Sorpcija potencijalno toksičnih elemenata u tlu

Jašaragić Rako, Teo

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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:169:084481

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

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







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

SORPCIJA POTENCIJALNO TOKSIČNIH ELEMENATA U TLU

Diplomski rad

Teo Jašaragić-Rako
GI-159

Zagreb, 2015.

ZAHVALA

…mentoru dr. sc. Stanku Ružičiću na ukazanom povjerenju, razumijevanju, strpljivosti, dostupnosti i svoj pomoći koju mi je pružio tokom izrade diplomskog rada.

…profesoricama dr. sc. Mileusnić i dr. sc. Kapor, kao ocjenjivačima, na svim prijedlozima i komentarima kojima su doprinijele da ovaj rad bude što bolji.

…stručnoj suradnici dr. sc. Hruškovi te višim tehničarkama Branki Prši i Nadi Čegec iz kemijskog laboratorija zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na ukazanoj pomoći i svim lijepim trenutcima tijekom izrade laboratorijskog dijela diplomskog rada.

…svoj obitelji koja me je podržavala; posebno mojim roditeljima Renati i Amiru na bezuvjetnoj podršci, ljubavi i razumijevanju tijekom studiranja kojima posvećujem ovaj rad.

…mojoj dragoj Antoneli (koja mi je uljepšala zadnje godine studiranja) na svoj podršci, razumijevanju, ljubavi koju mi pruža i bez koje bi sve ovo bilo puno teže.

…svim prijateljima i kolegama koji su mi svojom prisutnošću uljepšali studentske dane.

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

SORPCIJA POTENCIJALNO TOKSIČNIH METALA U TLU

TEO JAŠARAGIĆ-RAKO

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

Sažetak

Predmet istraživanja ovog rada je sorpcija potencijalno toksičnih metala (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} i Zn^{2+}) na aluvijalno tlo u blizini vodocrpilišta Stara Loza. Ciljevi rada su: utvrditi fizikalno-kemijske karakteristike tla, utvrditi sorpcijske kapacitete horizonata tla te izraditi sorpcijske izoterme na porušenim uzorcima tla. Tekstura tla je pjeskoviti prah čija je boja svijetlo žuta, a struktura granularna. Najveća gustoća tla određena je u zadnjem horizontu tla što je i očekivano. pH vrijednost tla je u rasponu od 7,97 do 8,38 te ima blago alkalna svojstva. Električna vodljivost ima veće vrijednosti do 80 cm dubine, ali s dubinom ona opada (od 833 do 131 µS/cm) . Slične odlike u tlu ima i kapacitet kationske zamjene (od 23. 21 do 15.97 cmol/kg) gdje su najveće vrijednosti određene do iste dubine. Sorpcijski eksperiment na porušenim uzorcima tla izvodio se koristeći multi elementnu otopinu nitrata bakra, olova, kadmija i cinka. Na temelju rezultata eksperimenta utvrđene su linearne sorpcijske izoterme za sve horizonte, iz kojih su se odredili Freundlich-ovi distribucijski koeficijenti (za koje je utvrđen niz Pb>Cu>Cd>Zn). Usporedbom sorpcijskih izotermi potencijalno toksičnih elemenata kroz profil tla, utvrđeno je da se olovo najbolje sorbira na tlo te da se sa povećanjem dubine sorpcija smanjuje.

Ključne riječi: tlo, sorpcija, bakar, olovo, kadmij, cink, Stara Loza

Diplomski rad sadrži: 34 stranice, 22 slike, 7 tablica, 1 prilog i 42 reference.

Jezik izvornika: hrvatski

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

Voditelj: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić, RGNF

Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić, RGNF
Izv. prof. dr. sc. Marta Mileusnić, RGNF
Prof. dr. sc. Frankica Kapor, RGNF

Datum obrane: 17. rujna 2015.

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and
Petroleum Engineering

Master's Thesis

SORPTION OF POTENTIALLY TOXIC METALS IN SOIL

TEO JAŠARAGIĆ-RAKO

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum engineering
Institute of Mineralogy, Petrology and Mineral deposits
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The subject of this thesis is the sorption of potentially toxic metals in Fluvisol near the abandoned water abstraction site Stara Loza. The objectives of this study are to determine: physical-chemical characteristics, sorption capacities of soil horizons, create sorption isotherms on bulk samples. Soil texture is sandy silt which color is light yellow, and structure is granular. The highest bulk density is determined in horizon G_{so}. pH values of soil varies from 7.97 to 8.38. Electrical conductivity has highest values (from 833 to 191 μS/cm) until 80 cm of depth (horizon IIIC). Cation exchange capacity (CEC) has similar values (23. 21 to 15.97 cmol/kg) until horizon IIIC. Sorption experiment on bulk samples was performed using the multi element solution of copper, lead, cadmium and zinc nitrates. Based on the results of the experiment, linear sorption isotherms were created for all the soil horizons. Freundlich distribution coefficients are determined from sorption isotherms (and their sequence is Pb>Cu>Cd>Zn). The comparison of sorption isotherms of potentially toxic metals through the soil profile has determined that the lead has the best sorption in the soil. Sorption is reducing with depth.

Keywords: soil, sorption, copper, lead, cadmium, zinc, Stara Loza

Thesis contains: 34 pages, 7 tables, 22 figures, 1 enclosure and 42 references.

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

Supervisor: PhD Stanko Ružičić, Assistant Professor

Reviewers: PhD Stanko Ružičić, Assistant Professor
PhD Marta Mileusnić, Associate Professor
PhD Frankica Kapor, Full Professor

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA 2

2.1. Dosadašnja istraživanja 2

2.2. Geografija područja istraživanja 4

2.3. Geologija područja istraživanja 5

2.4. Pedologija područja istraživanja 6

3. METODE ISTRAŽIVANJA 7

3.1. TERENSKE METODE 7

3.2. LABORATORIJSKE METODE 8

3.2.1. Određivanje električne vodljivosti tla (EC) 8

3.2.2. Određivanje pH vrijednosti tla 8

3.2.3. Određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC) 8

3.2.4. Određivanje gustoće tla 9

3.2.5. Granulometrijski sastav 10

3.2.6. Određivanje mineralnog sastava 11

3.2.7. Određivanje elemenata u tragovima pomoću atomske apsorpcije 11

3.3. EKSPERIMENTALNE METODE 13

3.3.1. Sorpcijski eksperiment 14

4. REZULTATI 15

4.1. Opis profila tla 15

4.2. Električna vodljivost tla 16

4.3. pH 17

4.4. Kapacitet kationske zamjene tla 17

4.5. Gustoća tla 18

4.6. Granulometrijski sastav 19

4.7. Mineralni sastav 20

4.8. Sorpcija 21

5. DISKUSIJA 25

6. ZAKLJUČAK 30

7. LITERATURA 31

8. PRILOZI 35

POPIS SLIKA:

Slika 1. Geografska karta zagrebačkog područja s granicama vodonosnika i lokacijom istraživanja 3

Slika 2. Modificirana geološka karta Grada Zagreba i Zagrebačke županije (Bačani & Šparica, 2001) 5

Slika 3. Isječak pedološke karte unutar zagrebačkog vodonosnika (preuzeto od Ružičić, 2013) 6

Slika 4. Profil tla 7

Slika 5. Priprema uzorka za rendgensku difrakciju na prahu 11

Slika 6. Atomski apsorpcijski spektrometar AAS 700 12

Slika 7. Pojednostavljena shema atomsko-apsorpcijske spektrometrije (modificirano prema Agilent's Chemical Analysis Group, 2011) 13

Slika 8. Električna vodljivost tla po horizontima (dubini) 16

Slika 9. pH vrijednost tla po horizontima tla 17

Slika 10. Kapacitet kationske zamjene (CEC) po horizontima tla 18

Slika 11. Gustoća tla po horizontima tla 19

Slika 12. Granulometrijski sastav tla po horizontima 20

Slika 13. Graf izotermi za Pb, Cu, Cd i Zn za horizont A 21

Slika 14. Graf izotermi za Pb, Cu, Cd i Zn za horizont IC 22

Slika 15. Graf izotermi za Pb, Cu, Cd i Zn za horizont IIC 22

Slika 16. Graf izotermi za Pb, Cu, Cd i Zn za horizont IIIC 23

Slika 17. Graf izotermi za Pb, Cu, Cd i Zn za horizont IVC 24

Slika 18. Graf izotermi za Pb, Cu, Cd i Zn za horizont Gso 24

Slika 19. Graf izotermi olova po horizontima tla 27

Slika 20. Graf izotermi bakra po horizontima tla 28

Slika 21. Graf izotermi kadmija po horizontima tla 28

Slika 22. Graf izotermi cinka po horizontima tla 29

POPIS TABLICA:

Tablica 1. Klasifikacija uzoraka tla i boje tla 15
Tablica 2. Električna vodljivost tla po horizontima (dubini)..... 16
Tablica 3. pH vrijednosti po horizontima tla..... 17
Tablica 4. Iznosi kapaciteta kationske zamjene po horizontima tla 18
Tablica 5. Gustoća tla po horizontima tla..... 19
Tablica 6. Rezultati mineraloške analize na originalnim uzorcima tla..... 20
Tablica 7. Korelacijski koeficijenti za olovo, bakar, kadmij i cink po horizontima tla 27

Popis priloga:

Prilog 1. Granulometrijski sastav pojedinog horizonta 36

1. UVOD

Tlo igra veliku i važnu ulogu u kruženju tvari u prirodi, pa tako i metalnih kationa. Akumulacija metalnih kationa u tlu, ali i njihovo širenje kroz tlo do vodonosnika, predstavlja ozbiljan problem u očuvanju tla i podzemne vode koja se koristi za ljudsku uporabu. S obzirom da je zagrebački vodonosnik plitak i otvorenog tipa postoji velika opasnost od onečišćenja. Potencijalni izvori onečišćenja u blizini uzorkovanja tla su industrijska postrojenja, promet te poljoprivreda.

Proučavanje sorpcijskih svojstava tla je važno, jer nam može pomoći u rješavanju problema onečišćenja s obzirom da tlo može imobilizirati i time smanjiti migraciju potencijalno toksičnih elemenata u dublje dijelove tla ovisno o karakteristikama tla i onečišćivala.

Ciljevi ovog diplomskog rada su bili: odrediti fizikalno-kemijske parametre aluvijalnog tla; odrediti kapacitet sorpcije potencijalno toksičnih elemenata; te izraditi izoterme potencijalno toksičnih elemenata u različitim horizontima tla.

2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

2.1. Dosadašnja istraživanja

Područje grada Zagreba i zagrebačkog vodonosnika bili su predmet brojnih istraživanja onečišćenja tla i sedimenata s elementima u tragovima (Namjesnik et al., 1992; Namjesnik 1994; Durn et al., 1999; Romić, 2002; Romić & Romić,1998, 2003; Romić et al., 2004; Sollitto et al., 2010).

Republika Hrvatska je bila uključena u projekt izrade geokemijske karte čiji je cilj bio detekcija problema onečišćenja na regionalnoj razini (Halamić & Miko, 2009). Nakon desetogodišnjih terenskih i laboratorijskih istraživanja 640 uzoraka površinskog sloja uzetih pomoću sustavnog uzorkovanja na mreži od 5 km u središnjoj Hrvatskoj (Halamić & Miko, 2009), autori su utvrdili da svi metali osim žive pokazuju veće vrijednosti od maksimalno dopuštenih koncentracija koje su definirane Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (N.N. 9/14).

Sollitto et al. (2010) sustavno su uzorkovali površinski sloj na mreži od 2 km; dok su u blizini grada Zagreba progustili mrežu uzorkovanja na 1 km te su prikupili 916 uzoraka tla. Ovim istraživanjem utvrđene su povišene vrijednosti za kadmij, krom, nikal, olovo i cink od maksimalno dopuštenih koncentracija za poljoprivredna tla koja su definirana prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (N.N 32/2010) dok se granične vrijednosti u novom pravilniku (N.N. 9/14) nisu mijenjale.

Mobilnost određenih onečišćivala kroz tlo u podzemnu vodu pokušala su se definirati određivanjem vertikalne raspodjele elemenata u tragovima u tlu na području zagrebačkog vodonosnika. Izradom studije utjecaja površinskog onečišćenja na zagrebački vodonosnik Aljinović et al. (1995) obradili su 4 profila.

Istraživanje onečišćenosti poljoprivrednih tala elementima u tragovima u sklopu više projekata (Romić et al., 2003; Romić et al., 2005) provedeno je na Zavodu za melioracije Agronomskog fakulteta u Zagrebu.

Vega et al. (2008), su na temelju 20 uzoraka tla iz Španjolske, izradili pokus sorpcije i desorpcije za Cu, Pb i Cd uz pomoć ICP-OES-a. Uspoređivani su odnosi sorpcije otopine u kojoj je prisutan jedan, te otopine u kojoj je prisutno više potencijalno toksičnih metala. Došli su do zaključka da se Pb ponaša nepromjenjivo tj. da se sorbira i desorbira u tlo jednako dobro u obje otopine. Sorpcija i desorpcija olova je veća od bakra, dok je sorpcija i desorpcija bakra veća od sorpcije i desorpcije kadmija. Također je utvrđeno o

čemu ovisi sorpcija i desorpcija te za koju frakciju tla se najviše sorbira pojedini potencijalno toksični metal u tlu.

Lotfi at al. (2009) napravili su sorpcijski eksperiment olova i cinka na uzorku tla uzetih u blizini grada Amizoura (Alžir) kao funkciju vremena reakcije, pH, ionske jakosti i koncentracije metala u otopini. Rezultati su pokazali da se sorpcija povećava s povećanjem pH i početne koncentracije, a povećanjem ionske jakosti otopine smanjuje se sorpcija metala na tlo. Izradom i proučavanjem izotermi determiniran je afinitet vezivanja metala za površine čestice tla, gdje prednost pri vezivanju na čestice tla ima olovo u odnosu na cink. Dobiveni rezultati modificirali su se pomoću Langmuir-ove i Freudlich-ove izoterme.

Kookama & Naidu (1998) te Harter & Naidu (2001) u svojim radovima prikazali su kako pH tla, ionska jakost otopine tla i istodobna prisutnost više metala u otopini ima značajan utjecaj na sorpcijske procese.

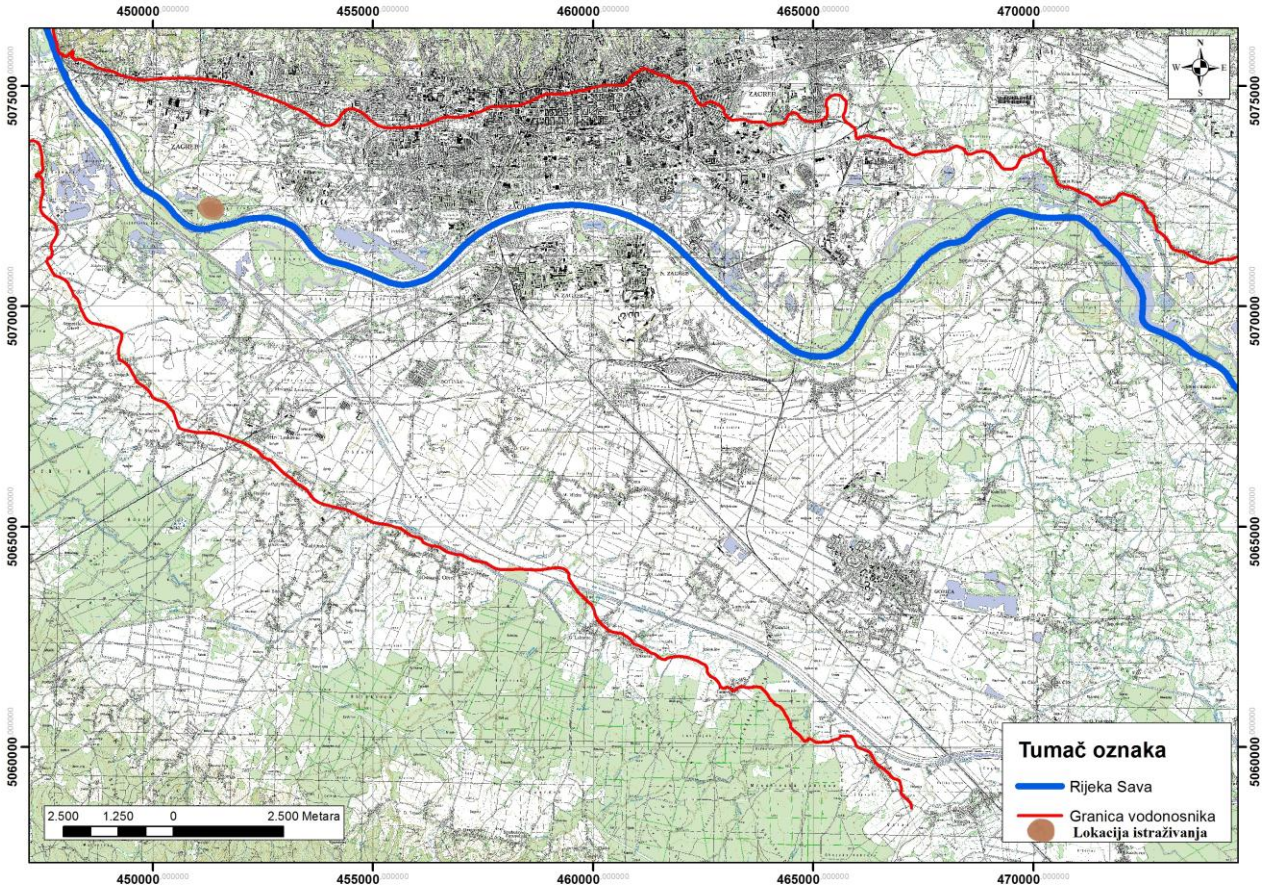
Ružičić (2013) u svojoj doktorskoj disertaciji na području vodocrpilišta Kosnica proveo je sorpcijski eksperiment otopinom olova, cinka i kadmija temeljem kojeg je kreirao izoterme. Iz izotermi je odredio korelacijske koeficijente i utvrdio niz Pb>Zn>Cd. Najbolja sorpcijska svojstva utvrđena su u površinskim horizontima (koji imaju veći CEC) dok je razlika u sorpciji između pojedinih elemenata mala.

U svojoj doktorskoj disertaciji Romić, M. (2002) uzimala je uzorke iz tri tipa najzastupljenijih tipova tla u Zagrebačkoj županiji i Gradu Zagrebu u kojima je analizirala plošnu i vertikalnu raspodjelu potencijalno toksičnih elemenata (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe i Mn) u 12 pedoloških profila. U svom sorpcijskom eksperimentu potencijalno toksičnih elemenata (Cd, Cu, Pb i Zn), te primjenom sekvencijske ekstrakcijske analize dokazala je da se različiti potencijalno toksični elementi vežu i redistribuiraju za različite frakcije tla (pri čemu važnu ulogu ima pH vrijednost i prisustvo organske materije).

Marić (2014) je u svom diplomskom radu izradio sorpcijski eksperiment koristeći otopinu bakrovog (II) sulfata (modra galica), na fluvijalno-livadskom tlu razvijenom u području budućeg vodocrpilišta Kosnica. U svom eksperimentu utvrdio je da površinski horizonti imaju najbolja svojstva sorpcije dok se s povećanjem dubine vrijednosti sorpcije smanjuju.

2.2. Geografija područja istraživanja

Izabrana lokacija uzrokovanja tla (Slika 1) smještena je na istočnom dijelu grada Zagreba u blizini četvrti Jankomir.



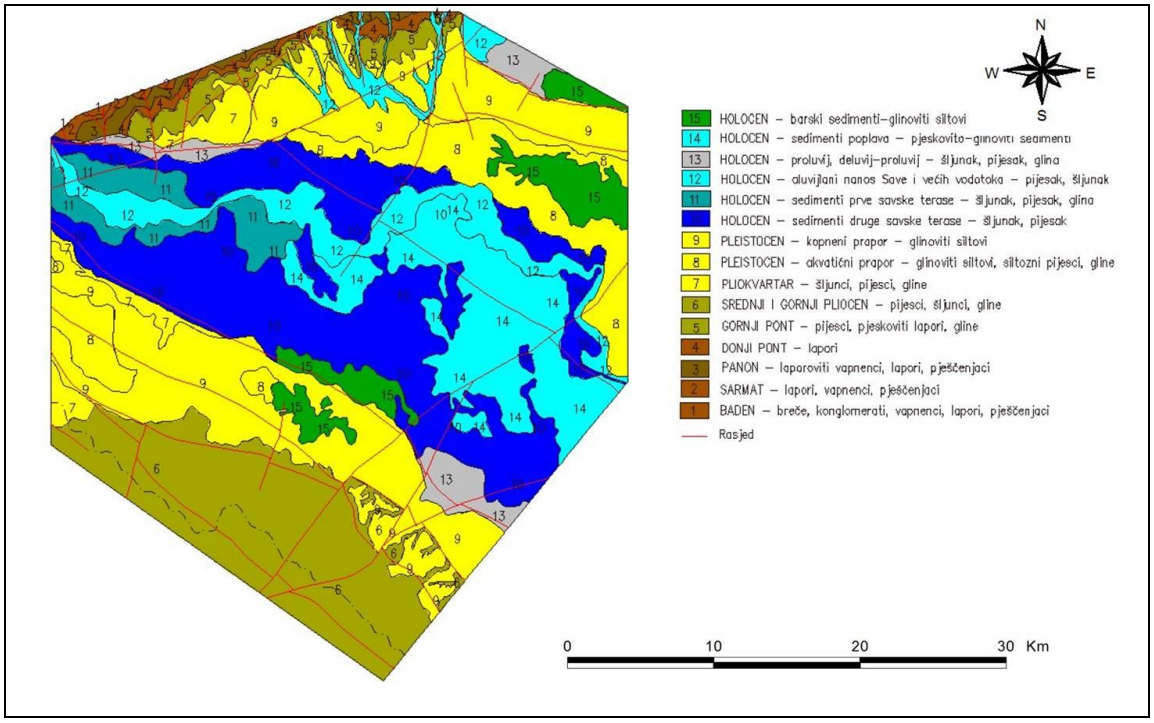
Slika 1. Geografska karta zagrebačkog područja s granicama vodonosnika i lokacijom istraživanja

Lokacija uzorkovanja (X:5568734, Y:5072217) nalazi se u trećoj zoni sanitarne zaštite crpilišta Stara Loza. Lijeva obala rijeke Save nalazi se 650 metara od istraživane lokacije. Aluvijalna ravnica na kojoj je smješten grad Zagreb pruža se od sjeverozapada prema istoku-jugoistoku. Zapadnu granicu aluvijalnih naslaga definira Žumberačko i Samoborsko gorje, dok sjevernu granicu predstavlja Medvednica, a južnu Vukomeričke gorice (Marić, 2014).

Glavne odlike istraživanog područja su različita namjena zemljišta okolnog stanovništva te raznolike litološke i pedološke karakteristike.

2.3. Geologija područja istraživanja

Istraživano područje (Slika 2) dominantno je građeno od nekonsolidiranih kvartarnih sedimenata (pijesci, šljunci, prahovi/prahovite gline) koji su uglavnom taloženi tijekom pleistocena i holocena (Velić & Durn, 1993).



Slika 2. Modificirana geološka karta Grada Zagreba i Zagrebačke županije (Bačani & Šparica, 2001)

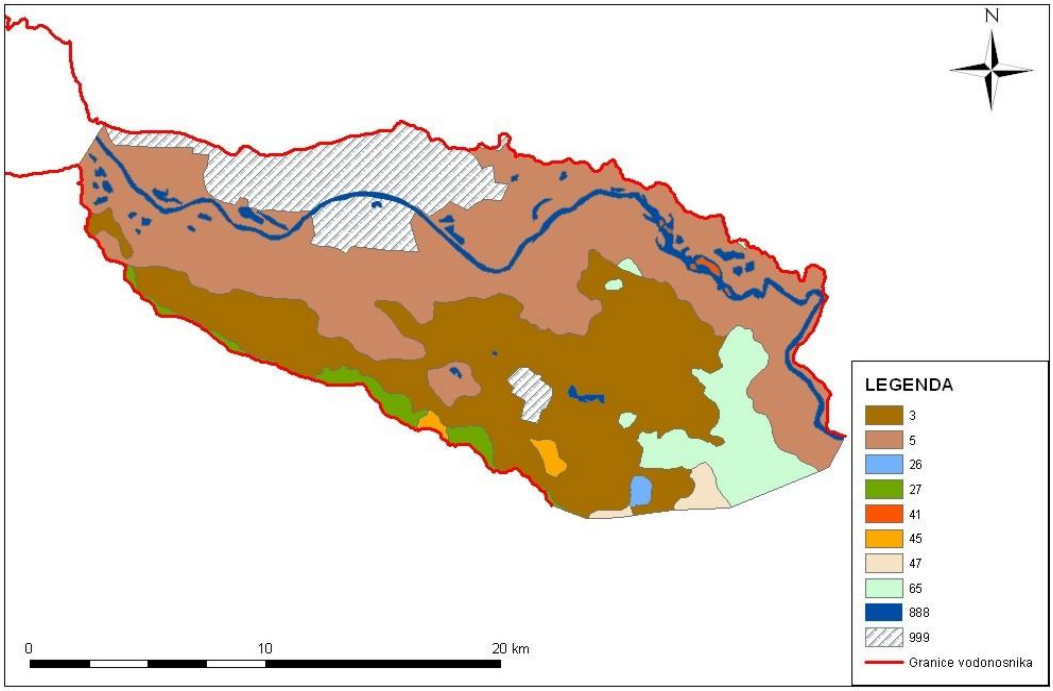
Donjopleistocenske sedimente čine prahovi/prahovite gline u kojima se ponegdje pojavljuju leće šljunka koji je donesen tekućicama najčešće bujičnim tokom. Na zagrebačkom području tijekom srednjeg i gornjeg pleistocena prevladavaju jezerski i močvarni uvjeti prilikom kojih se talože pijesci. Na pijescima se javljaju siltozni i glinoviti materijali koji prelaze u gornjopleistocensku sporadičnu izmjenu šljunaka, pijesaka, siltova i glina (Velić & Durn, 1993).

Prodor rijeke Save u taložni prostor, koja sa sobom nosi materijal s Alpa, dogodio se početkom holocena i uvjetovan je tektonskom aktivnošću (Velić & Durn, 1993).

Proluvijalni, aluvijalni te jezersko-barski litofacijes su izdvojeni i determinirani litološkom analizom (Blašković & Dragičević, 1989). Proluvijalni litofacijes obilježen je izmjenom šljunaka i glina dok šljunci s pijescima nastali meandriranjem toka rijeke Save karakteriziraju aluvijalni litofacijes. Široko rasprostranjeni klastični sedimenti s čestom pojavom prahovito-glinovitih sedimenata i treseta, koji u svojim dubljim dijelovima imaju leće šljunka s manjim ili većim udjelom gline, pripadaju jezersko-barskom facijesu.

2.4. Pedologija područja istraživanja

Pregledom "Pedološke karte Republike Hrvatske mjerila 1:300.000" i njezine legende (Bogunović el al., 1996), uočava se da se na području zagrebačkog vodonosnika pojavljuje 8 jedinica tla (Slika 3). Tri su dominantne jedinice: 3, 5 i 65, tj. aluvijalno, močvarno-glejno te euterično smeđe tlo.



Slika 3. Isječak pedološke karte unutar zagrebačkog vodonosnika (Ružičić, 2013)

Istraživana lokacija s koje su uzeti uzorci nalazi se unutar jedinice aluvijalnih tla koje prekrivaju oko 41% površine zagrebačkog vodonosnika (Ružičić, 2013). Aluvijalno livadsko tlo nastalo je u uvjetima specifičnih pedogenetskih čimbenika, pri čemu dominantnu ulogu ima reljef, matični supstrat te vegetacijski pokrov.

Aluvijalno (livadsko) tlo spada u tla s povremenim (u zoni između 0,75 m i 1 m) ili stalnim vlaženjem dijela profila ili cijeloga soluma, odnosno u razred semiglejnih hidromorfnih tla. Ovakva tla se javljaju na bivšim poplavnim terenima ili na njihovim povišenim dijelovima koji su bili učestalo plavljeni tijekom ranijeg razdoblja pri čemu je učestalo taloženje čestica sprječavalo razvoj tla tj. formiranje humusnog horizonta (Husnjak, 2014). Izostankom plavljenja stvoreni su uvjeti za postupno razvijanje humusnog horizonta.

Podzemna voda koja je povezana s razinom vode u rijekama je sezonskog karaktera i ima dosta veliko kolebanje između 1 i 3 m. Zbog svojih kemijskih i fizikalnih karakteristika ovo tlo ima veliki proizvodni potencijal za poljoprivredu (Husnjak, 2014).

3. METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. TERENSKE METODE

Dolaskom na izabranu lokaciju pristupilo se uređenju terena koji je obrastao kako bi se pristupilo površini tla te su se uzele koordinate uz pomoć GPS uređaja. Zabijanjem i vrtnjom čelične sonde okomito na površinu terena pristupilo se uzimanju uzorka po pedološkom profilu. Sondiranje tla se obavljalo postupno do dubine matičnog supstrata. Sukcesivnim slaganjem sondažnih izvadaka (uzoraka tla) dobio se pregled broja i redoslijed genetskih horizonata, koji služi za determinaciju tla na odabranoj lokaciji. Svaki sondažni izvadak se uklanjao sa sonde nožem te slagao na papir uz koji se postavio metar. Nakon izvađenog profila tla (Slika 4) pristupilo se opisu te determiniranju horizonata tla. Svaki determinirani horizont se opisao dubinom, bojom, teksturom, strukturom te prisustvom kalcijevog karbonata te pedogenetske tvorevine. Nakon determiniranja svaki uzorak se spremao u čistu, zasebnu i propisno obilježenu PVC vrećicu koje su se odnijele u laboratorij Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu, na laboratorijska istraživanja.



Slika 4. Profil tla

3.2. LABORATORIJSKE METODE

3.2.1. Određivanje električne vodljivosti tla (EC)

Električna vodljivost originalnog uzorka tla izmjerena je u vodenoj suspenziji tla u omjeru uzorka i deionizirane vode 1:5 nakon dva sata potresanja na tresilici. Za mjerenje se upotrebljavao konduktometar Multi 340i WTW. Električna vodljivost tla određena je na svim uzorcima s pedološkog profila te je izražena u μS/cm.

3.2.2. Određivanje pH vrijednosti tla

Na svim originalnim uzorcima (frakcije < 2 mm) s pedološkog profila odredila se koncentracija vodikovih iona. U vodenoj suspenziji uzorka tla mjerenje je izvršeno na pH metru Multi 340i WTW, a omjer tla i vodene suspenzije je 1:5. Mjerenje je izvršeno u skladu s normom: Određivanje pH-vrijednosti (ISO 10390, 2005).

3.2.3. Određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC)

Kapacitet kationske zamjene (CEC) određen je koristeći se otopinom barijevog klorida prema normi (ISO 112600, 2004). Saturacija tla se vrši s 0,01 mol/l otopinom barijevog klorida u tri koraka. U svakom koraku se dodaje 30 ml otopine barijevog klorida te se trese jedan sat nakon čega se uzorak centrifugira i filtrira preko grubog filter papira u volumetrijsku tikvicu od 100 ml, pri čemu se do oznake nadopuni s barijevim kloridom. Taj ekstrat služi za potrebe određivanja izmjenjivog natrija, kalija, kalcija i magnezija u uzorku. Sadržaj izmjenjivog natrija i kalija u šest uzoraka tla u profilu računa se prema formulama:

$$b(Na, exch) = \frac{2{,}1749(\rho_3 - \rho_{b2})}{m} \qquad (3\text{-}1)$$

$$b(K, exch) = \frac{1{,}2788(\rho_3 - \rho_{b2})}{m} \qquad (3\text{-}2)$$

gdje je: *b(Na, exch)* sadržaj izmjenjivog natrija u uzorku (cmol/kg), *b(K, exch)* sadržaj izmjenjivog kalija u tlima (cmol/kg), ρ_3 određena koncentracija natrija ili kalija u razrijeđenim ekstraktima (mg/l), ρ_{b2} određena koncentracija natrija ili kalija u slijepoj probi (mg/l), *m* masa sušenoga uzorka na zraku (g). Sadržaj izmjenjvog magnezija i kalcija na istim uzorcima tla računa se uz pomoć formula:

$$b(Mg, exch) = \frac{8{,}2288(\rho_4 - \rho_{b3})}{m} \qquad (3\text{-}3)$$

$$b(Ca,exch) = \frac{4{,}9903(\rho_4 - \rho_{b3})}{m} \qquad (3\text{-}4)$$

gdje je: $b(Mg,exch)$ sadržaj izmjenjivog magnezija u uzorku (cmol/kg), $b(Ca,exch)$ sadržaj izmjenjivog kalcija u uzorku (cmol/kg), ρ_4 sadržaj magnezija ili kalcija u razrijeđenim ekstraktima (mg/l), ρ_{b3} je sadržaj magnezija ili kalcija u slijepoj probi (mg/l), *m* masa uzorka suženoga na zraku (g).

Na iste uzorke, prethodno saturirane otopinom barijevog klorida koncentracije od 0,01 mol/l, dodaje se 0,02 mol/l magnezijevog sulfata pri čemu dolazi do obaranja iona barija (uključujući i apsorbirani) u obliku visoko netopivog barijevog sulfata te se mjesta kationske zamjene saturiraju ionima magnezija.

Količina magnezija se određuje uz pomoć plamene atomske apsorpcijske spektrometrije (F-AAS). Kapacitet kationske zamjene određen na uzorcima tla izračunat je prema formuli:

$$CEC = \frac{(c_{b1} - c_2)3000}{m} \qquad (3\text{-}5)$$

gdje je: *CEC* kapacitet kationske zamjene tla (cmol/kg), c_b koncentracija magnezijevih iona u otopini slijepe probe (mmol/l), c_2 korigirana koncentracija magnezijevih iona u uzorku (mmol/l), *m* masa uzorka sušenog na zraku (g).

3.2.4. Određivanje gustoće tla

Odnos mase suhog tla i neporoznog volumena čvrstih čestica koje tlo ima predstavlja gustoću čvrstih čestica. Gustoća čvrstih čestica određena je piknometarskom metodom u tekućini tj. vodi. Piknometar je posudica (poznatog volumena i mase) s čepom koji u svojoj osi sadrži kapilaru kroz koji izlazi suvišak vode. Za piknometar ispunjen vodom poznat je njegov volumen i masa te masa vode i piknometra. Nakon stavljanja uzorka (poznate mase) i dopunjavanjem vode (čija je gustoća određena tablično pri temperaturi od 21°C) izrazi se gustoća krutih čestica.

3.2.5. Granulometrijski sastav

Pod pojam granulometrijska analiza spadaju sijanje i sedimentacijska analiza koje su najčešće i najvažnije primjenjivane laboratorijske metode za određivanje veličine zrna (Tišljar, 2004).

Najjednostavniji način određivanja distribucije veličina čestica tla je metoda sijanja. Uzorak se sije preko određenog broja sita tako da se razdijeli u više frakcija. Ostatak koji je ostao na situ nakon sijanja nazivamo *frakcija* čija su zrna određene veličinom otvora sita iznad i ispod.

Nakon pripreme i vaganja uzorka od 50 g pristupilo se mokrom sijanju uzoraka kroz 7 laboratorijskih sita. Čestice uzorka čija je veličina manja od najmanjeg otvora izabranog sita sakupljao se u posebnu posudu te njega nazivamo *prosjev* koji se nalazi u obliku suspenzije u vodi. Iako postoje dvije skale za definiranje naziva frakcije Atteberg-ova, koja se koristi u geologiji te hidrogeologiji, te Wentworthova čija je primjena u sedimentologiji i petrologiji, u ovom radu se primjenila modificirana Wentworthova skala. Frakcije čestica šljunka (> 2 mm), vrlo krupnog pijeska (1 mm-0,5 mm), srednjeg pijeska (0,5 mm-0,25 mm), sitnog pijeska (0,25 mm-0,125 mm), vrlo sitnog pijeska (0,125 mm-0,063 mm) te krupnog praha (0,063 mm-0,032 mm) određene mokrim sijanjem na svim uzorcima pedološkog profila uz pomoć sita čija je veličina otvora bila 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,2 mm, 0,125 mm, 0,063 mm i 0,032 mm. Čestice veličine manje od 0,032 mm određene su pipetnom metodom koja se temelji na Stokeovom zakonu. Prema tom zakonu, gušće (uobičajeno veće) čestice tonu brže od manje gušćih (manjih) čestica koje su suspendirane u tekućini. Dvije glavne pretpostavke ovog zakona jest da su sve čestice jednake gustoće, te da su sferične.

Dobivena suspenzija je reducirana na 1000 ml uz pomoć vodene kupelji. Kako bi se izbjeglo lijepljenje čestica, u suspenziju se dodaje natrij pirofosfat te se miješa ultrazvučnim štapom. Suspenzija se zatim premješta u cilindar za sedimentaciju nakon čega se energično mućka. Mućkanjem uzorka se postiže homogenizacija suspenzije nakon čega se ostavlja da miruje. Nakon određenog vremena iz suspenzije se izvlače (odpipetiraju) pojedine frakcije tla koje se stavljaju sušiti te se važu digitalnom vagom. Sve frakcije su izdvojene i izračunate na isti način za sve uzorke pedološkog profila.

3.2.6. Određivanje mineralnog sastava

Za određivanje mineraloškog sastava tla korištena je metoda rendgenske difrakcije na prahu. Rendgenska difrakcija je ne destruktivna metoda identifikacije mineraloškog sastava stijena i tla. Pripremljeni uzorak, koji je prethodno trebao biti osušen i usitnjen u ahatnom mlinu (Slika 5), izlaže se monokromatskom zračenju pod različitim kutovima upada zraka na uzorak. Uz zadovoljavanje Bragg-ovog zakona, mijenjanjem kuta upada zraka na difrakcijskoj snimci, rezultati su pikovi koji su karakteristični za pojedini mineral te se njihovom interpretacijom dobije uvid u mineraloški sastav uzorka. Uz pomoć Philips-ovog difraktometra 1710 s Bragg Brentano geometrijom, CuKα zračenjem i grafitnim monokromatorom snimljeni su i interpretirani svi originalni uzorci s pedološkog profila. Jakost struje i njen napon za generiranje rendgenskih zraka iznosili su: I = 20 mA i U = 40 kV.



Slika 5. Priprema uzorka za rendgensku difrakciju na prahu

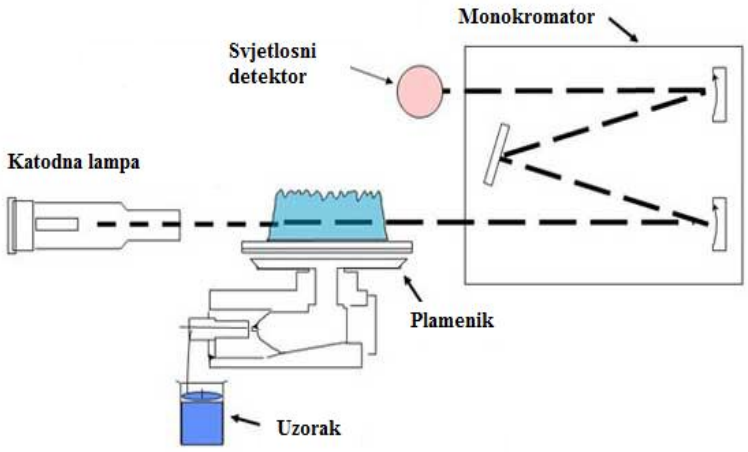
3.2.7. Određivanje elemenata pomoću atomske apsorpcije

Sadržaj bakra, olova, kadmija i cinka koji je ostao u otopini/uzorku (nakon mućkanja s tlom, centrifugiranja te filtriranja) određen je metodom plamene atomske apsorpcije. Mjerenja su se izvodila uz pomoć atomskog-apsorpcijskog spektrometra (AAS) prikazanog na Slici 6.



Slika 6. Atomski apsorpcijski spektrometar AAS 700

Metoda se temelji na količini apsorbiranog elektromagnetskog zračenja koja je proporcionalna broju atoma analiziranog elementa. Uzorak se u atomsko-apsorpcijskom spektrometru raspršuje, pomiješa sa zapaljivim plinovima te se zapali u plamenu čije temperature dosežu između 2050 - 2700°C. Ovisno o elementu koji se analizira, mijenja se smjesa zapaljivih plinova. Kod određivanja bakra, olova, kadmija i cinka koristi se smjesa zraka i acetilena. Atomizirani uzorak (visok stupanj slobodnih atoma koji su u plinovitom stanju) obasjava se elektromagnetskim zračenjem čija je valna duljina karakteristična za analizirani element. Izvor zračenja predstavlja katodna lampa koja sadrži volframsku katodu i anodu izgrađenih elementa koji se analizira. Elektromagnetne zrake nastale iz pobuđenih atoma u katodnoj lampi prolaze kroz uzorak u plamenu. Neke od zraka apsorbirati će atomi u uzorku. Povećanjem broja atoma u uzorku povećava se i broj apsorbiranih zraka. Količina apsorbirane svjetlosti (absorbanca) proporcionalna je s brojem atoma analiziranog elementa. Pojednostavljena shema atomsko-apsorpcijske spektrometrije prikazana je na Slici 7. Kalibracijska krivulja se određuje analiziranjem uzorka poznate koncentracije mjerenog elementa.



Slika 7. Pojednostavljena shema atomsko-apsorpcijske spektrometrije (modificirano prema Agilent's Chemical Analysis Group, 2011)

3.3. EKSPERIMENTALNE METODE

Provođenjem laboratorijskih eksperimenata za određivanje (ne)linearne ravnoteže sorpcije i desorpcije dobivaju se korisne informacije o mobilnosti kemijskih elemenata i/ili kemikalija. Kompleksan proces raspodjele kemijskih elemenata između krute i tekuće faze u prirodi ovisi o brojnim faktorima kao što je karakteristika tla, kemijsko svojstvo pojedinog kemijskog elementa, klimatski faktori poput količine oborine, temperature, insolacije i dr. Ovi kompleksni faktori koji su prisutni u procesima sorpcije ne mogu se svi uključiti u relativno jednostavan laboratorijski eksperiment.

Određivanje (ne)linearne ravnotežne sorpcije u laboratoriju se može izvoditi na porušenim uzorcima (engl. *batch experiment*) ili na neporušenoj koloni tla (engl. *soil column*). Oni se koriste za procjenu parametara transporta koji opisuju procese sorpcije i desorpcije potencijalno toksičnih metala u tlu. Dobiveni sorpcijski podatci opisuju se sorpcijskim izotermama. Ona predstavlja razliku između ravnotežne koncentracije slobodnog metala u otopini i količine sorbiranog metala. U slučaju da je ta razlika linearna u rasponu koncentracija koje su se upotrijebile u istraživanju, ona se opisuje koeficijentom distribucije (K_d). U tom slučaju jednadžba sorpcije glasi:

$$s = K_d C \qquad (3\text{-}6)$$

gdje je *s* sorbirana koncentracija (mg/g), K_d koeficijent distribucije koji označava razliku koncentracije iona sorbiranog na čvrstu fazu tla i koncentracije u otopini, a *C* koncentracija otopine (mg/l).

Sorpcijski kapacitet dobije se iz izraza:

$$\bar{\bar{S}}_i = \frac{(C_i - C_{aqi}) \times V_i}{W} \qquad (3\text{-}7)$$

gdje je $\bar{\bar{S}}_i$ količina metala odstranjena iz otopine (mg/g) i-tog uzorka; C_i je koncentracija metala u otopini i-tog uzorka prije miješanja s tlom (mg/l); C_{aqi} je ravnotežna koncentracija onečišćivala ostala u otopini i-tog uzorka nakon eksperimenta (mg/l); V_i volumen otopine i-tog uzorka (dm^3) i W je težina uzorka tla sušenog na zraku i-tog uzorka (g).

3.3.1. Sorpcijski eksperiment

Eksperiment je napravljen uz korištenje multi elementne (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} i Zn^{2+}) otopine pri konstantnoj temperaturi (24°C) u laboratoriju. Lotfi at al. (2009), Vega et al. (2008), Kookama & Naidu (1998) te Harter & Naidu (2001) u svojim su radovima koristili spojeve nitrata (NO^{3-}) potencijalno toksičnih metala, bilo da se radi o otopini koja sadrži jedan ili više potencijalno toksičnih metala. Za potrebe ovog eksperimenta 2 g uzorka tla sušenog na zraku svakog horizonta stavljeno je u plastičnu kivetu od 50 ml, te je dodano 30 ml otopine koja sadrži potencijalno toksične metale (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} i Zn^{2+}) s početnim koncentracijama od 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 i 1 mmol/l kako bi se postigla linearnost sorpcijskog procesa. U svaku kivetu se dodala i 1%-tna otopina HNO_3 do oznake od 50 ml na kiveti, a napravljene su tri replike svakog uzorka. Tako pripremljeni uzorci, postavljeni su na tresilicu u vremenu od 24 sata da se postigne dovoljno vrijeme za ravnotežu između krute i tekuće faze. Nakon uspostavljanja ravnoteže uzorci su centrifugirani na 3800 okretaja u trajanju od 10 minuta kako bi se izdvojila kruta od tekuće faze. Poslije centrifugiranja uzorci su se filtrirali preko plavog filter papira i spremili se u PVC bočice od 50 ml te su se skladištili u hladnjaku. Mjerenje početne i krajnje koncentracije potencijalno toksičnih metala (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} i Zn^{2+}) na svim uzorcima u profilu određene su korištenjem atomsko-apsorpcijskog spektrometra (AAS 700).

Sorpcijske izoterme kreirane su iz odnosa metala odstranjenih iz otopine ($\bar{\bar{S}}_i$) i ravnotežne koncentracije (C_{aqi}) te je iz izotermi izračunata linearna konstanta (K_d) prema jednadžbi (3-6).

4. REZULTATI

4.1. Opis profila tla

Uzeti uzorak tla opisivao se, determinirao i podijelio na horizonte prilikom terenskih istraživanja (na temelju teksture po opipu i djelovanjem 2%-tne HCl-a).

Površinski horizont je organski O (0-2 cm) koji se sastoji od ostataka suhog raslinja. Ispod njega nalazi se A horizont (2-20 cm) čija je tekstura praškasta, a struktura granularna. Sljedeći po dubini (20-50 cm) je IC horizont koji ima također praškastu teksturu te granularnu strukturu. Horizont IIC (50-80 cm) s ilovasto praškasto-glinovitom teksturom kome je struktura granularna. IIIC horizont (80-100 cm) ilovasto praškasto-glinovite teksture čija je struktura granularna. Posljednji C horizont, IVC (100-140 cm), ujedno i najveće debljine, po teksturi je ilovasti prah, dok mu je struktura granularna. Posljednji je Gs_o horizont koji se nalazi na dubini od 140 do 170 cm. U njegovoj teksturi vidljiva su zrnca pijeska; ilovasti pijesak tekstura dok je struktura tla i dalje granularna.

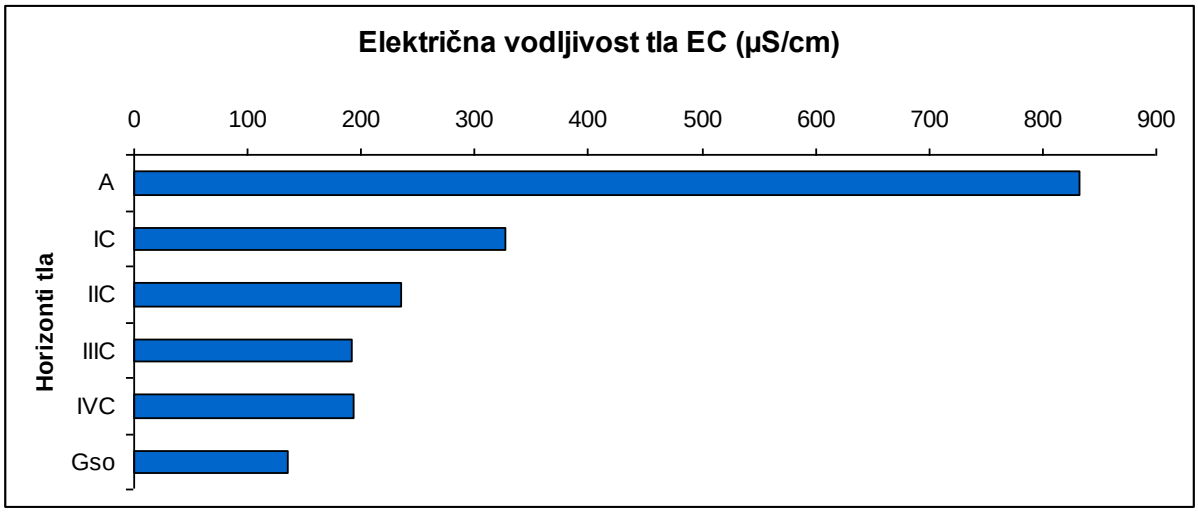
U njemu su vidljive redoksimorfne značajke tj. narančasto-crvene linije (mazotine, mrlje). Ove značajke vezane su za utjecaj fluktuacije podzemne vode tj. čestice su oksidirale što ukazuje da se podzemna voda rijetko izdiže iznad ove dubine, u protivnom bi imali zastupljen proces redukcije. Temeljem determiniranih horizonata tla zaključilo se da je tlo na ovoj istraživanoj lokaciji livadsko-fluvijalno (Slika 4). Boja je određena Munsell-ovim dijagramom te je svijetlo-žuta za sve horizonte (Tablica 1).

Tablica 1. Klasifikacija uzoraka tla i boje tla

Horizonti tla	Dubina (cm)	Boja u mokrom stanju prema Munsellu	Boja u mokrom stanju
A	0-20	2,5 Y 6/4	Svijetlo žuto-smeđa
IC	20-50	2,5 Y 6/4	Svijetlo žuto-smeđa
IIC	50-80	2,5 Y 6/4	Svijetlo žuto-smeđa
IIIC	80-100	2,5 Y 6/3	Svijetlo žuto-smeđa
IVC	100-140	2,5 Y 6/3	Svijetlo žuto-smeđa
Gs_o	140-170	2,5 Y 6/3	Svijetlo žuto-smeđa

4.2. Električna vodljivost tla

Električna vodljivost u prvom A horizontu iznosi 833 µS/cm na dubini do 20 cm koja je ujedno i najveća izmjerena električna vodljivost dok je najniža vrijednost zabilježena u zadnjem horizontu (140 do 170 cm) i iznosi 135 µS/cm (Slika 8). Značajna promjena vrijednosti električne vodljivosti je između A (0-20 cm dubine) i IC (20-50 cm dubine) horizonta gdje EC pada sa 833 µS/cm na 327 µS/cm. Također je vidljivo da se EC tla smanjuje sa povećanjem dubine. Distribucija električne vodljivosti kroz profil prikazana je u Tablici 2.



Slika 8. Električna vodljivost tla po horizontima

Tablica 2. Električna vodljivost tla po horizontima (dubini)

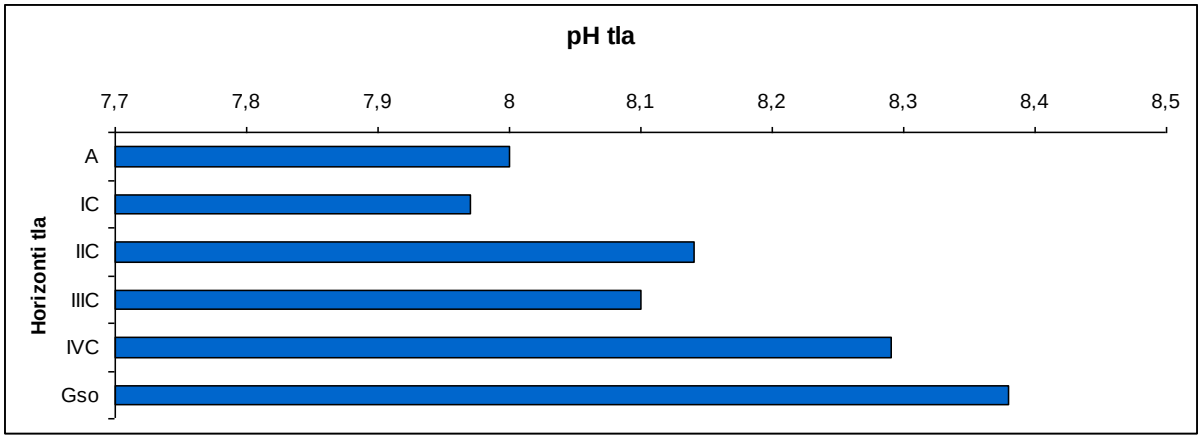
Horizont tla	Dubina uzorkovanja (cm)	EC (µS/cm)
A	0-20	833
IC	20-50	327
IIC	50-80	235
IIIC	80-100	191
IVC	100-140	193
Gs_o	140-170	135

4.3. pH

pH tla s istraživanog profila nalazi se u području oko 8 (Tablica 3) te je tlo blago lužnato. Najniža vrijednost je izmjerena u IC horizontu na dubini od 20-50 cm i iznosi 7,97 dok je najveća izmjerena vrijednost u Gs_o horizontu na dubini od 140-170 cm i iznosi 8,38. S povećanjem dubine primjetan je blagi porast vrijednosti pH (Slika 9).

Tablica 3. pH vrijednosti po horizontima tla

Horizont tla	pH
A	8
IC	7,97
IIC	8,14
IIIC	8,1
IVC	8,29
Gs_o	8,38



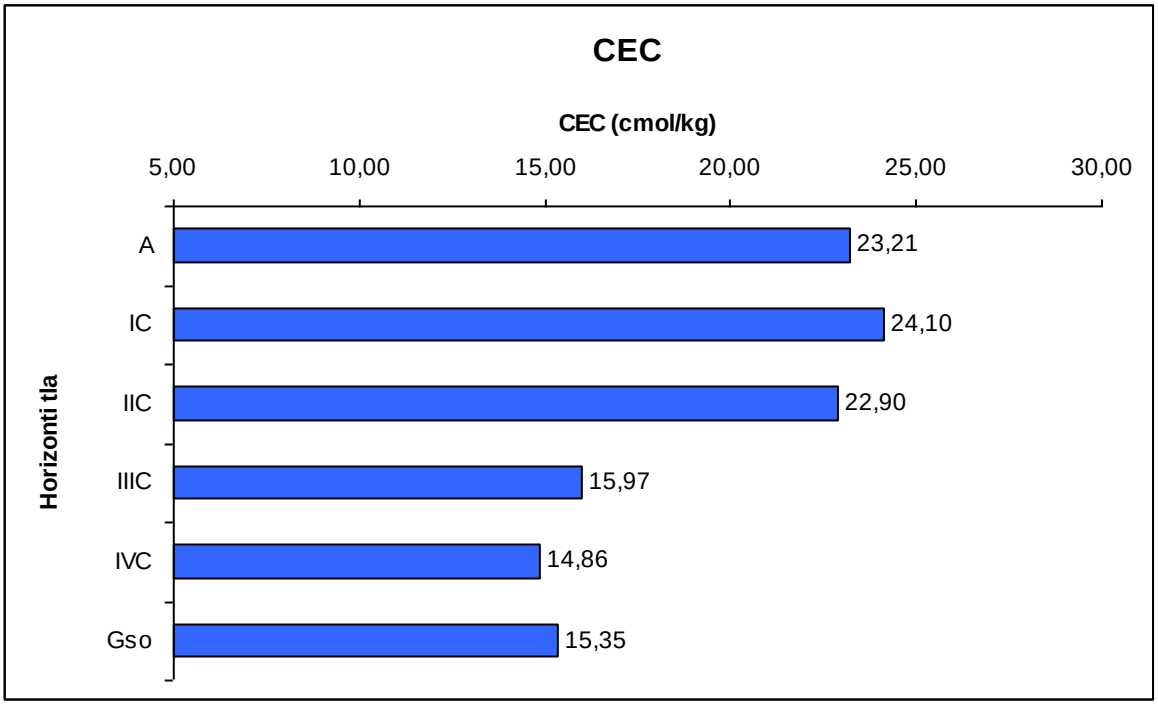
Slika 9. pH vrijednost tla po horizontima

4.4. Kapacitet kationske zamjene tla

U Tablici 4 prikazane su izmjerene vrijednosti kapaciteta kationske zamjene primjenom metode barijevog klorida te vrijednosti zamjenjivih kationa Na, K, Ca i Mg. Najviše vrijednosti izmjerenog CEC-a nalaze se u prva tri horizonta čije su vrijednosti od 22,9 do 24,1 cmol/kg. U preostalim horizontima vrijednosti CEC-a su od 14,86 do 15,97 cmol/kg. Distribucija vrijednosti CEC-a po profilu prikazana je na Slici 10.

Tablica 4. Iznosi kapaciteta kationske zamjene po horizontima tla

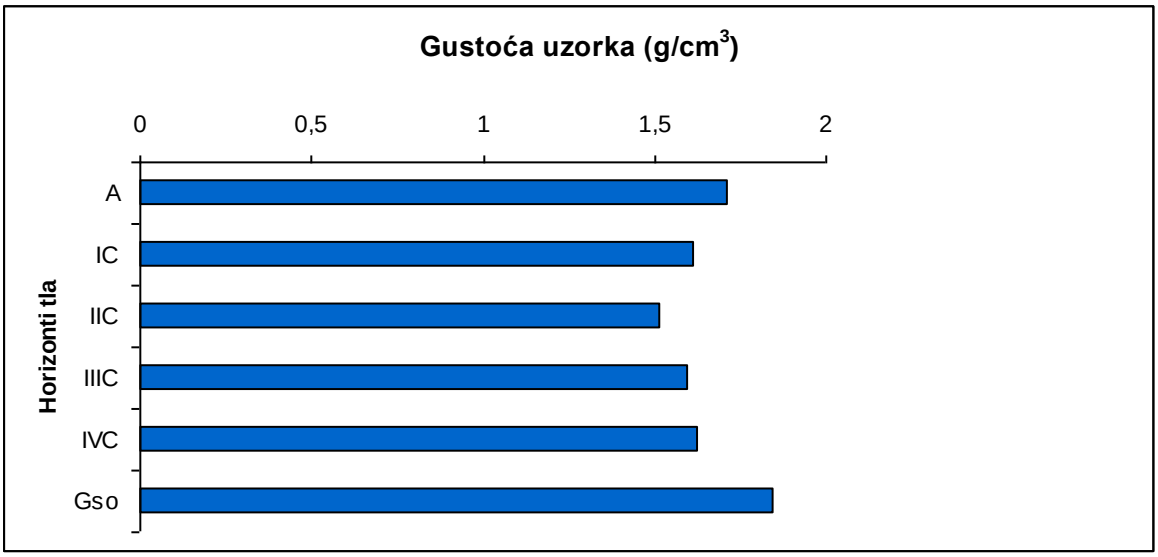
Horizonti tla	Izmjenjivi kationi (cmol/kg)				CEC (cmol/kg)
	Na	K	Ca	Mg	
A	0	0,37	2,54	24,48	23,21
IC	0	0,20	5,05	15,41	24,10
IIC	0	0,18	3,17	21,50	22,90
IIIC	0	0,13	1,35	13,65	15,97
IVC	0	0,10	1,37	15,30	14,86
Gso	0	0,07	1,09	17,06	15,35



Slika 10. Kapacitet kationske zamjene (CEC) po horizontima tla

4.5. Gustoća tla

Omjer mase suhog tla i volumena čvrstih čestica tla predstavlja gustoću tla. Na istraživanom profilu (Slika 11) gustoća tla varira između 1,51 do 1,85 g/cm^3. Najmanju gustoću 1,51 g/cm^3 ima horizont IIC dok je najveća gustoća tla na posljednjem horizontu Gso i iznosi 1,85 g/cm^3. Vrijednosti izmjerene gustoće tla po profilu prikazane su u Tablici 5.



Slika 11. Gustoća tla po horizontima

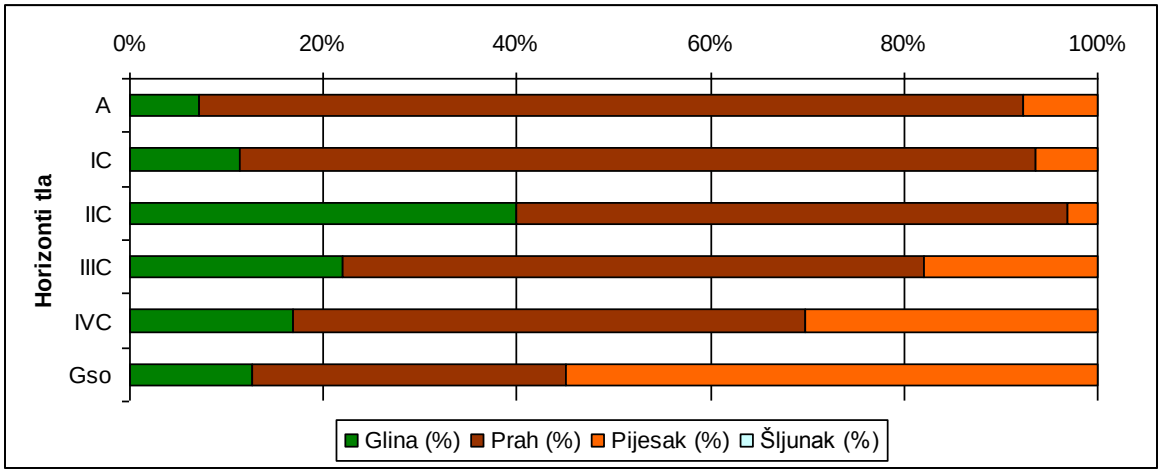
Tablica 5. Gustoća tla po horizontima tla

Horizont tla	Gustoća tla (g/cm^3)
A	1,71
IC	1,61
IIC	1,51
IIIC	1,59
IVC	1,63
Gso	1,85

4.6. Granulometrijski sastav

Granulometrijski sastav pojedinog horizonta s istraživanog profila nalazi se u Prilogu 1. Raspon granulometrijskih frakcija je od čestica gline do krupnog pijeska.

Sastav tla je pretežno sastavljeno od praha s povećanjem udjela vrlo sitnog i sitnog pijeska u donjim horizontima istraživanog profila (IIIC, IVC i Gs_o). Udjel praha varira od 32 do 85 tež.%. Udjel gline (39,92 tež.%) najznačajniji je u horizontu IIC dok se pri dnu profila njen udjel smanjuje. U vršnim dijelovima istraživanog profila tla dominantan je udjel praha čiji se udjel smanjuje po dubini profila, a u njemu dolazi do povećanja veličine čestica tla. Granulometrijski sastav svih uzoraka tla s istraživanog profila je prikazan na Slici 12.



Slika 12. Granulometrijski sastav tla po horizontima

4.7. Mineralni sastav

Mineraloška (XRD) analiza napravljena je na originalnim uzorcima tla. Rezultati analiza (Tablica 6) pokazuju da svi uzorci imaju isti mineraloški sastav uz (neznatne) razlike u ukupnim udjelima karbonata. Uzorci sadrže kvarc, plagioklase, filosilikate (14 Å-klorit, kaolinit) te karbonate kalcit i dolomit. Udjel karbonata varira od 30 do 50% u kojem dominira dolomit naspram kalcita.

Tablica 6. Rezultati mineraloške analize na originalnim uzorcima tla

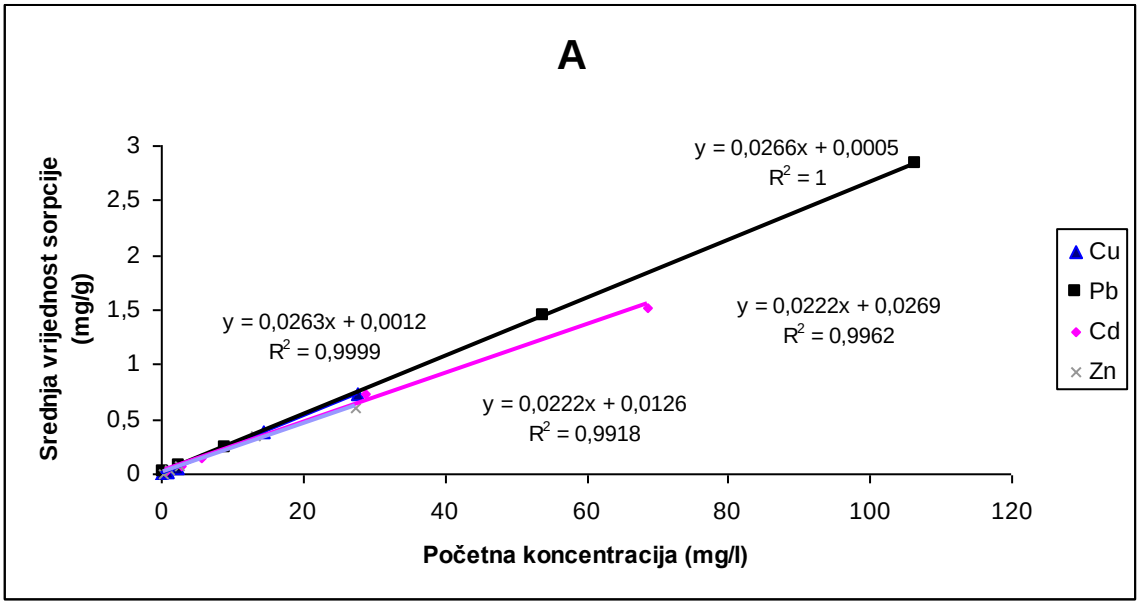
Horizont tla	Karbonati	Qtz	Filosilikati (14 Å)	Pl
A	~ 30% (Dol>>Cal)	+	+	+
IC	~ 35% (Dol>>Cal)	+	+	+
IIC	~ 30-35% (Dol>>Cal)	+	+	+
IIIC	~40% (Dol>>Cal)	+	+	+
IVC	~50% (Dol>>Cal)	+	+	+
Gso	~50% (Dol>>Cal)	+	+	+

Dol- dolomit, Cal- kalcit, Qtz- kvac, Pl-plagioklasi

4.8. Sorpcija

U nastavku će biti obrazloženi i opisani rezultati sorpcijskog eksperimenta po pojedinom horizontu tla za katione Cu, Pb, Cd i Zn. Svi istraživani horizonti mogu se opisati pomoću Freudlich-ove izoterme za linearne funkcije iz kojih se mogu očitati koeficijent distribucije (K_d) te koeficijenti korelacije (R^2).

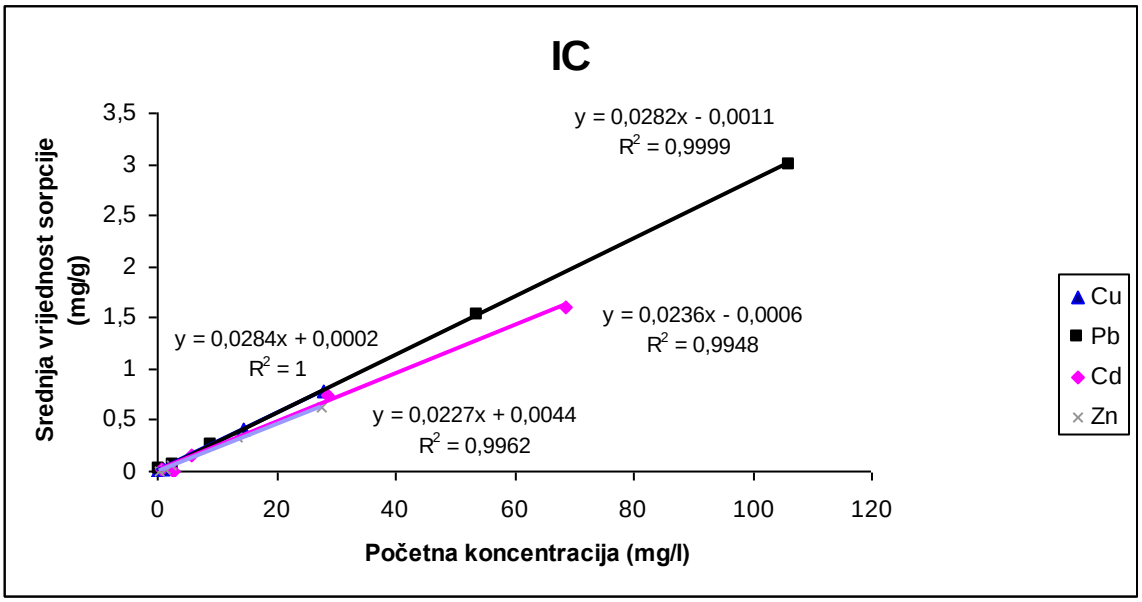
Na Slici 13 je prikazan graf izotermi za Cu, Pb, Cd i Zn za najplići horizont A (0-20 cm). Koeficijent distribucije za Cd i Zn je jednak (0,0222) dok je za Cu (0,0263) i Pb (0,0266) veći. Koeficijent korelacije za Cu (0,9999) i Pb (1) veći su odnosu na Cd (0,9962) i Zn (0,9918) koji je ujedno i najmanji koeficijent u prvom horizontu tla.



Slika 13. Graf izotermi za Pb, Cu, Cd i Zn za horizont A

Na Slici 14 prikazan je graf izotermi za horizont IC (20-50 cm). Koeficijenti distribucije u horizontu IC imaju najveće vrijednosti za cjelokupno istraživani profil tla. Koeficijent distribucije za Cu (0,0284) je najveći, a iza njega slijedi Pb (0,0282). Kod Cd je (0,0236) koeficijent distribucije veći u odnosu na Zn (0,0227).

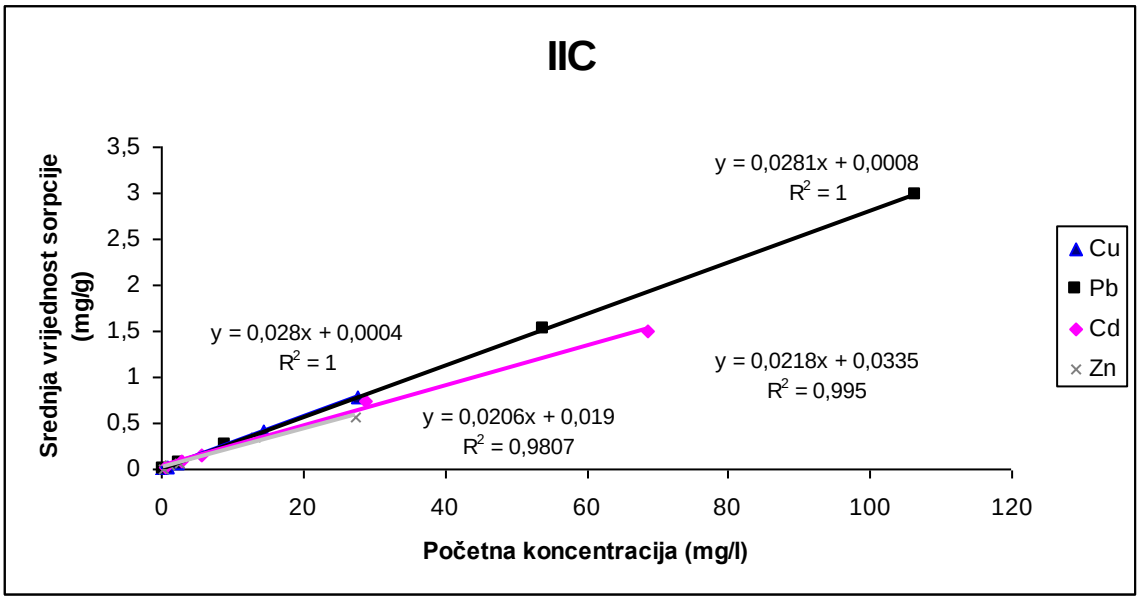
U ovom horizontu tla koeficijent korelacije najveći je za Cu (1) dok za njim slijedi Pb (0,9999). Za Zn (0,9962) koeficijent korelacije je veći u odnosu na Cd (0,9948).



Slika 14. Graf izotermi za Pb, Cu, Cd i Zn za horizont IC

Graf izotermi na Slici 15 pokazuje da su vrijednosti koeficijenata distribucije za Cu i Pb su jednaki (0,028; 0,0281) te su veći u odnosu na Cd (0,0218) te Zn (0,0206) čiji je koeficijent distribucije najmanji u promatranom horizontu.

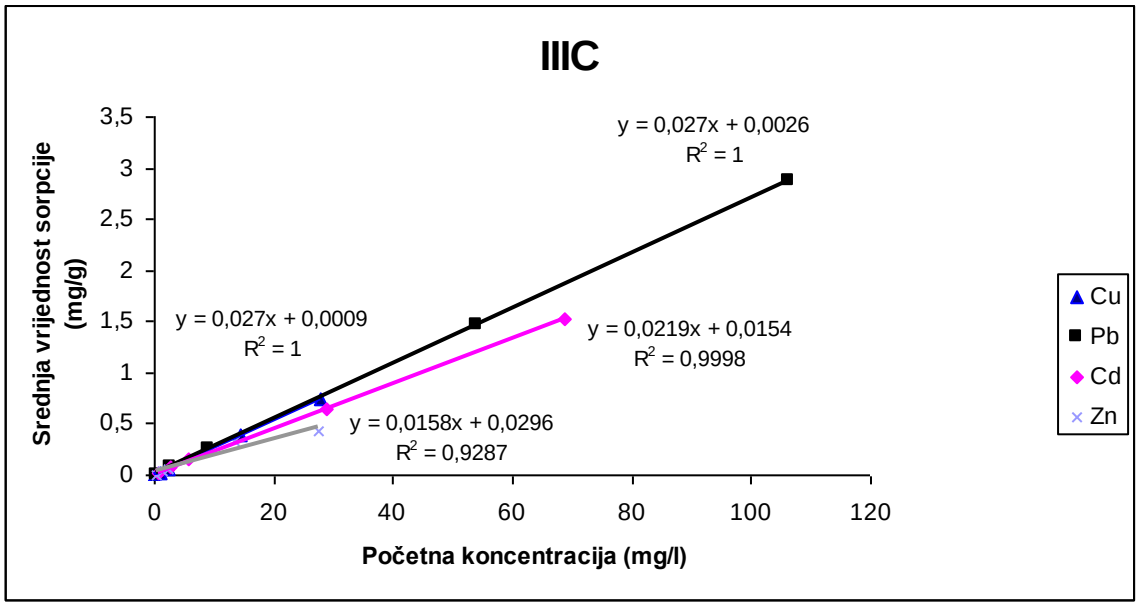
Koeficijenti korelacije za Pb i Zn su jednaki (1), iza njih slijedi Cd (0,995) te vrijednost koeficijenta korelacije, koji je ujedno i najmanji za horizont IIC (50-80 cm) za Zn (0,9807).



Slika 15. Graf izotermi za Pb, Cu, Cd i Zn za horizont IIC

Na grafu izotermi za horizont IIIC (80-100 cm) prikazanog na Slici 16 distribucijski koeficijenti za Cu i Pb su jednaki (0,027), a za njima slijedi Cd (0,0219) te je najniži za Zn (0,0158).

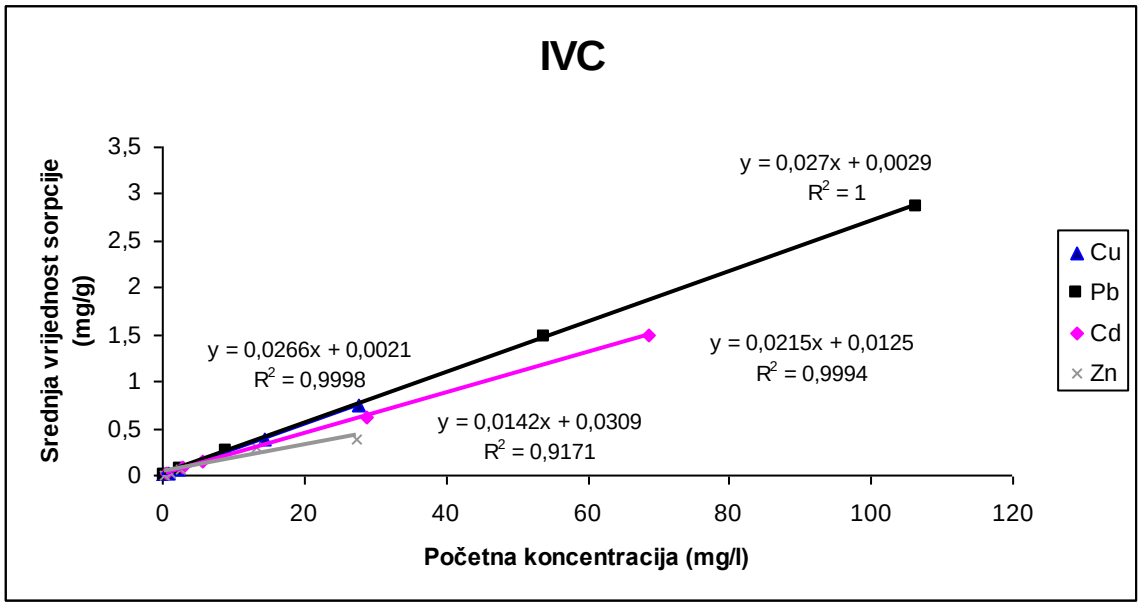
Koeficijent korelacije za Cu i Pb imaju jednake vrijednosti (kao i u horizontu IIC) i iznosi 1. Za Cd, koeficijent korelacije od 0,9998 je ujedno i najveća vrijednost za Cd u istraživanom profilu, dok Zn i dalje ima najnižu vrijednost (0,9287) promatrajući horizont IIIC.



Slika 16. Graf izotermi za Pb, Cu, Cd i Zn za horizont IIIC

Na Slici 17 grafu izotermi za Cu, Pb, Cd i Zn najveći koeficijent distribucije ima Pb (0,027), a za njim slijedi Cu (0,0266), Cd (0,0215) te najmanju vrijednost ima Zn (0,0142).

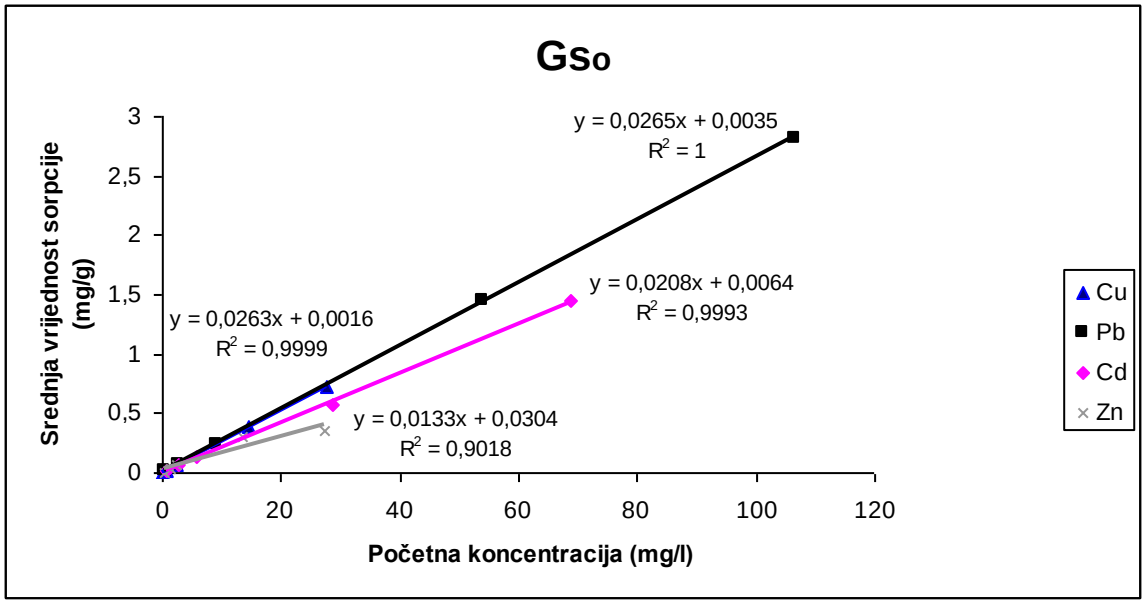
Najveći koeficijent korelacije ima Pb (1) dok za njim slijedi Cu (0,9998). Cd sa svojim koeficijentom korelacije od 0,9994 je veći u usporedbi za Zn (0,9171) koji je ujedno i najmanji za horizont IVC (100-140 cm).



Slika 17. Graf izotermi za Pb, Cu, Cd i Zn za horizont IVC

U posljednjem horizontu Gs_o (140-170 cm) čiji je graf izotermi prikazan na Slici 18 vrijednosti koeficijenata distribucija imaju najniže vrijednosti u istraživanom profilu. Najveću vrijednost koeficijenta distribucije među njima ima Pb (0,0265), zatim slijedi Cu (0,0263), Cd (0,0208) te Zn (0,0133).

Najveću vrijednost koeficijenta korelacije ima Pb (1), a za njim slijede Cu (0,9999), Cd (0,9993) te Zn (0,9018) čija je vrijednost ujedno i najmanja za istraživani profil.



Slika 18. Graf izotermi za Pb, Cu, Cd i Zn za horizont Gso

5. DISKUSIJA

Terenskim i laboratorijskim istraživanjima tla utvrđeno je da je u prva dva površinska horizonta tekstura praškasta (A i IC horizont). U horizontima IIC i IIIC tekstura je ilovasto praškasto-glinovita dok se u nižim horizontima povećava udjel pijeska u tlu (Soil Survey Division Stuff, 2015). S obzirom da je tlo nastalo na nevezanom sedimentu (fluvijalnom nanosu u riječnoj dolini) pjeskovito šljunkovite teksture (Ružičić, 2013) ono je determinirano kao fluvijalno livadsko tlo. U dubljim dijelovima tj. zoni trajnije prisutnosti podzemne vode može nastati glejni redukcijski Gr horizont. Tada dolazi do redukcije Fe^{3+} i Mn^{4+} (iz mineralnih faza koje ih sadrže) u Fe^{2+} i Mn^{2+} koji su u takvim uvjetima hidratizirani. Kada se razina podzemne vode spusti i pore tla se ispune zrakom, dolazi do oksidacije i nastajanja oksida mangana (crne boje) te željeznih oksida i oksihidroksida (žute, narančaste i crvene boje). Oni je javljaju u obliku mrlja i mazotina u tlu vidljive ljudskim okom.

Laboratorijskom analizom volumne gustoće tla utvrđeno je da najdublji horizont Gs_o (140-170 cm) ima najveću volumnu gustoću. Povećanje volumne gustoće s dubinom može se objasniti utjecajem veće zbijenosti tla (Arvidsson, 2001; House et al., 2001). U plićim horizontima volumna gustoća je manja od Gs_o horizonta zbog djelovanja korijenja biljaka, a i moguće djelovanjem poljoprivrednih aktivnosti (oranje).

Granulometrijskom analizom profila tla (Prilog 1.) utvrđeno je da je dominantno građen od praha, dok je iznimno u najdubljem horizontu najzastupljeniji pijesak (Slika 13.), a udio gline je najizraženiji u horizontu IIC (50-80 cm). Tlo je determinirano kao pjeskoviti prah s udjelom praha koji varira od 32 do 85 mas%. što je usporedivo s istraživanjem od Ružičić (2013) i Marić (2014).

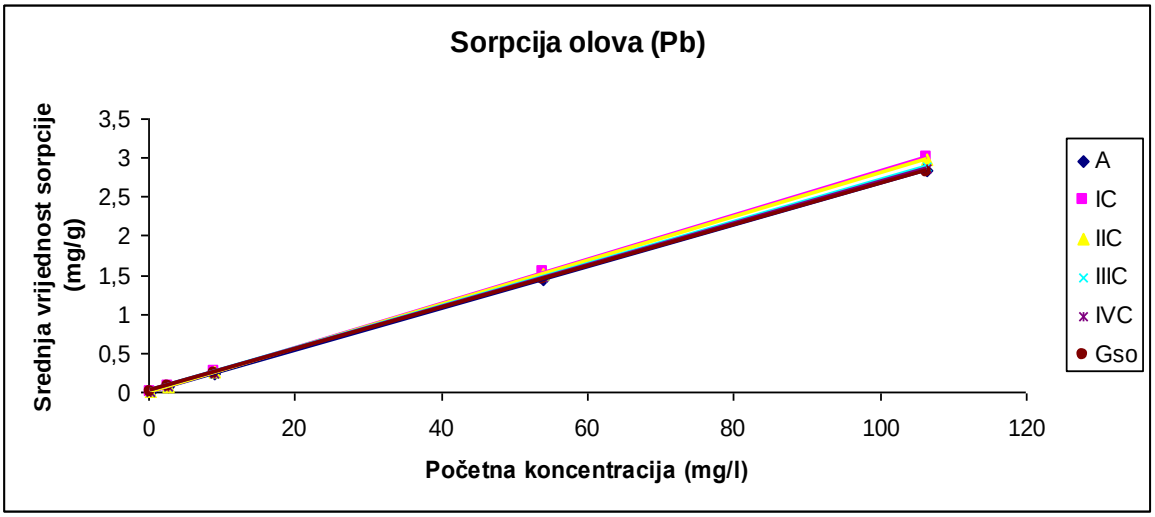
Prema mineraloškoj analizi tla (Tablica 6) čestice pijeska su dominantno građene od karbonata tj. dolomita i kalcita s obzirom da se njihov udjel povećava s dubinom dok je udjel kvarca, plagioklasa i filosilikata nepromijenjen duž istraživanog profila. Povećanjem udjela karbonata s dubinom može se povezati i povećanje pH vrijednosti tla koje je u rasponu od 7,97 do 8,38. Tlo je definirano kao blago alkalno čiji alkalitet može biti uvjetovan prisutnošću kalcijevog i magnezijevog karbonata. U svom istraživanju Romić et al. (2003) su odredili pH vrijednosti aluvijalnog tla na lokaciji Črnkovec čiji je raspon od 7,3 do 8,8. U svom istraživanju aluvijalnog tla Ružičić (2013) je odredio je pH vrijednost u rasponu 7,7 do 8,3. S obzirom da su tla na lokaciji Stara Loza, Črnkovec i Kosnica istih fizikalno kemijskih karakteristika, vrijednosti su podudarne sa spomenutim istraživanjima. Lofti et al. (2009) u svom radu promatrali su sorpciju olova i cinka pri različitim

vrijednostima pH tla te su došli do zaključka da s povećanjem vrijednosti pH povećava se i sorpcija olova i cinka. Kookama & Naidu (1998) te Harter & Naidu (2001) u svojim radovima su došli do zaključka da osim vrijednosti pH i prisutnost drugih metalnih kationa utječe na sorpcijske procese.

Vrijednosti električne vodljivosti na profilu tla pokazuje generalno smanjenje s dubinom. Grisso (2009) u svom radu prikazuje da visoka vrijednost električne vodljivosti plićeg dijela profila ukazuje na veći kapacitet kationske zamjene.

Usporedbom granulometrijskog sastava tla (Slika 12) s vrijednošću CEC-a i izmjenjivih kationa (Slika 10) moguće je utvrditi da smanjenim udjelom pijeska u plićim horizotima (A, IC te IIC), a povećanjem udjela praha, te gline (u horizontu IIC), utječe na povećanje vrijednosti CEC-a i izmjenjivih kationa. S druge strane, veća vrijednost kationske zamjene u prva tri horizonta, moguće je povezati sa sadržajem organske tvari u tlu, a organska tvar općenito ima vrlo velik kapacitet kationske zamjene (Bergsten, 2006). S obzirom na viši udjel gline u dubljim horizontima (IIIC, IVC i Gs_o) ,a manju vrijednost CEC-a, može se zaključiti kako organska tvar nije prisutna (ili je prisutna u manjim količinama) u dubljim dijelovima istraživanog profila. Prilikom istraživanja Hood & Alloway (1998) utvrdili su da pri višim vrijednostima kapaciteta kationske zamjene u tlu, olovo i kadmij će se bolje vezati.

Efekt sorpcije potencijalno toksičnih elemenata pod utjecajem je kapaciteta kationske zamjene (CEC), pH tla, redoks potencijala, sadržaja glinovite komponente, tipa minerala glina, sadržaja organske tvari, željezno manganskih oksida i karbonata (McLean & Bledsoe, 1992; Bradl, 2004). Prilikom određivanja potencijalno toksičnih elemenata u ovom slučaju olova, bakra, kadmija i cinka proveden je eksperiment u laboratoriju gdje su se dobile Freudlich-ove linearne izoterme. Prikazom sorpcije olova kroz profil tla (Slika 20) utvrđeno je da olovo ima najveću sposobnost vezanja za tlo u više elementnoj otopini.



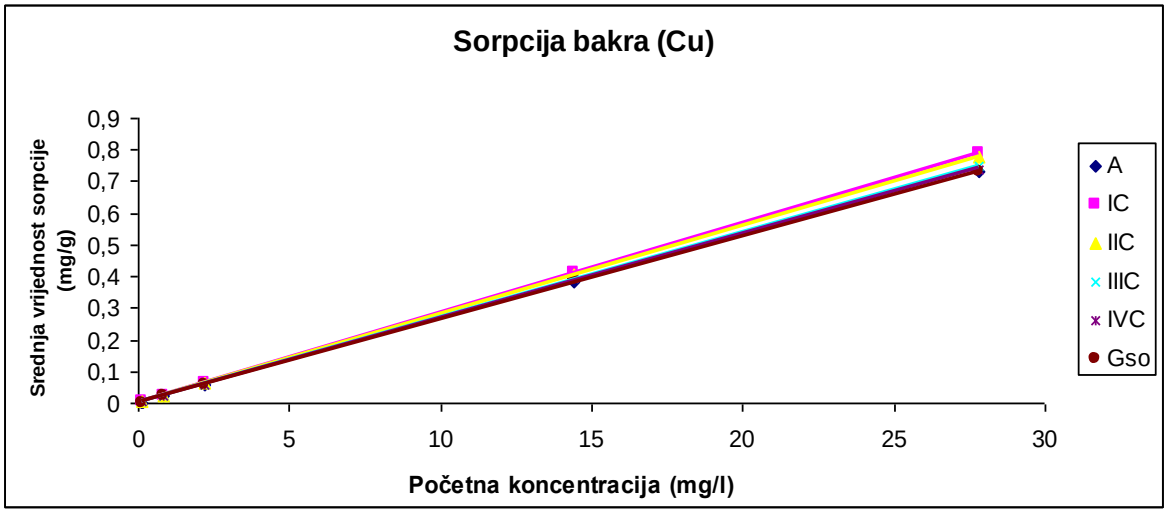
Slika 19. Graf izotermi olova po horizontima tla

Olovo ima najveći korelacijski koeficijent sorpcije u tlu (Tablica 7) što je podudarno s istraživanjem Vega et al. (2008). On u svom radu dokazuje tvrdnju da sorpcija olova dobro korelira s vrijednostima CEC-a, udjelu Mn-oksida, zamjenjivog kalcija te prisutnost minerala glina (vermikulita).

Tablica 7. Korelacijski koeficijenti za olovo, bakar, kadmij i cink po horizontima tla

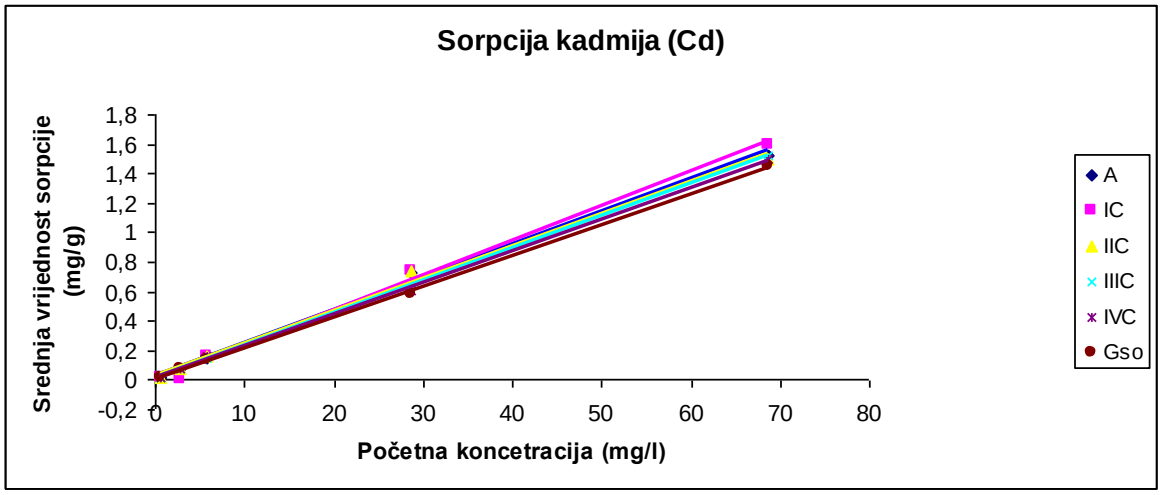
Korelacijski koeficijenti (R^2)				
Horizont tla	**Pb**	**Cu**	**Cd**	**Zn**
A	1	0,9999	0,9962	0,9918
IC	0,9999	1	0,9948	0,9962
IIC	1	1	0,995	0,9807
IIIC	1	1	0,9998	0,9287
IVC	1	0,9998	0,9994	0,9171
Gso	1	0,9999	0,9993	0,9018

Vega et al. (2008) u svom radu navodi da horizonti tla koji imaju veliku vrijednost sorpcije olova također imaju i visoku vrijednost sorpcije bakra (Slika 21) koja dobro korelira s prisutnošću organske materije, vrijednostima CEC-a, Mn i Fe oksida, zamjenjivih kationa (Ca i Mg) te udjelu minerala glina (vermikulita).



Slika 20. Graf izotermi bakra po horizontima tla

Manju sposobnost sorpcije za razliku od Pb i Cu ima Cd (Slika 22).

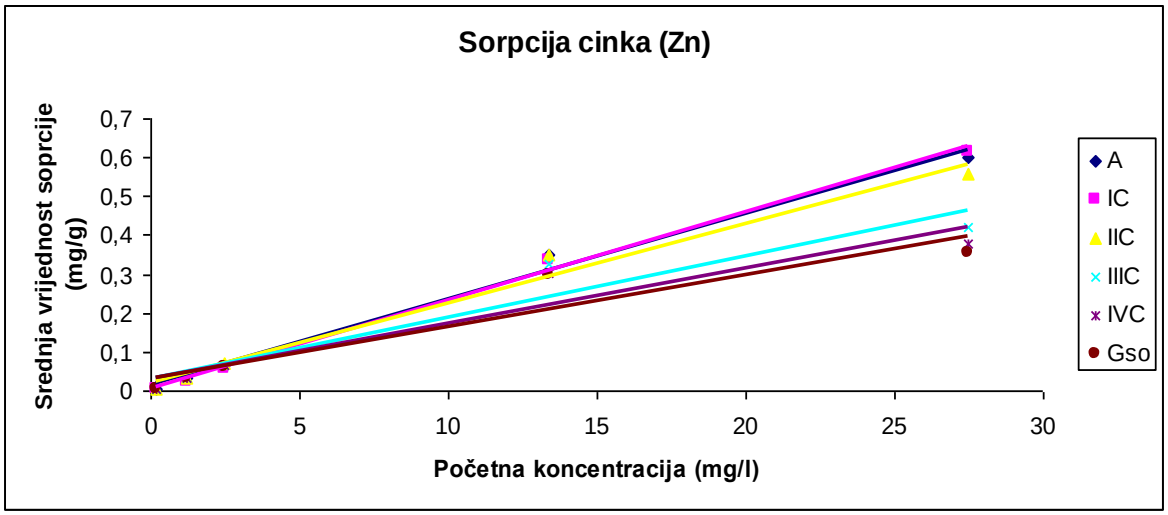


Slika 21. Graf izotermi kadmija po horizontima tla

Prema Dere et al. (2006) kadmij ima tendenciju migrirati u niže horizonte tla u kojima nema visokog udjela organske materije. Vega et al. (2006) u svom radu je istražio da kadmij u prisutnošću drugih metala ima manja kompetencijska svojstva za sorpciju. Sorpcija kadmija ovisi o pH tla, zamjenjivim kationima te prisutnošću drugih kationa (Elliott & Denneny, 1982).

Najmanje kompetitivan u ovom eksperimentu je cink. Njegov korelacijski koeficijent je najmanji u odnosu na Pb, Cu i Cd. Shuman (1974) te Lofti et al. (2009) u svojim radovima su istraživali sorpcijska svojstva cinka u ovisnosti o vrijednosti pH te došli do zaključka da s povećanjem pH dolazi do povećanja efekta sorpcije cinka u tlo. Tla s visokim udjelom gline ili organske materije imaju veći kapacitet sorpcije nego što su to tla s niskim udjelom organske materije i većim udjelom pijeska (Shuman, 1974). Uvidom u

sorpcijske izoterme cinka (Slika 23) moguće je potvrditi Shuman-ov zaključak da se s povećanjem udjela pijeska i smanjenjem organske materije sorpcija cinka smanjuje.



Slika 22. Graf izotermi cinka po horizontima tla

6. ZAKLJUČAK

Tlo na istraživanoj lokaciji determinirano je kao aluvijalno (livadno) tlo, svijetlo-žute boje čija je struktura granularna. Tekstura tla je pjeskoviti prah u kojem udjel praha varira od 32 do 85 tež.% dok je udio gline od 39,92 tež.% najzastupljeniji u horizontu IIC (50-80 cm dubine). Gustoća tla varira od 1,51 do 1,85 g/cm^3, a najveća gustoća je u zadnjem horizontu tla što je i očekivano. pH vrijednost tla je u rasponu od 7,97 do 8,38 te ima blago alkalna svojstva. Električna vodljivost ima veće vrijednosti do 80 cm dubine, ali s dubinom ona opada. Slične odlike u tlu ima i kapacitet kationske zamjene čije su najveće vrijednosti određene do iste dubine.

Na temelju rezultata sorpcijskog eksperimenta provođenog u laboratoriju određene su izoterme te Freudlich-ovi koeficijenti distribucije potencijalno toksičnih elemenata (Pb, Cu, Cd i Zn) za svaki pojedini horizont aluvijalnog tla na lokaciji Stara Loza. Linearne soprcijske izoterme otopine utvrđene su s dobrim korelacijskim koeficijentom za pojedine elemente iz čega je utvrđen niz Pb>Cu>Cd>Zn koji vrijedi i za dobivene koeficijente distribucije. Najveće vrijednosti sorpcije za svaki potencijalno toksični element izražene su za horizonte koji imaju visoku vrijednost CEC-a.

Vrijednosti sorpcije opadaju s dubinom (najbolje izražena kod sorpcije cinka) tj. sorpcija se smanjuje s povećanjem udjela frakcije pijeska i smanjenjem vrijednosti CEC-a.

U slučaju potencijalnih akcidentnih situacija i onečišćenja s potencijalno toksičnim metalima vidljivo je da će se olovo i bakar više vezivati za čestice tla dok će manje uspješni u tome biti kadmij i cink.

Laboratorijska istraživanja i dobiveni podaci provedenog sorpcijskog istraživanja, unutar ovog rada, mogu poslužiti kao podloga i izvor podataka za buduće radove koje bi bilo zanimljivo napraviti; kao što je desorpcija, model transporta potencijalno toksičnih elemenata u tlu te specijacija.

7. LITERATURA

ALJINOVIĆ, D., MIKO, S., DURN, G., TADEJ, N. & KAPELJ, S. (1995): Ispitivanje dosega prodiranja površinskog zagađenja kroz krovinu. Studija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 46 str.

ARVIDSSON, J. (2001): Subsoil compaction caused by heavy sugarbeet harvesters in southern Sweden—I. Soil physical properties and crop yield in six field experiments. Soil Tillage Resources, 60, 67–78 str.

BAČANI, A. & ŠPARICA, M. (2001): Geology of the Zagreb aquifer system. 9th International Congress of the geological society of Greece. September, 26-28 str. 1973-1979, Athens.

BERGSTEN, J. (2006): Sorption and leaching characteristics of heavy metalsin artificial soil. Master of Science Thesis. University of Missouri – Columbia, 67 str.

BLAŠKOVIĆ, I. & DRAGIČEVIĆ, I. (1989): Studija prostornog rasporeda i geometrije sedimentnih tijela i njihov utjecaj na hidrogeološke odnose na području lijeve i desne obale Save od Bregane do Rugvice. RGN fakultet, Zagreb, 24 str.

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

BOGUNOVIĆ, M., VIDAČEK, Ž., HUSNJAK, S., SRAKA, M. & PETOŠIĆ, D. (1998): Zemljišni informacijski sustav Zagrebačke županije. Poljoprivredna znanstvena smotra, 63 (4): 219-231 str.

BRADL, H. B. (2004): Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. Journal of Colloid and Interface Science, 277, 1-18 str.

DERE, C., LAMY, I., VAN OORT, F., BAIZE, D., CORNU, S. (2006): Trace metal inputs reconstitution and migration assessment in a sandy Luvisol after 100 years of massive irrigation with raw wastewaters. Comptes Rendus Géoscience, vol 338, 565-573 str.

DURN, G., MIKO, S., ČOVIĆ, M., BARUDŽIJA, U., TADEJ, N., NAMJESNIK-DEJANOVIĆ & K., PALINKAŠ, L. (1999): Distribution and behaviour of selected elements in soil developed over a historical Pb–Ag mining site at Sv. Jakob, Croatia. Journal of Geochemical Exploration, vol 67, 361–376 str.

ELLIOT, H.A., & DENNENY, D.M. (1982): Soil adsorption of cadmium from solutions containing organic ligands. Journal of Environmental Quality, 11, 658-663 str.

GRISSO, R., ALLEX, M., HOLSHOUSER, D. & THOMASON, W. (2009): Precision Farming Tools: Soil Electrical Conductivity. Virginia Tech, 442 – 508 str.
HALAMIĆ, J. & MIKO, S. (2009): Geochemical Atlas of the Republic of Croatia. Croatian Geological Survey, 87 str., Zagreb.
HARTER, R. D. & NAIDU, R. (2001): An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. Soil Science Society of America Journal, 65, 597-612 str.
HOOD, P. S. & ALLOWAY, B. J. (1998): Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. Geoderma, 84, 121-134 str.
HOUSE, M.L., POWERS, W.L., EISENHAUER, D.E., MARX, D.B. & FEKERSILLASSIE, D. (2001): Spatial analysis of machine-wheel traffic effects on soil physical properties. Soil Science Society of American Journal, 65, 1376–1384 str.
HRN ISO 10390 (2005): Kakvoća tla- Određivanje pH-vrijednosti (ISO 10390:2005)
HRN ISO 112600 (2004): Kakvoća tla- Određivanje efektivnog kapaciteta izmjene kationa i saturacije bazama koristeći otopinu barijevog klorida (ISO 112600:2004)
HUSNJAK, S. (2014): Sistematika tala hrvatske. Zagreb: Hrvatska sveučilišna naklada.
ISO 1265 (1994): Soil quality- Determination of the specific eletrical conuductivity (ISO 1265:1994)
KOOKAMA, R.S., & NAIDU, R., (1998): Effect of soil solution composition on cadmium transport through variable charge soils. Geoderma, 84, 253-248 str.
LOFTI, M., DJOUDI,. DIDER, R., ABDELKRIM B. (2009): Batch studies for the investigation of the sorption of the hevy metals Pb^{2+} and Zn^{2+} onto Amizour sil (Algeria). Geoderma, 154, 30-35 str.
MARIĆ, T., (2014): Laboratorijsko određivanje sorpcije i simulacija transporta bakra u programu Hydrus 1D, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-Geološko-Naftni fakultet, 4, 8-9, 18-21 str.
McLEAN, J.E. & BLEDOSE, B. E. (1992): "Behavior of Metals in Soils," EPA Ground Water Issue, EPA 540-S-92—018, 25 str.
NAMJESNIK, K. (1994): Distribucija teških metala u tlima grada Zagreba i njegove okolice. Magistarski rad. Prirodoslovno-matematički fakultet i Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 63 str.
NAMJESNIK, K., PALINKAŠ, L., MIKO, S., DURN, G., POLIĆ, D. & KVRGNJAŠ, L. (1992): Lead, zinc, nickel and mercury in soil along road sides and of some rural and urban parts of Zagreb, Croatia. Rudarsko-metalurški zbornik, 39, 93-112.

NARODNE NOVINE: Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, 9/14
NARODNE NOVINE: Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, 32/10
ROMIĆ, M. (2002): Sadržaj, oblici i preraspodjela imisije teških metala u poljoprivrednim tlima šireg područja Zagreba. Doktorska disertacija. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. 219 str.
ROMIĆ, M. & ROMIĆ, D. (1998): Contents of metals Pb, Cd, Zn and Cu in Agricultural Soils of Zagreb and Its Surroundings. Agriculturae Conspectus Scientificus, 63/3, 147-154 str.
ROMIĆ, M. & ROMIĆ, D. (2003): Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. Environmental Geology, 43, 795–805 str.
ROMIĆ, M., ROMIĆ, D., DOLANJSKI, D. & STRIČEVIĆ, I. (2004): Heavy Metals Accumulation in Topsoils from the Wine-growing Regions, Part 1. Factors which Control Retention. Agriculturae Conspectus Scientificus, 69/1, 1-10.
ROMIĆ, M., ROMIĆ, D. & ONDRAŠEK, G. (2004): Heavy Metals Accumulation in Topsoils from the Wine-growing Regions Part 2. Relationships between soil properties and extractable copper contents. Agriculturae Conspectus Scientificus, 69/2–3, 35-41.
ROMIĆ, D., RROMIĆ, M., DOLANJSKI D., STRIČEVIĆ, I., ONDRAŠEK, G., MAUROVIĆ, N., KONDRES, N., HUSNJAK, S. & HENGL, T. (2005): Održivost agro-ekosustava na području Grada Zagreba s obzirom na onečišćenost teškim metalima. Studija. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 82 str.
RUŽIČIĆ, S. (2013): Model tranporta potencijalno toksičnih elemenata kroz nesaturiranu zonu na području regionalnoga vodocrpilišta Kosnica, doktorat. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-Geološko-Naftni fakultet, 27, 35-38, 56-58, 87-90, 99, 149 str.
SHUMAN, L. M. (1975): The Effect of Soil Properties on Zinc Adsorption by Soils. Soil Science Society of America Journal, 39/3, 454-458 str.
SOIL SURVEY STAFF (2015): Soil survey manual. C. Ditzler and L. West (eds.). Natural Resources Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 18. Chapter 3: Examination and Description of Soils, 63 str.
SOLLITTO, D., ROMIĆ, M., CASTRIGNANO, A., ROMIĆ, D. & BAKIĆ, H. (2010): Assessing heavy metal contamination in soils of the Zagreb region (Northwest Croatia) using multivariate geostatistics. Catena, 80, 182-194 str.
TIŠLJAR, J. (2004): Sedimentologija klastičnih i silicijskih taložina. - Institut za Geološka istraživanja, Zagreb, 409 str.

VEGA, F.A., COVELO, E.F., ANDRADE, M.L. (2008): A verstile parameter for comparing the cpacities of soif for sorption and retention of heavy metals dumped individually or tohether: Results for cadmium, copper and lead in twenty soil horizons. Journal of Colloid and Interface Science, 327, 275-286 str.

VELIĆ J. & DURN, G. (1993): Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases During Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia. Geologia Croatica, 46/1, 71-90 str.

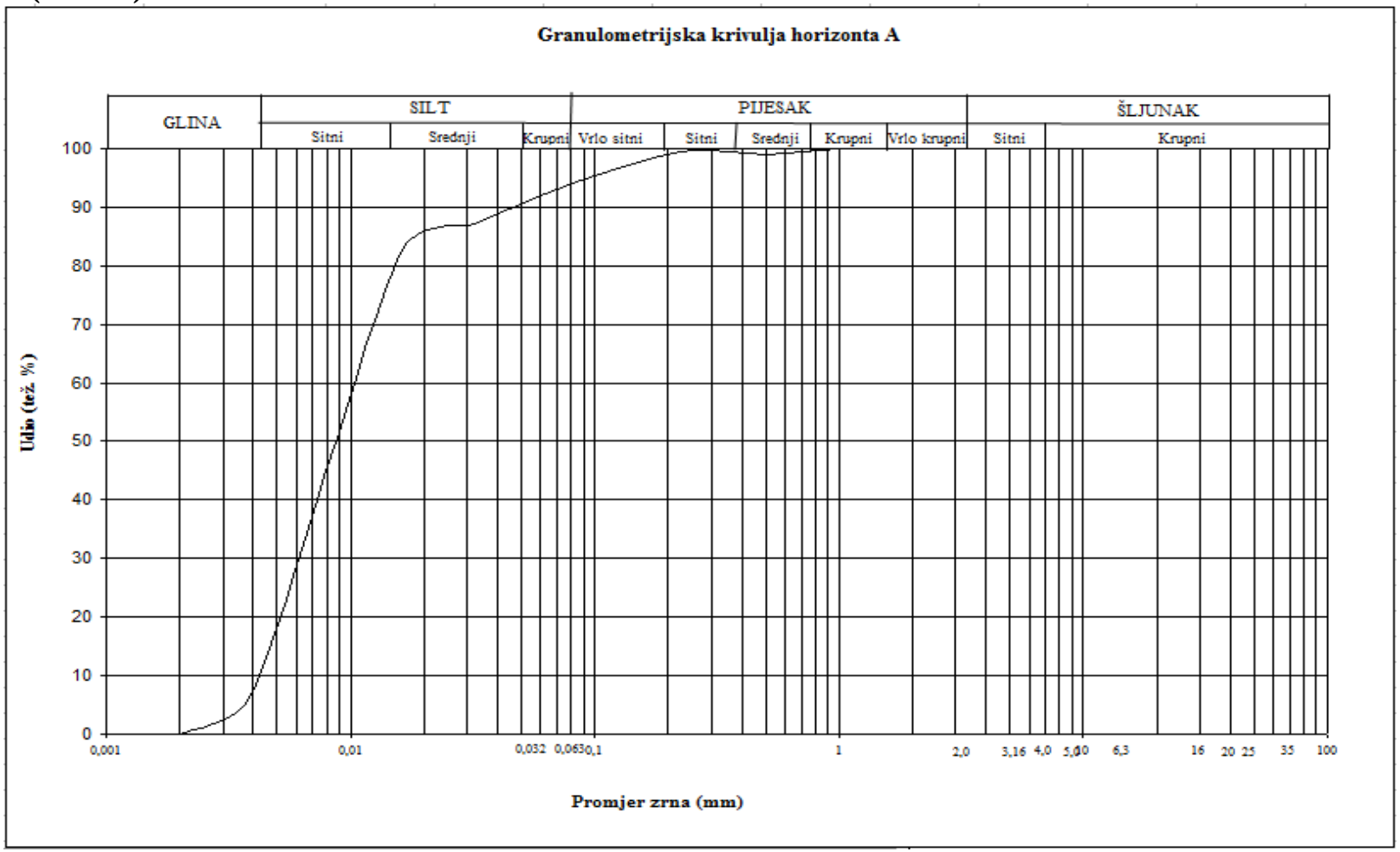
VETRAČNIK, A., BARIŠIĆ, D., MUSANI, Lj., PROHIĆ, E. & JURAČIĆ, M. (1997): Exchangeable fraction of elements in alluvial sediments under waste disposal site (Zagreb,Croatia). Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 218/1, 45-52 str.

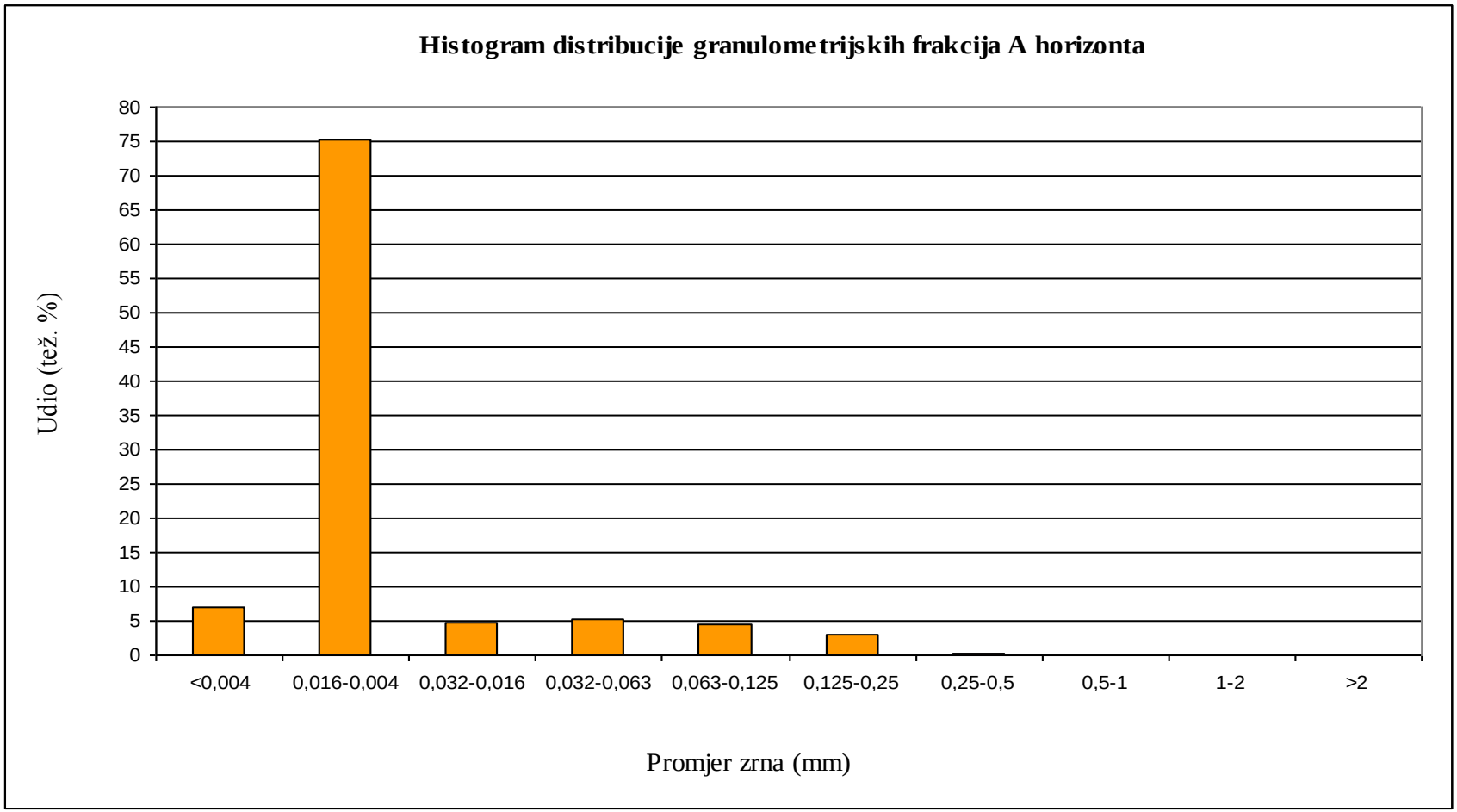
Internet stranice

Agilent's Chemical Analysis Group**:**
http://www.agilent.com/labs/features/2011_101_spectroscopy.html (10.07.2015 16:30)

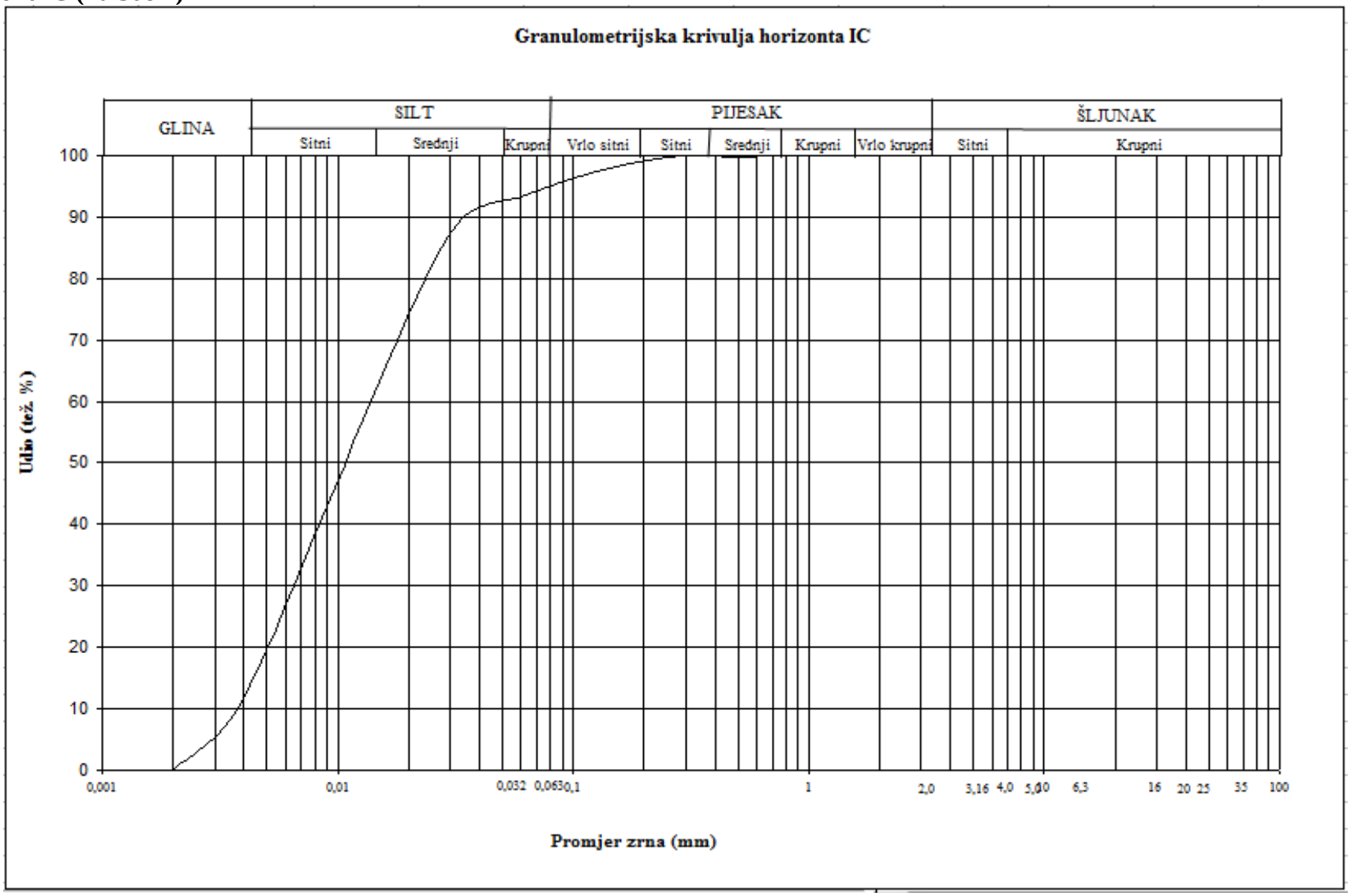
8. PRILOZI

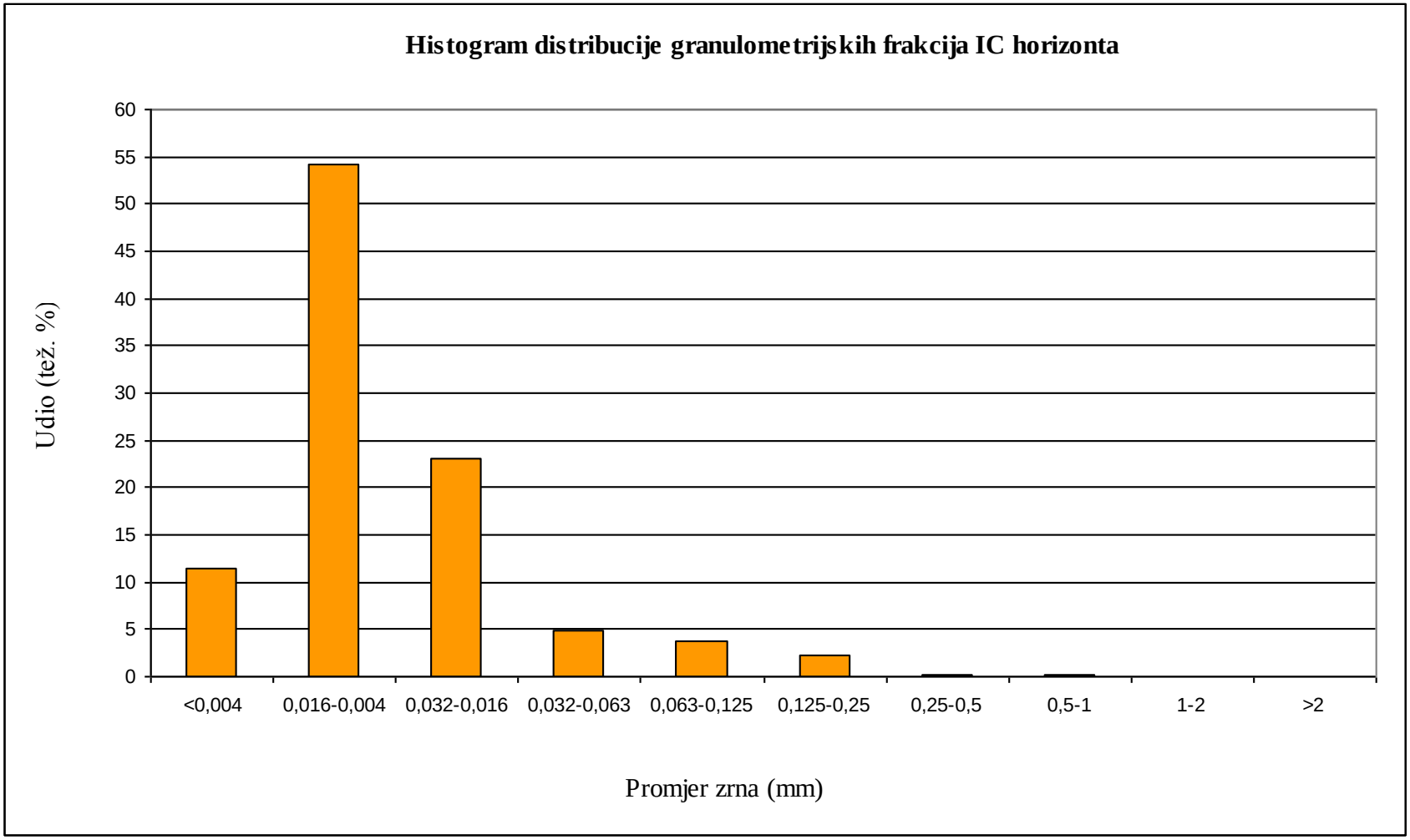
Prilog 1. Granulometrijski prikaz pojedinog horizonta
Horizont A (0-20 cm)



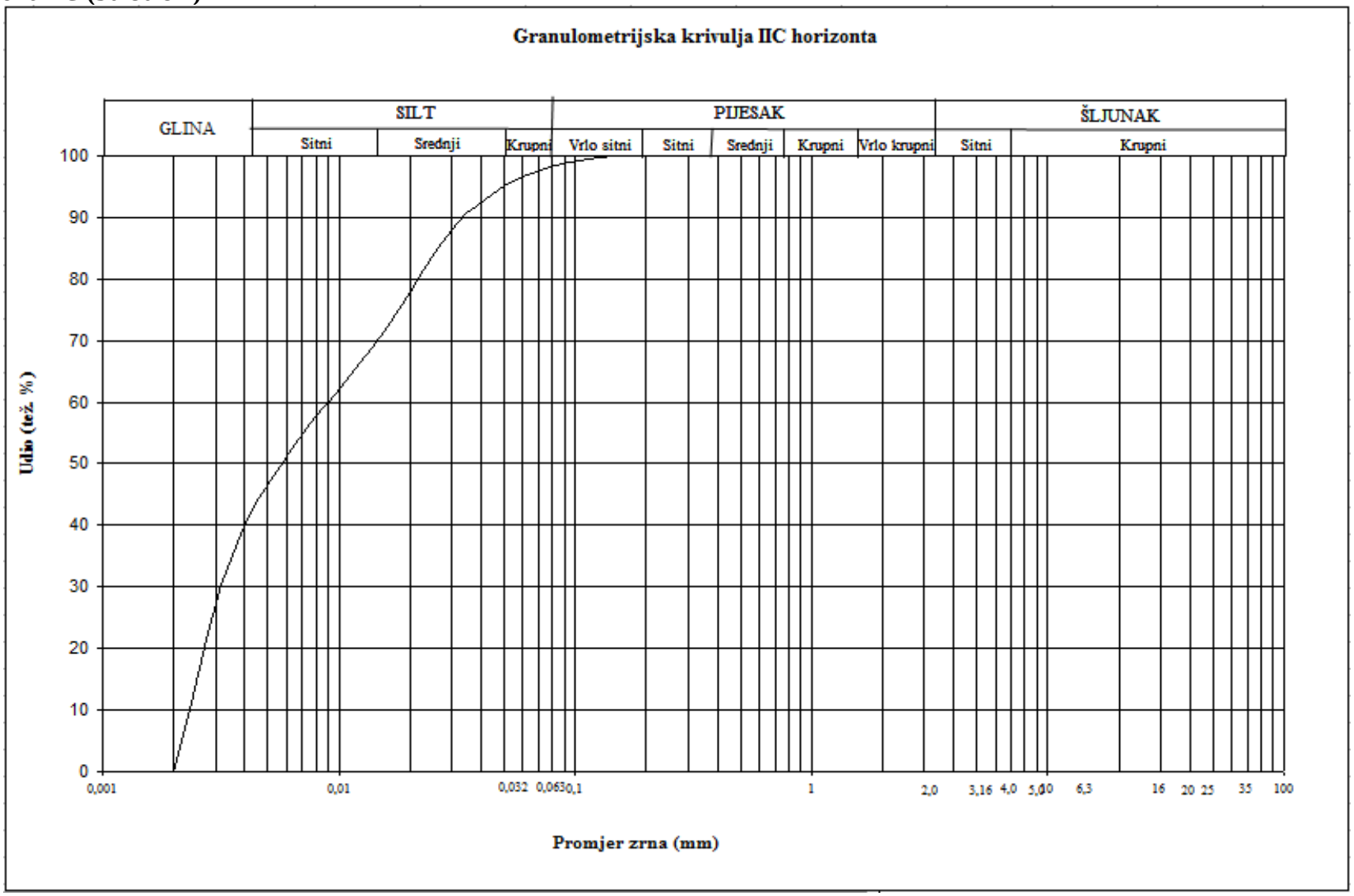

Histogram distribucije granulometrijskih frakcija A horizonta
Udio (tež. %)
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
<0,004
0,016-0,004
0,032-0,016
0,032-0,063
0,063-0,125
0,125-0,25
0,25-0,5
0,5-1
1-2
>2
Promjer zrna (mm)

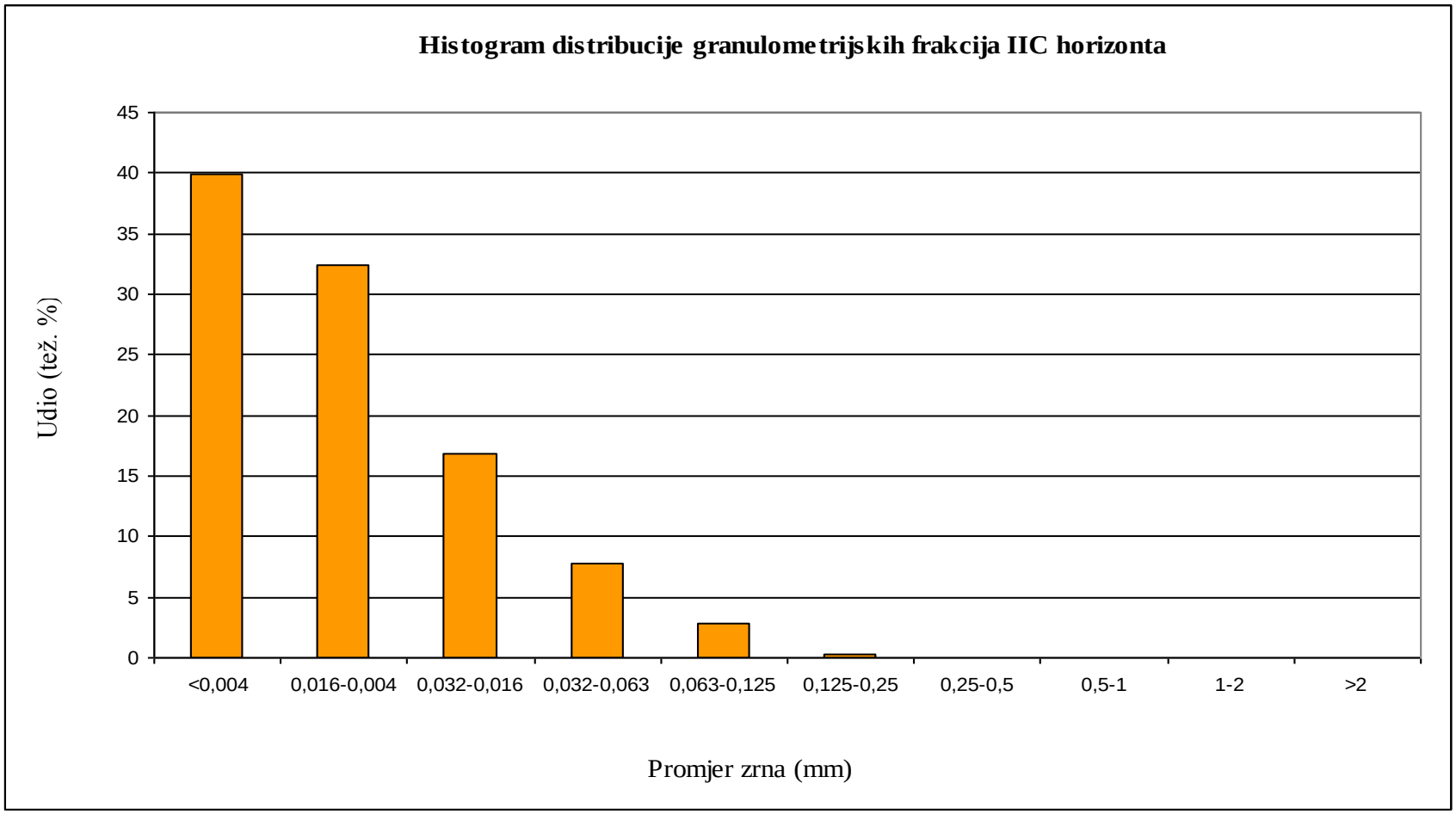
Horizont IC (20-50cm)



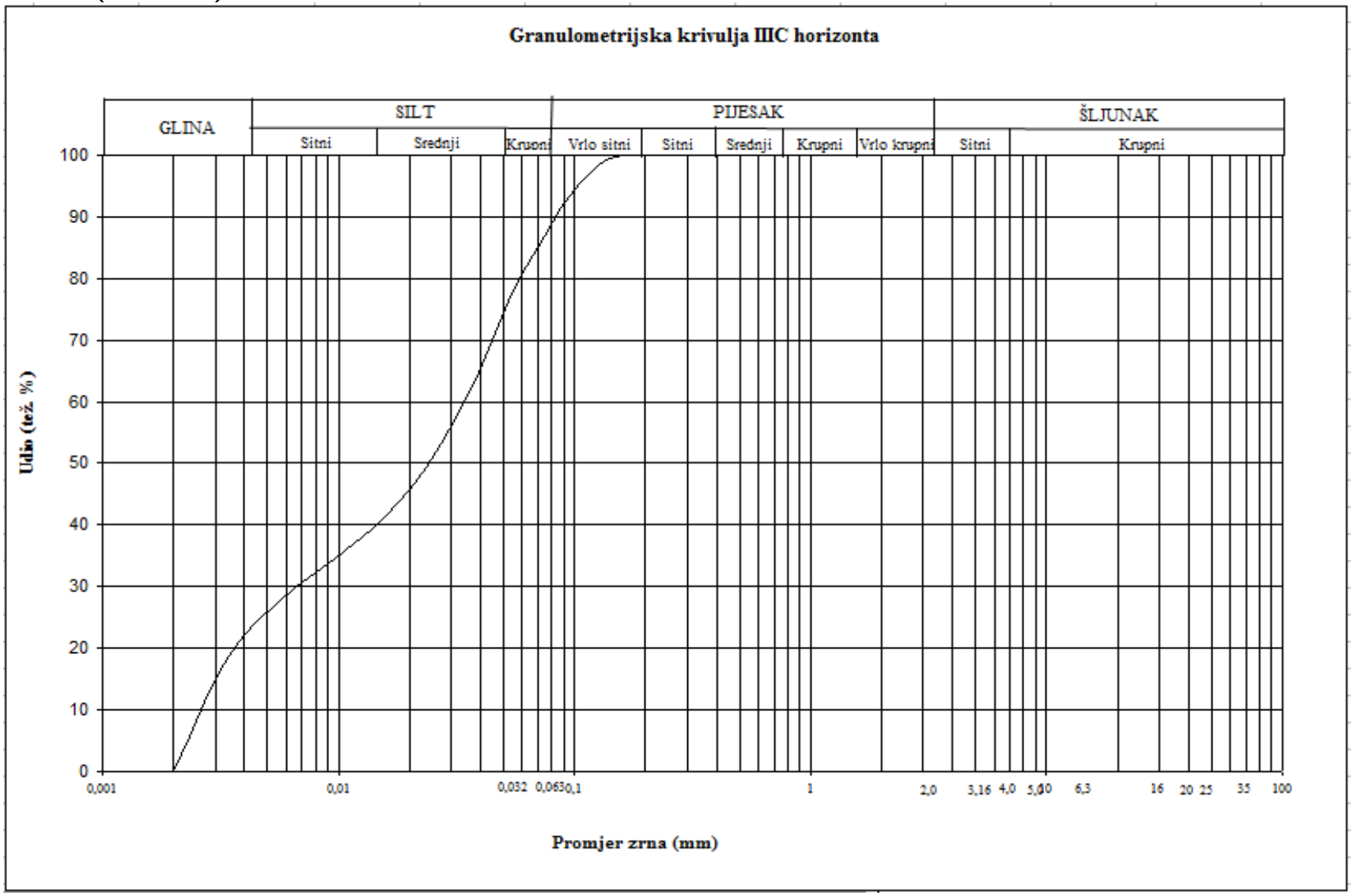

Histogram distribucije granulometrijskih frakcija IC horizonta
Udio (tež. %)
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
<0,004
0,016-0,004
0,032-0,016
0,032-0,063
0,063-0,125
0,125-0,25
0,25-0,5
0,5-1
1-2
>2
Promjer zrna (mm)

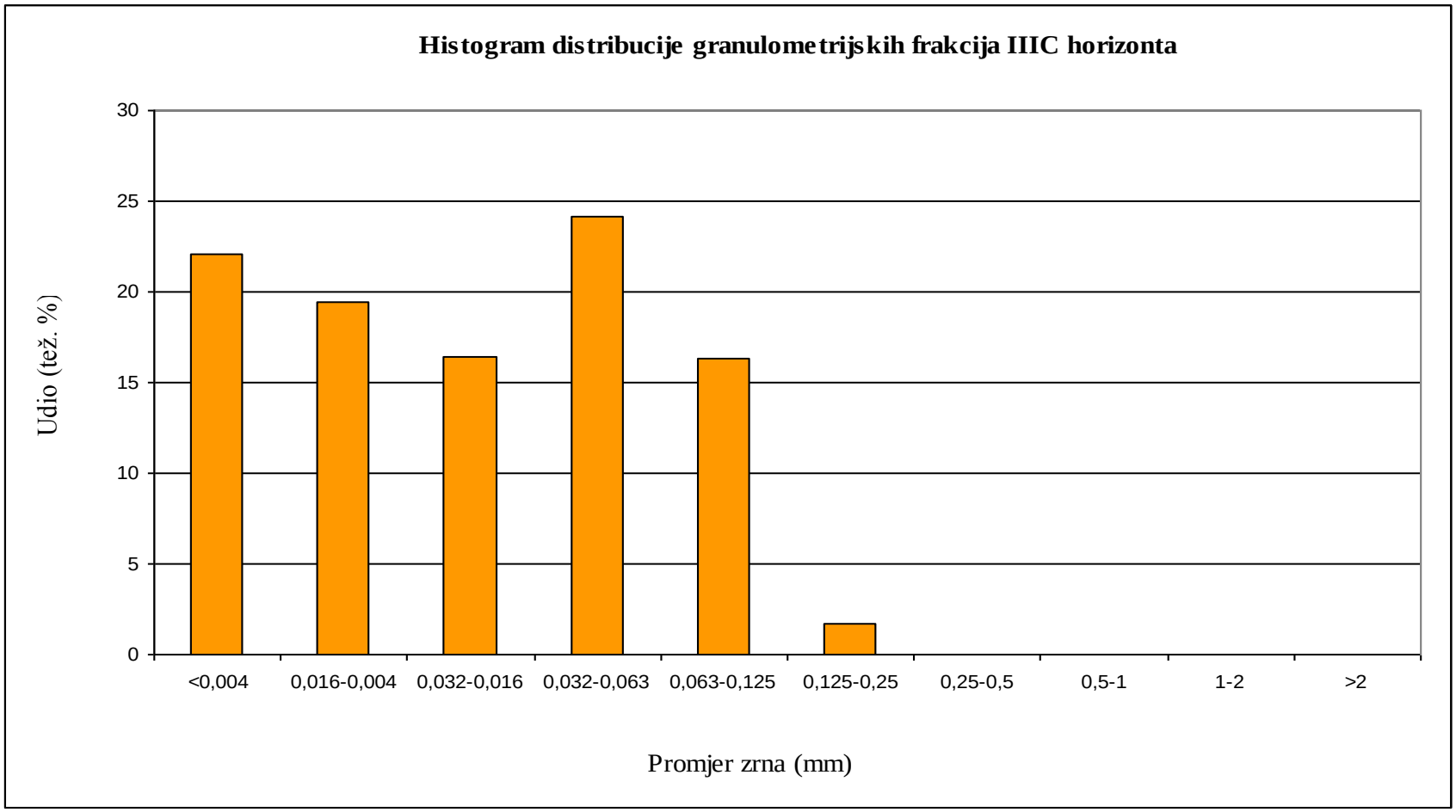
Horizont IIC (50-80 cm)



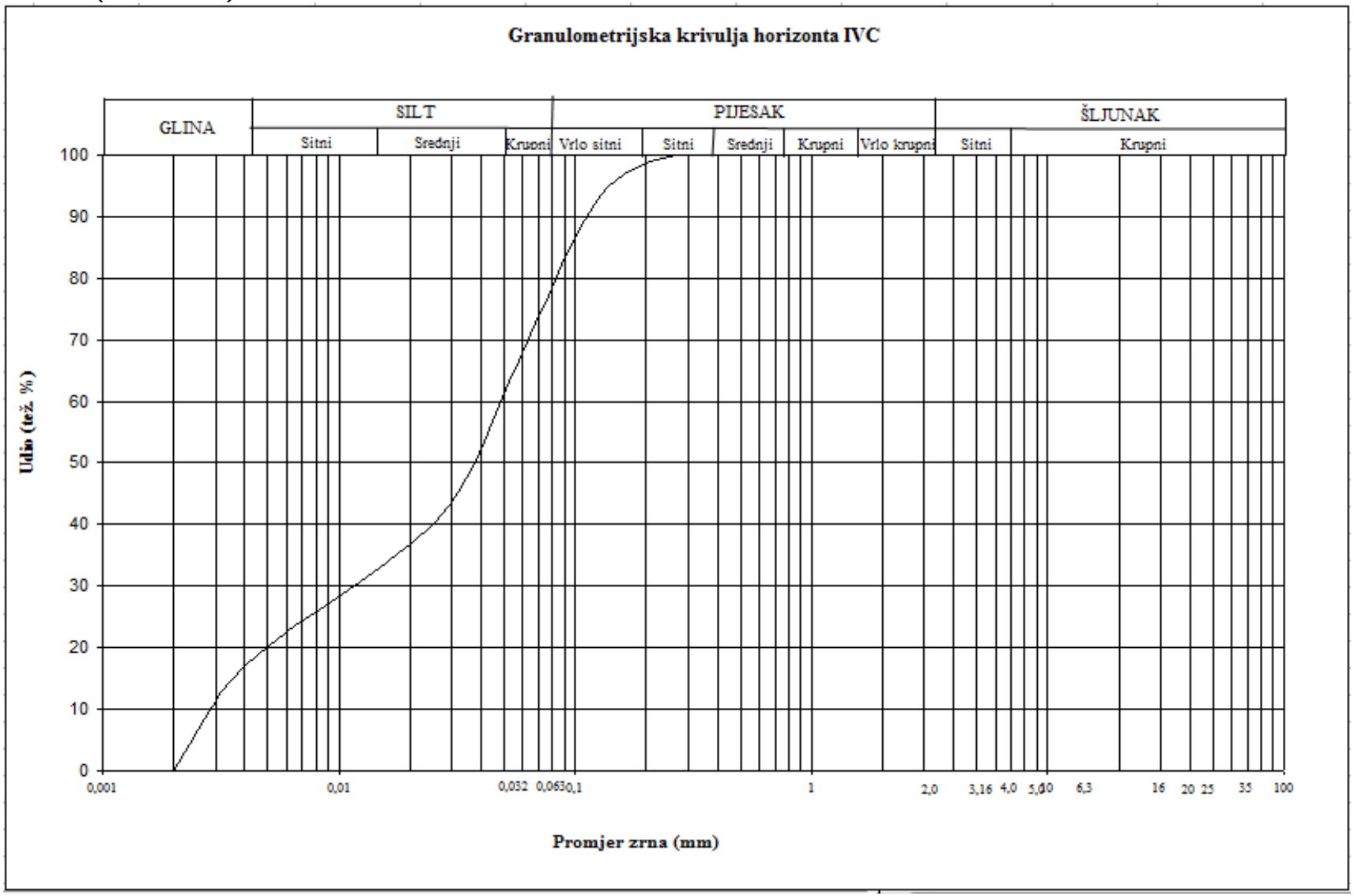

Histogram distribucije granulometrijskih frakcija IIC horizonta
Udio (tež. %)
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
<0,004
0,016-0,004
0,032-0,016
0,032-0,063
0,063-0,125
0,125-0,25
0,25-0,5
0,5-1
1-2
>2
Promjer zrna (mm)

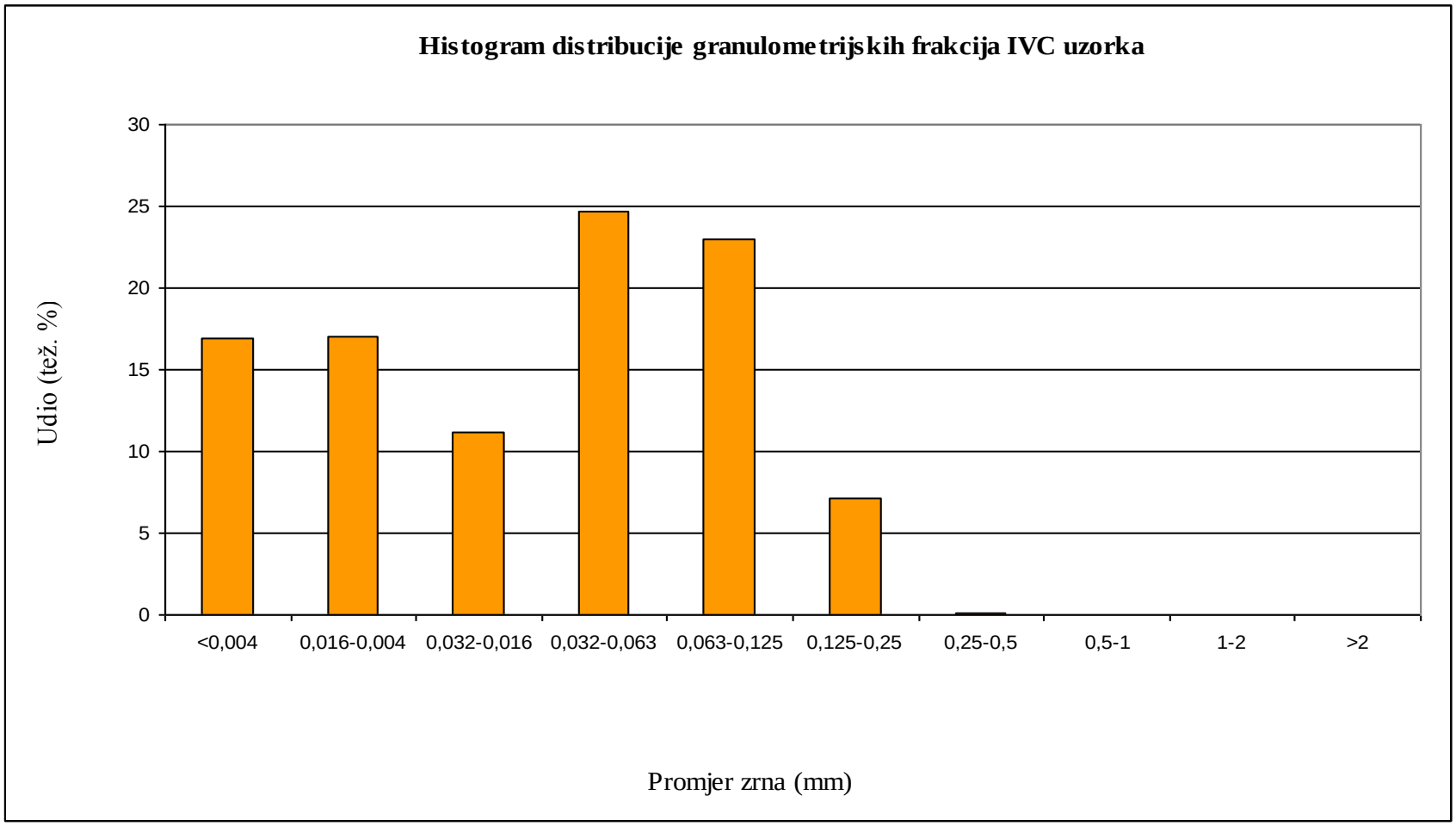
Horizont IIIC (80-100 cm)



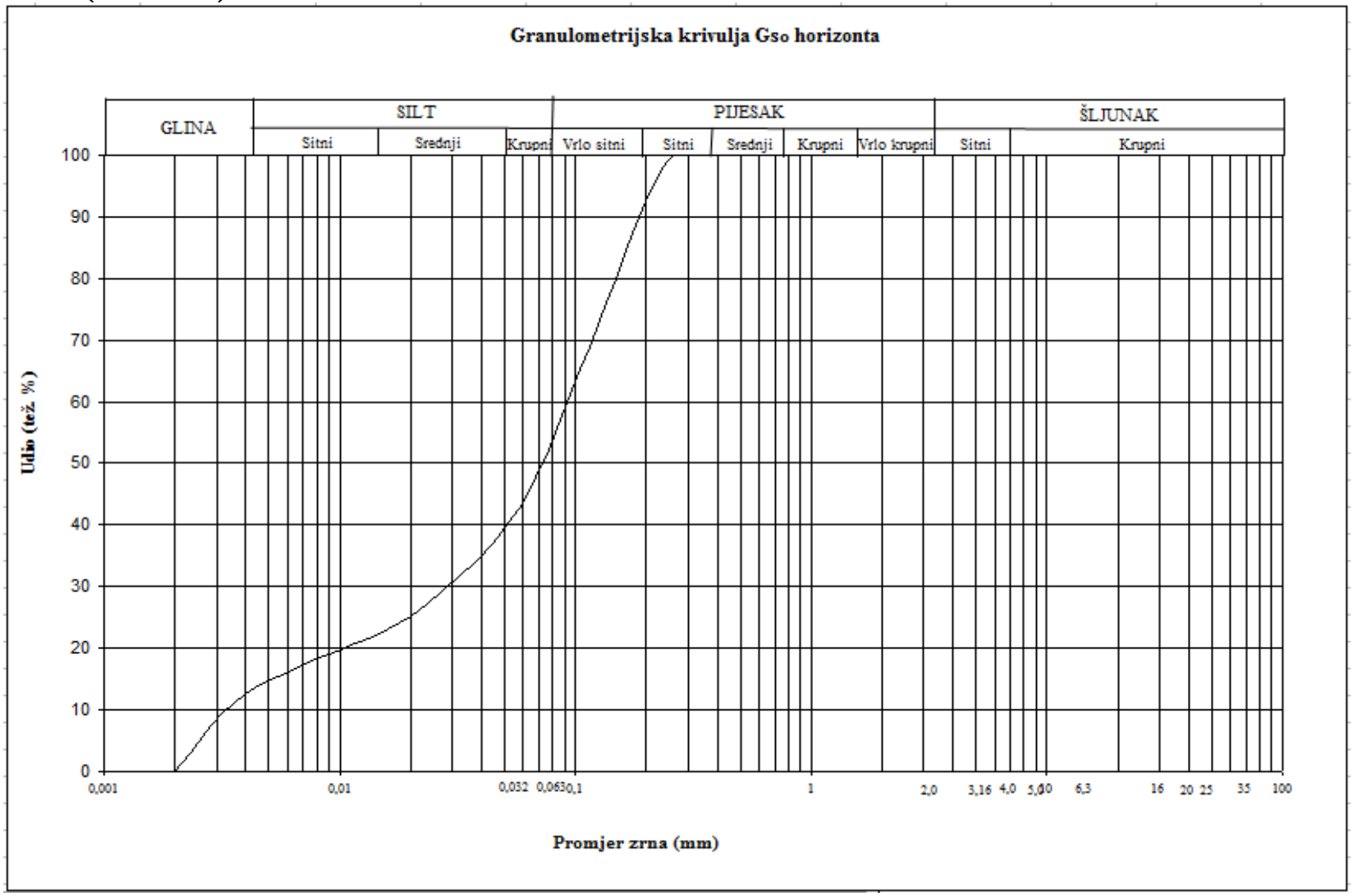

Histogram distribucije granulometrijskih frakcija IIIC horizonta
Udio (tež. %)
30
25
20
15
10
5
0
<0,004
0,016-0,004
0,032-0,016
0,032-0,063
0,063-0,125
0,125-0,25
0,25-0,5
0,5-1
1-2
>2
Promjer zrna (mm)

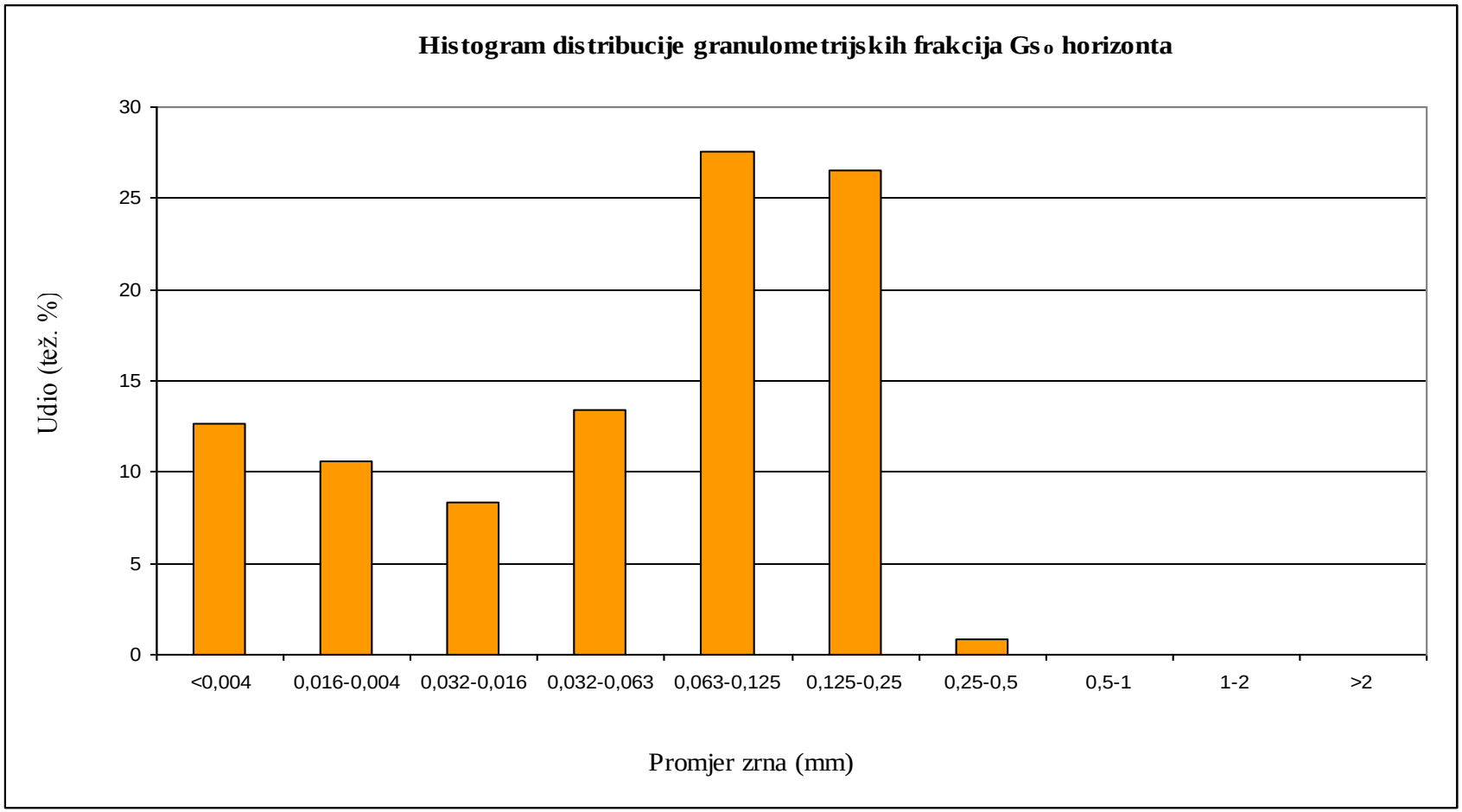
Horizont IVC (100-140 cm)




Histogram distribucije granulometrijskih frakcija IVC uzorka
Udio (tež. %)
30
25
20
15
10
5
0
<0,004
0,016-0,004
0,032-0,016
0,032-0,063
0,063-0,125
0,125-0,25
0,25-0,5
0,5-1
1-2
>2
Promjer zrna (mm)

Horizont G_{so} (140-170 cm)




Histogram distribucije granulometrijskih frakcija Gso horizonta
Udio (tež. %)
30
25
20
15
10
5
0
<0,004
0,016-0,004
0,032-0,016
0,032-0,063
0,063-0,125
0,125-0,25
0,25-0,5
0,5-1
1-2
>2
Promjer zrna (mm)