Model transporta potencijalno toksičnih elemenata kroz nesaturiranu zonu na području regionalnoga vodocrpilišta Kosnica

Ružičić, Stanko

Doctoral thesis / Disertacija

2013

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:169:450087

Rights / Prava: Attribution-NoDerivs 3.0 Unported/Imenovanje-Bez prerada 3.0

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**

Repository / Repozitorij:

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

Sveučilište u Zagrebu

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Stanko Ružičić

MODEL TRANSPORTA POTENCIJALNO TOKSIČNIH ELEMENATA KROZ NESATURIRANU ZONU NA PODRUČJU REGIONALNOGA VODOCRPILIŠTA KOSNICA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2013.

University of Zagreb

FACULTY OF MINING, GEOLOGY
AND PETROLEUM ENGINEERING

Stanko Ružičić

TRANSPORT MODEL OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS THROUGH UNSATURATED ZONE AT REGIONAL WELLFIELD KOSNICA

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2013.

Sveučilište u Zagrebu

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Stanko Ružičić

MODEL TRANSPORTA POTENCIJALNO TOKSIČNIH ELEMENATA KROZ NESATURIRANU ZONU NA PODRUČJU REGIONALNOGA VODOCRPILIŠTA KOSNICA

DOKTORSKI RAD

Mentori: prof. dr. sc. Marta Mileusnić

prof. dr. sc. Kristijan Posavec

Zagreb, 2013.

University of Zagreb

FACULTY OF MINING, GEOLOGY
AND PETROLEUM ENGINEERING

Stanko Ružičić

TRANSPORT MODEL OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS THROUGH UNSATURATED ZONE AT REGIONAL WELLFIELD KOSNICA

DOCTORAL THESIS

Supervisors: prof. dr. sc. Marta Mileusnić

prof. dr. sc. Kristijan Posavec

Zagreb, 2013.

PODACI O MENTORIMA

Prof. dr. sc. Marta Mileusnić je rođena u Rijeci 1974. godine, gdje je i maturirala na 1. riječkoj hrvatskoj gimnaziji. Na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu diplomirala je 1998. godine, magistrirala 2003. godine i doktorirala 2007. godine. U zvanje znanstvenog suradnika, te u znanstveno-nastavno zvanje docenta izabrana je 2007. godine, a u zvanje višeg znanstvenog suradnika 2012 godine. Na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu zaposlena je od 1999. godine kao znanstveni novak – asistent, od 2008. godine kao docent, te od 2013. godine kao izvanredni profesor.

Nositelj ili sunositelj je 1 preddiplomskog kolegija, 5 diplomskih kolegija i 1 kolegija na doktorskom studiju. Za sve kolegije ima izrađeni e-kolegij 2. razine u sustavu za udaljeno učenje Merlin. Bila je mentor 2 rada nagrađena rektorovom nagradom, 7 završnih radova i 9 diplomskih radova. Završila je više radionica vezanih uz metodiku nastave i e-učenje, te sve smjerove E-learning akademije. U sklopu Programa Erasmus dva puta je bila gostujući nastavnik. 2010/11. na *Universität für Bodenkultur* u Beču gdje je održala nastavu na njemačkom jeziku iz 2 kolegija, te 2012/13. na *Univeristät Salzburg* gdje je održala nastavu iz Mineralogije glina na engleskom jeziku. Tri akademske godine održavala je nastavu na engleskom jeziku iz izbornog kolegija *Exploration Geochemistry*. Od 2011. godine zamjenik je voditelja Vijeća studija geologije i geološkog inženjerstva. Predstavnik je fakulteta za e-učenje pri Uredu za e-učenje SuZ, također je Voditelj centra za e-učenje na fakultetu, te administrator sustava za udaljeno učenje Merlin.

Do sada je bila suradnik na 3 znanstvena projekata financirana od Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske, 1 europskom (*FP7*) znanstvenom projektu, 1 *IGCP* projektu, te dva bilateralna projekta. Objavila je ukupno 44 rada u znanstvenim časopisima (10 cjelovitih izvornih radova), knjigama (4 poglavlja) i zbornicima domaćih (4 sažetka) i međunarodnih skupova (2 cjelovita rada i 28 sažetka). Aktivno je sudjelovala na brojnim znanstvenim skupovima u zemlji i inozemstvu, a jednom je bila član Organizacijskog odbora (2006.), te jednom Znanstvenog odbora (2012.) međunarodnog znanstvenog skupa „*Mid-European Clay Conference*“. Pohađala je i brojne znanstvene, nastavne i stručne radionice (16) od kojih bi posebno trebalo izdvojiti dvotjednu međunarodnu radionicu pod pokroviteljstvom NATO ASI „*Deposit and Geoenvironmental Models for Resource Exploatation and Environmental Security*“ održanu 1998. godine u Mađarskoj te međunarodnu dvotjednu radionicu pod pokroviteljstvom UNECO-a „*Training Course in Geochemical Exploration Methods and their Environmental Applications*“ održanu 2003. godine u Češkoj. Osim sudjelovanja na brojnim konferencijama i radionicama u različitim zemljama, provela je ukupno 12 mjeseci u Beču na Zavodu za primijenjenu geologiju Sveučilišta za prirodne resurse zbog znanstvenog usavršavanja tijekom izrade magistarskog (3 mjeseca) i doktorskog rada (9 mjeseci). U sklopu međunarodnih projekata sudjelovala je u terenskom radu na području Namibije i Austrije. Već je 6 godina član uredničkog odbora znanstvenog časopisa *Central European Journal of Geosciences*, a recenzirala je i radove za više znanstvenih časopisa. Dva puta je dobila nagradu za najboljeg znanstvenog novaka na RGN fakultetu.

Član je Hrvatskog geološkog društva, Odbora za geokemiju Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti te Hrvatske grupe za gline u kojoj trenutno obnaša dužnost predsjednika. Bila je

suradnik više stručnih projekata te je Član povjerenstava u postupcima procjene utjecaja zahvata na okoliš pri Ministarstvu zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva.

Prof. dr. sc. Kristijan Posavec rođen je 6. veljače 1976. u Čakovcu. Po narodnosti je Hrvat, državljanin Republike Hrvatske. Diplomirao je geologiju na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu 14. travnja 2000. godine, obranivši diplomski rad pod naslovom *Primjena GIS tehnologije u hidrogeološkim istraživanjima na primjeru vodnog područja Rijeka.* Doktorsku disertaciju pod naslovom *Identifikacija i prognoza minimalnih razina podzemne vode zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika modelima recesijskih krivulja*, obranio je 14. prosinca 2006. godine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Od 2000. godine do danas radi u Zavodu za geologiju i geološko inženjerstvo Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, u početku kao znanstveni novak u suradničkom zvanju asistenta, od 2007. do 2012. godine kao docent, a od 2012. godine kao izvanredni profesor. Od 2000. do 2008. bio je voditelj računskog centra Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta zadužen za održavanje i unaprjeđivanje računskog centra te rad sa studentima. Od 2009. do 2012. obnaša dužnost ECTS koordinatora na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu, a od 2009. do danas funkciju zamjenika predstojnika Zavoda za geologiju i geološko inženjerstvo. Od 2010. do 2012. predsjednik je Povjerenstva za upravljanje kvalitetom na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu. U nekoliko navrata bio je na usavršavanju u inozemstvu. 1998. godine boravi u Saveznom institutu za geoznanosti i sirovine (*Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe – BGR*), Hannover, Njemačka i sudjeluje u istraživanju struktura solnih doma i njihove prikladnosti za odlaganje nuklearnog otpada. 2001. godine usavršava modeliranje reaktivnog transporta u podzemnim vodama na Sveučilištu u Sheffieldu, Engleska, u okviru Grupe za zaštitu i restauraciju podzemnih voda (*Groundwater Protection and Restoration Group – GPRG*). 2009. godine polaznik je radionice *Tehnologija odlaganja radioaktivnog otpada u geološkim odlagalištima* u Pruhonicama, Republika Češka i Meiringenu, Švicarska u organizaciji Međunarodne agencije za atomsku energiju (*International Atomic Energy Agency – IAEA*), a 2010. godine radionice *Transport i retencija radionuklida u glinovitim i raspucanim stijenama* u Würenlingenu i Meiringenu, Švicarska, također u organizaciji IAEA-e. Dobio je godišnju nagradu Hrvatskih voda za najbolji diplomski rad iz područja vodnog gospodarstva 2000. godine i godišnju nagradu Hrvatskih voda za najbolji doktorski rad 2007. godine. Razvio je i unaprijedio 6 metoda obrade geoloških i hidrogeoloških podataka te 6 pratećih računalnih programa koji su besplatno dostupni za korištenje u znanstvene svrhe. Recenzira radove za časopise *Ground Water*, *Environmental Geology*, *Journal of Hydrology* te *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*. Član je Hrvatskoga geološkog društva (HGD), Hrvatskog društva za zaštitu voda (HDZV), Hrvatskoga hidrološkog društva (HHD), Međunarodnog udruženja hidrogeologa (*International Association of Hydrogeologists – IAH*), Nacionalnog udruženja za podzemne vode (*National Ground Water Association – NGWA*) i Američke geofizičke unije (*American Geophysical Union – AGU*). Do danas je objavio preko trideset znanstvenih i stručnih radova iz područja hidrogeologije, modeliranja te zaštite podzemnih voda i tla od različitih utjecaja onečišćenja.

Rad sadrži:

- 149 stranica teksta s 88 slika i 23 tablice
- popis literature s 208 navoda
- sažetak s ključnim riječima na hrvatskom jeziku
- prošireni sažetak s ključnim riječima na engleskom jeziku
- životopis s popisom objavljenih radova
- 6 priloga

Zahvala

Prvenstveno želim zahvaliti profesorici Marti Mileusnić što me uključila u projekt s područja modeliranja toka vode i transporta potencijalno toksičnih elemenata u nesaturiranoj zoni, prilikom čega se definirao smjer ovog doktorskog istraživanja. Zahvalan sam joj na svoj pomoći, povjerenju i razumijevanju ne samo tijekom izrade ove disertacije nego i tijekom svih proteklih godina suradnje.

Također, zahvaljujem profesoru Kristijanu Posavcu na velikodušnoj potpori te korisnim raspravama i savjetima koji su imali ključnu ulogu u izradi ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem profesoru Goranu Durnu na svoj pomoći, povjerenju i razumijevanju ne samo tijekom izrade ove disertacije nego i tijekom svih proteklih godina suradnje.

Zahvaljujem članovima povjerenstva prof.dr.sc.Zoranu Nakiću i prof.dr.sc. Stjepanu Husnjaku na konstruktivnim kritikama i nesebičnoj pomoći prilikom izrade disertacije.

Zahvaljujem kolegama Mirku Matkoviću, Ivici Juraiću i Saši Kolaru na pomoći prilikom izgradnje istražne jame.

Zahvaljujem kolegama Vedranu Rubiniću i Urošu Barudžiji na pomoći prilikom uzorkovanja i terenskog determiniranja profila tla/sedimenta.

Na kolegijalnoj pomoći zahvaljujem docentici Jeleni Parlov, dipl. ing. Zoranu Kovaču, doktorici Michaeli Hruškovoj Hasan, doktoru Vilimu Filipoviću, dipl. ing. Nevenu Tadeju i doktorici Aleksandri Jurišić.

Na pomoći prilikom izrade laboratorijskih analiza zahvaljujem kolegicama Nadi Čegec i Branki Prši.

Kolegici Ivi Kolenković, Ani Maričić, kolegama Alanu Vrajkoviću, Bojanu Matošu, Duji Smirčiću, Marku Cvetkoviću i Aleksandru Toševskom, te svim članovima Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine zahvaljujem na čestim izrazima podrške.

Također, zahvaljujem kolegi Luki Prši, kolegicama Anji Flego i Ani Selak čiji su diplomski radovi olakšali napredovanje pojedinih segmenata ovoga rada.

I na kraju veliku zahvalnost dugujem supruzi Ani na razumijevanju i potpori tijekom pisanja rada.

SAŽETAK

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je nesaturirana zona na području regionalnog vodocrpilišta Kosnica. Ciljevi ovog doktorskog rada bili su: (i) identificirati dominantne procese transporta u nesaturiranoj zoni; (ii) odrediti parametre toka vode i transporta onečišćivala nesaturirane zone; (iii) odrediti geokemijsko ponašanje potencijalno toksičnih elemenata u nesaturiranoj zoni; (iiii) izraditi prognozni model toka vode i transporta potencijalno toksičnih elemenata (olovo, kadmij, cink) kroz nesaturiranu zonu. Temeljem brojnih laboratorijskih analiza svojstava tla i eksperimenata definirani su parametri toka vode (kapacitet tla za vodu, hidraulička vodljivost) i transporta onečišćivala (sorpcija, disperzija, volumna gustoća, koncentracija potencijalno toksičnih elemenata). Brojnim kemijskim i eksperimentalnim analizama uzoraka iz nesaturirane zone određeno je geokemijsko ponašanje potencijalno toksičnih elemenata. Za primjenu numeričkih simulacija korišten je program HYDRUS-1D. Kapacitet zadržavanja vode u tlu najveći je u A horizontu i iznosi ~45%. Na temelju istraživanja hidrauličke vodljivosti utvrđene su najniže vrijednosti za A i IVGso/Gr horizonte. Veće vrijednosti hidrauličke vodljivosti određene su u donjem dijelu profila u kojima je zastupljena pjeskovito-šljunkovita i šljunkovita tekstura. U AC-IC horizontu je određena manja vrijednost disperzivnosti koja iznosi 1 cm, dok je za horizont IIC/Gso određena veća vrijednost i iznosi 1,7 cm. Utvrđene su male razlike u sorpciji između pojedinih elemenata. Analizom otopina porušenih uzoraka dobivenih digestijom zlatotopkom utvrđene su najveće koncentracije elemenata (Cd, Pb i Zn) u najplićem dijelu profila. Na temelju dobivenih parametara toka vode i transporta potencijalno toksičnih elemenata kreiran je prognozni model na istražnoj lokaciji. Ukoliko se usporede koncentracije potencijalno toksičnih elemenata dobivene s prognoznim modelom transporta na dnu profila tla odnosno na granici s otvorenim vodonosnikom s MDK granicama pravilnika za iste elemente onda se može zaključiti da postoji velika opasnost od onečišćenja na istražnoj lokaciji. Mehanizmi sorpcije imaju glavni utjecaj na transport elemenata u saturiranu zonu. Uslijed akcidentnih situacija izlijevanja koncentracije potencijalno toksičnih elemenata od 1000 mg/l, rizik od onečišćenja vodonosnika s time i regionalnoga vodocrpilišta Kosnica je visok. Ovim istraživanjima nesaturirane zone na lokaciji Kosnica definirani su parametri toka i transporta potencijalno toksičnih elemenata te je napravljen numerički model kao osnova za buduća istraživanja akcidentnih situacija.

Ključne riječi: tok vode, transport potencijalno toksičnih elemenata, nesaturirana zona, Kosnica, numeričko modeliranje

ABSTRACT

The subject of this thesis is the unsaturated zone in the area of the regional water well Kosnica. The objectives of this thesis were: (i) to identify dominant processes in the unsaturated zone; (ii) to determine water flow and solute transport parameters in the unsaturated zone (iii) to determine geochemical behaviour of potentially toxic elements in the unsaturated zone; (iiii) to build prognostic water flow and the transport model of potentially toxic elements (lead, cadmium, zinc) through the unsaturated zone.

The research was conducted in the area of the Kosnica water well, dominated by Fluvisol soil type. In order to better understand the water flow and the transport of the potentially toxic elements through an unsaturated zone detail field, laboratory analyses and experiments were made. For numerical simulation HYDRUS-1D program was used. The program models the water flow using Richard's equation. The transport of potentially toxic elements is described using the advection and dispersion equation.

Based on the laboratory analyses of soil properties, the parameters of water flow and solute transport are defined. The bulk density rises with depth while the water holding capacity is the largest in the A horizon due to particle size distribution. Minimum values of hydraulic conductivity were determined in the A and IVGso/Gr horizons. The experimental results of the sorption processes were used for the determination of correlation coefficients for individual elements. The order of decreasing correlation coefficients was: Pb> Zn> Cd. Small differences in sorption were found between the individual elements. The soil column dispersivity was 1 cm for AC-IC horizon, and 1.7 cm for horizon IIC/Gso.

The higher cation exchange capacity, determined in the top of the profile, indicates the possibility of more pronounced sorption of elements in shallow horizons. The highest element concentrations, extracted by aqua regia, were found in the A and AC-IC horizons (for Zn 70 mg/kg and for Pb 51 mg/kg). The lead concentration obtained using sequential extraction analysis is mostly bound to the organic fraction, while zinc is mostly bound to the residual fraction. Illitic material is the most common mineral phase in the fraction <2 μm and correlates with the sorption of lead in top horizons (A and AC-IC).

Measured values of water content in the soil using TDR probes for the period from September 1, 2011 to October 31, 2012 were used for the water flow model calibration. The comparison of water simulations' results and the measured data was performed using the HYDRUS 1D software. The simulated water content was less variable than the measured values.

Low correlation (~ 0.40) was revealed between the measured and the simulated values of the water content. Such a low correlation between the measured and the simulated water content in the soil could be a consequence of the difference between the meteorological data obtained from a weather station located 3.5 km from the investigated location. Based on the chloride tracer experiments on soil columns in the laboratory, the calibration of the solute transport model was made. The best correlation of the measured and the simulated values of tracer concentration is 0.43 for AC-IC and 0.74 for IIC/Gso horizon.

Based on the parameters of the water flow and the transport of potentially toxic elements, the prognostic model was created at the investigation site. If the concentrations of potentially toxic elements, obtained by the transport prognostic model at the bottom of the soil profile are compared with the MAC limits ordinance for the same elements, it can be concluded that there is a high risk of contamination at the investigative site. Sorption mechanisms have a major impact on the transport of potentially toxic elements in the saturated zone. In case of an accidental spill of potentially toxic elements with concentrations of 1000 mg/l, the risk of contamination of the aquifer is high. This research of unsaturated zone at the Kosnica location defined the water flow and the transport of potentially toxic elements' parameters and designed a model for the future research and accident mitigation.

Keywords: water flow, transport of potentially toxic elements, unsaturated zone, Kosnica, numerical modeling

SADRŽAJ

Sažetak I

Abstract II

Popis oznaka i simbola VI

Popis slika u tekstu VII

Popis tablica u tekstu XII

Popis priloga XIV

1. UVOD 1

2. TEORETSKE OSNOVE 3

2.1. Nesaturirana zona 3

2.2. Kretanje vode kroz nesaturiranu zonu 4

2.1. Transport onečišćivala kroz nesaturiranu zonu 10

2.4. Parametri tla 14

2.5. Potencijalno toksični elementi 16

2.6. Modeliranje 19

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA 23

3.1. Površinska raspodjela onečišćenja tala s potencijalno toksičnim metalima 23

3.2. Vertikalna raspodjela onečišćenja tala s potencijalno toksičnim metalima i njihov utjecaj na podzemnu vodu 25

4. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA 27

4.1. Geografske karakteristike istraživanog područja 27

4.2. Geološki pregled istraživanog područja 35

4.3. Hidrogeološke značajke šireg i užeg područja budućeg vodocrpilišta Kosnica 36

4.4. Pedološke značajke istraživanog područja 38

4.5. Upotreba zemljišta 41

5. METODE ISTRAŽIVANJA 42

5.1. Terenska istraživanja 42

5.2. Laboratorijska istraživanja 54

5.3. Numerički model toka podzemne vode i transporta onečišćivala (kalibracija) 72

5.4. Prognozni numerički model toka podzemne vode i transporta onečišćivala 78
6. REZULTATI 80
6.1. Rezultati terenskog istraživanja 80
6.2. Rezultati laboratorijskih istraživanja 85
6.3. Rezultati numeričkog modela 118
6.4. Rezultati prognoznog modela toka vode i transporta potencijalno toksičnih elemenata 123
7. DISKUSIJA 126
7.1. Karakteristike nesaturirane zone 126
7.2. Tok vode i transport potencijalno toksičnih elemenata 133
8. ZAKLJUČCI 136
9. LITERATURA 139

PRILOZI

ŽIVOTOPIS S POPISOM OBJAVLJENIH RADOVA

Popis oznaka i simbola:

oznaka	značenje	mjerna jedinica
C	koncentracija onečišćivala	mg/l
C_b	granica detekcije metode mjerenja za korišteni traser	mg/l
C_i	koncentracija metala u otopini i-tog uzorka prije miješanja s tlom	mg/l
c_2	korigirana koncentracija magnezija u otopini B	mmol/l
c_{b1}	koncentracija magnezija u otopini blanka	mmol/l
C_{aqi}	ravnotežna koncentracija onečišćivala ostala u otopini i-tog uzorka nakon eksperimenta	mg/l
D_0	koeficijent molekularne difuzije	m^2/s
D_e	uskladištenje vode	cm
D_{lh}	koeficijent disperzije	m^2/s
D_t	promjer istaloženog zrna nakon određenog vremena	mm
h	matrični potencijal tla	cm
h_1	visina vode u cjevčici od gornje do donje oznake	m
h_2	visina vode u cjevčici od srednje do donje oznake	m
S_r	stupanj zasićenosti tla vodom	%
J_{lh}	hidrodinamički disperzijski tok	m^2/s
K_s	saturirana hidraulička vodljivost	m/s
K_d	koeficijent distribucije	l/kg
K_f	Freundlich-ov koeficijent distribucije	l/kg
K_z	retencijski kapacitet tla za zrak	%vol.
K_v	retencijski kapacitet tla za vodu	%vol.
K_{20}	korigirana hidraulička vodljivost za 20 °C	m/s
P	ukupma poroznost	%vol.
S	različite kemijske ili biološke reakcije koje pogoduju odnosu ili donosu kemikalija u sustav tla	1/dan
s	sorbirana koncentracija	mg/mg
T	temperatura za vrijeme izvođenja pokusa	°C
T_1	temperatura na početku izvođenja pokusa	°C
T_2	temperatura na kraju izvođenja pokusa	°C
V_t	volumen istisnute vode	cm^3
V_w	volumen vode	cm^3
V_i	volumen otopine i-tog uzorka	dm^3
η	viskoznost vode na određenoj temperaturi (svojstvo materijala	Pas
θ	količina vode u tlu	cm^3/cm^3
θ_r	rezidualna količina vode u tlu	-
θs	količina vode u tlu u uvjetima potpune saturacije	cm^3/cm^3
θ_v	volumni sadržaj vode	cm^3/cm^3
θ_m	maseni sadržaj vode	g/g
λ	longitudinalna disperzivnost	cm
ρ_b	volumna gustoća	g/cm^3
$\rho_č$	gustoća čvrstih čestica	g/cm^3

Popis slika u tekstu

Slika 2.1 **-** Shema nesaturirane i saturirane zone (modificirano prema Tindall & Kunkel, 1998). 3

Slika 2.2 **-** Histereza pri kolebanju vode u krupnozrnatijim materijalima (modificirano prema Urumović, 2003). 7

Slika 2.3 **-** Parametri zadržavanja vode u nesaturiranoj zoni (modificirano prema Bearu, 1979).....8

Slika 2.4 **-** Efekt advekcije, disperzije i sorpcije na transport onečišćivala iz kontinuiranog izvora: a) relativna koncentracija u usporedbi s advekcijom; b) tlocrt izvora onečišćenja (modificirana slika prema Boulding, 1995). 11

Slika 2.5 **-** Distribucija brzina u jednoj pori (lijevo) i u pornom sistemu (desno) rezultira različitim vremenima putovanja onečišćivala (modificirana slika prema Šimůnek & Van Genuchten, 2006). 12

Slika 2.6 - Izvori potencijalno toksičnih metala (modificirano prema Meagher & Heaton, 2005)..... 17

Slika 4.1 **-** Geografska karta zagrebačkog područja s granicama vodonosnika i lokacijom istraživanja. 27

Slika 4.2 **-** Ukupne godišnje oborine izmjerene na meteorološkoj postaji Zagreb-Pleso za razdoblje od 1981.do 2011. godine. (Izvor: DHMZ). 28

Slika 4.3 **-** Srednje godišnje temperature izmjerene na meteorološkoj postaji Zagreb-Pleso za razdoblje od 1981. do 2011. godine. (Izvor: DHMZ) 30

Slika 4.4 **-** Izračunate srednje godišnje vrijednosti evapotranspiracije za podatke oborina i temperatura na meteorološkoj postaji Zagreb-Pleso za razdoblje od 1981. do 2011. godine. (Izvor: DHMZ) 32

Slika 4.5 **-** Raspored i količina oborina na meteorološkoj postaji Zagreb-Pleso u istraživanom razdoblju. (Izvor: DHMZ) 33

Slika 4.6 **-** Srednje mjesečne temperature zraka na meteorološkoj postaji Zagreb-Pleso u istraživanom razdoblju. (Izvor: DHMZ) 34

Slika 4.7 **-** Izračunate srednje vrijednosti mjesečne evapotranspiracije prema podatcima oborina i temperatura na meteorološkoj postaji Zagreb-Pleso u istraživanom razdoblju (Izvor:DHMZ) 34

Slika. 4.8 **-** Modificirana geološka karta Grada Zagreba i Zagrebačke županije (Bačani & Šparica, 2001). Granice holocena i pleistocena podudaraju se s granicama zagrebačkog vodonosnika. 35

Slika 4.9 **-** Nesaturirana zona zagrebačkog vodonosnika sa lokacijom istražnog područja (modificirano prema Ružičić et al., 2012.) 36

Slika 4.10 **-** Isječak pedološke karte unutar zagrebačkog vodonosnika. 38

Slika 4.11. Način korištenja zemljišta na području aluvijalnog tla unutar granica zagrebačkog vodonosnika. 41

Slika 5.1 **-** Sedimentološko-pedološki profil u nesaturiranoj zoni (modificirano prema Ružičić et al., 2012.) *Legenda: Plava linija–tlo (oko2 m); crvena linija – šljunci i pijesci (oko 3,5 m).* 42

Slika 5.2 **-** Otvoreni profil nesaturirane zone: a) tlo, mjerilo oko 40 cm; b) šljunci s pijescima, mjerilo duljine 20 cm. 43

Slika 5.3 **-** Terenska analiza granulometrijskog sastava a) kutija sa uzorkom sedimenta, b) sita za terensko sijanje. 43

Slika 5.4 **-** Pedološka jama, mjerilo dubine 210 cm. 44

Slika 5.5 **-** Cilindri za uzimanje neporušenih uzoraka tla. 45

Slika 5.6 **-** Prikaz TDR sonde. Legenda: 1) metalni vodič; 2) tijelo sonde. 46

Slika 5.7 **-** TDR krivulja, modificirano prema Topp & Reynolds, 1998. 46

Slika 5.8 **-** Tijelo tenziometra sa svim njegovim dijelovima. 48

Slika 5.9 **-** EC sonda. 49

Slika 5.10 - Primjer instalacije ploče u prethodno iskopanom tunelu profila tla. 49

Slika 5.11 **-** Postizanje podtlaka u boci za sakupljanje uzoraka. 50

Slika 5.12 **-** Pedološka jama s instaliranim instrumentima za monitoring a) TDR i EC sonde; b) tenziometri(modificirano prema Ružičić et al., 2012.) 51

Slika 5.13 **-** Površina aplikacije trasera ograđena radi sprječavanja otjecanja trasera. 52

Slika 5.14 **-** Lizimetar s bocom za uzorkovanje perkolirane otopine trasera. 53

Slika 5.15 **-** Urušeni profil s monitoring opremom. 53

Slika 5.16 **-** Oprema za eksperiment na stupcu tla. 1- boca sa otopinom $CaCl_2$; 2- peristaltička pumpa; 3-kolona sa uzorkom tla; 4-menzura; 5-stalak. 54

Slika 5.17 **-** Saturacija uzorka s vodom. 55

Slika 5.18 **-** Skica rasporeda aparature prilikom izvođenja eksperimenta permeametrom s promjenjivom razinom (ELE International, 2003). 60

Slika 5.19 **-** Atomski apsorpcijski spektrometar AAS 700 (foto: Prša, 2011). 66

Slika 5.20 **-** Shema ion kromatografskog sustava. 67

Slika 5.21 **-** Filtriranje uzoraka vodene otopine tla kroz membranu. 68

Slika 5.22 **-** Dionex ICS–1000 Ion Chromatography System i anionski kromatogram (Chromeleon®software, Version 6.60 Build 1428, Dionex Corporation). 68

Slika 5.23 **-** Skica profila Kosnica sa graničnim uvjetima za modeliranje toka vode i transporta potencijalno toksičnih elemenata u nesaturiranoj zoni. Legenda: GGU-gornji granični uvjet; BGU-bočni granični uvjet; DGU-donji granični uvjet. 76

Slika 5.24 **-** Diskretizacija domene profila i točke opažanja za inverzni model toka vode. . 77

Slika 6.1 – Pedološki profil tla sa označenim horizontima, ukupne dubine 210 cm. 81

Slika 6.2 **-** Sadržaj vlage (vol. %) za razdoblje 01.09.2011. do 31.10.2012. 82

Slika 6.3 **-** Matrični potencijal tla za razdoblje 01.09.2011. do 31.10.2012. 83

Slika 6.4 **-** Električna vodljivost za razdoblje 01.09.2011. do 31.10.2012. 84

Slika 6.5 **-** a) dijagram sadržaja vode za period od dva sata i četrdeset minuta; b) dijagram električne vodljivosti za period od dva sata i četrdeset minuta. 84

Slika 6.6 **-** Dijagram koncentracije klorida u koloni tla u vremenu od četrdeset minuta..... 85

Slika 6.7 **-** Dijagram koncentracije klorida u koloni tla u vremenu od devet sati. 86

Slika 6.8 **-** Dijagram koncentracije klorida u koloni tla u vremenu od dva sata. 87

Slika 6.9 **-** Krivulje (izoterme) koeficijenta distribucije za kadmij po horizontima tla. 88

Slika 6.10 **-** Krivulje (izoterme) koeficijenta distribucije za olovo po horizontima tla. 89

Slika 6.11 **-** Krivulje (izoterme) koeficijenta distribucije za cink po horizontima tla..... 90

Slika 6.12 **-** Raspodjela volumne gustoće po pedološkom profilu tla. 92

Slika 6.13 **-** Raspodjela gustoće čvrstih čestica po pedološkom profilu tla. 94

Slika 6.14 **-** Raspodjela ukupnog poroziteta po pedološkom profilu tla. 95

Slika 6.15 **-** Raspodjela kapaciteta tla za vodu i zrak po pedološkom profilu tla. 96

Slika 6.16 **-** Raspodjela hidrauličke vodljivosti (*Ks*) po pedološkom profilu tla mjerene pomoću permeametra s promjenljivom razinom. 97

Slika 6.17 **-** Granulometrijski sastav uzoraka po sedimentološko-pedološkom profilu. 98

Slika 6.18 **-** Granulometrijski sastav uzoraka tla s pedološkog profila. 99

Slika 6.19 **–** Raspodjela hidrauličke vodljivosti (*Ks*) po pedološkom profilu tla izračunate prema Beyer-ovoj formuli. 102

Slika 6.20 **-** Raspodjela hidrauličke vodljivosti (*Ks*) po pedološkom profilu tla izračunate prema Slitcher-ovoj formuli. 102

Slika 6.21 **-** Raspodjela hidrauličke vodljivosti (*Ks*) po pedološkom profilu tla izračunate pomoću kompjuterskog programa Rosetta. 103

Slika 6.22 **-** Distribucija električne vodljivosti po sedimentološko-pedološkom profilu. .. 104

Slika 6.23 **-** pH tla(izmjeren u otopini vode) po sedimentološko-pedološkom profilu..... 106

Slika 6.24 **-** Distribucija potencijalno toksičnih elemenata (olovo, cink) kroz pedološki profil. 108

Slika 6.25 **-** Distribucija potencijalno toksičnih elemenata (olovo, cink) iz uzoraka uzetih sa sedimentološko-pedološkog profila. 109

Slika 6.26 **-** Distribucija Pb u karbonatnoj, organskoj i rezidualnoj frakciji, te Fe-Mn oksihidroksidima (mg/kg). 110

Slika 6.27 **-** Distribucija Zn u karbonatnoj, organskoj i rezidualnoj frakciji, te Fe-Mn oksihidroksidima (mg/kg). 111

Slika 6.28 **-** Difrakcijske slike globalnih uzoraka tla iz pedološke jame. Legenda: Qtz-kvarc, Pl-plagioklas, Kfs-kalijski feldspat, K-kalcit, D-dolomit, Py-pirit. 112

Slika 6.29 **-** Difrakcijske slike orijentirane frakcije < 2μm prvog horizonta (A) tla s pedološkog profila. Legenda: Mg-uzorak saturiran s magnezijem; K-uzorak saturiran s kalijem; Mg_EG-uzorak saturiran magnezijem i tretiran etilenglikolom; K_EG-uzorak saturiran s kalijem i tretiran etilenglikolom; K_DMSO-uzorak saturiran s kalijem i tretiran dimetilsufoksid; Mg_T=650°C-uzorak saturiran s magnezijem i žaren na 650°C 2h. 113

Slika 6.30 **-** Distribucija karbonatne komponente po sedimentološko-pedološkom profilu. 114

Slika 6.31 **-** Distribucija karbonatne komponente po horizontima s pedološkog profila. ... 114

Slika 6.32 **-** Raspodjela vrijednosti kapaciteta kationske izmjene na profilu po pedološkom profilu. ... 115

Slika 6.33 **-** Distribucija organske tvari po sedimentološko-pedološkom profilu. ... 116

Slika 6.34 **-** Distribucija ditionit topivog Fe i Mn po dubini profila komponente po sedimentološko-pedološkom profilu. ... 117

Slika 6.35 **-** Retencijska krivulja i korelacija između kalibriranih i izmjerenih vrijednosti retencije vode u tlu za prva dva horizonta (0-68 cm). ... 119

Slika 6.36 **-** Retencijska krivulja i korelacija između kalibriranih i izmjerenih vrijednosti retencije vode u tlu za treći horizont (68-110 cm). ... 119

Slika 6.37 **-** Simulirana i izmjerena količina vode na dubini od 40 cm. ... 120

Slika 6.38 **-** Simulirana i izmjerena količina vode na dubini od 110 cm. ... 121

Slika 6.39 **-** Simulirane i izmjerene vrijednosti koncentracija klorida u koloni tla za uzorak iz horizonta AC-IC u vremenu od 546 minuta. ... 122

Slika 6.40 **-** Simulirane i izmjerene vrijednosti koncentracija klorida u koloni tla za uzorak iz horizonta IIC/Gso u vremenu od 122 minuta. ... 122

Slika 6.41 **-** Simulacije količine vode po pedološkom profilu tla (0-210 cm) tijekom 2011. godine u različitim vremenskim intervalima (T0-0 dan, T1-30 dan, T2-60 dan, T3 91 dan,T4-121 dan, T5-152 dan, T6-182 dan, T7-212 dan, T8-243 dan, T9-274 dan, T10- 304 dan, T11-334 dan, T12-365 dan. ... 123

Slika 6.42 **-** Koncentracije kadmija dobivene simulacijama u tri različita horizonta tijekom 2011. godine ... 124

Slika 6.43 **-** Koncentracije olova dobivene simulacijama u tri različita horizonta tijekom 2011. godine. ... 125

Slika 6.44 **-** Koncentracije cinka dobivene simulacijama u tri različita horizonta tijekom 2011 godine ... 125

Slika 7.1 **-** Korelacija između sorpcije elemenata i kapaciteta kationske zamjene (CEC) po horizontima. ... 130

Slika 7.2 **-** Korelacija između električne vodljivosti izmjerene na porušenim uzorcima i kapaciteta kationske zamjene (CEC) po horizontima. ... 131

Slika 7.3 **-** Korelacija između sorpcije elemenata i sadržaja organske tvari po horizontima. ... 132

Popis tablica u tekstu

Tablica 3.1 - Geokemijske vrijednosti površinskih tala za grad Zagreb i okolicu iz različitih istraživanja (podatci iz geokemijskog atlasa Hrvatske i maksimalno dozvoljene koncentracije elemenata prema pravilniku NN 32/10 korišteni su za usporedbu).
Legenda:*pjeskovito tlo; **praškasto-ilovasto tlo; ***glinasto tlo.....24

Tablica 4.1 - Mjesečne i godišnje količine oborina s meteorološke postaje Pleso izražene u mm.....29

Tablica 4.2 - Srednja mjesečna i godišnja temperatura zraka s meteorološke postaje Zagreb-Pleso izražene u °C.....31

Tablica 4.3 - Pedokartografske jedinice i njihova zastupljenost na području zagrebačkog vodonosnika 39

Tablica 4.4. Površina klasa načina korištenja zemljišta na području aluvijalnog tla unutar granica zagrebačkog vodonosnika. (Udjeli pojedinog načina korištenja tla u odnosu na: A –ukupnu površinu aluvijalnog tla na zagrebačkom vodonosniku; B – ukupnu površinu zagrebačkog vodonosnika) 41

Tablica 5.1 - Korištena ekstrakcijska sredstva.....65

Tablica 5.2 - Teksturni sastav tla, kapacitet tla za vodu, volumna gustoća i koeficijent hidrauličke vodljivosti za horizonte AC-IC i IIC/Gso. 75

Tablica 5.3 - Hidraulički parametri tla korišteni pri simulaciji prognoznog modela. 76

Tablica 5.4 - Hidraulički parametri tla korišteni za kalibraciju parametara transporta onečišćivala. 78

Tablica 6.1 - Boja horizonata prema Munsellu.....81

Tablica 6.2 - Parametri izotermi za odabrane potencijalno toksične elemente (*Kd*, distribucijski koeficijent; *Kf*, Freundlich-ova sorpcijska konstanta; R^2, korelacijski koeficijent; *a*, Freundlich-ov eksponent).....91

Tablica 6.3 - Fizikalna svojstva neporušenih uzoraka tla s pedološkog profila. 93

Tablica 6.4 - Vrijednosti hidrauličkih vodljivosti horizonata tla izmjerene pomoću permeametra s promjenljivom razinom.....97

Tablica 6.5 - Vrijednosti hidrauličke vodljivosti izračunate prema različitim empirijskim izrazima izražene u m/s. 100

Tablica 6.6 – Vrijednosti hidrauličke vodljivosti izračunate prema različitim empirijskim izrazima. Vrijednosti permeametra navedene su radi usporedbe. 101

Tablica 6.7 - Distribucija električne vodljivosti po sedimentološko-pedološkom profilu i s pedološkog profila. Vrijednosti su izmjerene koristeći pH-oksimetar 314i.... 104

Tablica 6.8 - Distribucija pH (izmjerene u vodi i otopini $CaCl_2$) po sedimentološko-pedološkom profilu i s pedološkog profila. Vrijednosti su izmjerene koristeći pH-oksimetar 314i. 105

Tablica 6.9 - Distribucija potencijalno toksičnih elemenata po sedimentološko-pedološkom profilu i s pedološkog profila. Uzorci izmjereni na atomsko-apsorpcijskom spektroskopu (AAS700) nakon ekstrakcije zlatotopkom HNO_3:HCl (1:3). 107

Tablica 6.10 - MDK vrijednosti za poljoprivredna tla (NN 32/10). 107

Tablica 6.11 - Udjeli sadržaja olova u pojedinim frakcijama tla (%). 110

Tablica 6.12 - Udjeli sadržaja cinka u pojedinim frakcijama tla (%). 111

Tablica 6. 13 – Srednje vrijednosti kapaciteta kationske izmjene za uzorke s pedološkog profila 115

Tablica 6.14 - Izmjereni i optimizirani hidraulički parametri tla uz korištenje softvera RETC. 118

Popis priloga

Prilog 1 *Početne koncentracije i rezultati proračuna sorpcije za analizirane potencijalno toksične elemente.*

Prilog 2 *Klasifikacija uzoraka sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila na temelju granulometrijskih analiza.*

Prilog 3 *Granulometrijske krivulje horizonata tla.*

Prilog 4 *Distribucija potencijalno toksičnih elemenata po pojedinim frakcijama u uzorcima s pedološkog profila.*

Prilog 5 *Difrakcijske slike orijentirane frakcije < 2μm horizonata tla s pedološkog profila. Legenda: Mg-uzorak saturiran s magnezijem; K-uzorak saturiran s kalijem; Mg_EG-uzorak saturiran magnezijem i tretiran etilenglikolom; K_EG-uzorak saturiran s kalijem i tretiran etilenglikolom; K_DMSO-uzorak saturiran s kalijem i tretiran dimetilsufoksid; Mg_T=650°C-uzorak saturiran s magnezijem i žaren na 650°C 2h.*

Prilog 6 *Ditionit topivo Fe i Mn, udjeli karbonata, organske tvari u uzorcima sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila.*

1. UVOD

Tok vode u nesaturiranoj zoni bitan je proces koji utječe na količinu vode u prirodi. Kako je transport onečišćivala kroz nesaturiranu zonu povezan s kretanjem vode vrlo je važno na pravilan način procijeniti tok vode u realnim uvjetima. Razvojem novih tehnologija sve veća pozornost posvećuje se korištenju numeričkih modela za procjenu onečišćenja tala i podzemnih voda s potencijalno toksičnim elementima uzrokovanih iz različitih izvora onečišćenja. Izvori onečišćenja s potencijalno toksičnim elementima mogu biti prirodni (matična podloga) i antropogeni (npr. industrija, divlja odlagališta, prometnice, poljoprivredna proizvodnja, itd.). Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je nesaturirana zona na području regionalnog vodocrpilišta Kosnica. Procjeđivanje vode sa povišenim sadržajem potencijalno toksičnih elemenata (Cd, Pb i Zn) kroz tlo i nesaturiranu zonu na lokalitetu Kosnica može utjecati na zagrebački vodonosnik. Izvori ovih onečišćenja mogu biti od blizine autoputa, zračne luke Pleso, gradskog odlagališta i različitih divljih odlagališta.

Ciljevi ovog istraživanja su sljedeći:

- identifikacija dominantnih procesa transporta u nesaturiranoj zoni,
- određivanje parametara toka vode i transporta onečišćivala nesaturirane zone,
- određivanje geokemijskog ponašanja potencijalno toksičnih metala u nesaturiranoj zoni,
- izrada prognoznog numeričkog modela toka vode i transporta potencijalno toksičnih metala (olovo, kadmij, cink) kroz nesaturiranu zonu.

Hipoteze ovog istraživanja su sljedeće:

- razlike u sorpciji između potencijalno toksičnih metala su velike,
- kapacitet zadržavanja potencijalno toksičnih metala u nesaturiranoj zoni je mali,
- akcidentne situacije mogu značajno i u kratkom roku ugroziti kakvoću podzemne vode na regionalnom vodocrpilištu Kosnica.

Lokacija istraživanja Kosnica odabrana je na temelju dosadašnjih istraživanja (Aljinović et al., 1995; Romić et al., 1995; Romić et al., 2004). Na odabranom lokalitetu uzorkovani su porušeni i neporušeni uzorci iz profila nesaturirane zone za detaljne mineraloške, geokemijske, hidrogeološke, te pedološke analize. Osim navedenih laboratorijskih analiza, napravljena su tri eksperimenta. Prvi eksperiment napravljen je u

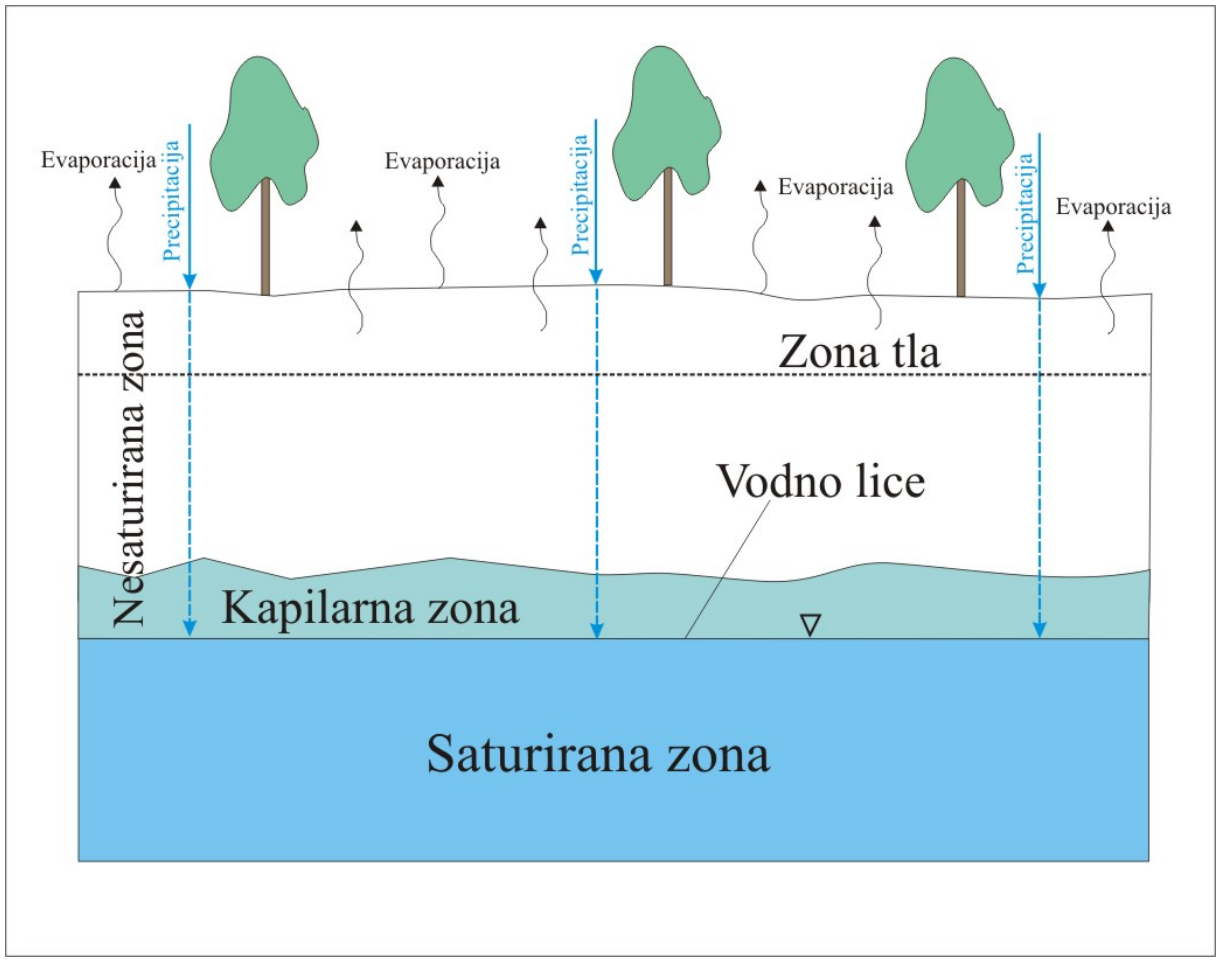
laboratoriju na seriji uzoraka tla s ciljem određivanja sorpcije i koeficijenta distribucije (*Kd*) potencijalno toksičnih elemenata. Drugi eksperiment također je napravljen u laboratoriju, ali na koloni tla, a pomoću njega je numerički određen koeficijent longitudinalne disperzivnosti (λ). Ovaj koeficijent potreban je za modeliranje disperzivnog transporta onečišćivala, koji uz advektivni transport te sorpciju čini glavne mehanizme transporta potencijalno toksičnih elemenata. Treći pokus napravljen je na terenu, a služio je određivanju koeficijenta longitudinalne disperzivnosti. Zbog iznenadnog urušavanja pedološke jame ovaj eksperiment nije dovršen. Za modeliranje toka vode odnosno transporta potencijalno toksičnih elemenata korišten je numerički model HYDRUS 1D.

Dobivenim rezultatima analiza izrađen je prognozni model ponašanja onečišćivala u nesaturiranoj zoni, kojim je procijenjena ugroženost zagrebačkog vodonosnika od onečišćenja/zagađenja potencijalno toksičnim elementima. Numeričko modeliranje toka vode i transporta potencijalno toksičnih elemenata prije nije provedeno na području zagrebačkog vodonosnika. Dio rezultata dobiven istraživanjem u sklopu izrade ove disertacije korišten je u u izradi diplomskih radova kolege Luke Prše, te kolegica Anje Flego i Ane Selak.

2. TEORETSKE OSNOVE

2.1. Nesaturirana zona

Nesaturirana zona (slika 2.1.) obuhvaća prostor između površine tla i vodnog lica ili saturirane zone (Tindall & Kunkel, 1998). Gornji dio profila predstavlja zonu vode u tlu, odnosno tlo u kojem se procjeđivanjem oborina sakuplja voda. Vodno lice odvaja saturiranu zonu od nesaturirane zone. Na kontaktu nesaturirane i saturirane zone odvija se izdizanje vode do određene visine kao rezultat površinske napetosti tekućine i sposobnosti vode da vlaži površinu s kojom je u kontaktu. Ova pojava naziva se kapilarno dizanje, a zona u kojoj se odvija *kapilarna zona* (slika 2.1.). Vodonosnik ili *saturirana zona* (slika 2.1.) je zona u kojoj su sve pore ispunjene vodom, dok kod nesaturiranih zona samo makropore sadrže zrak (Bačani, 2006). Pod stupnjem saturacije podrazumijeva se omjer volumena vode prema volumenu pora.



Slika 2.1. Shema nesaturirane i saturirane zone (modificirano prema Tindall & Kunkel, 1998).

Zagrebački vodonosnik je otvoreni vodonosnik što znači da mu gornju granicu saturacije čini vodna ploha pod atmosferskim tlakom (Bačani, 2006). Zagrebački vodonosnik je bez izolatorskog sloja u krovini pa onečišćivalo koje dospije u nesaturiranu zonu nakon određenog vremena može dospjeti u vodonosnik.

2.2. Kretanje vode kroz nesaturiranu zonu

Sadržaj vode u tlu

Sadržaj ili količina vode u tlu je jedna od najvažnijih karakteristika tla. Postoji nekoliko varijabli kojima se može definirati količina vode u tlu, a to su: sadržaj vode u tlu, stupanj zasićenosti tla vodom i uskladištenje vode.

Količina vode u tlu može se definirati na četiri načina:

Prvo, kao *volumni sadržaj vode* koji se izražava sljedećom jednadžbom:

$$\theta_v = \frac{V_w}{V_s} \qquad (2\text{-}1)$$

gdje je θ_v volumni sadržaj vode (cm^3/cm^3); V_w volumen vode (cm^3); V_s volumen tla (cm^3).

Drugo, kao *maseni sadržaj vode* koji se izražava sljedećom jednadžbom:

$$\theta_m = \frac{m_w}{m_s} \qquad (2\text{-}2)$$

gdje je θ_m sadržaj vode (g/g); m_w masa vode (g); m_s masa suhog tla (g).

Odnos volumnog i masenog sadržaja vode prikazan je izrazom:

$$\theta_w = \theta_m \left(\frac{\rho_b}{\rho_w}\right) \qquad (2\text{-}3)$$

gdje je ρ_b gustoća tla (g/cm^3); ρ_w gustoća vode (g/cm^3).

Treće, kao *stupanj zasićenosti tla vodom* (*Sr*), pri čemu se opisuje stupanj saturiranosti tla vodom. Izražava se sljedećom jednadžbom:

$$S_r = \frac{V_w}{V_v} \times 100 \qquad (2\text{-}4)$$

gdje je V_w volumen vode (cm^3); V_v volumen pora tla (cm^3).

Stupanj zasićenosti tla varira od 0 do 100 %. Ako je $S_r = 0$, tlo je suho, a ako je $S_r = 100$ %, tlo je potpuno saturirano vodom. Ako je $0 < S_r < 100$ %, tlo je djelomično (parcijalno) saturirano, tj. nesaturirano.

Četvrto, kao *uskladištenje vode* (D_e) koje se izražava sljedećom jednadžbom:

$$D_e = \theta_v \cdot D \qquad (2\text{-}5)$$

gdje je D dubina promatranog tla (cm); D_e količina vode u tlu na specifičnom dubinskom inkrementu tla (cm). Ta je količina vode korisna za uspoređivanje odnosa količina vode iznad površine (oborine) i ispod površine (sadržaj vode).

Energetsko stanje sadržane vode tla je bitno pri proučavanju stanja vode u nesaturiranoj zoni. Poznata su dva energetska oblika vode u tlu: kinetički i potencijalni. Kinetički oblik u ovom se slučaju može zanemariti zbog relativno sporog gibanja vode kroz nesaturiranu zonu. Potencijalni oblik definiran je pozicijom vode unutar tla i ima važnu ulogu u predviđanju stanja vode tla. Sadržaj vode u tlu i potencijal vode (kapilarni tlak) dvije su međusobno zavisne varijable koje definiraju kretanje vode u tlu.

Potencijal vode tla ili ukupni potencijal je definiran kao razlika potencijalne energije po jedinici volumena ili mase i standardnog stanja vode (Radcliffe & Šimunek, 2010). Ukupan potencijal vode u tlu suma je gravitacijskog potencijala (ψ_g), matričnog potencijala (ψ_m), tlačnog potencijala (ψ_a), osmotskog potencijala (ψ_o), i pokrovnog potencijala (ψ_Ω) (Young & Sisson, 2002).

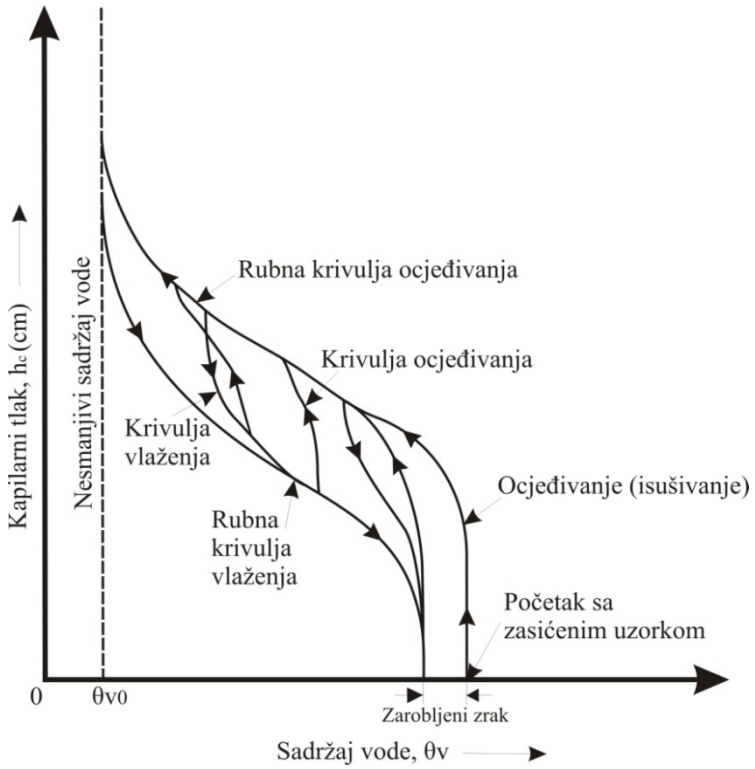
Matrični potencijal tla (ψ_m) je definiran kao razlika energije po jedinici volumena ili mase, između standardne vode (voda na površini tla) i vode u tlu nastale uslijed kapilarnosti i

adsorpcije (Radcliffe & Šimunek, 2010). Ovaj parametar tla utječe na procese kao što su rast biljaka i prihranjivanje vodonosnika. Da bi se matrični potencijal koristio za procjenu kretanja podzemne vode procjenjuje se uzimajući u obzir hidraulički gradijent (Young & Sisson, 2002).

Odnos kapilarnog tlaka i sadržaja vode u tlu karakterističan je za pojedine materijale. Općenito, krupnozrnatiji materijali lakše otpuštaju vodu od sitnozrnastih. Neposredno iznad vodne plohe sadržaj vode ostaje stalan, tj. održava se potpuno zasićenje vodom sve do određene visine, a zatim naglo opada. Visina tlaka sadržane vode pri kojoj dolazi do nagle redukcije zasićenja naziva se *podtlak ulaska zraka* (Urumović, 2003). Po definiciji ova visina odgovara visini kapilarnog dizanja koja ovisi o tipu materijala i načinu slaganja zrna. Kapilarna visina veća je za glinovite materijale, nego za krupnozrnatije materijale kao što su pijesci i šljunci. Ukoliko se nesaturirana zona sastoji od slojeva različitog materijala, razina negativnog tlaka kod ravnotežnih uvjeta biti će jednaka vertikalnoj udaljenosti iznad vodne plohe bez obzira na slojevitost. Između slojeva različitih materijala, nastat će diskontinuitet krivulje distribucije sadržaja vode po plohama dodira različitih tala (Urumović, 2003).

Za vrijeme mirovanja vode u nesaturiranoj zoni raspodjela sadržaja vode iznad mirne vodne plohe ovisi o tome je li vodna ploha padala ili rasla prije postizanja stalne razine. Sadržaj vode pri nekoj visini negativnog tlaka viši je kada se ona doseže ocjeđivanjem vode iz saturiranog tla (što se događa pri opadanju vodne plohe) nego kada ta visina tlaka dosegne ulaskom vode u nesaturirano tlo, kao što se događa pri porastu vodne plohe (Urumović, 2003). Ta se pojava naziva *histereza*, a posljedica je zarobljenog zraka koji zaostaje u porama i nakon njihovog vlaženja, čak i ako se razina vode digne znatno iznad njega (slika 2.2.).

Kada pada visina kapilarnog tlaka u saturiranom tlu, postoji neka najmanja visina kapilarnog tlaka pri kojoj zrak ulazi u saturirano tlo. Ta visina kapilarnog tlaka naziva se *vrijednost ulaska zraka*. Nakon što se nesaturirano tlo ovlaži i visina kapilarnog tlaka poraste, vrijednost kod koje voda počinje ulaziti u ozračeni prostor naziva se *vrijednost ulaska vode* ili *vrijednost izlaska zraka*. Ovakve pojave u tlima opisuju se *retencijskim krivuljama*. Retencijske krivulje predstavljaju odnos zadržavanja vode uslijed kapilarnih sila (Radcliffe & Šimunek, 2010). Krivulja koja nastaje kada se voda povlači iz tla, naziva se *krivulja isušivanja* ili *desorpcijska krivulja* (slika 2.2.), a krivulja koja nastaje kada voda infiltrira u tlo, naziva se *krivulja vlaženja* ili *krivulja sorpcije* (Bear, 1979).



Slika 2.2. Histereza pri kolebanju vode u krupnozrnatijim materijalima (modificirano prema Urumović, 2003).

Histereza se može pripisati brojnim čimbenicima, a najvažniji su: (1) geometrijska nejednolikost pojedinih pora, (2) učinak kišne kapi.

Geometrijska nejednolikost pojedinih pora je pojava zaobljenih šupljina povezanih uskim prolazima. Takva pora sadrži jednu ili više relativno velikih šupljina polumjera R poveznih uskim kanalima polumjera r. Ako je u početku saturirana, onda će se ocijediti tek nakon što kapilarni tlak premaši iznos od $p_{c,r}=2\sigma/r$, tj. tek kada vodna ploha padne ispod visine $h_{c,r}=2\sigma/r\ (\gamma_v-\gamma_n)$. Pri postupku vlaženja pore matrična sukcija mora pasti ispod iznosa $p_{c,R}=2\sigma/r$, tj. vodna ploha mora porasti iznad visine $h_{c,R}=2\sigma/r\ (\gamma_v-\gamma_n)$.

Učinak kišne kapi (učinak dodirnog kuta) označava oblikovanje većeg dodirnog kuta u meniskusu koji napreduje nego onome koji se povlači. Histerezni dodirni kut može nastati uslijed površinske hrapavosti, prisutnosti i raspodjele nečistoća na krutoj površini i mehanizma kojim se molekule tekućine adsorbiraju i desorbiraju kada se dodirna ploha pomakne (Urumović, 2003).

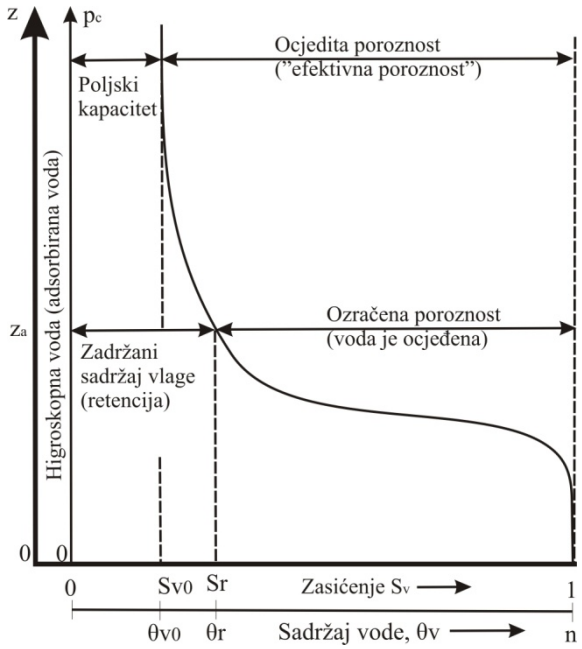
Zarobljavanje mjehurića zraka također snižava sadržaj vode u ponovno natopljenom tlu. Pojave poput bubrenja, zbijanja ili starenja također utječu na sadržaj vode u tlu.

Histerezna svojstva natapanja odnosno ocjeđivanja tla imaju vrlo važan učinak na pojavu i kretanje vode u nesaturiranoj zoni.

Za bolje razumijevanje ponašanja vode odnosno onečišćivala u nesaturiranoj zoni bitni su i sljedeći pojmovi:

Poljski kapacitet ili kapacitet tla definiran je kao količina vode preostale u jedinici obujma tla nakon što je preostalo gravitacijsko ocjeđivanje izazvano kišnim razdobljem ili pretjeranim natapanjem (Urumović, 2003).

Ocjedita poroznost je veličina komplementarna poljskome kapacitetu. Odnosi se na dio šupljina u jediničnom obujmu tla iz kojega se gravitacijom ocijedila voda, s time da se uzorak nalazi izvan utjecaja vodne plohe i pojasa vode tla. Još se naziva i *efektivna poroznost* $n_e=n-\theta_{V0}$ (slika 2.3.). U prostoru ispod položaja prikladnog za određivanje poljskog kapaciteta i ocjedite poroznosti proteže se pojas u kojemu je sadržaj vode u poroznom mediju funkcija udaljenosti od vodne plohe (Urumović, 2003). Taj prostor opisuju dvije veličine: zadržani sadržaj vlage ili retencija vlage, $\theta r= \theta r(z, t)$, koja je veća od poljskog kapaciteta, te ozračena poroznost, $na= na(z, t)$ (slika 2.3.), koja je manja od ocjedite ili efektivne poroznosti.



Slika 2.3. Parametri zadržavanja vode u nesaturiranoj zoni (modificirano prema Bearu, 1979).

Tečenje vode u tlu

Tečenje vode u tlu je ključan proces koji utječe na količinu i kakvoću vode u okolišu. Tok vode u tlu može biti stacionaran ili nestacionaran. Kada je tok vode u tlu stacionaran, parametri se ne mijenjaju kao funkcija vremena, tj. sadržaj vode i tok su konstanti u vremenu. Sadržaj vode i tok mogu se promijeniti kao funkcija pozicije, npr. pod stabilnim uvjetima sadržaj vode se promijeni sa dubinom. Kod nestacionarnog toka vode, barem jedan parametar karakterizira promjenu toka kao funkcija vremena (Radcliffe & Šimunek, 2010).

Sadržaj vode tla u nesaturiranoj zoni je manji od potpune saturacije ($\theta<\theta_s$), mnoge pore su zapunjene sa zrakom ($a>0$), i matrični potencijali su negativni ($h<0$). U nesaturiranoj zoni, veće pore se brže dreniraju nego manje. Hidraulička vodljivost je izrazito manja u nesaturiranim nego u saturiranim uvjetima, jer se voda kreće kroz manje pore. Pri izrazito malom sadržaju vode, kontinuirani tokovi vode ne moraju postojati i voda se giba kao plinovita faza. Nesaturirana hidraulička vodljivost prikazana je kao funkcija negativnog matričnog potencijala [K(h)] ili kao funkcija sadržaja vode [K(θ)]. Buckingham (1907) je prikazao tok vode u nesaturiranoj zoni sa jednadžbom:

$$J_w = -K(h)\left(\frac{\partial h}{\partial z}+1\right) \qquad (2\text{-}6)$$

Vrijednosti *K (h)* variraju s promjenom matričnog potencijala i osjetljive su na iste varijable koje utječu na saturiranu hidrauličku vodljivost (K_s), npr. tekstura i struktura (Grossman et al., 2001; Tugel et al., 2005).

Kako bi se opisala funkcija hidrauličke vodljivosti u nesaturiranoj zoni, razvijene su različite jednadžbe. Jedna od najjednostavnijih je Gardner-ova jednadžba (1958):

$$K(h) = K_s e^{\alpha h} \qquad (2\text{-}7)$$

gdje je α pozitivna konstanta ovisna o tlu.

Brooks i Corey (1964) su izračun nesaturirane hidrauličke vodljivosti prikazali jednadžbom:

$$K(h) = K_S S_e^{\frac{2}{n}+l+2} \qquad (2\text{-}8)$$

gdje je l (-) parametar povezanosti pora, S_e (-) efektivna saturacija, n (-) indeks raspodjele veličine pora.

Treća jednostavna jednadžba je Campbell-ova (1974):

$$K(\theta) = K_s\left(\frac{\theta}{\theta_s}\right)^m \qquad (2\text{-}9)$$

gdje je m (-) koeficijent optimizacije.

Najčešće se za izračun hidrauličke vodljivosti koristi jednadžba dobivena iz retencijske krivulje od Van Genuchten-Mualemovog modela (1980):

$$K(h) = K_S S_e^l\left[1-\left(1-S_e^{\frac{l}{m}}\right)^m\right]^2 \qquad (2\text{-}10)$$

$$Se = \frac{\theta-\theta_r}{\theta_s-\theta_r} \qquad (2\text{-}11)$$

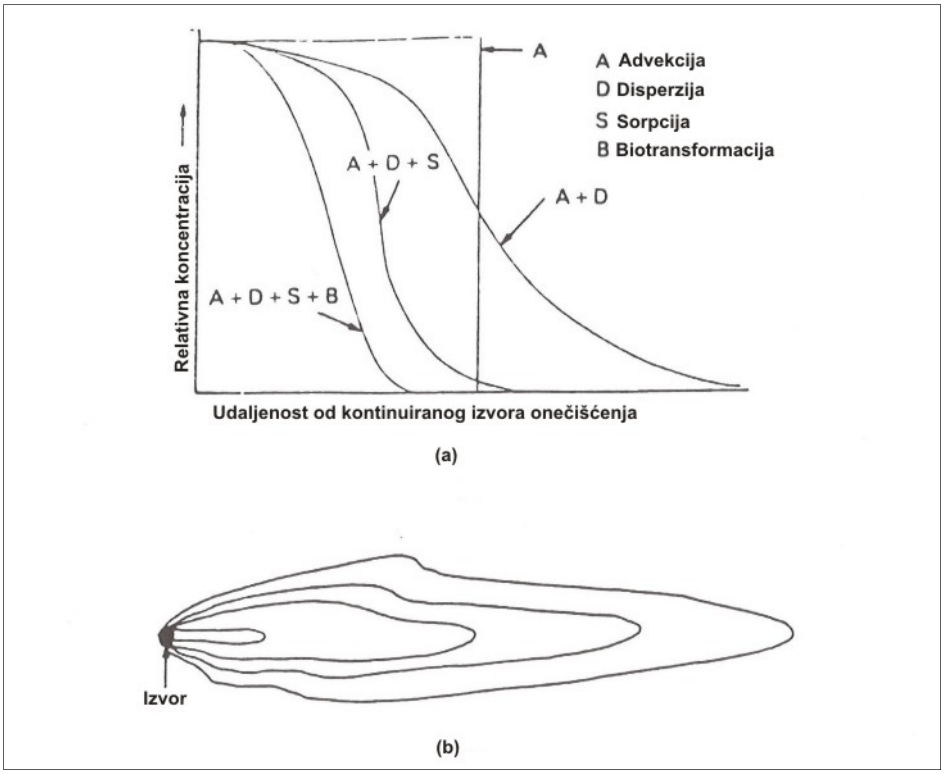
pri čemu vrijedi,

$m = 1-\frac{1}{n}$, n>1,

gdje je K_s (m/s) saturirana hidraulička vodljivost, θ volumna količina vode u tlu, θ_r rezidualna količina vode u tlu, a θ_s količina vode u tlu u uvjetima potpune saturacije (cm^3/cm^3). Prema Kohler, et. al. (2001) i Jacques et. al. (2002 i 2006.) jednadžba po Van Genuchtenu najbolje opisuje hidrauličku vodljivost u nesaturiranoj zoni.

2.1. Transport onečišćivala kroz nesaturiranu zonu

Na transport onečišćivala u nesaturiranoj zoni utječu mnogi fizikalni, kemijski i mikrobiološki procesi, kao što su: advekcija, disperzija, difuzija, sorpcija, kationska izmjena i dr. (slika 2.4.).



Slika 2.4. Efekt advekcije, disperzije i sorpcije na transport onečišćivala iz kontinuiranog izvora: a) relativna koncentracija u usporedbi s advekcijom; b) tlocrt izvora onečišćenja (modificirana slika prema Boulding, 1995).

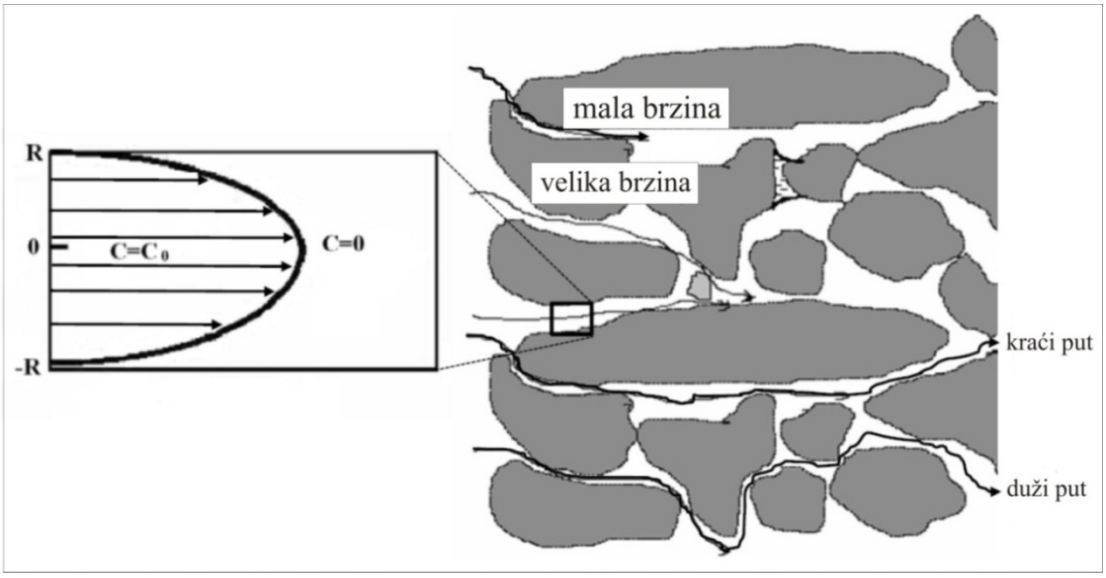
Transport onečišćivala najčešće se opisuje *advekcijsko-disperzijskom jednadžbom* (ADE). Jednadžba se modificira s obzirom na procese koji se pojavljuju prilikom transporta onečišćivala kroz nesaturiranu zonu. Za jednodimenzionalni transport onečišćivala duž osi z jednadžba ima sljedeći oblik:

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta D_e \frac{\partial C}{\partial z}\right) - \frac{\partial v \theta C}{\partial z} + \theta S \qquad (2\text{-}12)$$

gdje *S* predstavlja različite kemijske ili biološke reakcije koje pogoduju odnosu ili donosu kemikalija u sustav tla, kao npr. raspadanje radionuklida, biološka degradacija i otapanje (Šimůnek & van Genuchten, 2006).

Advekcija (potiskivanje) je transport mase (iona, molekula, atoma) tokom podzemne vode u kojoj je masa otopljena. Brzina advektivnog transporta je opisana Darcyevim zakonom (Bačani & Posavec, 2011).

Disperzivni transport onečišćivala rezultat je distribucija brzina vode između različitih pora tla i vijugavosti, a što nazivamo mehanička disperzija na mikroskopskoj razini (slika 2.5.) te makroskopske heterogenosti koju uzrokuju izmjene različitih vrsta materijala. Mehanička disperzija na mikroskopskoj razini može se objasniti Newton-ovim zakonom u kojem se navodi da brzina unutar jedne kapilarne cijevi ima parabolnu distribuciju, sa najvećom brzinom u sredini pora i brzinu jednaku nuli na stjenkama (slika 2.5.). Anioni u tlima locirani u bržoj tekućini u sredini pora udaljeni su od negativno nabijene površine, te se mogu kretati brže nego prosječna brzina vode (Nielsen et al., 1986). Bazirano na Poiseuill-ovom zakonu, može se prikazati da brzine u kapilarnoj cijevi strogo ovise o radijusu cijevi, i da se prosječna brzina povećava sa radijusom. Tla su sačinjena od pora različitih promjera, te će transport onečišćivala u porama različitih promjera biti različit (slika 2.5.).



Slika 2.5. Distribucija brzina u jednoj pori (lijevo) i u pornom sistemu (desno) rezultira različitim vremenima putovanja onečišćivala (modificirana slika prema Šimůnek & Van Genuchten, 2006).

Efekt hidrodinamičke disperzije (zajednički naziv za mehaničku disperziju i molekularnu difuziju) uzrokuje širenje onečišćivala. Za objašnjenje ovog efekta koristi se Fick-ov tip jednadžbe:

$$J_{lh} = -\theta D_{lh} \frac{\partial c}{\partial z} \qquad (2\text{-}13)$$

gdje je c koncentracija otopine (mg/l); D_{lh} koeficijent disperzije (m^2/s); J_{lh} hidrodinamički disperzijski tok (m^2/s).

Bresler (1973) utvrđuje da eksperimenti često ukazuju na proporcionalnost hidrodinamičkog koeficijenta disperzije (D_{lh}) prema brzini (v):

$$D_{lh} = \lambda v \qquad (2\text{-}14)$$

gdje je λ proporcionalna konstanta disperzivnosti (cm). Fronta disperziranog onečišćivala se povećava proporcionalno s vrijednosti disperzivnosti. Ovaj parametar transporta ovisi o mjerilu promatranja. Za laboratorijske eksperimente vrijednosti longitudinalne disperzivnosti često variraju između 0,5 i 2 cm (Jury & Horton, 2004). Za terenske eksperimente trasiranja u tlu, vrijednosti longitudinalne disperzivnosti su otprilike od 5 do 10 cm, dok su za podzemnu vodu veće od 1 m (Radcliffe & Šimunek, 2010). Zbog makroskopskih sličnosti difuzije i mehaničke disperzije u praksi se često oba procesa opisuju jednim koeficijentom koji se naziva *koeficijent hidrodinamičke disperzije* $D_e = D_{lh} + D_0$.

Molekularna difuzija je važan proces transporta u tlima u kojima je tečenje vode slabo ili ga uopće nema. Premještanje molekula onečišćivala uvijek se odvija s mjesta veće koncentracije na mjesto manje koncentracije onečišćivala, kao posljedica difuzije koja se izražava prvim Fick-ovim zakonom:

$$J_{ld} = -\theta D_0 \frac{\partial c}{\partial z} \qquad (2\text{-}15)$$

gdje je D_0 koeficijent molekularne difuzije (m^2/s). Dokazano je da raspodjela koncentracija otopljenih tvari u tlu ovisi o udaljenosti između područja više i niže koncentracije te o vremenu (Kemper, 1986; Van Rees et al., 1991; Oscarson et al., 1992).

Sorpcija otopljenih tvari na čestice tla ima veliku ulogu u kontroliranju kretanja onečišćivala kroz nesaturiranu zonu. Najčešći oblik sorpcije je adsorpcija. Adsorpcija je proces prilikom kojega se plinski ili tekući medij akumulira na površini nekog čvrstog materijala ili, rjeđe, tekućine (adsorbenta), formirajući molekularnu ili atomsku ovojnicu (adsorbat). Najčešći adsorbent su aktivne gline.

Kationska izmjena predstavlja broj molova adsorbiranog iona na čvrstu fazu tla pod određenom temperaturom, tlakom i sastavom porne vode i tla. Najčešće se kationska izmjena odnosi na maksimalnu adsorpciju zamjenskih iona koji su adsorbirani na površine čestica tla (Sposito, 2000).

2.4. Parametri tla

Fizički parametri

Tekstura je kvantitativni odnos čestica, odnosno udjel čestica različite veličine u tlu. *Struktura* predstavlja njihov međusobni raspored. Prema klasifikaciji Američkog Pedološkog Društva (*eng. „Soil Science Society of America"*) čestica tla, razlikujemo tri glavne granulometrijske klase čestica u tlu, a to su: glina, prah i pijesak. Tekstura tla u ovom se radu koristi kao ulazni parametar prilikom modeliranja toka vode u tlu.

Volumna gustoća (ρ_b) je omjer mase uzorka poroznog suhog tla (T_s) i volumena (V) koji taj uzorak ima u prirodnom neporušenom stanju (Radcliffe & Šimunek, 2010). Vrijednost ovisi o poroznosti, te strukturi i teksturi tla. Najčešće vrijednosti volumne gustoće su od 1,2 do 1,8 g/cm^3 (Radcliffe & Šimunek, 2010). Za razliku od volumne gustoće, *gustoća čvrstih čestica* ($\rho_č$) ne uključuje pore unutar tla. Ona je omjer mase suhog uzorka i volumena u porušenom stanju. Gustoća svih čestica tla uglavnom je vrlo slična, te iznosi oko 2,65 g/cm^3 (Radcliffe & Šimunek, 2010). Volumna gustoća tla je jedan od ulaznih parametara za transport onečišćivala kroz nesaturiranu zonu.

Ukupna poroznost (P) je suma svih šupljina u tlu neovisno jesu li one otvorene ili zatvorene, odnosno ispunjene zrakom ili vodom (Škorić, 1991). Ukupna poroznost utječe i pod utjecajem je gotovo svega što se događa u tlu, kao npr. kretanja vode, zraka i ostalih fluida, kao i transporta i reakcija kemikalija.

Retencijski kapacitet tla za vodu (K_v) je sposobnost zadržavanja vode energijom unutar pora čvrste i šupljikave faze (Juszczak, 2007). Količina zraka sadržana u tlu kada je tlo zasićeno do retencijskog kapaciteta za vodu nazivamo *retencijskim kapacitetom tla za zrak* (K_z). Određivanje retencijskog kapaciteta tla ima svoju primjenu u poljoprivredi, npr. poznavanje retencijskog kapaciteta rizosfere može pomoći pri određivanju količine vode potrebne za navodnjavanje. U ovom radu količina vode koja odgovara retencijskom kapacitetu tla za vodu unutar pojedinih horizonata koristi se kao ulazni parametar pri modeliranju toka vode u nesaturiranoj zoni.

Električna vodljivost (EC) tla je vrijednost u korelaciji sa svojstvima tla koja utječu na produktivnost usjeva, kapacitet kationske izmjene (CEC), udjel organske tvari, drenažne

uvjete, itd. (Grisso, 2009). Vrijednost EC direktno ovisi o sadržaju vlage u tlu. Električna vodljivost tla proporcionalna je ukupno otopljenim solima. Pijesak ima nisku, prah srednju, a glina visoku vrijednost električne vodljivosti. Analogno tome, EC korelira s granulometrijskim sastavom tla. Tla srednje vrijednosti električne vodljivosti imaju općenito osrednji retencijski kapacitet za vodu (Grisso, 2009). Kapacitet kationske zamjene direktno ovisi o udjelu glina i organske tvari u tlu. Povećanjem njihova udjela raste CEC, a povećanjem udjela glina također raste i EC. Pri velikim vrijednosti ukupne poroznosti i vrijednosti EC su visoke. Vrijednost električne vodljivosti najčešće se koristi prilikom različitih terenskih metoda određivanja parametara transporta onečišćivala odnosno metoda trasiranja npr. klorida.

Kemijski parametri

Reakcija tla (*pH*) tla je negativni logaritam koncentracije H^+ ili H_3O^+ iona, odnosno mjera je koncentracije H^+ iona u otopini tla. Vrijednost mu je uvjetovana raznim procesima u tlu (sorpcija, precipitacija, hidroliza, redoks procesi, itd.), a promjena vrijednosti pH utječe na kapacitet ionske zamjene glina, promjenu saliniteta, topivost oksida, itd. (Zwahlen, 2004). Najčešći raspon pH u tlima je između 5,6 i 7,2. Reakcija tla (*pH*) je bitna zbog procesa sorpcije potencijalno toksičnih elemenata.

Kapacitet kationske zamjene (CEC) je količina pozitivno nabijenih iona u tlu koji se nalaze na površini glina, organskoj tvari (humus), amorfnim mineralnim tvarima (hidroksidi željeza i aluminija) i organo-mineralnim spojevima. U pedologiji, CEC je maksimalna količina ukupnih kationa, koje je tlo sposobno zadržati pri određenoj pH vrijednosti, slobodno za razmjenu sa otopinom tla. Koristi se kao mjera za plodnost tla, kapacitet retencije nutrijenata i kapacitet zaštite podzemne vode od onečišćenja kationima (Dorothy, 1959). Tla s velikim sadržajem prije svega glina i organske tvari imaju veći CEC. Najčešće vrijednosti CEC-a tala su od 15 do 45 meq/100g. U ovom radu CEC se koristio za usporedbu sa sorpcijskim potencijalom pojedinih elemenata.

Redoks koncentracije su zone tla pojačane pigmentacije. Uzrok formiranja ovih žuto-smeđih mikrozona je akumuliranje Fe/Mn oksihidroksida (Schoeneberger et al., 2002). Redoks koncentracije pojavljuju se u dva oblika: (1) nakupine (*eng. „masses“*) – necementirana tijela pojačane pigmentacije; (2) nodule ili konkrecije – cementirana tijela Fe i Mn oksihidrokida. *Redoks deplecije* su zone smanjene pigmentacije u odnosu na okolno tlo.

One su generalno svjetlije, sive do svijetlocrvene boje (Schoeneberger et al., 2002). Podatak o redoks koncentracijama odnosno deplecijama ukazuje na kraća ili dulja razdoblja godine suficitnog vlaženja tla vodom.

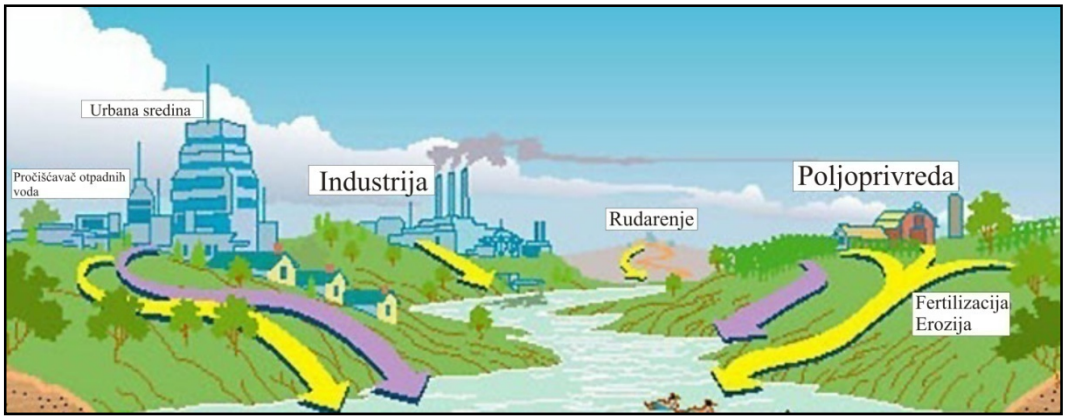
Organska tvar u tlu porijeklom je od ostataka živih organizama koji su više ili manje razloženi. Utječe na fizikalne, kemijske i biološke karakteristike tala, kapacitet zadržavanja vode, ulogu nutrijenata, itd. Uloga organske tvari u tlu je vrlo važna, iako većina svjetskih tala sadrži u prosjeku od 2 do 10 % organske tvari (FAO, 2005). U ovom radu organska tvar se koristi kao korelacija s sorpcijskim potencijalom pojedinih elemenata.

Sadržaj *karbonata u tlu* bitan je radi određivanja puferske sposobnosti nesaturirane zone te određivanja stabilnosti strukture tla. Karbonati također uzrokuju vezanje čestica tla i stvaranje agregata, te utječu na retencijski kapacitet tla za vodu (McCauley et al., 2005).

2.5. Potencijalno toksični elementi

Temeljno pravilo toksikologije je da su sve tvari toksične ukoliko ih se upotrijebi u dovoljno visokim dozama. Stupanj toksičnosti metala uvelike varira od metala do metala i od organizma do organizma. Čisti metali su rijetko vrlo otrovni, najčešće kada se pojavljuju u obliku vrlo finog praha, koji može biti štetan za pluća (Duffus, 2002).

Potencijalno toksični elementi formiraju glavnu grupu spojeva uključenih u onečišćenje tla i podzemne vode (Adriano, 1986). U prekomjernim koncentracijama mogu štetno utjecati na zdravlje životinja i ljudi. Onečišćenja tla imaju štetan utjecaj na svojstva tla i jedan su od neposrednih uzroka onečišćenja podzemne i površinske vode (Son, 2011). Onečišćenja sa potencijalno toksičnim metalima u tlu mogu biti geogenog ili antropogenog podrijetla. Geogeni izvori potencijalno toksičnih metala (npr. Cd, Cr, Pb i Zn) uključuju matičnu stijenu, vulkanske erupcije, depozicija vjetrom ili vodom, dok antropogeni izvori uključuju gnojiva, pesticide, kanalizacijske otpadne vode, automobile, odlagališta, metalurgiju, rudnike i dr. (Ruley et al., 2006) (slika 2.6.).



Slika 2.6. Izvori potencijalno toksičnih metala (modificirano prema Meagher & Heaton, 2005).

Potencijalno toksični elementi kruže u prirodi bio- i geokemijskim procesima. Kao kationi uključuju se u interakcije s matriksom tla. Čak i pri visokim koncentracijama mogu biti prisutne u inertnim ili neškodljivim oblicima, ali mogu postati mobilne promjenom ekoloških prilika (načina korištenja, uzgojnih mjera, klimatskih promjena) ili zasićenjem pufernog kapaciteta tla.

Potencijalno toksični metali u tlu mogu se akumulirati u biljkama i ući u hranidbeni lanac gdje utječu na zdravlje ljudi i životinja. Kadmij, krom i olovo su otrovni za biljke i životinje, čak i u malim koncentracijama. Cink je bitan element u tragovima, međutim pri visokim koncentracijama može biti štetan (Wolnik et al., 1983). U visokim koncentracijama ovi metali uzrokuju kroničnu toksičnost ili kancerogenosti, kao i smrt (Wolnik et al., 1983; Blaylock & Huang, 2000; Monni et al., 2000; Reeves & Baker, 2000).

Sorpcijski procesi potencijalno toksičnih metala u tlima razlikuju se pri različitim pH vrijednostima tla i sposobnost tla da ih zadrži ovisi o njegovoj otpornosti na bilo kakve promjene pH tla (Elzahabi & Yong, 2001). U izradi ove disertacije istraživan je transport kadmija, olova i cinka kroz tlo i nesaturiranu zonu na lokalitetu Kosnica te njihov utjecaj na zagrebački vodonosnik.

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 praškasto-ilovasta tla i 2 mg/kg za glinasta tla (NN 32/10). Prema pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, koncentracija kadmija u vodi ne smije prelaziti 5 µg/l (NN 46/07). Antropogeni izvori kadmija u tlima su depozicija iz zraka, spaljivanje otpada, industrija plastičnih masa, boja, legura, izgaranje fosilnih goriva i dr. 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. Kiselija tla (<5) s manjim sadržajem organske tvari slabo vežu kadmij, pa biljke iz ovakvih tala lako mogu primati i akumulirati kadmij u sebi. Tla s višom pH vrijednosti od 6,5 i visokim sadržajem organske tvari (> 5%) puno jače vežu kadmij na sebe. Mobilnost kadmija je vrlo mala i ovisi o pH-vrijednosti okoliša. Otapa se u kiselinama, teže u neoksidirajućim, a lakše u kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje (Halamić & Miko, 2009). Kadmij koji je dostupan formira helate s organskom tvari ili se apsorbira u minerale glina.

Unosom kadmija u organizam dolazi do njegove akumulacije u bubrezima i jetri. Otkazivanje tih organa dovodi do oboljenja kostiju i zglobova (Emsley, 2001). Onečišćenje tla kadmijem moguće je spriječiti nadzorom različitih izvora onečišćenja koja ga sadrže.

Olovo također spada u grupu toksičnih elemenata, ali za razliku od kadmija, opasan po zdravlje postaje kod većih koncentracija. MDK za pjeskovita poljoprivredna tla Hrvatske iznosi 50 mg/kg, praškasto-ilovasta 100 mg/kg, i glinasta tla 150 mg/kg (NN 32/10). Prirodni sadržaj olova u tlu iznosi od 15 do 20 mg/kg i potječe od trošenja stijena. Prosječni sadržaj u litosferi procjenjuje se na 14 mg/kg. MDK olova u vodi za piće iznosi 25 μg/l (NN 42/07). Ova odredba na snazi je do 2015. godine, nakon čega će maksimalna dozvoljena koncentracija u vodi za piće iznositi 10 μg/l. Antropogeni utjecaj na emisiju olova u okoliš počinje već u Starom Vijeku. Primjer je grad Cartagena u Španjolskoj u kojem je eksploatacija olova i srebra započela u vrijeme Rimskog Carstva. To je rezultiralo akumulacijom olova u površinskom sloju tla u industrijskoj zoni s koncentracijama do 150 mg/kg, dok je u nekontaminiranom području koncentracija iznosila 1,26 mg/kg (Martínez García et al., 2001). Međutim najveći udar na okoliš započeo je 20-ih godina 20. stoljeća kada je otkriveno da dodatak olovnih alkila u benzin rješava probleme motora s unutarnjim izgaranjem. Budući da je i danas manjim udjelom sadržano u gorivu, izgaranje goriva još uvijek predstavlja najrašireniji i najznačajniji način onečišćenja olovom. Mobilnost olova je mala. Ograničena je s tendencijom k adsorpciji na Fe-Mn oksi-hidrokside, minerale glina i netopivu organsku tvar, a olakšana stvaranjem topivih organskih kompleksa i anionskih kompleksa (Halamić & Miko, 2009).

Izvor trovanja olovom može biti pigment boja, proizvodnja akumulatora i legura, keramika, kristalno staklo i ostalo. Olovo se akumulira u ljudskim kostima u obliku olovnog fosfata. Manje količine uzrokovati će simptome blagog trovanja (glavobolja, zatvor, bolovi u trbuhu), a veće doze mogu dovesti do kome ili smrti (Emsley, 2001).

Cink spada u grupu esencijalnih elemenata za ljude, životinje i biljke. Prosječni sadržaj cink u tlima u svijetu varira od 17 do 125 mg/kg (McBride, 1994). Usprkos potrebi organizma za cinkom u svrhu normalnog funkcioniranja, pri velikim koncentracijama cink postaje opasan za zdravlje. Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog tla Hrvatske od onečišćenja određena je MDK cinka 60 mg/kg u pjeskovitim poljoprivrednim tlima, 150 mg/kg u praškasto-ilovastim, i 200 mg/kg u glinastim tlima (NN 32/10). MDK cinka u vodi za piće iznosi 3000 μg/l (NN 42/07). 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. Jedan od većih razloga akumuliranja cinka u tlu je aerodepozicija. Koncentracija cinka u zraku na Sjevernom Polu je 0,05 ng/m^3, u Norveškoj 15 ng/m^3, Japanu 6800 ng/m^3, a u Njemačkoj čak 16000 ng/m^3 (Kiekens, 1990). Cink je relativno mobilan pri nižim pH vrijednostima (pH<4,5). Adsorbira se na Fe-Mn oksi-hidrokside, minerale glina i organsku tvar. U potočnim se sedimentima nakuplja u sitnoj frakciji (Halamić & Miko, 2009).

Ljudsko tijelo sadrži 1 – 2,5 mg cinka, i to u kostima, zubima, kosi, koži, jetri, mišićima i testisima. Trovanje cinkom može dovesti do trajnog oštećenja receptora u nosu i gubitka njuha, oštećenja jetre i bubrega, ili u blažim slučajevima povraćanja i dijareje (Emsley, 2001).

2.6. Modeliranje

Model je pojednostavljena verzija nekog sustava kojeg bi bilo prekompleksno analizirati ako bi u obzir uzimali sve njegove detalje (Young & Freedman, 2000). Pouzdanost modela ovisi o tome koliko dobro model aproksimira situaciju na terenu (Wang & Anderson, 1982). S obzirom na predmet istraživanja razlikuju se: (1) model toka; (2) model transporta ili pronosa tvari; (3) model transporta topline i (4) model deformacije.

Za definiranje transporta onečišćivala u nesaturiranoj zoni koristi se model transporta. Njegov cilj je odrediti raspodjelu koncentracije neke tvari u domeni modeliranja. Ovaj model je u direktnoj vezi s modelom toka, tj. model toka je osnova modela transporta. Da bi se mogla odrediti raspodjela koncentracije potrebno je znati brzinu kretanja određene tvari u vodi, odnosno potrebno je znati raspodjelu potencijala u sustavu koja je definirana modelom toka.

U ovom radu je u prvom redu obrađen konceptualni, zatim matematički te analitički odnosno numerički model, a koji predstavljaju rješenje postavljenog matematičkog modela.

Kreirati *konceptualni model* u nesaturiranoj zoni znači definirati geometriju sustava neaturirane zone, definirati hidrauličke uvjete na granicama te opisati karakteristike porozne sredine preko hidrogeoloških i fizičkih parametara. Sve to podrazumijeva snimanje, tj. definiranje početnog stanja sustava. Kod kreiranja konceptualnog modela koriste se postojeće baze podataka (Bačani & Posavec, 2011), a u nedostatku podataka provode se istražni radovi.

Kod *matematičkih modela* događaji u sustavu i na njegovim granicama, kao i ograničenja u sustavu opisani su matematičkom simbolikom (Bačani & Posavec, 2011).

Modeli mogu biti od velike važnosti pri procjenama potencijalnih rizika koji nastupaju pri otpuštanju elemenata u tragovima u okoliš. Zbog toga se modeli najčešće upotrebljavaju za opisivanje i predviđanje akumulacije potencijalno toksičnih elemenata u biljkama ili sorpcije i transporta u tlima i sedimentima (Elzinga et al., 1999; Voegelin et al., 2001; Mao et al., 2004; Tudoreanu & Phillips, 2004; Michel & Ludwig, 2005). Dva empirijska modela koja se najčešće koriste pri opisivanju npr. adsorpcije elemenata u tragovima u nesaturiranoj zoni su Freundlich-ove (Freundlich, 1909) i Langmuir-ove izoterme (Langmuir, 1917).

Metode rješavanja matematičkih modela mogu biti: analitičke, numeričke, i stohastičke. U daljnjem tekstu biti će detaljnije obrađene analitičke i numeričke metode rješavanja modela.

Analitičke metode

Analitičke metode predstavljaju klasični matematički pristup rješavanju diferencijalnih jednadžbi, a rješenja diferencijalnih jednadžbi su egzaktna. Analitički modeli najčešće rezultiraju eksplicitnim jednadžbama, npr., koncentracija (ili matrični potencijal tla, sadržaj vode, temperatura) je jednaka određenoj vrijednosti u određenom vremenu i lokaciji.

Mnoga analitička rješenja vode do relativno kompliciranih formulacija koja uključuju beskonačne serije ili integrale koje trebaju biti evaluirani numerički. Analitička rješenja mogu često proizlaziti samo za jednostavan transportni sistem uključujući linearne općenite jednadžbe, homogena tla, jednostavne geometrije domene transporta, i konstantne ili visoko

pojednostavljene početne i granične uvjete. Za kompleksnije sisteme u kojima heterogenost dolazi do izražaja koriste se numerički modeli.

Numeričke metode

Numeričke metode su superiornije od analitičkih zbog mogućnosti rješavanja praktičnih problema. S njima se mogu dizajnirati komplicirane geometrije koje reflektiraju prirodne geološke i hidrogeološke uvjete, kontroliraju parametre u prostoru i vremenu, određuju realne početne i granične uvjete, i provode nelinearne odnose. Numeričke metode najčešće dijele vrijeme i prostor na manje dijelove, kao konačne diferencije, konačne elemente, i/ili konačne volumene, i preformuliraju kontinuiranu formu glavnih parcijalnih diferencijalnih jednadžbi u smislu sistema algebarskih jednadžbi.

Razvojem računalne tehnologije razvijeni su i mnogi numerički modeli koji mogu rješavati probleme kretanja vode, topline i onečišćivala u (ne)saturiranoj zoni. Jedan od najnaprednijih i najviše korištenih numeričkih modela je HYDRUS 1D (Šimůnek et al., 1998) koji se temelji na primjeni Galerkinovog tipa linearne metode konačnih elemenata. HYDRUS 1D model koristi se za simulacije kretanja vode i transport onečišćivala u (ne)saturiranom mediju u jednodimenzionalnoj ravnini. Matematički model toka vode baziran je na Richardovoj jednadžbi dok se transport onečišćivala bazira na jednadžbi advekcije i disperzije.

Ulazni parametri modeliranja su podaci na temelju kojih se definiraju uvjeti modela toka odnosno transporta onečišćivala. Oni predstavljaju osnovu za izradu modela. Ulazni parametri HYDRUS 1D programa su: početni i granični uvjeti domene toka odnosno transporta onečišćivala, geometrija domene modeliranja, hidraulička svojstva tla i parametri transporta onečišćivala.

Seuntjens et al. (2002) su promatrali kemijske i fizikalne parametre koji utječu na transport kadmija u pjeskovitim tlima. Za modeliranje transporta kadmija kroz tlo su koristili HYDRUS 1D model. Zaključci doneseni ovim radom su slijedeći: varijabilnost u obrocima taloženja utječe na maksimum otapanja kadmija iz profila tla; oscilacije u disperzivnosti utječu na koncentracije kadmija; varijabilnost u koeficijentu distribucije tlo-voda utječe na procese adsorpcije i desorpcije.

Šimunek & Bradford (2008) daju pregled razvoja i primjere velikog broja poznatih računalnih alata koji se koriste za istraživanje toka vode i transporta onečišćivala u

nesaturiranoj zoni. Osim HYDRUS 1D numeričkog modela postoji velik broj sličnih alata za izračun toka vode odnosno transporta onečišćivala u nesaturiranoj zoni. Ti alati uključuju analitičke modele za transport onečišćivala u tlu u podzemnoj vodi u okviru programa CXTFIT (Toride et al., 1995) i STANMOD (Šimunek et al., 1999) i alate, odnosno baze podataka za analizu ili procjenu hidrauličkih svojstava tla (RETC, van Genutchen et al., 1991., ROSETTA, Schaap et al., 2001 i UNSODA, Leij et al., 1999). Navedeni modeli pokrivaju veliki broj mogućnosti, od rješavanja relativno jednostavnih problema jednodimenzionalnog transporta onečišćivala do rješavanja složenih problema višedimenzionalnog toka i transporta onečišćivala, uključujući niz složenih biogeokemijskih reakcija. Primjer za ovakav tip reakcija je programski dodatak HP1 za rješavanje transporta glavnih kemijskih spojeva (Jacques & Šimunek, 2005), koji se može koristiti u sklopu softverskog paketa HYDRUS uz primjenu alata PHREEQC za modeliranje geokemijskih procesa (Parkhurst & Appelo, 1999).

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

3.1. Površinska raspodjela onečišćenja tala s potencijalno toksičnim metalima

Zagađenje u okolišu je promjena stanja okoliša koju izaziva bilo koja tvar ili energija koja je unešena, ispuštena ili odložena u tlo, vodu ili zrak u količinama koje onemogućavaju daljnje korištenje prirodnih resursa i koje štetno djeluju na okoliš. Onečišćenje u okolišu je prisutnost neke tvari ili energije u okolišu, u količinama kojima se mijenjaju korisna svojstva i kakvoća prirodnog resursa, međutim bez dokazanog štetnog utjecaja na okoliš, a daljnje korištenje prirodnog resursa je neograničeno ili uvjetno ograničeno. Onečišćenje s potencijalno toksičnim elementima može imati različite izvore kao što su industrija i rudarstvo, urbano-odlaganje otpada i poljoprivredne aktivnosti (Balderacchi et al., 2013). Glavne izvore onečišćenja potencijalno toksičnim elementima na području Zagrebačkog vodonosnika predstavljaju gradsko odlagalište otpada Jakuševec, industrija, ilegalna smetlišta, ilegalne šljunčare, ranžirni kolodvor i zrakoplovna luka Pleso.

Na području grada Zagreba i zagrebačkog vodonosnika provodila su se brojna istraživanja onečišćenja tala i sedimenata sa elementima u tragovima (Namjesnik et al., 1992; Namjesnik 1994; Durn et al., 1999; Romić, 2002; Romić & Romić,1998, 2003; Romić et al., 2004; Sollitto et al., 2010) u okviru različitih stručnih i znanstvenih projekata. Naša zemlja je bila uključena u projekt izrade geokemijske karte, s ciljem detekcije problema onečišćenja na regionalnoj razini (Halamić & Miko, 2009).

Za potrebe izrade geokemijskog atlasa Republike Hrvatske, ukupno 640 uzoraka površinskog sloja tla (0-25 cm) prikupljena su u središnjoj Hrvatskoj regiji pomoću sustavnog uzorkovanja na mreži od 5 km (Halamić & Miko, 2009). Autori su utvrdili da svi metali (tablica 3.1.), osim žive pokazuju veće vrijednosti od maksimalno dopuštenih koncentracija definiranih hrvatskim državnim propisima (NN 32/10).

Ukupno 420 uzoraka površinskog sloja tla (0-15 cm) uzorkovano je u Zagrebu i okolici pomoću sustavnog uzorkovanja na mreži od 2 km, s povećanjem gustoće uzorkovanja na 1 km u blizini urbanog dijela grada Zagreba (Namjesnik, 1994). Zaključci ovog rada su sljedeći: utjecaj antropogene urbane sredine na raspodjelu teških metala u tlima Zagreba uočljiv je samo za Hg, Pb i Zn (tablica 3.1.) dok zagađenje uzrokovano Cr, Ni i Mn nije utvrđeno.

Sollitto et al. (2010) prikupili su 916 uzoraka površinskog sloja tla (0-20 cm) u Zagrebačkoj županiji. Autori su koristili sustavno uzorkovanje na mreži od 2 km, s povećanjem gustoće uzorkovanja na 1 km u blizini urbanog dijela grada Zagreba. Autori su dokumentirali veće vrijednosti za kadmij, krom, bakar, nikal, olovo i cink (tablica 3.1.) od maksimalno dopuštenih koncentracija za poljoprivredna tla definiranih hrvatskim državnim propisima (NN 32/10). Skraćeni rezultati za potencijalno toksične elemente u tlima iz spomenutih istraživanja zajedno sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama elemenata u poljoprivrednim tlima prema pravilniku NN 32/10 prikazani su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Geokemijske vrijednosti površinskih tala za grad Zagreb i okolicu iz različitih istraživanja (podatci iz geokemijskog atlasa Hrvatske i maksimalno dozvoljene koncentracije elemenata prema pravilniku NN 32/10 korišteni su za usporedbu). Legenda:*pjeskovito tlo; **praškasto-ilovasto tlo; ***glinasto tlo.

	Pravilnik NN 32/10			Namjesnik. K. (1994)		Sollito et al. (2010)			Geokemijski atlas Republike Hrvatske Halamić & Miko (2009)					
	Hrvatska			Zagreb		Zagrebačka županija			Središnja Hrvatska			Hrvatska		
	Maksimalno dozvoljene koncentracije			Min	Maks.	Min	Maks	Med	Min	Maks	Med.	Min.	Maks	Med.
Elementi	*	**	***											
Cd (mg/kg)	0,5	1	2	0,01	22,5	0,02	4,94	0,31	0,2	9,4	0,2	0,2	15,5	0,4
Cr (mg/kg)	40	80	120	9	161	11,5	400	51,2	28	524	74	18	524	88,2
Cu (mg/kg)	60	90	120	-	-	3,64	1335	23,5	3	248	19	3	429	25,4
Hg (μg/kg)	0,5	1	1,5	18	1938	-	-	-	5	4535	50	5	4535	60
Ni (mg/kg)	30	50	75	4	651	0,7	488	29,7	12	427	33	9,2	427	47,5
Pb (mg/kg)	50	100	150	5	546	1	216	19,6	14	217	27	10	699	33
Zn (mg/kg)	60	150	200	12	1250	27,1	479	70,7	28	477	73	23	1432	88

3.2. Vertikalna raspodjela onečišćenja tala s potencijalno toksičnim metalima i njihov utjecaj na podzemnu vodu

Svojstva tla, zajedno s prirodom i vrstom onečišćujućih tvari, određuje zaštitu odnosno onečišćenje podzemnih voda. Ukupni unos štetnih metala (putem oborina, suhim taloženjem čestica, umjetnim i stajskim gnojem) i njihovo uklanjanje (crpljenje biljaka, ispiranje) bi trebalo biti u ravnoteži u sustavu tla (Moolenaar et al., 1997) inače povećanje onečišćenja tla može utjecati na podzemne vode.

Vertikalna raspodjela potencijalno toksičnih metala u tlu na zagrebačkom području opsežno je istraživana, uglavnom s ciljem da se pokuša definirati mobilnost određenih onečišćivala kroz tlo u podzemnu vodu.

Na zagrebačkom području istraživano je oko 70-ak vertikalnih profila tala. Za potrebe izrade geokemijske karte Hrvatske napravljena su 2 profila u jugozapadnom dijelu Zagreba (Halamić et al., 2003). Aljinović et al. (1995) izradili su studiju utjecaja površinske onečišćenosti na zagrebački vodonosnik u kojoj su obradili 4 profila. Zavod za melioracije Agronomskog fakulteta provodio je istraživanja onečišćenosti poljoprivrednih tala s elementima u tragovima u okviru više projekata (Romić et al., 2003; Romić et al., 2004; Romić et al., 2005). Romić et al. (2003) izrađuju studiju poljoprivredne proizvodnje na vodozaštitnim područjima grada Zagreba i Zagrebačke županije pri čemu su obradili sveukupno 28 profila. Romić et al. (2004) proveli su studiju stanja onečišćenja tala na prostoru Zagrebačke županije pri čemu je bio napravljen 31 profil. Romić et al., (2005) provode studiju održivosti agro-ekosustava na području grada Zagreba s obzirom na onečišćenost teškim metalima pri čemu su obradili 7 profila. Durn et al. (1997) izradili su studiju utjecaja mangana na podzemnu vodu i njeno crpljenje na području vodocrpilišta Petruševec.

Romić (2002) je u svojoj disertaciji obrađivala 12 profila pri čemu je uzimala uzorke tla po dubini pedoloških profila najzastupljenijih tipova tala, utvrđenih na temelju učinjenih terenskih istraživanja i pedološke karte Grada Zagreba i Zagrebačke županije (Bogunović et al., 1998). Od 12 obrađenih, 3 profila spadaju u dolinu rijeke Save. Dubina profila i debljina slojeva iz kojih su uzeti uzorci različiti su, ovisno o tipu tla i morfološkim značajkama. Rezultati navedenih istraživanja pokazuju da se koncentracija kadmija, željeza, mangana i nikla povećava s dubinom, dok koncentracije olova, cinka, kroma i bakra variraju.

U svrhu praćenja vodne bilance i analiziranja same procjedne vode 1995. godine na Kosnici (vodozaštitno područje zagrebačkog vodonosnika) su postavljeni lizimetri za

skupljanje i mjerenje količine procijeđene vode (Aljinović et al., 1995; Romić et al., 1995) na dvije dubine: na 55 cm (dubina rizosfere) i na kontaktu tla i šljunkovito-pjeskovite podloge. Terenska istraživanja i ugradba lizimetara na području odlagališta otpada Jakuševec započela su 19.07.1995. godine, a završila 21.08.1995 godine (Romić et al., 1995). U procjednim vodama lizimetara analizirani su Cu, Pb i Cd. Koncentracije analiziranih metala u perkolatima iz lizimetara bile su ispod maksimalno dopuštenih koncentracija prema pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10).

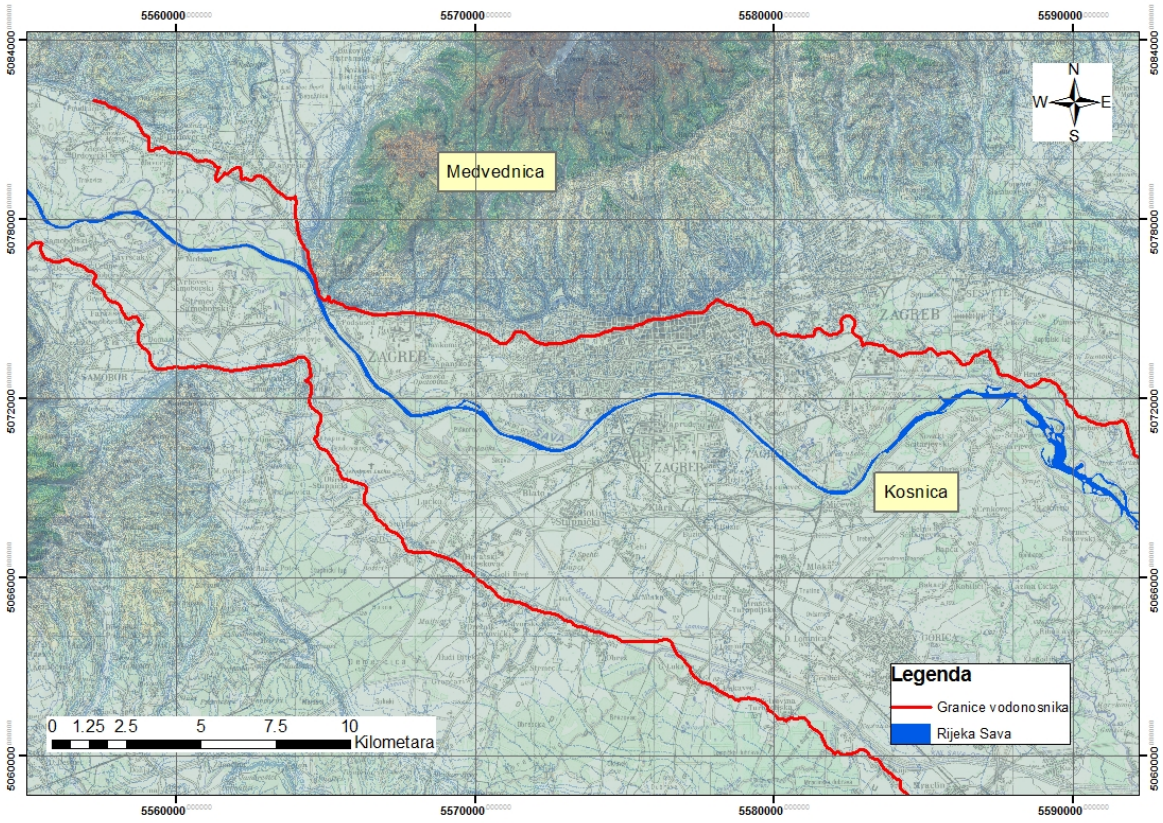
Vertačnik et al., (1997) postavili su tri pijezometra na području odlagališta otpada Jakuševec. Prilikom izrade pijezometara uzorkovali su 16 uzoraka aluvijalnih sedimenata. Rezultati ovih istraživanja ukazuju na ekstremno visoki udjel Ag u sloju povišenog vodnog lica te povišen sadržaj Cu, Ni i Zn.

Najveći dio istraživanja kakvoće podzemne vode, na pojedinačnim lokacijama u okviru zagrebačkog vodonosnog sustava, obuhvaćalo je istraživanje utjecaja odlagališta Jakuševec na podzemne vode (Nakić et al., 2001; Nakić, 2003; Nakić et al., 2007) te istraživanja na području budućeg crpilišta Črnkovec i Kosnica (Nakić, 2003). Na području odlagališta otpada Jakuševec, Nakić et al. (2007) promatrali su devet pijezometara udaljenih 50, 250 i 450 metara od ruba odlagališta Jakuševec. Autori su rezultatima navedenih istraživanja utvrdili da visoke koncentracije teških metala i vrlo jake geokemijske veze pokazuju da se u reduktivnim uvjetima aluvija metali snažno otpuštaju.

4. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

4.1. Geografske karakteristike istraživanog područja

Zagrebački vodonosnik (slika 4.1.) prostire se površinom od oko 350 km^2. Područje zagrebačkog vodonosnika nalazi se na zapadnom rubu Panonske zavale, prostirući se u prirodno heterogenom regijom kao što je prisavska regija.



Slika 4.1. Geografska karta zagrebačkog područja s granicama vodonosnika i lokacijom istraživanja.

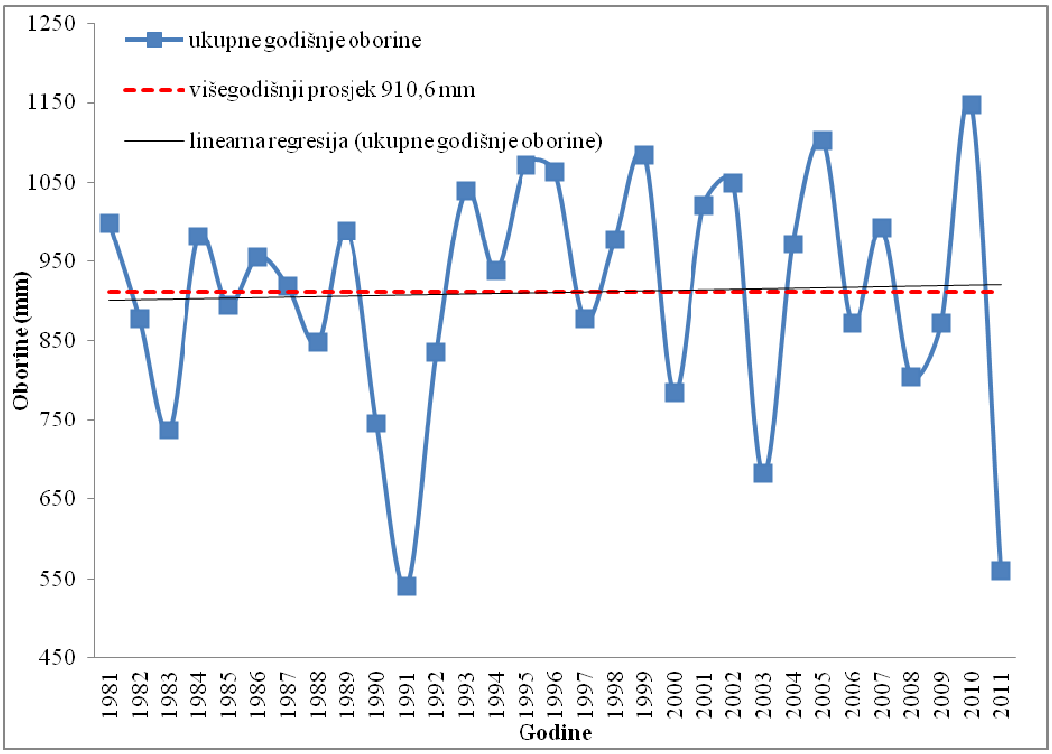
Dugačka i široka aluvijalna ravnica, koja se pruža pravcem sjeverozapad-jugoistok dominira područjem, a njenim središnjim dijelom protječe rijeka Sava koja ga drenira. Aluvijalna ravnica prelazi u nešto više pleistocenske terase i nanose. Iznad zagrebačke terase, potočne doline su rasjekle kosinu prigorskog područja, oblikujući rebrasti reljef. Nizinsko područje uz rijeku Savu naglo prelazi u brežuljkasti teren duboko ispresijecan vodotocima i uskim dolinama.

Klima istraživanog područja

Klima istraživanog područja klasificirana je kao umjereno kontinentalna (cfwbx prema köppen-ovom klimatskoj klasifikaciji) sa četiri odvojene sezone. Ljeta su vruća, a zime hladne, bez zamjetne suhe sezone. Srednja godišnja temperatura zraka zimi iznosi −0.5 °C dok je ljeti 22.0°C. Srednja godišnja količina oborina izračunata na osnovi desetogodišnjih mjerenja (1998-2008) iznosi 928 mm/god. (DHMZ). Klimatske karakteristike lokacije Kosnica biti će opisane na temelju podataka mjerenja dobivenih od Državnog hidrometeorološkog zavoda za obližnju lokaciju Zagreb-Pleso udaljenu oko 3.5 km.

Oborine

Raspored godišnjih količina oborina za meteorološku postaju Zagreb-Pleso u razdoblju od 1981.-2011. godine prikazan je na slici 4.2. Iz slike je vidljivo da godišnja količina oborina varira od 540 do 1147,5 mm, pri čemu prosječna godišnja količina iznosi 910,6 mm. U prosjeku najviše oborina padne u mjesecu lipnju (99,8 mm), a najmanje u veljači (51,1 mm). Detaljne vrijednosti srednjih godišnjih i mjesečnih količina oborina za meteorološku postaju Zagreb-Pleso u razdoblju od 1981.-2011. prikazane su u tablici 4.1.



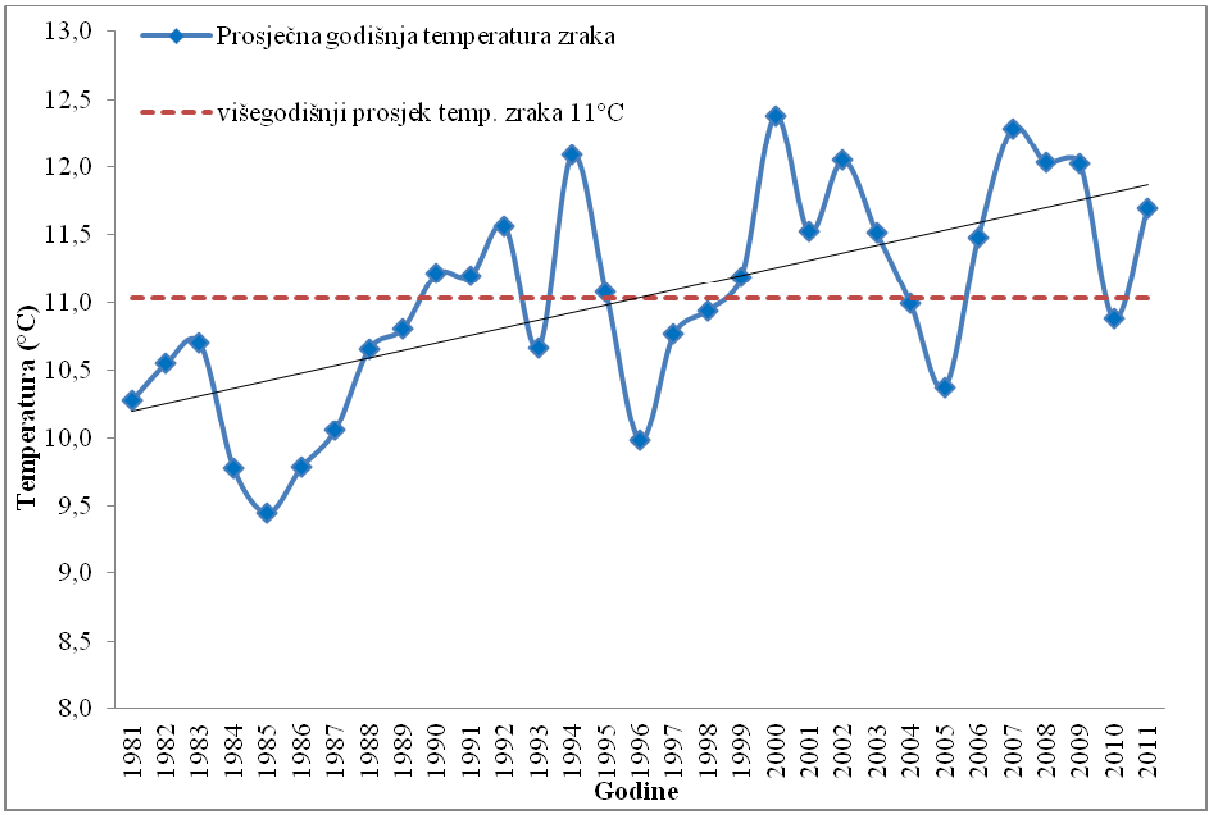
Slika 4.2. Ukupne godišnje oborine izmjerene na meteorološkoj postaji Zagreb-Pleso za razdoblje od 1981.do 2011. godine. (Izvor: DHMZ).

Tablica. 4.1. Mjesečne i godišnje količine oborina s meteorološke postaje Pleso izražene u mm.

Godina	Mjeseci												Suma
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
1981	37,9	72	85,7	17,6	135,5	144	39,1	67,7	105,4	60,1	66,7	166,5	998,2
1982	20,5	6,6	75,4	62,9	43,9	93,2	72,7	104,1	61,4	124,8	48,9	163,4	877,8
1983	39,2	111,5	98,7	14,7	53,3	89,3	39,3	70,7	66,2	94,1	23,8	36,7	737,5
1984	179	53,9	50,4	67,9	120,2	63,8	102,7	21,1	149	73,5	72,4	27,4	981,3
1985	48,6	41,7	104,9	81,8	86,2	177,9	38,1	68,6	35	4,6	143,4	63,9	894,7
1986	78,4	99,7	75,7	72,1	72,3	162	111,2	75,7	33,3	119,1	13,6	42,3	955,4
1987	88,7	82	41	56	97,4	81,7	53,2	69,7	86,1	67,4	153,5	41	917,7
1988	54,4	99,2	102,6	43,5	56,4	75,1	42	95,4	113,3	94,3	32,5	38,8	847,5
1989	4,7	35,7	52,1	61,1	156,8	126,5	122,9	252	76,9	23,2	35,1	42,1	989,1
1990	24,6	40,1	49,8	61,8	10,4	75,8	52,1	26,3	110,6	92,5	132,4	68,8	745,2
1991	55,9	44,5	30,9	40,4	118,3	45,1	86	118,9					540
1992	17,3	48,7	110,8	22	15,9	74,9	66,6	2,9	51,2	221,8	120,3	82,3	834,7
1993	12,6	5,9	38,5	74,7	48,6	97,8	44,8	103,3	142,6	158,9	188,3	123,3	1039,3
1994	36,4	34,7	44,8	108	49,7	155,6	55,9	151,9	53,8	114,2	30,9	102,1	938
1995	77	87,1	78,6	38,1	101,8	107,2	93,1	163,1	138,4	9	70,6	108	1072
1996	91,7	42,4	14,3	86,5	110,1	80,4	67,7	98	166,6	60,6	159,1	85,1	1062,5
1997	58,2	38,5	35,5	64,7	63,5	103,3	94,9	105,7	24,8	64,7	117,3	106,8	877,9
1998	29,4	1,8	61,5	60,8	86,5	95,3	123,8	101,1	142,3	131,9	80,2	62,2	976,8
1999	52,6	107,9	44,6	59,2	154,5	64,1	126,9	108,9	60,7	71,5	99,1	133,7	1083,7
2000	20,5	30,3	46,6	55,4	42,9	67,7	95,4	18,1	81	96,7	91,4	139	785
2001	91,4	18,2	127,4	88,3	94,3	113,2	82,8	35,4	211,6	7,2	114,7	36,7	1021,2
2002	19,7	53,7	36,5	175,3	97,5	94,5	105,8	105,9	98,6	99,1	83	79,7	1049,3
2003	76,2	37,5	8,1	24,8	67,7	54,1	59,6	32,1	114,9	118,1	57,8	30,7	681,6
2004	68,6	69	73,6	156,2	36,3	99,2	83,5	67,5	79,1	138,6	46	54,2	971,8
2005	27,7	73,9	56,2	70,8	82,9	85,8	201,9	176,1	87,3	30,7	73,5	135,2	1102
2006	53,8	41,2	72,1	130,5	94,5	29,9	88,4	195,2	64,9	4,8	60,2	35,9	871,4
2007	71,7	49,5	90	4	67,1	119,7	75,9	103,4	143,2	125,2	75,2	67,4	992,3
2008	10,4	8,2	101	35,9	43,7	180,1	54,9	72,8	54,7	73,3	70,3	99,8	805,1
2009	101,2	46,9	44,7	45,9	68,1	85,7	97,8	65,9	29,2	89,6	103	94	872
2010	94,3	88,6	91,8	60,5	110,5	137,4	47,6	103,4	180,3	45	116	72,1	1147,5
2011	10,9	12,4	32,9	43,2	44,4	113	55,4	20,4	58,7	79,8	1	88,2	560,3
Sr. vrij.	53,3	51,1	63,8	64,0	78,4	99,8	80,1	90,4	94,0	83,1	82,7	80,9	
Min	4,7	1,8	8,1	4	10,4	29,9	38,1	2,9	24,8	4,6	1	27,4	
Maks.	179	111,5	127,4	175,3	156,8	180,1	201,9	252	211,6	221,8	188,3	166,5	
St.dev.	37,1	31,1	30,0	38,2	37,0	37,0	35,1	55,6	48,0	49,7	45,7	40,2	

Temperatura zraka

Slika 4.3. prikazuje srednje godišnje vrijednosti temperature zraka za razdoblje od 1981-2011. godine za meteorološku postaju Zagreb-Pleso. Na meteorološkoj postaji Zagreb-Pleso, srednja godišnja temperatura zraka iznosi 11 °C, pri čemu godišnja temperatura varira od 9,5 do 12,4 °C. Srednja je mjesečna temperatura zraka u prosjeku najveća u srpnju (21,6 °C), a najmanja u siječnju (0 °C). Detaljne vrijednosti srednjih godišnjih i mjesečnih vrijednosti temperatura zraka za meteorološku postaju Zagreb-Pleso u razdoblju od 1981.-2011. prikazane su u tablici 4.2.



Slika 4.3. Srednje godišnje temperature izmjerene na meteorološkoj postaji Zagreb-Pleso za razdoblje od 1981. do 2011. godine. (Izvor: DHMZ).

Tablica 4.2. Srednja mjesečna i godišnja temperatura zraka s meteorološke postaje Zagreb-Pleso izražene u °C.

Godina	Mjeseci												Sr. vrij.
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
1981	-2.9	-0.3	8.5	10.7	15.2	19	20.2	19.6	16.4	12.3	4.3	0.4	10.3
1982	-2.1	-0.9	5.2	8.2	15.8	20	21.3	19.6	18.4	11.4	5.5	4.2	10.6
1983	2.2	-1.4	6.7	13	17	18.8	22.8	20.4	15.9	10.3	2.4	0.3	10.7
1984	-0.7	-0.2	5	10	13.9	17.6	18.8	18.7	15.9	11.8	5.5	1	9.8
1985	-6	-4.4	4.9	10.6	16.6	17	21	20.3	16.1	9.7	3.2	4.4	9.5
1986	0.5	-3.5	2.9	11.4	18.2	17.8	19.7	20.8	15.2	9.6	5.3	-0.5	9.8
1987	-3.6	1	1.6	11.3	14	18.9	22.1	18.9	18.9	11.7	4.8	1.1	10.1
1988	3.7	3.8	5.7	10.2	15.9	18.3	22.4	20.6	16	10.1	0.7	0.5	10.7
1989	-1.1	3.9	9.3	11.9	14.8	17.2	21.2	20.2	15.7	10.1	3.8	2.7	10.8
1990	-0.2	6.2	9.2	10.3	16.9	18.8	20.6	20.5	14.7	11	5.5	1.1	11.2
1991	1.2	-2.9	8.4	9.2	12.4	18.9	22.2	20.2					11.2
1992	1.1	3.6	6.3	11.6	16.2	19.3	21.5	24	16.9	10.2	6.8	1.3	11.6
1993	0.6	0.1	5.6	11.5	17.8	19.7	20.8	21.1	15.7	11.9	2.1	1.1	10.7
1994	3.3	2.5	10.3	11.2	16	19.7	22.9	22.4	18.4	8.9	7.7	1.8	12.1
1995	0.8	5.4	5.5	11.9	15.6	18.2	23	19.6	15	11.8	4.8	1.3	11.1
1996	-1.2	-1	3.3	10.9	17	20.5	19.6	20.2	13.4	11.4	7.6	-1.9	10.0
1997	-1.1	4	6.6	8.1	17.2	20.2	20.5	20.4	16.1	9	5.5	2.7	10.8
1998	3.1	4.7	5.2	12.4	15.9	20.6	21.6	21.1	15.7	11.4	3.4	-3.8	10.9
1999	0.3	0.7	8.3	12.2	16.8	19.9	21.4	20.8	18.3	11.6	3.2	0.8	11.2
2000	-2.5	4.3	7.5	14.2	17.3	21.6	20.5	22.8	16.5	12.9	9.2	4.3	12.4
2001	3.7	4.4	9.9	10.7	17.8	18.4	22	22.3	14.4	14	3.1	-2.4	11.5
2002	-0.1	5.9	8.6	10.6	18.1	21.1	21.5	20.9	15.2	11.2	9.7	1.9	12.1
2003	-1.8	-2.7	7.1	10.7	19.4	24	23.1	24.5	15.5	9.2	7.8	1.4	11.5
2004	-0.6	2.5	5.3	11.5	14.7	19.2	21.1	21	16	13	6.6	1.6	11.0
2005	-0.7	-2.2	5	11.4	16.7	19.9	21.4	18.8	16.7	11.6	4.9	1	10.4
2006	-1.7	1.2	5	12.3	15.8	20.5	23.4	18.9	17.5	12.9	8.4	3.6	11.5
2007	5.6	6.6	8.7	14	17.9	21.7	22.6	21.2	14.5	10	4.4	0.2	12.3
2008	1.8	4.4	7.1	11.9	17.1	21.1	22	21.4	15.3	12.3	7.2	2.8	12.0
2009	-1.6	2.7	7.1	14.4	18.2	19.5	22.3	22.6	18.3	11.2	7.4	2.2	12.0
2010	-0.9	1.5	6.4	12	16	20.3	23.3	21	14.9	8.9	8.2	-1	10.9
2011	1.6	0.9	6.9	13.2	16.8	20.6	21.9	22.9	19.7	10	2.6	3.2	11.7
Sr. Vrij.	0.02	1.6	6.6	11.4	16.4	19.6	21.6	20.9	16.2	11.0	5.4	1.2	11.0
Min.	-6	-4.4	1.6	8.1	12.4	17	18.8	18.7	13.4	8.9	0.7	-3.8	
Maks.	5.6	6.6	10.3	14.4	19.4	24	23.4	24.5	19.7	14	9.7	4.4	
St.dev.	2.4	3.1	2.1	1.5	1.5	1.5	1.1	1.4	1.5	1.3	2.3	1.9	

Evapotranspiracija

Evapotranspiracija podrazumijeva ukupno isparavanje s promatranog područja, a obuhvaća isparavanje s vodene površine, s površine tla i transpiraciju biljaka (Bačani, 2006). Stvarna evapotranspiracija je ona transpiracija koja se realno događa. Za izračunavanje srednje godišnje stvarne evapotranspiracije često se koristi jednadžba Turc-a (1953):

$$E_T = \frac{P}{\sqrt{0{,}9 + \frac{P^2}{L^2}}} \qquad (4\text{-}1)$$

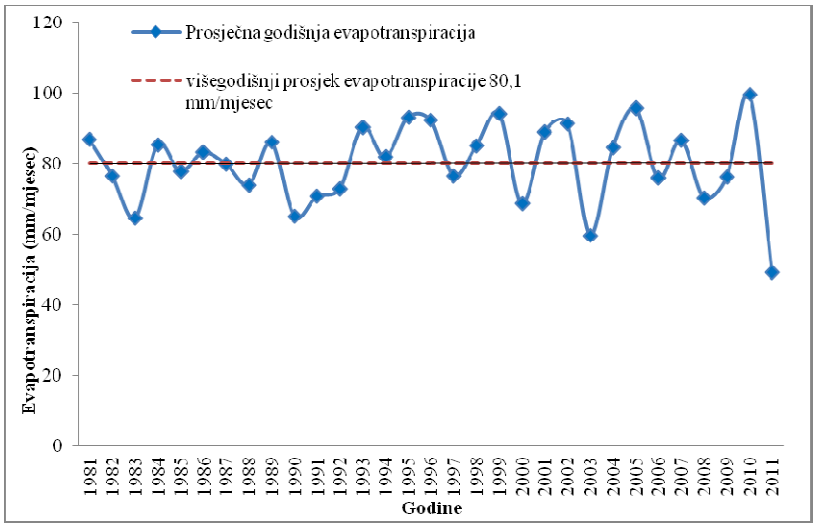
gdje je:

P- visina srednjih godišnjih oborina (mm);

$L=300+25T+0{,}05T^3$;

T-srednja godišnja temperatura zraka (°C).

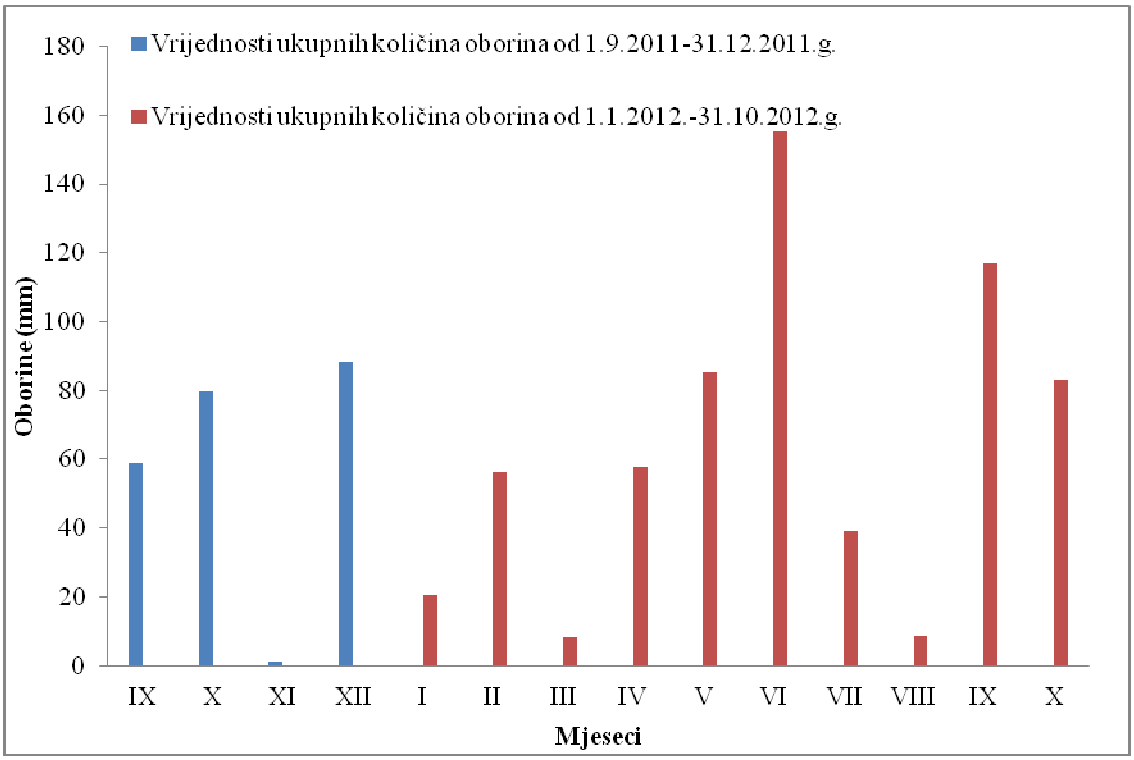
Slika 4.4. prikazuje izračunate srednje godišnje vrijednosti evapotranspiracije na temelju izmjerenih godišnjih oborina i temperatura s meteorološke postaje Zagreb-Pleso za razdoblje od 1981-2011. godine. Srednja vrijednost evapotranspiracije iznosi 80,1 mm/mjesec, pri čemu godišnja evapotranspiracija varira od 49,1 do 99,6 mm/mjesec. Srednja je mjesečna evapotranspiracija u prosjeku najveća u lipnju (104,8 mm/mjesec), a najmanja u veljači (53,2 mm/mjesec).



Slika 4.4. Izračunate srednje godišnje vrijednosti evapotranspiracije za podatke oborina i temperatura na meteorološkoj postaji Zagreb-Pleso za razdoblje od 1981. do 2011. godine. (Izvor: DHMZ).

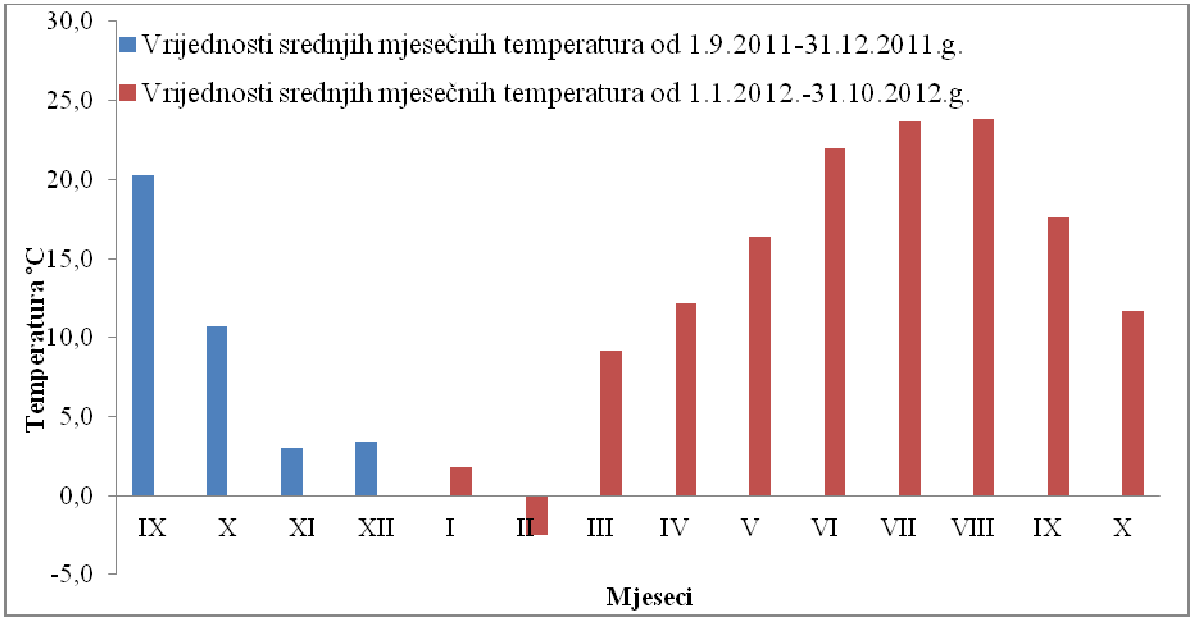
Meteorološki podaci za istraživano razdoblje

U razdoblju monitoringa (1.9. - 31.12.2011.g.), najveća količina oborina na meteorološkoj postaji Zagreb-Pleso koja je od istraživane lokacije udaljena 3,5 km zračne linije pala je u lipnju 2012. godine (155,3 mm), dok je najmanje oborina palo u studenom 2011. godine (1,0 mm). Na slici 4.5. su prikazane vrijednosti ukupnih mjesečnih oborina za razdoblje monitoringa.



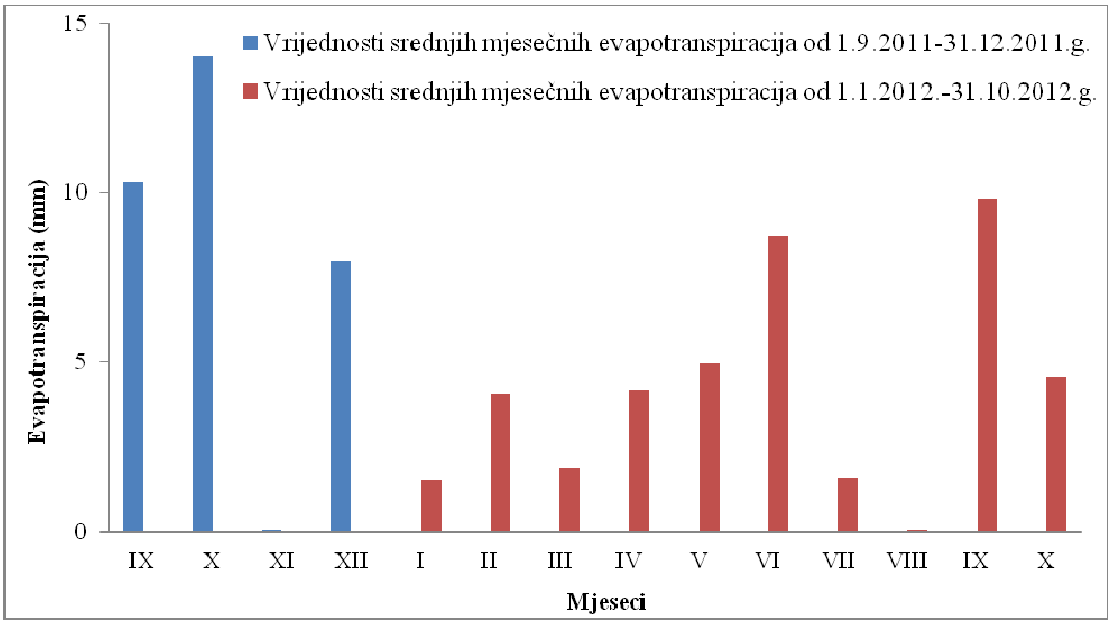
Slika 4.5. Raspored i količina oborina na meteorološkoj postaji Zagreb-Pleso u istraživanom razdoblju. (Izvor: DHMZ).

Najviša mjesečna prosječna temperatura zraka izmjerena je u kolovozu 2012. godine (23,8 °C), a najniža prosječna temperatura izmjerena je u veljači 2012. godine (-2,5 °C). Na slici 4.6. su prikazane vrijednosti srednjih mjesečnih temperatura zraka za razdoblje monitoringa.



Slika 4.6. Srednje mjesečne temperature zraka na meteorološkoj postaji Zagreb-Pleso u istraživanom razdoblju. (Izvor: DHMZ).

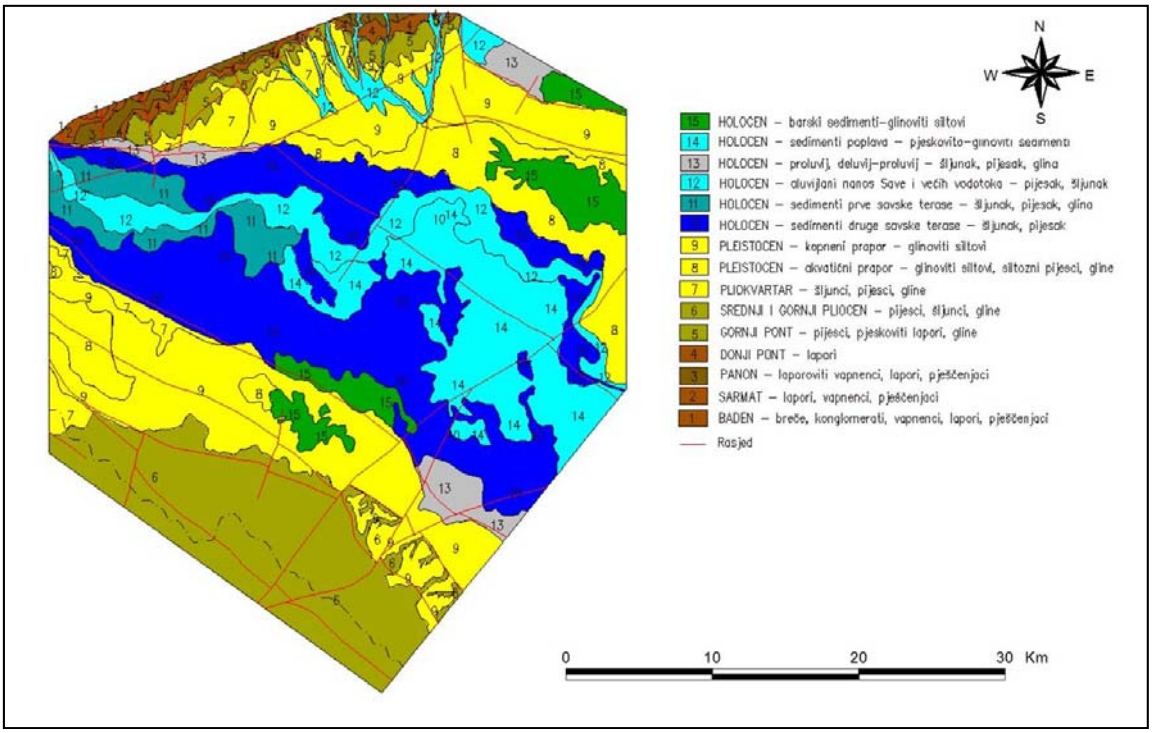
Najveća izračunata vrijednost evapotranspiracije je u listopadu 2011. godine (14,0 mm), a najniža izračunata vrijednost evapotranspiracije je u studenom 2011. godine (0,1 mm). Na slici 4.7. su prikazane izračunate srednje vrijednosti mjesečne evapotranspiracije za razdoblje monitoringa.



Slika 4.7. Izračunate srednje vrijednosti mjesečne evapotranspiracije prema podatcima oborina i temperatura na meteorološkoj postaji Zagreb-Pleso u istraživanom razdoblju (Izvor: DHMZ).

4.2. Geološki pregled istraživanog područja

Područjem istraživanja (slika 4.8.) dominiraju tri tipa naslaga: pijesci, šljunci i prahovi/prahovite gline, taloženi uglavnom tijekom pleistocena i holocena (Gorjanović-Kramberger, 1908; Šimunić & Basch, 1975; Hernitz, et al., 1981; Basch, 1983; Šimunić et al., 1988; Velić & Saftić, 1991; Velić & Durn, 1993).



Slika. 4.8. Modificirana geološka karta Grada Zagreba i Zagrebačke županije (Bačani & Šparica, 2001). Granice holocena i pleistocena podudaraju se s granicama zagrebačkog vodonosnika.

Pleistocen

Za vrijeme starijeg pleistocena taloženi su prahovi/prahovite gline, u kojima se sporadično pojavljuju leće šljunka. Šljunak je bio donašan tekućicama, najčešće bujicama u jezersku plitkovodnu sredinu (Velić & Durn, 1993). Tijekom srednjeg i mlađeg pleistocena taložili su se pijesci, prahovi i gline, a u vrijeme zatopljenja površinski dijelovi tih sedimenata bili su izloženi pedogenetskim procesima (Velić & Saftić, 1991; Velić & Durn, 1993).

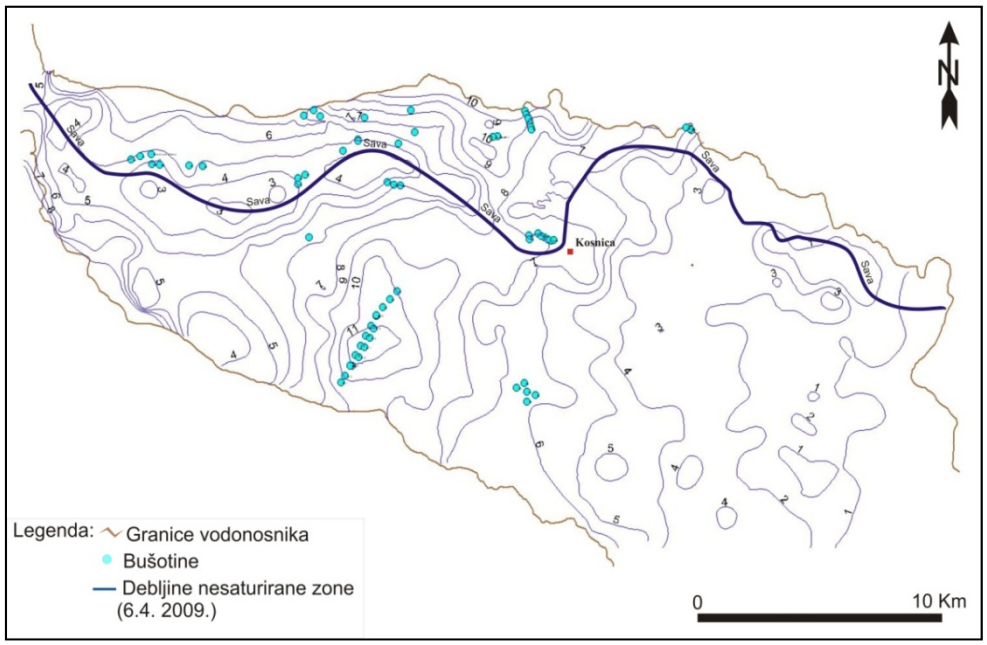
Holocen

Početkom holocena reaktiviranje pokreta na rasjedima dinarskog pružanja omogućilo je prodor rijeke Save i s tim u vezi taloženje debele serije fluvijalnih (deluvijalno-proluvijalnih) sedimenata. Litološki sastav sedimenata u najužoj je vezi sa sastavom stijena koje leže u njihovom neposrednom zaleđu. Geomorfološki oblici riječnih terasa Save, nastali su kao produkt akumulacijskog i erozijskog djelovanja vodenog toka u holocenu (Basch,

1983). Sedimente prve i druge savske terase šljunci, pijesci i naizmjence pjeskovite ili siltozne gline. Naslage su nesortirane, najčešće neuslojene. Šljunci čije su valutice izgrađene od različitih stijenskih materijala (vapnenci, dolomiti, magmatiti i dr.) redovito su pomiješani sa pijescima. Valutice su pretežno zaobljene, jajolike, izdužene, ali ima i slabozaobljenih. Pijesci su različito granulirani, u nekim dijelovima krupnozrnati, dok u nekim dijelovima sitnozrnati sa lećama siltoznih glina.

Nesaturirana zona istražnog područja

Nesaturirana zona zagrebačkog vodonosnika nalazi se u vršnom dijelu holocenskih naslaga. Debljina joj varira od 8 metara u SZ dijelu do 2 metra u JI dijelu (slika 4.9.). Šljunci i pijesci su najzastupljenije naslage uz sporadično pojavljivanje proslojaka glina. Gornji dio zone izgrađuje siltozni do pjeskoviti materijali, dok je donji dio zastupljen šljuncima. U nekim dijelovima uočavaju se proslojci glina.



Slika 4.9. Nesaturirana zona zagrebačkog vodonosnika sa lokacijom istražnog područja (modificirano prema Ružičić et al., 2012).

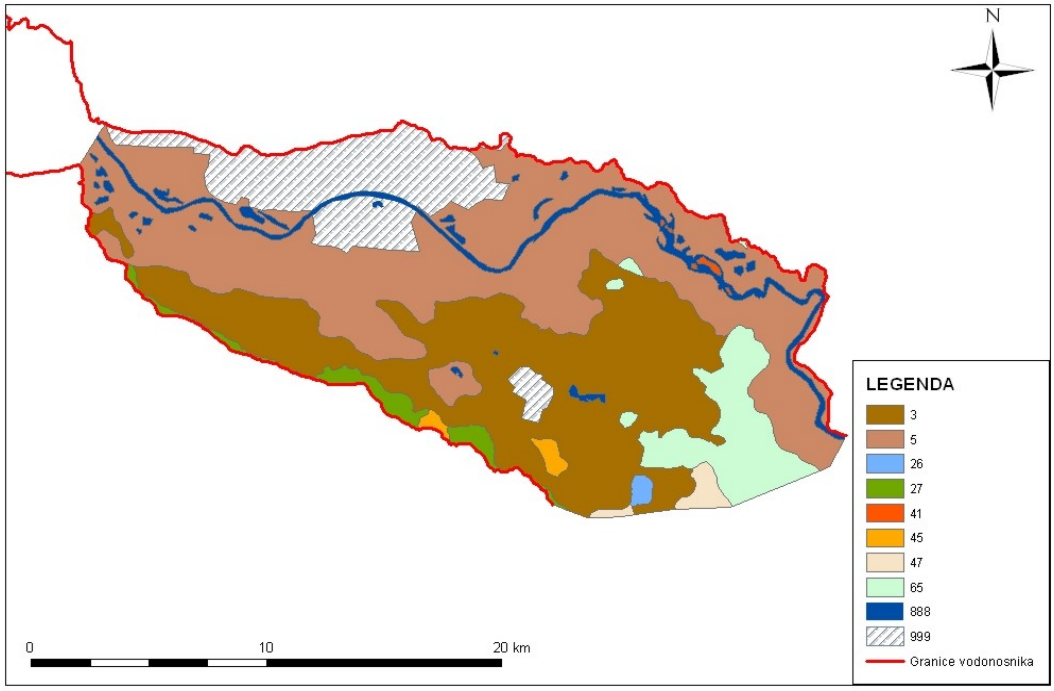
4.3. Hidrogeološke značajke šireg i užeg područja budućeg vodocrpilišta Kosnica

Zagrebački vodonosnik je otvoreni vodonosnik čije rubne granice čine u hidrauličkom smislu nepropusna granica na sjeveru, granica dotjecanja na zapadu, granica dotjecanja (slabe i ne do kraja poznate propusnosti) na jugu te granica otjecanja na istoku. Krovinu vodonosnika čini vodna ploha koja je u kontaktu s rijekom Savom. Sava je svojim koritom usječena u aluvijalne holocenske naslage koje su dominantno zastupljene šljuncima izrazito visoke hidrauličke vodljivosti i čine glavni vodonosni sloj. Analizom karata ekvipotencijala utvrđeno je

da Sava za vrijeme visokih vodostaja napaja vodonosnik duž cijelog toka na području zagrebačkog vodonosnika, dok za vrijeme srednjih i niskih vodostaja na pojedinim dijelovima toka dolazi do dreniranja vodonosnika što nepovoljno utječe na razine podzemne vode, a time i na raspoložive količine za vrijeme dužih sušnih razdoblja (Posavec, 2006). Na temelju rezultata provedene analize karata ekvipotencijala zaključeno je da na području vodocrpilišta Kosnica Sava dominantno napaja vodonosnik. Prema Barišić (2013), očekivani mogući raspon smjerova toka vode na području vodocrpilišta Kosnica je od sjeveroistoka do jugoistoka ovisno o vodostaju Save, a što je u skladu s prethodno provedenom analizom karata ekvipotencijala. Dominantni smjer toka podzemne vode na području vodocrpilišta Kosnica koji je određen analizom trajanja razina podzemne vode (Barišić, 2013), identificiran je u smjeru sjeveroistoka. Napajanje vodonosnika se generalno u najvećoj mjeri ostvaruje: (1) infiltracijom iz rijeke Save; (2) infiltracijom oborina; (3) infiltracijom iz propusne vodoopskrbne i kanalizacijske mreže; (4) dotjecanjem po zapadnoj granici iz susjednog samoborskog vodonosnika; te (5) dotjecanjem po južnoj granici vodonosnika s područja Vukomeričkih Gorica (Posavec, 2006). Na području budućeg vodocrpilišta Kosnica napajanje vodonosnika se dominantno ostvaruje iz rijeke Save, a što je zaključak koji proizlazi iz analiza karata ekvipotencijala (Posavec, 2006) kao i analize dominantnih smjerova toka podzemne vode (Barišić, 2013). Napajanje podzemne vode iz Save u najvećoj mjeri ovisi o riječnom toku (tj. protoku, brzini toka, trajanju i učestalosti vodostaja te temperaturi koja utječe na hidrauličku vodljivost naslaga na dnu rijeke), koritu Save (tj. širini korita te debljini i hidrauličkoj vodljivosti naslaga na dnu Save) i vodonosnom sloju (tj. razini podzemne vode i parametrima vodonosnika) (Posavec, 2005). Kvartarne naslage zagrebačkog vodonosnog sustava mogu se s hidrogeološkog aspekta, uvažavajući litofacijesne karakteristike sredine, podijeliti na tri osnovne cjeline: krovinu vodonosnog sustava, plitki holocenski vodonosni sloj te dublje vodonosne slojeve, srednje-gornjo-pleistocenske starosti (Nakić, 2003). Debljina vodonosnog sustava, koji se na području vodocrpilišta Kosnica sastoji od tri sloja koja su međusobno odvojena proslojkom gline i prašinastim pijeskom s primjesom gline, je oko 90 m. Gornji vodonosni sloj je otvorenog tipa i ima debljinu oko 27 m, dok drugi i treći imaju debljinu oko 30 m i poluzatvorenog su tipa. U zapadnim predjelima vodonosnika hidraulička vodljivost je vrlo visoka i premašuje 3000 m/dan, dok dalje prema istoku opada pa tako kod Črnkovca iznosi oko 2000 m/dan, a nešto istočnije i manje od 1000 m/dan (Urumović & Mihelčić, 2000). Transmisivnost vodonosnika na području Kosnice, određena pokusnim crpljenjem izvedenih zdenaca i interpretacijom rezultata crpljenja, iznosi 10000 m^2/dan (Vukojević et al., 2011).

4.4. Pedološke značajke istraživanog područja

Za potrebe prikaza pedoloških značajki zagrebačkog vodnosnika, izrađen je isječak pedološke karte iz digitalne „Pedološke karte Republike Hrvatske mjerila 1:300.000“ (izvor: Bogunović et al., 1996). Isječak pedološke karte za područje Zagrebačkog vodonosnika prikazuje se na slici 4.10., a legenda karte u tablici 4.3.



Slika 4.10. Isječak pedološke karte unutar zagrebačkog vodonosnika.

Daljnjom analizom pedološke karte i njezine legende, utvrđeno je javljanje osam kartiranih jedinica tala, od kojih su dominantno zastupljene jedinice broj 3, 5 i 65. Kartirane jedinice tla predstavljaju zemljišne kombinacije koje se sastoje od više sistematskih jedinica tla. Na temelju zastupljenosti pojedinih sistematskih jedinica tla i ukupne površine kartiranih jedinica, utvrđena je površina pojedinih tipova tala. Temeljem toga je utvrđeno da na istraživanom području dominantno prevladavaju tri tipa tla i to: aluvijalno tlo, močvarno-glejno tlo i eutrično smeđe tlo na holocenskim nanosima (slika 4.10.), zbog čega će u daljnjem tekstu biti prikazane njihove osnovne značajke.

Ovdje se napominje da se istraživana lokacija Kosnica nalazi se unutar aluvijalnih tala koja pokrivaju oko 41% površine zagrebačkog vodonosnika.

Tablica 4.3. Pedokartografske jedinice i njihova zastupljenost na području zagrebačkog vodonosnika.

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

Aluvijalno tlo

Aluvijalno tlo pripada odjelu hidromorfnih tala zbog prekomjernog vlaženja uzrokovanog poplavama. Nastaju uz veće vodotoke i rijeke kao što je i rijeka Sava. Ovdje se posebno napominje da aluvijalna tla na području Zagrebačkog vodonosnika nisu plavljena od kada je izgrađeni nasip. S obzirom da su prema stupnju razvoja još uvijek to nerazvijena tla, svrstavaju se i dalje u aluvijalna tla iako dakle već oko 50 godina nisu plavljena. Građa profila im je (A)-I-II-III. Obilježavaju ih vrlo povoljna fizikalna i kemijska svojstva pa se gotovo sva koriste u intenzivnoj poljoprivrednoj proizvodnji. Tijekom godine razina podzemne vode kod ovih tala varira prosječno od 1-3 m dubine, što karakterizira semiglejni način vlaženja.

Eutrično smeđe tlo

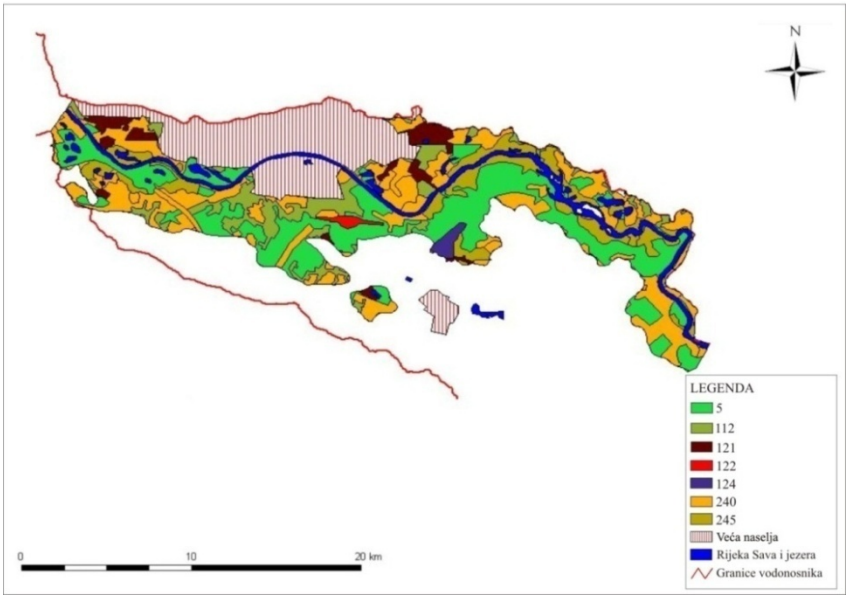
Eutrično smeđe tlo pripada odjelu automorfnih tala. Genezu i evoluciju tih tala obilježava vlaženje isključivo oborinama bez stagniranja vode (Husnjak, 2012). Eutrično smeđe tlo pripada kambičnoj klasi tla, s karakterističnom građom profila A–(B)v-C. Na području Zagrebačkog vodonosnika razvijeno je samo na aluvijalnim ilovastim nanosima. Ponegdje je oglejeno podzemnom vodom, ali koja ne dopire u gornjih 1,0 m dubine tla. Humusno akumulativni horizont nalazi se neposredno iznad kambičnog (B)v horizonta nastalog metamorfozom in situ, odnosno raspadanjem primarnih minerala i procesom argilogeneze. Tekstura ovog tla varira od praškasto ilovaste do rjeđe glinasto ilovaste. Obilježava ga slabo kisela reakcija tla, te povoljni vodozračni odnosi. Svrstava ga se među najpogodnija tla za poljoprivredu.

Močvarno glejno

Močvarno glejno tlo na istraživanom području zastupljeno je dominantno s podtipom vertično. To je hidromorfno tlo, koje pripada glejnoj klasi tala. Karakteristično za njega je građa profila Aa-Gr, pri čemu se ispod humusno akumulativnog horizonta nalazi glejni redukcijski horizont. Geneza ovog tla uvjetovana je učestalim prekomjernim vlaženjem podzemnom i/ili površinskom vodom koja stagnira na redukcijskom horizontu. Pojava ovog tla vezana je za prije svega za udubljene forme reljefa sa visokom podzemnom vodom ili obilnim vlaženjem dodatnom površinskom- poplavnom vodom. Kemijska svojstva ovog tla su relativno povoljna, dok su fizikalna svojstva vrlo nepovoljna, prije svega zbog velikog sadržaja glinastih čestica, vertičnih svojstava i iznimno loših vodozračnih odnosa. Nije pogodno za poljoprivredu te ga se predlaže ostaviti pod prirodnom vegetacijom.

4.5. Upotreba zemljišta

Na temelju CORINE (European Environment Agency, 2006b) baze podataka o različitoj upotrebi zemljišta Republike Hrvatske te s isječkom pedološke karte zagrebačkog vodonosnika (slika 4.10.) izrađena je karta načina korištenja zemljišta na području aluvijalnog tla unutar granica zagrebačkog vodonosnika (slika 4.11.). U obzir su uzeta samo aluvijalna tla budući da se istraživanja u ovom radu odnose na aluvijalno tlo. Na karti su posebno izdvojena veća naselja, te vodene površine (rijeka Sava i jezera) koja nisu uzeta u proračun površina. Temeljem navedene karte izvršena je inventarizacija površina prikazana u tablici 4.4.



Slika 4.11. Način korištenja zemljišta na području aluvijalnog tla unutar granica zagrebačkog vodonosnika.

Tablica 4.4. Površina klasa načina korištenja zemljišta na području aluvijalnog tla unutar granica zagrebačkog vodonosnika. (Udjeli pojedinog načina korištenja tla u odnosu na: A –ukupnu površinu aluvijalnog tla na zagrebačkom vodonosniku; B – ukupnu površinu zagrebačkog vodonosnika).

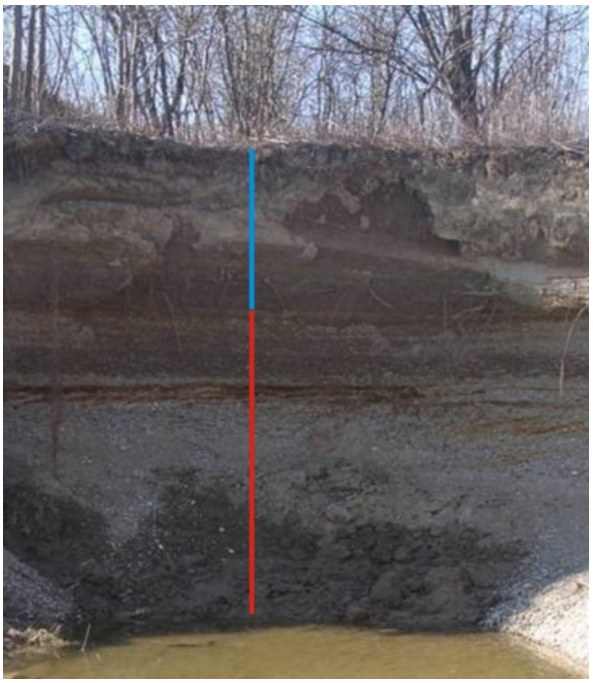
Broj kartirane jedinice	Način korištenja	Površina		
		km^2	A %	B %
5	Bez upotrebe	42,80	29,97	12,28
112	Manja naselja	17,91	12,54	5,14
121	Industrijske zone	14,10	9,88	4,05
122	Ranžirni kolodvor	1,00	0,70	0,29
124	Zračna luka	1,55	1,09	0,45
240	Poljoprivredne površine	46,69	32,70	13,41
254	Šume	18,71	13,10	5,37
Ukupno		**142,76**	**99,97**	**41**

5. METODE ISTRAŽIVANJA

5.1. Terenska istraživanja

Uzorkovanje porušenih uzoraka tla/sedimenata s sedimentološko-pedološkog profila

Lokacija Kosnica odabrana je iz više razloga. Prvi razlog je zbog neistraženosti lokacije (45°46' N; 16°05' E) na kojoj je bio najbolje razvijen profil nesaturirane zone u šljunčari (slika 5.1.). Drugi je zbog njenog smještaja unutar granica regionalnog vodocrpilišta Kosnica. Treći razlog je blizina različitih izvora onečišćenja potencijalno toksičnim elementima: zračna luka Pleso (3,5 km), autocesta (250 m), gradsko odlagalište smeća Jakuševec (4,5 km), intenzivna poljoprivreda te različita divlja odlagališta na udaljenosti par metara od profila.

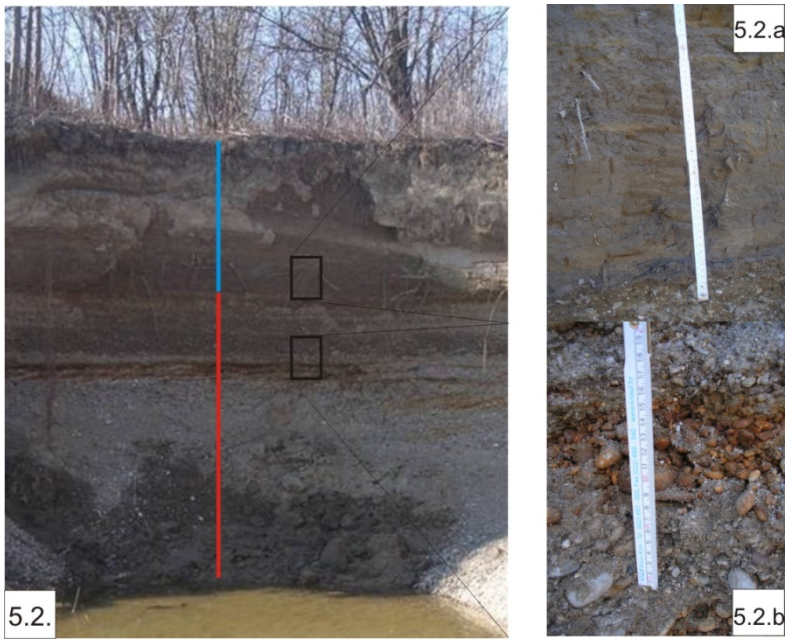


Slika 5.1. Sedimentološko-pedološki profil u nesaturiranoj zoni (modificirano prema Ružičić et al., 2012). *Legenda: Plava linija– tlo (oko 2 m); crvena linija – šljunci i pijesci (oko 3,5 m).*

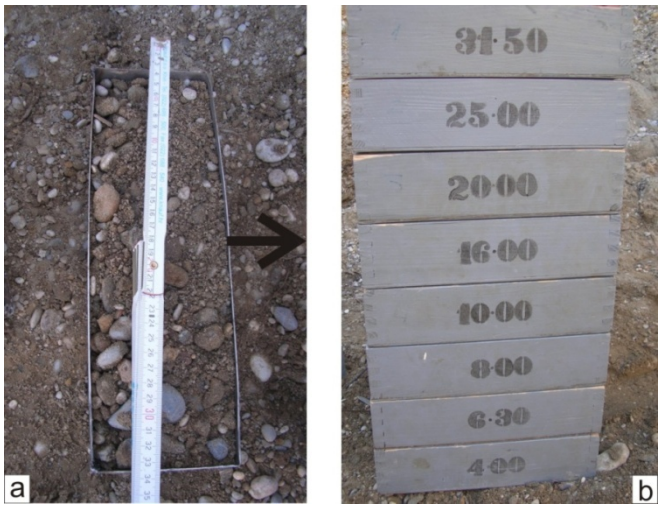
Za laboratorijska istraživanja sakupljeni su uzorci tla i nevezanih sedimenata iz nesaturirane zone s profila Kosnica. Uzorkovanje je provedeno sukladno terenskom opisu i odredbi tla i nevezanog sedimenta. Treba naglasiti da je zbog izuzetno nekonsolidiranog materijala uzorkovanje u donjem dijelu profila bilo otežano.

Uzorkovanje je podijeljeno u dva dijela: a) gornji dio profila; b) donji dio profila. Gornji dio profila je uzorkovan s plastičnom lopaticom od vrha profila prema dnu u intervalima, 0-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm, 60-80 cm, 80-100 cm, 100-120 cm, 120-140 cm,

140-160 cm, 160-190 cm (slika 5.2a.). Po intervalu je uzeto oko 2 kilograma zemljišnog materijala za laboratorijske analize. S donjeg dijela profila ukupno je uzeto 4 uzorka sedimenta u intervalima, 190-260 cm (slika 5.2.b), 260-360 cm, 360-410 cm i 410-460 cm. Granulometrijska analiza (promjer zrna od 31,5 mm do 4 mm) napravljena je na uzorcima iz donjeg dijela profila na terenu (slika 5.3.).



Slika 5.2. Otvoreni profil nesaturirane zone: a) tlo, mjerilo oko 40 cm; b) šljunci s pijescima, mjerilo duljine 20 cm.



Slika 5.3. Terenska analiza granulometrijskog sastava a) kutija sa uzorkom sedimenta,b) sita za terensko sijanje.

Uzorkovanje uzoraka tla s pedološkog profila

Pedološka jama dubine 210 cm (slika 5.4.) napravljena je u neposrednoj blizini opisanog i uzorkovanog sedimentološko-pedološkog profila zbog urušavanja uzrokovanog nestabilnošću krupnog nekonsolidiranog sedimenta u donjem dijelu profila. U jami je napravljena detaljna determinacija i klasifikacija tala. Ukupno je izdvojeno sedam horizonata tla. Svaki pojedini horizont je uzorkovan za potrebe laboratorijskih analiza. Pedološka jama iskopana je i za potrebe terenskog određivanja disperzije, te ugrađivanja terenskih instrumenata za praćenje parametara tla koji služe kalibraciji modela toka vode i transporta onečišćivala kroz nesaturiranu zonu.

Slika 5.4. Pedološka jama, mjerilo dubine 210 cm.

S pedološkog profila unutar pedološke jame uzeti su porušeni i neporušeni uzorci. Ukupno je uzeto 6 porušenih uzoraka po horizontima tla. Uzorci su uzeti za laboratorijsko određivanje sljedećih parametara: ditionit topivo željezo i mangan, udjel karbonata, granulometrijske analize, kapacitet kationske zamjene, mineraloške analize, ekstrakcija uzoraka zlatotopkom, sekvencijska ekstrakcija, pH, električna vodljivost, koeficijent distribucije (*Kd*). Neporušeni uzorci uzeti su cilindrima po Kopeckom (slika 5.5.). Ukupno je uzeto 18 uzoraka. Volumen cilindra iznosi 100 cm^3. U uzorcima prikupljenim u neporušenom stanju analizirao se: ukupni volumen pora, retencijski kapacitet za vodu i zrak te volumna i gustoća čvrstih čestica.

Slika 5.5. Cilindri za uzimanje neporušenih uzoraka tla.

Monitoring

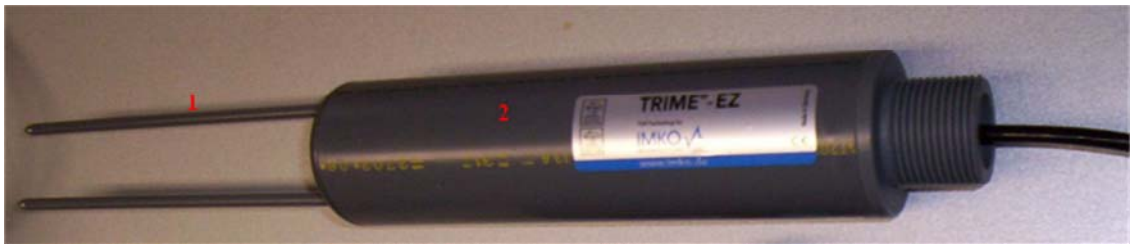
Monitoring određenih parametara u tlu od izuzetne je važnosti pri definiranju svojstava tla, određivanju procesa u tlu kao i za kalibraciju i validaciju modela toka vode odnosno transporta onečišćivala. Za potrebe kalibracije i validacije modela toka vode i transporta onečišćivala na području Kosnice mjerene su vrijednosti sadržaja vode i matričnog potencijala tla u vremenu. Za monitoring sadržaja vode na terenu najčešće se koriste TDR-sonde (eng. *Time-domain Reflectrometry*), dok se za matrični potencijal tla koriste tenziometri (eng. *Tensiometers*) (Jacques, 2000; Seuntjens et al., 2002; Hamlen, & Kachanoski, 2004; Stumpp & Maloszewski, 2010).

Na području zagrebačkog vodonosnika nikada prije nije rađen monitoring spomenutih parametara.

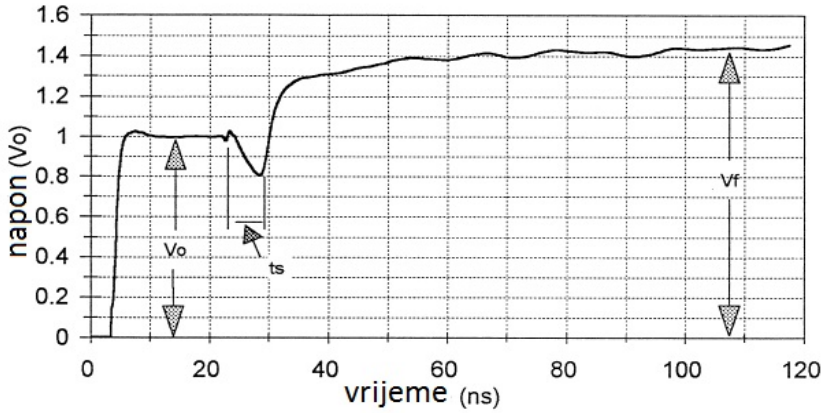
Određivanje sadržaja vlage sa TDR (eng. Time domain reflectrometry) sondama

TDR ili reflektometrija vremenske domene je elektromagnetska metoda koja daje sadržaj vode na temelju permitivnosti određenog medija (Robinson et al., 2003). Dielektrična konstanta ili relativna permitivnost vode u tlu iznosi oko 80, zraka oko 1, a čvrstih tvari od 2 do 5. Ta se veličina koristi za opisivanje dielektričnih svojstava materijala koja uzrokuju refleksiju elektromagnetskih valova i smanjenje energije valova (Wang & Schmugge, 1980). Velika razlika u vrijednosti permitivnosti ovih komponenata tla omogućila jer razvoj TDR metode baziranoj na mjerenju napona i vremena putovanja elektromagnetnog vala (Topp & Reynolds, 1998).

Uređaj stvara električni impuls koji se kreće duž metalnih vodiča (slika 5.6.) zabijenih u tlo. Impuls se kreće u obliku elektromagnetnog vala. Na kraju metalnog vodiča elektromagnetni val se odbija (reflektira) i vraća prema instrumentu. Nakon refleksije prema instrumentu ne putuje impuls početnog napona. Dielektrična konstanta materijala koji okružuje metalne vodiče (tlo, zrak, voda) utječe na napon reflektiranog signala i vrijeme potrebno da se signal vrati do instrumenta. Tipična TDR krivulja prikazana je na slici 5.7.



Slika 5.6. Prikaz TDR sonde. Legenda: 1) metalni vodič; 2) tijelo sonde.



Slika 5.7. TDR krivulja, modificirano prema Topp & Reynolds, 1998.

Vrijeme putovanja reflektiranog električnog impulsa t_s koristi se za izračun sadržaja vlage θ po formuli:

$$\theta = 0{,}115\frac{t_s}{t_{air}} - 0{,}176 \qquad (5\text{-}1)$$

t_{air} ovisi o duljini sonde i karakteristična je za svaki instrument. Suvremeni uređaji konstantno povezani s loggerom automatski provode mjerenja u određenim vremenskim intervalima te računaju volumetrijski sadržaj vode. Prilikom preuzimanja podataka dobiva se vremenski odziv i korelirani volumetrijski sadržaj vode izražen u postocima.

Određivanje matričnog potencijala tla s tenziometrima

Sva kretanja vode u tlu direktno su ovisna o potencijalu vode tla kao vode u tlu i na površini. Voda će se uvijek kretati od točke višeg potencijala do točke nižeg potencijala. Tla su najčešće heterogena, zbog čega potencijal vode tla varira.

Potencijal vode u tlu (*eng. soil water potential*) definiran je kao razlika potencijalne energije po jedinici volumena, mase ili težine vode u ravnotežnom stanju (Radcliffe & Šimůnek, 2010). Ovisno o izboru volumena, mase ili težine kao baze, jedinice i simboli korišteni za potencijal vode u tlu se mijenjaju.

Za potencijal vode u tlu s volumenom u bazi, jedinice su sljedeće:

$$\frac{Energija}{Volumen} = \frac{J}{m^3} = \frac{N \cdot m}{m^3} = \frac{N}{m^2} = Pa \qquad (5\text{-}2)$$

gdje je *J* đul, *N* njutn i *Pa* paskal.

Tenziometri su najčešće korištena metoda mjerenja matričnog potencijala tla na terenu. Tenziometar se sastoji od plastične cijevi koja na dnu ima poroznu membranu s vodom (slika 5.8.). Voda cirkulira iz cijevi u tlo i obratno ovisno o matričnom potencijalu nesaturiranog tla. Ravnoteža je postignuta kada je potencijalna energija vode u cijevi tenziometra na dubini membrane ista kao potencijalna energija vode tla izvan membrane. Ukoliko je tlo nesaturirano, matrični potencijal tla biti će negativan i obratno (Radcliffe & Šimůnek, 2010).

Slika 5.8. Tijelo tenziometra sa svim njegovim dijelovima.

Za dobivanje matričnog potencijala tla koristi se sljedeća formula:

$$h = \frac{P}{\rho_w \cdot g} \qquad (5\text{-}3)$$

gdje je h visina stupca vode tla (m), P matrični potencijal (Pa), ρ_w gustoća vode (kg/dm^3), g gravitacija (m/s^2).

Određivanje električne vodljivosti (EC) sondama

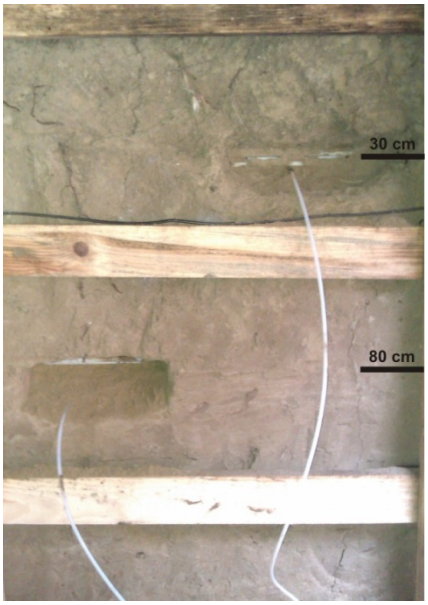
Električna vodljivost (*eng. electrical conductivity*) mjeri se EC sondom (slika 5.9.). EC sonda koristi dvije elektrode za izvođenje mjerenja. Odašiljačka sonda šalje električni impuls određenog napona u tlo. Tijekom prolaska impulsa kroz tlo određena vrijednost napona se gubi, ovisno o sadržaju vlage, poroznosti, udjelu pojedinih frakcija, itd. Prilikom povratka prijemna elektroda registrira taj impuls. Razlika napona odaslanog i registriranog impulsa daje nam informaciju o električnoj vodljivosti tla.

Slika 5.9. EC sonda.

Uzorkovanje vodene otopine tla pomoću ploča za sakupljanje

Ploče za sakupljanje perkolata najčešće se koriste pri proučavanju transporta onečišćivala kroz tlo. Materijal ploča treba biti odabran u skladu sa istraživanim tvarima. Za proučavanje onečišćivala poput kadmija, cinka i olova koriste se plastični materijali.

Instalacija ploča u otvorenim profilima tala ima veliku prednost jer površina iznad ploča ostaje neporemećena (slika 5.10.). Iskopa se tunel u profilu tla te se u njega utisne ploča za sakupljanje perkolata tla.



Slika 5.10. Primjer instalacije ploče u prethodno iskopanom tunelu profila tla.

Ploča treba biti priljubljena uz gornji svod iskopanog tunela u tlu kako bi se stvorio što bolji podtlak. Nakon što se ploča instalira pomoću pumpe (slika 5.11.) se treba postići podtlak kako bi se što veća količina perkolata procijedila u bocu za sakupljanje uzoraka. Nakon instalacije treba pričekati do uzimanja prvog uzorka. Ovaj period čekanja prvog uzorkovanja ovisi o tipu tla, uvjetima okoliša, promatranom onečišćivalu, i dr. Prvi uzorci najčešće se

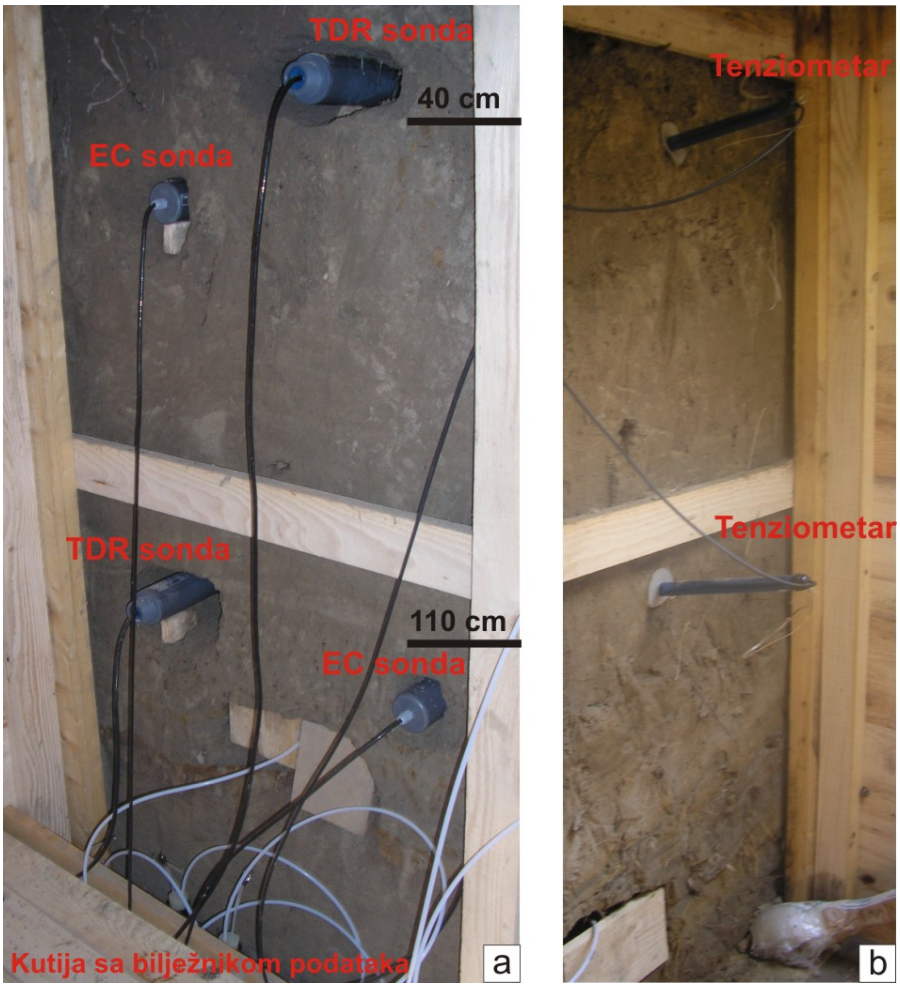
uzorkuju kako bi dobili rezultate početnih koncentracija promatranog onečišćivala u tlu te ih mogli koristiti u kasnijim mjerenjima.

Slika 5.11. Postizanje podtlaka u boci za sakupljanje uzoraka.

Uzimanje uzoraka perkolata izvodi se pomoću boce koja je pod podtlakom. Uzorci se uzimaju periodično ovisno o padalinama i procjeđivanju perkolata. Nakon što se obavi uzorkovanje, uzorci se odnose na analize.

Opis opreme postavljene u pedološkoj jami

Pedološka jama dubine 210 centimetara iskopana je na lokaciji Kosnica za potrebe monitoringa određenih parametara tla. Dva instrumenta za mjerenje sadržaja vode, električne vodljivosti (slika 5.12a.) i matričnog potencijala tla (slika 5.12b.) postavljena su na dvjema različitim dubinama. Svi instrumenti su spojeni preko kablova na bilježnik podataka (eng. „data logger“). Bilježnik podataka je spojen na akumulator koji daje energiju potrebnu za rad instrumenata. Mjerenja su se izvodila svakih sat vremena u razdoblju od četrnaest mjeseci (01.09.2011. do 31.10.2012.) pri čemu ih je bilježnik pohranjivao u svoju bazu podataka. Uzimanje podataka sa bilježnika radi se pomoću prijenosnog računala. Podatci se uzimaju po potrebi, najčešće svakih deset dana.



Slika 5.12. Pedološka jama s instaliranim instrumentima za monitoring a) TDR i EC sonde; b) tenziometri (modificirano prema Ružičić et al., 2012).

Određivanje disperzivnosti na terenu

Longitudinalna disperzivnost (λ) kao jedan od glavnih parametara transporta onečišćivala varira ovisno o skali mjerenja te se eksperimentalno određuje u laboratorijskim i terenskim uvjetima. Postoje mnoge studije koje obuhvaćaju terensko (Seuntjens et al., 2001; Stumpp et al., 2009; Severino et al., 2010) određivanje longitudinalne disperzivnosti u nesaturiranoj zoni. Većina studija koristi konzervativne trasere poput kalijevog bromida (KBr^-) i kalcijevog klorida ($CaCl_2$). U ovom istraživanju korišten je traser s kalcijevim kloridom za određivanje vrijednosti longitudinalne disperzivnosti. Sorpcijski potencijal kalcijevog klorida je relativno malen, te je njegova uporaba česta u nesaturiranoj zoni (Seuntjens et al., 2001; Akhtar M.S. et al., 2003; Heilig et al., 2003; Dişli, E., 2010).

Najvažniji dio eksperimenta je proračun mase trasera. Za proračun mase trasera potrebne su vrijednosti volumena vode (V_w) i granica detekcije trasera. Volumen vode se dobije iz sljedećeg izraza (Leibundgut et al., 2009):

$$V_w = \pi \times r^2 \times L \times n \qquad (5\text{-}4)$$

gdje je V_w volumen vode (m^3), L je duljina (m) od površine do najniže postavljenog lizimetra u pedološkoj jami, r je radijus (m) površine na kojoj je apliciran traser i n (-) je ukupna poroznost.

Masa trasera ($CaCl_2$) izračunava se iz sljedeće jednadžbe:

$$M = 15 \times C_b \times V_w \times n \qquad (5\text{-}5)$$

gdje je M masa trasera (g), C_b je granica detekcije metode mjerenja za korišteni traser (mg/l). U disertaciji je korištena metoda ionske kromatografije kod koje granica detekcije za kloride iznosi 0.67 mg/l.

Površina na kojem je bio apliciran traser iznosi oko 0,7 m^2. Površina je obuhvaćala prostor iznad dva lizimetra i monitoring opreme za mjerenje sadržaja vode i električne vodljivosti tla. Nakon što je određena, površina je ograđena (slika 5.13.) zbog otjecanja trasera, sva vegetacija je uklonjena te je teren poravnat. U periodu od 2 sata proliveno je oko 150 l otopine $CaCl_2$.

Slika 5.13. Površina aplikacije trasera ograđena radi sprječavanja otjecanja trasera.

Za potrebe trasiranja mogu se koristiti lizimetri i mjerenja električne vodljivosti. Jedan od tipova lizimetara (slika 5.14.). u terenskim istraživanjima su ploče za sakupljanje otopina

(*eng. suction plates*) u koje se voda procjeđuje pomoću stvorenog pritiska (Andersen et al., 2002).

Uzorci perkolirane vode s otopinom trasera uzorkovani su na prvom lizimetru instaliranom na 40 cm dubine (slika 5.14.). Tijekom eksperimenta, sustav za monitoring vlažnosti tla i električne vodljivosti mjerio je u periodu od 20 minuta. Ukupno je uzeto 11 uzoraka perkolirane otopine.

Slika 5.14. Lizimetar s bocom za uzorkovanje perkolirane otopine trasera.

Dva sata nakon aplikacije trasera došlo je do urušavanja pedološkog profila (slika 5.15.) na pedološkoj jami, te je eksperiment obustavljen. Uslijed urušavanja pedološke jame stvorile su se pukotine koje su pogodovale preferencijskim tokovima. Pošto je eksperiment obustavljen ovi tokovi su uvelike utjecali na rezultate eksperimenta.

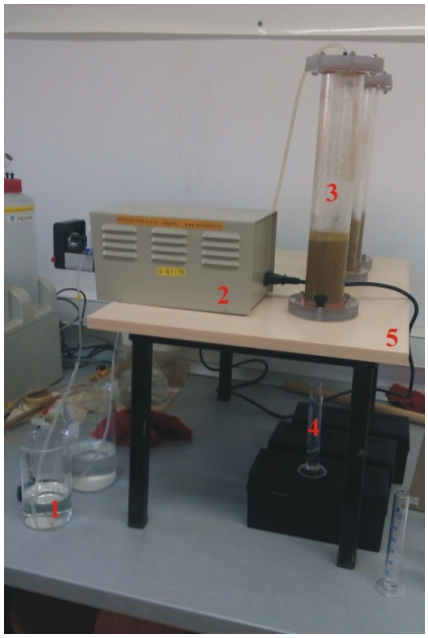
Slika 5.15. Urušeni pedološki profil s monitoring opremom.

5.2. Laboratorijska istraživanja

Određivanje disperzivnosti na koloni tla u laboratoriju

Disperzijski eksperiment u laboratoriju napravljen je u svrhu dobivanja vrijednosti longitudinalne disperzivnosti na koloni tla. Postoje mnoge studije koje obuhvaćaju laboratorijsko (Akhtar M.S. et al., 2003; Wang et al., 2004; Dişli, E., 2010) određivanje longitudinalne disperzivnosti u nesaturiranoj zoni. Kao i u terenskom eksperimentu korišten je traser ($CaCl_2$) za određivanje vrijednosti longitudinalne disperzivnosti. S ciljem da se dobije koncentracija od 100 mg/l, odvagano je 0,1 g masa trasera u staklenu tikvicu od 1 L.

Aparatura sa kolonom tla se sastoji od: kolone tla, stalka za kolone tla, peristaltičke pumpe, čaše sa kloridima kao izvorima trasera i menzure za sakupljanje perkolirane otopine (slika 5.16.). Kolone u kojima je smješteno tlo izrađene su od pleksiglasa kako bi se spriječila bilo kakva interakcija između trasera i kolona. Promjer kolone je 5 cm, visina 35 cm dok površina na kojem je bio apliciran traser iznosi oko 19,6 cm^2. Suhi uzorci su prvo prosijani na sito od 2 mm te potom pakirani u cilindre. Duljina pakiranih uzoraka je oko 10 cm. Na vrh i dno kolona stavljen je filter papir kako bi se spriječilo odlaženje najsitnijih čestica te je dodatno na dno stavljena i zaštitna mrežica kako bi se osiguralo da kolona ne ispadne iz aparature. Uzorci su nakon pakiranja stavljeni u ultrazvučnu kupelj na period od 1 sat kako bi se dobila što bolja sortiranost materijala. Svi eksperimenti su rađeni na sobnoj temperaturi od 20 ± 2 °C.



Slika 5.16. Oprema za eksperiment na stupcu tla. 1- boca sa otopinom $CaCl_2$; 2- peristaltička pumpa; 3-kolona sa uzorkom tla; 4-menzura za sakupljanje perkolirane otopine; 5-stalak.

Nakon ultrazvučne kupelji kolona se montira na aparaturu te započinje eksperiment saturacijom s destiliranom vodom od gore prema dolje (slika 5.17.) dok se ne postigne saturirano stanje. Postignućem saturiranog stanja ubacuje se traser istim postupkom kao i voda. Na izlazu kolone uzimaju se uzorci perkolirane otopine za analizu klorida. Nakon uzorkovanja mjerena je električna vodljivost uzorka kako bi se potvrdio nailazak maksimalne koncentracije trasera u koloni tla. Ukupna količina klorida koja je ubačena u kolonu s uzorkom iz horizonta AC-IC je 350 ml, dok je za uzorak iz horizonta IIC/Gso iznosila 250 ml. Količina jednog uzetog uzorka iznosila je oko 24 ml. Period uzimanja uzoraka u početku je svakih minutu, dok nakon što opade razina klorida u koloni, taj se razmak smanjuje na jedan sat ili više. Ukupno je uzeto 48 uzoraka iz obje kolone. Koncentracije klorida u uzorcima određene su metodom ionske kromatografije. Iz rezultata izmjerenih koncentracija dobiva se vrijednost longitudinalne disperzivnosti prema jednadžbi 2-14.

Slika 5.17. Saturacija uzorka s vodom.

Određivanje sorpcije na porušenim uzorcima tla

Koeficijent distribucije (K_d) za razliku od longitudinalne disperzivnosti se određuje najčešće samo u laboratorijskim uvjetima na porušenim odnosno neporušenim uzorcima (kolonama). Eksperimenti na kolonama i porušenim uzorcima koriste se za procjenu parametara transporta koji opisuju procese sorpcije-desorpcije potencijalno toksičnih metala u tlima i sedimentima. Većina radova koristi trasere poput $CdCl_2$, $ZnCl_2$ (Chalermyanont et al, 2009; Lafuente et al, 2008) i $PbNO_3$ (Lafuente et al, 2008; Sipos, 2009). Ovakav tip eksperimenata koristi se za proučavanje retencije metala u tlu te se sorpcijski podatci opisuju izotermama. Proučavanjem izoterma dobiva se podatak o retencijskom kapacitetu i sorpcijskoj snazi s kojom je potencijalno toksični element vezan na tlo.

Eksperiment sorpcije na porušenim uzorcima tla (ukupno 6 uzoraka) s pedološkog profila izveden je u laboratoriju da se dobiju vrijednosti koeficijenta distribucije (K_d) za Cd^{2+}, Pb^{2+}i Zn^{2+}.

Eksperiment je napravljen uz korištenje multi elementne (Cd^{2+}, Pb^{2+}i Zn^{2+}) otopine na konstantnoj temperaturi (24 ± 1°C) u laboratoriju. Za potrebe ovog eksperimenta, 0,5 g zrakosuhog uzorka tla stavljeno je u 50 mL plastičnu epruvetu te je dodano 50 mL otopine koja sadrži potencijalno toksične metale (Cd^{2+}, Pb^{2+}i Zn^{2+}) sa početnim koncentracijama od 10, 20, 30, 40, 50 mg/l, kako bi se uspostavila linearnost sorpcijskog procesa. Zatvorene plastične epruvete stavljene su na tresilicu 24 sata da se postigne dovoljno vrijeme za ravnotežu između tekuće i krute faze. Nakon uspostavljene ravnoteže, uzorci su centrifugirani na 3800 okretaja u periodu od 20 minuta da bi se izdvojila tekuća od krute faze Početne i završne koncentracije potencijalno toksičnih metala (Cd^{2+}, Pb^{2+}i Zn^{2+}) određene su korištenjem atomsko-apsorpcijskog spektrometra (AAS 700).

Sorpcijski kapacitet dobije se iz izraza:

$$\overline{Si} = \frac{(C_i - C_{aqi}) \times V_i}{W} \qquad (5\text{-}6)$$

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

koncentracija (C_{aqi}) je određena atomskim-apsorpcijskim spektrometrom (AAS 700). Sorpcijske izoterme kreirane su iz odnosa metala odstranjenih iz otopine ($\overline{Si}$) i ravnotežne koncentracije (C_{aqi}). Iz izotermi su izračunate linearna (K_d); Freundlich-ova (K_f) i a vrijednosti konstanta prema jednadžbama 5-24 i 5-25.

Fizikalne analize na neporušenim uzorcima

S pedološkog profila je uzorkovano 18 neporušenih uzoraka u cilindrima po Kopeckom (100 cm^3). Zbog potrebe da uzorci budu unutar cilindara i tijekom analize, cilindri su s vanjske strane očišćeni od zemlje i skinuti su im gornji i donji poklopac. U uzorcima prikupljenim u neporušenom stanju analizirao se: ukupni volumen pora, retencijski kapacitet za vodu i zrak te volumna i gustoća čvrstih čestica. Sve spomenute analize napravljene su prema priručniku za pedološka istraživanja (Škorić, 1985). Za određivanje hidrauličke vodljivosti na permeametru s promjenljivom razinom uzeto je ukupno 6 neporušenih uzoraka pomoću cilindra (325 cm^3) s pedološkog profila. Uzorci su umotani u prianjajuće folije da što manje izgubi na vlažnosti. Jedan sat nakon njihovog uzimanja, uzorci su pohranjeni u vlažnu komoru.

Određivanje volumne gustoće

Volumna gustoća (φ_v) predstavlja omjer mase šupljikavog suhoga tla (sušenog na 105° C) i poroznog volumena koje to tlo ima u prirodnom, nenarušenom stanju. Težina suhoga tla iz cilindra se podijeli s volumenom u prirodnom stanju (budući da se uglavnom koriste cilindri Kopeckog koji imaju volumen 100 cm^3 ova se vrijednost računa tako da se težina suhog tla podijeli sa 100). U disertaciji su korišteni cilindri po Kopeckom.

Jednadžba:
$$\rho_v = \frac{T_S}{V} \qquad (5\text{-}7)$$

gdje je ρ_v volumna gustoća (g/cm^3), T_s težina suhog tla iz cilindra (g), V volumen cilindra po Kopeckom (cm^3).

Određivanje gustoće čvrstih čestica

Gustoća čvrstih čestica ($\rho_č$) predstavlja odnos mase suhog tla i neporoznog volumena čvrstih čestica koje to tlo ima, dakle volumena samo čvrstih čestica tla (mineralnih i organskih) bez zraka. Podatak o gustoći čvrstih čestica služi za izračunavanje poroznosti tla, a donekle nam daje i predodžbu o petrografskom sastavu kao i odnosu mineralnog i organskog dijela tla. Gustoća čvrstih čestica određuje se piknometarskom metodom u inertnoj tekućini: vodi, alkoholu, ksilolu ili slično, a izračunava iz odnosa količine tla i volumena istisnute tekućine.

Gustoća čvrstih čestica se računa prema formuli:

$$\rho_č = \frac{T_t}{V_t} \qquad (5\text{-}8)$$

gdje je $\rho_č$ gustoća čvrstih čestica (g/cm^3), T_t težina suhog tla (uzima se 10 g), V_t volumen istisnute vode koji zauzima odvaga 10 grama tla (cm^3).

Volumen istisnute vode računa se prema sljedećoj formuli:

$$V_t = (T_p + 10) - T_{pt} \qquad (5\text{-}9)$$

gdje je T_p težina piknometra sa vodom (g), T_{pt} težina piknometra sa tlom (g).

Određivanje ukupnog poroziteta

Ukupni porozitet ili ukupni sadržaj pora u tlu (P) predstavlja sumu svih šupljina u tlu bez obzira da li su one ispunjene zrakom ili vodom.

Sadržaj pora u tlu računa se iz volumne gustoće (ρ_v) i gustoće čvrstih čestica ($\rho_č$) prema sljedećoj formuli:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_č}\right) * 100 \qquad (5\text{-}10)$$

Sadržaj pora u tlu se može interpretirati prema sljedećim graničnim vrijednostima (Soil Survey Staff, 1999):

Vrlo porozna tla	> 60% vol.
Porozna tla	45-60% vol.
Malo porozna	30-45% vol.
Vrlo malo porozna tla	<30% vol.

Određivanje kapaciteta zraka i vode tla

Pod retencijskim kapacitetom podrazumijeva se sposobnost tla da vodu zadržava u sebi i to energijom kako čvrste faze, tako i šupljikave, (tzv. opnena i kapilarna voda). Tlo se zasiti do retencijskog kapaciteta, a zatim se gravimetrijskom metodom (vaganjem) određuje količina vode u tlu na temelju razlike težina vlažnog i suhog uzorka. Dobivena vrijednost se obračunava na temelju poznatog volumena tla u cilindru (obično 100 cm^3) pa su jedinice u kojima se izražava ova vrijednost volumni postoci (% vol).

Retencijski kapacitet tla za zrak (K_z) predstavlja onu količinu zraka u tlu kada je tlo zasićeno do retencijskog kapaciteta tla za vodu (K_v). Računa se iz razlike ukupnog sadržaja pora (P) i retencijskog kapaciteta tla za vodu (K_v) prema formuli:

$$Kz = P - Kv \qquad (5\text{-}11)$$

gdje je K_z retencijski kapacitet tla za zrak (% vol.), P ukupni sadržaj pora (% vol.), K retencijski kapacitet tla za vodu (% vol.).

Retencijski kapacitet tla za zrak (K_z) se može interpretirati prema sljedećim graničnim vrijednostima:

Vrlo mali < 4% vol.;

Mali 4-8% vol.;

Osrednji 8-12%vol.;

Velik 12-16%vol.;

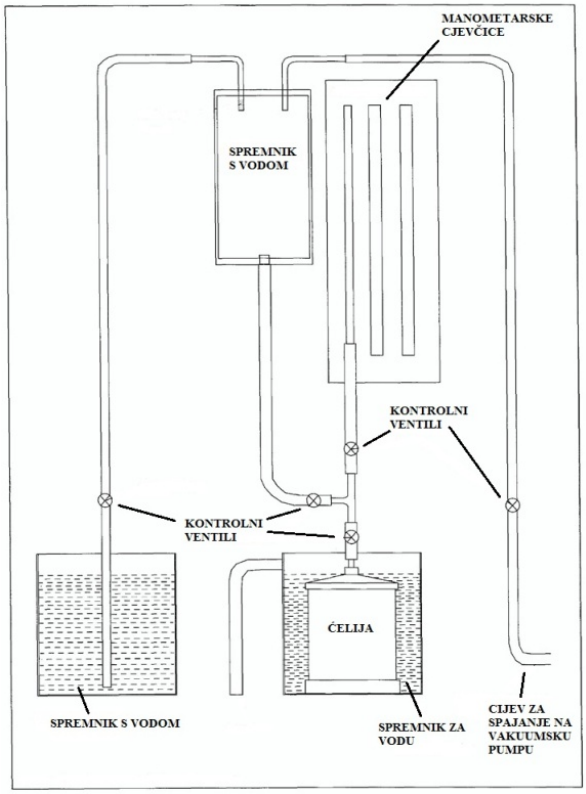
Vrlo velik > 16% vol.

Određivanje hidrauličke vodljivosti pomoću permeametra sa promjenljivom razinom stupca vode

Permeametar s promjenjivom razinom mjeri hidrauličku vodljivost sitnozrnatih materijala za koje je potrebno dobiti relativno velike hidrauličke gradijente. Uzorak je smješten u ćeliju (slika 5.18.) koja ima oblik pravilnog kružnog cilindra, a na vrhu i dnu je omeđen poroznim pločama zanemarivog otpora (Urumović, 2003). Ta ćelija je oblikovana da se njome može uzeti neporemećeni uzorak na terenu ili u laboratoriju iz većeg bloka. Prije izvođenja testa, uzorak je potrebno potpuno saturirati vodom uz istovremeno odvođenje zraka iz uzorka pomoću vakuumske pumpe da bi se minimalizirali učinci zarobljenog zraka i strane

tvari u šupljinama. Saturiranje traje mnogo duže nego kod permeametra sa stalnom razinom, 24 sata i više. Jako je bitno održavati stalne klimatske uvjete jer se porastom temperature i tlaka izaziva oslobađanje zraka iz otopine.

Nakon saturiranja, određuje se gradijent, ovisno o uzorku, pri kojem će se vršiti test. Kod ove metode određuje se količina protjecanja vode u vremenu kroz uzorak opažanjem iznosa pada visine vode u uspravnoj cijevi. Kroz neko vrijeme t_1, visina vode padne s njezine inicijalne visine Δh_1 na Δh_2.



Slika 5.18. Skica rasporeda aparature prilikom izvođenja eksperimenta permeametrom s promjenjivom razinom (ELE International, 2003).

Nakon saturacije uzorka otvori se ventil, koji se nalazi iznad gornje ploče, kako bi se osigurao slobodan protok vode kroz uzorak. Promatra se razina vode u cjevčicama. Kada voda dođe do oznake H_1 počinje se mjeriti vrijeme spuštanja razine sve dok se voda ne spusti do oznake H_3. Zabilježi se ostvareno vrijeme, ali se nastavi i dalje mjeriti vrijeme kad voda dođe do oznake H_2. Kada se postigne to vrijeme, zatvori se ventil iznad gornje ploče ćelije. Postupak se ponovi tri do četiri puta uz nadopunjavanje cjevčica vodom, malo iznad najviše oznake, kod svakog ponavljanja. Na kraju postupka treba provjeriti temperaturu vode T u spremniku gdje se ćelija nalazi. Vrijeme spuštanja razine vode u cjevčicama mora biti približno jednako za prvi $(h_1=H_1 - H_3)$ i drugi $(h_2=H_3 - H_2)$ interval s razlikom do 10%.

Za proračun hidrauličke vodljivosti koristi se formula:

$$K = \frac{a \cdot L}{A \cdot \Delta t} \ln\left(\frac{h_1}{h_2}\right) \quad (5\text{-}12)$$

gdje je K hidraulička vodljivost (m/s), a površina poprečnog presjeka cjevčice (m^2), L visina uzorka u ćeliji (m), A površina poprečnog presjeka uzorka (m^2), t vrijeme (s), h_1 visina vode u cjevčici od gornje do donje oznake (m), h_2 visina vode u cjevčici od srednje do donje oznake (m).

Posebno se računa hidraulička vodljivost za prvi, a posebno za drugi interval te se onda uzima aritmetička sredina tih dviju vrijednosti. Konačna vrijednost dobije se korekcijom za temperaturu T od 20 °C izrazom:

$$K_{20} = R_T \cdot K \quad (5\text{-}13)$$

$$R_T = 2.2902\ (0.9842^T)/T^{0.1702} \quad (5\text{-}14)$$

gdje je: K_{20} korigirana hidraulička vodljivost za 20 °C (m/s), R_T omjer viskoznosti vode pri temperaturi T za vrijeme izvođenja testa i viskoznosti vode pri 20 °C, T prosječna temperatura za vrijeme izvođenja pokusa ((T1+T2)/2) (°C), T_1 temperatura na početku izvođenja pokusa (°C), T_2 temperatura na kraju izvođenja pokusa (°C).

Fizikalne analize na porušenim uzorcima

Uzorci tla u laboratorij stižu više ili manje vlažni, grudasti, a vrlo često i izmiješani s česticama skeleta (čestice krupnije od 2 mm promjera). Prva faza pripreme porušenih uzoraka tla/sedimenta podrazumijeva sušenje. Uzorci tla se suše na zraku do tjedan dana, zaštićeni od prašine, kemikalija i direktnog sunčevog svijetla. Nakon sušenja, uzorcima se daju pripadajući laboratorijski brojevi te ih se priprema za analize. Na uzorcima prikupljenim u porušenom stanju određen je granulometrijski sastav i električna vodljivost. Obje analize napravljene su na uzorcima sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila.

Granulometrijske analize

Najvažnije i najčešće primjenjivane laboratorijske metode određivanja veličina zrna u sedimentima jesu sijanje i sedimentacijska analiza, a sve zajedno su obuhvaćene nazivom *granulometrijska analiza* (Tišljar, 2004).

Sijanje

Sijanje je najvažnija metoda određivanja veličine čestica sitnozrnatih, šljunčanih, šljunčano-pješčanih i prahovito-pješčanih sedimenata. Uzorak se sije kroz određen broj sita, obično od 5 do 7, tako da se razdijeli u više frakcija. Naime, praksa je pokazala da gotovo nikad nije potrebno uzorak razdijeliti u više od 10 frakcija da bi rezultat sijanja bio reprezentativan. Veći broj sita znatno produžuje trajanje analize, a ne daje značajno točnije rezultate.

Frakcija je onaj dio uzorka koji se nakon sijanja zadrži izmjenu dvaju susjednih sita, tj. dio uzorka koji sadrži zrna kod kojih su dimenzije ograničene dimenzijama otvora gornjeg i donjeg sita. Ovisno o rasponu veličina zrna uzorka sijanje se može obavljati rupičastim, pletenim ili laboratorijskim sitima i mikrositima. U ovom radu korištena su rupičasta (frakcije šljunka) i laboratorijska sita (frakcije pijeska i silta). Izbor sita za sijanje, odnosno granulometrijsku analizu, ovisi o rasponu veličine zrna uzorka. Nakon pripreme uzorka za sijanje i odabira odgovarajućeg niza sita, najprije se stavi dno sita, a zatim od dna naviše sita sa sve većim promjerom otvora. Za odvajanje frakcije na pojedinom situ trese se oko tri minute.

Kad se završi prosijavanje za prvo, najkrupnije sito, ono se skida s kompleta, sav materijal sa sita se kistom prenosi na plastičnu foliju i važe tehničkom vagom čija je točnost najmanje 0,1% od ukupne težine uzorka. Isti se postupak ponavlja za svako sljedeće sito i za uzorak koji je prosijan kroz posljednje sito. Prema tome, pri sijanju se dobiju rezultati ostataka na sitima i rezultat prolaza količine materijala kroz sito najmanjih otvora, što se zove *prosjev*. Analiza se smatra točnom ako se zbroj težina svih ostataka na sitima i prosjeva ne razlikuje od prije sijanja odvagane težine za više od 1%.

Za klasifikaciju čestica primjenjivala se modificirana Wentworthova ljestvica. Frakcije čestica šljunka (> 2 mm), 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) i krupnog praha (0,063 mm-0,032 mm) određene su na aparatu za mokro sijanje, tj. na sitima: 2 mm; 1 mm; 0,5 mm; 0,25 mm; 0,2 mm; 0,125 mm; 0,063 mm i 0,032 mm. Čestice manje od 0,032 mm određivane su pipetnom metodom prema

Stocks-ovom zakonu. Određivanje granulometrijskog sastava napravljeno je metodom prema normi: Određivanje raspodjele veličine čestica (mehaničkog sastava) u mineralnom dijelu tla – Metoda prosijavanja i sedimentacije (ISO 11277:1998).

Pipetna metoda

Cilj pipetne metode je određivanje udjela pojedinih granulometrijskih frakcija u uzorcima tla pojedinih horizonata unutar pedološkog profila tla. Frakcije praha i gline određuju se pipetnom metodom. Metoda se zasniva na taloženju čestica u vodenoj otopini uzorka temeljenom na Stocks-ovom zakonu. Prema tom zakonu veće čestice tonu brže od manjih čestica kada su suspendirane u tekućini. Dvije glavne pretpostavke su: 1) sve čestice su jednake gustoće; 2) čestice su sferične. Postotak pojedinih frakcija u vodenoj otopini određuje se mjerenjem gustoće suspenzije u određenim vremenskim intervalima primjenjujući Stocks-ov zakon:

$$v = \frac{\rho_s - \rho_w}{18 \cdot \eta} \cdot D^2 \tag{5-15}$$

Ako brzinu definiramo kao

$$v = \frac{H}{t} \tag{5-16}$$

Izjednačavanjem ova dva izraza dobivamo promjer istaloženog zrna nakon određenog vremena (D_t):

$$D_t = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot H}{(\rho_s - \rho_w) \cdot t}} = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta}{\rho_s - \rho_w}} \cdot \sqrt{\frac{H}{t}} = const \cdot \sqrt{\frac{H}{t}} \tag{5-17}$$

gdje je v brzina padanja čestice (m/s), D_t promjer istaloženog zrna nakon vremena t (mm), η viskoznost vode na određenoj temperaturi (svojstvo materijala) (Pas), H visina padanja zrna (cm), t vrijeme (s), ρ_s i ρ_w gustoće čestica i vode (g/cm^3).

Određivanje električne vodljivosti

Električna vodljivost originalnog i neusitnjenog uzorka tla izmjerena je u vodenoj suspenziji uzorka (uzorak: deionizirana voda = 1:5, tj. 5 g uzorka: 25 ml deionizirane vode) nakon 2 sata potresanja na tresilici. Za mjerenje se upotrebljavao Multi340i WTW konduktometar. Električna vodljivost određena je na svim uzorcima. Vrijednost električne vodljivosti izražena je u μS/cm. Električna vodljivost određena je na porušenim uzorcima sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila.

Kemijske analize na porušenim uzorcima

Porušeni uzorci za kemijske analize podvrgnuti su istom pripremom kao i kod prethodne analize. Na ovim uzorcima rađene su sljedeće kemijske analize: određivanje pH, sadržaj organske tvari, Fe-Mn oksi-hidroksida, ukupni sadržaj potencijalno toksičnih elemenata i sekvencijska ekstrakcija. Kemijske analiza napravljena je na uzorcima sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila.

Određivanje pH

Određivanje pH rađeno je na uzorcima frakcije manje od 2 mm na pH metru Multi 340i WTW u vodenoj suspenziji uzorka 1:2,5 te u suspenziji uzorka i 0,01 M $CaCl_2$. Vrijednost pH određena je na svim uzorcima. Određivanje pH napravljeno je metodom prema normi: Određivanje pH vrijednosti (ISO 10390, 2005). pH vrijednost određena je na porušenim uzorcima uzorkovanim sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila.

Ukupni sadržaj potencijalno toksičnih metala

Ukupni sadržaj potencijalno toksičnih elemenata utvrđuje se nepotpunim otapanjem u smjesi jakih kiselina (npr. ekstrakcija zlatotopkom). Zlatotopka je smjesa koncentrirane dušične kiseline (HNO_3) i kloridne kiseline (HCl) u omjeru 1:3 (Chen & Ma, 2001). Analiza uzoraka izluženih u zlatotopci na AAS-u obuhvatila je mjerenje ukupnih koncentracija kadmija, olova i cinka u uzorcima frakcije < 2mm. Ovom analizom obuhvaćeni su porušeni uzorci uzorkovani sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila. Koncentracija elemenata određena je plamenom tehnikom u smjesi zrak-acetilen nakon ekstrakcije uzorka tla zlatotopkom.

Sekvencijska ekstrakcija

Metode kemijske ekstrakcije danas su najprimjenjivanije metode za određivanje koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u tlima. U ovom radu postupak sekvencijske ekstrakcije je modificiran prema BCR proceduri (European Community Bureau of Reference) (Rauret et al., 2001). Metoda se bazira na pretpostavci da će primjena odgovarajućeg reagensa rastopiti samo jednu fazu bez otapanja druge. Postupak podrazumijeva stavljanje male količine uzorka tla (1g) u polietilensku kivetu za centrifugu, te njeno prelijevanje s određenom količinom ekstrakcijskog sredstva (ovisno o frakciji koju želimo otopiti). Uzorak se pomoću automatske tresilice miješa najčešće 16 sati na sobnoj temperaturi. Nakon otapanja željene frakcije neotopljeni se ostatak odvaja centrifugiranjem ili filtriranjem. Dobivena otopina željene frakcije se analizira, a neotopljeni ostatak podvrgava se daljnjem procesu otapanja ekstrakcijskim sredstvom za sljedeću frakciju.

U ovom istraživanju postupak sekvencijske ekstrakcije modificiran je prema BCR proceduri (*Bureau of Reference*) na način da je broj koraka s četiri smanjen na tri (Rauret et al.., 2001). Određivani su udjeli cinka (Zn), olova (Pb) i kadmija (Cd) u tri frakcije: (1) karbonatnoj, (2) frakciji Fe-Mn oksihidroksida, i (3) organskoj. Rezidualna frakcija nije analizirana. Koncentracija elemenata u rezidualnoj frakciji dobivena je oduzimanjem rezultata organske, karbonatne i Fe-Mn frakcije od rezultata zlatotopke iz prethodnog koraka. Ovom analizom obuhvaćeni su porušeni uzorci uzorkovani s pedološkog profila. Ekstrakcijska sredstva korištena za pojedine frakcije prikazane su u tablici 5.1.

Tablica 5.1. Korištena ekstrakcijska sredstva.

FRAKCIJA	OZNAKA	EKSTRAKCIJSKO SREDSTVO
karbonatna	CARB	Octena kiselina CH_3COOH (0.11 mol/l)
Fe-Mn oksihidroksidi	Fe-Mn	Hidroksilamonij klorid NH_2OH x HCl (0.5 mol/l) ph 2
organska	OR	Vodik – peroksid H_2O_2 (8.8 mol/l)
		Amonij – acetat NH_4OOCCH_3 (1 mol/l) ph 2

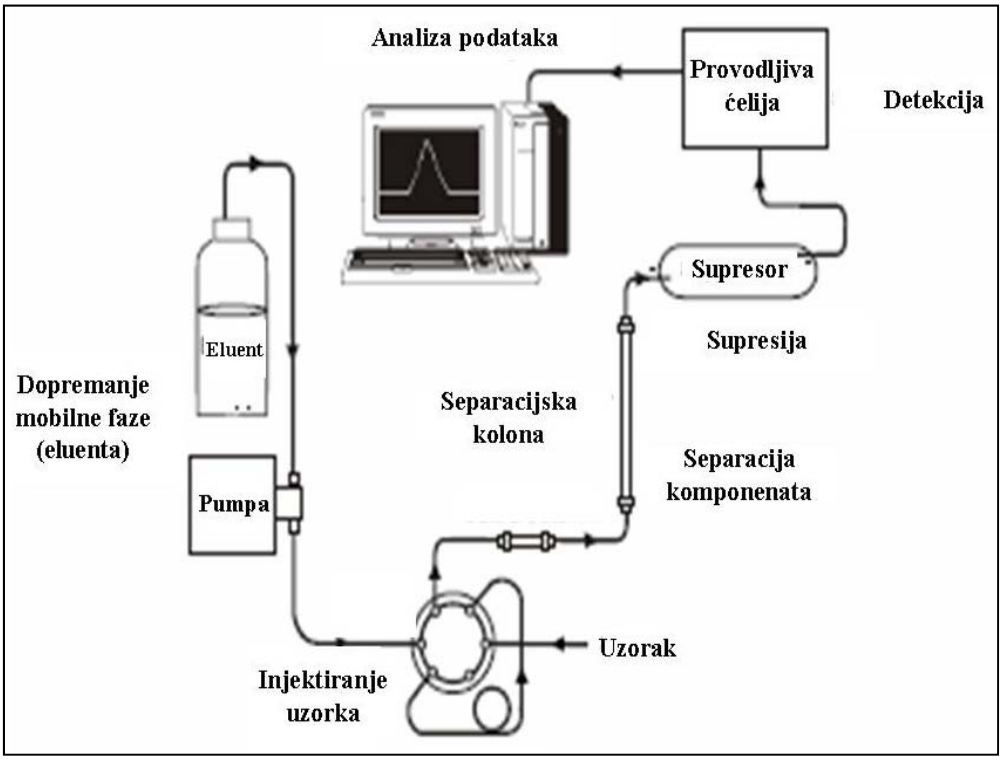
Atomsko-apsorpcijski spektrometrija

Sadržaj kadmija, olova i cinka nakon otapanja u zlatotopci, kao i nakon sekvencijske ekstrakcijske analize, određen je metodom plamene atomske apsorpcije prema normi: Kakvoća tla- Određivanje bakra, cinka, kadmija, kobalta, kroma, mangana, nikla i olova nakon ekstrakcije zlatotopkom (ISO11047: 1998). Mjerenja su se izvodila pomoću atomsko-apsorpcijskog spektrometra na slici 5.19. Uzorak se raspršı, pomiješa sa zapaljivim plinovima i zapali u plamenu temperature od 2050 – 2700 ^{o}C. Smjesa plinova ovisi o elementu koji analiziramo. Kod određivanja cinka, kadmija i olova koristi se smjesa zraka i acetilena. Uzorak u atomiziranom stanju (visok stupanj slobodnih atoma u plinovitom stanju) se obasjava elektromagnetskim zračenjem karakterističnih valnih duljina za određeni element. Izvor zračenja je šuplja katodna lampa koja sadrži volframsku anodu i katodu izgrađenu od elementa koji treba determinirati. Zrake elektromagnetskog zračenja iz pobuđenih atoma u lampi prolaze kroz uzorak u plamenu. Atomi u uzorku apsorbirati će neke od zraka. Što je veći broj atoma više će zraka biti apsorbirano. Količina apsorbirane svjetlosti (apsorbanca) je proporcionalna broju atoma analiziranog elementa. Koncentracija elementa u uzorku određuje se iz kalibracijske krivulje koju smo ranije izradili analiziranjem uzorka poznate koncentracije mjerenog elementa. Mjerenja koncentracije spomenutih elemenata napravljena su na porušenim uzorcima sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila.

Slika 5.19. Atomski apsorpcijski spektrometar AAS 700 (foto: Prša, 2011).

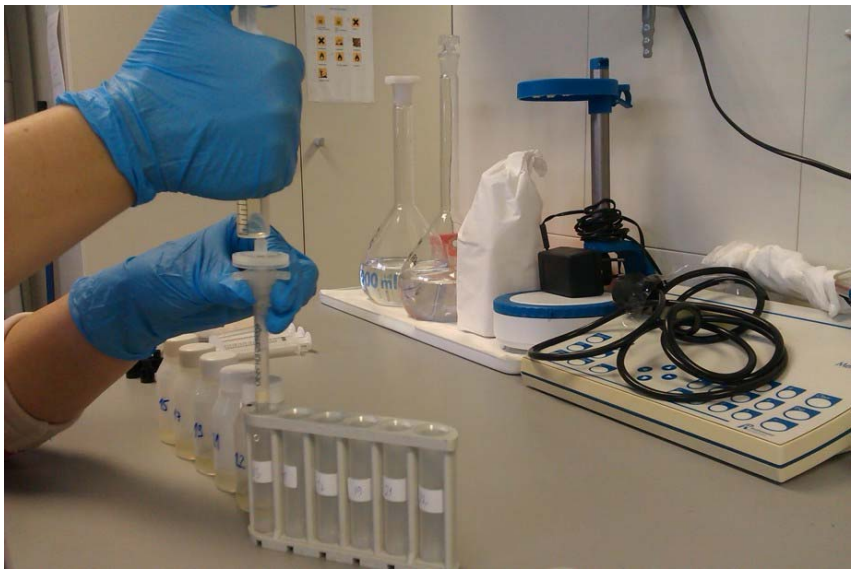
Određivanje koncentracije klorida u eluatu tla

Ionska kromatografija (IK) je tekućinska kromatografija na stupcu kojoj se separacijski mehanizam temelji na fenomenu ionske izmjene na nepokretnoj fazi s aktivnim pozitivno ili negativno nabijenim funkcionalnim grupama. Odlikuje se visokom selektivnošću, osjetljivošću, brzinom i simultanom detekcijom (Weiss, 2004). Tipični ionsko kromatografski sustav sastoji se od: pumpe za pokretanje mobilne faze, nepokretne faze (predkolone i kolone), injektora, supresora, detektora i računala za vođenje analize i obradu podataka (slika 5.20.).



Slika 5.20. Shema ion kromatografskog sustava.

Sadržaj klorida za utvrđivanje njihove raspodjele određen je simultanom metodom ionske kromatografije prema normi ISO 10304 (1992). Uzorci se prvo filtriraju kroz membranu tzv. cartridge (OnGuard IIP, 1cc, Dionex i Sep-Pak Vac and OASIS HLM, Waters) (slika 5.21.). U svrhu adsorpcije organskih onečišćenja iz ekstrakta tla i očuvanja radnog vijeka separacijske kolone uporabljene su kolone s aktivnim ugljenom (cartridge).



Slika 5.21. Filtriranje uzoraka vodene otopine tla kroz membranu.

Ionski kromatograf (ICS–1000 Ion Chromatography System, Dionex) je softverski vođen, a kloridi su separirani na IonPac AS 17 (4x250 mm) separacijskoj koloni. Mineralni oblici klorida kvantificirani su uz pomoć računalnog programa izračunavanjem površine ispod pika (µS/min), koja je proporcionalna koncentraciji klorida (mg/l) u otopini tla (slika 5.22.).

Slika 5.22. Dionex ICS–1000 Ion Chromatography System i anionski kromatogram (Chromeleon®software, Version 6.60 Build 1428, Dionex Corporation).

Identifikacija iona utvrđena je vremenom zadržavanja iona u koloni odnosno usporedbom vremena zadržavanja klorida u uzorku s vremenom zadržavanja odgovarajućih iona standarda. Ovom analizom obuhvaćeni su uzorci otopine tla uzorkovani prilikom terenskih i laboratorijskih trasiranja klorida.

Mineraloške analize

Porušeni uzorci za mineraloške analize podvrgnuti su istom pripremom kao i kod prethodne analize. Na ovim uzorcima rađene su sljedeće mineraloške analize: određivanje mineralnog sastava, sadržaja karbonata i kapaciteta kationske zamjene. Kemijske analiza napravljena je na porušenim uzorcima sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila.

Analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu

Mineralni sastav originalnih uzoraka određen je primjenom rendgenske difrakcije na prahu (dobiven mljevenjem uzoraka u ahatnom mlinu) pomoću Philipsovog difraktometra 1710 s Bragg Brentano geometrijom, CuKα zračenjem, grafitnim monokromatorom, automatskim divergentnim slitom i 0.1° ulaznim slitom. Napon i jakost struje za generiranje rendgenskih zraka iznosili su: U = 40 kV i I = 20 mA. Snimljene su difrakcijske slike u području od 2 do 70° (2θ). Ovom analizom obuhvaćeni su porušeni uzorci uzorkovani sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila.

Fazna analiza frakcije čestica < 2 μm

Priprema uzoraka temeljila se na metodama koje su opisali Whitting (1965) i Tributh (1989). Za uspješno determiniranje minerala glina potrebno je izdvojiti frakciju čestica < 2 μm u kojoj je udjel većine minerala glina u uzorku najveći. Količina od 40 mg suhog uzorka frakcije glina (< 2 μm) stavlja se u dvije kivete od 50 ml te se dolije destilirane vode do 40 ml za saturaciju kationima i izradu dva preferirano orijentirana preparata.

Orijentirani uzorci obje frakcije saturirani su kalijem i magnezijem. Dakle, u jednu već pripremljenu kivetu za centrifugu dodano je 10 ml 4N otopine magnezijevog klorida ($MgCl_2$), a u drugu 10 ml 4N otopine kalijevog klorida (KCl). Nakon potresanja koje traje 24h suspenzije su dva puta centrifugirane da bi se odstranili preostali KCl i $MgCl_2$. Nakon toga se pristupilo izradi preferirano orijentiranih preparata pomoću specijalno konstruiranog aparata kojim je točno određeni volumen (ovisno o gustoći, tj. 20 mg uzorka) suspenzije pomoću vakuuma prosisavan kroz poroznu keramičku pločicu (Kinter & Diamond, 1956; Dümmler & Schroeder, 1965) promjera 12 mm. Na taj način za svaku frakciju uzorka napravljena su po dva preferirano orijentirana preparata jedan saturiran kalijem i drugi saturiran magnezijem. Preparati su nakon izrade sušeni preko noći u eksikatoru konstantne vlažnosti od 63 %, koju održava amonijev nitrat (NH_4NO_3), budući da bi se sušenjem na zraku narušila njihova

preferirana orijentacija. Nakon snimanja tako dobivenih preparata, preferirano orijentirani uzorci su preko noći ostavljeni u sušioniku na 70°C i to u eksikatoru u atmosferi etilenglikola (Bradley, 1945). Nakon snimanja uzoraka tretiranih etilenglikolom, etilenglikol je trebalo istjerati pomoću malo povišene temperature. Uzorci saturirani kalijem tada su stavljeni u petrijevu zdjelicu na filter papir natopljen dimetil-sulfoksidom (DMSO), dobro zatvoreni aluminijskom folijom i grijani 48 h na 70°C. Nakon snimanja tako pripremljenog uzorka, uzorci saturirani s magnezijem žareni su 2 h na 550°C i 650°C.

Snimljene su difrakcijske slike na sljedeći način tretiranih orijentiranih uzoraka frakcija čestica < 2 μm: (1) saturirani s Mg i sušeni u atmosferi saturiranoj otopinom amonijevog nitrata (NH_4NO_3), (2) saturirani s K i sušeni u atmosferi saturiranoj otopinom amonijevog nitrata (NH_4NO_3), (3) saturirani s Mg i tretirani etilenglikolom, (4) saturirani s K i tretirani etilenglikolom, (5) saturirani s K i tretirani DMSO (dimetil-sulfoksid), (6) saturirani s Mg i žareni 2h na temperaturi od 550°C i (7) saturirani s Mg i žareni 2h na temperaturi od 650°C. Difrakcijske slike orijentiranih uzoraka saturiranih s Mg i K snimane su u rasponu od 2 do 40°(2θ). Uzorci saturirani etilenglikolom, te oni saturirani s DMSO snimani su u rasponu od 2 do 32°(2θ), dok su žareni uzorci snimani u rasponu od 2 do 14°(2θ).

Određivanje sadržaja karbonata

Sadržaj karbonata određen je metodom prema normi: Određivanje sadržaja karbonata - Volumetrijska metoda (ISO 10693,1995). Dodavanjem kloridne kiseline u uzorak tla došlo je do otapanja karbonatne komponente i oslobađanja CO_2. Volumen nastalog CO_2 mjeren je Scheibler aparatom. Dobivena vrijednost usporedila se s količinom CO_2 dobivenim iz čistog $CaCO_3$. Ovom analizom obuhvaćeni su porušeni uzorci uzorkovani sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila.

Sadržaj karbonata određen je prema formuli:

$$w(CaCO_3) = 1000 \times \frac{m_2(V_1 - V_3)}{m_1(V_2 - V_3)} \times \frac{100 + w(H_2O)}{100} \qquad (5\text{-}18)$$

gdje je $w(CaCO_3)$ karbonatna komponenta iz sušenog tla (g/kg), m_1 masa iz ispitivanog uzorka (g), m_2 glavna masa iz $CaCO_3$ standarda (g), V_1 volumen iz CO_2 nastalog iz reakcije s sa ispitivanim uzorkom (mm); V_2 glavni volumen iz CO_2 nastalog iz $CaCO_3$ standarda (mm),

V_3 promjena volumena u mm u određivanju blanka (mm), $w(H_2O)$ sadržaj vode izražena kao postotak mase suhog uzorak (%).

Određivanje kapaciteta kationske zamjene

Kapacitet kationske zamjene (CEC) određen je pomoću otopine barijeva klorida prema normi (ISO 13536, 1995).

Tlo se saturira barijem uz korištenje puferirane barij-klorid otopine. Nakon toga dodaje se 0,02 mol/l magnezijevog sulfata. Sav sadržaj barija u otopini uključujući i apsorbirani taloži se u formi visoko netopivog barijevog sulfata dok zamjenjiva mjesta zauzima magnezij.

Količina magnezija odredila se uz pomoć plamene atomske apsorpcijske spektrometrije (FAAS) koja je opisana ranije kod određivanja sadržaja potencijalno toksičnih metala.

Kapacitet kationske zamjene određen je na 6 porušenih uzoraka prema formuli:

$$CEC = \frac{3000(c_{b1} - c_2)}{m} \qquad (5\text{-}19)$$

gdje je: CEC kapacitet kationske zamjene tla (cmol/kg), c_2 korigirana koncentracija magnezija u otopini B (mmol/l), c_{b1} koncentracija magnezija u otopini blanka (mmol/l), m masa suhog uzorka (g).

Određivanje sadržaja organske tvari

Sadržaj organske tvari određivao se selektivnim otapanjem vodikovim peroksidom (250 ml). U ovom radu postupak određivanja sadržaja organske tvari je modificiran prema proceduri Tributh & Lagaly, 1991. Uzorak se stavio u staklenu čašu i prelio s par kapi 15% H_2O_2. U slučaju kada je reakcija bila burna reagens se dodavao postupno u malim obrocima, a kada je bila izrazito burna i prijetila izlijevanju iz čaše dodalo se par kapi etanola koji usporava reakciju. Nakon toga uzorak se prelio preostalim reagensom (200 ml) i ostavio u digestoru 24 sata. Nakon otapanja uzorak se odvagao. Razlika u masama uzorka prije i poslije otapanja organske tvari daje masu organske tvari u uzorku. Ovom analizom obuhvaćeni su porušeni uzorci uzorkovani sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila.

Određivanje topivog željeza i mangana primjenom atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS)

Ditionit-citrat-bikarbonatni (DCB) željezo i mangan pripremljeni su prema metodi Mehra i Jackson (1960).

0,5 grama uzorka stavljeno je u kivetu od 100 ml. Nakon toga je dodano 40 ml 0,3 M otopine tri-natrij-citrat-dihidrata i 10 ml 1M otopine natrij-hidrogenkarbonata. Ovako pripremljena otopina u kiveti stavljena je na vodenu kupelj (80 ^{o}C) te je u nju uložen stakleni štapić. Nakon 15 minuta uz miješanje je dodano 500 mg natrij ditionita, te poslije 15 minuta uz isti postupak dodano još 500 mg natrij ditionita. Kiveta je ostavljena na kupelji daljnjih 15 minuta. Nakon završetka reakcije uzorak se ohladi, centrifugira na 3800 okretaja/min 10 minuta, a bistra otopina prenese u 50 ml poli-bočicu. U tako pripremljenoj otopini primjenom atomsko-apsorpcijskog spektrometra (AAS 700) odredi se željezo i mangan. Ovom analizom obuhvaćeni su porušeni uzorci uzorkovani sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila.

5.3. Numerički model toka podzemne vode i transporta onečišćivala (kalibracija)

Za simulaciju toka vode i transporta onečišćivala korišten je numerički model HYDRUS-1D. Prolazan tok vode u nesaturiranoj zoni bazira se na tzv. Richard-ovoj jednadžbi (Richards, 1931):

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[K(h)\left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1\right)\right] - S \qquad (5\text{-}20)$$

gdje je *z* vertikalna koordinata pozitivna prema gore od vodnog lica (m), *t* je vrijeme (s), *h* je matrični potencijal tla (m), θ je sadržaj vode (cm^3/cm^3), *S* predstavlja vodu uzetu korijenjem (1/s), i *K(h)* je funkcija nesaturirane hidrauličke vodljivosti, najčešće prikazana kao produkt relativne hidrauličke vodljivosti, *Kr* (bezdimenzionalna), i saturirane hidrauličke vodljivosti, *Ks* (m/s).

Richard-ova jednadžba je nelinearna parcijalna diferencijalna jednadžba. Koeficijent K (h) koji množi gradijent, je funkcija zavisnih varijabli (h ili θ). Zbog izrazite nelinearnosti ova jednadžba najčešće se rješava numerički. U radu se za jednodimenzionalno vertikalno tečenje vode koristi Richard-ova jednadžba.

Hidraulički parametri tla opisuju se pomoću van Genuchten-Mualemovog modela (1980):

$$\theta(h) = \frac{(\theta_s - \theta_r)}{\left[1 + |\alpha h|^n\right]^m} + \theta_r (h < 0) \qquad (5\text{-}21)$$

gdje je $\theta\ (h)$ količina vode u tlu (cm^3/cm^3), θr rezidualna količinu vode u tlu, a θs količina vode u tlu u uvjetima potpune saturacije (cm^3/cm^3), parametar α inverzna vrijednost pora ispunjenih zrakom [1/cm], n indeks raspodjele veličine pora, m koeficijent optimizacije.

Od analiziranih fizičkih odnosno hidrauličkih parametara tla za modeliranje toka vode korištene su dobivene vrijednosti volumne gustoće, granulometrijskog sastava, hidrauličke vodljivosti i kapaciteta vode tla.

Transport onečišćivala riješen je jednadžbom advekcije, disperzije i sorpcije koja se općenito može izraziti:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta}\frac{\partial s}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v\frac{\partial C}{\partial z} \qquad (5\text{-}22)$$

gdje je ρ_b volumna gustoća (g/cm^3); s sorbirana koncentracija (mg/mg), c koncentracija otopine (mg/l), D_e koeficijent disperzije (m^2/s).

Proces sorpcije se može opisati nelinearnim i linearnim jednadžbama. Ukoliko se sorpcija pojavljuje kao linearan proces, ADE jednadžba glasi:

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v\frac{\partial C}{\partial z} \qquad (5\text{-}23)$$

gdje je R retardacijski faktor koji glasi:

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \qquad (5\text{-}24)$$

gdje je K_d koeficijent distribucije (l/g) koji označava omjer koncentracije iona sorbiranog na čvrstu fazu i koncentracije iona u otopini.

Koeficijent distribucije izračunava se pomoću izotermi. U slučaju linearne izoterme, jednadžba sorpcije glasi:

$$s = K_d C \qquad (5\text{-}25)$$

Freundlich-ova (1909) jednadžba se najčešće koristi za opisivanje nelinearne sorpcijske izoterme:

$$s = K_f C^a \qquad (5\text{-}26)$$

gdje je K_f Freundlich-ov distribucijski koeficijent i a eksponent dobiveni iz izoterma određenog tla. Ako β pada, izoterma postaje više zakrivljena. Ako je β=1, onda izoterma poprima linearan oblik.

Osim Freundlich-ove postoji i Langmuir-ova (1917) izoterma koja se može prikazati sljedećim izrazom:

$$s = \frac{K_d C}{1+\eta C} \qquad (5\text{-}27)$$

gdje su Kd i η Langmuir-ove konstante. U modelima transporta onečišćivala korištene su Freundlich-ove izoterme.

Od analiziranih kemijskih odnosno fizičkih parametara tla za modeliranje transporta onečišćivala korištene su dobivene vrijednosti volumne gustoće, koncentracije ukupnog sadržaja potencijalno toksičnih elemenata, longitudinalne disperzivnosti i koeficijenta distribucije.

HYDRUS 1D prostornu diskretizaciju rješava numerički, koristeći Galerkinov tip linearne metode konačnih elemenata (Ern & Guermond, 2004), dok su vremenske derivacije riješene Crank-Nicolsonovom shemom (Crank & Nicolson, 1947).

Postavke modela toka vode

Za kalibraciju parametara toka vode u pedološkoj jami korišten je inverzni model programa HYDRUS-1D. Dubina profila tla postavljena je do 210 cm. Ukupno vrijeme simulacije je bilo 414 dana. Vrijeme simulacije odgovara mjerenim parametrima sadržaja vode s TDR sondama instaliranim na 40 odnosno 110 cm.

U tablici 5.2. navedeni su teksturni sastav tla, kapacitet tla za vodu, volumna gustoća i koeficijent hidrauličke vodljivosti za AC-IC i IIC/Gso horizonte. Ovi horizonti odabrani su jer se u njima vršio monitoring količine vode i matričnog potencijala tla.

Hidraulički parametri tla su opisani pomoću van Genuchten-Mualemovog modela (van Genutchen, 1980) (jednadžba 5-20).

Tablica 5.2. Teksturni sastav tla, kapacitet tla za vodu, volumna gustoća i koeficijent hidrauličke vodljivosti za horizonte AC-IC i IIC/Gso.

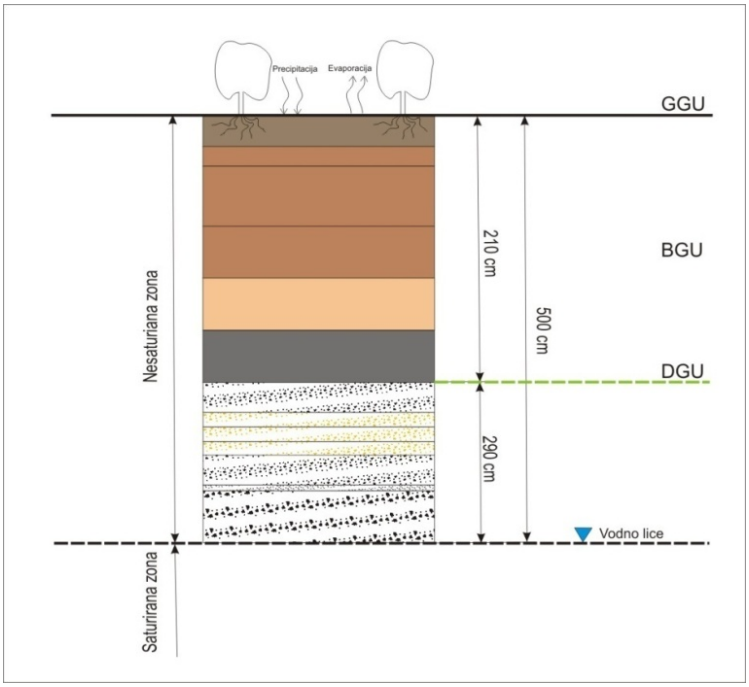
Horizonti tla	**Dubina (cm)**	**Kapacitet za vodu (% vol.)**	**Volumna gustoća (g/cm^3)**	**Pijesak (%)**	**Prah (%)**	**Glina (%)**	**Ks (cm/dan)**
AC-IC	19-68	41,57	1,36	13,79	76,69	9,52	46
IIC/Gso	68-110	39,89	1,39	56,33	38,23	5,44	60

Količina vode u tlu u uvjetima potpune saturacije, θs, određena je laboratorijski, ostali parametri koji opisuju retencijsku krivulju (5-20) (α i n) optimizirani su tijekom kalibracije modela pomoću softvera RETC (van Genuchten, 1991) dok je za faktor povezanosti pora, l, korištena vrijednost za većinu tipova tala (l=0.5) (Mualem, 1976). Kako bi se dobila što bolja korelacija korištene su hidrauličke vodljivosti dobivene pomoću dviju empirijskih jednadžbi (Beyer-ova i Slichter-ova jed.), eksperimentalno pomoću permeametra s promjenjivom razinom te pomoću PTF modela Rosetta lite (Schapp, 2001). U tablici 5.3. prikazane su vrijednosti optimiziranih parametara koji su se koristili u numeričkim simulacijama, parametri dobiveni laboratorijskim metodama (θs) te vrijednosti Ks i θr određene pomoću PTF modela Rosetta lite (Schapp, 2001). Vrijednosti dobivene RETC softverom za AC-IC i IIC/Gso horizonte detaljnije su opisane u poglavlju 6.3. Za proračun hidrauličkih parametara ostalih horizonata korišten je model Rosetta lite (Schapp, 2001).

Tablica 5.3. Hidraulički parametri tla korišteni pri simulaciji prognoznog modela.

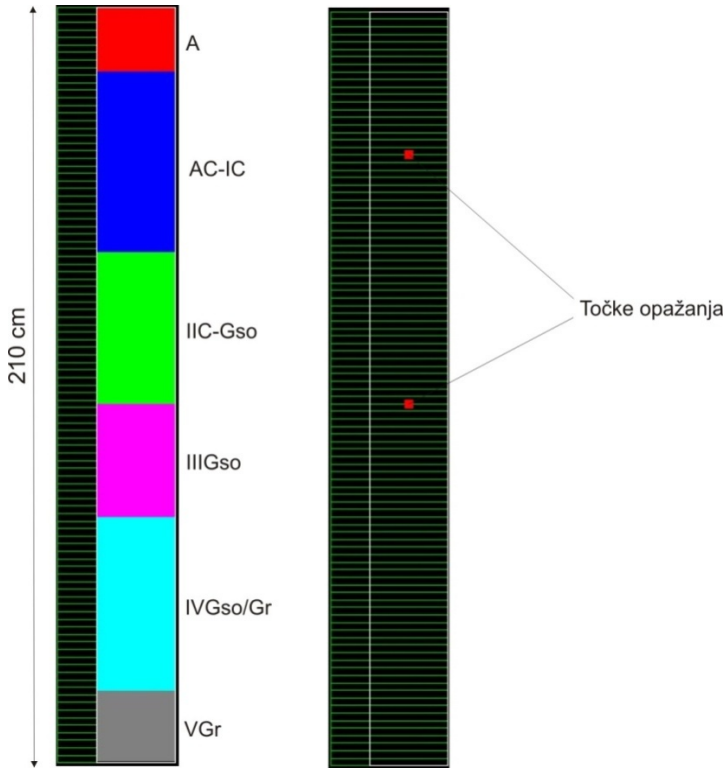
Horizonti tla	Dubina (cm)	Θs (cm^3/cm^3)	Θr (cm^3/cm^3)	α (1/cm)	n (-)	Ks (cm/dan)
A	0-19	0,40	0,06	0,00769	1,57688	44
AC-IC	19-68	0,40	0,06	0,00397	1,95160	46
IIC/Gso	68-110	0,38	0,03	0,01397	1,98387	60
IIIGso	110-140	0,37	0,04	0,00960	1,53960	35
IVGso/Gr	140-190	0,37	0,05	0,00770	1,57840	24
VGr	190-210	0,36	0,03	0,02230	1,43640	51

Granični uvjeti postavljeni su na sljedeći način: granični uvjet slobodne odvodnje (drenaže) (eng. *free drainage*) postavljen je na dnu profila, dok su na površini postavljeni atmosferski uvjeti koji uključuju površinsko otjecanje (eng. *atmospheric BC with surface run off*) (slika 5.23.). Kao početni uvjet u profilu postavljen je matrični potencijal tla koji odgovara tlaku od (eng. *constant pressure head*) 100 cm, a označava početak zone djelomične saturacije.



Slika 5.23. Skica sedimentološko-pedološkog profila Kosnica sa graničnim uvjetima za modeliranje toka vode i transporta potencijalno toksičnih elemenata u nesaturiranoj zoni. Legenda: GGU-gornji granični uvjet; BGU-bočni granični uvjet; DGU-donji granični uvjet.

Kao meteorološki podatci korištene su količine oborina za promatrano razdoblje (1.9.2011.-31.10.2012.) sa obližnje meteorološke postaje Pleso koja je udaljena oko 3,5 km (zračna linija) od istraživane lokacije. Kalibracija modela toka vode napravljena je pomoću usporedbe mjerenih i simuliranih vrijednosti sadržaja vode u tlu. Za kalibraciju modela toka vode korištene su vrijednosti sadržaja vode izmjerenih sa TDR- sondama instaliranim na dubinama od 40 i 110 cm (vidi sliku 6.2.). Točke opažanja postavljene su na 40 odnosno 110 cm (slika 5.24.).



Slika 5.24. Diskretizacija domene pedološkog profila i točke opažanja za inverzni model toka vode.

Postavke modela transporta onečišćivala

Za kalibraciju parametara transporta onečišćivala korišten je laboratorijski eksperiment određivanja longitudinalne disperzivnosti na kolonama tla uzorkovanih iz horizonata AC-IC i IIC/Gso. Detaljan opis eksperimenta trenutnog ubacivanja trasera prikazan je u poglavlju 5.2. Dubina profila tla postavljena je do 10 cm. Hidraulički parametri dobiveni s ovim eksperimentom prikazani su u tablici 5.4. Vrijeme simulacije postavljeno je na 122 minute za horizont IIC/Gso te 546 minute za AC-IC horizont što odgovara vremenima trajanja eksperimenta.

Tablica 5.4. Hidraulički parametri tla korišteni za kalibraciju parametara transporta onečišćivala.

Horizonti tla	Dubina (cm)	Θs (cm^3/cm^3)	Θr (cm^3/cm^3)	α (1/cm)	n (-)	Ks (cm/min)
AC-IC	19-68	0,40	0,06	0,1	2,5	0,04
IIC/Gso	68-110	0,38	0,03	0,01	1,9	0,1

Vrijednost longitudinalne disperzivnosti u smjeru toka vode u tlu postavljena je s obzirom na podudarnost simuliranih i mjerenih vrijednosti koncentracije. Raspon vrijednosti disperzivnosti postavljen je u rasponu od 0,1 do 10 cm. Nakon što se dobila najbolja podudarnost, disperzivnost je iznosila 1 cm za AC-IC horizont te 1,7 cm za IIC/Gso horizont.

Granični uvjeti za tok vode postavljeni su na sljedeći način: procjedni granični uvjet (eng. *seepage face*) postavljen je na dnu kolone tla, dok je na površini postavljen atmosferski uvjet (eng. *atmosferic boundary condition*) zbog perioda infiltracije trasera.

Postavljeni su sljedeći rubni uvjeti za simulacije transporta onečišćivala. Kod primjene programa HYDRUS-1D, rubne granice modela (nepropusno/procjeđivanje) simulirane su Cauchyjevim tipom graničnih uvjeta. Donja i gornja granica simulirane su kao procjedne (eng. *concentration flux*). Kao početni uvjeti postavljena je poznata koncentracija trasera (0.09 mg/cm^3) na vrhu profila.

5.4. Prognozni numerički model toka podzemne vode i transporta onečišćivala

Postavke modela toka vode i transporta potencijalno toksičnih elemenata

Za simulaciju prognoznog modela toka vode i transporta potencijalno toksičnih elemenata (Cd, Zn i Pb) u pedološkoj jami korišteni su parametri dobiveni iz prethodno spomenutih modela. Dubina pedološkog profila tla postavljena je do 210 cm. Ukupno vrijeme simulacije je bilo 365 dana. Hidraulički parametri prikazani su u tablici 5.3.

Granični uvjeti toka vode postavljeni su na sljedeći način: granični uvjet slobodne odvodnje (drenaže) (eng. *free drainage*) postavljen je na dnu profila, dok su na površini postavljeni atmosferski uvjeti koji uključuju površinsko otjecanje (eng. *atmospheric BC with surface run off*) (slika 5.23.). Kao meteorološki podatci korištene su količine oborina za prognozirano razdoblje (1.1.2011.-31.12.2011.) sa obližnje meteorološke postaje Pleso koja je

udaljena oko 3,5 km zračne linije od istraživane lokacije. Kao početni uvjet u profilu postavljen je matrični potencijal tla koji odgovara tlaku od (eng. *constant pressure head*) 100 cm, a označava početak zone djelomične saturacije.

Parametri potrebni za modeliranje transporta potencijalno toksičnih elemenata navedeni su u nastavku rada. Vrijednost longitudinalne disperzivnosti u smjeru toka vode u tlu postavljena je na 1,7 cm za IIC/Gso i VGr te 1 cm za A, AC-IC, IIIGso i IVGso/Gr. horizonte. Molekularna je difuzija zanemarena. Reakcija prvog reda (*S*) (jednadžba 2-18) postavljena je na 0,03 1/dan (Al-Degs et al., 2006) za olovo i 0,032 za cink i kadmij (Fasaei & Jarrah, 2013). Vrijednost Freundlich-ovog koeficijenta distribucije za istraživane elemente (*Kf*) kojima je simulirana sorpcija postavljena je prema vrijednostima iz tablice 6.3. Postavljeni su sljedeći rubni uvjeti za simulacije transporta potencijalno toksičnih elemenata. Kod primjene programa HYDRUS-1D, rubne granice modela (nepropusno/procjeđivanje) simulirane su Cauchyjevim tipom graničnih uvjeta. Donja granica simulirana je kao nepropusna (eng. *zero concentration gradient*), a gornja kao procjedna (eng. *concentration flux*). Početne vrijednosti potencijalno toksičnih elemenata postavljene su 1 mg/cm^3 (1000 mg/l) na površini tla. Ove vrijednosti odabrane su s obzirom na scenarij izlijevanja potencijalno toksičnih elemenata visokih koncentracija na tlo razvijeno na istražnoj lokaciji. Točka opažanja postavljena je na dnu profila.

6. REZULTATI

6.1. Rezultati terenskog istraživanja

Sedimentološki i pedološki opis profila

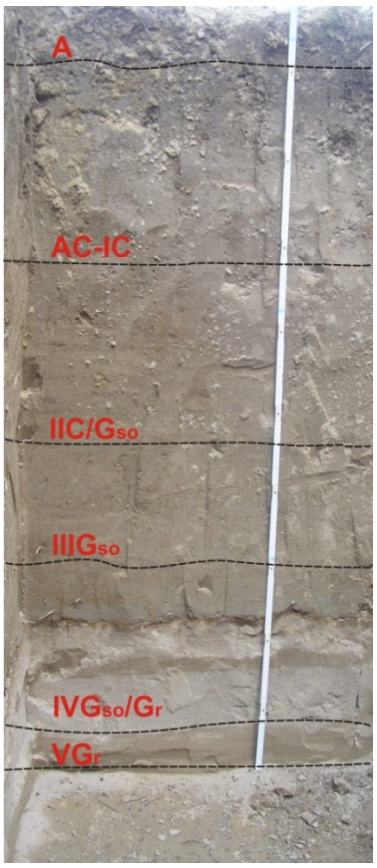
Gornji dio profila nesaturirane zone čini fluvijalno livadsko tlo (vidi sliku 5.1.) nastalo u riječnim dolinama, na fluvijalnim nanosima nakon prestanka daljnjeg plavljenja. Debljina tla je oko 2 metra. Na dubini profila tla od 110 do 140 cm uočavaju se crveno-smeđe i crne prevlake na česticama tla. Donji dio istraživanog profila (vidi sliku 5.1.) sastoji se pretežito od šljunaka i pijesaka nastalih kao produkt akumulacijskog i erozijskog djelovanja vodenog toka u holocenu (Basch, 1983). Na pojedinim dijelovima donjeg dijela profila uočavaju se proslojci valutica obojenih crvenom (vidi sliku 5.2b.) odnosno crnom bojom. Crvena boja ukazuje na prisustvo željeznih, a crna manganskih oksihidroksida. Debljina zone šljunaka s pijescima unutar nesaturirane zone je oko 3 metra.

Pedološki opis profila

Prvi, površinski, horizont je organski O (0-2 cm). Sastoji se od ostataka suhih trava. Ispod njega nalazi se A horizont (2 do 19 cm) (slika 6.1.). A horizont ima valovitu odnosno neravnu donju granicu. Tekstura tog horizonta je praškasto-ilovasta, struktura granularna, a boja tamno smeđa. Sljedeći po dubini je AC horizont (19-35 cm). Tekstura tog horizonta je također praškasto-ilovasta, struktura granularna, a boja tamno sivo-smeđa (tablica 6.1.). Ispod AC horizonta nalazi se IC horizont (35-68 cm) koji ima istu strukturu i teksturu kao i AC horizont. S obzirom na sličnost, ova dva horizonta su spojena u jedan AC-IC horizont. Horizont IIC/G_{so} nalazi se na dubini od 68 do 110 cm. Tekstura horizonta je ilovasti pijesak, struktura je granularna, a boja tamno žuto-smeđa. U ovom horizontu prisutne su redoks koncentracije (crveno-žuta zona), ali je njihova zastupljenost nejednolika. Uočavaju se kao crvena i žuta obojenja na česticama tla. Horizont IIIG_{so} koji se nalazi na dubini od 110 do 140 cm po teksturu je čisti pijesak, dok mu je struktura granularna, a boja tamno zeleno-siva. Unutar ovog horizonta također se nalaze redoks koncentracije i redoks deplecije (siva zona). Horizont IVG_{So}/G_r koji je razvijen od 140 do 190 cm zastupljen je teksturom čistog pijeska te nevezanom strukturom i tamno zeleno-sivom bojom (tablica 6.1.). Posljednji horizont u pedološkoj jami je VG_r horizont koji se nalazi na dubini od 190 do 210 cm. Po teksturi to je ilovasti pijesak, dok mu je struktura granularna. Boja ovog horizonta je tamno žuto-smeđa. Na temelju determiniranih horizonata tla (prisutnost glejnih horizonata) zaključilo se da je tlo na lokaciji Kosnica fluvijalno livadsko.

Tablica 6.1. Boja horizonata prema Munsellu.

Horizonti tla	Dubina (cm)	Boja u mokrom stanju prema Munsellu	Boja u mokrom stanju
A	0-19	7,5 YR 2,5/3	Tamno smeđa
AC-IC	19-68	10 YR 4/2	Tamno sivo-smeđa
IIC/Gso	68-110	10 YR 4/4	Tamno žuto-smeđa
IIIGso	110-140	1 Clay 4/10Y	Tamno zeleno-siva
IVGso/Gr	140-190	1 Clay 4/10Y	Tamno zeleno-siva
VGr	190-215	10 YR 4/4	Tamno žuto-smeđa



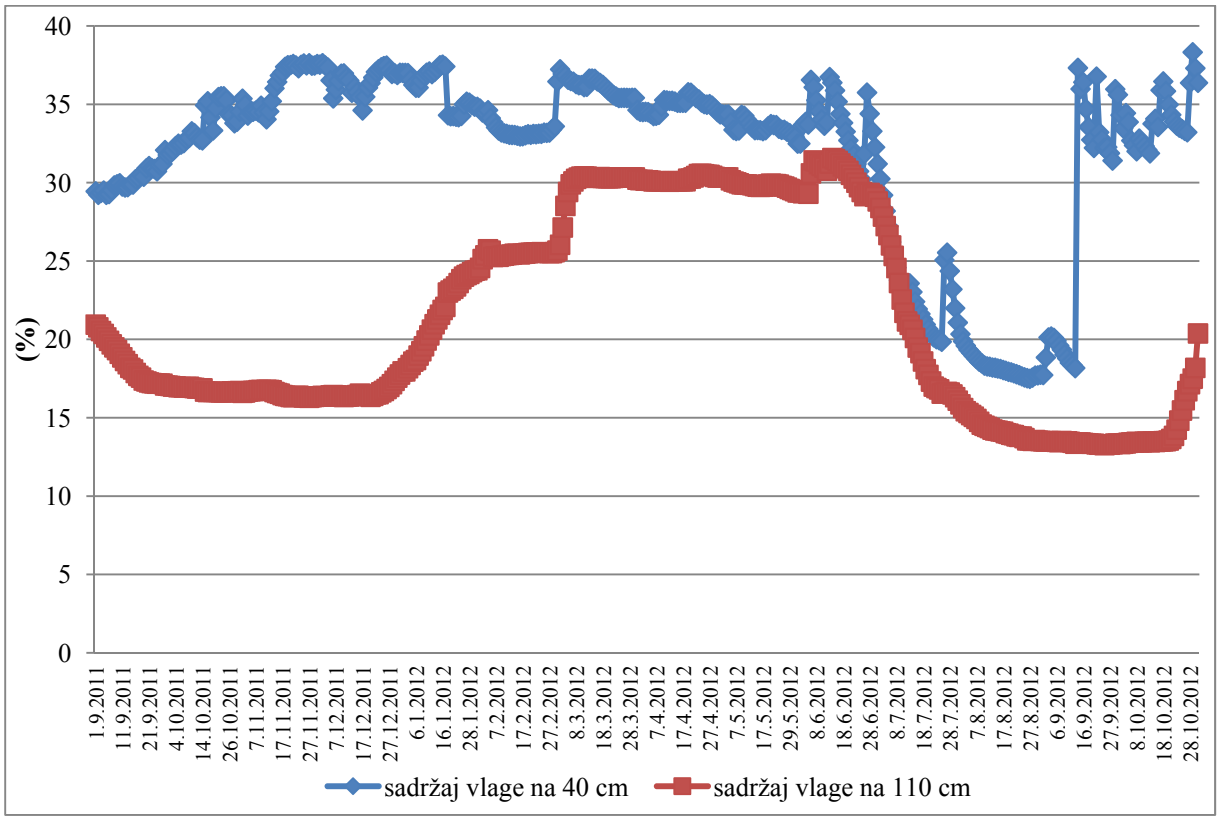
Slika 6.1. Pedološki profil tla sa označenim horizontima, ukupne dubine 210 cm.

Monitoring

Prikaz rezultata monitoringa obuhvaća razdoblje od 14 mjeseci, od početka rujna 2011. do kraja listopada 2012. godine. Treba spomenuti da je monitoring povremeno bio izvan funkcije zbog nedostatka električne energije ili dugih razdoblja suše u kojima su tenziometri ostali bez vode. Mjereni parametri u vremenu prikazani su u prilozima 1-3.

Rezultati mjerenja sadržaja vode

Slika 6.2. predstavlja količinu vode za praćeno razdoblje. Plava krivulja predstavlja sadržaj vlage dobiven TDR sondom postavljenom na dubini od 40 cm, a crvena na dubini od 110 cm. U razdoblju do kraja prosinca 2011. godine vidljiv je pad sadržaja vlage na dublje instaliranoj sondi dok za isto razdoblje vlaga raste na plićoj dubini (slika 6.2.). Početkom siječnja 2012. godine dolazi do velikog skoka sadržaja vlage na 110 cm dubine sa približno oko 15 vol. % na 30 vol. % nakon čega udjel vlage na toj dubini ostaje konstantan oko 5 mjeseci. Početkom kolovoza 2012. godine sadržaj vlage na većoj dubini pada na ispod 15 vol. % te ostaje konstantan gotovo do kraja mjerenog razdoblja. Sadržaj vlage na plićoj dubini je oko 36 vol. % sve do kraja lipnja 2012. godine. Do velikog pada za oko 20 vol. % dolazi u isto vrijeme kao i na većoj dubini, no sredinom rujna 2012. godine vraća se na proljetne razine.

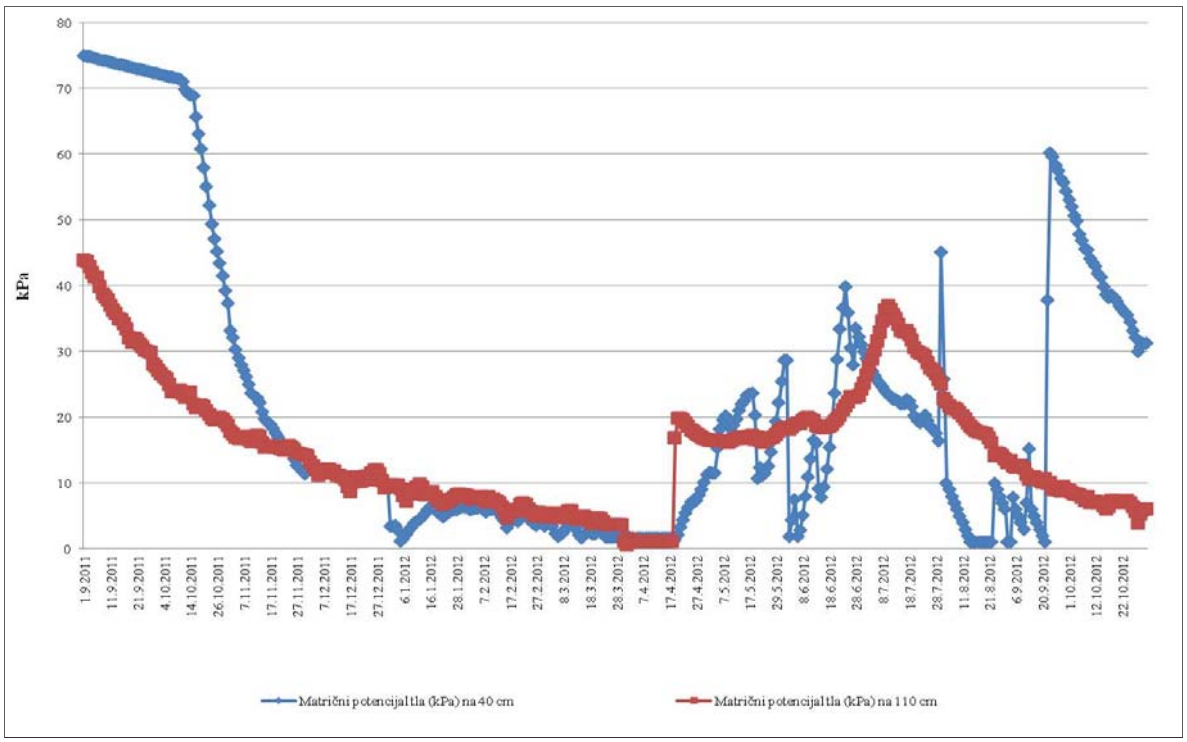


Slika 6.2. Sadržaj vlage (vol. %) za razdoblje 01.09.2011. do 31.10.2012.

Rezultati mjerenja matričnog potencijala tla

Slika 6.3. prikazuje vrijednosti matričnog potencijala tla za isto razdoblje. Plava krivulja predstavlja mjerenja matričnog potencijala tla na dubini od 40 cm, a crvena na dubini od 110 cm. Matrični potencijal puno više oscilira nego što je to slučaj s vlagom što je jasno vidljivo na slici 6.3. Na 40 cm dubine potencijal je naglo padao od početka mjerenja do kraja

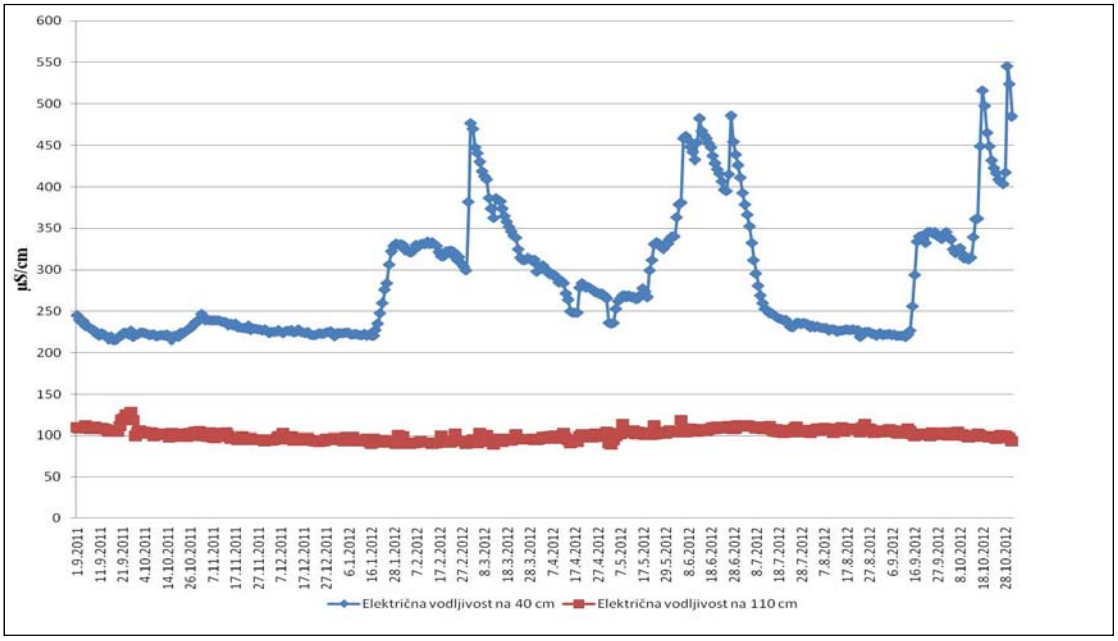
travnja 2012. godine i spustio se gotovo na 0 kPa. Nakon tog razdoblja matrični potencijal dosta oscilira i ti podaci nisu pouzdani. Početkom listopada 2012. godine vrijednost matričnog potencijala je 60 kPa, a nakon toga kontinuirano pada do kraja mjerenja (slika 6.3.). Početkom rujna matrični potencijal na dubini 110 cm dosegnuo je svoju najvišu vrijednost (45 kPa) nakon čega se kontinuirano smanjuje do kraja travnja 2012.godine. Nakon ovog razdoblja nastavlja se period rasta vrijednosti matričnog potencijala do sredine srpnja 2012. godine, nakon čega se kontinuirano smanjuje do kraja mjerenja.



Slika 6.3. Matrični potencijal tla za razdoblje 01.09.2011. do 31.10.2012.

Rezultati mjerenja električne vodljivosti tla

Električna vodljivost tla konstantna je na dubini od 110 cm i kreće se oko 100 µS/cm, dok na plićoj varira (slika 6.4.). Električna vodljivost plićeg dijela tla uvijek je veća od one izmjerene sondom u dubljem dijelu profila. Početkom mjerenja električna vodljivost na dubini 40 cm iznosila je oko 250 µS/cm. Mogu se izdvojiti par razdoblja velikih skokova vrijednosti električne vodljivosti i to u veljači, lipnju i listopadu 2012. godine.

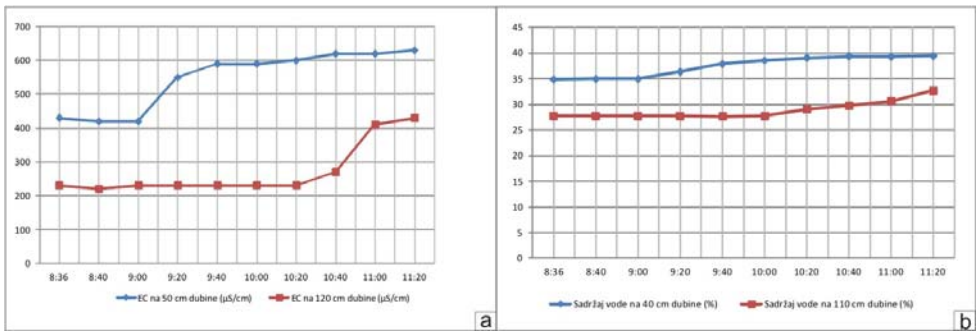


Slika 6.4. Električna vodljivost za razdoblje 01.09.2011. do 31.10.2012.

Rezultati mjerenja sadržaja vode i električne vodljivosti tijekom terenskog eksperimenta

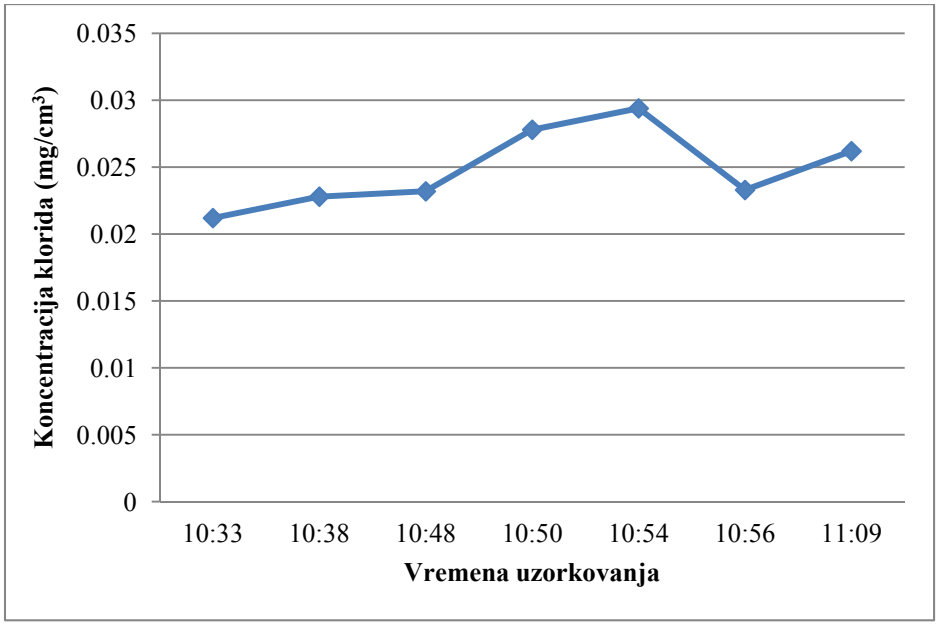
Na slici 6.5.a i b. prikazani su grafovi mjerenja električne vodljivosti i sadržaja vode tijekom eksperimenta. Električna vodljivost mjerena na dubini od 50 cm pokazuje povećanje dvadeset minuta nakon aplikacije trasera od 430 µS/cm do 550 µS/cm. Električna vodljivost mjerena na većoj dubini (120 cm) pokazuje blago povećanje od 230 µS/cm do 270 µS/cm nakon jednog sata i četrdeset minuta.

Sadržaj vode mjeren na dubini od 40 cm pokazuje povećanje odmah nakon aplikacije trasera od 35,0 % do 36,4 % u 20 minuta. Sadržaj vode mjeren na većoj dubini (110 cm) pokazuje blago povećanje jedan sat i dvadeset minuta nakon aplikacije trasera od 27,8 % do 29,1 %.



Slika 6.5. a) dijagram sadržaja vode za period od dva sata i četrdeset minuta; b) dijagram električne vodljivosti za period od dva sata i četrdeset minuta.

Koncentracija klorida izmjerena u uzorcima perkolirane vode uzete iz lizimetra instaliranog na 40 cm dubine prikazana je na slici 6.6. Uočava se da je jedan sat i trideset tri minuta nakon ubacivanja trasera (9:00) koncentracija klorida počela rasti sve do jednog sata i pedeset četiri minute kada počinje padati. Nakon dva sata došlo je do urušavanja profila (slika 5.15.) na pedološkoj jami, te je eksperiment obustavljen. Rezultati ovog eksperimenta nisu korišteni pri numeričkim simulacijama.

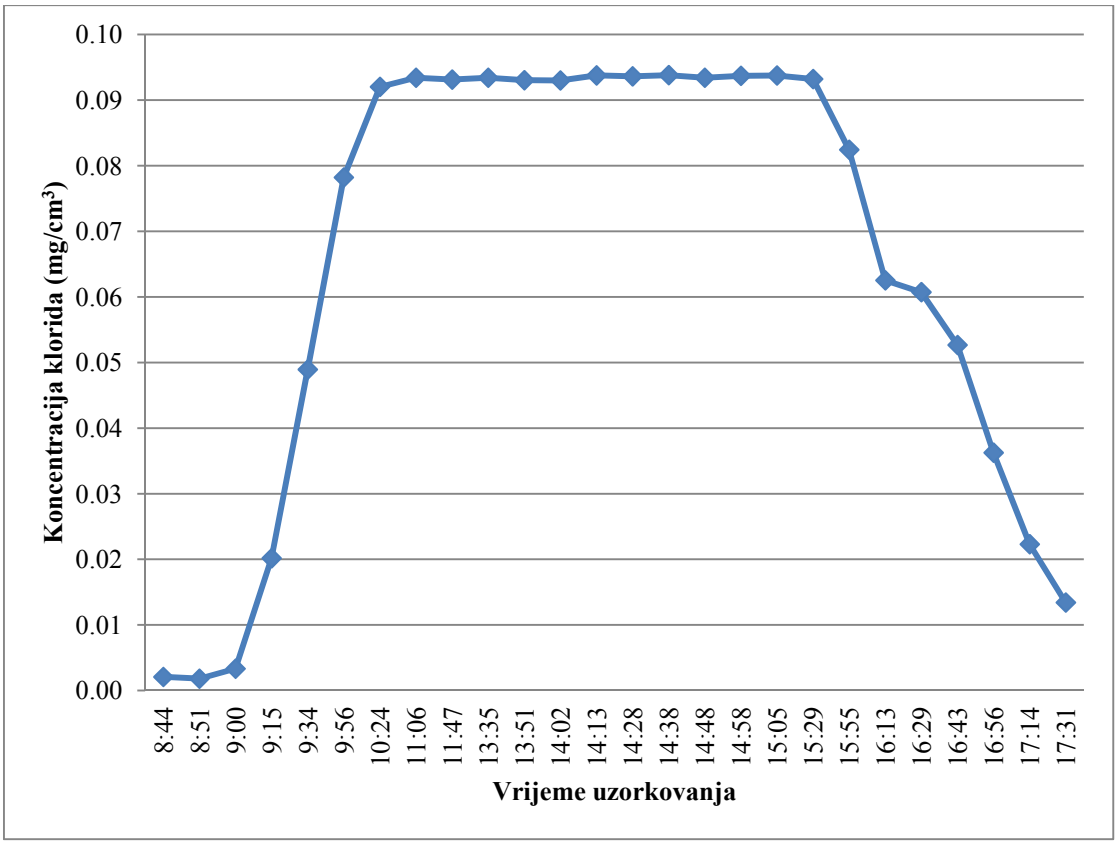


Slika 6.6. Dijagram koncentracije klorida u koloni tla u vremenu od četrdeset minuta.

6.2. Rezultati laboratorijskih istraživanja

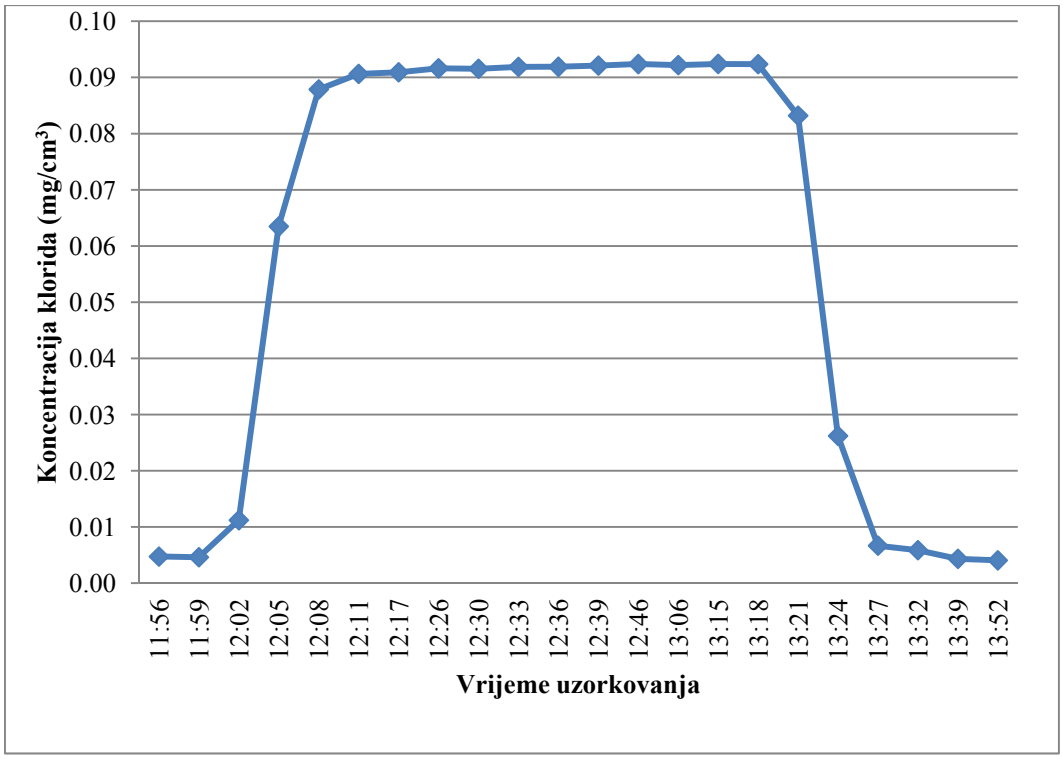
Rezultati određivanja koncentracije klorida u perkolatu tla tijekom eksperimenta na koloni tla u laboratoriju

Na slici 6.7. prikazana je raspodjela koncentracije klorida u perkolatu tla za uzorak iz horizonta AC-IC. Uočava se da je 19 minuta nakon ubacivanja trasera (8:25) koncentracija klorida u perkoliranoj otopini bila 0,002 mg/cm^3. Koncentracija klorida u koloni je s vremenom rasla da bi nakon 2 sata i 20 minuta postigla vrijednost od 0,09 mg/cm^3 i ostala pri toj vrijednosti do ispiranja. Nakon 6 sati i 45 minuta počelo je ispiranje kolone s vodom pri čemu koncentracija klorida pada do 0,01 mg/cm^3 (Slika 6.7.).



Slika 6.7. Dijagram koncentracije klorida u koloni tla u vremenu od devet sati.

Na slici 6.8. prikazana je raspodjela koncentracije klorida u perkolatu tla za uzorak iz horizonta IIC/Gso. Uočava se da je 6 minuta nakon ubacivanja trasera (11:50) koncentracija klorida u perkoliranoj otopini bila 0,004 mg/cm^3. Koncentracija klorida u koloni je s vremenom rasla da bi nakon 30 minuta zadržala na vrijednosti 0,09 mg/cm^3. Nakon 1 sat i 19 minuta počelo je ispiranje kolone s vodom pri čemu koncentracija klorida pada do početne 0,004 mg/cm^3 (Slika 6.8.). Rezultati ovog eksperimenta su korišteni pri numeričkim izračunima longitudinalne disperzivnosti.

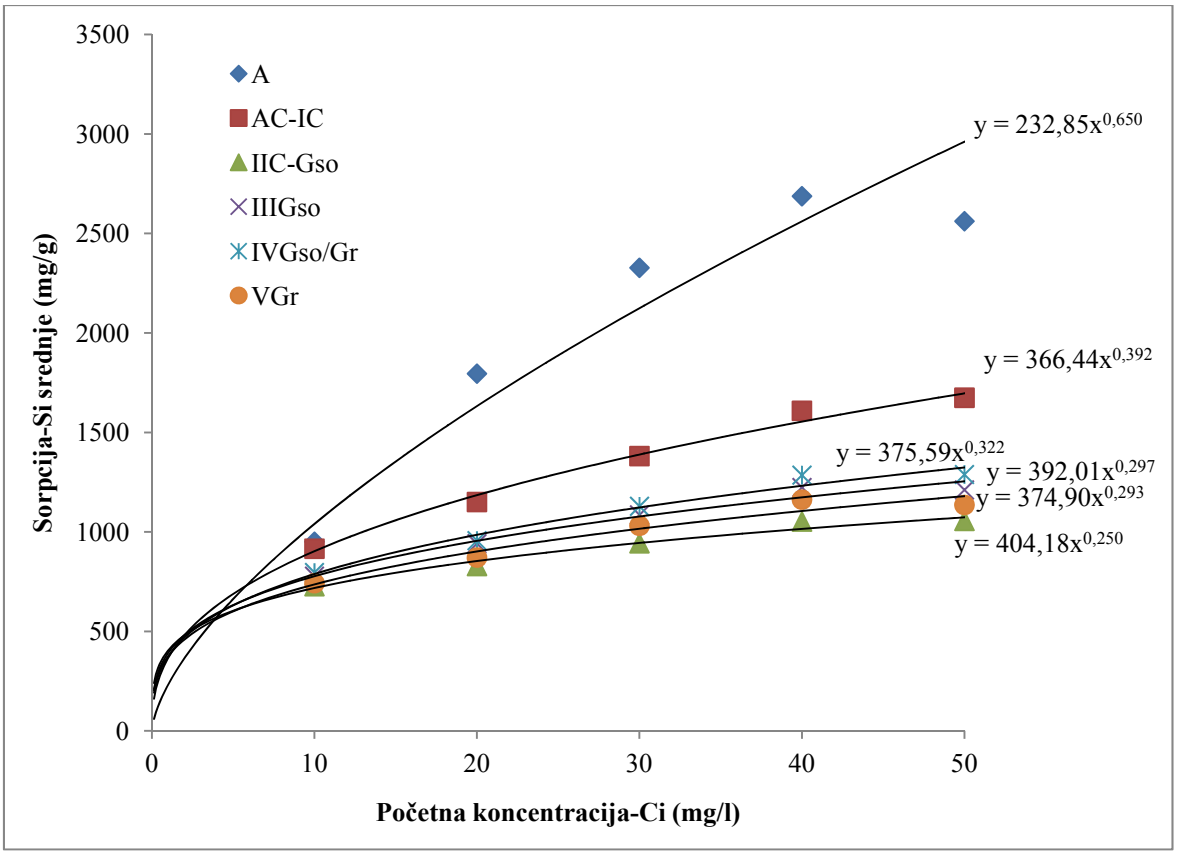


Slika 6.8. Dijagram koncentracije klorida u koloni tla u vremenu od dva sata.

Rezultati određivanja sorpcije na porušenim uzorcima tla

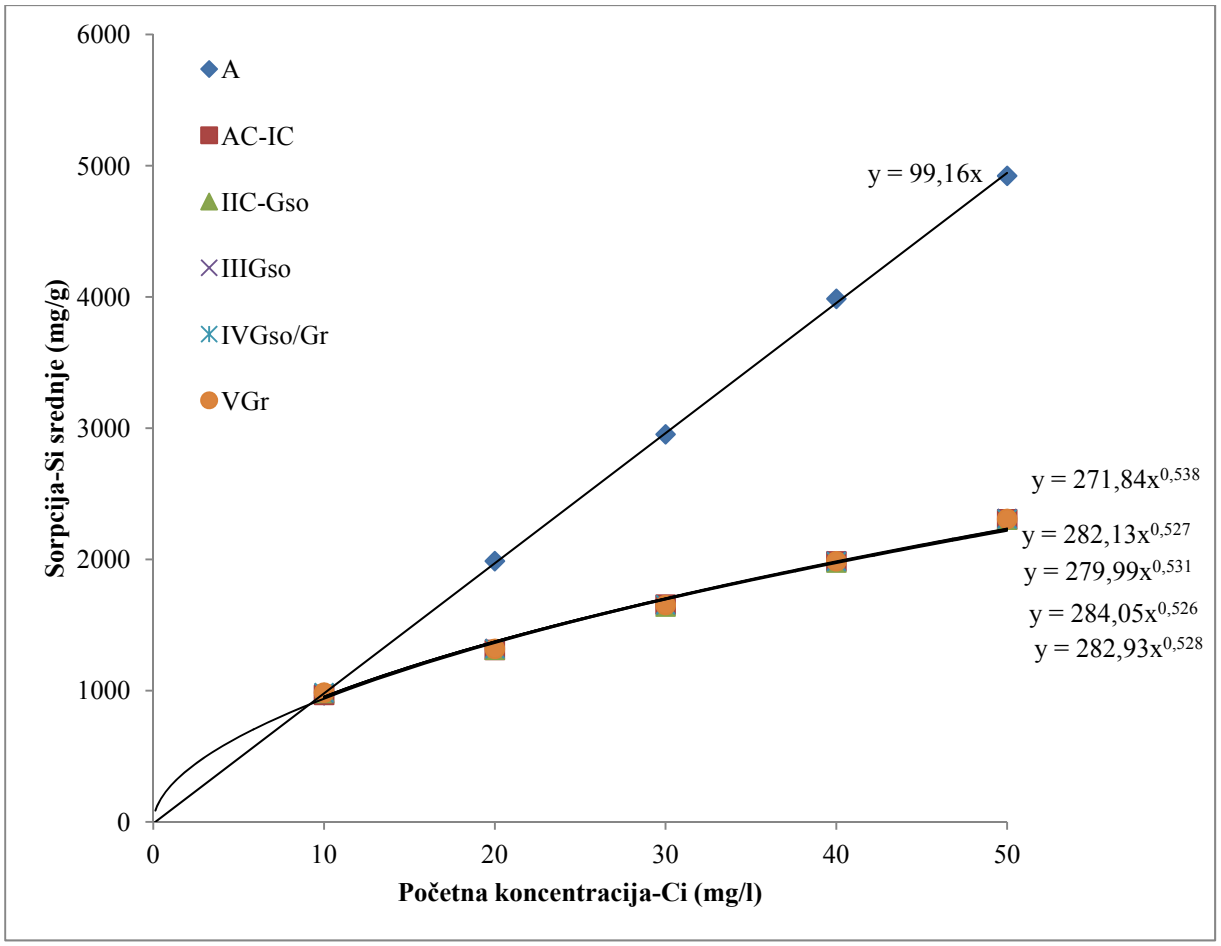
U prilogu 1. prikazani su rezultati proračun sorpcije (Si) za potencijalno toksične elemente analizirane atomsko-apsorpcijskim spektrometrom (AAS 700). Izoterme koje najbolje opisuju eksperimentalne podatke su nelinearne Freundlich-ove izoterme (vidi jednadžbu 5-26). Svi horizonti su opisani pomoću Freundlich-ove izoterme osim A horizonta za olovo koji najbolje opisuje specijalni slučaj Freundlichove izoterme koji je linearna funkcija (vidi jednadžbu 5-25).

Na slici 6.9. prikazan je graf izotermi za kadmij po horizontima tla. Koeficijent korelacije najbolji je za horizont AC-IC, i iznosi 99,02%. Najlošiji koeficijent korelacije je za A horizont, a iznosi 93,32 %. Izračunate vrijednosti konstanti Kf kojima se opisuje sorpcija za Cd kao i koeficijenti korelacije prikazani su u tablici 6.2.



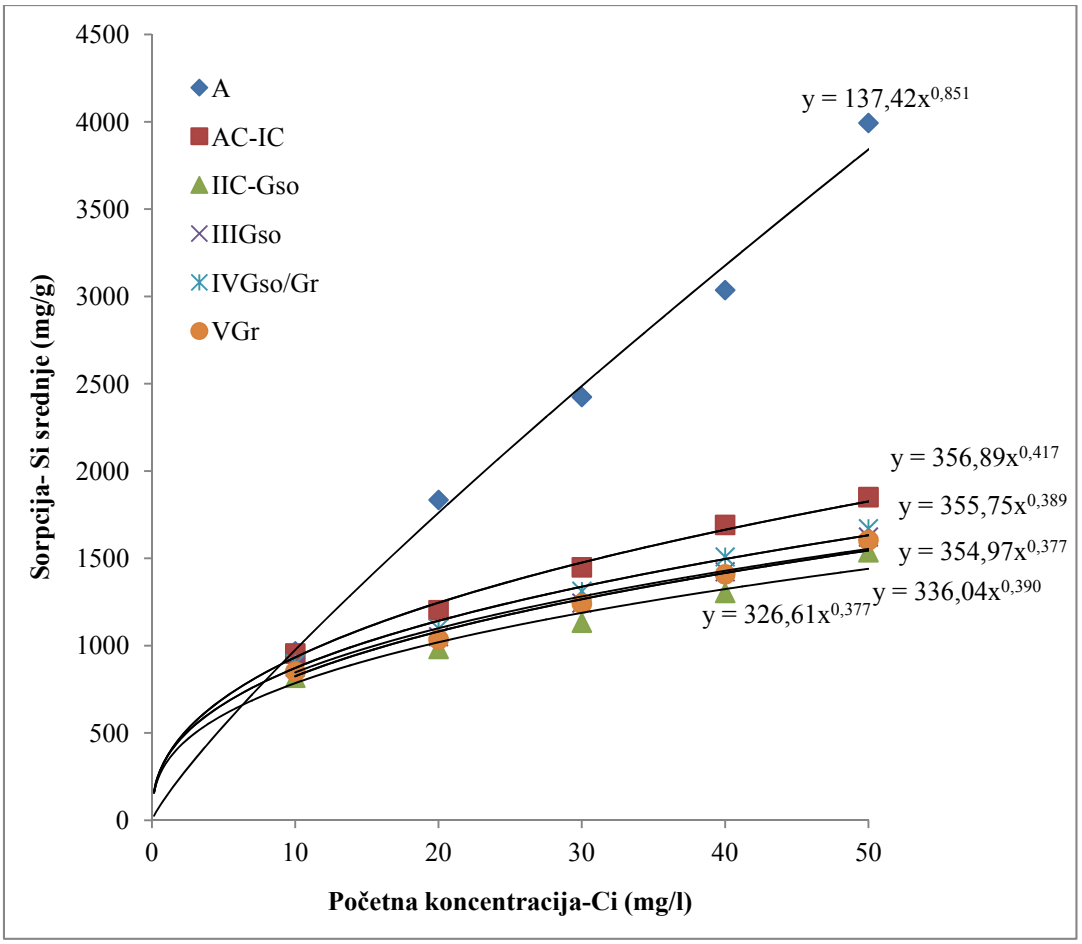
Slika 6.9. Krivulje (izoterme) koeficijenta distribucije za kadmij po horizontima tla.

Na slici 6.10. prikazan je graf izotermi za olovo po horizontima tla. Koeficijent korelacije najbolji je za horizont A prikazan je specijalnim slučajem Freundlichove izoterme linearnom funkcijom i iznosi 99,98%. Najlošiji koeficijent korelacije je za IIC/Gso horizont, a iznosi 98,83%. Izračunate vrijednosti konstanti Kf i Kd kojima se opisuje sorpcija za Pb kao i koeficijenti korelacije prikazani su u tablici 6.2.



Slika 6.10. Krivulje (izoterme) koeficijenta distribucije za olovo po horizontima tla.

Na slici 6.11. prikazan je graf izotermi za cink po horizontima tla. Koeficijent korelacije najbolji je za horizont A i iznosi 99,49%. Najlošiji koeficijent korelacije je za IIC/Gso horizont, a iznosi 95,95 %. Izračunate vrijednosti konstanti Kf kojima se opisuje sorpcija za Zn kao i koeficijenti korelacije prikazani su u tablici 6.2.



Slika 6.11. Krivulje (izoterme) koeficijenta distribucije za cink po horizontima tla.

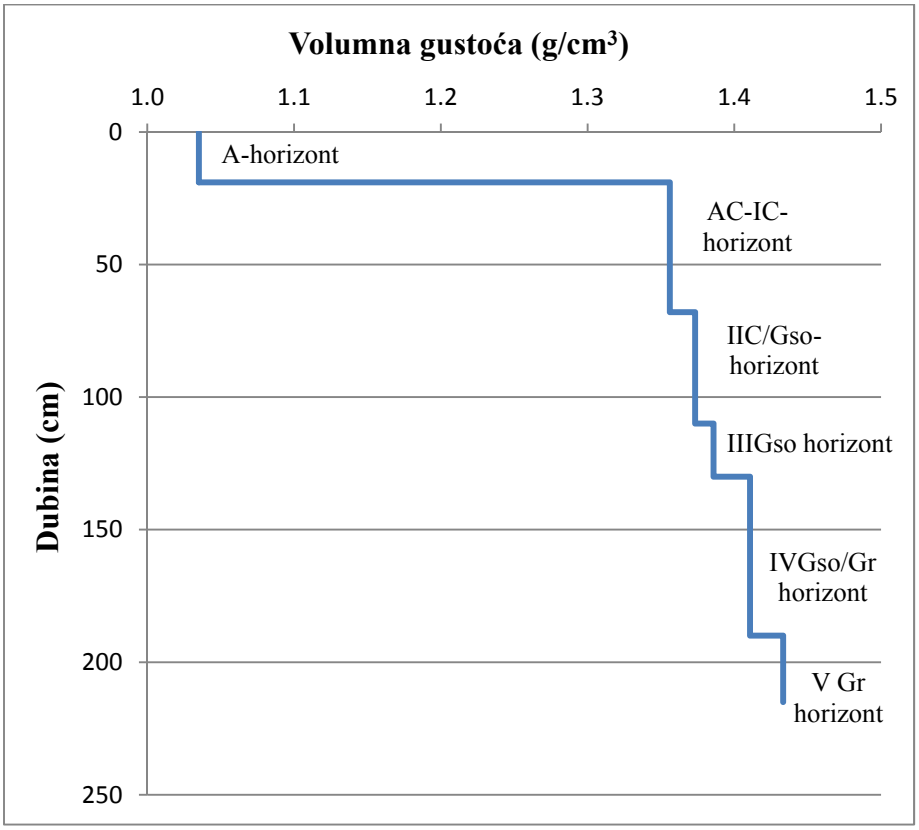
Tablica 6.2. Parametri izotermi za odabrane potencijalno toksične elemente (*Kd*, distribucijski koeficijent; *Kf*, Freundlich-ova sorpcijska konstanta; R^2, korelacijski koeficijent; *a*, Freundlich-ov eksponent).

Element	Horizont tla	Freundlich-ove vrijednosti			Linearne vrijednosti	
		a	Kf (l/kg)	R^2	Kd (l/kg)	R^2
	A	0,650	232,85	0,9846		
	AC-IC	0,392	366,44	0,9902		
Cd	IIC/Gso	0,250	404,18	0,9749		
	IIIGso	0,297	392,01	0,9780		
	IVGso/Gr	0,322	375,59	0,9791		
	VGr	0,293	374,90	0,9619		
	A				99,16	0,9998
	AC-IC	0,538	271,84	0,9912		
Pb	IIC/Gso	0,527	282,13	0,9883		
	IIIGso	0,531	279,99	0,9903		
	IVGso/Gr	0,526	284,05	0,9894		
	VGr	0,528	282,93	0,9892		
	A	0,851	137,42	0,9949		
	AC-IC	0,417	356,89	0,9910		
Zn	IIC/Gso	0,377	326,61	0,9595		
	IIIGso	0,377	354,97	0,9744		
	IVGso/Gr	0,389	355,75	0,9868		
	VGr	0,390	336,04	0,9814		

Rezultati fizikalnih analiza na neporušenim uzorcima (cilindri prema Kopeckom)

Rezultati određivanja volumne gustoće i gustoće čvrstih čestica

Volumna gustoća varira od 1,04 u plitkom dijelu profila do 1,43 g/cm^3 u dubljem dijelu profila (slika 6.12.). Rezultati volumne gustoće prikazani su u tablici 6.3.

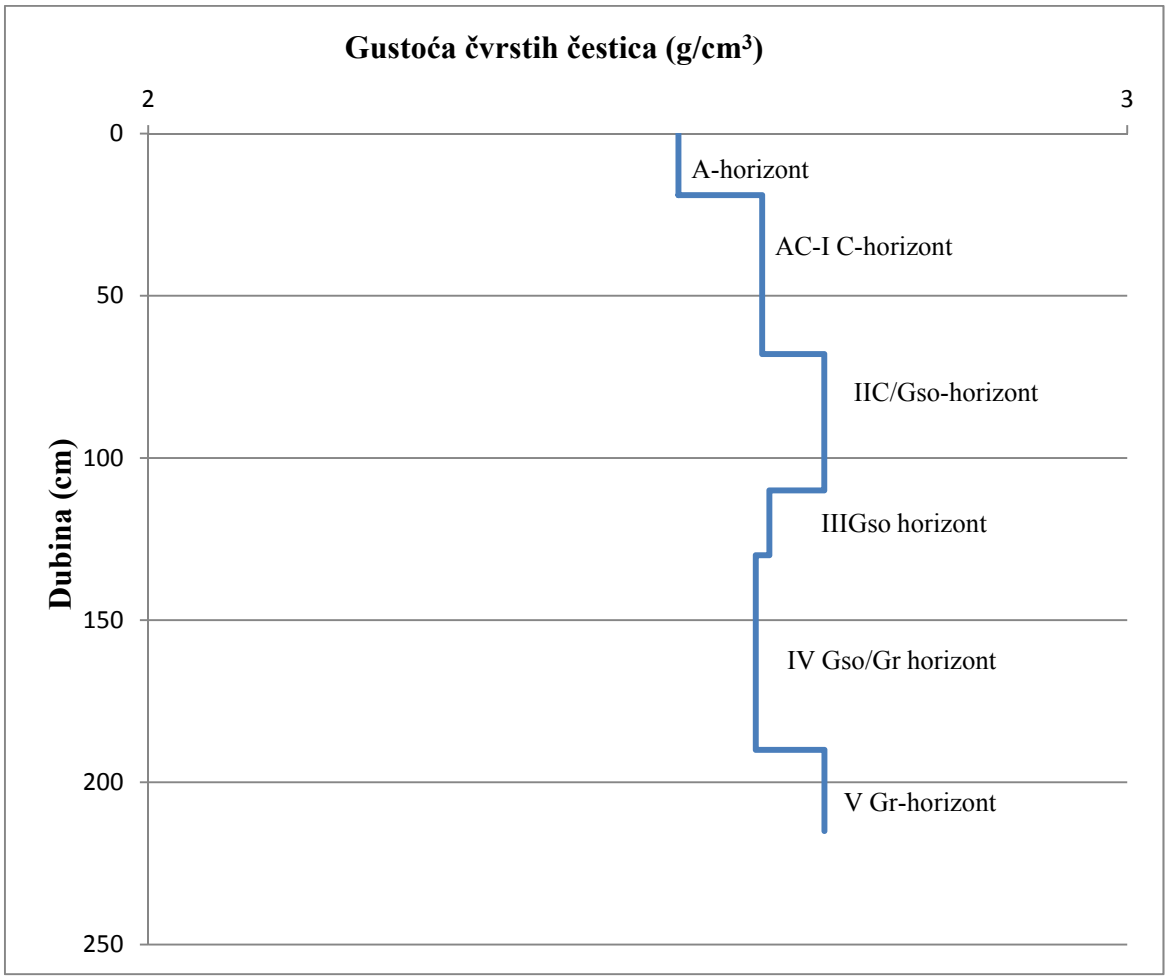


Slika 6.12. Raspodjela volumne gustoće po pedološkom profilu tla.

Tablica 6.3. Fizikalna svojstva neporušenih uzoraka tla s pedološkog profila.

Horizonti tla	Dubina (cm)	Kapacitet vode (% vol.)	Kapacitet zraka (% vol.)	Volumna gustoća (g/cm^3)	Gustoća čvrstih čestica (g/cm^3)	Porozitet (%)
A	0-19	44,56	14,70	1,04	2,54	59,26
AC-IC	19-68	41,57	6,81	1,36	2,63	48,38
IIC/Gso	68-110	39,89	7,50	1,39	2,63	47,39
IIIGso	110-140	38,53	10,43	1,37	2,69	48,96
IVGso/Gr	140-190	42,06	4,11	1,41	2,62	46,17
VGr	190-215	41,27	5,47	1,43	2,69	46,74

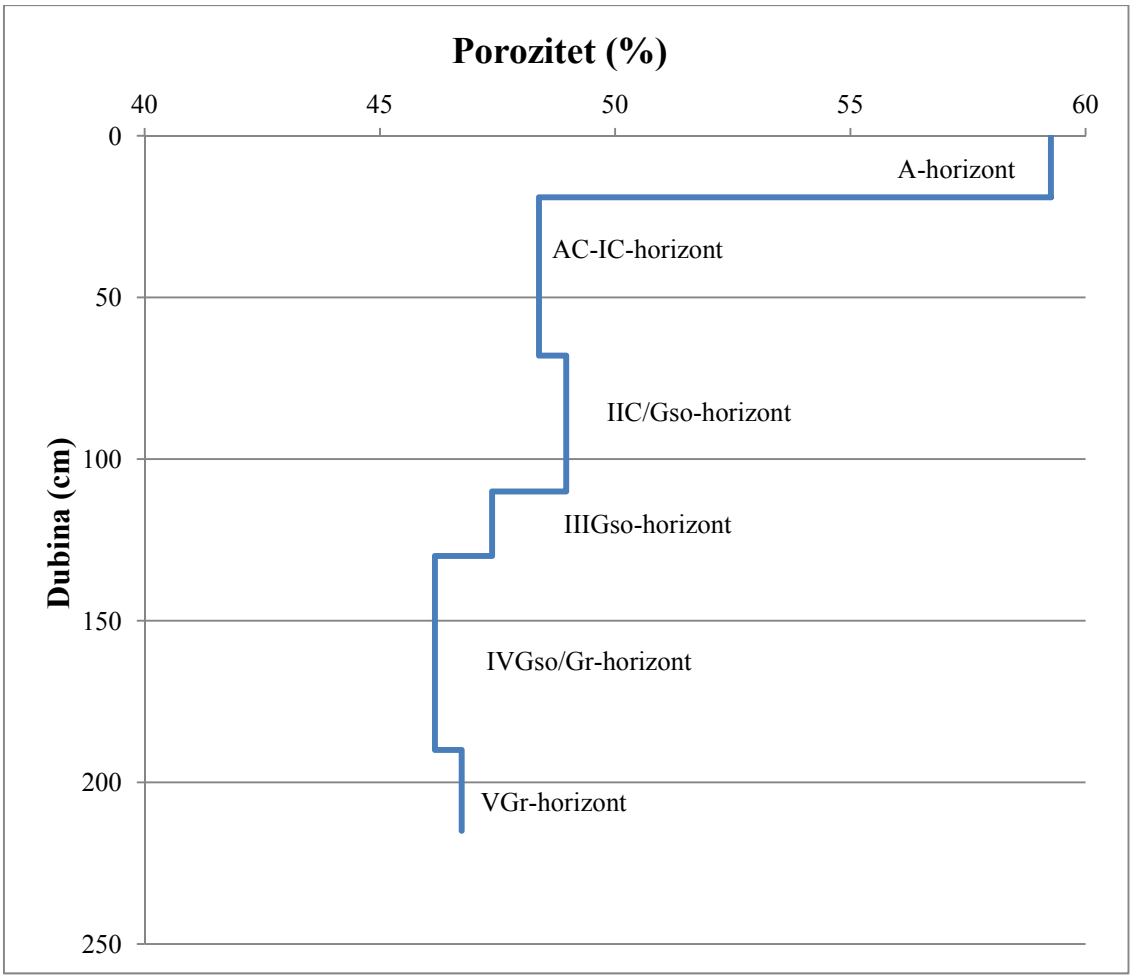
Gustoća čvrstih čestica $\varphi_č$ predstavlja omjer mase suhoga tla i volumena samo čvrstih čestica tla. Na istražnom profilu tla gustoća čvrstih čestica je ujednačena (slika 6.13.) varira od 2,54 do 2,69 g/cm^3 (tablica 6.3.).



Slika 6.13. Raspodjela gustoće čvrstih čestica po pedološkom profilu tla.

Rezultati određivanja ukupnog poroziteta

Ukupni porozitet tla izračunat je iz volumne i gustoće čvrstih čestica. Porozitet u analiziranim uzorcima varira od 46,17 do 59,26 % vol. (tablica 6.3.). Prema klasifikaciji (FAO, 2006) takvo tlo klasificira se kao porozno (45-60 % vol.).Porozitet tla se s dubinom smanjuje (slika 6.14.). Veći pad poroznosti zabilježen je na prijelazu iz A u AC-IC horizont.

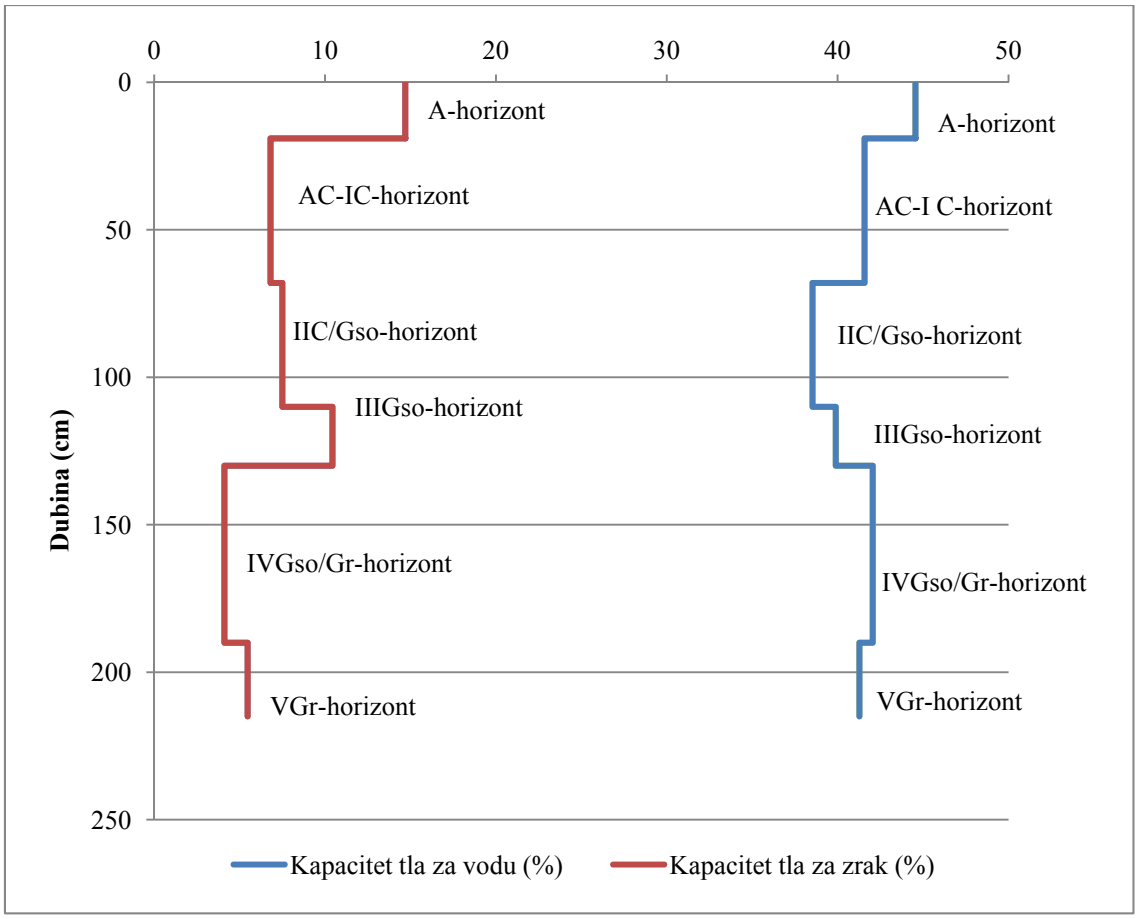


Slika 6.14. Raspodjela ukupnog poroziteta po pedološkom profilu tla.

Rezultati određivanja retencijskog kapaciteta zraka i vode

Vrijednosti retencijskih kapaciteta za zrak i vodu pojedinog horizonta prikazani su u tablici 6.3.

Od horizonta A prema horizontu IIC/G_{so} retencijski kapacitet za vodu pada od 44 do 38%, nakon čega ponovno raste do vrijednosti 41% (slika 6.15.). Trend kretanja vrijednosti kapaciteta za zrak se mijenja četiri puta. Prema klasifikaciji (FAO, 2006) tla su osrednjeg retencijskog kapaciteta za vodu. Horizont A ima najveći kapacitet za zrak (14,7%), nakon čega pada na 6,8% u horizontu AC-IC. U horizontu $IIIG_{so}$ retencijski kapacitet ponovno raste na vrijednost 10%. U sljedeća dva horizonta dolazi do postupnog smanjenja kapaciteta za zrak, te ponovno povećanje vrijednosti koja u horizontu VGr iznosi 5,5% (slika 6.15.). Prema klasifikaciji (FAO, 2006), tla su osrednjeg do velikog kapaciteta.



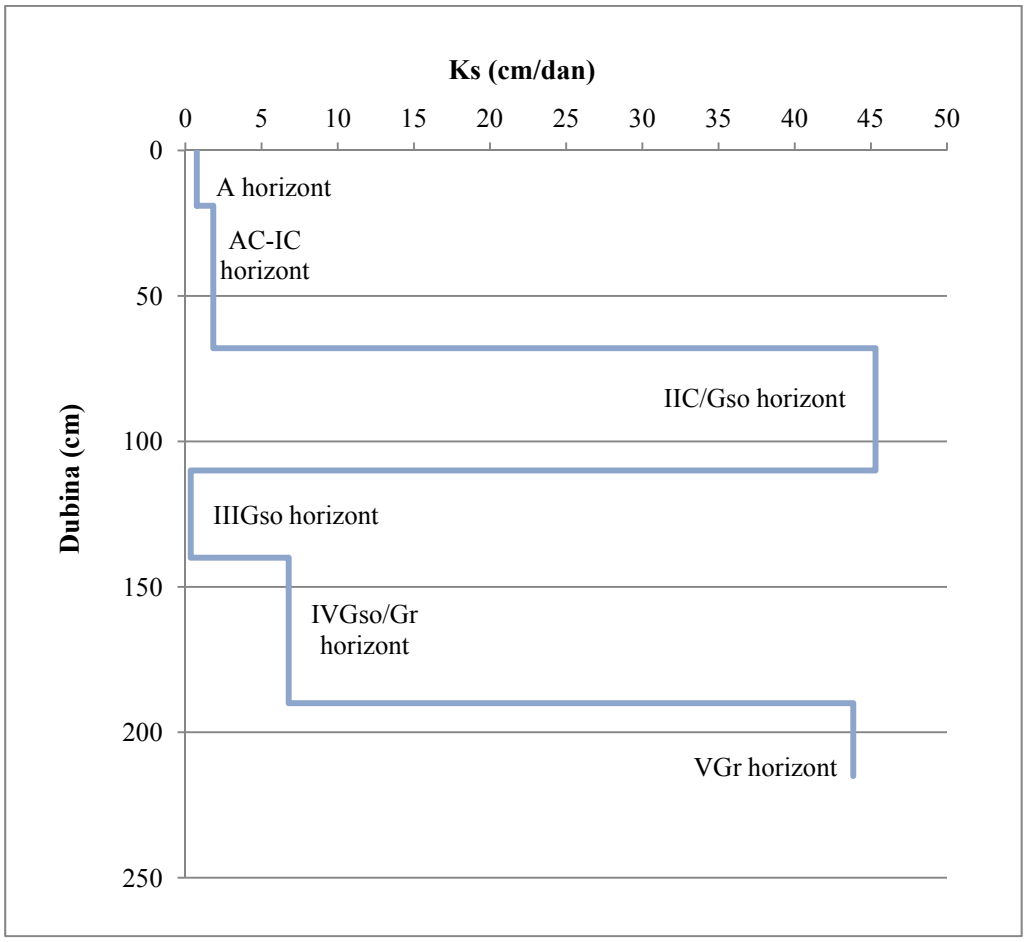
Slika 6.15. Raspodjela kapaciteta tla za vodu i zrak po pedološkom profilu tla.

Rezultati određivanja hidrauličke vodljivosti tla s permeametrom

Na neporušenim uzorcima tla određena je hidraulička vodljivost na permeametru sa promjenljivom razinom (*eng. falling head test method*). Rezultati određivanja hidrauličke vodljivosti nalaze se u tablici 6.4. Za svaki horizont mjerenje se odvijalo posebno, a dobiveni podaci uzeti su kao srednja vrijednost dvaju pokusa istog horizonta. Velika odstupanja između pojedinih paralela nisu zapažena. Horizont IIC/Gso pokazuje znatno veće vrijednosti hidrauličke vodljivosti naspram ostalih horizonata (slika 6.16.). Isto bi se moglo očekivati i za slijedeći horizont (IVGso/Gr) s obzirom na granulometrijski sastav iako to nije bio slučaj. Horizont A i IIC/Gso imaju gotovo iste vrijednosti *Ks* iako je količina pijeska znatno veća u horizontu A.

Tablica 6.4. Vrijednosti hidrauličkih vodljivosti horizonata tla izmjerene pomoću permeametra s promjenljivom razinom.

Dubina (cm)	Horizonti tla	Ks (cm/dan)
0-19	A	0,75
19-68	AC-IC	1,83
68-110	IIC/Gso	45,31
110-140	IIIGso	0,35
140-190	IVGso/Gr	6,78
190-215	VGr	43,78



Slika 6.16. Raspodjela hidrauličke vodljivosti (*Ks*) po pedološkom profilu tla mjerene pomoću permeametra s promjenljivom razinom.

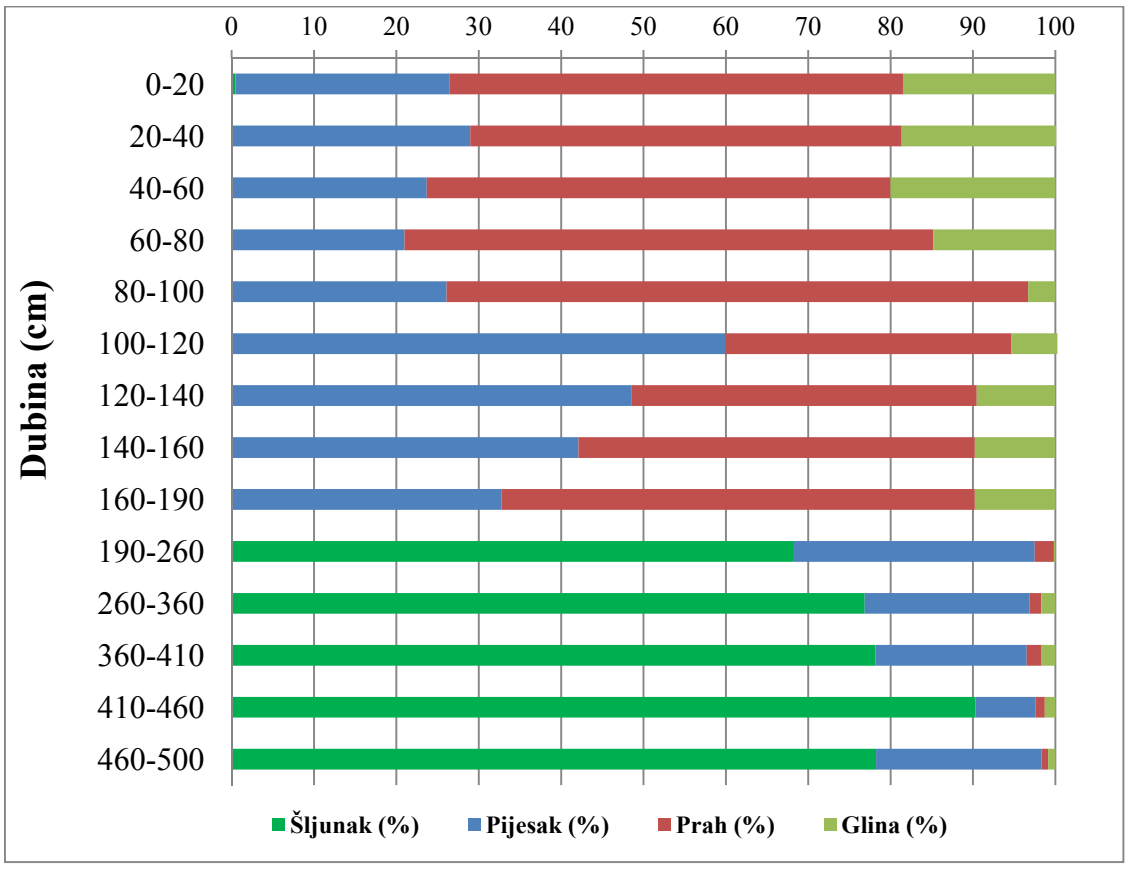
Rezultati granulometrijskih analiza uzoraka s profila

Granulometrijska analiza napravljena je na uzorcima sa sedimentološko-pedološkog profila s pedološkog profila. Za klasifikaciju veličine čestica korištena je modificirana Wentworthova ljestvica. S obzirom na granulometrijski sastav svi uzorci su klasificirani prema različitim klasifikacijama (Trefethen, 1950; Shepard, 1954; Konta, 1973; Soil Survey Staff, 1999) (prilog 2.).

Granulometrijski sastav uzoraka s profila nalazi se u prilogu 2. Raspon granulometrijskih frakcija je od krupnog šljunka (>32 mm) do sitne gline (<0,004 mm).

Gornji dio profila (0-190 cm) pretežito je sastavljen od pjeskovitog praha sa iznimkom značajnijeg udjela glinovite komponente pri vrhu i sredini profila (0-20 i 40-80 cm) (slika 6.17.). Udjel praha u ovom dijelu profila varira od 42 do 71 mas. %.

Donji dio (190-500 cm) pretežito je sastavljen od pjeskovitih šljunaka (udjel šljunka varira između 68 i 90) mas. %. Slika 6.17. prikazuje granulometrijski sastav uzoraka po sedimentološko-pedološkom profilu.

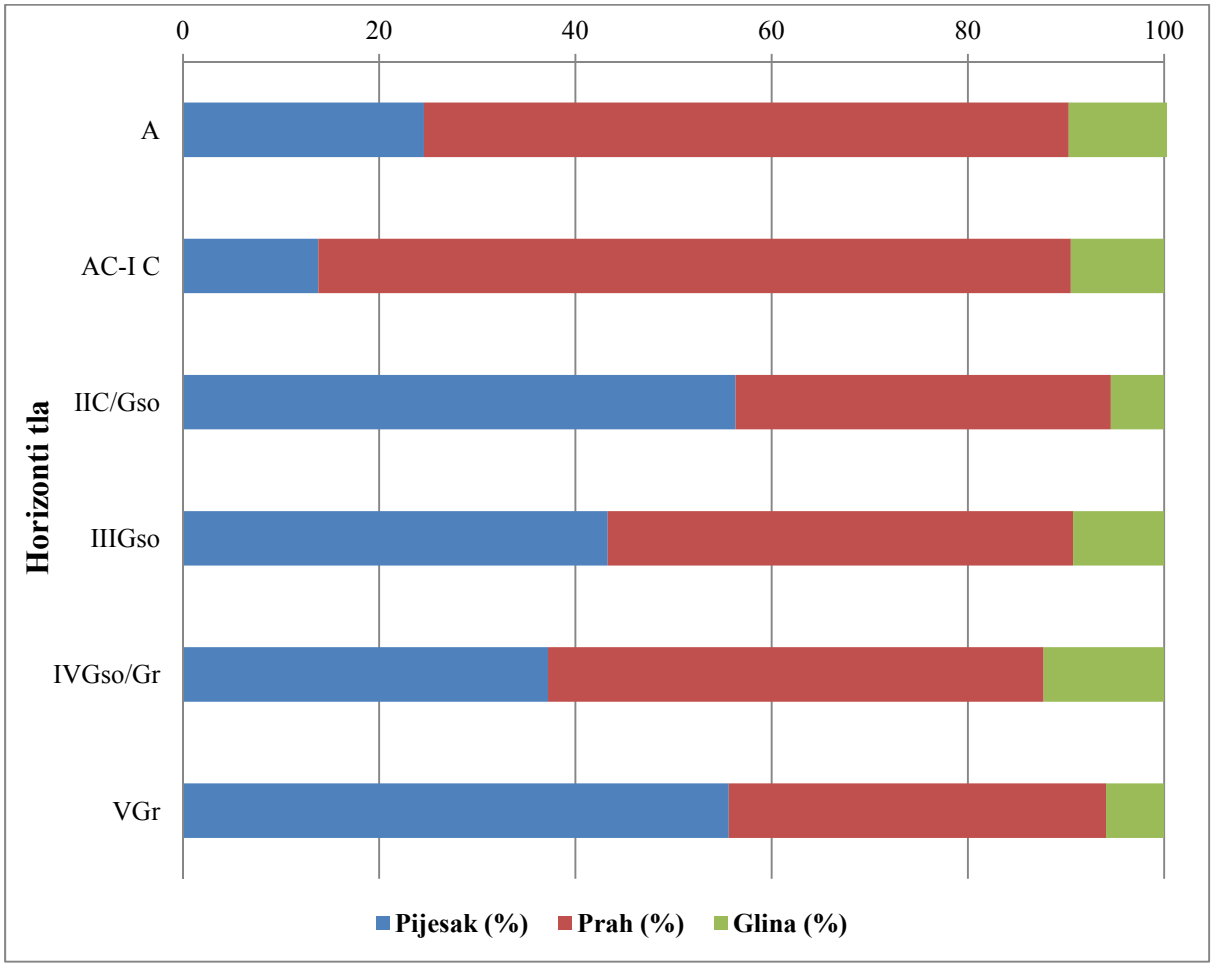


Slika 6.17. Granulometrijski sastav uzoraka po sedimentološko-pedološkom profilu.

Rezultati granulometrijskih analiza uzoraka s pedološkog profila

Granulometrijski sastav i klasifikacija uzoraka s pedološkog profila nalazi se u prilogu 2. Raspon granulometrijskih frakcija je od vrlo krupnog pijeska do sitne gline.

Tlo je pretežito sastavljeno od pjeskovitog praha sa iznimkom pojave prahovitog pijeska u sredini i pri dnu profila (68-110 i 190-215 cm). Udjel praha varira od 38 do 77 mas. %. Slika 6.18. prikazuje granulometrijski sastav uzoraka tla s pedološkog profila.



Slika 6.18. Granulometrijski sastav uzoraka tla s pedološkog profila.

Rezultati izračuna hidrauličke vodljivosti sedimenata s profila

Porušeni uzorci sedimenata odnosno tla uzorkovani su sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila. Sa sedimentološko-pedološkog profila su uzorkovani uzorci tla svakih 20 cm po dubini, dok su s pedološkog profila uzorkovani iz pojedinih horizonata. Pijesci i šljunci s profila su uzorkovani svakih 50-100 cm. Na svim uzorcima je izračunata vrijednost hidrauličke vodljivosti prema različitim empirijskim izrazima (tablice 6.5. i 6.6.).

Tablica 6.5. Vrijednosti hidrauličke vodljivosti izračunate prema različitim empirijskim izrazima izražene u m/s.

	Dubina uzorkovanja (cm)	**Ks (m/s) prema Beyer-u**	**Ks (m/s) prema Slitcher-u**
Profil-tlo	0-20	4,23E-07	7,76E-08
	20-40	4,23E-07	7,97E-08
	40-60	4,37E-07	7,46E-08
	60-80	4,07E-07	4,45E-08
	80-100	6,80E-05	6,94E-06
	100-120	1,19E-05	1,80E-06
	120-140	7,77E-07	1,36E-07
	140-160	7,19E-07	1,07E-07
	160-190	9,72E-07	1,15E-07
Profil sedimenti	190-260	1,46E-02	9,85E-03
	260-360	5,47E-03	2,59E-03
	360-410	1,42E-02	1,04E-02
	410-460	2,41E-01	1,33E-01
	460-500	4,17E-02	1,83E-02

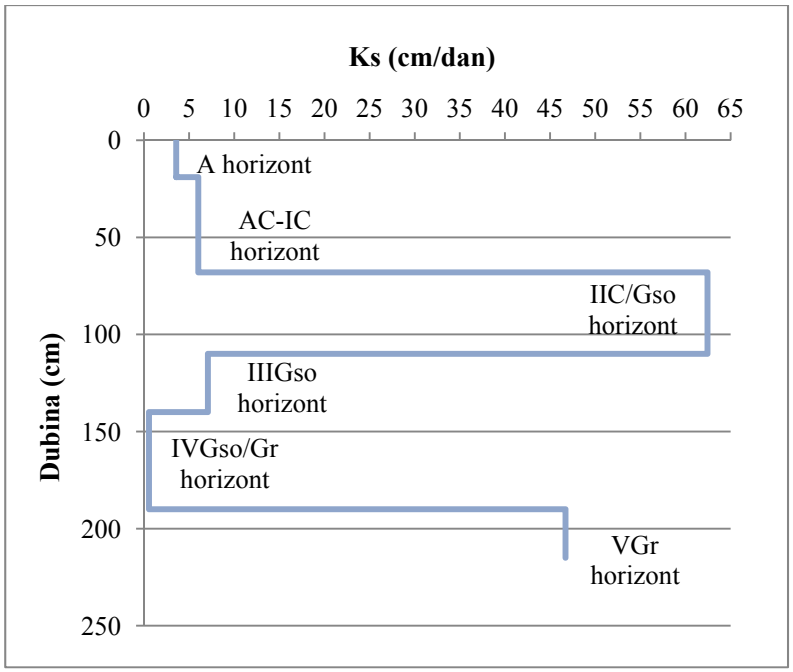
Rezultati izračuna hidrauličke vodljivosti tla s pedološkog profila

Hidrauličke vodljivosti (tablica 6.6.) izračunate su za uzorke s pedološkog profila pomoću triju empirijskih izraza za čiji je izračun bilo potrebno koristiti podatke dobivene granulometrijskom analizom kao i podatke iz granulometrijskih krivulja (prilog 3.). U slučaju računalnog programa Rosette (Schaap et al., 2001) bilo je potrebno dodatno izračunati i volumnu gustoću za svaki od horizonata (tablica 6.3.). Vrijednosti hidrauličke vodljivosti dobiveni pomoću Slitcher-ove (1989) formule najniži su od dolje navedenih triju metoda no pokazuju sličnu raspodjelu po horizontima kao i kod Beyer-a (1966).

Tablica 6.6. Vrijednosti hidrauličke vodljivosti izračunate prema različitim empirijskim izrazima. Vrijednosti permeametra navedene su radi usporedbe.

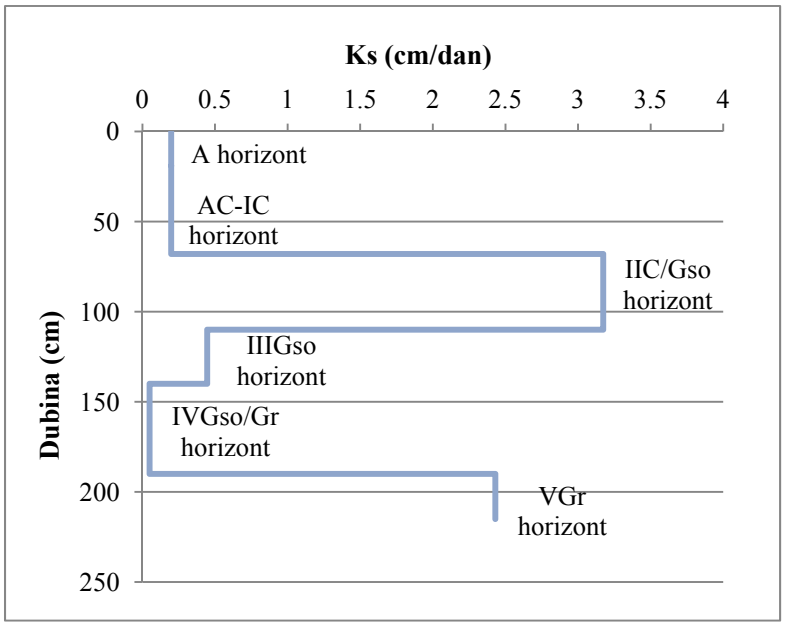
Horizonti tla	**Ks (cm/dan) prema Beyer-u**	**Ks (cm/dan) prema Slitcher-u**	**Ks (cm/dan) prema ROSETTI**	**Ks (cm/dan) izračunata iz eksperimenta s permeametrom**
A	3,59	0,20	30,24	0,75
AC-IC	6,01	0,20	36,03	1,83
IIC/Gso	62,47	3,17	47,52	45,31
IIIGso	7,08	0,45	26,44	0,35
IVGso/Gr	0,55	0,05	26,44	6,78
VGr	46,74	2,43	43,20	43,78

Na slici 6.19. prikazana je distribucija hidrauličke vodljivosti po horizontima dobivena empirijski prema Beyer-ovom izrazu. Uočava se da su najveće vodljivosti u horizontima IIC/Gso i VGr, dok je najmanja u IVGso/Gr.



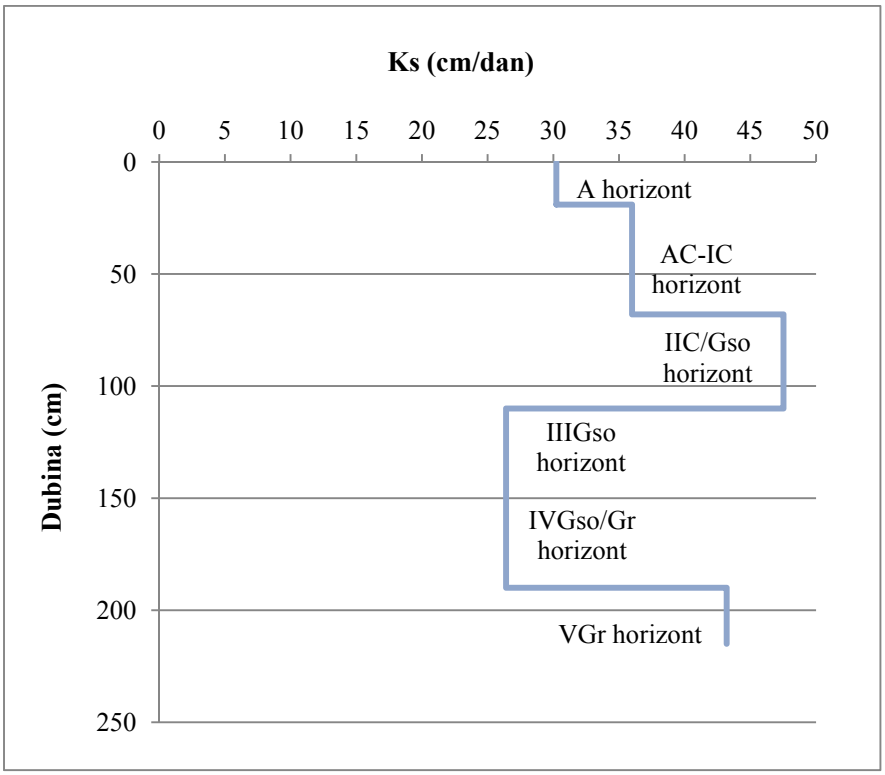
Slika 6.19. Raspodjela hidrauličke vodljivosti (*Ks*) po pedološkom profilu tla izračunate prema Beyer-ovoj formuli.

Na slici 6.20. prikazana je distribucija hidrauličke vodljivosti po horizontima dobivena empirijski prema Slitcher-ovom izrazu. Može se uočiti da su najveće vodljivosti u horizontima IIC/Gso i VGr, dok je najmanja u IVGso/Gr, što je slučaj i u metodi prema Beyer-u.



Slika 6.20. Raspodjela hidrauličke vodljivosti (*Ks*) po pedološkom profilu tla izračunate prema Slitcher-ovoj formuli.

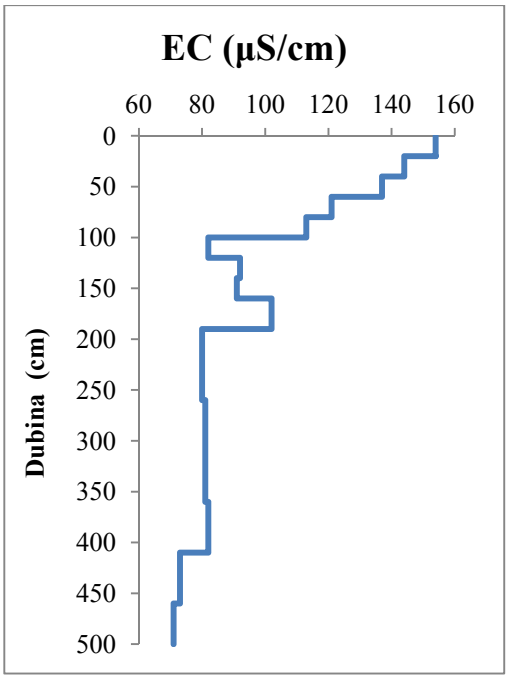
Na slici 6.21. prikazana je distribucija hidrauličke vodljivosti po horizontima dobivena pomoću softvera Rosetta. Može se uočiti se da su najveće vodljivosti u horizontima IIC/Gso i VGr, dok su najmanje u IIIGso i IVGso/Gr horizontima, što je slučaj i u metodi prema Slitcher-u.



Slika 6.21. Raspodjela hidrauličke vodljivosti (*Ks*) po pedološkom profilu tla izračunate pomoću kompjuterskog programa Rosetta.

Rezultati mjerenja električne vodljivosti

Električna vodljivost se kreće od 154 µS/cm na dubini 20 cm, pa do 71 µS/cm na 500 cm dubine (slika 6.22.). Najznačajniji skok vrijednosti je na 190 cm dubine gdje EC pada sa 102 na 80 µS/cm. Distribucija električne vodljivosti kroz sedimentološko-pedološki profil prikazana je u tablici 6.7.



Slika 6.22. Distribucija električne vodljivosti po sedimentološko-pedološkom profilu.

Tablica 6.7. Distribucija električne vodljivosti po sedimentološko-pedološkom profilu i s pedološkog profila. Vrijednosti su izmjerene koristeći pH-oksimetar 314i.

	Dubina uzorkovanja (cm)	Električna vodljivost (µS/cm)
Profil-tlo	0-20	154
	20-40	144
	40-60	137
	60-80	121
	80-100	113
	100-120	82
	120-140	92
	140-160	91
	160-190	102
Profil sedimenti	190-260	80
	260-360	81
	360-410	82
	410-460	73
	460-500	71
Pedološki profil	0-19	173
	19-68	129
	68-110	89
	110-130	99
	130-190	74
	190-215	91

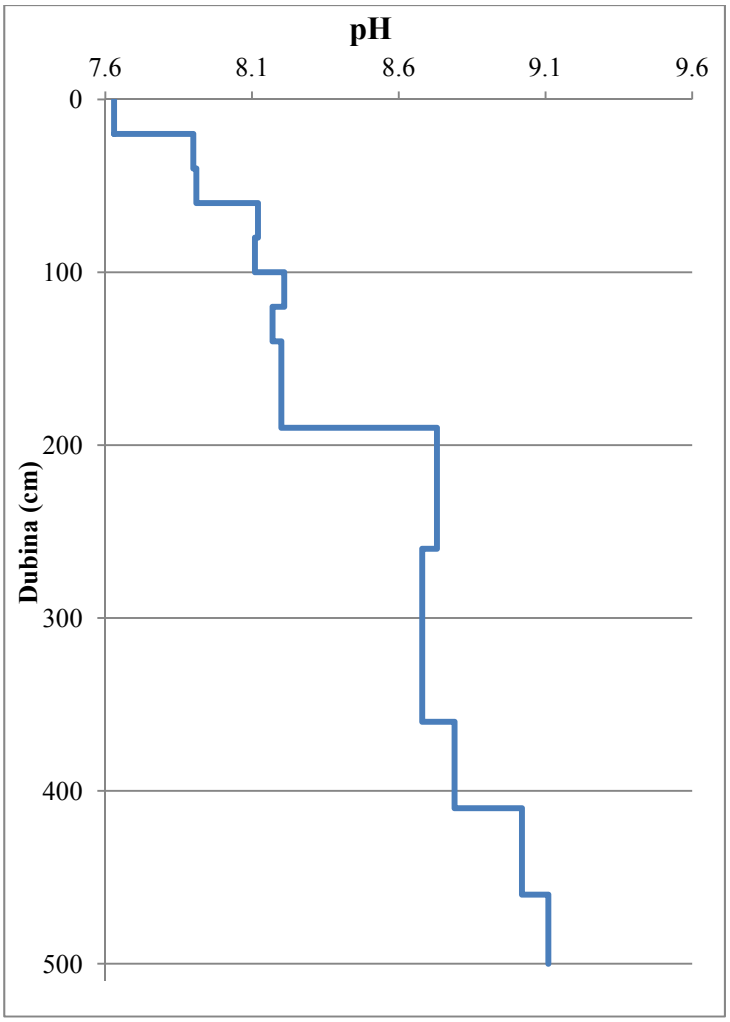
Rezultati kemijskih analiza

Rezultati određivanja pH vrijednosti

pH uzoraka tla i sedimenata sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila kreće se od 7,6-9,1 za vodne suspenzije i od 7,1-7,9 za suspenzije u otopini 0,01 M $CaCl_2$ (tablica 6.8.). Većina uzorka nalazi se u području s pH između 7 i 8. S dubinom je primjetan generalni rast vrijednosti pH (slika 6.23.). pH se kreće u rasponu od 7,6 u površinskom dijelu pa do 9,1 na dubini od 500 cm.

Tablica 6.8. Distribucija pH (izmjerene u vodi i otopini $CaCl_2$) po sedimentološko-pedološkom profilu i s pedološkog profila. Vrijednosti su izmjerene koristeći pH-oksimetar 314i.

	Dubina uzorkovanja (cm)	**pH u otopini vode**	**pH u otopini $CaCl_2$**
Profil-tlo	0-20	7,63	7,39
	20-40	7,90	7,36
	40-60	7,91	7,32
	60-80	8,12	7,37
	80-100	8,11	7,38
	100-120	8,21	7,48
	120-140	8,17	7,44
	140-160	8,20	7,42
	160-190	8,20	7,17
Profil sedimenti	190-260	8,73	7,75
	260-360	8,68	7,77
	360-410	8,79	7,86
	410-460	9,02	7,93
	460-500	9,11	7,94
Pedološki profil	0-19	7,70	7,28
	19-68	7,94	7,37
	68-110	8,22	7,36
	110-130	8,27	7,39
	130-190	8,56	7,47
	190-215	8,33	7,45



Slika 6.23. pH tla (izmjeren u otopini vode) po sedimentološko-pedološkom profilu.

Rezultati mjerenja potencijalno toksičnih elemenata

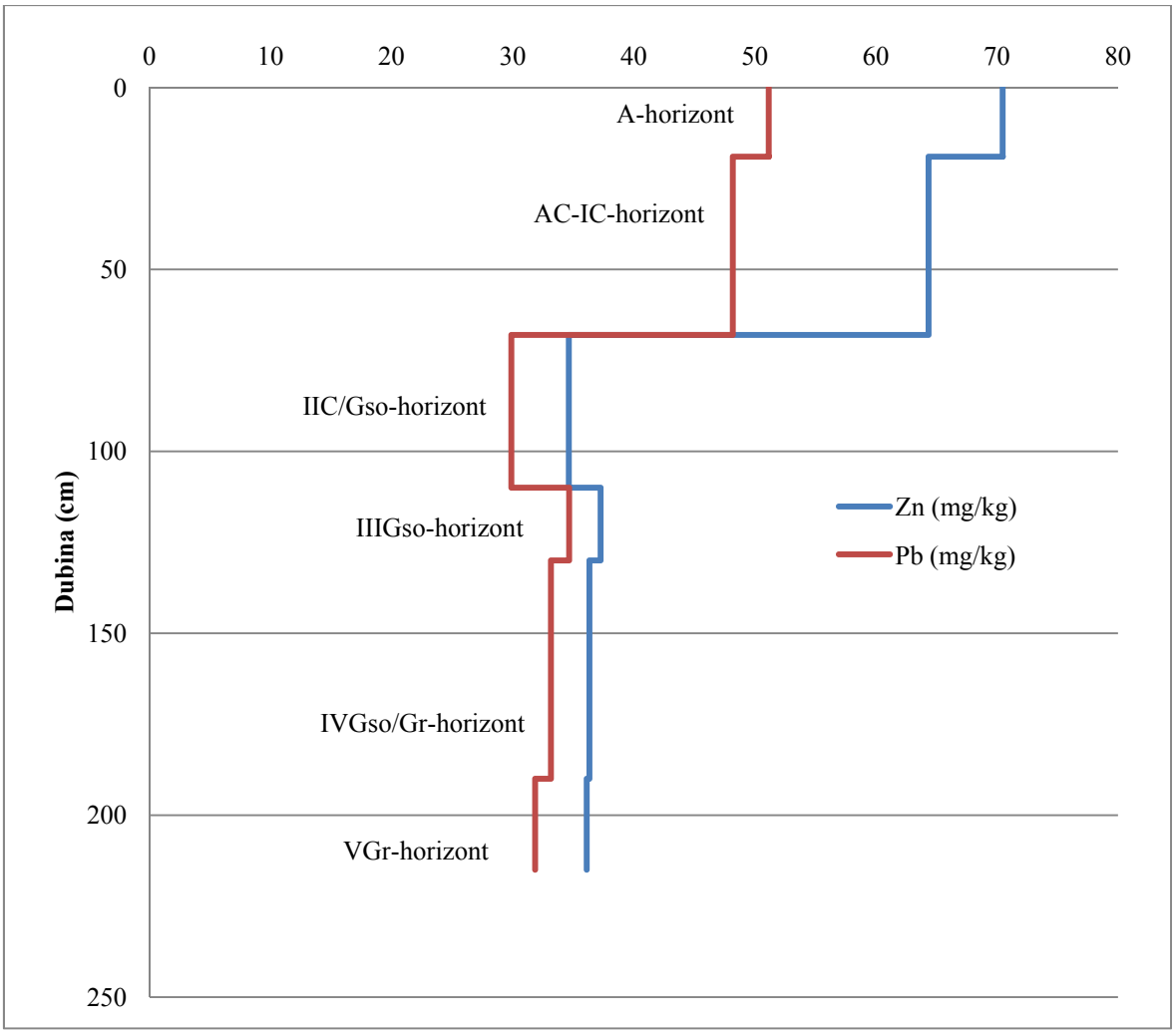
Sadržaj potencijalno toksičnih elemenata ekstrahiranih zlatotopkom (HNO_3:HCl, 1:3) utvrđen je u svim uzorcima (tablica 6.9.). Analizirana su tri elementa, kadmij, olovo i cink. Koncentracija kadmija u svim je analiziranim uzorcima ispod granice detekcije instrumentalne metode. Najveća koncentracija Zn i Pb zabilježena je u najplićem A horizontu i iznosi 70 mg/kg za Zn i 51 mg/kg za Pb (slika 6.24.). Koncentracije analiziranih elemenata ispod su graničnih vrijednosti za poljoprivredna tla (tablica 6.10.).

Tablica 6.9. Distribucija potencijalno toksičnih elemenata po sedimentološko-pedološkom profilu i s pedološkog profila. Uzorci izmjereni na atomsko-apsorpcijskom spektroskopu (AAS 700) nakon ekstrakcije zlatotopkom HNO_3:HCl (1:3).

	Dubina uzorkovanja (cm)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)
Profil-tlo	0-20	47,13	60,68	IGD
	20-40	44,95	60,75	IGD
	40-60	50,03	65,85	IGD
	60-80	41,48	49,73	IGD
	80-100	37,55	41,45	IGD
	100-120	28,38	26,63	IGD
	120-140	32,43	33,18	IGD
	140-160	31,35	33,28	IGD
	160-190	31,20	37,33	IGD
Profil sedimenti	190-260	22,15	19,18	IGD
	260-360	38,53	18,93	IGD
	360-410	18,90	19,45	IGD
	410-460	22,75	18,98	IGD
	460-500	20,43	18,35	IGD

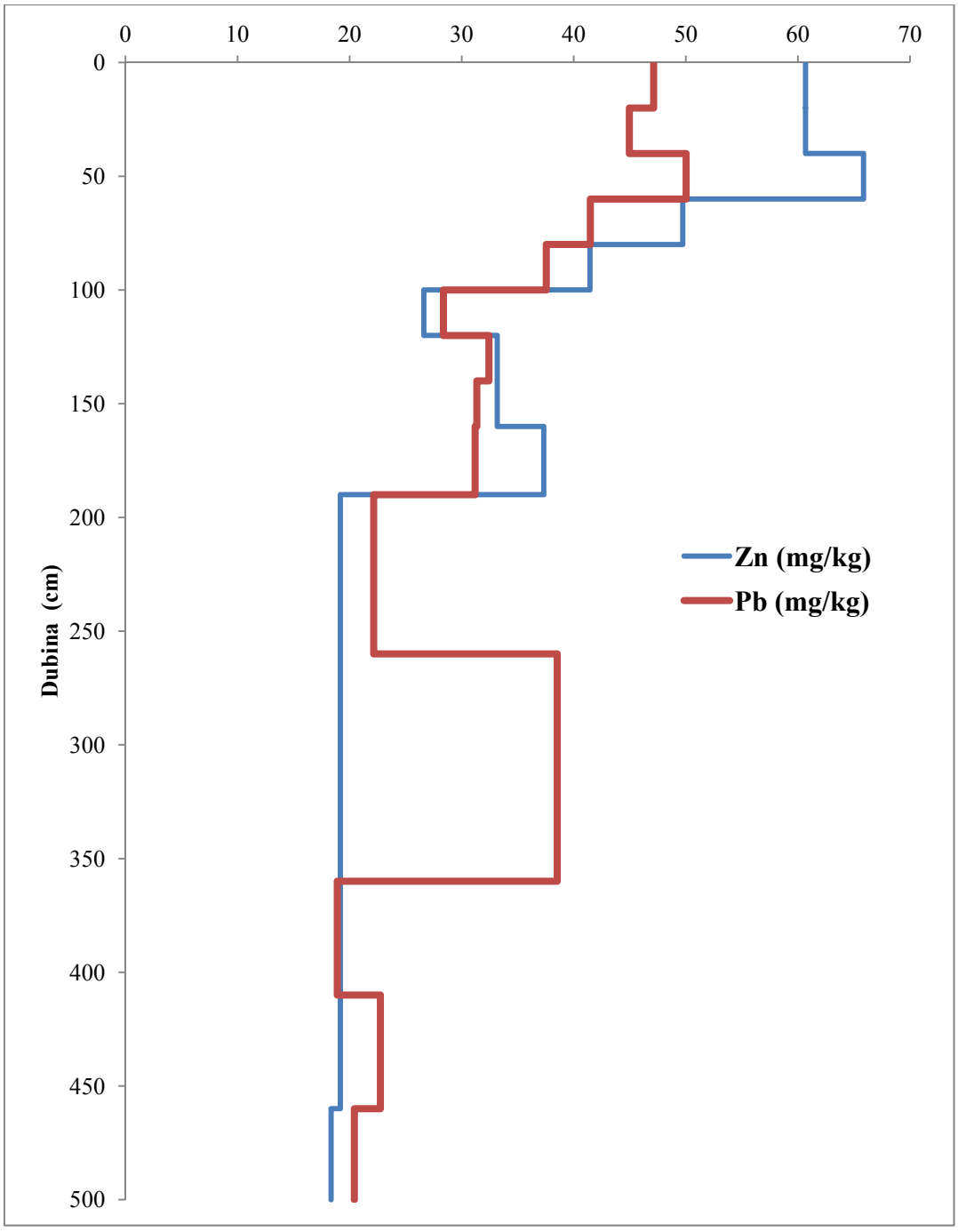
Tablica 6.10. MDK vrijednosti za poljoprivredna tla (NN 32/10).

Tekstura	Cd (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Pjeskovito tlo	0,5	60	50
Praškasto-ilovasto tlo	1,0	150	100
Glinasto tlo	2,0	200	150



Slika 6.24. Distribucija potencijalno toksičnih elemenata (olovo, cink) kroz pedološki profil.

U gornjem dijelu profila koji je sastavljen od fluvijalnog livadskog tla uočavaju se veće koncentracije potencijalno toksičnih elemenata. Najveće koncentracije cinka (65,8) i olova (50) zabilježene su na dubinama od 40 do 60 cm. U uzorcima pijesaka i šljunaka koncentracije analiziranih elemenata generalno padaju sa dubinom (slika 6.25.). Koncentracija olova je oko 20 mg/kg, uz očiti skok na dubini 260 – 360 cm gdje iznosi 38 mg/kg. Prosječna koncentracija cinka u šljuncima i pijescima je 19 mg/kg (slika 6.25.). Koncentracije olova veće su u svim uzorcima od koncentracija cinka, ali oba elementa su zastupljena u manjoj mjeri nego u gornjem dijelu profila.



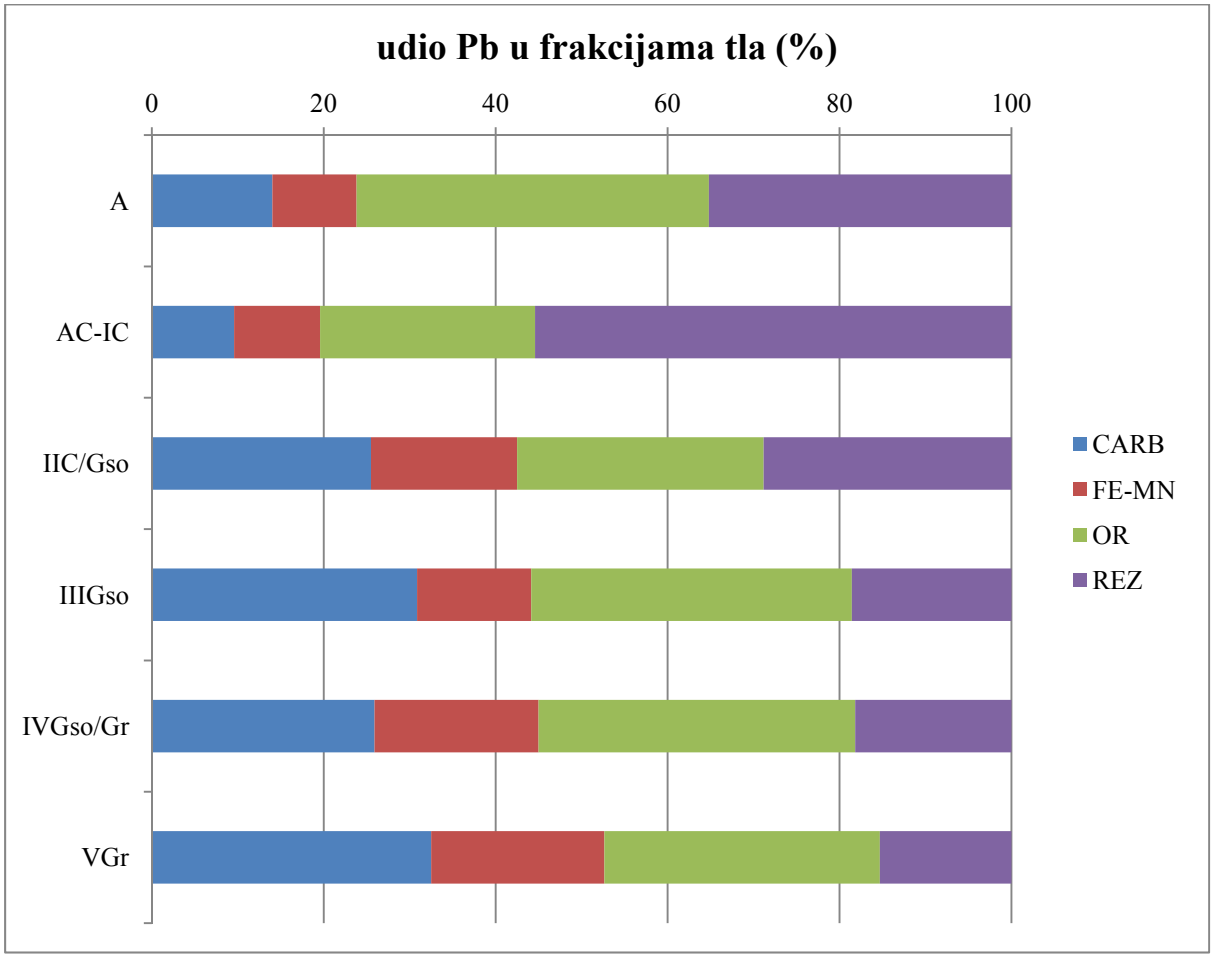
Slika 6.25. Distribucija potencijalno toksičnih elemenata (olovo, cink) iz uzoraka uzetih sa sedimentološko-pedološkog profila.

Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize

Vrijednosti sekvencijske ekstrakcijske analize za olovo prikazane su u tablici 6.11. Prisustvo olova zabilježeno je u sve četiri frakcije. Olovo se najviše vezalo za organsku i rezidualnu, a najmanje za oksihidroksidnu frakciju (slika 6.26.). Distribucija olova po frakcijama je slijedeća: OR > REZ > CARB > FE-MN.

Tablica 6.11. Udjeli sadržaja olova u pojedinim frakcijama tla (%).

Horizont	CARB (%)	FE-MN (%)	OR (%)	REZ (%)	Ukupna konc. (mg/kg)
A	14	10	41	35	**51**
AC-IC	10	10	25	55	**48**
IIC/Gso	26	17	29	29	**30**
IIIGso	31	13	37	19	**35**
IVGso/Gr	26	19	37	18	**33**
VGr	33	20	32	15	**32**



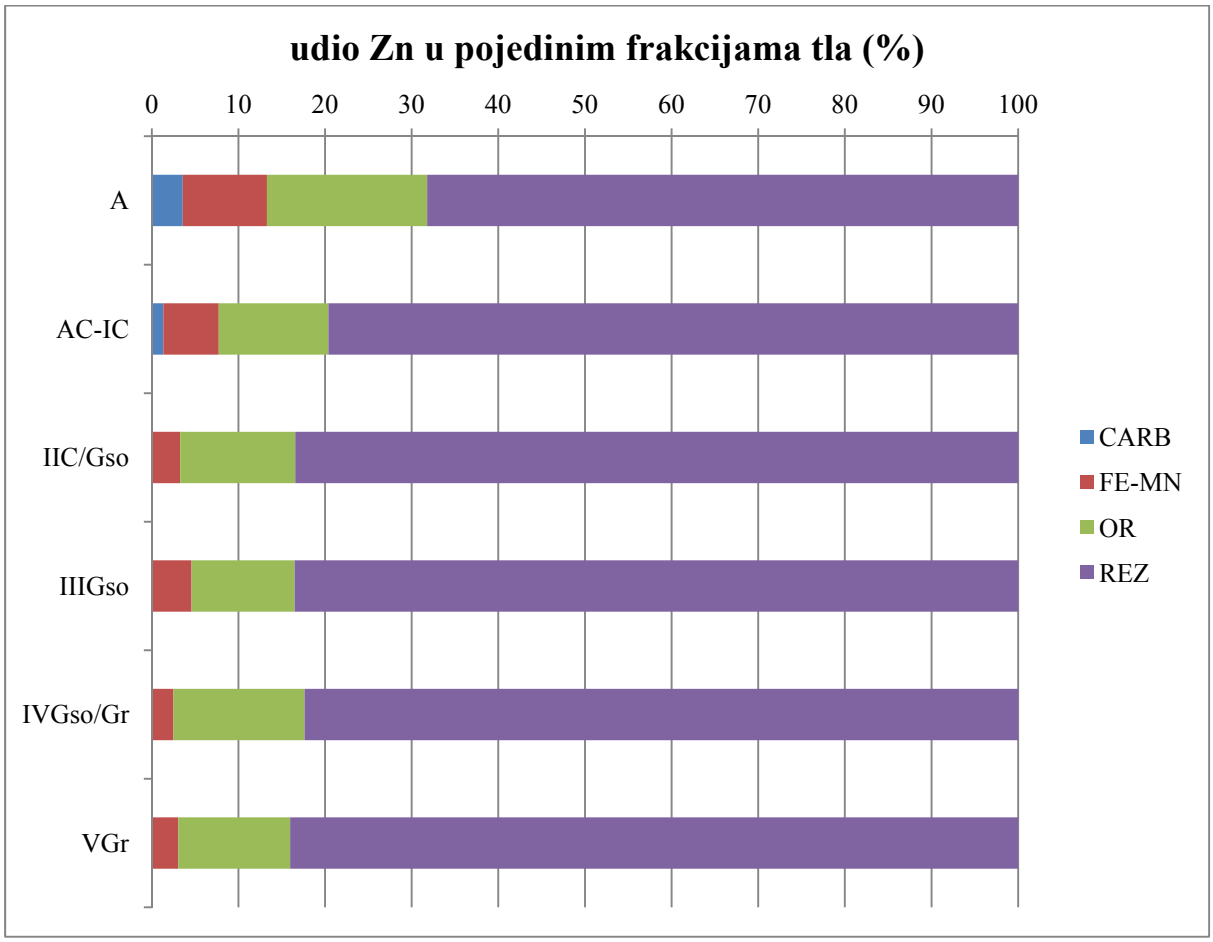
Slika 6.26. Distribucija Pb u karbonatnoj, organskoj i rezidualnoj frakciji, te Fe-Mn oksihidroksidima (mg/kg).

Vrijednosti sekvencijske ekstrakcijske analize za cink prikazane su u tablici 6.12. Cink se najviše vezao za rezidualnu, a najmanje za karbonatnu frakciju (slika 6.27.). Distribucija Zn po frakcijama je slijedeća: REZ > OR > FE-MN > CARB. Vrijednosti izmjerenih

koncentracija u pojedinim frakcijama prikazane su u prilogu 4. Koncentracija kadmija po frakcijama u svim je analiziranim uzorcima ispod su granice detekcije instrumentalne metode.

Tablica 6.12. Udjeli sadržaja cinka u pojedinim frakcijama tla (%).

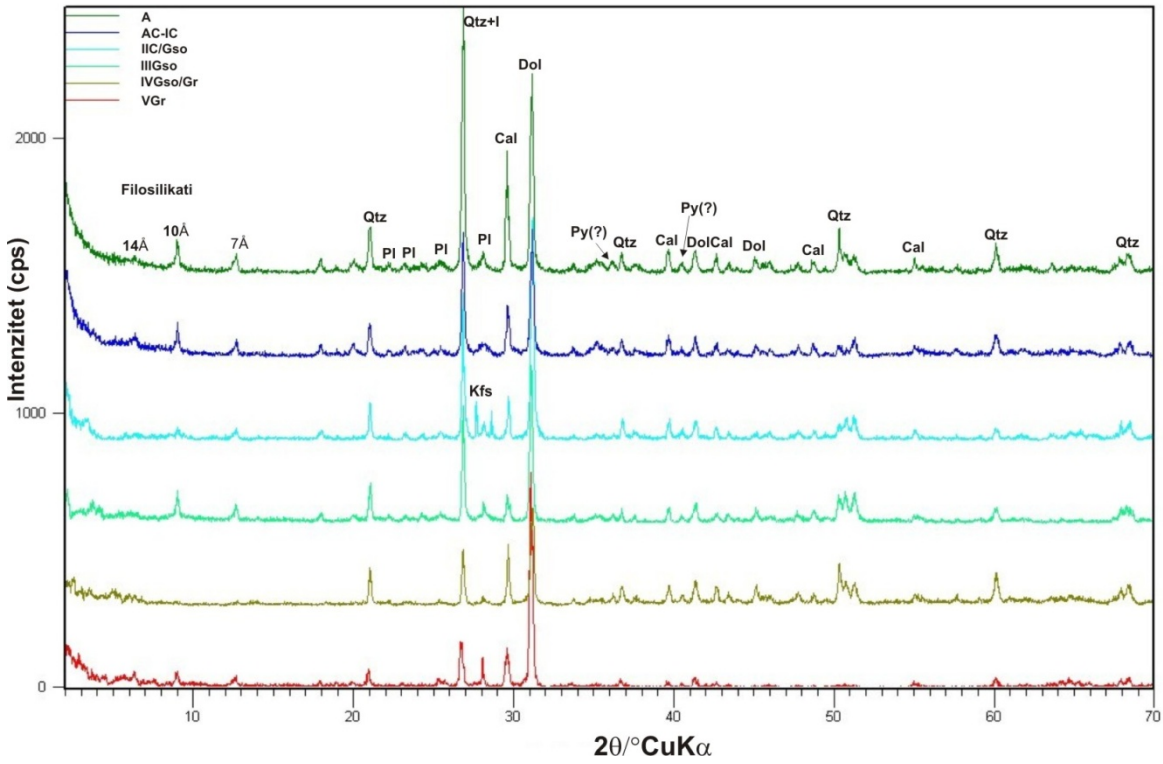
Horizont	CARB	FE-MN	OR	REZ	Ukupna konc. (mg/kg)
A	4	10	19	68	**70**
AC-IC	1	6	13	80	**64**
IIC/Gso	0	3	13	83	**35**
IIIGso	0	5	12	84	**37**
IVGso/Gr	0	3	15	82	**36**
VGr	0	3	13	84	**36**



Slika 6.27. Distribucija Zn u karbonatnoj, organskoj i rezidualnoj frakciji, te Fe-Mn oksihidroksidima (mg/kg).

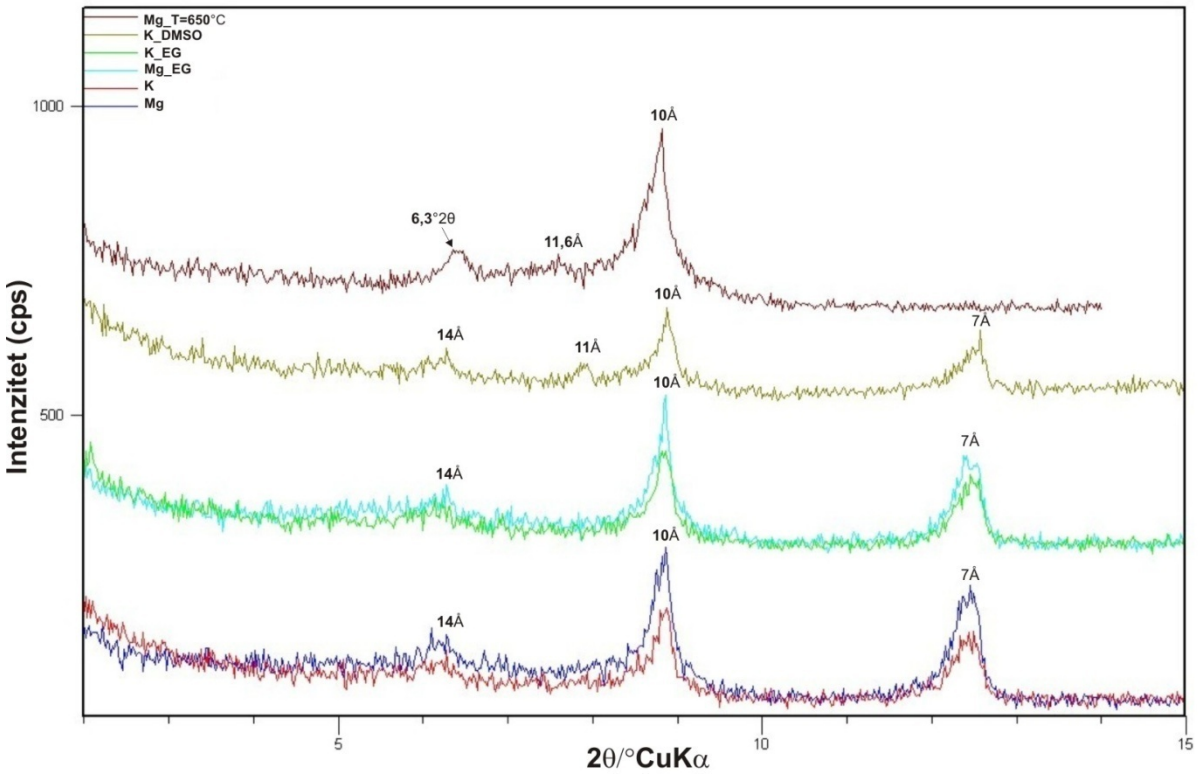
Rezultati mineraloških analiza

Mineraloška analiza (XRD) rađena je na originalnim uzorcima, te na frakciji čestica <2 μm. Rezultati XRD analiza pokazuju da svi uzorci imaju isti mineraloški sastav (slika 6.28.). Uzorci sadrže plagioklase, filosilikate, kvarc i karbonate (kalcit i dolomit). Dolomit je u većini slučajeva zastupljeniji od kalcita. Dolomita ima najviše u horizontima A, IIC/Gso i VGr. Kvarca ima najviše u A te najmanje u VGr horizontu. Uzorak iz horizonta IIC/Gso sadrži kalijski feldspat. Postoje indicije da uzorci sadrže i vrlo male količine pirita.



Slika 6.28. Difrakcijske slike globalnih uzoraka tla s pedološkog profila. Legenda: Qtz-kvarc, Pl-plagioklas, Kfs-kalijski feldspat, Cal-kalcit, Dol-dolomit, Py-pirit.

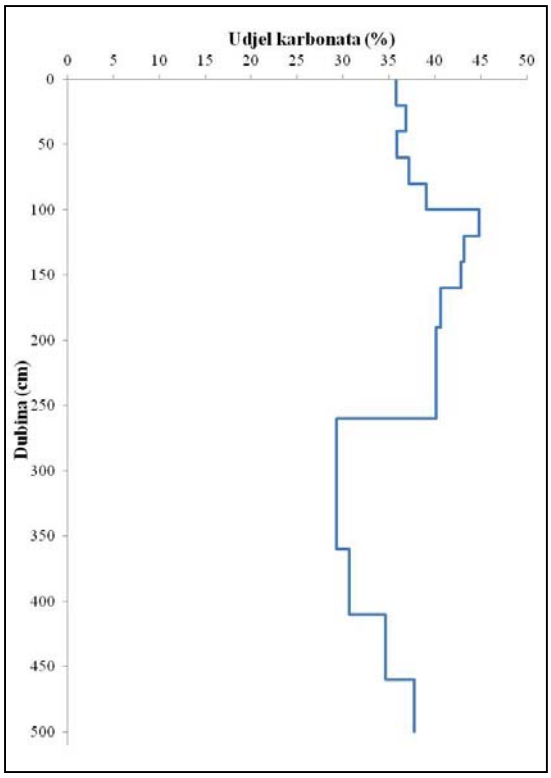
Identificirani minerali glina u glinovitoj frakciji (< 2 μm) uzoraka s pedološkog profila su illitični materijal (10Å), dobro kristalizirani kaolinit (7Å), klorit (14Å) i neidentificirani miješanoslojni minerali glina (11,6Å) (slika 6.29.). Tretiranje uzoraka s dimetilsufoksidom ukazalo je na zastupljenost dobro kristaliziranog kaolinita u svim uzorcima pri čemu je kaolinit prešao sa 7Å na 11 Å. Žarenjem uzoraka na 650°C dokazao se klorit čiji se 001 difrakcijski maksimum pojačao i pomaknuo na viši kut 6,3°2θ (13,8 Å). U prilogu 5. se nalaze ostale difrakcijske slike tretiranih uzoraka glinovite frakcije (< 2 μm) s pedološkog profila.



Slika 6.29. Difrakcijske slike orijentirane frakcije < 2μm prvog horizonta (A) tla s pedološkog profila. Legenda: Mg-uzorak saturiran s magnezijem; K-uzorak saturiran s kalijem; Mg_EG-uzorak saturiran magnezijem i tretiran etilenglikolom; K_EG-uzorak saturiran s kalijem i tretiran etilenglikolom; K_DMSO-uzorak saturiran s kalijem i tretiran dimetilsufoksid; Mg_T=650°C-uzorak saturiran s magnezijem i žaren na 650°C 2h.

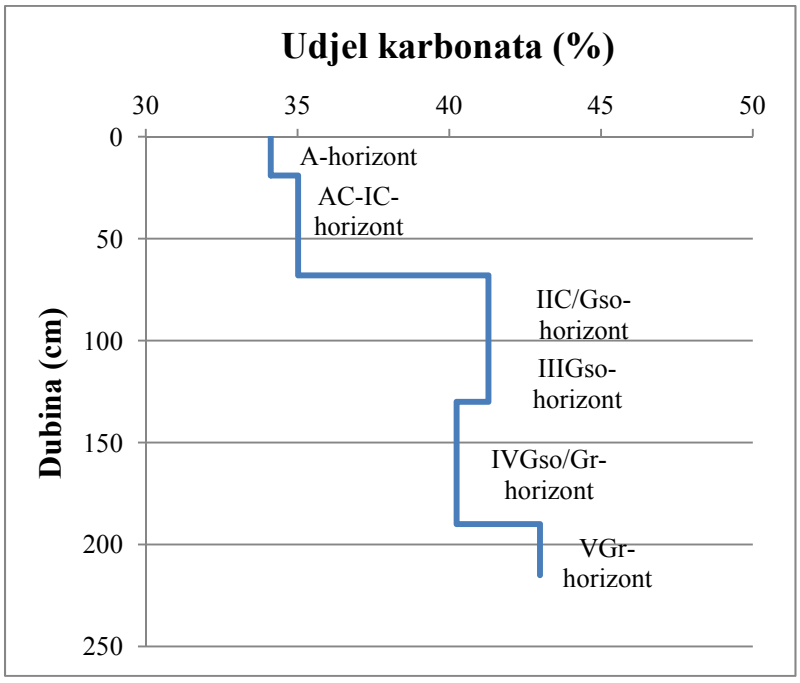
Rezultati sadržaja karbonata

Sadržaj karbonata (kalcita i dolomita) u tlu i sedimentima kreće se između 29,3 i 44,8 % (prilog 6.). U gornjem dijelu sedimentološko-pedološkog profila sadržaj je viši (od 35,8 – do 44,8 %). Najviši je na oko 100 cm dubine. Ispod dubine 250 cm karbonata je manje, no njihov udjel s dubinom blago raste (slika 6.30.).



Slika 6.30. Distribucija karbonatne komponente po sedimentološko-pedološkom profilu.

Sadržaj karbonata (kalcita i dolomita) na uzorcima tla s pedološkog profila kreće se između 34,1 i 42,9 (prilog 6.). U donjem dijelu profila (190-215 cm) sadržaj iznosi 42,9 % (slika 6.31.).



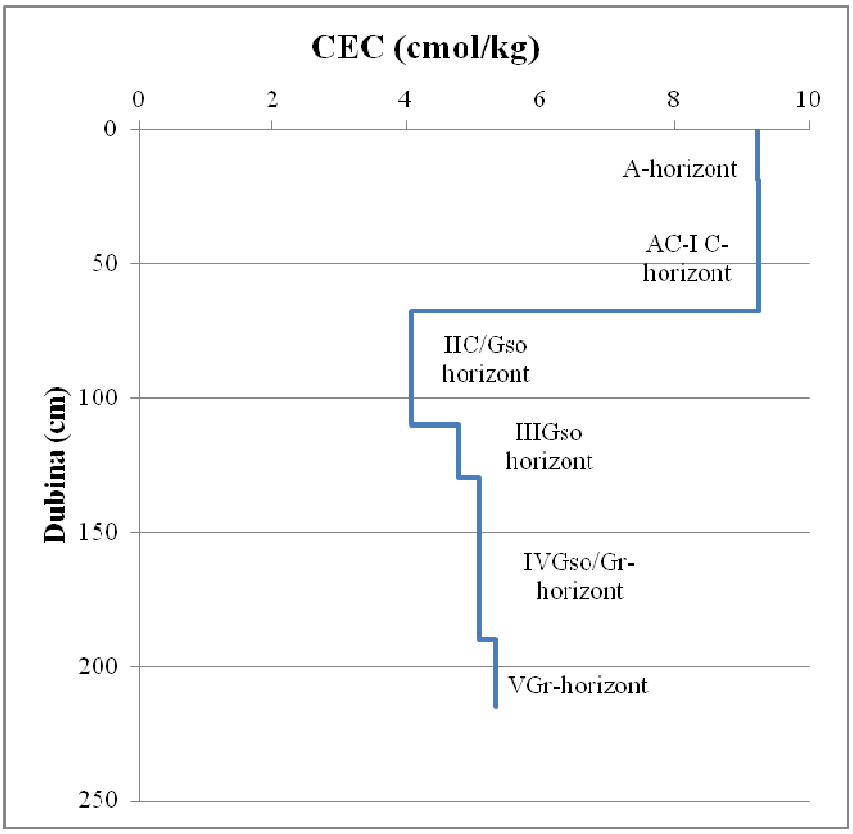
Slika 6.31. Distribucija karbonatne komponente po horizontima s pedološkog profila.

Rezultati određivanja kapaciteta kationske zamjene

U tablici 6.13. prikazane su vrijednosti kapaciteta kationske izmjene za uzorke s pedološkog profila. Najviše vrijednosti kapaciteta kationske zamjene imaju prva dva horizonta (18,5 Meq/100g). U ostalim horizontima kapaciteti se kreću od 8,11 do 10,67 Meq/100g. Distribucija po profilu je prikazana na slici 6.32.

Tablica 6.13. Srednje vrijednsoti kapaciteta kationske izmjene za uzorke s pedološkog profila.

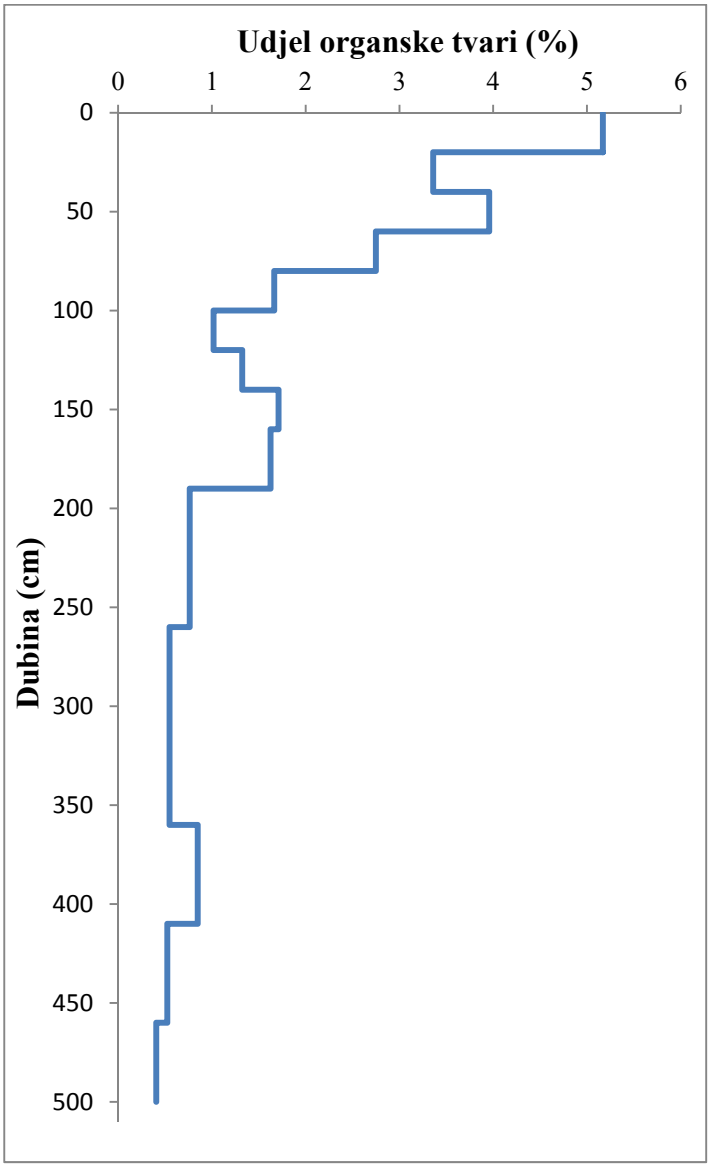
Horizonti tla	Dubina (cm)	CEC (cmol/kg)	CEC (Meq/100g)
A	0-19	9,24	18,47
AC-IC	19-68	9,25	18,51
IIC/Gso	68-110	4,06	8,11
IIIGso	110-140	4,78	9,56
IVGso/Gr	140-190	5,08	10,16
VGr	190-215	5,33	10,67



Slika 6.32. Raspodjela vrijednosti kapaciteta kationske izmjene po pedološkom profilu.

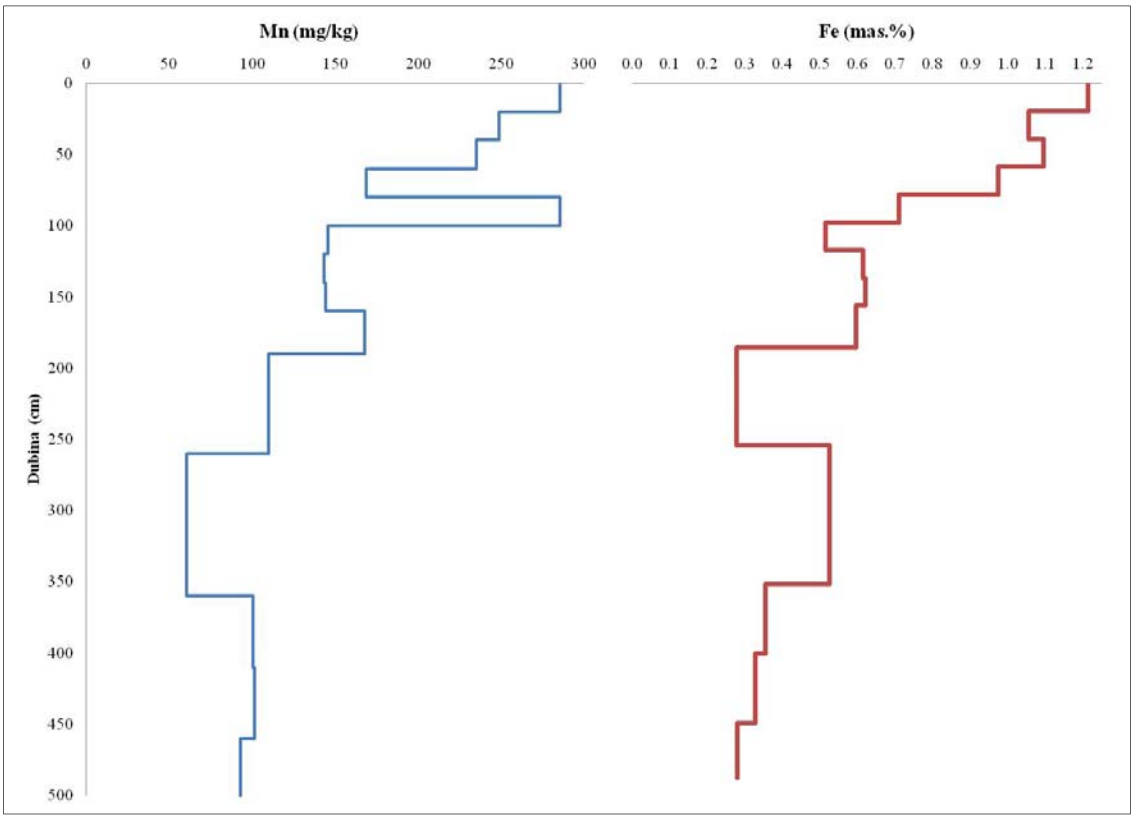
Rezultati sadržaja organske tvari i DCB topivih Fe i Mn-a

Rezultati sadržaja organske tvari i DCB topivih željeza i mangana u uzorcima sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila prikazani su u prilogu 6. Udjel organske tvari kreće se od 0,41 do 6,32 % (slika 6.33.). Veći udjel organske tvari pojavljuje se u vršnom organskom horizontu tla, te pada sa dubinom profila. Najveći udjel (6,3 %) očekivano je zabilježen u A horizontu. AC-IC horizont sadrži 2,6 %, a u ostalim glejnim horizontima udjel organske tvari je oko 1,2 %.



Slika 6.33. Distribucija organske tvari po sedimentološko-pedološkom profilu.

Srednja vrijednost (20 uzoraka) za DCB topivo željezo iznosi 0,69 mas. % (prilog 6). Najveći maseni postotak željeza određen je u prvih 20 cm sedimentološko-pedološkog profila (slika 6.34.). Po sedimentološko-pedološkom profilu maseni postotak s dubinom se smanjuje te na dnu profila iznosi 0,28%. Srednja vrijednost (20 uzoraka) za DCB topivi mangan iznosi 182 mg/kg (prilog 6). Najveća koncentracija mangana određena je u intervalu od 80 do 100 cm sedimentološko-pedološkog profila (slika 6.34.). Po sedimentološko-pedološkom profilu koncentracija mangana s dubinom se smanjuje te na dnu profila iznosi 93 mg/kg.



Slika 6.34. Distribucija ditionit topivog Fe i Mn po dubini profila komponente po sedimentološko-pedološkom profilu.

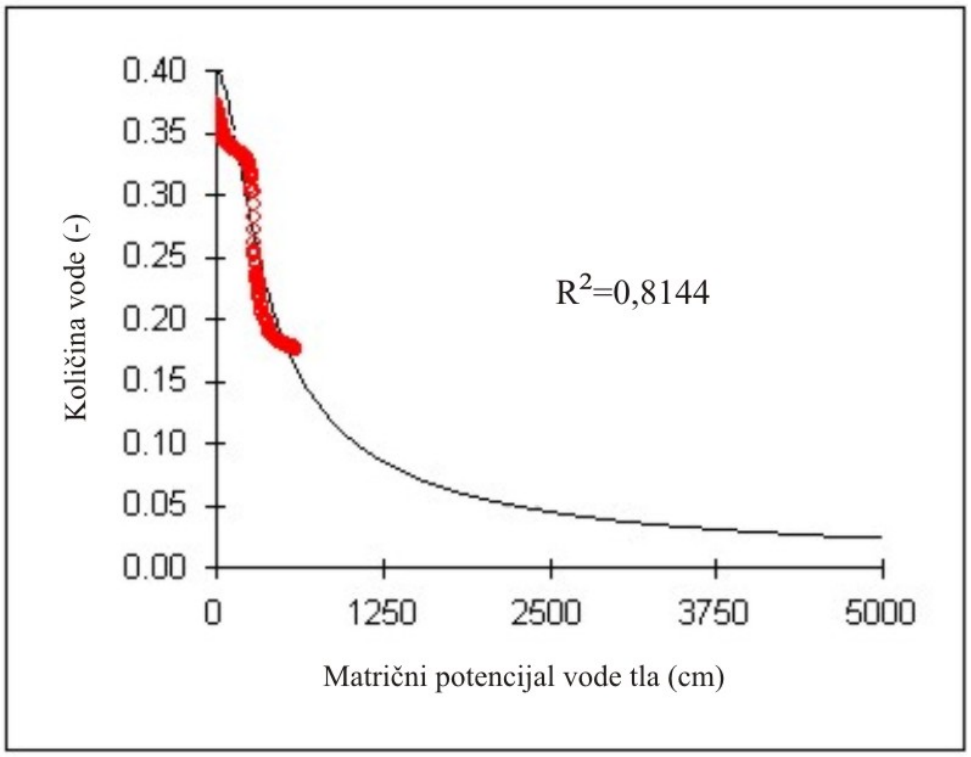
6.3. Rezultati numeričkog modela

Rezultati modela toka

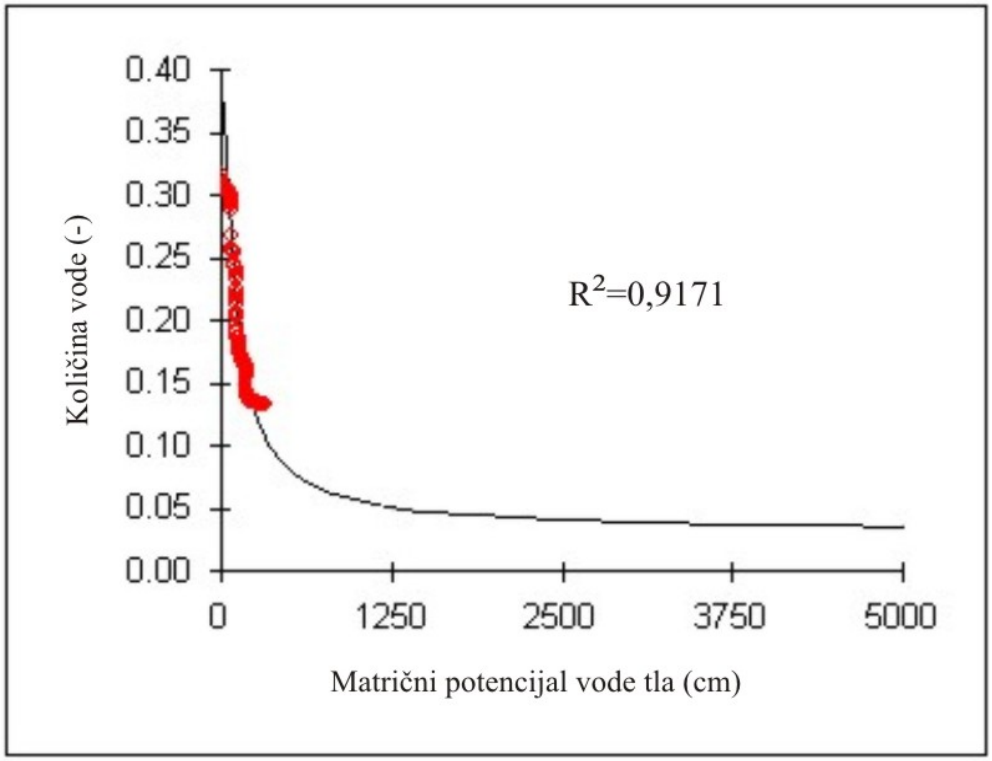
Retencijske krivulje izrađene su u softveru RETC na temelju u laboratoriju izmjerene vode u tlu u uvjetima potpune saturacije (θs) i sadržaja vode i matričnog potencijala tla praćenih na terenu (slike 6.2. do 6.3.). Iz retencijskih krivulja određeni su hidraulički parametri: količina vode u tlu u uvjetima potpune saturacije (θs), rezidualna količinu vode u tlu (θr), inverzna vrijednost pora ispunjenih zrakom (α), indeks raspodjele veličine pora (n), hidraulička vodljivost (Ks) i koeficijent optimizacije (m) (tablica 6.14.) za AC-IC i IIC/Gso horizonte tla na istraživanoj lokaciji. Iz prikazanih slika (6.35. – 6.36.) može se utvrditi vrlo dobra korelacija između izmjerenih i optimiziranih vrijednosti retencijskih krivulja. Koeficijent korelacije (R^2) u prva dva horizonta (0-68 cm) je 0,81, dok je u trećem horizontu (68-110 cm) iznosio 0,92.

Tablica 6.14. Izmjereni i optimizirani hidraulički parametri tla uz korištenje softvera RETC.

Horizonti tla	**Dubina (cm)**	**Θs (cm^3/cm^3)**	**Θr (cm^3/cm^3)**	**α (1/cm)**	**n (-)**	**Ks (cm/dan)**
AC-IC	19-68	0,40	0,06	0,00397	1,95160	46
IIC/Gso	68-110	0,38	0,03	0,01397	1,98387	60



Slika 6.35. Retencijska krivulja i korelacija između kalibriranih i izmjerenih vrijednosti retencije vode u tlu za prva dva horizonta (0-68 cm).

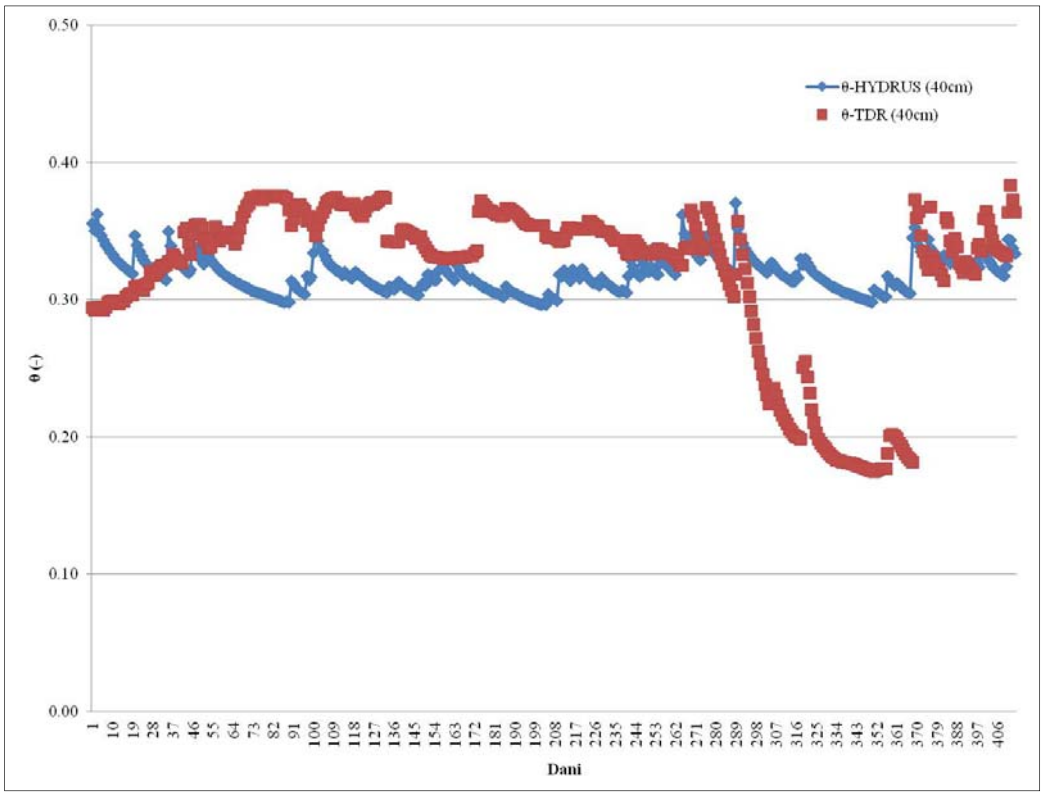


Slika 6.36. Retencijska krivulja i korelacija između kalibriranih i izmjerenih vrijednosti retencije vode u tlu za treći horizont (68-110 cm).

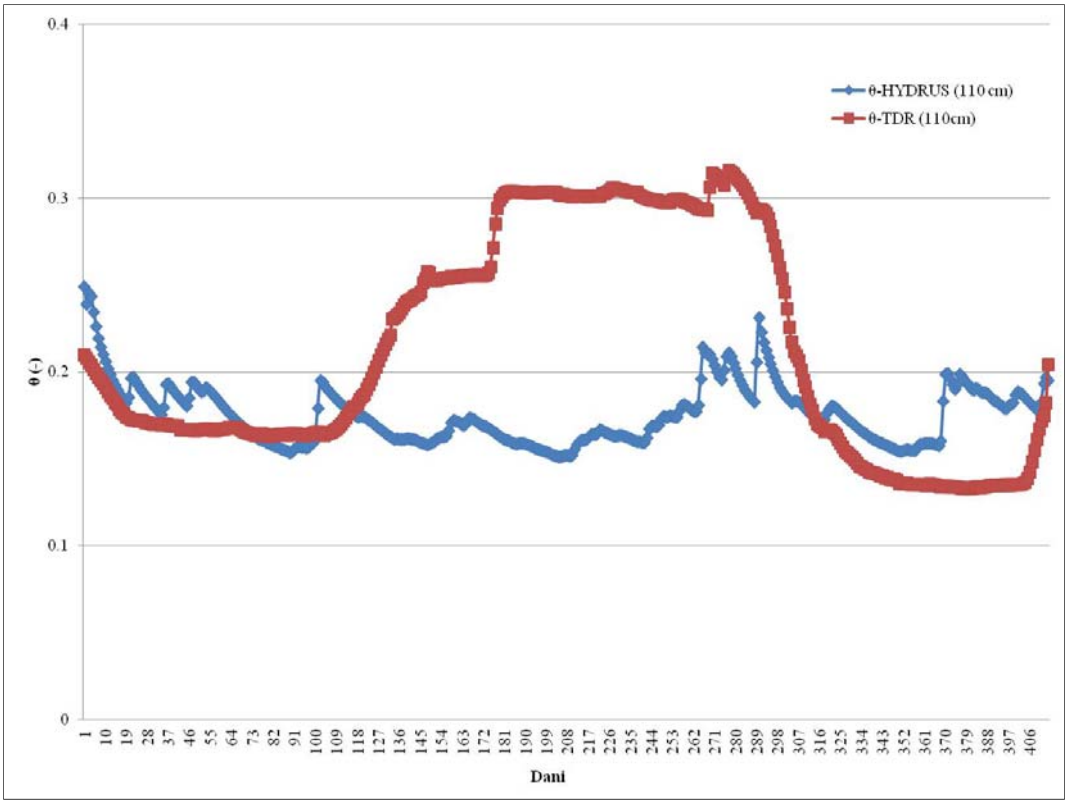
Rezultati inverznog modela toka vode

Rezultati inverznog modela toka vode na dubinama od 40 cm i 110 cm prikazani su na slikama 6.37. i 6.38. plavom bojom. Količina vode izračunata modelom Hydrus 1D varira od 0,29 do 0,38 cm^3/cm^3 na dubini od 40 cm. Na istim slikama (6.37. i 6.38.) prikazane su i vrijednosti količine vode u razdoblju monitoringa (1.9.2011.-31.10.2012.) crvenom bojom. Izmjerena količina vode pomoću TDR-sondi na dubini od 40 cm varira od 0,18 do 0,39 cm^3/cm^3. Količina vode simulirana na većoj dubini (slika 6.38.) varira od 0,15 do 0,25 cm^3/cm^3, dok izmjerena količina vode pomoću TDR-sondi varira od 0,13 do 0,32 cm^3/cm^3.

Korelacija između izmjerenih i simuliranih vrijednosti sadržaja vode za AC-IC horizont je slaba i iznosi 0,42. Za uzorak iz horizonta IIC/Gso koeficijent korelacije (R^2) iznosi 0,40. Nakon što su se dobile najbolje podudarnosti, hidraulička vodljivost je iznosila 46 cm/dan za AC-IC horizont te 60 cm/dan za IIC/Gso horizont.



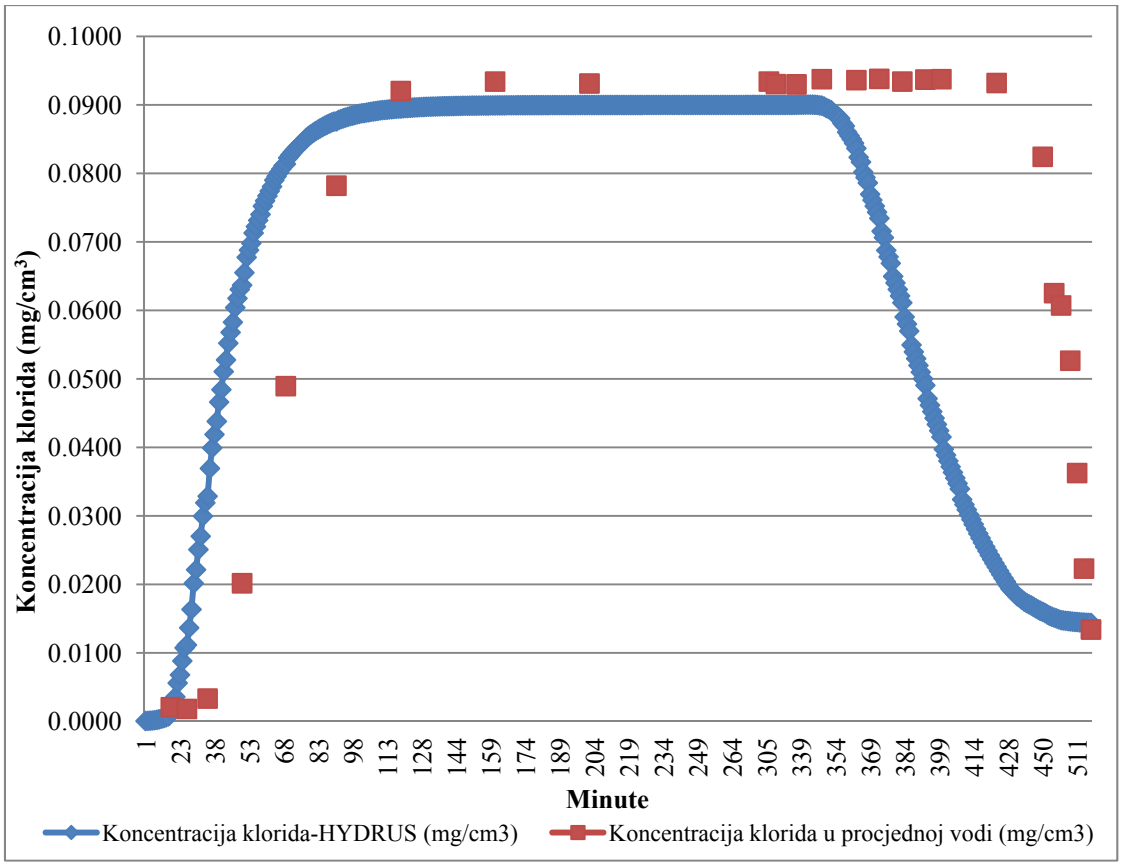
Slika 6.37. Simulirana i izmjerena količina vode na dubini od 40 cm.



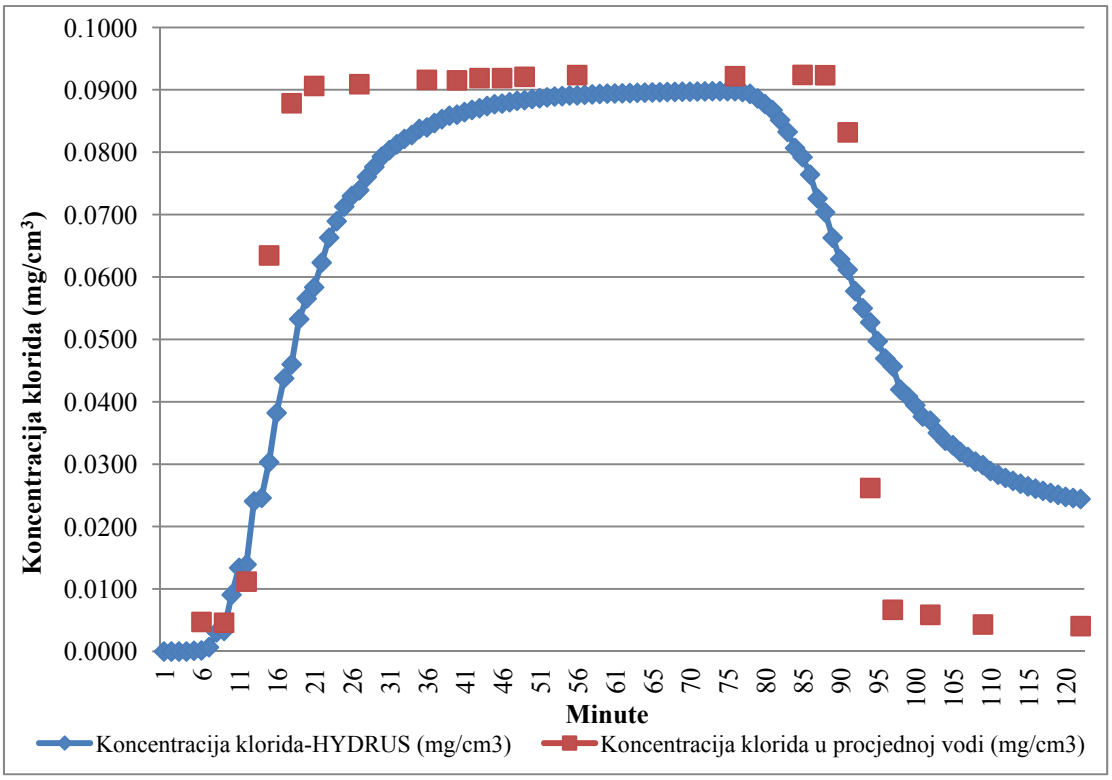
Slika 6.38. Simulirana i izmjerena količina vode na dubini od 110 cm.

Rezultati inverznog modela transporta onečišćivala

Rezultati inverznog modela transporta onečišćivala kojim je simuliran laboratorijski eksperiment na koloni tla s uzorcima uzetim na dubinama od 40 cm i 110 cm prikazani su na slikama 6.39. i 6.40. plavom bojom. Koncentracija klorida u perkolatu tla uzorka iz AC-IC horizont izračunata modelom Hydrus 1D varira od $1x10^{-4}$ do 0,09 mg/cm^3. Na istim slikama (6.39. i 6.40.) prikazane su i vrijednosti izmjerenih koncentracija klorida u perkolatu tla za vrijeme trasiranja crvenom bojom. Izmjerena koncentracija klorida u perkolatu tla uzorka iz AC-IC horizont varira od 0,002 do 0,09 mg/cm^3. Za horizont IIC/Gso koncentracija klorida u perkolatu tla izračunata modelom Hydrus 1D varira od $2,8x10^{-14}$ do 0,09 mg/cm^3, dok izmjerena koncentracija klorida u perkolatu tla uzorka iz AC-IC horizont varira od 0,004 do 0,09 mg/cm^3. Korelacija između izmjerenih i simuliranih vrijednosti koncentracija klorida za AC-IC horizont iznosi 0,43. Za uzorak iz horizonta IIC/Gso koeficijent korelacije (R^2) je mnogo veći i iznosi 0,74. Nakon što su se dobile najbolje podudarnosti, disperzivnost je iznosila 1 cm za AC-IC horizont te 1,7 cm za IIC/Gso horizont.



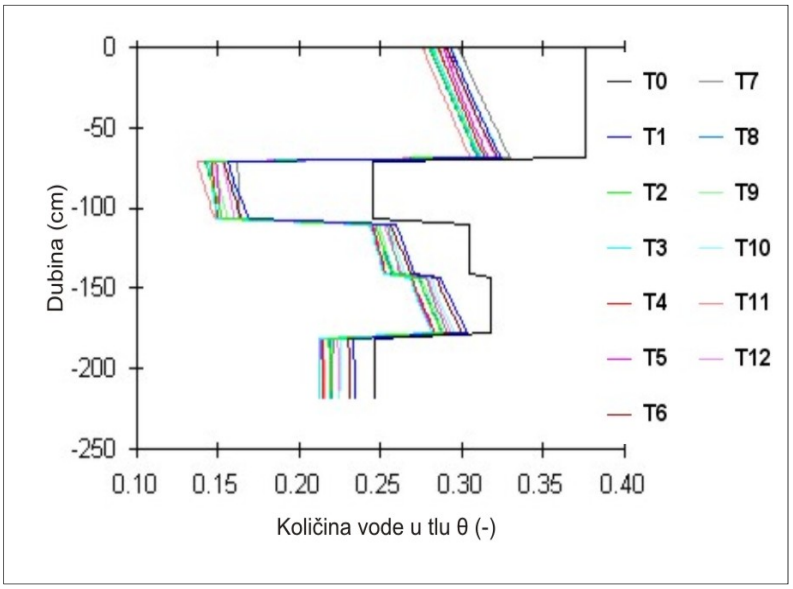
Slika 6.39. Simulirane i izmjerene vrijednosti koncentracija klorida u koloni tla za uzorak iz horizonta AC-IC u vremenu od 546 minuta.



Slika 6.40. Simulirane i izmjerene vrijednosti koncentracija klorida u koloni tla za uzorak iz horizonta IIC/Gso u vremenu od 122 minuta.

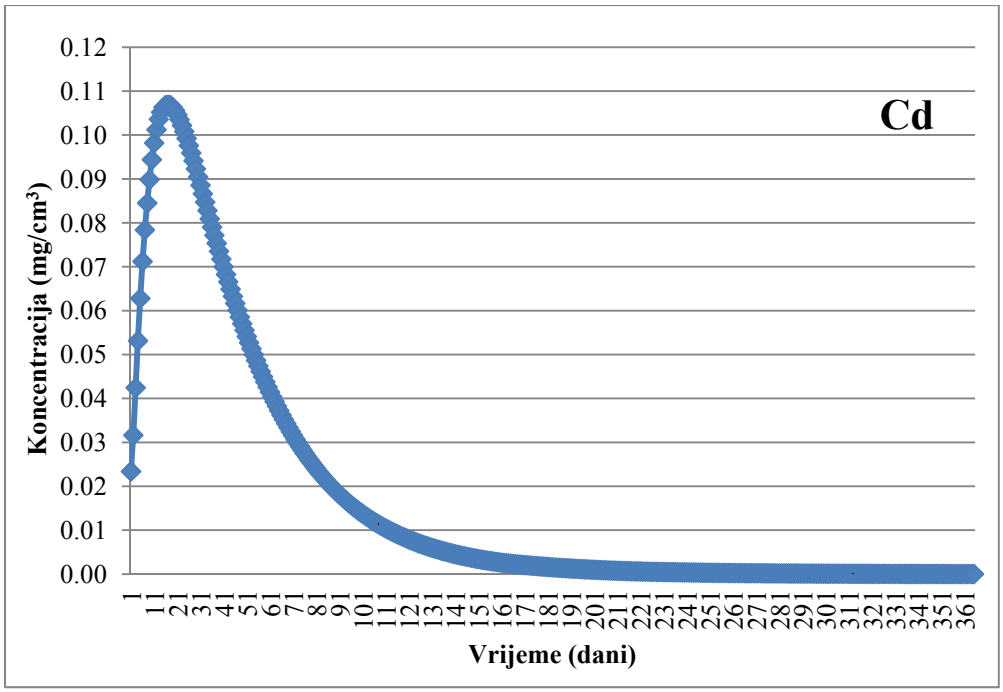
6.4. Rezultati prognoznog modela toka vode i transporta potencijalno toksičnih elemenata

Na slici 6.41. prikazana je simulacija količine vode kroz pedološki profil tla (0-210 cm) za razdoblje od 1.1.2011 do 31.12.2011. Najveće količine vode su u prva dva horizonta tla (A i AC-IC), dok su najmanje za treći i šesti horizont tla. Parametri korišteni u prognoznim modelima opisani su u poglavlju 5.4.



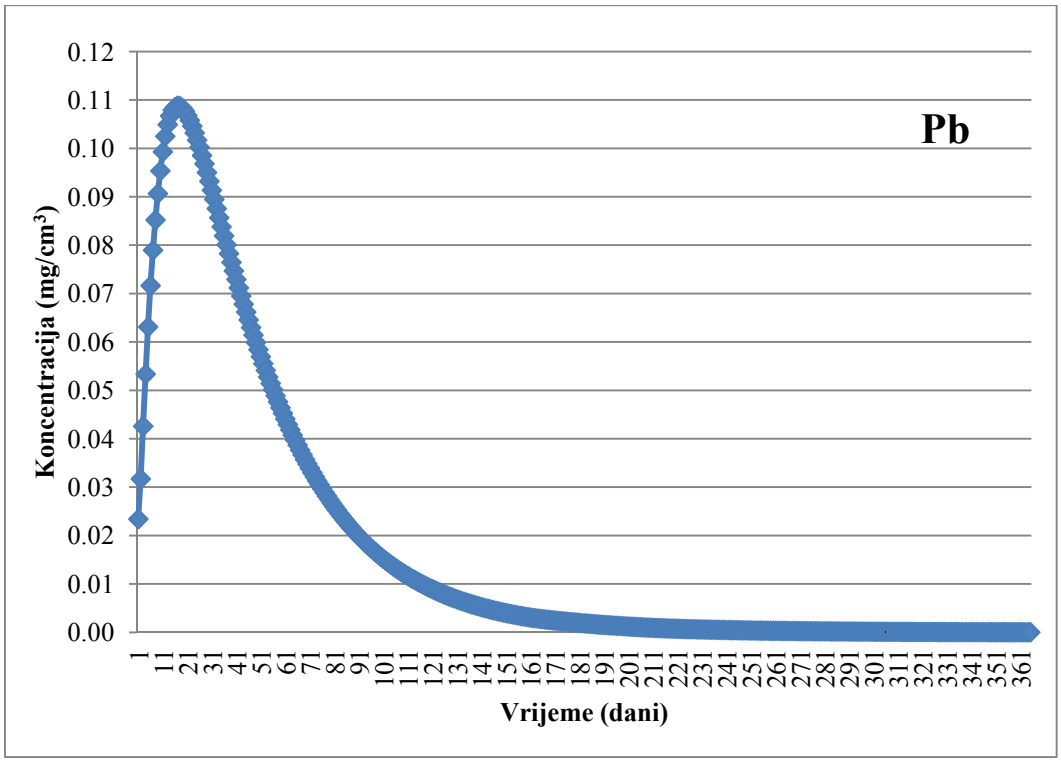
Slika 6.41. Simulacije količine vode po pedološkom profilu tla (0-210 cm) tijekom 2011. godine u različitim vremenskim intervalima (T0-0 dan, T1-30 dan, T2-60 dan, T3-91 dan, T4-121 dan, T5-152 dan, T6-182 dan, T7-212 dan, T8-243 dan, T9-274 dan, T10-304 dan, T11-334 dan, T12-365 dan.

Simulacija transporta kadmija kroz pedološki profil tla na dubini od 210 cm prikazana je na slici 6.42. Uočava se da kadmij za otprilike dvadeset dana dostiže svoju najveću koncentraciju (0,107 mg/cm^3). Nakon tog vremena koncentracija kontinuirano pada.



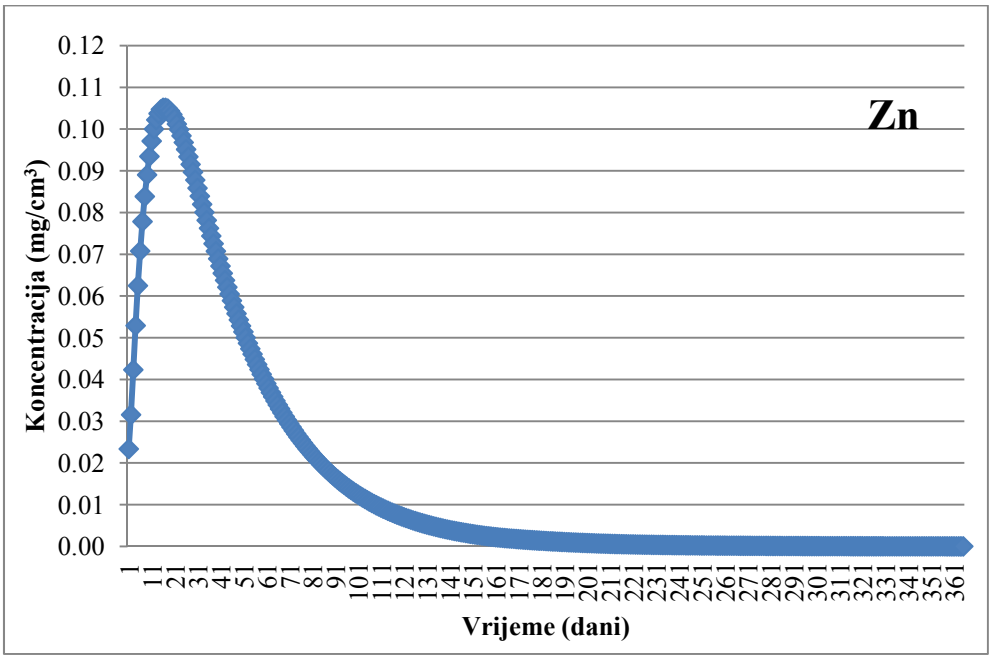
Slika 6.42. Koncentracije kadmija dobivene simulacijama u tri različita horizonta tijekom 2011. godine.

Simulacija transporta olova kroz pedološki profil tla na dubini od 210 cm prikazana je na slici 6.43. Uočava se da olovo za otprilike dvadeset dana dostiže svoju najveću koncentraciju (0,109 mg/cm^3). Nakon tog vremena koncentracija kontinuirano pada.



Slika 6.43. Koncentracije olova dobivene simulacijama u tri različita horizonta tijekom 2011. godine.

Simulacija transporta cinka kroz pedološki profil tla na dubini od 210 cm prikazana je na slici 6.44. Uočava se da cink za otprilike dvadeset dana dostiže svoju najveću koncentraciju (0,105 mg/cm^3). Nakon tog vremena koncentracija kontinuirano pada.



Slika 6.44. Koncentracije cinka dobivene simulacijama u tri različita horizonta tijekom 2011. godine.

7. DISKUSIJA

7.1. Karakteristike nesaturirane zone

Zagrebački vodonosnik je plitak i otvorenog tipa te postoji velika opasnost od onečišćenja nizom onečišćivala čiji su izvori: urbano područje glavnoga grada, industrija, promet i poljoprivreda koji se nalaze iznad njega. Transport onečišćivala, u ovom slučaju potencijalno toksičnih elemenata, kroz nesaturiranu zonu do saturirane zone od velikog je značenja zbog upotrebe pitke vode za stanovnike grada Zagreba. Hidrogeološke karakteristike nesaturirane zone zagrebačkog vodonosnika do sada nisu detaljnije istraživane te se u ovom radu daju prvi detaljniji rezultati za područje regionalnog vodocrpilišta Kosnica koji će se moći upotrijebiti i na šire područje s obzirom da aluvijalna tla koja su razvijena na istraživanoj lokaciji pokrivaju 41 % površine zagrebačkoga vodonosnika.

Detaljnim terenskim istraživanjem nesaturirane zone na području budućeg vodocrpilišta Kosnica određene su teksturno-strukturne karakteristike sedimentološko-pedološkog profila. Utvrđene su ilovasto-pjeskovito-prahovite teksture (prilog 2.) u fluvijalnim tlima i pjeskovito šljunkovite (prilog 2.) u nevezanim sedimentima ispod tala. Ovi nevezani sedimenti nastali su kao produkt akumulacijskog i erozijskog djelovanja vodenog toka u holocenu (Basch, 1983). Na ovim naslagama razvijeno je fluvijalno livadsko tlo nastalo u riječnim dolinama na fluvijalnim nanosima. U dubljim suficitno vlaženim dijelovima tla dolazi do redukcije i stvaranja glejnog – Gr horizonta. To je skup procesa u tlima kod kojih dolazi do redukcije Fe^{3+} i Mn^{4+} (iz mineralnih faza koje ih sadrže) u Fe^{2+} i Mn^{2+} koji su u takvim uvjetima hidratizirani. Kada su pore tla ispunjene zrakom (prestanak suficitnog vlaženja), dolazi do oksidacije i nastanka manganskih oksida (crne boje) i željeznih oksida i oksihidroksida (žute, narančaste i crvene boje).

Hidraulička vodljivost je najvažniji parametar toka vode u tlima odnosno sedimentima. U ovom radu određena je na više načina. Metodom permeametra s promjenljivom razinom utvrđen je raspon vrijednosti hidrauličke vodljivosti od 0,3 (IIIGso) do 45,3 cm/dan (IIC/Gso). Bowles (1984) je u svojim istraživanjima za isti teksturni tip tla odredio hidrauličke vodljivosti permeametrom s promjenljivom razinom u rasponu od 0,8 do 8,6 cm/dan. Hidraulička vodljivost određena je i iz rezultata granulometrijskih analiza koristeći različite empirijske jednadžbe. Veće vrijednosti hidrauličke vodljivosti određene su u donjem dijelu sedimentološko-pedološkog profila u kojima je zastupljena pjeskovito-

šljunkovita i šljunkovita tekstura (prilog 2.). Utvrđeni raspon vrijednosti varira od 0,002 do 0,2 m/s što se podudara s Bowles-ovom (1984) klasifikacijom za ovaj teksturni tip koja se kreće od 0,001 do 1 m/s. U gornjem dijelu, u kojem su razvijena fluvijalna tla, očekivano su određene niže vrijednosti hidrauličke vodljivosti. Najniže hidrauličke vodljivosti tla (tablica 6.8.) utvrđene su za A i IVGso/Gr horizonte. Hidraulička vodljivost horizonata IIC/G_{so} i VG_r značajno se razlikuje od ostalih horizonata budući da prema teksturi spadaju u ilovasti pijesak (Soil Survey Staff, 1999). Horizont IVGso/Gr, koji je teksturno ilovasti prah, ima najmanju vrijednost hidrauličke vodljivosti određenu prema svim metodama. U svim horizontima tla utvrđena je manja vrijednost hidrauličke vodljivosti s empirijskom metodom prema Slicther-u (1898). Vukovic & Soro (1992) su prilikom određivanja hidrauličke vodljivosti na uzorcima tla s pomoću različitih empirijskih metoda zaključili da Slitcher-ova metoda uvijek daje manje vrijednosti hidrauličke vodljivosti od ostalih.

Rezultati granulometrijskih analiza i volumne gustoće tla korišteni su za izračun hidrauličke vodljivosti pomoću softvera Rosseta lite (Schapp, 2001). Ovi rezultati podudaraju se s rezultatima dobivenim primjenom ostalih metoda u uzorcima iz horizonata IIC/G_{so} i VG_r, dok se za ostale horizonte vrijednosti hidrauličke vodljivosti znatno razlikuju. Rawls et al. (1982) u svojim istraživanjima navode podjelu hidrauličke vodljivosti baziranu prema istraživanju 11 standardnih teksturnih tipova tla. Srednja vrijednost za ilovasti prah je 16,33 cm/dan te za ilovasti pijesak 62,12 cm/dan. Romić et al. (2004) u svojem su istraživanju odredili vrijednosti hidrauličke vodljivosti aluvijalnog tla na lokaciji Petruševec u rasponu od 34 do 112 cm/dan. S obzirom da su tla na lokaciji Kosnica istog tipa, odnosno istih hidrauličkih i teksturnih karakteristika, određene vrijednosti hidrauličke vodljivosti korištene u simulacijama toka vode u podudarnosti su s spomenutim istraživanjima. Osim hidrauličke vodljivosti, vrijednosti volumne gustoće i kapaciteta tla za vodu su važni parametri modeliranja toka vode u tlu. Laboratorijskim analizama volumne gustoće tla utvrđeno je da s dubinom očekivano raste. U plićim horizontima zbog utjecaja korijenja i manje zbijenosti materijala volumna gustoća je manja. Trend rasta volumne gustoće s dubinom može se objasniti utjecajem veće zbijenosti tla (Arvidsson, 2001; House et al., 2001). Kapacitet zadržavanja vode u tlu najveći je u A horizontu što je posljedica granulometrijskog (sitnije frakcije) i mineralnog sastava (minerali glina). Temeljem navedenog granulometrijski sastav (prilog 2.) horizonata tla u podudarnosti je s fizikalnim karakteristikama materijala.

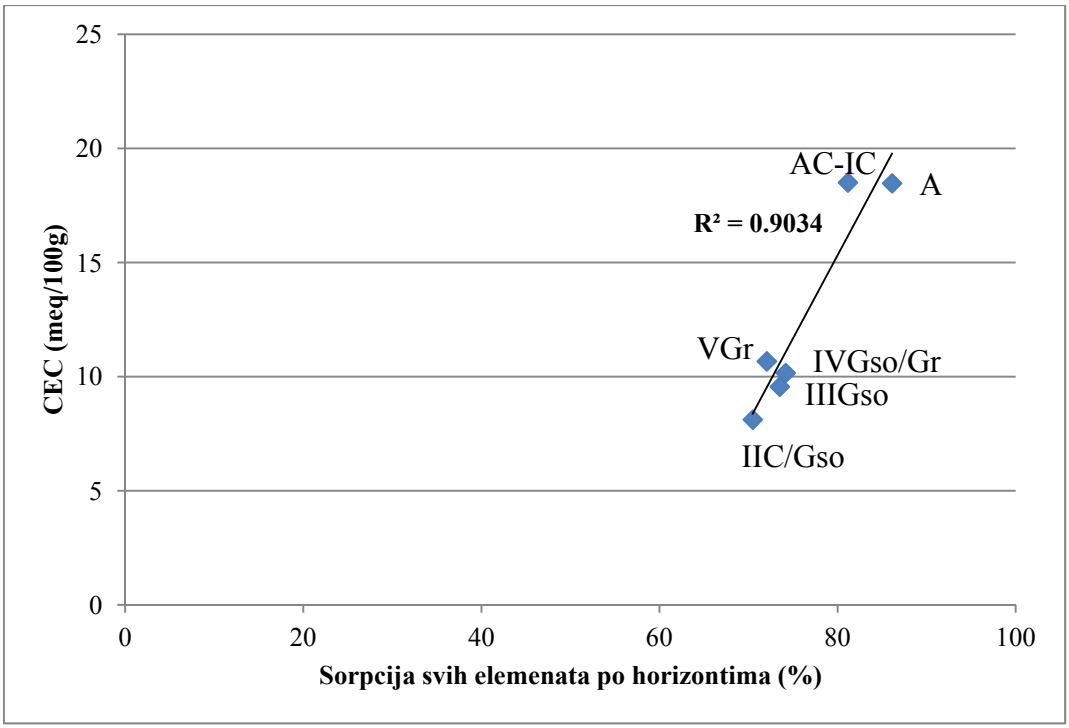
Jedan od najvažnijih parametara modela transporta potencijalno toksičnih elemenata u tlu je poznavanje njihovih početnih koncentracija. Analizom porušenih uzoraka ekstrahiranih

zlatotopkom utvrđene su najveće koncentracije elemenata (Pb i Zn) u najplićem dijelu profila. Niti u jednom dijelu istraživanog profila vrijednosti ne premašuju granice propisane u pravilniku za poljoprivredna tla (NN 32/10), odnosno tlo na lokaciji Kosnica nije onečišćeno ovim elementima. U ovom istraživanju utvrđen je pad koncentracije potencijalno toksičnih elemenata s dubinom. Mnogi autori (Romić et al., 2004; Šichorová et al., 2004; Vaněk et al., 2008) su istraživali distribuciju potencijalno toksičnih elemenata olova i kadmija kroz profil aluvijalnog tla. Rezultati njihovih istraživanja ukazuju da analizirani elementi imaju povećane koncentracije u površinskim dijelovima profila te s porastom dubine koncentracija znatno opada. To je rezultat aeropolucije, te zadržavanja potencijalno toksičnih elemenata u površinskom dijelu tla zbog procesa sorpcije. Sekvencijska ekstrakcijska metoda je važna analiza pri istraživanju mobilnosti i toksičnosti metala u kompleksnim materijalima kao što su tla, sedimenti, otpadi i kanalizacijski muljevi (Sulkowski & Hirner, 2006; Kashem et al., 2007; Li et al., 2010). Koncentracije olova se u svim analiziranim uzorcima nalaze u najvećoj mjeri u organskoj frakciji, dok se koncentracije cinka u svim uzorcima nalaze u najvećoj mjeri u rezidualnoj frakciji (vidi tablice 6.11 i 6.12). Li & Shuman (1997) navode da se olovo u tlu veže u organskoj, rezidualnoj i zamjenjivoj frakciji, s najvećim udjelom u organskoj. Romić (2002) je u svojem istraživanju istog tipa tla na području Zagrebačke županije također odredila da je cink dominantno vezan u rezidualnoj frakciji.

Za modeliranje transporta onečišćivala u nesaturiranoj zoni bitni su procesi sorpcije (adsorpcija, apsorpcija i ionska zamjena) i disperzije. U svrhu određivanja sorpcije potencijalno toksičnih elemenata u ovom slučaju kadmija, olova i cinka napravljen je eksperiment u laboratoriju. Ovim eksperimentom dobile su se Freundlich-ove sorpcijske konstante (*Kf*) i eksponenti (*a*). Najmanje Freundlich-ove sorpcijske konstante odnosno najveći eksponenti određeni su u prvim horizontima za sva tri elementa što je u podudarnosti s njihovom sorpcijom potencijalno toksičnih elemenata. Sipos (2009) prilikom istraživanja sorpcije olova, bakra i cinka u sličnim tlima utvrđuje najmanje vrijednosti Freundlich-ove sorpcijske konstante u horizontima teksture ilovastog praha. Temeljem rezultata sorpcijskog eksperimenta određeni su korelacijski koeficijenti za pojedine elemente prilikom čega je utvrđen najbolji korelacijski koeficijent za olovo (tablica 7.7.). Liang et al. (2010) su prilikom istraživanja sorpcije bakra i olova utvrdili da olovo ima najveći korelacijski koeficijent sorpcije u tlima. Usporedbom korelacijskih koeficijenata između analiziranih potencijalno toksičnih elemenata utvrđeno je da je sljedeći element s najboljom korelacijom cink. Sipos (2009) prilikom istraživanja sorpcije olova, bakra i cinka u sličnim tlima utvrđuje da olovo ima veći korelacijski koeficijent od bakra i cinka. Efekt sorpcije potencijalno toksičnih

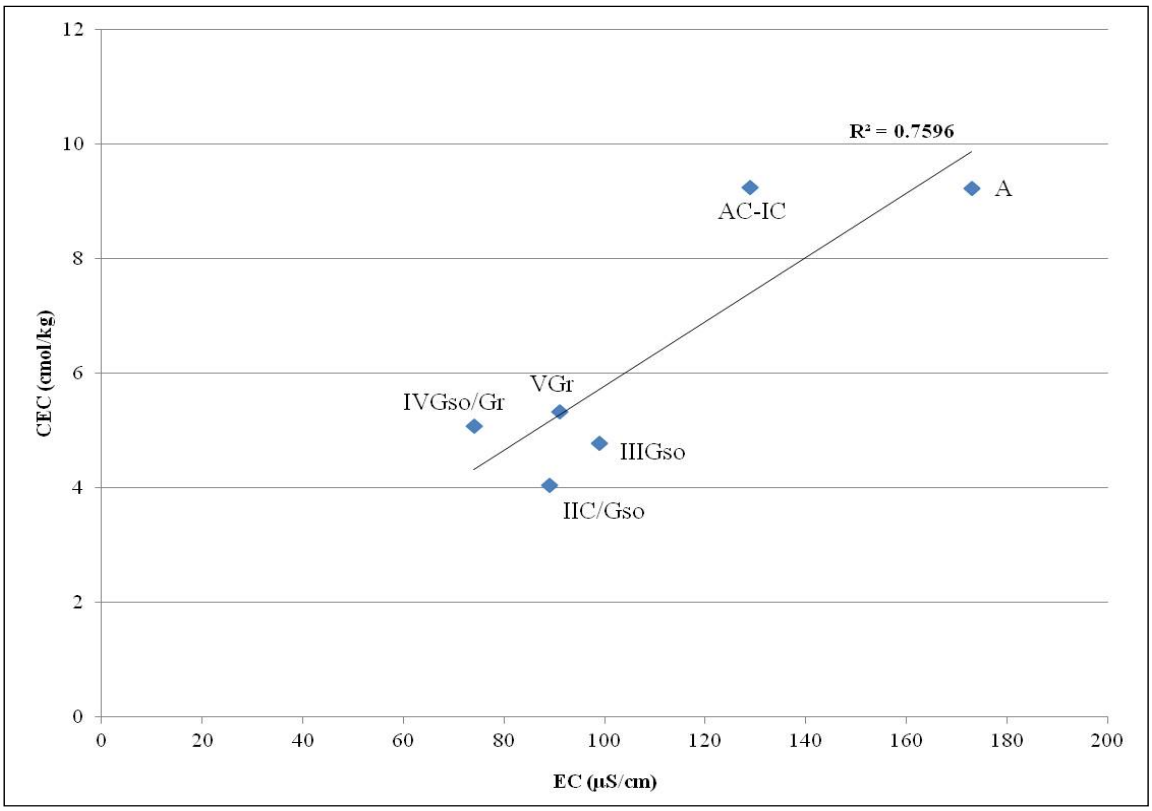
elemenata pod utjecajem je kapaciteta kationske zamjene (CEC), pH tla, redoks potencijala, sadržaja glinovite komponente, tipa minerala glina, sadržaja organske tvari, željezno manganskih oksida i karbonata (McLean & Bledsoe, 1992; Bradl, 2004). Temeljem analize difraktograma (površina karakterističnih difrakcijskih maksimuma na orijentiranim preparatima) pretpostavljeno je da je ilitični materijal najzastupljenija mineralna faza u frakciji <2 μm. Teksturni sastav površinskih horizonata (A, AC-IC) ima povećani udjel frakcije čestica <2 μm, te se s obzirom na to može povezati sa sorpcijskim rezultatima olova u istim horizontima tla. Sorpcijsko/desorpcijska istraživanja potencijalno toksičnih elemenata na minerale glina u tlima ukazuju da se olovo najbolje veže na illit (Rybicka et al., 1995; Brigatti et al., 1996). Najveći kapaciteti kationske zamjene (CEC) utvrđeni su u prva dva horizonta tla (18,47 meq/100g za A i 18,51 meq/100g za AC-IC horizont) što je u podudarnosti s njihovim teksturnim karakteristikama i vrstom minerala glina. U istraživanjima prodiranja onečišćivala kroz tlo na području Kosnice, Aljinović et al. (1995) također su utvrdili da tlo sadrži veće količine ilitičnog materijala čiji kapacitet kationske zamjene iznosi 18 meq/100g. Relativno nizak kapacitet zamjene kationa kroz pedološki profil rezultat je visokog udjela siltozne frakcije, s dominantnom zastupljenosti kvarca i ilitičnog materijala.

Lafuente et al. (2008) su radili istraživanje na istim tipovima tla u kojima su zabilježene vrijednosti CEC-a za prve horizonte oko 20 meq/100g. Temeljem rezultata sorpcijskog eksperimenta na porušenim uzorcima tla i kapaciteta kationske zamjene napravljena je korelacija, koja iznosi 0,903 (slika 7.1.). Može se ustvrditi da su najveće vrijednosti CEC-a i sorpcije upravo vezane za prvi najplići horizont A koji ujedno ima veliki sadržaj gline. Prilikom svojih istraživanja Hooda & Alloway (1998) su utvrdili da će tla sa višim vrijednostima kapaciteta kationske zamjene jače zadržavati kadmij i olovo.



Slika 7.1. Korelacija između sorpcije elemenata i kapaciteta kationske zamjene (CEC) po horizontima.

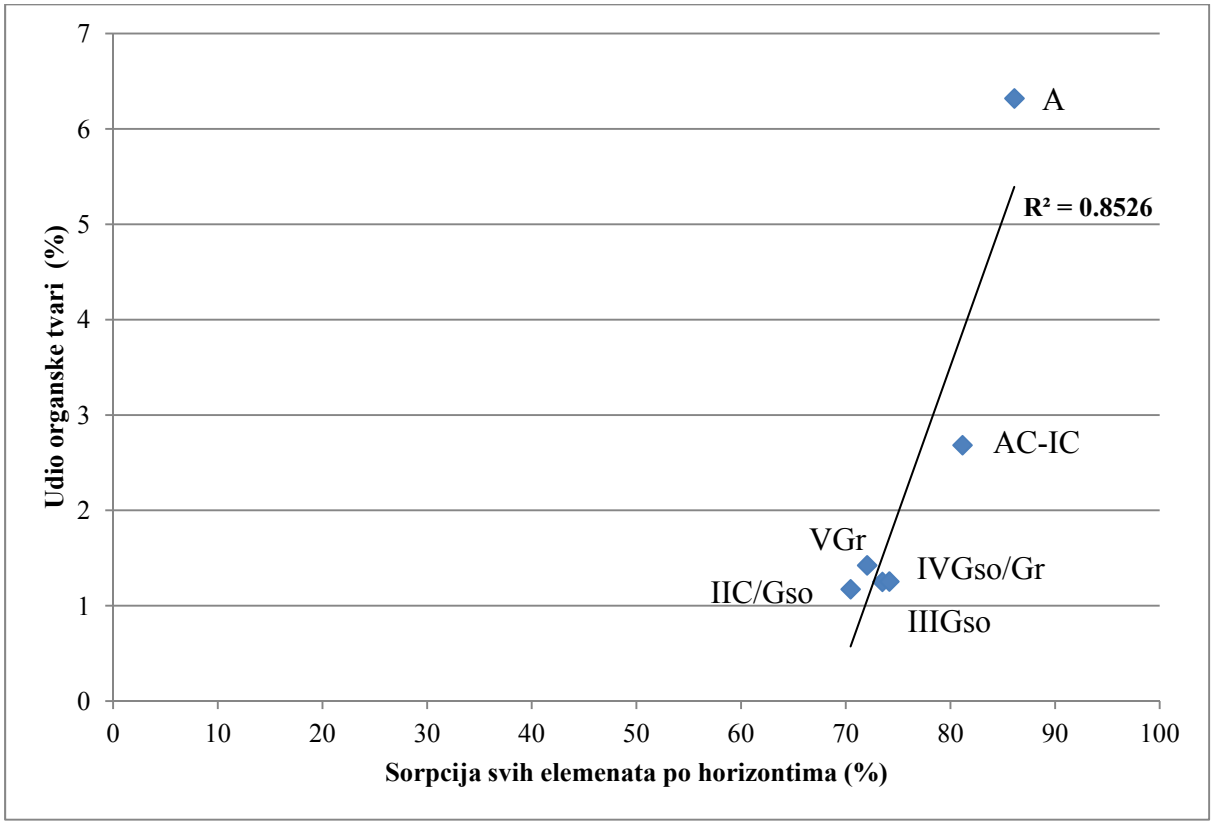
Osim podudarnosti vrijednosti kapaciteta kationske zamjene i udjela frakcije čestica glina, vrijednosti električne vodljivosti na pedološkom profilu tla pokazuju generalno smanjenje s dubinom. Visoke vrijednosti električne vodljivosti plićeg dijela profila ukazuje na veći kapacitet kationske zamjene (Grisso, 2009). Temeljem izmjerenih vrijednosti električne vodljivosti tla i kapaciteta kationske zamjene na uzorcima tla napravljena je korelacija prikazana na slici 7.2. koja iznosi 0,76. Ovako visoke korelacijske koeficijente između električne vodljivosti i CEC-a odredili su Officer et al. (2004) u svojim istraživanjima tla sličnih karakteristika.



Slika 7.2. Korelacija između električne vodljivosti izmjerene na porušenim uzorcima i kapaciteta kationske zamjene (CEC) po horizontima.

Još jedan važan parametar koji utječe na sorpciju potencijalno toksičnih elemenata je sadržaj organske tvari u tlu. Organska tvar općenito ima vrlo velik kapacitet kationske zamjene (CEC) (Bergsten, 2006). Ovako velik kapacitet kationske zamjene omogućava veliku sorpciju potencijalno toksičnih elemenata iz otopine. Usporedbom sorpcije elemenata sa sadržajem organske tvari (slika 7.3.) dobivena je dobra korelacija koja iznosi 0,85. Hesterberg et al. (1993) su u svojem istraživanju sorpcije metala otkrili da su se cink, kadmij i bakar najviše vezali za organsku tvar u pjeskovitim tlima. Prilikom izrade doktorske disertacije Bergsten (2006) je utvrdio da će veći sadržaj organske tvari u tlu uzrokovati veću sorpciju i retenciju potencijalno toksičnih elemenata.

Osim glina i organske tvari, sadržaj željeznih i manganskih oksihidroksida također utječe na sorpciju. U ovom istraživanju nakon kationske zamjene i organske tvari, kadmij i cink su u korelaciji sa DCB topivim manganom. Irhaa et al. (2009) u svojim istraživanjima sorpcije potencijalno toksičnih elemenata u aluvijalnim tlima utvrđuje pozitivnu korelaciju između kadmija (R^2 = 0,94) i sadržaja mangana, što ukazuje na ulogu manganskih oksida na akumulaciju ovog elementa.



Slika 7.3. Korelacija između sorpcije elemenata i sadržaja organske tvari po horizontima.

Osim spomenutih faktora koji utječu na sorpciju potencijalno toksičnih elemenata u tlu, promjena kiselosti tla utječe na kapacitet ionske zamjene glina i topivost oksida (Zwahlen, 2004). U ovom istraživanju pH vrijednost varira u rasponu od 7,6 do 9,1 te su tla blago lužnatog karaktera. Romić et al. (2003) u svojem su istraživanju odredili pH vrijednosti aluvijalnog tla na lokaciji Črnkovec u rasponu od 7,3 do 8,8. S obzirom da su tla na lokaciji Kosnica istog tipa odnosno istih fizikalno-kemijskih karakteristika određene vrijednosti podudarne su sa spomenutim istraživanjima. González et al. (2007) su radili istraživanje na istim tipovima tla u kojima su utvrdili vrijednosti pH od 7,1 do 8,1.

U svrhu određivanja procesa disperzije napravljeni su eksperimenti za određivanje longitudinalne disperzivnosti na terenu i u laboratoriju pomoću konzervativnog trasera kalcijevog klorida. Terenski eksperiment nije uspio jer je došlo do sloma tla i stvaranja preferencijskih tokova. S početkom urušavanja jame eksperiment terenskog trasiranja bio je obustavljen. Laboratorijski eksperiment određivanja disperzivnosti napravljen je na uzorcima tla iz horizonata AC-IC i IIC/Gso. Tijekom eksperimenta trasiranja mjerena je električna

vodljivost kako bi se pretpostavio trenutak prodora koncentracije trasera. Vrijednosti električne vodljivosti za oba horizonta u početku polako rastu, te u određenom trenutku dosežu maksimum. Prema Inoue et al. (2000) početni mali porast električne vodljivosti korespondira s dolaskom vlažne fronte, dok strmi i veći porast vrijednosti odgovara frontu koncentracije. Eksperiment napravljen na uzorku tla iz horizonta AC-IC ukazuje na sporiji prodor trasera u usporedbi s uzorkom iz horizonta IIC/Gso. Horizont AC-IC je ilovasti prah s većim udjelom gline, dok je horizont IIC/Gso ilovasti pijesak. Unutar HYDRUS 1-D računalnog programa modeliran je transport onečišćivala na temelju podataka dobivenih eksperimentom trasiranja. Korelacija mjerenih i simuliranih vrijednosti (R^2) za AC-IC horizont bila je slabija, a iznosila je 0,41, dok je za IIC/Gso horizont iznosila 0,74. Procijenjena vrijednost koeficijenta longitudinalne disperzivnosti za AC-IC horizont teksturnog sastava ilovastog silta iznosi 1 cm, a za IIC/Gso horizont teksturnog sastava ilovastog pijeska bila je 1,7 cm. Fronta onečišćivala više je dispergirana ukoliko je vrijednost disperzivnosti veća (Radcliffe & Šimůnek, 2010), što znači da je u IIC/Gso horizontu onečišćivalo više dispergirano. Ovim rezultatima potvrđena je tvrdnja Vanderborght & Vereeckena (2007), te Bessona (2011) da na disperzivnost znatno djeluje tekstura tla. Sličnu vrijednost disperzivnosti za ilovasti pijesak utvrdili su Vanderborght et al. (2000a) u istraživanjima longitudinalne disperzivnosti na koloni tla koja je iznosila 1,8 cm. Proučavajući pronos onečišćenja na više kolona tla teksture ilovastog praha, Vanderborght et al. (1997) utvrđuju vrijednost longitudinalne disperzivnosti u rasponu od 0,7 do 1,3 cm.

7.2. Tok vode i transport potencijalno toksičnih elemenata

U svrhu kalibracije hidrauličkih parametara modela toka vode korišten je program RETC (van Genuchten, 1991) kojim su izrađene retencijske krivulje za AC-IC i IIC/Gso horizonte tla. Retencijske krivulje variraju ovisno o teksturi tla (Jury & Horton, 2004). Iz teksturnog sastava tla ilovastog praha i ilovastog pijeska sa sadržajem gline <20% vidljivo je da je retencijska sposobnost pri takvim tlima dosta mala, jer nemaju sposobnosti upijanja velikih količina vode. Vrlo je visoka korelacija između izmjerenih i simuliranih podataka i iznosi 0,81 za prva dva horizonta (0-68 cm) i 0,92 za treći horizont (68-110 cm). Jako dobre koeficijente korelacije s ovim modelom kalibracije hidrauličkih parametara tla u tlima dobili su Stange & Horn (2005) i Filipović et al. (2013).

Osim kalibracije hidrauličkih parametara modela toka u ovom radu trebala je biti napravljena i kalibracija modela toka vode uz korištenje podataka monitoringa sadržaja vode i matričnog potencijala na dvije dubine od 40 i 110 cm. S obzirom na jako sušna razdoblja koja su uzrokovala gubitak tekućine iz spremnika tenziometara (40 cm), podatci dobiveni mjerenjem nakon tih razdoblja ne mogu se koristiti. Zbog toga su za kalibraciju modela toka vode korištene izmjerene vrijednosti količine vode u tlu za razdoblje od 1.9.2011. do 31.10.2012. Količine vode za simulirano razdoblje u Hydrusu manje variraju od mjerenih vrijednosti. Usporedba rezultata simulacije i izmjerenih podataka količine vode napravljena je pomoću HYDRUS 1D softvera. Utvrđena je slaba korelacija (~0,40) između izmjerenih i simuliranih vrijednosti sadržaja vode. Ovako niske korelacije između izmjerenih količina vode u tlu i simuliranog modela toka vode vjerojatno su uzrokovane korištenjem meteoroloških podataka dobivenih s meteorološke stanice koja je od istražne lokacije udaljena 3,5 km. Jacques et al. (2002) u svom istraživanju heterogenog tla su napravili validaciju modela toka na temelju izmjerene količine vode u vremenu te dobili niske koeficijente korelacije koje su koristili u prognoznim modelima.

S utvrđenim kalibriranim parametrima toka vode napravljen je prognozni model korištenjem HYDRUS 1D softvera. Prognozni numerički model toka vode u tlu na istraživanom području simuliran je za razdoblje 2011. godine. Simulacije tečenja vode u pedološkom profilu tla istraživanog područja pokazale su da se najveće količine vode pojavljuju u šestom, desetom i dvanaestom mjesecu promatranja dok se najmanje količine vode pojavljuju u jedanaestom, prvom i drugom mjesecu promatranja. Ukoliko se usporedi srednja dnevna količina padalina za pojedine mjesece u simuliranoj godini (slika 4.5.) sa simuliranim podatcima uočava se njihova velika podudarnost. Usporedbom rezultata granulometrijskog sastava (prilog 2.) s modeliranom količinom vode može se uočiti da horizonti A, AC-IC, IVGso/Gr imaju najveće količine vode u tlu što odgovara i njihovom granulometrijskom sastavu (ilovasti prah), dok horizonti IIC/Gso i VGr imaju najmanju količinu vode zbog velikog udjela pijeska i time manjeg kapaciteta za vodu.

S utvrđenim kalibriranim parametrima transporta onečišćivala napravljen je prognozni model korištenjem HYDRUS 1D softvera. Prognozni numerički model transporta potencijalno toksičnih elemenata u tlu na istraživanom području simuliran je za razdoblje 2011. godine. S obzirom na pretpostavljene početne koncentracije elemenata (1000 mg/l) na vrhu profila, modelom su dobivene krivulje simuliranih vrijednosti koncentracija elemenata na slikama 6.42. do 6.44. kod kojih se uočava najveća mobilnost olova. Prilikom istraživanja

retencije i transporta olova, cinka i bakra kroz tlo Ngoc et al. (2009) su otkrili veliku mobilnost olova. S obzirom na početne vrijednosti koncentracija potencijalno toksičnih elemenata (1000 mg/l), na dnu profila modelom su se dobile koncentracije od 0,107 mg/cm^3 (107 mg/l) za kadmij, 0,109 mg/cm^3 (109 mg/l) za olovo i 0,105 mg/cm^3 (105 mg/l) za cink. S obzirom na dobivene rezultate može se zaključiti da u ovom slučaju početnih koncentracija potencijalno toksičnih elemenata na površini profila tla oko 10% elemenata se transportira u vodonosnik. Ukoliko se na vrhu profila postave početne koncentracije elemenata veće od 10 mg/l na dnu profila uvijek se transportira oko 10% elemenata. Propisana granična vrijednost prema pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08) za kadmij iznosi 0,005 mg/l, za olovo 0,01 mg/l, te za cink 3 mg/l. Ukoliko se usporede dobivene koncentracije potencijalno toksičnih elemenata s prognoznim modelom transporta na dnu profila tla odnosno na granici s otvorenim vodonosnikom s MDK granicama pravilnika za iste elemente onda se može zaključiti da postoji velika opasnost od onečišćenja na istražnoj lokaciji.

Na području zagrebačkog vodonosnika Nakić et al. (2013) su determinirali glavne točkaste i difuzne izvore onečišćenja s potencijalno toksičnim elementima. Potencijalni izvori onečišćenja toksičnim elementima na istražnoj lokaciji su promet (blizina autoceste i zračne luke) gradsko odlagalište Jakuševec, različita divlja smetlišta. Primjena gore navedenih modela prilikom procjene rizika od onečišćenja nesaturirane zone odnosno podzemne vode zagrebačkog vodonosnika potencijalno toksičnim elementima može biti velika. Može se zaključiti da korišteni numerički model toka vode i transporta potencijalno toksičnih elemenata koji je kalibriran na terenu praćenim sadržajem vlage, omogućuje pouzdanu procjenu toka vode i transporta potencijalno toksičnih elemenata u uvjetima fluvijalnih tala.

8. ZAKLJUČCI

- Temeljem brojnih laboratorijskih analiza hidrauličkih svojstava tla definirani su parametri toka vode. Kapacitet zadržavanja vode u tlu najveći je u A horizontu zbog utjecaja granulometrijskog sastava i iznosi ~45 vol. %. Velik udjel glina u ovom horizontu uvelike utječe na kapacitet zadržavanja vode u tlu. Volumna gustoća s dubinom očekivano raste od 1 do 1,43 g/cm^3. U plićim horizontima zbog utjecaja korijenja i male količine zbijenosti materijala volumna gustoća je manja. Na temelju istraživanja hidrauličke vodljivosti utvrđene su najniže vrijednosti od 0,2 cm/dan za A i IVGso/Gr horizonte. Horizont IVGso/Gr ima najmanju vrijednost hidrauličke vodljivosti (0,05 cm/dan) određenu prema svim metodama što je u podudarnosti s njegovom teksturom (ilovasti prah). Veće vrijednosti hidrauličke vodljivosti određene su u donjem dijelu sedimentološko-pedološkog profila u kojima je zastupljena pjeskovito-šljunkovita i šljunkovita tekstura.
- Osim parametara toka vode, brojnim analizama i eksperimentima definirani su parametri transporta onečišćivala. Temeljem rezultata sorpcijskog eksperimenta određeni su korelacijski koeficijenti za pojedine elemente prilikom čega je utvrđen niz Pb>Zn>Cd. Osim jako dobrih korelacijskih koeficijenata kreirane su izoterme te su dobiveni parametri sorpcije korišteni prilikom modeliranja transporta potencijalno toksičnih elemenata. Najmanje Freundlich-ove sorpcijske konstante odnosno najveći eksponenti određeni su u prvim horizontima za sva tri elementa. Utvrđene su male razlike u sorpciji između pojedinih elemenata.
- Za određivanje disperzivnosti napravljeni su eksperimenti na terenu i u laboratoriju. Terenski eksperiment određivanja disperzivnosti nije uspio zbog aplicirane velike količine vode s traserom na određenoj površini pri čemu je došlo do stvaranja preferencijskih tokova koji su uzrokovali urušavanje jame. Laboratorijski je longitudinalna disperzivnost određena na koloni tla. Eksperiment napravljen na uzorku tla iz horizonta AC-IC ukazuje na sporiji prodor trasera u usporedbi s uzorkom iz horizonta IIC/Gso. U ovom horizontu je određena manja vrijednost disperzivnosti koja iznosi 1 cm, dok je za horizont IIC/Gso određena veća vrijednost i iznosi 1,7 cm. Na temelju eksperimenta trasiranja klorida na kolonama tla u laboratoriju napravljena je kalibracija modela transporta onečišćivala uz korištenje inverznog modela HYDRUS 1D. Podešavanjem vrijednosti longitudinalne disperzivnosti unutar HYDRUS 1D

modela dobila se najbolja korelacija između izmjerenih i simuliranih vrijednosti koncentracija u vremenu koja iznosi 0,43 za AC-IC odnosno 0,74 za IIC/Gso horizont.

- Analizom otopina porušenih uzoraka dobivenih digestijom zlatotopkom utvrđene su najveće koncentracije elemenata (Cd, Pb i Zn) u najplićem dijelu profila. U ovom istraživanju utvrđen je pad koncentracije potencijalno toksičnih elemenata s dubinom, iznimka je koncentracija kadmija koja je u svim analiziranim uzorcima ispod granice detekcije instrumentalne metode. Osim digestije zlatotopkom, napravljena je i sekvencijska eskstrakcijska analiza prilikom koje su dobiveni podatci o raspodjeli olova i cinka po frakcijama u tlu istraživanog područja. Koncentracije olova se u svim uzorcima nalaze u najvećoj mjeri u organskoj frakciji, dok se koncentracije cinka u svim uzorcima nalaze u najvećoj mjeri u rezidualnoj frakciji s iznimkom kadmija koji je u svim analiziranim uzorcima ispod granice detekcije instrumentalne metode.

- Temeljem analize difraktograma (površina karakterističnih difrakcijskih maksimuma na orijentiranim preparatima) pretpostavljeno je da je ilitični materijal najzastupljenija mineralna faza u frakciji <2 μm. Teksturni sastav površinskih horizonata (A, AC-IC) ima povećani udjel frakcije čestica <2 μm, te se s obzirom na to može povezati sa sorpcijskim rezultatima olova u istim horizontima tla. Najveći kapacitet kationske zamjene (CEC) utvrđen je u prva dva horizonta tla što je u podudarnosti s njihovim teksturnim karakteristikama. Relativno nizak kapacitet zamjene kationa kroz profil rezultat je visokog udjela siltozne frakcije, s dominantnom zastupljenosti kvarca i ilitičnog materijala.

- Za kalibraciju modela toka vode korištene su izmjerene vrijednosti količine vode u tlu s TDR-sondama za razdoblje od 1.9.2011. do 31.10.2012. Usporedba rezultata simulacije količine vode i izmjerenih podataka napravljena je pomoću HYDRUS 1D softvera. Količine vode za simulirano razdoblje u Hydrusu manje variraju od mjerenih vrijednosti. Utvrđena je slaba korelacija (~0,40) između izmjerenih i simuliranih vrijednosti sadržaja vode. Ovako niske korelacije između izmjerenih količina vode u tlu i simuliranog modela toka vode vjerojatno su posljedica meteoroloških podataka dobivenih s 3,5 km zračne linije udaljene meteorološke stanice.

- Prognozni numerički modeli transporta potencijalno toksičnih elemenata u tlu na istraživanom području simulirani su za razdoblje 2011. godine. S obzirom na dobivene rezultate prognoznog modela transporta može se zaključiti da u ovom slučaju početnih

koncentracija potencijalno toksičnih elemenata na površini profila tla oko 10% elemenata se transportira u vodonosnik. Ukoliko se usporede dobivene koncentracije potencijalno toksičnih elemenata s prognoznim modelom transporta na dnu profila tla odnosno na granici s otvorenim vodonosnikom s MDK granicama pravilnika za iste elemente onda se može zaključiti da postoji velika opasnost od onečišćenja na istražnoj lokaciji. Mehanizmi sorpcije imaju glavni utjecaj na transport elemenata u saturiranu zonu.

- Uslijed akcidentnih situacija izlijevanja koncentracije potencijalno toksičnih elemenata od 1000 mg/l, rizik od onečišćenja vodonosnika s time i regionalnoga vodocrpilišta Kosnica je visok.

- Budućim istraživanjima nesaturirane zone na lokaciji Kosnica trebalo bi napraviti eksperiment trasiranja na terenu s konzervativnim i potencijalno toksičnim traserima na ograničenoj površini i do određene dubine, kako bi se utvrdio stvarni utjecaj onečišćenja na vodocrpilište.

U Zagrebu, 4. studenog 2013. Stanko Ružičić, dipl. ing. geol.

10. LITERATURA

Adriano, B.C. (1986): Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, Gmbh, 533 str., Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.

Akhtar, M.S., Steenhuis, T.S., Richards, B.K. & McBride, M.B. (2003): Chloride and Lithium Transport in Large Arrays of Undisturbed Silt Loam and Sandy Loam Soil Columns. Vadose Zone Journal, 2, 715–727.

Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A.A., Khraisheh, M. A. & Walker, G. M. (2006): Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. Water Research, 40, 2645 – 2658.

Aljinović, D., Miko, S., Durn, G., Tadej, N. & Kapelj, S. (1995): Ispitivanje dosega prodiranja površinskog zagađenja kroz krovinu. Studija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 46 str.

Andersen, M.K., Raulund-Rasmussen, K., Strobel, B.W. & Hansen H.C.B. (2002): Adsorption of cadmium, copper, nickel, and zinc to a poly (tetraflourethene) porous soil solution sampler. Journal of Environmental Quality, 31, 168-175.

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

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

Bačani, A. (2006): Hidrogeologija I. Udžbenik. Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 189 str., Zagreb.

Bačani, A. & Posavec, K. (2011): Metode operacijskih istraživanja u hidrogeologiji. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 123 str., Zagreb.

Barišić, M. (2013): Identifikacija dominantnih smjerova toka na području vodocrpilišta Kosnica, Magistarski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 25 str.

Basch, O. (1983): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list Ivanić Grad L33-81, 66str., Sav. geol. zavod, Beograd.

Balderacchi, M., Benoit, P., Cambier , P., Eklo, O.M., Gargini, A., Gemitzi, A., Gurel, M., Klöve , B., Nakić, Z., Preda, E., Ružičić, S., Wachniew, P. & Trevisan, M. (2013): Groundwater pollution and quality monitoring approaches at European-level. Critical reviews in environmental science and technology, 43/4, 323-408.

Bear, J. (1979): Hydraulics of Groundwater. McGraw-Hill, 567 str., New York.

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

Besson, A., Javaux, M., Bielders, C.L. & Vanclooster, M. (2011): Impact of tillage on solute transport in a loamy soil from leaching experiments. Soil & Tillage Research 112, 47–57.

Beyer, W. (1966): Hydrogeologische Untersuchungen bei der Ablagerung von Wasserschadstoffen: Zeitschrift fuer Angewandte Geologie, 12/11, 599-606.

Blaylock, M.J. & Huang, J.W. (2000): Phytoextraction of metals. In: Raskin,I., Ensley, B.D. (Eds.), Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up Environment. John Wiley and Sons, 53– 70, New York.

Bogunović, M., Vidaček, Ž., Racz, Z., Husnjak, S., Sraka, M. (1996): Namjenska pedološka karta RH mjerila 1:300.000. Agronomski Fakultet - Zavod za pedologiju.

Bogunović, M., Vidaček, Ž., Husnjak, S., Sraka, M. & Petošić, D. (1998): Zemljišni informacijski sustav Zagrebačke županije. Poljoprivredna znanstvena smotra, 63 (4): 219-231.

Bouldin, J.R. (1995): Practical Handbook of soil, vadose zone and groundwater contamination: Assessment, Prevention ad Remediation. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 948 str.

Bowles, J.E. (1984): Physical and Geotechnical Properties of Soils. 2nd Edition, McGraw-Hill, 578 str., New York.

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

Bresler, E. (1973): Simultaneous transport of solutes and water under transient unsaturated flow conditions. Water Resources Research, 9, 975-986.

Bradley, C., Mosugu, M. & Gerrard, J. (2007): Seasonal dynamics of soil–water pressure in a cracking clay soil. Catena, 69, 253–263.

Bradley, W.F. (1945): Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. Journal of American Chemical Society, 67, 957-981.

Brigatti, M.F., Campana, G., Medici, L. & Poppi, L. (1996): The influence of layer charge on Zn^{2+} and Pb^{2+} sorption by smectites. Clay Mineralogy, 31, 477-484.

Brooks, R.H. & Corey, A.T. (1964): Hydraulic properties of porous media. Colorado State University Hydrology Paper 3. Fort Collins, CO, 27 str.

Buckingham, E. (1907): Studies on the movement of soil moisture. Bulletin 38, USDA Bureau of Soils, Washington, DC.

Campbell, G.S. (1974): A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data. Soil Science, 117, 311-314.

Carroll, D. (1959); "Ion exchange in clays and other minerals". Geological Society of American Bulletin, 70/6, 749-780.

Chalermyanont, T., Arrykul, S. & Charoenthaisong, N. (2009): Potential use of lateritic and marine clay soils as landfill liners to retain heavy metals. Waste Management, 29, 117–127.

Chen, M. & Ma, L. Q. (2001): Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils. Soil Science Society of American Journal, 65, 491-499.

Crank, J. & Nicolson, P. (1947): A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat conduction type. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 43/1, 50–67.

Denutsui, D., Akiti, T.T., Osae, S., Tutu, A.O., Blankson-Arthur, S., Ayivor, J.E., Adu-Kwame, F.N. & Egbi, C. (2012): Leachate Characterization and Assessment of Unsaturated Zone Pollution near Municipal Solid Waste Landfill Site at Oblogo, Accra-Ghana. Research Journal of Environmental and Earth Sciences, 4/1, 134-141.

Dişli, E. (2010): Batch and Column Experiments to Support Heavy Metals (Cu, Zn and Mn) Transport Modeling in Alluvial Sediments Between the Mogan Lake and the Eymir Lake Gölbaşi, Ankara. Ground Water Monitoring & Remediation, 30/3, 125–139.

Duffus, J. H. (2002): "Heavy metals"- Meaningless term? Pure and Applied Chemistry, 74/5, 793-807.

Durn, G., Miko, S., Slovenec, D. & Aljinović, D. (1997): Vodocrpilište Petruševec: Ispitivanje sedimenata iz istražne bušotine na lokaciji piezometra PB-5/3. Studija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 33 str.

Durn, G., Miko, S., Čović, M., Barudžija, U., Tadej, N., Namjesnik-Dejanović & K., Palinkaš, L. (1999): Distribution and behaviour of selected elements in soil developed over a historical Pb–Ag mining site at Sv. Jakob, Croatia. Journal of Geochemical Exploration, 67, 361–376.

Dümmler, H. & Schröder, D. (1965): Zur qualitatieren und quantitativen röntgenographische Bestimmung von dreischascht-tonmineralen in Böden.-Z. Pflanzewernähr., Düng.Bodenkunde, 109, 35-47.

Falling Head Apparatus 25-0605, 25-0607, 25-0609, 25-0611, 25-0613 (2003): Operating Instructions. ELE International, 4 str.
Elzahabi, M & Yong, R.N. (2001): pH influence on sorption characteristics of heavy metal in vadose zone. Engineering Geology, 60, 61-68.
Elzinga, E.J., Van Grinsven, J.J.M. & Swartjes, F.A. (1999): General purpose Freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils. European Journal of Soil Science, 50, 139–149.
Emsley, J. (2001): Nature's buildin blocks. Oxford University Press, 504 str., Oxford.
Ern, A. & Guermond, J.L. (2004): Theory and practice of finite elements, Springer, 524 str., New York.
European Environment Agency (2006b): Land Accounts for Europe, 1990-2000 - Towards integrated land and ecosystem accounting. EEA Report 11/2006, Copenhagen.
FAO (2005): The importance of soil organic matter. Key to drought-resistant soil and sustained food and production. Rome, 78 str.
FAO (2006): A framework for international classification, correlation and communication World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome, 145 str.
Fasaei, R.G. & Jarrah, M. (2013): Adsorption Kinetics of Cadmium and Zinc as Influenced by Some Calcareous Soil Properties. International Journal of Agriculture and Crop Sciences, 5/5, 479-483.
Filipović, V., Kodešová, R & Petošić, D. (2013): Experimental and mathematical modeling of water regime and nitrate dynamics on zero tension plate lysimeters in soil influenced by high groundwater table. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 95/1, 23-42.
Freundlich, H. (1909): Kapillarchemie, Academishe Bibliotek, Leipzig.
Gardner, W.R. (1958): Some steady state solutions of the unsaturated moisture flow equation with aplication to evaporation from a water table. Soil Science, 85, 228-232.
González, C. Quintana, J.R., Moreno, L., Vázquez, A., Lafuente, A.L. & Romero, A. (2007): Applying multivariate methods to soil–solution interactions in carbonate media. Geoderma, 137, 352–359.
Gorjanović-Kramberger, D. (1908): Geologijska prijegledna karta Kraljevine Hrvatske-Slavonije. Tumač geologijskoj karti Zagreb (Zona 22, Col. XIII).- Nakl. Kralj. Zemalj. vlade, Odjel unutar. poslove, Zagreb, 76 str.
Gregorich, E.G., Carter, M.R., Angers, V.C., Monreal, M. & Ellert, B.H. (1994): Towards a minimum data set to assess soil organic matter quality in agricultural soils. Canadian Journal of Soil Science, 74/4, 367–385.
Grisso, R., Allex, M., Holshouser, D. & Thomason, W. (2009): Precision Farming Tools: Soil Electrical Conductivity. Virginia Tech, 442 – 508.
Grossman, R.B., Harms, D.S., Seybold, C.A. & Herrick, J.E. (2001): Use-invariant data for soil quality evaluation in the United States. Journal of Soil and Water Conservation, 56, 63-68.
Halamić, J., Galović, L. & Šparica, M. (2003): Heavy Metal (As, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn) Distribution in Topsoil Developed on Alluvial Sediments of the Drava and Sava Rivers in NW Croatia. Geologia Croatica 56/2, 215–232.
Halamić, J. & Miko, S. (eds) (2009): Geochemical Atlas of the Republic of Croatia. Croatian Geological Survey, 87 str., Zagreb.
Hamlen, C. J. & Kachanoski, R. G. (2004): Influence of Initial and Boundary Conditions on Solute Transport through Undisturbed Soil Columns. Soil Science Society of American Journal, 68, 404–416.
Hernitz, Z., Kovačević, S., Velić, J., Željko, B. & Urli, M. (1981): Primjer kompleksnih geološko-geofizičkih istraživanja kvartarnih naslaga u okolici Prevlake. Geološki vjesnik, 33, 11-34.

Hesterberg, D., Bril, J. & Del Castilho, P. (1993): Thermodynamic modeling of zinc, cadmium, and copper solubilities in a manured acidic loamy-sand topsoil. Journal of Environmental Quality, 22, 681–688.

Hooda, P. S. & Alloway, B. J. (1998): Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. Geoderma, 84, 121-134.

House, M.L., Powers, W.L., Eisenhauer, D.E., Marx, D.B. & Fekersillassie, D. (2001): Spatial analysis of machine-wheel traffic effects on soil physical properties. Soil Science Society of American Journal, 65, 1376–1384.

HRN ISO 10693 (1995): Kakvoća tla - Određivanje sadržaja karbonata – Volumetrijska metoda (ISO 10693:1995).

HRN ISO 13536 (1995): Kakvoća tla – Određivanje potencijalnog kapaciteta izmjenjivih kationa s otopinom barijeva klorida puferiranom na pH = 8,1 (ISO 13536:1995).

HRN ISO 11047 (1998): Kakvoća tla - Određivanje bakra, cinka, kadmija, kobalta, kroma, mangana, nikla i olova nakon ekstrakcije zlatotopkom - Metoda plamene tehnike i bez plamene atomske apsorpcijske spektrometrije (ISO 11047:1998).

Husnjak, S. (2012): Sistematika tala Hrvatske. Rukopis udžbenika. Sveučilište u Zagrebu Agronomski Fakultet - Zavod za pedologiju, 289 str.

Inoue, M., Šimůnek, J., Shiozawa, S. & Hopmans, J.W. (2000.): Simultaneous estimation of soil hydraulic and solute transport parameters from transient infiltration experiments. Advances in Water Resources 23, 677-688.

Irhaa, N., Steinnes, E., Kirso, U. & Petersell, V. (2009): Mobility of Cd, Pb, Cu, and Cr in some Estonian soil types. Estonian Journal of Earth Sciences, 58/3, 209-214.

ISO 10304 (1992): Water quality: Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate ions, using liquid chromatography of ions - Part 1: Method for water with low contamination.

ISO 11277 (1998): Soil quality: Determination of particle size distribution in mineral soil material - Method by sieving and sedimentation, International Organisation for Standardisation.

ISO 10390 (2005): Soil quality: Determination of pH, International Organisation for Standardisation.

Jacques, D. (2000): Analysis of water flow and solute transport at the field-scale. Ph.D. thesis, 454. Faculteit Landbouwkundige en Toegepaste Biologische Wetenschappen, K.U. Leuven, Belgium, 255 str.

Jacques, D., Šimůnek, J., Timmerman, A. & Feyen, J. (2002): Calibration of Richard's and convection-dispersion equations to field-scale water flow and solute transport under rainfall conditions. Journal of Hydrology, 259, 15-31.

Jacques D. & Šimůnek J. (2005): User Manual of the Multicomponent Variably-Saturated Flow and Transport Model HP1, Description, Verification and Examples, Version 1.0, SCK•CENBLG-998, Waste and Disposal, SCK•CEN, Mol, Belgium, 91 str.

Jacques, D., Šimůnek, J., Mallants, D. & van Genuchten, M. Th. (2006): Operator-splitting errors in coupled reactive transport codes for transient variably saturated flow and contaminant transport in layered soil profiles. Journal of Contaminant Hydrology, 88, 197–218.

Jury, W. A. & Horton, R. (2004): Soil Physics. John Wiley & Sons, Hardcover Book, 384 str.

Juszczak, R., Kedziora, A. & Olejnik, J. (2007): sessment of Water Retention Capacity of Small Ponds in Wyskoc Agricultural-Forest Catchment in West Poland. Polish Journal of Environmental Study, 16/5, 685-695.

Kashem, M. A., Singh, B. R. Kondo, T., Imamul Huq, S. M. & Kawai, S. (2007): Comparison of extractability of Cd, Cu, Pb and Zn with sequential extraction in contaminated and

non-contaminated soils. International Journal of Environment Science and Technology, 4/2, 169-176.
Kemper, W.D. (1986): Solute diffusivity. In A.Klute (ed) Methods of soil analysis. I. Physical and mineralogical methods. American Society of Agronomy, 1007-1024.
Kiekens, L. (1990): Zinc. In Heavy Metals in Soils, ed, B.J Alloway, 261-279. New York: John Wiley & Sons Inc.
Kinter, E.B. & Diamond, S. (1956): A new method for preparation and treatment of oriented – aggregate specimens of soil clays for X-ray diffraction analysis. Soil Science, 81, 111-120.
Kohler, A., Abbaspour, K.C., Fritsch, M., Van Genuchten, M. Th. & Schulin, R. (2001): Simulating unsaturated flow and transport in a macroporous soil to tile drains subject to an entrance head: model development and preliminary evaluation. Journal of Hydrology, 254, 67-81.
Konta, J. (1974): Kvantitativni sistém reziduálnih horni, sedimentu a vulkanoklastickìch usazenin. Univ. Karlova, Praha, 375 str.
Lafuente, A.L., González, C., Quintana J.R., Vázquez, A. & Romero A. (2008): Mobility of heavy metals in poorly developed carbonate soils in the Mediterranean region. Geoderma, 145, 238–244.
Langmuir, I. (1917): The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. Journal of American Chemical Society, 39/9, 1848–1906.
Leibundgut, C., Maloszewski, P. & Külls, C. (2009): Tracers in hydrology. John Wiley & Sons Ltd., 432 str., West Sussex, UK.
Leij, F.J., Alves W.J. & van Genuchten M. Th. (1999): The UNSODA Unsaturated Soil Hydraulic Database, User's manual Version 1,0, 113 str.
Li, Ju., Lu, Y., Shim, H., Deng, X., Lian, J., Jiad, Z. & Li, J. (2010): Use of the BCR sequential extraction procedure for the study of metal availability to plants. Journal of Environment and Monitoring, 12, 466–471.
Li, Z.B. & Shuman, L.M. (1997): Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract.2. Redistribution among soil fractions. Environmental Pollution, 95/2, 227-234.
Liang, M., Renkou, X. & Jiang, J. (2010): Adsorption and desorption of Cu(II) and Pb(II) in paddy soils cultivated for various years in the subtropical China. Journal of Environmental Sciences, 22/5, 689–695.
Mao, X., Barry, D.A., Li, L., Stagnitti, F., Allinson, G. & Turoczy, N. (2004): Modelling the fate of chromated copper arsenate in a sandy soil. Water Air and Soil Pollution, 156, 357–377.
Martínez-García, M. J., Moreno-Grau, S.,Martínez García, J. J.,Moreno, J., Bayo, J., Guillén Pérez,J. J. & Moreno Clavel, L. (2001): 'Distribution of the metals lead cadmium, copper, and zinc in the top soil of Cartagena, Spain', Water, Air, and Soil Pollution, 131, 329-347.
McBride, M. B. (1994): Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press, 416 str., USA.
McCauley, A., Jones, C. & Jacobsen, J. (2005): Basic soil properties, management module 1. Montana state university, 12 str., Bozeman.
McLean, Joan E. & Bledsoe, Bert E. (1992): "Behavior of Metals in Soils," EPA Ground Water Issue, EPA 540-S-92—018, 25 str.
Meagher, R. B. & Heaton, A. C. P. (2005): Strategies for the engineered phytoremediation of toxic element pollution: mercury and arsenic. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 32/11-12, 502-513.
Mehra, O.P. & Jackson, M.L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-

citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays and Clay Minereals, 7, 317-327.
Michel, K. & Ludwig, B. (2005): Modelling of seepage water composition from experiments with an acid soil and a calcareous sediment. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 33, 595–604.
Moolenaar, S.W., Lexmond, T.M., & Van Der Zee, S. (1997): Calculating heavy metal accumulation in soil: a comparison of methods illustrated by a case-study on compost application. Agriculture Ecosystems & Environment, 66, 71 – 82.
Monni, S., Salemaa, M. & Millar, N. (2000): The tolerance of Empetrumnigrum to copper and nickel. Environmental Pollution, 109: 221–229.
Mualem, Y. (1976): A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resources Research, 12/3, 513–522.
Nakić, Z., Prce, M. & Posavec, K. (2007): Utjecaj odlagališta otpada Jakuševec-Prudinec na kakvoću podzemne vode. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 19, 35 – 45.
Nakić, Z., Bačani, A. & Vlahović, T. (2001): Antropogeni utjecaj na podzemne vode crpilišta Strmec (Zagreb, Hrvatska). Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 13, 25-38.
Nakić, Z. (2003): Uzroci i posljedice promjene kakvoće podzemne vode na zagrebačkom području. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu. Zagreb, 165 str.
Nakić, Z., Ružičić, S., Posavec, K., Mileusnić, M., Parlov, J., Bačani, A. & Durn, G. (2013): Conceptual model for groundwater status and risk assessment - case study of the Zagreb aquifer system. Geologia Croatica, 66/1, 55-77.
Namjesnik, K. (1994): Distribucija teških metala u tlima grada Zagreba i njegove okolice. Magistarski rad. Prirodoslovno-matematički fakultet i Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 63 str.
Namjesnik, K., Palinkaš, L., Miko, S., Durn, G., Polić, D. & Kvrgnjaš, L. (1992): Lead, zinc, nickel and mercury in soil along road sides and of some rural and urban parts of Zagreb, Croatia. Rudarsko-metalurški zbornik, 39, 93-112.
Naranjo de la F.J., Salgado-García, S., Lagunes-Espinoza, L.C., Carrillo-Avila, E. & Palma-López, D.J. (2006): Changes in the properties of a Mexican Fluvisol following 30 years of sugarcane cultivation. Soil & Tillage Research, 88, 160–167.
Narodne novine: Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, br 32/10.
Narodne novine: Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi, br 46/07.
Narodne novine: Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi, br 47/08.
Ngoc, M.N., Dultz, S. & Kasbohm, J. (2009): Simulation of retention and transport of copper, lead and zinc in a paddy soil of the Red River Delta, Vietnam. Agriculture, Ecosystems and Environment, 129, 8–16.
Nielsen, D. R., van Genuchten, M. Th. & Biggar, J. W. (1986): Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. Water Resources Research, 18/9, 89-108.
Officer, S.J., Kravchenko, A., Bollero, G.A., Sudduth, K.A., Kitchen, N.R., Wiebold, W.J., Palm, H.L. & Bullock, D.G. (2004): Relationships between soil bulk electrical conductivity and the principal component analysis of topography and soil fertility values. Plant and Soil, 258, 269–280.
Oscarson, D.W., Hume, H.B., Sawatsky, N.G. & Cheung, S.C.H. (1992): Difusion of iodine in compact bentonite. Soil Science Society of American Journal, 56, 1400-1406.
Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and

inverse geochemical calculations. Water Resources Investigations, Report. USGS, Denver, CO, 326 str.
Posavec, K. (2005): Odnos površinskih i podzemnih voda. Seminarski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu.
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. Zagreb, 89 str.
Prša, L. (2011): Urbana geokemija: Distribucija teških metala u ekstrakcijskim frakcijama deposola grada Siska, Magistarski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 93 str.
Prša, L. (2012): Značajke nesaturirane zone regionalnog vodocrpilišta Kosnica, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Magistarski rad, 65 str.
Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Lück, D., Yli-Halla, M., Muntau, H. & Quevauviller, Ph., (2001): BCR information: The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 84 str.
Radcliffe, D.E. & Šimůnek, J. (2010): Soil physics with Hydrus. Modeling and aplications. CRC Press, 388 str., New York.
Rasmussen, P.E. & Collins, H.P. (1991): Long-term impacts of tillage fertilizer, and crop residue on soil organic matter in temperate semiarid regions. Advance in Agronomy 45, 93–134.
Rawls, W. J., Brakensiek D.L. & Saxton K.E. (1982): Estimation of soil water properties. American Society of Agricultural Engineers, 25, 1316-1320.
Richards, L.A. (1931): Capillary conduction of liquids through porous mediums. Physics 1, 5, 318–333.
Reeves, R.D. & Baker, A.J.M. (2000): Metal-accumulating plants. In: Raskin, I., Ensley, B.D. (Eds.), Phytoremediation of toxic metals using to clean up the environment. John Wiley & Sons, New York, 193–230.
Robinson, D. A., Jones, S.B., Wraith, J.M., Or, D. & Friedman, S.P. (2003): A Review of Advances in Dielectric and Electrical Conductivity Measurement in Soils Using Time Domain Reflectometry. Vadose Zone Journal, 2, 444–475.
Romić, M. (2002): Sadržaj, oblici i preraspodjela imisije teških metala u poljoprivrednim tlima šireg područja Zagreba. Doktorska disertacija. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. 219 str.
Romić, M. & Romić, D. (1998): Contents of metals Pb, Cd, Zn and Cu in Agricultural Soils of Zagreb and Its Surroundings. Agriculturae Conspectus Scientificus, 63/3, 147-154.
Romić, M. & Romić, D. (2003): Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. Environmental Geology, 43, 795–805.
Romić, M., Romić, D., Dolanjski, D. & Stričević, I. (2004): Heavy Metals Accumulation in Topsoils from the Wine-growing Regions, Part 1. Factors which Control Retention. Agriculturae Conspectus Scientificus, 69/1, 1-10.
Romić, M., Romić, D. & Ondrašek, G. (2004): Heavy Metals Accumulation in Topsoils from the Wine-growing Regions Part 2. Relationships between soil properties and extractable copper contents. Agriculturae Conspectus Scientificus, 69/2–3, 35-41.
Romić, M., Hengl, T., Romić, D. & Husnjak, S. (2007): Representing soil pollution by heavy metals using continuous limitation scores. Computers & Geosciences 33, 1316–1326.
Romić, D., Romić, M., Dolanjski, D., Stričević, I., Ondrašek, G., Maurović, N., Kondres, N., Mustać, I., Husnjak, S. & Hengl, T. (2004): Stanje onečišćenja tala na prostoru Zagrebačke županije. Studija. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 71 str.
Romić, D., Romić, M., Stričević, I., Petošić, D. & Klačić, Ž. (1995): Istraživanje prodora

potencijalnih polutanata kroz solum tla do podzemne vode na području "Kosnice". Studija. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 38 str.

Romić, D., Romić, M., Stričević, I., Petošić, D. & Klačić, Ž. (1995): Istraživanje pedoloških karakteristika i prodora potencijalnih polutanata kroz tlo na poljoprivrednim površinama u blizini odlagališta otpada "Jakuševac". Studija. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 44 str.

Romić, D., Romić, M., Dolanjski, D., Stričević, I., Ondrašek, G., Maurović, N., Kondres, N., Husnjak, S. & Hengl, T. (2005): Održivost agro-ekosustava na području Grada Zagreba s obzirom na onečišćenost teškim metalima. Studija. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 82 str.

Romić, D., Romić, M., Dolanjski, D., Stričević, I., Ondrašek, N., Husnjak, S., Petošić, D., Bašić, F., Kisić, I., Mesić, M., Juračak, J., Durn, G., Brkić, Ž. & Borošić, J. (2003): Poljoprivredna proizvodnja na vodozaštitnim područjima zagrebačke županije i Grada Zagreba. Studija. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 223 str.

Rybicka, E.H., Calmano W. & Breeger, A. (1995): Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; An experimental study. Applied Clay Science, 9/5, 369-381.

Ruley, A.T., Sharma, N.C., Sahi, S.V., Shree, S.R. & Sajwan, K.S. (2006): Effects of lead and chelators on growth, photosynthetic activity and Pb uptake in Sesbania drummondii grown in soil. Environmental Pollution, 144, 11-18.

Ružičić, S., Mileusnić, M. & Posavec, K. (2012): Building Conceptual and Mathematical Model for Water Flow and Solute Transport in the Unsaturated zone at Kosnica Site. Mining-Geological-Petroleum Engineering Bulletin 25, 21-31.

Schaap, M.G., Leij F.J. & van Genuchten M.Th. (2001): ROSETTA: a computer model for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. Journal of Hydrology 251, 163–176.

Schoeneberger, P. J., Wysocki, D. A., Benham, E. C., & Broderson, W. D. (2002): Field book for describing and sampling soils, Version 2.0. Natural Resources Conservation Service. National Soil Survey Center. USDA. Lincoln, NE. USA, 182 str.

Seuntjens, P., Mallants, D., Toride N., Cornelis C. & Geuzens, P. (2001): Grid lysimeter study of steady state chloride transport in two Spodosol types using TDR and wick samplers. Journal of Contaminant Hydrology, 51, 13–39.

Seuntjens, P., Mallants, D., Šimůnek, Patyn, J. & Jacques, D. (2002): Sensitivity analysis of physical and chemical properties affecting field-scale cadmium transport in a heterogeneous soil profile. Journal of Hydrology, 264, 185–200.

Severino, G., Comegna, A., Coppola, A., Sommella, A. & Santini A. (2010): Stochastic analysis of a field-scale unsaturated transport experiment. Advances in Water Resources, 33, 1188–1198.

Shepard, F.P. (1954): Nomenclature based on sand-silt-clay relations. Journal of Sedimentary Petrology, 24,151-158.

Sipos, P. (2009): Single element and competitive sorption of copper, zinc and lead onto a Luvisol profile. Central European Journal of Geosciences, 1/4, 404-415.

Slicther, C.S. (1898): Theoretical investigations of the motion of ground waters: United States Geological Survey, 19 th Annual Report, 295-384.

Soil Survey Staff (1999): Soil Taxonomy. A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys, 2nd ed. Washington D.C.: United States Department of Agriculture, Agriculture Handbook, 436 str.

Sollitto, D., Romić, M., Castrignano, A., Romić, D. & Bakić, H. (2010): Assessing heavy metal contamination in soils of the Zagreb region (Northwest Croatia) using multivariate geostatistics. Catena, 80, 182-194.

Son, Y. (2011): Assessment of concentration in contaminated soil by potentially toxic

elements using electrical properties. Environmental Monitoring and Assessment, 176, 1-11.
Sposito, G. (2000): Ion exchange Phenomena. In: (ed.) Malcolm, E.S. Handbook of soil Science. CRC press. London-New York-Washington, D.C.
Stange, C. F. & Horn, R. (2005): Modeling the Soil Water Retention Curve for Conditions of Variable Porosity. Vadose Zone Journal, 4, 602–613.
Stumpp, C., Nützmann, G., Maciejewski, S. & Maloszewski, P. (2009): A comparative modeling study of a dual tracer experiment in a large lysimeter under atmospheric conditions. Journal of Hydrology, 375, 566–577.
Stumpp, C. & Maloszewski, P. (2010): Quantification of preferential flow and flow heterogeneities in an unsaturated soil planted with different crops using the environmental isotope $d^{18}O$. Journal of Hydrology, 394, 407–415.
Sulkowski, M. & Hirner, A.V. (2006): Element fractionation by sequential extraction in a soil with high carbonate content. Applied Geochemistry, 21, 16–28.
Šichorová, K., Tlustoš, P., Száková, J., Kořínek, K. & Balík, J. (2004): Horizontal and vertical variability of heavy metalsin the soil of a polluted area. Plant soil environment, 50/12, 525–534.
Šikić, K. & Basch, O. (1975): Geološka zbivanja od paleozoika do kvartara u zapadnom djelu Zagrebačke regije. II god. znanstveni skup Sekcije za primjenu geol., geofiz., geokem. Znanstv. savjeta za naftu JAZU, Zagreb, A/5, 69-86.
Šikić, K., Basch, O. & Šimunić, A. (1977): Osnovna geološka karta, list Zagreb (K 38-80) 1:100.000, Izradio: Institut za geološka istraživanja Zagreb (1972), Sav. geol. zavod, Beograd.
Šikić, K., Basch, D. & Šimunić, An. (1979): Osnovna geološka karta SFrj 1: 100.000. tumač za list zagreb, l 38-80. –inst. geol. istraž. zagreb (1972), savezni geol. zavod, beograd, 81 str.
Šimůnek, J., Šejna, M. & van Genuchten, M. Th. (1998): The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media, Version 2.0. IGWMC-TPS-70, International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 162 str.
Šimůnek J., van Genuchten M.Th., Šejna M., Toride N. & Leij, F.J. (1999): The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation. Versions 1.0 and 2.0, IGWMC - TPS - 71, International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 32 str.
Šimůnek, J. & van Genuchten, M. Th. (2006): Contaminant Transport in the Unsaturated Zone Theory and Modeling. In: Delleur, J. W. (Ed.) The handbook of groundwater engineering. Second edition. Taylor & Francis group, New York, 1- 38.
Šimůnek J. & Bradford S.A. (2008): Vadose zone modeling: Introduction and importance. Vadose Zone Journal, 7/2, 581–586.
Šimunić, An. & Basch, O. (1975): Stratigrafija kvartarnih sedimenata Zagrebačkog posavlja. Geološki vjesnik, 28, 153-164.
Šimunić, A., Novosel-Škorić., S. & Piljurović, Lj. (1988): Litološka korelacija i kronostratigrafsko razgraničavanje kvartarnih naslaga na lokalitetu Prevlaka jugoistočno od Zagreba. Geološki vjesnik, 41, 167-179.
Škorić, A. (1985): Priručnik za pedološka istraživanja. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet poljoprivrednih znanosti, 136 str., Zagreb.
Škorić, A. (1991): Sastav i svojstva tla. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet poljoprivrednih znanosti, 136 str., Zagreb.
Tindall, J.A. & Kunkel, J.R., (1998): Unsaturated Zone Hydrology for Scientists and

Engineers. Prentice Hall, 624 str., New York.
Tisdale, J.M. & Oades, J.M. (1982): Organic matter and water stable aggregates in soils. Journal of Soil Science, 33, 141– 163.
Tišljar, J. (2004): Sedimentologija klastičnih i silicijskih taložina. - Institut za Geološka istraživanja, Zagreb, 409 str.
Topp, G. C. & Reynolds, W. D. (1998): Time domain reflectometry: technique for measuring mass and energy in soil. Soil & Tillage Research 47, 125 – 132.
Toride, N., Leij F.J. & van Genuchten M. Th. (1995): The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments, Research Report 137. California, 131 str.
Trefethen, J.M. (1950): Classification of sediments. American Journal of Science, 248, 55-62.
Tributh, H. (1989): Notwendigenkit und Vorteil der Aufbereitung von Boden- und Lagerstättentonen. In: Tributh, H. and Lagaly, G.(ed.): Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen. Giessen, 29-33.
Tributh, H. & Lagaly, G. (1991): Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen, Berichte der Deutschen Ton und Tonmineralgruppee.V., DTTG.
Tugel, A.J.,Herrick, J.E., Browen, J.R., Mausbach, M.J., Puckett, W. & Hipple, K. (2005): Soil change, soil survey, and natural resources decision making: A blueprint for action. Soil Science Society of American Journal, 69, 738-747.
Tudoreanu, L. & Phillips, C.J.C. (2004): Modeling cadmium uptake and accumulation in plants. Advances in Agronomy, 84, 121–157.
Turc, L. (1953): Le bilan d'eau des sols: relations entre les précipitations, l'évaporation et l'écoulement. Institut national de la recharge agronomique, 1-252, Paris.
Urumović, K. & Mihelčić, D. (2000): Podzemne vode savskoga vodonosnika. Hidrologija i vodni resursi Save u novim uvjetima, zbornik radova, okrugli stol, Slavonski Brod.
Urumović, K. (2003): Fizikalne osnove dinamike podzemnih voda. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 318 str., Zagreb.
Vanderborght, J., Gonzalez, C., Vanclooster, M., Mallants, D. & Feyen, J. (1997): Effects of soil type and water flux on solute transport. Soil Science Society of American Journal, 61, 372–389.
Vanderborght, J., Jacques, D. & Feyen, J. (2000a): Deriving transport parameters from transient flow leaching experiments by approximate steady-state flow convection–dispersion models. Soil Science Society of American Journal, 64, 1317–1327.
Vanderborght, J. & Vereecken, H. (2007): Review of dispersivities for transport modeling in soils. Vadose zone Journal 6, 29-40.
Vaněk, A., Ettler, V., Grygar, T., Borůvka, L. Šebek, O. & Drábek, O. (2008): Combined Chemical and Mineralogical Evidence for Heavy Metal Binding in Mining- and Smelting-Affected Alluvial Soils. Pedosphere, 18/4, 464–478.
Van Genuchten, M. Th. (1980): A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Science Society of American Journal, 44, 892-898.
Van Genuchten, M. Th. (1987): A numerical model for water and solute movement in and below the root zone. Research Report 121, U.S. Salinity laboratory, USDA, ARS, Riverside, California.
Van Genuchten M. Th., Leij F.J. & Yates S.R. (1991): The RETC Code for Quantifying the Hydraulic Functions of Unsaturated Soils, Version 1.0. EPA Report 600/2-91/065, U.S. Salinity Laboratory, USDA, Riverside, California.
Van Rees, K.C.J., Sudicky, A.E., Rao, C.S.P. & Reddy.K.R. (1991): Evaluation of laboratory techniques for measuring diffusion coefficient in sediments. Environmental Science and Technology, 25, 1605-1611.

Velić J. & Saftić, B. (1991): Subsurface Spreading and Facies Characteristics of Middle Pleistocene Deposits Between Zaprešić and Samobor. Geološki vjesnik, 44, 69-82.
Velić J. & Durn, G. (1993): Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases During Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia. Geologia Croatica, 46/1, 71-90.
Velić J. & Saftić, B. (1996): Dubinskogeološki odnosi područja smetlišta "Jakuševec" – čimbenik sanacije- Gospodarenje otpadom, IV. Međunarodni simpozij, Zagreb. 197-205.
Vertačnik A., Barišić, D., Musani, Lj., Prohić, E. & Juračić, M. (1997): Exchangeable fraction of elements in alluvial sediments under waste disposal site (Zagreb, Croatia). Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 218/1, 45-52.
Voegelin, A., Vulava, V.M. & Kretzschmar, R. (2001): Reaction-based model describing competitive sorption and transport of Cd, Zn, and Ni in an acidic soil. Environmental Science and Technology, 35, 1651–1657.
Vukojević, P., Puđa, G. & Svetina, B. (2011): Izvještaj o izvođenju hidrotehničkih radova na lokaciji budućeg vodocrpilišta „Kosnica“ – I faza. Izvještaj. FIL.B.IS. projekt d.o.o., Zagreb, 19 str. Fond dokumentacije Vodoopskrba i odvodnja zagrebačke županije d.o.o., Zagreb.
Vukovic, M. & Soro, A. (1992): Determination of Hydraulic Conductivity of Porous Media from Grain-Size Composition. Water Resources Publications, Littleton, Colorado.
Zhou, B., Jiang, Y., Wang, Q. & Shao, M. (2011): Chloride transport in undisturbed soil columns of the loess Plateau. African Journal of Agricultural Research, 6/20, 4807-4815.
Zwahlen, F. (2004): Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers, EUR 20912. Brussels 7 European Commission, Directorate-General XII Science, Research and Development, 297 str.
Young, H. D. & Freedman R. (2000): University physics. With modern physics. 10th ed. San Francisco and Reading (MA).
Young, M. H. & Sisson, J. B. (2002): Tensiometry, in: Methods of Soil Analysis. Part 4. SSSA Book Ser. 5. SSSA, edited by: Dane, J. H. and Topp, G. C., Madison, WI.
Wang, J. R. & Schmugge, T. J. (1980): An empirical model for the complex dielectric permittivity of soils as a function of water content, IEEE Trans. Geoscience Remote Sensing GE-18, 288–295.
Wang, J. F. & Anderson, M. P. (1982): Introduction to Groundwater Modelling. Freeman, San Francisco, CA, 237 str.
Wang, Q., Shao, M. & Horton, R. (2004): A Simple Method for Estimating Water Diffusivity of Unsaturated Soils. Soil Science Society of American Journal, 68, 713–718.
Weiss, J. (2004): Handbook of Ion Chromatography, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 3rd Ed.
Whitting, L.D. (1965): X-ray diffraction techniques for mineral identification and mineralogical identification.- In: Black, C.A. (Ed.): Methods of Soil Analysis, First edition. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, 671-698.
Wilkens, B.J. and J. P.G. Loch. (1992): Retention processes of cadmium and Zinc relevant in acid sandy soil affected by diffuse pollution. Water-Rock interaction, Kharaka & Maest (eds). pp.453-456. In. Balkema,Rotterdam.
Wolnik, K.A., Fricke, F.L., Capar, S.G., Braude, G.L., Meyer, M.W., Satzger R.D. & Bonnin, E (1983): Elements in major raw agricultural crops in the United States. Cd and Pb in lettuce, peanuts, potatoes, soyabeans, sweetcorn and wheat. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 31, 1240 -1244.

PRILOZI

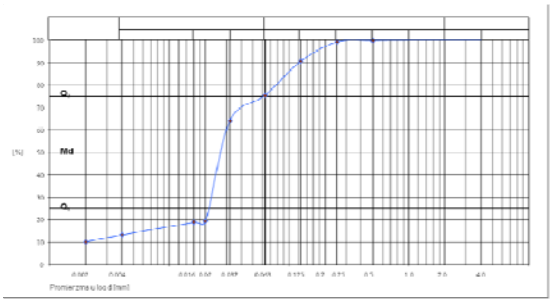
PRILOG 1. Početne koncentracije i rezultati proračuna sorpcije za analizirane potencijalno toksične elemente.

	Početna koncentracija (Ci) mg/l	Proračun srednje sorpcije za Zn (mg/g)	Proračun srednje sorpcije za Cd (mg/g)	Proračun srednje sorpcije za Pb (mg/g)
A	10	967.20	950.63	964.67
	20	1834.67	1795.57	1986.97
	30	2424.20	2327.53	2953.40
	40	3036.17	2687.33	3985.90
	50	3993.33	2561.67	4923.00
AC-IC	10	954.93	915.67	967.77
	20	1203.20	1150.17	1310.03
	30	1448.60	1381.20	1654.97
	40	1691.47	1608.63	1985.27
	50	1850.43	1674.37	2305.37
IIC-Gso	10	816.60	727.30	982.13
	20	981.40	828.73	1312.13
	30	1131.53	942.47	1641.40
	40	1302.07	1051.93	1977.00
	50	1534.87	1055.73	2303.13
IIIGso	10	877.17	777.40	980.70
	20	1051.47	941.17	1321.83
	30	1243.57	1085.70	1655.93
	40	1423.37	1223.53	1989.60
	50	1622.23	1211.33	2313.30
IVGso/Gr	10	896.20	796.07	985.60
	20	1098.20	956.17	1319.17
	30	1311.63	1128.80	1653.50
	40	1508.17	1285.40	1983.30
	50	1670.10	1288.47	2307.03
VGr	10	851.27	742.23	984.70
	20	1035.50	871.10	1318.50
	30	1240.43	1030.80	1652.60
	40	1408.37	1162.20	1985.80
	50	1603.33	1135.43	2308.77

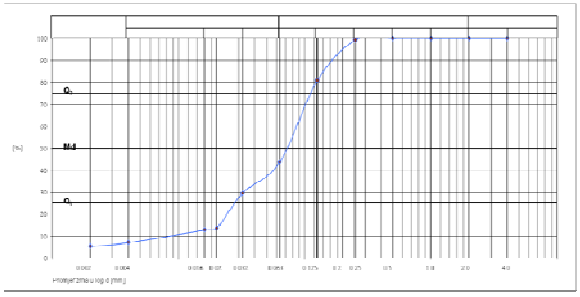
PRILOG 2. Klasifikacija uzoraka sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila na temelju granulometrijskih analiza.

	Dubina (cm)	Šljunak (%)	Pijesak (%)	Prah (%)	Glina (%)	Konta (1973)	Trefethen (1950)	Shepard (1954)	Soil Survey Staff, 1999
Profil-tlo	0-20cm	0,46	25,96	55,08	18,50		pjeskovito-glinoviti prah	pjeskoviti prah	ilovasti prah
	20-40	0,12	27,24	49,19	17,14		pjeskoviti prah	pjeskoviti prah	ilovasti prah
	40-60	0,05	23,64	56,29	20,02		pjeskovito-glinoviti prah	pjeskoviti prah	ilovasti prah
	60-80	0,00	20,99	64,19	14,83		pjeskovito-glinoviti prah	pjeskoviti prah	ilovasti prah
	80-100	0,00	26,10	70,60	3,30		pjeskoviti prah	pjeskoviti prah	ilovasti prah
	100-120	0,00	59,92	34,75	5,59		prahoviti pijesak	prahoviti pijesak	ilovasti pijesak
	120-140	0,00	48,58	41,88	9,53		prahoviti pijesak	prahoviti pijesak	ilovasti pijesak
	140-160	0,00	42,10	48,12	9,77		pjeskoviti prah	pjeskoviti prah	ilovasti prah
	160-190	0,00	32,73	57,49	9,79		pjeskoviti prah	pjeskoviti prah	ilovasti prah
Profil sedimenti	190-260	68,15	29,34	2,34	0,17	pjeskoviti šljunak			
	260-360	76,86	20,00	1,43	1,71	pjeskoviti šljunak			
	360-410	78,16	18,37	1,79	1,68	pjeskoviti šljunak			
	410-460	90,28	7,32	1,11	1,29	šljunak			
	460-500	78,24	20,09	0,79	0,88	pjeskoviti šljunak			
Pedološki profil	0-19	0,00	24,56	65,27	10,17		pjeskoviti prah	pjeskoviti prah	ilovasti prah
	19-68	0,00	13,79	76,69	9,52		pjeskoviti prah	pjeskoviti prah	ilovasti prah
	68-110	0,00	56,33	38,23	5,44		prahoviti pijesak	prahoviti pijesak	ilovasti pijesak
	110-140	0,00	43,29	47,43	9,28		pjeskoviti prah	pjeskoviti prah	ilovasti prah
	140-190	0,00	37,21	50,50	12,29		pjeskoviti prah	pjeskoviti prah	ilovasti prah
	190-215	0,00	55,62	38,45	5,93		prahoviti pijesak	prahoviti pijesak	ilovasti pijesak

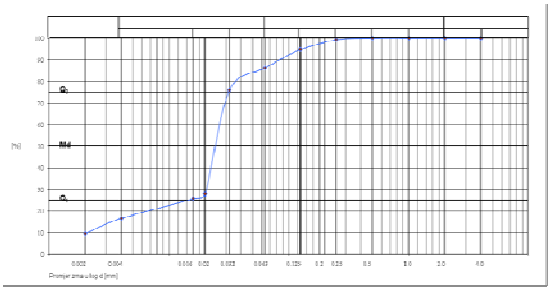
PRILOG 3. Granulometrijske krivulje horizonata tla.



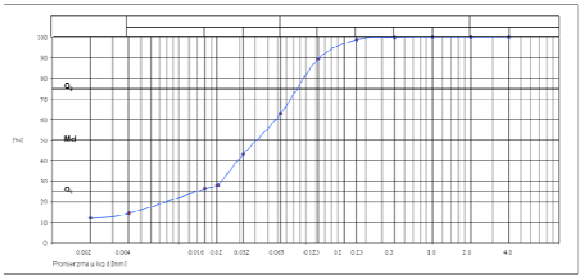
Granulometrijska krivulja za A horizont



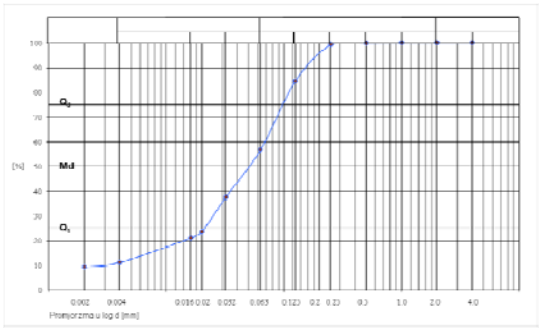
Granulometrijska krivulja za horizont IIIGso



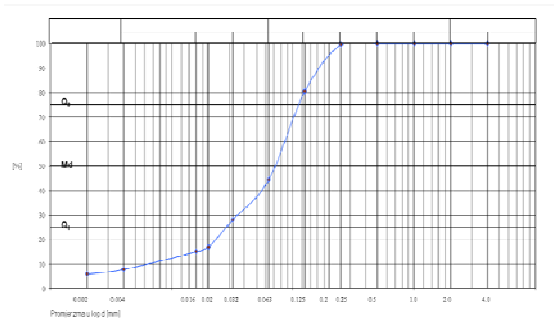
Granulometrijska krivulja za horizont AC-IC



Granulometrijska krivulja za horizont IVGso/Gr



Granulometrijska krivulja za horizont IIC/Gso



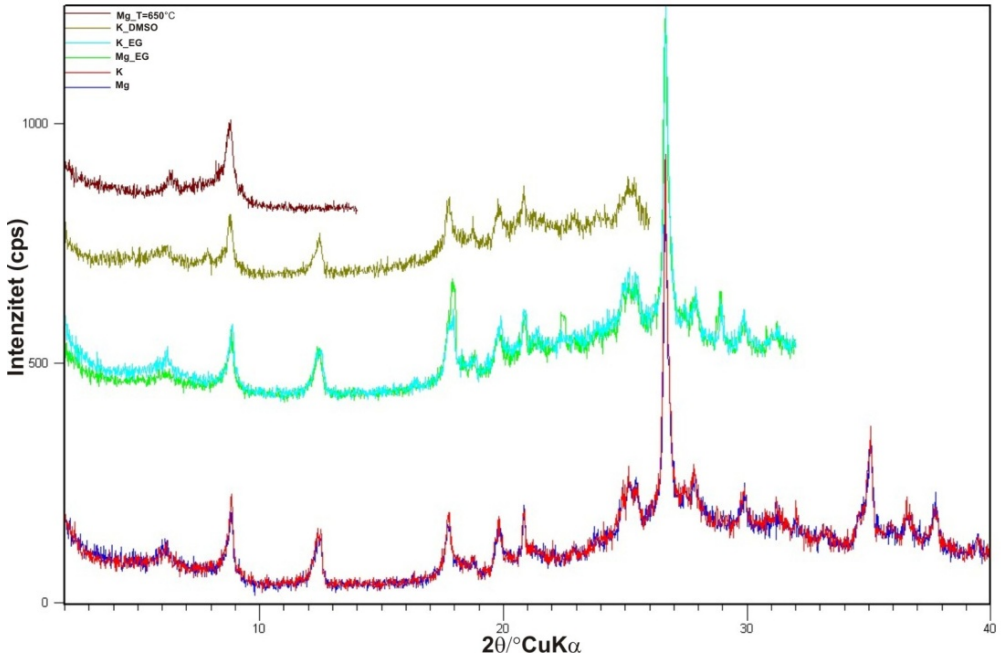
Granulometrijska krivulja za horizont VGr

Horizont	**d_{10} (mm)**
A	0,002
AC-IC	0,002
IIC/Gso	0,008
IIIGso	0,003
IVGso/Gr	0,001
VGr	0,007

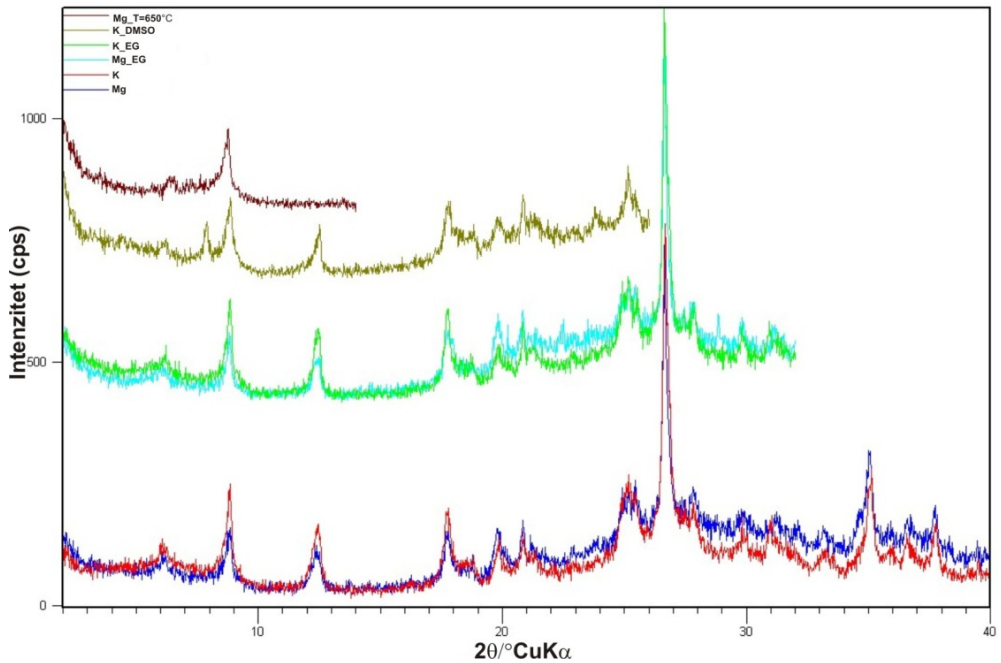
PRILOG 4. Distribucija potencijalno toksičnih elemenata po pojedinim frakcijama u uzorcima s pedološkog profila.

	Horizont	CARB	FE-MN	OR	REZ
Cink (mg/kg)	A	2.5	6.8	13	48
	AC-IC	0.85	4.1	8.1	51
	IIC/Gso	IGD	1.2	4.7	29
	IIIGso	IGD	1.7	4.4	31
	IVGso/Gr	IGD	0.90	5.5	30
	VGr	IGD	1.1	4.7	30
Olovo (mg/kg)	A	7.2	5.0	21	18
	AC-IC	4.6	4.8	12	27
	IIC/Gso	7.7	5.1	8.6	8.7
	IIIGso	11	4.7	13	6.5
	IVGso/Gr	8.6	6.3	12	6.0
	VGr	10	6.5	10	4.9

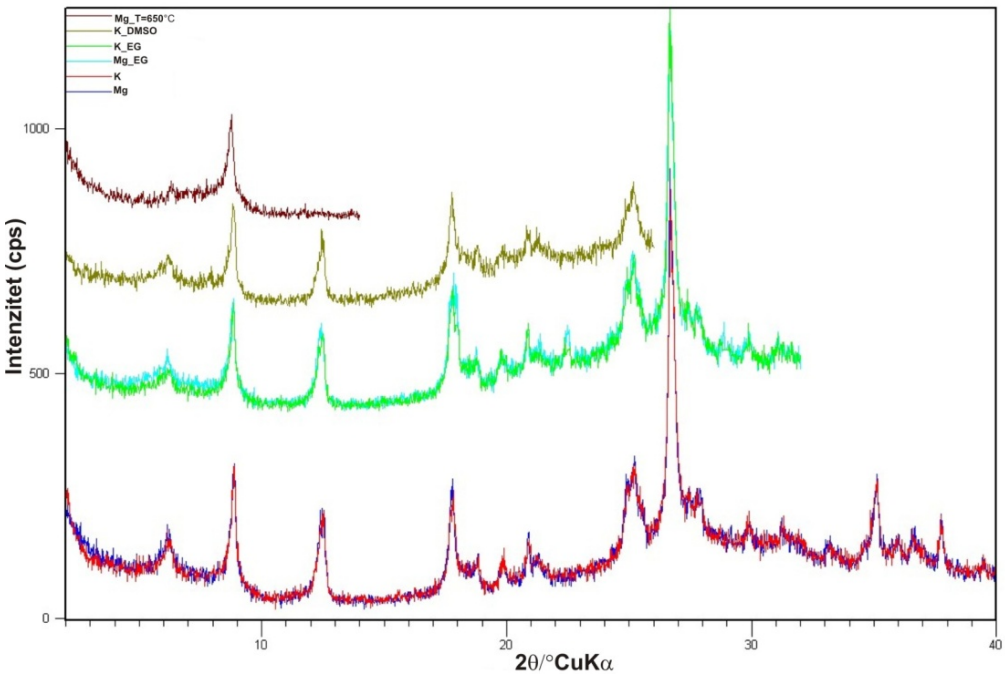
PRILOG 5. Difrakcijske slike orijentirane frakcije < 2μm horizonata tla s pedološkog profila. Legenda: Mg-uzorak saturiran s magnezijem; K-uzorak saturiran s kalijem; Mg_EG-uzorak saturiran magnezijem i tretiran etilenglikolom; K_EG-uzorak saturiran s kalijem i tretiran etilenglikolom; K_DMSO-uzorak saturiran s kalijem i tretiran dimetilsufoksid; Mg_T=650°C-uzorak saturiran s magnezijem i žaren na 650°C 2h.



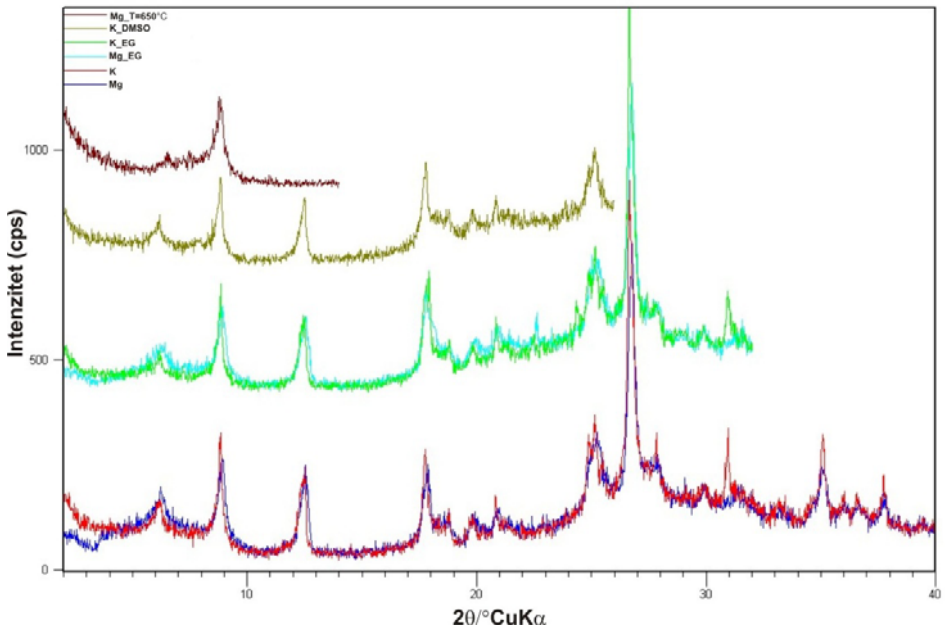
Difrakcijske slike orijentirane frakcije < 2μm AC-IC horizonta tla s pedološkog profila.



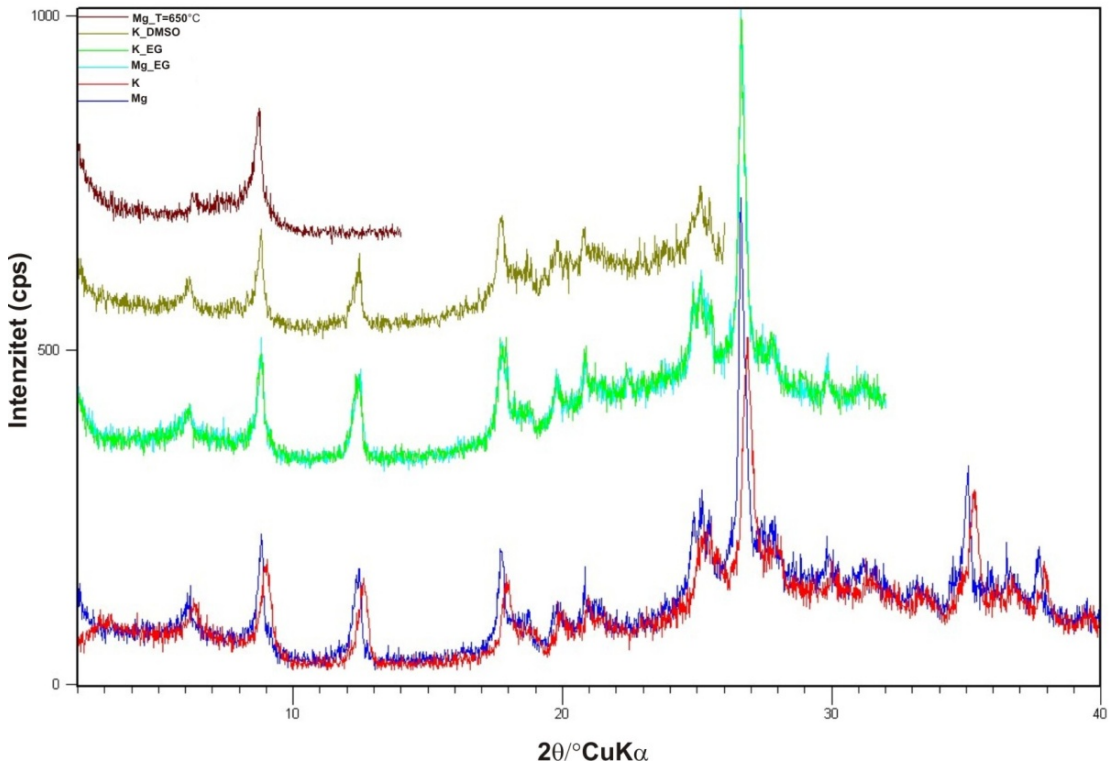
Difrakcijske slike orijentirane frakcije < 2μm IIC/Gso horizonta tla s pedološkog profila.



Difrakcijske slike orijentirane frakcije < 2μm IIIGso horizonta tla s pedološkog profila.



Difrakcijske slike orijentirane frakcije < 2μm IVGso/Gr horizonta tla s pedološkog profila.



Difrakcijske slike orijentirane frakcije < 2μm VGr horizonta tla s pedološkog profila.

PRILOG 6. Ditionit topivo Fe i Mn, udjeli karbonata, organske tvari u uzorcima sa sedimentološko-pedološkog profila i s pedološkog profila.

	Dubina uzorkovanja (cm)	Organska tvar (mas.%)	Karbonati (mas.%)	Fe (mas.%)	Mn (mg/kg)
Profil-tlo	0-20cm	5,17	35,80	1,21	285
	20-40	3,36	36,86	1,06	249
	40-60	3,96	35,85	1,10	235
	60-80	2,75	37,19	0,98	169
	80-100	1,66	39,09	0,71	286
	100-120	1,02	44,83	0,51	146
	120-140	1,32	43,19	0,61	143
	140-160	1,71	42,85	0,62	144
	160-190	1,63	40,60	0,60	168
Sedimentološko -pedološki profil	190-260	0,76	40,12	0,28	110
	260-360	0,55	29,29	0,53	60
	360-410	0,85	30,67	0,36	101
	410-460	0,52	34,61	0,33	101
	460-500	0,41	37,75	0,28	93
Pedološki profil	0-19	6,32	34,12	0,88	304
	19-68	2,68	35,02	1,12	334
	68-110	1,17	41,29	0,75	222
	110-130	1,25	41,29	0,72	189
	130-190	1,25	40,24	0,54	136
	190-215	1,42	42,99	0, 55	169

Životopis

Rođen je 11.02. 1980. u Splitu. Godine 2001. završio je Strojarsko tehničku školu Fausta Vrančića u Zagrebu i iste godine upisao studij geologije na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu. Godine 2007. s odličnim uspjehom je obranio diplomski rad pod naslovom „*Strukturna analiza bora i rasjeda u eocenskom flišu zaleđa Kaštela*".

Od listopada 2007. zaposlen je kao znanstveni novak-asistent na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, gdje upisuje poslijediplomski doktorski studij (smjer geologija). Izvodi vježbe iz kolegija Ležišta industrijskih minerala, Mineralogija glina, Istraživanje ležišta mineralnih sirovina, Mineralogija okoliša i Monitoring okoliša.

Od 2007. sudjeluje na MZOŠ projektu „*Dinarski krš: geološka evolucija, mineralne sirovine, paleotla i tla*". Cilj projekta je sustavnim terenskim istraživanjima općih geoloških, sedimentoloških, mineraloško-petrološko-geokemijskih i potencijalnih sirovinskih značajki stijena, paleotala i tala, prikupiti relevantne podatke i uzorke za kompleksna laboratorijska istraživanja na velikom broju lokaliteta dinarskog krša.

Od 2009. sudjeluje na FP7 projektu „*Groundwater and dependent Ecosystems: NEw Scientific basIS on climate change and land use impacts for the update of the EU Groundwater Directive* – GENESIS". Svrha projekta GENESIS je preispitati dosadašnje te doći do novih znanstvenih spoznaja o sustavima podzemnih voda i objediniti ta znanja u nove metode, koncepte i alate za upravljanje i monitoring s ciljem: (1) revizije Direktive o podzemnim vodama i (2) boljeg upravljanja zalihama podzemnih voda uz održivi razvoj različitih upotreba zemljišta.

Sudjelovanja na radionicama i konferencijama:

28.– 2.10. 2009. "Simulating soil water movement and transport using the biogeochemical transport model HP1"(Belgian Nuclear Research Centre SCK•CEN) (Gent, Belgija)

04.02.2008. „Društveno korisno učenje" –Filozofski fakultet, Zagreb, Hrvatska

05.07.2011. „Regionalna iskustva pri akreditaciji studijskih programa i laboratorija; implementacija tehničkih rješenja u inženjerstvu“, Rudarsko-geološko-građevinski fakultet, Tuzla, Bosna i Hercegovina

Popis radova iz područja teme disertacije:

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC, SCI časopisima:

NAKIĆ, Z., **RUŽIČIĆ, S.**, POSAVEC, K., MILEUSNIĆ, M., PARLOV, J., BAČANI, A. & DURN, G. (2013): Conceptual model for groundwater status and risk assessment - case study of the Zagreb aquifer system. *Geologia Croatica*. 66 (1): 55-77.

BALDERACCHI M., BENOIT P., CAMBIER P., EKLO O.M., GARGINI A., GEMITZI A., GUREL M., KLÖVE B., NAKIC Z., PREDA E., **RUZICIC S**., WACHNIEW P. & TREVISAN M. (2013): Groundwater pollution and quality monitoring approaches at the European level. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 43 (4): 323-408.

FILIPOVIĆ, V., PETOŠIĆ, D., NAKIĆ, Z., MUSTAĆ, I., **RUŽIČIĆ, S.**, ZOVKO, M. & BUBALO, M. (2012): Identifying spatial and temporal variation of nitrate concentration in shallow groundwater aquifer. *Journal of Food Agriculture & Environment*. 10, (3&4): 1001-1004.

Znanstveni radovi u drugim časopisima:

RUŽIČIĆ, S., MILEUSNIĆ, M. & POSAVEC, K. (2012): Building Conceptual and Mathematical Model for Water Flow and Solute Transport in the Unsaturated zone at Kosnica Site. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*. 25: 21-31.

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom:

RUŽIČIĆ, S., FLEGO, A., MILEUSNIĆ M., POSAVEC, K. & DURN, G. (2013): Saturated hydraulic conductivity measurements of soil samples at laboratory scale. 3rd International Conference Waters in sensitive and protected areas. Nakić, Zoran ; Rubinić, Josip (ur.). Zagreb: Croatian water pollution control society, 2013. 188-192.

RUŽIČIĆ, S., MILEUSNIĆ M. & DURN, G. (2012): One-dimensional Transport Model on Column Scale. Case study: Fluvisols Developed on Zagreb Quaternary Aquifer. 5th International Conference on Water, Climate and Enviroment BALWOIS 2012 Ohrid, Makedonija.

RUŽIČIĆ, S., MILEUSNIĆ, M. & DURN, G. (2011): Unsaturated Zone of Zagreb Aquifer. Proceedings of the 17th Meeting of the Association of European Geological Societies. Banjac, Nenad; Savić, Ljubinko; Maran, Aleksandra; Cukavac, Milena; Ganić, Meri; Nikić, Zoran (ur.). Beograd: Serbian Geological Society, 2011. 203-208.

RUŽIČIĆ, S., DURN, G., MILEUSNIĆ, M. & HRUŠKOVA, M. (2010): Water and solute transport in unsaturated zone of the Sava River, Croatia. XXXVIII IAH Congress; Groundwater Quality Sustainability Abstract Book. Zuber, Andrzej; Kania, Jaroslaw; Kmiecik, Ewa (ur.). Krakow: University of Silesia, 2010. 2167-2170.

Sažetci u zbornicima skupova:

NAKIĆ, Z., MILEUSNIĆ, M., POSAVEC, K., **RUŽIČIĆ, S.**, PARLOV, J., KOVAČ, Z., DURN, G. & BAČANI, A. (2013): Projekt GENESIS: podzemna voda i zavisni ekosustavi. V savjetovanje geologa Bosne i Hercegovine sa međunarodnim učešćem, Pale, BIH, 24-25.10.2013.

PARLOV, J., NAKIĆ, Z., POSAVEC, K., **RUŽIČIĆ, S.**, DURN, G., MILEUSNIĆ, M., KOVAČ, Z. & BAČANI, A. (2013): Zagreb: Put vode. V savjetovanje geologa Bosne i Hercegovine sa međunarodnim učešćem, Pale, BIH, 24-25.10.2013.

RUŽIČIĆ, S., KOVAC, Z., MILEUSNIC, M. & POSAVEC, K. (2013): Longitudinal dispersivity determination using conservative tracer in the field. HYDRUS Software Applications to Subsurface Flow and Contaminant Transport Problems. Prag: Czech University of Life Sciences, Prague and PC-Progress, s.r.o., Prague, 2013. 59-59.

RUŽIČIĆ, S., RUBINIĆ, V., MILEUSNIĆ, M. & DURN, G. (2012): Water flow and solute transport modelling in soil at Kosnica site. 4th International Congress Eurosoil 2012 Soil Science for the Benefit of Mankind and Enviroment Bari, Italija, 02-06.07. 2012.