Geokemijske i mineraloške značajke tla u priljevnom području crpilišta Velika Gorica

Tumara, Dražen

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:169:257136

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 GEOLOŠKOG INŽENJERSTVA

GEOKEMIJSKE I MINERALOŠKE ZNAČAJKE TLA U PRILJEVNOM PODRUČJU CRPILIŠTA VELIKA GORICA

DIPLOMSKI RAD

Dražen Tumara
GI 220

Zagreb, 2016.

Iskreno se zahvaljujem svom mentoru, doc. dr.sc. Stanku Ružičiću, na predloženoj temi, savjetima te pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Na stručnim savjetima zahvaljujem se asistentu mag.ing. Zoranu Kovaču.

Na pomoći prilikom laboratorijskih analiza zahvaljujem se gospođi Nadi Čegec i gospođi Branki Prši.

Zahvaljujem se cijeloj obitelji na bezuvjetnoj potpori tijekom studiranja.

Također, zahvaljujem se svim prijateljima koji su mi uljepšali razdoblje studiranja.

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

Geokemijske i mineraloške značajke tla u priljevnom području crpilišta Velika Gorica

Dražen Tumara

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 su uzorci tla s područja vodocrpilišta Velika Gorica. Cilj rada je određivanje geokemijskih i mineraloških značajki tla na području vodocrpilišta Velika Gorica. Laboratorijska analiza uzoraka tla je obavljena na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u proljeće i ljeto 2016. godine. Utvrđeno je kako su koncentracije potencijalno toksičnih elemenata (Cu, Cd, Zn i Pb) te kationa i aniona (Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, NO_3^-, NO_2^- i SO_4^{2-}) značajnije u sloju dubine do približno 80 cm. Ispod navedene dubine dolazi do pada njihove koncentracije kao posljedica granulometrijskog sastava u kojem dominiraju prah i glina koji uvjetuju slabiju propusnost tla. Koncentracije navedenih kemijskih tvari u podzemnoj vodi posljedica su utjecaja različitih izvora onečišćenja s velikog priljevnog područja zagrebačkog vodonosnika. S obzirom na smanjenje njihove koncentracije s dubinom i na dubinu do podzemne vode (više od 750 cm) u blizini lokacije uzorkovanja, utjecaj koncentracije analiziranih kemijskih tvari iona u površinskom sloju tla na podzemnu vodu je zanemariv te kvaliteta podzemne vode nije ugrožena.

Ključne riječi: tlo, Velika Gorica, crpilište, ionska kromatografija, AAS, BCR, XRD
Diplomski rad sadrži: 84 stranica, 30 tablica, 50 slika, 8 priloga i 73 reference.
Jezik izvornika: hrvatski
Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb
Voditelj: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić
Pomoć pri izradi: Zoran Kovač, mag. ing.

Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić
Prof. dr. sc. Zoran Nakić
Izv. prof. dr. sc. Marta Mileusnić

Datum obrane: 26. rujna 2016.

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology
and Petroleum Engineering

Master's Thesis

Geochemical and mineralogical characteristics of the soil in the area of Velika Gorica watter wells

Dražen Tumara

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Deposits,
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The subject of this study were soil samples of the area of Velika Gorica water wells. The aim of this study was to determine the geochemical and mineralogical characteristics of the soil in the area of Velika Gorica water wells. The laboratory analysis of soil samples was conducted at the Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Resources at the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering of the University of Zagreb in the spring and summer of 2016. The analysis showed that the concentrations of potentially toxic elements (Cu, Cd, Zn and Pb) as well as cations and anions (Na+, K+, NH4+, Mg2+, Ca2+, Cl-, NO3-, NO2- and SO42-) are significant in a layer of up to about 80 cm. Their concentration decreases beneath the specified depth as a result of particle size distribution, dominated by silt and clay that determine a lower permeability of the soil. Concentrations of these chemicals in groundwater are the result of the influence of different sources of pollution from the large inflow area of the Zagreb aquifer. Due to a decrease in their concentration with depth and distance to the groundwater (more than 750 cm) near the sampling location, the impact of the concentration of the analyzed chemicals in the surface layer of soil to the ground water is negligible and groundwater quality is not compromised.

Keywords: Soil, Velika Gorica, ion chromatography, AAS, BCR, XRD
Thesis contains 84 pages, 30 tables, 50 figures, 8 appendices and 73 references.
Original in Croatian
Thesis deposited at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
Pierottijeva 6, Zagreb
Supervisor: Assistant Professor Stanko Ružičić, PhD
Technical support and assistance: Zoran Kovač, MSc.

Reviewers: Assistant Professor Stanko Ružićić, PhD
Full Professor Zoran Nakić, PhD
Associate Professor Marta Mileusnić, PhD

Date of defense: September 26, 2016

SADRŽAJ:

1. UVOD 1

2. TEORETSKE OSNOVE 2

2.1.Nesaturirana zona 2

2.2.Nitrati 4

2.2.1. Ciklus dušika u prirodi 4

3. OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA 7

3.1. Geografski položaj 7

3.1.1. Klimatske karakteristike 8

3.2. Geološke karakteristike 11

3.2.1. Geološke karakteristike šireg područja istraživanja 11

3.2.2. Geološke karakteristike užeg područja istraživanja 12

3.3. Hidrogeološke karakteristike 13

3.4. Pedološke karakteristike 14

4. METODE ISTRAŽIVANJA 19

4.1. Terensko istraživanje 19

4.2. Laboratorijske metode istraživanja 20

4.2.1. Određivanje gubitka mase sušenjem 21

4.2.2. Određivanje kiselosti tla (pH vrijednosti) 21

4.2.3. Određivanje električne provodljivosti tla (EC) 22

4.2.4. Određivanje sadržaja organske tvari 22

4.2.5. Granulometrijska analiza 23

4.2.6. Izdvajanje frakcije < 2 μm 24

4.2.7. Određivanje kapaciteta kationske izmjene (CEC) 24

4.2.8. Selektivno otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera 26

4.2.9. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR) 26

4.2.10. Određivanje sadržaja elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS) 29

4.2.11. Određivanje kationa i aniona pomoću ionske kromatografije 31
4.2.12. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD). 33
4.3. Kabinetske metode istraživanja 36
4.3.1. Statističke metode 36
4.3.2. Preciznost 36
5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA 38
5.1. Pedološki opis profila 38
5.2. Rezultati određivanja kiselosti tla (pH vrijednosti) 39
5.3. Rezultati određivanja električne provodljivosti tla (EC vrijednosti) 40
5.4. Rezultati određivanja sadržaja organske tvari 41
5.5. Rezultati granulometrijske analize 42
5.6. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene (CEC) 43
5.7. Rezultati određivanja sadržaja karbonata 44
5.8. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize (BCR) 45
5.9. Rezultati određivanja kationa i aniona primjenom ionske kromatografije 50
5.10. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu 59
6. DISKUSIJA 62
6.1. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR) 63
6.1.1. Bakar (Cu) 65
6.1.2. Cink (Zn) 66
6.1.3. Olovo (Pb) 67
6.2. Ionska kromatografija 68
6.2.1. Natrij (Na^+) 69
6.2.2. Kalij (K^+) 69
6.2.3. Magnezij (Mg^{2+}) 70
6.2.4. Kalcij (Ca^{2+}) 71
6.2.5. Kloridi (Cl^-) 72

6.2.6. Sulfati (SO_4^{2-}) 72
6.2.7. Nitrati (NO_3^-), nitriti (NO_2^-) i amonijevi ioni (NH_4^+) 73
6.3. Rendgenska difrakcija na prahu (XRD) 76
7. ZAKLJUČAK 77
8. LITERATURA 79

POPIS SLIKA:

Slika 2-1. Grafički prikaz vodnog profila tla (Hruška, 2015; modificirano 2

prema Urumović, 2003) 2

Slika 2-2. Pojednostavljen prikaz pora u saturiranoj i nesaturiranoj zoni (modificirano prema http://studylib.net/doc/7696249/) 3

Slika 2-3. Shematski prikaz kruženja dušika u tlu (Hruška, 2015; modificirano 5

prema Almasri, 2007). 5

Slika 3.1. Lokacije bušotine i zdenaca na istraživanom području 7

Slika 3-2. Prostorni položaj zagrebačkog vodonosnika (Bosanac, 2015) 8

Slika 3-3. Prosječne godišnje temperature na meteorološkoj postaji Pleso (1981.-2008.) 9

Slika 3-4. Prosječne mjesečne temperature na meteorološkoj postaji Pleso (1981.-2008.) 9

Slika 3-5. Godišnje sume oborina na meteorološkoj postaji Pleso (1981.-2008.) 10

Slika 3-6. Prosječne mjesečne sume oborina na meteorološkoj postaji Pleso (1981.-2008.) .. 10

Slika 3-7. Geološka karta zagrebačkog vodonosnika - OGK Zagreb (Šikić i dr., 1972) i 11

OGK Ivanić Grad (Basch, 1981) 11

Slika 3-8. Geološka karta užeg područja istraživanja - OGK Zagreb (Šikić et al., 1972) i 13

OGK Ivanić Grad (Basch, 1981) 13

Slika 3-9. 3D model zagrebačkog vodonosnog sustava (Bačani i Posavec, 2009) 14

Slika 3-10. Pedološka karta šireg područja istraživanja (modificirano prema Ružičić, 2013) 15

Slika 3-11. Pedološka karta užeg područja istraživanja (modificirano prema Ružičić, 2013) 15

Slika 4-1. Položaj bušotine u odnosu na vodocrpilište Velika Gorica 19

Slika 4-2. Profil tla 20

Slika 4-3. Mjerenje pH vrijednosti (*foto*: Dražen Tumara) 22

Slika 4-4. Definiranje naziva frakcije sedimenata na temelju veličine zrna prema Wentworthovoj ljestvici (Tišljar, 2004) 23

Slika 4-5. Izvlačenje frakcija < 2 μm (*foto*: Tin Borovčak) 24

Slika 4-6. Mjerenje kapaciteta kationske izmjene (*foto*: Dražen Tumara) 25

Slika 4-7. Filtriranje uzoraka tijekom sekvencijska ekstrakcijske analize (BCR) 29

(*foto*: Tin Borovčak) 29

Slika 4-8. Pojednostavljeni prikaz AAS (modificirano prema Agilent's Chemical 30

Analysis Group, 2011) 30

Slika 4-9. Atomski spektrometar PerkinsElmer AAnalyst 700 (*foto*: Dražen Tumara) 31

Slika 4-10. Shematski prikaz sustava ionske kromatografije (Bolanča i Ukić, 2013)..... 32

Slika 4-11. Filtriranje uzoraka (Ružičić, 2013) 32

Slika 4-12. Ionski kromatograf (*foto*: Tin Borovčak) 33

Slika 4-13. Grafički prikaz Braggovog zakona (Slovenec, 2011) 34

Slika 4-14. Grafički prikaz izmjerenih vrijednosti kiselosti tla (pH), električne provodljivosti (µS/cm), vlažnosti tla (%) i koncentracije Cu (mg/kg) u rezidualnoj frakciji (RES/BCR) kod paralelnih mjerenja za uzorak tla 5461 37

Slika 5-1. Grafički prikaz distribucije pH vrijednosti na pedološkom profilu 39

Slika 5-2. Grafički prikaz raspodjele električne provodljivosti (µS/cm) na pedološkom profilu 40

Slika 5-3. Grafički prikaz distribucije sadržaja organske tvari (%) na pedološkom profilu ... 41

Slika 5-4. Rezultati granulometrijske analize 43

Slika 5-5. Grafički prikaz distribucije kapaciteta kationske izmjene (meq/100g) na pedološkom profilu 44

Slika 5-6. Grafički prikaz distribucije sadržaja karbonata (%) na pedološkom profilu..... 45

Slika 5-7. Raspodjela koncentracije Cu (mg/kg ili ppm) u frakcijama uzoraka na pedološkom profilu 46

Slika 5-8. Udio Cu (%) u frakcijama uzoraka 46

Slika 5-9. Raspodjela koncentracije Zn (mg/kg ili ppm) u frakcijama uzoraka na pedološkom profilu 47

Slika 5-10. Udio Zn (%) u frakcijama uzoraka 48

Slika 5-11. Raspodjela koncentracije Pb (mg/kg ili ppm) u frakcijama uzoraka na pedološkom profilu 49

Slika 5-12. Udio Pb (%) u frakcijama uzoraka 49

Slika 5-13. Grafički prikaz distribucije koncentracije natrija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu 50

Slika 5-14. Grafički prikaz distribucije koncentracije amonijevih iona (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu 51

Slika 5-15. Grafički prikaz distribucije koncentracije kalija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu 52

Slika 5-16. Grafički prikaz distribucije koncentracije magnezija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu 53

Slika 5-17. Grafički prikaz distribucije koncentracije kalcija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu 54

Slika 5-18. Grafički prikaz distribucije koncentracije nitrata (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu 55

Slika 5-19. Grafički prikaz distribucije koncentracije klorida (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu 56

Slika 5-20. Grafički prikaz distribucije koncentracije nitrita (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu 57

Slika 5-21. Grafički prikaz distribucije koncentracije sulfata (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu 58

Slika 6-1. Koncentracije dušikovih spojeva duž pedološkog profila 74

POPIS TABLICA:

Tablica 3-1. Pedokartografske jedinice i njihova zastupljenost na području zagrebačkog vodonosnika (Ružičić, 2013)..... 16

Tablica 4-1. Laboratorijski brojevi i terenski nazivi uzoraka..... 21

Tablica 4-2. Koraci sekvencijske ekstrakcijske analize (Rauret i dr., 2001) 27

Tablica 4-3. Izmjerene vrijednosti kiselosti tla (pH), električne provodljivosti (µS/cm), vlažnosti tla (%) i koncentracije Cu (mg/kg) u rezidualnoj frakciji (RES/BCR) za uzorak tla 5461..... 36

Tablica 5-1. Determinacija uzoraka i boje tla 38

Tablica 5-2. Raspodjela pH vrijednosti na pedološkom profilu..... 39

Tablica 5-3. Raspodjela EC (µS/cm) vrijednosti na pedološkom profilu 40

Tablica 5-4. Raspodjela sadržaja organske tvari (%) na pedološkom profilu..... 41

Tablica 5-5. Rezultati granulometrijske analize..... 42

Tablica 5-6. Raspodjela kapaciteta kationske izmjene (meq/100g) na pedološkom profilu... 43

Tablica 5-7. Raspodjela sadržaja karbonata (%) na pedološkom profilu..... 44

Tablica 5-8. Raspodjela koncentracije Cu (mg/kg ili ppm) u frakcijama uzoraka na pedološkom profilu..... 45

Tablica 5-9. Raspodjela koncentracije Zn (mg/kg ili ppm) u frakcijama uzoraka na pedološkom profilu..... 47

Tablica 5-10. Raspodjela koncentracije Pb (mg/kg ili ppm) u frakcijama uzoraka na pedološkom profilu 48

Tablica 5-11. Raspodjela koncentracije natrija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu..... 50

Tablica 5-12. Raspodjela koncentracije amonijevih iona (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu..... 51

Tablica 5-13. Raspodjela koncentracije kalija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu..... 52

Tablica 5-14. Raspodjela koncentracije magnezija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu . 53

Tablica 5-15. Raspodjela koncentracije kalcija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu 54

Tablica 5-16. Raspodjela koncentracije nitrata (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu..... 55

Tablica 5-17. Raspodjela koncentracije klorida (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu 56

Tablica 5-18. Raspodjela koncentracije nitrita (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu 57

Tablica 5-19. Raspodjela koncentracije sulfata (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu 58

Tablica 5-20. Rezultati analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima 60

Tablica 5-21. Rezultati analize mineralnog sastava glinovite frakcije (< 2 μm) 61

Tablica 6-1. MDK vrijednosti(mg/kg) za poljoprivredna zemljišta (NN 09/14) 64

Tablica 6-2. Usporedba koncentracije Cu (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) ... 65

Tablica 6-3. Usporedba koncentracije Zn (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) ... 66

Tablica 6-4. Usporedba koncentracije Pb (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) ... 67

Tablica 6-5. MDK vrijednosti (mg/L) kemijskih i indikatorskih parametara zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju (NN NN, 56/13) 68

POPIS PRILOGA:

Prilog 1. Granulometrijske krivulje analiziranih uzoraka

Prilog 2. Difrakcijske slike originalnih uzoraka 5458 – 5463

Prilog 3. Difrakcijske slike uzorka 5458

Prilog 4. Difrakcijske slike uzorka 5459

Prilog 5. Difrakcijske slike uzorka 5460

Prilog 6. Difrakcijske slike uzorka 5461

Prilog 7. Difrakcijske slike uzorka 5462

Prilog 8. Difrakcijske slike uzorka 5463

1. UVOD

Vodocrpilište Velika Gorica predstavlja glavni izvor pitke vode za grad Veliku Goricu i obližnje općine te opskrbljuje vodom veliki broj ljudi koji živi na tom području. S obzirom na značaj vodocrpilišta, nužno je kontrolirati kvalitetu vode te poduzeti sve mjere zaštite kako ne bi došlo do onečišćenja podzemne vode. Jedan od glavnih onečišćenja podzemnih voda u svijetu predstavlja onečišćenje nitratima koji osim negativnog utjecaja na okoliš, mogu imati i negativan utjecaj na ljudsko zdravlje uslijed dugotrajnog konzumiranja vode zagađene nitratima. Nesaturirana zona jako je bitna kao izolatorski sloj iznad zagrebačkog vodonosnika. Geokemijske i mineraloške značajke tla odnosno nesaturirane zone omogućuju uvid u izolatorska svojstva iznad priljevnog područja Velika Gorica.

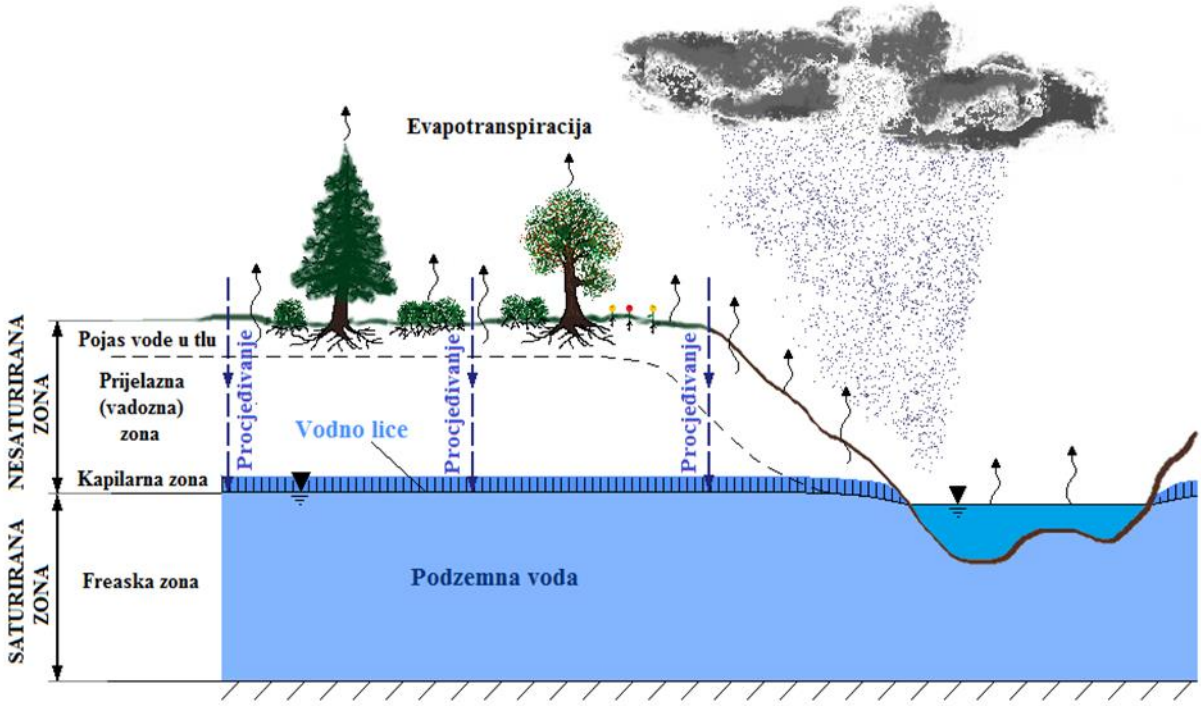
Terensko istraživanje na području vodocrpilišta Velika Gorica provedena su u proljeće 2016. godine, a laboratorijska istraživanja u proljeće i ljeto 2016. godine u Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti geokemijske i mineraloške značajke tla na priljevnom području Velika Gorica.

2. TEORETSKE OSNOVE

2.1.Nesaturirana zona

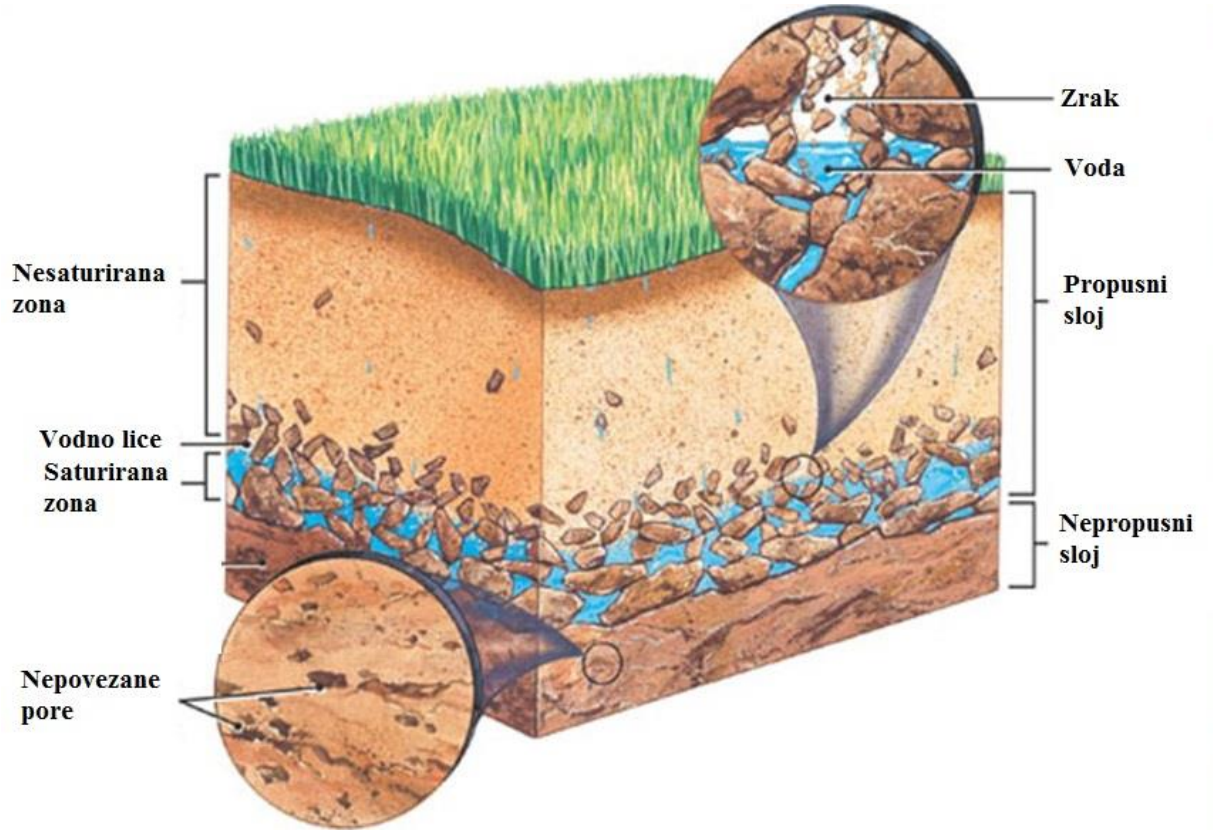
Vodni profil tla može se podijeliti na nesaturiranu i saturiranu zonu (Slika 2-1). Nesaturirana zona se često naziva *vadoznom zonom*, a saturirana zona *freatskom zonom* (Wilson i Moore, 1998). Nesaturirana zona odnosi se na dio profila koji obuhvaća prostor između površine tla i vodnog lica ili saturirane zone, odnosno zonu tla, prijelaznu zonu te zonu kapilarnog uzdizanja (Tindall i Kunkel, 1998), a saturirana zona na prostor ispod vodnog lica u kojem su sve pore ispunjene vodom (Bačani, 2006). Stupanj saturacije je hidrogeološki pojam koji se odnosi na postotak zapunjenosti volumena pora volumenom.



Slika 2-1. Grafički prikaz vodnog profila tla (Hruška, 2015; modificirano prema Urumović, 2003)

Vodno lice predstavlja površinu podzemne vode, odnosno plohu na kojoj je tlak vode jednak atmosferskom. Iznad vodnog lica nalazi se zona kapilarnog uzdizanja u kojoj je tlak manji od atmosferskog, a ispod vodnog lica je tlak veći od atmosferskog. *Prijelazna zona* se nalazi između zone potpune saturacije i vode u tlu. Ovisno o količini oborina, prijelazna zona može biti velike debljine ili je uopće nema. *Zona tla* sastoji se od tla s humusom i drugih tvorevina, a proteže se kroz zonu korijenja biljaka. Od oborinske vode koja padne na površinu tla, dio vode otječe površinski i podzemno, dio ispari, a dio se infiltrira i procjeđuje kroz

podzemlje do vodonosnog sloja. Formiranje vodonosnog sloja je uvjetovano postojanjem šupljina (pornog prostora) i mogućnosti njihovog ispunjavanja (Slika 2-2). Voda se procjeđuje s površine tla tako da prvo vlaži suhe površine krutih čestica ili stjenke šupljina oblikujući na njima tanki vodeni film. Kada vodeni film na krutim česticama naraste preko dosega molekularnih i kapilarnih sila, voda se počinje gibati kroz tlo preko vlažnih površina u obliku gravitacijskog procjeđivanja (Urumović, 2003). *Kapilarna zona* predstavlja zonu u kojoj dolazi do kapilarnog uzdizanja vode uslijed pojave površinske napetosti tekućine i sposobnosti vlaženja tekućine površine s kojom je u kontaktu.



Slika 2-2. Pojednostavljen prikaz pora u saturiranoj i nesaturiranoj zoni (modificirano prema http://studylib.net/doc/7696249/)

Kako se voda procjeđuje kroz nesaturiranu zonu do vodnog lica i saturirane zone, brzina procjeđivanja ovisi o građi i svojstvima tla nesaturirane zone (Dagan, 1982; Dirksen 1999).

S obzirom da je zagrebački vodonosnik, otvoreni vodonosnik čiju gornju granicu čini vodno lice pod atmosferskim zrakom te da nema izolatorski sloj u krovini, postoji znatna mogućnost da onečišćivalo koje dospije do nesaturirane zone nakon određenog vremena dospije i u saturiranu zonu, odnosno vodonosnik (Ružičić, 2013).

2.2.Nitrati

Posljednjih nekoliko desetljeća zabilježen je trend smanjenja količine i kvalitete podzemne vode. S obzirom da podzemna voda predstavlja izvor pitke vode u mnogim dijelovima svijeta i velikom broju ljudi, sve se više pozornosti pridaje njenoj zaštiti. Jedan od glavnih onečišćenja podzemnih voda na svjetskoj razini je onečišćenje nitratima (Saãdi i Maslouhi, 2003; Kyllmar i dr., 2004; Liu i dr., 2005; Almasri, 2007). Na području zagrebačkog vodonosnika je provedeno mnogo istraživanja koja su pokazala da se u podzemnim vodama priljevnih područja crpilišta pojavljuju značajne količine nitrata.

Najveće izvore nitrata predstavljaju neodgovarajuća primjena organskih gnojiva tijekom poljoprivrednih aktivnosti, istjecanje iz kanalizacijskih jama, propusni i neodgovarajuće izgrađeni kanalizacijski sustavi te atmosferske depozicije.

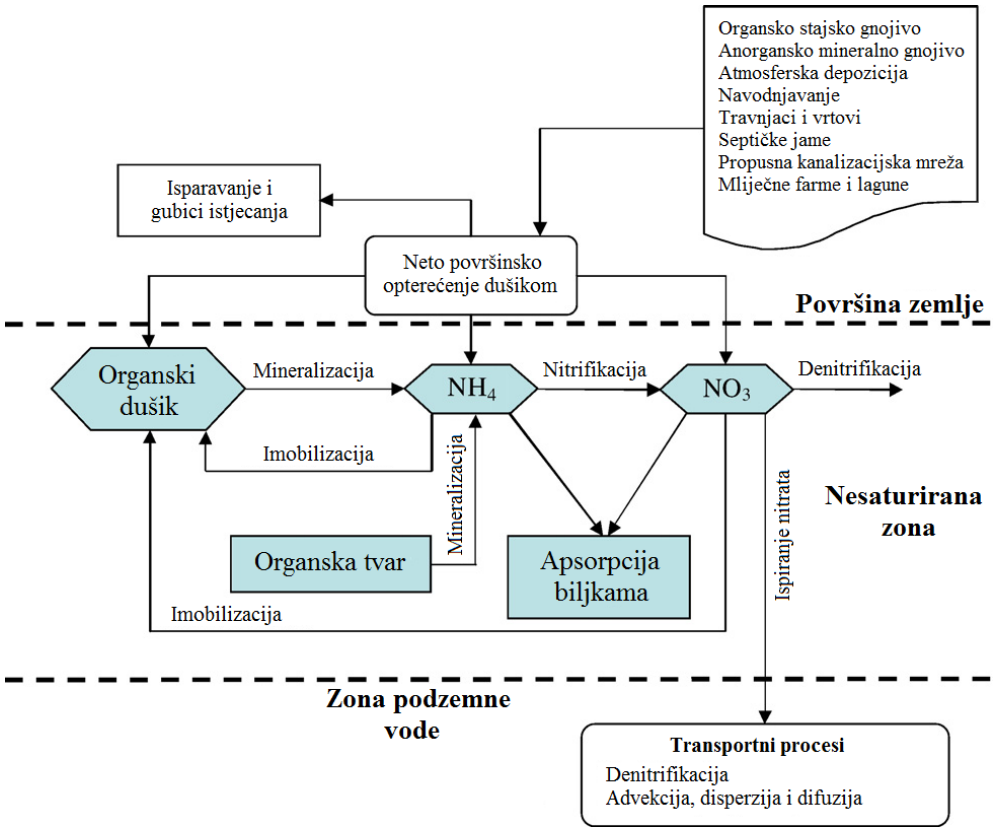
2.2.1. Ciklus dušika u prirodi

Dušik predstavlja osnovni element u poljoprivrednoj proizvodnji (Mengel i dr., 2006) te u područjima intenzivne poljoprivredne proizvodnje čini najveću opasnost za podzemnu vodu kao raspršeni ili točkasti izvor onečišćenja (Filipović i dr., 2013). Veliki problem predstavlja prekomjerna i neodgovorna upotreba dušika kako bi se poboljšala poljoprivredna proizvodnja.

Dušik se u tlu nalazi u više oblika: nitrit (NO_2^-), nitrat (NO_3^-), amonijev ion (NH_4^+), amonijak (NH_3) i organski dušik (-N) (Almasri, 2003).

Nitrati su kristalne supstance velike mobilnosti, negativnog naboja, lako topive u vodi, s jakim oksidacijskim djelovanjem koje su zbog nesposobnosti vezanja na adsorpcijski kompleks tla vrlo podložne ispiranju do podzemne vode (Chowdary i dr., 2005; Wendland i dr., 2005; Mkandawire, 2008). Nitrati se iz podzemne vode mogu ukloniti samo procesima redukcije (Appelo i Postma, 2005).

Najvažniji procesi koji utječu na dinamiku dušika u nesaturiranoj zoni su mineralizacija, imobilizacija, nitrifikacija, denitrifikacija, isparavanje amonijaka (volatilizacija) te fiksacija dušika (Filipović, 2012). Na Slici 2-3 nalazi se shematski prikaz procesa kruženja dušika u tlu.



Slika 2-3. Shematski prikaz kruženja dušika u tlu (Hruška, 2015; modificirano prema Almasri, 2007).

Mineralizacija je biološki proces u kojem dolazi do stupnjevite razgradnje organskih tvari preko niza sve jednostavnijih spojeva do konačnih anorganskih (mineralnih) spojeva kao što su NH_4^+ i NO_3^-. Mineralizacija u kojoj je glavni produkt razgradnje amonijev ion naziva se amonifikacija. Za odvijanje ovog procesa nužna je prisutnost mikroorganizama i njihov izvor energije, primjerice ostaci biljaka ili organska tvar (Schepers i Mosier, 1991; Hruška, 2015).

Imobilizacija predstavlja biološko pretvaranje anorganskih supstanci NO_3^- i NH_4^+ u mikrobiološko (organsko) tkivo. Ovim procesom dušik postaje nedostupan usjevima za korištenje (Schepers i Mosier, 1991; Hruška, 2015).

Nitrifikacija je proces u kojem dolazi do biološke oksidacije amonijaka u prvoj fazi i oksidacije amonijevih iona u drugoj fazi. U prvoj fazi amonijak (NH_3) prelazi u nitrite (NO_2^-), a u drugoj fazi nitriti prelaze u nitrate (NO_3^-). Za odvijanje procesa su potrebne kemoautotrofne bakterije roda *Nitrosomanas* i *Nitrobacter* koje koriste anorganski ugljik kao izvor staničnog ugljika.

Denitrifikacija je proces u kojem dolazi do redukcije nitrata u plinovite oblike (N_2O i N_2). Denitrifikacija se odvija u pojedinim tlima, podzemnoj vodi, močvarnim područjima te morskim i riječnim sedimentima, a pospješuju je heterotrofne bakterije (Filipović, 2012).

Do procesa volatilizacije dolazi kod svih dušičnih gnojiva koji su napravljeni na bazi amonijaka kao što su urea i NPK (Jones, 2006).

Fiksacija dušika je proces u kojem mikroorganizmi pretvaraju manje reaktivan dušik u anorganske dušične spojeve (Canter, 1997; Hruška, 2015).

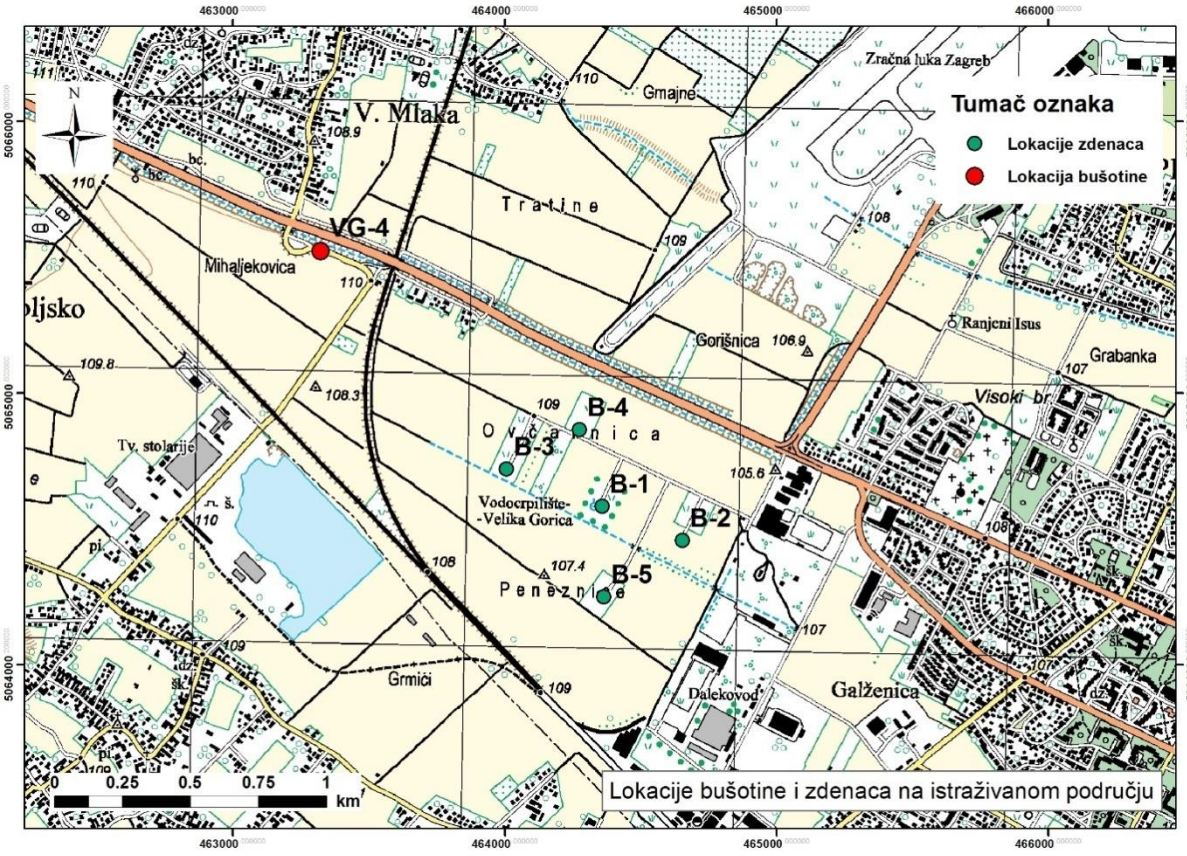
Osim navedenih procesa, u procesu kruženja dušika značajan je i proces anaerobne oksidacije amonijevih iona (ANAMMOX). U procesu anaerobne oksidacije, amonijevi ioni se u anaerobnim uvjetima pretvaraju u plinoviti dušik, uz nitrit kao akceptor elektrona (Musić i Gubić Horvat, 2010).

3. OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

3.1. Geografski položaj

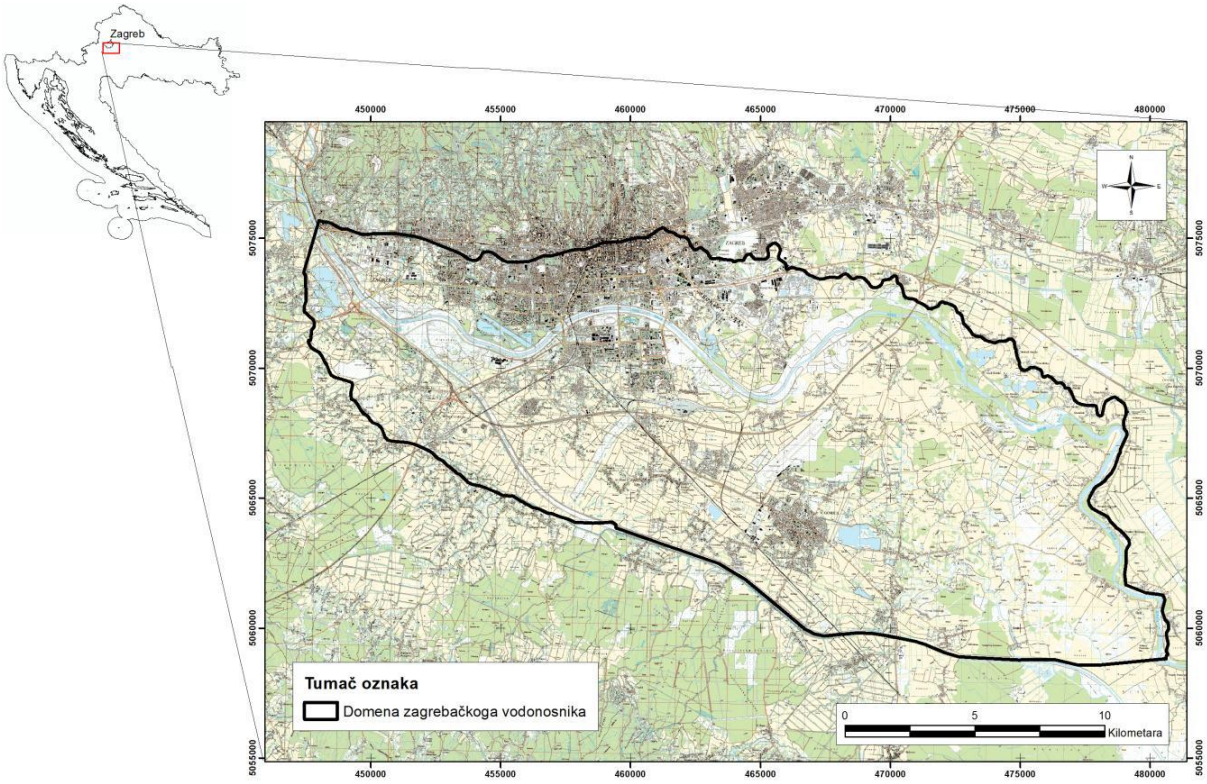
Velika Gorica nalazi se jugoistočno od grada Zagreba, na rubu brežuljkastog dijela Vukomeričkih gorica u nizinskom dijelu Turopolja. Velikogoričko područje se rasprostire između rijeke Save na sjeveroistoku i rijeke Kupe na jugozapadu na površini od 566 km^2.

Istraživana lokacija nalazi se u neposrednoj blizini vodocrpilišta Velika Gorica koje se nalazi zapadno od grada Velika Gorica (Slika 3-1). Vodocrpilište se sastoji od 5 bušenih zdenaca dubine od 35,8 do 46 m koji crpe vodu za vodoopskrbu grada Zagreba i grada Velike Gorice (Bačani i Posavec, 2009).



Slika 3.1. Lokacije bušotine i zdenaca na istraživanom području

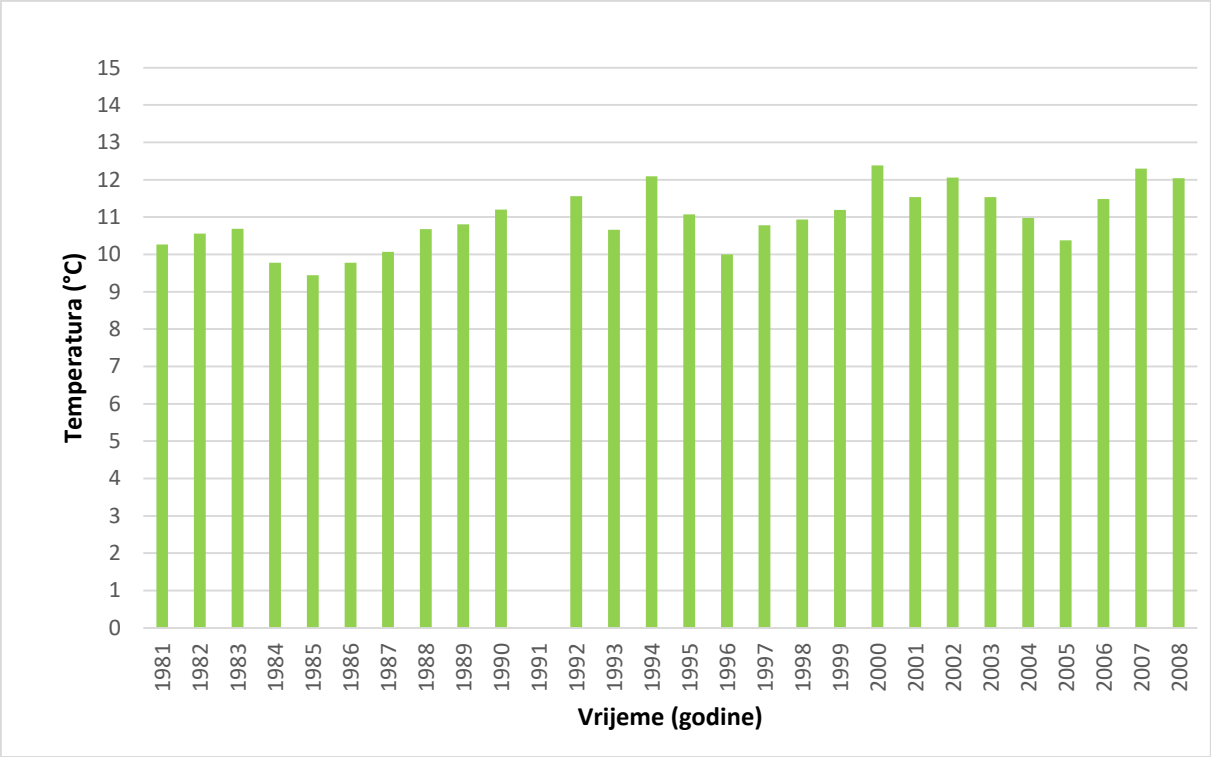
Istraživana lokacija nalazi se na području zagrebačkog vodonosnika koji se nalazi u zapadnom dijelu Panonske nizine i rasprostire se između Medvednice na sjeveru, podsusedskog praga na zapadu, Vukomeričkih gorica na jugu i naselja Rugvice na istoku. Zagrebački vodonosnik prati tok rijeke Save pravcem sjeverozapad – jugoistok dužinom od oko 30 km i prosječnom širinom od 10 do 15 km (Slika 3-2).



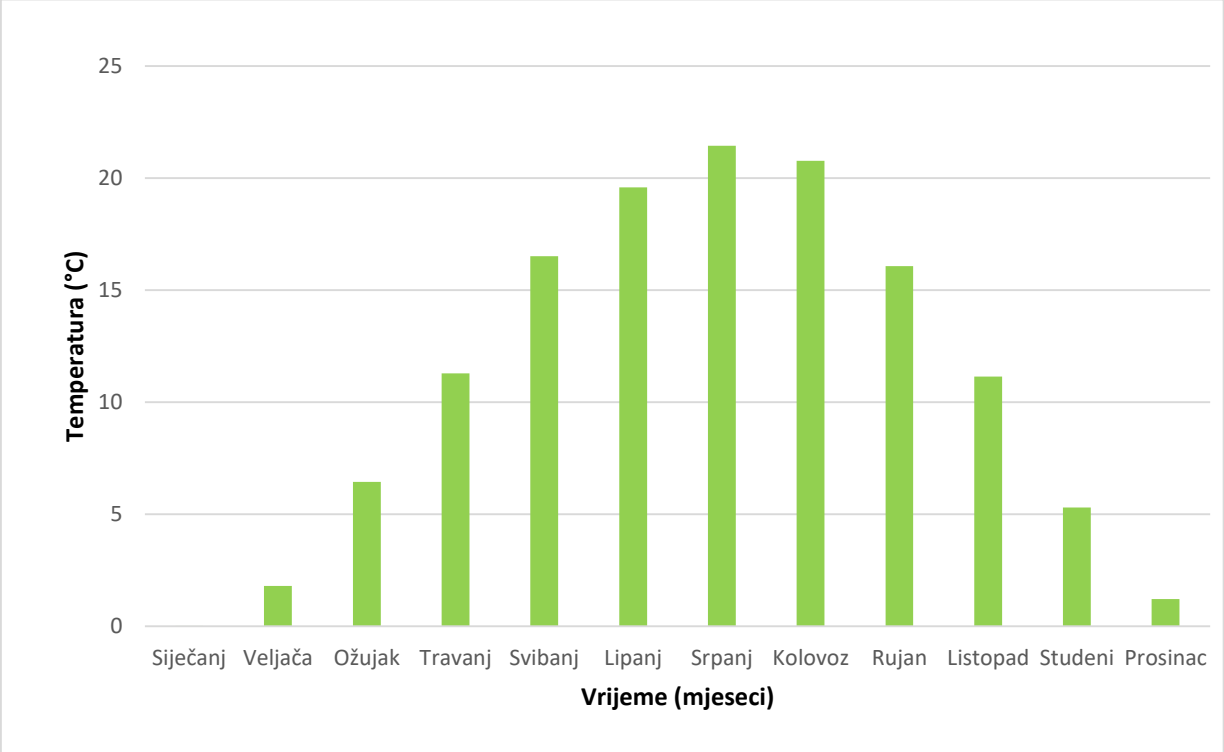
Slika 3-2. Prostorni položaj zagrebačkog vodonosnika (Bosanac, 2015)

3.1.1. Klimatske karakteristike

Na području Velike Gorice prevladava umjerena kontinentalna klima. Ljeta su vruća i suha s prosječnim temperaturama od oko 20 °C, a zime su hladne s prosječnim temperaturama od 1°C. Meteorološka postaja Pleso nalazi se najbliže vodocrpilištu Velika Gorica. Mjerenja na postaji su vršena u vremenskom razdoblju od 1981. do 2008. godine osim od rujna do prosinca 1991. godine kada su izostala zbog ratnih zbivanja. Prema izmjerenim podacima iz vremenskog razdoblja između 1981. i 2009. godine, prosječna godišnja temperatura zraka iznosi 10,97 °C (Slika 3-3). U navedenom razdoblju, najtopliji mjesec je bio mjesec srpanj s prosjekom od 21,4°C, a najhladniji siječanj s 0,0 °C (Slika 3-4).

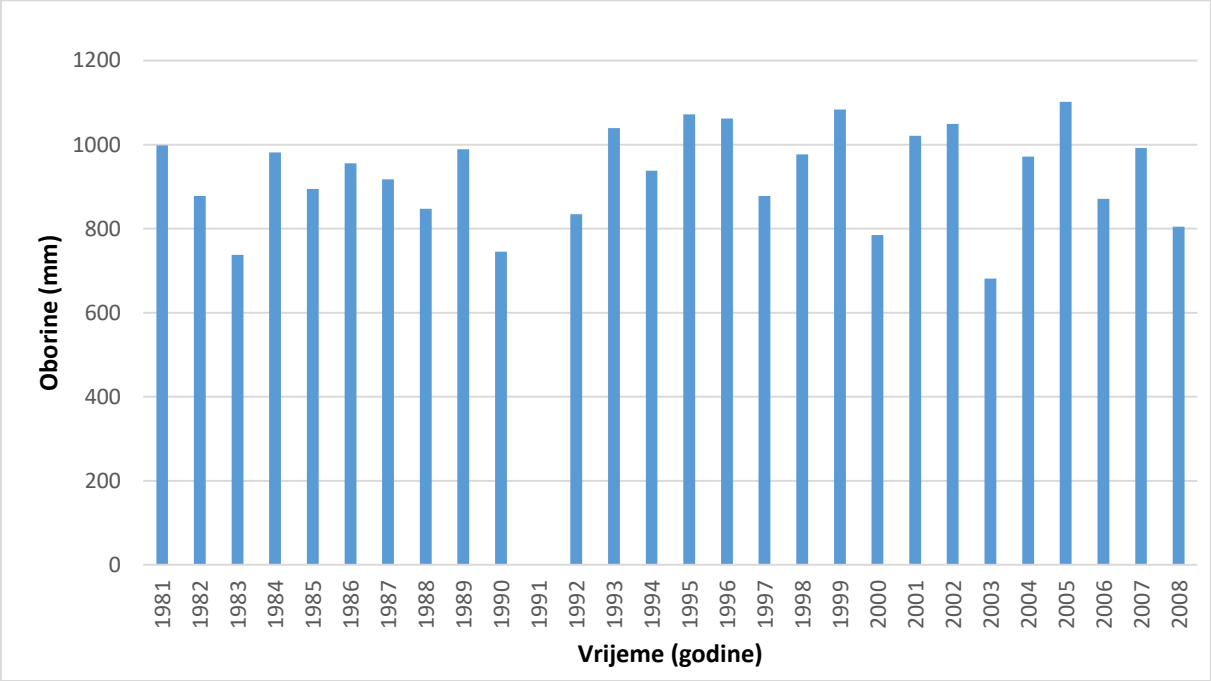


Slika 3-3. Prosječne godišnje temperature na meteorološkoj postaji Pleso (1981.-2008.)

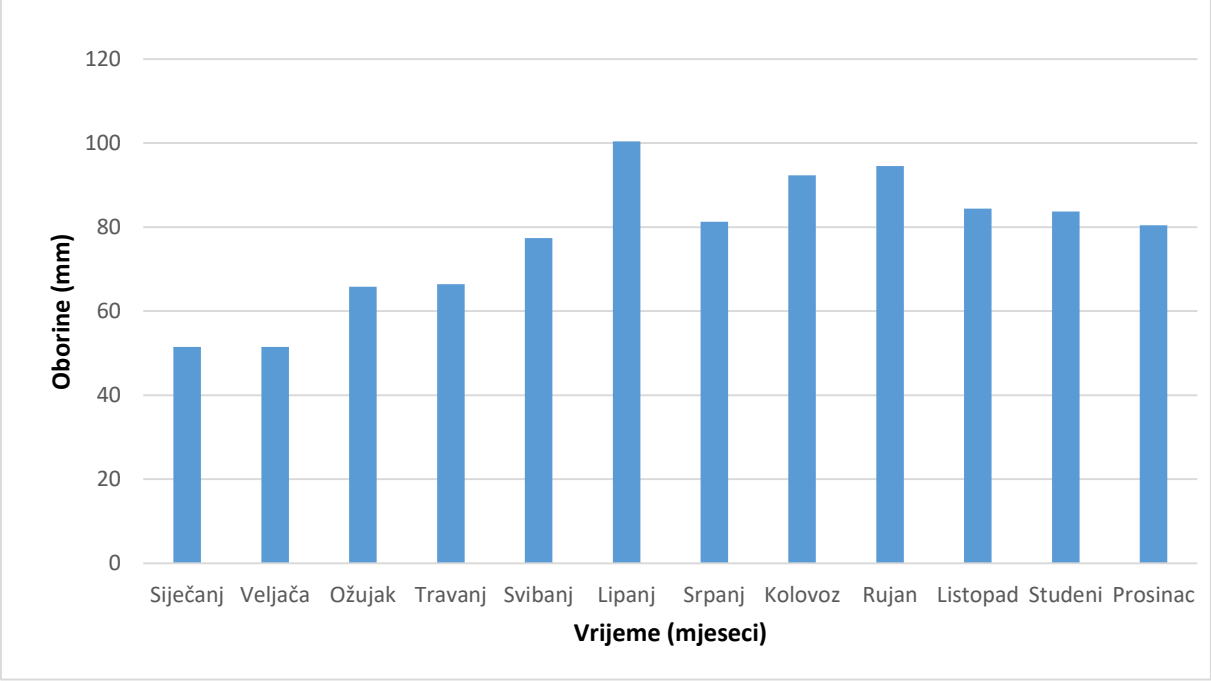


Slika 3-4. Prosječne mjesečne temperature na meteorološkoj postaji Pleso (1981.-2008.)

Na meteorološkoj postaji Pleso mjerene su i količine oborina. Za promatrano razdoblje, prosječna godišnja količina oborina iznosi 929,6 mm (Slika 3-5). Najkišniji mjeseci su bili lipanj, rujan i kolovoz, a mjeseci s najmanje oborina su bili siječanj i veljača (Slika 3-6).



Slika 3-5. Godišnje sume oborina na meteorološkoj postaji Pleso (1981.-2008.)

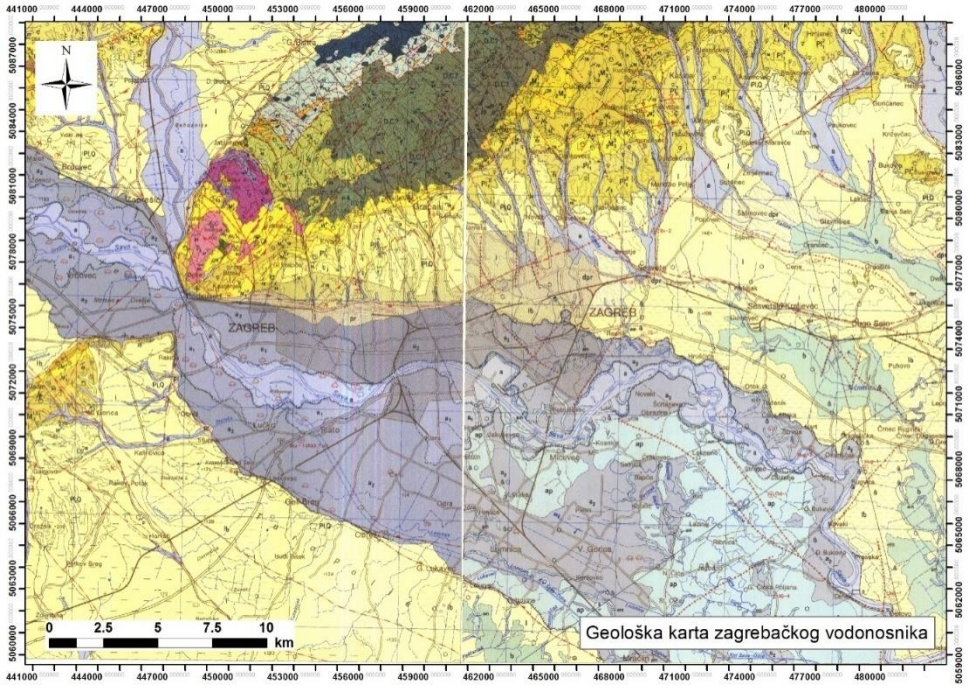


Slika 3-6. Prosječne mjesečne sume oborina na meteorološkoj postaji Pleso (1981.-2008.)

3.2. Geološke karakteristike

3.2.1. Geološke karakteristike šireg područja istraživanja

Područje zagrebačkog vodonosnika građeno je od tri vrste naslaga koje se pretežito sastoje od pijeska, šljunka te prahova ili prahovitih glina. Taloženje navedenih naslaga se uglavnom odvijalo tijekom pleistocena i holocena (Gorjanović-Kramberger, 1908). Područje vodonosnika je tijekom srednjeg i gornjeg pleistocena bilo jezersko i močvarno, a okolno gorje (Medvednica, Marijagorička Brda i Žumberačko gorje) bilo je kopno podložno intenzivnoj eroziji i denudaciji. Trošeni materijal nošen je potocima i taložen u jezerima i močvarama (Velić i Saftić, 1991). Početkom holocena, klimatski i tektonski procesi omogućili su prodor rijeke Save čime je započeo transport materijala s područja Alpa (Velić i Durn, 1993). Transport materijala bio je promjenjivog intenziteta zbog čestih klimatskih promjena. Za vrijeme toplih i vlažnih razdoblja bio je intenzivan, dok se njegova intenzivnost smanjivala za vrijeme suhih i hladnih razdoblja. Osim klimatskih promjena, tektonski pokreti također su utjecali na procese taloženja (Velić i dr., 1999). Posljedica takvih uvjeta taloženja je izrazita heterogenost i anizotropija vodonosnika te neujednačena debljina naslaga. Iz toga razloga je debljina vodonosnika promjenjiva, s glavnim trendom povećanja debljine od zapada prema istoku (Slika 3-7).



Slika 3-7. Geološka karta zagrebačkog vodonosnika - OGK Zagreb (Šikić i dr., 1972) i OGK Ivanić Grad (Basch**, 1981)**

3.2.2. Geološke karakteristike užeg područja istraživanja

Prema Osnovnoj geološkoj karti, list Ivanić Grad (Basch, 1981), uže područje istraživanja čine kvartarne naslage. Zastupljeni su pleistocenski beskarbonatni prapori (l) te holocenski aluvij prve savske terase (a_2), sedimenti poplava (ap) te aluvij mrtvaja (am) (Basch, 1981) (Slika 3-8).

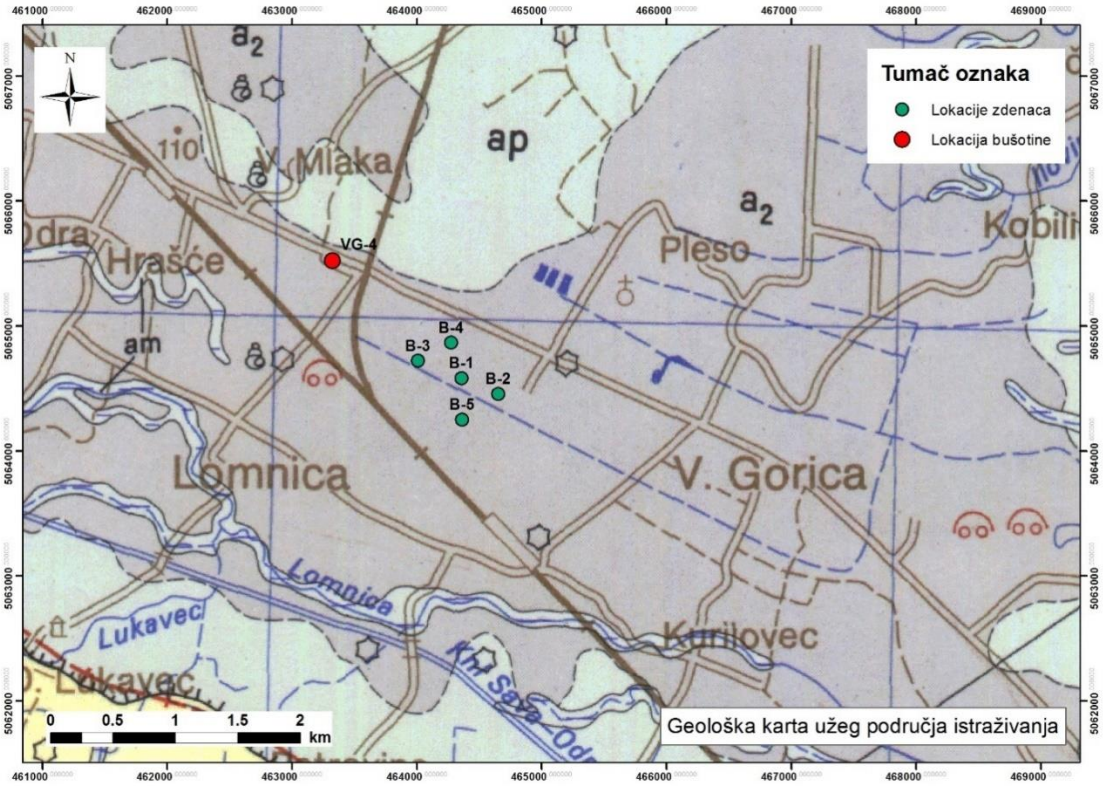
Naslage pleistocenskih beskarbonatnih prapora (l) nalaze se na području Lukaveca, Brezja i Rakitja. Taložene su diskordantno na erodiranu podlogu koja je izgrađena od pliocenskih naslaga. Nastali su kao produkt eolskog načina prijenosa, pretežito siltoznih čestica na kopnenu površinu. Istaloženi glinoviti silt je tijekom vremena pod utjecajem atmosferilija i podzemnih voda te kolebanja temperature prešao u raspucano, fosilno tlo poligonalne strukture. Za navedene naslage je karakteristična i pojava impregnacije limonitičnom tvari, kao i izluživanje siltno-limonitičnih konkrecija u dijelovima sedimenata jače izloženim procesima trošenja. Pretpostavlja se da je upravo zbog navedenih utjecaja atmosferilija i podzemnih voda došlo do naknadne resorpcije čestica kalcijeva karbonata koje su znatno kemijski neotpornije od kvarca te stoga karbonati nisu zastupljeni u ovim naslagama. Naslage su mjestimično debljine oko 30 m, a čine ih slabo vezane stijene koje su izgrađene od čestica dimenzija silta (73 %), glina (17 %) te pijeska (13 %).

Naslage druge savske terase (a_2) leže na mjestimično 13 km širokom području između korita Save na sjeveru i sjeveroistoku te terasnog odsjeka urezanog između Lukavca i Okuja na jugozapadu. Lijevo od savskog korita, naslage druge savske terase su znatno uže, a prostiru se od Zagreba prema istoku i jugoistoku do Rugvice. Naslage su nastale kao produkt akumulacijskog i erozijskog djelovanja vodenog toka u holocenu. Naslage su aluvijalnog porijekla, a čine ih šljunci, pijesci te pjeskovite i siltozne gline, a debljina im se kreće između 30 i 40 m. Granulometrijski sastav im je jako varijabilan.

Sedimenti poplava (ap) u tankom sloju leže na gotovo cijelom području doline rijeke Save. Nastali su taloženjem sitnozrnatog materijala, zaostalog nakon poplava i vraćanja riječnog toka u korito. Naslage su izgrađene od sitnozrnatih, nevezanih stijena. Radi se o pjeskovito-glinovitim ili glinovitim siltovima s prijelazom u siltozne gline. Pri vrhu su pod utjecajem raspadanja prešli u pedološki pokrivač. Debljina poplavnih sedimenata raste od zapada prema istoku s maksimumom od 14 m. Granulometrijski su najviše zastupljene čestice dimenzije silta (57,5 %) te gline (23 %) i pijeska (17,7 %).

Sedimenti mrtvaja (am) predstavljaju presječene meandre starih, napuštenih tokova Save te manjih vodenih tokova poput Lomnice. Napuštena korita su nastala kao posljedica

regulacijskih radova na vodonepropusnim terenima izgrađenim od sedimenata močvarnog prapora te prirodnim putem na vodopropusnoj podlozi izgrađenoj od savskih aluvijalnih sedimenata. Postoje tri stadija razvoja sedimenata mrtvaja. Prvi stadij se odnosi na konstantnu sedimentaciju na područjima gdje se stalno zadržava voda, u prijelaznom stadiju su močvarna područja sa smanjenom sedimentacijom uz odlaganje organskih ostataka, a završni stadij predstavljaju dijelovi starih korita i meandri koja su samo tijekom kišnih perioda poplavljeni vodom. Naslage sedimenata mrtvaja su sitnozrnate, nevezane stijene koje čine muljevi izgrađeni od glinovitih siltova i slitoznih glina sa znatnom količinom organske tvari. Naslage su vezani za nizinske dijelove i tanke su debljine (Basch, 1983).

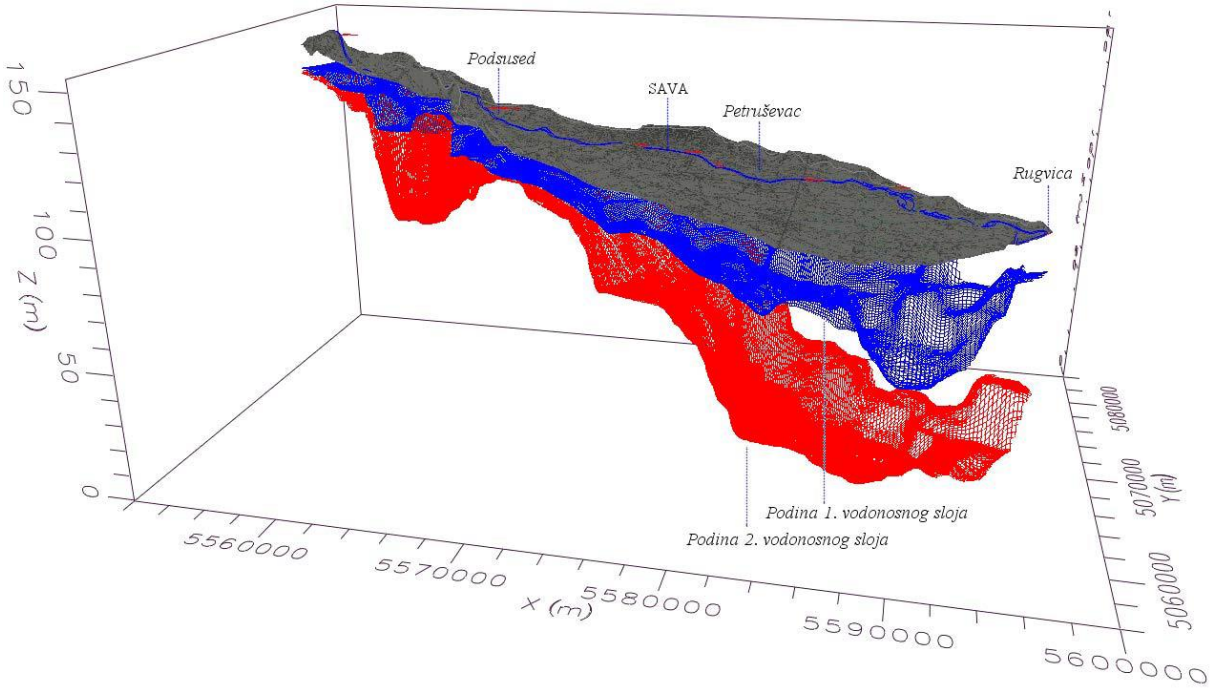


Slika 3-8. Geološka karta užeg područja istraživanja - OGK Zagreb (Šikić et al., 1972) i OGK Ivanić Grad (Basch, 1981)

3.3. Hidrogeološke karakteristike

U profilu zagrebačkoga vodonosnika razlikuju se dva vodonosna sloja: prvi vodonosni sloj s dominantno aluvijalnim naslagama rijeke Save i drugi vodonosni sloj s dominantno jezersko–barskim naslagama. Debljina prvog vodonosnog sloja je od 5 do 10 metara u zapadnom dijelu do 40 metara u istočnom dijelu. Debljina drugog vodonosnog sloja se u zapadnom dijelu sustava kreće do 20 metara, a u istočnom dijelu sustava debljina mu je znatno veća i kreće se do 60 metara u području Črnkovca (Slika 3-9). Slabo propusna krovina ili nije

prisutna ili pak dostiže debljinu od svega nekoliko metara na većem dijelu vodonosnog sustava, a tek se u jugoistočnom dijelu ili u rubnim predjelima povećava i do 15 metara (Bosanac, 2015).



Slika 3-9. 3D model zagrebačkog vodonosnog sustava (Bačani i Posavec, 2009)

Generalni smjer toka podzemne vode je od zapada prema istoku/jugoistoku. Napajanje vodonosnika se u najvećoj mjeri ostvaruje (1) infiltracijom iz rijeke Save; (2) infiltracijom oborina; (3) infiltracijom iz propusne vodoopskrbne i kanalizacijske mreže; (4) dotjecanjem po zapadnoj granici iz susjednog samoborskog vodonosnika; te (5) dotjecanjem po južnoj granici vodonosnika s područja Vukomeričkih Gorica (Posavec, 2006).

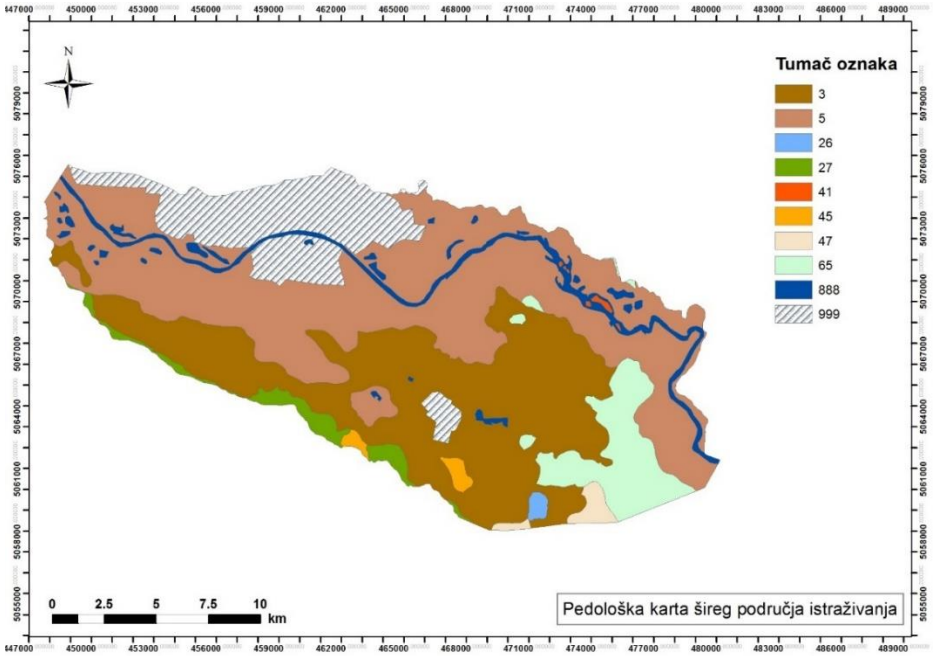
Hidraulička vodljivost se smanjuje povećanjem dubine te od zapada prema istoku.

3.4. Pedološke karakteristike

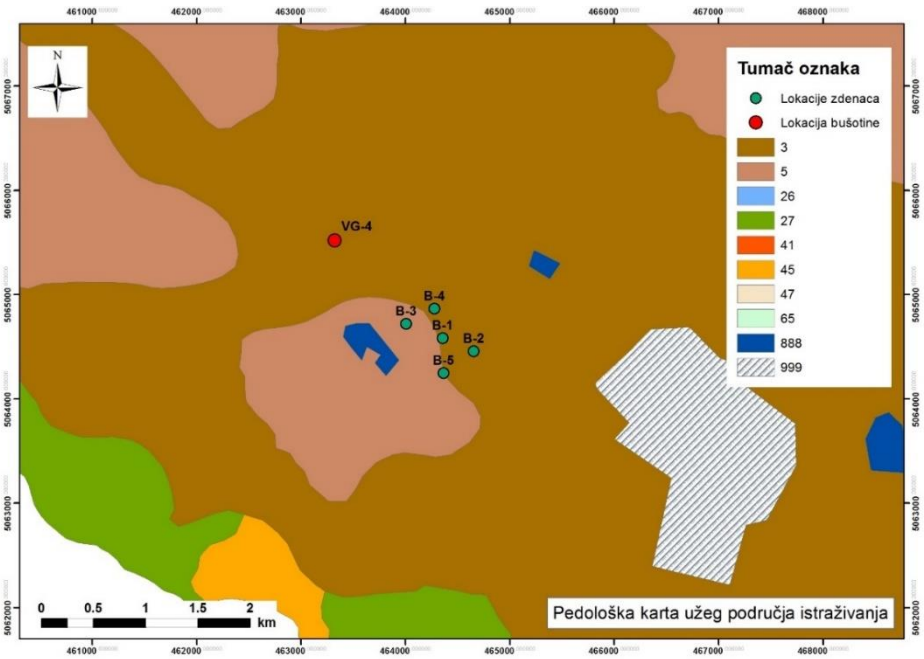
Za istraživano područje izrađen je isječak pedološke karte iz digitalne „Pedološke karte Republike Hrvatske mjerila 1:300.000“ (Bogunović i dr. 1996). Na Slici 3-10 vidi se pedološka karta šireg područja istraživanja, a na Slici 3-11 pedološka karta užeg područja istraživanja. Legenda navedenih karata nalazi se u Tablici 3-1.

Analizom pedološke karte šireg područja istraživanja ustanovljeno je da se na tom području javlja osam različitih kartiranih jedinica tla koje su u osnovi zemljišne kombinacije koje se sastoje od više sistematskih jedinica tla. Na području vodocrpilišta Velika Gorica nalaze se kartirane jedinice 3 i 5, a na lokaciji bušotine VG-4 nalazi se kartirana jedinica 3. Bušotina

VG-4 je izvedena na području koje prekriva eutrično smeđe tlo na holocenskim nanosima. U navedenim kartiranim jedinicama najzastupljeniji su aluvijalno tlo, močvarno – glejno tlo, pseudoglej na zaravni te eutrično smeđe tlo na holocenskim nanosima.



Slika 3-10. Pedološka karta šireg područja istraživanja (modificirano prema Ružičić, 2013)



Slika 3-11. Pedološka karta užeg područja istraživanja (modificirano prema Ružičić, 2013)

Tablica 3-1. Pedokartografske jedinice i njihova zastupljenost na području zagrebačkog vodonosnika (Ružičić, 2013)

Kartirane jedinice tla				
Broj	**Naziv i struktura**	**Zastupljenost sistematskih jedinica tla (%)**	**Površina (km^2)**	**Zastupljenost tla (%)**
3	**Eutrično smeđe na holocenskim nanosima** Lesivirano na praporu tipično Semiglej Močvarno glejno	50 30 10 10	108,9	31
5	**Aluvijalno neoglejeno** **Aluvijalno oglejeno** Semiglej Močvarno glejno	30 30 30 10	142,8	41
26	**Pseudoglej na zaravni** Pseudoglej-glej Lesivirano na praporu pseudoglejno Močvarno glejno	60 20 10 10	1,1	0,3
27	**Pseudoglej na zaravni** Pseudoglej obronačni Distrično smeđe na praporu Lesivirano na praporu pseudoglejno Močvarno glejno	65 10 10 10 5	7,5	2,1
41	**Aluvijalno oglejeno** Močvarno glejno	90 10	0,4	0,1
45	**Močvarno glejno** Pseudoglej-glej Pseudoglej na zaravni	70 20 10	2,2	0,6
47	**Pseudoglej-glej** Pseudoglej na zaravni Močvarno glejno Lesivirano na praporu pseudoglejno Semiglej	60 20 10 5 5	3,2	0,9
65	**Močvarno glejno vertično** Močvarno glejno i pseudoglej-glej	72 28	23,3	6,6
888	Vodene površine (rijeka, jezera, ribnjaci)		15,8	4,5
999	Veća naselja		46,3	13,1

Aluvijalno tlo

Aluvijalna tla pripadaju hidromorfnim tlima koja nastaju na poplavnim terenima, na područjima velikih rijeka koje donose erodirani materijal sa slivnog područja. Uslijed pojava poplava, dolazi do izlijevanja vode te taloženja nošenog materijala. Ako do plavljenja i taloženja dolazi često, tada se sprječava razvoj tla i formiranje pedogenetskih horizonata. U takvim uvjetima može doći do pojave prirodne vegetacije kao što su travnjaci te šume topole, vrbe te johe. Kod taloženja, najkrupnije čestice poput šljunka i krupnog pijeska se talože bliže riječnom toku, a suspendirane čestice praha i gline poplavne vode nose najdalje. Zbog učestale promjene tokova rijeka tijekom povijesti, mijenjale su se zone taloženja te se na pedološkom profilu mogu očekivati česte izmjene slojeva različitog teksturnog sastava. Za aluvijalno tlo karakterističan je suvišan režim vlaženja podzemnom vodom koja može dosezati i do samo 1 m dubine te poplavnom vodom nakon izlijevanja vode iz riječnih korita. Fizikalna, kemijska i biološka svojstva aluvijalnog tla su vrlo heterogena s obzirom na slojevitu građu (Husnjak, 2014).

Aluvijalna tla na istraživanom području nisu plavljena od izgradnje nasipa na Savi. Iako već 50 godina nisu plavljena, prema stupnju razvoja svrstavaju se u nerazvijena, aluvijalna tla. Građa profila im je (A)-I-II-III, a razina podzemne vode varira u prosjeku od 1 do 3 m dubine. Zbog povoljnih fizikalnih i kemijskih svojstava koriste se u intenzivnoj poljoprivredi (Ružičić, 2013).

Eutrično smeđe tlo

Eutrično smeđe tlo nastaje uslijed specifične kombinacije pedogenetskih čimbenika koje omogućuju transformaciju mineralnog dijela tla u zoni ispod razvijenog humusno-akumulativnog horizonta, uz nastanak sekundarnih minerala gline i formiranje oglinjene forme kambičnog horizonta. Može nastati iz posmeđenih nižih jedinica rendzine, eutričnog rankera, černozema i u specifičnim uvjetima iz posmeđene smolnice. Proces nastajanja eutričnog smeđeg tla naziva se argilosinteza. Nastaje na starijim fluvijalnim i koluvijalnim terasama, lesnim zaravnima te brežuljkastim i brdovitim terenima u uvjetima semiaridne do humidne klime. Kako eutrično smeđe tlo ima visok proizvodni potencijal, zbog poljoprivrede su na području Republike Hrvatske iskrčene mnoge prirodne zajednice koje rastu na eutričnom smeđem tlu poput šuma hrasta, graba bukve i akacije. Za navedeno tlo karakteristična je prisutnost oglinjenog kambičnog (B) horizonta s građom pedološkog profila A–(B)v-C. Režim vlaženja tla je automorfan, dolazi do vlaženja oborinskom vodom. Tekstura tla na fluvijalnim i

koluvijalnim nanosima je ilovasta ili pjeskovito ilovasta (Husnjak, 2014). Na području zagrebačkog vodonosnika smeđe eutrično tlo razvijeno je na aluvijalnim ilovastim nanosima, a podzemna voda dopire do 1 m dubine. Odlikuje se dobrim vodozračnim odnosima i slabom, kiselom reakcijom tla.

Močvarno glejno tlo

Močvarno glejno tlo je hidromorfno tlo koje pripada glejnoj klasi tla. Nastaje na području povremeno plavljenih priterasnih terena i širih depresija iznad poloja velikih riječnih dolina s matičnim supstratom koji čine fluvijalni nanosi i pretaloženi lesni materijali. Za to tlo je karakterističan hipoglejni način vlaženja, podzemnom vodom koja značajno varira. Građa pedološkog profila ovog močvarno glejnog tla je Aa-Gr, pri čemu se ispod humusno akumulativnog horizonta nalazi glejni redukcijski horizont. Kemijska svojstva tla su vrlo povoljna, ali fizikalni su nepovoljna zbog velikog sadržaja glinastih čestica, vertičnih svojstava i loših vodozračnih odnosa. Proizvodni potencijal takvog tla je slab (Ružičić, 2013).

Pseudoglej na zaravni

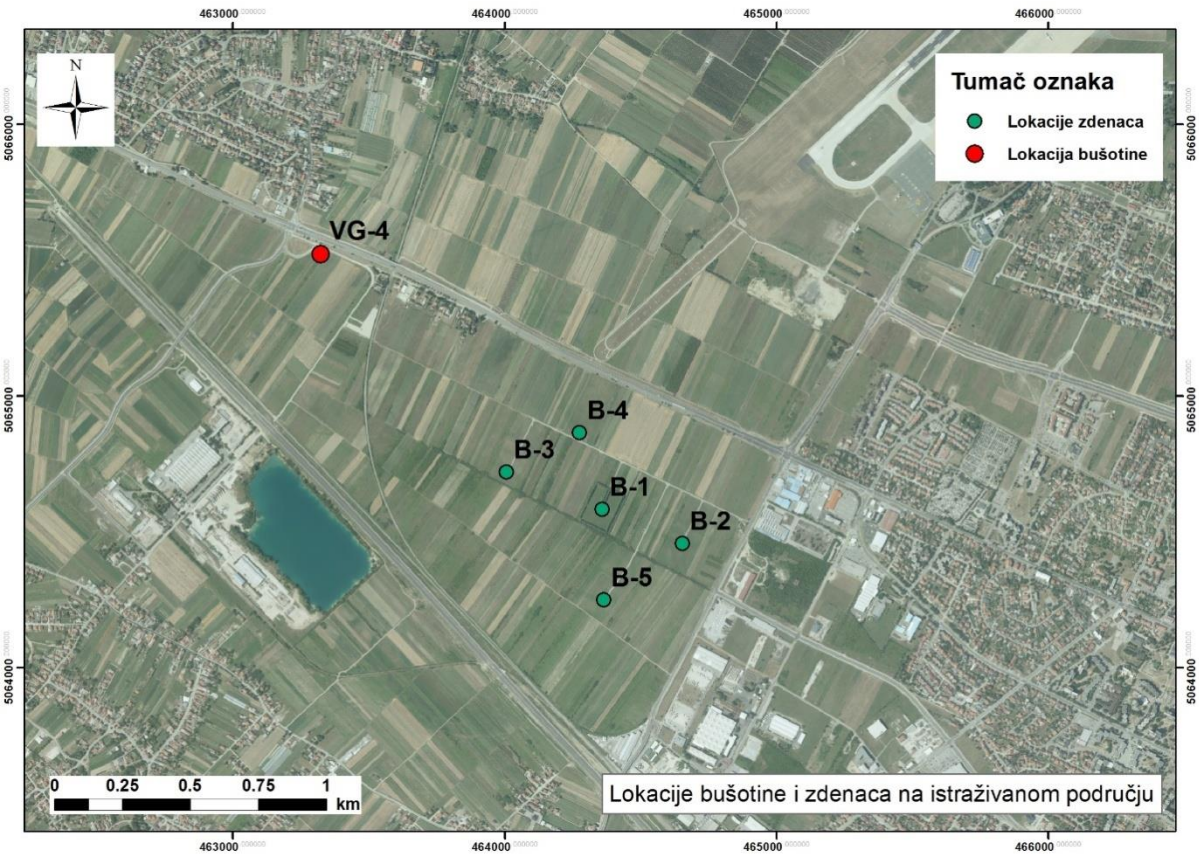
Pseudoglej nastaje većinom na području humidne klime gdje se pojavljuje višak oborinske kiše u odnosu na potrebe evapotranspiracije. Najveći dio toga tla nastaje na pleistocenskim zaravnjenim područjima s nagibom do 3 %. U gornjem dijelu pedološkog profila nalazi se slabopropusno tlo koje je praškasto glinaste do glinaste teksture i koherentne strukture. Ispod gornjeg dijela nalazi se eluvijalni pseudoglejni horizont ilovaste do pjeskovito ilovaste teksture, nestabilne strukture kojeg karakteriziraju nepovoljni vodozračni odnosi, niska opskrbljenost hranjivim tvarima i kisela reakcija tla. Na profilu dolazi do stalne izmjene uvjeta sa i bez prisutnosti stagnirajuće vode pri čemu dolazi i do izmjene redukcijsko-oksidacijskih procesa. Za pseudoglej je karakteristično vlaženje oborinskom vodom koja se teško procjeđuje. Na tom tlu se prirodno javljaju šume hrasta lužnjaka, kitnjaka i graba (Husnjak, 2014).

4. METODE ISTRAŽIVANJA

U ovom poglavlju prikazane su metode istraživanja koje su korištene pri izradi ovog rada. Metode istraživanja su podijeljene u dvije grupe. Prva grupa se odnosi na terenska istraživanja, a druga na laboratorijska istraživanja.

4.1. Terensko istraživanje

Terensko istraživanje provedeno je u proljeće 2016. godine na području vodocrpilišta Velika Gorica zapadno od grada Velike Gorice. Terensko istraživanje sastojalo se od izvođenja bušotine, uzorkovanja, opisa pedološkog profila te izdvajanja horizonata. Tijek istraživanja je fotografiran te propisno dokumentiran. Odabrana je lokacija bušotine VG-4 te su zabilježene geografske koordinate pomoću GPS uređaja (Slika 4-1).



Slika 4-1. Položaj bušotine u odnosu na vodocrpilište Velika Gorica

Lokacija bušotine VG-4 nalazi se sjeverozapadno od vodocrpilišta Velika Gorica. Dvadesetak metara od bušotine prolazi Zagrebačka cesta, a u blizini se nalazi i Zračna luka Zagreb-Pleso. Izvođenje bušotine i uzorkovanje po pedološkom profilu obavljeno je zabijanjem i vrtnjom čelične sonde okomito na površinu terena. Dubina i uzorkovanje porušenih uzoraka

tla iznosila je 120 cm. Veća dubina se nije mogla postići zbog sastava tla. Tlo je pružalo preveliki otpor pri okretanju čelične sonde. Pomoću sonde su izvađeni uzorci te poredani na plastičnu vreću uz praćenje dubine s postavljenim metrom (Slika 4-2). Nakon što je završeno uzorkovanje, izvršena je determinacija horizonata te njihov opis koji je uključivao dubinu, boju, teksturu, strukturu, prisutnost kalcijevog karbonata te prisutnost pedogenetskih tvorevina. Nakon determinacije horizonata i njihovog opisa, uzorci su preneseni u propisno obilježene PVC vrećice i uskladišteni na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu. Jedan dio volumena uzoraka je uskladišten zamrzavanjem.



Slika 4-2. Profil tla

4.2. Laboratorijske metode istraživanja

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

Oko 20 g svakog uzorka je odvojeno te zamrznuto za određivanje kationa i aniona na ionskom kromatografu. Uzorci su osušeni, homogenizirani te četvrtani. Nakon prosijavanja pomoću sita otvora 2 mm masa uzoraka je podijeljena prema potrebama pojedinih grupa laboratorijskih metoda. Odvojeno je po 100 g uzoraka za određivanje karbonata, sadržaja organske tvari, kiselosti tla (pH), električne provodljivosti tla (EC) te boje. Oko 100 grama je odvojeno za granulometrijsku analizu te za izvlačenje čestica manjih od 2 μm koje će poslužiti za određivanje mineralnog sastava pomoću rendgenske difrakcije na prahu i kapaciteta

kationske izmjene. Također, oko 100 g je odvojeno i samljeveno u ahatnom mlinu za potrebe rendgenske difrakcije na prahu (XRD) i sekvencijske ekstrakcijske analize (BCR).

Tablica 4-1. Laboratorijski brojevi i terenski nazivi uzoraka

Terenski naziv uzorka	Dubina uzorkovanja	Laboratorijski naziv uzorka
VG-4-1	0 - 20 cm	5458
VG-4-2	20 - 40 cm	5459
VG-4-3	40 - 60 cm	5460
VG-4-4	60 - 80 cm	5461
VG-4-5	80 -100 cm	5462
VG-4-6	100 - 120 cm	5463

4.2.1. Određivanje gubitka mase sušenjem

Određivanje gubitka mase sušenjem vrši se kako bi se odredio udio vlage u uzorcima tla koji su u ravnoteži s atmosferskim uvjetima u laboratoriju. Pri tim uvjetima se odvijaju i ostale analize tla. Na taj se način u proračunima pojedinih analiza tla mogu uvrstiti mase tla umanjene za udio vlage u njima. Pri određivanju gubitka mase sušenjem bitno je da je temperatura sušenja pogodna kako bi se uklonila samo fizički vezana voda (dehidratacija). Ako temperatura nije pogodna, moglo bi doći do promjene pojedinih tvari u uzorcima uslijed gubitka kemijski vezane vode (dehidroksilacija).

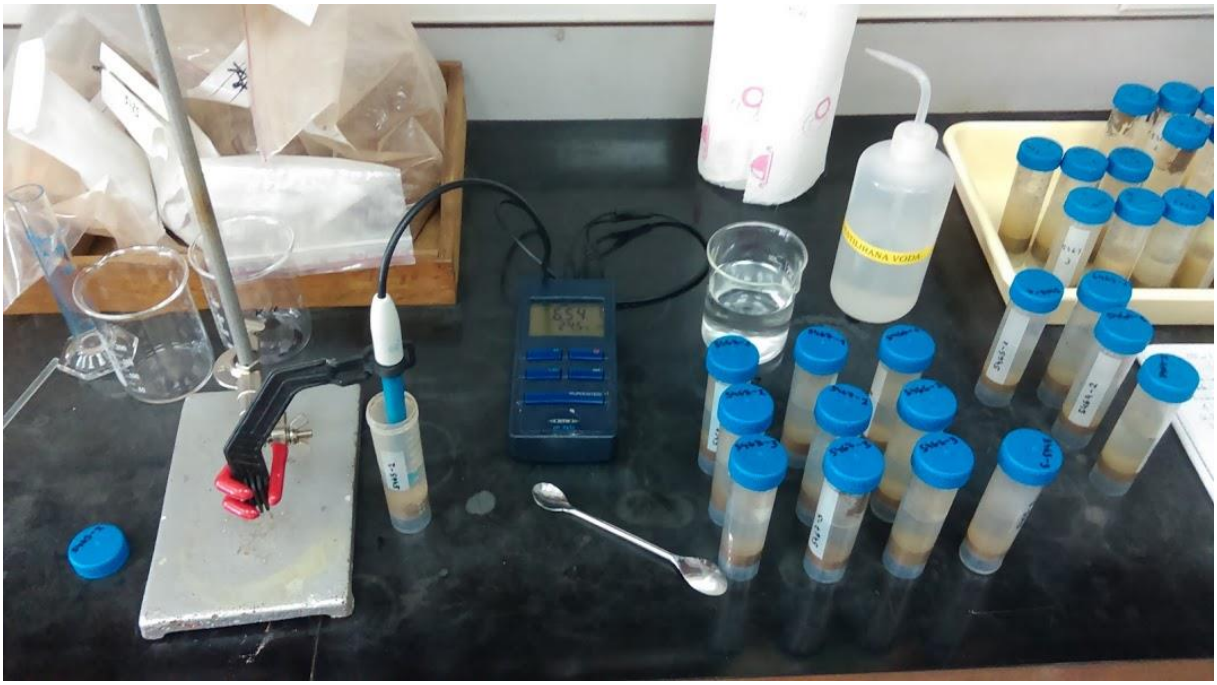
4.2.2. Određivanje kiselosti tla (pH vrijednosti)

Vrijednost pH predstavlja negativan logaritam koncentracije vodikovih iona u uzorku. Vrijednost koncentracije iona u uzorku tla ovisi o raznim procesima koji se odvijaju u tlu kao što su sorpcija, precipitacija, hidroliza te redukcijsko-oksidacijski procesi. Promjena pH vrijednosti u tlu između ostalog utječe na kapacitet ionske izmjene glina, promjenu saliniteta te topivost oksida (Zwahlen, 2004). Vrijednost pH u tlu se obično kreće između 5,6 i 7,2 (Ružičić, 2013).

Za određivanje pH u uzorcima tla korišten je instrument Mettler Toledo MPC 227 (Slika 4-3). Mjerenje je provedeno u suspenziji tla i 1 mol/L otopine kalijevog klorida u omjeru 1:5 prema HRN ISO 10390:2005 normi. Određivanje vrijednosti pH je provedeno na uzorcima tla osušenima na sobnoj temperaturi pri čemu su uzorci razmrvljeni i prosijani kroz sito promjera otvora od 2 mm. Bitno je da temperatura sušenja ne prelazi 40 °C jer u slučaju da uzorci tla sadrže sulfide, sušenje izrazito smanjuje pH. Također, visoki udjel organske tvari u uzorcima

utječe na izmjereni rezultat, a povišene koncentracije karbonata destabiliziraju suspenziju tijekom mjerenja.

.



Slika 4-3. Mjerenje pH vrijednosti (*foto*: Dražen Tumara)

4.2.3. Određivanje električne provodljivosti tla (EC)

Električna provodljivost tla određuje se kako bi se odredio sadržaj lako topivih soli i izmjenjivih kationa prisutnih u tlu jer je vrijednost električne provodljivosti proporcionalna njihovom sadržaju u tlu. Električna provodljivost se najčešće izražava u µS/cm i bilježi se na 1 decimalu. Za određivanje električne provodljivosti u uzorcima tla korišten je instrument Mettler Toledo MPC 227.

4.2.4. Određivanje sadržaja organske tvari

Organska tvar u tlu predstavlja dio tla koji potječe od biljnih i životinjskih ostataka različitog stupnja razloženosti. Sadržaj organske tvari u tlu je karakteristična i stalna veličina uvjetovana klimatskim uvjetima i kemijsko-fizikalnim svojstvima tla. Sadržaj organske tvari određen je selektivnim otapanjem vodikovim peroksidom.

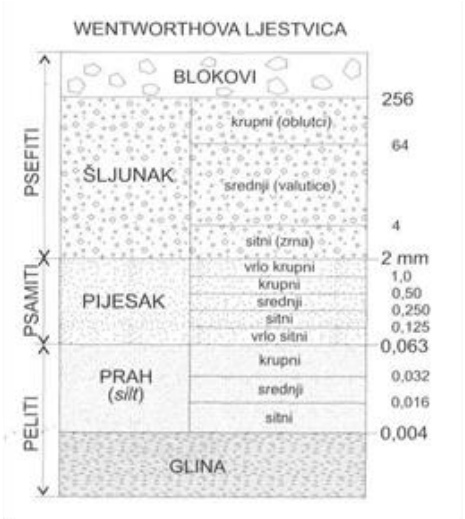
4.2.5. Granulometrijska analiza

Laboratorijsko određivanje veličine zrna u sedimentima najčešće se provodi postupcima sijanja i sedimentacijske analize. Navedeni postupci se zajedničkim imenom nazivaju granulometrijska analiza (Tišljar, 2004).

Cilj granulometrijske analize je određivanje udjela pojedinih granulometrijskih frakcija u uzorcima tla pojedinih horizonata unutar profila tla. Pojedini uzorak se najprije prosije kroz sito otvora 2 mm pri čemu dolazi do odvajanja frakcije šljunka. Frakcije pijeska različite dimenzije odvajaju se prosijavanjem kroz sita metodom mokrog sijanja. Frakcije praha i gline se određuju pipetnom metodom.

Metodom sijanja se najjednostavnije određuju veličine čestica tla. Korištenjem više sita različitih dimenzija otvora tla dobije se više frakcija čestica tla. Frakcije su ostatak koji ostaje nakon prosijavanja kroz sito i definirane su dimenzijama otvora sita iznad i ispod. Ostatak čestica koja su dimenzijom manje od najmanje dimenzija otvora sita te su prošle kroz te otvore naziva se prosjev i nalazi se u vodi u obliku suspenzije.

Pipetna metoda temelji se na Stokes-ovom zakonu koji definira brzinu padanja u mirnoj tekućini koja je to veća što su čestice krupnije. Prema tome, ako se u vodu stavi manja količina materijala tla koji ima čestice različitih dimenzija, krupnije čestice padat će brže, a sitnije sporije. Stokes-ov zakon se može koristiti u granulometrisjkoj analizi ako se pretpostavi da su da su sve čestice sferične i jednake gustoće. U ovom radu je korištena modificirana Wentworth-ova ljestvica za definiranje naziva frakcije (Slika 4-4). U odnosu na Sliku 4-4, dimenzije čestica gline su < 2 μm.



Slika 4-4. Definiranje naziva frakcije sedimenata na temelju veličine zrna prema Wentworthovoj ljestvici (Tišljar, 2004)

4.2.6. Izdvajanje frakcije < 2 μm

Nakon što je provedena granulometrijska analiza, provedeno je izdvajanje glinovite frakcije. Izdvajanje glinovite frakcije nije kvantitativno, već je izdvojeno onoliko frakcije < 2 μm koliko je bilo potrebno za daljnje analize. Izdvojena glinovita frakcija iskorištena je za određivanje kapaciteta ionske izmjene (CEC) i za rendgensku difrakciju na prahu (XRD).

Separacija glinovite frakcije je provedena na temelju Stokes-ova zakona. Odvagnuto je po 10 g uzorka koji se stavljaju u sedimentacijske cilindre od 1L. Uzorci su u sedimentacijskim cilindrima promućkani i homogenizirani. S obzirom na Stokes-ov zakon prema kojem čestice različitih dimenzija imaju različito vrijeme taloženja, u definirano vrijeme je odpipetiran volumen suspenzije koji sadrži glinovitu frakciju. Nakon toga se odpipetirani volumen osuši na vodenoj kupelji. Sedimentacijski cilindar se nadopuni do oznake od 1 L destiliranom vodom i postupak se ponavlja dok se ne izdvoji potrebna količina glinovite frakcije (Slika 4-5).



Slika 4-5. Izvlačenje frakcija < 2 μm (*foto*: Tin Borovčak)

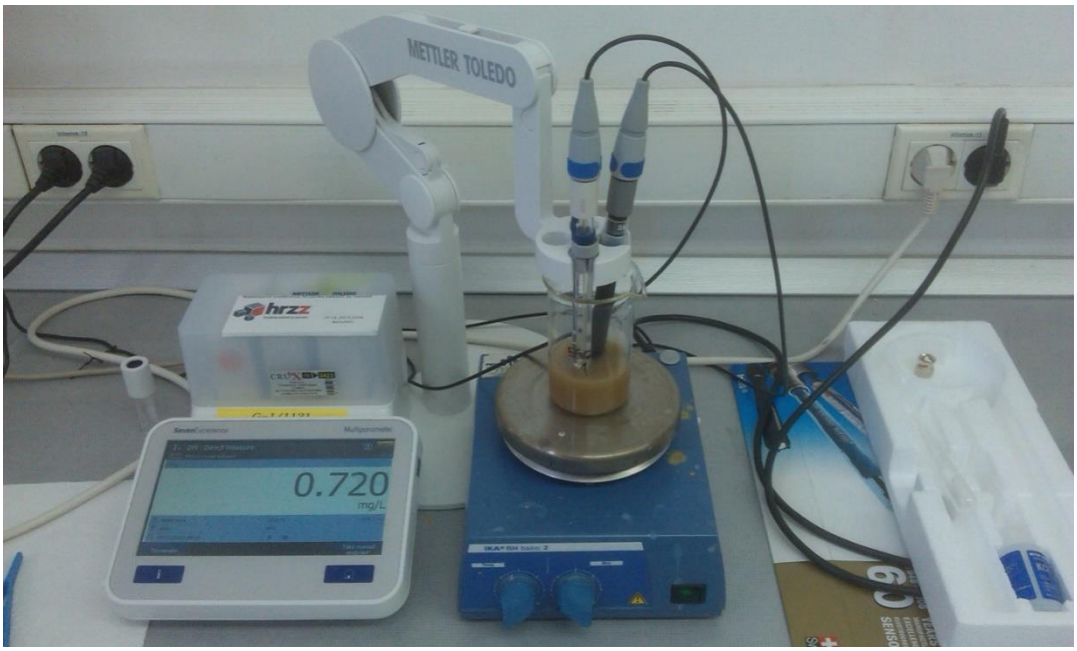
4.2.7. Određivanje kapaciteta kationske izmjene (CEC)

Kapacitet kationske izmjene može se definirati kao mjera sposobnosti tla ili glinovitog materijala da adsorbira i izmjenjuje katione. Izmjena kationa je reverzibilan proces. Kationi se mogu istisnuti nekim drugim kationima kojih ima više u otopini. Kapacitet kationske zamjene ovisi o specifičnoj površini tla i gustoći negativno nabijenih mjesta. Naboji na tim mjestima mogu biti stalni (permanentni naboj) koji su česti na mineralima glina ili su ovisni o pH vrijednosti deprotoniranih funkcionalnih grupa (varijabilni naboj). pH ovisni naboji često se nalaze kod organskih tvari i oksida (Pandžić, 2012).

Kapacitet kationske zamjene ukazuje na dva temeljna svojstva glina: specifičnu površinu i naboj na toj površini. Razlikuju se dvije vrste površina kod glina, a to su vanjska i unutarnja površina. Prema tome, kapacitet kationske zamjene daje procjenu broja iona apsorbiranih između slojeva struktura glina i broja iona adsorbiranih na vanjskim površinama. Vanjska površina ima sposobnost adsorpcije molekula vode uslijed rezidualnog površinskog naboja, dok kod unutarnje površine glina molekule vode su apsorbirane (međuslojna voda) između silikatnih strukturnih slojeva i obično su asocirane sa zamjenjivim kationima (Lulić, 2015). Kapacitet kationske izmjene kod minerala glina ovisi o tipu gline. Najviši je kod vermikulita i smektita, niži kod illita, a najniži kod kaolinita.

U ovom radu kapacitet kationske izmjene je određen pomoću amonijeve ion-selektivne elektrode (Slika 4-6). Za upotrebu metode potrebno je 50 mg NH_4^+ saturiranog uzorka, a moguće je određivanje kapaciteta kationske izmjene do vrijednosti 0,01 meq/100g uzorka. Metoda se temelji na dispergiranosti NH_4^+ saturiranog uzorka u destiliranoj vodi gdje dodatkom NaOH dolazi do konverzije amonijevih kationa (Busenberg i Clemency, 1973):

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O. \qquad (4\text{-}1)$$



Slika 4-6. Mjerenje kapaciteta kationske izmjene (*foto*: Dražen Tumara)

Kapacitet kationske izmjene se računa prema formuli:

$$\mathrm{CEC} = \frac{\mathrm{C(NH_3)} * \mathrm{V(suspenzija)}}{\mathrm{w(uzorak)} * \mathrm{f}} \quad (4\text{-}2)$$

pri čemu je:

CEC – vrijednost kapaciteta kationske izmjene (meq/100g);

c – koncentracija amonijaka (mol/L);

V – volumen suspenzije (ml);

w – masa uzorka (mg);

f – faktor konverzije, $f=10^{-5}$.

4.2.8. Selektivno otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera

Terenskim ispitivanjem (pomoću HCl) određeno je da u uzorcima postoji određena količina karbonata što je i potvrđeno metodom rendgenske difrakcije na originalnom uzorku. Uzorci su otapani u pH 4,5 NaOAc/HAc kako bi se otopili samo karbonati, odnosno vapnenac i dolomit. Primjenom jačih kiselina došlo bi do otapanja i drugih minerala. Pufer se dodaje uzorku kako ne bi došlo do oštećenja strukture minerala gline. Reakcijom karbonata i kiseline nastaju topive soli, voda i CO_2:

$$\mathrm{CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2}. \quad (4\text{-}3)$$

4.2.9. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)

Provedena je sekvencijska ekstrakcijska analiza u 4 koraka prema uputama Europske radne grupe (*eng. European Comunity Bureau of Reference*, BCR). Analiza predstavlja standard za određivanje elemenata u tlu. Najčešće se upotrebljava za određivanje metala u frakcijama uzoraka tla (Rose i Suhr, 1971; Hoffman i Fletcher, 1979). Korištenje sekvencijske ekstrakcijske analize povećava geokemijski značaj podataka te olakšava razlikovanje litoloških od ekoloških efekata. Analizom se određuju glavna mjesta vezanja metala u tragovima te se time omogućava bolje razumijevanje geokemijskih procesa, predviđanje mogućnosti remobilizacije, određivanje dostupnosti elemenata biljkama te definira izvore pojedinih elemenata (klastična disperzija, atmosferski ili hidromorfni transport) (Pandžić, 2012). Temelj sekvencijske ekstrakcijske analize je provedba analiza u više koraka. Prema tome, osnovna pretpostavka je da reagensi koji se koriste u pojedinim koracima otapaju samo jednu fazu, a druge ne. Cilj je simulirati prirodne uvjete što predstavlja problem jer su u prirodi reagensi slabi, a reakcije spore dok se tijekom analize koriste jači reagensi pri čemu je odvijanje reakcija brže.

Stoga je potrebno što bolje odabirati reagense jer se mogućnosti ekstrakcijskog sredstva razlikuju ovisno o sastavu uzorka (Fletcher, 1981). Za analizu bi bilo najbolje kad bi upotrijebljeni reagensi bili osjetljivi na samo jednu od faza koje nose metale u tragovima u tlu. Kod sekvencijske ekstrakcijske analize reagensi se primjenjuju u seriji. Pri tome dolazi do selektivnog otapanja određenog mineraloškog sastojka. Svaki korak analize je kemijski snažniji od prethodnog i najprije se otapa najnestabilnija, izmjenjiva frakcija. Nakon nje dolazi do otapanja reducirajuće, oksidirajuće te rezidualne frakcije (Pandžić, 2012).

Svi koraci analize se temelje na tome da se mala količina pripremljenog uzorka tla stavi u kivetu za centrifugu, zatim se prelije s reagensom ovisno o koraku analize. Nakon toga se odvija kemijska reakcija. Nakon definiranog vremena neotopljeni ostatak se odvaja centrifugiranjem ili filtriranjem. Otopina se odvaja za analizu, a neotopljeni ostatak se koristi u sljedećem koraku sekvencijske ekstrakcijske analize.

Sekvencijska ekstrakcijska analiza u ovom radu napravljena kako bi se odredile koncentracije bakra (Cu), kadmija (Cd), olova (Pb) i cinka (Zn) u 4 frakcije: (1) frakciji topivoj u kiselini (npr. karbonati), (2) oksidativnoj frakciji (npr. Fe/Mn oksida i hidroksida), (3) reduktivnoj frakciji (npr. organska tvar i sulfidi) te (4) rezidualnoj frakciji (Tablica 4-2).

Tablica 4-2. Koraci sekvencijske ekstrakcijske analize (Rauret i dr., 2001)

Korak	Oznaka	Reagens/koncentracija/pH	Sedimentna faza
1	CARB	Octena kiselina (CH_3COOH), 0,11 mol/L	topiva u kiselini (npr. karbonati)
2	FEMN	Hidroksilamonij klorid ($NH_2OH*HCl$), 0,5 mol/L, pH 2	Oksidativna (npr. Fe/Mn oksidi)
3	OR/SUL	Vodikov peroksid (H_2O_2), 8,8 mol/L Amonijev acetat (NH_4OOCCH_3), 1 mol/L, pH 2	Reduktivna (npr. organska i sulfidi)
4	RES	Zlatotopka, 7 ml HCl + 2-3 ml konc. HNO_3	Rezidualna

1. korak:

Za otapanje karbonatne frakcije (CARB) koristila se octena kiselina. Karbonatna frakcija je vrlo osjetljiva na promjenu pH vrijednosti te pH vrijednost mora biti dovoljno visoka da ne djeluje na manganske i željezne okside, ali i dovoljno niska da se karbonati otope. Kalcij i magnezij se u znatnim koncentracijama pojavljuju i u sljedećim frakcijama, što je dokaz da se dolomit sporije i teže otapa od kalcita. Osim karbonatne frakcije, u ovom koraku se zbog

sniženja pH otapaju i drugi spojevi koji jako ovise o pH. Radi se o nestabilnim metalno-organskim kompleksima. Vrijeme tretiranja reagensom, odnosno vrijeme trajanja reakcije ovisi o veličini uzorka, veličini čestica te o postotku i tipu karbonata.

2. korak:

Frakcija željeznih i manganskih oksida i hidroksida (FeMn) sastoji se od željezovih i manganovih oksida i hidroksida koji se nalaze u obliku nodula, konkrecija, veziva ili prevlaka na česticama. Navedeni oksidi i hidroksidi su termodinamički nestabilni u reduktivnim uvjetima te se otapaju u reagensima koji reduciraju. U ovom koraku se najčešće koriste dva para reagensa: hidroksilamin hidroklorid i octena kiselina te natrijev ditionit i citrat (Anderson i Jenne, 1970). U ovoj analizi korišten je hidroksilamonij klorid. Općenito, FeMn frakcija se prema otapanju dijeli na dvije do tri frakcije: frakcija manganovih oksida, frakcija amorfnih željezovih oksida i frakcija kristaliziranih željezovih oksida (Chao i Theobald, 1976).

3. korak:

Otapanje organsko – sulfidne frakcije (OR/SUL) temelji se na mobilizaciji elemenata u tragovima koji su vezani na organske i sulfidne spojeve. Metali u tragovima mogu u tlu biti vezani za različite forme organske tvari (živuće organizme, detritus, prevlake na mineralnim česticama i dr.). Kada vladaju oksidacijski uvjeti, dolazi do raspada organske tvari, a elementi u tragovima se mobiliziraju. U ovom koraku je kao reagens korišten vodikov peroksid, iako ne otapa sve organske spojeve (Pandžić, 2012).

4. korak:

Nakon mobilizacije elemenata u prethodne tri frakcije, u zadnjem koraku se otapaju primarni i sekundarni minerali koji uklapaju metale u tragovima u svoje kristalne rešetke. Zadnji korak odnosi se na rezidualnu frakciju (RES). S obzirom da se radi o metalima čvrsto uklopljenim u kristalnu rešetku, teško dolazi do njihovog otapanja u prirodnim uvjetima. Iz toga razloga se za njihovo otapanje u laboratorijskim uvjetima koriste kombinacije jakih kiselina (dušična, klorovodična, perkloratna, fluorovodična) u uvjetima povišenih temperatura i/ili pritisaka. U četvrtom koraku sekvencijske ekstrakcijske analize korištena je zlatotopka koja se sastoji od klorovodične i dušične kiseline u omjeru 3:1 (Slika 4-7).



Slika 4-7. Filtriranje uzoraka tijekom sekvencijska ekstrakcijske analize (BCR) (*foto*: Tin Borovčak)

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

Atomska apsorpcijska spektrometrija je analitička metoda koja služi za određivanje koncentracija elemenata koji se u uzorcima nalaze u tragovima. Temelji se na apsorpciji svjetlosnog zračenja slobodnim atomima koji se nalaze u plinovitom stanju. Selektivnost atomske apsorpcijske spektrometrije temelji se na tome da svaki kemijski element ima drugačiji linijski spektar koji karakterizira određena valna duljina. Atomi u slobodnom stanju apsorbiraju i emitiraju elektromagnetno zračenje točno određene valne duljine (Tumara, 2016).

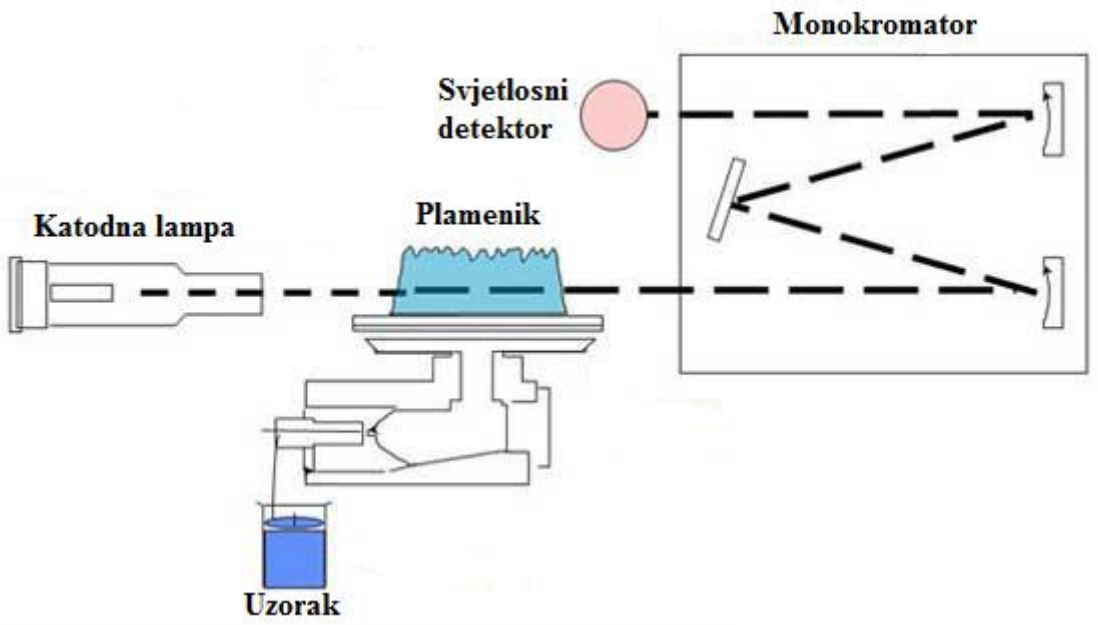
Analiza se odvija u atomskom apsorpcijskom spektrometru koji se sastoji od izvora zračenja (katoda), plamene ćelije za atomizaciju uzoraka, monokromatora, detektora te računalnog programa.

Općenito, postoje tri metode atomske apsorpcijske spektrometrije:

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

Za određivanje koncentracije bakra (Cu), kadmija (Cd), olova (Pb) i cinka (Zn) u uzorcima je korištena plamena tehnika atomske apsorpcije (FAAS). Za navedenu tehniku je karakteristično da se tekući uzorak usisa, raspršti i pomiješa sa zapaljivim plinovima (zrak i acetilen).

Nakon što se atomi elemenata iz uzoraka dovedu u atomizirano stanje, obasjavaju se elektromagnetskim zračenjem određenih valnih duljina za element koji se želi analizirati. Za izvor zračenja se koristi šuplja katodna lampa koja sadrži wolframsku anodu i šuplju katodu izrađenu od elemenata koji se analiziraju u pripremljenim uzorcima. Elektromagnetsko zračenje emitirano iz atoma elemenata u atomiziranom stanju prolazi iz lampe kroz uzorak koji se nalazi u plamenu (Tumara, 2016). Na Slici 4-8 nalazi se pojednostavljen modificirani prikaz atomske-apsorpcijske spektrometrije.



Slika 4-8. Pojednostavljeni prikaz AAS (modificirano prema Agilent's Chemical Analysis Group, 2011)

Za određivanje koncentracije elementa potrebno je konstruirati kalibracijsku krivulju mjerenjem apsorbancije uzoraka poznatih koncentracija, tj. standardnih otopina. Apsorbanciju predstavlja količina apsorbirane svjetlosti, a proporcionalna je broju atoma analiziranog elementa u analiziranom uzorku.

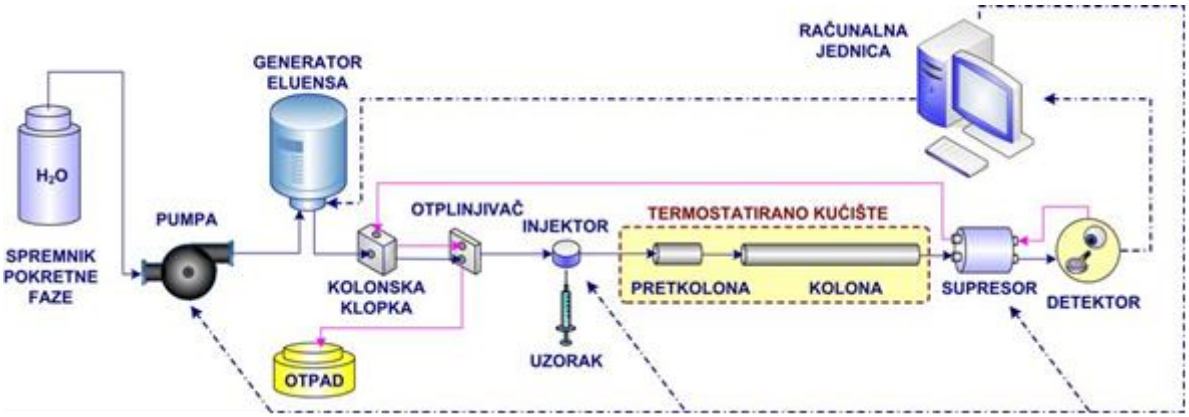
Za analizu uzoraka u ovom radu je korišten atomski apsorpcijski spektrometar Perkin Elmer Aanalyst 700 (Slika 4-9).



Slika 4-9. Atomski spektrometar PerkinsElmer AAnalyst 700 (*foto*: Dražen Tumara)

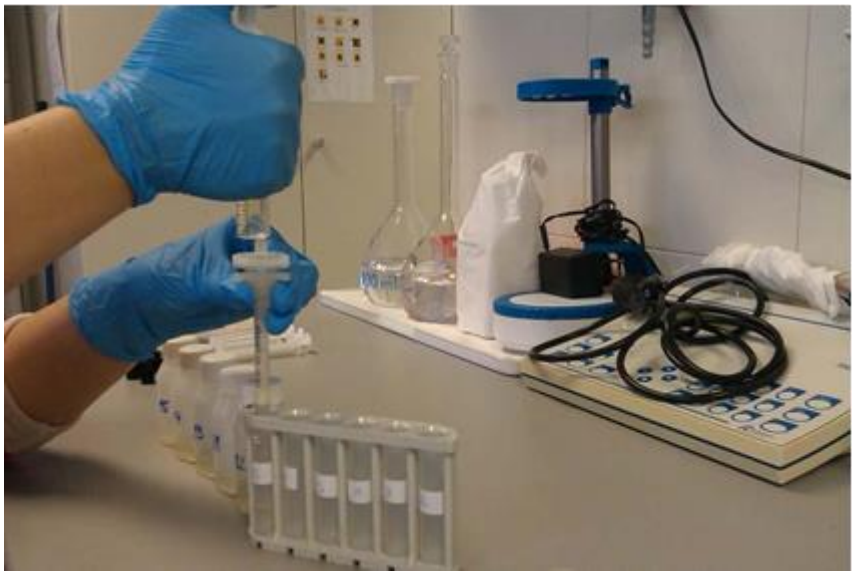
4.2.11. Određivanje kationa i aniona pomoću ionske kromatografije

Određivanje aniona i kationu na prethodno zamrznutim uzorcima tla provedena je pomoću metode ionske kromatografije. Ionska kromatografija je dio tekućinske kromatografske tehnike pomoću koje se ioni mogu razdvajati na koloni te detektirati. Ionska kromatografija temelji se na fenomenu ionske izmjene na nepokretnoj fazi s aktivnim pozitivno ili negativno nabijenim funkcionalnim grupama. Metoda se odlikuje se visokom selektivnošću, osjetljivošću, brzinom i simultanom detekcijom (Weiss, 2004). Sastavni dijelovi kromatografskog sustava su: spremnik pokretne faze, pumpa, generator efluensa, kolonska klopka, otplinjavač, injektor uzorka, termostatirano kučište s pretkolonom i kolonom, supresor, detektor te računalna jedinica (Slika 4-10) (Bolanča i Ukić, 2013).



Slika 4-10. Shematski prikaz sustava ionske kromatografije (Bolanča i Ukić, 2013)

Uzorci se prije postupka mjerenja filtriraju kroz membranu tzv. cartridge kako bi se iz ekstrakta tla adsorbirala organska onečišćenja. Adsorpcijom organskih onečišćenja čuva se radni vijek separacijske kolone, a to se provodi kolonoma s aktivnim ugljenom (Slika 4-11).



Slika 4-11. Filtriranje uzoraka (Ružičić, 2013)

Kationi i anioni kvantificirani su uz pomoć programskog paketa Dionex PeakNet 6 izračunom površine ispod pika (μS/min), koja je proporcionalna njihovoj koncentraciji. Identifikacija kationa i aniona utvrđena je vremenom zadržavanja iona u koloni odnosno usporedbom vremena njihovog zadržavanja u uzorku s vremenom zadržavanja odgovarajućih iona standarda (Ružičić, 2013).Ovom metodom analizirane su koncentracije natrija (Na^+), kalija (K^+), amonijevih iona (NH_4^+), magnezija (Mg^{2+}) i kalcija (Ca^{2+}) te klorida (Cl^-), nitrata (NO_3^-), nitrita (NO_2^-) i sulfata (SO_4^{2-}) u uzorcima tla s područja vodocrpilišta Velika Gorica (Slika 4-12)



Slika 4-12. Ionski kromatograf (*foto*: Tin Borovčak)

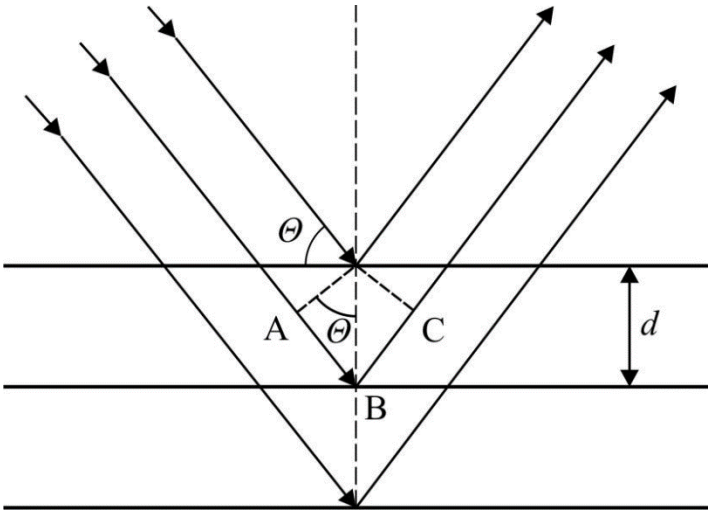
4.2.12. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD)

Analiza mineralnog sastava uzoraka tla s područja vodocrpilišta Velika Gorica provedena je korištenjem metode rendgenske difrakcije na prahu. Rendgenska difrakcija na prahu je nedestruktivna, relativno jeftina metoda te pruža precizne i točne rezultate. Navedena metoda predstavlja najznačajniju fizikalnu metodu određivanja mineralne vrste te kristalne strukture krute tvari, a temelji se na upotrebi rendgenskih zraka i njihovoj difrakciji. Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi reda veličine 10^{-10} m (0,1 nm=1Å). Za dobivanje rendgenskih zraka koriste se rendgenske cijevi. Elektroni koji izlaze iz užarene katode ubrzani su velikom razlikom potencijala i velikom brzinom udaraju u anodu. Elektroni najčešće ne gube svoju energiju odjednom, nego se uzastopno sudaraju s nekoliko atoma prilikom čega dolazi do stupnjevitog gubitka energija. Na taj način nastaje „bijelo zračenje“, odnosno kontinuirani spektar koji ima oštru granicu u kratkovalnom području. U slučaju kad upadni elektron ima dovoljnu veliku energiju da izbije jedan od unutarnjih elektrona u atomu anode u viši energijski nivo ili potpuno iz atoma, nastaje linijski spektar koji je karakterističan za materijal anode. Rendgenske zrake prolaze kroz gotovo sve tvari. Pri prolazu njihov intenzitet slabi. Slabljenje intenziteta je uzrokovano apsorpcijom i raspršenjem (difrakcijom) zračenja na atomima tvari. U većini metoda rendgenske difrakcijske analize koristi se monokromatsko *Kα* zračenje koje se dobiva pomoću odgovarajućeg filtra. Za zračenje Cu-anode najpogodniji je Ni-filtar, koji osim što znatno apsorbira „bijelo zračenje“, gotovo potpuno apsorbira i *Kβ* zračenje. Na taj način se

dobije znatno monokromatizirano Cu$K\alpha$ zračenje koje se koristi u rendgenskoj difrakcijskoj analizi. Osnovna periodičnost kristalne rešetke je reda veličine valne duljine rendgenskih zraka. To omogućuje pojavu difrakcije: u nizu prostornih smjerova određenih periodičnošću i simetrijom kristala pojavljuju se difrakcijski maksimumi dovoljnog intenziteta da se mogu detektirati. Raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru, registriran na filmu ili pomoću brojača, naziva se *difrakcijska slika*.

U trodimenzionalnom kristalu (kristalna rešetka) doći će do pojave difrakcije samo kod određenih valnih duljina ili uz monokromatsko zračenje kod određenih orijentacija kristala (rešetke) prema upadnom snopu (Slovenec, 2011).

Pojava difrakcije rendgenskih zraka u trodimenzionalnoj rešetki kristala može se objasniti refleksijom zraka na skupovima mrežnih ravnina. Ako na skup mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom d pada snop paralelnih monokromatskih rendgenskih zraka pod kutom θ, tada će zrake zbog svoje prodornosti prolaziti kroz kristal, ali će se jedan dio zraka reflektirati na mrežnim ravninama i to pod istim kutom, θ (Slika 4-13) (Slovenec, 2011).



Slika 4-13. Grafički prikaz Braggovog zakona (Slovenec, 2011)

Razlika u hodu, Δ između zrake koja se reflektira na prvoj i zrake koja se reflektira na drugoj, susjednoj mrežnoj ravnini jednaka je:

$$\Delta = AB + BC = 2AB$$

$$AB = d \sin\theta \qquad (4\text{-}4)$$

$$\Delta = 2AB = 2d \sin\theta$$

Ako je ta razlika λ ili cjelobrojni višekratnik λ, zrake reflektirane na mrežnim ravninama interferencijom će se pojačati. Prema Bragg-ovom zakonu, do refleksa na nekom skupu mrežnih ravnina (*hkl*) s međumrežnim razmakom d_{hkl} dolazi samo uz onaj kut θ_{hkl} za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \qquad (4\text{-}5)$$

Difrakcijske slike snimljene su pomoću Philipsovog difraktometra 1710 s Bragg Brentano geometrijom te Cu$K\alpha$ zračenjem (U=40 kV, I=30mA).

Osušeni uzorci, usitnjeni u prah u ahatnom mlinu i homogenizirani, izloženi su monokromatskom zračenju, a kao rezultat su dobiveni difrakcijske slike na kojima su vidljivi pikovi pomoću kojih se interpretacijom može odrediti mineraloški sastav uzoraka.

Difrakcijska slika se obično snima od 2°2θ (oko 30 Å) do 40°2θ (oko 2 Å). 060 refleks se nalazi na približno 1,5 Å ili 60°2θ (kod Cu zračenja), a koristi se za određivanje sastava ili za razlikovanje dioktaedrijskih od trioktaedrijskih minerala. Linija d_{060}>1,54 Å ukazuje na prisutnost trioktaedrijskog bubrećeg minerala, a d_{060} < 1,54 Å ukazuje na prisutnost dioktaedrijskog bubrećeg minerala. Za dobro kristalizirane uzorke, u kojima postoji prostorna uređenost rešetke, difrakcijske linije su oštre i gotovo simetrične (Sedak, 2015). Svaka kristalna tvar ima svoju karakterističnu difrakcijsku sliku praha i zbog toga je metoda rendgenske difrakcije na prahu najtočnija metoda identifikacije kristalnih tvari. Kod identifikacije, difrakcijska slika uzorka se uspoređuje s difrakcijskim slikama pojedinačnih standardnih uzoraka kristalnih tvari u programu Powder Diffraction File (PDF) (Slovenec, 2011).

Pomoću rendgenske snimke na prahu snimljeni su originalni uzorci (< 2 mm), netopivi ostatci nakon selektivnog otapanja karbonata te frakcija čestica < 2 μm nakon izvlačenja.

Kako se pikovi pojedinih minerala preklapaju, za precizniju interpretaciju provedeni su dodatni tretmani nakon kojih su ponovno napravljene rendgenske snimke:

- Otapanje u 5% CH_3COOH,
- Otapanje u glicerolu,
- Otapanje u etilen-glikolu,
- Tretman žarenjem na 600 °C,
- Tretman žarenjem na 650 °C,
- Otapanje u 18 % HCl 1:1.

4.3. Kabinetske metode istraživanja

4.3.1. Statističke metode

Nakon provedenih laboratorijskih analiza, izračunati su statistički parametri njihovih rezultata: srednja vrijednost, standardna devijacija, minimum te maksimum dobivenih vrijednosti. To su statistički parametri koji se najčešće koriste pri statističkoj obradi podataka.

Srednja vrijednost ili aritmetička sredina je vrijednost koja je dobivena dijeljenjem zbroja vrijednosti promatranog obilježja s njihovim brojem. Radi se o prosječnoj vrijednosti svih jedinica skupa podataka i njome se izravnavaju apsolutne razlike između podataka promatranog skupa podataka.

Standardna devijacija predstavlja mjeru raspršenosti podataka u skupu podataka. Standardna devijacija je prosječno odstupanje od prosjeka u apsolutnom iznosu.

Parametri minimum i maksimum predstavljaju najmanju i najveću vrijednost unutar skupa podataka.

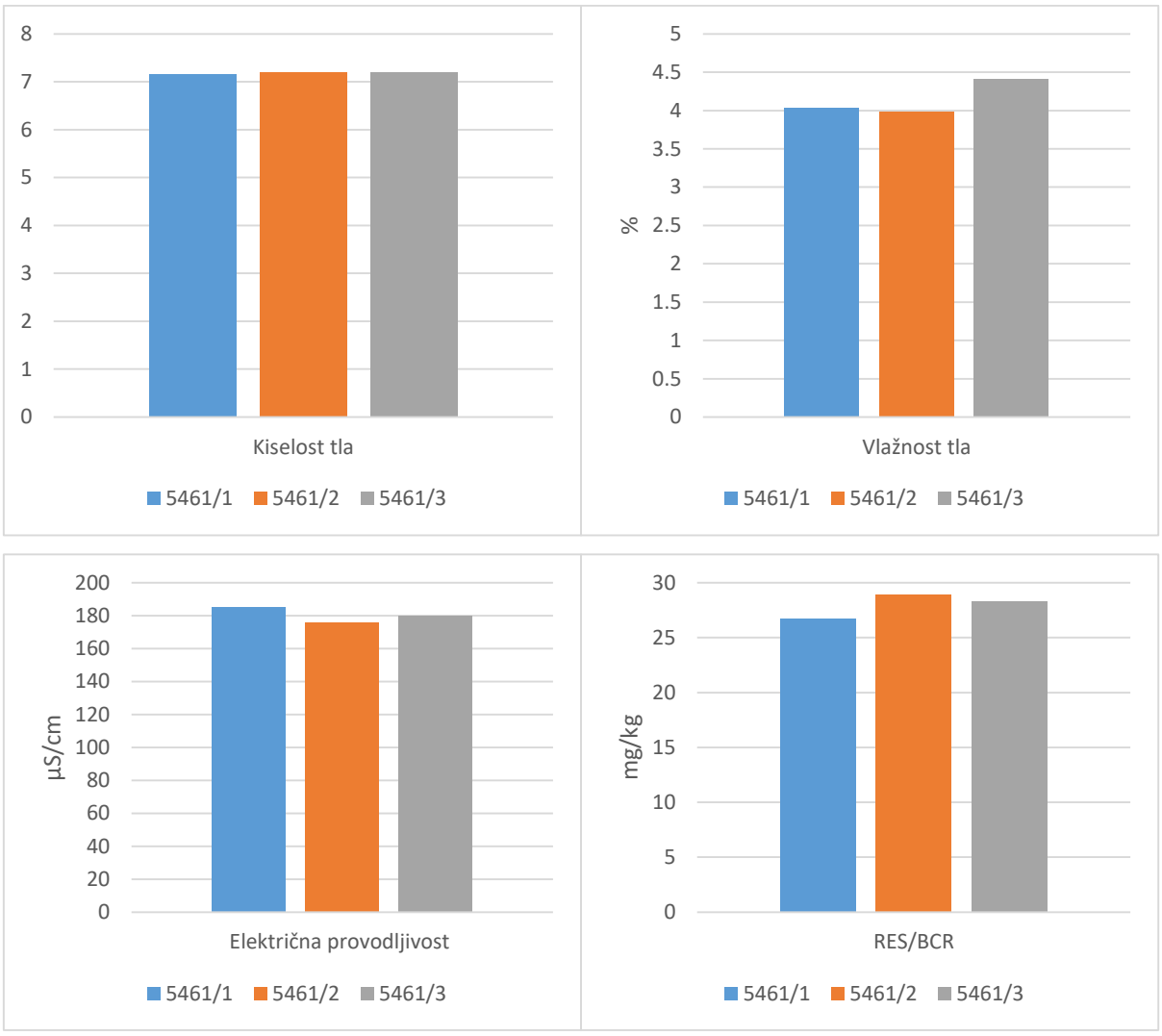
4.3.2. Preciznost

Preciznost pri izvođenju laboratorijskih metoda kontrolirana je na temelju tri poduzorka, odnosno paralelnih analiza serija uzoraka. Tablica 4-3 prikazuje rezultate tri paralelne analize kiselosti tla (pH), električne provodljivosti tla (EC), vlažnosti (%) i koncentracije Cu (mg/kg) u rezidualnoj frakciji (RES/BCR) uzorka tla laboratorijske oznake 5461.

Tablica 4-3. Izmjerene vrijednosti kiselosti tla (pH), električne provodljivosti (µS/cm), vlažnosti tla (%) i koncentracije Cu (mg/kg) u rezidualnoj frakciji (RES/BCR) za uzorak tla 5461

Oznaka uzorka/paralelnog uzorka	Kiselost tla (pH)	Električna provodljivost (µS/cm)	Vlažnost (%)	RES/BCR Cu (mg/kg)
5461/1	7,16	185,5	4,03	26,70
5461/2	7,21	175,7	3,99	28,93
5461/3	7,21	180	4,41	28,35
Srednja vrijednost	7,19	180,40	4,14	27,99
Standardna devijacija	0,03	4,91	0,23	1,16

Grafički prikaz izmjerenih vrijednosti kiselosti tla (pH), električne provodljivosti (µS/cm), vlažnosti tla (%) i koncentracije Cu (mg/kg) u rezidualnoj frakciji (RES/BCR za uzorak tla 5461 nalazi se na Slici 4-14.



Slika 4-14. Grafički prikaz izmjerenih vrijednosti kiselosti tla (pH), električne provodljivosti (µS/cm), vlažnosti tla (%) i koncentracije Cu (mg/kg) u rezidualnoj frakciji (RES/BCR) kod paralelnih mjerenja za uzorak tla 5461

5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

5.1. Pedološki opis profila

Bušotina je izvedena na zemljištu koje se koristi kao livada. Ukupna debljina pedološkog profila iznosi 120 cm. Nakon provedenog uzorkovanja, na temelju terenskih istraživanja, uzorci tla su determinirani i podijeljeni na horizonte. Pedološki profil tla je prema karakteristikama podijeljen na horizonte A i B. Horizont A nalazi se uz površinu, na dubini od 0 do 20 cm, a horizont B se nalazi na dubini od 20 do 120 cm. Za teksturu oba horizonta može se reći da se radi o glinastoj ilovači. U odnosu na B horizont, za horizont A karakteristična je pojava organskog materijala, odnosno korijenja biljnog porijekla. Na dubini od 20 do 60 cm vidljiva je umjerena karbonatna reakcija matriksa tla uslijed ispitivanja 10 % -tnom klorovodičnom kiselinom. Na dubini od 10 do 50 cm zabilježene se redoks koncentracije koje su rezultirale nakupinama tla crvenkasto-smeđe boje. Boja uzoraka tla na pedološkom profilu je određena prema Munsell-ovom dijagramu i kreće se od maslinaste do tamnomaslinasto-sive (Tablica 5-1).

Tablica 5-1. Determinacija uzoraka i boje tla

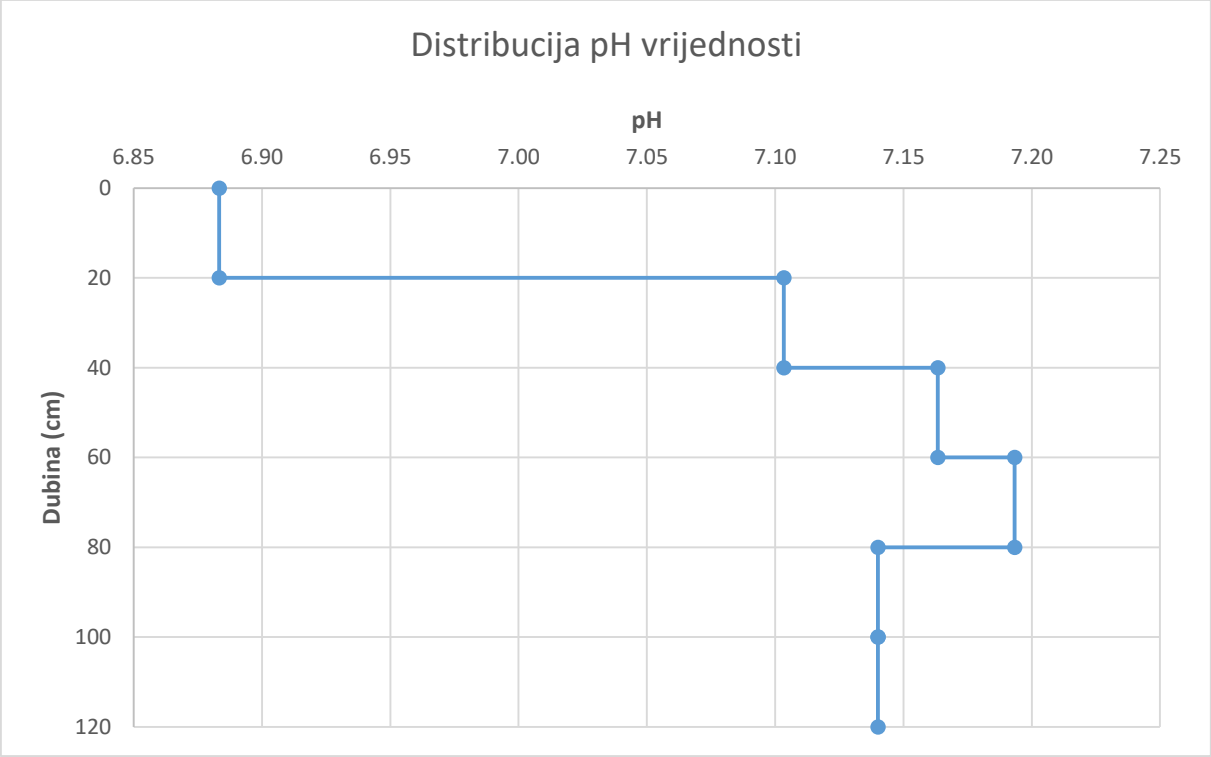
Terenska oznaka uzorka	Horizonti tla	Dubina uzorkovanja (cm)	Boja u mokrom stanju prema Munsellu	Boja u mokrom stanju
VG-4-1	A	0-20	5Y/4/2	Maslinasto-siva
VG-4-2	B	20-40	5Y/4/3	Maslinasta
VG-4-3	B	40-60	5Y/4/3	Maslinasta
VG-4-4	B	60-80	5Y/4/3	Maslinasta
VG-4-5	B	80-100	5Y/3/2	Tamnomaslinasto-siva
VG-4-6	B	100-120	5Y/3/2	Tamnomaslinasto- siva

5.2. Rezultati određivanja kiselosti tla (pH vrijednosti)

Rezultati određivanja kiselosti tla pokazali su da se pH vrijednosti na pedološkom profilu kreću između 6,88 i 7,19 (Tablica 5-2, Slika 5-1). Radi se o priličnoj ujednačenosti kiselosti tla duž cijelog pedološkog profila. Od mjerenih vrijednosti odskače površinski uzorak tla (0-20 cm) koji je blago kiseo, dok su ostali uzorci tla (20-120 cm) blago lužnati. Porastom dubine zabilježen je blagi pH vrijednosti.

Tablica 5-2. Raspodjela pH vrijednosti na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	pH u otopini $CaCl_2$
VG-4-1	5458	0-20	6,88
VG-4-2	5459	20-40	7,10
VG-4-3	5460	40-60	7,16
VG-4-4	5461	60-80	7,19
VG-4-5	5462	80-100	7,14
VG-4-6	5463	100-120	7,14



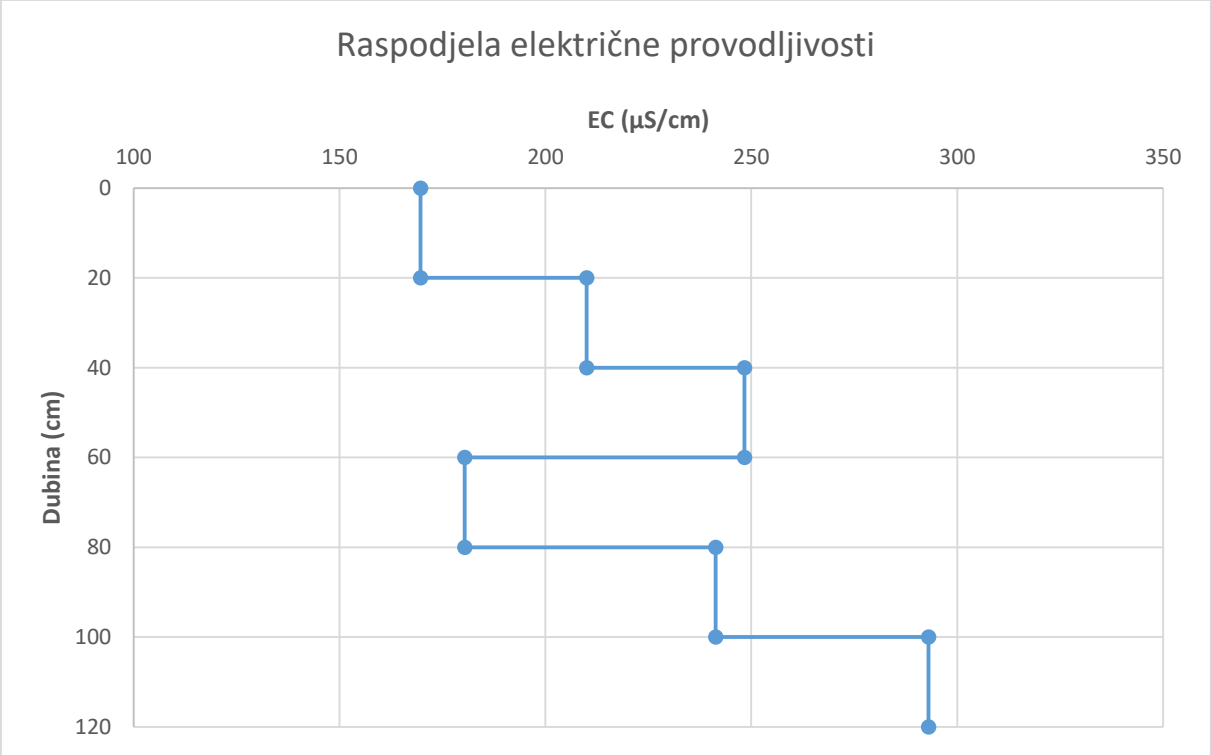
Slika 5-1. Grafički prikaz distribucije pH vrijednosti na pedološkom profilu

5.3. Rezultati određivanja električne provodljivosti tla (EC vrijednosti)

Prema rezultatima određivanja električne provodljivosti vidljivo je da su vrijednosti električne vodljivosti relativne niske i ustaljene. Raspon vrijednosti električne provodljivosti kreće se između 169,6 i 293,0 µS/cm (Tablica 5-3, Slika 5-2). Najmanja vrijednost električne provodljivosti određena je u površinskom sloju (0-20 cm), a najveća u najdubljem analiziranom sloju (100-120 cm). Porastom dubine dolazi do blagog porasta električne provodljivosti.

Tablica 5-3. Raspodjela EC (µS/cm) vrijednosti na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Električna provodljivost (µS/cm)
VG-4-1	5458	0-20	169,6
VG-4-2	5459	20-40	210,0
VG-4-3	5460	40-60	248,3
VG-4-4	5461	60-80	180,4
VG-4-5	5462	80-100	241,3
VG-4-6	5463	100-120	293,0



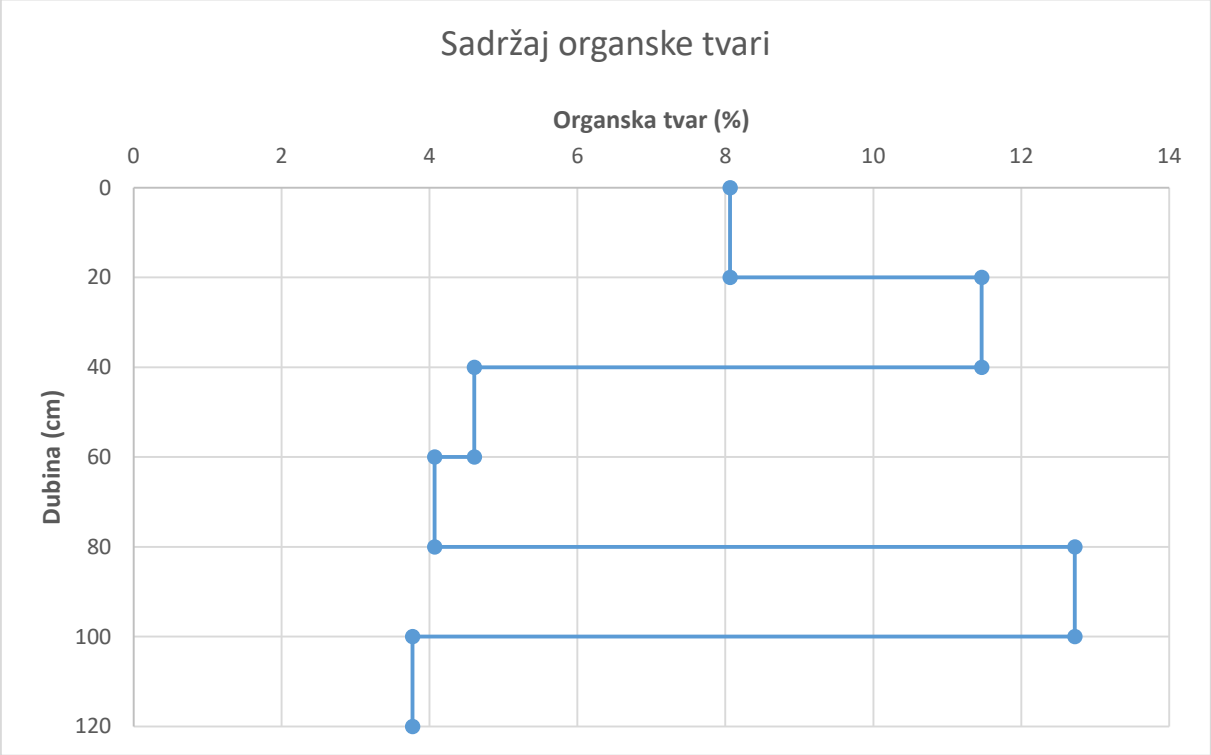
Slika 5-2. Grafički prikaz raspodjele električne provodljivosti (µS/cm) na pedološkom profilu

5.4. Rezultati određivanja sadržaja organske tvari

Na Tablici 5-4 i Slici 5-3 mogu se vidjeti rezultati određivanja sadržaja organske tvari (%) u uzorcima tla na pedološkom profilu. Sadržaj organske tvari kreće se od 3,77 do 12,72 %. Porastom dubine generalno dolazi do pada vrijednosti sadržaja organske tvari.

Tablica 5-4. Raspodjela sadržaja organske tvari (%) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Organska tvar (%)
VG-4-1	5458	0-20	8,06
VG-4-2	5459	20-40	11,46
VG-4-3	5460	40-60	4,60
VG-4-4	5461	60-80	4,07
VG-4-5	5462	80-100	12,72
VG-4-6	5463	100-120	3,77



Slika 5-3. Grafički prikaz distribucije sadržaja organske tvari (%) na pedološkom profilu

5.5. Rezultati granulometrijske analize

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

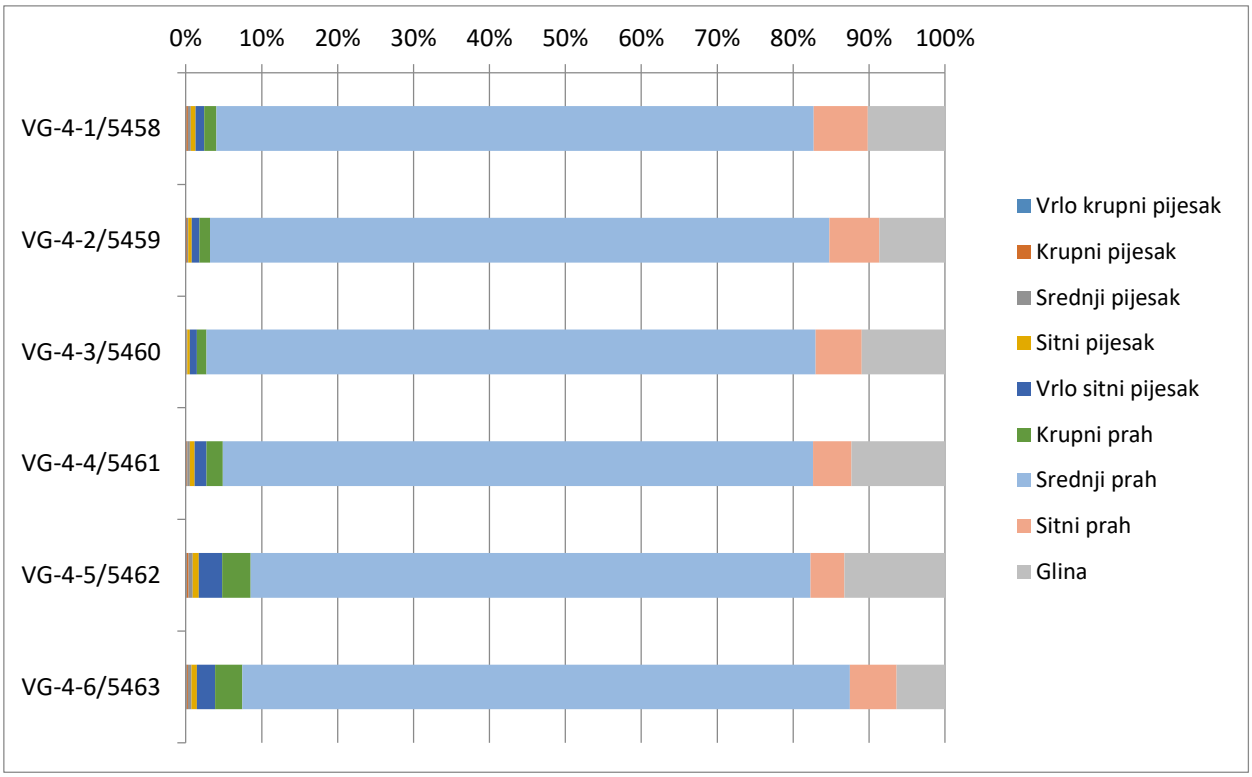
U uzorcima dominiraju čestice dimenzija srednjeg praha s udjelom od 73,75 do 81,60 %. Znatno su zastupljene i čestice glina s udjelom od 6,37 do 10,95 % te čestice dimenzija sitnog praha s udjelom od 4,49 do 7,14 %. Ostale frakcije čestica su u analiziranim uzorcima manje zastupljene.

Granulometrijske krivulje analiziranih uzoraka nalaze se u Prilogu 1.

Tablica 5-5 i Slika 5-4 prikazuju rezultate granulometrijske analize za uzorke s područja vodocrpilišta Velika Gorica.

Tablica 5-5. Rezultati granulometrijske analize

Frakcija čestica u uzorku	VG-4-1/ 5458	VG-4-2/ 5459	VG-4-3/ 5460	VG-4-4/ 5461	VG-4-5/ 5462	VG-4-6/ 5463
Vrlo krupni pijesak (%)	0,05	0,04	0,03	0,06	0,10	0,10
Krupni pijesak (%)	0.23	0,10	0,04	0,14	0,25	0,16
Srednji pijesak (%)	0,36	0,20	0,13	0,36	0,54	0,47
Sitni pijesak (%)	0,63	0,43	0,33	0,61	0,82	0,74
Vrlo sitni pijesak (%)	1,15	1,03	0,93	1,55	3,06	2,37
Krupni prah (%)	1,61	1,36	1,26	2,15	3,76	3,60
Srednji prah (%)	78,68	81,60	80,24	77,78	73,75	80,04
Sitni prah (%)	7,14	6,58	6,09	5,04	4,49	6,14
Glina (%)	10,15	8,65	10,95	12,32	13,23	6,37



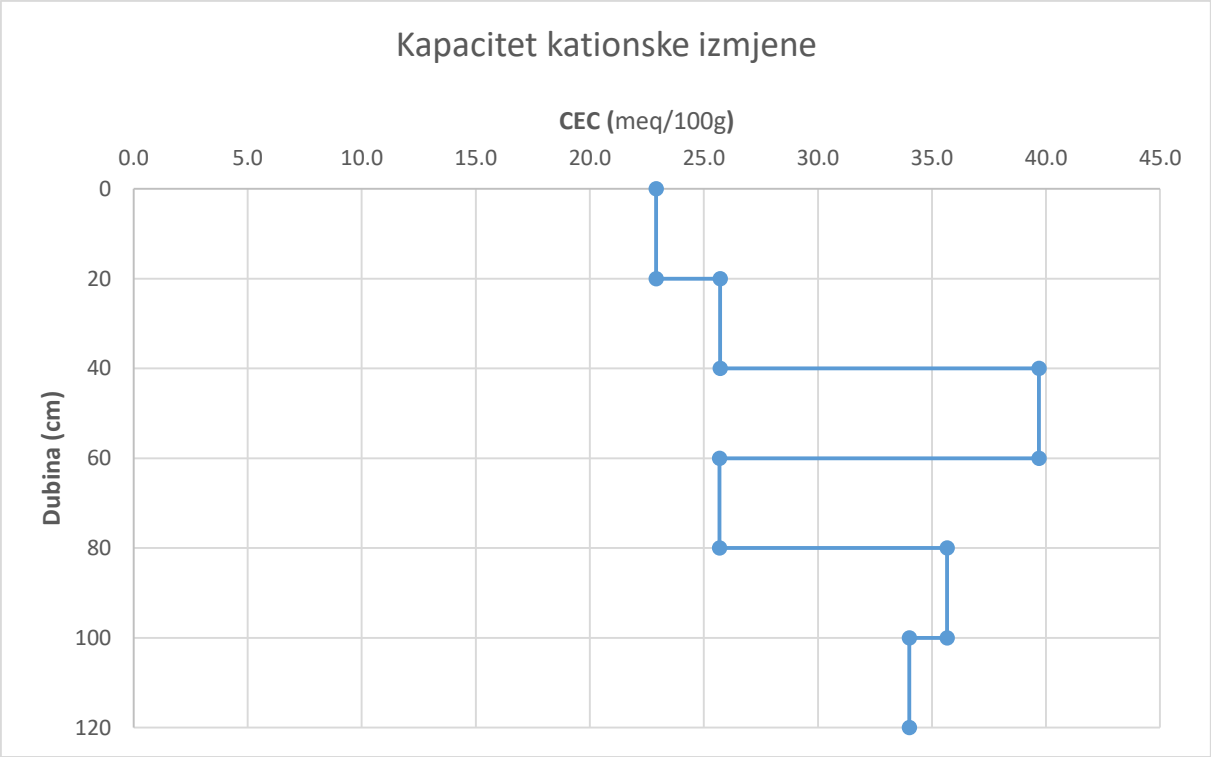
Slika 5-4. Rezultati granulometrijske analize

5.6. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene (CEC)

Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene prikazani su u Tablici 5-6 i na Slici 5-5. Vrijednost kapaciteta kationske izmjene kreće se između 22,91 i 39,78 meq/100g. Na pedološkom profilu je vidljiv blagi porast vrijednosti kapaciteta kationske izmjene s porastom dubine.

Tablica 5-6. Raspodjela kapaciteta kationske izmjene (meq/100g) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Kapacitet ionske izmjene (meq/100g)
VG-4-1	5458	0-20	22,91
VG-4-2	5459	20-40	25,71
VG-4-3	5460	40-60	39,78
VG-4-4	5461	60-80	25,78
VG-4-5	5462	80-100	35,76
VG-4-6	5463	100-120	34,01



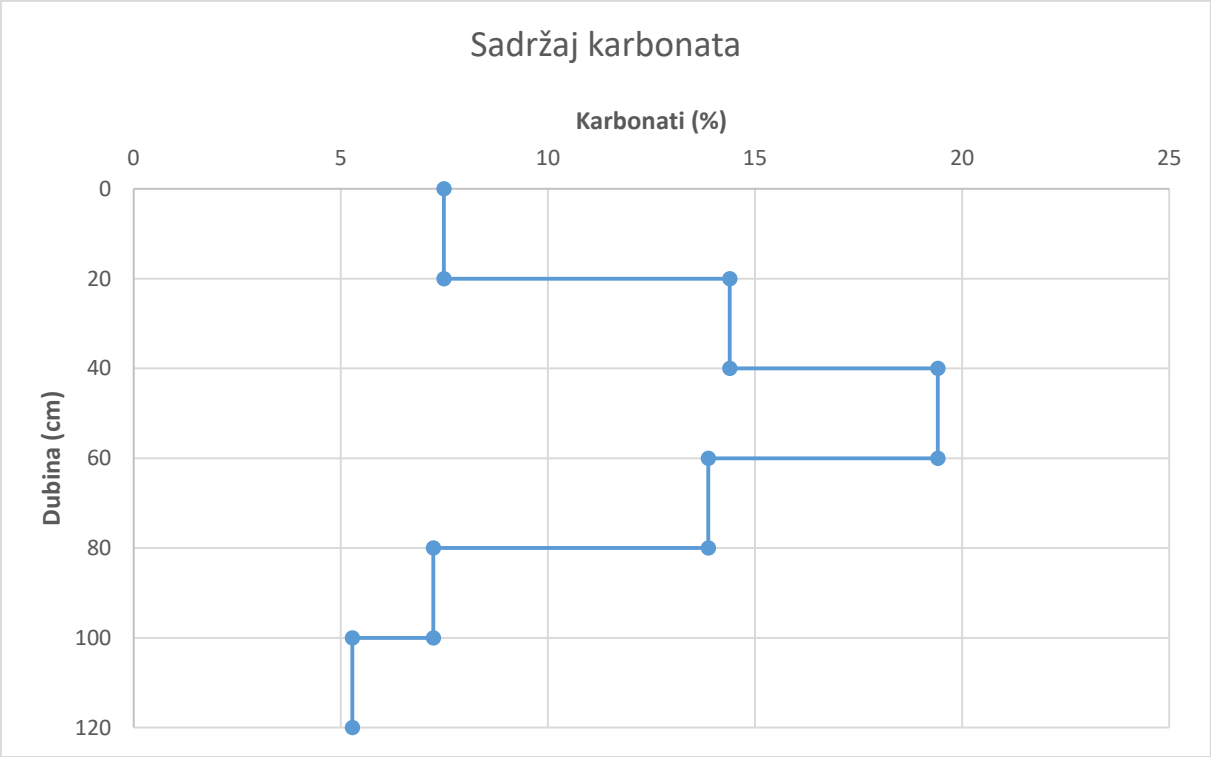
Slika 5-5. Grafički prikaz distribucije kapaciteta kationske izmjene (meq/100g) na pedološkom profilu

5.7. Rezultati određivanja sadržaja karbonata

Raspon sadržaja karbonata na pedološkom profilu kreće se između 5,28 % i 19,41 %. Prema Tablici 5-7 i Slici 5-6 vidljivo je da je sadržaj karbonata najveći na dubini od 40 do 60 cm te da se nakon toga smanjuje.

Tablica 5-7. Raspodjela sadržaja karbonata (%) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Karbonati (%)
VG-4-1	5458	0-20	7,49
VG-4-2	5459	20-40	14,39
VG-4-3	5460	40-60	19,41
VG-4-4	5461	60-80	13,87
VG-4-5	5462	80-100	7,23
VG-4-6	5463	100-120	5,28



Slika 5-6. Grafički prikaz distribucije sadržaja karbonata (%) na pedološkom profilu

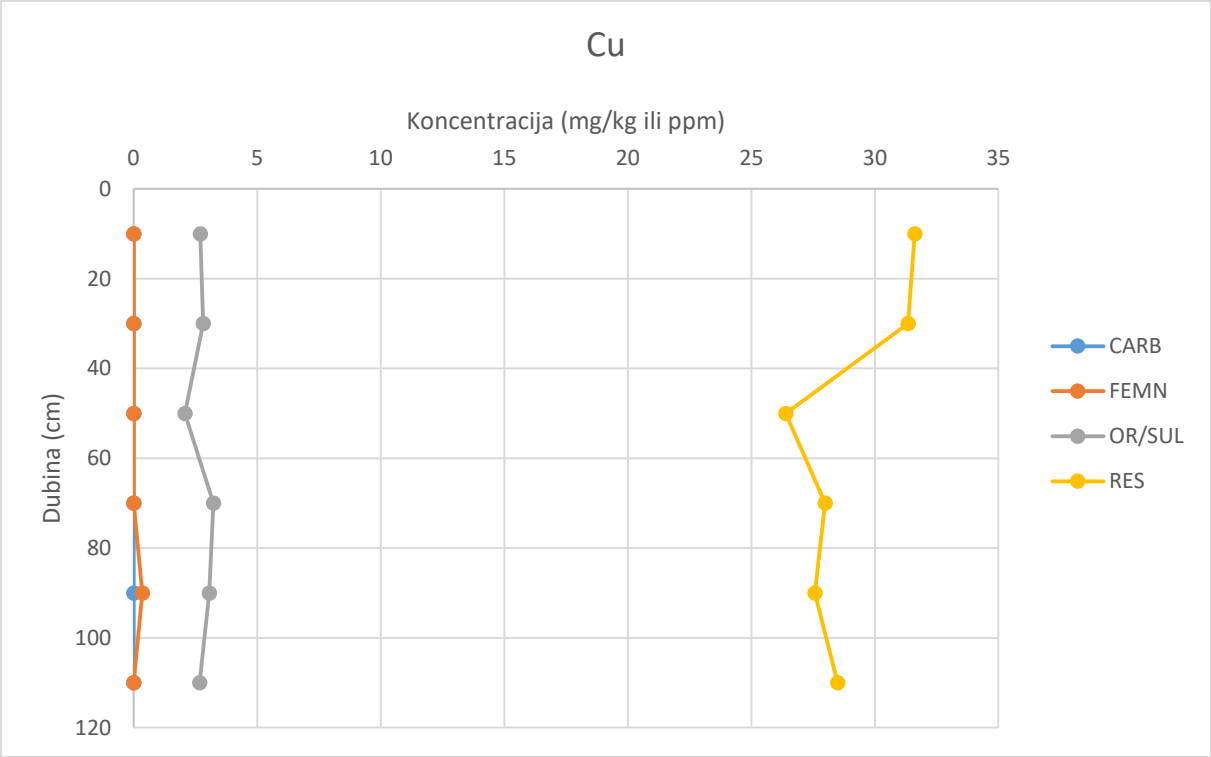
5.8. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize (BCR)

U nastavku je prikazana raspodjela koncentracije elemenata u uzorcima dobivena metodom sekvencijske ekstrakcijske analize (BCR). Rezultati se nalaze u tabličnom (Tablica 5-8 - Tablica 5-11) i grafičkom obliku (Slika 5-7 - Slika 5-14).

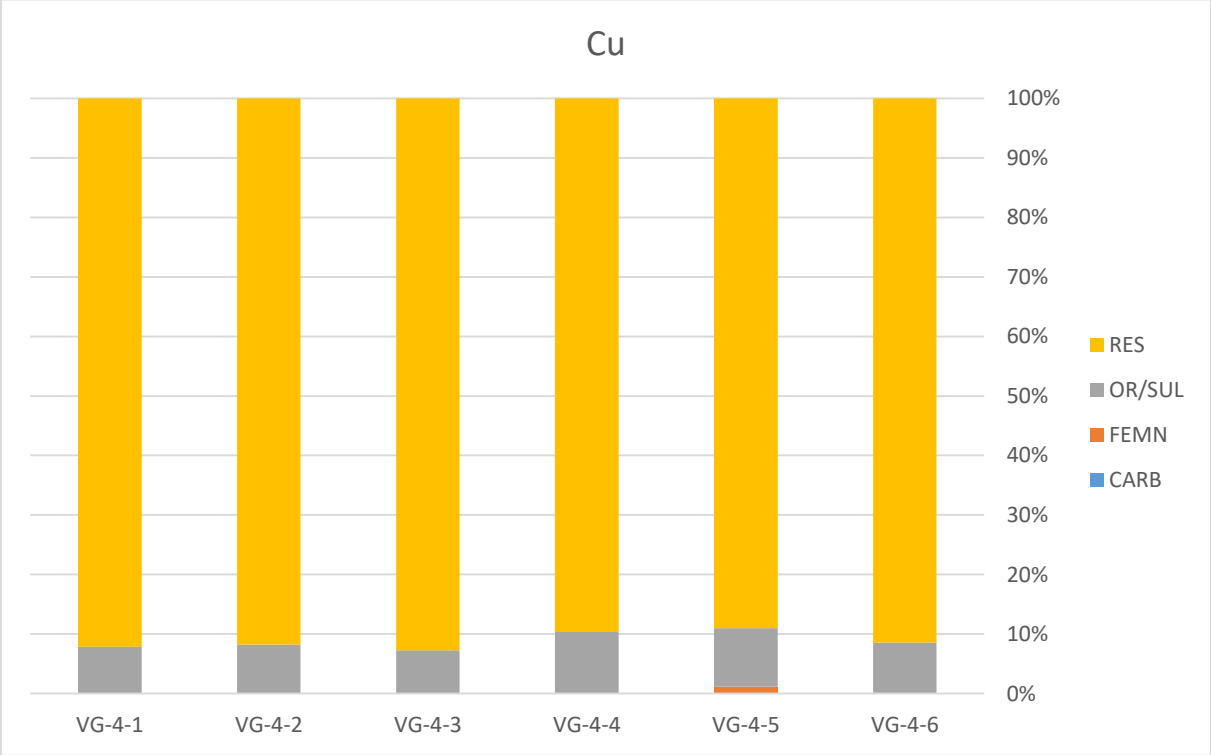
Bakar je najzastupljeniji u rezidualnoj frakciji (RES), dok se u reduktivnoj frakciji (OR/SUL) nalazi u znatno manjim koncentracijama. U ostalim frakcijama nije detektiran, osim na dubini od 80 do 100 cm u FEMN frakciji (Tablica 5-8, Slike 5-7 i 5-8).

Tablica 5-8. Raspodjela koncentracije Cu (mg/kg ili ppm) u frakcijama uzoraka na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR/SUL (mg/kg)	RES (mg/kg)
VG-4-1	5458	0-20	0,00	0,00	2,70	31,62
VG-4-2	5459	20-40	0,00	0,00	2,82	31,34
VG-4-3	5460	40-60	0,00	0,00	2,07	26,39
VG-4-4	5461	60-80	0,00	0,00	3,23	27,99
VG-4-5	5462	80-100	0,00	0,35	3,06	27,56
VG-4-6	5463	100-120	0,00	0,00	2,67	28,48



Slika 5-7. Raspodjela koncentracije Cu (mg/kg ili ppm) u frakcijama uzoraka na pedološkom profilu

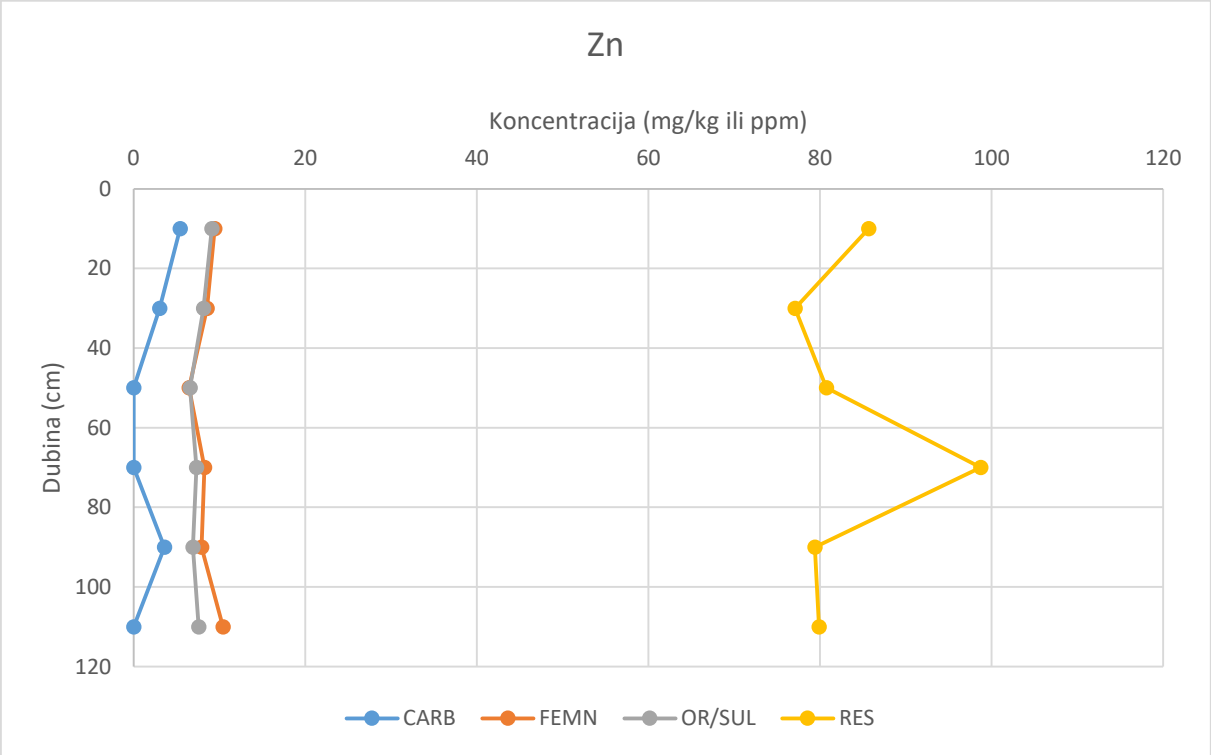


Slika 5-8. Udio Cu (%) u frakcijama uzoraka

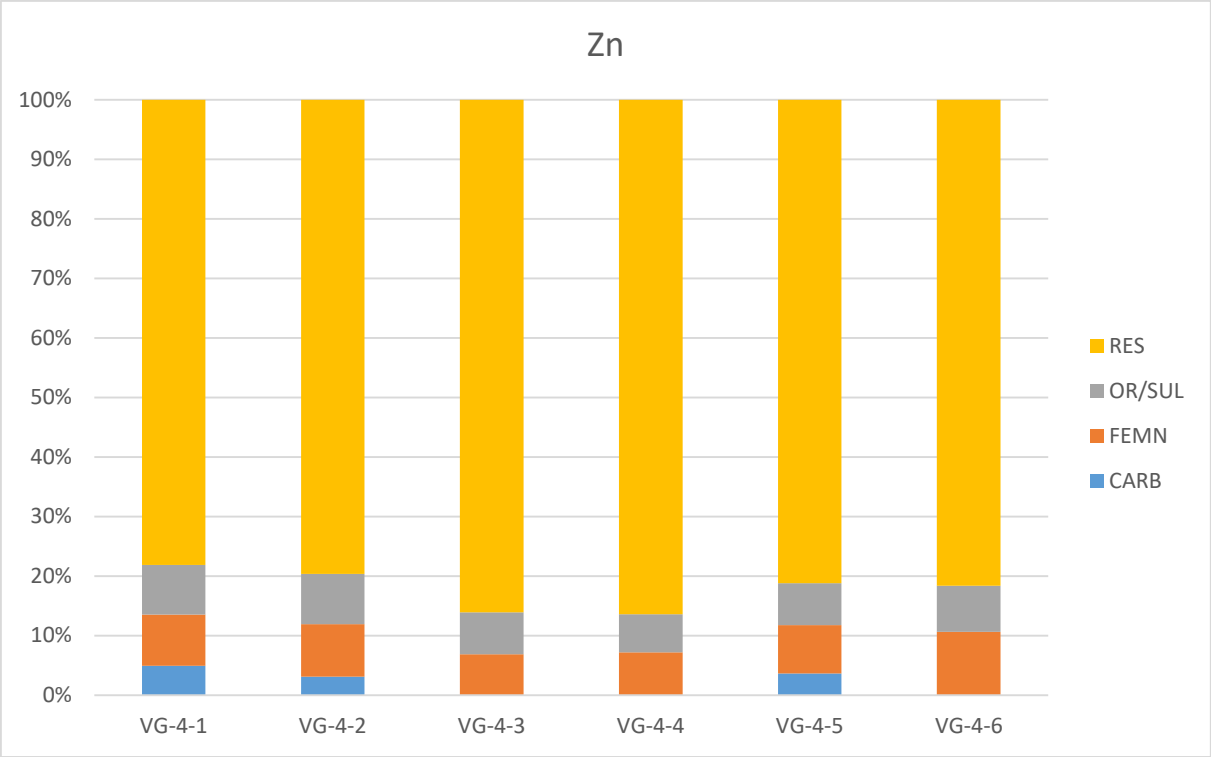
Cink se nalazi u sve četiri frakcije u uzorcima na dubinama od 0 – 40 cm i 80 – 100 cm, u uzorcima na dubinama 40 – 80 cm i 100 – 120 cm. Nije detektiran u karbonatnoj frakciji (CARB), a najzastupljeniji je u rezidualnoj frakciji (RES) (Tablica 5-9, Slike 5-9 i 5-10).

Tablica 5-9. Raspodjela koncentracije Zn (mg/kg ili ppm) u frakcijama uzoraka na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR/SUL (mg/kg)	RES (mg/kg)
VG-4-1	5458	0-20	5,42	9,45	9,12	85,68
VG-4-2	5459	20-40	3,03	8,54	8,13	77,10
VG-4-3	5460	40-60	0,00	6,45	6,58	80,76
VG-4-4	5461	60-80	0,00	8,24	7,30	98,73
VG-4-5	5462	80-100	3,58	7,93	6,90	79,39
VG-4-6	5463	100-120	0,00	10,41	7,60	79,90



Slika 5-9. Raspodjela koncentracije Zn (mg/kg ili ppm) u frakcijama uzoraka na pedološkom profilu

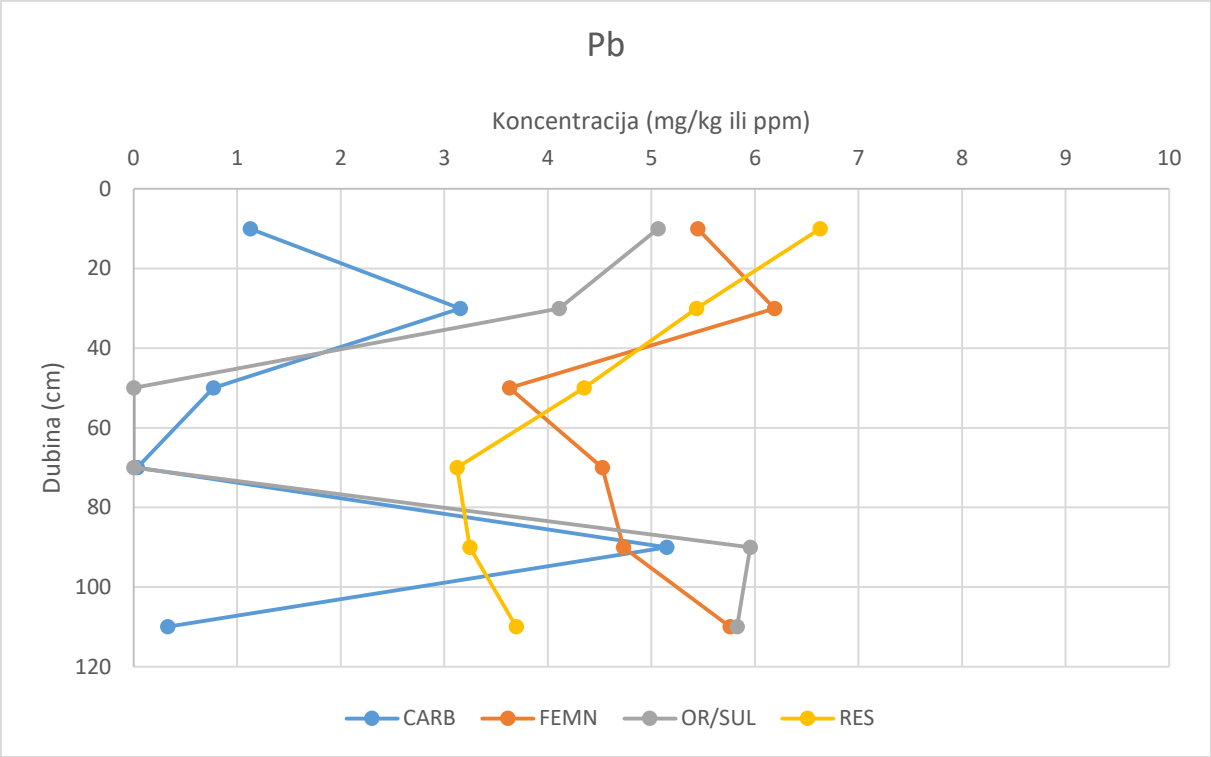


Slika 5-10. Udio Zn (%) u frakcijama uzoraka

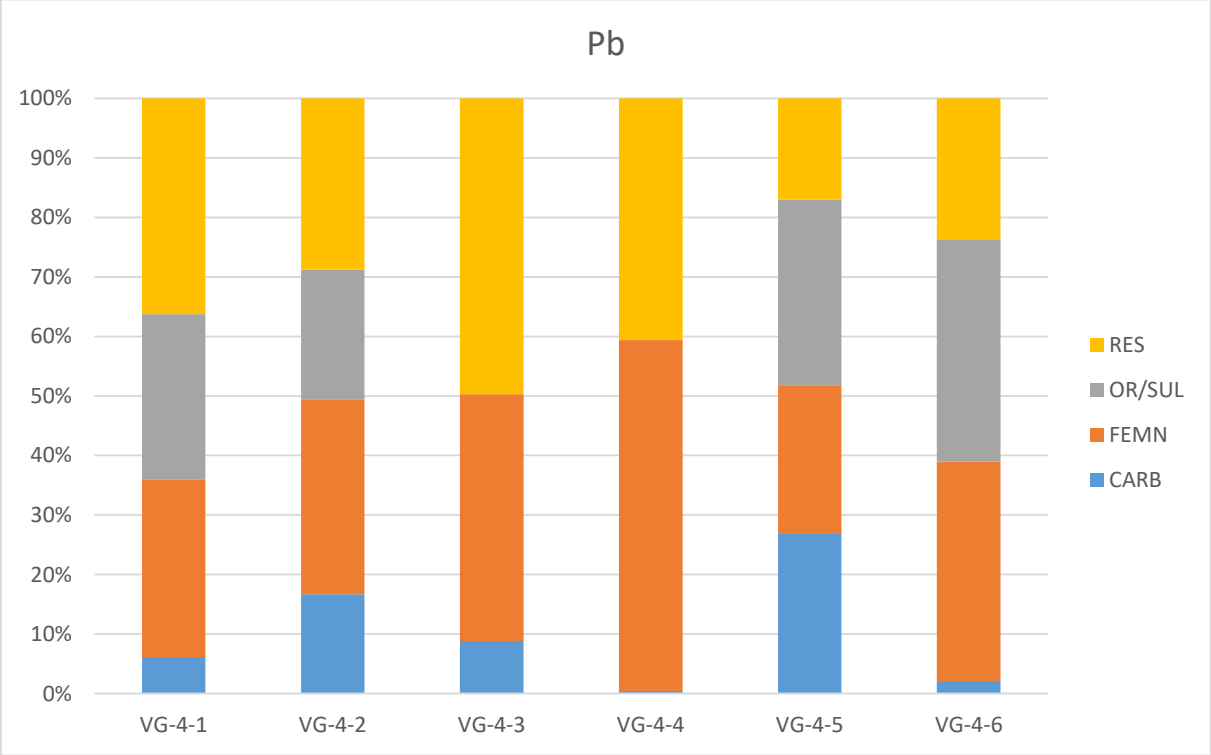
Olovo se nalazi u svim frakcijama osim u uzorcima na dubinama od 40 do 80 cm gdje se ne nalazi u reduktivnoj frakciji (OR/SUL) (Tablica 5-10, Slike 5-11 i 5-12).

Tablica 5-10. Raspodjela koncentracije Pb (mg/kg ili ppm) u frakcijama uzoraka na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR/SUL (mg/kg)	RES (mg/kg)
VG-4-1	5458	0-20	1,13	5,45	5,06	6,63
VG-4-2	5459	20-40	3,15	6,19	4,11	5,43
VG-4-3	5460	40-60	0,77	3,63	0,00	4,35
VG-4-4	5461	60-80	0,03	4,53	0,00	3,12
VG-4-5	5462	80-100	5,15	4,73	5,95	3,25
VG-4-6	5463	100-120	0,33	5,76	5,83	3,70



Slika 5-11. Raspodjela koncentracije Pb (mg/kg ili ppm) u frakcijama uzoraka na pedološkom profilu



Slika 5-12. Udio Pb (%) u frakcijama uzoraka

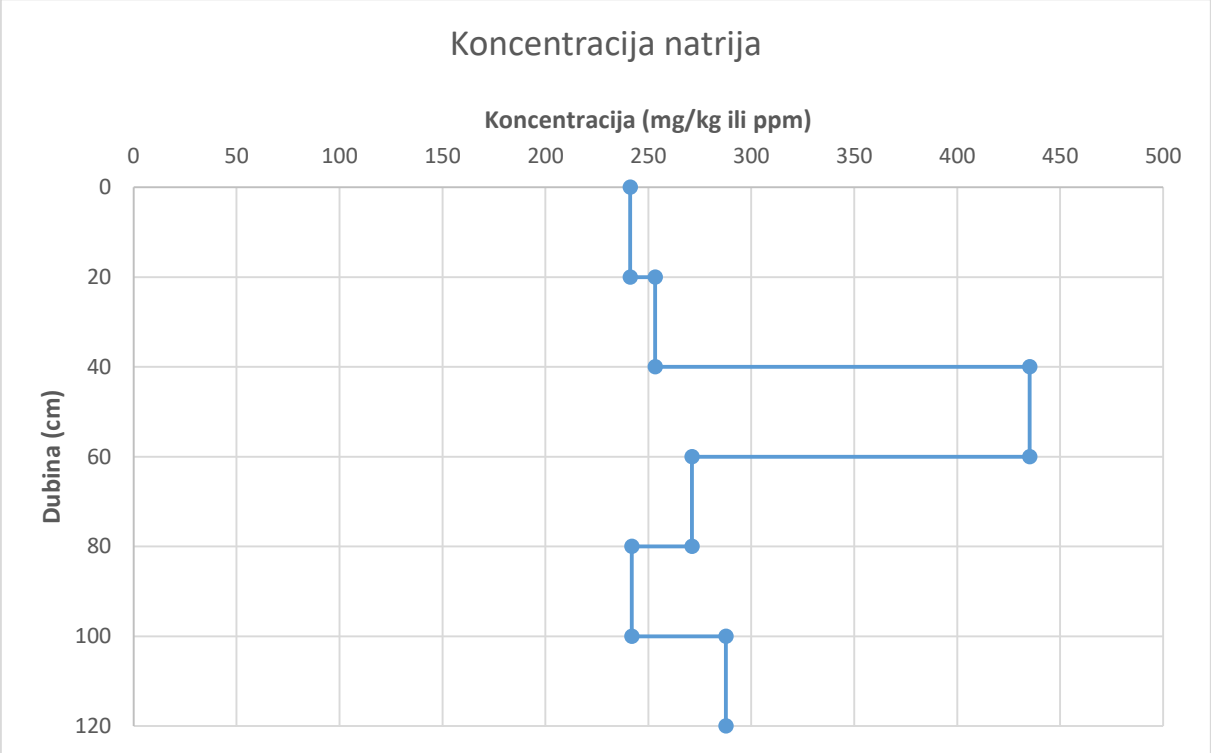
5.9. Rezultati određivanja kationa i aniona primjenom ionske kromatografije

Ionskom kromatografijom su određene koncentracije natrija (Na^+), kalija (K^+), amonijevih iona (NH_4^+), magnezija (Mg^{2+}) i kalcija (Ca^{2+}) te klorida (Cl^-), nitrata (NO_3^-), nitrita (NO_2^-) i sulfata (SO_4^{2-}).

Koncentracije natrija kreću se između 241,13 i 435,26 mg/kg i duž profila je relativno stalna osim na dubini između 40 i 60 cm gdje je određena najveća koncentracija od 435,26 mg/kg (Tablica 5-11, Slika 5-13).

Tablica 5-11. Raspodjela koncentracije natrija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-4-1	5458	0-20	241,13
VG-4-2	5459	20-40	253,28
VG-4-3	5460	40-60	435,26
VG-4-4	5461	60-80	271,15
VG-4-5	5462	80-100	241,99
VG-4-6	5463	100-120	287,67

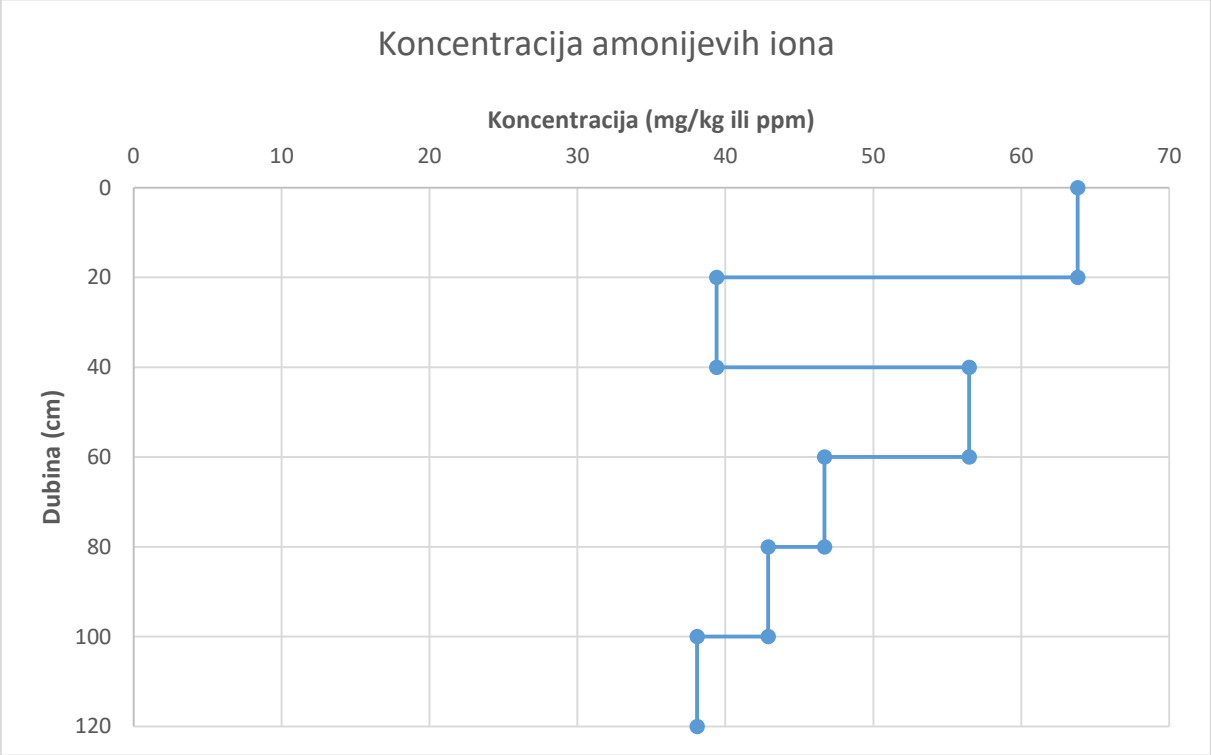


Slika 5-13. Grafički prikaz distribucije koncentracije natrija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

Koncentracije amonijevih iona u uzorcima tla kreću se između 38,08 mg/kg i 63,81 mg/kg. Na pedološkom profilu može se vidjeti pad koncentracije amonijevih iona s porastom dubine (Tablica 5-12, Slika 5-14).

Tablica 5-12. Raspodjela koncentracije amonijevih iona (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Koncentracija (mg/ili ppm)
VG-4-1	5458	0-20	63,81
VG-4-2	5459	20-40	39,40
VG-4-3	5460	40-60	56,47
VG-4-4	5461	60-80	46,69
VG-4-5	5462	80-100	42,88
VG-4-6	5463	100-120	38,08

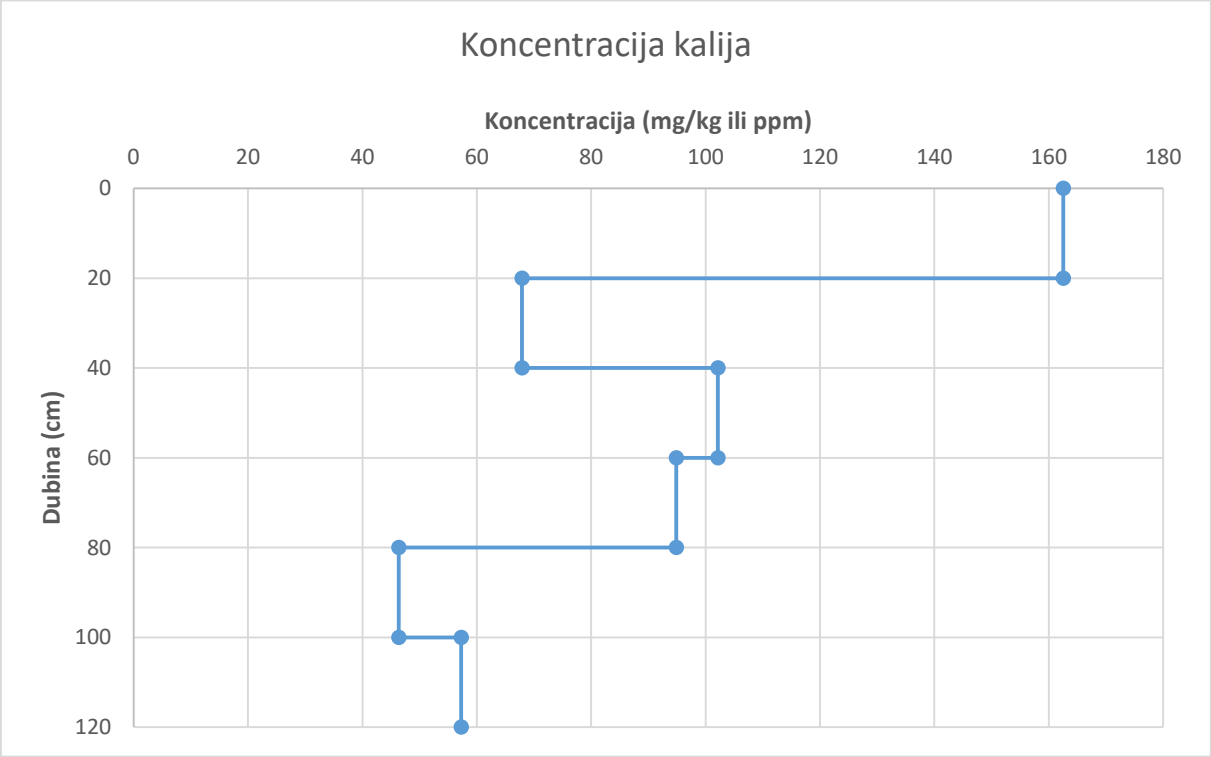


Slika 5-14. Grafički prikaz distribucije koncentracije amonijevih iona (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

Koncentracija kalija najveća je u površinskom uzorku tla (0 - 20 cm) i iznosi 162,57 mg/kg. Koncentracije kalija u ostalim uzorcima tla su manje i padaju s porastom dubine (Tablica 5-13, Slika 5-15).

Tablica 5-13. Raspodjela koncentracije kalija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-4-1	5458	0-20	162,57
VG-4-2	5459	20-40	67,92
VG-4-3	5460	40-60	102,13
VG-4-4	5461	60-80	94,87
VG-4-5	5462	80-100	46,34
VG-4-6	5463	100-120	57,29

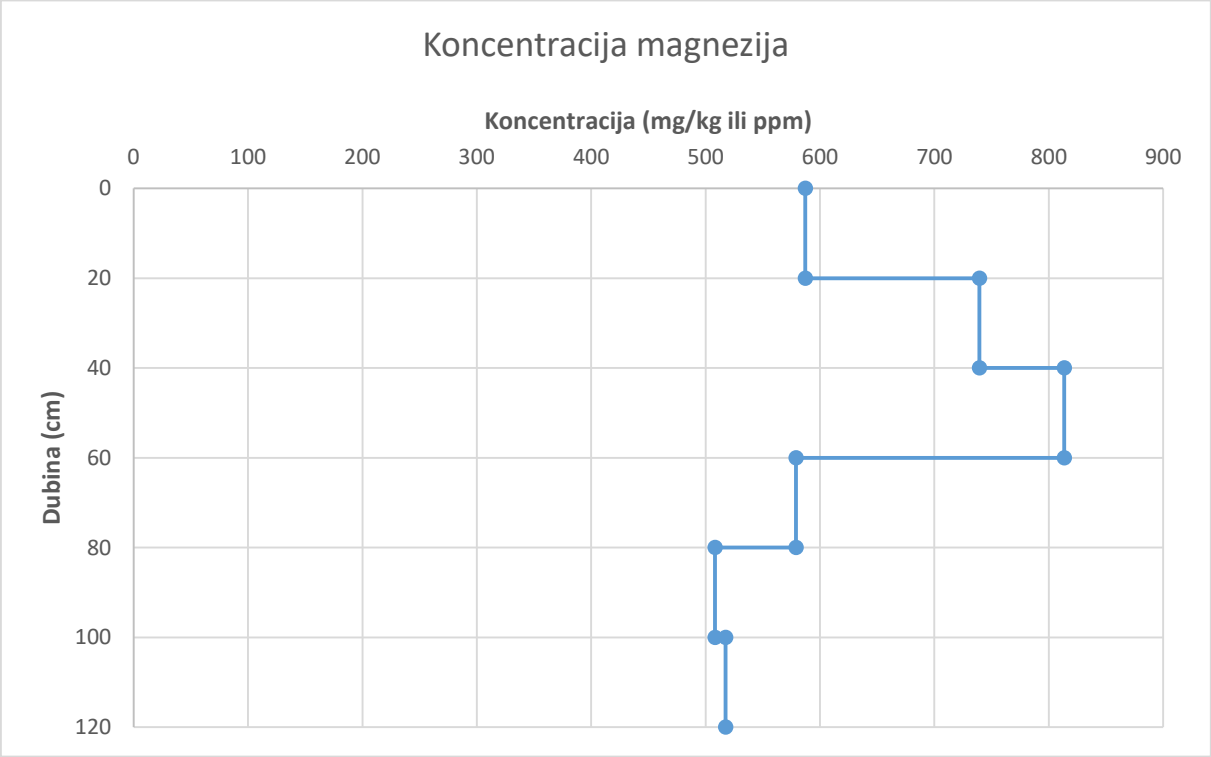


Slika 5-15. Grafički prikaz distribucije koncentracije kalija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

U analiziranim uzorcima tla koncentracije magnezija su između 508,16 i 813,68 mg/kg. Koncentracija magnezija raste do dubine od 40 do 60 cm, a nakon toga pada (Tablica 5-14, Slika 5-16).

Tablica 5-14. Raspodjela koncentracije magnezija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-4-1	5458	0-20	587,25
VG-4-2	5459	20-40	739,38
VG-4-3	5460	40-60	813,68
VG-4-4	5461	60-80	578,96
VG-4-5	5462	80-100	508,16
VG-4-6	5463	100-120	517,50

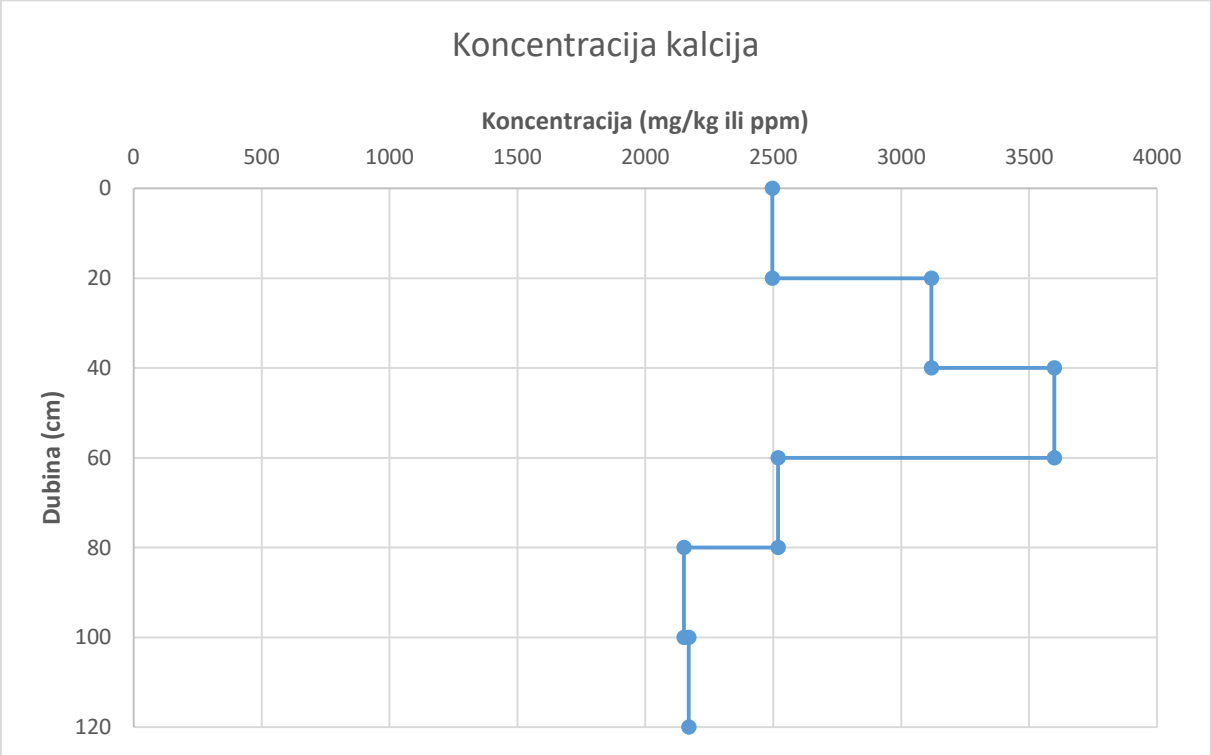


Slika 5-16. Grafički prikaz distribucije koncentracije magnezija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

Kao i koncentracija magnezija, koncentracija kalcija raste do dubine 40 – 60 cm, a nakon toga pada. Određene su koncentracije između 2151,68 i 3598,69 mg/kg (Tablica 5-15, Slika 5-17).

Tablica 5-15. Raspodjela koncentracije kalcija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-4-1	5458	0-20	2496,26
VG-4-2	5459	20-40	3117,91
VG-4-3	5460	40-60	3598,69
VG-4-4	5461	60-80	2518,98
VG-4-5	5462	80-100	2151,49
VG-4-6	5463	100-120	2169,68

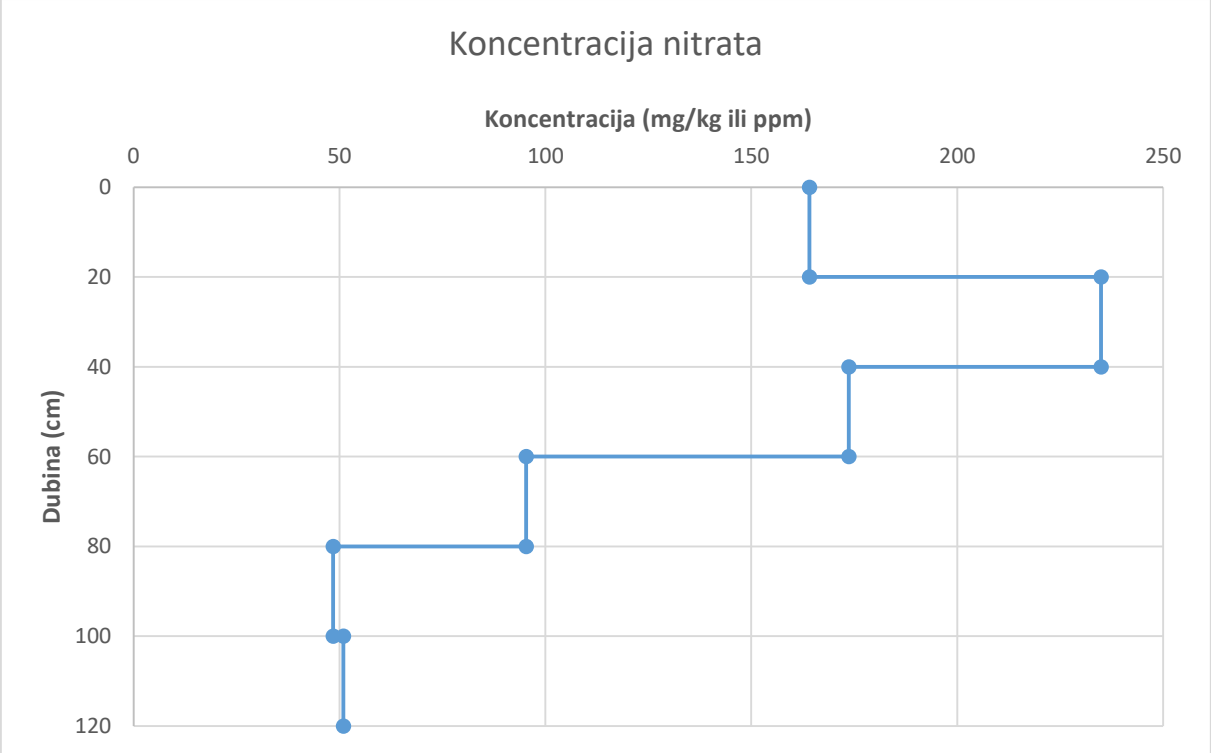


Slika 5-17. Grafički prikaz distribucije koncentracije kalcija (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

Koncentracija nitrata je najveća u na dubini od 20 do 40 cm i iznosi 234,91 mg/kg. Ispod navedene dubine dolazi do pada koncentracije nitrata u uzorcima tla (Tablica 5-16, Slika 5-18).

Tablica 5-16. Raspodjela koncentracije nitrata (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-4-1	5458	0-20	164,11
VG-4-2	5459	20-40	234,91
VG-4-3	5460	40-60	173,65
VG-4-4	5461	60-80	95,34
VG-4-5	5462	80-100	48,41
VG-4-6	5463	100-120	50,90

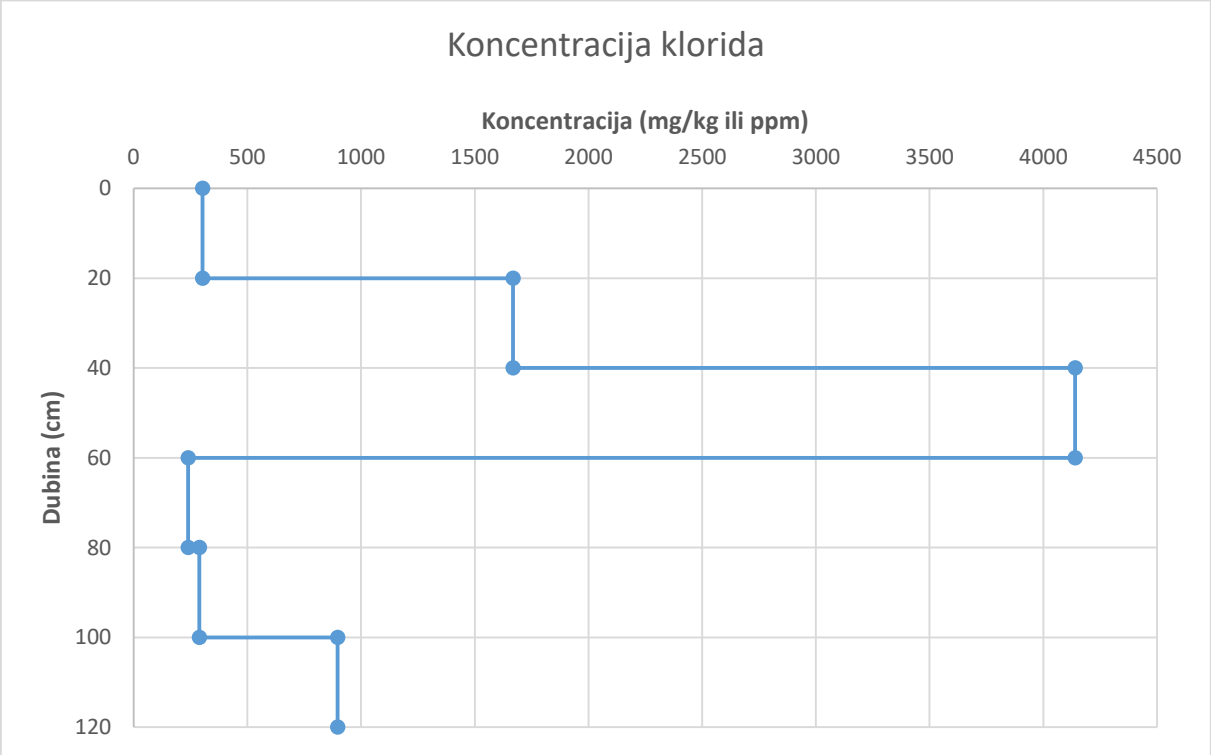


Slika 5-18. Grafički prikaz distribucije koncentracije nitrata (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

Koncentracija klorida je najveća u uzorku tla dubine između 40 i 60 cm (4140 mg/kg). Koncentracije klorida u drugim uzorcima tla pedološkog profila su znatno manje (Tablica 5-17, Slika 5-19).

Tablica 5-17. Raspodjela koncentracije klorida (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-4-1	5458	0-20	302,87
VG-4-2	5459	20-40	1668,41
VG-4-3	5460	40-60	4140,04
VG-4-4	5461	60-80	239,16
VG-4-5	5462	80-100	289,07
VG-4-6	5463	100-120	897,19

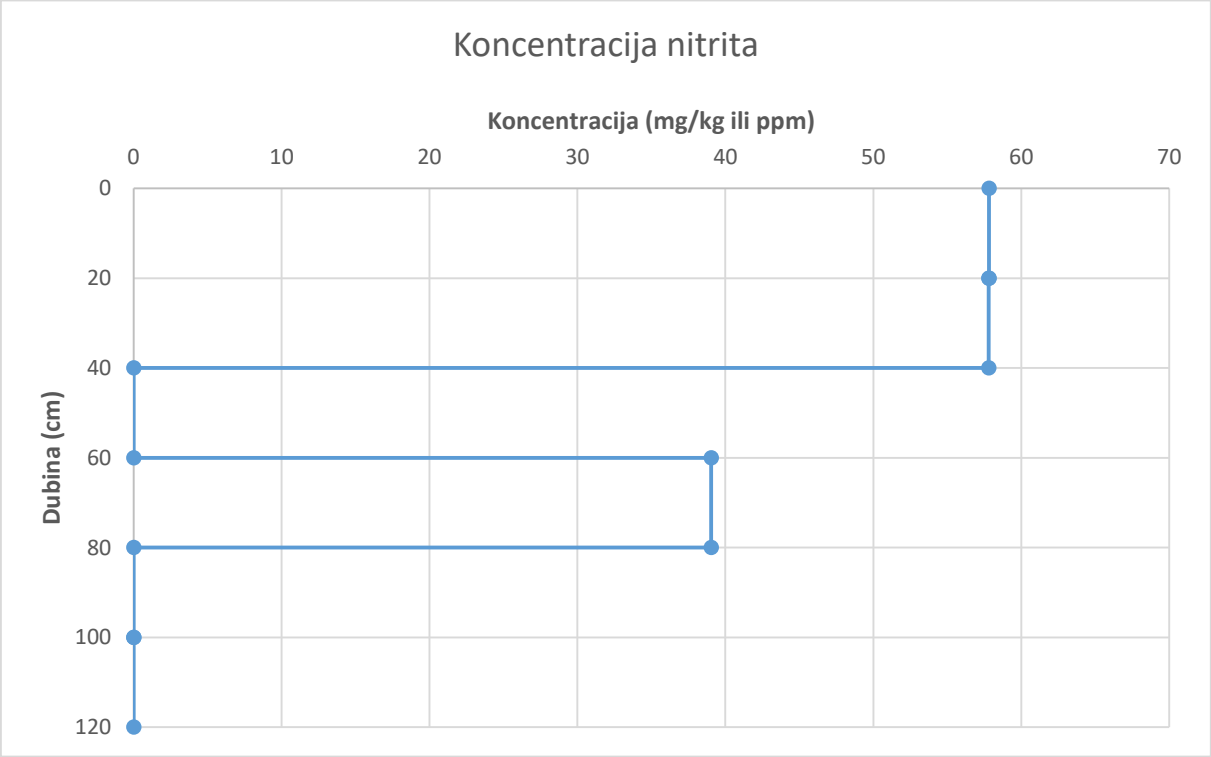


Slika 5-19. Grafički prikaz distribucije koncentracije klorida (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

Koncentracije nitrita su u uzorcima tla iznosile do 57,79 mg/kg. U uzorcima tla s dubine 40 - 60 cm, 80 - 100 cm i 100 – 120 cm, koncentracija nitrita je bila premala da bi se mogla detektirati (Tablica 5-18, Slika 5-20).

Tablica 5-18. Raspodjela koncentracije nitrita (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-4-1	5458	0-20	57,83
VG-4-2	5459	20-40	57,79
VG-4-3	5460	40-60	0,00
VG-4-4	5461	60-80	39,04
VG-4-5	5462	80-100	0,00
VG-4-6	5463	100-120	0,00

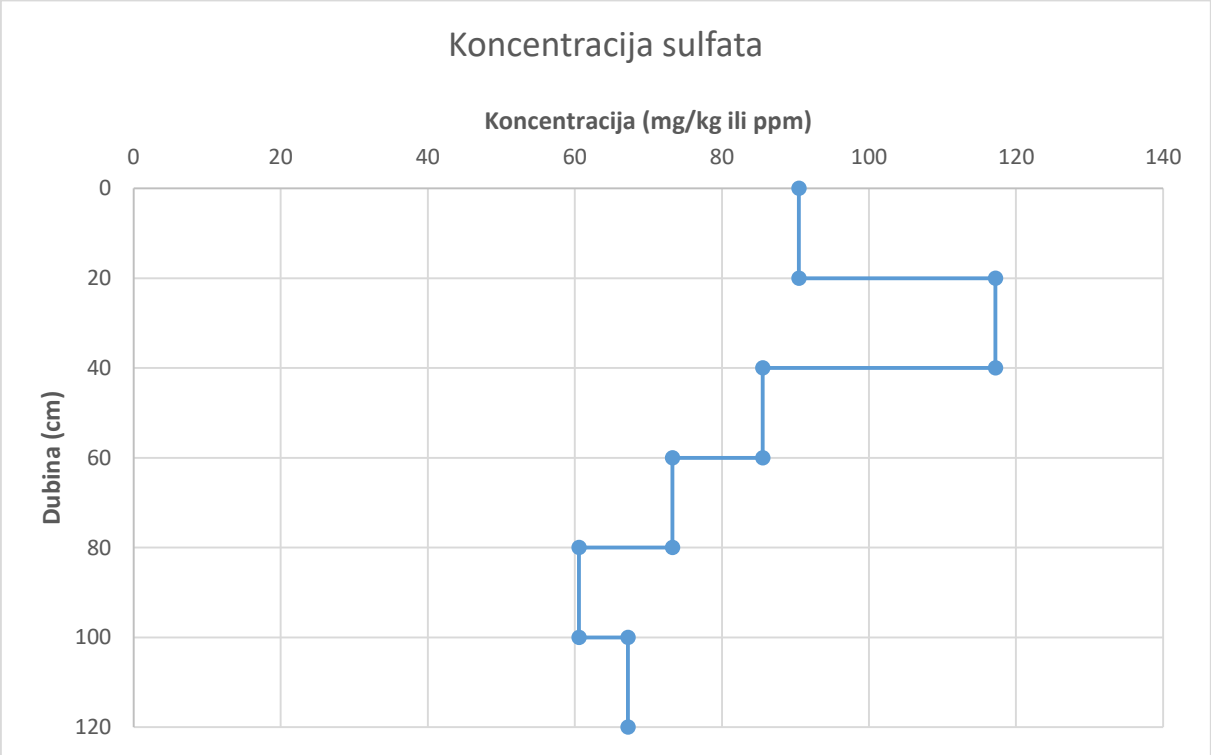


Slika 5-20. Grafički prikaz distribucije koncentracije nitrita (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

U uzorcima tla, koncentracija sulfata kreće se između 60,55 i 117,20 mg/kg s najvećom koncentracijom na dubini između 20 i 40 cm. Nakon te dubine se koncentracija sulfata porastom dubine smanjuje (Tablica 5-19, Slika 5-21).

Tablica 5-19. Raspodjela koncentracije sulfata (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-4-1	5458	0-20	90,49
VG-4-2	5459	20-40	117,20
VG-4-3	5460	40-60	85,57
VG-4-4	5461	60-80	73,27
VG-4-5	5462	80-100	60,55
VG-4-6	5463	100-120	67,21



Slika 5-21. Grafički prikaz distribucije koncentracije sulfata (mg/kg ili ppm) na pedološkom profilu

5.10. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu

U svrhu analize mineralnog sastava tla, rendgenska difrakcija na prahu (XRD) provedena je na originalnim uzorcima (Prilog 2) te na frakciji čestica manjoj od < 2 μm. Za precizniju analizu mineralnog sastava provedeni su dodatni tretmani na uzorcima tla nakon čega su ponovno napravljene difrakcijske snimke. Dobivene difrakcijske slike su obrađene i analizirane u programskim paketima X'Pert Highscore i CorelDraw X8 (Prilog 3 - Prilog 8).

Rezultati analiza pokazuju kako se mineralni sastav uzoraka tla međusobno neznatno razlikuje. Tablica 5-20 prikazuje rezultate analize mineralnog sastava globalnih uzoraka. Uzorci sadrže kvarc, plagioklase, goethit, filosilikate: 14 Å minerale (smektit i vermikulit), tinjčaste minerale (ilit/muskovit), klorite i minerale glina (kaolinit), miješano-slojne minerale (klorit-vermikulit) te karbonate kalcit i dolomit. Kod pojedinih uzoraka postoje indicije da sadrže hematit, kalijev feldspat te minerale iz skupine spinela, ali se ne može tvrditi da su sigurno u uzorku pa su označeni sa znakom upitnika.

Glinovita frakcija (< 2 μm) sadrži kvarc, goethit, filosilikate: 14 Å minerale (smektit i vermikulit), ilitični materijal (10 Å), klorite i minerale glina (kaolinit), miješano-slojne minerale (klorit-vermikulit) te karbonate kalcit i dolomit. Također, i u glinovitoj frakciji postoje indicije da sadrži hematit, ali se ne može tvrditi sa sigurnošću pa su označeni sa znakom upitnika (Tablica 5-21).

Tablica 5-20. Rezultati analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima

Uzorak	Kalcit (Cal) (mas. %)	Dolomit (Dol) (mas. %)	Kvarc (Qtz) (mas. %)	Plagioklas (Pl) (mas. %)	K. feldspat (Kfs)	Goethit (Gt)	Hematit (Hem)	Spineli (Spl)	Tinjčasti minerali (T)	Kaolinit (Kln)	Klorit (Chl)	14Å	Miješano-slojni minerali (MM)	Amorfna tvar (AC)
5458	+	6	17	5	?	+	?	-	++/+++	+	++/+++	+	+/++ (Chl-Vrm?)	+/++
5459	4	10	15	3	+	+	?	?	++/+++	+	++/+++	+ Vrm	+/++	++
5460	7	12	14	5	?	+	?	-	++/+++	+	++/+++	+ S	+/++	+
5461	6	11	16	7	?	+	?	?	++/+++	+	++	+ S?	+/++	+
5462	2	5	17	4	?	+	+	-	++/+++	+	++/+++	+	+/++	++
5463	2	3	18	5	?	+	?	-	++/+++	+	++/+++	+ S?	+ Chl-Vrm	+

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

+ - do 10 mas. %

++ - od 10 do 20 mas. %

+++ - više od mas. 20 %

S - smektit

Vrm – vermikuliT

Tablica 5-21. Rezultati analize mineralnog sastava glinovite frakcije (< 2 µm)

Uzorak	Kalcit (Cal) (mas. %)	Dolomit (Dol) (mas. %)	Kvarc (Qtz) (mas. %)	Goethit (Gt)	Hematit (Hem)	Ilitični materijal (Ill)	Kaolinit (Kln)	Klorit (Chl)	14Å	Miješano-slojni minerali (MM)	Amorfna tvar (AC)
5458 < 2µm	+	-	6	+	?	+++	+	+++ (Chl ?)	++ (Vrm i/ili S)	++	+
5459 < 2µm	3	3	6	+	?	+++	+	+++ (Chl ?)	+++ Vrm	++	+
5460 < 2µm	5	3	6	+	?	+++	+	+++	+++ S	++	+
5461 < 2µm	4	2	6	+	?	+++	+/++	++/+++	+++ (S?)	++	+
5462 < 2µm	-	-	5	+	+	+++	+	++/+++	++	++ (Chl-Vrm?)	+
5463 < 2µm	-	-	5	+	?	+++	+	++	++ S?	++ Chl-Vrm	+

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

+ - malo

++ - znatno

+++ - dominantno

S - smektit

Vrm – vermikulit

6. DISKUSIJA

U sklopu ovog rada provedena su terenska i laboratorijska istraživanja s ciljem određivanja mineraloških i geokemijskih značajki tla u priljevnom području vodocrpilišta Velika Gorica.

Terenskim istraživanjima na lokaciji uzorkovanja određena su dva horizonta pedološkog profila tla. Horizont A nalazi se na dubini od 0 do 20 cm, a horizont B na dubini od 20 do 120 cm. Tekstura oba horizonta je određena kao glinasta ilovača. Za horizont A je karakteristična pojava organskog materijala (korijenje biljnog porijekla). Na dubini od 20 do 60 cm zabilježena je umjerena karbonatna reakcija matriksa tla, a na dubini od 10 do 50 cm zabilježene su redoks koncentracije pri čemu je tlo mjestimično crvenkasto-smeđe boje. Boja svih uzoraka varira od maslinaste do tamnomaslinasto-sive boje.

Kiselost tla je duž pedološkog profila poprilično ujednačena. Uzorak najbliže površini je blago kiseo, dok su ostali uzorci blago lužnati. Kretanje vrijednosti pH duž pedološkog profila se može povezati s kretanjem udjela karbonata, a alkalnost tla s prisutnosti magnezijevog i kalcijevog karbonata (Jašaragić-Rako, 2015).

Vrijednosti električne provodljivosti tla su relativno niske i ustaljene duž pedološkog profila. Porastom dubine dolazi do blagog porasta električne provodljivosti tla. Vrijednost električne provodljivosti može se dovesti u vezu s kapacitetom kationske izmjene (CEC). Povećanjem vrijednosti električne provodljivosti dolazi do povećanja kapaciteta kationske izmjene (Grisso i dr., 2009).

Sadržaj organske tvari u tlu generalno se smanjuje s dubinom. Općenito, organska tvar je karakteristična za tlo bliže površini gdje se nalazi u obliku korijenja biljaka i kao produkt njihovog raspadanja. Znatnije količine organske tvari na relativno većoj dubini mogu biti rezultat poljoprivredne aktivnosti u prošlosti (oranje).

Prema rezultatima granulometrijske analize, u uzorcima tla dominiraju čestice dimenzije praha, dok su gline znatno manje zastupljene. Granulometrijski sastav tla je duž pedološkog profila gotovo nepromjenjiv, dolazi do promjene sastava pojedinih klasa čestica do nekoliko postotaka.

Veliki udio čestica praha i glina uvjetuju veće vrijednosti kapaciteta kationske izmjene. Također, sadržaj organske tvari također utječe na vrijednosti kapaciteta kationske izmjene. Što je veći sadržaj organske tvari, to je kapacitet kationske izmjene izraženiji (Bergsten, 2006). Relativno više vrijednosti kapaciteta kationske izmjene potvrđene su granulometrijskim sastavom, ali i rezultatima rendgenske analize mineralnog sastava. U tlima koja sadrže

uglavnom kaolinit, CEC iznosi oko 10 meq/100 g, dok se u tlima koja sadrže ilit i smektit kreće između 25 i 100 meq/100 g. Kapacitet kationskih izmjene organskih tla je vrlo visok, od 250 do 400 meq/100 g (Moore, 1998). Budući da je granulometrijska analiza pokazala da se uzorci tla dominantno sastoje od praha i gline, a analiza mineralnog sastava da u tlu ima smektita, ilita, vermikulita, kaolinita te klorita, dobivene vrijednosti CEC-a od 22 do 40 meq/100 g su očekivane. Tla s tim rasponom CEC-a imaju veći sadržaj sitnozrnatih čestica, veću sposobnost zadržavanja hranjivih tvari, veći kapacitet zadržavanja vode te u njima teže dolazi do promjene pH (CUCE, 2007).

Uzorci tla sadrže od 5% do 20 % karbonata, a analiza mineralnog sastava globalnih uzoraka je pokazala da se odnos dolomita i kalcita u uzorcima bliže površine kreće s 3 : 1 prema 1,5 : 1 u uzorcima s veće dubine. U glinovitoj frakciji taj je odnos drugačiji, uglavnom ima više kalcita nego dolomita.

6.1. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)

Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR) provedena je kako bi se odredile koncentracije bakra (Cu), kadmija (Cd), olova (Pb) i cinka (Zn) u 4 frakcije tla: (1) frakciji topivoj u kiselini (CARB), (2) oksidativnoj frakciji (FEMN), (3) reduktivnoj frakciji (OR/SUL)) te (4) rezidualnoj frakciji (RES).

Dobiveni rezultati uspoređeni su s graničnim vrijednostima za onečišćena tla propisanim Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14). Usporedba je provedena na dva načina. Prvi način odnosi se na dio elementa koji je u standardnim uvjetima okoliša dostupan. Taj dio ukupne koncentracije elementa dobije se zbrajanjem koncentracije pojedinog elementa u prva tri koraka sekvencijske ekstrakcijske analize (Σ= CC+FEMN+OR) (Miko i dr., 2003). Drugi način odnosi se na ukupnu koncentraciju elementa u tlu. Uzima se u obzir i četvrti korak sekvencijske ekstrakcijske analize u kojemu se koristi jako ekstrakcijsko sredstvo (zlatotopka) koje simulira uvjete koji su u okolišu teško ostvarivi.

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14), poljoprivredno tlo se smatra onečišćenim ako sadrži koncentracije elemenata veće od propisanih graničnim vrijednostima, odnosno maksimalno dopuštenim količinama (MDK). U Tablici 6-1 nalaze se propisane MDK vrijednosti (mg/kg) za analizirane elemente za pojedina poljoprivredna zemljišta. Kako je su uzorci tla determinirani kao glinasta ilovača, u usporedbi će se koristiti vrijednosti propisane za praškasto-ilovasta tla.

Tablica 6-1. MDK vrijednosti(mg/kg) za poljoprivredna zemljišta (NN 09/14)

	Cu	Cd	Zn	Pb
Pjeskovito tlo	0 - 60	0,0 – 0,5	0 – 60	0 - 50
Praškasto - ilovasto tlo	60 - 90	0,5 – 1,0	60 – 150	50 -150
Glinasto tlo	90 - 120	1,0 -2,0	150 -200	150 - 200

Prema navedenom Pravilniku, za pojedine elemente u navedenim vrstama tla, granične vrijednosti se mijenjaju s promjenom pH i sadržaja humusa.

Za teške metale kadmij (Cd), cink (Zn) i nikal (Ni) ukoliko je pH vrijednost glinastog tla manja od 6,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta tla, a ukoliko je pH vrijednost praškasto – ilovastog tla manji od 6,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za pjeskovita tla (NN 09/14).

Za teške metale olovo (Pb) i krom (Cr) ukoliko je pH vrijednost glinastog tla manji od 5,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta tla, a ukoliko je pH praškasto – ilovastog tla manji od 5,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za pjeskovita tla (NN 09/14).

Za teške metale živu (Hg) i bakar (Cu) ukoliko je sadržaj humusa glinastog tla manji od 3%, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta tla, a ukoliko je sadržaj humusa praškasto – ilovastog tla manji od 3%, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za pjeskovita tla (NN 09/14).

S obzirom da vrijednosti pH zadovoljavaju uvjete, nije bilo potreba za mijenjanjem MDK vrijednosti za praškasto – ilovasto tlo.

Za pojedine elemente će biti prikazani podaci o njihovoj količini u tlima središnje Hrvatske, a preuzeti su iz Geokemijskog atlasa Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009). Navedene količine dobivene se nakon skoro potpunog razaranja uzoraka (smjesa koncentriranih kiselina: $HClO_4$–HNO_3–HCl–HF pri 200 °C) simultanom multielementskom analizom – atomskom emisijskom spektrometrijskom s induktivno spregnutom plazmom (ICP–AS), masenom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP–MS) i atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (AAS) (Halamić i Miko, 2009). Količine elemenata u ovom istraživanju dobivene atomskom apsorpcijskom spektormetrijom (AAS) na temelju sekvencijske ekstrakcijske analize usporedive su s količinama dobivenim u Geokemijskom atlasu Republike Hrvatske jer su korištene slične analitičke tehnike.

Kako kadmij nije detektiran u uzorcima tla, na kadmij u diskusiji neće biti posebnog osvrta.

6.1.1. Bakar (Cu)

Koncentracije Cu se u svim uzorcima najvećim dijelom nalaze u rezidualnoj (RES) frakciji. Znatno manje Cu se nalazi u reduktivnoj (OR/SUL) frakciji. Kako se Cu u najvećoj mjeri nalazi u rezidualnoj frakciji, može se zaključiti kako Cu ne predstavlja opasnost za okoliš jer se nalazi u frakciji čije je otapanje u prirodnim uvjetima slabo moguće.

Mobilnost bakra uvjetovana je prisutnošću humusne kiseline, organskih liganada, minerala glina i topivih karbonata. Također, njegova mobilnost u tlima jako ovisi o koncentraciji organskog ugljika i pH. Mobilnost bakra visoka je kod pH 5.5, a slaba je u alkalnoj i neutralnoj sredini. U sedimentu je pretežito vezan za sitnu frakciju.

Raspon koncentracija bakra u tlima Središnje Hrvatske je od 3 do 248 mg/kg, a vrijednost medijana iznosi 19 mg/kg. Povećane koncentracije bakra registrirane su u tlima na aluvijalnim sedimentima rijeke Save, što je posljedica rudarske aktivnosti uzvodno, kao i antropogenog unosa u tlo u urbanim naseljima (Halamić i Miko, 2009).

Izmjerene koncentracije Cu u uzorcima tla se nalaze unutar navedenog raspona, kao i ispod maksimalnih dopuštenih vrijednosti propisanih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) (Tablica 6-2).

Tablica 6-2. Usporedba koncentracije Cu (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Rezultati BCR-a (3 koraka) (mg/kg)	Rezultati BCR-a (4 koraka) (mg/kg)	MDK (NN 39/13) (mg/kg)
VG-4-1	5458	0-20	2,70	34,32	60 - 90
VG-4-2	5459	20-40	2,82	34,16	60 - 90
VG-4-3	5460	40-60	2,07	28,46	60 - 90
VG-4-4	5461	60-80	3,23	31,22	60 - 90
VG-4-5	5462	80-100	3,40	30,97	60 - 90
VG-4-6	5463	100-120	2,67	31,16	60 - 90

6.1.2. Cink (Zn)

Koncentracije Zn se u svim uzorcima najvećim dijelom nalaze u rezidualnoj (RES) frakciji. Koncentracija Zn se u FEMN i OR/SUL frakciji nalazi gotovo u jednakim koncentracijama, dok se CARB frakciji nalazi u manjim koncentracijama (CARB frakcija uzoraka s dubine od 40 -80 cm i 100 do 120 cm ne sadrži Zn). Raspodjela Zn u frakcijama je RES > FEMN > OR/SUL > CARB u svim uzorcima osim na dubini od 40 do 60 cm gdje je RES > OR/SUL > FEMN > CARB. Kako se Zn u najvećoj mjeri nalazi u rezidualnoj frakciji, može se zaključiti kako Zn ne predstavlja opasnost za okoliš jer se nalazi u frakciji čije je otapanje u prirodnim uvjetima slabo moguće.

Zn je relativno mobilan pri manjim pH vrijednostima (pH < 4,5). On se adsorbira na Fe – Mn oksi – hidrokside, minerale glina i organsku tvar. U potočnim se sedimentima nakuplja u sitnoj frakciji. Raspon koncentracija cinka u tlima Središnje Hrvatske je od 28 do 477 mg/kg, a vrijednost medijana iznosi 73 mg/kg. Povećane do anomalne koncentracije Zn u tlu registrirane su u dolinu rijeke Save što je posljedica njegova antropogenog unosa u tlo (rudnici olovno cinčane rude s područja Litija u Sloveniji i industrijska aktivnost na području zagrebačke industrijske regije). Povećane koncentracije ovog elementa mogu se naći u fosfatnim gnojivima (Halamić i Miko, 2009).

Izmjerene koncentracije Zn u uzorcima tla analiziranim u ovom radu se nalaze unutar navedenog raspona, kao i ispod maksimalnih dopuštenih vrijednosti propisanih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) (Tablica 6-3).

Tablica 6-3. Usporedba koncentracije Zn (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Rezultati BCR-a (3 koraka) (mg/kg)	Rezultati BCR-a (4 koraka) (mg/kg)	MDK (NN 39/13) (mg/kg)
VG-4-1	5458	0-20	23,99	109,67	60 – 150
VG-4-2	5459	20-40	19,69	96,79	60 – 150
VG-4-3	5460	40-60	13,03	93,79	60 – 150
VG-4-4	5461	60-80	15,54	114,26	60 – 150
VG-4-5	5462	80-100	18,40	97,79	60 – 150
VG-4-6	5463	100-120	18,01	97,91	60 – 150

6.1.3. Olovo (Pb)

Koncentracije Pb se podjednako nalaze u sve četiri frakcije s izraženijom koncentracijom u FEMN frakciji. Ovisno o pojedinom uzorku, raspodjela koncentracije Pb blago varira. U uzorcima s dubine između 40 i 80 cm Pb se nalazi ispod granice detekcije.

Mobilnost olova je mala i ograničena je s tendencijom adsorpcije na Mn – Fe oksi – hidrokside, minerale glina i netopivu organsku tvar, a olakšana stvaranjem topivih organskih kompleksa i anionskih kompleksa. Raspon koncentracija olova u tlima Središnje Hrvatske je od 14 do 217 mg/kg, a vrijednost medijana iznosi 27 mg/kg. Tla na aluvijalnim sedimentima rijeke Save pokazuje povećane koncentracije Pb. Navedeno povećanje u poplavnoj ravnici posljedica je donosa Pb s područja Litija u Sloveniji gdje je bila razvijena rudarska aktivnost i talionica olovne rude (Halamić i Miko, 2009).

Izmjerene koncentracije Pb u uzorcima tla analiziranim u ovom radu se nalaze unutar navedenog raspona, kao i ispod maksimalnih dopuštenih vrijednosti propisanih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) (Tablica 6-4).

Tablica 6-4. Usporedba koncentracije Pb (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom **s** Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Rezultati BCR-a (3 koraka) (mg/kg)	Rezultati BCR-a (4 koraka) (mg/kg)	MDK (NN 39/13) (mg/kg)
VG-4-1	5458	0-20	11,64	18,26	50 -150
VG-4-2	5459	20-40	13,45	18,89	50 -150
VG-4-3	5460	40-60	4,40	8,75	50 -150
VG-4-4	5461	60-80	4,56	7,68	50 -150
VG-4-5	5462	80-100	15,83	19,08	50 -150
VG-4-6	5463	100-120	11,92	15,61	50 -150

Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata (Cu, Zn i Pb) padaju s porastom dubine što je posljedica granulometrijskog sastavu u kojem dominiraju prah i glina koji uvjetuju slabiju propusnost tla. Takvi rezultati dobiveni su i na području vodocrpilišta Kosnica čiji je granulometrijski sastav tla sličan granulometrijskom sastavu tla na području vodocrpilišta Velika Gorica (Ružičić i dr., 2016).

6.2. Ionska kromatografija

Ionskom kromatografijom su određene koncentracije natrija (Na^+), kalija (K^+), amonijevih iona (NH_4^+), magnezija (Mg^{2+}) i kalcija (Ca^{2+}) te klorida (Cl^-), nitrata (NO_3^-), nitrita (NO_2^-) i sulfata (SO_4^{2-}).

Kako u Republici Hrvatskoj ne postoji odgovarajući pravilnik kojim se propisuju granične vrijednosti analiziranih iona u tlu i činjenice da uzorci tla potječu s područja vodocrpilišta, dobivene koncentracije iona uspoređene su s propisanim graničnim vrijednostima u vodi navedenim u Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN, 56/13).

Prema navedenom Pravilniku, propisani su kemijski parametri zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju. U Tablici 6-5 nalaze se maksimalne dopuštene količine (mg/L) propisane Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN, 56/13).

Tablica 6-5. MDK vrijednosti (mg/L) kemijskih i indikatorskih parametara zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju (NN NN, 56/13)

	Natrij (Na^+)	Kalij (K^+)	Amonij (NH_4^+)	Magnezij (Mg^{2+})	Kalcij (Ca^{2+})	Kloridi (Cl^-)	Nitrati (NO_3^-)	Nitriti (NO_2^-)	Sulfati (SO_4^{2-})
MDK	200	12	0,50	*	*	250	50	0,50	250

* - nisu propisane MDK vrijednosti te se za tumačenje rezultata preporučuje korištenje preporuka Svjetske zdravstvene organizacije

Dobiveni rezultati će se usporediti i s rezultatima analize vode uzorkovane s piezometra VG-4 koji se nalazi u blizini lokacije uzorkovanja tla. Na taj način će se pokušati ustanoviti postoji li povezanost između koncentracije analiziranih kationa i aniona u tlu do 120 cm i njihove koncentracije u podzemnoj vodi. Kemijske analize podzemne vode s piezometra VG-4 napravljene su u razdoblju između 6.7.1992. godine i 27.11.2015. godine, a mjerenje razine podzemne vode između 2.2.2001. godine do 27.8.2015. godine. Prosječna dubina do vode je u razdoblju mjerenja iznosila 784 cm, a prosječna dubina mjerena tijekom razdoblja mjerenja u istom godišnjem dobu kada je i provedeno uzorkovanje iznosila je 763 cm.

Za pojedine elemente će biti prikazani podaci o njihovoj količini u tlima središnje Hrvatske, a preuzeti su iz Geokemijskog atlasa Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009). Navedene količine dobivene se nakon skoro potpunog razaranja uzoraka (smjesa koncentriranih kiselina: $HClO_4$–HNO_3–HCl–HF pri 200 °C) simultanom multielementskom analizom – atomskom emisijskom spektrometrijskom s induktivno spregnutom plazmom (ICP–AS),

masenom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom (ICP–MS) i atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (AAS) (Halamić i Miko, 2009). Količine dobivene ionskom kromatografijom su znatno niže jer su dobivene iz eluata tla u kojem nije došlo do razaranja kiselinama.

6.2.1. Natrij (Na^+)

Koncentracija natrija kreće se između 241,13 i 435,26 mg/kg. Koncentracija Na^+ je duž profila relativno stalna osim na dubini između 40 i 60 cm gdje se Na^+ nalazi u gotovo duplo većoj koncentraciji.

Najveća količina natrija u tlu nalazi se u mineralima plagioklasa, a može ga se još pronaći i u tinjcima. Natrij je jedan od najmobilnijih metala. Iz tog razloga, nakon oslobođenja iz minerala domaćina (najčešće iz plagioklasa, tinjaca i mafitnih minerala) se transportira sve do mora i oceana. Koncentracije natrija uzrokovane kemijskim trošenjem su vrlo male u sedimentima. U potočnim i riječnim nanosima iz granitskih područja, koncentrira se u sitnoj frakciji, najviše u albitskoj komponenti. Izmjerene koncentracije natrija u tlu središnje Hrvatske kreću se između 1 100 i 32 100 mg/kg s medijanom od 7 900 mg/kg. Na području središnje Hrvatske, uz Savu gdje karbonati čine geološku podlogu, nalaze se najmanje koncentracije natrija u tlu (Halamić i Miko, 2009).

Na temelju 85 analiza vode provedenih na uzorcima vode s piezometra VG-4 koji se nalazi u blizini lokacije uzorkovanja tla, srednja vrijednost koncentracije natrija u vodi je iznosila 12,27 mg/L.

Ako se uzmu u obzir prosječne koncentracije natrija u tlu u središnjoj Hrvatskoj, prosječne koncentracija natrija u vodi na piezometru VG-4 i koncentracije natrija propisane Pravilnikom o parametrima sukladnosti metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN, 56/13), tada su dobivene koncentracije natrija relativno niske u odnosu na ostatak središnje Hrvatske, znatno više u odnosu na natrij u vodi piezometra VG-4 te znatno povišene u odnosu na propisane MDK vrijednosti.

6.2.2. Kalij (K^+)

Koncentracija kalija najveća je u površinskom uzorku tla (0 - 20 cm) i iznosi 162,57 mg/kg. Koncentracije kalija u ostalim uzorcima tla su manje i padaju s porastom dubine. Na pedološkom profilu se može vidjeti značajan pad koncentracije kalija nakon dubine od 20 cm.

U tlima se kalij najčešće akumulira u mineralima glina (npr. u tlima bogatim ilitom). Glavni minerali nositelji kalija su kalijski feldspati, feldspatoidi, tinjci (muskovit i biotit) te evaporitni minerali. Nakon oslobađanja iz minerala, kalij je relativno mobilan, ali se obično vrlo brzo apsorbira u minerale glina. Tinjci poput muskovita, ilita i hidromuskovita su relativno postojani. U granitskim područjima koncentracija kalija je manja u sitnijoj nego u krupnijoj frakciji. Izmjerene koncentracije kalija u središnjoj Hrvatskoj se kreću između 3 300 i 32 800 mg/kg s medijanom od 16 000 mg/kg. Osim antropogenog unosa preko umjetnih gnojiva, povećana koncentracija kalija pripisuje se njegovom sadržaju u sitnijoj sedimentnoj frakciji (tinjci koji su rezistentni na trošenje) (Halamić i Miko, 2009).

Na temelju 85 analiza vode provedenih na uzorcima vode s piezometra VG-4 koji se nalazi u blizini lokacije uzorkovanja tla, srednja vrijednost koncentracije kalija u vodi je iznosila 1,65 mg/L.

Ako se uzmu u obzir prosječne koncentracije kalija u tlu u središnjoj Hrvatskoj, prosječne koncentracija kalija u vodi na piezometru VG-4 i koncentracije kalija propisane Pravilnikom o parametrima sukladnosti metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN, 56/13), tada su dobivene koncentracije kalija relativno niske u odnosu na ostatak središnje Hrvatske, znatno više u odnosu na kalij u vodi piezometra VG-4 te znatno povišene u odnosu na propisane MDK vrijednosti.

6.2.3. Magnezij (Mg^{2+})

U analiziranim uzorcima tla koncentracije magnezija su između 508,16 i 813,68 mg/kg. Koncentracija magnezija raste do dubine od 40 do 60 cm, a nakon toga pada. Znatan pad koncentracije magnezija nalazi se na dubini od 60 cm.

U tlu se magnezij ponaša slično kalciju, s tim da se u kiselim tlima izluženi magnezij lako nadoknađuje trošenjem matične stijene. U sedimentnim stijenama magnezij se nalazi u različitim mineralima (klorit, glaukonit i dolomit). Magnezij je mobilniji od kalija. Smanjenjem ionskog odnosa Ca^{2+}/Mg^{2+} talože se Ca-Mg karbonati (dolomit i magnezit). U potočnim sedimentima obogaćen je u sitnoj frakciji. Otopljeni magnezijevi ioni mogu se vezati na minerale glina ili na aktivnu organsku materiju. Nedostatak magnezija može biti u tlima iznad stijena bogatih tim elementom kada se sadržaj izmjenjivog magnezija smanji ispod 5 % kapaciteta kationske izmjene. Izmjerene koncentracije magnezija u središnjoj Hrvatskoj kreću se između 2 300 i 75 200 mg/kg s medijanom od 6 700 mg/kg. U tlima iznad poplavnih sedimenata Save registrirane su anomalne koncentracije magnezija. Uzrok visokim

koncentracijama je geološka podloga građena od klastičnih stijena bogatih česticama magmatskih stijena, dolomita i drugih stijena s povećanom koncentracijom magnezija (Halamić i Miko, 2009).

Na temelju 12 analiza vode provedenih na uzorcima vode s piezometra VG-4 koji se nalazi u blizini lokacije uzorkovanja tla, srednja vrijednost koncentracije magnezija u vodi je iznosila 31,41 mg/L.

Ako se uzmu u obzir prosječne koncentracije magnezija u tlu u središnjoj Hrvatskoj te prosječne koncentracija magnezija u vodi na piezometru VG-4, tada su dobivene koncentracije magnezija relativno niske u odnosu na ostatak središnje Hrvatske i znatno više u odnosu na magnezij u vodi piezometra VG-4.

6.2.4. Kalcij (Ca^{2+})

Kao i koncentracija magnezija, koncentracija kalcija raste do dubine 40 – 60 cm, a nakon toga pada. Određene su koncentracije između 2151,68 i 3598,69 mg/kg.

Koncentracija kalcija u tlu se znatno razlikuje, a srednja vrijednost za najčešće tipove tla je od 0,5 do 2 %. Nekarbonatna tla opskrbljuju se kalcijem iz silikatnih minerala, uključujući feldspate, piroksene i amfibole. Prisutnost kalcija pomaže flokulaciju čestica glina u tlu. Kalcij se koncentrira u karbonatima, anortozitima i sedimentnim karbonatnim stijenama. Mobilizira se trošenjem stijena, a pH vrijednost uvjetuje koji mineral će se prvo trošiti i kako brzo će se kalcij oslobađati iz minerala domaćina. Dostupni ioni kalcija mogu biti ugrađeni u aktivnu organsku tvar ili biti adsorbirani na minerale glina. Ovaj mineral je vrlo mobilan. Udio kalcija u sedimentima određen je udjelom karbonata. Obogaćen je u potočnim sedimentima s granitskih područja u sitnoj frakciji (plagioklas, epidot, granat i dr.). Kalcitizacija tala bogatih organskom materijom vodi prema brzoj mineralizaciji (gubljenje organske komponente) što može dovesti do otapanja nitrata. Koncentracija kalcija u središnjoj Hrvatskoj kreće se između 700 i 267 900 mg/kg s medijanom od 5 200 mg/kg. Tla na poplavnoj ravnici rijeke Save imaju povećane koncentracije kalcija. Poplavni sedimenti su pretežito građeni od karbonatnih valutica i sitnozrnatih sedimenata, što se odražava i na koncentraciju kalcija u tlima (Halamić i Miko, 2009).

Na temelju 12 analiza vode provedenih na uzorcima vode s piezometra VG-4 koji se nalazi u blizini lokacije uzorkovanja tla, srednja vrijednost koncentracije kalcija u vodi je iznosila 115,15 mg/L.

Ako se uzmu u obzir prosječne koncentracije kalcija u tlu u središnjoj Hrvatskoj te prosječne koncentracija kalcija u vodi na piezometru VG-4, tada su dobivene koncentracije kalcija relativno niske u odnosu na ostatak središnje Hrvatske i znatno više u odnosu na kalcij u vodi piezometra VG-4.

6.2.5. Kloridi (Cl^-)

Koncentracija klorida je najveća u uzorku tla dubine između 40 i 60 cm (4140 mg/kg). Koncentracije klorida u drugim uzorcima tla pedološkog profila su znatno manje.

Većina klorida je je jako topiva te se u tlu nalazi otopljena u vodi. Kloridi su u tlu vrlo mobilni. Ioni klorida ne formiraju lako komplekse, odnosno imaju manju sposobnost adsorpcije na čestice tla. Mobilnost klorida je značajno uvjetovana kretanjem vode (Tisdale i dr., 1985).

Na temelju 101 analize vode provedene na uzorcima vode s piezometra VG-4 koji se nalazi u blizini lokacije uzorkovanja tla, srednja vrijednost koncentracije klorida u vodi je iznosila 28,31 mg/L.

Ako se uzmu u obzir prosječne koncentracija klorida u vodi na piezometru VG-4 i koncentracije klorida propisane Pravilnikom o parametrima sukladnosti metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN, 56/13), tada su dobivene koncentracije vrlo visoke u odnosu na kloride u vodi piezometra VG-4 te znatno povišene u odnosu na propisane MDK vrijednosti.

6.2.6. Sulfati (SO_4^{2-})

U uzorcima tla, koncentracija sulfata kreće se između 60,55 i 117,20 mg/kg s najvećom koncentracijom na dubini između 20 i 40 cm. Nakon te dubine se koncentracija sulfata porastom dubine smanjuje.

Sulfati se u tlu nalaze kao rezultat tretiranja tla umjetnim gnojivima i međudjelovanja sulfidnih ruda s vodom pri čemu dolazi do stvaranja soli sulfatne kiseline. Veća koncentracija otopljenih soli sulfidnog porijekla nalazi se u vodonosnicima koji se nalaze na područjima gdje su stijene bogate sulfidnim rudama (Juričić, 2009). Na adsorpcija sulfata u tlu utječe parametri kao što su sadržaj aluminijevog i željezovog hidroksida, vrsta gline koju tlo sadrži, pH, koncentracija sulfata te vrijeme reakcije (Tabatabai, 1987). Adsorpcija sulfata je negativno korelirana s udjelom organske tvari jer organska tvar može blokirati adsorpcijska mjesta aluminijevog i željezovog hidroksida (Johnson i Todd, 1983).

Na temelju 103 analize vode provedene na uzorcima vode s piezometra VG-4 koji se nalazi u blizini lokacije uzorkovanja tla, srednja vrijednost koncentracije sulfata u vodi je iznosila 36,23 mg/L.

Ako se uzmu u obzir prosječne koncentracija sulfata u vodi na piezometru VG-4 i koncentracije sulfata propisane Pravilnikom o parametrima sukladnosti metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN, 56/13), tada su dobivene koncentracije povišeneu odnosu na sulfate u vodi piezometra VG-4 te ispod propisane MDK vrijednosti.

6.2.7. Nitrati (NO_3^-), nitriti (NO_2^-) i amonijevi ioni (NH_4^+)

S obzirom na međusobnu povezanost nitrata, nitrita i amonijevih iona u okviru ciklusa kruženja dušika u zemlji (Poglavlje 2.2.) u diskusiji će dobiveni rezultati njihovih koncentracija u tlu biti razmatrani unutar jednog poglavlja. Za očekivati je kako su njihove koncentracije u uzorcima tla međusobno uvjetovane.

Koncentracija nitrata do dubine od 20 do 40 cm raste i iznosi 234,91 mg/kg. Nakon navedene dubine dolazi do pada koncentracije nitrata u uzorcima tla. Koncentracije nitrita su u uzorcima tla iznosile do 57,79 mg/kg. U uzorcima tla s dubine 40 - 60 cm, 80 - 100 cm i 100 – 120 cm, koncentracija nitrita je bila premala da bi se mogla detektirati. Koncentracije amonijevih iona u uzorcima tla kreću se između 38,08 mg/kg i 63,81 mg/kg. Na pedološkom profilu može se zapaziti znatan pad koncentracije amonijevih iona nakon dubine od 20 cm i nakon dubine od 60 cm. Na pedološkom profilu je moguće vidjeti da porastom dubine dolazi do pada koncentracije i nitrata, nitrita i amonijevih iona.

Veća koncentracija nitrata na dubini od 20 do 40 cm u odnosu na dubinu od 0 20 cm može biti posljedica slabije adsorpcijske sposobnosti nitrata na čestice tla. Amonijevi ioni su na toj dubini manje koncentracije nego na dubini od 0 do 20 cm te je pretpostavka da je došlo do procesa nitrifikacije. Na većoj dubini dolazi do denitrifikacije u uvjetima s manje kisika i manjom pH vrijednosti. Postupno s dubinom dolazi do smanjenja koncentracije nitrata. Tijekom denitrifikacije i nitrifikacije kao međuprodukti nastaju nitriti što objašnjava njihovu značajnu koncentraciju na dubinama od 0 do 40 cm, a zatim pad koncentracije s dubinom. Na od 40 do 60 cm vrlo vjerojatno dolazi do procesa anaerobne oksidacije amonijaka u kojem dolazi do pretvaranja amonijevih iona uz potrošnju nitrita kao akceptora elektrona u plinoviti dušik.

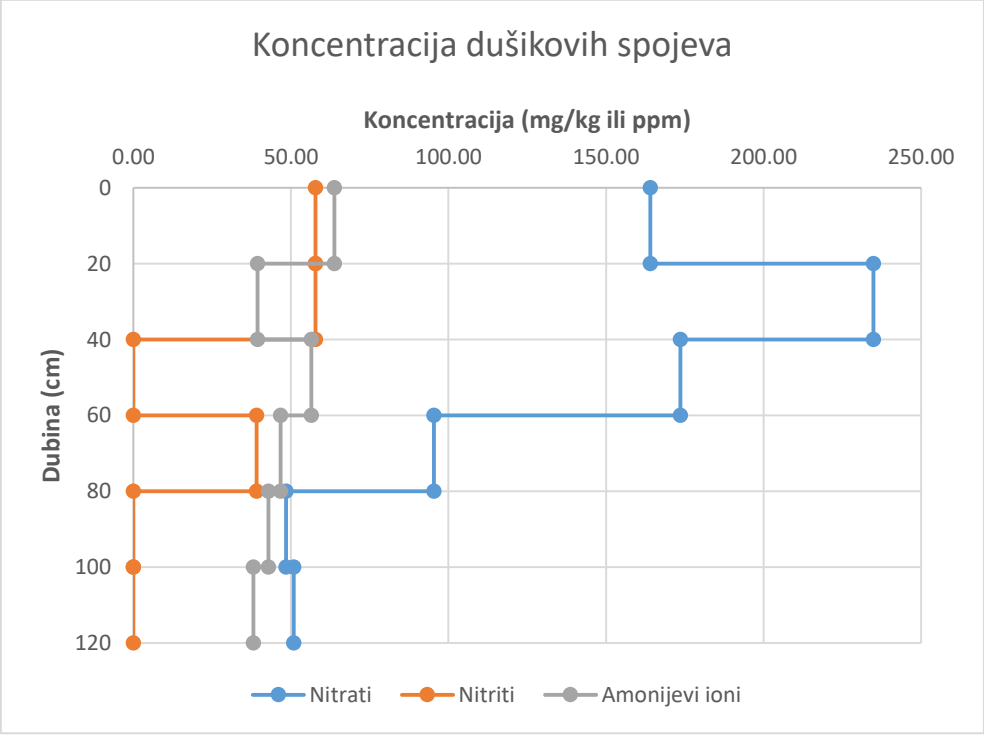
Raspodjela koncentracije dušikovih spojeva te klorida i natrija duž pedološkog profila upućuje na mogućnost da je na lokaciji uzorkovanja upotrijebljeno organsko gnojivo.

Na temelju 135 analiza vode provedenih na uzorcima vode s piezometra VG-4 koji se nalazi u blizini lokacije uzorkovanja tla, srednja vrijednost koncentracije nitrata u vodi je iznosila 21,01 mg/L. Tijekom analiza, koncentracije nitrita i amonijevih iona bile su ispod granice detekcije.

Ako se usporede vrijednosti koncentracija nitrata, nitrita i amonijevih iona s njihovim koncentracijama u vodi na piezometru VG-4 i vrijednostima koncentracija propisanim Pravilnikom o parametrima sukladnosti metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN, 56/13), tada su dobivene koncentracije nitrata, nitrita i amonijevih iona znatno više u odnosu na nitrate u vodi piezometra VG-4 i u odnosu na vrijednosti propisane Pravilnikom.

Vidljivo je kako su koncentracije nitrata, nitrita i amonijevih iona značajnije u plitkom sloju do oko 80 cm dubine (Slika 6-1). Nakon te dubine dolazi do pada njihove koncentracije što je posljedica granulometrijskog sastavu u kojem dominiraju prah i glina koji uvjetuju slabiju propusnost tla.

Koncentracija dušikovih spojeva u vodi posljedica je utjecaja različitih izvora onečišćenja s velikog priljevnog područja zagrebačkog vodonosnika. S obzirom na značajnu prosječnu dubinu do vode (više od 750 cm) i smanjenje koncentracije dušikovih spojeva s dubinom, utjecaj koncentracije dušikovih spojeva u površinskom sloju tla na podzemnu vodu je zanemariv te kvaliteta podzemne vode nije ugrožena.



Slika 6-1. Koncentracije dušikovih spojeva duž pedološkog profila

Kod ostalih analiziranih kationa i aniona također dolazi do pada koncentracije s porastom dubine te se smatra da, kao i kod nitrata, nitrita i amonijevih iona nema opasnosti za podzemnu vodu.

6.3. Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)

Rendgenska difrakcija na prahu (XRD) provedena je na originalnim uzorcima te na frakciji čestica dimenzija manjih od 2 μm. Kako bi se točnije odredio mineralni sastav uzoraka, provedeni su i dodatni tretmani.

Rezultati analize pokazali su kako se radi o uzorcima gotovo identičnog mineralnog sastava. U globalnim uzorcima dominiraju tinjčasti minerali, klorit, kvarc te miješano-slojni minerali koji su u uzorcima s dubine od 0 do 20 cm identificirani kao klorit-vermikulit dok se u drugim uzorcima nije moglo preciznije odrediti o kojima se miješano-slojnim mineralima radi. U uzorcima su identificirani i plagioklasi, goethit, kaolinit, karbonati kalcit i dolomit te 14 Å minerali smektit i vermikulit za koje se također nije moglo na temelju provedenih tretmana precizno odrediti o kojem se mineralu radi. Također, kod pojedinih uzoraka postoje indicije da sadrže hematit, kalijev feldspat te minerale iz skupine spinela, ali se samo za uzorak s dubine od 20 do 40 cm utvrdilo da sigurno sadrži kalijev feldspat, a uzorak s dubine od 80 do 100 cm hematit. Osim indicija s rendgenskih snimaka, u prilog pretpostavke da uzorci tla sadrže hematit ide i pronalazak crvenkasto-smeđih nakupina tla u uzorcima tla tijekom terenskih istraživanja. Tijekom terenskih istraživanja zabilježena je i umjerena karbonatna reakcija matriksa tla uslijed ispitivanja 10 % -tnom klorovodičnom kiselinom na dubini od 20 do 60 cm što je potvrđeno rendgenskim snimkama koje pokazuju prisustvo kalcita.

Glinovita frakcija (< 2 μm) sadrži kvarc, goethit, filosilikate: 14 Å minerale (smektit i vermikulit), ilitični materijal (10 Å), klorite i minerale glina (kaolinit), miješanoslojne minerale (klorit-vermikulit) te karbonate kalcit i dolomit.

Prema rezultatima granulometrijske analize i analize mineralnog sastava može se zaključiti kako se zbog manjeg udjela glinovite frakcije, tinjci i kloriti nalaze i u krupnijoj frakciji tla, dok se kaolinit nalazi u sitnijoj (glinovitoj) frakciji. Iz istog razloga pretpostavlja se da je većina filosilikata dioktaedrijska.

7. ZAKLJUČAK

Cilj istraživanja ovog diplomskog rada je bio odrediti mineraloške i geokemijske značajke tla na priljevnom području vodocrpilišta Velika Gorica. U tu svrhu su provedena terenska i laboratorijska istraživanja.

Glavni zaključci dobiveni istraživanjem uzoraka tla na području vodocrpilišta Velika Gorica su:

- Terenskim istraživanjima tlo je determinirano kao aluvijalno (livadno) tlo, maslinaste do tamnomaslinasto-sive boje, teksture glinaste ilovače. Određena su dva horizonta pedološkog profila tla. Horizont A nalazi se na dubini od 0 do 20 cm, a horizont B na dubini od 20 do 120 cm. Na dubini od 10 do 50 cm zabilježene su redoks koncentracije pri čemu je tlo mjestimično crvenkasto-smeđe boje.
- U uzorcima tla su dominantne čestice praha, a subdominantne su čestice gline. Sadržaj organske tvari i karbonata se smanjuje s dubinom. Električna vodljivost je duž pedološkog profila relativno niska i ustaljena, a pH vrijednost se kreće između 6,88 i 7,19. Vrijednosti kapaciteta kationske izmjene kreću se od između 20 i 40 meq/100g.
- Na temelju dobivenih rezultata utvrđene su koncentracije bakra (Cu), kadmija (Cd), olova (Pb) i cinka (Zn) te natrija (Na^+), kalija (K^+), magnezija (Mg^{2+}) i kalcija (Ca^{2+}) te klorida (Cl^-) i sulfata (SO_4^{2-}) koje svojim vrijednostima u uvjetima koji vladaju na području vodocrpilišta Velika Gorica ne predstavljaju opasnost za podzemnu vodu.
- Analizom mineralnog sastava u uzorcima tla određeni su kvarc, plagioklasi, goethit, filosilikati: 14 Å minerale (smektit i vermikulit), tinjčasti minerali (ilit/muskovit), klorite i minerali glina (kaolinit), miješano-slojni minerali (klorit-vermikulit) te karbonate kalcit i dolomit. Kod pojedinih uzoraka postoje indicije da sadrže hematit, kalijev feldspat te minerale iz skupine spinela, ali se njihovo prisustvo ne može utvrditi sa sigurnošću.
- Prema rezultatima istraživanja vidljivo je kako su koncentracije nitrata, nitrita i amonijevih iona značajnije u plitkom sloju do oko 80 cm dubine. Nakon te dubine dolazi do pada njihove koncentracije što je posljedica granulometrijskog sastavu u kojem dominiraju prah i glina koji uvjetuju slabiju propusnost tla.

- Koncentracije nitrata, nitrita i amonijevih iona u vodi posljedica su utjecaja različitih izvora onečišćenja s velikog priljevnog područja zagrebačkog vodonosnika. S obzirom na značajnu prosječnu dubinu do vode (više od 750 cm) i smanjenje koncentracije dušikovih spojeva s dubinom, utjecaj koncentracije nitrata, nitrita i amonijevih iona u površinskom sloju tla na podzemnu vodu je zanemariv te kvaliteta podzemne vode nije ugrožena.

Spoznaje dobivene u sklopu ovog rada mogu poslužiti kao podloga budućim istraživanjima nesaturirane zone, sorpcijskih kapaciteta tla te transporta potencijalno toksičnih elemenata u tlu priljevnog područja vodocrpilišta Velika Gorica.

8. LITERATURA

1. Almasri, M.N. (2003): Optimal management of nitrate contamination of ground water. Doctoral Thesis. Utah State University, Logan, Utah. str. 229.
2. Almasri, M.N. (2007): Nitrate contamination of groundwater: A conceptual management framework. Environmental Impact Assessment Review. Elsevier. str. 221.
3. Anderson, B.J., Jenne, E.A. (1970): Soil Sci. poglavlje 109, str. 163-169.
4. Appelo, C.A.J., Postma, D. (2005): Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd ed. A. A. Balkema Publisher, Leiden, The Netherlands, str. 649.
5. Bačani, A. (2006): Hidrogeologija I. Udžbenik. Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb. str. 189.
6. Bačani, A., Šparica, M. (2001): Geology of the Zagreb aquifer system. 9th International Congress of the geological society of Greece. (26.-28. September, 2001). Proceedings, vol XXXIV, No 5, 1973-1979, Athens.
7. Bačani, A., Posavec, K. (2009): Elaborat zaštitnih zona vodocrpilišta Velika Gorica. Fond stručnih dokumenata Zagrebačke županije. Str. 3-10.
8. Basch, O. (1981): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Ivanić-Grad L 33. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.
9. Basch, 0. (1983): Tumač za Osnovnu geološku kartu SFRJ 1:100 000, list Ivanić-Grad 33. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.
10. Bergsten, J. (2006): Sorption and leaching characteristics of heavy metals in artificial soil. Master of Science Thesis. University of Missouri – Columbia, str. 67.
11. Bogunović, M., Vidaček, Ž., Racz, Z., Husnjak, S., Sraka, M. (1996): Namjenska pedološka karta RH mjerila 1:300.000. Agronomski Fakultet - Zavod za pedologiju.
12. Bolanča, T., Ukić, Š. (2013): Ionska kromatografija. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Zagreb.
13. Bosanac, V. (2015): Identifikacija zona pretežitog prihranjivanja/dreniranja zagrebačkoga vodonosnika analizom krivulja trajanja rijeke Save i razina podzemne. Diplomski rad. RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu. str. 2-4.
14. Busenberg, E., Clemency, C.V. (1973): Determination of the catio exchange capacity of clays and soils using an ammonia electrode, Clays and Clay Minerals. Vol. 21. 213-217. Pergamon Press.
15. Canter, L.W. (1997.). Nitrates in groundwater. Norman, Oklahoma, Lewis publishers, Boca Raton, New York, Tokyo.

16. Chao, T.T., Theobald, P.K. (1976): The significanse of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. Econ. Geol. 7, str. 1560 – 1569.
17. Chowdary, V.M., Rao N.H., Sarma P.B.S. (2005): Decision support framework for assessment of non-point-source pollution of groundwater in large irrigation projects. Agric Water Manag, 75:str. 194–225.
18. Cornell University Cooperative Extension (CUCE) (2007): Cation Exchange Capacity (CEC). Agronomy Fact Sheet Series # 22. Department of Crop and Soil Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Cornell University.
19. Dagan, G. (1982): Stochastic modeling of groundwater flow by unconditional and conditional probabilities. 2. The solute transport. Water Resour. Res. 18:835–848.
20. Dirksen, C.(1999): Soil Physics Measurements. CatenaVerlag, Reiskirchen, Germany. str. 154.
21. Filipović, V. (2012): Primjena numeričkog modeliranja u procjeni kretanja vode i koncentracije nitrata u uvjetima hidromorfnih tala. Doktorski rad, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb. str. 3-25.
22. Filipović, V., Petošić D., Nakić Z., Bubalo M. (2013): Prisutnost nitrata u podzemnim vodama: izvori i procesi. Hrvatske vode 21(84), str. 119-128.
23. Fletcher, W.K. (1981) Analytical Methods in Geochemical Prospecting. Handbook of exploration Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, str. 255.
24. Gorjanović-Kramberger, D. (1908): Geologijska prijegledna karta Kraljevine Hrvatske-Slavonije. Tumač geologijskoj karti Zagreb (Zona 22, col. XIV).
25. Grisso, R., Allex, M., Holshouser, D, Thomason, W. (2009): Precision Farming Tools: Soil Electrical Conductivity. Virginia Tech, str. 442 – 508.
26. Halamić, J., Miko, S. (ur.). (2009). Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Hrvatski geološki institut, Zagreb.
27. Halamić, J., Peh, Z., 2009: Opis karata prostorne raspodjele elemenata. Poglavlje u knjizi: Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Halamić, J., Miko S. (ur.). Hrvatski geološki institut. str. 30-85.
28. Hoffman, S.J., Fletcher, W.K. (1979): Extraction of Cu, Zn, Mo, Fe and Mn from soilsand sediments using a sequential procedure. Geochemical exploration 1978. Association of Exploration Geochemists, Rexdale, str. 289 –299.

29. Hruška, V. (2015): Utjecaj oborina na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na priljevnom području crpilišta Mala Mlaka. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu. str. 14.
30. Hrvatski sabor (2013): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. Narodne novine 39/13.
31. Hrvatski sabor (2013): Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju. Narodne novine 56/13.
32. Husnjak, S. (2014): Sistematika tala Hrvatske. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Hrvatska sveučilišna naklada. Zagreb.
33. Jašaragić-Rako, T. (2015): Sorpcija potencijalno toksičnih elemenata u tlu. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str. 25.
34. Jones, C. (2006): Ammonia Volatilization: Process, Amounts, and Yield Effects. MABA/MGEA Convection. Montana State University. USA.
35. Johnson, D. W., Todd, D. E. (1983): Relationships among iron, aluminum, carbon, and sulfate in a variety of forest soils. Soil Sci. Soc. Am. 47. str. 792–800.
36. Juričić, D. (2009): Nitrati i sulfati u vodi. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str. 15.
37. Kyllmar, K., Mårtensson, K., Johnsson, H. (2004): Model-based coefficient method for calculation of N leaching from agricultural fields applied to small catchments and the effects of leaching reducing measures. J Hydrol;304(1–4): str. 343–54.
38. Liu, A., Ming, J., Ankumah, O. (2005): Nitrate contamination in private wells in rural Alabama. United States. Sci Total Environ 346. str. 112–20.
39. Lulić, M. (2015): Mineraloške i petrološke karakteristike vodotočnih sedimenata i stijena desnog pritoka potoka Kraljevec. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str. 13.
40. Mengel, K., Hutsch B., Kane, Y. (2006): Nitrogen fertilizer application rates on cereal crop according to available mineral and organic soil nitrogen. Europ. J. Agronomy, 24, str. 343 – 348.
41. Miko, S., Durn, G., Adamcová, R., Čović, M., Dubiková, M., Skalský, R., Kapelj, S., Ottner, F., (2003): Heavy metal distribution in karst soil from Croatia and Slovakia. Environmental Geology 45, str. 262 – 272.
42. Mkandawire, T. (2008): Quality of groundwater from shallow wells of selected villages in Blantyre District, Malawi. Phys. Chem. Earth 33 (8–13), str. 807–811.

43. Moore, G. (1998): Soil Guide: a handbook for understanding and managing agricultural soils. Department of Agriculture, Western Australia Bulletin No. 4343.
44. Musić, V., Gubić Horvat, M. (2010): Inicijativa horizon H2020 - Čisti Mediteran: Napredne tehnologije u upravljanju komunalnim otpadnim vodama. Hrvatske vode 18/2010/74. str. 348.-352.
45. Pandžić, M. (2012): Urbana geokemija: Distribucija teških metala u sekvencijskim ekstrakcijskim frakcijama rendzine na deposolu i aluvijalnog livadskog tla grada Siska. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu, str. 13.
46. Posavec, K. (2006): Identifikacija i prognoza minimalnih razina podzemne vode zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika modelima recesijskih krivulja. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu
47. Romić, D., Romić, M., Dolanjski, D., Stričević, I., Ondrašek, G., Maurović, N., Kondres, N., Mustać, I., Husnjak, S., Hengl, T. (2004): Stanje onečišćenja tala na prostoru Zagrebačke županije. Studija. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, str. 71.
48. Rose, A.W., Suhr, N.H. (1971): Major element content as a means of allowing for background variation in stream sediment geochemical exploration. Geochem. Explor. Can. Inst. Min. Metall., Spec. Vol. 11, str. 587 – 593.
49. Ružičić, S. (2013): Model tranporta potencijalno toksičnih elemenata kroz nesaturiranu zonu na području regionalnoga vodocrpilišta Kosnica. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str. 15.
50. Ružičić, S., Mileusnić, M., Posavec, K., Nakić, Z., Durn, G., Filipović, V. (2016): Water flow and solute transport model of potentially toxic elements through unsaturated zone at regional wellfield Kosnica. Hydrological Processes (2016). John Wiley & Sons Ltd.
51. Saãdi, Z., Maslouhi, A. (2003): Modeling nitrogen dynamics in unsaturated soils for evaluating nitrate contamination of the Mnasra groundwater. Adv Environ Res; 7: str. 803–23.
52. Schepers, J. S., Mosier A. R. (1991): Accounting for nitrogen in nonequilibrium soil-crop systems. Soil Science Society of America. str.. 357.
53. Sedak, M. (2015): Rekonstrukcija nastajanja najstarijeg crvenog paleotla smještenog na dnu les-paleotlo sekvencije na otoku Susku. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu. str. 29.

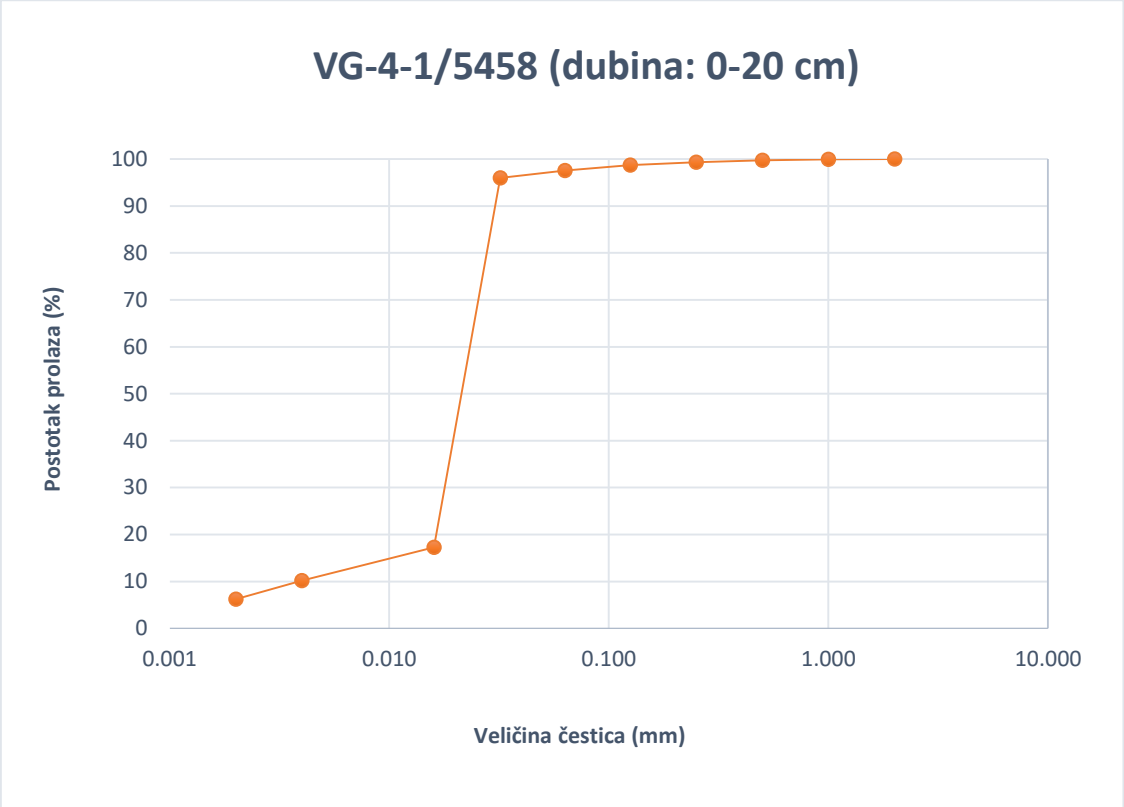
54. Slovenec, D. (2011): Opća mineralogija. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu. str. 225-250.
55. Šichorová, K., Tlustoš, P., Száková, J., Kořínek, K., Balík, J. (2004): Horizontal and vertical variability of heavy metalsin the soil of a polluted area. Plant soil environment, 50/12, str. 525–534.
56. Šikić, K., Basch, O., Šimunić, A. (1977): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. List Zagreb L 38–80. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.
57. Tabatabai, M. A. (1987): Physicochemical fate of sulfate in soils. J. Air Pollut. Control Assoc. 37. str. 34–38.
58. Tindall, J. A.. Kunkel, J. R. (1998): Unsaturated Zone Hydrology for Scientists and Engineers. Prentice Hall, New York.
59. Tisdale, S. T., Nelson, W. L., Beaton, J. D. (1985): Soil fertility and fertilizers, 4th edn. New York. Macmillan Publishing.
60. Tišljar, J. (2004): Sedimentologija klastičnih i silicijskih taložina; Institut za Geološka istraživanja, Zagreb, str. 409.
61. Tomašek, I., (2013): Utjecaj rudarskog otpada na okoliš i zdravlje ljudi, Otavi Mountainland, Namibija. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu.
62. Tumara, D. (2016): Procjena utjecaja tla zagađenog olovom na zdravlje ljudi. Studija slučaja: Sisak, Hrvatska. Rektorova nagrada 2015./2016. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Zagreb.
63. Urumović, K. (2003): Fizikalne osnove dinamike podzemnih voda. Sveučilišni udžbenik, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
64. Vaněk, A., Ettler, V., Grygar, T., Borůvka, L. Šebek, O., Drábek, O. (2008): Combined Chemical and Mineralogical Evidence for Heavy Metal Binding in Mining- and Smelting-Affected Alluvial Soils. Pedosphere, 18/4, str. 464-478.
65. Velić, J., Saftić, B. (1991): Subsurface Spreading and Facies Characteristics of Middle Pleistocene Deposits between Zaprešić and Samobor. Geološki vjesnik, 44, str. 69-82.
66. Velić, J., Durn, G. (1993): Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases during Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia. Geologia Croatica, vol. 46, no. 1, str. 71-90.

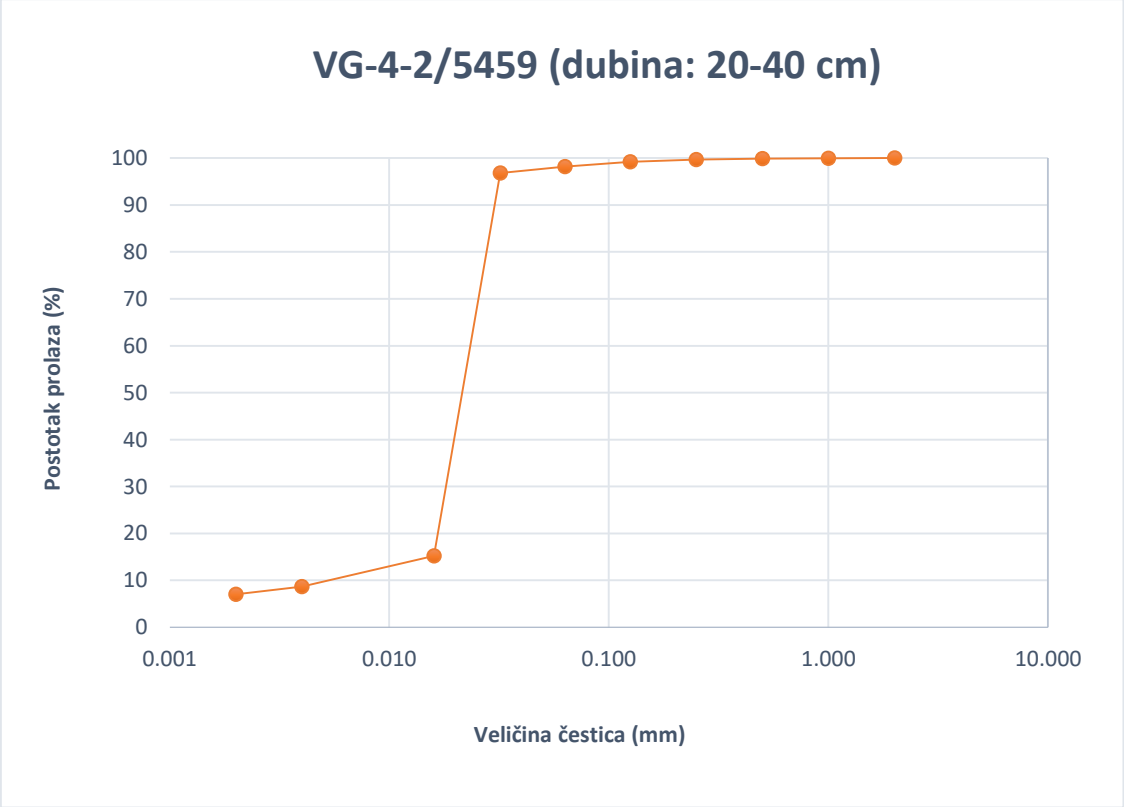
67. Velić, J., B. Saftić, T. Malvić: (1999): Lithologic Composition and Stratigraphy of Quaternary Sediments in the Area of the "Jakuševec" Waste Depository (Zagreb, Northern Croatia). Geologia Croatica, vol. 52, no. 2, str. 119-130.
68. Weiss, J. (2004): Handbook of Ion Chromatography, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 3rd Ed.
69. Wendland, F., Bogena, H., Goemann, H., Hake, J.F., Kreins, P., Kunkel, R. (2005): Impact of nitrogen reduction measures on the nitrogen loads of the river Ems and Rhine (Germany). Phys. Chem. Earth, 30 (8–10), str. 527-541
70. Wendland, F., Bogena, H., Goemann, H., Hake, J.F., Kreins, P., Kunkel, R. (2005): Impact of nitrogen reduction measures on the nitrogen loads of the river Ems and Rhine (Germany). Phys. Chem. Earth, 30 (8–10), str. 527-541
71. Wilson, W.E., Moore, J.E. (1998): Glossary of hydrology, American Geological Institute.
72. Zwahlen, F. (2004): Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst)aquifers, EUR 20912. Brussels 7 European Commission, Directorate-General XIIScience, Research and Development, str. 297.

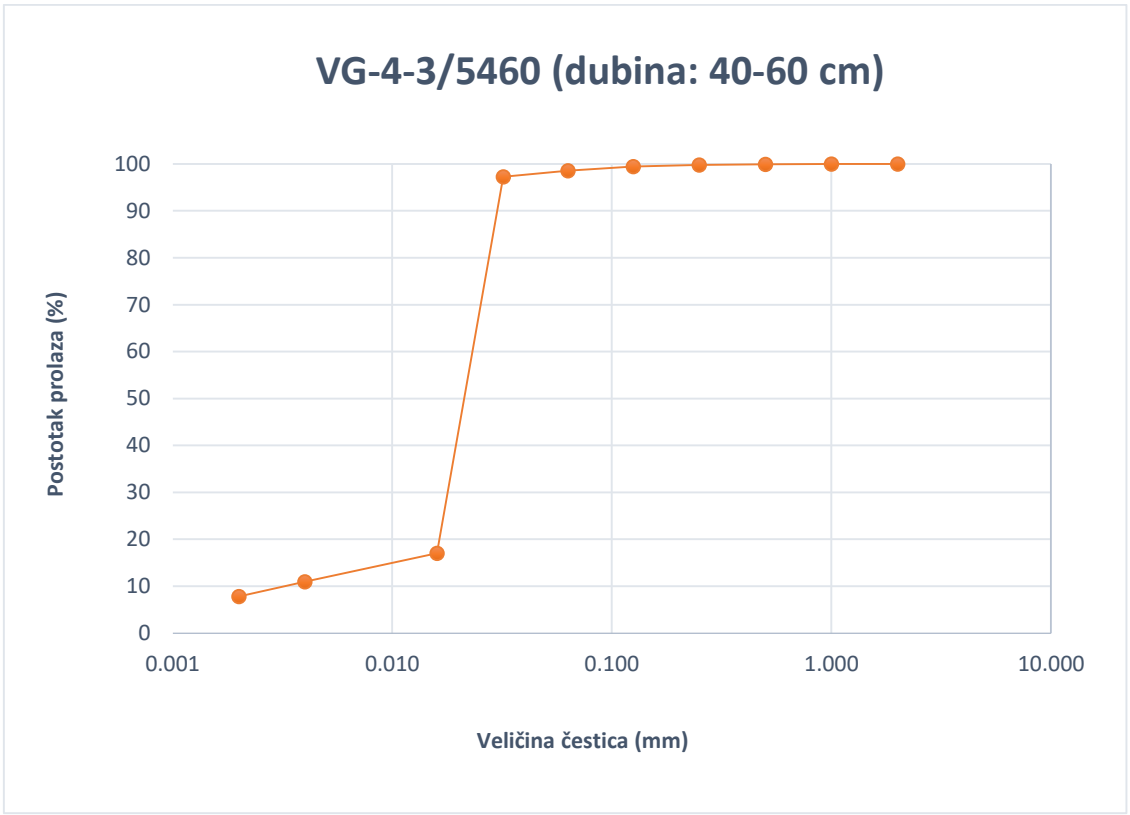
Web izvori:

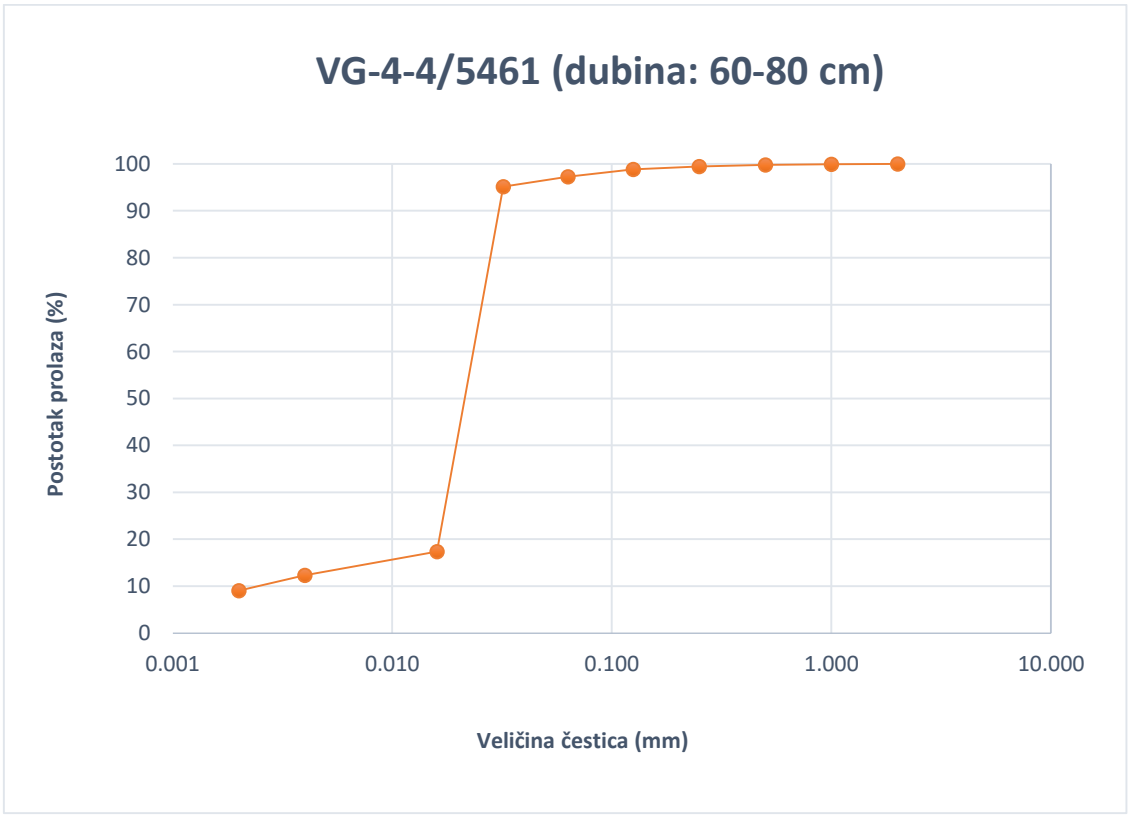
73. http://studylib.net/doc/7696249/, preuzeto 3.8.2016., 15:09 h

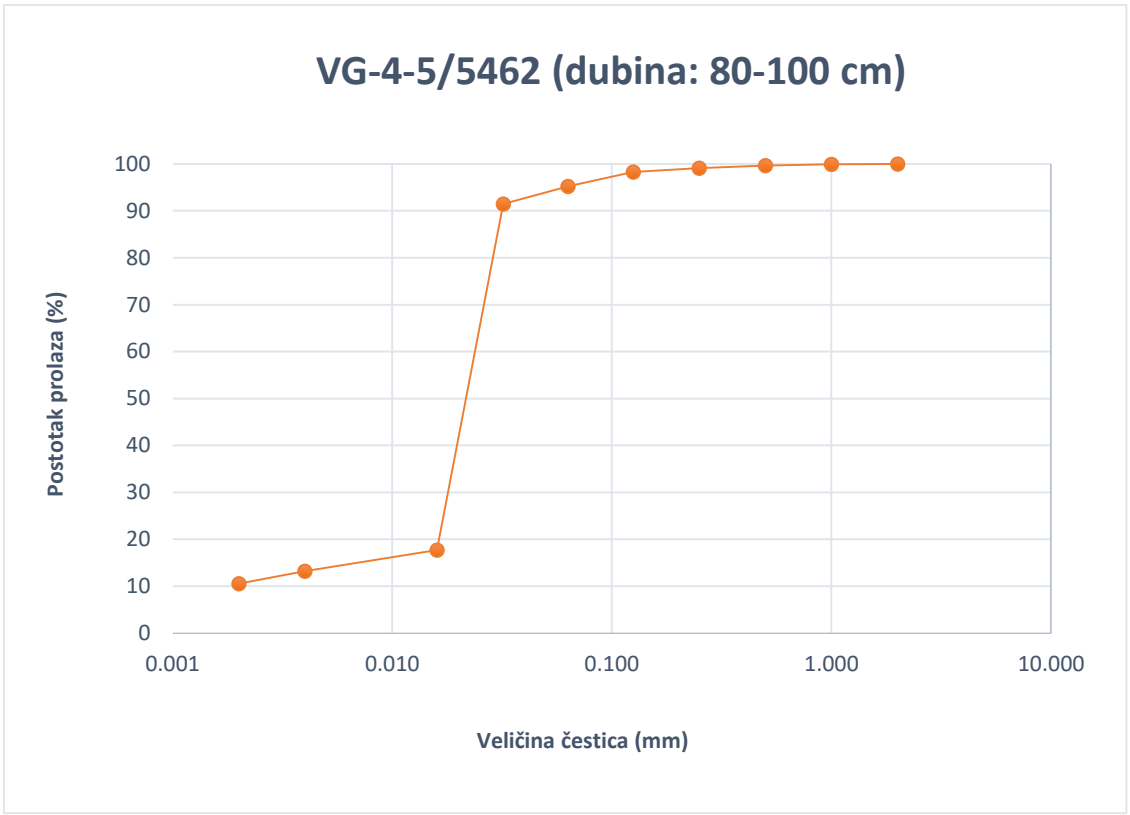
Prilog 1. Granulometrijske krivulje analiziranih uzoraka

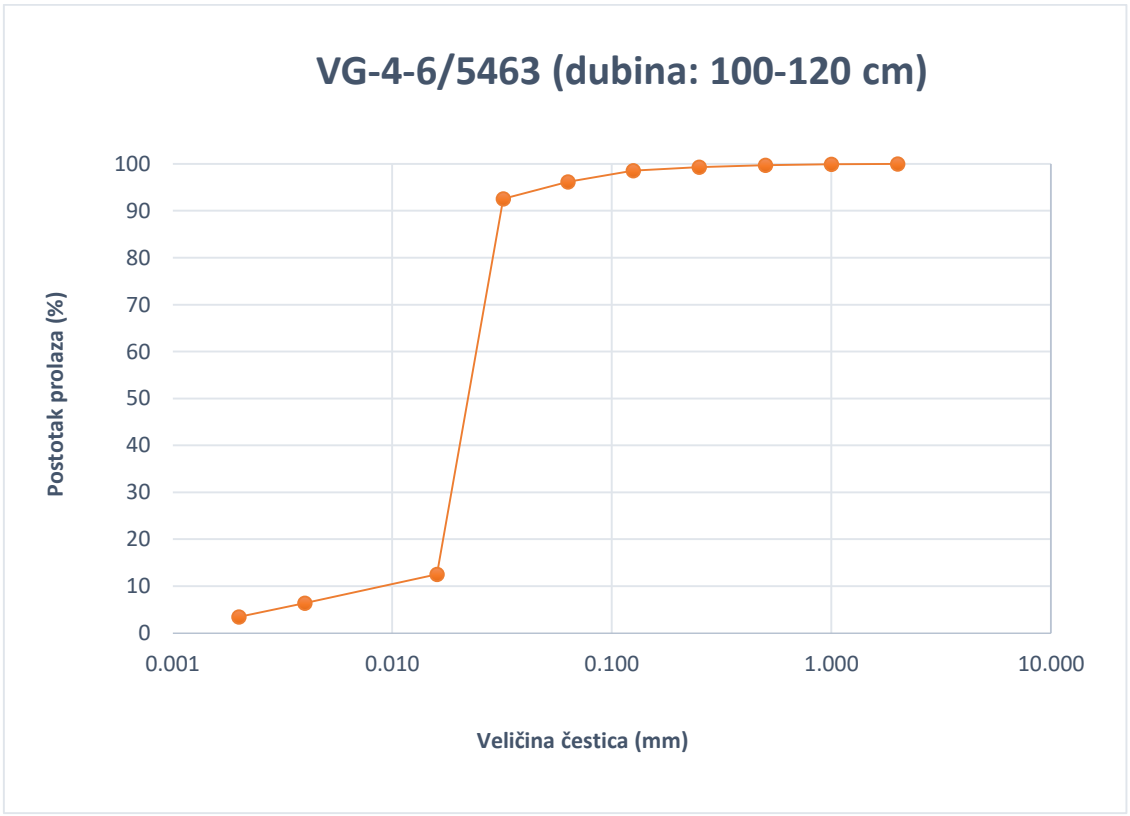




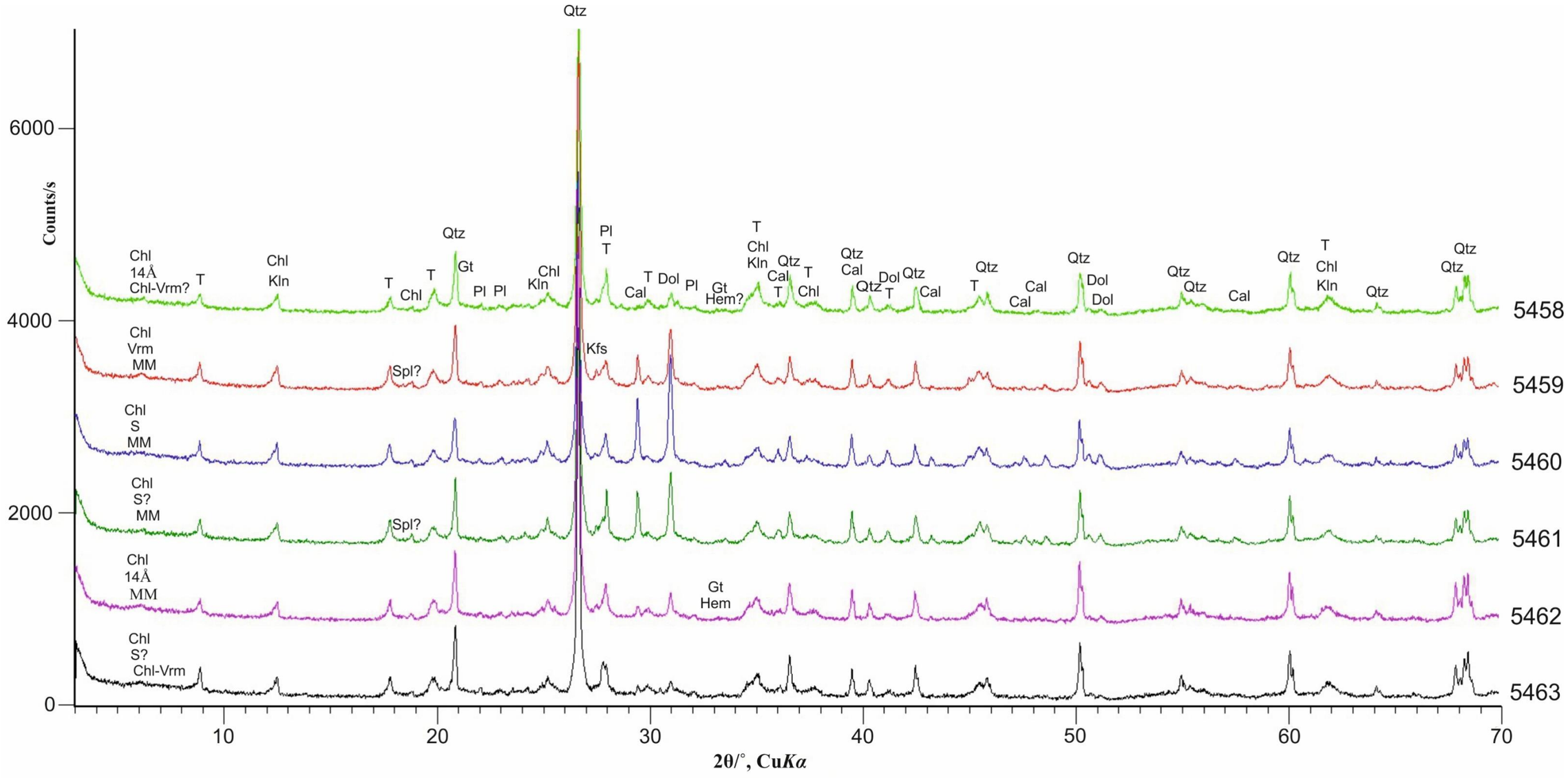

VG-4-3/5460 (dubina: 40-60 cm)
Postotak prolaza (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.001
0.010
0.100
1.000
10.000
Veličina čestica (mm)


VG-4-4/5461 (dubina: 60-80 cm)
Postotak prolaza (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.001
0.010
0.100
1.000
10.000
Veličina čestica (mm)

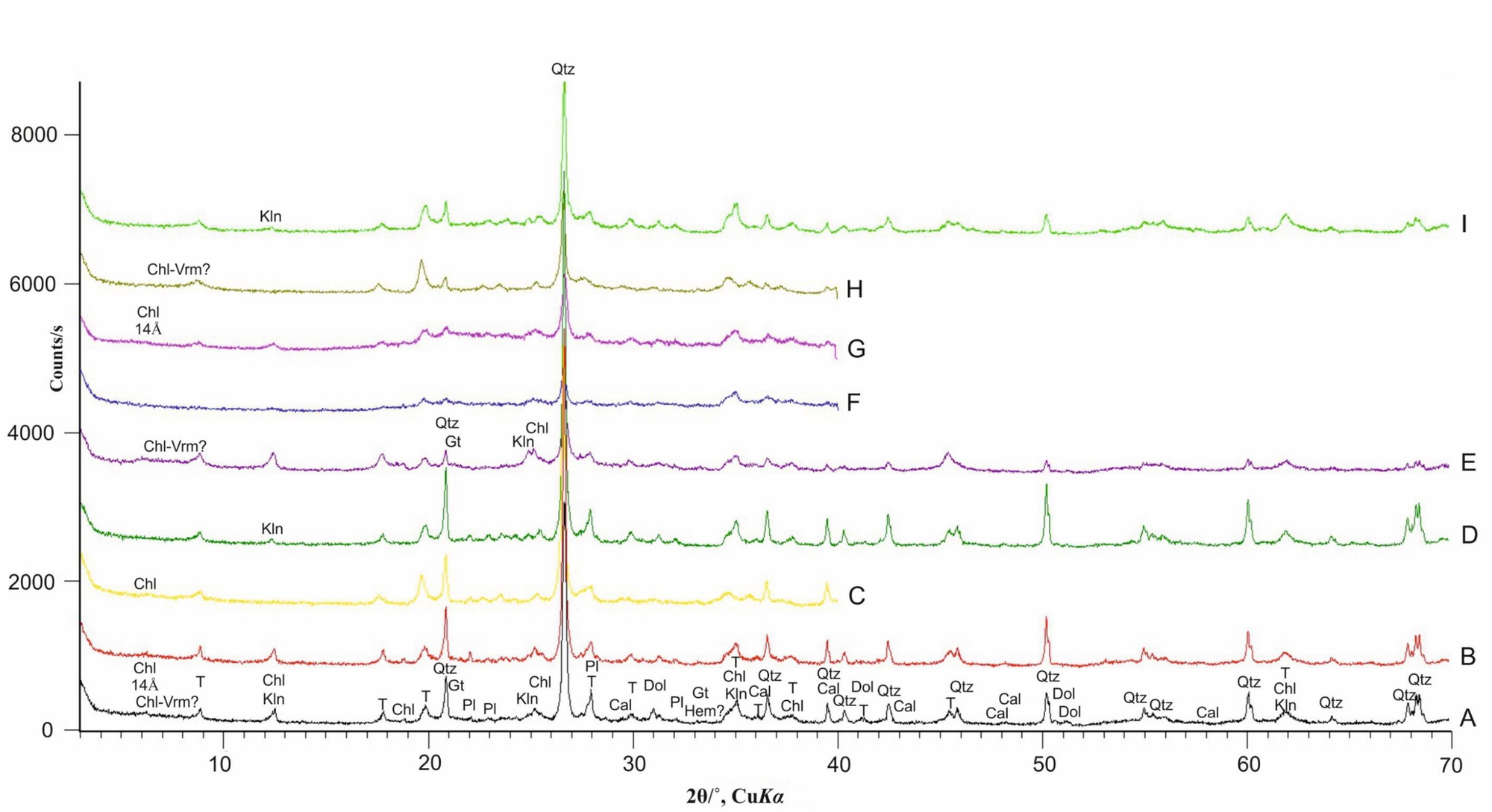

VG-4-5/5462 (dubina: 80-100 cm)
Postotak prolaza (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.001
0.010
0.100
1.000
10.000
Veličina čestica (mm)


VG-4-6/5463 (dubina: 100-120 cm)
Postotak prolaza (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.001
0.010
0.100
1.000
10.000
Veličina čestica (mm)

Prilog 2. Difrakcijske slike originalnih uzoraka 5458 – 5463

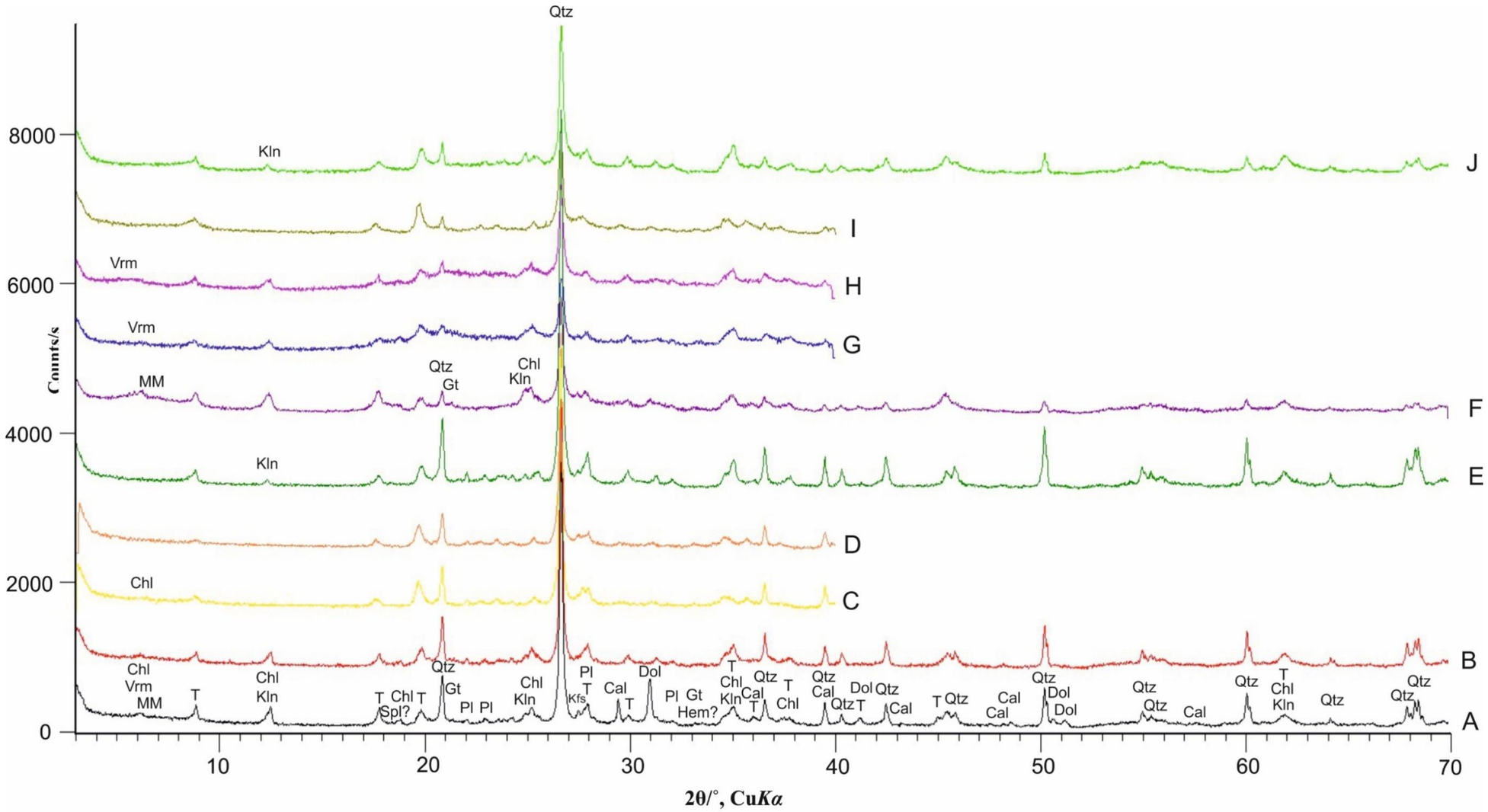


Prilog 3. Difrakcijske slike uzorka 5458



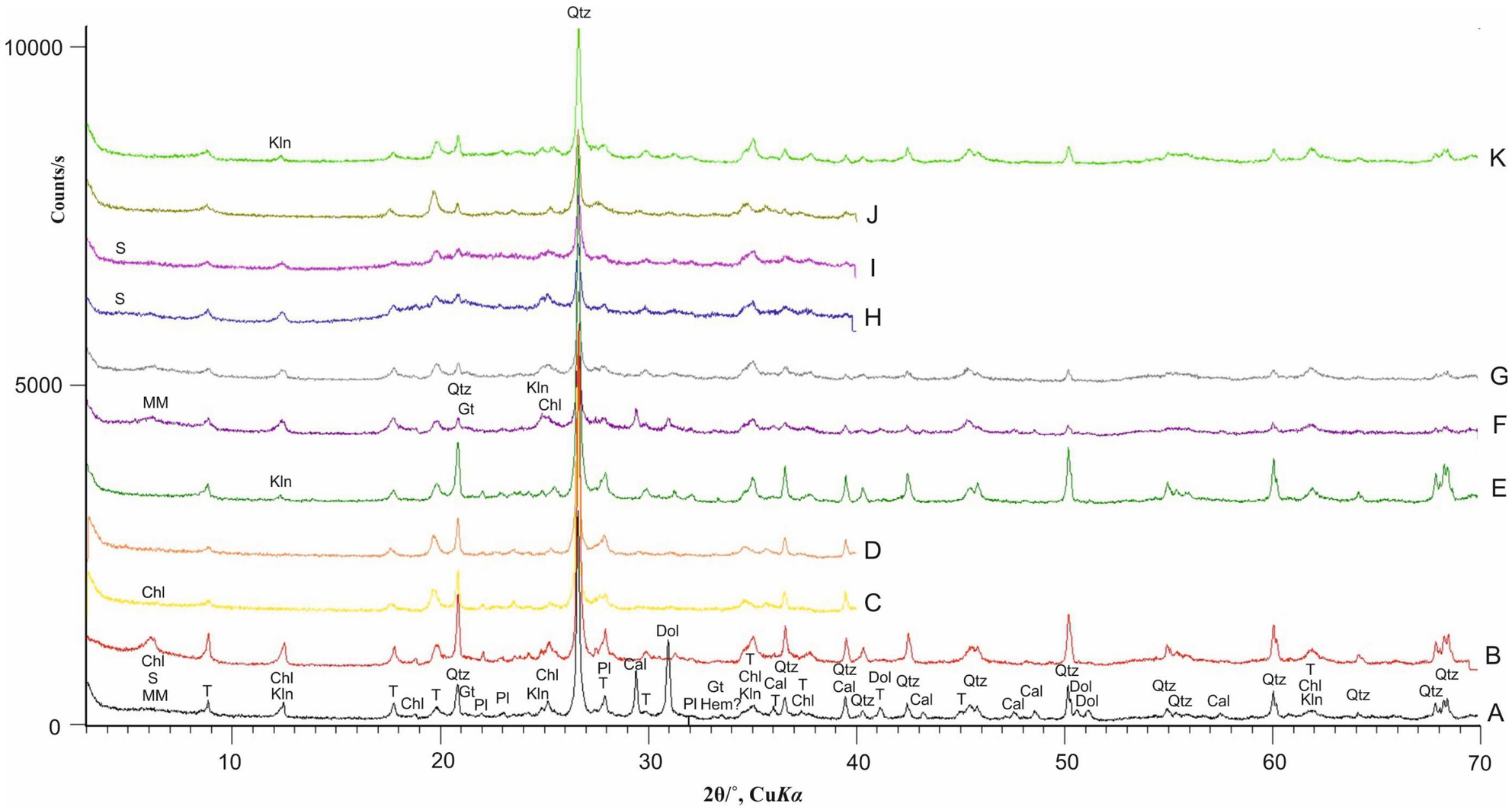
Legenda:
A - difrakcijska slika originalnog uzorka,
B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini,
C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 600˚C,
D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini),
Difrakcijske slike frakcije <2 μm:
E - difrakcijska slika netretirane frakcije
F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom,
G - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom,
H - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650˚C,
I - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini).

Prilog 4. Difrakcijske slike uzorka 5459



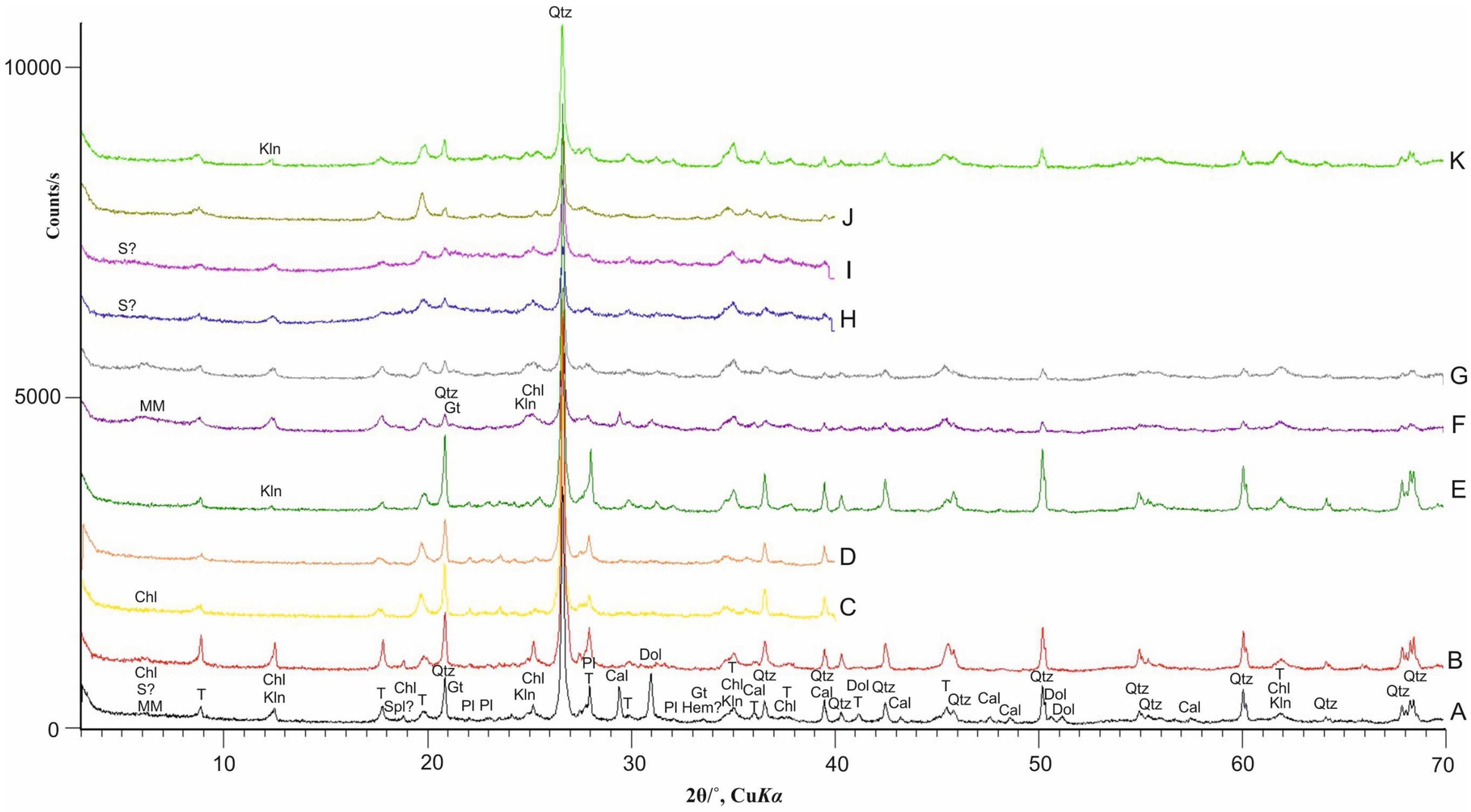
Legenda:
A - difrakcijska slika originalnog uzorka,
B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini,
C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 600˚C,
D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650˚C,
E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini),
Difrakcijske slike frakcije <2 μm:
F - difrakcijska slika netretirane frakcije
G - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom,
H - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom,
I - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650˚C,
J - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini).

Prilog 5. Difrakcijske slike uzorka 5460



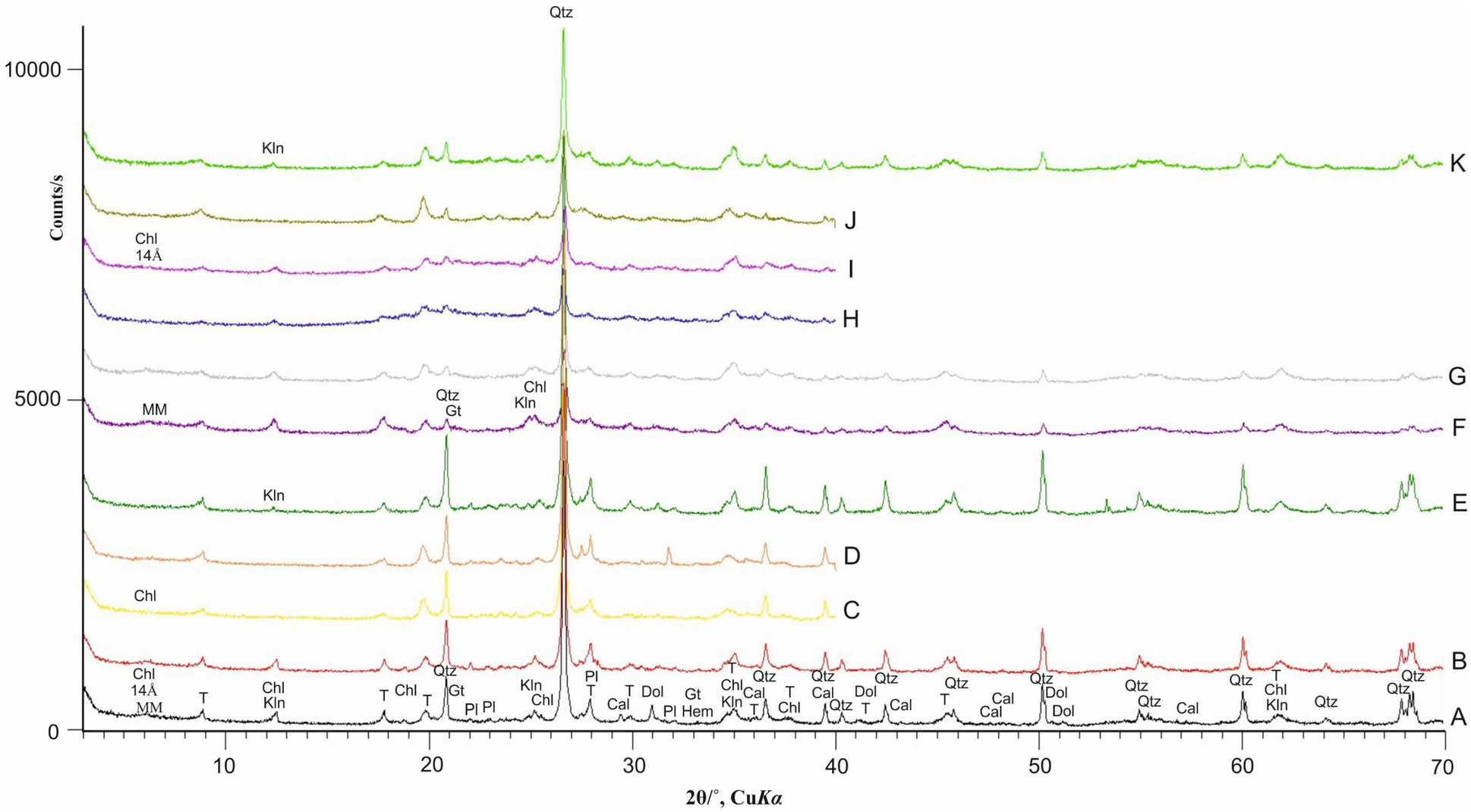
Legenda:
A - difrakcijska slika originalnog uzorka,
B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini,
C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 600˚C,
D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650˚C,
E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini),
Difrakcijske slike frakcije <2 μm:
F - difrakcijska slika netretirane frakcije
G - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini,
H - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom,
I - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom,
J - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650˚C,
K - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini).

Prilog 6. Difrakcijske slike uzorka 5461



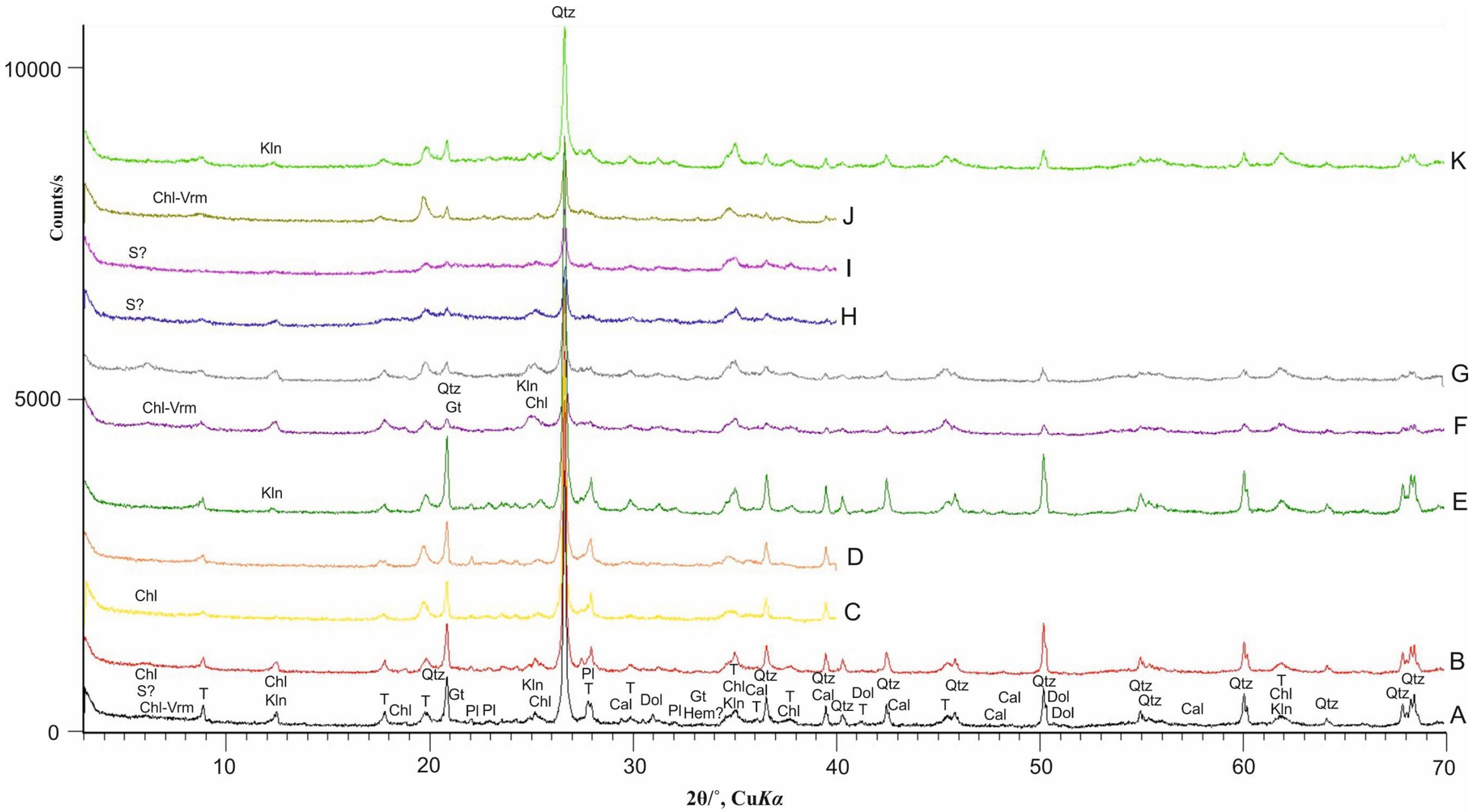
Legenda:
A - difrakcijska slika originalnog uzorka,
B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini,
C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 600˚C,
D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650˚C,
E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini),
Difrakcijske slike frakcije <2 μm:
F - difrakcijska slika netretirane frakcije
G - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini,
H - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom,
I - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom,
J - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650˚C,
K - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini).

Prilog 7. Difrakcijske slike uzorka 5462



Legenda:
A - difrakcijska slika originalnog uzorka,
B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini,
C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 600˚C,
D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650˚C,
E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini),
Difrakcijske slike frakcije <2 μm:
F - difrakcijska slika netretirane frakcije
G - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini,
H - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom,
I - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom,
J - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650˚C,
K - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini).

Prilog 8. Difrakcijske slike uzorka 5463



Legenda:

A - difrakcijska slika originalnog uzorka,
B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini,
C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 600˚C,
D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650˚C,
E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini),
Difrakcijske slike frakcije <2 μm:
F - difrakcijska slika netretirane frakcije
G - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini,
H - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom,
I - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom,
J - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650˚C,
K - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18%-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5%-tnoj octenoj kiselini).