mobilnost arsena i željeza u istraživanom profilu tla. U tu svrhu, provedena su laboratorijska istraživanja određivanja kapaciteta kationske zamjene metodom Cu-triena, sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR), otapanje željezovih (oksi)hidroksida pomoću DCB-a, mineraloška analiza primjenom rendgenskog difraktometra (XRD) i određivanje veličine čestica metodom laserske difrakcije. Na temelju granulometrijskog sastava utvrđeno je da u svim uzorcima dominiraju čestice praha i pijeska, osim u zadnjem uzorku gdje dominira pijesak u odnosu na prah. Mineraloškom analizom utvrđene su pojave goethita, koje posebno dominiraju na dubinama od 60-100 cm, što odgovara dosadašnjim istraživanjima. Duž profila tla od svih uzoraka najveću koncentraciju As i Fe ima uzorak K-HG 3 koji se nalazi na dubini od 60 do 80 cm, što je povezano s oscilacijom podzemne vode (Fe^{2+} se precipitira u Fe^{3+}). Iz dobivenih korelacija, utvrđeno je da je As dominantno vezan za Fe. Usporedbom koncentracija As dobivenih BCR metodom i zlatotopkom netopivog ostatka nakon DCB-a, utvrđeno je da As nije u potpunosti vezan za Fe, već je manjim dijelom vezan i za rezidualnu frakciju. Usporedbom koncentracija As i Fe dobivenih ICP-MS metodom iz dosadašnjih istraživanja s BCR metodom, utvrđeno je da su veće koncentracije dobivene ICP-MS metodom. Na temelju rezultata BCR metode, utvrđeno je da nije pouzdana za određivanje distribucije Fe po frakcijama tla u uzorcima bogatim željezovim oksidima. To u ovom slučaju vrijedi i za As jer je dominantno vezan za Fe.

Ključne riječi: arsen, željezo, Kalinovac-Hrastova Greda, BCR, DCB, AAS

Diplomski rad sadrži:

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Mentor: dr. sc. Stanko Ružičić, izvanredni profesor RGNF

Komentor: dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić, redovita profesorica RGNF

Ocjenjivači: dr. sc. Stanko Ružičić, izvanredni profesor RGNF

dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić, redovita profesorica RGNF

dr. sc. Goran Durn, redoviti profesor u trajnom zvanju RGNF

Datum obrane: 11.2.2022.

Faculty of Mining, Geology and

Petroleum Engineering

**DISTRIBUTION AND MOBILITY OF ARSENIC AND IRON IN SOIL PROFILE AT
KALINOVAC-HRASTOVA GREDA, PODRAVINA**

ANA SOKOLOV

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Resources
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Abstract

Study subjects of this master's thesis were soil samples collected at Kalinovac-Hrastova Greda in the Podravina region. The total of five samples were collected at different depths in the following profiles: K-HG 1 (0–30 cm), K-HG 2 (30–60 cm), K-HG 3 (60–80 cm), K-HG 4 (80–100 cm) and K-HG 5 (100–130 cm). The goal of this master's thesis was to determine the distribution and mobility of arsenic and iron in the soil profile. For that purpose, laboratory research was performed by means of cation exchange capacity using the Cu-trien, BCR sequential extraction procedure, dissolution of iron oxide-hydroxide by DCB, X-ray diffraction (XRD) and determination of grain size by laser diffraction. Based on granulometry composition, the predominant presence of silt and sand particles was confirmed in all the samples except the last, where sand was more dominant than silt. Occurrences of goethite, which are dominant at depths from 60 to 100 cm, were determined through mineralogical analysis and correspond to previous studies. The K-HG 3 sample, positioned 60-80 cm in depth, contains the highest concentrations of As and Fe which are correlated with underground water oscillation, when Fe^{2+} precipitates into Fe^{3+} . Arsenic is dominantly connected to iron which was determined from conducted correlations. The comparison of As concentrations obtained by BCR to those obtained using the aqua regia on the insoluble residue after the DCB, proved that As is mostly linked to Fe and residual fraction in minority. The comparison of As and Fe concentrations obtained by ICP-MS from previous studies to those obtained by using the BCR method confirmed the higher concentrations of elements when measured by ICP-MS. Based on results obtained with the BCR, it was assessed that the method wasn't reliable for determination of well crystallized Fe-minerals per individual soil fractions. In our case, this also applies for As which is dominantly connected to Fe.

Keywords: arsenic, iron, Kalinovac-Hrastova Greda, BCR, DCB, AAS

Thesis contains: 47 pages, 34 figures, 13 tables and 42 references.

Original in: Croatian

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

Supervisor: Assoc. Prof. Stanko Ružičić, PhD

Co-supervisor: Prof. Sibila Borojević Šoštarić, PhD

Reviewers: Assoc. Prof. Stanko Ružičić, PhD

Prof. Sibila Borojević Šoštarić, PhD

Prof. Goran Durn, PhD

Date of defense: February 11, 2022

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I ZNAČAJKE ISTRAŽIVANOG TERENA	3
3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE.....	4
4. PEDOLOŠKE KARAKTERISTIKE	7
5. UZORKOVANJE NA TERENU	9
6. LABORATORIJSKE METODE ISTRAŽIVANJA	10
6.1. Određivanje veličine čestica metodom laserske difrakcije	10
6.2. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)	11
6.3. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)	13
6.4. Otapanje željezovih (oksi)hidroksida uz pomoć DCB-a	15
6.5. Određivanje koncentracije elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije	16
6.5.1. Plamena tehnika.....	17
6.5.2. Hidridna tehnika	19
6.6. Određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC) metodom Cu–trien	20
7. REZULTATI ISTRAŽIVANJA.....	22
7.1. Rezultati određivanja veličine čestica laserskim granulometrom	22
7.2. Rezultati rendgenske difrakcijske analize (XRD)	25
7.3. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)	27
7.3.1. Željezo (Fe).....	27
7.3.2. Arsen (As)	28
7.4. DCB i zlatotopka na izvornim uzorcima tla	29
7.4.1. Željezo (Fe).....	29
7.4.2. Arsen (As)	31
7.5. Kapacitet kationske zamjene (CEC) metodom Cu–trien.....	33
8. DISKUSIJA	34
8.1. Granulometrijska i mineraloška svojstva tla	34
8.2. Usporedba volumnih udjela gline sa CEC–om	34
8.3. Usporedba rezultata DCB, BCR i ICP-MS metode.....	35
8.3.1. Željezo (Fe).....	35
8.3.2. Arsen (As)	39
8.3.3. Korelacija As i Fe	42

8.3.4. Utjecaj podzemne vode na povećanje koncentracija As i Fe	43
9. ZAKLJUČAK.....	44
10. LITERATURA.....	46

POPIS SLIKA

Slika 2–1. Geografski položaj Općine Kalinovac. Crvenim kružićem na karti je prikazana lokacija profila K–HG (preuzeto s Google maps). Slika na lijevoj strani preuzeto s KHP... 3	
Slika 3–1. Isječak Osnovne geološke karte list Đurđevac, L33–71, M 1:100 000 (Hećimović i dr., 1986), pri čemu crveni kružić označava lokaciju profila K–HG. 4	
Slika 4–1. Pedološka karta šireg područja istraživanja s označenom lokacijom profila tla (modificirano prema Brenko i dr., 2020)..... 7	
Slika 4–2. Shematski prikaz profila tla s vidljivim Fe redoksimorfnim značajkama i razinama podzemne vode (modificirano prema Brenko i dr., 2020)..... 8	
Slika 5–1. Uzorkovanje na profilu K–HG. 9	
Slika 5–2. Shematski prikaz profila tla zajedno s profilom tla na terenu. 9	
Slika 6–1. Laserski granulometar (Beckman Coulter LS 13 320) na Institutu Ruđer Bošković. 11	
Slika 6–2. Grafički prikaz Braggovog zakona (Slovenec, 2011). 13	
Slika 6–3. a) kivete stavljene u vodenu kupelj, b) kivete stavljene na centrifugiranje (foto: Lara Antoš). 16	
Slika 6–4. PerkinElmer AAnalyst 700 (Lazić, 2018). 17	
Slika 6–5. Princip rada AAS, plamena tehnika (Milas, 2016). 18	
Slika 6–6. Uzorci pripremljeni BCR metodom za mjerenje plamenom tehnikom..... 18	
Slika 6–7. Hidridna tehnika (Milas, 2016). 19	
Slika 6–8. Mjerenje As hidridnom tehnikom na AAS Perkins Elmer AAnalyst 700. 20	
Slika 6–9. a) Pripremljeni uzorci za analizu kapaciteta kationske zamjene metodom Cu–trien, b) Zeiss SPEKOL 1100 spektrofotometar..... 21	
Slika 7–1. Grafički prikaz raspodjela veličine čestica u uzorku K–HG 1. 22	
Slika 7–2. Grafički prikaz raspodjela veličine čestica u uzorku K–HG 2. 23	
Slika 7–3. Grafički prikaz raspodjela veličine čestica u uzorku K–HG 3. 23	
Slika 7–5. Grafički prikaz raspodjele veličine čestica u uzorku K–HG 5. 24	
Slika 7–6. Difrakcijske slike uzoraka 5868–5872 dobivene XRD analizom. 26	
Slika 7–7. Koncentracije Fe(%) u pojedinim frakcijama tla. 28	
Slika 7–8. Koncentracije As (mg/kg) u pojedinim frakcijama profila tla. 29	
Slika 7–9. Koncentracije Fe (%) u uzorcima tla tretirani DCB metodom..... 30	
Slika 7–10. Koncentracije As (mg/kg) u uzorcima (DCB) koji su tretirani zlatotopkom... 32	
Slika 7–11. Prikaz distribucije CEC-a na profilu tla. 33	
Slika 8–1. Usporedba krivulje koja predstavlja volumne udjele gline (%) s krivuljom distribucije CEC-a (meq/100 g) u odnosu na dubinu. 35	
Slika 8–2. Usporedba koncentracija Fe dobivenih BCR i DCB metodama. 36	
Slika 8–3. Usporedba koncentracija Fe BCR i ICP-MS metodama. 37	
Slika 8–4. Usporedba koncentracija Fe dobivenih razlikom ICP-MS i DCB metode i zbroja OR/SUL I RES frakcije. 38	
Slika 8–5. Usporedba dobivenih koncentracija As BCR metodom i zlatotopkom netopivog ostatka nakon DCB-a..... 40	
Slika 8–6. Usporedba dobivenih koncentracija As BCR i ICP-MS metodama. 41	
Slika 8–7. Korelacija koncentracija As(mg/kg) i Fe (w%) dobivenih BCR metodom. 42	

Slika 8–8. Korelacija koncentracija As i Fe dobivenih zlatotopkom netopivog ostatka nakon DCB–a.	43
Slika 8–9. Korelacija koncentracija As (mg/kg) i Fe ₂ O ₃ (w%) dobivenih ICP-MS metodom (modificirano prema Brenko i dr., 2020).....	43

POPIS TABLICA

Tablica 6–1. Terenske i laboratorijske oznake uzoraka na određenim dubinama uzorkovanja.	10
Tablica 6–2. Osnovna četiri koraka sekvencijske ekstrakcijske analize (Rauret i dr., 2001).	14
Tablica 7–1. Volumni udjeli gline, praha i pijeska u pojedinim uzorcima.	22
Tablica 7–2. Rezultati zastupljenosti minerala metodom rendgenske difrakcije uzoraka < 2 mm.	25
Tablica 7–3. Koncentracije Fe (%) u pojedinim frakcijama profila tla (IGD=ispod granica detekcije).	27
Tablica 7–4. Koncentracija As (mg/kg) u pojedinim frakcijama profila tla (IGD=ispod granica detekcije).....	29
Tablica 7–5. Koncentracije Fe (%) u uzorcima tla tretiranim DCB metodom.....	30
Tablica 7–6. Koncentracije Fe (%) dobiveni zlatotopkom netopivog ostatka nakon DCB-a.	31
Tablica 7–7. Koncentracija As (mg/kg) u uzorcima netopivog ostatka (DCB) koji su tretirani zlatotopkom (IGD=ispod granica detekcije).....	32
Tablica 7–8. Rezultati određivanja CEC–a metodom Cu–triena.	33
Tablica 8–1. Usporedba koncentracija Fe BCR i ICP-MS metodama u % (izvor podataka ICP-MS metode: Brenko i dr., 2020).	37
Tablica 8–2. Usporedba koncentracije Fe (%) dobivenih razlikom ICP-MS i DCB metode sa zbrojem OR/SUL i RES frakcije.	38
Tablica 8–3. Usporedba dobivenih koncentracija As BCR i ICP-MS metodama u mg/kg (izvor podataka ICP-MS metode: modificirano Brenko i dr., 2020).....	41

1. UVOD

Tijekom arheoloških istraživanja na području Podravine, pronađena su brojna nalazišta, koja su nekada davno služila kao mjesta za taljenje i kovanje željezne rude. Analizom radioaktivnog ugljika (^{14}C) iz istraženih peći i popratnih arheoloških tvorevina, dokazano je da se postupak taljenja željezne rude na tim mjestima odvijao tijekom kasne antike i ranog srednjeg vijeka (Sekelj Ivančan i Marković, 2017). U neposrednoj blizini arheoloških nalazišta izbušeno je ukupno 44 profila tla, od kojih je 6 odabrano za daljnje mineraloške, geokemijske i teksturne analize zbog znatno vidljivih redoksimorfničkih značajki (Brenko i dr., 2020). Zbog iznadprosječnih koncentracija željeza u tlu, pretpostavlja se da je područje Podravine pogodno za stvaranje močvarne željezne rude („bog iron ore“).

Tijekom srpnja 2017. radi potreba doktorskog istraživanja T. Brenka prikupljeno je pet uzoraka tla na profilu Kalinovac–Hrastova Greda (K–HG) koji se nalazi na poljoprivrednom zemljištu (kukuruzištu) u naselju Hrastova Greda koje pripada općini Kalinovac u Podravini. U odnosu na ostalih pet izabranih profila, kemijskom analizom utvrđeno je da profil K–HG ima najveći sadržaj željeza, ali ujedno i arsena.

Područje istraživanja strukturno pripada Panonskom bazenskom sustavu. Prema Varsányi i Kovács (2006) pretpostavlja se da su glavni izvori As i Fe na tom području (Mađarska) stijene koje se troše uslijed toka rijeke. Prema rezultatima iz studije, omjer As/Fe u podzemnoj vodi daleko je veći od istog omjera u sedimentima, pa je tako u podzemnim vodama log As/Fe između -2,92 i 0,06, a u sedimentima između -4,10 i 3,53 te -3,33 i -2,79.

Dosadašnjim istraživanjima na području istočne Hrvatske u podzemnim vodama utvrđene su visoke koncentracije Fe i As, drugih elemenata poput mangana te spojeva amonijaka i organskih supstanci. Koncentracije As na tom području variraju između 10 i 610 $\mu\text{g/L}$ (Habuda-Stanić i dr., 2007). Prema Ujević (2010) najvjerojatniji izvori As na tom području su minerali taloženi u dublje smještenim vodonosnicima tijekom srednjeg i gornjeg pleistocena, u vrijeme taloženja propusnih sedimenta, koji sadrže i do 653 mg/kg As.

U Dravskoj depresiji, gdje podzemna voda sadrži veće koncentracije As i Fe, moguća je mobilizacija As putem reduktivnog otapanja Fe oksida. U jugoistočnom dijelu Dravske depresije i u Savskoj depresiji, podzemne vode sadrže niže koncentracije Fe i veće koncentracije As kao i viši pH (Ujević i dr., 2010).

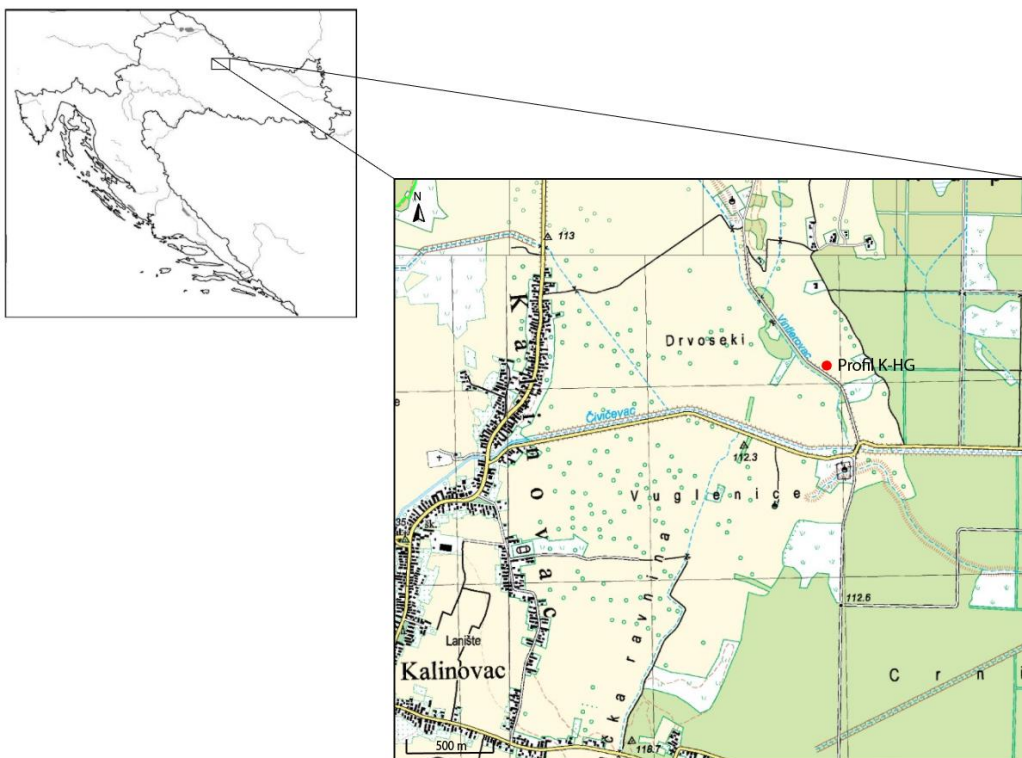
Prema Ujević Bošnjak i dr. (2013) izmjerene koncentracije Fe na području istočne Hrvatske variraju u rasponu od 34,4 do 94,1 g/kg.

Cilj ovog rada je odrediti raspodjelu i mobilnost arsena i željeza u frakcijama tla na području Kalinovca-Hrastove Grede u Podravini. U tu svrhu, provedena su laboratorijska istraživanja određivanja kapaciteta kationske zamjene metodom Cu–triena, sekvencijska ekstrakcijska analiza, otapanje željezovih (oksi)hidroksida pomoću DCB–a, XRD analiza frakcije čestica i određivanje veličine čestica metodom laserske difrakcije, čiji će rezultati biti prikazani dalje u radu.

2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I ZNAČAJKE ISTRAŽIVANOG TERENA

Lokacija uzorkovanja nalazi se u naselju Hrastova Greda koje pripada općini Kalinovac, udaljenoj nekoliko kilometara jugoistočno od grada Đurđevca (slika 2–1).

Općina Kalinovac pripada Koprivničko–križevačkoj županiji. Nalazi se na području Podravine između rijeke Drave na sjeveru i planine Bilogore na jugu. Površina koju općina pokriva iznosi 27,39 km².



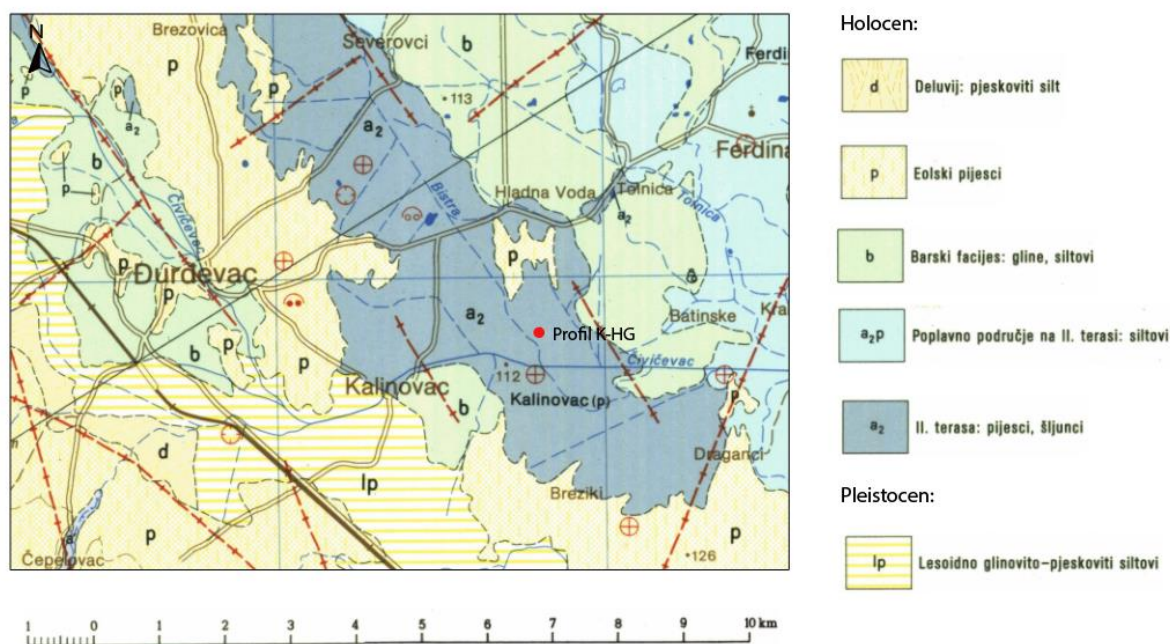
Slika 2–1. Geografski položaj Općine Kalinovac. Crvenim kružićem na karti je prikazana lokacija profila K–HG (preuzeto s Google maps). Slika na lijevoj strani preuzeto s KHP.

Sjeverozapadno od Općine Kalinovac nalaze se Đurđevački pijesci koji su zaštićeno botaničko područje i ostaci jedine hrvatske pustinje. Područje je karakteristično po vidljivim oblicima pješćanih dina, odnosno ostacima „hrvatske Sahare“, te po velikom broju endemskih vrsta te jedinstvene flore i faune (preuzeto s Priroda Hrvatske).

Klima na području istraživanja je umjereno kontinentalna sa središnjom godišnjom temperaturom 9,6 °C. Na klimu znatan utjecaj ima Panonska nizina i veliki planinski sustavi Alpe i Dinaridi (koji slabe utjecaj Sredozemnog mora) pa je tako Đurđevac prijelazno područje iz umjereno semihumidne u stepskoaridnu panonsku klimatsku zonu. Padaline se kontinuirano javljaju kroz cijelu godinu, gdje godišnje padne 842 mm padalina. Broj kišnih dana iznosi 127 (preuzeto s web stranice grada Đurđevca).

3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE

Na isječku Osnovne geološke karte OGK SFRJ, lista Đurđevac L 33–71, M 1:100 000 (Hećimović i dr., 1986) prikazana je lokacija uzorkovanja koja se nalazi u naselju Hrastova Greda (slika 3–1).



Slika 3–1. Isječak Osnovne geološke karte list Đurđevac, L33–71, M 1:100 000 (Hećimović i dr., 1986), pri čemu crveni kružić označava lokaciju profila K–HG.

Područje istraživanja nalazi se u Podravini te strukturno pripada Panonskom bazenskom sustavu. Panonski bazenski sustav je zalučni bazen koji je na sjeveru okružen zapadnim i središnjim Karpatima, na zapadu s južnim i istočnim Alpama, na istoku s istočnim Karpatima i na jugu s Dinaridima. Tijekom miocena, Jadranska ploča se premještala prema Alpama odnosno prema Euroaziji i tako se dio tektono–stratigrafskih jedinica u Alpama lateralnom ekstruzijom preselio u prostor Panonskog bazenskog sustava. Njegova podloga se sastoji od Alcapa bloka na sjeveru i Tisza–Dacia bloka na jugu (Schmid i dr., 2008). Panonski bazenski sustav je nizinsko područje veličine oko 128745 km². Prema Brenko i dr. (2020) prosječna nadmorska visina hrvatskog dijela Panonskog bazenskog sustava iznosi 120 m.

Krajem pleistocena i početkom holocena nastala je velika aluvijalna ravnica s rijekom Dravom i njenim pritocima. Aluvijalna ravnica sastoji se od tri riječne terase. Najstarija je treća riječna terasa, koja je nastala krajem pleistocena. Karakteristično za nju su lesno glineno–pjeskoviti muljevi. Druga dravska terasa je erozijsko–akumulacijskog karaktera,

nastala tijekom drugog Würmskog interglacijala (Prelogović i Velić, 1988). S obzirom na mineralni sastav (Mutić, 1975) pretpostavlja se da je materijal nastao na istoku Alpi. Prva terasa je najmlađa i nastala je tijekom trećeg Würmskog interglacijala. Površina terase je neravna i često poplavljena tijekom visokih vodostaja (Šimunić i dr., 1990).

Taloženje sedimenta neogena i kvartara rezultat je transporta i odlaganje materijala rijekama u Panonskom bazenskom sustavu većinom iz Alpi. Područje istraživanja je prekriveno *kvartarnim sedimentima*.

Jugoistočno od područja istraživanja, točnije između mjesta Đurđevca i Virja rasprostranjeni su *lesoidni glinovito–pjeskoviti siltovi (lp)* koji izgrađuju pleistocensku, treću dravsku terasu. Naslage su većinom eolskog porijekla, te su taložene diskordantno na šljuncima i pijescima treće dravske terase. Zbog povremenog preplavlivanja terase, postojali su jezersko–barsko–kopneni uvjeti sedimentacije. U periodu toplije i vlažne klime, zbog nastanka jezera, taloženi su silti pijesci sive boje. Povlačenjem vode zaostajale su močvare gdje se taložio glinoviti materijal. Za vrijeme hladne i suhe klime kada se voda potpuno povukla, taložen je silt (les) smeđe boje. Debljina naslaga je najčešće oko 2 metra, a maksimalno može dosežati do 10 metara (Hećimović i dr., 1986).

Prema Hećimović i dr. (1986) područje istraživanja se nalazi u geološkoj jedinici *pijesci i šljunci II. terase (a₂)* (slika 3–1). Uobičajeno su prekriveni poplavnim ili eolsko barskim sedimentima. Uglavnom se radi o pijescima, pjeskovitim šljuncima i šljunkovitim pijescima, sive do sivoplave boje. Dimenzije valutica šljunka su najčešće od 2 do 5 cm. Nakon taloženja lesoidnih glinovito–pjeskovitih siltova, ove naslage su akumulirane u holocenu. Debljina sedimenta druge terase iznosi oko 20 m.

Sedimenti poplavnog područja na II. terasi (a_{2p}) nalaze se istočno od profila K–HG. Sedimenti su građeni od sitnozrnatih pijesaka, pjeskovitih siltova i siltova, te leže izravno na *pijescima i pjeskovitim šljuncima (a₂)*, pa je samim time mineralni sastav vrlo sličan. Do sedimentacije je došlo za vrijeme visokih voda rijeke Drave, odnosno kada je došlo do preplavlivanja druge terase. Rezultat toga je taloženje muljevitog do sitnozrnatog materijala sivosmeđe, smeđe i smeđesive boje. Učestale debljine sedimenta iznose od 1 do 2 m (Hećimović i dr., 1986).

Barski sedimenti (b) su široko rasprostranjeni oko područja istraživanja, gdje su uglavnom predstavljeni siltoznim glinama, glinovitim i pjeskovito–glinovitim siltom. Boje su crne,

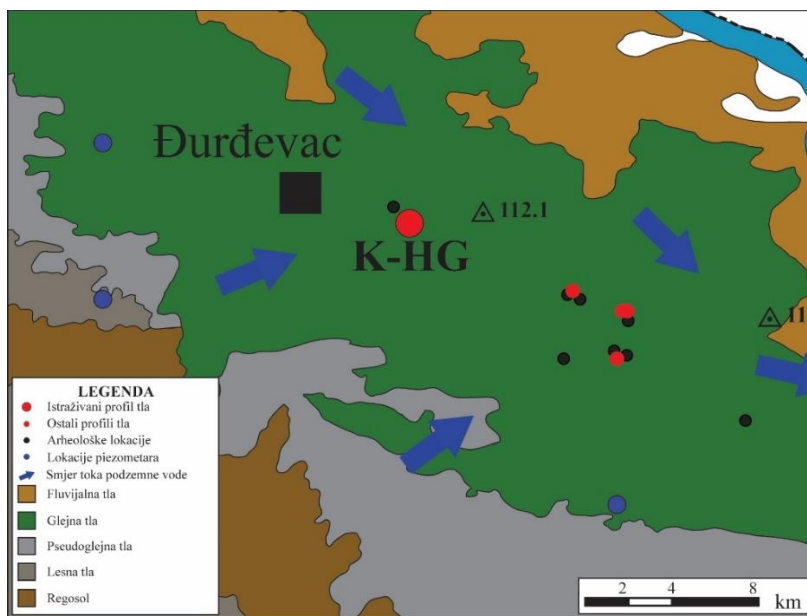
sivoplave i tamnosmeđe. Nastali su taloženjem glinovito–pjeskovitih siltova u močvarama koji su tamo dospjeli pretaloživanjem s treće terase (Hećimović i dr., 1986).

Prema Hećimović i dr. (1986) *eolski pijesci (p)* u Dravskoj nizini leže na pijescima i šljuncima druge terase, a negdje i na barskim sedimentima. Do eolskog transporta tih pijesaka u prostore koji oni danas zauzimaju došlo je djelovanjem snažnih vjetrova na nekonsolidirane pijeske, pa su tako stvarane dine i međudinski prostori. Eolski sedimenti su predstavljeni sitnozrnatim i srednjezrnatim pijescima te siltnim pijescima.

Istočno od Kalinovca te južno od Đurđevca se protežu naslage *deluvija (d)*. Sastoje se od siltoznog pijeska do pjeskovitog silta. Naslage su nastale pretaložavanjem eolskog pijeska i rastrošenog lesa s padina Bilogore. Debljina naslaga je do 2 metra (Hećimović i dr., 1986).

4. PEDOLOŠKE KARAKTERISTIKE

Na pedološkoj karti šireg područja istraživanja, profil K–HG (slika 4–1) nalazi se na hipogleju odnosno močvarnom glejnom tlu (*eng. Gleysol*). Prema Husnjak (2014) u znanstvenoj–stručnoj literaturi Hrvatske močvarno glejno tlo je najčešće korišten naziv za hipoglej.



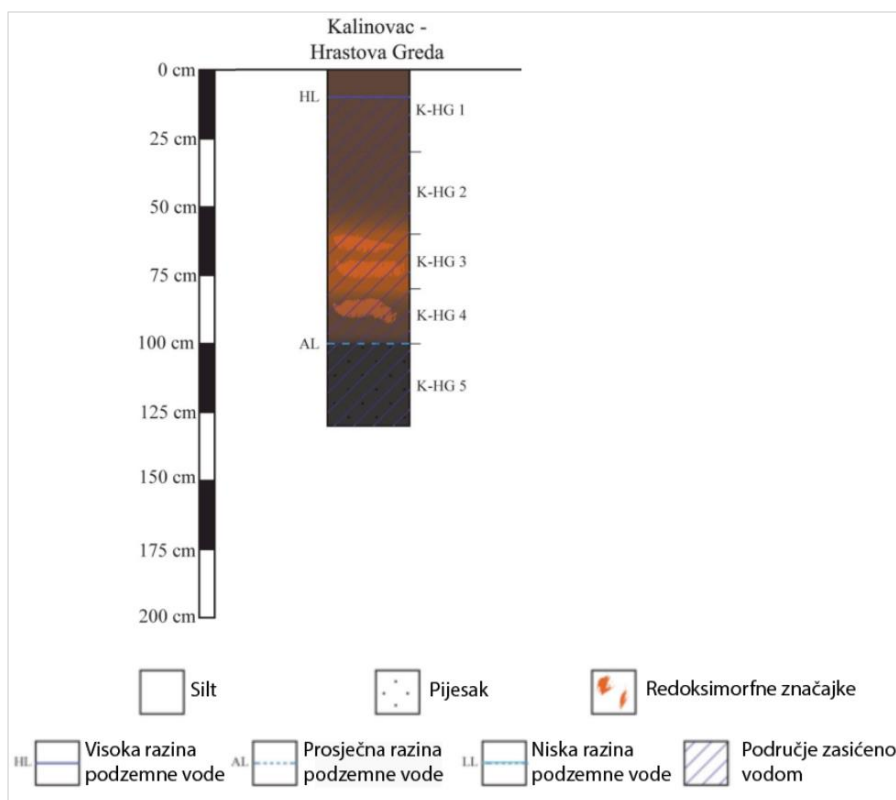
Slika 4–1. Pedološka karta šireg područja istraživanja s označenom lokacijom profila tla (modificirano prema Brenko i dr., 2020).

Na području Hrvatske močvarno glejno tlo se javlja zbog specifične kombinacije pedogenetskih čimbenika, gdje velik utjecaj ima matični supstrat, vegetacijski pokrov i reljef, za razliku od klimatskih obilježja koja nemaju znatan utjecaj za nastanak ovakvog tipa tla. Močvarno glejna tla nastaju na području mikrodepresija, s obično relativno plitkim podzemnim vodama koje često vrlo nakratko dolaze do površine (male oscilacije). No ipak najveći dio ovih tala nastaje na matičnom supstratu koji čine stariji fluvijalni nanosi pjeskovitog do glinovito ilovastog teksturnog sastava. Fluvijalni nanosi imaju dobru horizontalnu i vertikalnu vodopropusnost (Husnjak, 2014.)

Ujedno je postanak i razvoj ovog tla povezan s režimom vlaženja podzemnim vodama. Karakteristično za ovu vrstu tla je i hidromorfizam koji se povećava s dubinom. Obilježje podzemnih voda u močvarno glejnom tlu je smanjeni sadržaj kisika, zbog dubljeg zadržavanja u tlu, odnosno zbog manjeg kretanja i dotoka svježih voda, pa su time izraženiji znakovi reduksijski procesa.

Prema Husnjak (2014) u zoni stalne prisutnosti vode zbog anaerobnih uvjeta stvara se niski ili/i negativni redoks potencijal, pa napreduje proces redukcije prilikom čega nastaju spojevi dvovalentnog željeza i mangana, čime zona ima plavkastu, zelenkastu i sivkastu boju.

U zoni povremene prisutnosti vode (povremenih anaerobnih uvjeta) izmjenjuju se reduktivni i oksidativni uvjeti gdje prevladavaju znakovi sekundarne oksidacije poput rđastih mazotina (tamne mrlje i kongrecije) koje sadrže oksidirane spojeve željeza i mangana, nastale u vrijeme većeg redoks potencijala i anaerobnih uvjeta. Slika 4–2. prikazuje shematski prikaz profila tla s vidljivim Fe redoksimorfim značajkama na dubini od 50 cm do 100 cm, odnosno u zoni povremene prisutnosti vode u kojoj je najizraženije osciliranje podzemne vode.



Slika 4–2. Shematski prikaz profila tla s vidljivim Fe redoksimorfim značajkama i razinama podzemne vode (modificirano prema Brenko i dr., 2020).

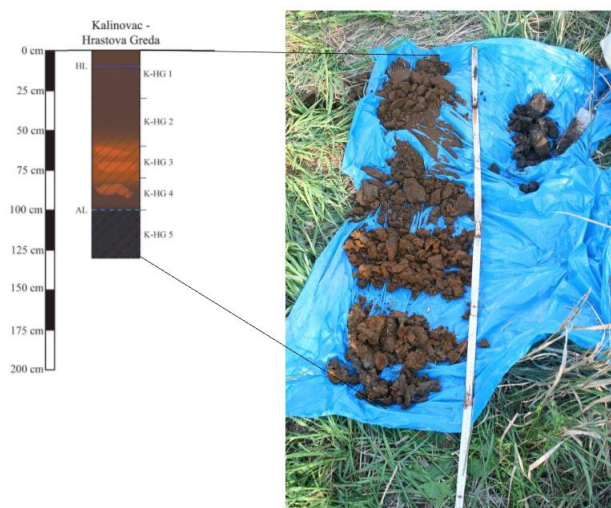
5. UZORKOVANJE NA TERENU

U srpnju 2017. prilikom terenskih istraživanja Tomislava Brenka prikupljeno je pet uzoraka s profila tla na području Kalinovac–Hrastova Greda (K–HG). Profil K–HG nalazi se na poljoprivrednom zemljištu točnije u kukuruzištu (slika 5–1).



Slika 5–1. Uzorkovanje na profilu K–HG.

Uzorci su uzeti na dubinama: K–HG 1 (0–30 cm), K–HG 2 (30–60 cm), K–HG 3 (60–80 cm), K–HG 4 (80–100 cm) i K–HG 5 (100–130 cm). Uzorkovanje je ručno izvedeno pomoću Ejkelkamp sonde za uzorkovanje tala. Nakon determinacije i opisa, uzorci (slika 5–2) su pospremljeni u plastične prozirne vrećice, te otpremljeni u laboratorij na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko–geološko–naftnom fakultetu.



Slika 5–2. Shematski prikaz profila tla zajedno s profilom tla na terenu.

6. LABORATORIJSKE METODE ISTRAŽIVANJA

S obzirom na dubinu uzorkovanja, uzorcima koji su prikupljeni u srpnju 2017. na profilu tla Kalinovac–Hrastova Greda dodijeljene su laboratorijske oznake (tablica 6–1.). U svrhu sljedeće opisanih laboratorijskih istraživanja, uzorci su prosijani kako bi se dobila frakcija < 2 mm.

Tablica 6–1. Terenske i laboratorijske oznake uzoraka na određenim dubinama uzorkovanja.

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)
K–HG 1	5868	0–30 cm
K–HG 2	5869	30–60 cm
K–HG 3	5870	60–80 cm
K–HG 4	5871	80–100 cm
K–HG 5	5872	100–130 cm

Laboratorijske metode obuhvaćale su: određivanje CEC–a metodom Cu–triena, sekvencijska ekstrakcijska analiza, DCB analiza i rendgenska difrakcijska analiza (XRD) su izvršene u LaGEMA laboratoriju na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko–geološko–naftnom fakultetu, dok je određivanje veličine čestica metodom laserske difrakcije provedeno na Institutu Ruđer Bošković.

6.1. Određivanje veličine čestica metodom laserske difrakcije

Granulometrijska analiza je metoda kojom se određuju udjeli granulometrijskih frakcija u uzorcima tla pojedinih horizonata unutar profila tla. Granulometrijska analiza napravljena je na izvornim uzorcima profila K–HG veličine čestica < 2 mm u sklopu projekta TransFER na Institutu Ruđer Bošković (T. Brenko). Analize su napravljene pomoću laserskog granulometra LS 13 320 (slika 6–1) s rasponom mjerenja od 40 nm do 2 mm (Beckman Coulter, Inc.).

Kao priprema za analizu na laserskom granulometru, uzorci su dispergirani u 2 ml deionizirane vode, zatim 3 minute položeni u ultrazvučnu kupelj, gdje su neprestano miješani uz pomoć magnetskog mješača kako bi se spriječilo njihovo taloženje. Pri radu laserskog granulometra, uzorak ulazi u ćeliju gdje biva osvijetljen laserskom zrakom. Silicijski foto-detektori (ukupno 126) bilježe raspršenje laserske zrake, te su smješteni pod kutom do 35° u odnosu na optičku os. Intenzitet svjetla na svakom detektoru obrnuto je

proporcionalan kutu raspršenja pri čemu se navedeni inteziteti pomoću složenih matematičkih algoritama pretvaraju u veličinske kategorije odnosno relativne volumene (%) u određenoj veličinskoj klasi. Pomoću programa koji koristi Mie-ovu teoriju raspršenja svjetla određena je raspodjela veličine čestica, a krivulja raspodjele čestica dobivena je mjerenjem najmanje dva poduzorka (Lučić, 2019).



Slika 6–1. Laserski granulometar (Beckman Coulter LS 13 320) na Institutu Ruđer Bošković.

Primarna klasifikacija:

- pijesak- veličine čestica u promjeru od 2,0 do 0,0063 mm
- prah- veličina čestica u promjeru od 0,063 do 0,002 mm
- glina- čestice u promjeru manje od 0,002 mm

6.2. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Mineralni sastav tla s područja profila Kalinovac–Hrastova Greda određen je rendgenskom difrakcijskom analizom. Dobivene difrakcijske slike snimljene su na rendgenskom difraktometru „Philips PW 1830“, s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem i grafitnim monokromatorom pri sljedećim eksperimentalnim uvjetima: $U=40$ kV, $I= 20$ mA, snimanje u rasponu od $3\text{--}70^\circ$ 2θ brzinom od $0,02^\circ/2\theta$ /s. Snimanje je provedeno u Laboratoriju za analizu geoloških materijala Zavoda za mineralogiju, geologiju i mineralne sirovine Rudarsko–geološko–naftnog fakulteta.

Rendgenska difrakcija (XRD) je instrumentalna metoda koja služi za identifikaciju minerala, kao i drugih kristalnih tvari. Osobito se koristi za identifikaciju sitnozrnatih minerala i mješavina minerala, koje se možda ne mogu analizirati drugim metodama. Osim za identifikaciju i određivanje udjela minerala u uzorku, ovom metodom se mogu dobiti podaci poput stupanja kristaliniteta, prisutnost alteracija, strukturna građa minerala te stupanj hidratacije minerala koji sadrže vodu u svojim strukturama.

Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi reda veličine 10^{-10} m koje se dobivaju uz pomoć rendgenske cijevi. Iz užarene elektrode izlaze elektroni koji su ubrzani velikom razlikom potencijala (naponom) pa velikom brzinom udaraju u anodu. Elektron svu svoju energiju ne gubi odjednom, već se on uzastopno sudara s nekoliko atoma, gdje pri svakom sudaru gubi dio energije. Tako nastaje zračenje raznih valnih duljina, odnosno „bijelo zračenje“, kontinuirani spektar koji ima oštru granicu u kratkovalnom području. U slučaju kada upadni elektron ima dovoljno veliku energiju da izbije jedan od unutarnjih elektrona u atomu anode u viši energijski nivo ili ga potpuno izbacij iz atoma nastaje linijski spektar, tzv. karakteristično zračenje odnosno karakteristično za materijal anode. Na slobodno mjesto tako prelazi elektron s višeg energijskog nivoa, pri čemu se oslobođena energija emitira u obliku zračenja (Slovenec, 2011).

Prolaskom rendgenskih zraka njihov intenzitet slabi, što je uzrokovano:

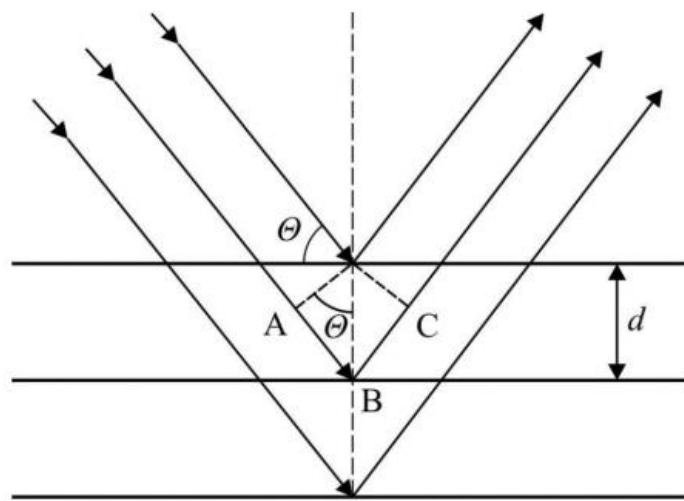
- apsorpcijom, prilikom čega se atomi tvari ioniziraju pa nastaje sekundarno, fluorescentno zračenje
- raspršenjem zračenja na atomima tvari

Prilikom izvođenja rendgenske difrakcijske analize u većini slučajeva koristi se monokromatsko $CuK\alpha$ zračenje, koje se ovisno o metalu anode, može dobiti uz odgovarajući filter. Za zračenje Cu–anode najpogodniji je Ni–filter, koja osim što znatno apsorbira „bijelo zračenje“, gotovo potpuno apsorbira $K\beta$ zračenje. Raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru, registriran na filmu ili pomoću brojača, zove se difrakcijska slika (Slovenec, 2011).

Postoje dva pristupa za objašnjenje difrakcije rendgenskih zraka a tu su Laueove jednadžbe i Braggov zakon.

Prema Max Von Laue (1912) u trodimenzijskoj rešetki odnosno kristalu, do pojave difrakcije doći će kod određenih valnih duljina ili uz monokromatsko zračenje, kod određenih orijentacija rešetke (kristala) prema upadnom snopu.

W. L. Bragg je 1913. dao interpretirao difrakciju rendgenskih zraka u trodimenzionalnoj rešetki kristala kao „refleksiju“ zraka na skupovima mrežnih ravnina. Ako na skup mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom d pada snop paralelnih monokromatskih rendgenskih zraka pod kutom θ , zrake će zbog svoje prodornosti prolaziti kroz kristal, ali će se jedan dio zraka „reflektirati“ na mrežnim ravninama i to pod istim kutom θ (slika 6–2).



Slika 6–2. Grafički prikaz Braggovog zakona (Slovenec, 2011).

Do difrakcije na nekom skupu mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom d dolazi samo uz onaj kut θ za koji je rezlika u hodu između reflektiranih zraka s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina, odnosno uz uvjet poznat kao Braggov zakon;

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (6-1)$$

6.3. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)

Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR) se upotrebljava za određivanje udjela metala u različitim frakcijama uzorka (Rose i Suhr, 1971). Dobiveni rezultati koji ukazuju na glavna mjesta vezanja metala u tragovima znatno pomažu u interpretaciji i razumijevanju geokemijskih procesa, upućuju na mogućnost remobilizacije i dostupnost elemenata biljkama (Pandžić, 2012). Bitna pretpostavka je da reagensi koji se upotrebljavaju u različitim koracima sekvencijske ekstrakcijske analize otapaju samo jednu fazu bez otapanja druge, na način da se reagensi koriste u postepena četiri koraka (tablica 6–2), pa se tako

moгу otopiti određene mineraloške faze, koje su potencijalni nosioci metala u tragovima u uzorku i samim time odrediti koncentracije metala u pojedinoj frakciji (Čović, 1998).

Tablica 6–2. Osnovna četiri koraka sekvencijske ekstrakcijske analize (Rauret i dr., 2001).

Korak	Frakcija	Reagens	Oznaka
1.	Karbonatna	Ocetana kiselina CH_3COOH (0,11 mol/L)	CARB
2.	Oksidativna (Fe/Mn oksidi i hidroksidi)	Hidroksilamonij klorid NH_2OH * HCl (0,5 mol/L), pH 2	FEMN
3.	Reduktivna (organska tvar i sulfidi)	Vodik–peroksid H_2O_2 (8,8 mol/L) Amonij–acetat $N(H_4OOC)(H_3)$ (1 mol/L), pH 2	OR/SUL
4.	Rezidualna	Zlatotopka $3HCl:1HnO_3$	RES

U ovom radu sekvencijska ekstrakcijska analiza se koristila za određivanje udjela elemenata arsena (As) i željeza (Fe) u pojedinim frakcijama tla: 1) CARB 2) FEMN 3) OR/SUL i 4) RES, prema protokolu skraćene sekvencijske ekstrakcijske analize od strane „European Community Bureau of Reference” (BCR) (tablica 6-2).

Za sve korake uzorak (oko 1 g) se stavlja u kivetu gdje se prelije s određenim reagensom (ovisno o koraku), te se dalje postavlja na tresilicu gdje se odvija kemijska reakcija. Nakon 24 sata, kiveta s uzorkom se stavlja na centrifugiranje kako bi se ekstrakt odvojio od neotopljenog taloga, nakon čega se radi filtriranje. Dobivene otopine se izdvajaju za mjerenje koncentracije elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektroskopije, dok se neotopljeni talog koristi za svaki sljedeći korak sekvencijske ekstrakcijske analize.

U 1. koraku (CARB) je cilj otapati karbonatnu frakciju, pa se koristi 0,11 mol/l octena kiselina. Karbonatna frakcija uvelike ovisi o promjeni pH, pa snižavanjem dolazi do otapanja karbonata. Osim karbonatne frakcije, smanjenjem pH otapaju se i drugi spojevi koji ovise o pH, a najčešće se radi o nestabilnim metalno–organskim kompleksima.

U 2. koraku (FEMN) otapaju se željezni i manganski oksidi i hidroksidi, pa se kao reagens koristi hidroksilamonijev klorid. Frakcija željeznih i manganskih oksida nalaze se u obliku

konkrecija, nodula, prevlaka ili veziva na mineralnim česticama, te su u reduktivnim uvjetima termodinamički nestabilni.

U 3. koraku (OR/SUL) se otapa organska tvar i sulfidni spojevi, pa se koristi vodikov peroksid i amonijev acetat. Za različitu formu organske tvari mogu biti vezani metali u tragovima kao što su živi organizmi, prevlake na mineralnim česticama, detritus i dr. Organska tvar u uvjeti oksidacije se raspada, dok se elementi u tragovima mobiliziraju.

U 4. koraku se otapa rezidualna frakcija, koja podrazumijeva metale u tragovima koji sadržavaju primarne i sekundarne minerale koje uklapaju u kristalne rešetke. Otapanje rezidualne frakcije se postiže nizom jakih kiselina poput nitratne, perkloratne, kloridne i fluorovodične, pri visokim temperaturama i povišenom pritisku, jer otapanje minerala u rezidualnoj frakciji nije moguće u prirodnim uvjetima. U ovom radu kao četvrti korak sekvencijske ekstrakcijske analize je rađena zlatotopka, gdje je omjer dušične i klorovodične kiseline 1:3 (3HCl:1 HNO₃).

6.4. Otapanje željezovih (oksi)hidroksida uz pomoć DCB-a

Glavni cilj ove metode je postizanje reduktivne sredine, gdje povećanjem mobilnosti iona željeza oni prelaze iz uzorka u otopinu. Natrijev ditionit u uzorku pospješuje prelazak Fe³⁺ u Fe²⁺ tako da otpušta elektrone koje Fe³⁺ veže za sebe. Samim time Fe²⁺ postaje mobilan pa iz uzorka prelazi u otopinu.

Uzorci tla za DCB-metodu pripremaju se prema metodi Mehre i Jackson-a (1960) modificiranoj prema Schwertammu. Priprema započinje tako da se 1 g uzorka stavi u kivetu od 100 ml, te se doda 40 ml 0,3 M otopine natrijevog citrata te 10 ml 1M otopine NaHCO₃ (natrijev hidrogenkarbonat). Kiveta se stavi na vodenu kupelj (slika 6-3a) zajedno sa staklenim štapićem. Uzorak se grije 15 minuta na 80 °C i dodaje se 0,5 g natrijevog ditionita. Nakon miješanja dodaje se još 0,5 natrijevog ditionita te se grije ponovo 15 minuta. Ako nakon cijelog postupka uzorak ne poprimi sivu boju odnosno ne izbledi, cijeli postupak se treba ponoviti. Ako je uzorak poprimio sivu boju, kiveta se izvadi iz vodene kupelje i ohladi. Uzorak se centrifugira (slika 6-3b) nakon čega se bistra otopina prenese u 100 ml poli-bočicu. U uzorak se doda 20 ml 0,1 N MgCl₂, centrifugira nakon čega se bistra otopina doda u otopinu u poli-bočici.



Slika 6–3. a) kivete stavljene u vodenu kupelj, b) kivete stavljene na centrifugiranje (foto: Lara Antoš).

6.5. Određivanje koncentracije elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije

Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) je analitička metoda koja služi za određivanje koncentracije elemenata u tragovima u uzorku, s velikom preciznošću, ispod 1% vrijednosti relativne standardne devijacije (RSD) (Lazić, 2019). U području valnih duljina svjetlosti od 180 do 850 nm, može se odrediti 70–ak različitih elemenata (Levenson, 2002). To područje valnih duljina pripada najvećim dijelom vidljivom dijelu spektra, te mali dio infracrvenom i ultraljubičastom dijelu spektra. Ova metoda se temelji na apsorpciji svjetlosnog zračenja slobodnim atomima koji se nalaze u plinovitom stanju, dok se selektivnost temelji na tome da svaki pojedini kemijski element ima drugačiji linijski spektar koji karakterizira određena valna duljina. U slobodnom stanju atomi emitiraju i apsorbiraju elektromagnetno zračenje točne valne duljine (Beaty i Kerber, 1993).

Osnovni dijelovi atomskog apsorpcijskog spektrometra su izvor svjetlosti (žarulja sa šupljom katodom), ćelija gdje se atomizira uzorak (grafitna peć, plamen), monokromator kao bitan element pri raspršenju svjetlosti, detektor koji služi za mjerenje intenziteta svjetlosti i koji pojačava signal i zaslon na kojem dobivamo krajnje rezultate.

U ovom radu mjerenje koncentracija elemenata izvršena su uz pomoć atomskog apsorpcijskog spektrometra PerkinElmer Aanalyst 700 (slika 6–4). Prije početka mjerenja koncentracija As i Fe u otopinama dobivenih različitim metodama, samom uređaju je potrebno zadati kalibracijsku krivulju, dobivenu mjerenjem standarda za kalibraciju.



Slika 6–4. PerkinElmer Analyst 700 (Lazić, 2018).

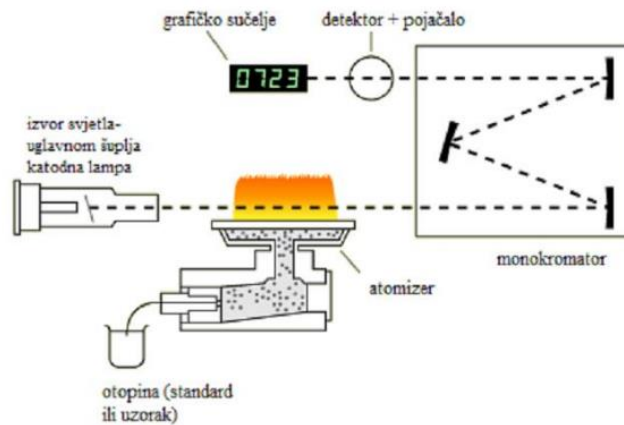
Postoji obično tri metode atomske apsorpcijske spektrometrije:

1. Plamena tehnika atomske apsorpcije (FAAS)
2. Atomska apsorpcija pomoću grafitne kivete (GFAAS)
3. Hidridna tehnika (Mercury Hydride Sistem – MHS)

U ovom radu korištene su plamena i hidridna tehnika atomske apsorpcijske spektrometrije stoga će ove dvije tehnike biti objašnjene u nastavku.

6.5.1. Plamena tehnika

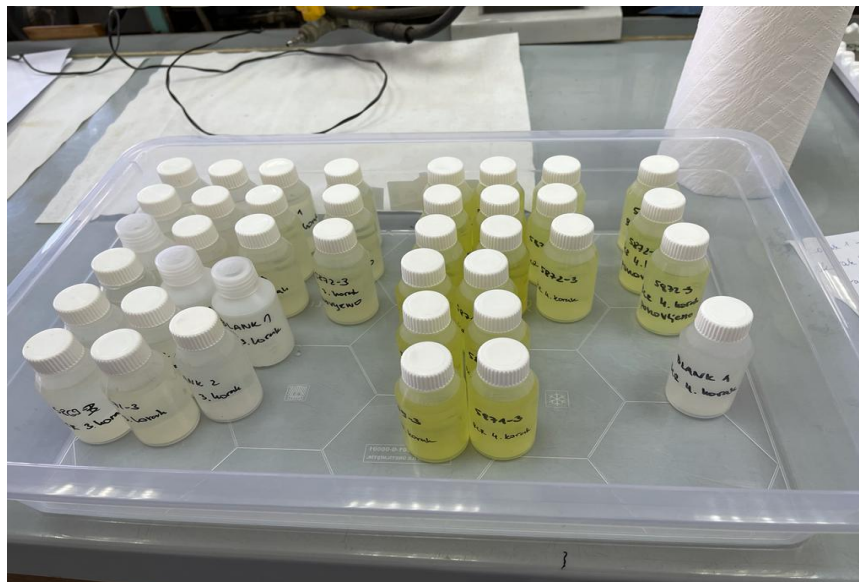
Plamena tehnika je brza i precizna metoda s pragom detekcije za većinu metala u ppm. U odnosu na druge tehnike jednostavna je te jeftina za izvođenje, no ipak postoji mnogo koraka koji limitiraju osjetljivost tehnike. Nepoželjna karakteristika plamenika je rasipanje uzorka, jer samo mali dio raspršenog uzorka stiže do plamena, dok ostatak je usmjeren prema odvodu. Princip rada plamene tehnike prikazan je na slici 6–5.



Slika 6–5. Princip rada AAS, plamena tehnika (Milas, 2016).

U plamenu komoru se uzorak raspršivanjem aspirira, gdje se miješa s gorivom i oksidirajućim plinovima kao aerosol. Zatim slijedi proces isparavanja kojim se uklanja otapalo. Do rastapanja dolazi daljnjom primjenom topline, a u konačnici i do isparavanja uzorka. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do disocijacije molekule u individualne atome koji su sposobni apsorbirati svjetlost (Levenson, 2001; Beaty i Kerber, 1993; Đorđević i Maćej, 1982).

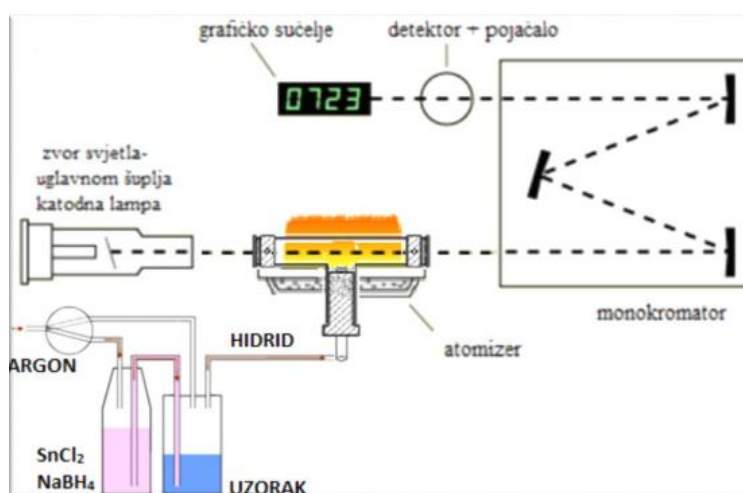
Plamena tehnika u ovom radu je korištena za mjerenje koncentracija željeza u uzorcima pripremljenim različitim metodama. Slika 6–6. prikazuje uzorke pripremljene BCR metodom.



Slika 6–6. Uzorci pripremljeni BCR metodom za mjerenje plamenom tehnikom.

6.5.2. Hidridna tehnika

Hidridna tehnika koristi se pri kvalitativnom i kvantitativnom određivanju lako hlapljivih elemenata poput As, Bi, Ge, Hg, Pb, Sb koji grade isparljive hidride (slika 6–7). Mjerenje započinje tako da se uzorak pušta u sustav za generaciju hidrida, gdje se miješa s klorovodičnom kiselinom i natrij–borhidridom. Dosta je bitno vrijeme miješanja reagensa i odvajanje hlapljivih hidrida od tekućina te slanje u optičku ćeliju. Vrijeme tog procesa je kontrolirano zajedničkim protokom reagensa pomoću peristaltičke pumpe i cijevi specifične duljine. Nakon što se pomiješaju, tekućina teče kroz cijev određene duljine (kontrolirano vrijeme reakcije) i u konačnici teče u separator plin/tekućina gdje hidrid i dio plinovitog vodika (proizveden reakcijom $\text{NaBH}_4 + \text{H}_2$) isparavaju i pročišćavaju se (putem inertnog plina visoke čistoće) u optičku ćeliju putem cjevčice za plin. Optička ćelija se zagrijava, pa se raspadom hidrida dobivaju atomi željenog elementa. Zbog visoke efikasnosti uzorkovanja, hidridna tehnika ima mogućnost detekcije koncentracija ispod $\mu\text{g/L}$.



Slika 6–7. Hidridna tehnika (Milas, 2016).

Hidridna tehnika u ovom radu je korištena za mjerenje koncentracija arsena u uzorcima (slika 6–8).



Slika 6–8. Mjerenje As hidridnom tehnikom na AAS Perkins Elmer AAnalyst 700.

6.6. Određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC) metodom Cu–trien

Kapacitet kationske zamjene (skraćeno CEC; od *eng. Cation exchange capacity*) je mjera za kapacitet izmjene, odnosno mjera za negativne naboje tla poput minerala alofana, glina, mangana, oksida željeza i humusa. Kapacitet kationske zamjene za sve uzorke određen je Cu–trien metodom, koja se temelji na zamjeni prirodnih međuslojnih kationa bakrovim trietilentetraminom (Cu–trien). Kompleks za negativno nabijene površine minerala glina ima visok afinitet pa je zamjena kationa brza.

Postupak je takav da se u čašu odvaži 0,5 g uzorka (u tri paralele). Uzorak se prelije sa 10 ml destilirane vode te se dispergira u ultrazvučnoj kupelji 5 minuta. Zatim se 10 ml 0,01 M Cu–trien kompleksa doda dispergiranim uzorcima te se promiješa staklenim štapićem. Ostavi se 5 minuta da reagira. U tikvice od 50 ml se kroz plavi filter papir filtriraju uzorci, nakon čega se ostatak koji se nalazi na papiru ispere sa destiliranom vodom. Na kraju se sadržaj tikvice dopuni do 50 ml sa destiliranom vodom (slika 6–9a).



Slika 6–9. a) Pripremljeni uzorci za analizu kapaciteta kationske zamjene metodom Cu–trien, b) Zeiss SPEKOL 1100 spektrofotometar.

Nakon pripreme uzoraka, koncentracija Cu kompleksa mjeri se na spektrofotometru (slika 6–9b). Kako bi se dobila kalibracijska krivulja (4, 6, 8, i 10 ml iz 0,1 M Cu–trien kompleksa) izmjeri se apsorbancu standardnih otopina, nakon čega se konstruira kalibracijska krivulja. Nadalje se izmjeri apsorbancu ostalih uzoraka gdje se iz kalibracijske krivulje očita koncentracija preostalog Cu–trien kompleksa. Tako se kapacitet kationske zamjene izračuna iz određene koncentracije preostalog kompleksa i poznate početne koncentracije kompleksa (prije tretiranja):

$$c(\text{Cu–trien}) \text{ adsorbirana} = c(\text{Cu–trien}) \text{ početna} - c(\text{Cu–trien}) \text{ mjerena} \quad (6-2)$$

$$\text{CEC} = \frac{n(\text{nmol})}{m_{\text{uzorka}}(\text{g})} * 100 = \frac{n(\text{nmol}) * x(\text{valencija kationa})}{m_{\text{uzorka}}(\text{g})} * 100$$

n= množina (mmol)

m= masa (g)

x= valencija kationa CEC= kapacitet kationske izmjene ($\text{mmol}^+ / 100 \text{ g}$)

7. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

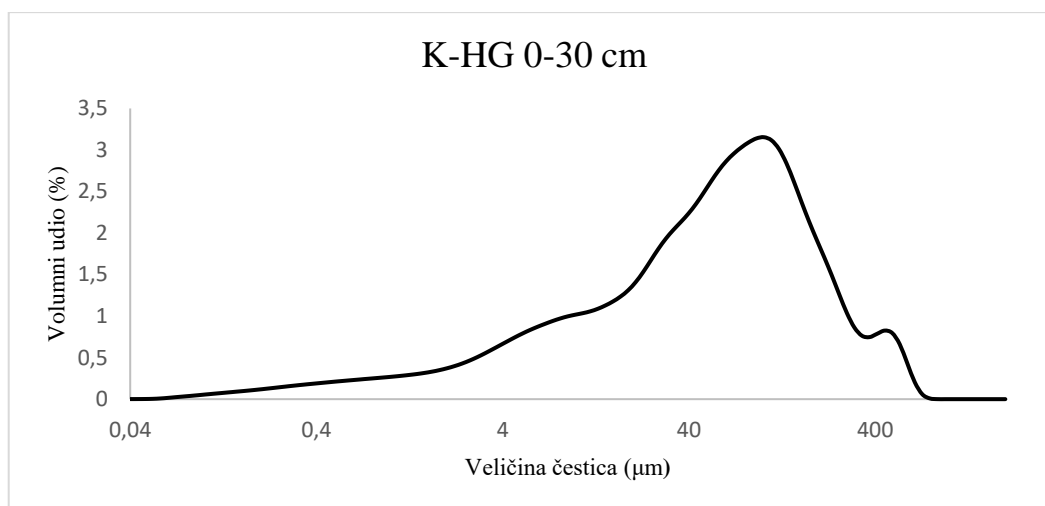
7.1. Rezultati određivanja veličine čestica laserskim granulometrom

Nakon provedene analize laserskim granulometrom dobiven je granulometrijski sastav pojedinih uzoraka tla. Tablica 7–1 prikazuje udjele gline, praha i pijeska u uzorcima (%).

Tablica 7–1. Volumni udjeli gline, praha i pijeska u pojedinim uzorcima.

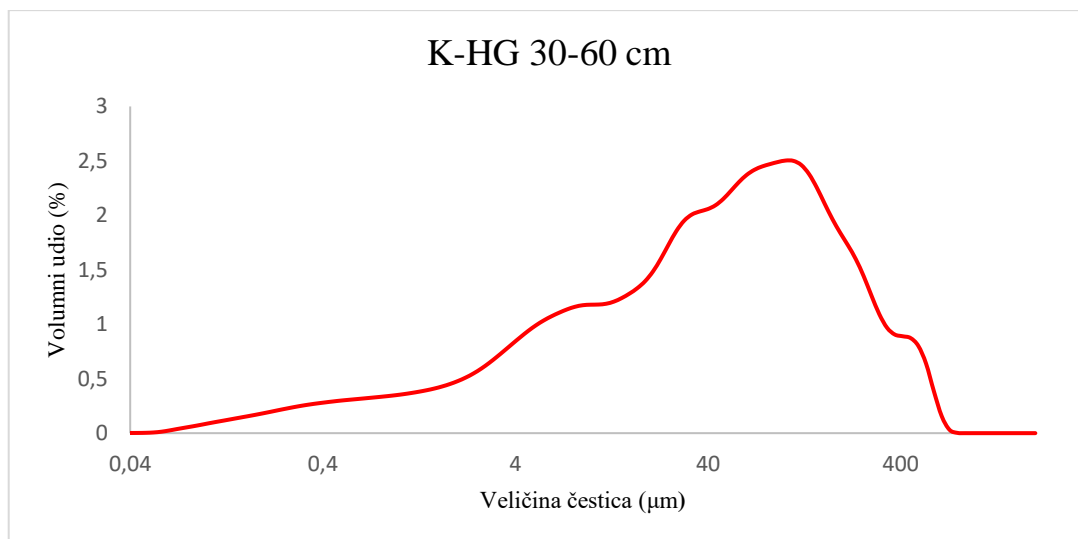
Odred	Glina (< 2 μm) %	Prah (2–63 μm) %	Pijesak (63–2000 μm) %
K–HG 1	6,75	48,23	45,01
K–HG 2	9,45	49,95	40,60
K–HG 3	11,34	47,98	40,69
K–HG 4	15,42	49,86	34,73
K–HG 5	4,16	30,14	65,69

Uzorak K–HG 1 (0–30 cm) sadrži 48,23% praha i 45,01% pijeska, dok postotak gline iznosi 6,75%. Slika 7–1 prikazuje grafički prikaz raspodjele veličine čestica u uzorku K–HG 1.



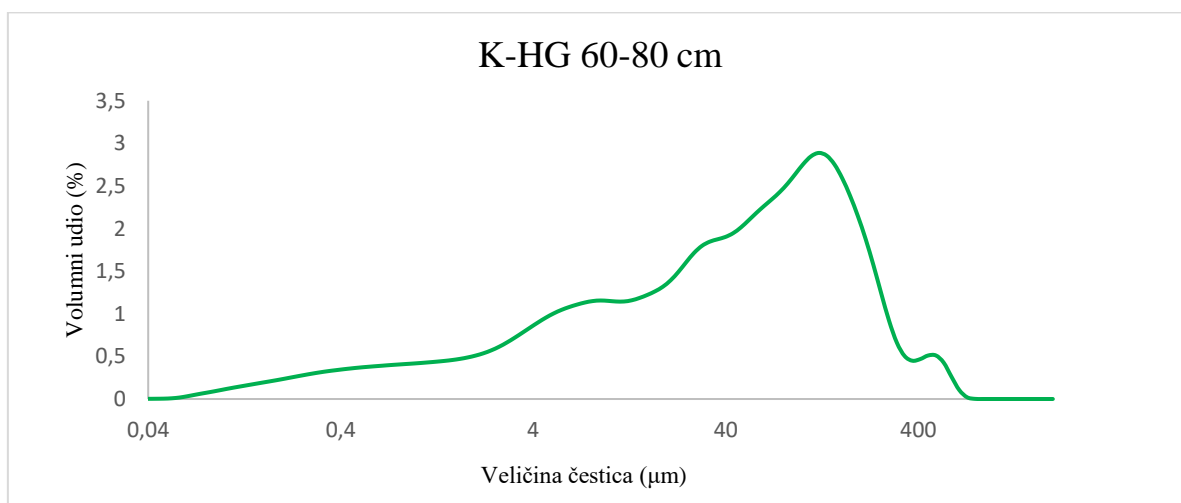
Slika 7–1. Grafički prikaz raspodjela veličine čestica u uzorku K–HG 1.

Uzorak K–HG 2 (30–60 cm) sadrži 49,95% praha, pijeska 40,60% i gline 9,45%. Slika 7–2 prikazuje grafički prikaz raspodjele veličine čestica u uzorku K–HG 2.



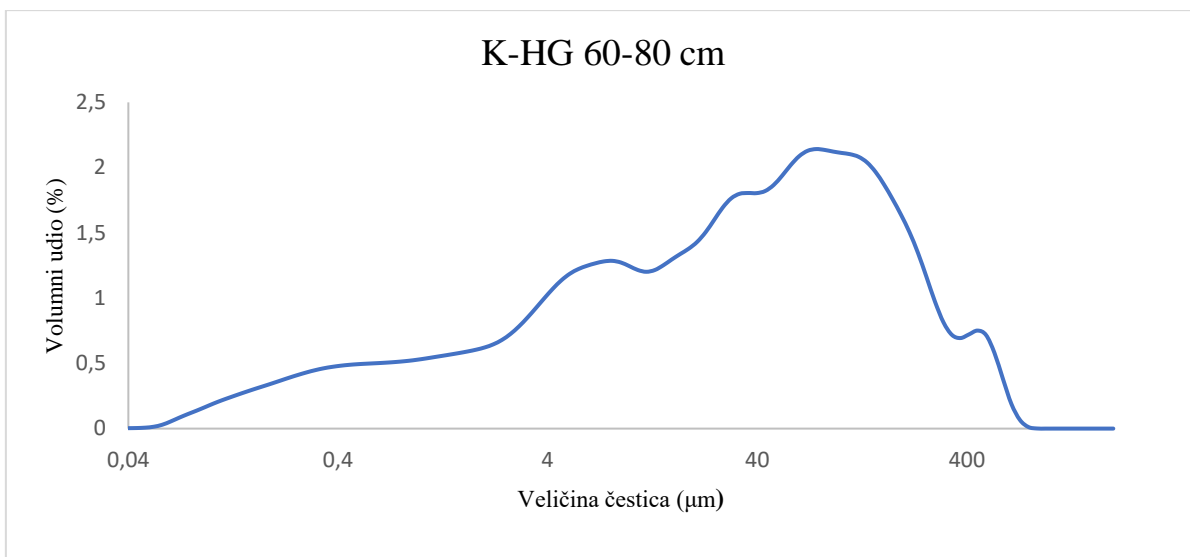
Slika 7-2. Grafički prikaz raspodjela veličine čestica u uzorku K-HG 2.

Uzorak K-HG 3 (60-80 cm) sadrži 47,98% praha, 40,69% pijeska i 11,34% gline. Slika 7-3 prikazuje grafički prikaz raspodjele veličine čestica u uzorku K-HG 3.



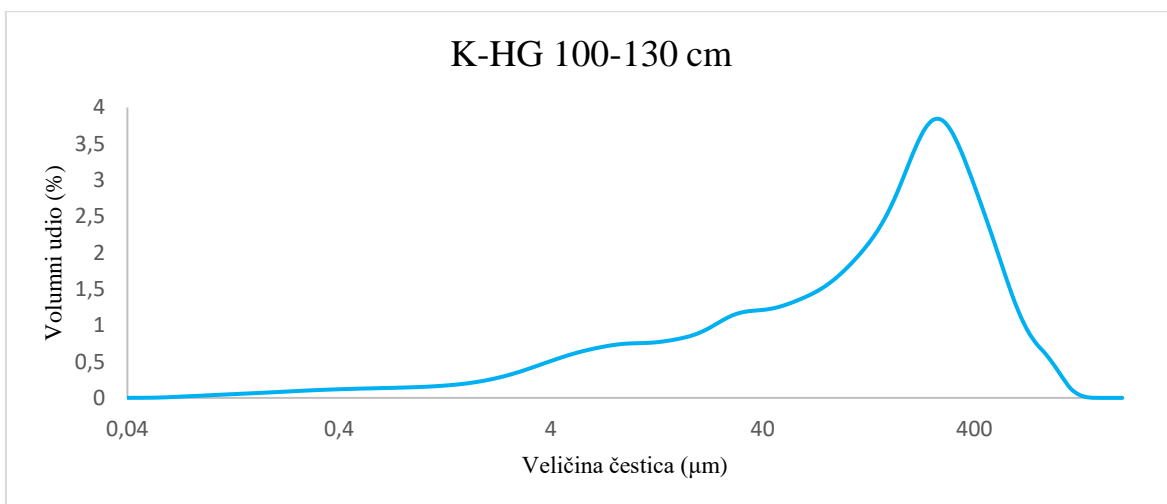
Slika 7-3. Grafički prikaz raspodjela veličine čestica u uzorku K-HG 3.

Uzorak K-HG 4 (80-100 cm) sadrži 49,86% praha, pijeska 34,73% i gline 15,42%. Slika 7-4 prikazuje grafički prikaz raspodjele veličine čestica u uzorku K-HG 4.



Slika 7-4. Grafički prikaz raspodjele veličine čestica u uzorku K-HG 4.

Uzorak K-HG 5 (100–130 cm) sadrži 65,69% pijeska, 30,14% praha i 4,16% gline. Slika 7-5 prikazuje grafički prikaz raspodjele veličine čestica u uzorku K-HG 5.



Slika 7-5. Grafički prikaz raspodjele veličine čestica u uzorku K-HG 5.

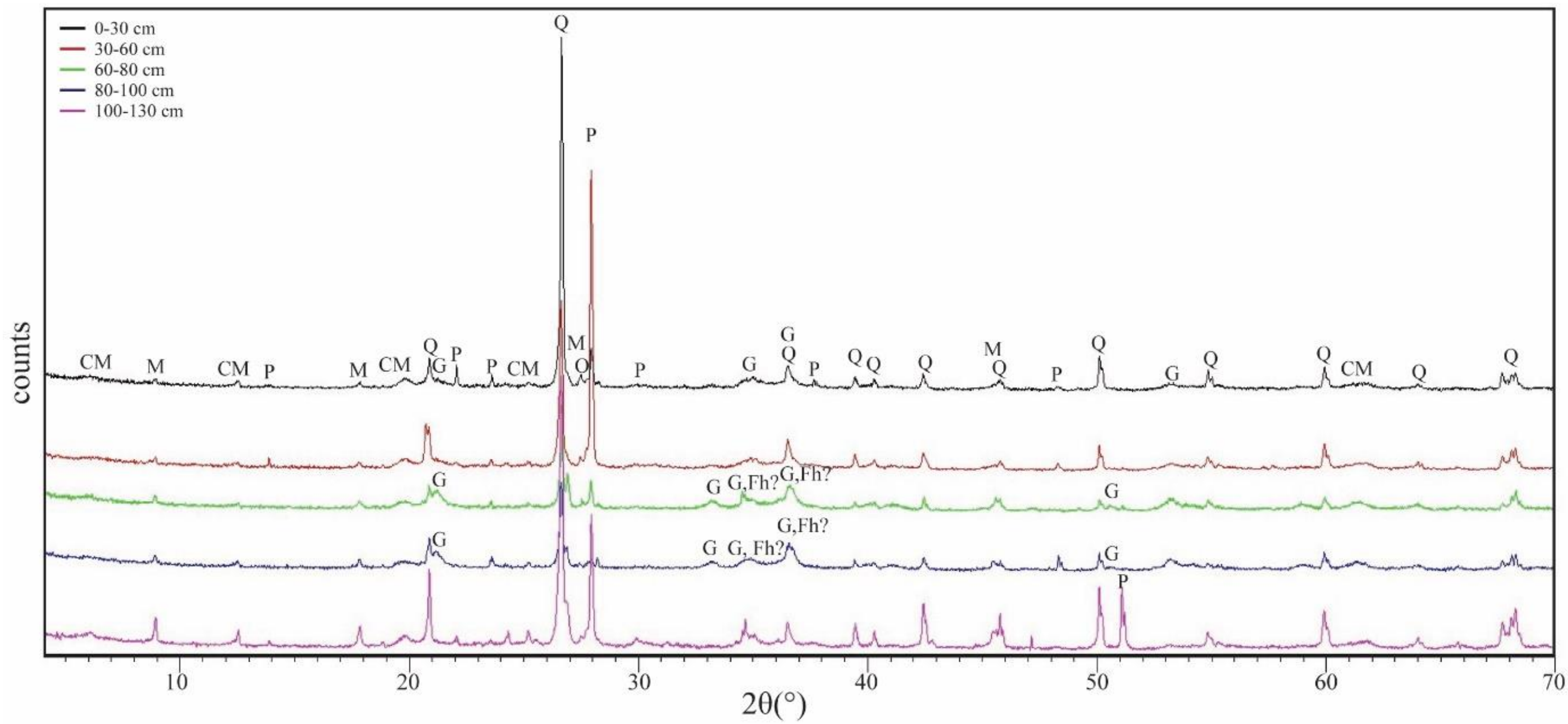
7.2. Rezultati rendgenske difrakcijske analize (XRD)

Rezultati rendgenske difrakcijske analize uzoraka < 2 mm prikazani su u tablici 7–2. Na sredini profila, točnije na dubini od 60–100 cm goethit je dominantan mineral zajedno sa kvarcom. Kvarc je znatno prisutan kroz cijeli profil tla (od K–HG 1 do K–HG 5), dok je ferihidrit moguće prisutan u uzorcima K–HG 3 i K–HG 4. Plagioklas i minerali glina su prisutni, ali slabije zastupljeni u odnosu na kvarc i goethit. Muskovit je prisutan u uzorku K–HG 1 i K–HG 2, dok u ostala tri uzorka postoje indicije o prisutnosti istog minerala.

Tablica 7–2. Rezultati zastupljenosti minerala metodom rendgenske difrakcije uzoraka < 2 mm.

Terenska oznaka uzorka	Dubina (cm)	Qtz	Gt	Ms	CM	Pl	Fh
K–HG 1	0–30	+++	+	+	+	+	–
K–HG 2	30–60	++	+	++	+	++	–
K–HG 3	60–80	++	+++	?	+	+	?
K–HG 4	80–100	++	+++	?	+	+	?
K–HG 5	100–130	+++	?	?	+	+	–

*Legenda: (+) mali udio minerala, (++) znatan udio minerala, (+++) dominantan udio minerala, (?) postoje indicije o prisutnosti minerala ali se ne može sa sigurnošću utvrditi, (–) odsutnost minerala u uzorku; Qtz-kvarc, Gt-goethit, Ms-muskovit, CM-minerali glina, Pl-plagioklas i Fh-ferihidrit.



Slika 7-6. Difrakcijske slike uzoraka 5868-5872 dobivene XRD analizom.

*Legenda: Q kvarc, CM – minerali glina, P– plagioklas, Fh– ferihidrit, G– goethit, M– tinjci.

7.3. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)

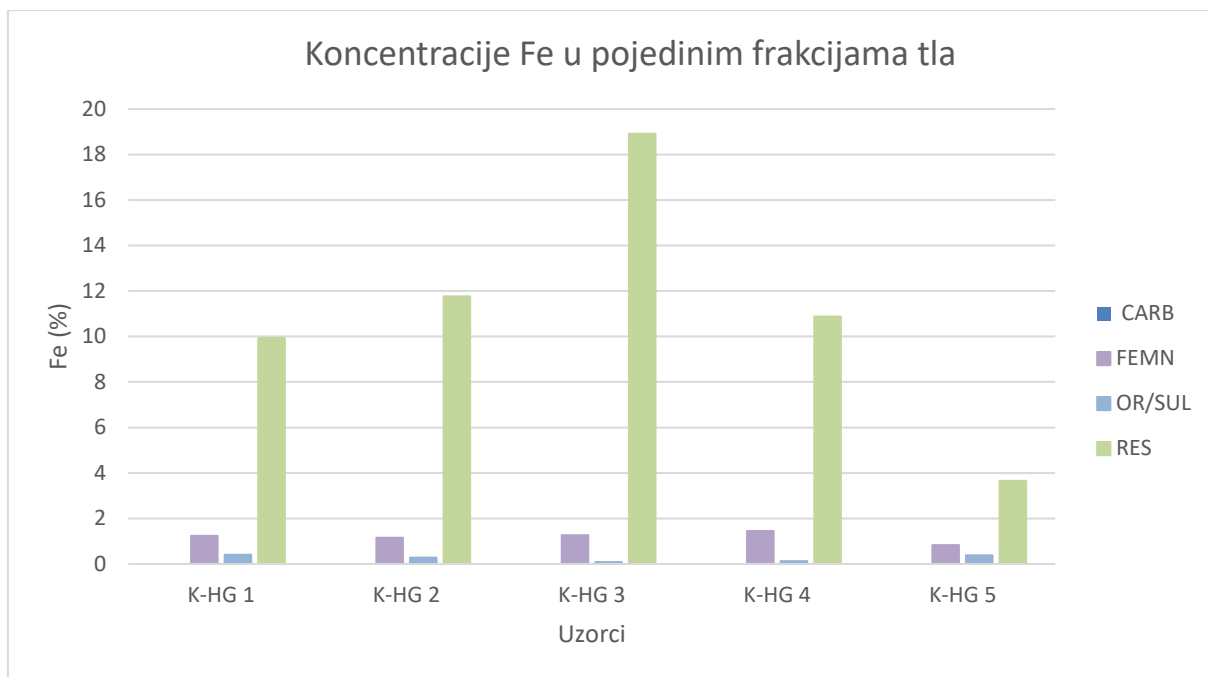
Sekvencijska ekstrakcijska analiza korištena je u svrhu određivanja željeza (Fe) i arsena (As) u pojedinim frakcijama uzoraka tla. Ukupna koncentracija određenog elementa u uzorku je zbroj svih dobivenih koncentracija u pojedinim frakcijama tla.

7.3.1. Željezo (Fe)

U tablici 7–3. nalaze se koncentracije Fe-a u postocima u pojedinim uzorcima tla dobiveni metodom sekvencijske ekstrakcijske analize. Uzorci tla su mjereni plamenom tehnikom na atomskom apsorpcijskom spektrometru. U karbonatnoj frakciji, Fe je detektirano samo u uzorku K–HG 5 s 0,01 %, dok su u ostalim uzorcima vrijednosti bile ispod granica detekcije. U oksidativnoj frakciji najveća koncentracija Fe se nalazi u uzorku K–HG 4 s 1,44 %, a najmanja u K–HG 5 s 0,83 %. Najveće koncentracije Fe se nalaze u rezidualnoj frakciji, gdje iznose 18,91 % (uzorak K–HG 3), a najmanje 3,66 % (uzorak K–HG 5). Grafički prikaz Fe-a u pojedinim frakcijama profila tla nalazi se na slici 7–7.

Tablica 7–3. Koncentracije Fe (%) u pojedinim frakcijama profila tla (IGD=ispod granica detekcije).

Terenska oznaka uzorka	CARB ± L _{1,2}	FEMN ± L _{1,2}	OR/SUL ± L _{1,2}	RES ± L _{1,2}	TOT
K–HG 1	IGD	1,24 ± 0,03	0,41 ± 0,01	9,93 ± 0,39	11,58
K–HG 2	IGD	1,16 ± 0,07	0,28 ± 0,07	11,77 ± 0,16	13,21
K–HG 3	IGD	1,26 ± 0,07	0,08 ± 0,02	18,91 ± 0,36	20,25
K–HG 4	IGD	1,44	0,13 ± 0,03	10,87 ± 0,25	12,44
K–HG 5	0,01	0,83 ± 0,17	0,37 ± 0,03	3,66 ± 0,15	4,86



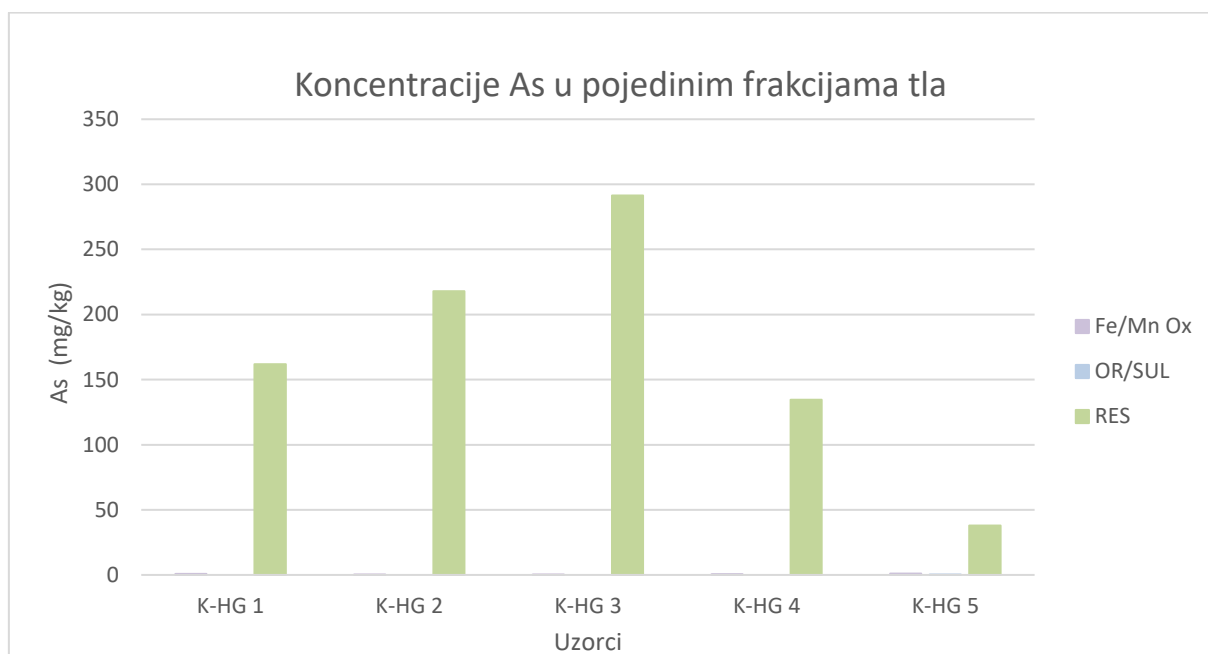
Slika 7–7. Koncentracije Fe(%) u pojedinim frakcijama tla.

7.3.2. Arsen (As)

U tablici 7–4. nalaze se koncentracije As u pojedinim uzorcima tla dobivene metodom sekvencijske ekstrakcijske analize. Uzorci tla su mjereni hidridnom tehnikom na atomskom apsorpcijskom spektrometru. U karbonatnoj frakciji, koncentracije As su u svim uzorcima ispod granice detekcije. U oksidativnoj frakciji najveća koncentracija As se nalazi u uzorku K–HG 5 s 1,06 mg/kg, a najmanja u K–HG 2 s 0,31 mg/kg. U organsko/sulfidnoj frakciji u svim uzorcima koncentracije As su ispod granice detekcije osim u uzorku K–HG 5 gdje koncentracija iznosi 0,41 mg/kg. Najveća koncentracija As nalazi se u rezidualnoj frakciji, gdje iznosi 291,37 mg/kg (uzorak K–HG 3), a najmanja 39,50 mg/kg (uzorak K–HG 5). Grafički prikaz koncentracije As u pojedinim frakcijama profila tla nalazi se na slici 7–8.

Tablica 7–4. Koncentracija As (mg/kg) u pojedinim frakcijama profila tla (IGD=ispod granica detekcije).

Terenska oznaka uzorka	CARB	FEMN ± L _{1,2}	OR/SUL ± L _{1,2}	RES ± L _{1,2}	TOT
K–HG 1	IGD	0,81	IGD	161,96 ± 7,40	162,77
K–HG 2	IGD	0,31 ± 0,03	IGD	217,99 ± 11,82	218,30
K–HG 3	IGD	0,36 ± 0,01	IGD	291,37 ± 5,62	291,74
K–HG 4	IGD	0,59 ± 0,01	IGD	134,49 ± 5,44	135,08
K–HG 5	IGD	1,06 ± 0,04	0,41 ± 0,03	38,02 ± 5,34	39,50



Slika 7–8. Koncentracije As (mg/kg) u pojedinim frakcijama profila tla.

7.4. DCB i zlatotopka na izvornim uzorcima tla

Zbog daljnjih istraživanja u radu, izvorni uzorci su tretirani otapanjem željezovih (oksi)hidroksida uz pomoć DCB metode. Dobiveni ekstrakti su analizirani pomoću MHS–AAS za određivanje sadržaja As i F–AAS za Fe. Netopivi ostatak otapan je zlatotopkom kako bi se As odredio u netopivom ostatku jakim kiselinama, točnije klorovodičnom i dušičnom kiselinom (3 HCl:1 HNO₃).

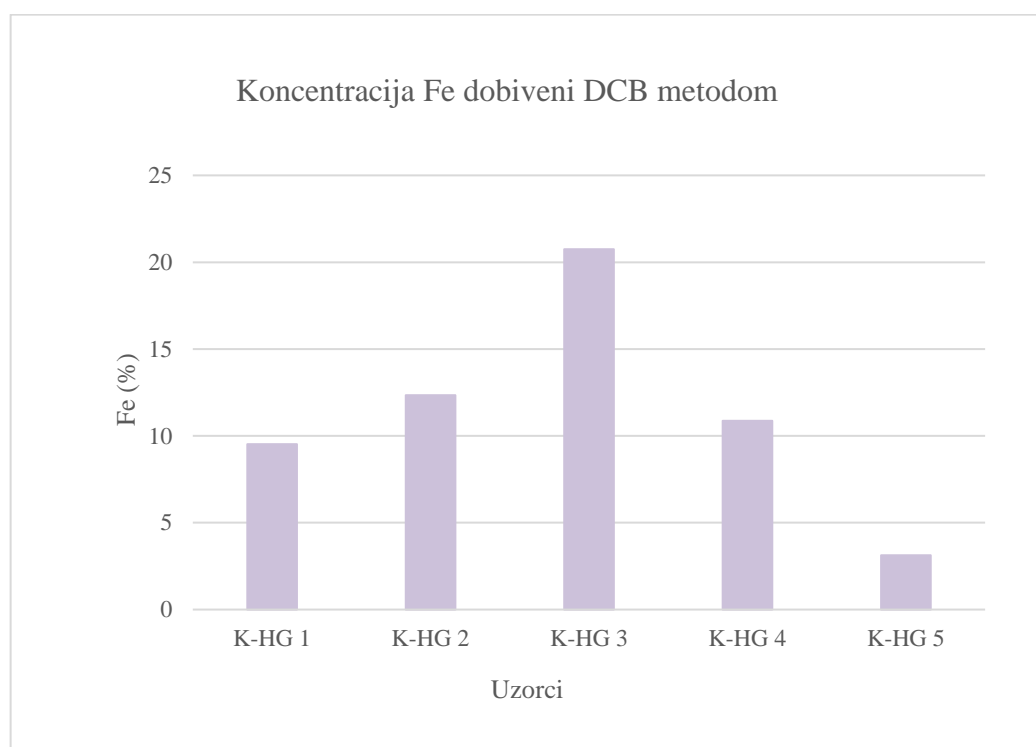
7.4.1. Željezo (Fe)

U tablici 7–5. nalaze se koncentracije Fe (%) u pojedinim uzorcima tla dobiveni metodom DCB–a zajedno s intervalom pouzdanosti (L_{1,2}). Uzorci tla su mjereni plamenom tehnikom na

atomskom apsorpcijskom spektrometru. Najveća koncentracija Fe se nalazi u uzorku K–HG 3 sa 20,7 %, a najmanja u uzorku K–HG 5 sa 3,13 %. Grafički prikaz Fe-a u pojedinim uzorcima tla nalazi se na slici 7–9.

Tablica 7–5. Koncentracije Fe (%) u uzorcima tla tretiranim DCB metodom.

Terenska oznaka uzorka	Koncentracija Fe (%) $\pm L_{1,2}$
K–HG 1	9,52 \pm 0,16
K–HG 2	12,34 \pm 0,09
K–HG 3	20,75 \pm 0,76
K–HG 4	10,88 \pm 0,43
K–HG 5	3,13 \pm 0,13



Slika 7–9. Koncentracije Fe (%) u uzorcima tla tretirani DCB metodom.

Nakon što je izvedena zlatotopka na netopivom ostatku tretiranim DCB-om, osim što su izmjerene koncentracije As, naknadno su izmjerene i koncentracije Fe. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 7–6.

Tablica 7–6. Koncentracije Fe (%) dobiveni zlatotopkom netopivog ostatka nakon DCB-a.

Terenska oznaka uzorka	Koncentracije Fe (%) $\pm L_{1,2}$
K–HG 1	4,96 \pm 0,13
K–HG 2	5,43 \pm 0,29
K–HG 3	8,79 \pm 0,59
K–HG 4	7,34 \pm 0,70
K–HG 5	2,36 \pm 0,14

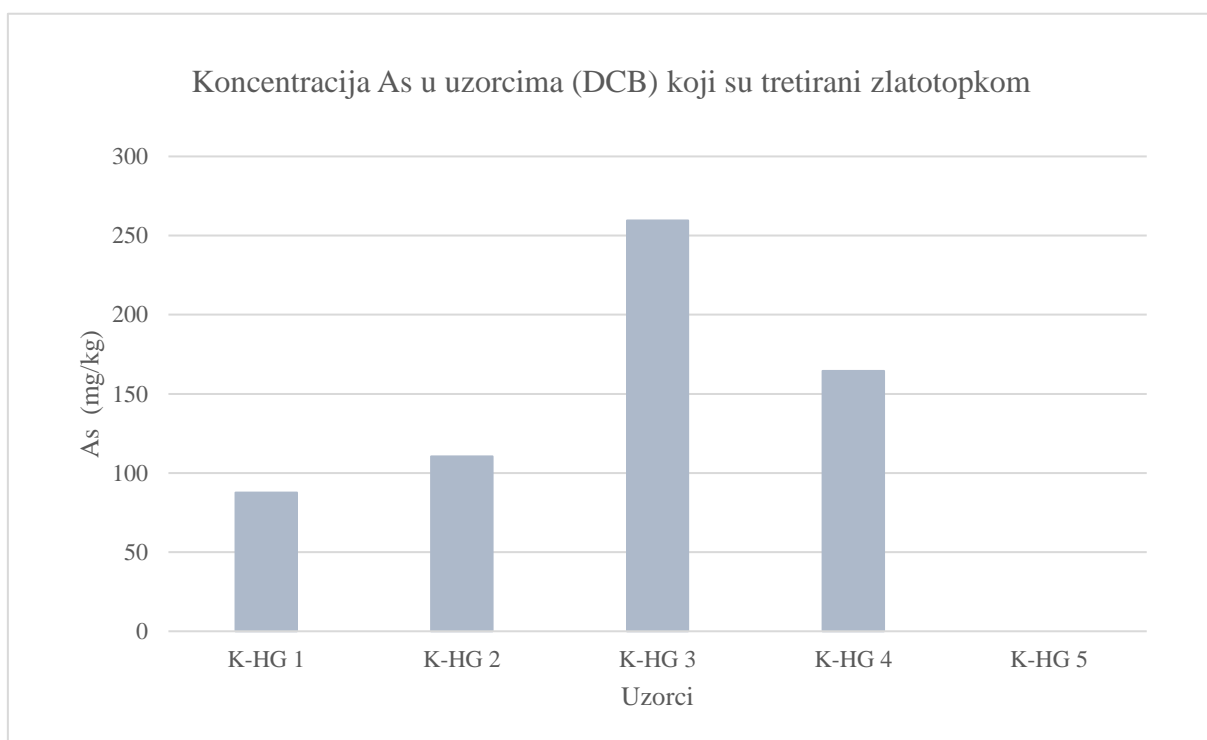
7.4.2. Arsen (As)

Nakon otapanja (oksi)hidroksida uzorci su pripremljeni za analizu redukcijom sa askorbinskom kiselinom u kalijevom jodidu. Uzorci su reakcijom dobili tamnosmeđu i tamnozelenu boju te vidljiv talog. Boja taloga odgovara redukciji prisutnih Fe iona. Talog je vjerojatno uzrokovan ponovnim stvaranjem natrijevog ditionita ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, iz DCB postupka) uslijed redukcije. Rezultati mjerenja su pokazivali koncentracije As ispod granice detekcije u svim uzorcima, što je nemoguće jer je BCR analizom dokazano da je prisutan. Stvoren Na–ditionit dalje reagira sa reduktivnom i nosećom otopinom uz stvaranje H_2S . Sumporovodik podiže pozadinsku vrijednost (*eng. background*) prilikom mjerenja i maskira signal arsena. Zbog nastalih interferencija prilikom mjerenja ti rezultati odbačeni su kao pogrešni.

Ekstrakti dobiveni otapanjem zlatotopkom netopivog ostatka nakon DCB–a analizirani su na sadržaj As pomoću MHS–AAS tehnike. U tablici 7–7. prikazane su koncentracije As dobivene mjerenjem s hidridnom tehnikom na atomskom apsorpcijskom spektrometru. Najveću koncentraciju As ima uzorak K–HG 3 sa 259,44 mg/kg, a najmanju uzorak K–HG 1 sa 87,72 mg/kg. U uzorku K–HG 5 koji se nalazi na najvećoj dubini, koncentracije As su ispod granica detekcije. Daljnjim izračunom podataka dobivene su velike vrijednosti intervala pouzdanosti ($L_{1,2}$) što je rezultat pogreške pipetiranja prilikom izvođenja mjerenja, tako da time rezultati nisu pouzdani, ali na temelju ovih podataka jasno je da u uzorcima u kojima su otopljeni (oksi)hidroksidi ima arsena u velikim koncentracijama. Grafički prikaz koncentracija As u uzorcima (DCB) koji su tretirani zlatotopkom nalazi se na slici 7–10.

Tablica 7–7. Koncentracija As (mg/kg) u uzorcima netopivog ostatka (DCB) koji su tretirani zlatotopkom (IGD=ispod granica detekcije).

Terenska oznaka uzorka	Koncentracija As (mg/kg)
K–HG 1	87,72
K–HG 2	110,48
K–HG 3	259,44
K–HG 4	164,54
K–HG 5	IGD



Slika 7–10. Koncentracije As (mg/kg) u uzorcima (DCB) koji su tretirani zlatotopkom.

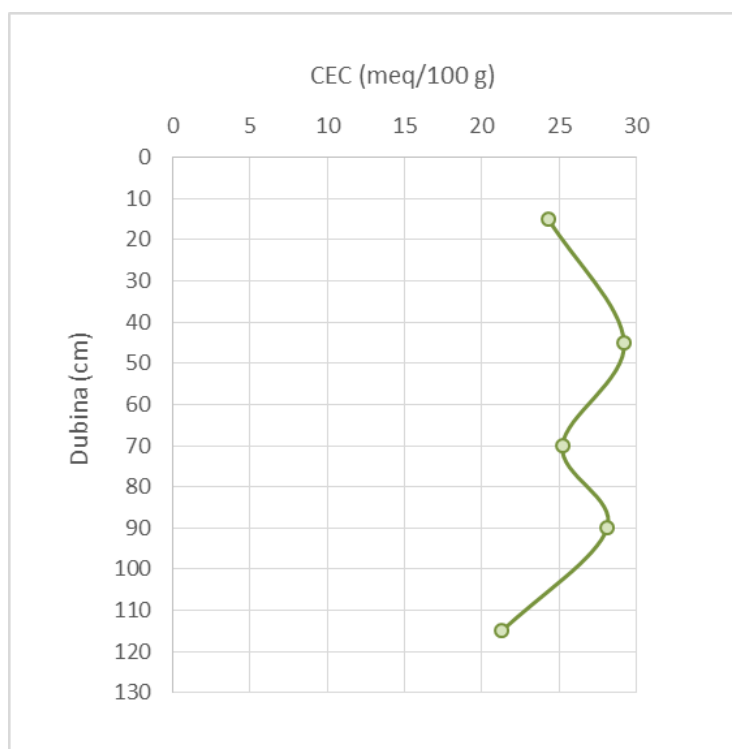
7.5. Kapacitet kationske zamjene (CEC) metodom Cu–trien

Na spektrofotometru su izmjerene apsorbance standardnih otopina i uzoraka. Uz pomoć dobivenih apsorbance standardnih otopina konstruirala se kalibracijska krivulja pomoću koje su se rekalibrirali daljnji podaci. Daljnjim izračunom podataka dobiveni su rezultati CEC–a metodom Cu–triena zajedno s intervalima pouzdanosti koji su prikazani u tablici 7–8.

Tablica 7–8. Rezultati određivanja CEC–a metodom Cu–triena.

Terenska oznaka uzorka	CEC (meq/100 g)
K–HG 1	24,3
K–HG 2	29,2
K–HG 3	25,2
K–HG 4	28,1
K–HG 5	21,3

Najmanja vrijednost CEC–a nalazi se na dubini uzorkovanja od 100 do 130 cm gdje iznosi 21,3 meq/100 g. Najveća vrijednost CEC–a od 29,2 meq/100 g dobivena je na dubini uzorkovanja od 30 do 60 cm. Slika 7–11. prikazuje distribuciju CEC–A na profilu tla.



Slika 7–11. Prikaz distribucije CEC-a na profilu tla.

8. DISKUSIJA

8.1. Granulometrijska i mineraloška svojstva tla

S ciljem određivanja raspodjele i mobilnosti arsena i željeza na profilu Kalinovac-Hrastova Greda i u svrhu determiniranja fizikalno-kemijskih svojstava provedena su laboratorijska istraživanja na prikupljenim uzorcima tla. Uzorci su prikupljeni na različitim dubinama duž pedološkog profila K-HG: 0-30 cm, 30-60 cm, 90-80 cm, 80-100 cm i 100-130 cm.

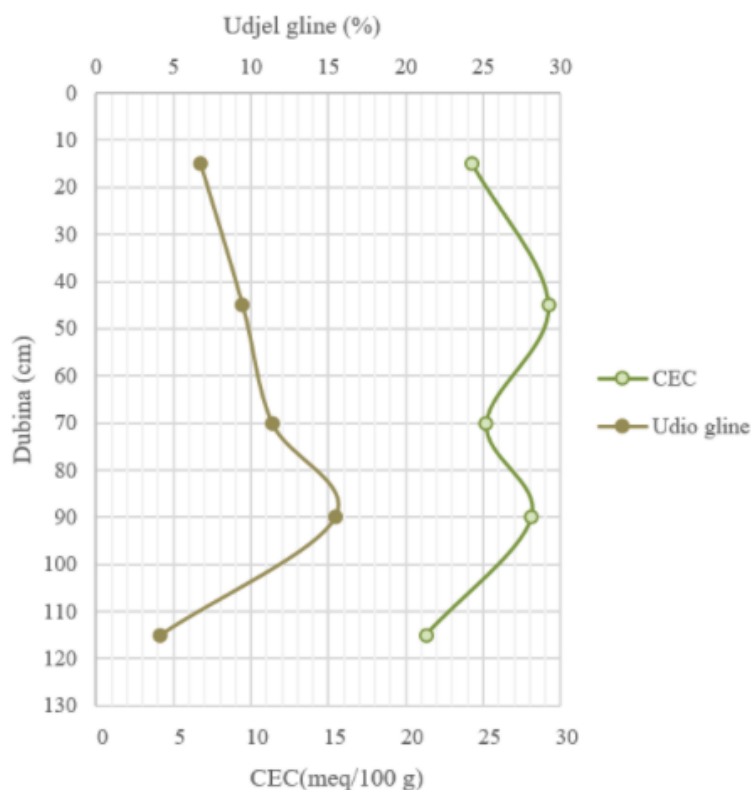
Granulometrijskom analizom utvrđeno je da u svih pet uzoraka dominiraju čestice dimenzija praha i pijeska, dok su gline u svim uzorcima manje zastupljene. Duž profila tla granulometrijski sastav je vrlo sličan, odnosno dolazi do promjene veličine čestica svega nekoliko postotaka. Tako se uzorci od K-HG 1 do K-HG 4 klasificiraju kao prahoviti pijesak. Uzorak K-HG 5 (100-130 cm) ima najviše pijeska 65,69% i najmanje gline 4,16%, što zapravo odgovara najmanjoj vrijednosti CEC-a u odnosu na ostale uzorke, te se klasificira kao pjeskoviti prah.

Rendgenska difrakcijska analiza provedena je na izvornim uzorcima na frakciji < 2 mm. Mjerenja su pokazala kako je na dubini od 60–100 cm goethit dominantan mineral zajedno s kvarcom, što je u skladu s dosadašnjim istraživanjima na tom području (Brenko i dr., 2020). Kvarc je ujedno dominantan mineral kroz cijeli profil tla (od K-HG 1 do K-HG 5). Ferihidrit je moguće prisutan u uzorcima K-HG 3 i K-HG 4. Kroz cijeli profil tla je prisutan mali udio plagioklasa i minerala glina. Muskovit je prisutan u uzorcima K-HG 1 i K-HG 2, dok u ostala tri uzorka postoje indicije o prisutnosti minerala.

8.2. Usporedba volumnih udjela gline sa CEC-om

Kapacitetom kationske zamjene (CEC) se izražava mjera izmjene kationa između glina, sekundarnih (oksi)hidroksida i organske tvari unutar sedimenata i otopine u kontaktu, pa je tako povezan s udjelima gline i organske tvari u tlu na način da se s povećanjem udjela gline i organske tvari povećava i CEC. Samim time tla s većim vrijednostima CEC-a imaju veći kapacitet zadržavanja vode u odnosu na tla s manjim vrijednostima CEC-a (Cuce, 2007). Duž pedološkog profila najmanja vrijednost CEC-a je na dubini uzorkovanja od 100 do 130 cm gdje iznosi 21,3 meq/100g, a najveća vrijednost od 29,2 meq/100g je na dubini uzorkovanja od 30 do 60 cm. Kada se vrijednosti CEC-a usporede s granulometrijskim sastavom (slika 8–1) jasno je da povećanjem volumnog udjela gline raste i CEC. Najveće vrijednosti CEC-a su na dubini profila tla koja sadrže najveće postotke gline i praha, a to su uzorci K-HG 2 (30-60 cm) i K-

HG 4 (80-100 cm), dok je izuzetak uzorak K–HG 3 (60-80 cm) koji ima manji CEC u odnosu na uzorak K–HG 2 koji ima manji udio gline.



Slika 8–1. Usporedba krivulje koja predstavlja volumne udjele gline (%) s krivuljom distribucije CEC-a (meq/100 g) u odnosu na dubinu.

8.3. Usporedba rezultata DCB, BCR i ICP-MS metode

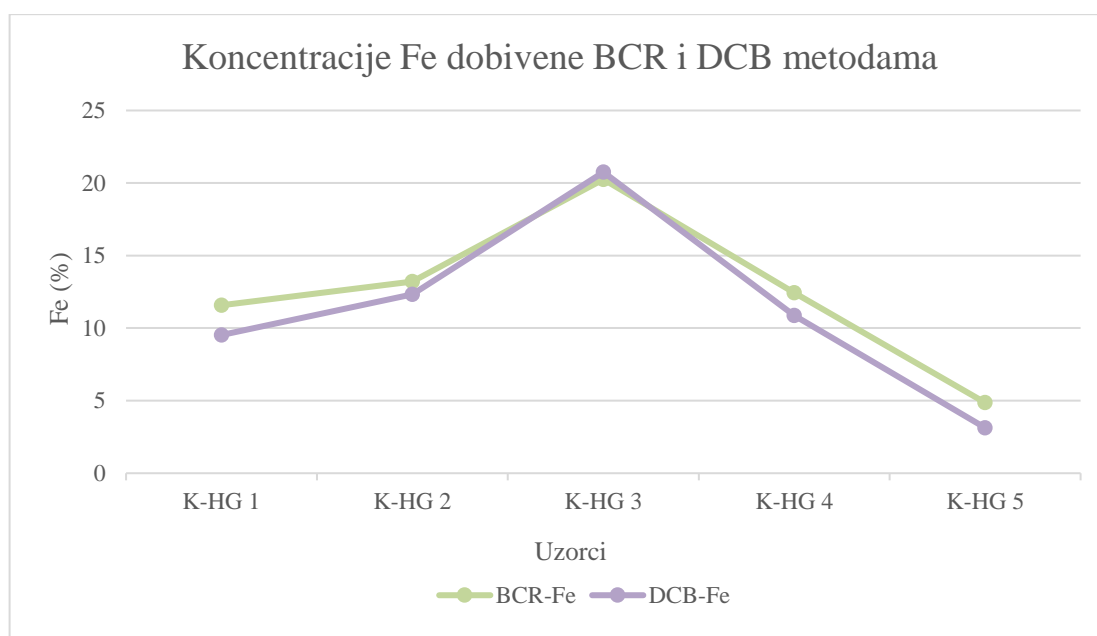
8.3.1. Željezo (Fe)

U obliku Fe^{2+} željezo je umjereno mobilno, dok u obliku Fe^{3+} nije mobilno. Na njegovu dostupnost u sekundarnom okolišu znatno utječe pH/Eh odnos. U reducirajućim i kiselim uvjetima Fe^{2+} ion je veoma topiv. Porastom pH i Eh vrijednosti rastu koncentracije Fe, te je precipitacija relativno brza. Time nastaju Fe oksihidroksidne prevlake koje kontroliraju mobilnost i drugih adsorbiranih ili koprecipitiranih elemenata (npr. As) (Halamić i Miko, 2009).

Dosadašnjim istraživanjima na području Panonskog bazenskog sustava (Mađarska) slabo kristalizirani Fe^{3+} oksihidroksidi nastali su bakterijski kataliziranom oksidacijom iz Fe^{2+} otopljenog u riječnoj vodi, te su taloženi u okruženju povoljnom za nakupljanje sitnozrnatih sedimenata dok se As koprecipitira i/ili adsorbira s amorfnim Fe oksihidroksidima (Varsányi i Kovács, 2006).

Prema Brenko i dr. (2020) zbog kolebanja razina podzemne vode na profilu K–HG, Fe se tijekom oksidativnih uvjeta precipitira u Fe oksihidrokside te se akumulira u znatnoj količini. Na temelju toga profil K–HG pokazuje idealne uvjete za formiranje močvarne željezne rude i sličnosti s prvom fazom formacije (*"soft" bog iron*). Prema Nakić i dr. (2018) koncentracije Fe u podzemnim vodama na području Podravine su u rasponu <1 do 9040 µg/L.

U sekvencijskoj ekstrakcijskoj analizi (BCR) najveće koncentracije Fe-a su izmjerene u rezidualnoj frakciji, iako se očekivalo da će biti u FEMN frakciji. U karbonatnoj frakciji Fe je ispod granice detekcije. Od svih uzoraka najveće koncentracije Fe ima uzorak K–HG 3 s 18,91 %, a najmanje K–HG 5 s 4,86 %. DCB metodom su dobivene slične vrijednosti Fe kao i u sumi analiziranih frakcija BCR metode (slika 8–2). Najveće koncentracije Fe ima uzorak K–HG 3 s 20,75 %, a najmanje uzorak K–HG 5 s 3,13 %. Prema dosadašnjih istraživanjima (Brenko i dr., 2020) prosječna dubina podzemne vode iznosi 100 cm, iako ona znatno varira kroz profil. Uzorak K–HG 3 nalazi se na dubini 80-60 cm, gdje Fe u kontaktu s vodom prelazi iz Fe³⁺ u Fe²⁺, čime je on mobilan. Željezo je stabilno u otopini prilikom reduktivnih, kiselih uvjeta, dok porastom pH vrijednosti formira okside i hidrokside, u ovom slučaju goethit, što je jasno vidljivo na difrakcijskoj slici dobivenoj XRD analizom. XRD analizom mineral goethit je dominantan mineral u uzorcima K–HG 3 i K–HG 4.



Slika 8–2. Usporedba koncentracija Fe dobivenih BCR i DCB metodama.

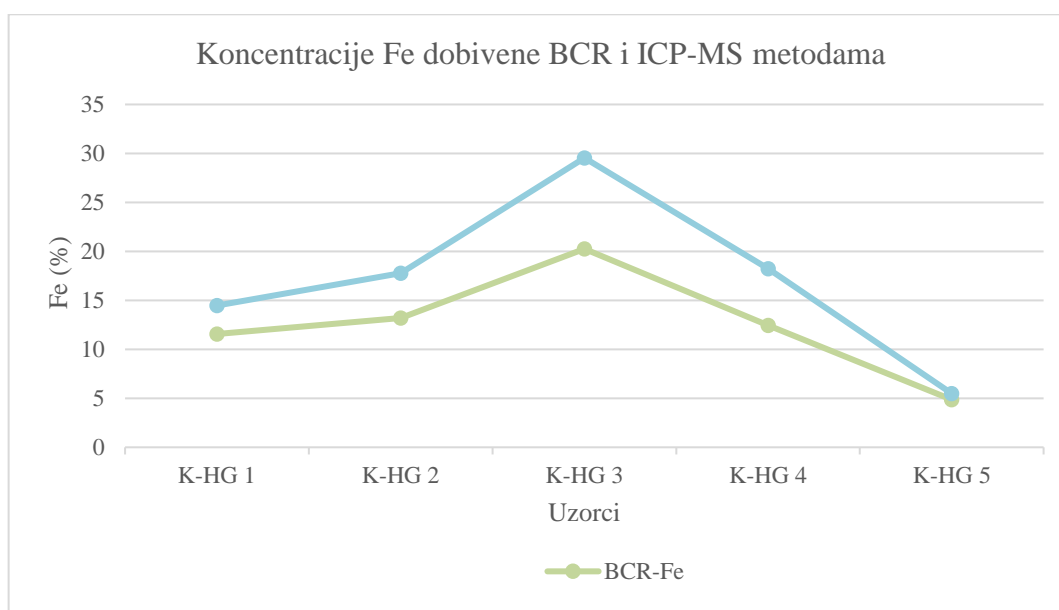
Na slici 8–2 se vidi da su koncentracije Fe dobivene BCR metodom (TOT) slične koncentracijama Fe dobivenih DCB metodom. Tijekom BCR analize, Fe se u oksidativnoj

frakciji nije uspjelo otopiti zato što NH_4OCl slabo otapa dobro kristalizirane okside željeza ako su prisutni u većem udjelu, što je razvidno iz mineraloške analize (tablica 7–2). To se najbolje vidi u tablici 7–3 ako se usporede vrijednosti Fe (RES) i Fe (FEMN). Odnos Fe(RES)/Fe(FEMN) najmanji je u uzorku K-HG 5 u kojem je udjel željeza najmanji a prisutnost goethita nije pouzdano utvrđena (tablica 7–2). Time BCR metoda u ovom slučaju nije pouzdana za određivanje distribucije Fe po frakcijama tla. Nakon što je provedena ekstrakcija zlatotopkom na netopivom ostatku tretiranim DCB-om, naknadno su izmjerene i koncentracije Fe (tablica 7–6). Dobivene koncentracije Fe potvrđuju dobru kristaliziranost minerala Fe.

Tablica 8–1 prikazuje usporedbu koncentracija Fe dobivenih BCR (TOT) i ICP-MS metodama. Iz rezultata je jasno da su ICP-MS metodom (Brenko i dr., 2020) dobivene nešto veće koncentracije željeza (slika 8–3).

Tablica 8–1. Usporedba koncentracija Fe BCR (TOT) i ICP-MS metodama u % (izvor podataka ICP-MS metode: Brenko i dr., 2020).

Terenska oznaka uzoraka	BCR	ICP-MS
K-HG 1	11,58	12,43
K-HG 2	13,21	15,88
K-HG 3	20,25	22,04
K-HG 4	12,44	14,36
K-HG 5	4,86	6,20

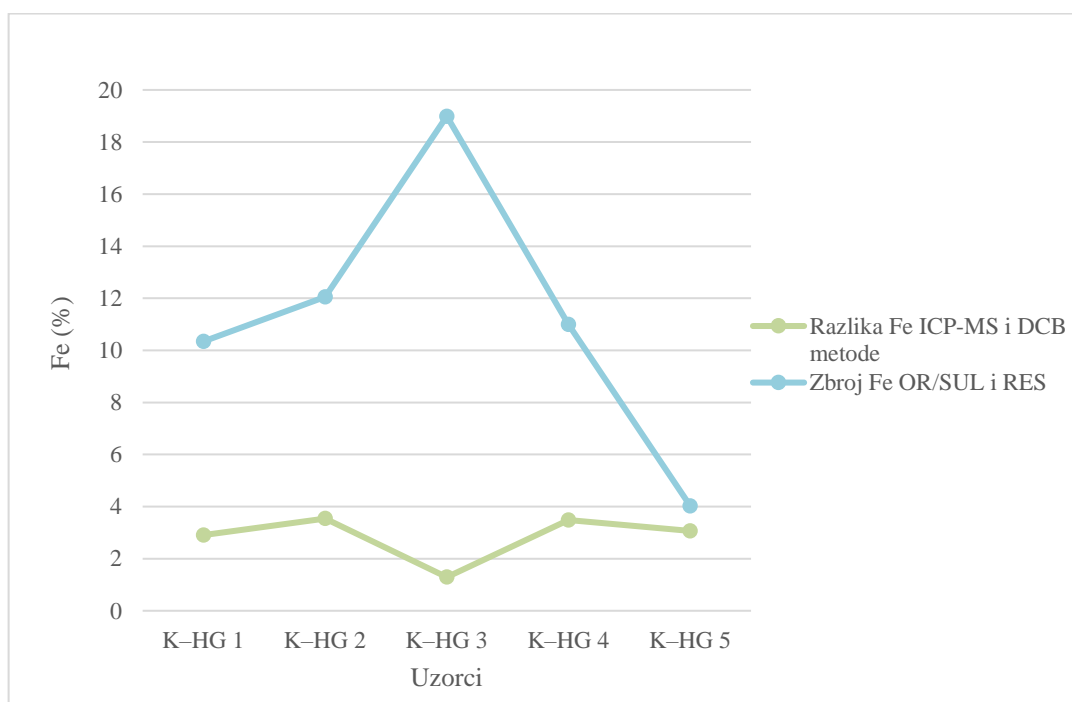


Slika 8–3. Usporedba koncentracija Fe BCR i ICP-MS metodama.

Ako u pojedinim uzorcima koncentracije Fe dobivene ICP-MS metodom oduzmemo od koncentracija Fe dobivenih DCB metodom, trebali bih dobiti realni zbroj koncentracija Fe OR/SUL i RES frakcije koji je bitno manji od zbroja tih frakcija dobivenih BCR metodom. Prema tablici 8–2 koncentracije Fe su znatno različite, zato što BCR metodom u oksidativnoj frakciji nisu otopljeni Fe (oksi)hidroksidi, već zlatotopkom u rezidualnoj frakciji. Slika 8–4 prikazuje grafički prikaz usporedbe koncentracija Fe dobivenih razlikom ICP-MS i DCB metode sa zbrojem OR/SUL i RES frakcije. U tablici 8–2 i na slici 8–4 jasno se vidi da je za uzorak K-HG 5 razlika između zbroja OR/SUL i RES i razlike ICP-MS i DCB najmanja (0,96), dok je za uzorak K-HG 3 koji ima najviše željeza, najveća (17,7).

Tablica 8–2. Usporedba koncentracije Fe (%) dobivenih razlikom ICP-MS i DCB metode sa zbrojem OR/SUL i RES frakcije dobivene BCR metodom.

Terenska oznaka uzoraka	Razlika ICP-MS i DCB metode	Zbroj OR/SUL I RES
K–HG 1	2,91	10,34
K–HG 2	3,54	12,05
K–HG 3	1,29	18,99
K–HG 4	3,48	11
K–HG 5	3,07	4,03



Slika 8–4. Usporedba koncentracija Fe dobivenih razlikom ICP-MS i DCB metode i zbroja OR/SUL I RES frakcije.

Prema geokemijskom atlasu Hrvatske, koncentracije željeza na području Podravine su u rasponu od 1,47 do 5,52% s medijanom od 3,1%, što je ispod vrijednosti medijana za Hrvatsku (Halamić i Miko, 2009). Koncentracije željeza dobivene u ovom radu daleko premašuju te vrijednosti s dobivenim koncentracijama Fe od 29,54 % (ukupan zbroj DCB i zlatotopke na netopivom ostatku tretiranom DCB metodom).

8.3.2. Arsen (As)

Svi kvartarni vodonosnici u panonskom bazenskom sustavu sadrže visoke koncentracije As. S obzirom na čimbenike koji utječu na količinu As u sedimentima i podzemnim vodama na tom području, pretpostavlja se da je As vezan na Fe oksihidrokside i na organski sediment te da se on oslobađa u podzemne vode mikrobiološkim reduktivnim otapanjem Fe oksihidroksida (Varsányi i Kovács, 2006).

Prema Kisić i dr. (2017) na području panonskog dijela Hrvatske u površinskom sloju tla (0-25 cm) sadržaj arsena varira u rasponu od 0,9 do 490 mg/kg. Pretpostavlja se da je razlog povećanog sadržaja arsena u hidromorfnim tlima, poplave rijeke i promjene u riječnim tokovima u nedavnoj prošlosti. Na temelju 208 uzoraka podzemnih voda, raspon koncentracije arsena je od <0,1 µg/L do 25,4 µg/L.

Iz dosadašnjih istraživanja na području istočne Hrvatske, zabilježene su visoke koncentracije As u podzemnim vodama. Veće koncentracije arsena detektirane su u unutarnjim dijelovima Dravske i Savske depresije, dok su područja Đakovo-Vinkovci, Vukovar te okolica rijeke Save karakterizirana niskim koncentracijama arsena (<10 µ/L). Pojava arsena u depresijama povezana je s nekadašnjim tokovima rijeka, koje su donosile materijal u Dravsku depresiju iz Alpa i u Savsku depresiju iz bosanskih planina (Ujević i dr., 2010).

Arsen se u prirodnim vodama pojavljuje u anorganskom oblicima As^{5+} i As^{3+} . Općenito se As^{3+} spojevi smatraju toksičnijim od As^{5+} spojeva (Papić i dr., 2012). Potencijalna toksičnost i biodostupnost As u vodi i tlu ovisi o par faktora: redoks potencijalu, pH i prisutnost liganada (Kisić i dr., 2017). Na adsorpciju arsena utječe pH vrijednosti na način da se arsen adsorbira u kiselim uvjetima, a desorbira u alkalnim uvjetima (Damjanović, 2015). Iz dosadašnjih istraživanja (Brenko i dr., 2020) pH uzoraka je bio u rasponu od 4,96 do 5,66, što se smatra blago do umjereno kiselim, pa je vjerovatno prije moguća adsorpcija As^{3+} od As^{5+} (Mai i dr., 2014).

U sekvencijskoj ekstrakcijskoj analizi najveće koncentracije As su izmjerene u rezidualnoj frakciji, dok su u karbonatnoj i reduktivnoj frakciji (osim uzorka K–HG 5) ispod granice detekcije. Najveća koncentracija As izmjerena je u uzorku K–HG 3 gdje iznosi 291,37 mg/kg, a najmanja koncentracija u uzorku K–HG 5 koja iznosi 38,02 mg/kg. To je upravo uzorak koji sadrži najmanje željezovih oksida. Obzirom da je utvrđeno da se primjenom BCR analize slabo otapaju dobro kristalizirani oksidi željeza ako su prisutni u većem udjelu, može se zaključiti da se to odnosi i na arsen koji je dominantno vezan za željezove okside. U ekstraktima dobivenim otapanjem zlatotopkom netopivog ostatka nakon DCB–a izmjerene su koncentracije As, gdje najveću koncentraciju As ima uzorak K–HG 3 s 259,44 mg/kg, najmanju uzorak K–HG 1 s 87,72 mg/kg dok su u uzorku K–HG 5 koncentracije As bile ispod granice detekcije što ide u prilog ranije iznesenoj tvrdnji. Slika 8–5 prikazuje usporedbu koncentracija As dobivenih BCR metodom i zlatotopkom netopivog ostatka nakon DCB–a.



Slika 8–5. Usporedba dobivenih koncentracija As BCR metodom i zlatotopkom netopivog ostatka nakon DCB–a.

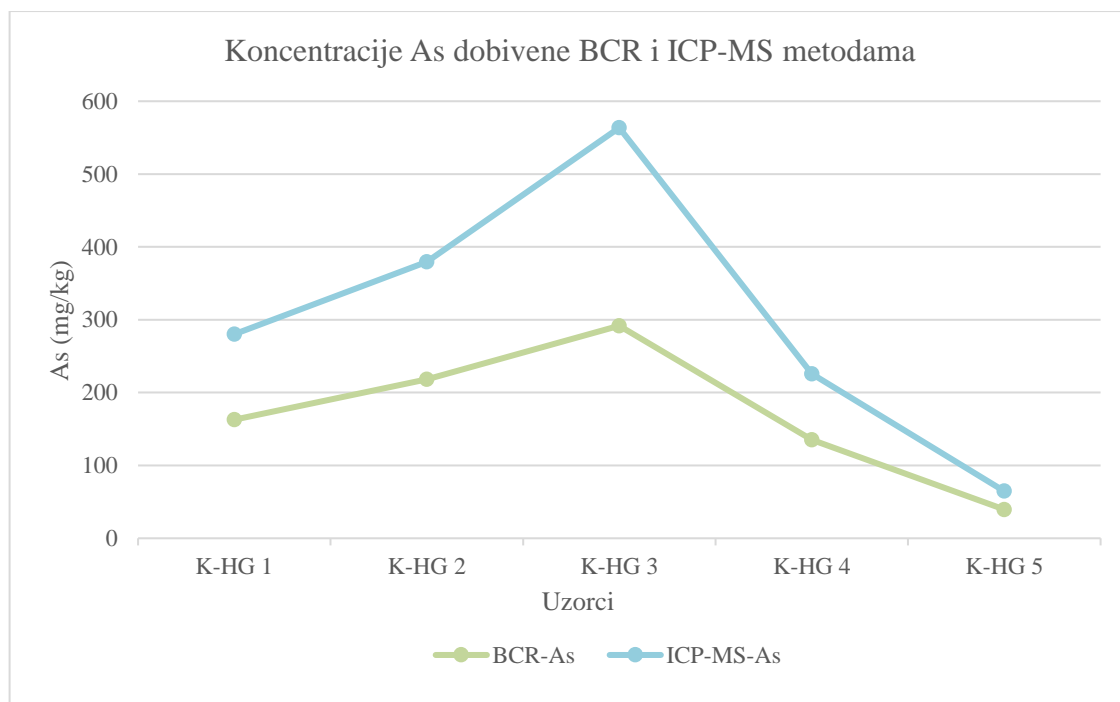
Zbog pogreške pipetiranja te tako dobivenih nepreciznih podataka, rezultati koncentracija As mjerenjem u ekstraktima dobivenim otapanjem zlatotopkom netopivog ostatka nakon DCB–a nisu pouzdani. Usporedbom dobivenih koncentracija As, jasno je da As nije u potpunosti vezan samo za Fe. Arsen se osim na hidrokside željeza, ujedno može vezati na minerale s velikom specifičnom površinom poput minerala glina, oksida mangana i aluminija i organsku tvar. U odnosu na rezultate dobivene XRD analizom, uzorci sadrže jedino minerale glina i to u vrlo

maloj količini. Tvari na koje se arsen može vezati kontroliraju njegovu pokretljivost u podzemnim vodama, pa tako otpuštanje arsena u vodonosnike ovisi o pH vrijednost, bakterijskoj aktivnosti, temperaturi, redoks potencijalu, hidrogeološkim i kemijskim uvjetima u vodonosnicima (Damjanović, 2015).

Tablica 8–3 prikazuje usporedbom koncentracija As dobivenih BCR i ICP-MS metodom (Brenko i dr., 2020). Iz rezultata je jasno vidljivo da su BCR metodom dobivene manje koncentracije As u odnosu na ICP-MS metodu (slika 8–6).

Tablica 8–3. Usporedba dobivenih koncentracija As BCR i ICP-MS metodama u mg/kg (izvor podataka ICP-MS metode: modificirano Brenko i dr., 2020).

Terenska oznaka uzoraka	BCR	ICP-MS
K-HG 1	162,77	280
K-HG 2	218,30	379,4
K-HG 3	291,74	563,6
K-HG 4	135,08	225,5
K-HG 5	39,50	64,6

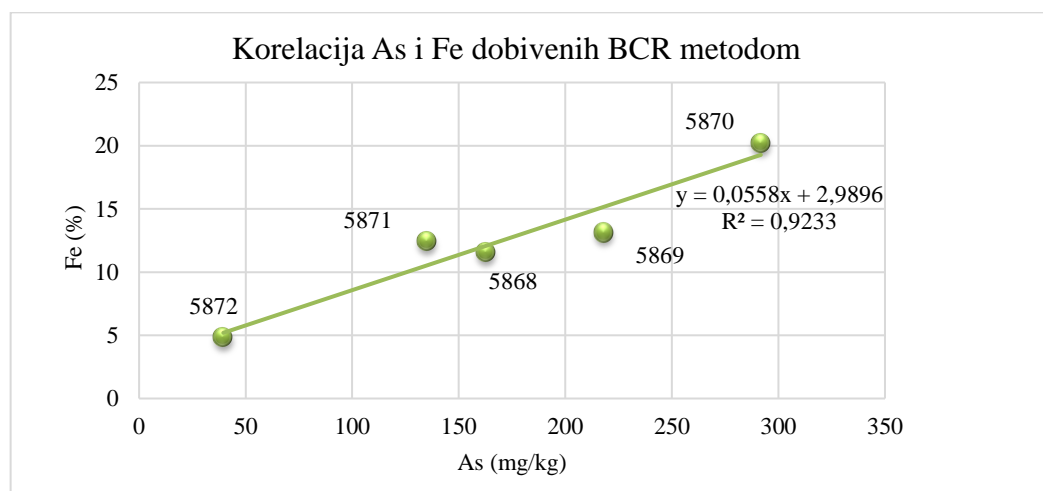


Slika 8–6. Usporedba dobivenih koncentracija As BCR i ICP-MS metodama.

Prema geokemijskom atlasu Hrvatske, koncentracije arsena na području Podravine kreću se između 0,5 i 92 mg/kg s vrijednošću medijana od 10 mg/kg (Halamić i Miko, 2009). Koncentracije arsena dobivene u ovom radu daleko premašuju te vrijednosti, točnije sekvenzijskom ekstrakcijskom analizom dobivene su najveće koncentracije arsena u vrijednosti od 291,37 mg/kg.

8.3.3. Korelacija As i Fe

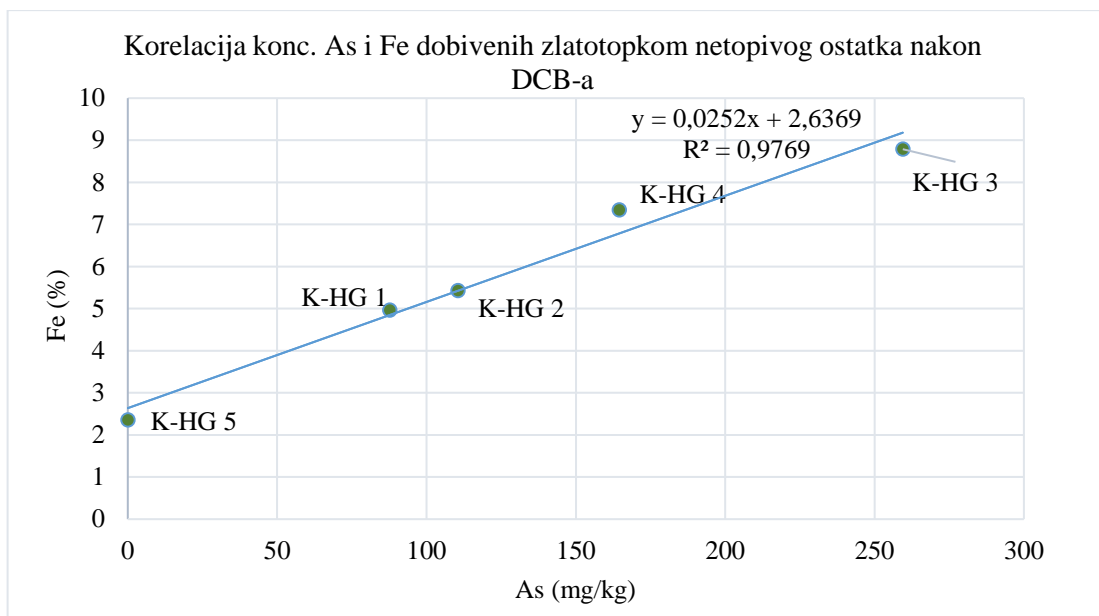
Korelacija ($R^2=0,92$) ukupnih vrijednosti As i Fe dobivenih BCR metodom (slika 8–7) ukazuje da oni međusobno dolaze zajedno te da je arsen dominantno vezan za željezo.



Slika 8–7. Korelacija koncentracija As(mg/kg) i Fe (%) dobivenih BCR metodom.

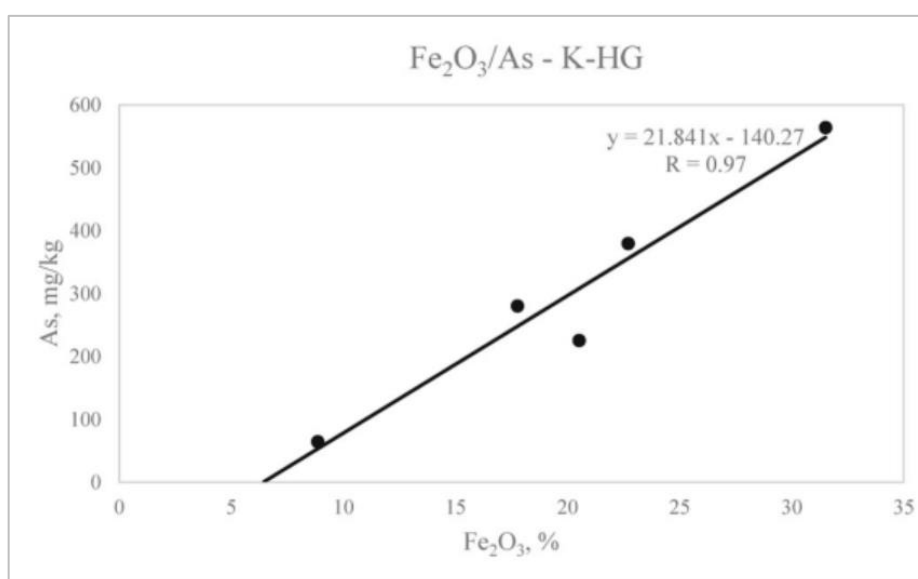
Korelacija koncentracija As i Fe dobivenih zlatotopkom netopivog ostatka nakon DCB-a prikazana je na slici 8–8. Nakon što su izmjerene koncentracije As u uzorcima tretiranim zlatotopkom netopivog ostatka nakon DCB-a, plamenom tehnikom su naknadno izmjerene i koncentracije Fe, da bi se ustanovilo da li je Fe upotpunosti otopljeno DCB metodom.

U tablici 7–6 prikazane su koncentracije Fe u %. Zbog dobre kristaliziranosti Fe, DCB metodom se nisu u potpunosti uspjeli otopiti Fe (oksi)hidroksidi iz uzoraka.



Slika 8–8. Korelacija koncentracija As i Fe dobivenih zlatotopkom netopivog ostatka nakon DCB-a.

Slika 8–9 prikazuje korelaciju Fe_2O_3 (w%) i As (mg/kg), gdje je $R = 0,97$ (Brenko i dr., 2020). Ako se ova korelacija dobivena mjerenjima ICP-MS metodom uspoređi s gore navedenim korelacijama (slika 8–7 i 8–8), one međusobno odgovaraju.



Slika 8–9. Korelacija koncentracija As (mg/kg) i Fe_2O_3 (w%) dobivenih ICP-MS metodom (modificirano prema Brenko i dr., 2020).

8.3.4. Utjecaj podzemne vode na povećanje koncentracija As i Fe

Velike koncentracije As i Fe u podzemnim vodama mogu biti rezultat izloženosti reduktivnim uvjetima (Welch i dr., 2000; Nicolli i dr., 2010). Jednom kad se postignu oksidativni uvjeti zbog sezonskih kolebanja razine podzemne vode, Fe precipitira u Fe^{3+} zbog Eh/pH diferencijacija,

tvoreći tako ferihidrit i /ili goethit (Yee i dr., 2006). Prosječna dubina podzemne vode na profilu K–HG je oko 100 cm, a maksimalna dubina može doseći i do 10 cm ispod površine. Budući da Fe ima tendenciju precipitacije pri nižim pH/Eh uvjetima, često se tako nalazi u dubljim dijelovima profila tla, kao i u ovom slučaju, gdje su najveće koncentracije Fe u uzorku K–HG 3 na dubini od 60 do 80 cm. Na toj dubini profila tla se nalaze i najveće koncentracije As, budući da As ima visoki afinitet za spojeve Fe, gdje se u ovom slučaju adsorbirao na površini goethita. Uslijed promjena pH/Eh uvjeta može doći do desorpcije As-a iz goethita te povećanja njegove mobilnosti prema podzemnoj vodi. Na ovaj način, arsen bi predstavljao potencijalnu toksičnost za podzemnu vodu na istraživanom području.

9. ZAKLJUČAK

Cilj ovog diplomskog rada je bio odrediti raspodjelu i mobilnost arsena i željeza kroz profil tla na lokaciji Kalinovac-Hrastova Greda (Podravina). U tu svrhu provedena su detaljna kemijska i mineraloška laboratorijska istraživanja. Glavni zaključci dobiveni istraživanjem uzoraka tla na području profila Kalinovac Hrastova Greda (K-HG) su:

- Granulometrijskim sastavom utvrđeno je da u svim uzorcima dominiraju čestice praha i pijeska. S povećanjem dubine, povećava se i udio gline koji je najveći na dubini od 80-100 cm gdje iznosi 15,42%. No u zadnjem uzorku koji se nalazi na dubini 100-130 cm smanjuje se postotak gline, te dominira pijesak u odnosu na prah.
- Mineraloškom analizom dobiven je udio zastupljenosti minerala u uzorcima < 2 mm. U svim uzorcima se nalazi znatan udio goethita koji je posebno dominantan u uzorcima K–HG 3 i K–HG 4 koji se nalaze na dubini od 60-100 cm. Kvarc je najzastupljeniji mineral u svim uzorcima, posebno u uzorcima K–HG 1 i K–HG 5. Plagioklas i minerali glina su prisutni u malom udjelu.
- Kapacitet kationske zamjene kreće se u rasponu od 21,3 meq/100 g do 29,2 meq/100g. Najveće vrijednosti CEC-a su na dubinama uzorkovanja od 30-60 cm i od 80-100 cm, što djelomično korelira s granulometrijskim sastavom, jer najveći postotak gline ima uzorak na dubini od 80-100 cm, gdje CEC iznosi 28,1 meq/100 g.
- Tijekom BCR analize najveće koncentracije Fe su dobivene u rezidualnoj frakciji jer se Fe u oksidativnoj frakciji nije uspjelo otopiti zato što NH_4OCl slabo otapa dobro kristalizirane okside željeza ako su prisutni u većem udjelu, što je razvidno iz mineraloške analize. Time BCR metoda nije pouzdana za određivanje distribucije Fe po frakcijama tla u uzorcima bogatim željezovim oksidima.

- Razlika između zbroja OR/SUL i RES i razlike ICP-MS i DCB je najmanja u uzorku K-HG 5 (najmanji udio Fe dok prisutnost goethita nije pouzdano utvrđena) a najveća u uzorku K-HG 3 koji ima najviše željeza.
- Analiza As u uzorcima tretirani DCB metodom nije uspjela zato što produkt Na-ditionita reagira sa reduktivnom i nosećom otopinom uz stvaranje H₂S, što utječe na pozadinsku vrijednost (*eng. background*) prilikom mjerenja (vjerovatno mjeri H₂S). Time je izvedena zlatotopka netopivog ostatka nakon DCB-a.
- Približno slične koncentracije As dobivene su BCR metodom i zlatotopkom netopivog ostatka nakon DCB-a, čime je utvrđeno da As nije u potpunosti vezan za Fe, već i za rezidualnu frakciju.
- Korelacijom koncentracija As i Fe dobivenih BCR metodom, utvrđeno je da je As dominantno vezan za Fe, pa tako BCR metoda nije pouzdana za određivanje distribucije As po pojedinim frakcijama tla ako je arsen dominantno vezan za okside željeza i ako je njihov udjel u tlu znatan.
- Korelacijom koncentracija Fe s As dobivenih zlatotopkom netopivog ostatka nakon DCB-a ponovno je utvrđeno da je As dominantno vezan za Fe.
- Usporedbom dobivenih koncentracija As i Fe BCR i ICP-MS metodom, utvrđeno je da su veće koncentracije dobivene ICP-MS metodom.
- Duž profila tla od svih uzoraka najveću koncentraciju As i Fe ima uzorak K-HG 3 koji se nalazi na dubini od 60 do 80 cm, što je povezano s oscilacijom podzemne vode, na način kad se postignu oksidativni uvjeti Fe²⁺ se precipitira u Fe³⁺.

10. LITERATURA

BEATY R.D., KERBER, J.D. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*. Norwalk, The Perkin – Elmer Corporation, 1993. Str. 1–1 – 1–6; 2–1 – 2–9.

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 mineralogy study*. Quaternary International 536 (2020), str.13–29.

CORNELL UNIVERSITY COOPERATIVE EXTENSION (CUCE). 2007. *Cation Exchange Capacity (CEC)*. Agronomy Fact Sheet Series #22. Department of Crop and Soil Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Cornell University.

ČOVIĆ, M. 1988. *Raspodjela teških metala u sekvencijskim ekstrakcijskim frakcijama u onečišćenim i čistim tlima na području povijesnog rudnika srebra Zrinski, Medvednica*. Rudarsko–geološko–naftni fakultet, Zagreb.

DAMJANOVIĆ, M. 2015. *Arsen u vodi istočne Hrvatske*. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, str. 4,5.

DORĐEVIĆ, J., MAČEJ, O. 1982. *Atomska apsorpciona spektrofotometrija i njena primjena u određivanju mineralnog sastava mleka*. str 32, 233–242.

HALAMIĆ, J., MIKO, S. 2009. *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Hrvatski geološki institut, Zagreb, str. 34-48.

HABUDA-STANIĆ, M., KULEŠ, M., KALAJDŽIĆ, B., ROMIĆ, Ž. 2007. *Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution*. Elsevier, 210, str. 157-162.

HEĆIMOVIĆ, I. 1986. *Tumač za list Durđevac, L 33–71, Osnovna geološka karta M 1:100 000*. Savezni geološki zavod, Beograd, str. 14–20.

HEĆIMOVIĆ, I. 1986. *Osnovna geološka karta M 1:100 000, list Đurđevac, L 33–71*. Savezni geološki zavod, Beograd.

HUSNJAK, S. 2014. *Sistematika Tala Hrvatske (Eng. Soil Systematics of Croatia)*. Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, str. 255–258.

- 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.
- LAZIĆ, J. 2019. *Kapacitet kationske zamjene vodotočnih sedimenata drenažnog sustava Pšunja*. Rudarsko–geološko–naftni fakultet, Zagreb, str. 28.
- LEVENSON, R. 2001. *More modern Chemical Techniques*. Royal Society Of Chemistry.
- LUČIĆ, M. 2019. *Geokemijske i mineraloške značajke sitnozrnato sedimenta gornjeg toka rijeke Save i njenih pritoka*. Prirodoslovni–matematički fakultet, Zagreb, str. 40
- MAI, N.T.H., POSTMA, D., TRANG, P.T.K., JESSEN, S., VIET, P.H., LARSEN, F. 2014. *Adsorption and desorption of arsenic to aquifer sediment on the red river floodplain at Nam du, Vietnam*, *Geochem.Cosmochim. Acta* 142 (1), 587-600.
- MEHRA, O. P., JACKSON, M. L. 1960. *Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite–citrate system buffered with sodium bicarbonate*. *Clays CLAY Minerals*, 7, str. 317–327.
- MIHALJEVIĆ, L. 2017. *Distribucija mineralnih faza i elemenata u tlu i sediment na području Velikog jezera na otoku Mljetu*. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.
- MILAS, I. 2016. *Primjena atomske apsorpcijske spektrometrije u analitici lijekova*. Farmaceutsko–biokemijski fakultet, Zagreb.
- MUTIĆ, R. 1975. *Pijesak rijeke Drave u naslagama bušotine B–12 nedaleko Podravske slatine*. *Geološki vjesnik* 28, str. 243–268.
- NAKIĆ, Z., PARLOV, J., PERKOVIĆ, D., KOVAČ, Z., BUŠKULIĆ, P., ŠPOLJARIĆ, D., UGRINA, I., STANEK, D. 2018. *Definiranje kriterija za određivanje pozadinskih koncentracija i graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari u tijelima podzemne vode u Panonskom dijelu Hrvatske*. *Hrvatske vode*.
- NICOLLI, H.B., BUNDSCHUH, J., GARCÍA, J.W., FALCÓN, C.M., JEAN, J.S. 2010. *Sources and controls for the mobility of arsenic in oxidizing groundwater from loess type sediment in arid/semi arid dry climates-evidence from the Chaco-Pampean plain (Argentina)*. *Water Res.* 44 (19), str. 5589-5604.

- PANŽIĆ, M. 2012. *Urbana geokemija: Distribucija teških metala u sekvencijskim ekstrakcijskim frakcijama rendzine na deposolu i aluvijalnog livadskog tla grada Siska*. Rudarsko–geološko–naftni fakultet, Zagreb, str. 13.
- PAPIĆ, P., ČUK, M., TODOROVIĆ, M., STOJKOVIĆ, J., HAJDIN, B., ATANACKOVIĆ, N., POLOMČIĆ, D. 2012. *Arseni cin Tap Water of Serbia's South Pannonian Basin and Arsenic Risk Assessment*. Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade. Pol. J. Environ. Stud. Vol. 21, No. 6 (2012), str. 1783-1790.
- PETRAK, V. 2015. *Ekotoksilogija arsena*. TEDI Vol. 5, str. 94.
- PRELOGOVIĆ, E., VELIĆ, I. 1988. *Kvartarna tektonska aktivnost zapadnog dijela Dravske depresije*. Geološki vjesnik 42.
- 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.
- SCHMIDT, M.W., BERNOULLI, D., FUGENSCHUH, B., MATENCO, L., SCHEFER, S., SCHUSTER, R., TISCHLER, M. & USTASZEWSKI, K. 2008. *The Alpine–Carpathian–Dinaridic orogenic system: Correlation and evolution of tectonic units*. Swiss Journal of Geosciences, str. 139–143.
- SEKELJ IVANČAN, T., MARKOVIĆ, T. 2017. *The primary processing of iron in the Drava river basin during the late Antiquity and the early Middle Ages – the source of raw materials*. Archaeological Studies: Raw Material Exploitation from Prehistory to the Middle Ages, str. 158., Beograd, Srbija.
- UJEVIĆ, M. 2010. *Biogeokemijski ciklus arsena u podzemnim vodama*. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- UJEVIĆ BOŠNJAK, M., FAZINIĆ, S., DUIĆ, Ž. 2013. *Characterization of arsenic-contaminated aquifer sediments from eastern Croatia by ion microbeam, PIXIE and ICP-OES techniques*. Elsevier, 312, str. 23-29.
- UJEVIĆ, M., DUIĆ, Ž., CASIOT, C., SIPOS, L., SANTO, V., DADIĆ, Ž., HALAMIĆ, J. 2010. *Occurrence and geochemistry of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia*. Elsevier, 25, str. 1017-1029.

VARSÁNYI, I., KOVÁCS, L.O. 2006. *Arsenic, iron and organic matter in sediments and groundwater in the Pannonian Basin, Hungary*. Elsevier, 21, str. 949-963.

WELCH, A.H., WESTJOHN, D.B., HELSEL, D.R., WANTY, R.B. 2000. *Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry*. Gr. Water 38 (4), str. 589-604.

YEE, N., SHAW, S., BENNING, L.G., HIEN NGUYEN, T. 2006. *The rate of ferrihydrite transformation to goethite via the Fe(II) pathway*. Am. Mineral.. 91, str. 92-96.

Web izvori:

Priroda Hrvatske:<http://prirodahrvatske.com/2018/03/31/podravski-pijesci-hrvatska-sahara/>
(01.10.2021.)

<http://preglednik.arkod.hr> (22.9.2021)

KHP:<https://coupedecheveux2015.blogspot.com/2018/04/karta-hrvatske-prazna.html>
(22.9.2021.)

WEB stranica grada Đurđevca:<https://djurdjevac.hr/gospodarstvo/klimatski-uvjeti/>
(02.10.2021.)

https://www.shsu.edu/~chm_tgc/primers/HGAAS.html (15.1.2022.)