

# Utjecaj poljoprivrednih površina na nesaturiranu zonu vodocrpilišta Velika Gorica

---

**Borovčak, Tin**

**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:169:890988>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-20**



*Repository / Repozitorij:*

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



**RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET**

**Diplomski studij geološkog inženjerstva**

**UTJECAJ POLJOPRIVREDNIH POVRŠINA NA NESATURIRANU ZONU  
VODOCRPILIŠTA VELIKA GORICA**

DIPLOMSKI RAD

Tin Borovčak

GI-245

Zagreb, 2016.

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

*Zahvaljujem se kolegi Draženu Tumari na neizmjernej pomoći te savjetima prilikom izrade ovog diplomskog rada. Također, veliko hvala mag.ing. Zoranu Kovaču na pruženim materijalima i savjetima.*

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

*Zahvaljujem se svojim roditeljima, baki, obitelji na bezuvjetnoj potpori tijekom studiranja.*

*Iskreno se zahvaljujem Josipi na pruženoj potpori, pomoći, ljubavi da bi sve ovo bilo ostvarivo, hvala.*

## Utjecaj poljoprivrednih površina na nesaturiranu zonu vodocrpilišta Velika Gorica

Tin Borovčak

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet  
Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo  
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

### Sažetak

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada su uzorci tla s područja vodocrpilišta Velika Gorica. Cilj rada bio je odrediti utjecaj poljoprivrednih sredstava na nesaturiranu zonu u području vodocrpilišta Velika Gorica, a time i na Zagrebački vodonosnik. Terenski rad uzorkovanja tla izvršen je na području vodocrpilišta Velika Gorica, blizu zračne luke Pleso. Laboratorijska analiza uzoraka tla je obavljena u 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 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ) povišene u slojevima dubine do približno 80 cm. Do dubine od 110 cm vidljivo je sniženje koncentracija svih analiziranih elemenata. U pripovršinskim uzorcima tla, povišene koncentracije analiziranih parametara ukazuju na korištenje organskih gnojiva i pepela u svrhu obogaćivanja poljoprivrednog tla. Koncentracije analiziranih parametara smanjuju se do 110 cm dubine, pa ne postoji mogućnost zagađenja podzemne vode, koja se na istraživanom području nalazi na približno 750 cm dubine.

Ključne riječi: tlo, Velika Gorica, crpilište, ionska kromatografija, AAS, BCR, XRD

Diplomski rad sadrži: 62 stranice, 27 tablica, 41 sliku, 7 priloga i 46 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Voditelj: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić

Pomoć pri izradi: Zoran Kovač, mag.ing.geol.

Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić

Prof. dr. sc. Zoran Nakić

Izv. prof. dr. sc. Marta Mileusnić

Datum obrane: 21. prosinca 2016.

**The impact of agricultural land on the unsaturated zone of the Velika Gorica well field area**

Tin Borovčak

Thesis completed at: University of Zagreb  
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering  
Department of Geology and Geological Engineering  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

**Abstract**

The subject of this thesis is the research conducted on soil samples taken from the Velika Gorica water supply area. The aim of this research was to determine a possible agricultural influence on the unsaturated zone of the Velika Gorica water supply area, and also on the Zagreb water supply area. Fieldwork took place in the area near the Pleso airport. Sample analyses were carried out at the Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Resources at the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering of the University of Zagreb during spring and summer of 2016. Increased concentrations of potentially toxic elements (Cu, Cd, Zn and Pb), cations and anions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) were observed in sampled soil layers up to a depth of about 80 cm. At depths between 80 and 110 cm, a decrease in concentrations of all elements was observed. Surface samples showed increased element concentrations, as well as the influence of agricultural usage of organic fertilizers and ashes. Considering that the approximate ground water depth is 750 cm and the concentrations of analysed parameters decreased at depth of 110 cm, the possibility for pollution of ground water does not exist.

Keywords: Soil, Velika Gorica, ion chromatography, AAS, BCR, XRD

Thesis contains: 62 pages, 27 tables, 41 pictures, 7 appendices and 46 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 Ružičić, PhD  
Full Professor Zoran Nakić, PhD  
Associate Professor Marta Mileusnić, PhD

Date of defense: December 21, 2016

## **SADRŽAJ:**

<b>1. UVOD</b> .....	2
<b>2. TEORETSKE OSNOVE</b> .....	3
<b>2.1. Nesaturirana zona</b> .....	3
<b>2.2. Nitrati</b> .....	4
<b>2.3. Kadmij, cink, bakar i olovo</b> .....	5
<b>3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA</b> .....	7
<b>3.1. Geografski položaj</b> .....	7
<b>3.2. Geološke značajke</b> .....	10
<b>3.3. Hidrogeološke karakteristike</b> .....	11
<b>3.4. Pedološke karakteristike</b> .....	12
<b>4. METODE ISTRAŽIVANJA</b> .....	16
<b>4.1. Terensko istraživanje</b> .....	16
<b>4.2. Laboratorijske metode istraživanja</b> .....	17
4.2.1. Određivanje gubitka mase sušenjem .....	17
4.2.2. Određivanje pH vrijednosti tla .....	18
4.2.3. Određivanje električne provodljivosti tla (EC) .....	18
4.2.4. Određivanje sadržaja organske tvari.....	19
4.2.5. Selektivno otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera .....	19
4.2.6. Granulometrijska analiza.....	19
4.2.7. Izdvajanje frakcije < 2 μm.....	20
4.2.8. Određivanje kapaciteta kationske izmjene (CEC).....	20
4.2.9. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR) .....	22
4.2.10. Određivanje sadržaja elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS) ...	24
4.2.11. Određivanje kationa i aniona pomoću ionske kromatografije .....	25
4.2.12. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD) .....	26
<b>5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA</b> .....	28
<b>5.1. Pedološki opis profila</b> .....	28

<b>5.2. Rezultati određivanja kiselosti tla (pH vrijednosti)</b> .....	28
<b>5.3. Rezultati određivanja električne provodljivosti tla</b> .....	30
<b>5.4. Rezultati određivanja sadržaja organske tvari</b> .....	31
<b>5.5. Rezultati granulometrijske analize</b> .....	32
<b>5.6. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene (CEC)</b> .....	33
<b>5.7. Rezultati određivanja sadržaja karbonata</b> .....	34
<b>5.8. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize (BCR)</b> .....	35
<b>5.9. Rezultati određivanja kationa i aniona primjenom ionske kromatografije</b> .....	39
<b>5.10. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu</b>	47
<b>6. DISKUSIJA</b> .....	50
<b>6.1. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)</b> .....	51
6.1.1. Bakar (Cu) .....	51
6.1.2. Kadmij (Cd).....	52
6.1.3. Cink (Zn) .....	53
6.1.4. Olovo (Pb) .....	54
<b>6.2. Ionska kromatografija</b> .....	55
6.2.1. Natrij (Na <sup>+</sup> ).....	55
6.2.2. Kalij (K <sup>+</sup> ).....	56
6.2.3. Magnezij (Mg <sup>2+</sup> ).....	56
6.2.4. Kalcij (Ca <sup>2+</sup> ) .....	57
6.2.5. Kloridi (Cl <sup>-</sup> ).....	58
6.2.6. Sulfati (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) .....	58
6.2.7. Nitrati (NO <sup>3-</sup> ), nitriti (NO <sup>2-</sup> ) i amonijevevi ioni (NH <sup>4+</sup> ) .....	58
<b>7. ZAKLJUČAK</b> .....	60
<b>8. LITERATURA</b> .....	61

## Popis slika

Slika 2.1. Saturirana i nesaturirana zona (Hruška, 2015; modificirano prema Urumović, 2003) .....	3
Slika 2.2. Ciklus dušika i produkti njegove razgradnje koji utječu na kvalitetu podzemnih i površinskih voda (Filipović i dr., 2013).....	4
Slika 3.1. Prostorni položaj Zagrebačkog vodonosnika (Bosanac, 2015).....	7
Slika 3.2. Lokacije zdenaca i bušotine vodocrpilišta Velika Gorica (modificirano prema .....	8
Bačani i Posavec, 2009.) .....	8
Slika 3.3. Prosječne godišnje temperature na meteorološkoj postaji Pleso (1981.-2008.).....	9
(Tumara, 2016).....	9
Slika 3.4. Godišnje sume oborina na meteorološkoj postaji Pleso (1981.-2008.) (Tumara, 2016).....	9
Slika 3.5. Geološka karta Zagrebačkog vodonosnika - OGK Zagreb (Šikić i dr., 1972) i OGK Ivanić Grad (Basch, 1981)(Tumara, 2016).....	10
Slika 3.6. Trodimenzionalan model Zagrebačkog vodonosnog sustava (Bačani i Posavec, 2009).....	11
Slika 3.7. Pedološka karta šireg područja istraživanja (Tumara, 2016) .....	12
Slika 3.8. Pedološka karta užeg područja istraživanja (modificirano prema Tumara, 2016).....	13
Slika 4.1. Profil tla.....	16
Slika 4.2.Mjerenje pH vrijednosti ( <i>foto</i> : Dražen Tumara).....	18
Slika 4.3. Određivanje sadržaja organske tvari ( <i>foto</i> : Tin Borovčak) .....	19
Slika 4.4. Izdvajanje frakcija < 2 μm ( <i>foto</i> : Tin Borovčak) .....	20
Slika 4.5. Mjerenje kapaciteta kationske izmjene ( <i>foto</i> : Dražen Tumara) .....	21
Slika 4.6. Filtriranje uzoraka tijekom sekvencijske ekstrakcijske analize (BCR).....	23
( <i>foto</i> : Tin Borovčak).....	23
Slika 4.7. Atomski apsorpcijski spektrometar ( <i>foto</i> : Dražen Tumara) .....	24
Slika 4.8. Shematski prikaz sustava ionske kromatografije (Bolanča i Ukić, 2013).....	25
Slika 4.9.Ionski kromatograf ( <i>foto</i> : Tin Borovčak).....	26
Slika 4.10. Grafički prikaz Bragg-ovog zakona (Slovenec, 2011).....	27
Slika 5.1. Grafički prikaz distribucije pH vrijednosti na pedološkom profilu.....	29
Slika 5.2. Grafički prikaz raspodjele električne provodljivosti (μS/cm) na pedološkom profilu.....	30
Slika 5.3. Grafički prikaz distribucije sadržaja organske tvari (%) na pedološkom profilu.....	31
Slika 5.4. Grafički prikaz udjela frakcija u uzorcima.....	32
Slika 5.5. Grafički prikaz distribucije kapaciteta kationske izmjene (meq/100g) na pedološkom profilu .....	33
Slika 5.6. Grafički prikaz distribucije sadržaja karbonata (%) na pedološkom profilu.....	34
Slika 5.7. Grafički prikaz raspodjele koncentracije Cu s obzirom na dubinu .....	35
Slika 5.8. Grafički prikaz raspodjele koncentracije Cd s obzirom na dubinu .....	36



Slika 5.9. Grafički prikaz raspodjele koncentracije Zn s obzirom na dubinu.....	37
Slika 5.10. Grafički prikaz raspodjele koncentracije Pb s obzirom na dubinu.....	38
Slika 5.11. Grafički prikaz distribucije koncentracije Na(mg/kg ili ppm) .....	39
Slika 5.12. Grafički prikaz distribucije koncentracije K(mg/kg ili ppm) .....	40
Slika 5.13. Grafički prikaz distribucije koncentracije Mg(mg/kg ili ppm) .....	41
Slika 5.14. Grafički prikaz distribucije koncentracije $\text{NH}_4^+$ (mg/kg ili ppm) .....	42
Slika 5.15. Grafički prikaz distribucije koncentracije Ca(mg/kg ili ppm) .....	43
Slika 5.16. Grafički prikaz distribucije koncentracije $\text{SO}_4^{2-}$ (mg/kg ili ppm) .....	44
Slika 5.17. Grafički prikaz distribucije koncentracije Cl(mg/kg ili ppm) .....	45
Slika 5.18. Grafički prikaz distribucije koncentracije $\text{NO}_3^-$ (mg/kg ili ppm) .....	46

## Popis tablica

Tablica 4.1. Terenske i laboratorijske oznake uzoraka .....	17
Tablica 4.2. Koraci sekvencijske ekstrakcijske analize (Rauret i dr., 2001) .....	22
Tablica 5.1. Determinacija uzorka i boje tla.....	28
Tablica 5.2. Distribucija pH vrijednosti na pedološkom profilu .....	29
Tablica 5.3. Raspodjela EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) vrijednosti na pedološkom profilu .....	30
Tablica 5.4. Raspodjela sadržaja organske tvari (%) na pedološkom profilu .....	31
Tablica 5.5. Raspodjela kapaciteta kationske izmjene ( $\text{meq}/100\text{g}$ ) na pedološkom profilu .....	33
Tablica 5.6. Raspodjela sadržaja karbonata (%) na pedološkom profilu .....	34
Tablica 5.7. Raspodjela koncentracije Cu ( $\text{mg}/\text{kg}$ ili ppm).....	35
Tablica 5.8. Raspodjela koncentracije Cd ( $\text{mg}/\text{kg}$ ili ppm).....	36
Tablica 5.9. Raspodjela koncentracije Zn ( $\text{mg}/\text{kg}$ ili ppm) .....	37
Tablica 5.10. Raspodjela koncentracije Pb ( $\text{mg}/\text{kg}$ ili ppm) .....	38
Tablica 5.11. Raspodjela koncentracije Na( $\text{mg}/\text{kg}$ ili ppm).....	39
Tablica 5.12. Raspodjela koncentracije K( $\text{mg}/\text{kg}$ ili ppm).....	40
Tablica 5.13. Raspodjela koncentracije Mg( $\text{mg}/\text{kg}$ ili ppm).....	41
Tablica 5.14. Raspodjela koncentracije $\text{NH}_4^+$ ( $\text{mg}/\text{kg}$ ili ppm) .....	42
Tablica 5.15. Raspodjela koncentracije Ca( $\text{mg}/\text{kg}$ ili ppm) .....	43
Tablica 5.16. Raspodjela koncentracije $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg}/\text{kg}$ ili ppm) .....	44
Tablica 5.17. Raspodjela koncentracije Cl( $\text{mg}/\text{kg}$ ili ppm).....	45
Tablica 5.18. Raspodjela koncentracije $\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg}/\text{kg}$ ili ppm).....	46
Tablica 5.19. Rezultati analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima .....	48
Tablica 5.20. Rezultati analize mineralnog sastava glinovite frakcije ( $< 2 \mu\text{m}$ ) .....	49
Tablica 6.1. Usporedba koncentracije Cu ( $\text{mg}/\text{kg}$ ) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14).....	52
Tablica 6.2. Usporedba koncentracije Cd ( $\text{mg}/\text{kg}$ ) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14).....	52
Tablica 6.3. Usporedba koncentracije Zn( $\text{mg}/\text{kg}$ ) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14).....	53
Tablica 6.4. Usporedba koncentracije Pb( $\text{mg}/\text{kg}$ ) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14).....	54
Tablica 6.5. MDK vrijednosti ( $\text{mg}/\text{L}$ ) kemijskih i indikatorskih parametara zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju (NN NN, 56/13).....	55

## **Popis priloga**

Prilog 1. Granulometrijske krivulje analiziranih uzoraka

Prilog 2. Difrakcijske slike originalnih uzoraka 5464 – 5468(VG-10/2-1 - VG-10/2-5)

Prilog 3. Difrakcijske slike uzorka 5464(VG-10/2-1)

Prilog 4. Difrakcijske slike uzorka 5465 (VG-10/2-2)

Prilog 5. Difrakcijske slike uzorka 5466 (VG-10/2-3)

Prilog 6. Difrakcijske slike uzorka 5467 (VG-10/2-4)

Prilog 7. Difrakcijske slike uzorka 5468 (VG-10/2-5)

## 1. UVOD

Povišene koncentracije aniona, kationa kao i potencijalno toksičnih metala na vodocrpilištu Velika Gorica mogu predstavljati problem sa stajališta zaštite okoliša, jer konzumacija onečišćene vode ima vrlo nepovoljan utjecaj na ljudsko zdravlje. Utjecaj poljoprivrednih sredstava za poboljšanje uroda površina prisutan je u nesaturiranoj zoni zapadnog dijela vodocrpilišta Velike Gorice.

Istraživano područje nalazi se u drugoj zoni sanitarne zaštite u blizini zračne luke Pleso, okruženo poljoprivrednim površinama i prometnicama. Budući da na istraživanom području prevladavaju poljoprivredne površine, uzorkovanje je izvršeno na jednoj od njih. Pretpostavlja se da veliki utjecaj na povišene koncentracije mogućih onečišćivala dolazi s tretiranih poljoprivrednih površina gdje dolazi do procjeđivanja onečišćenja u nesaturiranu zonu.

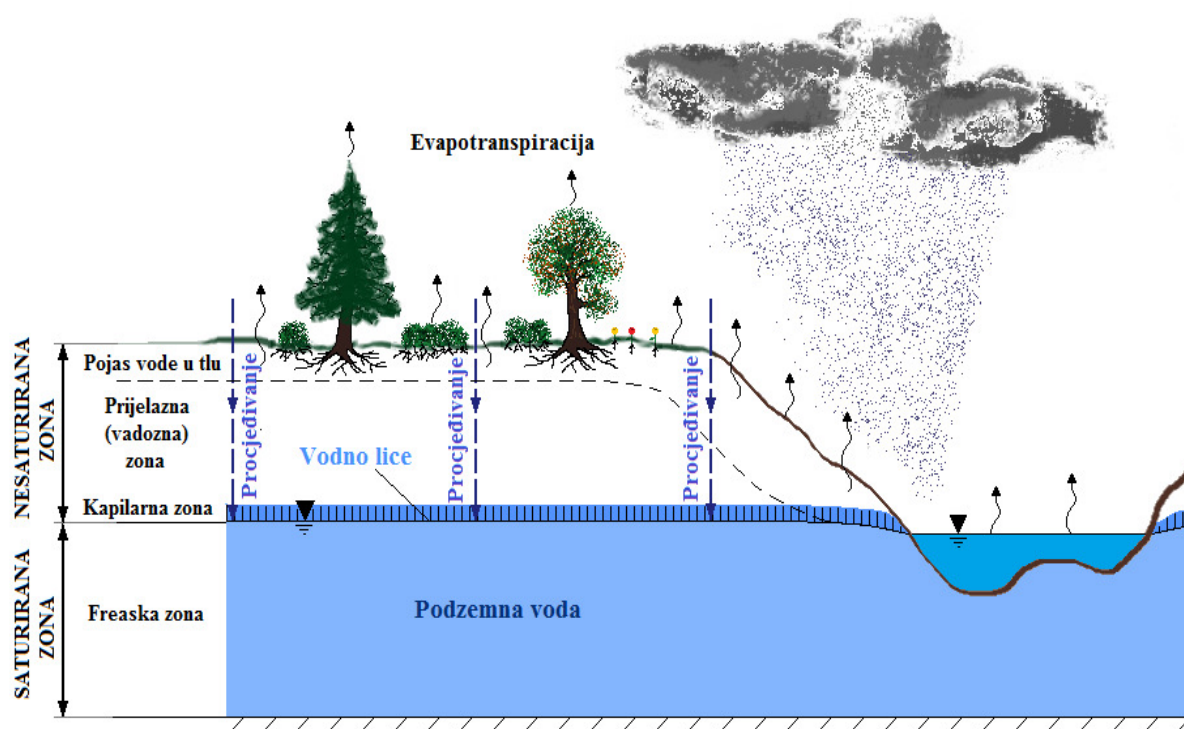
Terensko istraživanje na području vodocrpilišta Velika Gorica provedena su u proljeće 2016. godine. Laboratorijska istraživanja provedena su u proljeće i ljeto 2016. godine u Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu. U ovome diplomskom radu određeno je: kiselost tla (pH), električna vodljivost (EC), sadržaj organske tvari, granulometrijska analiza, kapacitet kationske izmjene (CEC), sadržaj karbonata, sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR), određivanje kationa i aniona primjenom ionske kromatografije te mineralni sastav primjenom rendgena.

Cilj ovog diplomskog rada bio je utvrditi povezanost obradivih poljoprivrednih površina s koncentracijom mogućih onečišćivala na preljevnom području vodocrpilišta Velika Gorica.

## 2. TEORETSKE OSNOVE

### 2.1. Nesaturirana zona

Nesaturirana zona predstavlja područje od saturirane zone ili vodnog lica do površine terena, te obuhvaća područje zone tla, prijelazne ili vadozne zone i kapilarne zone (Slika 2.1). U nesaturiranoj zoni samo makropore sadrže zrak. Vodno lice odvaja nesaturiranu zonu od saturirane zone i predstavljeno je plohom na kojoj je tlak jednak atmosferskom tlaku, a ispod koje tlak raste s dubinom, te se voda giba pod utjecajem hidrauličkog gradijenta. Zona tla predstavlja područje u kojem se oborine procjeđivanjem sakupljaju u tlu, područje korijenja biljaka gdje jedan dio vode isparava dok se ostatak procjeđuje. Prijelazna (vadozna) zona predstavlja područje između zone tla i kapilarne zone. Ukoliko se vodna ploha nalazi duboko ispod površine, dovoljno duboko da se kapilarne rese ne prožimaju s vodom iz tla, prisutna je prijelazna (vadozna) zona (Hruška, 2015). Kapilarna zona predstavlja područje na kontaktu nesaturirane i saturirane zone gdje se odvija izdizanje podzemne vode uvjetovano površinskom napetosti tekućine. Saturirana zona ili vodonosnik je zona u kojoj su sve pore ispunjene vodom.

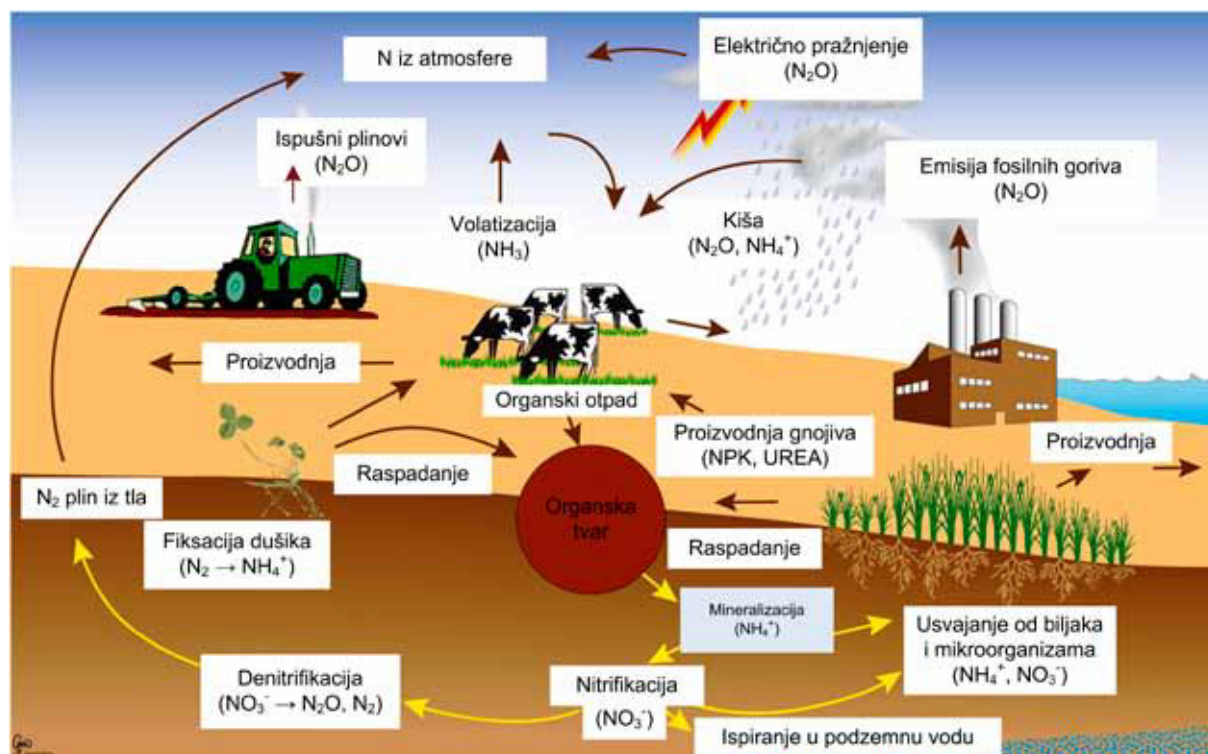


Slika 2.1. Saturirana i nesaturirana zona (modificirano prema Urumović, 2003; Hruška, 2015)

## 2.2. Nitrati

Razvojem poljoprivrede te umjetnih gnojiva dovelo je do povećanog onečišćenja podzemnih voda procjeđivanjem oborinskih voda u tlo. Korištenje dušika i dušikovitih spojeva u poljoprivredi, istjecanje iz septičkih jama, nepravilno izgrađeni kanalizacijski sustavi mogu izazvati razne zdravstvene probleme kod ljudi, pogotovo kod djece. Dušik se u prirodi javlja u obliku dva izotopa  $^{14}\text{N}$  - 99,62 % i  $^{15}\text{N}$  - 0,38 %, dok je najveća količina u atmosferi u obliku elementarnog plina  $\text{N}_2$  (Filipović i dr., 2013). Nitrati ( $\text{NO}_3^-$ ) su topljivi i negativno nabijeni te imaju veliku pokretljivost i potencijal za gubitak iz nesaturirane zone ispiranjem (DeSimone i Howes, 1998; Chowdary i dr., 2005). Također, dušik se u prirodi može pojaviti u obliku dušičnog oksida ( $\text{NO}_x$ ) i rjeđe u obliku amonijaka ( $\text{NH}_3$ ).

U svrhu boljeg upoznavanja s ciklusom dušika u prirodi, potrebno je poznavati procese kao što su nitrifikacija, denitrifikacija i ispiranje nitrata ili volatizacija amonijaka (Slika 2.2).



Slika 2.2. Ciklus dušika i produkti njegove razgradnje koji utječu na kvalitetu podzemnih i površinskih voda (Filipović i dr., 2013)

Nitrifikacija je proces biološke oksidacije amonijevih iona. Odvija se u dva stupnja, prvo do nitrita, a zatim u nitrata. Za proces su nužne kemoautotrofne bakterije koje koriste anorganski ugljik kao izvor staničnog ugljika. Denitrifikacija je proces redukcije nitrata u plinovite oblike ( $\text{N}_2\text{O}$  i  $\text{N}_2$ ). Redukcija se odvija u nekoliko stupnjeva. Proces pospješuju heterotrofne bakterije kojima je potreban organski ugljik kao izvor energije. Zbog visoke koncentracije kisika u atmosferi, denitrifikacija se

odvija u anaerobnim okolišnim uvjetima gdje potrošnja kisika premašuje zalihe i gdje su na raspolaganju dovoljne zalihe nitrata (Canter, 1997). Volatizacija je prisutna kod svih dušičnih gnojiva na bazi amonijaka. Urea je vrsta gnojiva koja se zbog svoje pristupačne cijene i visokog sadržaja dušika (N) posljednjih godina sve češće koristi u intenzivnoj poljoprivrednoj proizvodnji. Međutim, primjena na površinu tla može dovesti do procesa volatizacije u obliku  $\text{NH}_3$  (Bussink i Oenema, 1998; Mahler i Hamid, 1994). Vjetar, kiselost tla, povećanje temperature te količina oborina uvelike utječu na razgradnju uree, tj. na proces volatizacije. Ispiranje nitrata moguće je zato jer nitratni ioni, anioni nemaju sposobnost vezanja na adsorpcijski kompleks tla te su zbog toga podložni ispiranju u dublje slojeve tla i podzemnu vodu. Vremenska varijabilnost koncentracija  $\text{NO}_3^-$  u podzemnoj vodi uvelike ovise o aktivnostima na poljoprivrednim površinama, rasporedu i intenzitetu oborina, prihrani vodonosnika, navodnjavanju, unosu dušika, uzgajanoj kulturi itd., a svi navedeni faktori variraju tijekom godine (Hallberg, 1987; Macpherson, 1998).

### **2.3. Kadmij, cink, bakar i olovo**

Kadmij je toksičan element opasan po zdravlje već u vrlo malim dozama. Maksimalna dozvoljena koncentracija (MDK) kadmija u poljoprivrednim tlima Hrvatske je 0,5 mg/kg za pjeskovita tla, 1 mg/kg za prahovito-ilovasta tla i 2 mg/kg za glinasta tla (NN 32/10). Prema pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, koncentracija kadmija u vodi ne smije prelaziti 5  $\mu\text{g/l}$  (NN, 56/13). Antropogeni izvori kadmija u tlima su depozicija iz zraka, spaljivanje otpada, industrija plastičnih masa, boja, legura, izgaranje fosilnih goriva i drugo. Vrlo često kadmij se u tlo unosi primjenom komposta iz gradskog otpada i kanalizacijskog mulja te fosfornih gnojiva proizvedenih iz sirovih fosfata i pesticida koji sadrže kadmij (Ružičić, 2013).

Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog tla Hrvatske od onečišćenja određena je MDK granica za cink od 60 mg/kg u pjeskovitim poljoprivrednim tlima, 150 mg/kg uprahovito-ilovastim, i 200 mg/kg u glinastim tlima (NN 32/10). MDK granica za cink u vodi za piće iznosi 3000  $\mu\text{g/l}$  (NN, 56/13). Velik broj kultura je izrazito osjetljiv na nedostatak cinka u tlu, a fitotoksičnost se javlja tek pri koncentracijama od 400 mg/kg i više. Glavni izvori onečišćenja su industrija te korištenje kompostiranih materijala kao što su gnojiva i pesticidi u poljoprivredi (Ružičić, 2013).

Maksimalno dozvoljena koncentracija bakra u poljoprivrednim tlima Hrvatske je 60 mg/kg za pjeskovita tla, 90 mg/kg za prahovito-ilovasta tla i 120 mg/kg za glinasta tla (NN 32/10). Prema pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju koncentracija kadmija u vodi ne smije prelaziti 2000  $\mu\text{g/l}$  (NN, 56/13). Bakar se koristi za suzbijanje različitih biljnih bolesti u poljoprivrednim kulturama. Gnojiva koja sadrže bakar, kao što su ona za suzbijanje gljivičnih bolesti biljaka, mogu predstavljati potencijalne izvore zagađenja.

Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog tla Hrvatske od onečišćenja određena je MDK granica za olovo od 50 mg/kg u pjeskovitim poljoprivrednim tlima, 100 mg/kg u prahovito-ilovastim, i 150

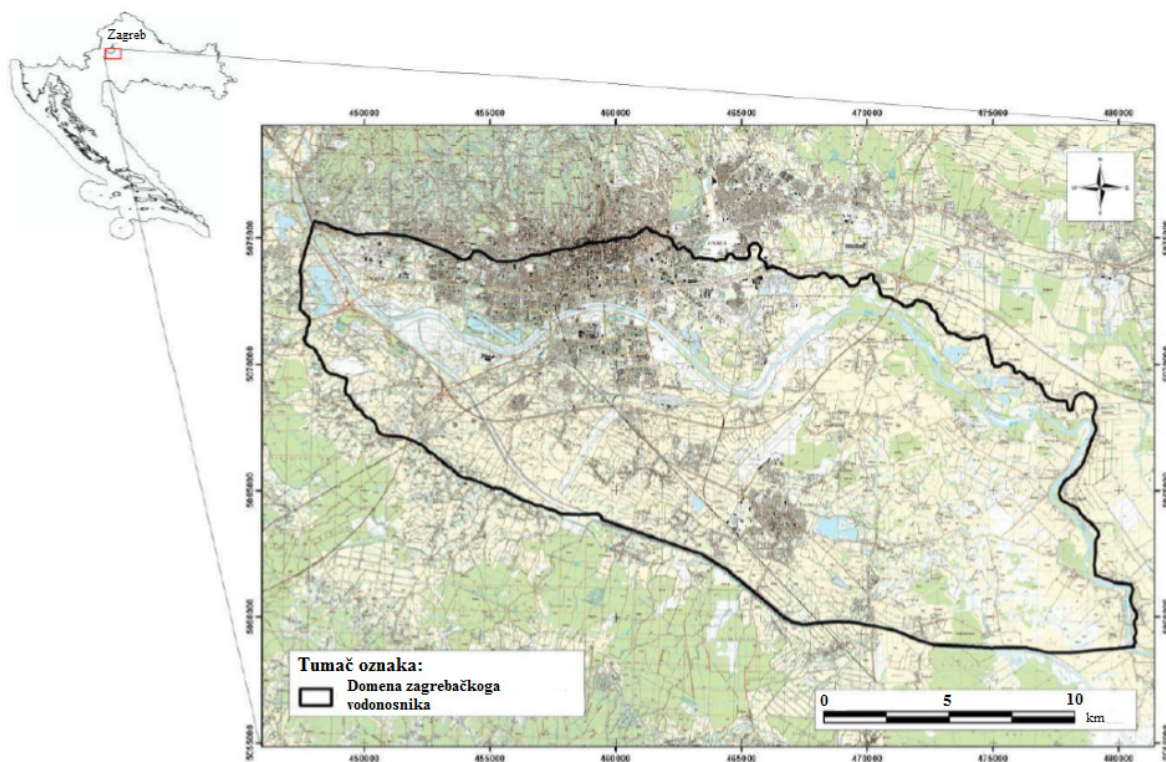
mg/kg u glinastim tlima (NN 32/10). Prema pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, koncentracija olova u vodi ne smije prelaziti 10 µg/l (NN, 56/13). Povišene koncentracije olova na poljoprivrednim površinama povezane su s blizinom prometnica, tj. štetnim izgaranjem olovnog benzina u motornim vozilima.



### 3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

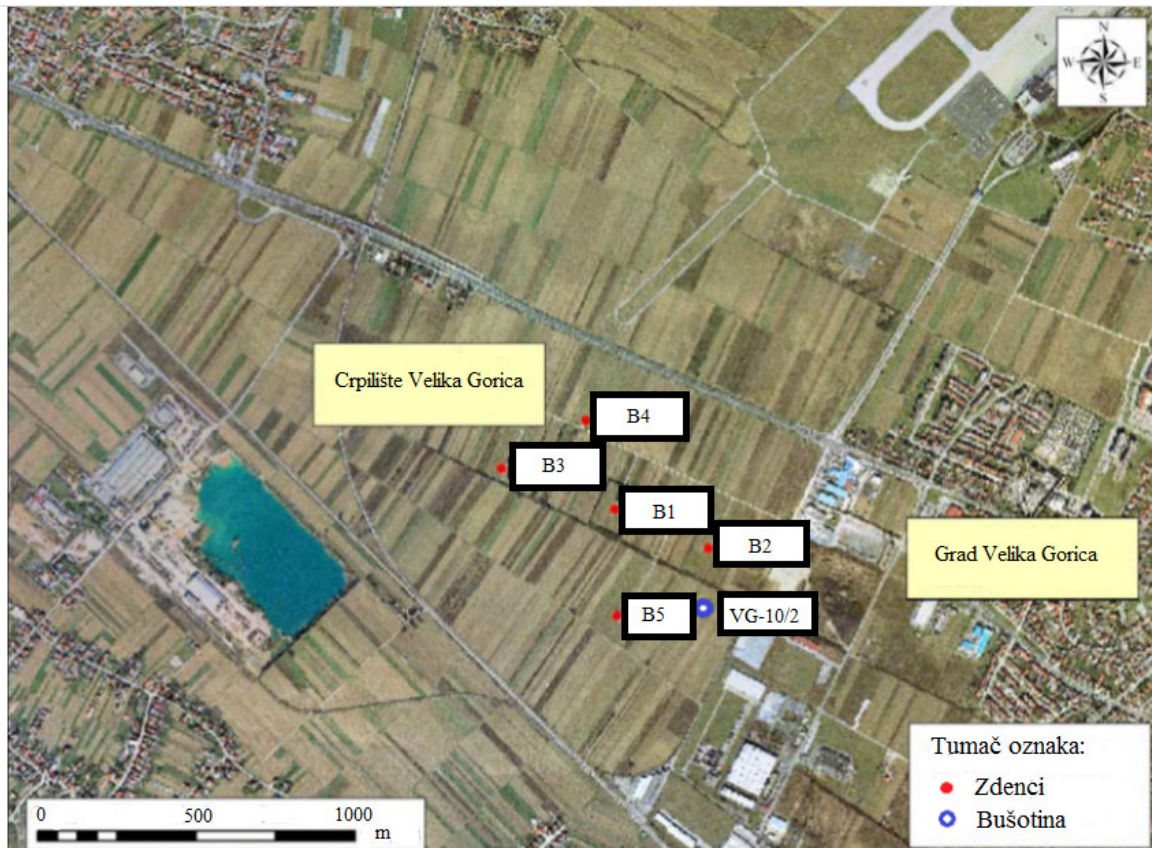
#### 3.1. Geografski položaj

Velikogoričko područje se rasprostire između rijeke Save na sjeveroistoku i rijeke Kupe na jugozapadu na površini od 566 km<sup>2</sup> te je smješteno jugoistočno od grada Zagreba. Zagrebački vodonosni sustav (Slika 3.1) smješten je na području Grada Zagreba te se pruža u pravcu zapad/sjeverozapad – istok/jugoistok, duž rijeke Save, u dužini od oko 30 km i prosječnoj širini od 10 do 15 kilometara. Prostire se od Podsuseda na zapadu do Rugvice na istoku te od Medvednice na sjeveru do Vukomeričkih Gorica na jugu.



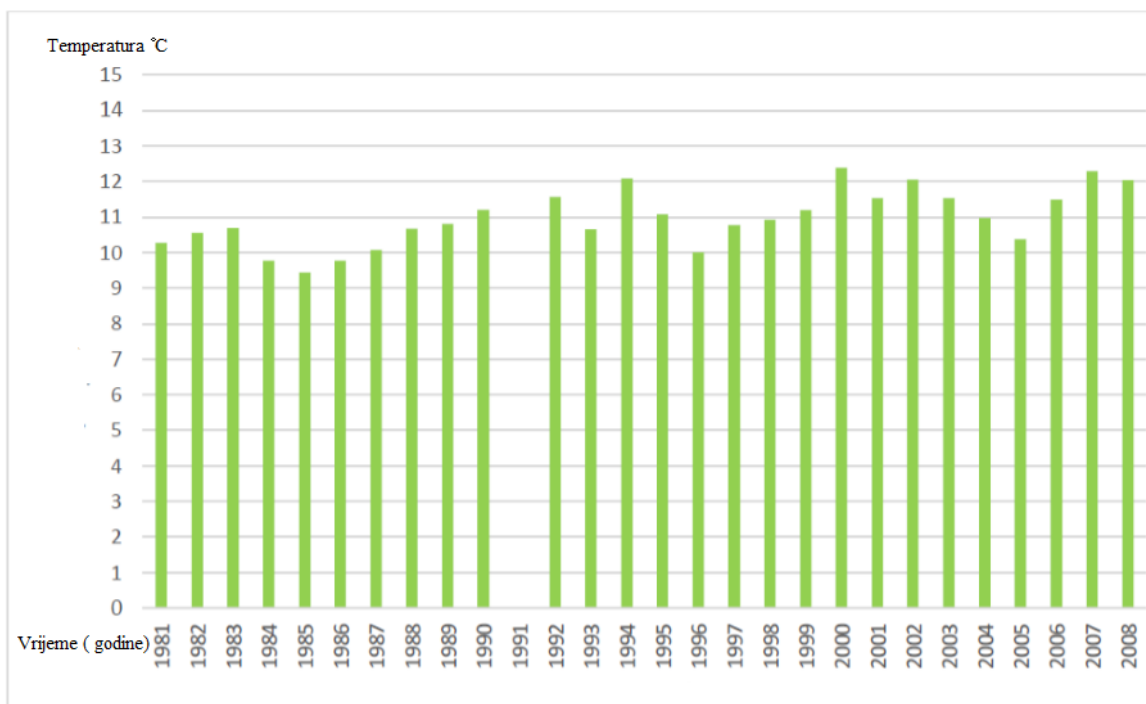
Slika 3.1. Prostorni položaj zagrebačkog vodonosnika (Bosanac, 2015)

Vodocrpilište Velika Gorica nalazi se na zapadnom dijelu grada Velika Gorica, s južne strane zračne luke Pleso. Vodocrpilište se sastoji od 5 bušenih zdenaca (Slika 3.2) dubine od 35,8 do 46 m koji crpe vodu za vodoopskrbu grada Zagreba i grada Velike Gorice (Bačani i Posavec, 2009).



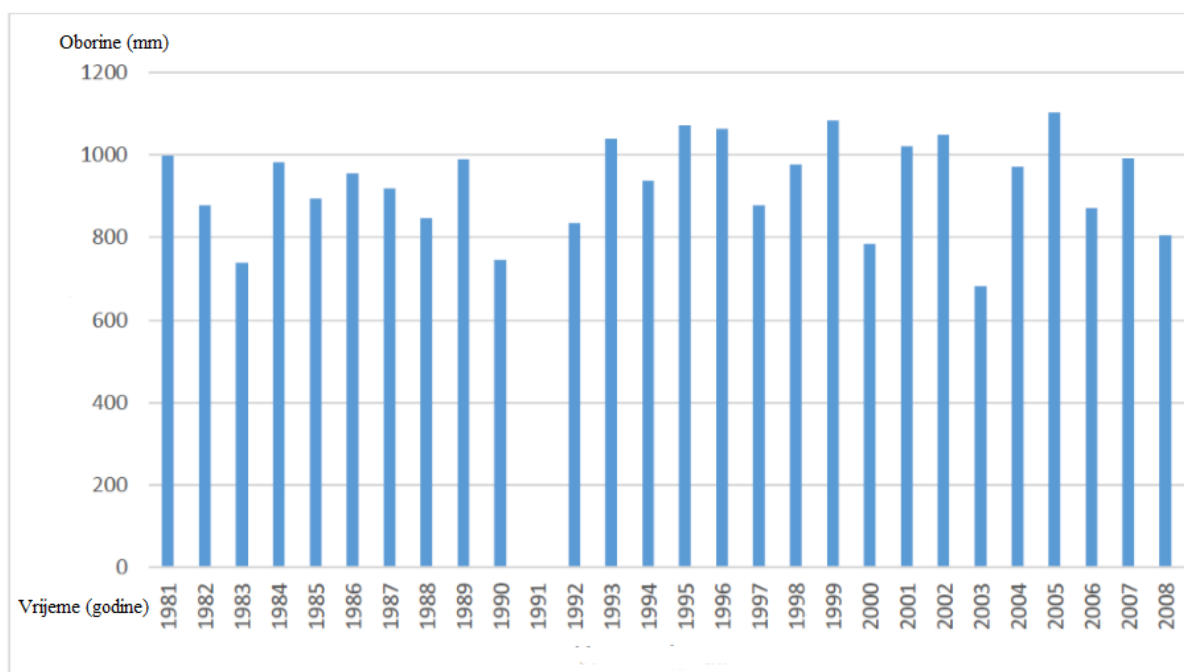
Slika 3.2. Lokacije zdenaca i bušotina vodocrpilišta Velika Gorica (modificirano prema Bačani i Posavec, 2009.)

Velikogoričko područje je područje umjerenom tople klime s vrućim i suhim ljetima te hladnim zimama, s prosječnom ljetnom temperaturom od 20°C i zimskom temperaturom od 1°C. Mjerenja za vodocrpilište uzeta su s meteorološke postaje Pleso u razdoblju od 1981. do 2008. godine. Mjerenja od rujna do prosinca 1991. godine izostala su zbog ratnih zbivanja.



Slika 3.3. Prosječne godišnje temperature na meteorološkoj postaji Pleso (1981.-2008.) (Tumara, 2016)

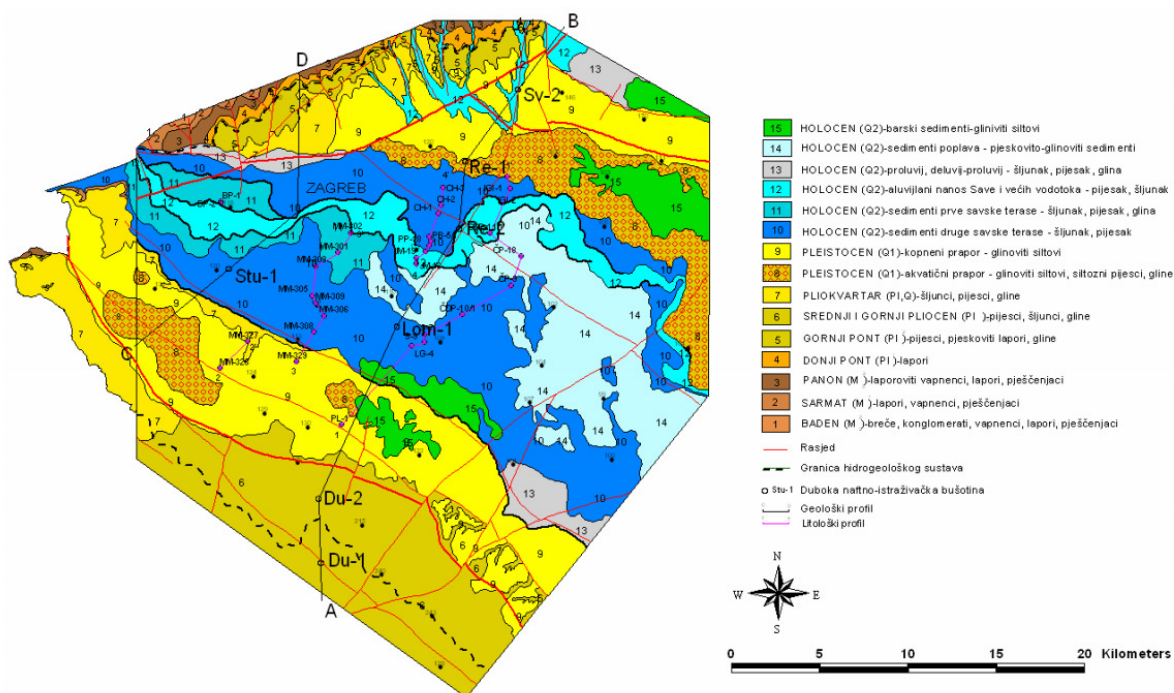
U razdoblju od 1981. do 2008. godine vidljiv je trend porasta prosječne godišnje temperature (Slika 3.3) dok je prosječna količina oborina iznosila 929,6 mm (Slika 3.4).



Slika 3.4. Godišnje sume oborina na meteorološkoj postaji Pleso (1981.-2008.) (Tumara, 2016)

### 3.2. Geološke značajke

Za vrijeme srednjeg i gornjeg pleistocena na području zagrebačkog vodonosnika nalazile su se močvare i jezera, a Medvednica, Žumberačko gorje i Marijagorička brda bili su izloženi eroziji i denudaciji. Krajem pleistocena tektonska aktivnost uvjetovala je spuštanje terena uz rubove Medvednice, Samoborske gore i Vukomeričkih gorica te formiranje Savske potoline. Početkom holocena (Slika 3.5) klimatski i tektonski procesi omogućili su prodor rijeke Save čime je započeo transport materijala s područja Alpa (Velić i Durn, 1993). Zbog čestih klimatskih promjena dolazilo je do varijacija u količini transportiranog materijala pa je za vrijeme toplih i vlažnih razdoblja bio intenzivan, a za vrijeme suhih i hladnih razdoblja smanjen unos transportiranog materijala. Vodonosnik je građen od tri vrste naslaga koje se pretežito sastoje od pijeska, šljunka, prahova ili prahovitih glina.

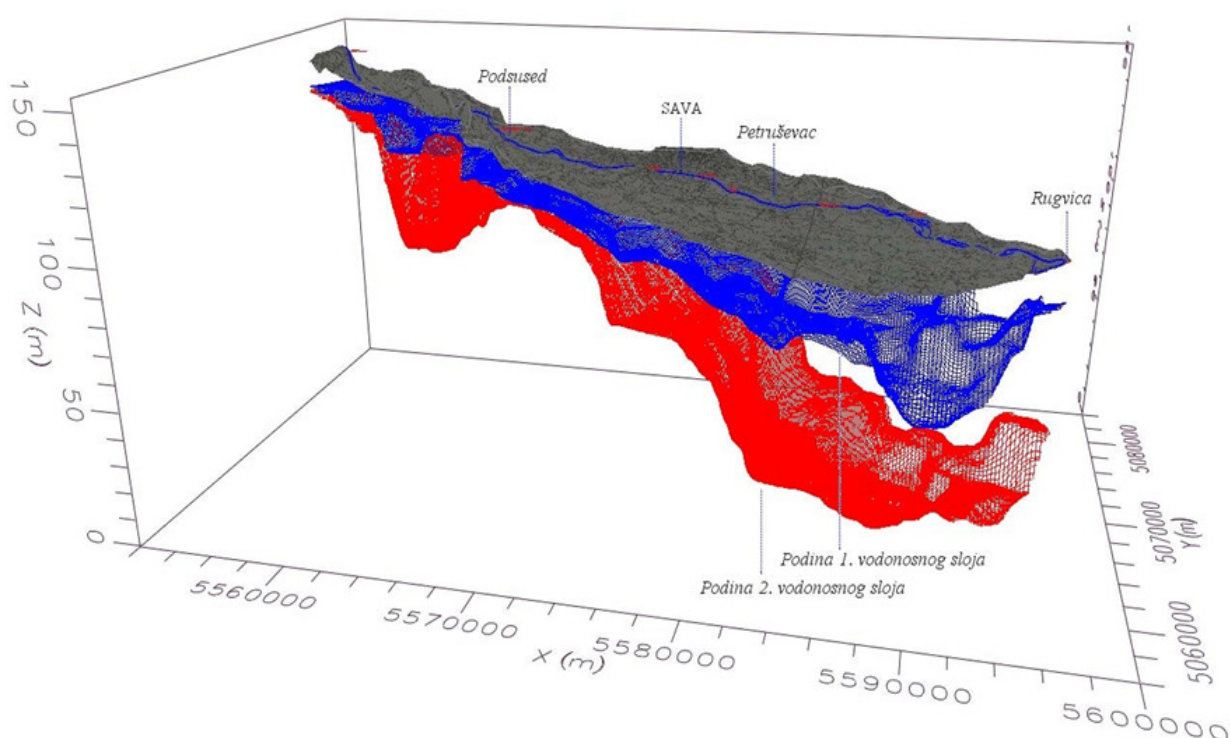


Slika 3.5. Geološka karta zagrebačkog područja (Bačani i Šparica, 2001; Hruška, 2015)

Uže područje istraživanja izgrađeno je od kvartarnih naslaga zastupljenih pleistocenskim beskarbonatnim praporima, holocenskim aluvijem, sedimentom poplava te aluvijem mrtvaja. Zdenci zahvaćaju aluvijalni šljunčano-pjeskoviti vodonosni sloj (Slika 3.6), koji je bušenjem ustanovljen na dubinskom intervalu od približno 4 do 44 metra. Vodonosni horizont izgrađen je od sitnozrnog do krupnozrnog šljunka s većim udjelom krupnozrnog pijeska. U krovini je prahovita, polupropusna gline. Podina je razvijena nejednoliko. Neke od bušotina bušile su glinu na dubini od 79 metara, dok je na drugima u podini nabušen prahoviti pijesak (Bačani i Posavec, 2009).

### 3.3. Hidrogeološke karakteristike

Zagrebački vodonosnik građen je od dva vodonosna sloja srednje i gornje pleistocenske te holocenske starosti, a trend povećanja debljine kreće se od zapada prema istoku (Slika 3.6). 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. 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).

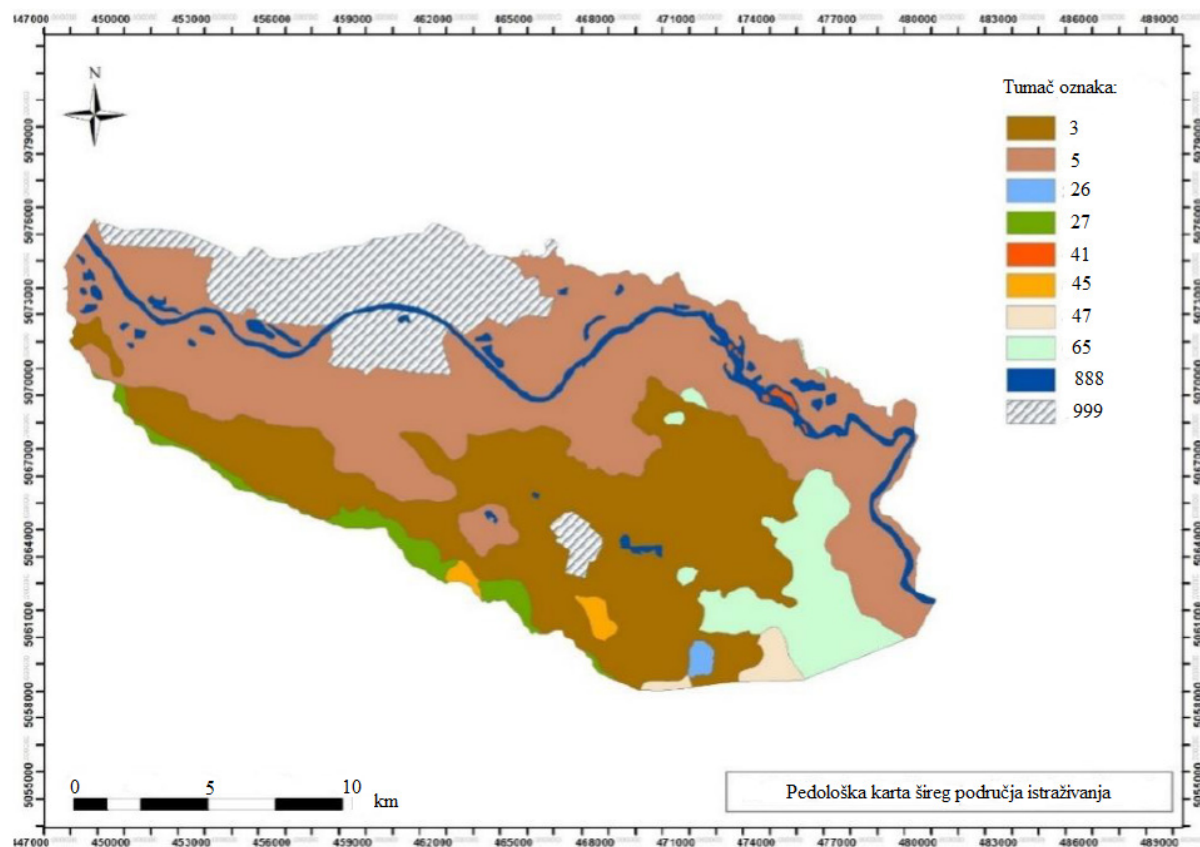


Slika 3.6. Trodimenzionalan model zagrebačkog vodonosnog sustava (Bačani i Posavec, 2009)

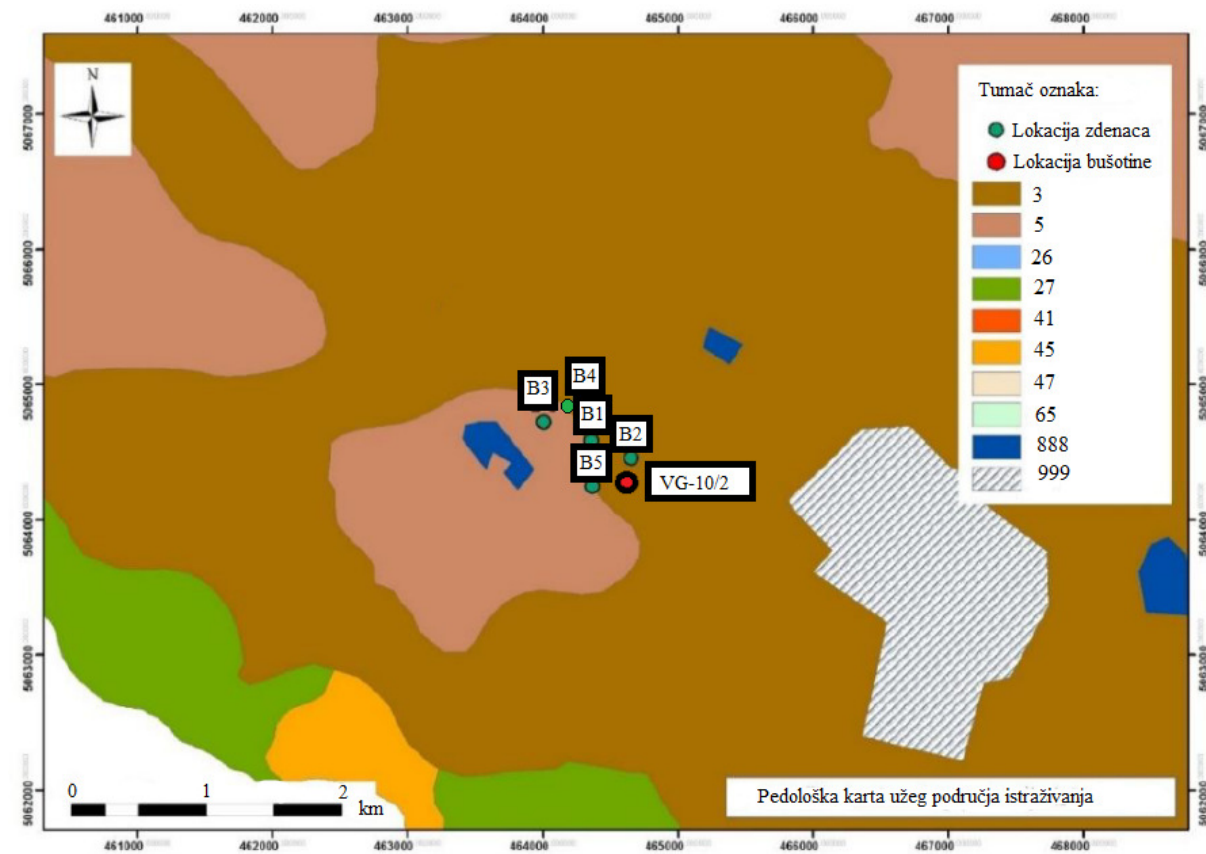
Zagrebački vodonosnik čine dva dobro propusna vodonosna sloja izgrađena pretežito od šljunkovitih naslaga s primjesama pijeska, praha i gline. Hidrauličke granice vodonosnika čine nepropusna granica na sjeveru, granica dotjecanja na zapadu i jugu te granica otjecanja na istoku (Posavec, 2006).

### 3.4. Pedološke karakteristike

Za potrebe prikaza pedoloških značajki zagrebačkog vodosnika izrađen je isječak pedološke karte iz digitalne „Pedološke karte Republike Hrvatske mjerila 1:300.000“ (Bogunović i dr., 1996). Na Slici 3.7 prikazana je pedološka karta šireg područja istraživanja, na Slici 3.8 karta užeg područja istraživanja, a u Tablici 3.1 prikazan je tumač oznaka.



Slika 3.7. Pedološka karta šireg područja istraživanja (Tumara, 2016)



Slika 3.8. Pedološka karta užeg područja istraživanja (modificirano prema Tumara, 2016)

Analizom pedološke karte šireg područja ustanovljeno je pojavljivanje osam različitih kartiranih jedinica tla koje su zemljišne kombinacije više sistematskih jedinica tla. Na istraživanom području nalaze se kartirane jedinice 3 i 5, a na lokaciji bušotine VG-10/2 nalazi se kartirana jedinica 3. Bušotina je izvedena na području eutričnog smeđeg tla na holocenskim nanosima. U širem području istraživanja najzastupljenije je aluvijalno tlo, močvarno – glejno tlo, pseudoglej na zaravni te eutrično smeđe tlo na holocenskim nanosima.

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 <sup>2</sup> )	Zastupljenost tla (%)
3	<b>Eutrično smeđe na holocenskim nanosima</b>	50	108,9	31
	Lesivirano na praporu tipično Semiglej	30		
	Močvarno glejno	10		
		10		
5	<b>Aluvijalno neoglejeno</b>	30	142,8	41
	<b>Aluvijalno oglejeno</b>	30		
	Semiglej	30		
	Močvarno glejno	10		
26	<b>Pseudoglej na zaravni</b>	60	1,1	0,3
	Pseudoglej-glej	20		
	Lesivirano na praporu pseudoglejno	10		
	Močvarno glejno	10		
27	<b>Pseudoglej na zaravni</b>	65	7,5	2,1
	Pseudoglej obronačni	10		
	Distrično smeđe na praporu	10		
	Lesivirano na praporu pseudoglejno	10		
	Močvarno glejno	5		
41	<b>Aluvijalno oglejeno</b>	90	0,4	0,1
	Močvarno glejno	10		
45	<b>Močvarno glejno</b>	70	2,2	0,6
	Pseudoglej-glej	20		
	Pseudoglej na zaravni	10		
47	<b>Pseudoglej-glej</b>	60	3,2	0,9
	Pseudoglej na zaravni	20		
	Močvarno glejno	10		
	Lesivirano na praporu pseudoglejno	5		
	Semiglej	5		
65	<b>Močvarno glejno vertično</b>	72	23,3	6,6
	Močvarno glejno i pseudoglej-glej	28		
888	Vodene površine (rijeka, jezera, ribnjaci)		15,8	4,5
999	Veća naselja		46,3	13,1
<b>Ukupno</b>			<b>351,5</b>	



### *Aluvijalno tlo*

Aluvijalno tlo pripada hidromorfnim tlima koja se formiraju na poplavnim terenima, na područjima rijeka koje donose erodirani materijal. Tijekom poplava dolazi do izlivanja vode i taloženja materijala donesenog sa slivnog područja. Ako do plavljenja i taloženja dolazi često, tada se sprječava razvoj tla i formiranje pedogenetskih horizonata. Za aluvijalno tlo karakterističan je suvišan režim vlaženja podzemnom vodom koja može dosezati i do samo 1 m dubine te poplavnom vodom nakon izlivanja vode iz riječnih korita. Fizikalna, kemijska i biološka svojstva aluvijalnog tla su vrlo heterogena s obzirom na slojevitost građu (Husnjak, 2014).

### *Eutrično smeđe tlo*

Eutrično smeđe tlo pripada odjelu automorfnih tala. Genezu i evoluciju tih tala obilježava vlaženje isključivo oborinama bez stagniranja vode (Husnjak, 2012). Tlo nastaje na fluvijalnim i koluvijalnim terasama, lesnim zaravnima i brežuljkastim, brdovitim terenima u uvjetima semiaridne do humidne klime. Zbog velikog proizvodnog potencijala na području Republike Hrvatske iskrcene su mnoge prirodne zajednice koje rastu na eutričnom smeđem tlu poput šuma hrasta, graba, bukve i akacije.

### *Močvarno glejno tlo*

Hidromorfno tlo koje pripada glejnoj klasi tla te se nalazi ispod humusno akumulativnog horizonta kao glejni redukcijski horizont. Geneza ovog tla uvjetovana je učestalim prekomjernim vlaženjem podzemnom i/ili površinskom vodom koja stagnira na redukcijskom horizontu (Ružičić, 2013). Nastajanje se odvija na području povremeno plavljenih priterasnih terena i širih depresija iznad poloja velikih riječnih dolina. Močvarno glejno tlo nije pogodno za poljoprivredne djelatnosti te ga se predlaže ostaviti pod prirodnom vegetacijom.

## 4. METODE ISTRAŽIVANJA

### 4.1. Terensko istraživanje

Istraživanja na području vodocrpilišta Velika Gorica provedena su u svibnju 2016. godine. Istraživano područje nalazi se na jugozapadu grada Velika Gorica, okruženo prometnicama i poljoprivrednim površinama. U neposrednoj blizini istraživanja, sjeverno od bušotine, nalazi se zračna luka Pleso. Istraživanje se sastojalo od izvođenja bušotine do dubine 120 cm, uzorkovanja te opisa pedološkog profila s izdvojenim horizontima. Odabrana je lokacija bušotine VG-10/2 gdje su pomoću GPS uređaja zabilježene geografske koordinate (Slika 3.8). Bušotina se nalazi na SZ rubu Velike Gorice u blizini zdenaca B2 i B5 vodocrpilišta Velika Gorica.

Izvođenje bušotine VG-10/2 odrađeno je pomoću čelične sonde ručnim zabijanjem okomito na površinu terena, kojom je ujedno doručeno i uzorkovanje. Dubina i uzorkovanje porušenih uzoraka tla iznosila je 110 cm i to je bilo najdublje što se fizički moglo postići zbog sastava tla. Uzorci izvađeni iz bušotine poredani su po redu uzorkovanja, pažljivo skinuti s čeličnog svrdla te položeni pravilnim redoslijedom na tlo (Slika 4.1).



Slika 4.1. Profil tla

Pri završetku determinacije horizonata uzorci su pohranjeni u obilježene PVC vrećice i uskladišteni u Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu, dok je dio uzorka uskladišten zamrzavanjem.

## 4.2. Laboratorijske metode istraživanja

Uzorcima koji su prethodno izvađeni iz bušotine VG-10/2 dodijeljene su laboratorijske oznake (Tablica 4.1)

Tablica 4.1. Terenske i laboratorijske oznake uzoraka

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)
VG-10/2-1	5464	0-20
VG-10/2-2	5465	20-40
VG-10/2-3	5466	40-60
VG-10/2-4	5467	60-80
VG-10/2-5	5468	80-110

Od ukupne mase uzorka, 20 grama je odvojeno i smrznuto za određivanje kationa i aniona na ionskom kromatografu, dok je ostatak osušen, homogeniziran i četvrtan. Nakon prosijavanja pomoću sita otvora 2 mm masa uzorka je podijeljena prema potrebama pojedinih grupa laboratorijskih metoda. Odvojeno je po 100 g uzorka 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 izdvajanje čestica manjih od 2  $\mu\text{m}$  koje će poslužiti za određivanje mineralnog sastava pomoću rendgenske difrakcije na prahu i kapaciteta kationske izmjene. Oko 100 g je odvojeno i samljeveno u ahatnom mlinu za potrebe rendgenske difrakcije na prahu (XRD) i sekvencijske ekstrakcijske analize (BCR) (Tumara, 2016).

### 4.2.1. Određivanje gubitka mase sušenjem

Gubitak mase određuje se vaganjem uzoraka tla prije i nakon sušenja kako bi se odredio udio vlage u uzorcima koji su u ravnoteži s atmosferskim uvjetima u laboratoriju. Cilj je dehidracija, odnosno uklanjanje fizički vezane vode. Temperatura sušenja mora biti optimalna kako ne bi došlo do gubitka kemijski vezane vode što bi utjecalo na promjenu tvari u uzorcima. Rezultati određivanja gubitka mase koriste se u izračunima za pojedine analize gdje se uvrštava masa tla bez udjela vlage.

#### 4.2.2. Određivanje pH vrijednosti tla

Vrijednost pH predstavlja negativan logaritam koncentracije vodikovih iona u uzorku. Promjena pH vrijednosti u tlu, između ostalog, utječe na kapacitet ionske izmjene glina, promjenu saliniteta te topivost oksida (Zwahlen, 2004). Za mjerenje je korišten instrument Mettler Toledo MPC 227 koji je mjerio pH vrijednost u suspenziji tla i 1 mol/L otopine kalijevog klorida u omjeru 1:5 (Slika 4.2). Određivanje vrijednosti pH provedeno je na uzorcima koji su prethodno bili prosijani kroz sito otvora 2 milimetra te sušeni na sobnoj temperaturi. Vrijednost pH u tlu se obično kreće između 5,6 i 7,2 (Ružičić, 2013).



Slika 4.2. Mjerenje pH vrijednosti (foto: Dražen Tumara)

#### 4.2.3. Određivanje električne provodljivosti tla (EC)

Električna provodljivost ukazuje na sadržaj lako topivih soli i izmjenjivih kationa prisutnih u tlu dok je vrijednost električne provodljivosti proporcionalna njihovom sadržaju u tlu i najčešće je izražena u  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Prilikom određivanja električne provodljivosti tla korišten je isti instrument kao i za određivanje pH, Mettler Toledo MPC 227.

#### 4.2.4. Određivanje sadržaja organske tvari

Određivanje sadržaja organske tvari u tlu vrši se selektivnim otapanjem pomoću vodikova peroksida (Slika 4.3). Kao dio organske tvari pojavljuju se biljni i životinjski ostaci čiji su sadržaj i količina uvjetovani klimatskim uvjetima i kemijsko-fizikalnim svojstvima tla.



Slika 4.3. Određivanje sadržaja organske tvari (foto: Tin Borovčak)

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

Prisutnost karbonata u uzorcima na terenu je određena ispitivanjem pomoću 10% HCl. Kako bi se otopili samo karbonati, frakcija uzoraka manja od 2 mm otapana je u pH 4,5 NaOAc/HAc. Korištenjem 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<sub>2</sub>:  $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

#### 4.2.6. Granulometrijska analiza

Laboratorijsko određivanje veličine zrna u sedimentima najčešće se provodi postupcima sisanja i sedimentacijske analize. Navedeni postupci se zajedničkim imenom nazivaju granulometrijska analiza (Tišljarić, 2004). Uzorci se u prvom koraku prosijavaju kroz sito veličine otvora 2 mm kako bi se izdvojile čestice šljunka koje zaostaju na situ. Čestice koje se prosiju kroz sito otvora 2 mm pripadaju frakciji pijeska dok se čestice praha i gline izdvajaju pipetnom metodom. Frakcije su definirane dimenzijom sita, tj. ostatkom koji zaostaje između dva sita određene veličine otvora.

Granulometrijska metoda izvršena je metodom mokrog sisanja. Čestice praha i gline koje se nisu zadržale na sitima nazivaju se *prosjev* i nalaze 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 granulometrijskoj analizi ako se pretpostavi da su sve čestice sferične i jednake gustoće (Tumara, 2016.).

#### 4.2.7. Izdvajanje frakcije < 2 $\mu\text{m}$

Izdvajanje frakcije < 2  $\mu\text{m}$  temelji se na principu Stokes-ova zakona. Uzorci se smještaju u sedimentacijske cilindre (Slika 4.4) gdje se mučkaju i homogeniziraju. Zatim se prema vremenu potrebnom za taloženje čestica različitih dimenzija uz pomoć pipete odpipetira određen volumen suspenzije koji se kasnije suši na vodenoj kupelji. Postupak se ponavlja u određenim vremenskim intervalima dok se ne izdvoji dovoljna količina uzorka. Izdvojena frakcija manja od 2  $\mu\text{m}$  iskorištena je za rendgensku difrakciju na prahu (XRD) i određivanje kapaciteta ionske izmjene (CEC).



Slika 4.4. Izdvajanje frakcija < 2  $\mu\text{m}$  (foto: Tin Borovčak)

#### 4.2.8. Određivanje kapaciteta kationske izmjene (CEC)

Kapacitet kationske izmjene 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 (Tumara, 2016). Kapacitet kationske izmjene je određen pomoću amonijeve ion-selektivne elektrode (Slika 4.5).

Kapacitet kationske izmjene računa se prema formuli:

$$CEC = \frac{c(NH_3) \times V (\text{suspenzija})}{w (\text{uzorak}) \times f} \quad 4-1$$

pri čemu je:

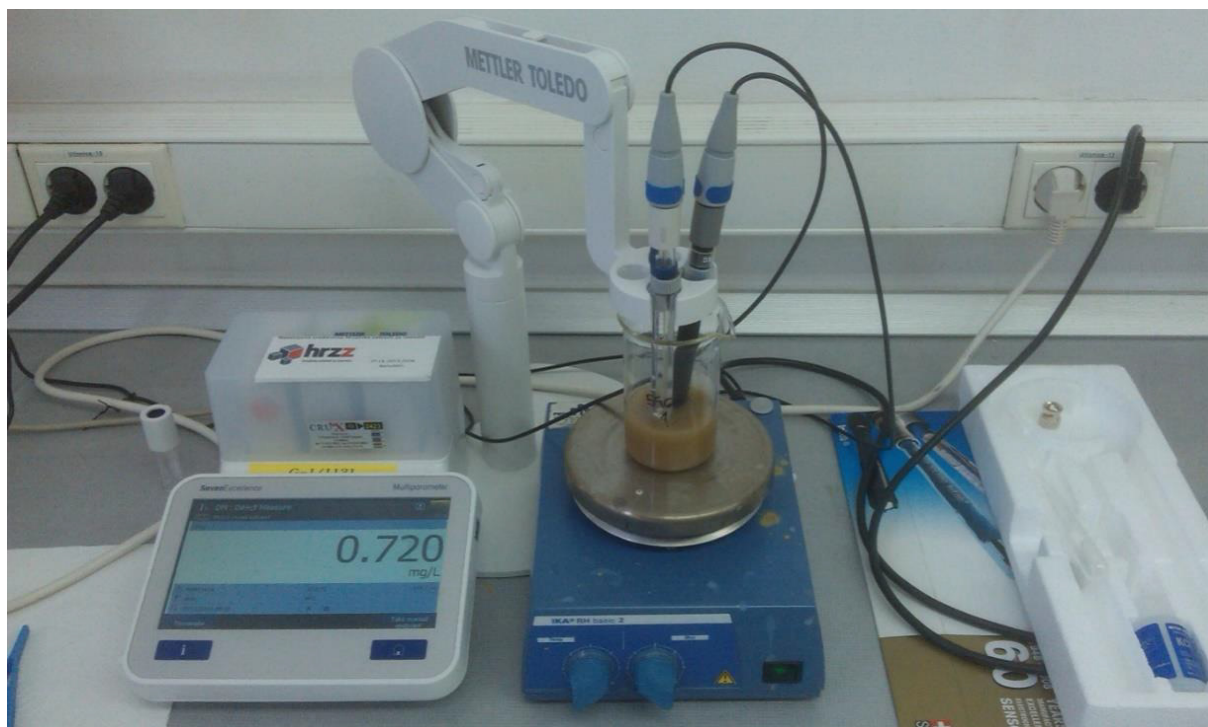
CEC – vrijednost kapaciteta kationske izmjene (meq/100g);

c – koncentracija amonijaka (mol/L);

V – volumen suspenzije (ml);

w – masa uzorka (mg);

f – faktor konverzije, f=10<sup>-5</sup>.



Slika 4.5. Mjerenje kapaciteta kationske izmjene (foto:Dražen Tumara)

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).

#### 4.2.9. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)

Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR) predstavlja standard za određivanje metala u frakcijama uzoraka tla (Rose i Suhr, 1971; Hoffman i Fletcher, 1979). U laboratorijskom radu korištena je sekvencijska ekstrakcijska analiza u 4 koraka (Tablica 4.2) čiji je cilj bio simulirati prirodne uvjete. Budući da su u prirodi reakcije slabe, tijekom analize se koriste jači reagensi pri kojima je odvijanje reakcije brže. 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).

Tablica 4.2. Koraci sekvencijske ekstrakcijske analize (Rauret i dr., 2001)

Korak	Oznaka	Reagens/Koncentracija/pH	Sedimentna faza
1	CARB	Octena kiselina ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,11 mol/L	Topiva u kiselini (npr. karbonati)
2	FEMN	Hidroksil amonij klorid ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ), 0,5 mol/l, pH 2	Oksidativna (npr. Fe/ Mn oksidi)
3	OR/SUL	Vodikov peroksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 8,8 mol/L Amonijev acetat ( $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$ ), 1 mol/L, pH 2	Reduktivna (npr. organska i sulfidi)
4	RES	Zlatotopka, 7 ml HCl + 2-3 ml konc. $\text{HNO}_3$	Rezidualna

1. korak:

U prvom koraku korištena je octena kiselina za otapanje karbonata. Vrijednost pH octene kiseline mora biti dovoljno visoka da otapa karbonate kao i nestabilno metalno-organske komplekse, a ne utječe na manganske i željezne okside. Vrijeme trajanja otapanja ovisi o količini karbonata i veličini čestica u uzorku.

2. korak:

Za otapanje željeznih i manganskih oksida (FeMn) najčešće se koristi hidroksilamin hidroklorid i octena kiselina te natrijev ditionit i citrat. 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). Prilikom provođenja drugog koraka BCR-a korišten je hidroksilamonij klorid.

3. korak:

Za otapanje organskih frakcija i sulfida korišten je vodikov peroksid. 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 (živiće organizme, detritus, prevlake na mineralnim česticama i drugo). 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:

U četvrtom koraku korištena je zlatotopka u omjeru 3:1 klorovodične prema dušičnoj kiselini (Slika 4.6.). 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. Zato se za njihovo otapanje u laboratorijskim uvjetima koriste kombinacije jakih kiselina (dušična, klorovodična, perkloratna, fluorovodična) (Tumara, 2016.).



Slika 4.6. Filtriranje uzoraka tijekom sekvencijske ekstrakcijske analize (BCR)  
(foto: Tin Borovčak)

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

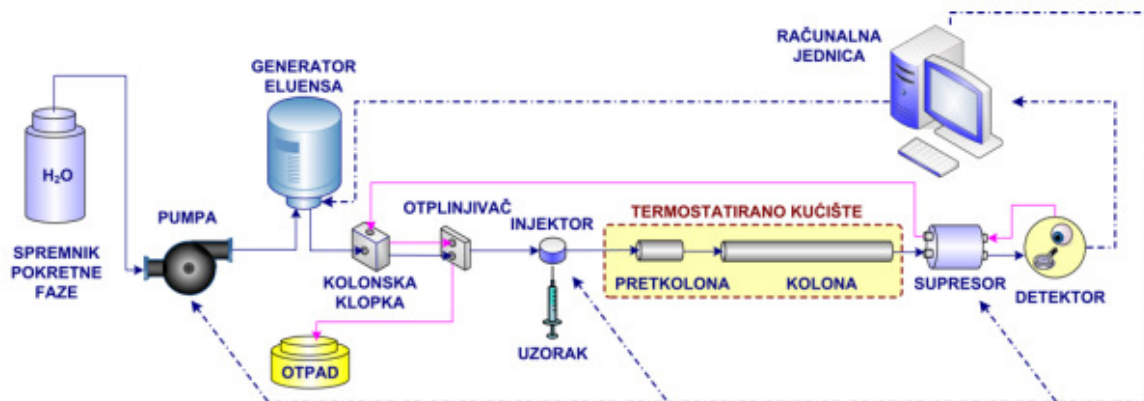
Atomska apsorpcijska spektrometrija zasniva se na apsorpciji svjetlosnog zračenja pomoću atoma koji se nalaze u plinovitom stanju prilikom čega se mjeri koncentracija elemenata u tragovima (Slika 4.7). Selektivnost atomske apsorpcijske spektrometrije temelji se na tome da svaki kemijski element ima drugačiji linijski spektar koji karakterizira određena valna duljina. Atomi u slobodnom stanju apsorbiraju i emitiraju elektromagnetno zračenje točno određene valne duljine (Tumara, 2016). U uzorcima se određivala koncentracija bakra (Cu), olova (Pb), kadmija (Cd) i cinka (Zn) pomoću plamene tehnike atomske apsorpcije. Postoje još i metoda atomske apsorpcije pomoću grafitne kivete i hidridna tehnika za lako isparljive elemente. Plamena tehnika atomske apsorpcije izvodi se usisavanjem tekućeg uzorka, te njegovim raspršivanjem i miješanjem sa zrakom i acilenom prilikom čega dolazi do gorenja. U svrhu određivanja elementa atomi se obasjavaju elektromagnetnim zračenjem koje ima karakteristične valne duljine za element koji se analizira. Zračenje koje se emitira s atoma u atomiziranom stanju prolazi kroz uzorak koji je raspršen u plamenu. Kako bi se odredila koncentracija elemenata konstruira se kalibracijska krivulja prema mjerenim apsorbcama uzoraka poznatih koncentracija.



Slika 4.7. Atomski apsorpcijski spektrometar (foto: Dražen Tumara)

#### 4.2.11. Određivanje kationa i aniona pomoću ionske kromatografije

Ionska kromatografija je metoda kojom se ioni razdvajaju na koloni i detektiraju. Odlikuje se visokom selektivnošću, osjetljivošću, brzinom i simultanom detekcijom. Prema obliku kromatografske podloge, kromatografija može biti kolonska (nepokretna faza se nalazi unutar cijevi, odnosno kolone) i plošna (nepokretna faza je ploha ili se nanosi na plohu). Prema fizikalnom stanju obiju faza kromatografija se dijeli na plinsko-tekućinsku kromatografiju, plinsko-čvrstu kromatografiju, tekućinsko-tekućinsku kromatografiju i tekućinsko-čvrstu kromatografiju, dok se prema fizikalnom stanju pokretne faze dijeli na plinsku, tekućinsku i fluidnu kromatografiju pri superkričnim uvjetima (Bolanča i Ukić, 2013).



Slika 4.8. Shematski prikaz sustava ionske kromatografije (Bolanča i Ukić, 2013)

Osnovni dijelovi ionskog kromatografa: spremnik pokretne faze, pumpa, generator efluensa, kolonska klopka, otplinjavač, injektor uzorka, termostatorano kućište s pretkolonom i kolonom, supresor, detektor te računalna jedinica prikazani su na Slici 4.8.

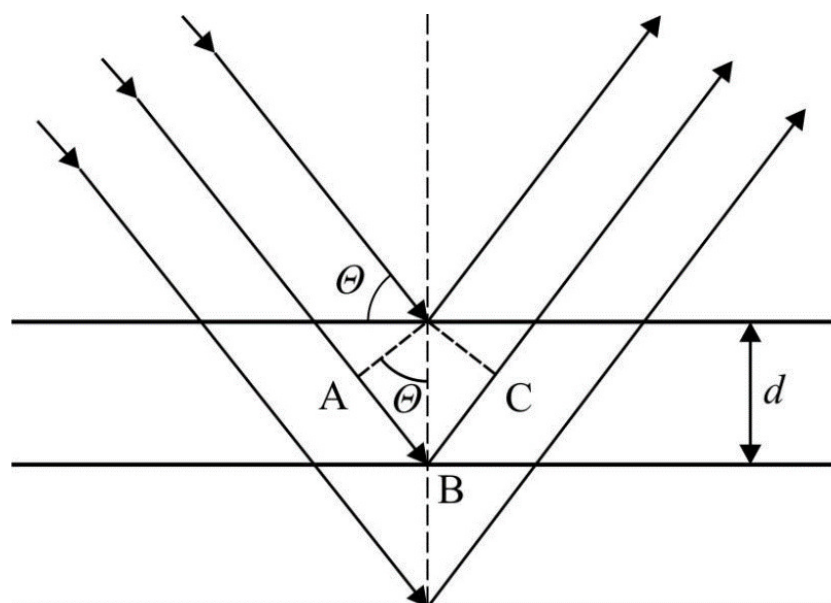


Slika 4.9. Ionski kromatograf (foto: Tin Borovčak)

Identifikacija kationa i aniona (Slika 4.9) utvrđena je vremenom zadržavanja iona u koloni odnosno usporedbom vremena njihovog zadržavanja u uzorku s vremenom zadržavanja odgovarajućih iona standarda (Ružičić, 2013). Ionskom kromatografijom određene su koncentracije natrija ( $\text{Na}^+$ ), kalija ( $\text{K}^+$ ), amonijevih iona ( $\text{NH}_4^+$ ), magnezija ( $\text{Mg}^{2+}$ ) i kalcija ( $\text{Ca}^{2+}$ ) te klorida ( $\text{Cl}^-$ ), nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrita ( $\text{NO}_2^-$ ) i sulfata ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

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

Rendgenska difrakcija temelji se na difrakciji rendgenskih zraka, tj. elektromagnetskih valova reda veličine  $10^{-10}$  m ( $0,1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA}$ ). 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. 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  $\theta$ , tada će zrake zbog svoje prodornosti prolaziti kroz kristal, ali će se jedan dio zraka reflektirati na mrežnim ravninama i to pod istim kutom,  $\theta$  (Slika 4.10) (Slovenec, 2011).



Slika 4.10. Grafički prikaz Bragg-ovog zakona (Slovenec, 2011)

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

Za rendgensku analizu korišteni su originalni uzorci (< 2 mm), netopivi ostatci nakon selektivnog otapanja karbonata te frakcija čestica < 2 μm nakon izdvajanja (Tumara, 2016).

Budući da se pikovi pojedinih minerala mogu preklapati, što je i bio slučaj na uzorcima iz Velike Gorice, provedeno je dodatno otapanje uzoraka u 5% CH<sub>3</sub>COOH, glicerolu, etilen-glikolu, 18 % HCl 1:1 te žarenje na 650 °C.

## 5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

### 5.1. Pedološki opis profila

Na području istraživanja izvedena je bušotina u kojoj je tlo uzorkovano svakih 20 cm. Ukupna dubina uzorkovanja iznosila je 110 cm. Nakon uzorkovanja, uzorci su podijeljeni na horizonte glinaste ilovače gdje prevladava B horizont na dubini od 20-110 cm, dok se na površini nalazi A horizont. Razlika u horizontima određena je prisustvom korijenja biljnog podrijetla u površinskom dijelu bušotine (0-20 cm). Na dubini od 20-80 cm uzorci su reagirali s 10% HCl što ukazuje na prisutnost karbonata. Boja uzoraka određena je pomoću Munsell-ovog atlasa boja (Tablica 5.1).

Tablica 5.1. Determinacija horizonatai boje tla

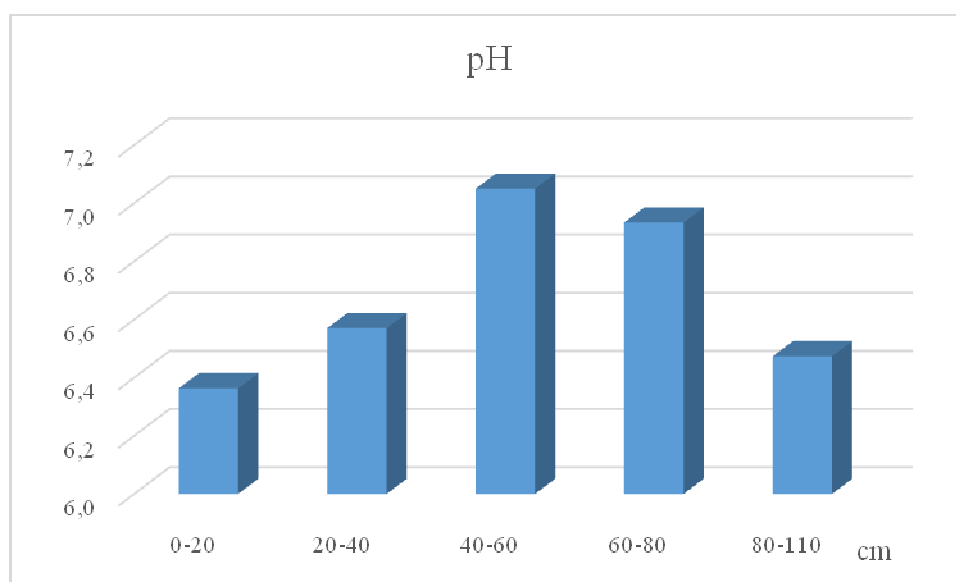
Terenska oznaka uzorka	Horizonti tla	Dubina uzorkovanja (cm)	Boja u mokrom stanju prema Munsellu	Boja u mokrom stanju
VG-10/2-1	A	0-20	5Y/4/2	Maslinasto-siva
VG-10/2-2	B	20-40	5Y/4/2	Maslinasto-siva
VG-10/2-3	B	40-60	5Y/4/3	Maslinasta
VG-10/2-4	B	60-80	5Y/4/3	Maslinasta
VG-10/2-5	B	80-110	5Y/3/2	Tamnomaslinasto-siva

### 5.2. Rezultati određivanja kiselosti tla (pH vrijednosti)

Kiselost tla na pedološkom profilu kreće se u granicama od 6,36 do 7,05 (Tablica 5.2, Slika 5.1). Uzorak 5466 koji je uzorkovan sa dubine od 40-60 cm razlikuje se od ostalih pH vrijednosti dubinskih uzoraka prelazeći u blago lužnato.

Tablica 5.2. Distribucija pH vrijednosti na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	pH vrijednost
VG-10/2-1	5464	0-20	6,36
VG-10/2-2	5465	20-40	6,57
VG-10/2-3	5466	40-60	7,05
VG-10/2-4	5467	60-80	6,93
VG-10/2-5	5468	80-110	6,47



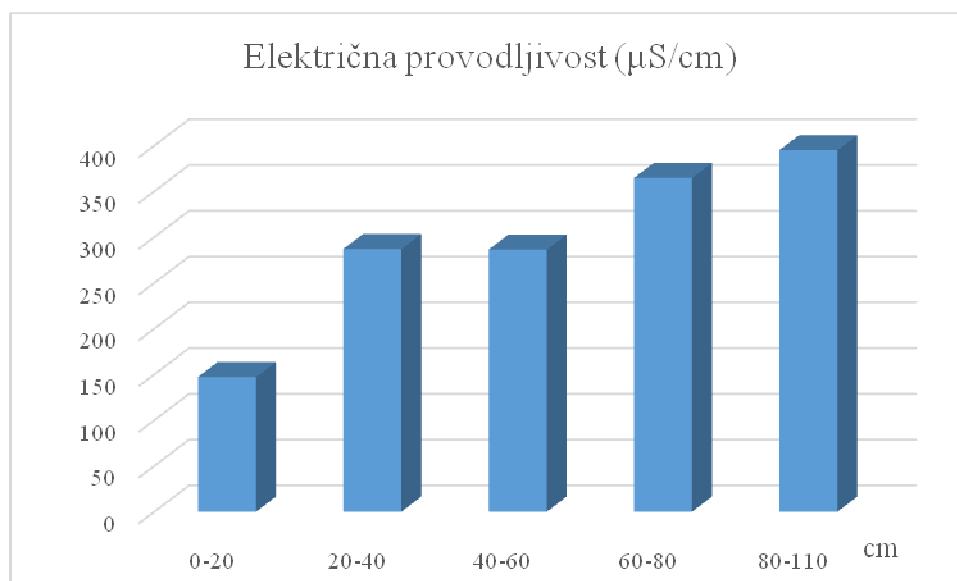
Slika 5.1. Grafički prikaz distribucije pH vrijednosti na pedološkom profilu

### 5.3. Rezultati određivanja električne provodljivosti tla

Određivanjem električne provodljivosti tla ustanovljen je trend porasta električne provodljivosti s dubinom. Raspon provodljivosti određen je od 147,2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  na dubini od 0-20 cm do 395  $\mu\text{S}/\text{cm}$  na dubini 80-110 cm (Tablica 5.3, Slika 5.2).

Tablica 5.3. Raspodjela EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) vrijednosti na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Električna provodljivost ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
VG-10/2-1	5464	0-20	147,20
VG-10/2-2	5465	20-40	287
VG-10/2-3	5466	40-60	286,33
VG-10/2-4	5467	60-80	364,67
VG-10/2-5	5468	80-110	395,00



Slika 5.2. Grafički prikaz raspodjele električne provodljivosti ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) na pedološkom profilu

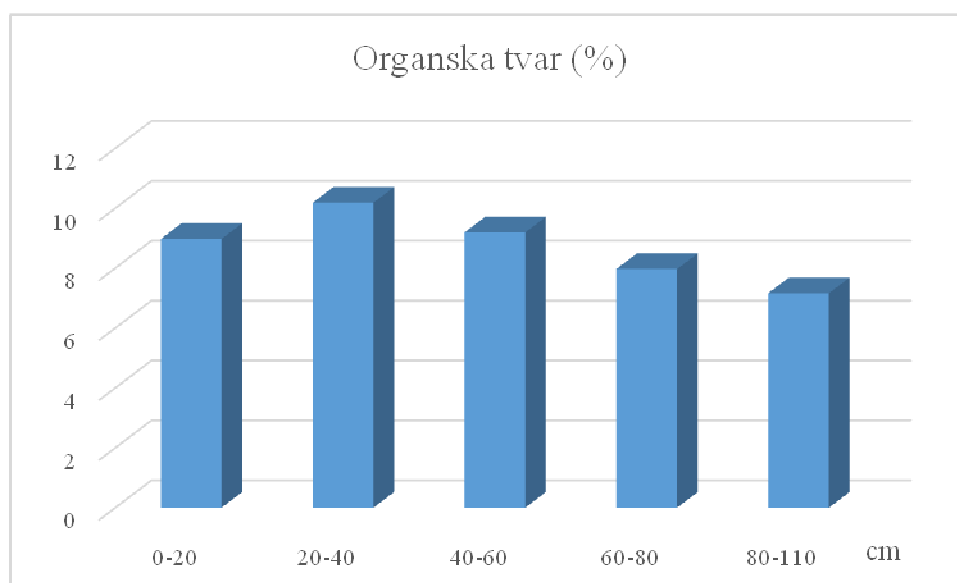


#### 5.4. Rezultati određivanja sadržaja organske tvari

Određivanjem sadržaja organske tvari (Tablica 5.4, Slika 5.3) određen je raspon sadržaja organske tvari u uzorcima od 7,16 % do 10,18 %. Maksimalan udio organske tvari nalazi se na dubini od 20-40 cm, a minimalan udio je na dubini od 80-110 cm.

Tablica 5.4. Raspodjela sadržaja organske tvari (%) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina (cm)	Organska tvar (%)
VG-10/2-1	5464	0-20	8,98
VG-10/2-2	5465	20-40	10,18
VG-10/2-3	5466	40-60	9,19
VG-10/2-4	5467	60-80	7,97
VG-10/2-5	5468	80-110	7,16

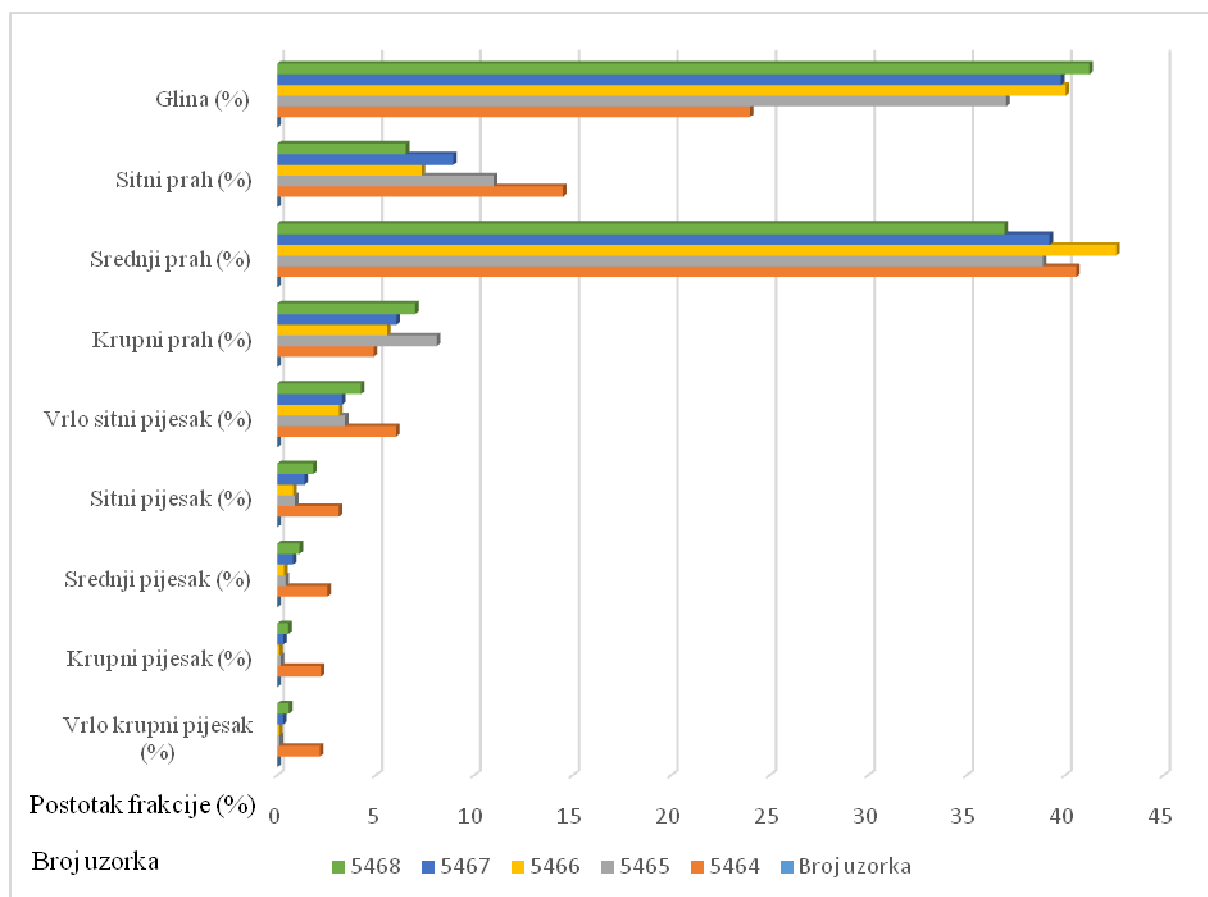


Slika 5.3. Grafički prikaz distribucije sadržaja organske tvari (%) na pedološkom profilu

## 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) (Tumara,2016).

Dominantno prevladavaju čestice veličine srednjeg praha i gline tesitnog praha (Slika 5.4). Granulometrijske krivulje analiziranih uzoraka nalaze se u Prilogu 1.



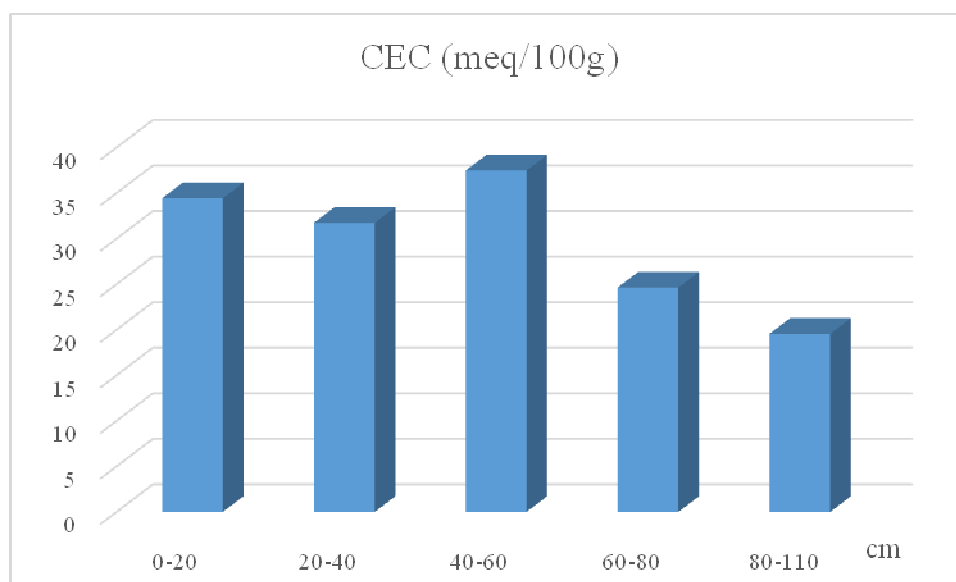
Slika 5.4. Grafički prikaz udjela frakcija u uzorcima

## 5.6. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene (CEC)

Određivanjem kapaciteta kationske izmjene uočen je pad kapaciteta kationske izmjene s obzirom na dubinu, dok se vrijednosti kreću od 19,55 meq/100g do 37,48 meq/100g (Tablica 5.5, Slika 5.5). Najveći iznos kapaciteta je na dubini od 60-80 cm. Na dubini između 60 i 110 cm kapacitet kationske izmjene postupno pada.

Tablica 5.5. Raspodjela kapaciteta kationske izmjene (meq/100g) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina (cm)	CEC (meq/100g)
VG-10/2-1	5464	0-20	34,43
VG-10/2-2	5465	20-40	31,74
VG-10/2-3	5466	40-60	37,48
VG-10/2-4	5467	60-80	24,63
VG-10/2-5	5468	80-110	19,55



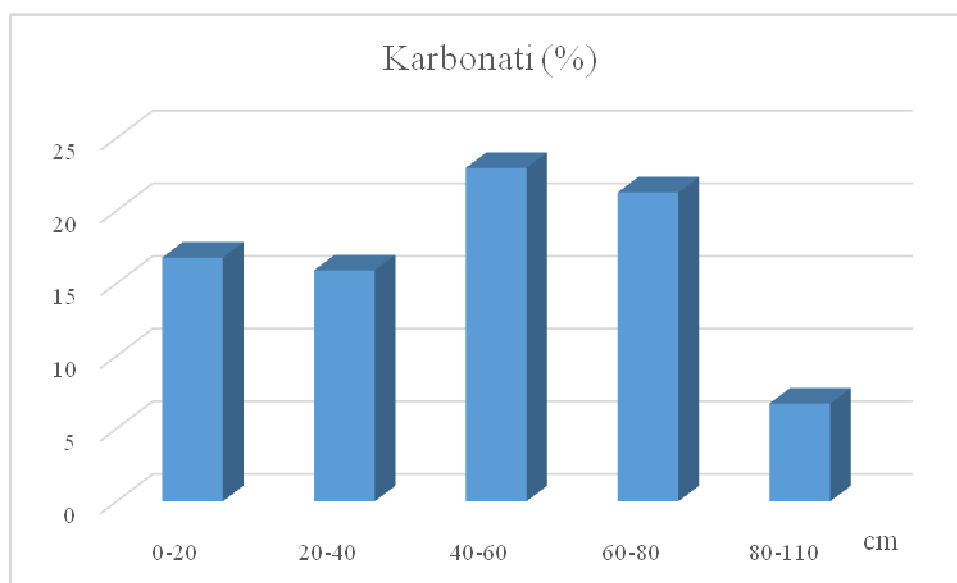
Slika 5.5. Grafički prikaz distribucije kapaciteta kationske izmjene (meq/100g) na pedološkom profilu

## 5.7. Rezultati određivanja sadržaja karbonata

Određivanjem sadržaja karbonata utvrđeno je da se vrijednosti kreću od 6,72% do 22,94%. U uzorku 5466 (VG-10/2-1) izmjerena je najveća vrijednost s trendom padanja vrijednosti prema uzorku 5468(VG-10/2-5) (Tablica 5.6, Slika 5.6).

Tablica 5.6. Raspodjela sadržaja karbonata (%) na pedološkom profilu

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina (cm)	Karbonati (%)
VG-10/2-1	5464	0-20	16,77
VG-10/2-2	5465	20-40	15,90
VG-10/2-3	5466	40-60	22,94
VG-10/2-4	5467	60-80	21,25
VG-10/2-5	5468	80-110	6,73



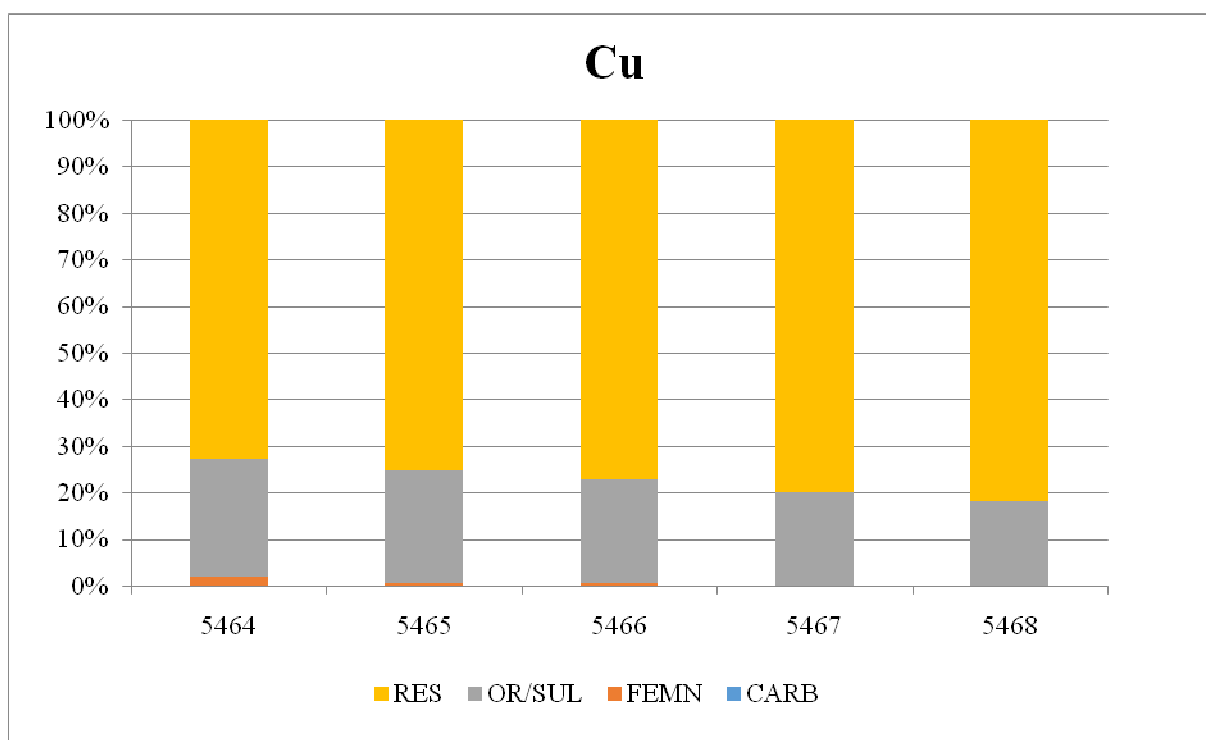
Slika 5.6. Grafički prikaz distribucije sadržaja karbonata (%) na pedološkom profilu

## 5.8. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize (BCR)

Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize za bakar (Cu), kadmij (Cd), cink (Zn) i olovo (Pb) prikazani su u Tablici 5.7 i na Slici 5.7. Najveća količina bakra nalazi se u rezidualnoj frakciji, dok u karbonatnoj frakciji nije detektiran. Manja količina očitana je u FEMN i OR/SUL frakcijama.

Tablica 5.7. Raspodjela koncentracije Cu (mg/kg ili ppm). Legenda: IGD-ispod granice detekcije

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR/SUL (mg/kg)	RES (mg/kg)
VG-10/2-1	5464	0-20	IGD	0,70	9,08	26,04
VG-10/2-2	5465	20-40	IGD	0,20	8,39	26,30
VG-10/2-3	5466	40-60	IGD	0,14	6,51	22,45
VG-10/2-4	5467	60-80	IGD	IGD	5,69	22,54
VG-10/2-5	5468	80-110	IGD	IGD	4,38	19,79

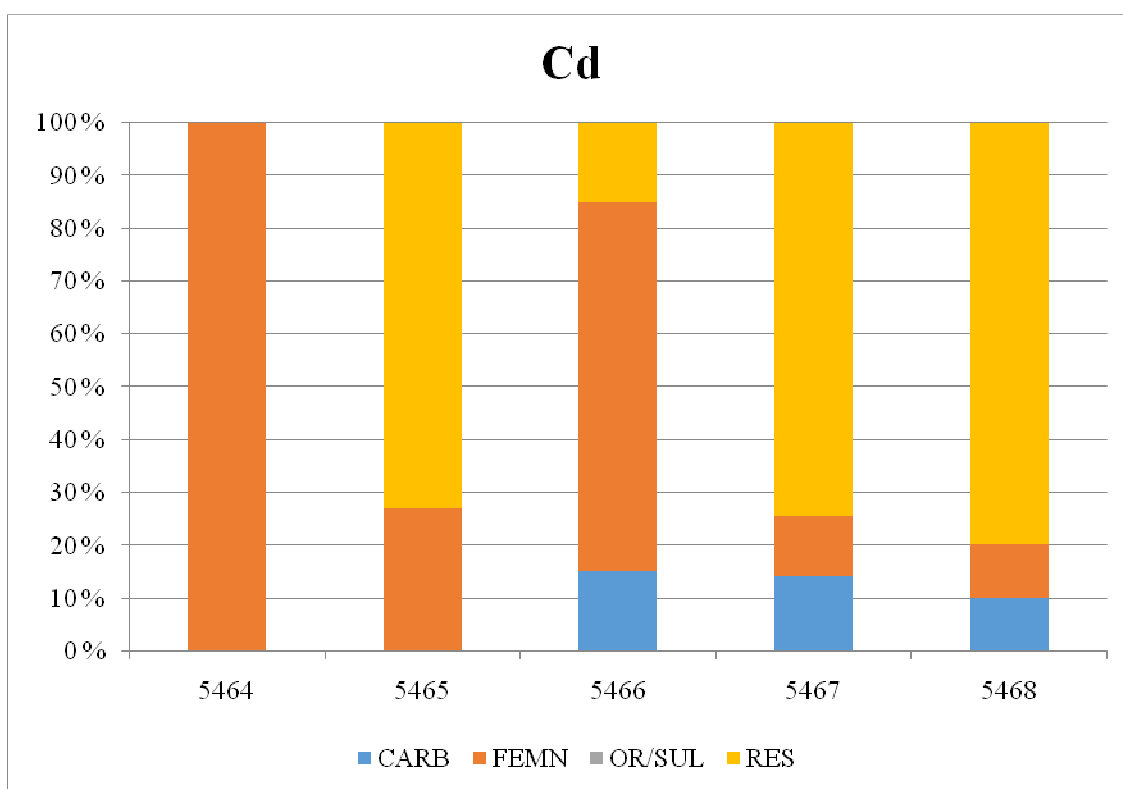


Slika 5.7. Grafički prikaz raspodjele koncentracije Cu s obzirom na dubinu

Najveća količina kadmija (Cd) nalazi se na dubini od 40-60 cm u CARB frakciji. U OR/SUL kadmij nije registriran. Na dubini od 0-20 cm kadmij je detektiran samo u FEMN frakciji (Tablica 5.8, Slika 5.8).

Tablica 5.8. Raspodjela koncentracije Cd (mg/kg ili ppm).Legenda: IGD-ispod granice detekcije

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR/SUL (mg/kg)	RES (mg/kg)
VG-10/2-1	5464	0-20	IGD	0,19	IGD	IGD
VG-10/2-2	5465	20-40	IGD	0,20	IGD	0,54
VG-10/2-3	5466	40-60	0,05	0,23	IGD	0,05
VG-10/2-4	5467	60-80	0,33	0,26	IGD	1,72
VG-10/2-5	5468	80-110	0,28	0,28	IGD	2,19

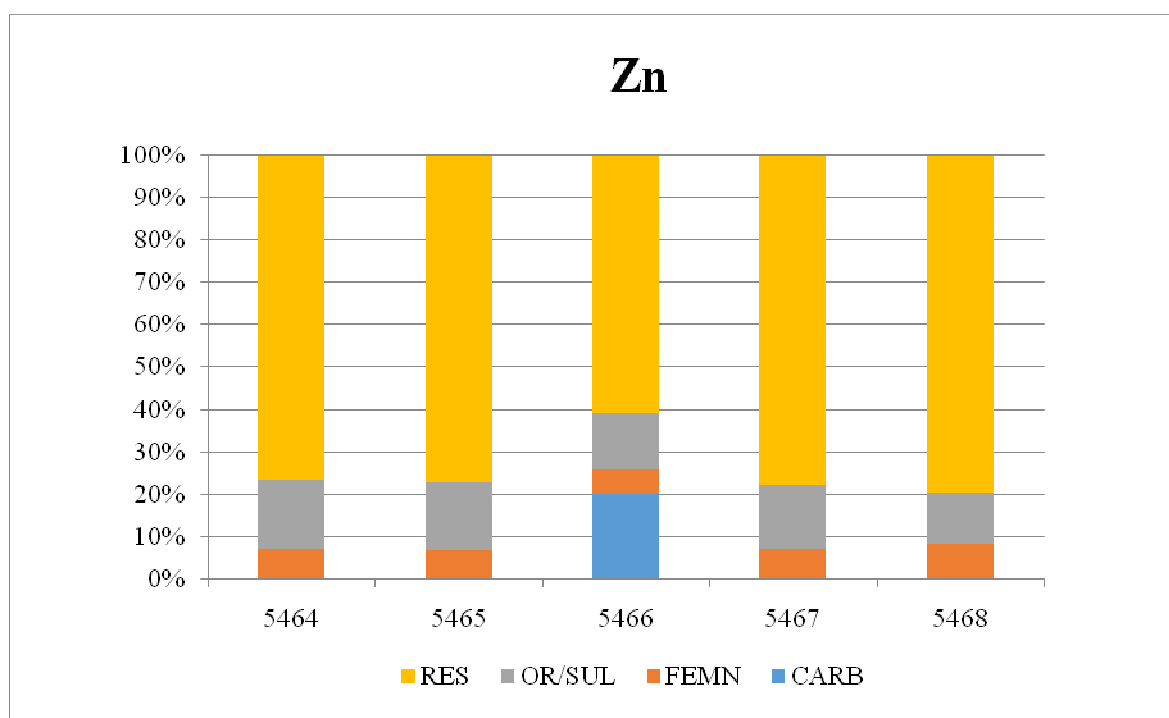


Slika 5.8. Grafički prikaz raspodjele koncentracije Cd s obzirom na dubinu

U karbonatnoj frakciji (CARB), cink (Zn) je detektiran samo na dubini od 40-60 cm. Najzastupljeniji je u RES frakciji nakon koje slijede OR/SUL i FEMN frakcije (Tablica 5.9, Slika 5.9).

Tablica 5.9. Raspodjela koncentracije Zn (mg/kg ili ppm).Legenda: IGD-ispod granice detekcije

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR/SUL (mg/kg)	RES (mg/kg)
VG-10/2-1	5464	0-20	IGD	8,31	19,15	90,42
VG-10/2-2	5465	20-40	IGD	7,15	17,72	84,67
VG-10/2-3	5466	40-60	22,36	6,37	14,94	68,46
VG-10/2-4	5467	60-80	IGD	6,31	13,31	69,53
VG-10/2-5	5468	80-110	IGD	6,74	9,66	64,55

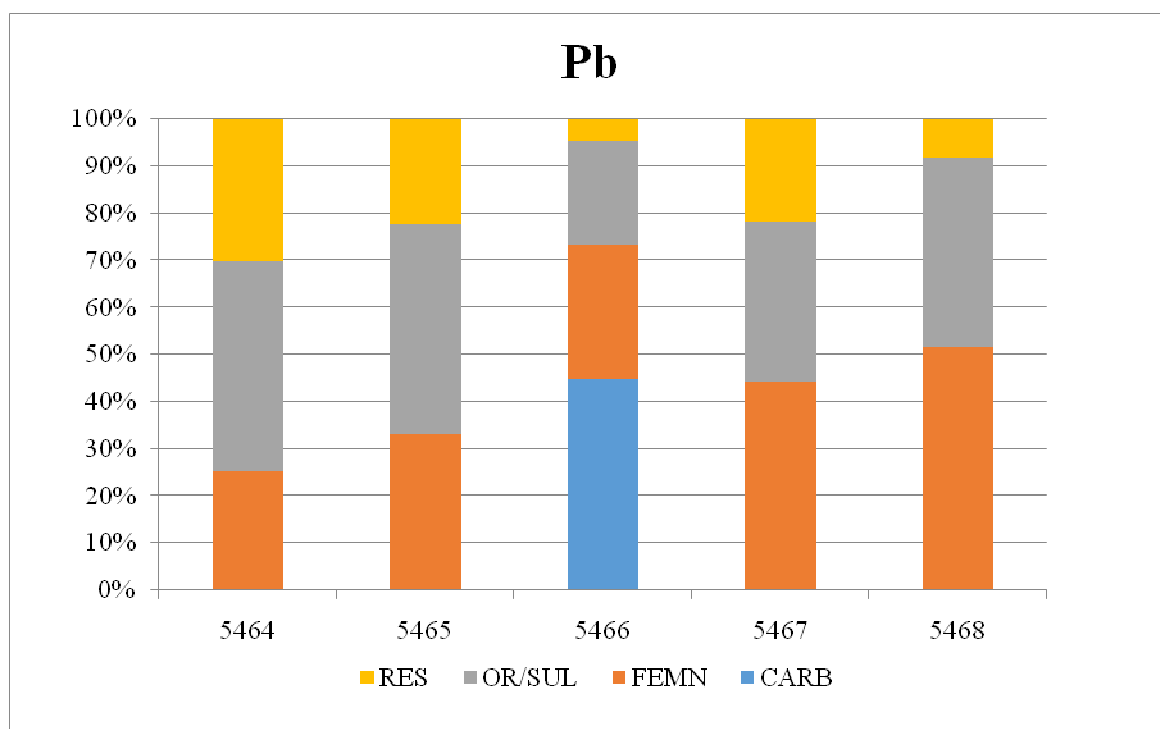


Slika 5.9. Grafički prikaz raspodjele koncentracije Zn s obzirom na dubinu

Koncentracije olova najmanje su u CARB frakciji, tj. detektirana je samo koncentracija od 18,07 mg/kg na dubini od 40-60 cm. U sve četiri frakcije olovo je detektirano na dubini od 40-60 cm (Tablica 5.10, Slika 5.10).

Tablica 5.10. Raspodjela koncentracije Pb (mg/kg ili ppm).Legenda: IGD-ispod granice detekcije

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina (cm)	CARB (mg/kg)	FEMN (mg/kg)	OR/SUL (mg/kg)	RES (mg/kg)
VG-10/2-1	5464	0-20	IGD	8,30	14,73	9,95
VG-10/2-2	5465	20-40	IGD	10,90	14,60	7,33
VG-10/2-3	5466	40-60	18,07	11,43	8,81	1,91
VG-10/2-4	5467	60-80	IGD	9,33	7,18	4,57
VG-10/2-5	5468	80-110	IGD	11,14	8,69	1,74



Slika 5.10. Grafički prikaz raspodjele koncentracije Pb s obzirom na dubinu

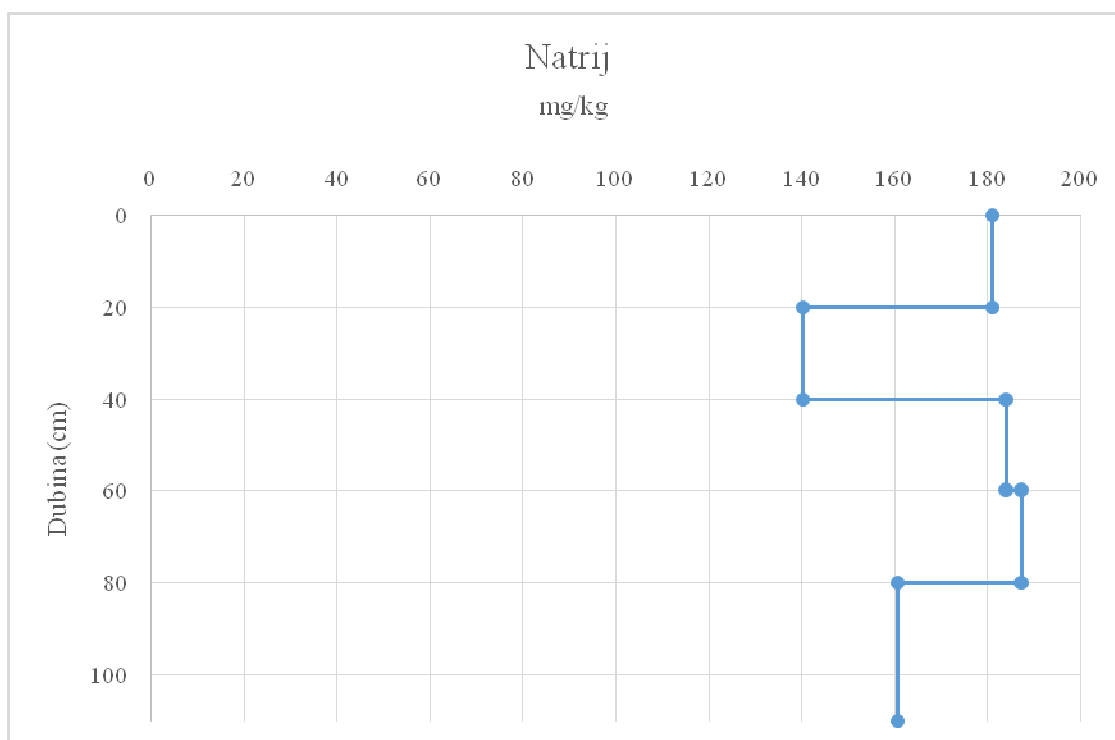


## 5.9. Rezultati određivanja kationa i aniona primjenom ionske kromatografije

Ionskom kromatografijom su određene koncentracije natrija ( $\text{Na}^+$ ), kalija ( $\text{K}^+$ ), amonijevih iona ( $\text{NH}_4^+$ ), magnezija ( $\text{Mg}^{2+}$ ) i kalcija ( $\text{Ca}^{2+}$ ) te klorida ( $\text{Cl}^-$ ), nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrita ( $\text{NO}_2^-$ ) i sulfata ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Natrij se kreće u rasponu od 140,07 mg/kg do 187,29 mg/kg. Duž profila koncentracije natrija su relativno stalne i s malim razlikama (Tablica 5.11, Slika 5.11).

Tablica 5.11. Raspodjela koncentracije natrija (mg/kg ili ppm)

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-10/2-1	5464	0-20	180,85
VG-10/2-2	5465	20-40	140,07
VG-10/2-3	5466	40-60	183,93
VG-10/2-4	5467	60-80	187,29
VG-10/2-5	5468	80-110	160,44

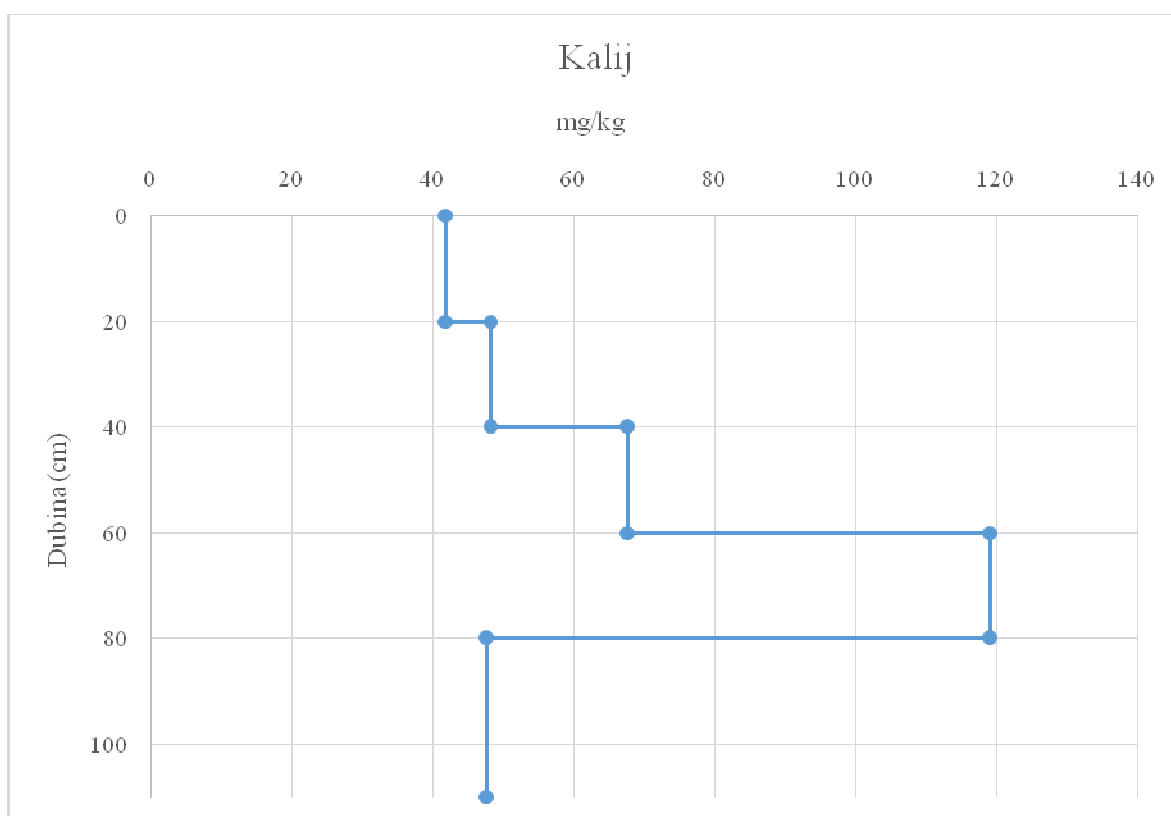


Slika 5.11. Grafički prikaz distribucije koncentracije natrija (mg/kg ili ppm)

Koncentracije kalija s promjenom dubine nalaze između 41,83 mg/kg i 119,07 mg/kg. Najveća koncentracija od 119,07 mg/kg određena je na dubini od 60-80 cm (Tablica 5.12, Slika 5.12).

Tablica 5.12. Raspodjela koncentracije kalija (mg/kg ili ppm)

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-10/2-1	5464	0-20	41,83
VG-10/2-2	5465	20-40	48,06
VG-10/2-3	5466	40-60	67,64
VG-10/2-4	5467	60-80	119,07
VG-10/2-5	5468	80-110	47,65

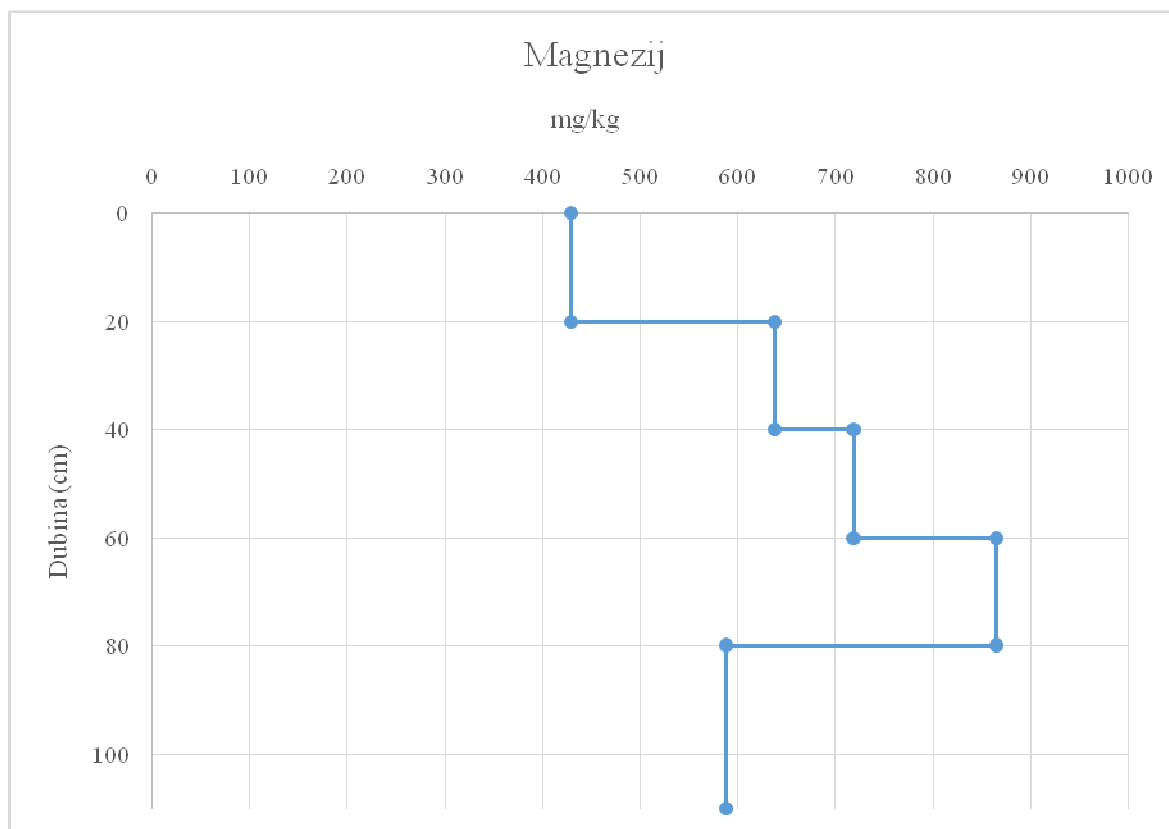


Slika 5.12. Grafički prikaz distribucije koncentracije kalija (mg/kg ili ppm)

Raspodjela koncentracije magnezija ističe se povišenim vrijednostima na dubini 60-80 cm gdje iznosi 863,91 mg/kg, dok se najmanja vrijednost pojavljuje na površini te iznosi 428,04 mg/kg (Tablica 5.13, Slika 5.13).

Tablica 5.13. Raspodjela koncentracije magnezija (mg/kg ili ppm)

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-10/2-1	5464	0-20	428,04
VG-10/2-2	5465	20-40	637,28
VG-10/2-3	5466	40-60	718,77
VG-10/2-4	5467	60-80	863,91
VG-10/2-5	5468	80-110	587,32

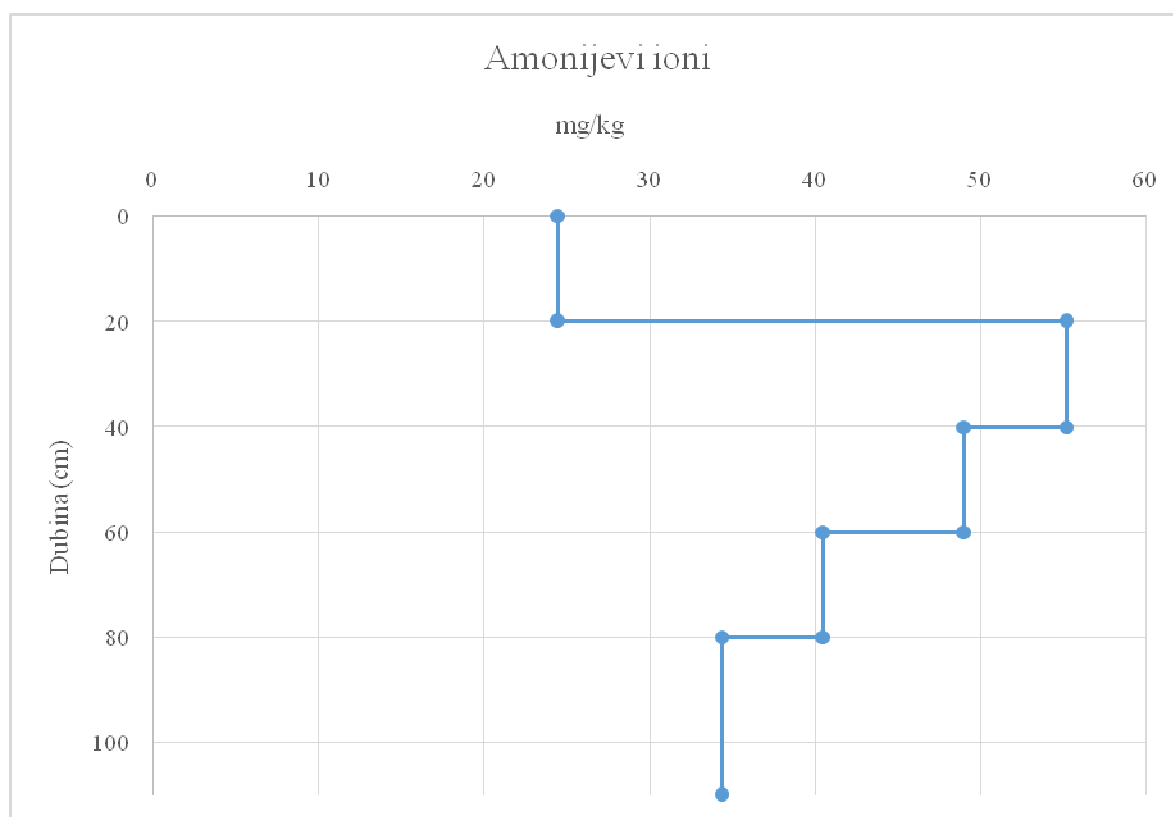


Slika 5.13. Grafički prikaz distribucije koncentracije magnezija (mg/kg ili ppm)

Koncentracije amonijevih iona (Tablica 5.14, Slika 5.14) u rasponu su od 24,48 mg/kg do 55,19 mg/kg i vidljive su male razlike u promjeni koncentracije s dubinom. Najmanja koncentracija od 24,48 mg/kg određena je na dubini od 0-20 cm.

Tablica 5.14. Raspodjela koncentracije amonijevih iona (mg/kg ili ppm)

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznakauzorka	Dubina (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-10/2-1	5464	0-20	24,48
VG-10/2-2	5465	20-40	55,19
VG-10/2-3	5466	40-60	49,02
VG-10/2-4	5467	60-80	40,50
VG-10/2-5	5468	80-110	34,37

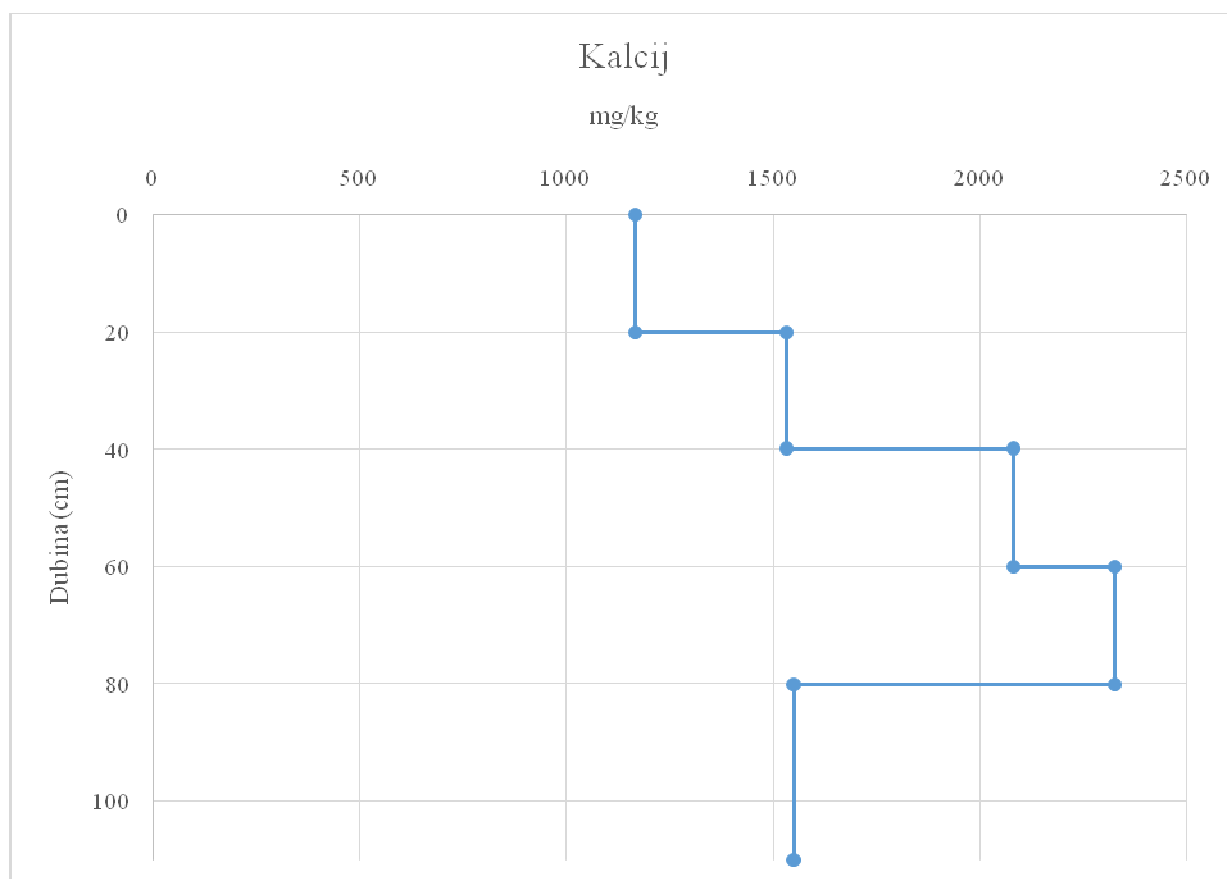


Slika 5.14. Grafički prikaz distribucije koncentracije amonijevih iona (mg/kg ili ppm)

U analiziranim uzorcima koncentracije kalcija iznose od 1164 mg/kg do 2326 mg/kg. Najveća koncentracija određena je na dubini od 60-80 cm (Tablica 5.15, Slika 5.15).

Tablica 5.15. Raspodjela koncentracije kalcija (mg/kg ili ppm)

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-10/2-1	5464	0-20	1164
VG-10/2-2	5465	20-40	1530
VG-10/2-3	5466	40-60	2079
VG-10/2-4	5467	60-80	2326
VG-10/2-5	5468	80-110	1551

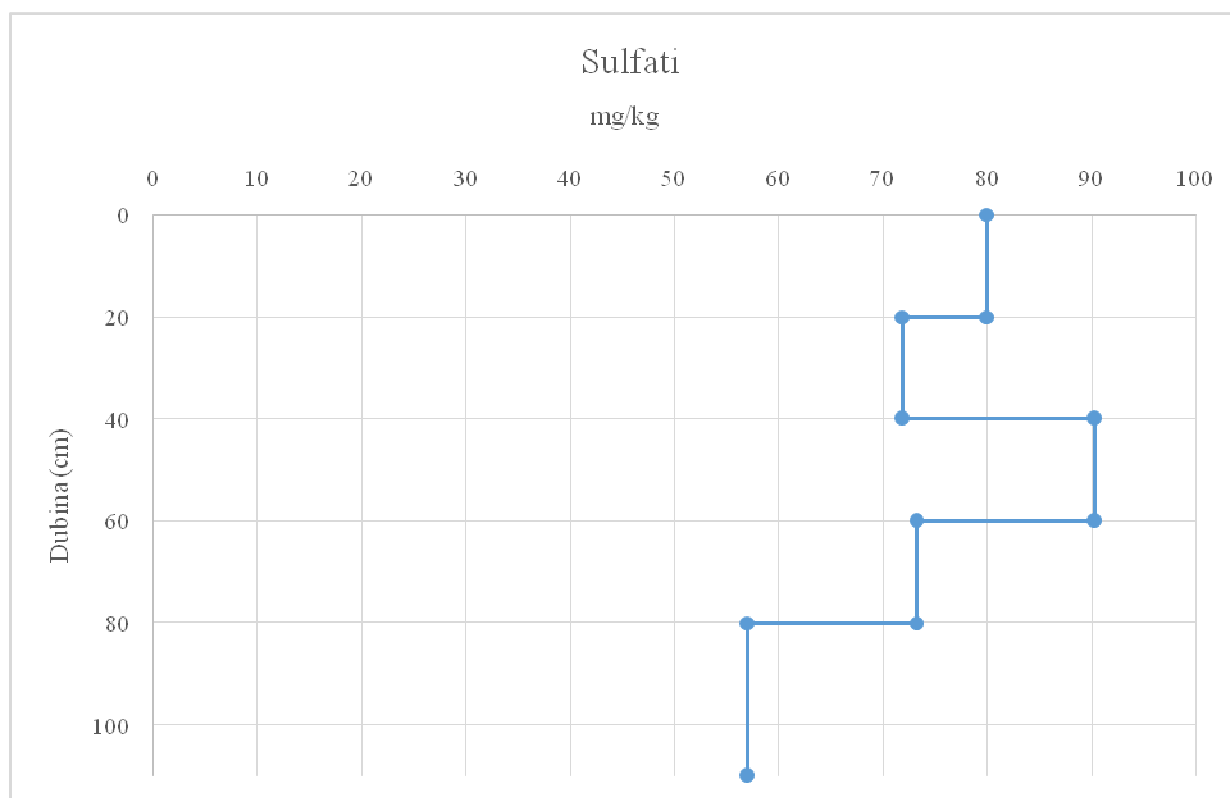


Slika 5.15. Grafički prikaz distribucije koncentracije kalcija (mg/kg ili ppm)

Koncentracije sulfata (Tablica 5.16, Slika 5.16) u analiziranim uzorcima iznose od 57,04 mg/kg do 90,30 mg/kg. Povišene vrijednosti određene su na dubini od 40-60 cm.

Tablica 5.16. Raspodjela koncentracije sulfata (mg/kg ili ppm)

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-10/2-1	5464	0-20	80,01
VG-10/2-2	5465	20-40	71,90
VG-10/2-3	5466	40-60	90,30
VG-10/2-4	5467	60-80	73,17
VG-10/2-5	5468	80-110	57,04

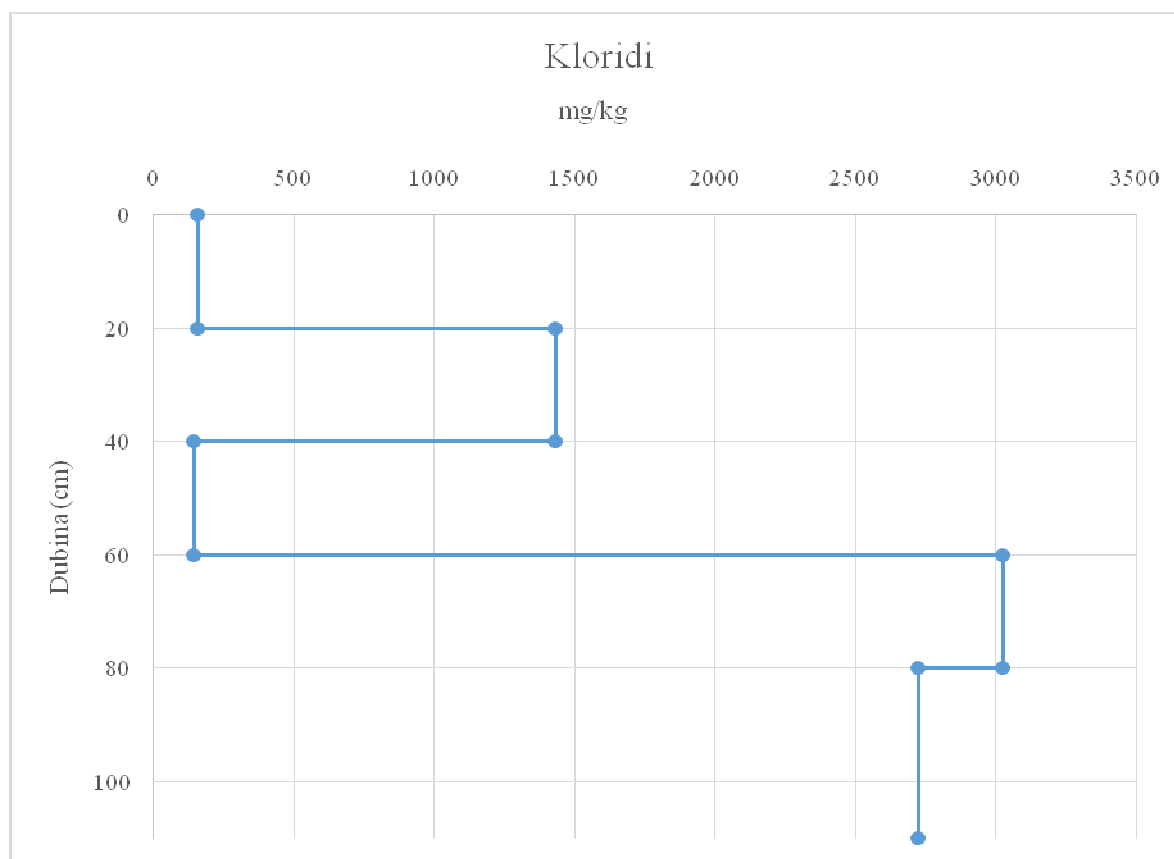


Slika 5.16. Grafički prikaz distribucije koncentracije sulfata (mg/kg ili ppm)

Raspodjela koncentracija klorida varira od 145,9 mg/kg do 2724,48 mg/kg (Tablica 5.17, Slika 5.17). Izrazit pad koncentracije određen je na dubini do 40-60 cm, što ujedno predstavlja i najmanju koncentraciju klorida.

Tablica 5.17. Raspodjela koncentracije klorida (mg/kg ili ppm)

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznaka uzorka	Dubina (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-10/2-1	5464	0-20	159,69
VG-10/2-2	5465	20-40	1433,30
VG-10/2-3	5466	40-60	145,92
VG-10/2-4	5467	60-80	3026,87
VG-10/2-5	5468	80-110	2724,48

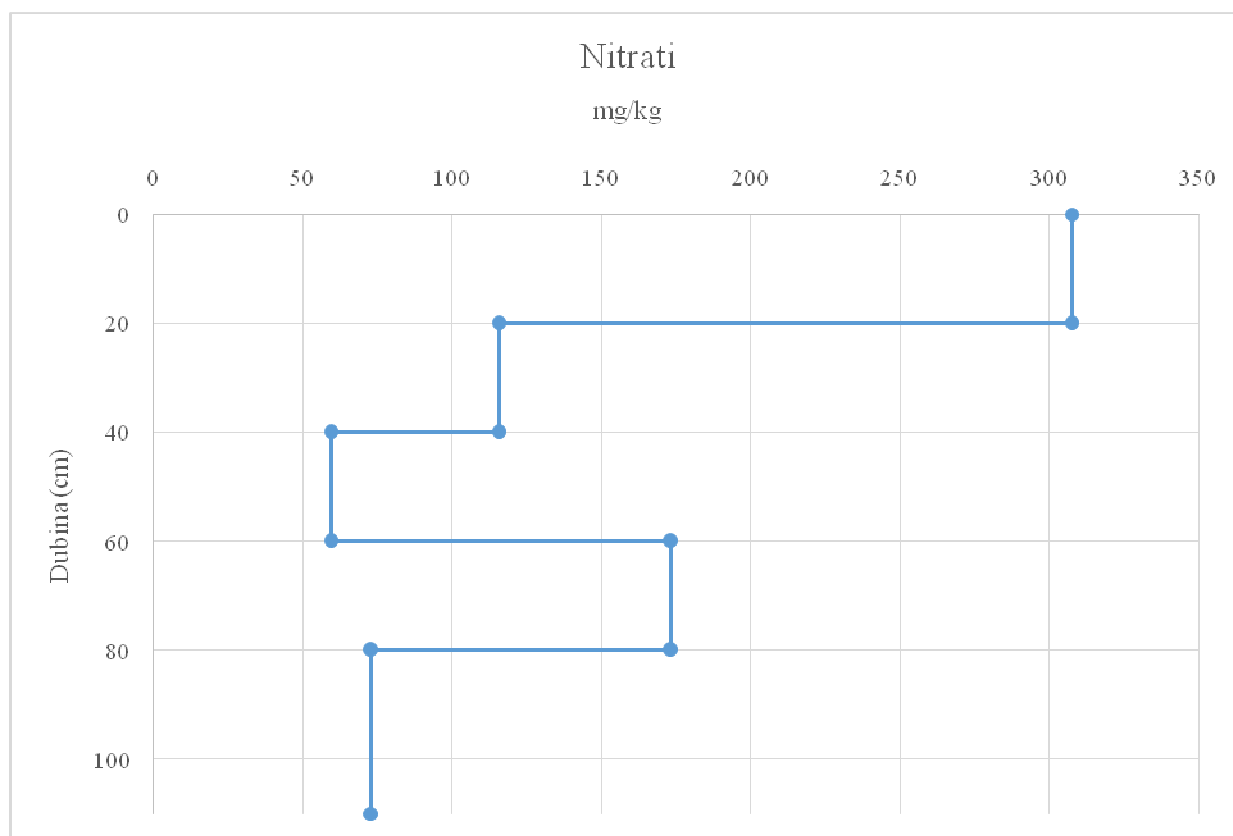


Slika 5.17. Grafički prikaz distribucije koncentracije klorida (mg/kg ili ppm)

Koncentracija nitrata (Tablica 5.18, Slika 5.18) na dubini od 0-20 cm iznosi 307,50 mg/kg i to je najveća koncentracija. Najmanja koncentracija određena je na dubini od 40-60 cm.

Tablica 5.18. Raspodjela koncentracije nitrata (mg/kg ili ppm)

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijska oznakauzorka	Dubina (cm)	Koncentracija (mg/kg ili ppm)
VG-10/2-1	5464	0-20	307,50
VG-10/2-2	5465	20-40	115,68
VG-10/2-3	5466	40-60	59,34
VG-10/2-4	5467	60-80	173,42
VG-10/2-5	5468	80-110	72,92



Slika 5.18. Grafički prikaz distribucije koncentracije nitrata (mg/kg ili ppm)

Koncentracije nitrita u uzorcima bile su ispod granice detekcije.



## 5.10. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu

Rendgenskom analizom difrakcije na prahu dobiveni su rezultati analize mineralnog sastava uzoraka s područja Velike Gorice. Provedene su analize na originalnim uzorcima te na frakciji manjoj od 2  $\mu\text{m}$ . Budući da prve analize nisu dale jasne rezultate, provedeni su dodatni tretmani na uzorcima.

U glinovitoj frakciji manjoj od 2  $\mu\text{m}$  utvrđeni su: filosilikati (vermikulit), kloriti, kaolinit, klorit-vermikulit, ilitični materijal (10 Å), kvarc, goethit, neidentificirani mineral gdje postoje indicije na skupinu spinela te miješano slojni minerali. U originalnim uzorcima utvrđeni su: filosilikati (vermikulit), klorit, kaolinski minerali, klorit-vermikulit, kvarc, plagioklasi, goethit, neidentificirani mineral gdje postoje indicije na skupinu spinela, kalcit i dolomit, tinjci, miješano slojni minerali kalijev feldspat te mogućnost amfibola. U uzorcima frakcije < 2  $\mu\text{m}$  dominiraju dioktaedrijski filosilikati.

Utvrđeno je pojavljivanje jednakih minerala u originalnim uzorcima te uzorcima < 2  $\mu\text{m}$ .

U originalnim uzorcima dominiraju tinjčasti minerali te kloriti do dubine od 80 cm nakon čega je vidljiv lagani trend pada do dubine od 110 cm, gdje je slična situacija vidljiva i u frakciji < 2  $\mu\text{m}$ . Kod 14Å minerala na dubini do 60 cm pojavljuju se vermikuliti te mogućnost miješano slojnih minerala kao što je klorit-vermikulit. Na dubini od 40-60 cm u originalnim uzorcima potvrđen je kalcit što je i potvrđeno blagom reakcijom 10 % -tne klorovodične kiseline s uzorkom tokom terenskog rada. Zbog nemogućnosti identifikacije minerala koji se u ovom diplomskom radu označuje sa oznakom X ne može se potvrditi da li se radi o mineralima iz skupine spinela dok je prisustvo vidljivo u obje frakcije.

Tablica 5.19. Rezultati analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima

Uzorak	Kalcit	Dolomit	Kvarc	Plagioklas	K feldspat	Goethit	Amfibol	Neidentificirani mineral	Tinjčasti mineral	Kaolinitiski mineral	Klorit	14Å	MM	AC
5464	-	?	21	7	+	+	-	+	+++	+	++	+ (Vrm? I/ili Chl- Vrm?)	+	+ / ++
5465	-	5	19	5	+	+	-	+	+++	+	++	+ (Vrm)	+	++
5466	+	12	28	8	?	+	?	+	+++	+	++	+ / ++ (Vrm)	+	+
5467	?	5	24	5	+	?	?	+	++ / +++	+	++	?	+	+ / ++
5468	-	3	27	4	+	?	?	+	++ / +++	+	++	+	+	+

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

+ - malo

++ - znatno

+++ - dominantno

14Å – filosilikat, osim klorita

MM – miješano slojni minerali

AC – amorfna komponenta

Chl-Vrm–Klorit-Vermikulit

Vrm – Vermikulit

Tablica 5.20. Rezultati analize mineralnog sastava glinovite frakcije (&lt; 2 µm)

Uzorak	Kvarc	Plagioklas	K feldspat	Goethit	Amfibol	Neidentificirani mineral	Illitični materijal	Kaolinitiski mineral	Klorit	14Å	MM	AC
5464	7	+	?	+	-	+	+++	++	++/+++	+ /++ (Vrm? i/ili Chl-Vrm?)	+	+
5465	6	?	?	+	-	+	+++	++	++/+++	++ (Vrm)	+	+
5466	7	?	?	+	-	+	+++	++	++/+++	++ (Vrm)	+	+
5467	6	?	?	+	-	+	++/+++	++	++/+++	?	+	+
5468	6	?	?	+	-	+	+++	++	++ (i Chl-Vrm?)	++	+ /++	+

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

+ - malo

++ - znatno

+++ - dominantno

14Å – filosilikat, osim klorita

MM – miješano slojni minerali

AC – amorfna komponenta

Chl-Vrm–Klorit-Vermikulit

Vrm – Vermikulit

## 6. DISKUSIJA

Svrha ovog diplomskog rada bila je istražiti utjecaj sredstava korištenih na poljoprivrednim površinama na nesaturiranu zonu područja Velike Gorice zbog čega su provedena terenska i laboratorijska ispitivanja. Izbušila se bušotina (VG-10/2) u tlu do dubine 110 cm.

U pedološkom smislu, na bušotini VG-10/2 određen je horizont A koji se nalazi na dubini od 0-20 cm te horizont B na dubini od 20-110 cm. U području horizonta A izražena je povećana količina biljnog korijenja, dok je horizont B karakteriziran mjestimično redoks reakcijama (pojava crvenkasto-smeđe boje) i laganim karbonatnim reakcijama. Boja uzoraka određena je kao maslinasto do maslinastosiva, a tekstura tla određena je kao glinasta ilovača.

Kiselost tla na pedološkom profilu kreće se u rasponu od 6,36 do 7,05 što predstavlja ujednačenost promjenom dubine. pH vrijednost uzorka 5466 (VG-10/2-3) s dubine od 40-60 cm razlikuje se od pH vrijednosti ostalih uzoraka prelazeći u blago lužnato. Promjena vrijednosti pH duž pedološkog profila se može povezati s promjenom udjela karbonata, a alkalnost tla s prisutnosti magnezijevog i kalcijevog karbonata (Jašaragić-Rako, 2015).

Promjenom dubine povećava se električna vodljivost duž profila bušotine. Raspon provodljivosti određen je između 147,2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  na dubini od 0-20 cm i 395  $\mu\text{S}/\text{cm}$  na dubini 80-110 cm. Kapacitet kationske izmjene može biti povezan s promjenom električne provodljivosti, tj. što je provodljivost veća, to je kapacitet kationske izmjene veći.

Najveći postotak organske tvari određen je na dubini od 0-60 cm i povećanjem dubine do 110 cm sadržaj organske tvari postupno pada. Karakteristika površinskih slojeva je povećan udio organske tvari što utječe na sorpciju potencijalno toksičnih elemenata. Organska tvar općenito ima vrlo velik kapacitet kationske zamjene (CEC) (Bergsten, 2006).

Rezultati granulometrijske analize u uzorcima pokazuju dominaciju u udjelu čestica veličine srednjeg praha. Po udjelu slijede čestice gline. Čestice dimenzija praha i gline kao i prisutnost organske tvari uvjetuju povećanu vrijednost kationske izmjene.

Prema rezultatima rendgenske analize u određivanju mineralnog sastava, u uzorcima se pojavljuju ilit i smektit gdje se CEC kreće između 25 i 100 meq/100 g, što je više nego u tlima gdje se pojavljuje samo kaolinit (10 meq/100 g). Određen je pad kapaciteta kationske izmjene s obzirom na dubinu; izmjerene vrijednosti na području Velike Gorice nalaze se između 19,55 meq/100g i 37,48 meq/100g što odgovara rezultatima rendgenske analize.

Vrijednosti sadržaja karbonata u uzorcima određene su od 6,72% do 22,94%. U uzorku 5466 (VG-10/2-3) izmjerena je najveća vrijednost s padajućim trendom prema uzorku 5468 (VG-10/2-5). U globalnim uzorcima pojavljuje se veći postotak dolomita nego kalcita, dok u glinovitoj frakciji prevladava kalcit.

Rendgenskom difrakcijom na prahu dobiveni su rezultati analize mineralnog sastava uzoraka s područja Velike Gorice. Provedene su analize na originalnim uzorcima te na frakciji manjoj od 2  $\mu\text{m}$ .

Prema rezultatima rendgenske difrakcije na prahu (XRD) utvrđen je gotovo jednak mineralni sastav uspoređujući originalne uzorke s uzorcima frakcije manje od 2  $\mu\text{m}$ . Pod tinjčaste minerale podrazumijevamo tinjce, ilitični materijal te muskovit u originalnim uzorcima dokle u frakciji < 2  $\mu\text{m}$  u ilitični materijal podrazumijevamo smjesu ilita sa visoko ilitičnim ilit/smektitom. Rezultati granulometrijske analize u uzorcima podudaraju se s XRD analizama.

## **6.1. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)**

Pomoću 4 koraka sekvencijske ekstrakcijske analize pojedinim se otopinama djelovalo na uzorke u svrhu određivanja koncentracija elemenata. U pojedinim frakcijama određene su koncentracije bakra (Cu), kadmija (Cd), olova (Pb) i cinka (Zn) u frakciji topivoj u kiselini (CARB), oksidativnoj frakciji (FEMN), reduktivnoj frakciji (OR/SUL) te u 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) prema kojem se smatra da je tlo onečišćeno ako sadrži koncentracije elemenata veće od propisanih graničnih vrijednosti (MDK). Budući da su uzorci determinirani kao glinasta ilovača, za usporedbu su se koristile vrijednosti propisane za prahovito-ilovasta tla. 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 ( $\Sigma = \text{CC} + \text{FEMN} + \text{OR}$ ) (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 (Tumara, 2016). Dodatna usporedba provedena je na temelju količina određenih elemenata u tlima središnje Hrvatske prema Geokemijskom atlasu Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009). Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize dobiveni su pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS).

### **6.1.1. Bakar (Cu)**

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).

Dobivene koncentracije bakra (Cu) (Tablica 6.1) nalaze se unutar vrijednosti koncentracija bakra u tlima Središnje Hrvatske, osim koncentracije na dubini od 80-110 cm koja se nalazi ispod tih vrijednosti. Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

koncentracije bakra se nalaze ispod propisanih maksimalnih dopuštenih vrijednosti. Tumara (2016) određuje vrijednosti bakra na istom tipu tla u rasponu od 34,32 mg/kg do 28,46 mg/kg te se njegovi podaci podudaraju s ovim radom. Budući da su koncentracije bakra ispod MDK vrijednosti, ne postoji opasnost onečišćenja podzemnih voda bakrom.

Tablica 6.1. 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 (cm)	BCR (3 koraka) (mg/kg)	BCR (4koraka) (mg/kg)	MDK (NN 09/14) (mg/kg)
VG-10/2-1	5464	0-20	9,78	35,82	60 - 90
VG-10/2-2	5465	20-40	8,58	34,89	60 - 90
VG-10/2-3	5466	40-60	6,65	29,1	60 - 90
VG-10/2-4	5467	60-80	5,69	28,23	60 - 90
VG-10/2-5	5468	80-110	4,38	24,17	60 - 90

### 6.1.2. Kadmij (Cd)

Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) koncentracije kadmija se od 0-40 cm dubine nalaze ispod ili u okvirima dopuštenih vrijednosti. Na dubini od 60-110 cm koncentracije kadmija su povišene s obzirom na dozvoljene vrijednosti (Tablica 6.2).

Korištenjem gnojiva u svrhu obogaćivanja poljoprivrednih površina može doći do povećane koncentracije u tlu. Neke zemlje imaju iscrtane geokemijske karte te one pokazuju da količina kadmija u većini tala nije veća od 1 mg/kg, ali postoje lokalne "crne točke" gdje kadmij prelazi 3 mg/kg. Razina od 3 mg/kg je granica koju preporuča Europska unija da bi se tla zaštitila od gnojenja kanalizacionim otpadom. U nekim crnim točkama se razina kadmija penje i do 40 mg/kg (Drčić, 2014).

Tablica 6.2. Usporedba koncentracije Cd (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 (cm)	BCR (3 koraka) (mg/kg)	BCR (4koraka) (mg/kg)	MDK (NN 39/13) (mg/kg)
VG-10/2-1	5464	0-20	0,19	0,19	0,5-1
VG-10/2-2	5465	20-40	0,20	0,74	0,5-1
VG-10/2-3	5466	40-60	0,05	0,05	0,5-1
VG-10/2-4	5467	60-80	0,60	2,31	0,5-1
VG-10/2-5	5468	80-110	0,56	2,75	0,5-1

### 6.1.3. Cink (Zn)

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 dolini 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).

Cink se u najvećem postotku pojavljuje u rezidualnoj frakciji i ne predstavlja opasnost za okoliš zbog mogućnosti slabog otapanja u prirodnim uvjetima. Najmanja koncentracija cinka vidljiva je u karbonatnoj frakciji gdje je detektiran samo na dubini od 40-60 cm.

Prema podacima o koncentraciji cinka u tlima Središnje Hrvatske, dobivene koncentracije nalaze se unutar okvira raspona koncentracija cinka za Središnju Hrvatsku. Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) (Tablica 6.3) koncentracije cinka nalaze se unutar okvira određenih koncentracija. Tumara (2016) određuje vrijednosti cinka na istom tipu tla u rasponu od 96,79 mg/kg do 114,26 mg/kg te se njegovi podaci podudaraju s ovim radom.

Tablica 6.3. Usporedba koncentracije Zn (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

<b>Terenska oznaka uzorka</b>	<b>Laboratorijska oznaka uzorka</b>	<b>Dubina (cm)</b>	<b>BCR (3 koraka) (mg/kg)</b>	<b>BCR (4koraka) (mg/kg)</b>	<b>MDK (NN 39/13) (mg/kg)</b>
VG-10/2-1	5464	0-20	27,46	117,88	60-150
VG-10/2-2	5465	20-40	24,87	109,54	60-150
VG-10/2-3	5466	40-60	43,67	112,13	60-150
VG-10/2-4	5467	60-80	19,62	89,15	60-150
VG-10/2-5	5468	80-110	16,40	80,95	60-150

#### 6.1.4. Olovo (Pb)

Mobilnost olova je mala i ograničena je s tendencijom adsorpcije na Mn – Fe oksidi – 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 pokazuju 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).

Koncentracije olova nalaze se unutar okvira raspona koncentracija određenih u tlima Središnje Hrvatske i ispod navedenih koncentracija propisanih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) (Tablica 6.4). Tumara (2016) određuje vrijednosti olova na istom tipu tla gdje je uočen lagan porast koncentracija. Najveća razlika nalazi se na dubini od 40-60 cm gdje je koncentracija olova kod Tumare (2016) veća 5 puta od koncentracija olova izmjerenih na istoj dubini u ovom diplomskom radu.

Tablica 6.4. Usporedba koncentracije Pb (mg/kg) dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom s Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14)

<b>Terenska oznaka uzorka</b>	<b>Laboratorijska oznaka uzorka</b>	<b>Dubina (cm)</b>	<b>BCR (3 koraka) (mg/kg)</b>	<b>BCR (4koraka) (mg/kg)</b>	<b>MDK (NN 39/13) (mg/kg)</b>
VG-10/2-1	5464	0-20	23,02	32,98	50-150
VG-10/2-2	5465	20-40	25,49	32,83	50-150
VG-10/2-3	5466	40-60	38,31	40,22	50-150
VG-10/2-4	5467	60-80	16,50	21,08	50-150
VG-10/2-5	5468	80-110	19,82	21,57	50-150



## 6.2. Ionska kromatografija

Ionskom kromatografijom su određene koncentracije natrija ( $\text{Na}^+$ ), kalija ( $\text{K}^+$ ), amonijevih iona ( $\text{NH}_4^+$ ), magnezija ( $\text{Mg}^{2+}$ ) i kalcija ( $\text{Ca}^{2+}$ ) te klorida ( $\text{Cl}^-$ ), nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrita ( $\text{NO}_2^-$ ) i sulfata ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Rezultati ionske kromatografije uspoređeni su s propisanim graničnim vrijednostima u vodi navedenim u Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN, 56/13) (Tablica 6.5) te rezultatima dobivenih iz piezometra na lokaciji VG-10/2.

Tablica 6.5. MDK vrijednosti (mg/L) kemijskih i indikatorskih parametara zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju (NN, 56/13)

	Natrij ( $\text{Na}^+$ )	Kalij ( $\text{K}^+$ )	Amonij ( $\text{NH}_4^+$ )	Magnezij ( $\text{Mg}^{2+}$ )	Kalcij ( $\text{Ca}^{2+}$ )	Kloridi ( $\text{Cl}^-$ )	Nitrati ( $\text{NO}_3^-$ )	Nitriti ( $\text{NO}_2^-$ )	Sulfati ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
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

### 6.2.1. Natrij ( $\text{Na}^+$ )

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 oslobodenja iz minerala domaćina (najčešće iz plagioklasa, tinjaca i mafitnih minerala) transportira se 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 albiskoj komponenti (Tumara, 2016). Izmjerene koncentracije natrija u tlu središnje Hrvatske kreću se između 1100 i 32100 mg/kg s medijanom od 7900 mg/kg. Na području središnje Hrvatske, uz Savu gdje karbonati čine geološku podlogu, nalaze se najmanje koncentracije natrija u tlu (Halamić i Miko, 2009).

Natrij se nalazi u rasponu od 140,07 mg/kg do 187,29 mg/kg. Duž profila koncentracije natrija su relativno stalne i s malim razlikama gdje je pad koncentracije vidljiv prema rezultatima piezometra na danoj lokaciji gdje iznosi 6,12 mg/kg na dubini od 494 cm. Usporedbom dobivenih koncentracija natrija s koncentracijom propisanom Pravilnikom o parametrima sukladnosti metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN, 56/13) vidljivo je da se koncentracije natrija na ispitivanom području nalaze ispod razine MDK. Tumara (2016) je u svom diplomskom radu odredio koncentracije natrija od 241,13 do 435,26 mg/kg, uočena je smanjena koncentracija natrija što može biti povezano s načinom tretiranja poljoprivrednog tla.

### 6.2.2. Kalij ( $K^+$ )

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 evaporniti 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 (Tumara, 2016). U granitskim područjima koncentracija kalija je manja u sitnijoj nego u krupnijoj frakciji. Izmjerene koncentracije kalija u središnjoj Hrvatskoj se kreću između 3300 i 32800 mg/kg s medijanom od 16000 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).

Izmjerene koncentracije kalija s promjenom dubine nalaze se u intervalu od 41,83 mg/kg do 119,07 mg/kg, najveća koncentracija od 119,07 mg/kg pojavljuje se na dubini od 60-80 cm. Koncentracija kalija u piezometru na lokaciji VG-10/2 iznosi 1,51 mg/kg na dubini od 494 cm što potvrđuje pad koncentracije kalija s dubinom. Prema vrijednostima propisanim u Pravilniku o parametrima sukladnosti metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN,56/13) izmjerene koncentracije su veće s obzirom na MDK. Prema Tumari (2016) koncentracija kalija najveća je u površinskom uzorku tla (0 - 20 cm) i iznosi 162,57 mg/kg što predstavlja sličnost s koncentracijama kalija uzorka VG-10/2.

Kao izvor povišene koncentracije kalija može se pretpostaviti korištenje pepela nastalog sagorijevanjem drva koji se koristi za obogaćivanje tla. Na mogućnost utjecaja pepela za obogaćivanje tla ukazuje i smanjena količina natrija u uzorcima, što također ukazuje na povećanu mogućnost otpuštanja kalija iz pepela. Primjenom prevelikih količina pepela može doći do povišene alkalnosti tla.

### 6.2.3. Magnezij ( $Mg^{2+}$ )

U tlu se magnezij ponaša slično kalciju, uz to se u kiselim tlima izlučeni 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 kad 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).

Raspodjela koncentracija magnezija ističe se povišenim vrijednostima na dubini 60-80 cm gdje iznosi 863,91 mg/kg, dok se najmanja vrijednost pojavljuje na površini te iznosi 428,04 mg/kg. Na dubini od 494 cm koncentracija magnezija u piezometru iznosi 27,3 mg/kg što ukazuje na pad koncentracije s dubinom. Prema vrijednostima propisanim u Pravilniku o parametrima sukladnosti metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN, 56/13), izmjerene koncentracije su veće s obzirom na MDK. Povišene koncentracije magnezija mogu se povezati sa afinitetom povezivanja magnezija s vermikulitom. U analiziranim uzorcima tla Tumara (2016) određuje koncentracije magnezija između 508,16 i 813,68 mg/kg što odgovara izmjerenim vrijednostima uzoraka VG-10/2.

#### **6.2.4. Kalcij ( $\text{Ca}^{2+}$ )**

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 brznoj 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).

U analiziranim uzorcima koncentracije kalcija kreću se od 1163,96 mg/kg do 2325,8 mg/kg. Maksimum koncentracije pojavljuje se na dubini od 60-80 cm te pada s dubinom što je potvrđeno prema rezultatima iz piezometra gdje koncentracija na 494 cm dubine iznosi 114,1 mg/kg. Prema koncentracijama kalcija u središnjoj Hrvatskoj, izmjerene koncentracije kalcija na području Velike Gorice relativno su niske. Prema određene su koncentracije kalcija između 2151,68 i 3598,69 mg/kg što predstavlja povišene vrijednosti s obzirom na dobivene rezultate.

### 6.2.5. Kloridi (Cl<sup>-</sup>)

Većina klorida je jako topiva te se u tlu nalazi otopljeni 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).

Raspodjela koncentracija klorida varira od 145,92 mg/kg do 2724,48 mg/kg. Izrazit pad koncentracije vidljiv je na dubini do 40-60 cm, što ujedno predstavlja i najmanju koncentraciju klorida.

Prema vrijednostima propisanim u Pravilniku o parametrima sukladnosti metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN, 56/13), izmjerene koncentracije su veće s obzirom na MDK. Prema rezultatima piezometra na lokaciji VG-10/2 gdje je određena koncentracija od 11,5 mg/kg na 494 cm dubine vidljiv je pad koncentracije s dubinom. Mogućnost pojave pojačane koncentracije klorida ukazuje na korištenje hranjivih soli kao što je kalijev klorid u svrhu gnojidbe poljoprivrednih površina. Prema Tumari (2016) određene su koncentracije kalcija između 2151,68 i 3598,69 mg/kg što predstavlja povišene vrijednosti s obzirom na dobivene rezultate.

### 6.2.6. Sulfati (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

Koncentracije sulfata u analiziranim uzorcima kreću se od 57,04 mg/kg do 90,30 mg/kg. Povišene vrijednosti javljaju se na dubini od 40-60 cm. 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). Adsorpcija sulfata je negativno korelirana s udjelom organske tvari jer organska tvar može blokirati adsorpcijska mjesta aluminijskog i željezovog hidroksida (Johnson i Todd, 1983).

Prema vrijednostima propisanim u Pravilniku o parametrima sukladnosti metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN, 56/13), izmjerene koncentracije su manje s obzirom na MDK. Prema rezultatima piezometra na lokaciji VG-10/2 vidljiv je karakterističan pad koncentracije s dubinom, 17,7 mg/kg na 494 cm dubine. Tumara (2016) određuje koncentracije kalcija između 2151,68 i 3598,69 mg/kg što predstavlja povišene vrijednosti s obzirom na dobivene rezultate.

### 6.2.7. Nitrati (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), nitriti (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) i amonijevi ioni (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

Međusobna povezanost nitrata (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), nitrita (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) i amonijevih iona (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) određena je ciklusom kruženja dušika u zemlji.

Koncentracija nitrata na dubini od 0-20 cm iznosi 307,50 mg/kg što ujedno predstavlja najveću koncentraciju nitrata. Najmanja koncentracija određena je na dubini od 40-60 cm. Porastom dubine dolazi do pada koncentracije nitrata. Koncentracije nitrata su bile premale da bi se mogle detektirati. Koncentracije amonijevih iona iznose od 24,48 mg/kg do 55,19 mg/kg te su vidljive male razlike u promjeni koncentracije s dubinom. Najmanja koncentracija od 24,48 mg/kg određena je na dubini od 0-20 cm. Na dubini od 20-40 cm određena je najveća koncentracija amonijevih iona koja dalje pada s dubinom. Budući da imamo veće koncentracije nitrata u površinskom dijelu te manje koncentracije amonijevih iona, postoji mogućnost da je došlo do nitrifikacije, a povećanjem dubine dolazi do procesa denitrifikacije; na to ukazuje i smanjenje pH vrijednosti tla. Proces nitrifikacije i denitrifikacije kao međuprodukte stvaraju nitrite što u ovom diplomskom radu nije dokazano jer su koncentracije nitrata bile premale za očitavanje.

Prema vrijednostima propisanim u Pravilniku o parametrima sukladnosti metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN, 56/13), izmjerene koncentracije nitrata i amonijevih iona su veće s obzirom na MDK. Tumara (2016) je u svom diplomskom radu utvrdio maksimalne koncentracije nitrata od 234,1 mg/kg na dubini od 20-40 cm što predstavlja manje vrijednosti nego maksimalna koncentracija izmjerena u ovom diplomskom radu. Usporedbom rezultata amonijevih iona uočenje sličan raspored s obzirom na dubinu.

Veća koncentracija nitrata na dubini od 20 do 40 cm u odnosu na dubinu od 0 do 20 cm može biti posljedica slabije adsorpcijske sposobnosti nitrata na čestice tla. Koncentracija amonijevih iona na toj dubini je manja 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 veću koncentraciju na dubinama od 0 do 40 cm, a zatim pad koncentracije s dubinom. Na od 40 do 60 cm vjerojatno dolazi do procesa anaerobne oksidacije amonijaka u kojem se amonijevi ioni pretvaraju u plinoviti dušik uz potrošnju nitrata kao akceptora elektrona. Izvor povišenih koncentracija nitrata i amonijevih iona mogu biti organska gnojiva koja se koriste na poljoprivrednim površinama.

## 7. ZAKLJUČAK

Cilj ovog diplomskog rada bio je istražiti utjecaj poljoprivrede na nesaturiranu zonu područja Velike Gorice primjenom terenskih i laboratorijskih metoda istraživanja.

Prema Munsellovom atlasu boja određena je maslinasta do tamnomaslinasta-siva boja tla. Tlo je detektirano kao aluvijalno (livadno tlo) s teksturom glinaste ilovače. Površinski dio od 0-20 cm određen je kao horizont A dok se horizont B proteže dubinom od 20-110 cm. Granulometrijskom analizom utvrđeno je da dominantan udio u uzorcima imaju čestice veličine praha, a zatim slijede čestice veličine gline.

Povišeni udio organske tvari na dubini 0-60 cm odgovara povišenim koncentracijama onečišćivala na površinske dijelu. Udio karbonata pada s porastom dubine. Kiselost tla povećava se od površine do dubine 40-60 cm gdje je najveća, nakon toga pada s porastom dubine. Električna vodljivost je duž profila ustaljena i postupno se povećava s dubinom. Kapacitet kationske zamjene povišen je na dubini od 40-60 cm i iznosi 37,47 meq/100g, porastom dubine dolazi do pada CEC-a.

U 4 koraka sekvencijske ekstrakcijske analize određene su koncentracije bakra (Cu), kadmija (Cd), olova (Pb) i cinka (Zn). Vrijednosti izmjerenih koncentracija ne prelaze MDK vrijednosti, dok se prisustvo bakra, kadmija, olova i cinka na istraživanom području može pripisati upotrebi gnojiva u svrhu obogaćivanja poljoprivrednih površina.

Ionskom kromatografijom određene su koncentracije natrija ( $\text{Na}^+$ ), kalija ( $\text{K}^+$ ), magnezija ( $\text{Mg}^{2+}$ ), kalcija ( $\text{Ca}^{2+}$ ), klorida ( $\text{Cl}^-$ ) i sulfata ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) koje su prema vrijednostima propisanim u Pravilniku o parametrima sukladnosti metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN,56/13) povišene.

Koncentracije nitrata i amonijevih iona povišene su na dubini od 0-40 cm nakon koje padaju s povećanjem dubine. Povišene koncentracije nitrata i amonijevih spojeva u površinskom tlu do 40 cm dubine mogu se objasniti gnojenjem poljoprivrednih površina i ne predstavljaju opasnost za onečišćenje podzemne vode koja se nalazi na dubini od 750 cm. Koncentracije nitrata bile su ispod granice detekcije.

Analizom mineralnog sastava u uzorcima tla određeni su kvarc, plagioklasi, goethit, filosilikati: 14 Å minerali (smektit i vermikulit), tinjčasti minerali (ilit/muskovit), klorite i minerali glina (kaolinit), miješano-slojni minerali (klorit-vermikulit), amfiboli, neidentificirani mineral s pretpostavkom spinelskog minerala, kalijev feldspat te karbonati kalcit i dolomit. Kod pojedinih uzoraka postoje indicije da sadrže gibbsit no to se ne može sa sigurnošću odrediti.

Rezultati ovog diplomskog rada ukazuju na korištenje gnojiva u svrhu poboljšavanja uroda poljoprivrednih površina te daju okvirne koncentracije elemenata na području II. zone sanitarne zaštite vodocrpilišta Velika Gorica. Spoznaje dobivene u sklopu ovog rada mogu poslužiti kao podloga budućim istraživanjima nesaturirane zone, sorpcijskih kapaciteta tla i transporta potencijalno toksičnih elemenata u tlu priljevnog područja vodocrpilišta Velika Gorica.

## 8. LITERATURA

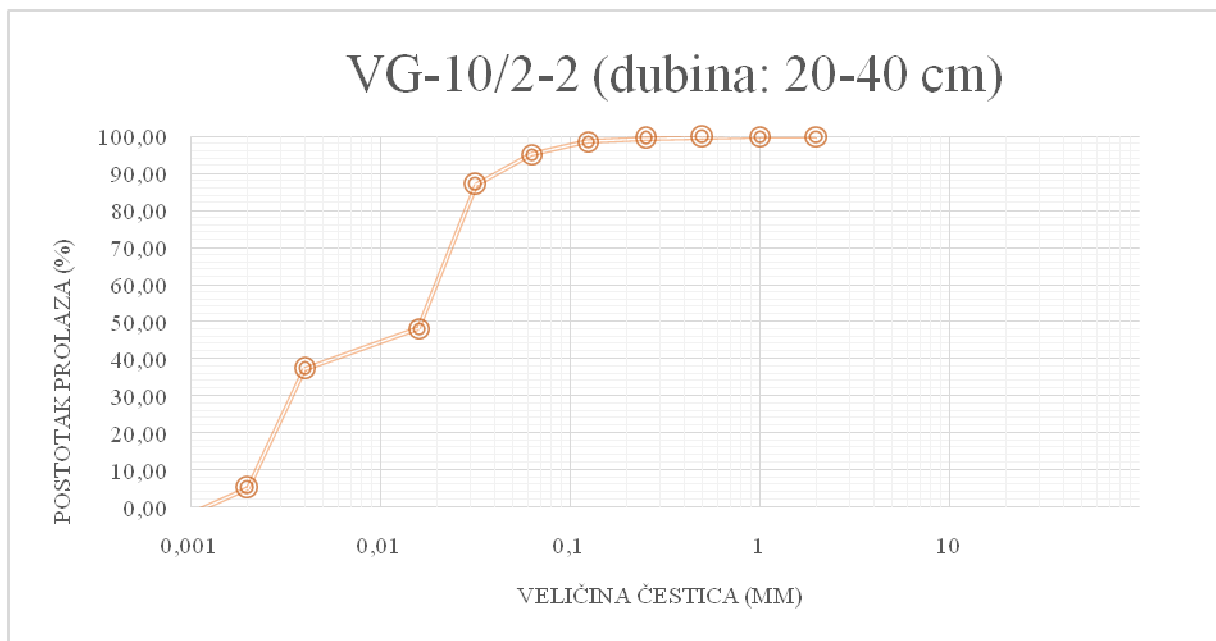
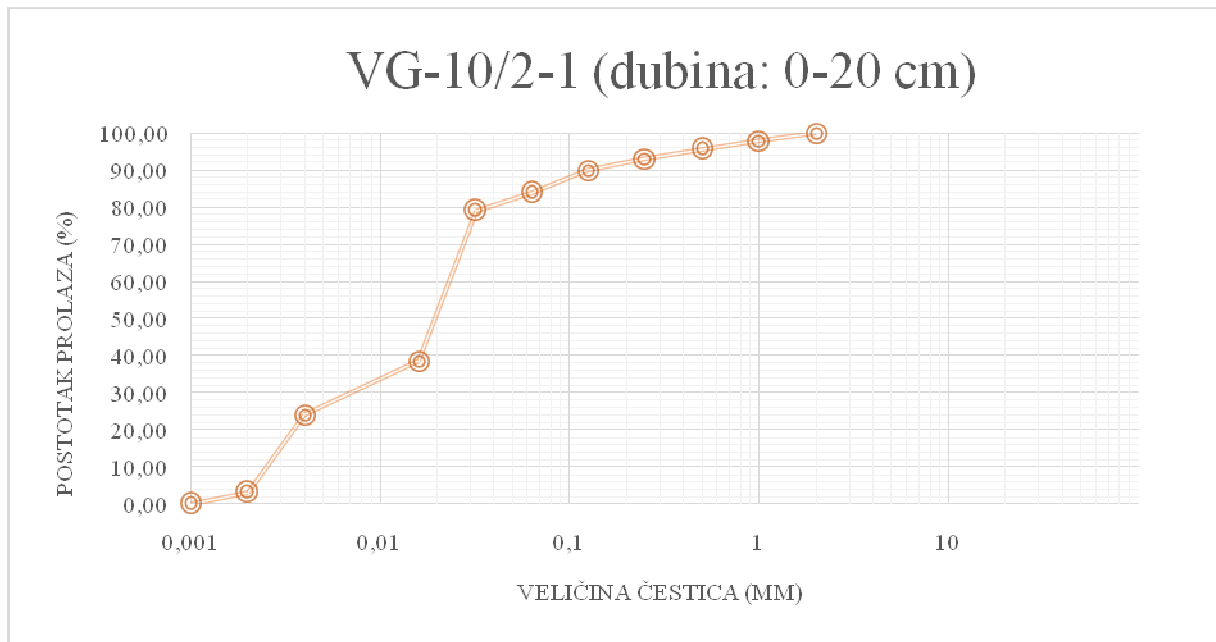
1. Almasri, M.N. (2007): Nitrate contamination of groundwater: A conceptual management framework. Environmental Impact Assessment Review. Elsevier. str. 221.
2. Appelo, C.A.J., Postma, D. (2005): Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd ed. A. A. Balkema Publisher, Leiden, The Netherlands, str. 649.
3. Bačani, A. (2006): Hidrogeologija I. Udžbenik. Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb. str. 189.
4. Bačani, A., Posavec, K. (2009): Elaborat zaštitnih zona vodocrpilišta Velika Gorica. Fond stručnih dokumenata Zagrebačke županije. Str. 3-10.
5. Basch, O. (1981): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Ivanić-Grad L 33. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.
6. Basch, O. (1983): Tumač za Osnovnu geološku kartu SFRJ 1:100 000, list Ivanić-Grad 33. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.
7. Bergsten, J. (2006): Sorption and leaching characteristics of heavy metals in artificial soil. Master of Science Thesis. University of Missouri – Columbia, 67 str.
8. Bogunović, M., Vidaček, Ž., Racz, Z., Husnjak, S., Sraka, M. (1996): Namjenska pedološka karta RH mjerila 1:300.000. Agronomski Fakultet - Zavod za pedologiju.
9. Bolanča, T., Ukić, Š. (2013): Ionska kromatografija. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Zagreb.
10. Bosanac, V. (2015): Identifikacija zona pretežitog prihranjivanja/dreniranja zagrebačkog vodonosnika analizom krivulja trajanja rijeke Save i razina podzemne vode. Diplomski rad. RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str. 2-4.
11. Chao, T.T., Theobald, P.K. (1976): The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. Econ. Geol. 7, str. 1560 – 1569.
12. 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.
13. Drčić, D. (2014): Ekotoksikologija kadmija. International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty of Textile Technology, str. 71.
14. Filipović, V. (2012): Primjena numeričkog modeliranja u procjeni kretanja vode i koncentracije nitrata u uvjetima hidromorfni tala. Doktorski rad, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb. str. 3-25.
15. Filipović, V., Petošić D., Nakić Z., Bubalo M. (2013): Prisutnost nitrata u podzemnim vodama: izvori i procesi. Hrvatske vode 21(84), str. 119-128.
16. Gorjanović-Kramberger, D. (1908): Geologijska prijedlogna karta Kraljevine Hrvatske-Slavonije. Tumač geologijskoj karti Zagreb (Zona 22, col. XIV).

17. Halamić, J., Miko, S. (ur.). (2009). Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Hrvatski geološki institut, Zagreb.
18. 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.
19. Hoffman, S.J., Fletcher, W.K. (1979): Extraction of Cu, Zn, Mo, Fe and Mn from soils and sediments using a sequential procedure. *Geochemical exploration 1978*. Association of Exploration Geochemists, Rexdale, str. 289 –299.
20. 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.
21. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. Narodne novine 39/13.
22. Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju. Narodne novine 56/13.
23. Husnjak, S. (2014): Sistematika tala Hrvatske. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Hrvatska sveučilišna naklada. Zagreb.
24. Jašaragić-Rako, T. (2015): Sorpcija potencijalno toksičnih elemenata u tlu. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str. 25.
25. Johnson, D. W., Todd, D. E. (1983): Relationships among iron, aluminum, carbon, and sulfates in a variety of forest soils. *Soil Sci. Soc. Am.* 47. str. 792–800.
26. Juričić, D. (2009): Nitrati i sulfati u vodi. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str. 15.
27. 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.
28. 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.
29. Moore, G. (1998): *Soil Guide: a handbook for understanding and managing agricultural soils*. Department of Agriculture, Western Australia Bulletin No. 4343.
30. Pandžić, M. (2012): Urbana geokemija: Distribucija teških metala u sekvencijskim ekstrakcijskim frakcijama rendzine na deponiji i aluvijalnog livadskog tla grada Siska. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu, str. 13.
31. 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

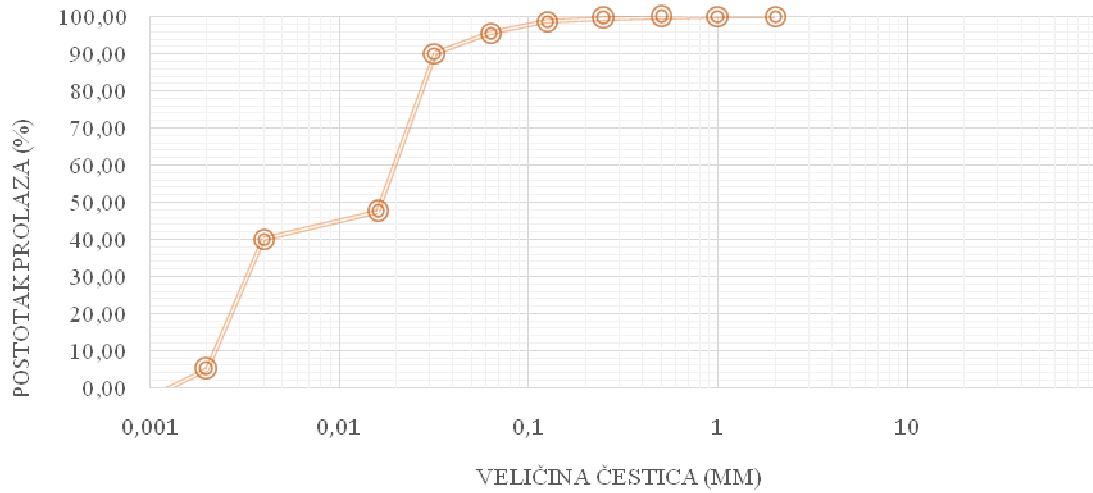


32. Rose, A.W., Suhr, N.H. (1971): Major element content as a means of allowing for background variation in stream sediment geochemical exploration. *Geochem. Explor. Can. Inst. Min. Metall., Spec. Vol. 11*, str. 587 – 593.
33. Ružičić, S. (2013): Model transporta potencijalno toksičnih elemenata kroz nesaturiranu zonu na području regionalnoga vodocrpilišta Kosnica. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str. 15.
34. 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.
35. 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.
36. Slovenec, D. (2011): Opća mineralogija. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu. str. 225-250.
37. Šichorová, K., Tlustoš, P., Száková, J., Kořínek, K., Balík, J. (2004): Horizontal and vertical variability of heavy metals in the soil of a polluted area. *Plant soil environment*, 50/12, str. 525–534.
38. 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.
39. Tisdale, S. T., Nelson, W. L., Beaton, J. D. (1985): *Soil fertility and fertilizers*, 4th edn. New York. Macmillan Publishing.
40. Tišljarić, J. (2004): Sedimentologija klastičnih i silicijskih taložina; Institut za Geološka istraživanja, Zagreb, str. 409.
41. Tumara, D. (2016): Geokemijske i mineraloške značajke tla u priljevnom području crpilišta Velika Gorica, Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Zagreb.
42. Urumović, K. (2003): Fizikalne osnove dinamike podzemnih voda. Sveučilišni udžbenik, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
43. Velić, J., Saftić, B. (1991): Subsurface Spreading and Facies Characteristics of Middle Pleistocene Deposits between Zaprešić and Samobor. *Geološki vjesnik*, 44, str. 69-82.
44. 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.
45. Velić, J., B. Saftić, T. Malvić: (1999): Lithologic Composition and Stratigraphy of Quaternary Sediments in the Area of the “Jakuševac” Waste Depository (Zagreb, Northern Croatia). *Geologia Croatica*, vol. 52, no. 2, str. 119-130.
46. Zwahlen, F. (2004): Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers, EUR 20912. Brussels 7 European Commission, Directorate-General XI Science, Research and Development, str. 297.

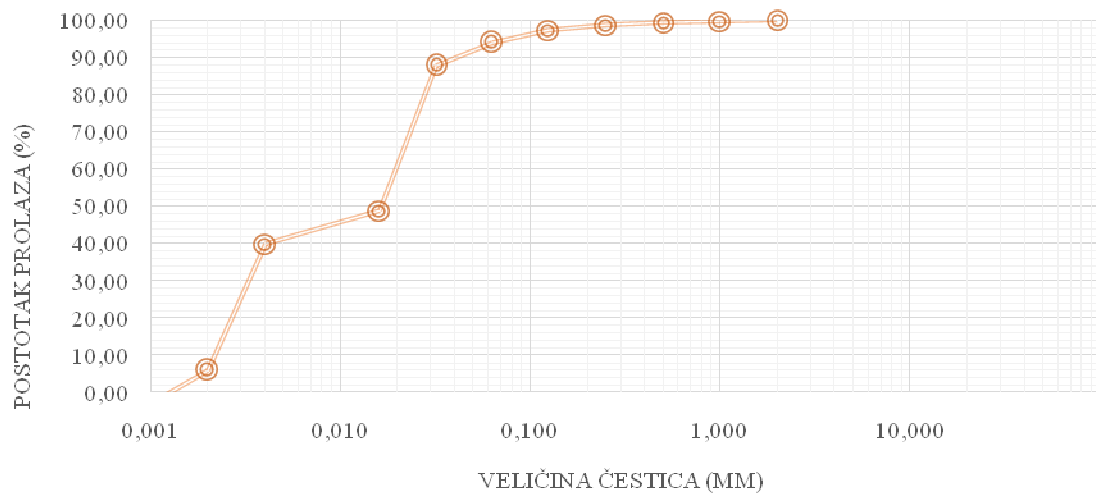
## Prilog 1. Granulometrijske krivulje analiziranih uzoraka



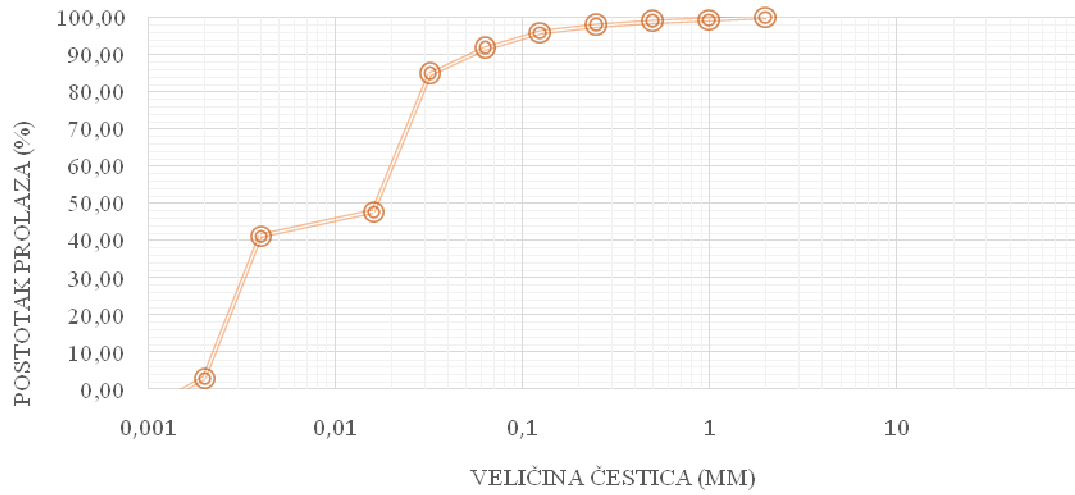
### VG-10/2-3 (dubina: 40-60 cm)



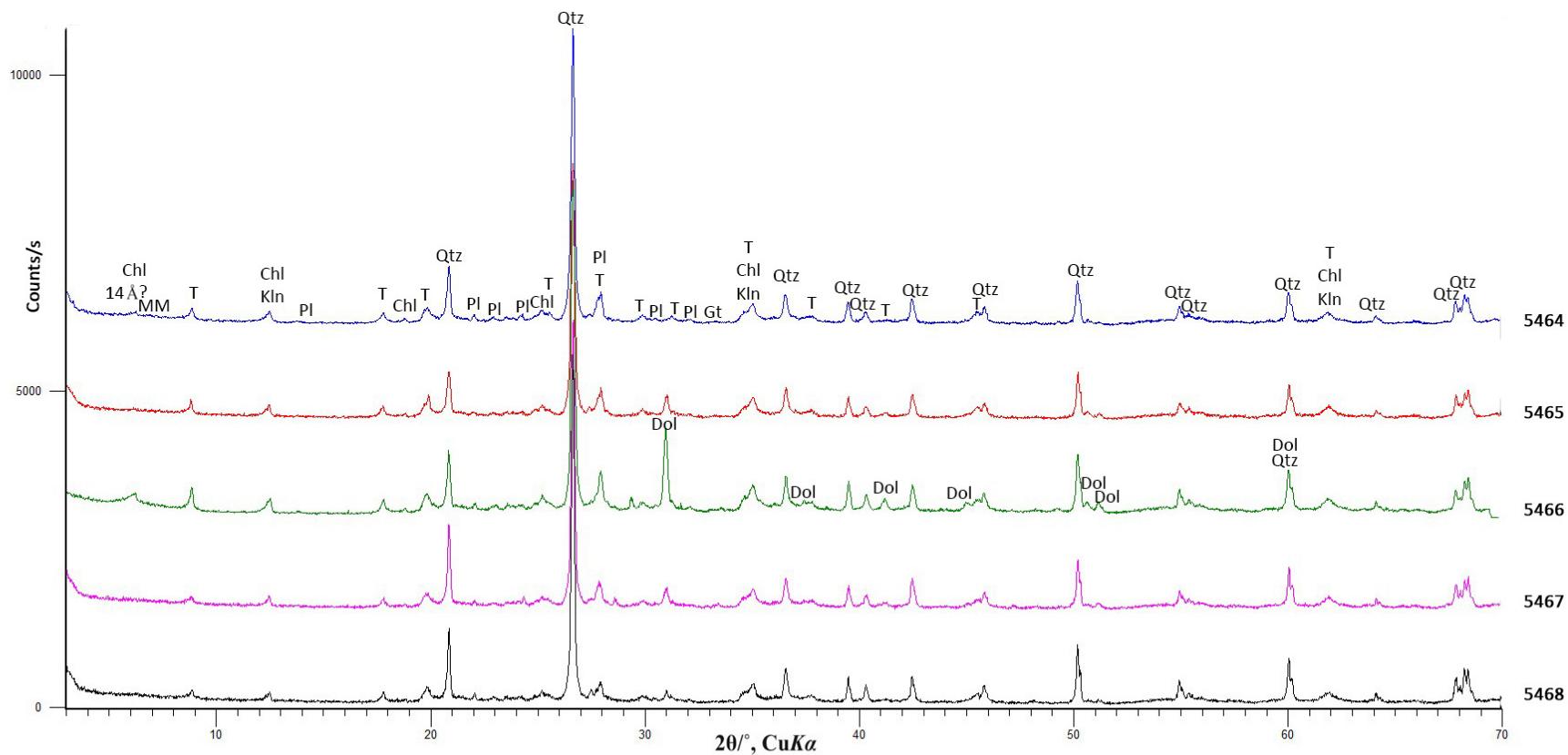
### VG-10/2-4 (dubina: 60-80 cm)



## VG-10/2-5 (dubina: 80-110 cm)



**Prilog 2. Difrakcijske slike originalnih uzoraka 5464 – 5468(VG-10/2-1 - VG-10/2-5)**



**Legenda:**

A- difrakcijska slika originalnog uzorka

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

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

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

E- difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650°C

F- difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem u toploj 18%-tnoj HCl (zrak je prethodno otapan u 5%-octenoj kiselini)

Difrakcijske slike frakcije <2 μm

G- difrakcijska slika netretirane frakcije

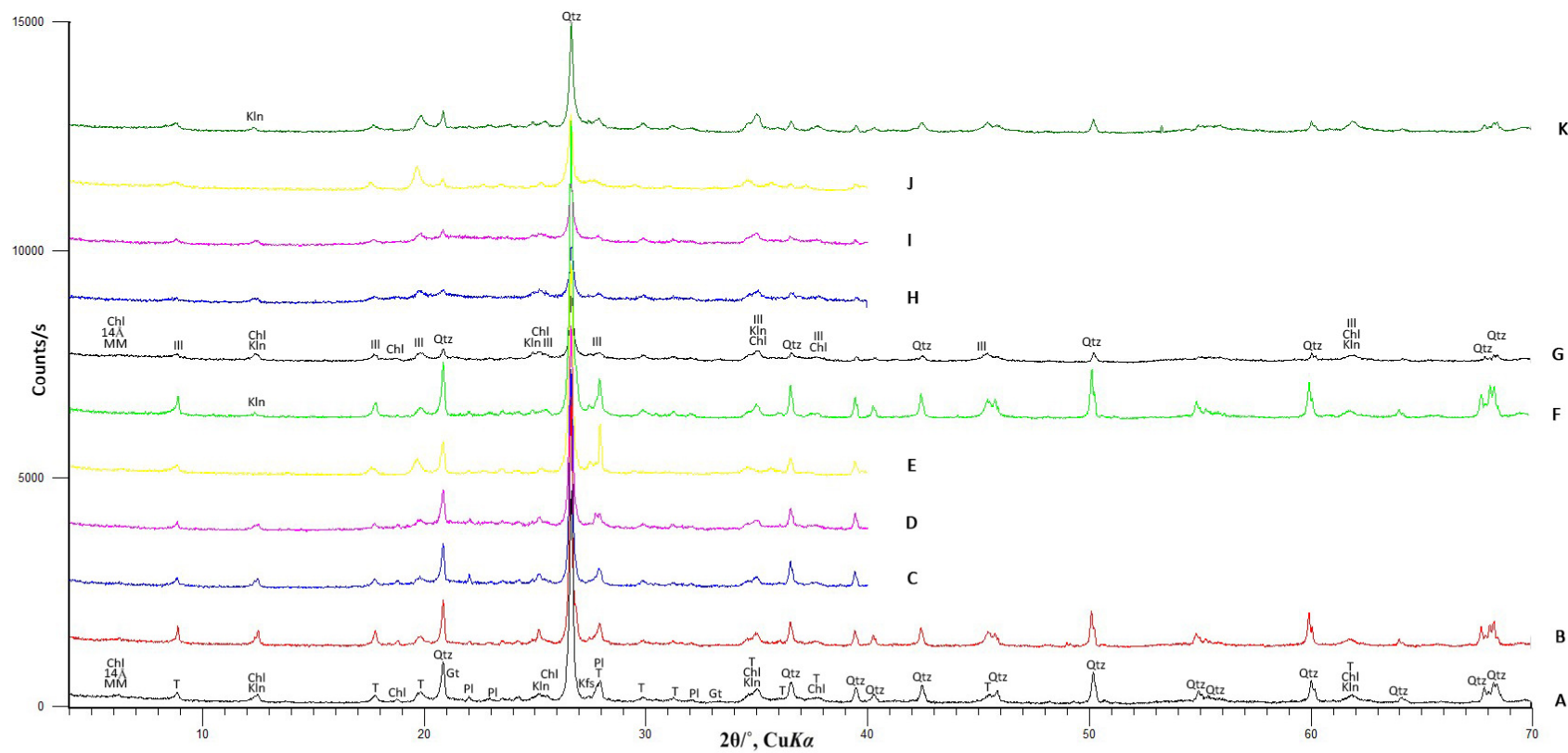
H- difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-octenoj kiselini tretiranog glicerinom

I- difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom

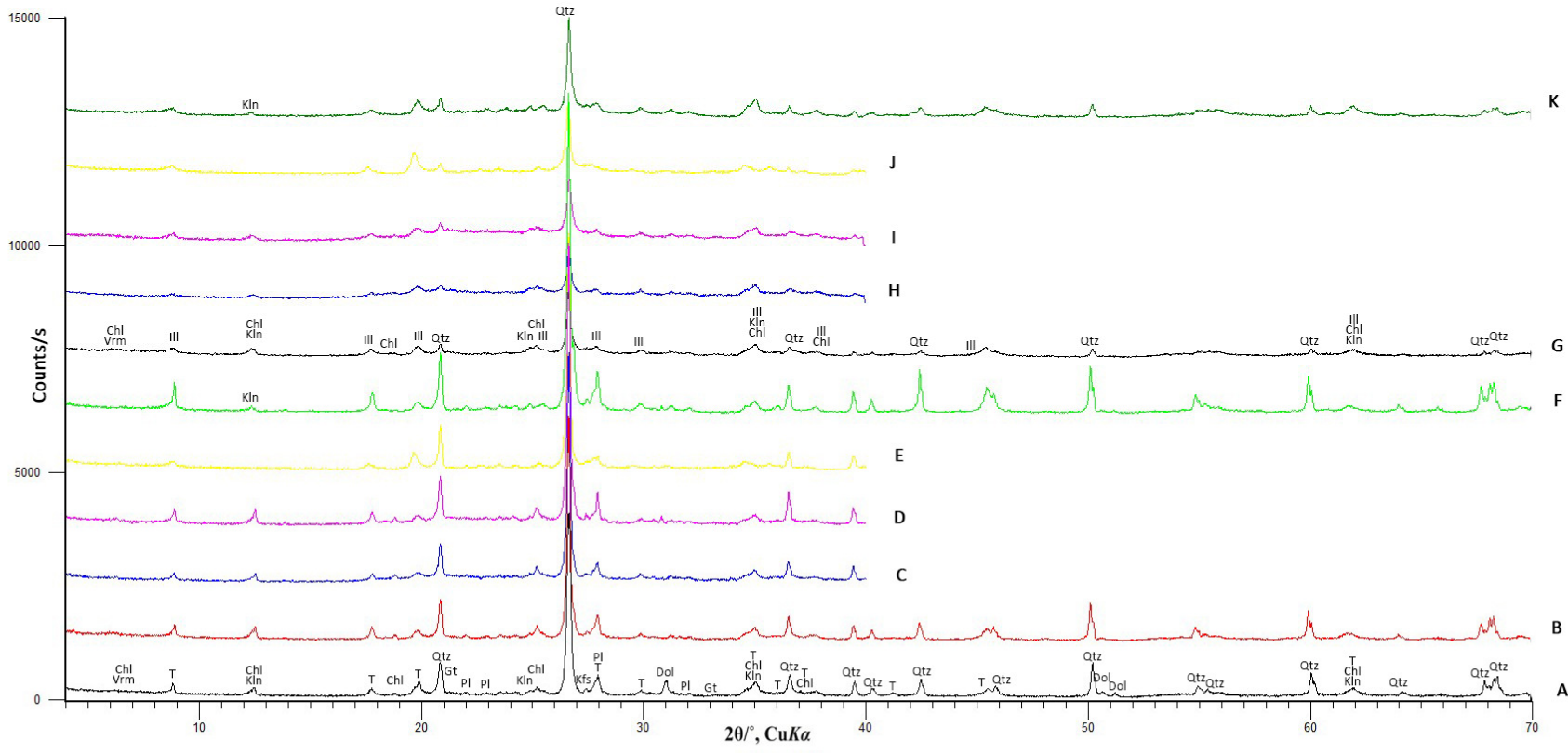
J- difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5%-octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650°C

K- difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem u toploj 18%-tnoj HCl (zrak je prethodno otapan u 5%-octenoj kiselini)

### Prilog 3. Difrakcijske slike uzorka 5464(VG-10/2-1)

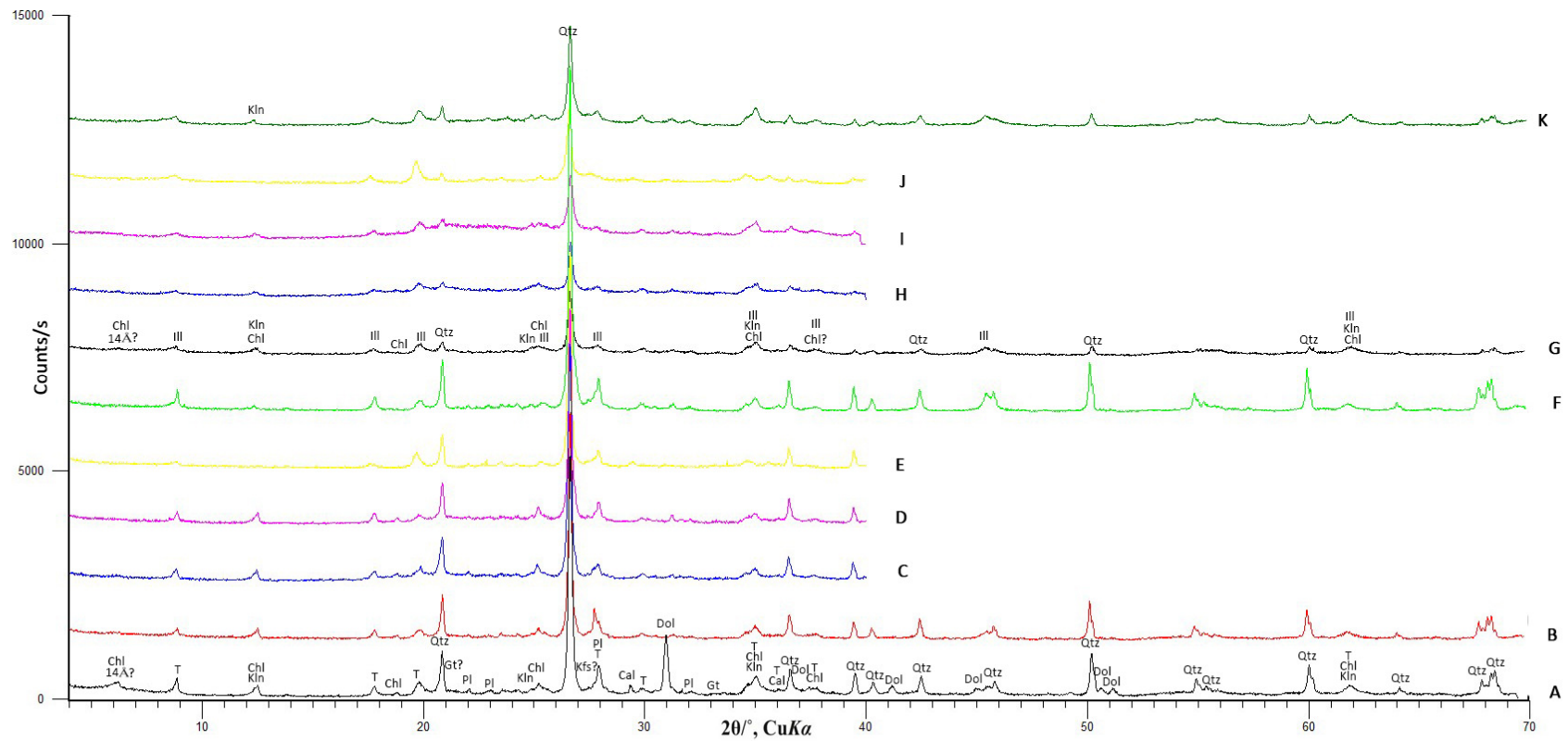


**Prilog 4. Difrakcijske slike uzorka 5465 (VG-10/2-2)**

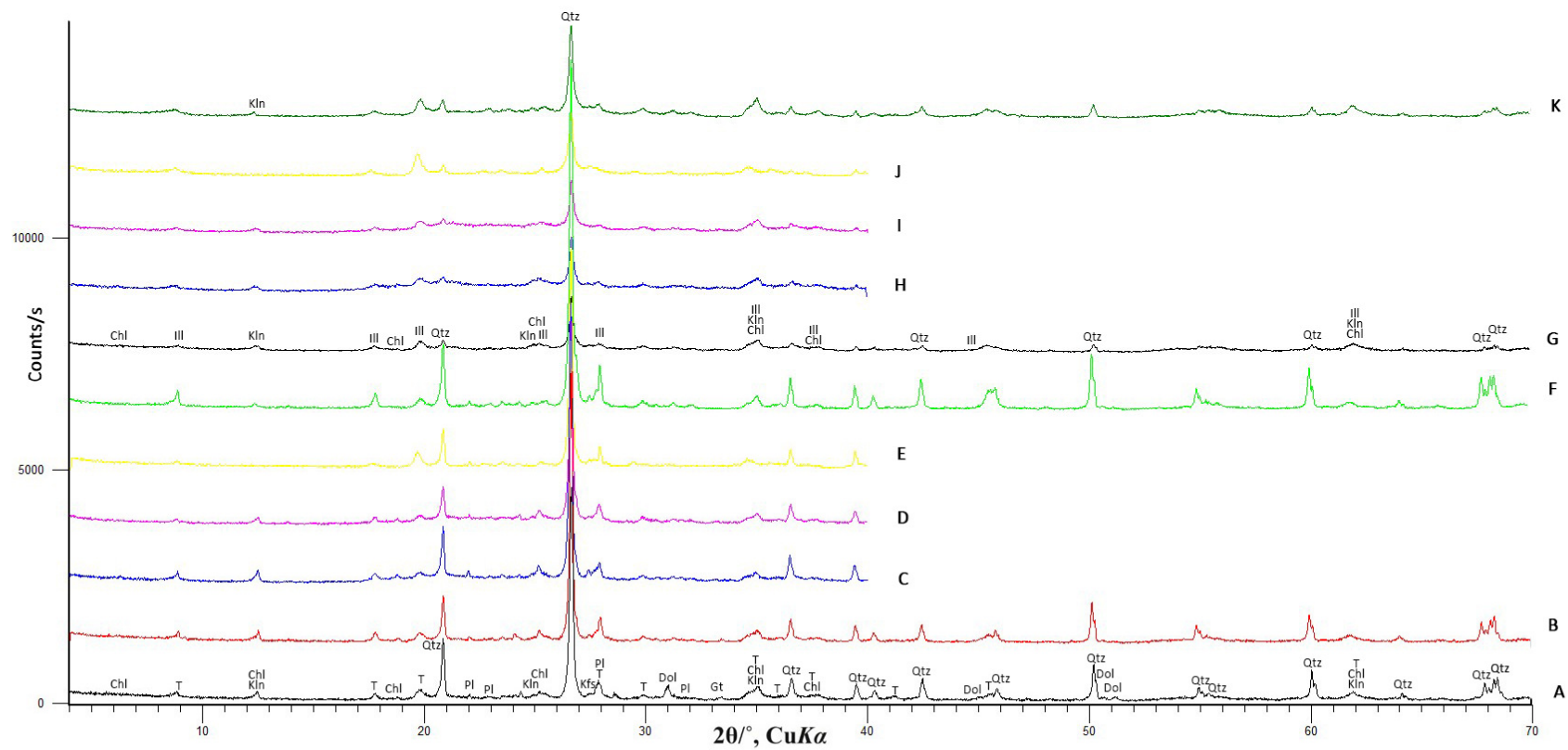




**Prilog 5. Difrakcijske slike uzorka 5466 (VG-10/2-3)**



Prilog 6. Difrakcijske slike uzorka 5467 (VG-10/2-4)



Prilog 7. Difrakcijske slike uzorka 5468 (VG-10/2-5)

