

Sorpcija potencijalno toksičnih metala kroz profil aluvijalnog tla na području Podravine

Jurić, Marko

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:169:423457>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

SORPCIJA POTENCIJALNO TOKSIČNIH METALA KROZ PROFIL ALUVIJALNOG
TLA NA PODRUČJU PODRAVINE

Diplomski rad

Marko Jurić

G1950

Zagreb, 2021.



KLASA: 602-01/22-01/23
URBROJ: 251-70-15-222
U Zagrebu, 07.02.2022.

Marko Jurić, student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/22-01/23, URBROJ: 251-70-15-221 od 07.02.2022. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

Sorpcija potencijalno toksičnih metala kroz profil aluvijalnog tla na području Podravine

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.

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)

0:

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)

SORPCIJA POTENCIJALNO TOKSIČNIH METALA KROZ PROFIL ALUVIJALNOG TLA
NA PODRUČJU PODRAVINE

Marko Jurić

Diplomski rad izrađen na: 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 je profil aluvijalnog (fluvijalnog) tla na lokaciji Hlebine-Dedanovice u Podravini. Osnovni cilj istraživanja bio je izraditi sorpcijske izoterme potencijalno toksičnih metala (bakar, cink, kadmij) kroz profil tla u svrhu određivanja sorpcijskog kapaciteta tla te utjecaja na podzemnu vodu istraživanog područja. Kako bi se dobio uvid u procese ponašanja potencijalno toksičnih metala kroz istraživani profil tla napravljene su sljedeće laboratorijske analize: organska tvar, mineraloški sastav na frakciji manjoj od 2 mm, kapacitet kationske zamjene (CEC), te željezni i manganski oksidi. Bakar je pokazao da ima najveću sorpciju u tlu, sorpcijski kapaciteti (RSC) su vrlo visoki u svim slojevima (iznad 96,8 %), pa u slučaju onečišćenja neće doći do njegovog značajnijeg pronosa prema podzemnoj vodi. Cink ima manje sorpcijske vrijednosti od bakra (najmanji RSC iznosi 85,1 %), ali veće od kadmija koji je pokazao suprotno ponašanje u tlu s najmanjim sorpcijskim parametrima (najmanji RSC- 79,8 %). Sukladno dobivenim rezultatima može se zaključiti da kadmij predstavlja potencijalnu opasnost jer je njegov pronos do podzemne vode u slučaju onečišćenja najizgledniji. Usporedbom analiziranih parametara tla sa sorpcijskim parametrima utvrđena je velika podudarnost, posebice sa CEC-om, Fe-oksidima i mineraloškim sastavom, koji utječu na povećanje sorpcije.

Ključne riječi: aluvijalno tlo, Podravina, potencijalno toksični metali, sorpcijske izoterme

Diplomski rad sadrži: 52 stranice, 7 tablica, 20 slika, 7 priloga i 52 reference

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: Tomislav Brenko, asistent RGNF, mag. geol.

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

dr. sc. Zoran Kovač, docent RGNF

dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić, redoviti profesor RGNF

Datum obrane: 11.02.2022.

SORPTION OF POTENTIALLY TOXIC METALS IN FLUVIAL SOIL PROFILE IN
PODRAVINA REGION

Marko Jurić

Thesis completed at: University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Resources

Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The subject of research of this master thesis is the profile of fluvial soil at the location Hlebine-Dedanovice in Podravina. The main goal of the research was to create sorption isotherms of potentially toxic metals (copper, zinc, cadmium) through the soil profile in order to determine the sorption capacity of the soil and the impact on groundwater of the study area. In order to gain insight into the process of behavior of potentially toxic metals through the studied soil profile, the following laboratory analyzes were performed: organic matter, mineralogical composition in fraction less than 2 mm, cation exchange capacity (CEC), and desired manganese oxides. Copper has shown that it has the highest sorption in the soil, sorption capacities (RSC) are very high in all layers (above 96.8%), so in case of pollution it will not be significantly transferred to groundwater. Zinc has lower sorption values than copper (the lowest RSC is 85.1%), but higher than cadmium, which showed the opposite behavior in soil with the lowest sorption parameters (lowest RSC - 79.8%). According to the obtained results, it can be concluded that cadmium represents a potential danger because its transfer to groundwater in the case of pollution is the most likely. Comparing the analyzed soil parameters with sorption parameters, a high correlation was found, especially with CEC, Fe-oxides and mineral composition, which affect the increase in sorption of potentially toxic metals in the soil.

Key words: soil, Podravina, heavy metals, sorption, isotherm

Thesis contains: 52 pages, 7 tables, 20 pictures, 7 appendices and 52 references.

Original language: Croatian

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

Supervisor: Associate Professor Stanko Ružičić, PhD

Development assistance: Tomislav Brenko, MSc

Reviewers: Associate Professor Stanko Ružičić, PhD

Assistant Professor Zoran Kovač, PhD

Professor Sibila Borojević Šoštarić, PhD

Date of defense: 11.02.2022.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORETSKE OSNOVE	3
2.1. Tlo	3
2.2. Onečišćenje tla	4
2.3. Teški metali.....	5
2.4. Sorpcija	8
3. OPIS PODRUČJA ISTRAŽIVANJA	11
3.1. Geografski položaj	11
3.2. Geološke i geomorfološke značajke.....	13
3.3. Pedološke značajke	14
4. METODE ISTRAŽIVANJA	17
4.1. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD).....	18
4.2. Određivanje sadržaja organske tvari	21
4.3. Analiza spojeva željeza i mangana topivih u ditionitu (DCB).....	22
4.4. Određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC).....	23
4.5. Sorpcijski eksperiment: određivanje koncentracije elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS).....	25
5. REZULTATI	29
5.1. Mineralni sastav primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD)	29
5.2. Sadržaj organske tvari	32
5.3. Željezo i mangan u ditionitu (DCB).....	33
5.4. Kapacitet kationske zamjene (CEC).....	35
5.5. Rezultati sorpcijskog eksperimenta: određivanje koncentracije elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS)	36
6. DISKUSIJA	39
6.1. Sorpcijski eksperiment	42
6.2. Utjecaj mineralološkog i granulometrijskog sastava na sorpciju	43
6.3. Utjecaj sadržaja organske tvari na sorpciju.....	44
6.4. Utjecaj željeznih i manganskih oksihidroksida na sorpciju	44
6.5. Utjecaj kapaciteta kationske zamjene na sorpciju.....	44
7. ZAKLJUČAK.....	46
8. LITERATURA	48

Popis slika

Slika 3.1. Geografski položaj profila tla	12
Slika 3.2. Lokalitet uzorkovanja: Hlebine-Dedanovice (foto: Tomislav Brenko)	12
Slika 3.3. Geološka karta istraživanog područja- modificirano prema Hećimović (1986.) i Šimunić et al. (1990.).....	14
Slika 3.4. Pedološka karta područja istraživanja (modificirano prema envi.azo.hr)	16
Slika 4.1. Profil uzorkovanog tla (foto: Tomislav Brenko)	17
Slika 4.2. Četvrtanje, drobljenje i prosijavanje uzorka tla	18
Slika 4.3. Braggov zakon- grafički prikaz (Kojić-Prodić, Molčanov, 2013.)	19
Slika 4.4. a) osušena glinovita frakcija prije homogenizacije, b) tretiranje netopivog ostatka klorovodičnom kiselinom	20
Slika 4.5. a) RTG uređaj, b) nosači uzoraka, c) izmjenjivač uzoraka („sample changer“) ..	21
Slika 4.6. a) Hlađenje uzoraka, b) Centrifugiranje, c) dekantiranje	23
Slika 4.7. Mjerenje koncentracije elemenata plamenom tehnikom na atomskom apsorpcijskom spektrometru Perkins Elmer Aanalyst 700	26
Slika 4.8. Uopćena shema atomsko apsorpcijske spektrometrije (modificirano prema http://www.obsnap.com/atomic-absorption-spectroscopy-aas/)	28
Slika 5.1. Grafički prikaz raspodjele udjela organske tvari u pedološkom profilu	32
Slika 5.2. Rezultati analize DCB topivog željeza	34
Slika 5.3. Rezultati analize DCB topivog mangana	34
Slika 5.4. Grafički prikaz raspodjele kapaciteta kationske zamjene na pedološkom profilu	35
Slika 5.5. Freundlichove sorpcijske izoterme bakra	36
Slika 5.6. Freundlichove sorpcijske izoterme cinka	37
Slika 5.7. Freundlichove sorpcijske izoterme kadmija	37
Slika 6.1. Rezultati granulometrijske analize (modificirano prema Brenko et al, 2020.) ...	40

Popis tablica

Tablica 4.1. Oznake uzoraka i dubine uzorkovanja	17
Tablica 5.1. Rezultati analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima (< 2 mm)	30
Tablica 5.2. Rezultati analize mineralnog sastava glinovite frakcije (< 2 μm)	31
Tablica 5.3. Raspodjela udjela organske tvari na profilu tla	32
Tablica 5.4. Rezultati analize DCB topivih spojeva željeza i mangana	33
Tablica 5.5. Rezultati mjerenja kapaciteta kationske zamjene	35
Tablica 5.6. Vrijednosti sorpcijskih parametara	38

Popis priloga

Prilog 1. Difrakcijske slike originalnih uzoraka 6292-6296

Prilog 2. Difrakcijske slike uzorka 6292

Prilog 3. Difrakcijske slike uzorka 6293

Prilog 4. Difrakcijske slike uzorka 6294

Prilog 5. Difrakcijske slike uzorka 6295

Prilog 6. Difrakcijske slike uzorka 6296

Prilog 7. Difrakcijske slike frakcije manje od 2 μm svih uzoraka

1. UVOD

Sve veća industrijalizacija, kapaciteti poljoprivredne proizvodnje, urbanizacija, odlaganje otpada doveli su ekološko zdravlje tla u mnogim područjima Zemlje do problema s onečišćenjem, pogotovo u slučajevima gdje se obrada i interakcija s tlom vrši neadekvatno i nepropisno. Tla na poljoprivrednim zemljištima posebice su podložna onečišćenjima potencijalno toksičnim metalima jer se oni nalaze u sastavu brojnih agrotehničkih kemikalija. Bakar, cink i kadmij osnovne su sastavnice mineralnih, posebice fosfornih gnojiva i sredstava za zaštitu bilja poput insekticida, fungicida i herbicida. Njihova uporaba dovodi do nakupljanja navedenih metala u tlu što može toksično djelovati na floru i faunu tla i uzrokovati neplodnost tla (Jungić i Ćorić, 2013.). Potencijalno toksični metali se u slučaju malih koncentracija sorbiraju u površinskim dijelovima tla, ali u različitim procesima transporta mogu se procijeđivati kroz nesaturiranu zonu, te onečistiti podzemnu vodu. Sorpcija predstavlja jedan od glavnih procesa njihova zadržavanja u tlu, te sprječavanja njihova pronosa prema dubljim dijelovima tla odnosno podzemnoj vodi. Ponašanje pojedinog potencijalno toksičnog metala uvelike ovisi o tipu tla tj. geokemijskim i mineraloškim karakteristikama, ali je poznato da se uz prisutnost drugih metala, najmanje kompetentna svojstva za sorpciju očekuju u slučaju kadmija (Vega et al., 2006.).

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada je profil aluvijalnog (fluvijalnog) tla razvijenog na riječnoj terasi rijeke Drave, na lokalitetu Hlebine-Dedanovice u Podravini. Budući da se na lokalitetu nalaze isključivo poljoprivredna zemljišta, uporaba pesticida i gnojiva, a time i unos potencijalno toksičnih metala poput bakra (Cu), kadmija (Cd) i cinka (Zn) u analizirano tlo i lokalnu podzemnu vodu je moguć.

Laboratorijska istraživanja na uzorcima tla napravljena su u razdoblju od ožujka do studenog 2021. godine na Rudarsko-geološko-naftnom (RGN) fakultetu u Zagrebu, a uključuju određivanje sadržaja organske tvari, kapacitet kationske zamjene (*eng. Cation exchange capacity, CEC*), analizu spojeva željeza i mangana DCB metodom, mineralošku analizu originalnih uzoraka (>2 mm) i frakcije manje od 2 μm pomoću rendgenske difrakcije, te sorpcijski eksperiment tj. određivanje koncentracija potencijalno toksičnih elemenata (bakar, cink, kadmij) pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS), za potrebe izrade njihovih sorpcijskih izoterma i dobivanja sorpcijskih parametara.

Cilj ovog diplomskog rada je odrediti sorpcijska svojstva tla za bakar, cink i kadmij kreiranjem njihovih sorpcijskih izoterma, usporediti ih i ustanoviti povezanost s ostalim dobivenim geokemijskim i mineraloškim karakteristikama, te procijeniti mogućnost potencijalnog onečišćenja.

2. TEORETSKE OSNOVE

2.1. Tlo

Tlo je površinski nekonsolidirani sloj Zemljine kore. Sastav tla čine minerali, organska tvar, zrak, voda i živi organizmi. Tlo nastaje kompleksnim i često dugotrajnim procesima pod utjecajem pedogenetskih faktora: klime, organizama, vegetacije, reljefa i matične stijene. Prema Bogunović et al. (1997.), pedogenetski faktori u svom međudjelovanju pružaju tlu osnovne sastavnice za njegov nastanak ili daljnji razvoj.

Pedogenetski procesi predstavljaju procese nastanka i razvoja tla, od trošenja primarnih minerala i nastanka sekundarnih u sastavima tala, do mehanizama poput razlaganja organske materije, nastanka humusa i organsko-mineralnih spojeva, tj. procesa koji se odvijaju u već nastalom tlu. Postanak tla ovisan je postojanju geološka podloge tj. matičnog supstrata/stijene, trošenog djelovanjem oborina, temperature, reljefa, te mikro i makro organizama (Perković et al., 2017). Trošenjem matične stijene, elementi se otpuštaju iz kristalnih struktura minerala prilikom čega nastaju minerali glina. Slobodni elementi se vežu na čestice u najplićim slojevima već nastalog tla ili mogu migrirati u površinske i podzemne vode, te biti transportirani na neku drugu lokaciju gdje sudjeluju u tvorbi sastava tla. Iz ovog razloga tlo koje se formira na nekoj lokaciji znatno ovisi o mineralogiji matičnog supstrata šireg područja (Halamić et al., 2003). Sekundarni minerali, primarno minerali glina, produkt su trošenja primarnih minerala u matičnom supstratu, te radi svojih koloidnih svojstava nadalje pomažu raspodjelu elemenata u tlu.

Prema Husnjak (2014.), kao posljedica dugotrajnih procesa pedogeneze, tj. složenih transformacija, akumulacije i translokacije mineralne i organske tvari, u tlu nastaju genetski horizonti. Njihova vrsta i intenzitet ovise o kombinaciji pedogenetskih faktora i procesa, a odlikuju ih posebna morfološka, fizikalna, kemijska i biološka svojstva. Oni su međusobno povezani, te zajedno s matičnom stijenom čine jedinstvenu genetsku vezu. Način postanka i uzajamni odnosi horizonata značajno se razlikuju, a njihova pojava i slijed karakteristična je za određeni tip tla.

Klasifikacija genetskih horizonata tla vrlo je složena, a osnovne horizonte tla čine:

- Organski površinski horizont (O)- više od 35 % organske tvari, prekriva mineralni dio tla;
- Humusno-akumulativni horizont (A)- definiran potpuno humificiranom organskom tvari koja je većim dijelom vezana s mineralima u humusno-mineralne komplekse;
- Eluvijalni horizont (E)- zona u profilu tla ispod A horizonta, karakterizirana time da su iz nje procjednom vodom premještene čestice glina i humusa u niže dijelove profila;
- Iluvijalni horizont (B)- zona u profilu tla koja se nalazi ispod E horizonta, a koju zbog iluvijacije definira povećana količina glina, humusa i seskvioksida, ispranih iz E horizonta;
- Rastresiti matični supstrat (C)- nema znakova pedogenetskih procesa;
- Čvrsta stijena (R).

2.2. Onečišćenje tla

Onečišćenje je fizičko unošenje neke tvari ili energije u neku od sastavnica okoliša (tlo, voda, zrak), u koncentraciji koja u kraćem vremenu ne uzrokuje izravnu štetu za zdravlje ljudi ili drugih živih organizama, pri čemu se mijenja kakvoća te sastavnice. Unos određene tvari ili energije u sastavnicu okoliša u koncentracijama koje su sigurno opasne po ljudsko zdravlje i okoliš naziva se *zagađenje* (Kisić, 2012.).

Na onečišćenje tla utječu:

- Poljoprivredna aktivnost;
- Erozija tla;
- Neodgovorno upravljanje šumama;
- Demografska ekspanzija i urbanizacija;
- Industrija;
- Eksploatacija mineralnih sirovina;
- Dezertifikacija.

Prema Črnek (2018.), osnovna podjela izvora onečišćenja tla, kao i podzemnih voda, jest prema karakteru: točkasti, linijski i plošni, te prema načinu djelovanja: aktivni (stalni i povremeni) i potencijalni. Izvori onečišćenja koji sigurno emitiraju onečišćenje nazivaju se aktivni izvori. Izvori u kojima onečišćenje traje tokom cijelog vremena promatranja su stalni izvori. Primjer stalnog izvora jest onečišćenje podzemne vode onečišćenim vodama iz naseljenih mjesta. Ako se onečišćenje događa samo u jednom periodu vremena promatranja, radi se o povremenom izvoru. Takav tip izvora onečišćenja je primjerice poljoprivredno zemljište s kojeg otopina mineralnog gnojiva teče u površinske vode ili se procjeđuje u podzemlje samo u razdoblju nakon gnojenja zemljišta. Potencijalni izvori onečišćenja općenito ne emitiraju onečišćenje, nego do emisije dolazi zbog kvarova, manjka pažnje ili drugih iznimnih okolnosti. Potencijalni izvori su primjerice industrijske kanalizacije i naftovodi.

Kod točkastih izvora onečišćenja mjesto emisije je jedna prostorna točka. Primjer točkastog izvora je kanalizacijski ispust. Kod linijskog izvora, onečišćenje se emitira uzduž određenog pravca ili krivulje. Tu spadaju kanali propusnih stjenki i onečišćeni površinski tokovi. Plošne izvore onečišćenja predstavljaju velike površine s kojih se oborinskim vodama onečišćenje prenosi u površinske tokove ili u podzemne vode. Često se radi o agronomskim zemljištima gdje se primjenjuju različita agrotehnička kemijska sredstva (gnojiva, pesticidi), ili o nekvalitetno projektiranim odlagalištima raznih vrsta otpada (Črnek, 2018.).

2.3. Teški metali

Onečišćenje tala, kao i podzemne vode nerijetko je uzrokovano skupinom elemenata koji se nazivaju „teški metali”. Oni se u tlu egzistiraju puno duže nego u ostalim sastavnicama okoliša poput zraka i vode. Onečišćenje tla teškim metalima odnosi se na stanje tla u kojem koncentracija teškog metala uzrokuje vidljiv ili mjerljiv poremećaj funkcija tla ili utječe na zdravlje konzumenata biljke ili dijelova biljke uzgajane na onečišćenom tlu. Visok udio teških metala u tlu dovodi do poremećaja procesa koji djeluju na iskoristivost i plodnost biljaka (Kisić, 2012.).

Prema Petljak (2019.), teški metali čine grupu čija je gustoća $> 5 \text{ g/cm}^3$, atomski broj veći od 20, a njihov sastav u kori Zemlje ne prelazi 1 %, te su prisutni u većini živih organizama i tala u jako niskim koncentracijama. U skupinu esencijalnih mikroelemenata spadaju željezo (Fe), cink (Zn), mangan (Mn), molibden (Mo), bakar (Cu) i nikal (Ni). Ti su elementi krajnje nužni za egzistenciju biljaka, životinja i ljudi. Kobalt (Co) je teški metal neophodan biljkama, dok kadmij (Cd), krom (Cr), olovo (Pb) i živa (Hg) pripadaju grupi otrovnih elemenata bez korisnog značaja. Esencijalni elementi u visokoj koncentraciji i raspoloživosti u okolišu mogu imati toksičan učinak na životinje i biljke, te onečistiti hranu. U nastavku teksta detaljnije će biti opisani analizirani teški metali u ovom radu, bakar, kadmij i cink.

Bakar (Cu) spada u skupinu teških metala koji u tlo dospijeva iz primarnih minerala gdje se nalazi u jednovalentnom obliku, a nakon njihovog trošenja oksidira se do Cu^{2+} . Izuzetno je rasprostranjen element u zemljinoj kori (Reimann et al., 2003.). Koncentracija bakra u tlu u prosjeku iznosi je 5-50 mg/kg (Vukadinović i Lončarić, 1998.). Prema Halamić i Miko (2009.), srednja vrijednost koncentracije Cu u tlima u Hrvatskoj je oko 30 mg/kg. Bakar je mikroelement koji se u okoliš ponekad nalazi u elementarnom stanju, ali najčešće obliku sulfida. Sulfidi su vrlo trošni u kiselim uvjetima ($\text{pH} < 5$), a bakar je nakon otpuštanja srednje mobilnosti. Mobilnost bakra ovisi o postojanju humidne kiseline, organskih liganada, topivih karbonatnih minerala, te minerala glina. U tlima njegova mobilnost značajno ovisi o sadržaju ugljika i pH vrijednostima.

Bakar je u niskim koncentracijama nužan biljkama jer čini dio proteina i enzima koju su uključeni u procese disanja i fotosinteze.

Bakar se može nakupljati u tlu zbog raznih ljudskih aktivnosti poput rudarenja i taljenja bakra, proizvodnje mjedi, prečestog korištenja poljoprivrednih supstanci na bazi bakra i uporabe kanalizacijskog mulja. Bakrena poljoprivredna sredstva su najčešći potencijalni izvor onečišćenja bakrom jer se kontinuirano upotrebljavaju za suzbijanje raznih biljnih bolesti (nametnika) u poljoprivredi (Petljak, 2019.). S obzirom na područje istraživanja ovog rada, glavni izvor bakra je poljoprivredna aktivnost.

Cink (Zn) je teški metal koji u tlu potječe iz primarnih i sekundarnih minerala. Bazaltne stijene sadrže znatno više cinka, oko 130 ppm, a manji udio se može naći u kiselim stijenama kao što je granit. Po učestalosti je 24. element u Zemljinoj kori. Prosječan sadržaj

cinka u tlu iznosi 5-20 mg/kg. Koncentracije cinka u tlu ovise uvelike o kemijskim svojstvima matičnih stijena, pH i sadržaju organske tvari (Petljak, 2019.).

Halamić i Miko (2009.) navode da su srednje vrijednosti koncentracija cinka u tlu Hrvatske oko 90 mg/kg uz raspon od 1 do 300 mg/kg. Cink se u tlu javlja u sulfidima, oksidima i silikatnim mineralima. Adsorbira se na minerale gline, organsku tvar, Fe-Mn oksihidrokside, karbonate, kao i na koloide u otopinama u tlu. Cinkova mobilnost najveća je pri niskim vrijednostima pH ($\text{pH} < 4,5$).

Za biljke, cink je esencijalan element. Ključan je u sastavu brojnih enzima, potiče metabolizam raznih tvari (ugljikohidrata i proteina), sudjeluje u sintezi DNA, RNA, proteina, te auksin hormona. Cink jača otpornost biljke na bolesti i niske temperature. U visokim koncentracijama, cink može biti otrovan. Najčešći izvori onečišćenja cinkom se nalaze u industriji, a širi se u okoliš i kroz pigmente boja, pocinčani čelik, akumulatore, topionice, otpadne industrijske vode. Izvori onečišćenja u poljoprivredi su vrlo česti, a uključuju korištenje gnojiva, kalcifikacijskih tvari, stajskog gnoja i komposta, te primarno uporabu fungicida i pesticida (Petljak, 2019.). S obzirom na područje istraživanja ovog rada, glavni izvor cinka su poljoprivredni agensi korišteni u svrhu veće produktivnosti agrokultura.

Kadmij (Cd) pripada skupini teških metala i jedan od najtoksičnijih elemenata. U prirodi se najčešće pojavljuje uz cink i olovo u rudama te se otpušta u okoliš pri rudarenju i taljenju. Kadmij i cink su izomorfni što znači da posjeduju istu heksagonsku kristalnu rešetku. Javljaju se u istim rudnim ležištima. Reaktivan je, odnosno lako reagira s raznim spojevima i u okolišu se gotovo nikada ne nalazi sam. Najčešće reagira sa nemetalima te čini soli, primjerice kadmijev sulfid.

Kadmij je prirodno prisutan u tlu u koncentracijama od 0,1-1 mg/kg, ali ta koncentracija je često povišena zbog mnogih antropogenih izvora. Fosfatna gnojiva su najveći izvor kadmija u tlu. Većina svjetskih gnojiva sadrži kadmij u koncentraciji od oko 60 mg/kg. Kadmij u tlo dospijeva i iz rudnika tj. ispuštanjem otpadnih rudničkih voda. Također, nalazi se u kanalizacijskom mulju koji se koristi u poljoprivredi i čija sanacija često zadaje velike probleme. Koncentracije kadmija u tlu ovisi o veličina čestica, sadržaju organske tvari i sadržaju ostalih teških metala. Prisutnost kadmija može imati utjecaj na stanje ekosistema i toksično djelovati na biljke i životinje u tlu. Njegova toksičnost se ne smanjuje s vremenom iz razloga što se već desetljećima akumulira u tlu, a njegova

bioraspoloživost ne opada s vremenom. Kadmij je vrlo topljiv i velikog afiniteta za sorpciju. Veliki pH u tlu uzrokuje veće otapanje i taloženje kadmija. Sadržaj organske tvari i granulometrijski sastav tla također imaju utjecaj na topljivost kadmija. Glavni adsorbenti kadmija u tlu su organska tvar, oksidi željeza, Fe, Al i Mn te minerali gline (Tolić, 2020.).

2.4. Sorpcija

Sorpcija je stanje ili proces vezanja na sorbens odnosno čvrstu tvar. Sorpcija je vrlo značajna za dinamiku u tlu/sedimentu i za njegova najvažnija svojstva, osobito ona koja određuju plodnost. Sorpcija osim što ovisi o svojstvima mobilne tvari, isto tako ovisi i o fizikalno- kemijskim svojstvima tla/sedimenta, poput pH, količine i kvalitete organskih tvari, te vrsti prisutnih minerala (Karačić, 2016.).

Sorpcija uključuje procese adsorpcije, apsorpcije i ionske izmjene. Adsorpcija je proces koji se događa kada se plinoviti ili tekući medij nakuplja na čvrstoj ili tekućoj površini (adsorbent), tvoreći film od molekula ili atoma (adsorbat) (Lakherwal, 2014.). Adsorpcija predstavlja vrlo čest proces uklanjanja metalnih kationa iz otpadnih industrijskih voda. Metalni kation stvara komplekse na način da se veže na stjenke čestica. Razina adsorpcije metalnih kationa ovisi o kemizmu plinovitog/tekućeg medija, te se najčešće pomaže mineralima gline i organskom tvari (Sertić, 2020.). Različito od adsorpcije, apsorpcija predstavlja fizikalno-kemijski mehanizam pri kojem se ioni, atomi ili molekule infiltriraju u određeni plin, tekućinu ili čvrstu tvar, te prodiru u nju, tj. upijaju se (Macan et al., 2015.). Apsorpcija uključuje difuziju metalnog iona u čvrstu fazu. Ionska izmjena je proces u kojem se ioni zamjenjuju u čvrstoj i tekućoj fazi bez bitnih strukturnih promjena unutar čvrste faze. Spada u zaseban razred sorpcije koji se dešava kada manjak apsorpcijskog naboja površine bude učinkovitije neutraliziran ionima u otopini koji su trenutno apsorbirani (McGrath et al., 1988).

Sorbirana tvar ovisi o specifičnim svojstvima površine na koju se sorbira, kemijskim karakteristikama tvari koje se sorbiraju, koncentraciji otopine, kao i o tlaku plina i temperaturi. Adsorpcija teških metala, koja je i tema ovog rada, izražava se sa dva različita modela: empirijski i mehanički. Empirijski modeli se temelje na relativno jednostavnim matematičkim odnosima između koncentracije potencijalno toksičnog metala u tekućoj i krutoj fazi u ravnoteži pri konstantnoj temperaturi. Navedeni prikaz ravnotežne

koncentracije tvari koja se sorbira po jedinici mase sorbensa u ovisnosti o tlaku pri određenoj temperaturi (Macan et al., 2015), naziva se sorpcijska izoterma, koja je konačni cilj sorpcijskog istraživanja. Prema Ružičić i Jašargić-Rako (2017.), studije o sorpcijskim karakteristikama su vrlo značajne u razumijevanju problema s onečišćenjem tla i podzemne vode. Ovisno o karakteristikama tla i onečišćujuće tvari, tlo može neutralizirati, te reducirati pronos potencijalno toksičnih metala u dublje dijelove, te u podzemnu vodu. Ovisno o tipu adsorbensa postupak adsorpcije dijeli se na konvencionalan i nekonvencionalan. Najčešće korišten, konvencionalan adsorbens su minerali glina, a koriste se i aktivni ugljen, zeoliti, te metalni oksidi. Nekonvencionalni adsorbensi su treset, piljevina, pepeo, a koriste se zbog olakšane dostupnosti i ekonomske pristupačnosti (Ružičić, 2019.).

Opisivanje sorpcije potencijalno toksičnih metala na sastavnicama tla najčešće se provodi pomoću dva modela izoterma: Freundlich i Langmuir.

Općeniti oblik jednadžbe sorpcije za Freundlichove izoterme, koja primarno opisuje nelinearni izotermni model glasi:

$$S = K_f C_e^a \quad (2-1)$$

gdje S predstavlja sorbiranu koncentraciju tvari (mg/g), K_f koeficijent distribucije (l/g) koji označava omjer koncentracije iona sorbiranog na čvrstu fazu i koncentracije iona u otopini, C_e je koncentracija tvari u otopini (mg/l), a parametar a je bezdimenzionalan eksponent različit od 1 koji predstavlja mjeru intenziteta sorpcije, tj. razinu heterogenosti područja sorpcije. U slučaju približavanja vrijednosti parametra a nuli, homogenost tla se smanjuje, a u suprotnom, ako se približavaju 1, heterogenost tla se smanjuje. Nagib ove izoterme je dan s jednadžbom:

$$\frac{\partial S}{\partial C_e} = K_f a C_e^{a-1} \quad (2-2)$$

U slučaju linearne veze između sorbirane koncentracije S i koncentracije otopljene tvari C_e , eksponent a jednak je 1 i takav odnos će rezultirati linearnom Freundlichovom izotermom. Njezina jednadžba glasi:

$$S = K_d C_e \quad (2-3)$$

K_d je koeficijent distribucije koji predstavlja nagib linearne izoterme čija jednadžba glasi:

$$\frac{\partial S}{\partial c_e} = K_d \quad (2-4)$$

Količina tvari (metala) adsorbirana na tlo općenito se računa pomoću slijedeće jednadžbe:

$$S_i = \frac{(C_i - C_e)V_i}{W} \quad (2-5)$$

S_i je količina metala odstranjenog iz otopine i -tog uzorka (mg/g), C_i je koncentracija tvari (metala) u otopini i -tog uzorka prije reakcije s tlom (mg/l), C_e ravnotežna koncentracija onečišćivala koja ostaje u otopini i -tog uzorka nakon eksperimenta (mg/l), W suha masa tla i -tog uzorka (g), a V_i volumen otopine i -tog uzorka (l) (Ružičić i Jašaragić-Rako, 2017.).

Prema Ružičić i Jašaragić-Rako (2017.), za potrebe usporedbe kapaciteta sorpcije metala različitih uzoraka, koristi se relativni sorpcijski kapacitet (RSC). Jednadžba relativnog sorpcijskog kapaciteta glasi:

$$RSC = \frac{\sum(C_i - C_e)}{\sum C_i} \times 100 \quad (2-6)$$

3. OPIS PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

3.1. Geografski položaj

Lokalitet na kojem je uzorkovan profil tla naziva se Hlebine – Dedanovice, a nalazi se u općini Hlebine, nedaleko od grada Koprivnice, u Koprivničko-križevačkoj županiji (slika 3.1. i 3.2.).

Općenito, lokalitet je u sastavu regije Podravina, koja se prostire od Međimurja do zapadne Slavonije, duž desne obale rijeke Drave (uz granicu s Mađarskom), u smjeru sjeverozapad – jugoistok. Regija uključuje dijelove Međimurske, Koprivničko-križevačke, Bjelovarske, te Virovitičko-podravske županije. Važno je razlikovati i napomenuti, da pojam Podravina, osim što se odnosi na navedenu prostranu regiju sjeveroistočne Hrvatske, opisuje i znatno užu, kulturno-povijesno područje, tj. područja koja gravitiraju gradovima Koprivnici, Ludbregu i Đurđevcu, što obuhvaća prostor između rijeke Drave na sjeveru i gorja Bilogore, odnosno sjevernih obronaka Kalničkog gorja na jugu.

Lokalitet Hlebine-Dedanovice pripada upravo tom kulturno-povijesnom području. Nalazi se 10 kilometara od grada Koprivnice i svega dva kilometra od glavnog toka rijeke Drave. Radi se o pretežito nizinskom području s prosječnom nadmorskom visinom od 120 m.

Klima na području istraživanja je kontinentalna, odnosno topla, umjereno kišna. Oborine su u ovom tipu klime podjednako raspoređene tijekom čitave godine uz to da manje količine padnu u hladnom dijelu godine. Srednja godišnja temperatura iznosi oko 10°C, a prema istoku ona je viša. Prosječna temperatura u najhladnijem siječnju je oko -1°C, a u najtoplijem srpnju 20°C. Lipanj, srpanj i kolovoz imaju najveću temperaturu. U rujnu ona počinje opadati sve do siječnja, kada su temperature najniže. Prosječno godišnje padne 850 – 900 mm padalina (Šoltić et al., 2021.).



Slika 3.1. Geografski položaj profila tla



Slika 3.2. Lokalitet uzorkovanja: Hlebine-Dedanovice (foto: Tomislav Brenko)

3.2. Geološke i geomorfološke značajke

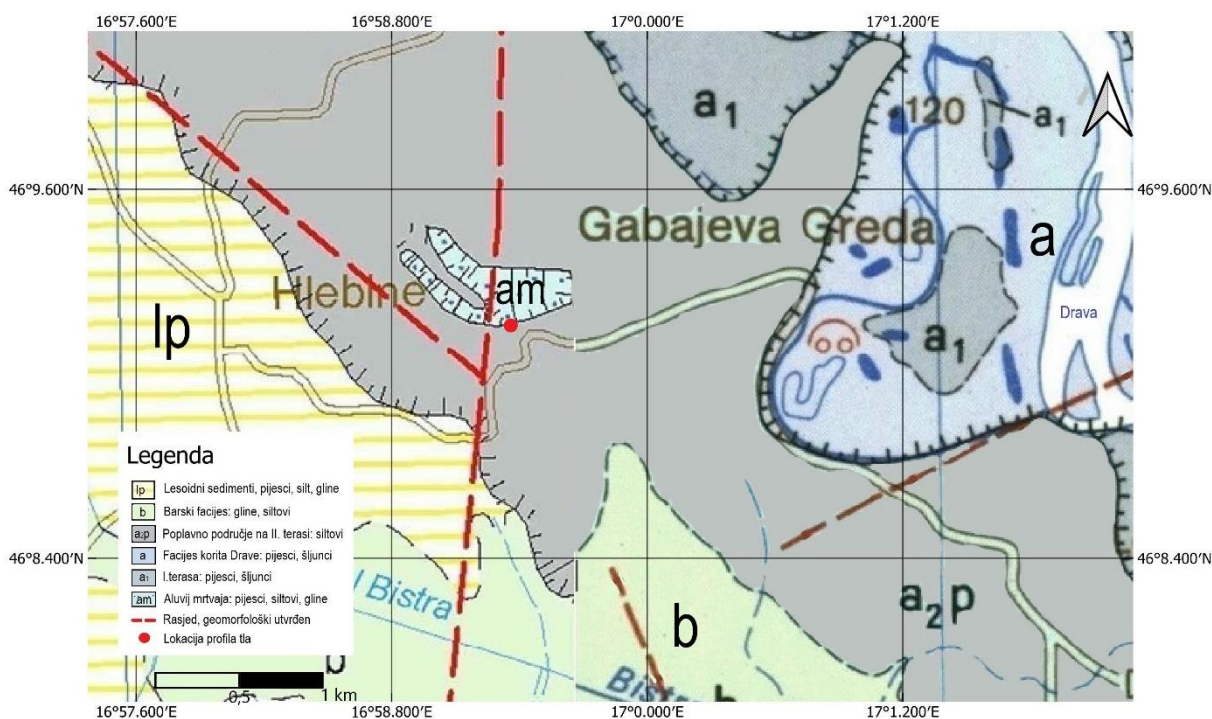
Područje Podravine geomorfološki pripada Panonskom bazenu zalučnog tipa kreiranom tokom neogena, a omeđenog gorjem Alpsko-Karpatsko-Dinaridskog orogenskog sustava. Ispod neogenskih naslaga Panonskog bazena, nalaze se starije naslage Alcapa i Tisca-Dacia blokova. Panonski bazen čini desetak manjih bazena/depresija, a istraživano područje nalazi se u Dravskoj depresiji. Prema Head (2019.) područje Podravine formirano je u današnjem obliku završetkom pleistocena i početkom holocena kada je relativno veliko zatopljenje dovelo do topljenja snijega u području Alpa. Navedeno obilno otapanje snijega uzrokovalo je snažne tokove i fluvijalnu eroziju. Ovaj događaj se odrazio na području Podravine javljanjem mlađih krupnozrnatih naslaga na starijim slojevima gline i prapora. Prema Feletar, D. i Feletar, P. (2008.) današnja geomorfologija Podravine definirana je akumulacijama pijeska i šljunka na kojima se razvio humusni sloj.

Kako navode Prelogović i Velić (1988.), područjem Podravine prevladava velika aluvijalna ravnica nastala djelovanjem meandrirajuće rijeke Drave i njezinih pritoka, formirana na prijelazu iz kasnog pleistocena u rani holocen. Djelovanjem bočne erozije dolazi do formiranja terasa, plićaka, plaža i ada. Aluvijalnu ravnicu sačinjavaju tri riječne terase s pripadajućim materijalom (slika 3.3.). Treća i najstarija terasa, nastala je završetkom kasnog pleistocena i definirana je naslagama prapora (pjeskoviti i glinoviti muljevi). Izmjenom suhih i hladnih vremenskih uvjeta, talože se mjestimice naslage eolskog podrijetla, te pijeska i prapora, koji potječu iz rijeke Drave. Terasa je povremeno poplavlivala u toplijim razdobljima, s karakterističnim stvaranjem fluvijalnih naslaga.

Druga terasa nastala je za vrijeme drugog Würmskog interglacijala. Sastoji se od erozijskih naslaga naknadno akumuliranih u tom prostoru. Naslage ove terase u rasponu su od krupnih pijesaka u bazi, do finih, sitnozrnatih siltova na vrhu. Podrijetlo ovih naslaga je s područja Istočnih Alpa (Mutić, 1975.).

Prema Šimunić et al. (1990.) prva terasa, smještena između druge terase i korita rijeke Drave, kreirana je tokom trećeg Würmskog interglacijala i najmlađa je od tri dravske terase. Izmijenjena je zbog trenutnog toka i meandra rijeke. Formacija prve terase rijeke Drave odnosi se na samo nekoliko faza formacije poplavnog područja, te je zato njena površina neravna i tokom visokih vodostaja uglavnom poplavljena. Osnovni sedimentne naslage na prvoj terasi čine pijesak, pjeskoviti šljunak i šljunkoviti pijesak. Poplavni sedimenti sastoje se od sitnozrnatog materijala istaloženog nakon bujičnog i poplavnog

djelovanja, kada se rijeka povlačila u svoje korito. To su najčešće pjeskovite gline i glinoviti prah koji prelazi u prahovite gline. Poplavne naslage uglavnom su pokrivene horizontom tla nastalim trošenjem organske materije.



Slika 3.3. Geološka karta istraživanog područja- modificirano prema Hećimović (1986.) i Šimunić et al. (1990.)

3.3. Pedološke značajke

Na istraživanom području dominiraju hidromorfna tla, primarno glejna tla (*engl. gleysol*) i aluvijalna (fluvijalna) tla (*engl. fluvisol*). (slika 3.4.) Glejno tlo nastaje na redovito plavljenim priterasnim terenima i širim depresijama nad položima širokih riječnih dolina s matičnim materijalom sačinjenim od fluvijalnih nanosa i pretaloženih prapornih naslaga. Za glejno tlo specifičan je hipoglejni proces vlaženja putem podzemne vode koja značajno varira vremenski i prostorno. Kemijske karakteristike ovih tala su vrlo povoljne, za razliku od fizikalnih koje su nepovoljne radi visokog udjela glinenih čestica, vertičnih svojstava i slabih vodozračnih odnosa (Husnjak, 2014.) Glejna tla generalno definira pojavljivanje lokalnih redoksimornih obilježja, najčešće Fe-oksihidroksida, kao rezultat sedimentacije i mobilizacije radi kompleksnih i promjenjivih redukcijesko-oksidacijskih uvjeta (Husnjak,

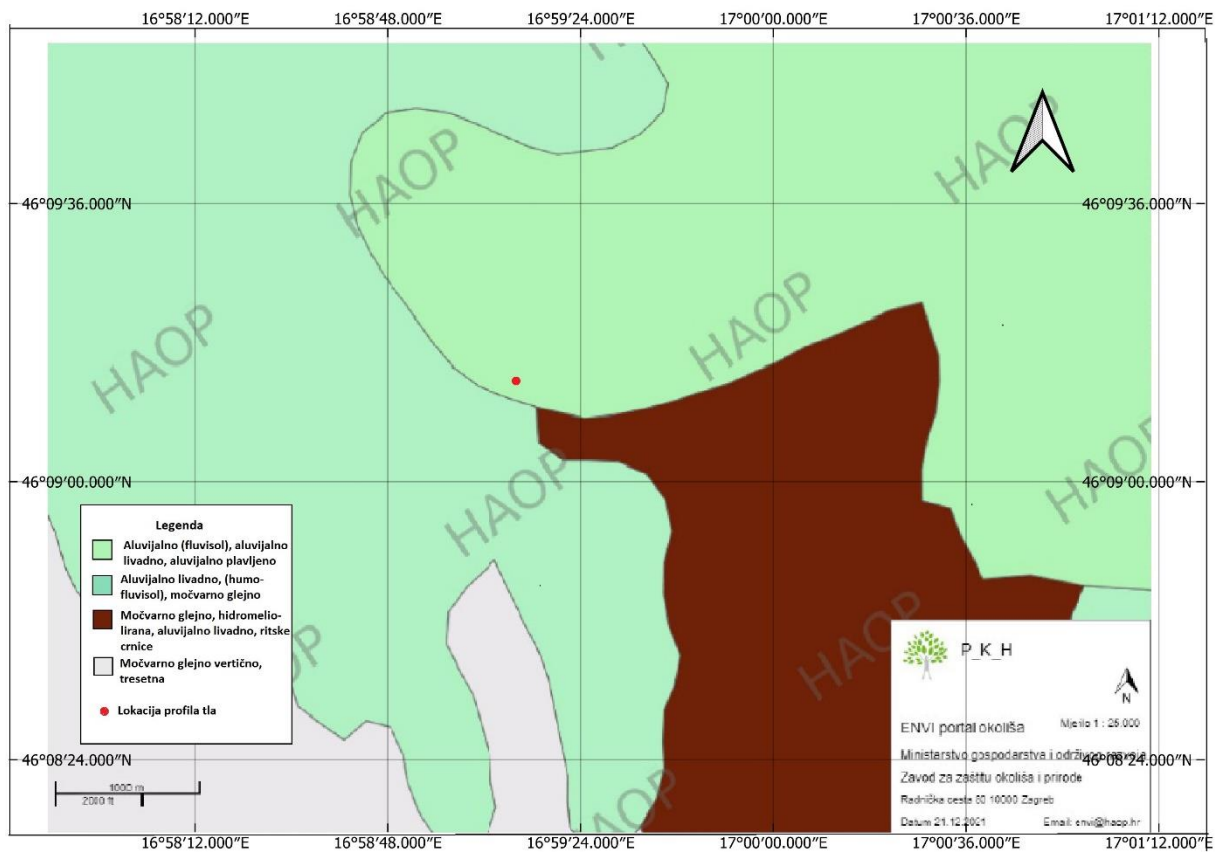
2014.). Glejna tla se uobičajeno pojavljuju na starijim, aluvijalnim nakupinama s dobrom horizontalnom i vertikalnom propusnošću. Horizonti tla su relativno nerazvijeni, a redovito je razvijen samo početni humusni horizont (A), najčešće na poplavljenim terenima. Fizikalne i kemijske karakteristike glejnih tala su heterogene vertikalno i bočno (Husnjak, 2014.).

Husnjak (2014.) navodi kako se u dosadašnjim klasifikacijama u Hrvatskoj za naziv fluvijalnog tla rabio pojam aluvijalno tlo. Međutim naziv „aluvij“ rabi se u geologiji gdje označava razdoblje u razvoju Zemlje, pa je stoga odlučeno da se više ne rabi kao naziv tla.

Prema Husnjak (2014.) aluvijalna (fluvijalna) tla nastaju u uvjetima specifične kombinacije pedogenetskih faktora, pri čemu ključnu ulogu ima reljef. Nastaju isključivo na području dolina uz veće rijeke, odnosno na terenima koji su učestalo plavljeni izlivanjem rijeka iz korita ili zone inundacije. Matični supstrat formira se učestalim taloženjem šljunka, pijeska, silta i gline koje nanose poplavne vode. Fluvijalno tlo najčešće ima razvijen samo inicijalni humusno-akumulativni horizont (A). Prilikom većih poplava taloženjem su se formirale veće količine nanosa koje se izdvajaju kao slojevi unutar A horizonta i obilježavaju rimskim brojevima I, II, III itd. Fluvijalno tlo svrstava se u nerazvijena hidromorfna tla zbog mladosti nanosa i zbog činjenice da učestalo taloženje novih čestica sprječava razvoj pedogenetskih procesa. Režim vlaženja povezan je s razinom vode u rijekama te ima izrazito sezonsko obilježje. Karakterizira ga suvišno vlaženje podzemnom vodom koja dopire unutar 1,0 m dubine tla, te također poplavnom vodom. Budući da su poplavne i podzemne vode najčešće bogate kisikom, morfološki znakovi oksidacijsko-redukcijskih procesa mogu biti slabije izraženi. Kao kriteriji izdvajanja podtipova fluvijalnog tla koriste se prisutnost karbonata i intenzitet vlaženja podzemnom vodom, s obzirom na to da upućuju na dominantnu različitost nižih jedinica ovog tla. Fizička, kemijska i biološka svojstva fluvijalnog tla su izrazito heterogena po dubini profila i prostorno. Heterogenost proizlazi iz njegove slojevite građe. Između pojedinih slojeva mogu postojati znatne razlike: u njihovoj debljini, teksturnom i mineralnom sastavu, sadržaju karbonata, pH, sadržaju skeleta. Ipak, općenito gledajući postoje opća svojstva koja obilježavaju fluvijalna tla: povoljni vodozračni uvjeti, propusnost tla za vodu koja je uglavnom vrlo povoljna, tekstura koja je pretežito pjeskovito-ilovasta, sadržaj humusa je unutar raspona slabo humoznih tala, reakcija tla najčešće slabo alkalična, a sadržaj hranjiva uglavnom nizak do osrednji.

Tlo s lokaliteta Hlebine-Dedanovice koje je predmet istraživanja ovog rada klasificirano je prema Brenko et al (2020.) kao fluvijalno, a na području oko lokaliteta nalaze

se i drugi tipovi fluvijalnih i glejnih tala, što je vidljivo na priloženoj pedološkoj karti (slika 3.4.). Interaktivni *ENVI atlas okoliša*, prema kojem je navedena karta modificirana, za fluvijalno tlo koristi sinonim aluvijalno tlo.



Slika 3.4. Pedološka karta područja istraživanja (modificirano prema envi.azo.hr)

4. METODE ISTRAŽIVANJA

Ovo poglavlje odnosi se na laboratorijske metode istraživanja korištene pri izradi ovog diplomskog rada. Uzorci tla na kojima su napravljeni eksperimenti i laboratorijske analize uzorkovani su tokom 2017. godine. Oznake uzoraka tla i dubine s kojih su uzorkovani prikazani su u tablici 4.1., a profil tla na slici 4.1.

Tablica 4.1. Oznake uzoraka i dubine uzorkovanja

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Laboratorijska oznaka uzorka
H-D 1	0-40	6292
H-D 2	40-50	6293
H-D 3	50-80	6294
H-D 4	80-100	6295
H-D 5	100-120	6296



Slika 4.1. Profil uzorkovanog tla (foto: Tomislav Brenko)

Po donosu u laboratorij, uzorci su isčetvrtani, drobljeni, te prosijani do frakcije manje od 2 mm (slika 4.2.).



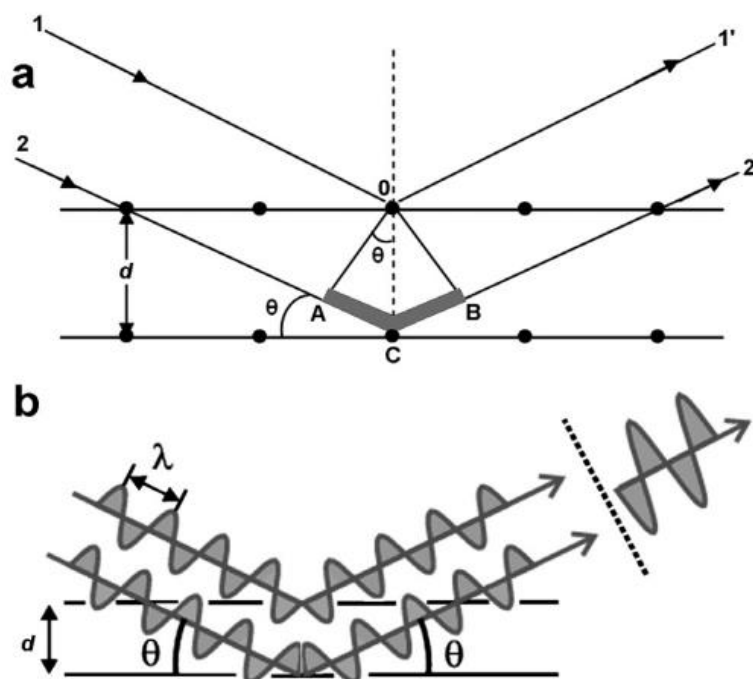
Slika 4.2. Četvrtanje, drobljenje i prosijavanje uzorka tla

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

Mineraloška analiza na uzorcima tla napravljena je rendgenskom difrakcijom pomoću rendgenskog uređaja. Rendgenska difrakcija nedestruktivna je metoda prepoznavanja mineralnog sadržaja stijena i tla kao i kristalne strukture krute tvari.

Kojić-Prodić i Molčanov (2013.) navode: „Rendgenske zrake su zapravo elektromagnetski valovi reda veličine 10^{-10} m. Kako bi se takve zrake generirale koriste se rendgenske cijevi. Raspršenje rendgenskog zračenja zbiva se na elektronima atoma u kristalu, a ovisi o unutarnjem rasporedu atoma u kristalu i strukturi definiranoj

geometrijskim parametrima i snazi raspršenja na svakom atomu.“ Prema Slovenec (2011.), pojava difrakcije u kristalu desiti će se samo u slučaju pojedinih valnih duljina ili uz monokromatsko zračenje pri posebnim orijentacijama kristala prema ulaznom snopu. Efekt difrakcije rendgenskih zraka u trodimenzionalnoj strukturi kristala definiran je refleksijom zraka na više mrežnih ravnina. Slovenec (2011.) navodi: „Ukoliko 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 4.3.).



Slika 4.3. Bragov zakon- grafički prikaz (Kojić-Prodić i Molčanov, 2013.)

Analiza uzoraka provedena je rendgenskom difrakcijom na originalnom uzorku frakcije manje od 2 mm i na frakciji manjoj od 2 μm , tj. česticama veličine gline. Frakcija manja od 2 μm prikuplja se iz suspenzije na temelju Stokesova zakona. Taj zakon definira pojavu da se unutar suspenzije čestice različitih veličina talože različitom brzinom. Sukladno tome, originalni uzorci ubačeni su vodu u cilindrima od 1 l i promiješani. Budući da čestice veličine gline sporije tonu od većih čestica, nakon određenog vremena na određenoj dubini bliže površini, pipetiran je dio suspenzije koji sadrži tu frakciju. Miješanje suspenzije u cilindrima i pipetiranje se ponavljaju dok se ne prikupi zadovoljavajuća masa glinovite

frakcije za analizu rendgenskom difrakcijom. Uzorke tla prije snimanja na rendgenskom uređaju potrebno je osušiti, usitniti ručno u tarioniku, te homogenizirati (slika 4.4.a).

Potom se uzorci stavljaju u nosače i izmjenjivač (slika 4.5.b,c), te unutar RTG-uređaja (slika 4.5.a) izlažu monokromatskom zračenju pod različitim kutovima upada zraka na njihove površine. Prema Bragg-ovom zakonu, promjenama upadnih kutova zraka, dobivene su difrakcijske slike (rendgenogrami) koji sadrže pikove svojstvene za pojedini mineral, a njihovim tumačenjem se dobiva uvid u mineraloški sadržaj uzoraka. Kod identifikacije, rendgenogram neotkrivene tvari se uspoređuje s rendgenogramima kreiranim snimanjem poznatih materijala (standarda), točnije na neotopljenim ostacima.

S obzirom da na frakciji $< 2 \mu\text{m}$, često dolazi do poklapanja određenih pikova minerala, potrebno je raditi dodatne obrade uzoraka kako bi se identifikacija mineralnih faza pojednostavnila. U sklopu ovog rada napravljeni su tretmani otapanja 18 %-tnom klorovodičnom kiselinom, kojim se iz frakcije uklanjaju karbonati (slika 4.4.b), tretman žarenjem u porculanskom lončiću na temperaturi od $650 \text{ }^\circ\text{C}$, te tretmani etilen glikolom i glicerinom, nakon čega je ponovno provedeno rendgensko snimanje na neotopljenim ostacima.



Slika 4.4. a) osušena glinovita frakcija prije homogenizacije, b) tretiranje netopivog ostatka klorovodičnom kiselinom



Slika 4.5. a) RTG uređaj, b) nosači uzoraka, c) izmjenjivač uzoraka („sample changer“)

4.2. Određivanje sadržaja organske tvari

Organska tvar u tlu potječe od ostataka djelomice ili u potpunosti razgrađenih živih organizama koji zatim nanovo izgrađuju organske spojeve u tlu. Sadržaj organske tvari u tlu je malen u usporedbi s ostalim sastavnicama tla, sačinjava prosječno 5-10 % čvrste materije tla, ali definira razliku između tla, kao prirodnog medija za ishranu biljaka i nekonsolidirane mase stijenskih čestica nastalih fizikalnim, kemijskim ili biološkim mehanizmima trošenja. Organska tvar ima vrlo velik utjecaj na različit spektar pedofizikalnih i pedokemijskih svojstava: struktura, poroznost, gustoća, kapacitet tla za vodu, sorpcija iona, sadržaj biogenih elemenata (http://pedologija.com.hr/Literatura/Pedologija/Organska_tvar_tla.pdf).

Mjerenje sadržaja organske tvari u tlu, u sklopu ovog diplomskog rada, napravljeno je selektivnim otapanjem pomoću vodikovog peroksida (H_2O_2). 15 %-tna otopina vodikovog peroksida, oksidira u uzorku sadržanu organsku tvar, pa se zato iz odnosa masa početnog i dobivenog uzorka dobiva sadržaj organske tvari u uzorku tla. Pri određivanju udjela organske tvari, 1 g uzorka tla prenosi se u volumetrijsku čašu od 1 l, u koju se zatim postupno dodaje 15 %-tna otopina vodikovog peroksida. Reakcija koja se događa pri dodavanju

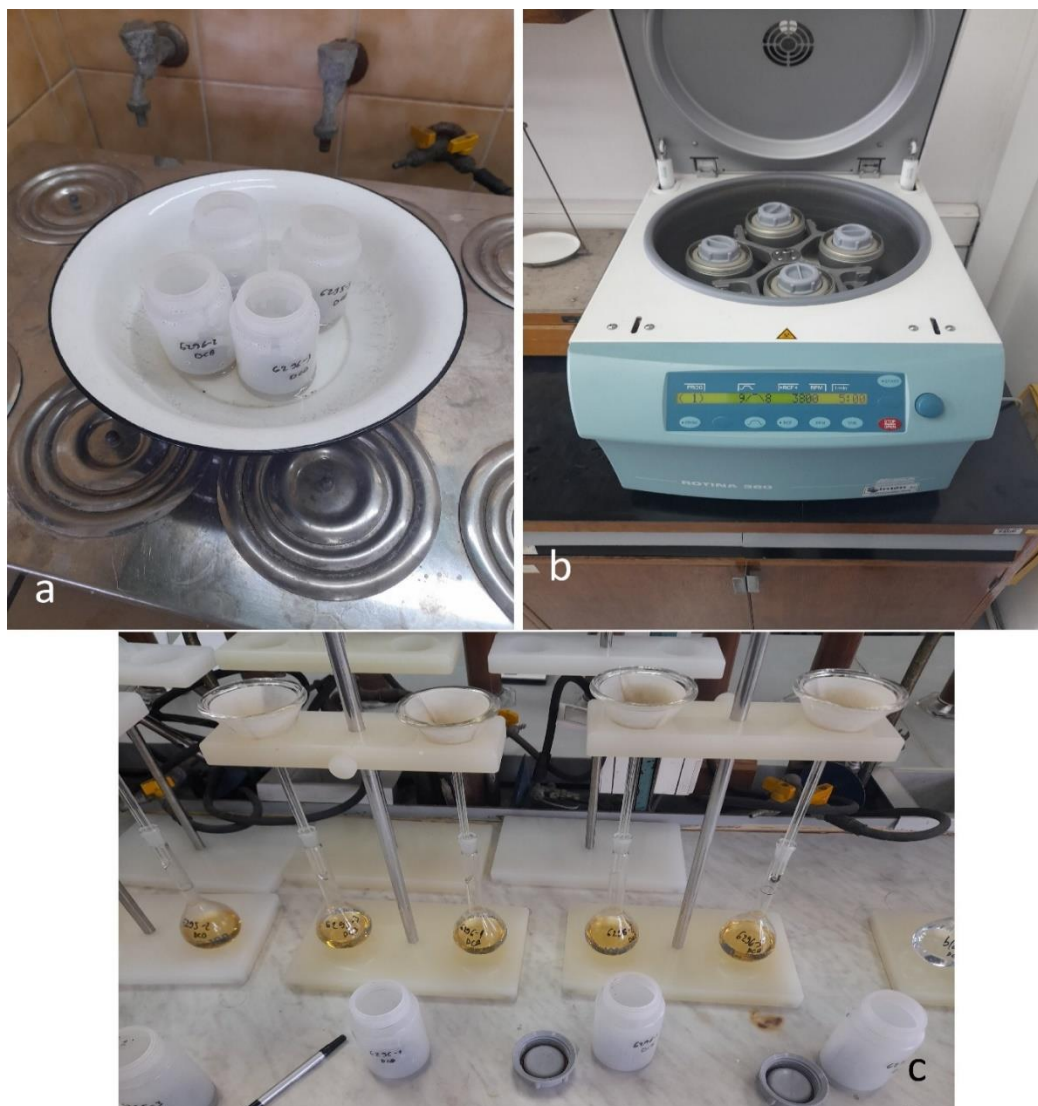
vodikovog peroksida vrlo lako postaje egzotermna i burna, a ukoliko je vrlo burna kontrolira se dodavanjem etanola koji je usporava. Pri kraju reakcije u otopinu se dodaje destilirana voda, te se isparava u vodenoj kupki pri 80°C. Ako nema vidljive reakcije, otopina se zagrijava na 100 °C da se istjera sav vodikov peroksid u suvišku. Nakon taloženja preostalog uzorka, bistra otopina se odlijeva, te nakon dodatnog ispiranja i centrifugiranja, uzorak se, potpuno osušen, može izvagati.

4.3. Analiza spojeva željeza i mangana topivih u ditionitu (DCB)

Za ekstrakciju željezovih i manganskih oksida upotrebljena je metoda DCB (ditiocitrat-bikarbonat) prema Mehra i Jackson (1960). Prema Jurković (2016.), ovom metodom se iz uzorka izdvajaju sve pojave željeznih i manganskih mineralnih supstancija, oksidihidroksida, te željeza ne sadržanog u strukturi primarnih silikatnih minerala. Redukcija željeznih kationa uzrokovana je djelovanjem ditionita $[S_2O_4]^{2-}$, te se tako otapaju željezni oksidi, primarno dobro kristalizirani (hematit i goetit), ali i slabo kristalizirani. Ovom metodom otapaju se i organski spojevi željeza, aluminijski, te manganski oksidi. Manganski oksidi se u tlu nalaze u prosječno malim koncentracijama, pa se teško sa sigurnošću određuju metodom rendgenske difrakcije. Stoga je određivanje sadržaja manganskih spojeva ovom metodom krucijalno (Durn, 1996).

Za tretman DCB-a, odvaže se 1 g uzorka tla, frakcije manje od 0,5 mm. Uzorci se stavljaju u kivete od 100 ml, te se ulijeva 40 ml 0,3 M otopine natrij-citrat-dihidrata i 10 ml 1 M otopine natrijevog hidrogenkarbonata. Tako pripremljeni uzorci se postavljaju na vodenu kupelj, te se reagensi blago promiješaju. Grijanje se odvija na temperaturi od 80°C u vremenskom roku od 15 minuta, a zatim se dodaje 0,5 g natrijevog ditionita i ponovno pažljivo promiješa. Sljedećih 0,5 g ditionita dodaje se nakon 15 minuta, te ostavlja na kupelji još toliko vremena. Postupak dodavanja ditionita je gotov kada uzorci poprime sivkastu boju. Natrijev ditionit je sredstvo koje služi da Fe^{3+} i Mn^{4+} prijeđu u Fe^{2+} i Mn^{2+} , tj. u mobilno željezo i mangan, odnosno da prijeđu iz uzorka u otopinu. Po završenom grijanju, kivete se ohlade (slika 4.6.a). Zatim se centrifugiraju (3800 okretaja/10 min) (slika 4.6.b), te se dekantiranjem i filtriranjem (slika 4.6.c) bistra otopina prenese u poli-bočicu. Uzorci se ispiru s 20 ml 0,1 N $MgCl_2$, također centrifugiraju i ta se bistra otopina dekantiranjem i filtracijom dodaje ostatku u poli-bočici. Također se pripremi i slijepa proba koja se sastoji

od svih reagensa bez uzorka tla, a služi kao standard pri mjerenju željeza i mangana. Pripremljeni uzorci spremni su za postupak određivanja sadržaja željeza i mangana, koji se vrši pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS-a).



Slika 4.6. a) Hlađenje uzoraka, b) centrifugiranje, c) dekantiranje

4.4. Određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC)

Kapacitet kationske zamjene je mjera kapaciteta izmjene kationa među određenim sastavnicama tla (minerali glina, sekundarni oksidi, organska tvar) i otopine u kontaktu. Količina kationa dostupnih za izmjenu specifična je za određenu tvar pri određenoj pH vrijednosti (Lazić, 2019.) Ionska zamjena važan je mehanizam koji uključuje adsorpciju,

desorpciju i izmjenu kationa i aniona iz otopine tla na negativno ili pozitivno nabijene stijenske čestice tla (Šušnjar, 2020.).

Kapacitet kationske zamjene određen je uporabom Cu-trien kompleksa. Ova metoda zasnovana je na izmjeni prirodnih međuslojnih kationa bakrovim trietilentetraminom (Cu-trien). Cu-trien posjeduje jak afinitet prema negativno nabijenim površinama minerala glina, pa je radi toga ukupna kationska izmjena vrlo brza. Odvage uzoraka tla iznose 0,5 g, za svaki uzorak po tri paralele, te se prelijevaju s 10 ml destilirane vode i dispergiraju u ultrazvučnoj kupelji. Dispergiranim uzorcima dodaje se 10 ml 0,01 M Cu-trien kompleksa. Nakon reakcije, otopina se filtrira u tikvice, te nadopunjava destiliranom vodom do 50 ml. Radi izrade kalibracijske krivulje koja je potrebna za izračun, pripremaju se standardne kalibracijske otopine od 2, 4, 6, 8 i 10 ml iz 0,01 M otopine Cu-triena, te se nadopunjavaju destiliranom vodom do 50 ml. Mjerenje apsorbanci standardnih otopina i uzoraka izvodi se pomoću uređaja koji se naziva spektrofotometar. Apsorbance standardnih otopina moguće je pripisati poznatim koncentracijama, te izraditi kalibracijsku krivulju. Pomoću krivulja kalibracije određuju se koncentracije preostalog kompleksa. Iz dobivene koncentracije preostalog kompleksa i inicijalne koncentracije kompleksa, kapacitet kationske izmjene računa se na sljedeći način:

$$c(\text{Cu-trien})_{\text{adsorbirana}} = c(\text{Cu-trien})_{\text{početna}} - c(\text{Cu-trien})_{\text{mjerena}}$$

$$CEC = \frac{n}{m_{\text{uzorka}}} * 100 = \frac{n * x}{m_{\text{uzorka}}} * 100 \quad (4-1)$$

gdje je:

CEC- kapacitet kationske zamjene (meq/100 g);

n- množina tvari (mmol);

m- suha masa uzorka (g);

x- valencija kationa.

4.5. Sorpcijski eksperiment: određivanje koncentracije elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS)

Sorpcijski eksperiment napravljen je u svrhu izrade sorpcijskih izoterma i dobivanja vrijednosti sorpcijskih parametara tla. Za potrebe sorpcijskog eksperimenta, pri analizi, korištena je frakcija uzoraka tla manja od 2 mm. Vagano je 5 g uzorka koji se zatim prenosi u kivete za centrifugu od 50 ml. U kivete se dodaje 0,01 M otopine kalcijevog klorida (CaCl_2), te se ostavlja namakati minimalno 12 sati. Potrebno je pripremiti multielementarnu otopinu volumena 250 ml koja sadrži 1000 ppm bakrovih, cinkovih i kadmijevih iona, a koja predstavlja zagađivalo. Ona se priprema otapanjem izračunate potrebne mase sljedećih spojeva: bakrovog sulfat pentahidrata ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$), cinkovog sulfat heptahidrata ($\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) i kadmijevog klorid monohidrata ($\text{CdCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$). U prethodno pripremljene uzorke dodaje se u određene kivete 0,5 ml, 1 ml, 1,5 ml, 2 ml i 2,5 ml multielementarne otopine i nadopuni se otopinom CaCl_2 , koliko nedostaje do ukupno 25 ml, tako da koncentracije multielementarne otopine (zagađivala) u ukupnoj otopini iznose 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm i 100 ppm. U slučaju bakra, navedene koncentracije nisu bile dostatne za dobivanje primjerenih očitavanja, te je stoga u dodatne uzorke dodavana veća količina zagađivala: 5 ml odnosno 200 ppm multielementarne otopine i 7,5 ml odnosno 300 ppm multielementarne otopine (6293 uzorak- dodano i 10 ml odnosno 400 ppm multielementarne otopine). Pripremljene su i slijepa proba: uzorak tla + 25 ml otopine CaCl_2 , te kontrolni uzorci: multielementarna otopina + otopina CaCl_2 (bez tla). Sve kivete se stavljaju na tresilicu 24 sata, nakon čega se otopine filtriraju. Tako pripremljene otopine spremne su za mjerenje na atomsko apsorpcijskom spektrometru (AAS, engl. *Perkins Elmer Analyst 700*) (slika 4.7.).



Slika 4.7. Mjerenje koncentracije elemenata plamenom tehnikom na atomskom apsorpcijskom spektrometru *Perkins Elmer Analyst 700*

Atomsko-apsorpcijskim spektrometrom mjere se početne (C_i) i završne koncentracije (C_e) potencijalno toksičnih metalnih iona bakra, cinka i kadmija, na svim uzorcima tla. Sorbirana količina metala u uzorcima tla računa se prema jednadžbi (2-5). Sorpcijske izoterme se izrađuju prema odnosu metala uklonjenih iz otopine (S_i) i konačne koncentracije metala u otopini (C_e), za svaki pojedini metal u uzorku tla. Pomoću izoterme moguće je odrediti distribucijski koeficijent (K_f) i eksponent a (2-1), te relativni sorpcijski kapacitet (RSC) (2-6) koji je upotrijebljen za usporedbu kapaciteta sorpcije u svim uzorcima za sve potencijalno toksične metale.

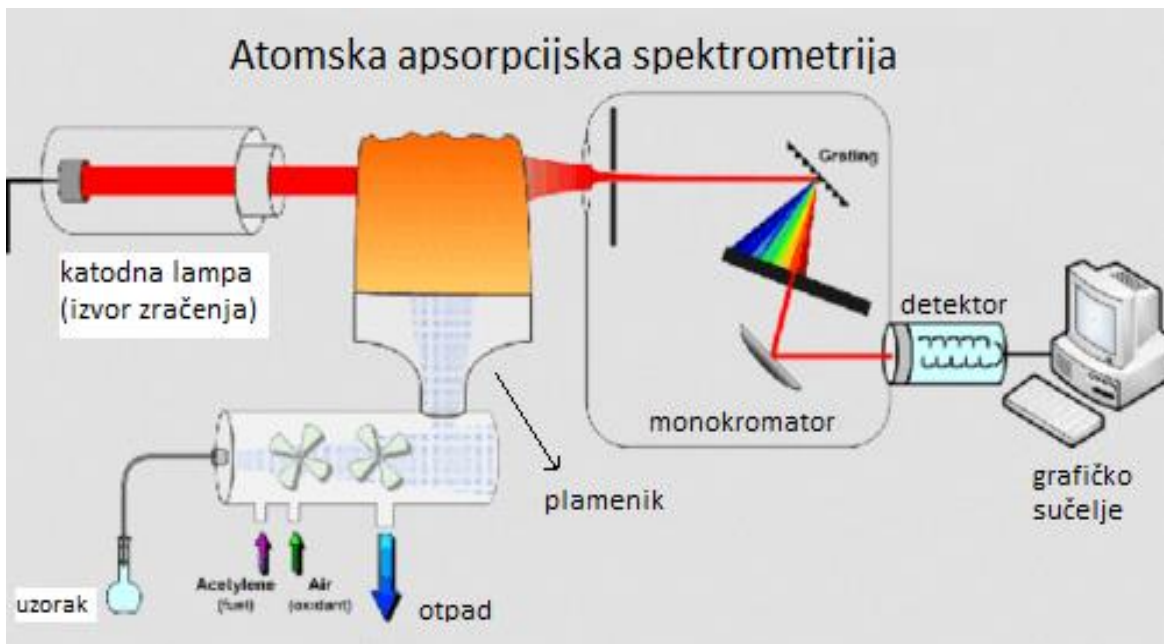
Atomska apsorpcijska spektrometrija temelji se na apsorpciji vidljivog ili ultraljubičastoga spektra zračenja valnih duljina od 190 do 860 nm koje se emitira kroz sloj nepobuđenih, slobodnih atoma. Ti atomi čine tzv. atomsku paru, nastalu atomizacijom gorenjem ili elektrotermičkom atomizacijom na temperaturama od 700 do 2700 °C. Prolaskom elektromagnetskog zračenja kroz atomsku paru, dio zračenja pojedinih

frekvencija biti će apsorbiran, što će dati poznat spektar tog elementa. Apsorpcijske linije imaju strogo definiranu širinu prema energijskim nivoima elektrona u atomu i ona iznosi oko 0,005 nm. Izvor elektromagnetskog zračenja najčešće je šuplja katoda, koja daje linijski spektar elementa od kojega je izrađena elektroda, tj. kojim je obložena njezina površina. Apsorpcijska atomska spektrometrija je najprimjenjivija metoda kvantitativnog određivanja koncentracija elemenata u tragovima u različitim vrstama tvari (prašina, tlo hrana, voda) (<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=4486>).

Sustavnost atomske apsorpcijske spektrometrije zasniva se na činjenici da svaki kemijski element posjeduje poseban linijski spektar za koji je karakteristična posebna valna duljina. Elektromagnetno zračenje točno određene valne duljine emitira se i apsorbira od strane slobodnih atoma (Beaty i Kerber, 1993.).

Razlikuju se tri tehnike atomske apsorpcijske spektrometrije: plamena tehnika atomske apsorpcije (FAAS), hidridna tehnika lako isparljivih elemenata, te atomska apsorpcija putem grafitne kivete (GFAAS).

Za potrebe određivanja koncentracija bakra, cinka i kadmija u uzorcima tla korištena je plamena tehnika atomske apsorpcije. Pri analizi plamenom tehnikom otopine uzoraka se usisaju, te zatim raspršuju i miješaju sa zapaljivim plinovima (zrak i acetilen). Mjerenja se provode pomoću uređaja koji se naziva atomsko apsorpcijski spektrometar (AAS uređaj). Uređaj sačinjavaju izvor zračenja (katoda), plamenik za atomizaciju uzoraka, monokromator i detektor (slika 4.8.). Dobiveni podaci se generiraju u računalnom programu. Prema Šušnjar (2020.), energija katodne lampe je znana, a energija poslije prolaska kroz ćeliju s uzorkom se bilježi u detektoru. Na temelju odnosa te dvije energije određuje se apsorbance, tj. količina apsorbirane energije. Da bi se dobivene apsorbance moglo usporediti sa stvarnim koncentracijama elemenata, pripremaju se standardni uzorci koji sadrže poznate koncentracije određivanog elementa. Pomoću mjerenja apsorbance na standardnim uzorcima kreira se krivulja kalibracije. Na temelju nje, računalni program iz mjerene apsorbance računa koncentraciju traženog elementa.



Slika 4.8. Uopćena shema atomske apsorpcijske spektrometrije (modificirano prema <http://www.obsnap.com/atomic-absorption-spectroscopy-aas/>)

5. REZULTATI

5.1. Mineralni sastav primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD)

Rezultati mineraloške analize prikazani su u tablici 5.1. i 5.2. U tablici 5.1. nalaze se rezultati analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima (< 2 mm), a u tablici 5.2. rezultati analize mineralnog sastava glinovite frakcije uzorka (< 2 μ m). Difrakcijske slike tj. rendgenogrami originalnih uzoraka, uzoraka svakog pojedinog sloja tla podvrgnutih određenim tretmanima, te uzoraka frakcije manje od 2 μ m nalaze se u prilogima 1-7.

Rezultati analize na originalnim uzorcima (frakcija manja od 2 mm) pokazuju dominantan maseni udio kvarca, tinjčastih minerala (muskovit, biotit) i klorita, te u manjem udjelu plagioklasa, u svim slojevima tla. Minerali koji čine ostatak udjela, ali se ne pojavljuju u svim uzorcima/slojevima ili postoje samo indicije o njihovoj prisutnosti su karbonati (kalcit i dolomit), kalijski feldspati, goethit, kaolinit, 14 Å minerali (smektit i vermikulit), miješano-slojni minerali, todorokit, lepidokrokit, amfibol i zeolit. Amorfna tvar prisutna je u svim uzorcima.

U mineralnom sastavu glinovite frakcije, tj. manje od 2 μ m, najveći udio zauzimaju kvarc, ilitični materijal, klorit, te 14 Å minerali. Minerali koji se također pojavljuju u svim uzorcima tj. slojevima profila tla su plagioklas, kalijski feldspati i goethit, a minerali za čiju prisutnost u određenim uzorcima/slojevima postoje samo indicije su kaolinit i mješano-slojni minerali. Amorfna tvar prisutna je u svim uzorcima. Dobiveni rezultati ukazuju na relativnu sličnost mineralnog sastava među uzorcima, pogotovo u slučaju glinovite frakcije, ali se također mogu opaziti i određene razlike.

Tablica 5.1. Rezultati analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima (< 2 mm)

Laboratorijska oznaka uzorka	6292	6293	6294	6295	6296
Terenska oznaka uzorka	H-D 1	H-D 2	H-D 3	H-D 4	H-D 5
Dubina (cm)	0-40	40-50	50-80	80-100	100-120
Kalcit (Cal)	-	+	+	+	+
Dolomit (Dol)	?	+	+	+	+
Kvarc (Qtz)	++	++	+++	+++	+++
Plagioklas (Pl)	+	+	++	+	+
K. feldspat (Kfl)	?	?	+	+	+
Goethit (Gt)	+	+	?	?	-
Tinjčasti minerali (T)	++/+++	++/+++	+++	+++	+++
Kaolinit (Kln)	+	+	?	?	?
Klorit (Chl)	+++	+++	++/+++	++/+++	++/+++
14 Å	+	+	?	?	?
Miješano-slojni minerali (MM)	+	+	+	?	?
Amorfna tvar (AC)	+	+	+	+	+
Ostali minerali	Todorokit, Lepidokrokit, Amfibol, Zeolit (?)				

legenda:

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

+ - do 10 mas. %

++ - od 10 do 20 mas. %

+++ - više od 20 mas. %

Tablica 5.2. Rezultati analize mineralnog sastava glinovite frakcije (< 2 µm)

Laboratorijska oznaka uzorka	6292	6293	6294	6295	6296
Terenska oznaka uzorka	H-D 1	H-D 2	H-D 3	H-D 4	H-D 5
Dubina (cm)	0-40	40-50	50-80	80-100	100-120
Kvarc (Qtz)	++	++	++	++	++
Plagioklas (Pl)	+	+	+	+	+
K. feldspat (Kfl)	+	+	+	+	+
Goethit (Gt)	+ / ++	+	+	+	+
Ilitični materijal (Il)	++	++	++	++	++
Kaolinit (Kln)	+	+	?	?	?
Klorit (Chl)	+++	++	+	+++	+++
14 Å	+ / +++	+ / +++	+ / +++	+ / +++	+
Miješano-slojni minerali (MM)	+	+	?	?	?
Amorfna tvar (AC)	+	+	+	+	+

legenda:

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

+ - do 10 mas. %

++ - od 10 do 20 mas. %

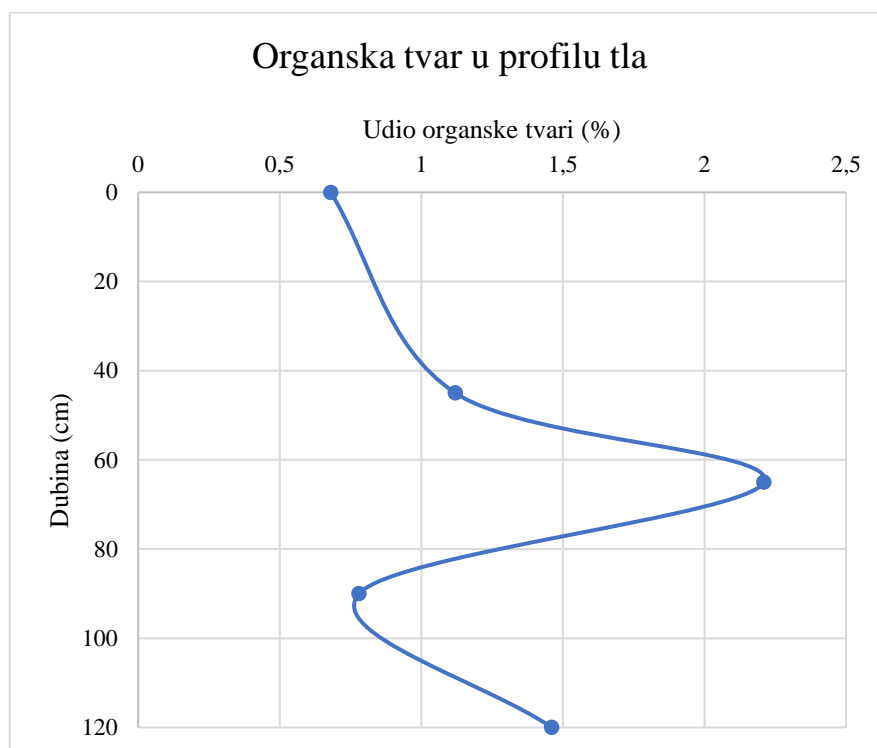
+++ - više od 20 mas. %

5.2. Sadržaj organske tvari

U tablici 5.3., te priloženom dijagramu (slika 5.1.) prikazani su rezultati određivanja sadržaja tj. udjela organske tvari u uzorcima tla odnosno pojedinim slojevima profila tla na lokalitetu Hlebine-Dedanovice. Raspon udjela organske tvari kreće se od 0,68 % do 2,21 %. Povećanjem dubine, od površine do 80 cm, udio organske tvari raste. U sloju od 80-100 cm dubine, udio naglo opada, a u sloju od 100-120 cm ponovno raste.

Tablica 5.3. Raspodjela udjela organske tvari na profilu tla

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Udio organske tvari (%)
H-D 1	0-40	0,68
H-D 2	40-50	1,12
H-D 3	50-80	2,21
H-D 4	80-100	0,78
H-D 5	100-120	1,46



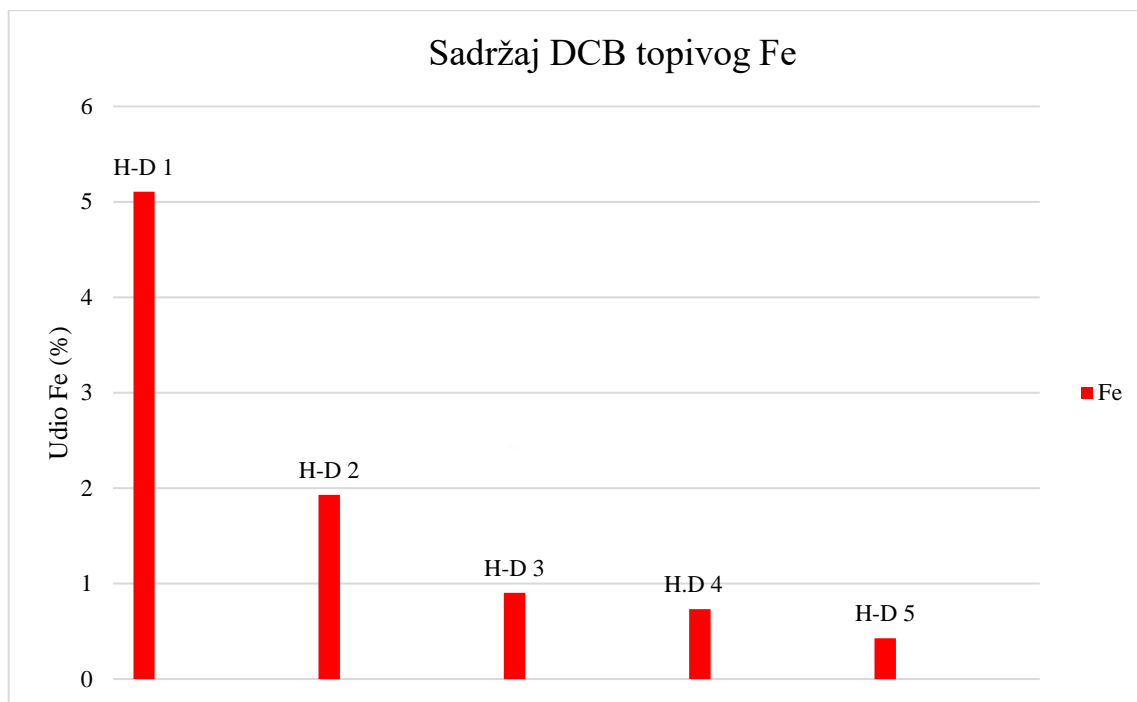
Slika 5.1. Grafički prikaz raspodjele udjela organske tvari na pedološkom profilu

5.3. Željezo i mangan u ditionitu (DCB)

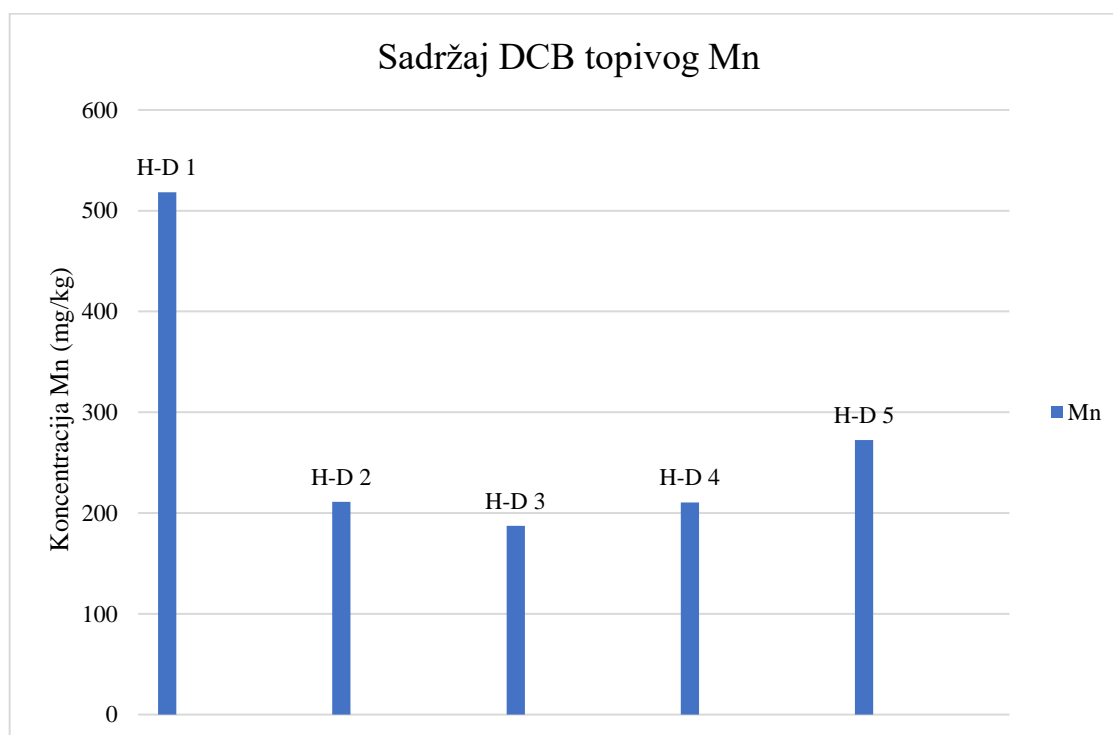
Rezultati određivanja koncentracija željeza i mangana iz spojeva topivih u ditionitu prikazani su u tablici 5.4. i na slikama 5.2. i 5.3. Koncentracija željeza u pripadajućim slojevima tla je značajno veća od koncentracije mangana (do stotinjak puta veća), pa je zato izražena u masenim postocima. Udio željeza je najveći u najplićem sloju profila tla i iznosi 5,11 %, a s dubinom kontinuirano opada pa tako u najdubljem sloju iznosi 0,43 %. Koncentracija mangana također je najveća u najplićem sloju sa 518,33 mg/kg, te se smanjuje prema srednjem sloju (50-80 cm dubine) i iznosi 187,41 mg/kg, a potom ponovno raste u najdubljem sloju te iznosi 272,36 mg/kg.

Tablica 5.4. Rezultati analize DCB topivih spojeva željeza i mangana

Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Koncentracija Mn (mg/kg)	Udio Fe (%)
H-D 1	0-40	518,33	5,11
H-D 2	40-50	211,03	1,93
H-D 3	50-80	187,41	0,90
H-D 4	80-100	210,60	0,73
H-D 5	100-120	272,36	0,43



Slika 5.2. Rezultati analize DCB topivog željeza



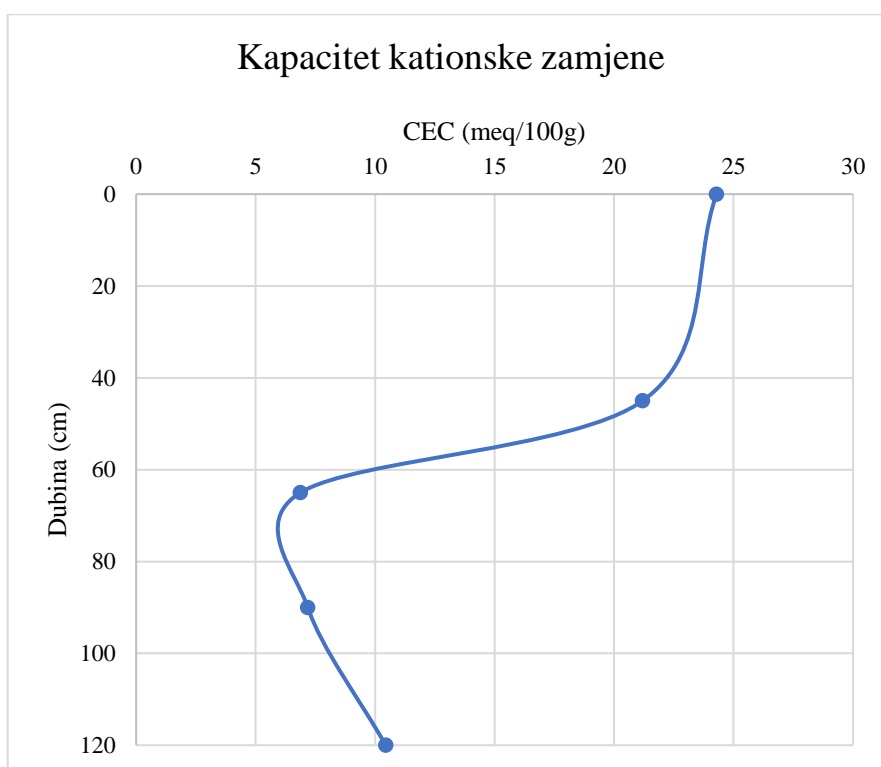
Slika 5.3. Rezultati analize DCB topivog mangana

5.4. Kapacitet kationske zamjene (CEC)

Rezultati određivanja kapaciteta kationske zamjene na uzorcima tla s različitih slojeva pedološkog profila prikazani su u tablici 5.5. i na slici 5.4. U najplićem sloju, kapacitet kationske zamjene je najveći. Povećanjem dubine njegove vrijednosti počinju opadati, sve do 80 cm dubine gdje započinje blagi rast CEC-a. Distribucija kapaciteta kationske zamjene na pedološkom profilu prikazana je grafički na slici 5.4.

Tablica 5.5. Rezultati mjerenja kapaciteta kationske zamjene

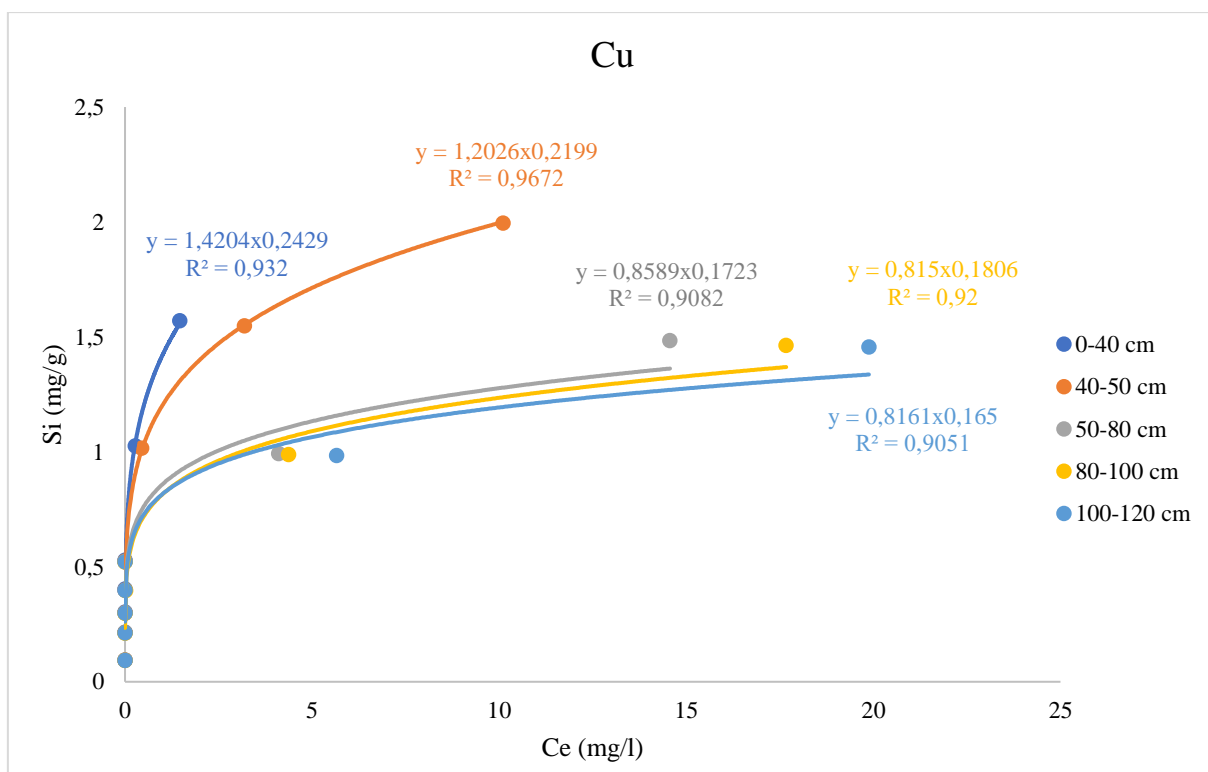
Terenska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Kapacitet kationske zamjene (meq/100g)
H-D 1	0-40	24,3
H-D 2	40-50	21,2
H-D 3	50-80	6,9
H-D 4	80-100	7,2
H-D 5	100-120	10,4



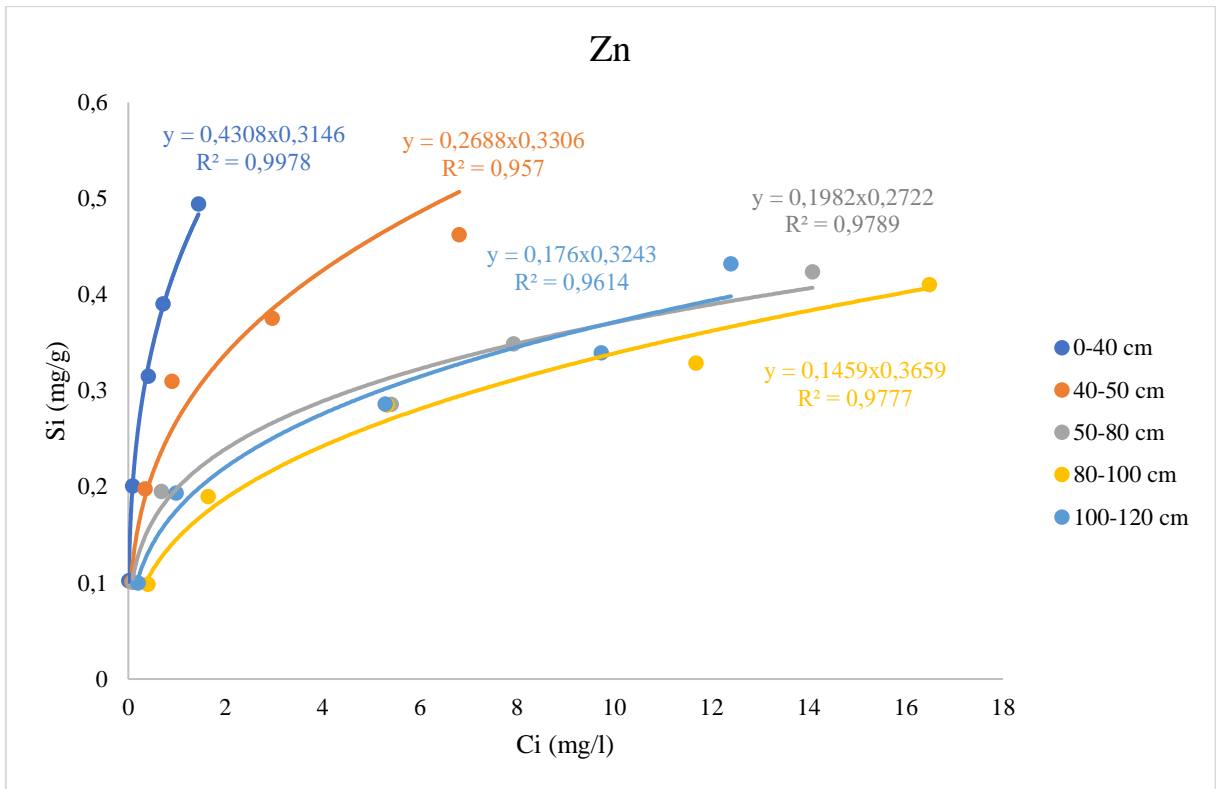
Slika 5.4. Grafički prikaz raspodjele kapaciteta kationske zamjene na pedološkom profilu

5.5. Rezultati sorpcijskog eksperimenta: određivanje koncentracije elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS)

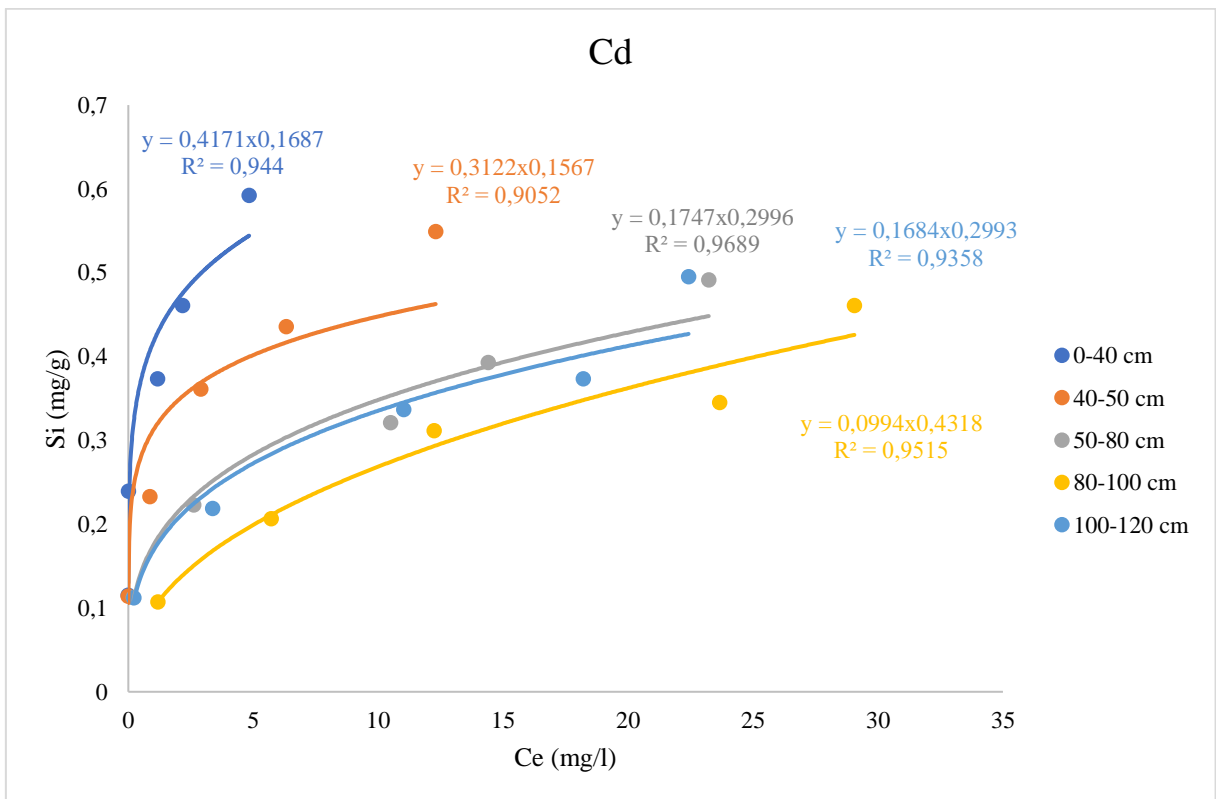
Rezultati sorpcijskog eksperimenta, tj. sorpcijske izoterme bakra, cinka i kadmija za svaki pojedini uzorak tla prikazani su na slikama 5.5., 5.6. i 5.7. Dobivene vrijednosti odnosa između količine metala (onečišćivala) odstranjenog iz otopine (S_i) i ravnotežne koncentracije onečišćivala koja ostaje u otopini (C_e) odgovaraju Freundlichovom tipu izotermi. Sorpcijski parametri dobiveni pomoću izotermi, koeficijent distribucije (K_f), eksponent a , te koeficijent determinacije (R^2), prikazani su u tablici 5.6. U tablici 5.6. također se nalaze i izračunate vrijednosti relativnog sorpcijskog kapaciteta (RSC).



Slika 5.5. Freundlichove sorpcijske izoterme bakra



Slika 5.6. Freundlichove sorpcijske izoterme cinka



Slika 5.7. Freundlichove sorpcijske izoterme kadmija

Tablica 5.6. Vrijednosti sorpcijskih parametara

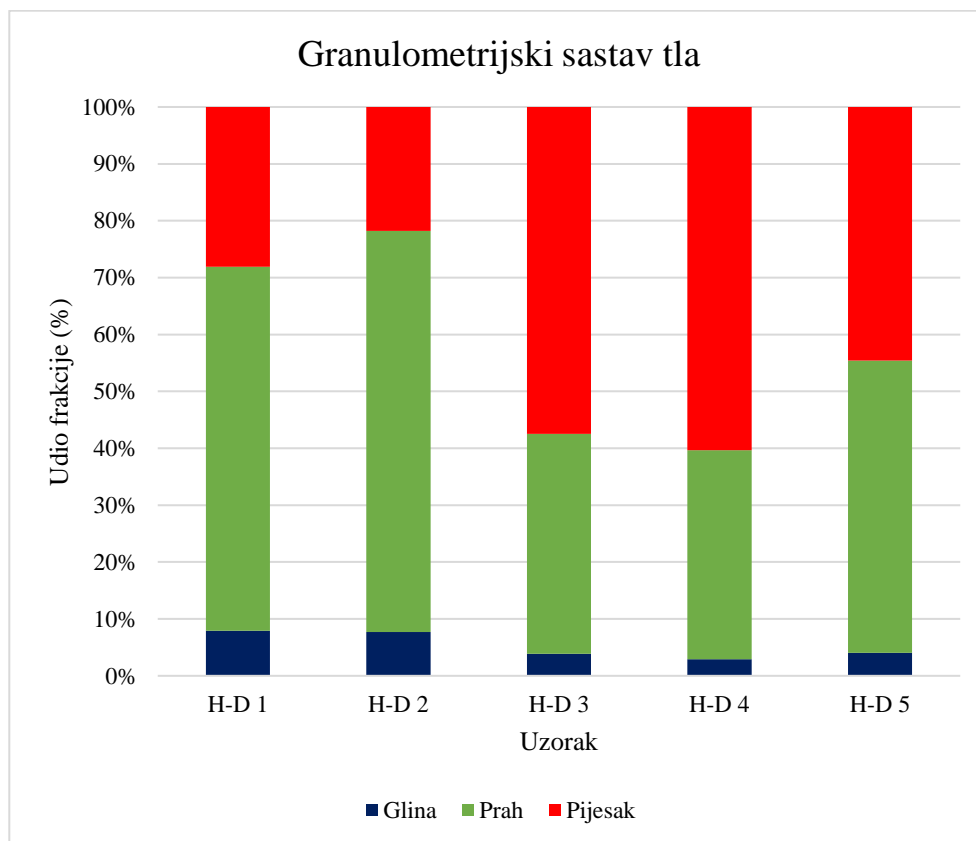
Element	Lab. oznaka uzorka	Terenska oznaka uzorka	Dubina (cm)	K_f (l/g)	a	R²	RSC (%)
Cu	6292	H-D 1	0-40	1,42	0,2429	0,932	99,8
	6293	H-D 2	40-50	1,20	0,2199	0,9672	99,5
	6294	H-D 3	50-80	0,86	0,1723	0,9082	97,7
	6295	H-D 4	80-100	0,82	0,1806	0,92	97,3
	6296	H-D 5	100-120	0,82	0,165	0,9051	96,8
Zn	6292	H-D 1	0-40	0,43	0,3146	0,9978	99,1
	6293	H-D 2	40-50	0,27	0,3306	0,957	93,1
	6294	H-D 3	50-80	0,20	0,2722	0,9789	87,5
	6295	H-D 4	80-100	0,15	0,3659	0,9777	85,1
	6296	H-D 5	100-120	0,18	0,3243	0,9614	87,4
Cd	6292	H-D 1	0-40	0,42	0,1687	0,944	97,7
	6293	H-D 2	40-50	0,31	0,1567	0,9052	93,7
	6294	H-D 3	50-80	0,17	0,2996	0,9689	85,7
	6295	H-D 4	80-100	0,10	0,4318	0,9515	79,8
	6296	H-D 5	100-120	0,17	0,2993	0,9358	84,5

6. DISKUSIJA

Sorpcija potencijalno toksičnih metala u tlu je bitan faktor u očuvanju podzemne vode od onečišćenja. Dobivene vrijednosti njezinih parametara opisuju zadržavanje, ali i mobilnost određenog metala u tlu. Unutar diskusije analizira se i utjecaj ostalih određenih parametara (organska tvar, CEC, mineraloški sastav, Fe i Mn oksidi) na sorpciju.

Mineraloški sastav uzoraka tj. slojeva je općenito sličan, ali postoje i određene razlike (tablice 5.1. i 5.2.). U originalnim uzorcima dominiraju kvarc, tinjčasti minerali i klorit udjelima od 10 pa do više od 20 %. U svim uzorcima nalaze se i plagioklasi. U najplićem sloju (H-D 1) nema karbonata (kalcit i dolomit), dok su u ostalima prisutni. Prema Husnjak (2014.), fluvijalna tla koja u zoni do 30 cm dubine ne sadrže karbonate, kao što je i u ovom radu, klasificiraju se kao nekarbonatna fluvijalna tla. Postojanje minerala glina (kaolinit, smektit, vermikulit) u frakciji manjoj od 2 mm potvrđeno je u uzorcima H-D 1 i H-D 2 te u slučaju miješano-slojnih minerala glina i u H-D 3 uzorku, dok u preostalim uzorcima postoje samo indicije o njihovom postojanju. Ovo saznanje može se korelirati s istraživanjem Belay et al. (2019.) u kojem se navodi da su najplići slojevi fluvijalnih tala najčešće izgrađeni od glinovite ilovače, dok udio minerala glina s dubinom opada. Goethit je sa sigurnošću pronađen u H-D 1 i H-D 2 uzorcima, a K-feldspat u H-D 3 i H-D 4 uzorcima. Od ostalih minerala pronađeni su todorokit, lepidokrokite i amfibol, a postoje indicije i o postojanju zeolita. Prisutnost zeolita je vjerojatno antropogena, a njihovo podrijetlo sintetsko jer oni imaju veliki broj primjena u poljoprivredi. Mogu se koristiti kao prijenosnici hranjivih tvari ili kao agensi za promicanje učinkovitosti korištenja hranjivih tvari. Zeoliti su učinkoviti kao melioranti tla u sanaciji tla i vode onečišćenih teškim metalima jer adsorbiraju strane molekule i zamjenjuju njihove sastavne katione bez strukturnih promjena (Eroglu et al., 2017.). Mineraloška analiza glinovite frakcije pokazuje dominantan udio klorita, kvarca i ilitičnog materijala u svim uzorcima. Plagioklasi, K-feldspati, 14 Å minerali i goethit prisutni su u manjem udjelu, a kaolinit i mješano-slojni minerali prisutni su sa sigurnošću samo u H-D 1 i H-D 2 uzorcima. Rezultati mineraloške analize mogu se usporediti rezultatima Brenko et al. (2020.), gdje su analizirani isti uzorci. Mineraloški sastav je identičan, s iznimkom da je u ovom istraživanju otkriveno i postojanje zeolita, tj. postoje indicije o njemu.

Dobiveni rezultati mineraloške analize, kao i rezultati određivanja CEC-a poklapaju se prema već navedenim zavisnostima s rezultatima granulometrijske analize profila tla s lokacije Hlebine-Dedanovice provedene u istraživanju Brenko et al. (2020.) (slika 6.1.).



Slika 6.1. Rezultati granulometrijske analize (modificirano prema Brenko et al., 2020.)

Sadržaj organske tvari u istraživanom profilu aluvijalnog tla najveći je u na dubini od 50-80 cm, a u površinskom sloju je najmanji. Općenito, u neporemećenim uvjetima, sadržaj organske tvari u tlu smanjuje se s dubinom tj. najveći je bliže površini gdje se organska tvar nalazi u obliku korijenja biljaka i kao produkt njihovog raspadanja, što je u suprotnosti s dobivenim rezultatima. Dobiveni rezultati mogu se povezati s lokacijom profila koja se nalazi na poljoprivrednom zemljištu. Konstantnim obrađivanjem tla, oranjem, sjetvom, paljenjem žetvenih ostataka dolazi do mehaničkog premještanja i uklanjanja sastavnica tla, pa tako i organske tvari, što je na kraju dovelo do toga da njezin sadržaj nije najveći tamo gdje je očekivano, tj. u površinskom sloju.

Tretiranjem uzoraka ditionit-citrat-bikarbonatom (DCB) dokazano je prisustvo dobro kristaliziranih Fe-oksida tj. oksihidroksida (goethit, lepidokrokit, hematit), topivih u navedenoj otopini, u svim uzorcima tla, a koji nisu prepoznati na svim rendgenogramima. Rezultati pokazuju da koncentracija odnosno udio željeza, a time i njegovih oksida relativno pravilno opada s dubinom od 5,11 % u uzorku H-D 1 do 0,43 % u uzorku H-D 5 (slika 5.2.). Željezni oksidi u tlima obično imaju različita elektrokemijska svojstva, relativno visoku površinsku energiju, snažnu sposobnost adsorpcije i osiguravaju strukturno cementiranje u tlu. Dakle, na svojstva tla utječu sadržaj, karakteristike i pojava slobodnih željeznih oksida (Zhang et al., 2016.). Istim postupkom, dokazano je u svim uzorcima postojanje Mn-oksida, u znatno nižim koncentracijama od željeznih (slika 5.3.), dok je mineraloškom analizom utvrđeno postojanje Mn-oksida todorokita. Mn-oksidi se za razliku od Fe-oksida primarno pojavljuju u slabo kristaliziranim formama (vezani za organske ili anorganske komplekse), a znatna količina mangana u tlo dospijeva u sastavu gnojiva gdje se obilato koriste manganov (II) oksid i manganov sulfat ([https://everything.explained.today/Manganese\(II\)_oxide/](https://everything.explained.today/Manganese(II)_oxide/)). Distribucija Fe i Mn-oksida je uspoređena s rezultatima iz Ružičić (2013.) čime je potvrđeno da su njihove koncentracije najviše u površinskom dijelu tla, a s dubinom opadaju uz moguće oscilacije.

Kapacitet kationske zamjene najveći je u dva najplića, pripovršinska sloja (0-40, 40-50 cm), u rasponu od 21,2 do 24,3 meq/100 g, a povećanjem dubine znatno opada. Tlo s rasponom CEC-a od 22 do 40 meq/100 g, kao što je površinski sloj istraživanog profila, ima veću sposobnost zadržavanja hranjivih tvari, veći kapacitet zadržavanja vode te u njima teže dolazi do promjene pH (Tumara, 2016.). Kapacitet kationske zamjene uvelike ovisi o udjelu čestica veličine praha i gline. Što je taj udio veći, veći je i kapacitet kationske zamjene jer je tako povećana količina čestica s velikom specifičnom površinom. Rezultati mineraloške analize pokazuju da se u dva najplića sloja (H-D 1 i H-D 2) nalazi veći udio minerala glina, tj. kaolinita, smektita, vermikulita, miješano slojnih minerala glina kao i ostalih minerala velike specifične površine poput klorita i goethita, dok s dubinom taj udio opada ili za neke od navedenih postoje samo indicije o postojanju. Organska tvar općenito ima najveći CEC, no dobiveni rezultati se znatno razlikuju i nema određene podudarnosti među njima. Pretpostavljeno je da mali udio organske tvari u ukupnom sastavu uzoraka, kao i manje značajne razlike između udjela organske tvari među slojevima, nemaju značajan utjecaj na ukupan kapacitet kationske zamjene unutar sloja.

6.1. Sorpcijski eksperiment

Izradom sorpcijskih izoterma bakra, cinka i kadmija za svaki pojedini sloj tla dobiveni su odnosi između koncentracija navedenih teških metala koji su sorbirani tj. odstranjeni iz otopine od strane tla i onih koji ostaju slobodni u otopini tla. Na sva tri dijagrama izoterma (slike 5.5., 5.6., 5.7.) uočljivo je da je sorpcija najveća u površinskom sloju tj. uzorku H-D 1. Sorpcija bakra od najplićeg do najdubljeg sloja opada s dubinom što se osim na izotermama opaža i na vrijednostima koeficijenta distribucije (pokazuje sorpcijski afinitet metalnih kationa u otopini za čvrstu fazu tla) koji je u rasponu od 1,42 l/g u najplićem do 0,82 l/g u najdubljem sloju, kao i na *RSC* vrijednostima u rasponu od 99,8 % u najplićem do 96,8 % u najdubljem sloju. Sorpcija cinka opada s dubinom od površinskog sloja do 100 cm, a u najdubljem sloju (H-D 5) raste, te ima veću vrijednost sorpcije nego u sloju iznad (H-D 4) odnosno veće vrijednosti *K_f* (0,15 l/g) i *RSC* (85,1 %). Vrijednosti *K_f* za cink u uzorku H-D 5 iznose 0,18 l/g, a za *RSC* 87,4 %. Sorpcija kadmija pokazuje sličan trend kao u slučaju cinka. Opada od površinskog sloja do 100 cm dubine, odnosno u uzorku H-D 4, gdje *K_f* i *RSC* iznose 0,1 l/g i 79,8 %. U najdubljem sloju te vrijednosti rastu i iznose 0,17 l/g i 84,5 %. Usporede li se rasponi *K_f* i *RSC* između tri istraživana metala (tablica 5.6.), dolazi se do zaključka da je sorpcija bakra na profilu tla znatno veća od sorpcije cinka i kadmija. Vega et al. (2006.) navode da u prisutnosti drugih metala kadmij ima manje kompetentna svojstva za sorpciju, što je usporedivo s rezultatima ovog istraživanja, gdje kadmij ima najmanje sorpcijske vrijednosti, pritom uzimajući u obzir da su u sorpcijskom eksperimentu uzorci tretirani s multielementarnom otopinom Cu, Zn i Cd.

Općenito, iz dobivenih Freundlichovih izoterma, te vrijednosti sorpcijskih parametara, može se uočiti da je sorpcija bakra na profilu tla najveća, te da najveće sorpcijske kapacitete imaju dva najplića sloja profila. Slijed sorpcije metala na profilu tla od najviše prema najmanjoj je sljedeći: Cu>Zn>Cd. Vrijednosti sorpcijskih parametara najmanje su u slučaju kadmija. Najmanja vrijednost *RSC* tla za cink iznosi 85,1 % (H-D 4), a za kadmij 79,8 % (H-D 4). Ove najmanje vrijednosti *RSC-a* su općenite vrlo visoke, dok je u prva dva sloja tla *RSC* za sve metale izrazito visok (prosječan 97,2 %). Rezultati upućuju na to da unos potencijalnog onečišćivala, koje sadrži navedene elemente u početnim koncentracijama kao u ovom istraživanju, ne predstavlja opasnost za podzemnu vodu jer će njihov najveći dio biti sorbiran od strane tla. Međutim, zbog izrazite horizontalne i vertikalne heterogenosti

fizičkih, kemijskih i bioloških svojstava aluvijalnog tla, ovo saznanje ne može se sa sigurnošću potvrditi.

Prema Kovač et al. (2022.), na sposobnost sorpcije utječe niz čimbenika: CEC, tekstura tla, pH, redoks potencijal, sadržaj gline i mineraloški sastav, organska tvar, sadržaj željeznih i manganskih oksihidroksida, te karbonata.

6.2. Utjecaj mineraloškog i granulometrijskog sastava na sorpciju

Granulometrijski sastav ima vrlo značajan utjecaj na sorpcijske afinitete tla. Općenito, veći udjeli sitnozrnatih čestica (praha i glina) uzrokuju i veće vrijednosti sorpcije. Usporedbom granulometrijskog sastava profila tla sa slike 6.1. sa sorpcijskim parametrima iz tablice 5.6. vidljivo je da uzorci H-D 1 i H-D 2 koji imaju najveće koeficijente distribucije i sorpcijske kapacitete, sadrže najveći udio čestica gline (7,93 %) i silta (63,96 %) u H-D 1 uzorku, te 7,71 % gline i 70,53 % praha u H-D 2 uzorku. Nadalje, iz tablice 6.1., vidljivo je kako u iduća tri dublja sloja udio sitnozrnatih čestica značajno opada, a raste udio pijeska koji iznosi 57,44 % u H-D 3 uzorku, 60,32 % u H-D 4 uzorku i 44,59 % u H-D 5 uzorku. Navedeni podaci se mogu usporediti s padom sorpcijskih vrijednosti, tj. parametara K_f i RSC na istim uzorcima. Jedan od razloga već navedenog, blagog povećanja sorpcije cinka i kadmija u najdubljem sloju, u odnosu na sloj iznad, potencijalno odgovara činjenici da taj sloj sadrži veće udjele sitnozrnatih čestica, tj. manji udio pijeska u odnosu na slojeve iznad. Prema Ružičić et. al (2019.), povećani udjeli sitnozrnatih čestica u površinskim slojevima karakteristični su za aluvijalan tip tla, te ih se može povezati s povećanjem CEC-a i sorpcije. Kovač et al. (2022.) su odredili pozitivne korelacijske koeficijente između sadržaja silta i sorpcije Cu, Zn i Cd (0,33, 0,36 i 0,6), kao i njihovih koeficijenata distribucije (0,19, 0,25 i 0,52), što je usporedivo s dobivenim rezultatima ovog istraživanja.

Nortjé i Laker (2021.) navode kako mineraloški sastav također utječe na vrijednosti sorpcije u tlu na način da minerali s većom specifičnom površinom uzrokuju i veću sorpciju. Pregledom tablica 5.1. i 5.2., koje sadrže rezultate mineraloške analize, te njihovom usporedbom s rezultatima sorpcijskog eksperimenta, vidljivo je da slojevi koji sadrže minerale gline (kaolinit, smektit, vermikulit, mješano slojni minerali glina), te druge minerale velike specifične površine poput goethita, posjeduju i veći kapacitet za sorpciju.

6.3. Utjecaj sadržaja organske tvari na sorpciju

Usporedbom distribucije organske tvari na profilu tla s rezultatima sorpcijskog eksperimenta u pojedinom slojevima, ne opaža se određena povezanost između parametara. Iako organska tvar općenito može imati značajan utjecaj na povećanje sorpcije u tlu, u ovom istraživanju to nije dokazano, a razlog potencijalno leži u činjenici da je količina organske tvari u ovom tlu relativno mala, kao i njezin udio u ukupnom sastavu tla.

6.4. Utjecaj željeznih i manganskih oksihidroksida na sorpciju

Odnos između sadržaja Fe-oksihidroksida i sorpcije vrlo je lako uočljiv. Na slici 5.2. vidljiv je trend smanjenja koncentracije željeza, a time i njegovih spojeva, od površine prema dubljim slojevima. Takav trend, uz određene iznimke, pokazuje i sorpcija, pa se može zaključiti da viša koncentracija Fe spojeva utječe i na povećanje sorpcijskog kapaciteta. Ovo saznanje može se usporediti s istraživanjem Fan et al. (2012.) u kojem se navodi da Fe-oksidi imaju važnu ulogu u povećanju sorpcijskog kapaciteta tla, te je određen visok pozitivan korelacijski koeficijent (0,942) između njihove koncentracije i K_f . Usporedbom sadržaja Mn-oksida s vrijednostima sorpcije u pojedinim slojevima, ne može se zaključiti o međusobnom odnosu. Ova pojava se može objasniti jer se Mn-oksidi nalaze u tlu u 100 do 30 puta nižoj koncentraciji od Fe-oksida. Fan et al. (2012.) su odredili pozitivan korelacijski koeficijent (0,002) između Mn-oksida i K_f , ali je on znatno manji od onoga za Fe-okside.

6.5. Utjecaj kapaciteta kationske zamjene na sorpciju

Veće vrijednosti kapaciteta kationske zamjene (CEC) u tlu uzrokuju i veću sorpciju tvari odnosno teških metala. Ukoliko se usporedi distribucija CEC-a po profilu s rezultatima dobivenim sorpcijskim eksperimentom, vidljiva je povezanost među ovim parametrima. Najveće vrijednosti CEC-a nalaze se u dva najplića sloja tla, 24,3 meq/100 g u H-D1 i 21,2 meq/100 g u H-D 2, a upravo u tim slojevima su i vrijednosti sorpcije, tj. koeficijenta distribucije, za sva tri metala najveće. Vrijednosti CEC-a u iduća tri dublja sloja znatno opadaju, a usporedno s tim opadaju i vrijednosti K_f . Kovač et. al (2022.) su odredili pozitivne korelacijske koeficijente između kapaciteta kationske zamjene i sorpcije potencijalno

toksičnih metala, u vrijednostima od 0,39 do 0,63, što ukazuje na dobru povezanost ova dva parametra.

Povećanje CEC-a u najdubljem sloju (H-D 5), gdje on iznosi 10,4 meq/100 g, u odnosu na slojeve iznad (H-D 3 i H-D 4), gdje iznosi 6,9 i 7,2 meq/100 g, jedno je od mogućih objašnjenja povećanja koeficijenta distribucije odnosno sorpcijskog kapaciteta u istom sloju u slučaju cinka i kadmija.

7. ZAKLJUČAK

Osnovni cilj istraživanja bio je izraditi sorpcijske izoterme potencijalno toksičnih metala (bakar, cink, kadmij) kroz profil aluvijalnog tla u svrhu određivanja sorpcijskog kapaciteta tla te utjecaja na podzemnu vodu na lokaciji Hlebine-Dedanovice u Podravini. U svrhu utjecaja fizikalno-kemijskih parametara tla na sorpciju potencijalno toksičnih metala analiziran je mineraloški sastav, sadržaj organske tvari, Fe i Mn-oksihidroksida, kapacitet kationske zamjene.

Mineraloška analiza potvrđuje postojanje određenog udjela minerala glina, također kao i goethita u dva najplića sloja profila, koji zbog svojih malih dimenzija, a velikih specifičnih površina utječu na povećanje kapaciteta kationske zamjene i sorpcijskog kapaciteta tla. Mineraloški sastav je u čvrstoj vezi s granulometrijskim sastavom koje pokazuje da čestice veličine praha i gline dominiraju u prva dva sloja, dok njihov udio značajno opada u slijedeća tri dublja sloja, gdje raste udio pijeska. Ovo se saznanje također može povezati sa opadanjem sorpcijskih vrijednosti u dubljim dijelovima profila.

Organska tvar određena je u relativno malim količinama, te prema rezultatima ne utječe značajno na sorpcijske parametre tla, ali se to ne može sa sigurnošću potvrditi.

Koncentracija željeznih oksida (oksihidroksida) je visoka u najplićem sloju, s dubinom opada, te je potvrđena njezina povezanost sa sorpcijom metala u tlu. Viša koncentracija Fe-oksida utječe i na veće sorpcijske vrijednosti. Mn-oksidi su također prisutni, ali nije dokazan njihov značajan utjecaj.

Kapacitet kationske zamjene predstavlja primaran utjecaj na sorpcijske karakteristike. Njegove visoke vrijednosti u dva najplića sloja koincidiraju s velikim sorpcijskim vrijednostima u istim slojevima, a opadanje njegove vrijednosti uzrokuje i sorpcijski pad.

Dobivene sorpcijske izoterme bakra, cinka i kadmija odgovaraju nelinearnom tipu Freundlichovih izoterma. Sorpcijski afiniteti navedenih potencijalno toksičnih metala u pravilu opadaju s dubinom. Bakar posjeduje najveći sorpcijski afinitet u svim slojevima profila, kadmij ima najmanji, a cink nešto veći sorpcijski afinitet. Visoke vrijednosti relativnih sorpcijskih kapaciteta u svim slojevima, za sve metale, dovode do zaključka da aluvijalno tlo na lokaciji Hlebine-Dedanovice ima vrlo povoljna svojstva za zadržavanje potencijalno toksičnih metala, odnosno njihovo odstranjivanje iz otopine tla. Prema

rezultatima sorpcijskog eksperimenta, najviše koncentracije u otopini tla pokazao je kadmij, što bi značilo da je ovaj metal najviše mobilan. Prema tome, u slučaju onečišćenja takvog tla navedenim metalima, pogotovo iz razloga što površinski slojevi imaju izuzetne sorpcijske kapacitete, njihov pronos kroz nesaturiranu zonu do podzemne vode je malo vjerovatan. Međutim, u slučaju unosa onečišćivala usred akcidentne situacije koja može sadržavati navedene metale u povišenim koncentracijama, najveća vjerojatnost za procjeđivanje do podzemne vode je u slučaju kadmija koji je najmobilniji potencijalno toksični metal.

8. LITERATURA

Beatty, R.D., Kerber, J.D. (1993). Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, The Perkin - Elmer Corporation, Norwalk, str. 1-1.

Belay, G.W., Azeze, M., Melesse, A.M. (2019). Reservoir operation analysis for Ribb reservoir in the Blue Nile basin, *Extreme Hydrology and Climate Variability*, str. 191-211.

Bogunović, M., Vidaček, Ž., Racz, Z., Husnjak, S., Sraka, M. (1997). Namjenska pedološka karta Republike Hrvatske i njena uporaba. *Agronomski glasnik* 5-6. str. 363 – 399.

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, str 13-29.

Črnek, N. (2018). Onečišćenje i zaštita voda, završni rad, Odjel sigurnosti i zaštite, Veleučilište u Karlovcu.

Durn, G. (1996). Podrijetlo, sastav i uvjeti nastanka terra rosse Istra. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Eroglu, N., Emekci, M., Athanassiou C.G. (2017). Applications of natural zeolites on agriculture and food production, *Journal of the science of food and agriculture*, 97 (11), str. 3487-3499.

Fan, J. X., Wang, Y. J., Cui, X. D., Zhou, D. M. (2012.). Sorption isotherms and kinetics of Sb(V) on several Chinese soils with different physicochemical properties, *Journal of Soils and Sediments*, 13, str. 344-353.

Feletar, D. i Feletar, P. (2008). Prirodna osnova kao čimbenik naseljenosti gornje hrvatske Podravine, *Koprivnica, Podravina*, 13 (7), str. 167-212.

Halamić J., Miko S. (ur.) (2009). Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Hrvatski geološki institut, Zagreb. 87 pp.

Halamić, J., Galović, L., Šparica, M. (2003). Heavy metals (As, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn) Distribution in Topsoil Developed on Alluvial Sediments of the Drava and Sava Rivers in NW Croatia. *Geologia Croatica*, 56 (2), str. 215 –232.

- Head, J. M. (2019). Formal subdivision of the Quaternary System/Period: Present status and future directions. *Quaternary International* 500.
- Hećimović, I. (1986). Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, List Đurđevac L33–71. – Geološki zavod, Zagreb (1986); Savezni geološki institut, Beograd.
- Husnjak, S. (2014). Sistematika tala Hrvatske. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Hrvatska sveučilišna naklada. Zagreb.
- Jašaragić-Rako, T. (2015). Sorpcija potencijalno toksičnih elemenata u tlu, diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- Jungić, D., Ćorić, R. (2013). Teški metali u antropogenom tlu i procjednoj vodi u voćnjaku jabuka na području donjeg Međimurja, *Agronomski glasnik* 4, str. 157-180.
- Jurković, F. (2016). Mineraloške i geokemijske značajke tla i sedimenata na području Velikog jezera otoka Mljeta, diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- Karačić, I. (2016). Sorpcija febantela na prirodno tlo i sedimente, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu.
- Kisić I. (2012). Sanacija onečišćenog tla. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- Kojić-Prodić, B., Molčanov, K. (2013). Stogodišnjica rendgenske kristalografije, *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, 62(7-8), str. 247-260.
- Kovač, Z., Ružičić, S., Rubinić, V., Nakić, Z., Sertić, M. (2022). Sorption of cadmium, zinc and copper in dominant soils of the Zagreb aquifer system, Croatia, *Geologia Croatica*, 75 (1), str. 13-24.
- Krstanović, M. (2020). Funkcije tla, završni rad, Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.
- Lakherwal, D. (2014). Adsorption of Heavy Metals: A Review. *International Journal of Environmental Research and Development*, 4(1) str. 41-48.
- Lazić, J. (2019). Kapacitet kationske zamjene vodotočnih sedimenata drenažnog sustava Psunja, diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Macan, J., Dolar, D., Brnardić, I. (2015). Fizikalna kemija-Laboratorijske vježbe, Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu.

McGrath, S.P., Sanders, J.R., Shalaby, M.H. (1988). The effects of soil organic matter levels on soil solution concentrations and extractabilities of manganese, zinc and copper, *Geoderma*, 42(2), 177-188 str.

Mehra, O. P., Jackson, M. L. (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. U: *Clays and clay minerals* 7 (1), str. 317-327.

Mutić, R. (1975). Pijesak rijeke Drava u naslagama bušotine B-12 nedaleko Podravske Slatine, *Geološki vjesnik* 28, str. 243–268.

Nortjé, G.P.; Laker, M.C. (2021.). Factors That Determine the Sorption of Mineral Elements in Soils and Their Impact on Soil and Water Pollution. *Minerals* 2021, 11, 821.

Perković, I., Pernar, N., Bakšić, D., Glamočlija, N., Roje, V. (2017). Utjecaj matičnog supstrata na fizičke i mineralne značajke tla u Parku Prirode Medvednica. *Šumarski list*, 5-6, str 237 – 245.

Petljak, D. (2019). Procjena mobilnosti bakra u različitim tipovima vinogradarskih tala, *Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu*.

Prelogović, E., Velić, I. (1988). Kvartarna tektonska aktivnost zapadnog dijela Dravske depresije . *Geološki vjesnik* 42, str. 287–299.

Reimann C., Siewers U., Tarvainen T., Bityukova L., Eriksson J., Gilucis A. Gregorauskiene V., Luksahev V. K., Matinian N. N., Pasieczna A. (2003). *Agricultural Soils in Northern Europe: A geochemical Atlas. Geologisches Jahrbuch Sonderhefte, Hannover. 279 pp.*

Rimac, D. (2019). Onečišćenje tla, diplomski rad, Odjel sigurnosti i zaštite, *Veleučilište u Karlovcu*.

Ružičić, S., Rako, T.J. (2017). Multielement sorption of cadmium, zinc, copper and lead onto a Fluvisol profile at the Stara Loza site, Croatia, *Int. J. Environment and Pollution*, 62(1), str. 63-73.

Ružičić, S., Kovač, Z., Perković, D., Bačani, L., Majhen, L.J. (2019). The Relationship between the Physicochemical Properties and Permeability of the Fluvisols and Eutric Cambisols in the Zagreb Aquifer, Croatia. - *Geosciences*, 9(10), str. 1-19.

Ružičić, S. (2020). Sorption of Metal Ions on Soils, Batch Experiments. *Encyclopedia of Water: Science, Technology, and Society*, str. 1601-1613.

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

Sertić, M. (2020). Sorpcija potencijalno toksičnih metala u aluvijalnom tlu na području vodocrpilišta Petruševac, diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

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

Sofilić, T. (2014). Onečišćenje i zaštita tla, završni rad, Metalurški fakultet, Sisak, Sveučilište u Zagrebu.

Šimunić, A., Hećimović, I., Avanić, R. (1990). Osnovna geološka karta Republike Hrvatske 1:100 000, List Koprivnica L33-58, Izdanje Hrvatskog geološkog instituta, Zagreb, 2013.

Šoltić, et al. (2021). Elaborat zaštite okoliša za ocjenu o potrebi procjene utjecaja zahvata na okoliš izgradnja sušare i kolne vage u sklopu postrojenja Mauthner d.o.o., Koprivnica, Koprivničko-križevačka županija, Eko-Monitoring d.o.o., Varaždin.

Šušnjar, J. (2020). Utjecaj antropogenih onečišćivala na tlo i podzemnu vodu područja Kalinovac-Hrastova Greda, diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Tolić, A. (2020). Kadmij kao onečišćivalo okoliša, završni rad, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Vukadinović V., Lončarić Z. (1998). Ishrana bilja. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku. Osijek.

Zhang, X.W., Kong, L.W., Cui, X.L., Yin, S. (2016). Occurrence characteristics of free iron oxides in soil microstructure: evidence from XRD, SEM and EDS, *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 75, str. 1493–1503

Web izvori:

<https://envi.azo.hr/>

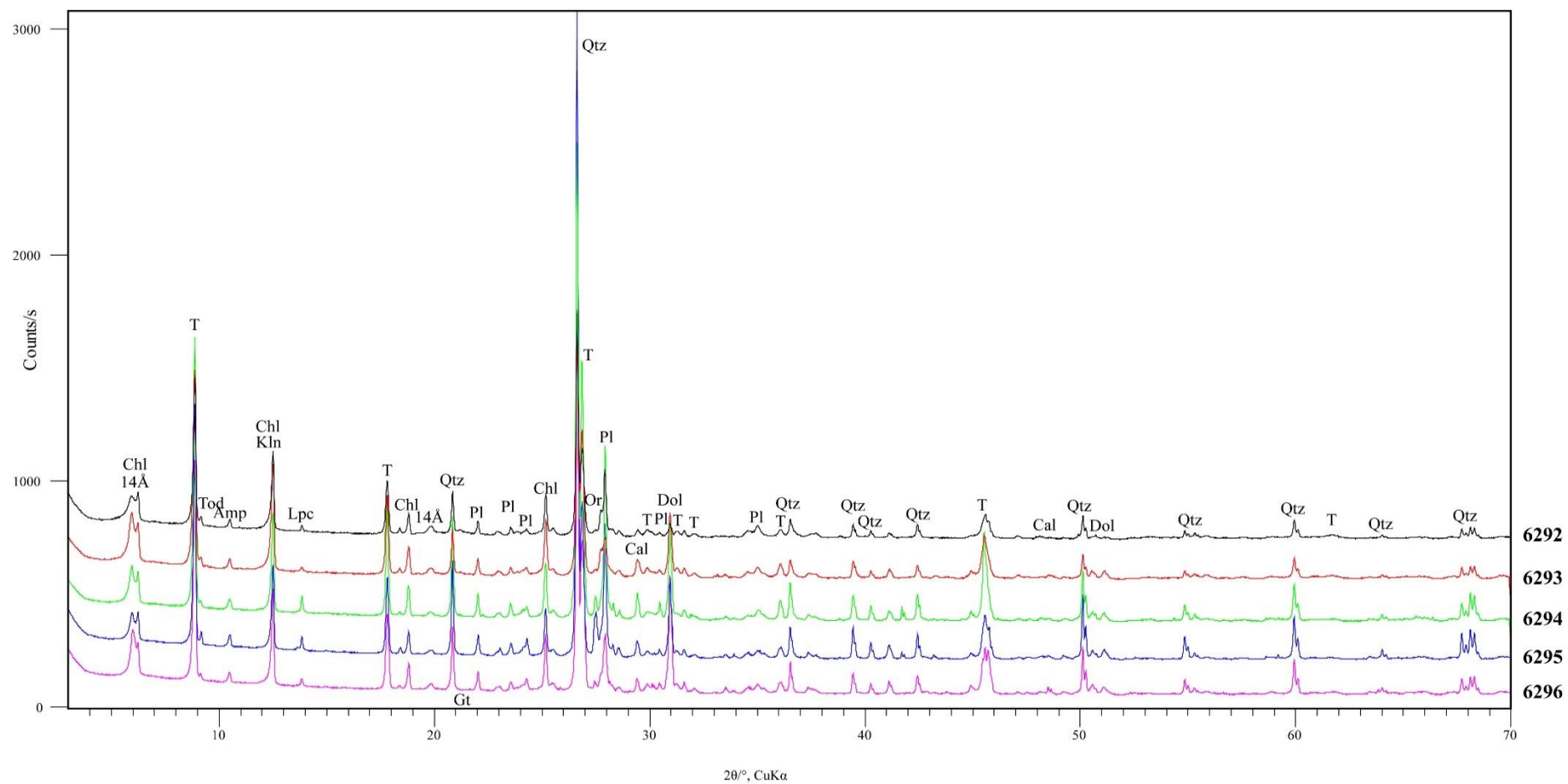
http://pedologija.com.hr/Literatura/Pedologija/Organska_tvar_tla.pdf

<http://www.obsnap.com/atomic-absorption-spectroscopy-aas/>

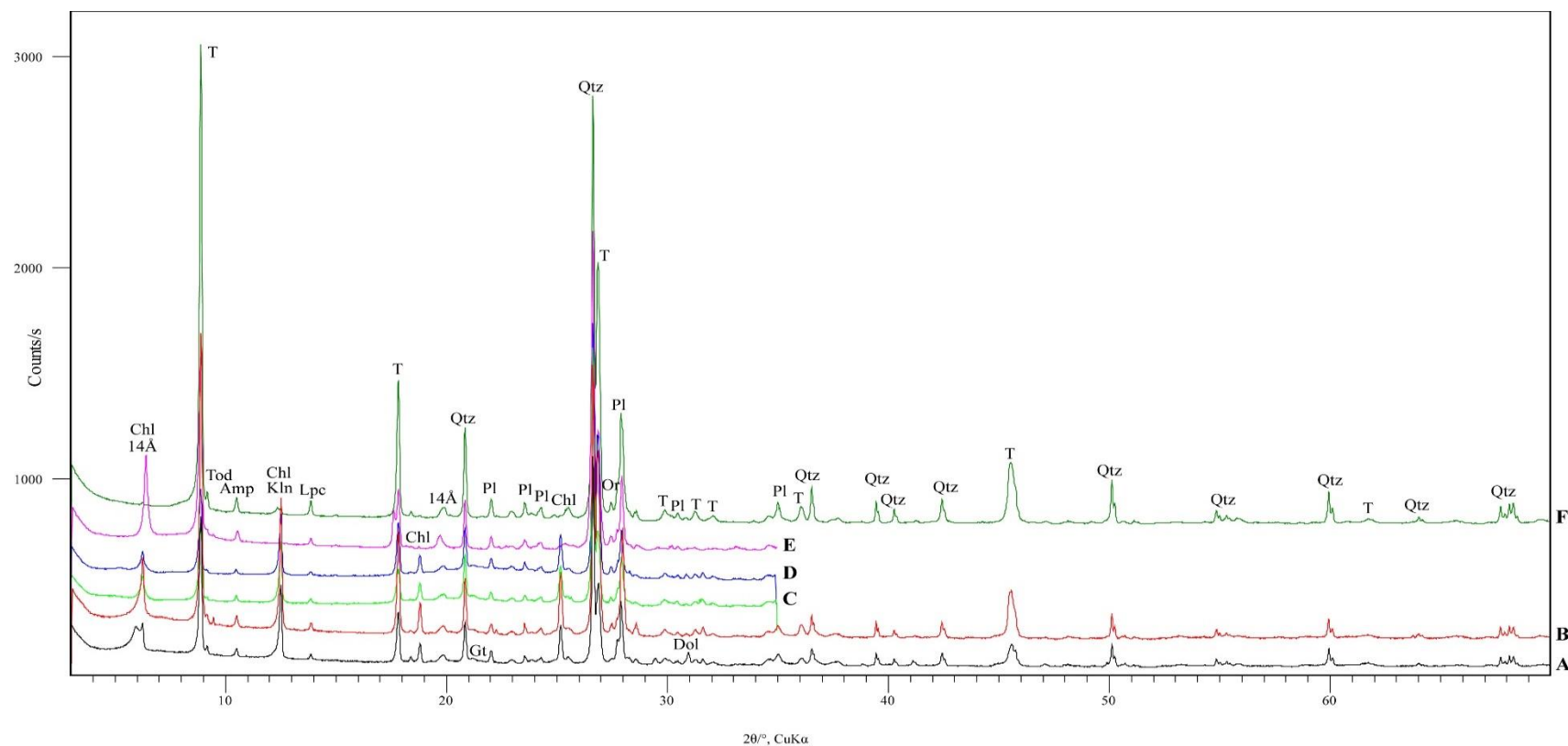
<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=4486>

[https://everything.explained.today/Manganese\(II\)_oxide/](https://everything.explained.today/Manganese(II)_oxide/)

Prilog 1. Difrakcijske slike originalnih uzoraka 6292-6296



Prilog 2. Difrakcijske slike uzorka 6292



Legenda:

A - difrakcijska slika originalnog uzorka

B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini

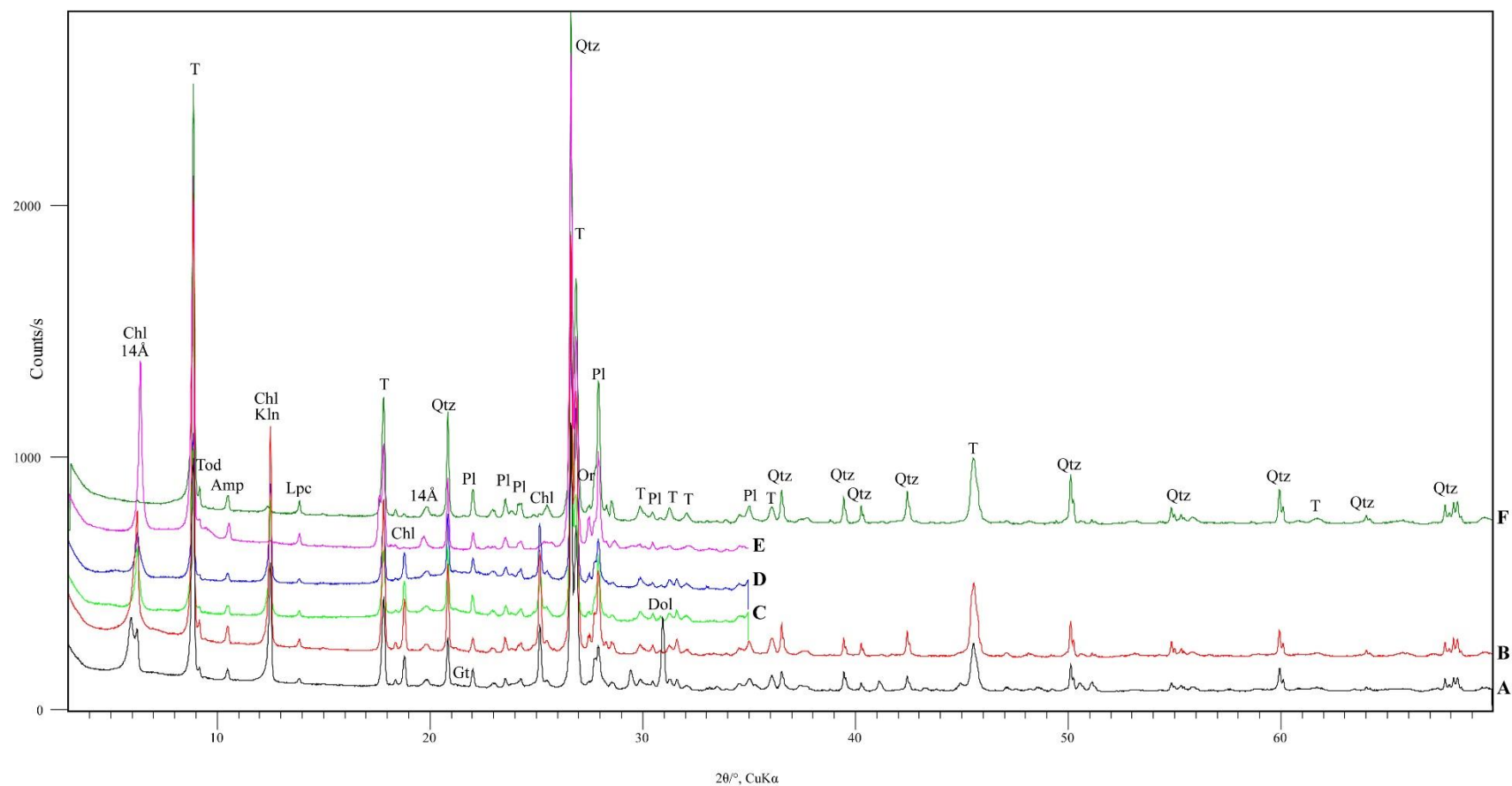
C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom

D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom

E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog na 650°C

F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u toploj 18%-tnoj HCL (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini)

Prilog 3. Difrakcijske slike uzorka 6293



Legenda:

A - difrakcijska slika originalnog uzorka

B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini

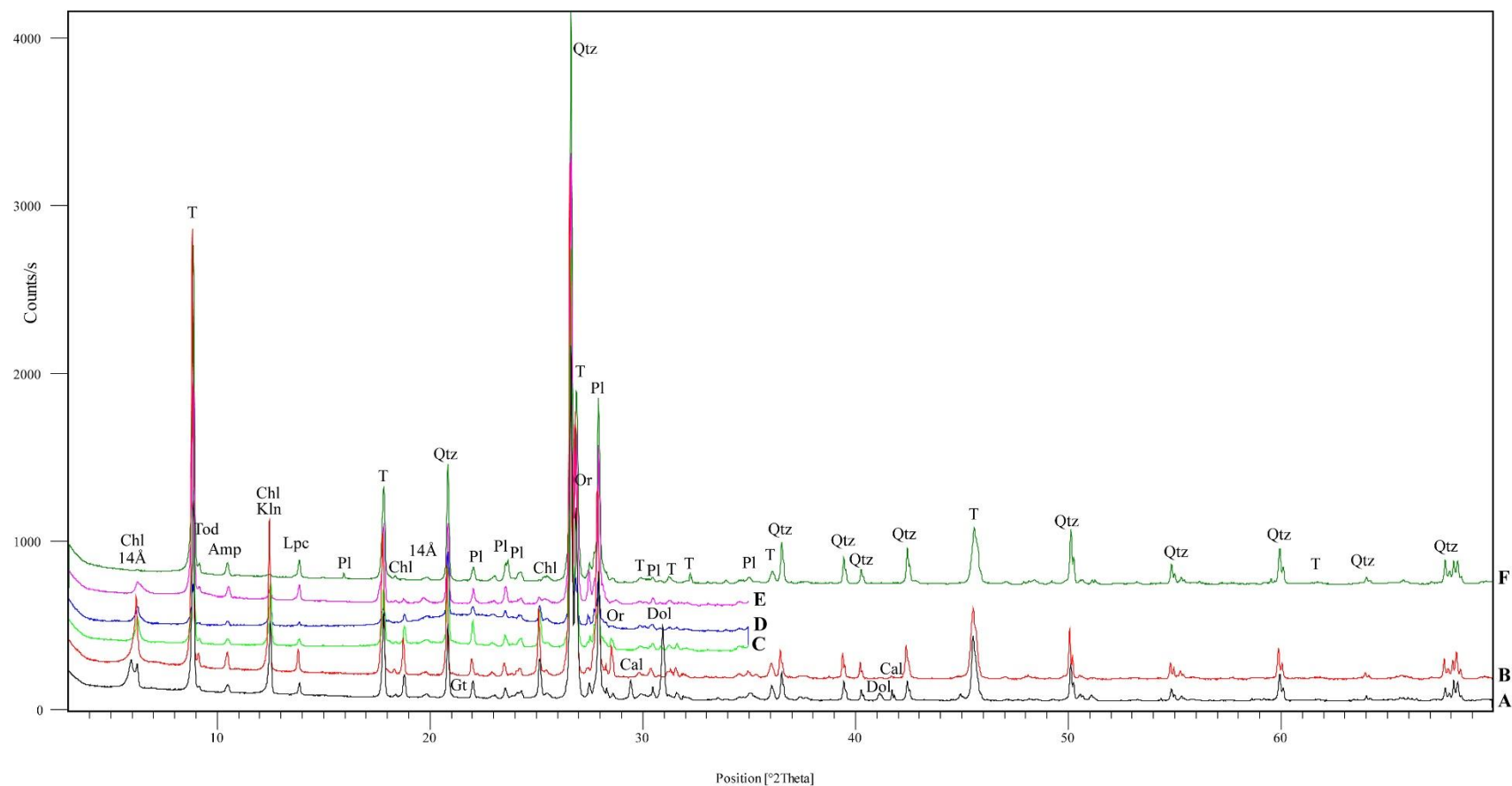
C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom

D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom

E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog na 650°C

F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u toploj 18%-tnoj HCL (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini)

Prilog 4. Difrakcijske slike uzorka 6294



Legenda:

A - difrakcijska slika originalnog uzorka

B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini

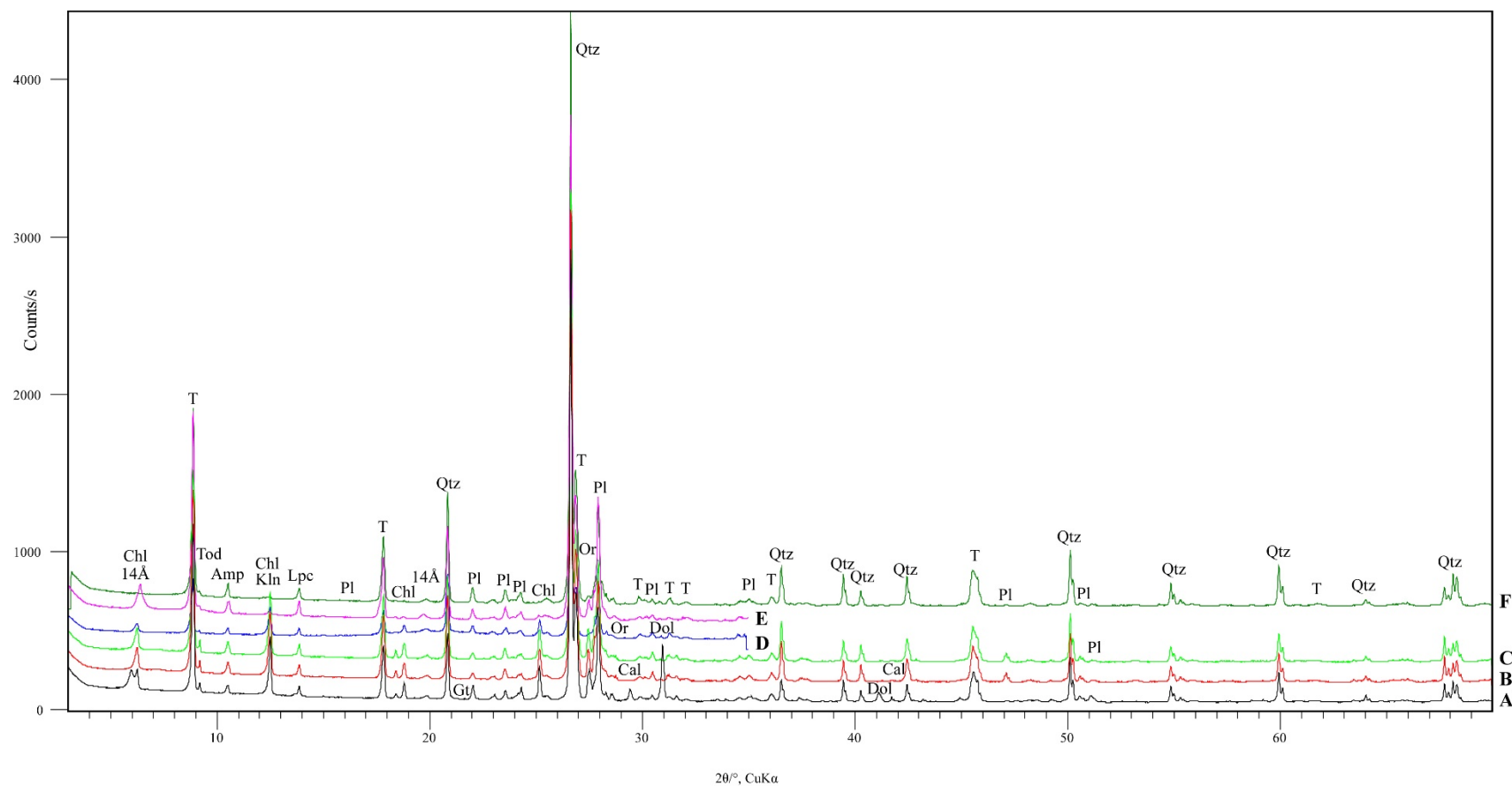
C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom

D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom

E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog na 650°C

F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u toploj 18%-tnoj HCL (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini)

Prilog 5. Difrakcijske slike uzorka 6295



Legenda:

A - difrakcijska slika originalnog uzorka

B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini

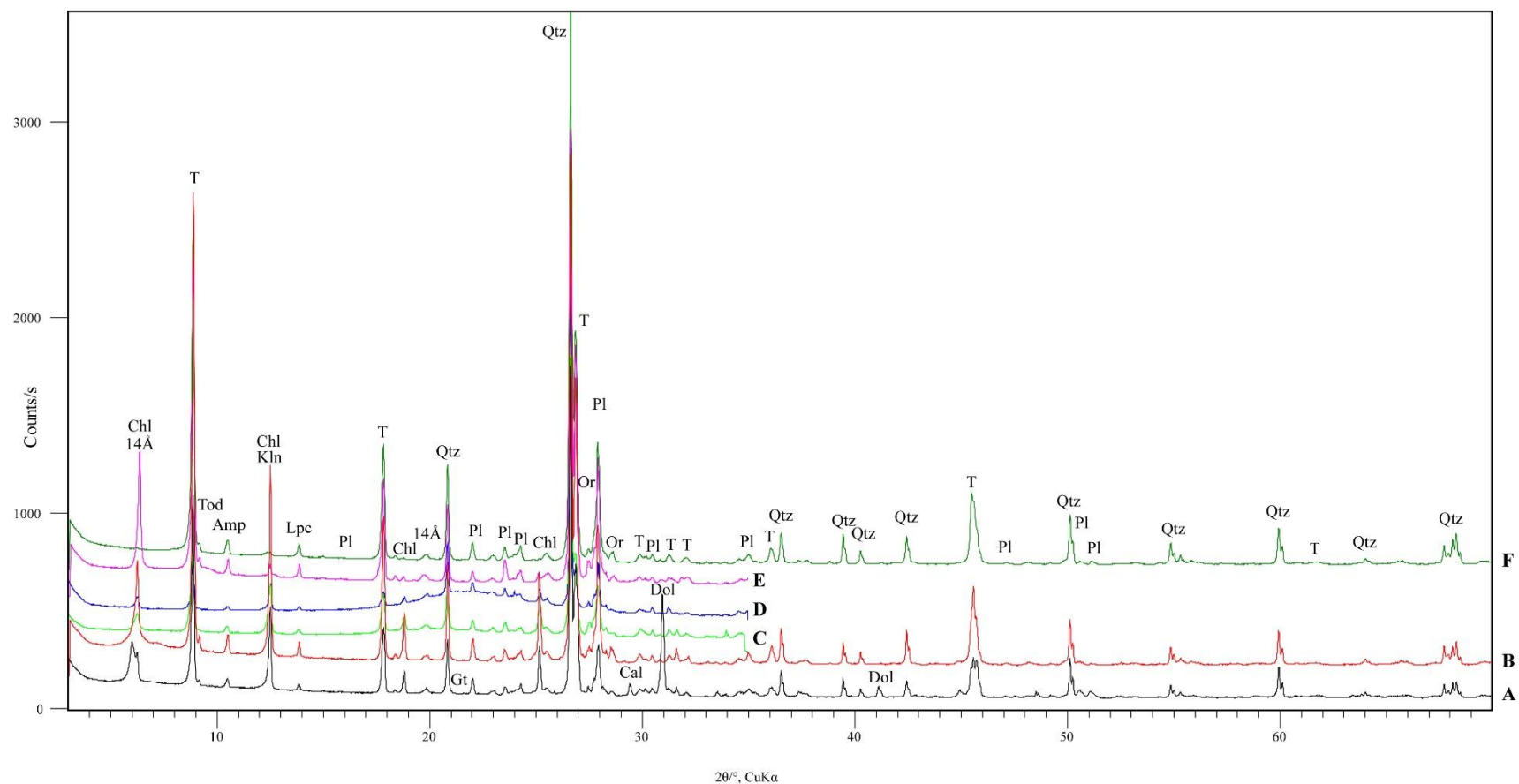
C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom

D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom

E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog na 650°C

F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u toploj 18%-tnoj HCL (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini)

Prilog 6. Difrakcijske slike uzorka 6296



Legenda:

A - difrakcijska slika originalnog uzorka

B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini

C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom

D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom

E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog na 650°C

F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem u toploj 18%-tnoj HCL (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini)

Prilog 7. Difrakcijske slike frakcije manje od 2 μm svih uzoraka

