Modeliranje specifične ranjivosti podzemnih voda u uvjetima krša na području Dugopolja

Dogančić, Dragana

Doctoral thesis / Disertacija

2017

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:169:779431

Rights / Prava: Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

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

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište u Zagrebu

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Dragana Dogančić

MODELIRANJE SPECIFIČNE RANJIVOSTI PODZEMNIH VODA U UVJETIMA KRŠA NA PODRUČJU DUGOPOLJA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2017.

University of Zagreb

FACULTY OF MINING, GEOLOGY AND PETROLEUM ENGINEERING

Dragana Dogančić

MODELLING OF A SPECIFIC GROUNDWATER VULNERABILITY IN THE KARST CONDITIONS OF THE DUGOPOLJE AREA

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2017.

Sveučilište u Zagrebu

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Dragana Dogančić

MODELIRANJE SPECIFIČNE RANJIVOSTI PODZEMNIH VODA U UVJETIMA KRŠA NA PODRUČJU DUGOPOLJA

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Andrea Bačani,

Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Prof. dr. sc. Sanja Kapelj,

Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Zagreb, 2017.

University of Zagreb

FACULTY OF MINING, GEOLOGY AND PETROLEUM ENGINEERING

Dragana Dogančić

MODELLING OF A SPECIFIC GROUNDWATER VULNERABILITY IN THE KARST CONDITIONS OF THE DUGOPOLJE AREA

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Prof. Andrea Bačani, PhD, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

Prof. Sanja Kapelj, PhD, Faculty of Geotechnical Engineering, University of Zagreb

Zagreb, 2017

Mome didi...

ZAHVALA

Željela bih zahvaliti svima koji su pomogli u izradi moje doktorske disertacije, prvenstveno mentoricama prof. dr. sc. Sanji Kapelj i prof .dr. sc. Andrei Bačani na znanstvenim i stručnim savjetima, komentarima i konstruktivnim kritikama.

Zahvaljujem i ostalim članovima povjerenstva: prof. dr. sc. Zoranu Nakiću, prof. dr. sc. Frankici Kapor i doc. dr. sc. Jeleni Loborec na čitanju i savjetima za poboljšanje kvalitete ovog rada.

Zahvaljujem svim dragim kolegicama i kolegama sa Geotehničkog fakulteta te prijateljima na bezuvjetnoj pomoći i podršci tijekom ovih godina te na svim lijepim trenucima koje smo proveli zajedno.

Veliko hvala mojoj obitelji na strpljenju i moralnoj podršci.

D.D.

SAŽETAK:

Tijekom proteklih pedeset godina javnost je prepoznala potrebu za očuvanjem kakoće i količine podzemne vode kao bitnog izvora pitke vode u Hrvatskoj i svijetu. Zbog svojih specifičnosti, kao što su tanak pokrov, koncentrirana infiltracija, ponori te koncentriranje toka u epikrškoj i vadoznoj zoni, krški vodonosnici su poznati po svojoj osjetljivosti na onečišćenje**.** Zbog svoje reaktivnosti, tlo i sediment predstavljaju značajan čimbenik u zadržavanju i usporavanju potencijalnog onečišćenja na njegovom putu prema podzemnoj vodi.

Za područje istraživanja odabran je širi prostor krškog polja Dugopolja. Polje je smješteno sa sjeverne strane planine Mosor, a pruža se pravcem sjeverozapad-jugoistok i blago je nagnuto prema jugoistoku. Nova gospodarska zona i razvoj cestovne infrastrukture su do tada pretežito ruralni krajolik pretvorili u jedan od najpropulzivnijih krajeva u Hrvatskoj, a broj ljudi koji su ondje pronašli radno mjesto nadmašio je broj stalnih stanovnika tog područja. Zajedno s ekonomskim napretkom, na ovo područje došla je i opasnost od onečišćenja tla i podzemnih voda te je primjećen trend pogoršanja kakvoće vode izvora Jadra i Žrnovnice.

U ovom radu prirodna ranjivost procijenjena je pomoću metode COP u svrhu određivanja najranjivijih područja kojima je potreba posebna zaštita. Na temelju karte prirodne ranjivosti izrađena je karta specifične ranjivosti koja uzima u obzir fizikalna i geokemijska svojstva tla, nezasićene i zasićene zone i procese vezane uz njih, svojstva pojedine vrste onečišćivala i njihovo ponašanje u određenim geokemijskim uvjetima koji vladaju u različitim dijelovima krškog vodonosnika. Na temelju rezultata analiza i mjerenja fizikalnih, fizikalno-kemijskih i kemijskih parametara tla krškog polja i ispune epikrške zone, ocijenjeno je ponašanje pojedinih vrsta onečišćenja u pokrovu krških vodonosnika. Izvršena je prilagodba težinskih faktora koji se koriste u modeliranju specifične ranjivosti podzemnih voda geokemijskim uvjetima koji vladaju u različitim dijelovima hidrogeološkog sustava krškog podzemlja prekrivenog crvenicom. Dobiveni rezultati dali su značajan doprinos poznavanju mogućnosti prihvatnog kapaciteta tla i epikrške zone zaštiti krških vodonosnika, ne samo Dinarida, već i prostora sličnih litoloških, odnosno hidrogeoloških obilježja.

KLJUČNE RIJEČI: Dugopolje, prirodna ranjivost, specifična ranjivost, krški vodonosnik, tlo

EXTENDED ABSTRACT:

Over the past fifty years, the public has recognized the need to protect quality and quantity of groundwater from karst aquifers as a source of potable water in Croatia and the world. Due to their specific characteristics, such as a thin soil cover, concentrated infiltration, swallow holes and concentration of flow in the epikarst and vadose zones, karst aquifers are known for their sensitivity to pollution. Contaminants can be transported very fast or even stored depending on the existence of fast or slow flow components in a karst system. Due to its reactivity, soil and sediment represent a significant factor in retardation and attenuation of potential pollution on its way to groundwater.

Dugopolje is a typical karst field located on the northern slopes of the Mosor mountain facing northwest-southeast and sloping slightly toward the southeast. The area consists largely of mesozoic and kenozoic carbonate and clastic rocks. Because of the intensive tectonics, area is intensively karstified with couple of active swallow holes. The soils comprise brown and red soils on limestones and dolomites.

The new economic zone and the development of road infrastructure (mainly Adriatic highway) have so far transformed the rural landscape into one of the most propulsive areas in Croatia, and the number of people who have found work there exceeded the number of permanent residents of the area. Along with the economic progress, came the danger of soil and groundwater contamination that is noticeable in deterioration of water quality of Jadro and Žrnovnica springs.

The intrinsic vulnerability takes into account the geological, hydrological and hydrogeological properties of the area, regardless of the contaminant properties and the means of contamination, whereas specific vulnerability takes into account the properties of each individual contaminant. In this paper, the intrinsic vulnerability was assesed using the COP method to determine the most vulnerable areas that need special protection. Based on the map of the intrinsic vulnerability, a map of specific vulnerability has been developed. It takes into account the physical and geochemical properties of the soil, the unsaturated and saturated zones and processes associated with them, the properties of a particular type of contaminant and their behavior under certain geochemical conditions in different parts of the karst aquifers.

The behavior of certain types of contamination in the karst aquifers was evaluated based on the results of the analysis and measurement of physical, physiochemical and chemical parameters

of karst soil and filling of the epikarst zone. Adjustment of weights factors used in modeling the specific vulnerability of groundwater was performed according to geochemical conditions in various parts of the karstic hydrogeological system covered in red soil. The results of geochemical modeling using PHREEQC directly indicate the ionic form or the method of transport of chosen contaminant species. Arsenic and lead are predominantly related to the suspended soil and sediment particles and nitrates are migrable in the form of ions. Therefore, the mentioned contaminants can be transported over long distances without significant change.

The obtained results have contributed significantly to the understanding of the soil and the epikarst zone storage capacity, not only in the Dinarides, but also in the areas with similar lithological and hydrogeological features.

Steps have been taken in the last ten years to ensure improvements in quality of the spring waters of Jadra and Žrnovnica. A series of collectors and laggons were constructed along the Adriatic highway along with the closed water drainage system and sewage network in the Dugopolje area.

KEYWORDS: karst field, Dugopolje, intrinsic vulnerability, specific vulnerability, soil, groundwater

Sadržaj

1. UVOD 1
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA 4
2.1. Geološka i hidrogeološka istraživanja 4
2.2. Geokemijska istraživanja tla 6
3. OSOBINE PROMATRANOG PODRUČJA 7
3.1. Zemljopisna osnova promatranog područja 7
3.2. Geološka građa terena 10
3.3. Strukturni sklop i tektonika 14
3.4. Hidrogeološka svojstva promatranog područja 18
3.4.1. Rijeka Jadro 18
3.4.2. Rijeka Žrnovnica 20
3.4.3. Granice sliva 20
3.4.4. Hidrogeološka svojstva stijena 22
3.5. Geokemijski sastav i tipovi tala 25
4. METODOLOGIJA 28
4.1. Terensko istraživanje i uzimanje uzoraka 28
4.2. Laboratorijska obrada uzoraka 32
4.3. Mjerenje pH_v i pH_{KCl} tla 32
4.4. Mjerenje aniona u tlu 32
4.4.1. Nitrati 33
4.4.2. Amonijak 33
4.4.3. Fosfati 33
4.4.4. Kloridi 33
4.4.5. Sulfati 34
4.5. Odredivanje kapaciteta ionske izmjene metodom s amonijevim acetatom 34
4.6. Mjerenje metala u vodenoj otopini tla 35

4.7. Ekstrakcija elemenata topljivih u zlatotopci ... 35
4.8. Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS) ... 35
4.9. XRD analiza ... 37
4.10. Određivanje granulometrijskog sastava tla sijanjem i areometriranjem ... 37
4.11. Obrada rezultata mjerenja ... 38
4.11.1. Multivarijatna statistička analiza ... 38
4.11.1.1. Faktorska analiza glavnih komponenti (PCA) i faktorska analiza (FA) ... 39
4.11.1.2. Klaster analiza (eng. cluster analysis) ... 40
4.11.2. Korelacijska i regresijska analiza ... 40
4.11.3. Kriging ... 41
4.11.4. PHREEQC ... 42
5. OBILJEŽJA KRŠA ... 43
5.1. Opća obilježja krša ... 43
5.2. Tlo u kršu ... 45
5.3. Koncept ranjivosti podzemnih voda ... 48
5.3.1. Općenito o ranjivosti podzemnih voda ... 48
5.3.2. Prirodna ranjivost ... 48
5.3.3. Specifična ranjivost ... 50
5.3.4. Svojstva onečišćenja i vezani procesi ... 51
5.3.5. Metode modeliranja ranjivosti – COP ... 51
6. GEOKEMIJA TLA I VODE ... 57
6.1. pH tla ... 57
6.2. Amonijevi ioni (NH_4^+), nitrati (NO_3^-) i fosfati (PO_4^{3-}) u tlu ... 58
6.3. Sulfati (SO_4^{2-}) i kloridi (Cl^-) ... 59
6.4. Izmjenjivi kationi i organska tvar u tlu ... 60
6.5. Metali i metaloidi u tlu ... 62
7. REZULTATI I RASPRAVA ... 75
7.1. Statistička obrada geokemijskih pokazatelja tla ... 75

7.2. Geokemijska svojstva tla ... 81
7.2.1. Tipovi tla, granulometrijska i mineralna obilježja područja istraživanja ... 81
7.2.2. pH tla i vode ... 84
7.2.3. Raspodjela nitrata, nitrita, amonijaka, ortofosfata, sulfata i klorida u tlu i vodama ... 87
7.2.4. Izmjenjivi kationi i organska tvar u tlu ... 95
7.2.5. Geokemijski pokazatelji ... 98
7.2.5.1. Aluminij (Al) ... 98
7.2.5.2. Arsen (As) ... 102
7.2.5.3. Kalcij (Ca) ... 108
7.2.5.4. Kadmij (Cd) ... 112
7.2.5.5. Kobalt (Co) ... 115
7.2.5.6. Krom(Cr) ... 119
7.2.5.7. Bakar (Cu) ... 122
7.2.5.8. Željezo (Fe) ... 126
7.2.5.9. Živa (Hg) ... 130
7.2.5.10. Kalij (K) ... 132
7.2.5.11. Magnezij (Mg) ... 137
7.2.5.12. Mangan (Mn) ... 141
7.2.5.13. Natrij (Na) ... 144
7.2.5.14. Nikal (Ni) ... 148
7.2.5.15. Olovo (Pb) ... 153
7.2.5.16. Cink (Zn) ... 158
7.3. Modeliranje prirodne ranjivosti podzemnih voda u slivu COP metodom ... 162
7.4. Modeliranje specifične ranjivosti podzemnih voda u slivu COP metodom ... 172
7.4.1. Izbor onečišćenja ... 173
7.4.2. Pokrovne naslage ... 174
7.4.3. Izračun specifičnog indeksa zadržavanja ... 175
7.4.4. Raspodjela S faktora za pojedina onečišćenja ... 176
7.4.5. Izrada karata specifične ranjivosti vodonosnika ... 180
8. ZAKLJUČAK ... 186

1. UVOD

Tijekom proteklih pedeset godina javnost je prepoznala potrebu za očuvanjem kakoće i količine podzemne vode kao bitnog izvora pitke vode. Širom svijeta podzemne vode iz krških vodonosnika bitan su prirodni resurs koji se intenzivno koristi u vodoopskrbi. Zbog svojih specifičnosti, kao što su tanak pokrov, koncentrirana infiltracija, ponori te koncentriranje toka u epikrškoj i vadoznoj zoni, krški vodonosnici su poznati po svojoj osjetljivosti na onečišćenje ***(Vias et al., 2006)***. Zbog svoje reaktivnosti, tlo i sediment predstavljaju značajan čimbenik u zadržavanju i usporavanju potencijalnog onečišćenja na njegovom putu prema podzemnoj vodi.

Za područje istraživanja odabran je širi prostor krškog polja Dugopolja koji pripada istoimenoj općini. Područje Dugopolja je tipično krško polje koje se pruža pravcem sjeverozapad-jugoistok i blago je nagnuto prema jugoistoku, a smješteno je sa sjeverne strane planine Mosor. Na sjevernoj strani polja, na blago uzdignutom terenu, prostire se naseljeno mjesto Dugopolje uz koje se smjestila gospodarska zona Podi **(slika 1.1.1)**. Gospodarska zona je smještena na okršenoj vapnenačkoj zaravni na čijem su južnom dijelu zaseoci općine Dugopolje. Nova gospodarska zona i razvoj cestovne infrastrukture su do tada pretežito ruralni krajolik pretvorili u jedan od najpropulzivnijih krajeva u Hrvatskoj, a broj ljudi koji su ondje pronašli radno mjesto nadmašio je broj stalnih stanovnika tog područja.

Zajedno s ekonomskim napretkom, na ovo područje došla je i opasnost od onečišćenja tla i podzemnih voda te je primjećen trend pogoršanja kakvoće vode izvora Jadra i Žrnovnice. Budući da se prema Pravilniku o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta područje Dugopolja ***(NN, 66/11, 47/13)*** nalazi u II. zoni sanitarne zaštite izvora Jadra i Žrnovnice ***(Geo-cad, 2014)***, postoji potreba da se što bolje uskladi gospodarski razvoj područja sa zaštitom vodnih resursa koji su od vitalnog značenja za grad Split i njegovo šire područje.

Koncept ranjivosti podzemne vode, kojim se ovaj rad bavi, primjenjiv je na vodonosnike s međuzrnskom poroznošću, pukotinskom poroznošću i kaverozno-pukotinskom poroznošću kakvi su krški vodonosnci, a svrha kartiranja ranjivosti je odrediti najranjivija područja i posebno ih zaštiti. Pritom se uzimaju u obzir osnovni paremetri kao što su infiltracija, osobine tla te geokemijske karakteristike nezasićene i zasićene zone krškog vodonosnika budući da prirodna kvaliteta vode ovisi o fizičkom okolišu te o izvoru i putu kojeg voda pređe. Kretanjem vode kroz hidrološki ciklus, različiti fizički, kemijski i geokemijski procesi mijenjaju njezinu izvornu kakvoću kroz niz reakcija sa tlom, stijenama i organskom tvari ***(Vrba & Zaporozec,***

1994). Ljudska aktivnost je vrlo često dominantni izvor unosa onečišćivala u krške vodene sustave, npr. dušik i fosfor iz organskih i mineralnih gnojiva i otpadnih voda, teški metali iz rudarstva, industrije, ***(Zwahlen, 2004).*** Posebno su osjetljiva područja na kojima dolazi do koncentrirane infiltracije vode u podzemlje, kao što su ponori.

Prirodna ranjivost daje općenit prikaz ranjivosti, a karta prirodne ranjivosti osnova je za izradu karte specifične ranjivosti koja se može izraditi samo za jednu vrstu ili skupinu onečišćivala sličnog ponašanja u različitim vodenim medijima. Specifična ranjivost uzima u obzir fizikalna i geokemijska svojstva tla, nezasićene i zasićene zone i procese vezane uz njih, svojstva pojedine vrste onečišćivala i njihovo ponašanje u određenim geokemijskim uvjetima koje očekujemo u različitim dijelovima krškog vodonosnika (tlu, epikrškoj zoni, nezasićenoj i zasićenoj zoni).

Cilj ovog rada je, na temelju rezultata analiza i mjerenja fizikalnih, fizikalno-kemijskih i kemijskih parametara tla krškog polja i ispune epikrške zone, ocijeniti ponašanje pojedinih vrsta onečišćenja u pokrovu krških vodonosnika te izvršiti prilagodbu težinskih faktora koji se koriste u modeliranju specifične ranjivosti podzemnih voda geokemijskim uvjetima koji vladaju u različitim dijelovima hidrogeološkog sustava krškog podzemlja prekrivenog crvenicom. Dobiveni rezultati trebali bi dati značajan doprinos poznavanju mogućnosti prihvatnog kapaciteta tla i epikrške zone zaštiti krških vodonosnika ne samo Dinarida već i prostora sličnih litoloških, odnosno hidrogeoloških obilježja.

Slika 1.1.1. Dugopolje i industrijska zona Podi (preuzeto sa: www.dugopolje.hr)

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

2.1. Geološka i hidrogeološka istraživanja

Promatrano područje prvi je put proučavao ***Jevremović (1959)*** u sklopu izrade „Osnovne geološke, hidrogeološke i inženjerske karte“ list Split 3 i Šibenik 3 i 4. Istraživanja ***Fritza & Bahuna (1960)*** područja Muć – Bročanac – Dicmo – Dugopolje imala su za svrhu određivanja lokacija pogodnih za zahvat podzemne vode te označavaju pretpostavljenu razvodnicu slivova izvora Jadra i Pantana koju ***Komatina 1975.*** smješta na planinu Kozjak.

Na širem prostoru sliva izvora Jadra i Žrnovnice dugi niz godina vršena su klasična geološka i hidrogeološka istraživanja. Na temelju Opće geološke karte Republike Hrvatske M 1:100 000 izrađene su i hidrogeološke karte za promatrano područje, a u tumaču Osnovne hidrogeološke karte Republike Hrvatske, list Split i Šibenik ***(Fritz & Kapelj, 1998)*** detaljno su opisana hidrogeološka obilježja područja koja su dijelom i dio sliva Jadra i Žrnovnice.

Hidrogeološka istraživanja sliva Jadra i Žrnovnice provedena od 2000. godine bila su usmjerena na istraživanja različitih aspekata zaštite podzemne vode dijelom kroz studije utjecaja na okoliš, a dijelom kroz hidrogeološke studije budući da je područje Dugopolja doživjelo procvat razvojem poslovno-industrijske zone.

Promatranim područjem prolazi i Jadranska autocesta te je za potrebe projektiranja odvodenje oborinskih voda napravljeno više studija utjecaja na podzemne vode te prijedlozi monitoringa okolnog tla, otpadnih i izvorskih voda ***(Kapelj J., 1997; Kapelj J. et al., 1999, 2001, 2004)***, a tijekom istraživanja za potrebe Vodovoda i kanalizacije, Split, postojeći podaci o slivu Jadra i Žrnovnice nadopunjeni su novim podacima te su izdvojeni posebno osjetljivi dijelovi sliva ***(Kapelj S. et al., 2001, 2002)***. Bitan doprinos razumijevanju odnosa u slivu dala su izotopna istraživanja stabilnih ($\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$) i radioaktivnih (^{3}H) izotopa, a potvrdila su postojanje dugozadržavajuće komponente toka u slivu rijeke Jadro.

Trasiranjem toka podzemne vode iz Colića ponora u Dugopolju za potrebe idejnog rješenja dispozicije oborinskih voda s područja Poslovno - građevinske zone Podi - Krč ***(Kapelj J. & Kapelj S., 2004)*** dokazana je povezanost s izvorom Jadra uz prividnu brzinu podzemnog tečenja od 1,22 cm/s što svrstava ponor i njegovu okolicu u II. zonu sanitarne zaštite.

Za potrebe izgradnje Centra za gospodarenje komunalnim i neopasnim otpadom Splitko-dalmatinske županije u Lećevici ***(Olujić et al., 2004)*** provedena su različita ispitivanja:

fotogeološko–tektonsko snimanje građe terena te geofizička istraživanja (geoelektrično sondiranje, geoelektrična tomografija i plitka refrakcijska seizmika). Izvedene su tri istražno–opažačke bušotine, karotažna mjerenja (KN, DN, SP, gama, gama-gama), ispitivanje zaglinjenosti pukotina te mjerenje hidrauličke provodljivosti u istražnim bušotinama, ispitivanje kakvoće vode istraživanog prostora te trasiranje podzemnog toka s područja predmetne lokacije. Ispitivanja područja nastavili su ***Fundurulja et al. (2005)*** i Hrvatski geološki institut ***(Korbar et al., 2006).***

Štambuk - Giljanović (2006 a) u monografiji o kakvoći voda u Dalmaciji, donosi i podatke o Jadru. Ondje prikazuje kemijski sastav voda, podjelu voda i koncentraciju soli kroz razdoblje od 1996. do 2005. Voda na izvoru Jadra je izjednačena sastava, umjerene je tvrdoće, male nekarbonatne tvrdoće, niskog sadržaja sulfata i klorida, nema agresivnoga CO_2, a omjer Ca/Mg kreće se od 2,5 do 5. Ušće Jadra je bakterijski najviše zagađeno što znači da te vode imaju geometrijsku srednju vrijednosti coli bakterija/100 mL višu od 1000. U periodu od 1999. do 2004. praćene su koncentracije ukupnog dušika, amonijaka, nitrata i nitrita, te fosfora u odnosu na maksimalnu dozvoljenu koncentraciju za pitku vodu te je utvrđeno da koncentracije mjerenih specija ne prelaze maksimalne dopuštene koncentracije ***(Štambuk - Giljanović, 2006 b).***

Istraživanja na području sliva rijeke Jadro uglavnom su bila vezana uz ispitivanja kakvoće podzemnih voda i hidroloških i hidrogeoloških svojstava područja. Od 2005. do 2012. godine u sklopu četiri faze studijsko-istraživačkih radova područje sliva rijeke Jadro je detaljno istraženo. U prvoj fazi obavljena je detaljna geomorfološka analiza stupnja okršenosti, a na temelju novijih podataka izvršena je i reinterpretacija geološke karte s litofacijalnom i strukturnom razradom te je izrađena hidrogeološka karta dijela sliva ***(Kapelj S. et al., 2006)***. U drugoj fazi određena je prostorna i vremenska razvodnica sliva, izvršena su hidrogeokemijska i izotopna istraživanja ***(Kapelj S. et al., 2008)***. U skladu s Okvirnom direktivom o vodame Europske unije ***(2000/60/EZ)*** uspostavljen je stalni monitoring kakvoće voda. Naglasak treće i četvrte faze istraživanja stavljen je na modeliranje ranjivosti podzemnih voda te analizu rizika od antropogenih utjecaja ***(Kapelj S. et al., 2009, 2012).***

Loborec (2013) je u doktorskoj disertaciji izradila karte prirodne ranjivosti za područje sliva Jadra i Žrnovnice metodama EPIK, PI, COP i SINTACS. Predložena je najprikladnija metoda, tzv. Hrvatski pristup kao modificirana COP+K metoda.

2.2. Geokemijska istraživanja tla

Geokemijskim osobinama tla razvijenih na krškim poljima bavio se niz autora ***(Prohić et al., 1995, 1996; Marković et al., 2006).*** Zemlja crvenica ili terra rosa ima vrlo heterogen kemijski sastav koji može varirati od lokaliteta do lokaliteta, ali i unutar jednog polja ***(Miko et al., 1999).***

Tlima isključivo ovog područja, nije se bavilo puno autora, ali zbog sličnosti sa drugim krškim poljima (Sinjsko, Vransko) možemo očekivati slične analitičke rezultate. U tlima Sinjskog polja distribucija Zn, Ni, Co, Fe, V, Cr, Ti i Al je vezana za hidromeliorirana tla zapadne obale rijeke Cetine dok su Mg, Na i K vezani za procese sedimentacije minerala glina tijekom periodičkih poplavljivanja polja. Veza između raspodjele Pb i P je posljedica antropogenog utjecaja ***(Prohić et al., 1998).***

Tla Vranskog polja slabo su alkalna i prevladavaju negativno nabijeni koloidi. Najviše koncentracije Mo, Cu, Cd, Pb, Ni, As i P su u površinskim slojevima tla što upućuje da su u tlo dospjeli različitim agrokemijskim tretmanima. Koncentracije Zn, Fe, V, Cr, Mg i Al se povećavaju s dubinom. Ni, Ba, Co, Hg i Mn se nalaze u asocijaciji sa manganovim oksidima, dok nitrati, amonijak, nitriti, fosfati, kloridi i sulfati pokazuju različite raspodjele što je povezano sa različitom namjenom poljoprivrednih površina ***(Marković et al., 2006).*** Šire područje Dugopolje prikazano je na Geokemijskom atlasu Republike Hrvatske ***(Halamić & Miko, 2009).***

3. OSOBINE PROMATRANOG PODRUČJA

3.1. Zemljopisna osnova promatranog područja

Općina Dugopolje smještena je u Splitsko-dalmatinskoj županiji, a čine ju 4 naselja: Dugopolje, Koprivno, Kotlenice i Liska. Nastala je novim teritorijalnim ustrojem bivše Općine Solin kao jedna od tri jedinice lokalne samouprave (Općina Dugopolje, Općina Klis i Muć, Grad Solin). Općina Dugopolje prostire se na površini od 63,46 km^2 i na tom prostoru 2011. godine živi 3465 stanovnika te po tom kriteriju spada u skupinu srednje velikih općina u Republici Hrvatskoj.

Dugopolje je od Splita udaljeno 12 km, a grada Solina kojemu neposredno gravitira oko 10 km. Budući da je Dugopolje praktički periferija Splita, ovo područje je vrlo perspektivno kao prostor na kojem se Split može u budućnosti širiti **(slika 3.1.1).**

Slika 3.1.1. Dugopolje i industrijska zona Podi (preuzeto s www.dalmacijanews.hr)

Dugopoljsko polje je veličine 160 ha, a uz njega se smjestilo i istoimeno naselje. To je tzv. suho polje jer njime ne protječe vodotok, a nema ni izvora vode. U podlozi polja su kredni vapnenci, a tla su antropogene crvenice koje su rezultat tisućljetne obrade zemljišta. S južne strane polje je omeđeno planinskim masivom Mosora. Najveća krška zaravan na području općine je Koprivno – Dugopolje. Na istoku polje prelazi u golu i kamenitu uzvisinu Kotlenice, koja

se spušta u plodna polja naselja Liska. Na sjeverozapadu Općine prostire se zaravan Podi koja se proteže sve do Koprivna. Najznačajnije poljodjeljske površine na području Općine su Dugopoljsko polje, Vučipolje, polje sa sjeverne strane naselja Liska, te polje s južne strane naselja Koprivno. Osim spomenutih većih poljodjeljskih površina, brojne su manje nepovezane parcele po cijeloj Općini koje se obrađuju. Spoznaja o vrijednosti poljodjeljskog zemljišta u prošlosti je uvjetovala smještaj naselja isključivo uz rub polja. Sva naselja Općine Dugopolje longitudinalnog su tipa, bilo da su formirana uz rub polja ili su nastala uz prometnice.

Područje Općine Dugopolje je zbog povoljnog geografskog položaja i prirodnih resursa od rimskih vremena bio prostor kojim su prolazile trase glavnih kopnenih komunikacija. Te su prometnice ponovno obnovljene tijekom francuske vladavine u Dalmaciji. Suvremeni razvoj prometnica ponovo daje veliki značaj ovom području. Državna cesta D1 (Dalmatina) je cestovni pravac koji povezuje cjelokupni teritorij Republike Hrvatske, a Splitsko-dalmatinsku županiju uključuje na cestovnu mrežu Europe. Na njen pravac priključuju se državne ceste D60 i D220, čijim se dionicama Brnaze - Trilj i Trilj – Kamensko ostvaruje veza teritorija Županije i Republike Hrvatske s Republikom Bosnom i Hercegovinom.

Prema Thornthwaiteovoj klasifikaciji klime u južnoj Dalmaciji prevladava subhumidna klima ***(Zaninović, 2008).*** Područje Općine ima izmijenjeni jadranski tip mediteranske klime. Temperature su niže u prosjeku 3°C nego uz obalu, naročito u zimskom periodu, a i količina padalina veća je nego u priobalju. Kiše padaju uglavnom u zimskoj polovici godine kada padne gotovo dvije trećine ukupnih padalina.

Prema privremenoj seizmičkoj karti područje Općine nalazi se u stupnju VII MCS ***(PPUO Dugopolje, 2004).***

Dio područja Općine nalazi se unutar II. zone sanitarne zaštite izvorišta Jadra, koji opskrbljuje vodoopskrbni sustav Splita, Solina, Kaštela i Trogira. Općina Dugopolje opskrbljuje se iz vodoopskrbnog sustava Zagore, odnosno s crpne stanice Sinj i vodospreme "Vučipolje" locirane na koti 393,80 m n.m.

Voda rijeke Jadro koristi se za vodoopskrbu još iz doba cara Dioklecijana. Krajem 3. i početkom 4. stoljeća, paralelno s gradnjom palače, izgrađen je i akvadukt ukupne dužine 9 km. Visinska razlika početne i krajnje točke akvadukta je 33 m što rezultira prosječnim nagibom kanala od 0,37 %. Presjek kanala je bio 0.75x1,60 m.

Slika 3.1.2. Ostaci građevina iz rimskog doba. (preuzeto iz: KONZERVATORSKI ELABORAT zaštite i obnove Dioklecijanovog akvedukta na lokaciji Brodarica-istok)

Mjestimično se akvadukt nalazio iznad zemlje na zidanoj konstrukciji lukova i pilona, ali je većinom bio djelomično ili potpuno ispod zemlje. Na mjestima gdje je tunel ukopan presjek mu je širi i viši, a na mjestima gdje je kanal zidan, presjek mu je ujednačen **(slika 3.1.3)**. Duž trase akvadukta postoje revizioni otvori za pregled, čišćenje i popravak kanala.

Slika 3.1.3. Tunel akvadukta. (preuzeto iz: KONZERVATORSKI ELABORAT zaštite i obnove Dioklecijanovog akvedukta na lokaciji Brodarica-istok)

Grad Split je najveći potrošač vode rijeke Jadro. Dio vode za grad dolazi Dioklecijanovim kanalom kapaciteta 550-880 l/s, a dio novim kanalom kapaciteta 1350-2000 l/s. Kvaliteta vode rijeke Jadro koja je prve kategorije na izvoru, opada na drugu kategoriju nakon vodnih pragova zbog utjecaja morske vode.

3.2. Geološka građa terena

Promatrano područje izgrađuju karbonatne i klastične naslage mezozojske i kenozojske starosti **(slika 3.2.1, 3.2.2)**. Prema OGK, list Omiš na širem području Dugopolja mogu se izdvojiti sljedeće jedinice:

1. J_3 – debelo uslojeni oolitični vapnenci malma
2. K_1 – bazalne vapnenačke breče
3. K_2^1 – slabo uslojeni i gromadasti bioakumulirani vapnenci i dolomiti cenomana
4. K_2^2 – tanko uslojeni vapnenci s tanjim lećama dolomita turona
5. $K_2^{2,3}$ – vapnenci s tanjim lećama dolomita turona/senona
6. K_2^3 – slabo uslojeni bioakumulirani vapnenci senona
7. Q – kvartarne naslage

Malmski vapnenci su najstariji član promatranog područja, a otkriveni su u jezgri mosorske strukture na južnoj strani vršnog dijela Mosora. To su slabouslojeni, gromadasti i klastični vapnenci, kalciruditi, kalkareniti i oolitični vapnenci, a nalazimo i prigrebenske i grebenske facijese s obilnom mikrofaunom i makrofaunom. Vapnenci sadrže hidrozoe, zelene i crvene alge, foraminifere, koralje, briozoe i gastropode. Debljina ovog člana je od 700 do 1800 m ***(Marinčić et al., 1977).***

Stijene kredne starosti imaju široko rasprostiranje u Dalmaciji. Plitkomorska sedimentacija na Jadranskoj karbonatnoj platformi (JKP) nastavljena je kontinuirano iz jure u kredu uz manja lokalna okopnjivanja. Kroz stariju kredu prevladavali su taložni okoliši od dubljeg subtajdala do supratajdala, mjestimice čak do potpunog okopnjavanja. Tijekom mlađe krede rudisti doživljavaju ekstenzivan rast, a krajem krede dolazi do dezintegracije platforme kao posljedica dinamičnih promjena ***(Velić & Vlahović, 2009).*** Slijed naslaga je potpuno razvijen. U području Mosora kredne naslage su u transgresivnom odnosu s podlogom, a transgresivno ih prekrivaju starije paleogenske (paleocen-eocen) Liburnijske naslage.

Na listu OGK Omiš ***(Marinčić et al. 1977, 1976)*** izdvojene su naslage: bazalne vapnenačke breče (K_1), dobro uslojeni kalcilutiti i kalkareniti (K_1), slabo uslojeni i gromadasti bioakumulirani vapnenci i dolomiti cenomana (K_2^1), vapnenci s lećama dolomita cenomana – turona ($K_2^{1,2}$), tankouslojeni vapnenci s tanjim lećama dolomita turona (K_2^2), vapnenci s tanjim lećama dolomita turona – senona ($K_2^{2,3}$) i slabouslojeni bioakumulirani vapnenci senona (K_2^3).

Donja kreda je dokazana u rasponu barem – alb. Odnos naslaga gornje jure i donje krede je transgresivan, a to dokazuje i 20 m debela zona breča. Vapnenačke breče sadrže fragmente različitih podinskih vapnenaca promjera 3-4 cm koji su povezani karbonatnim cementom. Donjokredne naslage imaju muljnu osnovu s različitim udjelima alokema (mudstoni do wackstoni). Skeletni detritus je manje zastupljen (pelagičke foraminifere, sitne pločice bodljikaša, silicispongija, rudistno kršje). Pločasti, laminirani vapnenci su mikriti. Sedimentacija se odvijala u relativno mirnim uvjetima s malim oscilacijama u jačini turbulentnih strujanja. Debljina donjokrednih naslage je 600 m ***(Marinčić et al. 1977)***, a prema ***Komatini (1967)*** čak 1000 m.

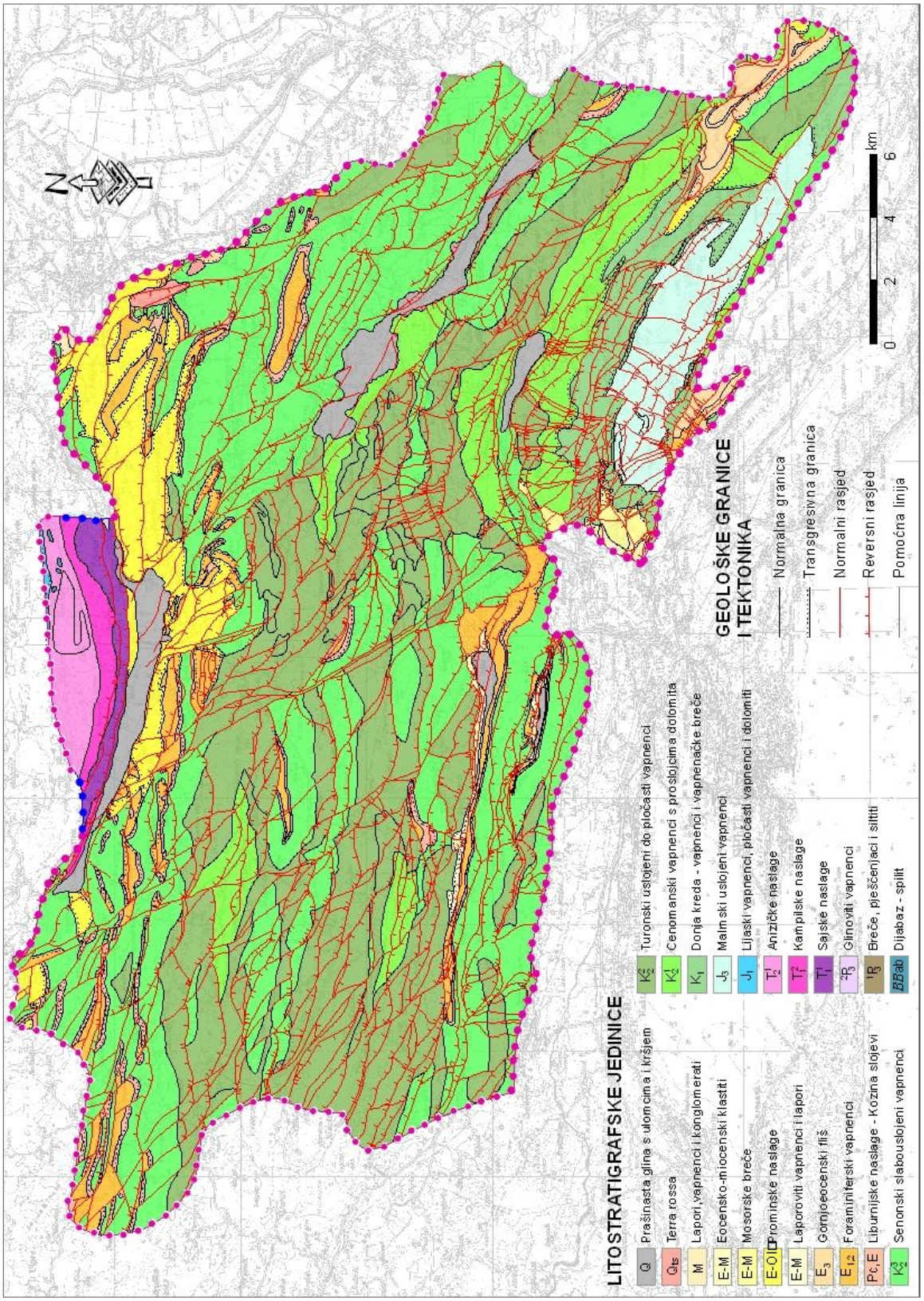
Kontakt gornja kreda – donja kreda je rasjedan i dominira vapneno-dolomitni razvoj. Cenomanske naslage predstavljaju slabo uslojeni i gromadasti bioakumulirani vapnenci i dolomiti cenomana. Dolomiti su svijetlosivi do svijetlosmeđi, debelouslojeni, sitnozrnati do srednjezrnati (šećerasti) s ulošcima vapnenaca. Dolomiti su lokalno laminirani, stromatolitski i jako bituminozni. U donjem dijelu slijeda su uglavnom dolomiti, a u gornjem vapnenci. Vapnenci u rasponu od mudstona do wackstona. Debljina je oko 600 m ***(Marinčić et al. 1977).*** Sedimentacija se odvijala u turbulentnoj, relativno plitkoj marinskoj sredini. Pojava bioakumuliranih vapnenaca upućuje na sedimentaciju u subsprudnoj zoni, a materijal potječe od razaranja grebenskih tvorevina. Promjene u pH, temperaturi vode i koncentraciji soli pogodovale su dolomitizaciji primarno vapnenačkih stijena. Gospodarska zona smještena je većinom na stijenama ove starosti.

Turonske naslage su u kontinuitetu iznad cenomanskih, a čine ih tankouslojeni vapnenci s tanjim lećama dolomita. Vapnenci su svijetlosivi do svijetlosmeđi, a debljina slojeva varira od 5-40 cm. Dolomiti su šećerasti, bijeli, češće ih nalazimo u donjem dijelu slijeda. U srednjem dijelu slijeda imamo izmjenu svijetlosivih dolomita i bijelih dolomitičnih vapnenaca s hondrodontama. Turonski vapnenci su biomikriti, mudstoni do wackstoni. Debljina je oko 500 m ***(Marinčić et al. 1976; 1977).*** Sedimentacija se odvijala u turbulentnoj relativno plitkoj marinskoj sredini. Turonske stijene izgrađuju podlogu kvartarnih naslaga u Dugopolju.

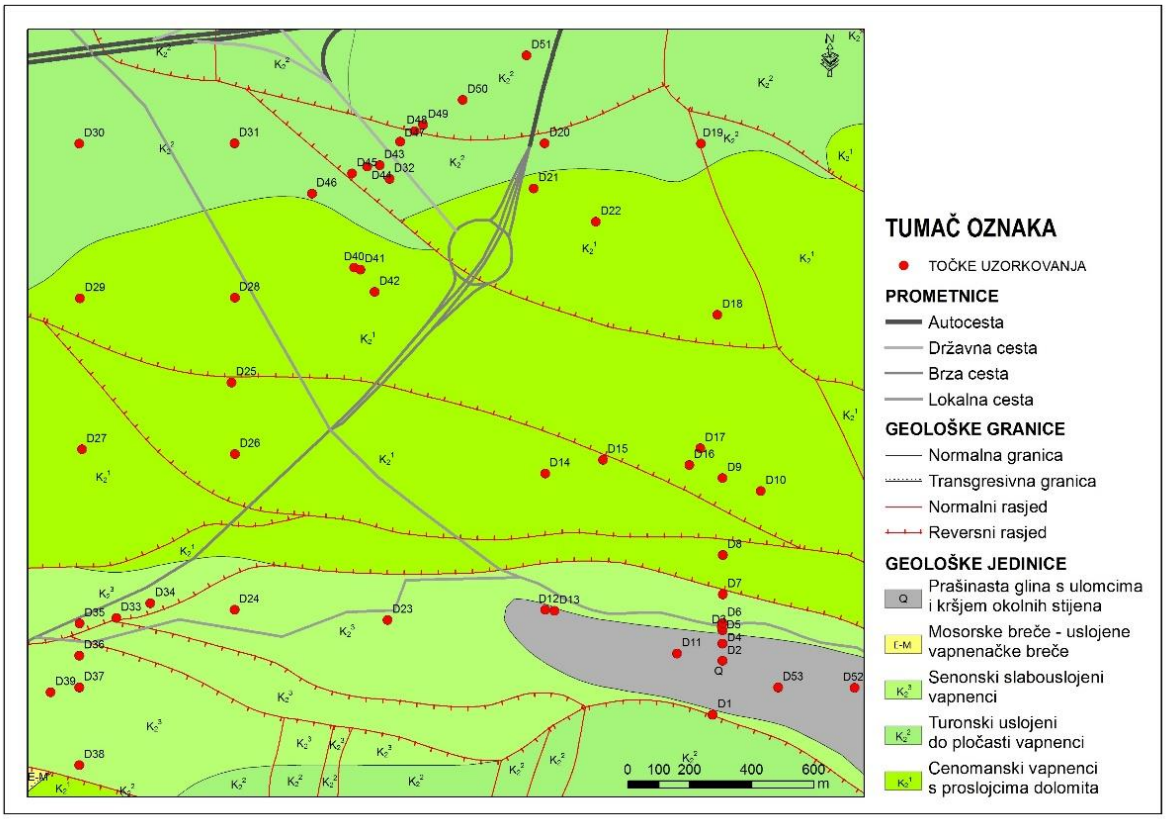
Vapnenci senonske starosti su u rasjednom kontaktu s vapnencima cenomana i turona, a predstavljaju ih gromadasti, slabouslojeni bioakumulirani vapnenci bijele, svijetložućkaste do svijetlosive boje. Sadrže rudiste i litofacijesno se izdvajaju kao rudistni vapnenci. Uz grebene, lokalno, imamo i tanko uslojene vapnence s pelagičkim vapnencima. Strukturno, slabo fosiliferni vapnenci su biomikriti, mudstoni do wackstoni, a rudistni vapnenci su packstoni do

floatstoni. Debljina naslaga je oko 600 m. Uvjeti sedimentacije su isti kao u turonu, tj. sedimentacija se nastavlja bez promjene sedimentacijskih uvjeta.

Kvartarne naslage na Dugopolju su prašinaste gline s manjim udjelom ulomaka i kršjem okolnih stijena. Debljina ovih naslaga je promjenjiva, od površina s vrlo plitkim pokrovom (<0.5 m) pa do površina s pokrovom preko 1 m debljine.



Slika 3.2.1. Pregledna geološka karta sliva Jadra i Žrnovnice (Kapelj S. et al., 2006)



Slika 3.2.2. Geološka karta istraživanog područja s ucrtanim točkama uzorkovanja

3.3. Strukturni sklop i tektonika

Tektonski procesi koji su oblikovali šire područje sliva Jadra traju od starijeg mezozoika. Tijekom anizika dolazi do emerzije naslaga koja je trajala cijeli ladinik. Ti se pokreti mogu pripisati početnoj fazi alpskog orogenetskog ciklusa (pfalačka faza). Tijekom donjeg lijasa počinje mirnija sedimentacija koja traje do malma. Tijekom malma dolazi do obnavljanja tektonskih pokreta (novokimerijska faza). Tijekom ove faze strukture Mosora i Biokova poprimaju karakter kordiljera što je imalo utjecaj na paleografske promjene tipa sedimentacije. Austrijska faza nastupa krajem donje krede, a tijekom nje dolazi do sličnih pokreta šireg regionalnog značaja. Mezozojski sedimentacijski prostor se kontrahira i bora te dolazi do diferencijacije facijesa naslaga gornje krede i tercijara.

Na prijelazu kreda/tercijar tektonski pokreti su uzrokovali značajnije strukturne promjene (laramijsko boranje), a mezozojski sedimentacijski prostor je razbijen nizom kordiljera koje prati sve šire okopnjavanje.

Tijekom gornjeg paleocena – donjeg eocena dolazi do transgresije, ali i do jakih regionalnih pritisaka sa sjeveroistoka koji komprimiraju novi tercijarni sedimentacijski prostor što ima za posljedicu nastanak intenzivnih strukturnih deformacija, a maksimalno razvijene plikativne forme se sve više komprimiraju, prevrću i trgaju uz dovođenje donjoeocenskih naslaga u emerziju. Nova transgresija preplavljuje donjoeocenske naslage krajem srednjeg eocena.

Između gornjeg eocena-donjeg oligocena odvijala se posljednja faza jakih regionalnih pokreta velikih razmjera (pirenejska faza) koji su formirali ljuske i navlake te sve važnije strukturne jedinice. Nakon ove faze nema novih boranja što nam dokazuju oligocenske i miocenske naslage.

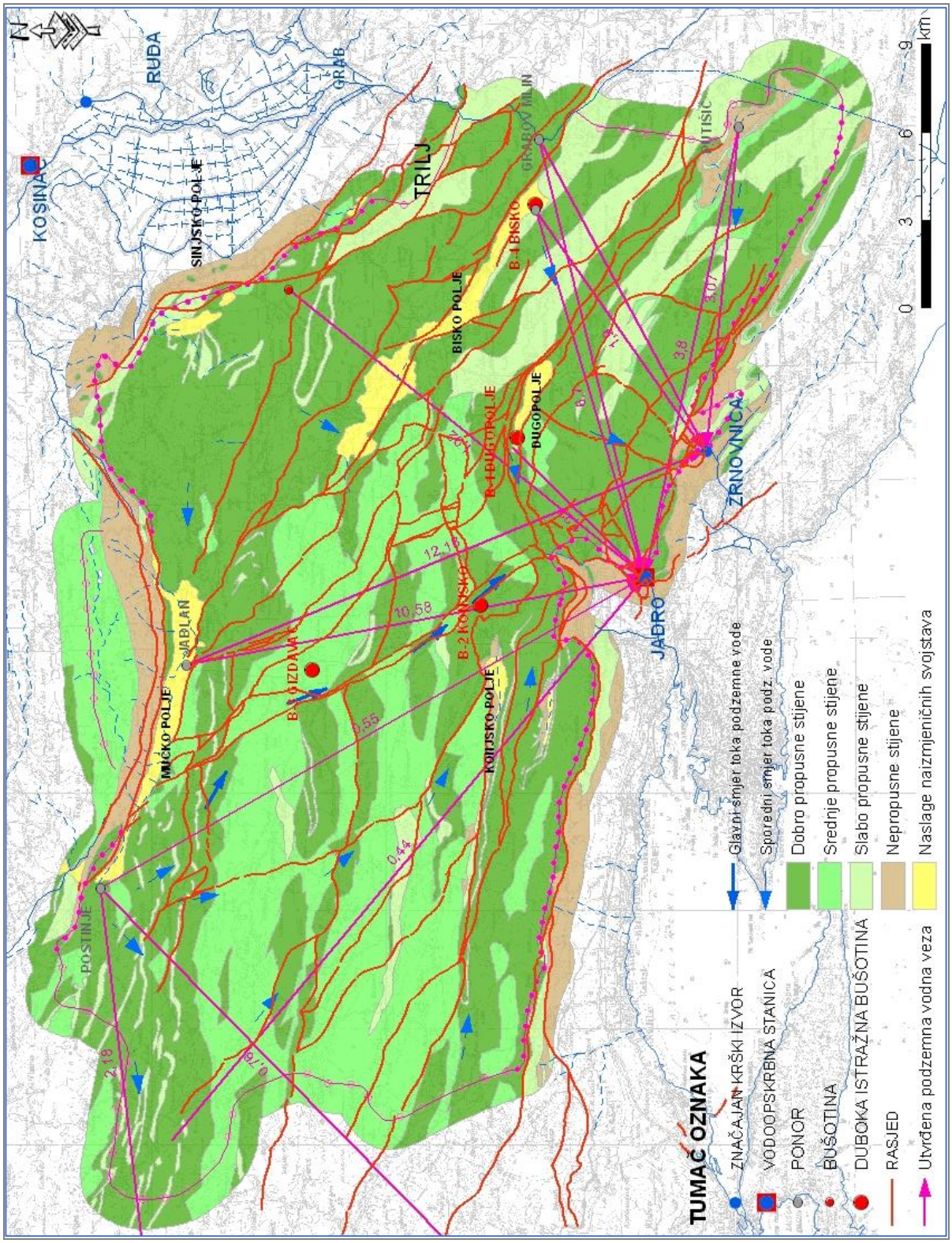
Tijekom neogena kao posljedica tektonskih pokreta nastaju radijalna rasjedanja regionalnog značaja koja nisu bitno utjecala na formiranje recentnog strukturnog sklopa.

Tri su osnovne tektonske jedinice na ovom području:

1. Tercijarni sinklinorij - odgovara tercijarnom sedimentacijskom području, proteže se od priobalnog pojasa do čela ljuske Kozjaka, Mosora i Biokova, a ima karakter sinklinorija s izduženim, stisnutim antiklinalama senonskih vapnenaca okruženih flišem.

2. Mezozojski borani kompleks predstavlja litološko kompaktan karbonatni kompleks jursko-krednih naslaga sa manjim pojavama tercijara, pruža se od čela ljuske Kozjaka, Mosora i Biokova do čela navlake Jabuka-Aržano. Karakteristična za ovaj kompleks je struktura Mosora koja je u vrijeme mlađih pokreta egzistirala kao stabilna kopnena masa. Osobito zanimljiva je manja navlaka lokalnog značaja na području Dolca i Dugopolja koja je djelomično navučena donjokrednim i cenomanskim naslagama na fliš Mosorskog zaleđa pritom stvarajući tektonska poluokna.

3. Alohton je izgrađen je od trijaskih, jurskih i donjokrednih sedimenata u formi sinklinale s blago boranim dnom, a obuhvaća područje sjeveroistočno od čela navlake koje prelazi u luku od Jabuke i Vrpolja na Aržano. S obzirom da ovo područje ima drugačiji razvoj jurskih i donjokrednih naslaga od autohtona područja Mosora i Biokova te dvostruko veću debljinu malma znamo da se radi o navlaci ***(Marinčić et al., 1977).***



Slika 3.3.1 Hidrogeološke karakteristike promatranog područja (Loborec, 2013)

Dezintegriranje karbonatne platforme uzrokovalo je recentna tektonska zbivanja i nastanak izdignutog krškog terena Vanjskih Dinarida. Okršavanjem karbonatnih stijena nastali su različiti krški fenomeni. Područje sliva Jadra i Žrnovnice ima izraženu tektonsku aktivnost što se očituje u pojavi potresa te promjeni strukturnih odnosa sustava rasjeda i pukotina.

Granica dviju velikih regionalnih strukturnih jedinica (Adriatika i Dinarika) nije strogo definirana na promatranom području. Tektonska aktivnost strukturnih jedinica Mosorske Zagore i Žrnovnica – Klis – Omiška Dinara povezana je sa kompresijom prostora i pomacima Mosora i Biokova. Adriatiku se priključuju izdvojene strukturne jedinice: Primoštenska Zagora – Trogir, Šibenska i Trogirska Zagora i Promina – Moseć. Strukture tog područja su uglavnom reversne, pružanja Z-I, ZSZ-ISI i SZ-JI, a odražavaju se u reljefu uzdignutim brdima. Zbog reversnih pomaka, osobito vergencije prema J-JZ, u reljefu su prisutni strmi obronci i istaknuti strmci. U zonama rasjeda koji se pružaju unutar struktura često nastaju doline. Primjer toga je duboko usječena dolina u zoni rasjeda kod izvora Žrnovnica **(slika 3.3.2).**

Slika 3.3.2. Duboko usječena dolina kod izvora Žrnovnica
(Foto: J. Kapelj preuzeto iz Kapelj S. et al. 2006)

Reversne strukture koje su posljedice kompresije prostora predstavljene su brdovitim reljefom, a pojedini rasjedi najčešće strmim i odsječenim obroncima, izraženim strmcima, usječenim i pravocrtnim dolinama, te nizovima i oblicima ponikava.

Krško polje Dugopolje je uklješteno i spušteno između reversnih struktura. Posebno se dobro ocrtava reversni rasjed vergencije prema S i SI duž južnog i jugozapadnog ruba polja. Rasjed

se pruža podnožjem strukture Križani – Donji Dolac (A), koja se morfološki ističe. U pozadini je Mosor (B) **(slika 3.3.3)** ***(Kapelj S. et al., 2006).***

Slika 3.3.3. Dugopolje – spušteni blok između dvaju reversnih rasjeda
(Foto: J. Kapelj preuzeto iz Kapelj S. et al. 2006)

Posebnu skupinu čine rasjedi unutar struktura čije pojavljivanje ovisi o kompresiji prostora, orijentaciji kompresijskog stresa, rotaciji i pomacima struktura. Zbog intenzivnog boranja i rasjedanja terena stvoren je niz međusobno povezanih pukotina koje predstavljaju put infiltracije površinskih voda. Mjestimično su pukotine zapunjene glinovitom ispunom što se značajno odražava na vodopropusnost okršenih stijena. Na promatranom području aktivno je i nekoliko ponora (Colića, Radovanov i Križanov bezdan). Za razumijevanje hidrogeoloških odnosa važna je funkcija kvartarnog deluvijalnog pokrivača.

3.4. Hidrogeološka svojstva promatranog područja

Područje Dugopolja nalazi se u sklopu sliva rijeke Jadro i Žrnovnice. Prema dosadašnjim rezultatima, procijenjena površina sliva iznosi između 250 i 500 km^2 te predstavlja izniman morfološki, pejzažni i fiziološki fenomen bogatog kulturnog, povijesnog i arheološkog nasljeđa ***(Kapelj S. et al., 2012).***

3.4.1. Rijeka Jadro

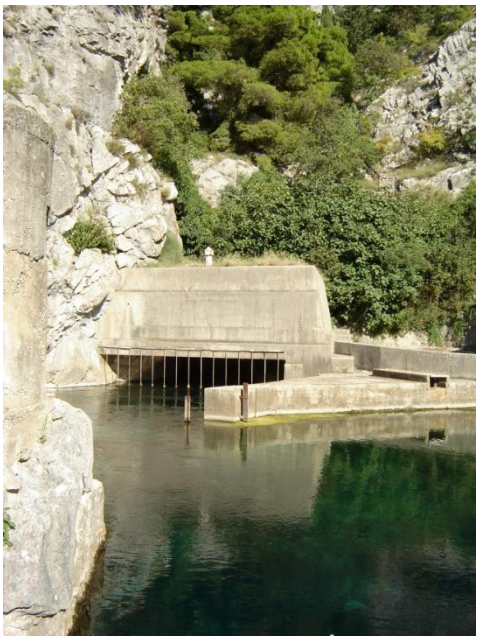
Rijeka Jadro je tipična krška rijeka. Izvire u podnožju jugozapadnih padina Mosora na visini oko 33 m n.m., a nastaje od podzemnog dotoka s gornjih horizonata i površinskog dotoka s direktnog sliva. Cijelom dužinom toka od približno 4,2 km prolazi područjem grada Solina i na

istočnom rubu Kaštelanskog zaljeva ulazi u more. Hidrološke značajke rijeke Jadro sažete su u Vodnogospodarskoj osnovi Republike Hrvatske ***(Hrvatske vode, 2002)*** .

Protoke Jadra značajno i brzo variraju zavisno o količini oborina na slivu. Najmanji izmjereni protok rijeke Jadro kod Vidovića mosta (Majdan) iznosi 0,22 m^3/s (16.11.1985.god.), maksimalni izmjereni protok 78,1 m^3/s (13.11.1997.god.), a srednji godišnji protok 9,7 m^3/s. Srednji mjesečni protok rijeke Jadro kod Vidovića mosta je najmanji u kolovozu i rujnu kada se može dogoditi da padne i do 1,5 m^3/s (2000. i 2003. god.).

Izdašnost izvora Jadro je bitna budući da se voda koristi za vodoopskrbu gradova Splita, Solina, Kaštela i Trogira s nizom prigradskih naselja što obuhvaća oko 300 000 stanovnika ***(Kapelj S. et al. 2006).*** Prema raspoloživim hidrološkim podacima minimalna izdašnost samog izvora Jadro se kreće između 3,60 m^3/s (kolovoz 1995.god.) i 3,90 m^3/s (rujan 1997.god. te kolovoz i rujan 2003. god.). Izdašnost izvora Jadro je najmanja u sušnom razdoblju i to uglavnom u kolovozu i rujnu kada srednji mjesečni protok može pasti na svega 4,0 m^3/s (kolovoz 1995. god. i rujan 2003. god.). U sušnom razdoblju zahvaćanje vode s izvora Jadro za potrebe vodoopskrbe najčešće poraste radi pojačane potrošnje, pa se umjesto dopuštenih 2,0 m^3/s tada uzima i do 2,9 m^3/s.

Trasiranjem toka podzemne vode iz Colića ponora u Dugopolju 2004. godine ***(Kapelj J. & Kapelj S., 2004)*** dokazana je veza ponora samo s izvorom Jadra, a trasiranjem ponora u Biskom polju 15. siječnja 2010. godine dokazana je veza istočnog dijela ovog polja sa izvorom Jadra i Žrnovnice. Ponori i ponorne zone se prema ***Pravilniku o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta (NN, 66/11)*** ograđuju stabilnom ogradom i označavaju kao II. zona koja obuhvaća „glavne podzemne drenažne smjerove u neposrednom slivu krških izvorišta s mogućim tečenjem kroz krško podzemlje do zahvata vode do 24 sata, odnosno područja s kojih su utvrđene prividne brzine podzemnih tečenja, u uvjetima velikih voda, veće od 3,0 cm/s, odnosno unutarnji dio klasičnog priljevnog područja".



Slika 3.4.1. Izvor Jadra i gornji tok
(Foto: Dragana Dogančić)

3.4.2. Rijeka Žrnovnica

Izvorište Žrnovnice se sastoji od nekoliko manjih izvora koji se javljaju na širem području u visinskom rasponu od 77,0 do 88,0 m n.m. Izvorišne vode se djelomično koristi za vodoopskrbu istoimenog naselja Žrnovnica i navodnjavanje okolnog poljoprivrednog zemljišta. Minimalna izmjerena izdašnost ovog izvorišta iznosi 250 l/s (09.09.1993. god.), a maksimalna 19,1 m^3/s (18.12.2004. god.).

Rijeka Žrnovnica ima nekoliko bujičnih pritoka koji su uglavnom suhi veći dio godine. Ukupna dužina Žrnovnice od izvora do ušća u more u Stobrečkoj uvali iznosi oko 4,5 km. Protoke joj značajno i brzo variraju zavisno o količini oborina na slivu. Najveći izmjereni protok u koritu rijeke Žrnovnice (kod postaje Laboratorij) iznosi 58,4 m^3/s (18.12.2004. god.), najmanji protok oko 200 l/s (01.09.1993. god.), a srednji godišnji protok 1,8 m^3/s. Srednji mjesečni protoci rijeke Žrnovnice su najmanji tijekom srpnja i kolovoza (na izvoru iznose 0,58-0,61m^3/s, a kod Laboratorija 0,48-0,52 m^3/s) ***(Kapelj S. et al, 2006).***

3.4.3. Granice sliva

Granica sliva izvora Jadra i Žrnovnice sa susjednim slivovima nema isti stupanj pouzdanosti na svim dijelovima **(slika 3.3.1)**. Na sjevernoj i južnoj granici sliva razvodnica je određena s visokim stupnjem pouzdanosti.

Sjeverno od Mućkog polja razvodnica ima pretežito topografski karakter budući da prolazi nepropusnim trijaskim naslagama, a manjim dijelom karakter podzemne razvodnice. Sve oborine koje padu na trijaske naslage stvaraju više povremenih bujičnih vodotoka koji na kontaktu s propusnim karbonatnim stijenama poniru u podzemlje.

Južna granica sliva definirana navlačnim kontaktom propusnog terena Zagore i nepropusnog priobalnog područja izgrađenog od naslaga fliša gdje je određena uglavnom topografska razvodnica. Na dijelu od Klisa do Žrnovnice, kontakt je poremećen navlačnom tektonikom i poprečnim rasjedom. U ovom dijelu sliva razvodnica je određena kao podzemna linijska.

Zapadna granica sliva određena je na osnovi manje značajnih hidrogeoloških pokazatelja: pružanje struktura, rasjeda, pukotina i morfoloških cjelina. Prije se pretpostavljalo da se zapadna granica sliva proteže sve do nepropusnih naslaga u Petrovu polju ***(Fritz, 1979b; Komatina, 1975).*** Trasiranjem ponora Čulina mlinica nedaleko Kljaka u listopadu 1980. godine, ustanovljeno je da iz tog područja krajem sušnog razdoblja podzemne vode otječu prema izvorima u slivu Krke, Torku i Jarugi. Time je dokazano da je relativna podzemna barijera Divojevići – Bfrštanovo koncem sušnog razdoblja ujedno i podzemna razvodnica. U kišnom razdoblju moguće je da dio vode podzemno teče prema Gizdavcu i dalje prema Jadru i Žrnovnici.

Nastavak zapadne granice sliva prema jugu ima karakter podzemne zonarne razvodnice koja još nije određena na zadovoljavajućoj razini. Trasiranjem iz prirodne jame na području Kladnjice, traser se nakon dva mjeseca pojavio na izvoru Jadra ***(Korbar et al, 2006)***. Ponovno trasiranje obavljeno je u hidrološki nepovoljnom razdoblju za pouzdanu odredbu zapadne granice sliva.

Istočna granica sliva određena je do područja doline rijeke Cetine. Hidrološka mjerenja i obrade podataka vrlo vjerojatno iz smjera Cetine očekuju prihranjivanje izvora Jadra i Žrnovnice ***(Bonacci & Roje-Bonacci, 1996).*** Za potrebe izgradnje HE Đale provedena su vrlo opsežna istraživanja te je zaključeno da u ovom dijelu terena granica sliva ima također karakter podzemne zonarne razvodnice ***(Magdalenić, 1971)***. Otvorena pitanja u ovom dijelu sliva odnose se na određivanje udjela miješanja vode iz susjednog sliva rijeke Cetine. Trasiranjem iz ponora Ponikva ***(Renić, 1992)*** koje je provedeno 28.03.1992. u Strijanskom polju kod Putišića dokazana je veza ovog dijela terena s izvorima Jadro i Žrnovnica te korigirana istočna granica sliva.

3.4.4. Hidrogeološka svojstva stijena

Prema svojstvima vodopropusnosti na širem području Dugopolja mogu se izdvojiti četiri osnovne kategorije stijena ***(Kapelj S. et al., 2006):***

1. propusne stijene
2. djelomično nepropusne stijene
3. djelomično propusne stijene
4. nepropusne stijene

Uz njih, izdvojena je i podskupina naslaga s naizmjeničnim svojstvima u koju spadaju razne nevezane ili slabovezane naslage krških polja, riječnih dolina te raznih depresija, a nastale su trošenjem osnovnih stijena ili deluvijalnim procesima trošenja stijena na padini. To su naslage koje imaju međuzrnsku poroznost, a funkcija im ovisi o funkciji stijena u podlozi. Na karti **(slika 3.3.1, 3.4.2)** su prikazane žutom bojom. Nalazimo ih u krškim poljima, gdje izgrađuju relativno plitke pokrove prašinasto-glinovitog materijala s različitim udjelom vapnenačkog kršja.

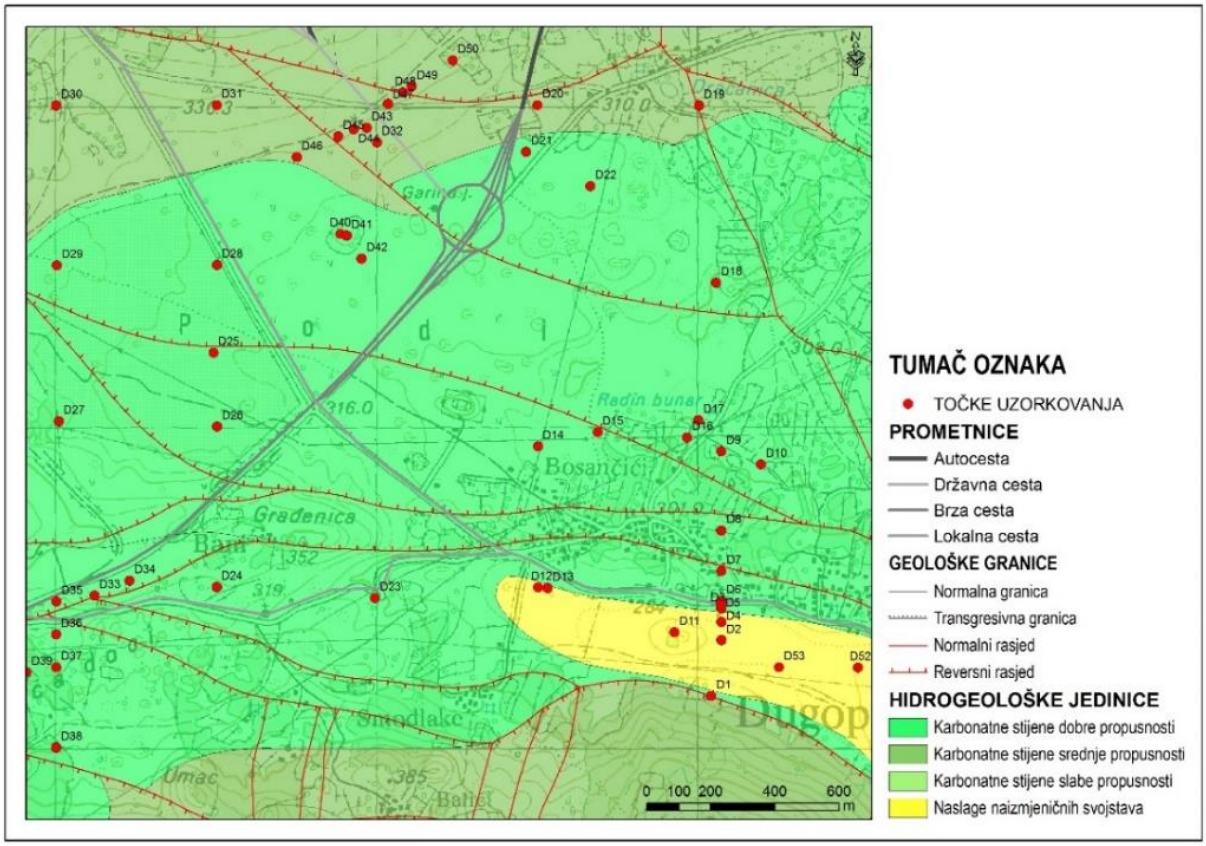
Prvu skupinu čine propusne, karbonatne stijene mlađeg paleozoika, mezozoika i dijelom eocenske starosti. Na području Jadra i Žrnovnice to su dobrouslojeni, gornjokredni vapnenci dobre vertikalne i horizontalne propusnosti koja omogućuje infiltraciju oborinskih i horizontalnu cirkulaciju podzemnih voda. Na karti **(slika 3.3.1, 3.4.2)** su prikazani tamnozelenom bojom.

Djelomično nepropusne stijene su na karti prikazane svijetlozelenom bojom, a čine ih dolomitični vapnenci i dolomiti cenomana i pločasti vapnenci turona. Propusnost je sekundarnog karaktera, a zbog teksture stijena može se očekivati bolja horizontalna nego vertikalna vodljivost.

U skupinu djelomično propusnih stijena spadaju glinoviti vapnenci perma, anizički dolomiti, klastiti i breče, laporoviti vapnenci i vapnoviti lapori paleocena, a na karti **(slika 3.3.1, 3.4.2)** su prikazani najsvjetlijom zelenom bojom.

Nepropusne stijene su klastične naslage donjeg trijasa te naslage eocenskog fliša. Na kartama **(slika 3.3.1, 3.4.2)** su ove stijene prikazane svijetlo smeđom bojom.

Na promatranom području aktivno je i nekoliko ponora (Colića, Radovanov i Križanov bezdan) te jama (Garina jama).



Slika 3.4.2 Hidrogeološka karta područja istraživanja (prema: Kapelj S. et al., 2006)

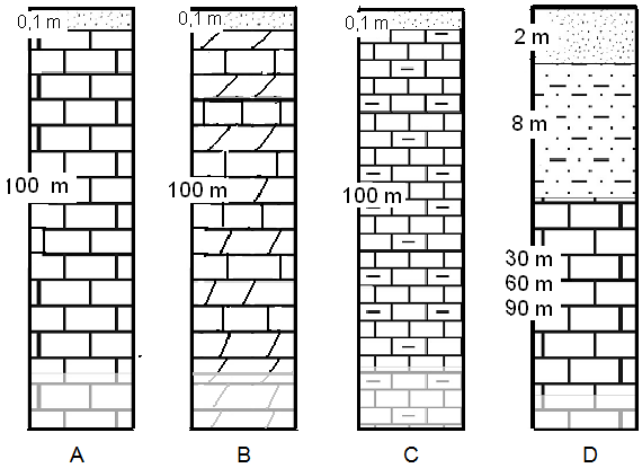
Vapnenci mezozoika i eocena su dobro propusne stijene koje imaju funkciju vodonosnika. Propusnost im se smanjuje sa povećanjem dolomitne i laporovite komponente. Klastične naslage eocena (fliš), trijasa (klastiti) i paleocena (lapori) su nepropusne i imaju funkciju potpunih ili relativnih hidrogeoloških barijera.

Propusnost deluvijalnih naslaga ovisi o granulometrijskom sastavu te sadržaju glinovite komponente. Sastav im je vrlo često heterogen pa ih možemo smatrati propusnim naslagama.

Vrednovanjem fizikalnih i kemijskih parametara bitnih za zadržavanje onečišćenja (sadržaj organske tvari, glina i oksida, sadržaj karbonata, apertura matriksa, pH vrijednost, zasićenost kisikom i temperatura vode) te s njima povezanih procesa (adsorpcija na gline/okside i organsku tvar, filtracija, aerobna i anaerobna degradacija, redukcija, taloženje i isparavanje) na području sliva Jadra i Žrnovnice izdvojene su četiri osnovne skupine pokrovnih naslaga **(slika 3.4.3):**

A. Dobro propusne stijene – uslojeni i gromadasti vapnenci, šupljikave vapnenačke breče;
B. Srednje propusne stijene – dolomitični vapnenci i dolomiti s mjestimično glinovitom ispunom;

C. Slabo propusne stijene – glinoviti i laporoviti vapnenci te vapnoviti lapori;
D. Naslage naizmjeničnih svojstava/naslage krških polja – prašinasto glinoviti sedimenti s različitim udjelom vapnenačkog kršja u čijoj su podini dobro propusne stijene



Slika 3.4.3. Shematski odnos pojedinih tipova pokrovnih i vodonosnih naslaga u slivu (prema: Kapelj S. et al. 2012)

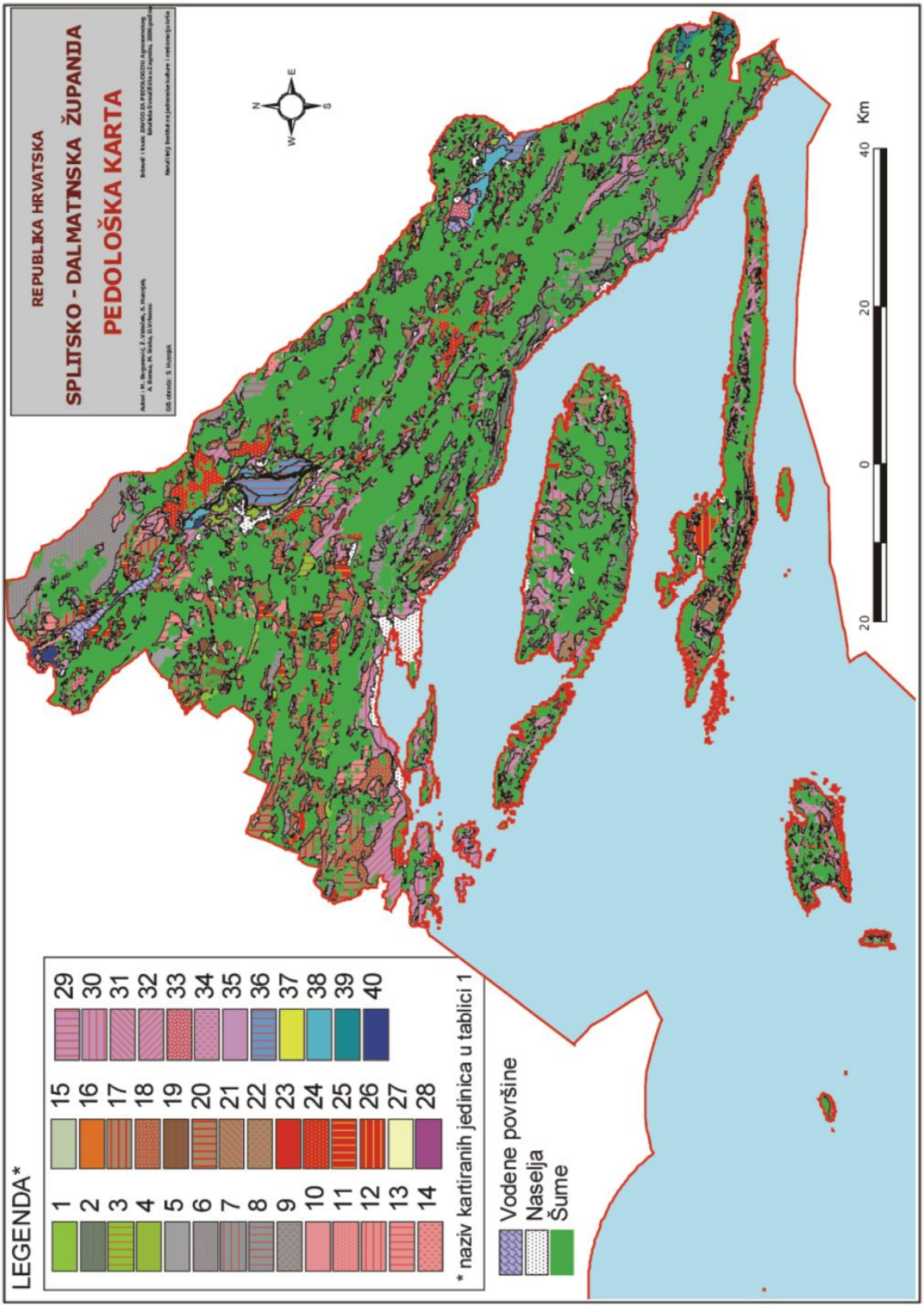
Na promatranom području Dugopolja prisutna su 3 od ukupno 4 skupine pokrovnih naslaga: dobro i srednje propusne naslage te naslage naizmjeničnih svojstava.

U dobro propusnim stijenama zbog visokog sadržaja karbonata i dobre zasićenosti kisikom, te srednjeg raspona pH vrijednosti i temperature vode mogući su procesi aerobne biodegradacije, taloženja, volatilizacije i raspadanja organske materije. U srednje propusnim stijenama uz procese koji su prisutni u prvoj skupini moguća je i adsorpcija na čestice glina. U slabo propusnim stijenama viši je udio glina, a na značenju dobiva i apertura matriksa pa je, uz adsorpciju na čestice gline, moguća u određenoj mjeri i filtracija.

U sastavu naslaga krških polja prevladava pijesak uz srednji sadržaj glina što doprinosi procesima adsorpcije. Količina organske tvari je relativno niska i nedostatna za neki veći utjecaj. Kod naslaga najdubljih dijelova sedimenata krških polja raste udio glina i organske materije te se ondje povremeno tijekom vlažnijeg razdoblja godine može očekivati postojanje malih reduktivnih mikrozona. Isto tako tijekom kišnog perioda može doći do plavljenja polja i posljedično, do nastanka kratkotrajnih reduktivnih uvjeta u pojedinim dijelovima tla krškog polja.

3.5. Geokemijski sastav i tipovi tala

Područje Dugopolja je tipično krško polje koje se pruža pravcem sjeverozapad-jugoistok i blago je nagnuto prema jugoistoku. Od tala najrasprostranjenija su crvena tla. Osim tipskih crvenica na području Dugopolja vrlo su raširenі različiti derivati crvenica, npr. smeđa primorska tla, antropogena terasirana tla i nerazvijena, degradirana tla kamenjara **(slika 3.5.1, tablica 3.5.1).** Na nadmorskim visinama iznad 600 m značajne površine zauzimaju planinske (mosorske) vapneno-dolomitne crnice. Crvenice sadrže kaolinit, tinjce, kvarc te nešto hematita, getita, plagioklasa, kalijeva feldspata i amorfne tvari.



Slika 3.5.1. Pedološka karta poljoprivrednog zemljišta Splitsko-dalmatinske županije (Bogunović et al., 2007)

Tablica 3.5.1. Legenda kartiranih jedinica na Pedološkoj karti (Bogunović et al., 2007)

Kartirana jedinica tla		
Broj	Sastav i struktura	Površ. ha
	A. AUTOMORFNA	
1.	Koluvij eutrični s prevagom sitnice-Smeđe na vapnencu, duboko i koluvijalno (80:20)	1401,3
2.	Koluvij karbonatni, s prevagom detritusa vapnenih stijena-Crnica organomineralna-Smeđe na vapnencu i dolomitu-Rendzina na detritusu stijena (60:20:10:10)	8060,7
3.	Koluvij karbonatni, s prevagom sitnice, antropogenizirani (100)	1474,5
4.	Koluvij od sitnice, ilovasti i skeletoidni, neoglejeni i oglejeni-Močvarno glejno hipoglejno (100)	2563,4
5.	Crnica organogena, organomineralna i posmeđena-Smeđe na vapnencu tipično, srednje duboko i plitko-Rendzina na dolomitu (70:20:10)	1608,3
6.	Crnica organomineralna i organogena-Smeđe na vapnencu srednje duboko i plitko (70:30)	16425,6
7.	Crnica organomineralna litična-Smeđe na vapnencu tipično i koluvijalno-Kamenjar vapneno dolomitni-Koluvij s prevagom detritusa stijena-Rendzina na skeletnom nanosu (50:20:10:10:10)	3815,7
8.	Crnica organomineralna i posmeđena-Smeđe na vapnencu, srednje duboko i plitko-Rendzina na dolomitu ili siparnom nanosu ili brečama (70:20:10)	10816,1
9.	Crnica organomineralna, ocrveničena i posmeđena-Smeđe na vapnencu, srednje duboko i plitko-Crvenica tipična-Koluvij s prevagom detritusa stijena (40:30:20:10)	5172,1
10.	Rendzina na flišu (laporu) i skeletnom koluviju-Antrpogena skeletna i skeletoidna na deluviju i laporu-Sirozem silikatno karbonatni na laporu-Koluvij karbonatni (50:30:10:10)	3801,0
11.	Rendzina na mekim vapnencima i laporu-Smeđe tlo na vapnencu-Sirozem silikatno karbonatni na laporu (70:20:10)	3609,6
12.	Rendzina na šljunčanom nanosu-Antropogena tla njiva (60:40)	588,9
13.	Rendzina na dolomitu-Smeđe na dolomitu-Crnica organomineralna i posmeđena (50:30:20)	7486,2
14.	Rendzina karbonatna na pločastom vapnencu i dolomitu-Smeđe na vapnencu i dolomitu-Antropogena tla (50:40:10)	1308,3
15.	Ranker eutrični i distrični-Kambisoli eutrični, distrični te na vapnencima i vapnenim brečama-Koluvij silikatni distrični (60:30:10)	522,3
16.	Eutrično smeđe koluvijalno-Distrično smeđe koluvijalno-Smeđe na vapnencu i dolomitu, tipično i koluvijalno (50:30:20)	65,1
17.	Smeđe na vapnencu plitko-Crnica organomineralna i posmeđena-Rendzina na dolomitu i trošini vapnenca (50:30:20)	10156,4
18.	Smeđe na vapnencu i dolomitu, plitko-Rendzina na dolomitu-Crvenica plitka i srednje duboka-Crnica organomineralna i posmeđena (40:30:20:10)	20723,0
19.	Smeđe na vapnencu i dolomitu, srednje duboko i plitko-Crnica organomineralna i posmeđena (60:40)	6604,2
20.	Smeđe na vapnencu i dolomitu, srednje duboko i plitko-Crvenica duboka i srednje duboka-Crnica posmeđena i organomineralna-Lesivirano na vapnencu i dolomitu (40:40:15:5)	15892,0
21.	Smeđe na vapnencu, duboko i srednje duboko-Crnica organomineralna-Rendzina na dolomitu (60:30:10)	2829,4
22.	Smeđe na vapnencu i dolomitu-Antropogena tla iz crvenica ili smeđeg-Crvenica duboka antropogenizirana-Rendzina na deluviju i brečama (40:30:20:10)	2865,8
23.	Crvenica plitka i srednje duboka-Smeđe na vapnencu i dolomitu-Crnica organomineralna (60:20:20)	732,6
24.	Crvenica tipična, duboka i srednje duboka-Smeđe na vapnencu i dolomitu, plitko i srednje duboko-Crnica organomineralna i posmeđena (50:30:20)	14549,7
25.	Crvenica duboka i srednje duboka-Smeđe na vapnencu, srednje duboko i plitko-Crnica posmeđena i organomineralna (60:30:10)	4917,0
26.	Crvenica duboka antropogenizirana-Rigolano tlo iz crvenice-Smeđe na vapnencu i dolomitu (50:30:20)	2338,8
27.	Lesivirano na aluvijalnom nanosu, tipično i pseudoglejno-Pseudoglej na zaravni (90:10)	104,5
28.	Antropogena tla vinograda na silikatnim stijenama (100)	86,4
29.	Antropogena tla terasa na flišu i deluviju-Sirozem silikatno karbonatni-Rendzina na laporu i deluviju-Eutrično smeđe tlo (60:20:10:10)	6247,2
30.	Antropogena skeletna tla (terasirana)-Rendzina na laporu i skeletnom deluviju-Koluvij karbonatni skeletodini i skeletni-Crvenica koluvijalna (60:20:10:10)	16890,4
31.	Antropogena tla skeletna i skeletoidna-Rendzina na deluviju i laporu-Kalkokambisoli i kalkomelanosoli krša (60:20:20)	2546,9
32.	Antropogena tla iz smeđeg i crvenice-Smeđe tipično srednje duboko i plitko-Crvenica duboka i koluvijalna (60:20:20)	24150,0
33.	Antropogena tla vinograda i njiva na skeletnom nanosu (deluvija, proluvija, fluvioglacijala, breča) (100)	4967,2
34.	Antropogena pjeskovita do ilovasta tla, karbonatna često skeletna-Rendzina na pjeskovitoj trošini dolomita (90:10)	2184,4
	B. HIDROMORFNA HIDROMELIORIRANA	
35.	Antropogena tla dolina, hidromeliorirana (100)	986,1
36.	Nepotpuno hidromeliorirana mineralna i humozna tla-Močvarno glejna mineralna i humozna, djelomično hidromeliorirana (80:20)	3329,1
	C. HIDROMORFNA	
37.	Pseudoglej obronačni-Eutrično smeđe -Distrično smeđe na trijaskim klastitima (50:30:20)	93,1
38.	Aluvijalno karbonatno, duboko-Močvarno glejno, karbonatno (80:20)	2485,7
39.	Aluvijalno vrlo rijetko plavljeno, karbonatno, na jezerskim sedimentima-Rigolana tla vinograda (80:20)	1350,0
40.	Močvarno glejno mineralno, karbonatno, djelomično hidromeliorirano tlo (100)	1918,0

4. METODOLOGIJA

4.1. Terensko istraživanje i uzimanje uzoraka

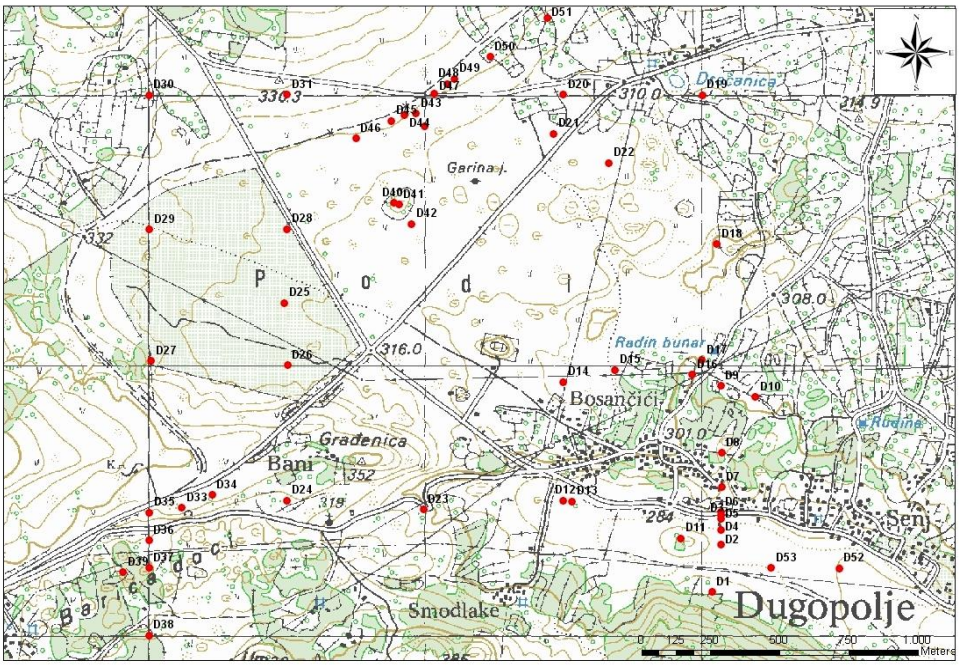
Za istraživanje sakupljeni su uzorci tala, vode i uzorci sedimenata iz epikrške zone. Prilikom uzorkovanja tla, posebna pažnja je posvećena sakupljanju uzoraka svih prisutnih vrsta tala.

Uzorci su sakupljani po pravilnoj pravokutnoj mreži s međusobnom udaljenošću između dvije točke uzorkovanja od 500 m. Uz područja od posebnog interesa (mjesta potencijalnog onečišćenja) mreža uzorkovanja je progušćena što je vidljivo na slikama.

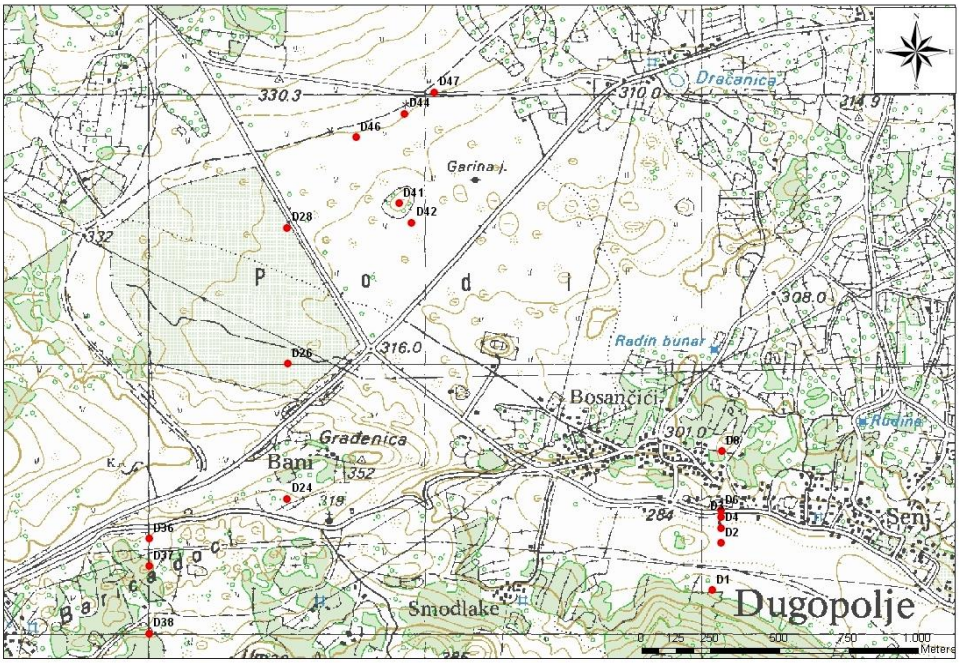
Napravljena su i dva detaljna profila okomito na autocestu te lokalnu cestu koja prolazi kroz samo selo Dugopolje. Prvi profil predstavljaju uzorci D-1 do D-9, a drugi D-46 do D-51 **(slika 4.1.2, 4.1.3, 4.1.4).** Uzorci koji predstavljaju epikršku zonu uzeti su iz 2 istražno-piezometarske bušotine dubine 300-350 m **(slika 4.1.6, 4.1.7)**.

Uzorci su uzimani na dubinama 0-20 cm, 20-40 cm i 40-60 cm. Budući da je pokrovni sloj tla mjestimično izrazito tanak, nije bilo moguće uzeti dubinske profile na svim točkama. Uzorke iz najplićeg dijela su uzorkovani lopaticom, nakon uklanjanja organskog sloja (trava, lišće, grančice) **(Slika 4.1.1**. Uzorke iz dubljih dijelova su uzorkovani augerom pazeći da prilikom uzimanja uzoraka ne dođe do onečišćenja uzorka tlom iz viših slojeva ili metalom s alata.

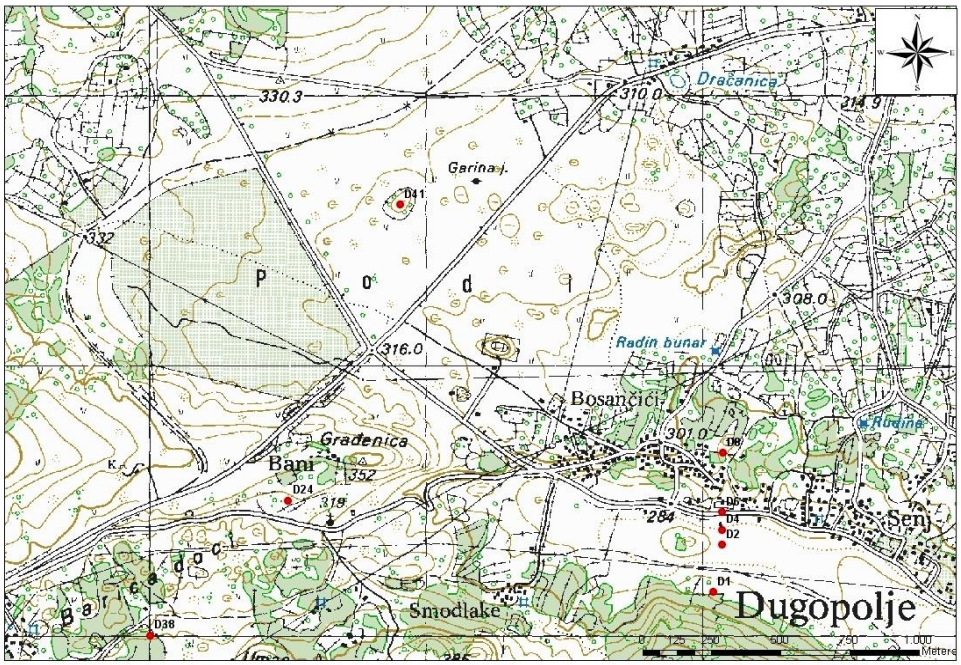
Slika 4.1.1. Primjeri uzorkovanja tla



Slika 4.1.2. Raspored točaka uzorkovanja na dubini 0-20 cm - 1. horizont.



Slika 4.1.3. Raspored točaka uzorkovanja na dubini 20-40 cm – 2. horizont.



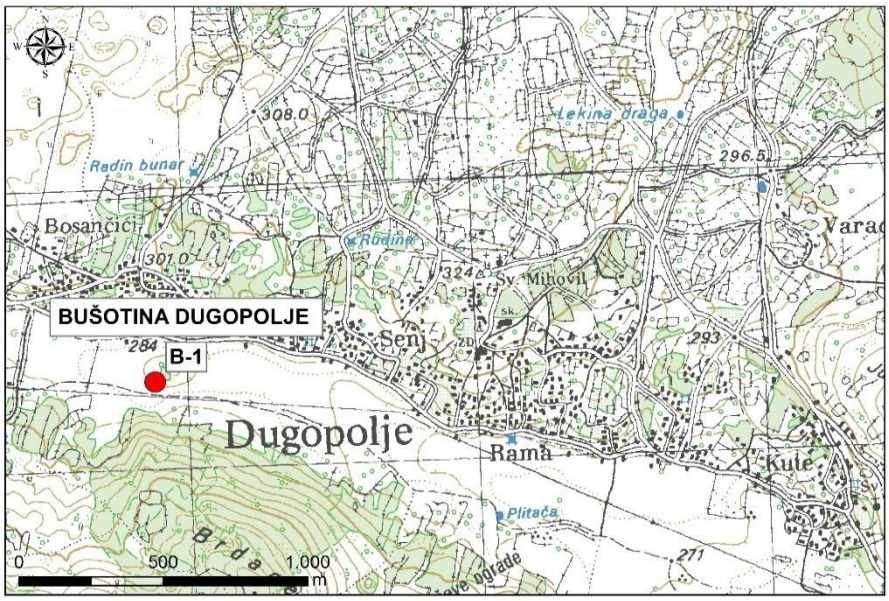
Slika 4.1.4. Raspored točaka uzorkovanja na dubini 40-60 cm – 3. horizont

Slika 4.1.5. Gospodarska zona u izgradnji
(Foto: Dragana Dogančić).

Uzorci vode su uzeti sa izvora Jadra i Žrnovnice. Temperatura, pH i sadržaj otopljenog kisika se mjereni na terenu budući da su to vrijednosti koje se stajanjem vode mijenjaju. Prilikom

uzorkovanja vode za analiziranje metala, dio uzorka je profiltriran kroz filtar čije su pore 0.45µm (da se uklone suspendirane čestice).

Uzorci izvađeni iz dubokih bušotina pripremljeni su jednako kao i uzorci tla te su na njima izvršena ista mjerenja, a daju informacije o epikrškoj zoni te njezinim obilježjima koja imaju utjecaj na kretanje onečišćenja prema podzemnim vodama. Posebna pažnja je posvećena ispuni, tj. postoji li i koji je njezin kemijski sastav **(slika 4.1.6, 4.1.7).**



Slika 4.1.6. Lokacija bušotine Dugopolje (B-1)

Slika 4.1.7. Lokacija bušotine Gizdavac (B-3)

4.2. Laboratorijska obrada uzoraka

Tijekom pripreme uzoraka za analizu, uzorci tla su osušeni na zraku kako ne bi došlo do gubitka lakohlapljivih elemenata (npr. žive). Osušeni uzorci su usitnjeni i prosijani da bi se dobila frakcija < 2 mm. Na tako pripremljenim uzorcima tla su izvršena mjerenja: pH_V, pH_{KCl}, sadržaj hranjivih soli, CEC, sadržaj teških metala i metaloida te rendgenska difrakcija mineralne faze tla i areometriranje.

4.3. Mjerenje pH_v i pH_{KCl} tla

pH je izmjeren u vodenim eluatima uzoraka tla (pH_V). Vodeni eluati su pripremljeni tako da je 10 g (<2 mm) zrakosuhog tla svakog uzorka stavljeno u staklenu čašu i dodano 25 ml deionizirane vode. Ovako pripremljeni uzorci miješani su miješalicom 15 minuta te je u njima izmjerena pH_V vrijednost tla u supernatantu. Prije mjerenja pH-metar je kalibriran standardnim pufer-otopinama vrijednosti pH 4.0, 7.0 i 10.0 tvrtke Merck. Korišten je pH-metar sa staklenom elektrodom s gel punjenjem Sension156 tvrtke HACH. Za sve je analize korištena deionizirana voda (0.05 µS/cm, pH 6.9, Direct-Q3, Millipore, USA).

Za mjerenje pH_{KCl} bilo je potrebno pripremiti 0.1 M otopinu KCl. Otopina je pripremljena tako da je otopljeno 7.49 g KCl u 1000 ml deionizirane vode. Eluati su pripremljeni tako da je 10 g (<2 mm) zrakosuhog tla isušenog na zraku svakog uzorka stavljeno u staklenu čašu i dodano 25 ml 0.1 M KCl. Uzorci su miješani magnetnom miješalicom 15 minuta te je u njima izmjerena pH_{KCl} vrijednost tla u supernatantu.

4.4. Mjerenje aniona u tlu

Za određivanje aniona u tlu pripremljeni su vodeni eluati kao za određivanje pH. Eluati su kvantitativno prebačeni u posebne posude za centrifugiranje i centrifugirani na 4500 rpm oko 15 minuta. Eluati su nakon toga profiltrirani preko plave vrpce da bi se uklonile sve čestice koje su ostale suspendirane u otopini.

Na ovako pripremljenim uzorcima mjerene su vrijednosti nitrata, amonijaka, fosfata, sulfata i klorida u tlu na UV/VIS spektrofotometru DR5000 tvrtke Hach LANGE prema uputama iz priručnika za rad s navedenim uređajem.

4.4.1. Nitrati

Uzorak se ulije u čašu od 50 ml, doda 1 ml 1M HCl, dobro promiješa te mjeri u skladu s UV metodom. Za slijepu probu se koristi demineraliziranu vodu. Metoda je preuzeta iz Standard Methods for the examination of Water and Wastewater (***APHA, 2005***).

UV metoda je brz način mjerenja nitrata u otopini. Budući da i nitrati i organska tvar apsorbiraju pri valnoj duljini 220 nm, mjerenje se vrši i pri valnoj duljini 275 nm jer pri toj duljini nitrati ne apsorbiraju te se vrši korekcija apsorbancije.

4.4.2. Amonijak

10 ml pripremljenog uzorka stavljeno je u staklenu kivetu. Uzorku je dodan reagens Ammonia Salycylate Reagent Powder Pillow te je nakon 3 minute treskanja filtrata s reagensom dodan reagens Ammonia Cyanurate Reagent Powder Pillow. Uzorak je protrešen dok se reagens nije u potpunosti otopio i nakon toga je ostavljen da miruje 15 minuta da bi se mogle odviti reakcije između reagensa i amonijaka te je nakon toga izvršeno mjerenje.

Komponente amonijaka reagiraju sa klorom i nastaje monokloramin koji u reakciji sa salicilatom stvara 5-aminosalicilat. 5-aminosalicilat se oksidira u prisutnosti katalizatora natrijevog nitroprusida i nastaje plavo obojenje. Plava boja je maskirana žutom bojom reagensa u suvišku što rezultira zeleno obojenom otopinom. Rezultati su dobiveni mjerenjem pri valnoj duljini 655 nm. Metoda je prilagođena prema metodi koju je razvio ***Reardon et al. (1966).***

4.4.3. Fosfati

10 ml pripremljenog uzorka stavljeno je u staklenu kivetu. Uzorku je dodan reagens PhosVer 3 Phosphate Reagent. Dobivena otopina je protrešena dok se reagens reagens nije u potpunosti otopio i nakon toga je ostavljen da miruje 2 minute da bi se mogla odviti reakcija između reagensa i fosfata te je nakon toga izvršeno mjerenje pri valnoj duljini 880 nm.

Ortofosfati reagiraju s molibdatom u kiselom mediju i nastaje mješani fosfatno/molibdatni kompleks. Askorbinska kiselina reducira kompleks uz pojavu izrazito plave boje molibdena. Metoda je preuzeta iz Standard Methods for the examination of Water and Wastewater ***(APHA, 2005).***

4.4.4. Kloridi

10 ml pripremljenog uzorka stavljeno je u staklenu kivetu. Uzorku je dodan 1 ml reagensa Mercuric thiocyanate Solution i 0,5ml Ferric Ion Solution. Dobivena otopina je protrešena dok se reagensi nisu dobro pomiješali i nakon toga ostavljen da miruje 2 minute da bi se mogle

odviti reakcije između reagensa i klorida te nakon toga je izvršeno mjerenje pri valnoj duljini 455 nm. Metoda je prilagođena prema metodi koji su razvili ***Zall et al. (1956).***

Kloridi u uzorku reagiraju s živinim tiocijanatom te nastaje živin-klorid uz oslobađanje tiocijanatnog iona koji regira s ionom željeza i stvara narančasti kompleks željezo (III)-tiocijanata čija je koncentracija proporcionalan koncentraciji klorida.

$$\begin{aligned} &Hg(SCN)_2 + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2 + 2SCN^- \\ &Fe^{3+}SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^{2+} \end{aligned} \tag{1}$$

4.4.5. Sulfati

10 ml pripremljenog uzorka stavljeno je u staklenu kivetu. Uzorku je dodan reagens SulfaVer 4 Sulphate Reagent. Dobivena otopina je protrešena dok se reagens nije u potpunosti otopio i nakon toga je ostavljen da miruje da bi se mogle odviti reakcije izmedu reagensa i sulfata te je nakon toga izvršeno mjerenje na spektrofotometru. Metoda je preuzeta iz Standard Methods for the examination of Water and Wastewater ***(APHA, 2005).***

Sulfatni ioni u uzorku reagiraju s barijem iz reagensa i precipitiraju u formi barijevog sulfata. Mutnoća uzorka (turbiditet) je proporcionalna koncentraciji sulfata. Rezultati su dobiveni mjerenjem na UV/VIS spektrofotometru HACH Lange DR5000 pri 450 nm.

$$Ba^{2+} + SO_4^{\ 2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow \tag{2}$$

4.5. Odredivanje kapaciteta ionske izmjene metodom s amonijevim acetatom

Za mjerenje je potrebna 1 M otopina NH_4OAc koja je pripremljena otapanjem 77.08 g NH_4OAc u 1 L deionizirane vode. Vrijednost pH je namještena na 7.0 dodavanjem amonij-hidroksida ili octene kiseline.

U čašu s 10 g zrakosuhog tla dodano je 40 ml 1 M NH_4OAc. Uzorak je nakon toga promiješan na magnetnoj miješalici na najnižoj brzini 5 minuta i ostavljen da miruje 24 sata.

Prije filtriranja, uzorak je ponovno promiješan na magnetnoj mješalici 15 minuta te je nakon toga profiltriran kroz Büchnerov lijevak s filter papirom (plava vrpca) tako da je cjelokupni sadržaj čaše prebačen u lijevak i ispiran 4 puta sa po 30 ml 1 M NH_4OAc. Pritom je potrebno

paziti da se tlo ne isuši do kraja i raspuca. Filtrat je prebačen u tikvicu i nadopunjen do oznake s 1M NH_4OAc. Uzorci su čuvani u hladnjaku, a na njima se vrši mjerenje Al, Ca, Mg, K i Na.

4.6. Mjerenje metala u vodenoj otopini tla

U čašu s 10 g zrakosuhog tla dodano je 25 ml deionizirane vode. Uzorci su miješani 2 sata, centrifugirani na 4000 rpm te nakon toga profiltrirani preko plave vrpce da bi se uklonile krupnije nesedimentirane čestice. Prije same analize uzorci su profiltrirani i kroz mikrofiltar (0.22 µm). U tako pripremljenim uzorcima snimljeni su metali atomskim apsorpcijskim spektrometrom Perkin Elmer AAnalyst 800.

4.7. Ekstrakcija elemenata topljivih u zlatotopci

U čašicu od 50 ml odvagnuto je 2 g usitnjenog i prosijanog zrakosuhog tla te je uzorku dodano 15 ml HCl i 5 ml HNO_3. Uzorci su digerirani u vodenoj kupelji na temperaturi 50°C šest sati. Nakon hlađenja, uzorci su profiltrirani i razrjeđeni deioniziranom vodom do 50 ml. Na ovako pripremljenim uzorcima snimljeni su Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni i Zn u skladu s normom ***HRN ISO 11466 (1995).***

Metoda ekstrakcije metala zlatotopkom vrši se na uzorcima koji sadrže manje od 20% organskog ugljika. Zlatotopka neće u potpunosti otopiti sva tla što ovisi o podrijetlu tla i udjelu različitih tvari u njemu. Efikasnost ekstrakcije razlikuje se od elementa do elementa te se zato ekstrakcija zlatotopkom ne može opisati kao totalna.

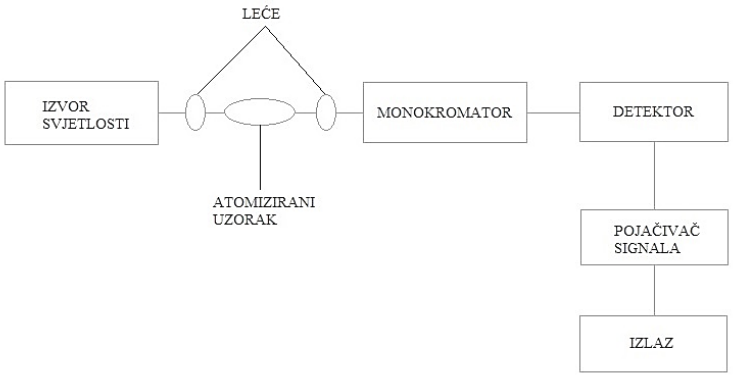
U tako pripremljenim uzorcima snimljeni su metali atomskim apsorpcijskim spektrometrom Perkin Elmer AAnalyst 800.

4.8. Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS)

Atomska spektroskopija je tehnika koja se široko primjenjuje za kvalitativno i kvantitativno određivanje više od sedamdesetak elemenata. Sve atomske spektroskopske metode se baziraju na atomizaciji uzorka, odnosno isparavanju i razgrađivanju uzorka uz nastanak atomske pare uzorka. Osjetljivost atomskih metoda se mjeri u miligramima, mikrogramima i nanogramina (ppt, ppm, ppb). Ovakve metode su brze i imaju visoku selektivnost ***(Skoog et al., 1999.)***

Zbog jednostavnosti, učinkovitosti i relativno niskih cijena, najčešće je primjenjivana metoda u atomskoj spektroskopiji, a koristi se za određivanje više od 60 elemenata. Za atomiziranje uzoraka se najčešće koristi plamen, a temperature koje se postižu sagorjevanjem smjese acetilen – zrak variraju od 2200 – 2400°C. Ne primjenjuje kontinuirani spektar zračenja nego izvore koji emitiraju linije zračenja istih valnih duljina kao što su one apsorpcijskog maksimuma uzorka.

Vodena otopina uzorka se raspršuje u obliku fine vodene prašine i miješa s plinovitim gorivom i oksidansom koji ga unose u plamen. Otapalo ispari u osnovnom području plamena, a fino razdijeljene čestice koje odlaze u područje sredine plamena koja je najtopliji dio plamena. U tom dijelu iz čvrstih čestica nastaju plinoviti atomi i elementarni ioni te se pobuđuju atomski emisijski spektri. Najčešće primjenjivan izvor zračenja je lampa sa šupljom katodom. Dio upadne svjetlosti koja prođe kroz uzorak apsorbiraju atomi određivanog elementa. Za svaki element koristi se odgovarajuća lampa, a koncentracija elementa u uzorku je proporcionalna apsorpciji zračenja **(slika 4.8.1)** ***(Skoog et al., 1999).***



Slika 4.8.1 Shematski prikaz dijelova AAS uređaja

Atomska emisijska spektroskopija vrlo je slična atomskoj apsorpcijskoj spektroskopiji. Osnovna razlika između ove dvije metode je da atomska emisijska spektroskopija ne koristi vanjski izvor zračenja nego pobuđeni ioni uzorka služe kako izvori zračenja. Najvažnija primjena atomske emisijske spektroskopije je u određivanju Na, Li, K i Ca ***(Skoog et al., 1999.).***

4.9. XRD analiza

Minerali glina su određeni metodom rendgenske difrakcije (XRD) na Prirodoslovno–matematičkom fakultetu u Zagrebu. Metoda rendgenske difrakcije na praškastom uzorku koristi se za kvantitativnu i kvalitativnu analizu materijala. Do difrakcije rendgenskih zraka, valne duljine λ koje padaju pod kutem θ na mrežne ravnine indeksa hkl, razmaknute za iznos d_{hkl}, dolazi samo ako je zadovoljen Braggov zakon:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3)$$

odnosno do difrakcije rendgenskih zraka će doći ako je razlika u hodu između zraka raspršenih na susjednim mrežnim ravninama jednaka cijelom broju valnih duljina.

Instrument detektira ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o kutu θ i bilježi u vidu rendgenograma. Kut θ ovisi o međumrežnom razmaku, a intenzitet zračenja ovisi o vrsti i položaju atoma u strukturi.

Uzorci su osušeni na zraku te zatim usitnjeni u ahatnom tarioniku. Takvim praškastim uzorkom napunjen je aluminijski nosač i snimljen je neorjentirani uzorak. Orijentirani uzorak se pripremi miješanjem uzorka u destiliranoj vodi kako bi nastala suspenzija. Frakciju manju od 2 mm iz suspenzije se nakapa na predmetno stakalce i ostavi da se posuši, a zatim se snimi orijentirani uzorak. Uzorci se snimaju sušeni na zraku, tretirani glikolom (4 sata na 60°C), žareni na 400°C i naposljetku žareni na 550°C. Pri ovakvim uvjetima tretiranja uzorka minerali glina imaju karakteristične maksimume koji nam omogućavaju da ih odredimo usporedbom sa snimljenim standardima.

4.10. Određivanje granulometrijskog sastava tla sijanjem i areometriranjem

Budući da je tlo skupina čestica (zrnaca) različitog oblika i veličine, granulometrijski sastav (raspodjela čestica tla po veličini, izražena u postotku mase) je vrlo važna osobina tla. Dominantna veličina zrna određuje se tako da se uzorak tla prosijava kroz sita različite veličine otvora, ostaci na sitima se važu i tako se odrede razredi promjera zrna izraženi u masama ***(Kvasnička & Domitrović, 2007).***

Postupci za određivanje granulometrijskog sastava su:

a) *sijanje* – za čestice veće od 0,06 mm;

b) *areometriranje* (sedimentiranje čestica u vodi) – za čestice manje od 0,06 mm;

c) *kombinirana analiza* – ako materijal sadrži i krupne i sitne frakcije.

Sijanje se provodi suhim ili mokrim postupkom, a za sijanje se koristi niz sita standardnih dimenzija.

Areometriranje je metoda određivanja granulometrijskog sastava materijala koji sadrži zrna manja od 0,06 mm (prah, glina). Budući da tako sitne čestice nije moguće sijati jer nisu vidljive prostim okom, veličina i postotak pojedinih frakcija određuju se indirektno, mjerenjem gustoće suspenzije u određenim vremenskim intervalima, primjenjujući tzv. Stokesov zakon:

$$v = \frac{\rho_s - \rho_w}{18 \cdot \eta} \cdot D^2 \tag{4}$$

gdje su:

v brzina padanja čestice,

D promjer istaloženog zrna,

η viskoznost vode na određenoj temperaturi,

ρ_s i ρ_w gustoće čestica i vode.

Stockesovim zakonom se definira brzina padanja zrnaca u mirnoj tekućini koja je veća što su čestice krupnije. Za mjerenje prolaza čestica koristi u gustoćama umjereni plovak – areometar (hidrometar) koji mjeri gustoću na dubini gdje pluta njegovo težište. Gustoća suspenzije se očitava na vratu areometra, na mjestu gdje vrat areometra izviruje iz vode ***(Kvasnička & Domitrović, 2007).***

Granulometrijski sastav tla je određen u Geotehničkom laboratoriju Geotehničkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u skladu s procedurom koju nalaže norma ***HRS CENISO/TS 17892-4 (2004).***

4.11. Obrada rezultata mjerenja

4.11.1. Multivarijatna statistička analiza

Primjena multivarijatinih statističkih metoda u analizi i interpretaciji podataka omogućava nam međusobnu korelaciju izmjerenih vrijednosti većeg broja varijabli na pojedinačnim uzorcima, a također omogućavaju i simultanu analizu velikog broja varijabli ***(Swan & Sandilands, 1995).***

Tijekom analize traži se poveznica između mjerenih varijabli ili uzoraka koji su uzeti na različitim lokacijama.

Razlikujemo dva tipa multivarijantne analize s obzirom na kriterije **(Brown, 1998):**

1. osjetljivost analize na odstupanje od normalne raspodjele
2. razlika u ciljevima analize: utvrđivanje povezanosti između mjerenih varijabli (*eng. R-mod*) ili pojedinih uzoraka/lokacija (*eng. Q-mod*).

4.11.1.1. Faktorska analiza glavnih komponenti (PCA) i faktorska analiza (FA)

Faktorska analiza *(eng. Factor analysis – FA)* i faktorska analiza glavnih komponenata *(eng. Principal component analysis – PCA)* se koriste za objašnjavanje odnosa između nekoliko varijabli istovremeno tj. daju nekoliko linearnih kombinacija promatranih varijabli. Na taj način moguće je pronaći jednostavnije odnose između varijabli te dobiti uvid u prikrivenu strukturu podataka ***(Suk & Kang-Kun, 1999).*** Nove varijable koje odražavaju te jednostavne odnose nazivaju se faktori i glavne komponente, a zadržavaju maksimalnu količinu informacija i prikazuju način na koji su varijable povezane. Faktorska analiza služi kao oruđe za smanjenje broja varijabli. Također, može služiti za ispitivanje obrazaca korelacija između varijabli.

Kod faktorske analize glavnih komponenti analizira se cjelokupna varijanca podataka, a cilj joj je dobiti nekoliko glavnih komponenata koje mogu objasniti najveći mogući dio ukupne varijance. Kod faktorske analize uzima se u obzir samo dio varijance koju svaka varijabla dijeli s drugim varijablama te se objašnjava struktura kovarijance ***(Brown, 1998).*** Ukratko, PCA analizira varijancu, a FA kovarijancu. Također, faktorska analiza za razliku od faktorske analize glavnih komponenti zahtjeva normalnu raspodjelu podataka ***(Rajčić, 2015).***

Povezanost faktora s izvornim varijablama izražava se matricom faktorskih opterećenja (*eng. factor loading*). Ona opisuje stupanj korelacije između faktora i varijabli. Početne vrijednosti faktorskog opterećenja koje se dobiva iz faktorske analize rijetko objašnjava strukturu varijabli na zadovoljavajući način. Stoga se provodi linearna transformacija prvotnih faktorskih opterećenja u novi skup zajedničkih faktora pomoću rotacije faktora.

Parametri koji se dobiju analizom su:

- komunalitet (*eng. communality*) – dio varijance objašnjen zajedničkim faktorima
- faktorska opterećenja (*eng. factor loading*)
- eigenvrijednosti (*eng. eigenvalue*) – dio varijance objašnjen pojedinim faktorima

- suma varijance – izražena kao ukupna eigenvrijednost predstavlja udio objašnjene varijance u ukupnoj varijanci.

4.11.1.2. Klaster analiza (eng. cluster analysis)

Klaster analiza (*eng. cluster analysis*) se koristi za grupiranje pojedinih varijabli ili uzoraka ovisno o sličnostima, odnosno razlikama u izmjerenim karakteristikama. Broj i karakteristike grupa nisu poznate prije analize već se dobivaju direktno iz podataka ***(Brown, 1998).***

Metoda hijerarhijskog grupiranja *(eng. hierarchical tree clustering)* kao rezultata daje grafički prikaz pojedinih skupina u obliku hijerarhijskog stabla ili dendrograma. Za procjenu razlika između skupina koristi se Wardova metoda koja se temelji na analizi varijance. Wardova metoda ima strog klasifikacijski zahtjev na temelju kojeg nastaju klasteri u kojima je udaljenost među pojedinim članovima najmanja moguća. Svaka hijerarhijska razina unutar dendrograma posljedica je stupnja homogenosti unutar jedne skupine. Mjera sličnosti među grupama je koeficijent udaljenosti čije se vrijednosti nalaze između 0 i ∞, gdje 0 predstavlja potpunu sličnost. Prilikom obrade podataka korištena je Pearsonova r udaljenost.

4.11.2. Korelacijska i regresijska analiza

Statistički postupak izračunavanja korelacije često se koristi prilikom obrade podataka u geologiji, hidrogeologiji i geokemiji. Korelacija predstavlja sukladnost vrijednosti dvaju skupina podataka te iskazuje stupanj povezanosti promatranih pojava. Upotreba koeficjenta korelacije ovisi o vrsti podataka, a najčešće se koriste Pearsonov i Spearmanov koeficjent korelacije.

Pearsonov koeficjent korelacije koristi se za varijable koje su u linearnom odnosu (točke se rasipaju oko ravne crte ili pravca) što se može očitati sa točkastog dijagrama (*engl. scatter diagram*). Označava se malim slovom r ili r_p, a vrijednosti mu se kreću između -1 i +1. Pozitivna korelacija označava sukladan rast oba skupa podataka, a u tom slučaju vrijednost koeficijenta korelacije je od 0 do 1. Ukoliko s porastom vrijednosti jedne varijable dolazi do pada vrijednosti druge varijable govorimo o negativnoj korelaciji, a vrijednost koeficjenta korelacije je u tom slučaju od – 1 do 0. Ukoliko je vrijednost koeficjent korelacije 0, ne postoji linearna povezanost varijabli.

Spearmanov koeficjent korelacije (rho ili r_s) koristi se kada raspodjela podataka odstupa od normalne raspodjele te kad postoje podaci koji značajno odstupaju od većine izmjernih (*engl. outliers*) ***(Udovičić et al., 2007)***

Za razliku od korelacijske analize, regresijskom analizom se pronalazi veza između jedne ovisne i jedne ili više neovisnih varijabli. Ako su u analizi samo dvije varijable radi se o jednostavnoj regresiji.

Koeficjent determinacije R^2 izražava jačinu linearne povezanosti i omjer je protumačenih i ukupnih odstupanja. Vrijednost mu se kreće od 0 do 1, a što je viši koeficjent determinacije model je reprezentativniji. Koeficijent determinacije računa se kvadriranjem koeficijenta korelacije **(tablica 4.11.1).**

Važno je biti svjestan da korelacija govori o povezanosti, a ne o uzročno posljedičnoj vezi među varijablama. Zato se korelacija u istraživanjima ponajprije treba koristiti za postavljanje hipoteza, a ne za njihovo testiranje.

Tablica 4.11.1. Chadockova ljestvica

R^2	r	Tumačenje
0	0	odsutnost veze
0,00-0,25	0,00-0,50	slaba veza
0,25-0,64	0,50-0,80	veza srednje jakosti
0,64-1	0,80-1	čvrsta veza
1	1	potpuna veza

4.11.3. Kriging

Kriging je jedna od geostatističkih metoda interpolacije, a imenovana je prema južnoafričkom inženjeru Krigeu koji ju je prvi upotrijebio 1951. godine prilikom procjene zaliha zlata u ležištima Witwatersrand formacije u južnoj Africi.

Procjena metodom kriginga koristi postojeće, kontrolne točke čiji se utjecaj izražava odgovarajućim težinskim koeficjentima uz zadovoljavanje određenih kriterija. Procjena mora biti nepristrana, a varijanca razlike između stvarnih i procijenjenih vrijednosti najmanja moguća što se još naziva i varijanca kriginga. Nakon procjene računa se i predviđena i stvarna greška čija se vrijednost tada uspoređuje s mjerenom vrijednošću na kontrolnoj točki koja se koristila

kao ulazni podatak. Sve to određuje pouzdanost procjene te kvalitetu odabranog prostornog modela ***(Malvić, 2005).***

4.11.4. PHREEQC

PHREEQC (verzija 3 za Windowse) je kompjuterski program namijenjen simulaciji kemijskih reakcija i procesa transporta u prirodnim i onečišćenim vodama, u laboratorijskim uvjetima ili u industrijskim procesima, a razvio se iz PHREEQE programa u Fortran programskom jeziku koji je nastao 1960. godine. Temelji se na ravnotežnom stanju vodenih otopina i minerala, plinova, krutih otopina, itd., a može izvoditi širok raspon geokemijskih proračuna niskotemperaturnih vodenih sustava. PHREEQC je napisan u programskom jeziku C i C++, a može računati specije i indekse zasićenosti, proračun ravnoteže masa i reakcija, simulirati 1D transport, miješanje otopina te inverzno modeliranje.

1D transport simulira disperziju i difuziju, kretanje otopine kroz medij s dvojnom poroznošću, multikomponentnu difuziju gdje kemijske vrste imaju individualne koeficjente difuzije ovisne o temperaturi, uz ionske tokove koji su modificirani da zadrže ravnotežu naboja tijekom transporta.

Inverzno modeliranje omogućava identifikaciju reakcija koje su odgovorne za određeni kemijski sastav voda duž puta tečenja ili u nekom vremenskom periodu.

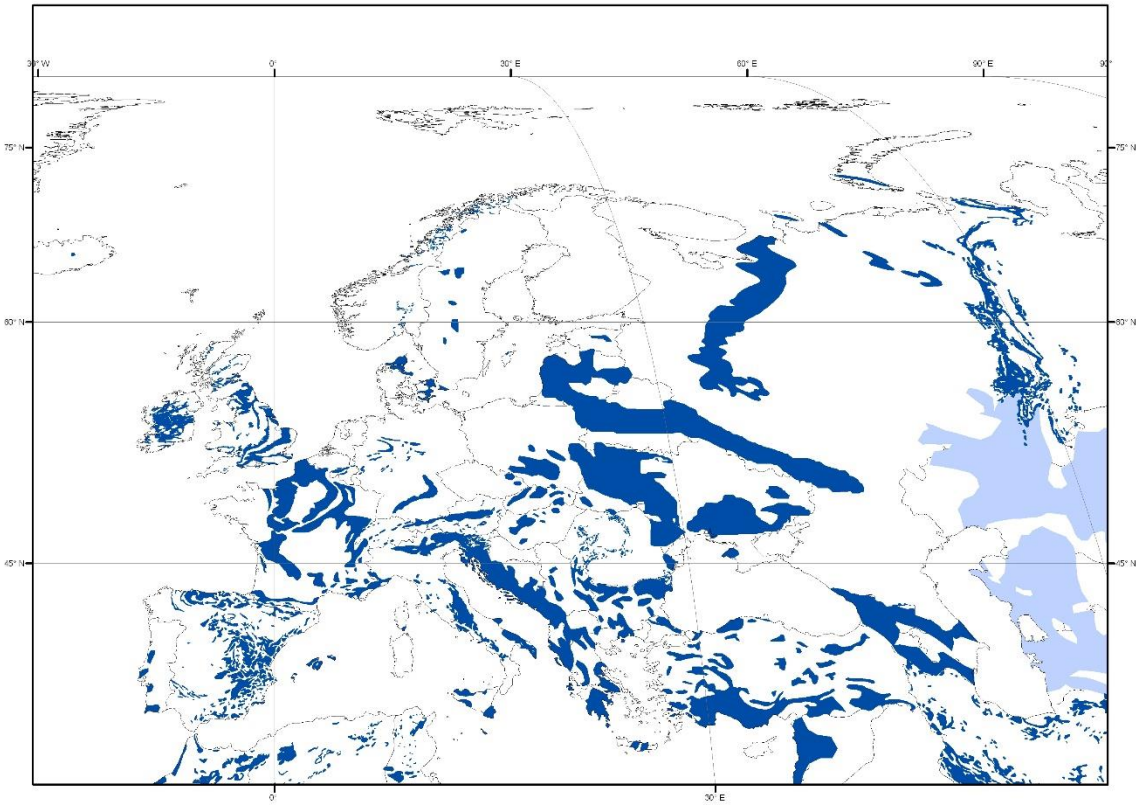
Baze podataka koje koristi program omogućavaju rješavanje niza reakcija koje utječu na sastav kišnice, porne vode, podzemne i površinske vode.

PHREEQC omogućava modeliranje sorpcije i desorpcije pomoću dva modela. Prvi se temelji na bazi podataka o kompleksiranja teških modela i ferihidrita koju su ***1990.*** oformili ***Dzombak & Morel***, a drugi je CD-MUSIC (*engl. charge distribution multisite complexation*) koji omogućava višestruka mjesta vezivanja za svaku površinu.

5. OBILJEŽJA KRŠA

5.1. Opća obilježja krša

Područja izgrađena od karbonatnih stijena u svijetu zauzimaju oko 25 % ***(LaMoreaux et al., 1997)***, a u Europi oko 35 % ukupne površine **(slika 5.1.1).** Krški vodonosnici bitan su izvor pitke vode. Približno 25 % svjetske populacije koristi vodu iz krških vodonosnika, posebno u Aziji, na području Mediterana i u Sjedinjenim Američkim Državama ***(Beynen et al., 2012)***, a njihov udio u vodoopskrbi pojedinih zemalja penje se i do 50 %.



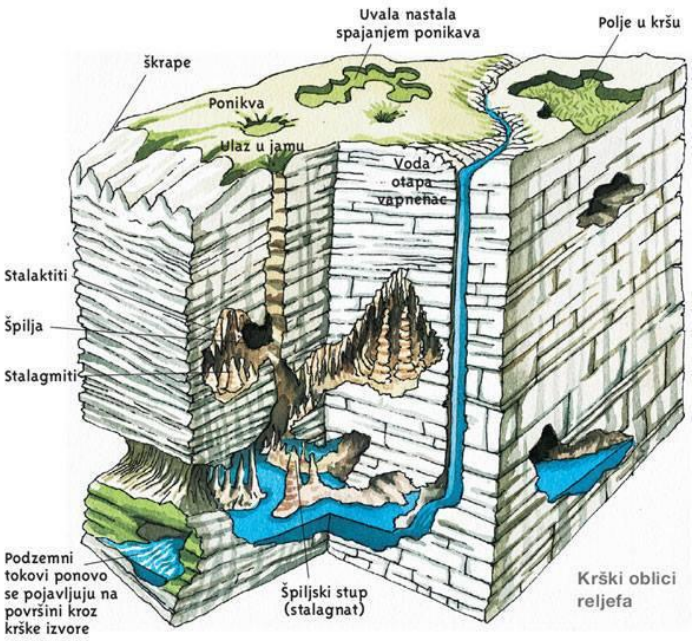
Slika 5.1.1. Raspodjela krških područja u Europi
(preuzeto s: http://web.env.auckland.ac.nz/our_research/karst/)

Krška područja su izrazito heterogena. Radi lakšeg razumijevanja, krš možemo zamisliti kao mrežu kanala dobre permeabilnosti unutar velikog volumena stijena niske permeabilnosti. Krš je otvoreni sustav u koji voda ulazi, zadržava se određeno vrijeme te na drugom mjestu izlazi. Voda u krško podzemlje može ulaziti i izlaziti difuzno i koncentrirano. Čak 75 % vode se može infiltritrati u podzemlje dok ostatak ispari ili otječe površinom. Voda u kršu može otjecati podzemno ili površinski. Površinski tokovi su zbog same građe i karakteristika krškog terena vrlo rijetki dok se pravo bogatstvo voda krije u krškom podzemlju. Prilikom infiltracije u

podzemlje voda se procjeđuje kroz vadoznu, nesaturiranu zonu nakon čega prelazi u povremeno zasićenu, epifreatsku zonu i u konačnici dolazi do vodnog lica gdje ulazi u zasićenu, freatsku zonu **(slika 5.1.2).**

Veliki dio vode se infiltrira u podzemlje direktno bez prijašnjeg zadržavanja onečišćenja kao što bi to bio slučaj u vodonosnicima s međuzrnskom poroznošću. Postotak koncentrirane infiltracije raste s porastom prihranjivanja, te na taj način kvaliteta vode može biti dobra pri niskim razinama vode u podzemlju ***(Doerflinger et al., 1999)***.

Razvoj Geografskog informacijskog sustava (GIS) olakšao je prostorno predočavanje te modeliranje kretanja onečišćenja kao i određivanje ranjivosti podzemne vode.



Slika 5.1.2. Shematski prikaz krškog podzemlja
(preuzeto s: https://denissinger.wordpress.com/2015/02/28/krski-oblici-reljefa/)

Krški reljef i njegovi karakteristični oblici nastaju procesom okršavanja u kojem, uz tektoniku, bitnu ulogu ima voda, točnije njezin kemijski sastav. Karbonatne stijene su vrlo osjetljive na kemijsko trošenje pa u kontaktu s vodom dolazi do otapanja karbonatnih minerala i postupno do nastajanje specifičnih krških površinskih i podzemnih oblika te hidrogeoloških pojava koje se uz njih vežu.

Glavna mineralna komponenta karbonatnih stijena je kalcit. Kalcit je karbonatni mineral čija topljivost ovisi o količini otopljenog CO_2 u vodi. Uz karbonatnu kiselinu, na agresivnost vode utječu i anorganske kiseline, koje mogu dospjeti u vodu kišnicom, te organske huminske

kiseline, koje nastaju procesima razgradnje biogenih tvari. Otapanje karbonatnih stijena može se opisati kemijskom jednadžbom:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3 + H_2CO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad (5)$$

Prirodne vode u kršu u svom kemijsko sastavu imaju otopljene plinove, glavne ione, mikroelemente i organske tvari. Najčešći otopljeni plinovi u krškim vodama su O_2 i CO_2, ali i neki drugi. Ugljikov dioksid (CO_2) u vodu može dospjeti apsorpcijom iz atmosfere i oksidacijom organskih tvari. Glavni anioni su hidrogenkarbonati, karbonati, kloridi i sulfati, a u manjim koncentracijama hranjive soli dušika i fosfora, fosfati, nitrati i nitriti. Glavni kationi su kalcij, magnezij, natrij i kalij, vodikovi ioni, a u odgovarajućim uvjetima i željezo(II), mangan(II), amonijev ion i drugi. U mikroelemente se svrstavaju neki halogeni elementi, teški metali i radioaktivni elementi. Mikroelementi mogu ući u sastav voda otapanjem minerala karbonatnih i nekarbonatnih stijena ili kao posljedica ljudske djelatnosti. Organska tvar u prirodnim vodama može biti produkt metabolizma organizama ili raspadanja organske materije nakon njihova uginuća. Organske tvari u vodi mogu biti i posljedica onečišćenja tehnološkim ili komunalnim otpadom ***(Levačić, 1997; Appelo & Postma, 1993).***

5.2. Tlo u kršu

Tlo, kao dio kopnenih ekosustava, jedan je od najdragocjenijih resursa i bitna komponenta čovjekovog okoliša. Bez čistog i zdravog tla nema proizvodnje hrane. Tlo također služi kao spremište hranjiva za biljke i oborinske vode. Djeluje kao filter, pufer, štiti podzemnu vodu i obnavlja njen prirodni sastav.

Bogunović & Bensa (2005) tlo definiraju kao „prirodno povijesno tijelo i rastresiti medij nastao iz čvrste ili rastresite stijene pod utjecajem pedogenetskih čimbenika (faktora) matičnog supstrata, klime, flore i faune, te reljefa i u različitim vremenskim razdobljima pod utjecajem procesa pedogeneze i to trošenja, stvaranja i razgradnje organske tvari sa sintezom humusa, tvorbom sekundarnih minerala i organomineralnih tvari, njihovom razgradnjom, te različitim oblicima migracije".

Važna uloga tla u kršu je pročišćavanje voda prije nego dospiju do freatske zone. Tlo je i zona akumulacije, transformacije, retardacije i razrijeđenja potencijalne onečišćujuće tvari. Obzirom da se krška polja poljoprivredno iskorištavaju postoji povećani unos teških metala i nutrijenata u okoliš. Onečišćivala nošena vodom koja se procjeđuju kroz tlo mogu biti adsporbirana na

površinu tla, vezana na minerale glina, precipitirati ili se dalje kretati kroz tlo. Učinkovitost tla da štiti podzemne vode od onečišćenja ovisi o njegovoj debljini i sastavu, ali i o drugim svojstvima poput pH i pH_{KCl} vrijednosti, kapacitetu ionske zamjene i sadržaju minerala glina.

Tlo je izrazito dinamičan višefazni sustav, podložan kratkoročnim fluktuacijama, kao što su promjene u količini vlage, pH i redoks potencijalu. U tlu je najzastupljenija čvrsta faza koja čini oko 50 % mase (45 % mineralne tvari i 5 % organske tvari). Ostatak čine tekuća faza (porna voda tla) i plinovita faza čiji odnos nije konstantan budući da ovisi o vlažnosti. Tlo sadrži produkte otapanja stijena te razgradnje biljnih i životinjskih organizama. Tlo nastaje kao rezultat dugotrajnih procesa promjene matičnog supstrata. Međudjelovanjem mineralnih i organskih tvari uz neposredno sudjelovanje živih organizama nastaje složeni kompleks spojeva koje nalazimo u tlu. Po svom prosječnom kemijskom sastavu tlo se znatno razlikuje od prosječnog sastava litosfere.

Minerali koji ulaze u sastav tla dijele se na primarne i sekundarne. Primarni minerali vezani su pretežito uz magmatske i metamorfne stijene, dok sekundarni minerali nastaju od primarnih pod utjecajem fizičkih, kemijskih i bioloških čimbenika te čine najveći i najvažniji dio mineralne tvari čvrste faze. Budući da primarni minerali nisu postojani podliježu postupnom razlaganju pod utjecajem vode, kisika i organskih kiselina. Osnovne reakcije pri kemijskom razlaganju minerala su: hidratacija, hidroliza, otapanje i reakcije oksidacije i redukcije.

Nastanak tla uvelike ovisi o tipu matične stijene, ali poznato je da je sveukupni proces nastanka pedosfere iz mezozojskih karbonatnih stijena vrlo spor, a količina trošenja vrlo mala. Za nastanak debljih slojeva tla, kao što su crvenice, kalkokambisoli i luvisoli, na vapnencu bili su potrebni milijuni godina. Različitost pri trošenju i stvaranju rastresitog medija uvjetuje kompleksne građe kombinacija elementarnih jedinica tla u prostoru što ima za posljedicu sveukupnu vrijednost pedosfernog sloja u krškom reljefu. Pritom reljef igra pasivnu ulogu u nastanku tla. Reljef utječe na preraspodjelu tvari i energije, što znači da će utjecati na intenzitet spiranja, premještanja, navlaživanja te na raspored vegetacije kao aktivnog čimbenika u prostoru. ***(Bogunović & Bensa, 2005).***

Na karbonatnom terenu južne Dalmacije razvile su se dvije glavne skupine tla – crvenice (terra rossa) ili kromatski kambisoli te rendzine i molični leptisoli ***(Miko et al., 2001).*** Crvena tla su prema Munsellovoj klasifikaciji tla sa tonom crvenijim od 5YR i bojom iznad 5 ***(Yaalon, 1997).*** Crvena tla se razvijaju u mediteranskoj klimatskoj zoni koju karakterizira veća količina padalina u hladnijem dijelu godine te sušna razdoblja u toplijem dijelu godine. Veća količina

oborina uzrokuje hidrolitičko trošenje silikatnih minerala te nastanak 2:1 minerala glina, otapanje vapnenaca i drugih karbonatnih stijena koje su raširene na mediteranskom području. Jedna od bitnih karakteristika podzemlja krša je postojanje glinovite ispune nastale od izluženih mineral gline iz površinskog pokrova okršenih stijena.

Karstifikacijom terena tijekom dugog perioda na području Dugopolja nastalo je tipično krško polje čije je dno prekriveno najmlađim, kvartarnim naslagama - zemljom crvenicom te nanešenim materijalom.

Crvenica (t*erra rossa*) je crveni glinoviti do siltozno-glinoviti materijal nastao na karbonatnim stijenama čija debljina može varirati od nekoliko centimetara do nekoliko metara. ***(Durn, 2003).*** Ovaj tip tla osobito je široko rasprostranjen na Mediteranu. Karakteristična crvena boja posljedica je rubifikacije. Rubifikacija nastaje kao posljedica dugih sušnih perioda. Željezoviti minerali nastali trošenjem se precipitiraju u obliku slabo kristaliničnih ferihidrata ili sitnozrnatog hematita koji oblažu čestice glina ili druga zrna u supstratu tla. Smeđi getit ne može direktno prijeći u crveni hematit za razliku od ferihidrita ***(Yaalon, 1997).***

Pojam „*terra rossa*“ za crvena tla nastala od vapnenaca možemo pronaći u nekoliko različitih klasifikacija tla. Crvenica, prema Hrvatskoj klasifikaciji tala, pripada odijelu automorfnih tala i klasi kambičnih tala. Genezu automorfnih tala obilježava vlaženje isključivo atmosferskim taložinama uz slobodnu perkolaciju infiltrirane vode ***(Škorić, 1986).***

Danas se većina autora slaže da je crvenica poligenetsko reliktno tlo nastalo tijekom tercijara i/ili vrućih i vlažnih perioda kvartara ***(Durn, 1999).*** U pojedinim izoliranim krškim terenima crvenica se razvila isključivo iz netopljivih ostataka vapnenaca i dolomita, ali njezin nastanak češće uključuje više roditeljskih materijala (prašina eolskog porijekla, vulkanski materijal ili sedimentne klastične stijene koje su dospjele na karbonatni teren različitim mehanizmima transporta ***(Durn, 2003).***

Mineralni sastav crvenice može biti varijabilan. U Sinjskom polju, tipičnom primjeru krškog polja, crvenica je glinovito do siltozno-glinovito tlo sa vrlo malim udjelom pijeska (< od 2 %). Sastoji se od kvarca, plagioklasa, K-feldspata, tinjaca, kaolinita, klorita, vermikulita, miješanoslojnih glina, hematita, getita, bemita i amorfnih anorganskih spojeva ***(Miko et al, 1999)***. Također može sadržavati i široki spektar elemenata (Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Na, Pb, Sr) potencijalno opasnih za okoliš. pH vrijednost crvenice je blago bazična do neutralna i posjeduje visok sadržaj izmjenjivih iona Ca i Mg.

5.3. Koncept ranjivosti podzemnih voda

5.3.1. Općenito o ranjivosti podzemnih voda

Pojam ranjivosti podzemne vode na onečišćenje (*eng. vulnerability of groundwater to contamination*) uveo je ***1968. Margat***. Koncept ranjivosti temelji se na pretpostavci da fizičke osobine okoliša pružaju određenu prirodnu zaštitu podzemnoj vodi od ljudskog utjecaju i unosa onečišćenja u potpovršinski okoliš. Ranjivost je relativno, nemjerljivo i bezdimenzijsko svojstvo, a razlikujemo prirodnu i specifičnu ranjivost ***(Vrba & Zaporozec, 1994).***

5.3.2. Prirodna ranjivost

Prema ***Zwahlenu (2004)*** prirodna ranjivost (*eng. intrinsic vulnerability*) podzemne vode uzima u obzir geološke, hidrološke i hidrogeološke osobine područja neovisno o svojstvima onečišćivala i načinu onečišćenja dok specifična ranjivost (*eng. specific vulnerability*) uz prirodnu ranjivost uzima u obzir svojstva svakog pojedinog onečišćivala.

Osnovni parametri koji se uzimaju o obzir tijekom modeliranja prirodne ranjivosti su infiltracija, osobine tla te karakteristike saturirane i nesaturirane zone. Prirodna ranjivost se odnosi na rizik povezan uz difuzne izvore onečišćenja, a za razliku od specifične ranjivosti uzima u obzir sve tipove onečišćenja ***(Doerflinger et al., 1999).***

Koncept ranjivosti podzemne vode primjenjiv je na vodonosnike s međuzrnskom poroznošću i na krške vodonosnike, no zbog specifičnosti krša važno je razviti koncept koji uzima u obzir prirodu krša. Do danas je to napravljeno razvojem 2 tipa modela: metode razvijene za krš npr. EPIK i metode primjenjive za sve tipove vodonosnika koje pružaju i metodološki alat za krš npr. PI. Svrha kartiranja ranjivosti je odrediti najranjivija područja i posebno ih zaštiti ***(Goldscheider, 2005).***

U velikom broju zemalja karte ranjivosti se rade za velika područja. Prema ***Doerflingeru et al. (1999)*** EPIK je prva metoda koja predlaže kartiranje ranjivosti krških sustava za pojedine slivove što omogućava određivanje zaštitnih zona podzemne vode. Prirodna ranjivost također daje maksimalan iznos nepristranih informacija u cilju određivanja zaštitnih zona.

Beynen et al. (2012) predlažu novu metodu modeliranja ranjivosti i uvodi pojam Indeksa ranjivosti krškog vodonosnika (*eng. Karst aquifer vulnerability indeks – KAVI*) koji objedinjuje

geofizičke osobine prostora i ljudsku komponentu u određivanju ranjivosti podzemnih voda pritom koristeći GIS kao glavni alat.

Ranjivost krških voda je funkcija procesa vezanih uz maseni transport te procesa vezanih uz zadržavanje onečišćenja (degradacija i adsorpcija). Tim procesima upravljaju određeni fizikalni parametri (molekularna difuzija, kapacitet sorpcije, itd.) te parametri toka (uglavnom polje brzina toka). U krškim sustavima polje brzina tečenja je vrlo varijabilno zbog velikih razlika u permeabilnosti pojedinih područja. Potrebno je određeno vrijeme da bi procesi degradacije i/ili adsorpcije postali učinkoviti pa ranjivost krških voda prvenstveno ovisi o vremenu zadržavanja i brzini toka kroz sustav ***(Doerflinger et al., 1999)***.

Prilikom modeliranja ranjivosti važno je uzeti u obzir specifičnosti krša ***(Zwahlen, 2004).*** Svako krško područje ima individualne karakteristike budući da su krški sustavi heterogeni i anizotropni što otežava interpolaciju i ekstrapolaciju. Krš ima dvostruku poroznost (pukotine i disolucijski kanali) i vrlo često trostruku poroznost zbog prisutnosti matriksa (ispune pukotinskih prostora i kavernoznih šupljina). Prihranjivanje se vrši difuzno procijeđivanjem kroz tlo ili direktnom infiltracijom kroz ponore. Krške sustave karakterizira brza i snažna hidraulička reakcija na hidrološke događaje, a vremenske varijacije razine podzemne vode mogu biti i nekoliko desetaka metara. Slivno područje je vrlo često ekstremno veliko s hidrauličkim vezama na velikim udaljenostima. Razvodnicu je ponekad teško odrediti i često prostorno varira u vremenu (zonarna razvodnica), a slivovi se često preklapaju. Također, treba očekivati postojanje epikrške zone koja služi kao spremište vode te koncentrira tečenje podzemne vode.

Hidraulička i mineraloško – geokemijska svojstva karbonatnih vodonosnika najviše utječu na na mobilnost i ponašanje onečišćivala ***(Zwahlen, 2004).*** Krš karakterizira dvojna permeabilnost – kroz kanale se odvija brzo tečenje, a kroz pukotine sporije. Postotak difuznog toka je značajan parametar retardacije i razrijeđenja prilikom modeliranja specifične ranjivosti. Karbonatni medij ograničava mobilnost reaktivnih onečišćivala, pogotovo fosfata i teških metala. Gline nalazimo u pokrovnim tlima (rezidualne gline), nekrškim pokrovnim formacijama (geološke gline) i u detritičnim sedimentima u nesaturiranoj i saturiranoj sredini. Organska tvar ima svrhu adsorpcije organskih onečišćivala te formiranja liganda s metalima. Redoks potencijal (Eh) je uglavnom visok zbog dobre aeriranosti krškog podzemlja. U ovim uvjetima može doći do precipitacije teških metala, oksidacije organske tvari i dušikovih vrsta. U kršu mogu postojati i

reduktivni uvjeti tijekom kojih dolazi do mobilizacije metalnih oksida i hidroksida te redukcije dušika. Porastom temperature može doći do ubrzanja određenih kemijskih reakcija.

Metode procjene ranjivosti trebaju uzeti u obzir svojstva koja kontroliraju vrijeme pronosa onečišćivala od izvora onečišćenja do cilja (podzemne vode), koncentraciju onečišćivala te trajanje onečišćivala na cilju (podzemnoj vodi). Vrijeme pronosa onečišćivala ovisi o permeabilnosti, efektivnoj poroznosti, hidrauličkom gradijentu i debljini slojeva duž toka podzemne vode. Koncentracija onečišćivala ovisi o kapacitetu razrijeđenja unutar vodonosnika te o omjeru infiltracije i otjecanja.

5.3.3. Specifična ranjivost

Prirodna ranjivost uzima u obzir advekciju, hidrodinamičku disperziju i razrjeđenje te hipotetski konzervativne i perzistentne tvari, no u prirodi svako onečišćivalo ima određena karakteristična svojstva i njegova sudbina u krškom vodnom sistemu ovisi o nizu fizičkih, kemijskih i bioloških procesa: adsorpciji, kationskoj izmjeni, filtraciji, sedimentaciji, biodegradaciji, oksidaciji i redukciji, kompleksaciji, precipitaciji, volatilizaciji kao i raspadu ***(Zwahlen, 2004).*** Tijekom transporta na onečišćivalo može utjecati niz procesa razrjeđenja (retardacijski ili degradacijski procesi). Retardacija ne može smanjiti količinu onečišćivala, ali daje dodatno reakcijsko vrijeme koje omogućava degradacijske procese. Degradacija je trajni gubitak onečišćivala iz vodenog medija.

Osnova za izradu karte specifične ranjivost je karta prirodne ranjivosti, ali karte specifične ranjivosti sadrže više podataka te daje detaljniji prikaz migracije onečišćivala. Karte specifične ranjivosti mogu predstavljati samo jedno ili skupinu onečišćivala sličnog ponašanja zbog heterogenosti svojstva slojeva i varijabilnosti onečišćenja. Za modeliranje specifične ranjivosti osnovni parametri su vrijeme putovanja onečišćivala kroz nesaturiranu zonu i vrijeme zadržavanja u vodonosniku, kapacitet razrjeđenja onečišćivala prilikom prolaska kroz tlo, stijenu ili vodu s obzirom na njegova svojstva ***(Vrba & Zaporozec, 1994).***

Glavna svojstva tla i nevezanog potpovršinskog sedimenta koja utječu na specifičnu ranjivost su: sadržaj organske tvari, sadržaj i sastav glina, kapacitet izmjene kationa, sadržaj Fe, Mn i Al-oksida i hidroksida, sadržaj karbonata, granulometrijski sastav, pH, redoks potencijal i temperatura ***(Zwahlen, 2004).***

5.3.4. Svojstva onečišćivala i vezani procesi

Procesi razrjeđenja ovise o svojstvima onečišćivala kao što su: topljivost, koeficijent razdjeljenja, viskoznost, vrijeme poluraspada, standardni redukcijski potencijal, konstante ravnoteže, tlak para, gustoća i veličina čestica te cijeli niz biokemijskih procesa ***(Zwahlen, 2004)***. Onečišćivala koja nalazimo u krškim vodama mogu biti anorganska i organska. S obzirom na porijeklo, anorganska onečišćivala mogu biti posljedica prirodnih čimbenika ili ljudskog djelovanja, a najvažniji procesi koji utječu na njih su specijacija, oksidacijsko-redukcijski procesi, disolucija/precipitacija i procesi sorpcije. Ljudska aktivnost je izvor različitih unosa u krške vodene sustave, npr. dušik i fosfor iz organskih i mineralnih gnojiva i otpadnih voda, teški metali iz rudarstva, industrije, s prometnica, radioaktivni elementi, itd. ***(Zwahlen, 2004).***

5.3.5. Metode modeliranja ranjivosti – COP

U svijetu je do danas razvijen čitav niz metoda za modeliranje prirodne ranjivosti. Iako sve polaze od istog koncepta, paralelna primjena više metoda na istom području ukazuje na značajne razlike u rezultatima. Da bi se to izbjeglo i metodologija ujednačila u okviru framework programa COST Action 620 razvijen je i predložen Europski pristup procjene ranjivosti. Važno je naglasiti da Europski pristup nije metoda, već samo skup smjernica pomoću kojih je omogućeno razviti metodologiju prilagođenu području istraživanja, a opet usklađenu s osnovnim konceptom ranjivosti. On predlaže korištenje tri osnovna parametra za procjenu ranjivosti resursa - vodonosnika (*eng. resource vulnerability maps*): svojstva naslaga iznad vodnog lica (O faktor), koncentriranje toka (C faktor) i oborine (P faktor). Za procjenu ranjivosti izvora podzemne vode (*eng. source vulnerability maps*) bitan je i dodatni K-faktor (faktor razvoja krške mreže) koji opisuje kretanje podzemne vode u saturiranom dijelu vodonosnika.

COP metoda je razvijena u okviru europskog COST Action 620 projekta i potpuno je konceptualno i terminološki usklađena sa smjernicama Europskog pristupa procjene ranjivosti krških vodonosnika. Sama metoda uzima u obzir tri osnovna faktora ranjivosti: C, O i P. Metoda uzima u obzir i karakteristična svojstva krša, kao što su ponori (preko C faktora) te drugi krški oblici koji smanjuju zaštitna svojstva slojeva iznad vodnog lica (O faktor). Faktor P uzima u obzir prostornu i vremensku raspodjelu padalina koje se smatraju glavnim načinom ulaska onečišćivala u podzemlje.

Prednost COP metode je u njezinoj primjenjivosti na različite klimatske uvjete i različite tipove krških vodonosnika (sustava s dominantnim kanalskim ili difuznim tečenjem). Jedina je metoda koja ima detaljno razrađenu metodologiju procjene specifičnog faktora S za procjenu specifične ranjivosti vodonosnika.

Konvencionalnim metodama (DRASTIC, AVI, GOD, SINTACS) moguće je razlikovati stupnjeve ranjivosti u regionalnim razmjerima gdje postoji razlika u litologiji, ali su manje učinkovite ako se primjene u krškim vodonosnicima jer ne uzimaju u obzir specifičnosti krša ***(Vías et al., 2006).***

O – faktor pokrovnih naslaga *(eng. overlaying layers)* uzima u obzir zaštitna svojstva pokrova vodonosnika, njegova fizička svojstva te debljinu slojeva iznad saturirane zone. ***Daly et al. (2002)*** su predložili podjelu u 4 sloja: topsoil, subsoil, nekarbonatna stijena i nesaturirana krška stijena. U predloženom modelu COP metode bitnu hidrogeološku ulogu igraju samo 2 sloja: tlo (*eng. soil*) – O_S i litološki slojevi nezasićene zone - O_L. O - faktor je zaštitni faktor u smislu onečišćenja vodonosnika **(slika 5.3.1).**

Podfaktor tla Os uzima u obzir biološki aktivni dio podzemlja u kojem se događaju procesi razrijeđenja/zadržavanja te se posljedično moraju uzeti u obzir kod izrade karte ranjivosti. Nekoliko je parametara koji su bitni kod procjene podfaktora tla: tekstura, raspodjela veličine zrna te debljina tog sloja. Upravo je debljina tla faktor koji u mediteranskom području najviše varira.

O - FAKTOR (Faktor pokrovnih naslaga)

O_S - Utjecaj tla

I	
Glinovito tlo	>30% gline
Praškasto tlo	>70% praha
Pjeskovito tlo	pijesak>70% glina ≤15%
Ilovača	ostatak

II		Tekstura				
		Glinovita	Praškasta	Ilovasta	Pjeskovita	
Debljina	>1.0m	5	4	3	2	→ O_S
	0,5-1m	4	3	2	1	
	<0,5m	3	2	1	0	

Slika 5.3.1. Prikaz određivanja O_s faktora (prema: Vias et al, 2006)

Podfaktor litologije O_L je odraz kapaciteta zadržavanja svakog pojedinog sloja unutar nezasićene zone. Kriterij procjene za njegovu kvantifikaciju je tip stijene što definira hidrogeološke karakteristike kao što su efektivna poroznost i hidraulička vodljivost. Također je bitan i stupanj razlomljenosti (ly) te debljina svakog pojedinog sloja (m) te bilo koji ograničavajući uvjeti (cn). Sumiranjem produkata množenja debljine i litologije svakog

pojedinog sloja dobije se indeks koji je povezan sa zaštitom tzv. indeks sloja (Layer index = Σ(ly*m)) **(slika 5.3.2).**

O_L - utjecaj litologije

III	
Litologija i razlomljenost	L_Y
Gline	1500
Prahovi	1200
Lapori, kompaktni metapeliti i magmatske stijene	1000
Laporoviti vapnenci	500
Raspucani metapeliti i magmatske stijene	400
Kompaktni ili čvrsto vezani konglomerati i breče	100
Pješčenjaci	60
Raspucani ili slabo vezani konglomerati i breče	40
Pijesci i šljunci	10
Propusni bazalti	5
Raspucane karbonatne stijene	3
Okršene stijene	1

IV	
Indeks sloja	Vrijednost
0-250	1
250-1000	2
1000-2500	3
250-10000	4
>10000	5

V	
Stupanj zatvorenosti vodonosnika	Vrijednost
Zatvoreni	2
Poluzatvoreni	1,5
Otvoreni	1

→ Ly

↓ Cn

INDEKS SLOJA = ∑(Ly · m)

m-debljina svakog pojedinog sloja

O_L = VRIJEDNOST INDEKSA SLOJA · Cn

Slika 5.3.2. Prikaz određivanja O_L faktora (prema: Vias et al, 2006)

Koncept dodavanja slojeva preuzet je iz AVI i PI metoda. Parametar cn je težinski koeficijent za indeks sloja sličan GOD i PI metodi. Vrijednosti pripisane cn parametru daju najvišu vrijednost zaštite zatvorenim vodonosnicima dok na otvorene vodonosnike ovaj parameter nema utjecaja. Kapacitet zadržavanja povećava sumu zaštitnih slojeva. Na taj način rezultat dobiven za O faktor je rezultat zbrajanja podfaktora tla O_S i litologije O_L **(slika 5.3.3).** Najniže vrijednosti O-faktora odgovaraju područjima gdje karbonatni materijal izlazi na površinu i gdje je tlo slabo razvijeno ili ga uopće nema. Veće vrijednosti zaštiti (manja ranjivost) proizlazi iz niže permeabilnosti slojeva te prisutnosti tla.

FAKTOR **O = O_S + O_L**

VI	
FAKTOR **O**	STUPANJ ZAŠTITE
1	vrlo niska
2	niska
2 - 4	srednja
4 - 8	visoka
8 - 15	vrlo visoka

Slika 5.3.3. Prikaz određivanja O faktora (prema: Vias et al, 2006)

C - faktor koncentracije toka (*eng. concentration of flow*) je redukcijski faktor zaštite te ovisi o udaljenosti od koncentriranih tokova (rijeke, ponori), nagibu terena (reljef) i vegetaciji (land use). C faktor procjenjuje se za dva scenarija prihranjivanja vodonosnika:

a) scenarij 1 – zona koncentriranog prihranjivanja vodonosnika kroz ponore gdje se faktor C izračunava kao umnožak triju podfaktora: udaljenost od ponora (dh), udaljenost od površinskog toka koji ponire (ds) te podfaktor kombinacije nagiba terena i vegetacije (sv) **(slika 5.3.4).**

SCENARIJ 1

ZONA PRIHRANJIVANJA KROZ PONORE

Udaljenost do ponora (dh)

VII

Udaljenost do ponora (m)	**dh**
≤ 500	0
500 - 1 000	0,1
1 000 - 1 500	0,2
1 500 - 2 000	0,3
2 000 - 2 500	0,4
2 500 - 3 000	0,5
3 000 - 3 500	0,6
3 500 - 4 000	0,7
4 000 - 4 500	0,8
4 500 - 5 000	0,9
> 5 000	1

Udaljenost do ponornice (ds)

VIII

Udaljenost do ponornice (m)	**ds**
< 10	0
10 - 100	0,5
> 100	1

Nagib i vegetacija (sv)

IX

NAGIB	VEGETACIJA	**sv**
≤ 8 %	nema	1
8 - 31 %	mnogo	0,95
	malo	0,9
31 - 76 %	mnogo	0,85
	malo	0,8
> 76 %	nema	0,75

C = dh · ds · sv

Slika 5.3.4. Prikaz određivanja C faktora za scenarij 1 (prema: Vias et al., 2006)

b) scenarij 2 – ostatak područja s difuznim prihranjivanjem gdje faktor C predstavlja umnožak podfaktora (sf) i (sv). Podfaktor (sf) se procjenjuje na temelju propusnosti površinskih naslaga i prisutnosti krških obilježja. Podfaktor (sv) kombinacija je utjecaja nagiba terena i vegetacije, ali za scenarij 2 ima obrnute vrijednosti nego za scenarij 1 **(slika 5.3.5).**

SCENARIJ 2

OSTATAK PODRUČJA

Površinske značajke (sf)

X		Površinske naslage		
		Nema	Propusne	Nepropusne
Obilježja krša	Razvijen krš	0,25	0,5	0,75
	Slabo razvijeni ili disolucijski krš	0,5	0,75	1
	Pukotinski krš	0,75	0,75	1
	Nema krša	1	1	1

Nagib i vegetacija (sv)

XI		
NAGIB	VEGETACIJA	**sv**
≤ 8 %	nema	0,75
8 - 31 %	mnogo	0,8
	malo	0,85
31 - 76 %	mnogo	0,9
	malo	0,95
> 76 %	nema	1

C = (sf) · (sv)

Slika 5.3.5. Prikaz određivanja C faktora za scenarij 2 (prema: Vias et al., 2006)

Procijenjene vrijednosti svrstavaju se nakon toga u jednu od ukupno 5 klasa smanjenja stupnja zaštite vodonosnika te se na temelju toga izrađuje karta C faktora **(slika 5.3.6).**

XII	
FAKTOR **C**	STUPANJ SMANJENJA ZAŠTITE
0 - 0,2	vrlo visoki
0,2 - 0,4	visoki
0,4 - 0,6	srednji
0,6 - 0,8	niski
0,8 - 1	vrlo niski

→ **C karta**

Slika 5.3.6. Prikaz klasifikacije C faktora (prema: Vias et al., 2006)

P – faktor oborina (*eng. precipitation*) je redukcijski faktor zaštite koji ovisi o količini i intenzitetu oborina i pokazatelj je sposobnosti oborina da na svom putu kroz nasaturiranu zonu prenese onečišćenje s površine terena do vodnog lica **(slika 5.3.7).**

P_Q - količina oborina

XIII

Oborine* (mm/god)	P_Q
> 1 600	0,4
1 200 - 1 600	0,3
800 - 1 200	0,2
400 - 800	0,3
< 400	0,4

* Prosječno oborina u vlažnoj godini.
Vlažna godina ≥ (0,15 · x) + x
x=prosječne godišnje količine oborina

P_I - intenzitet oborina

$$\text{Intenzitet oborina} = \frac{\text{P (mm/godinu)}}{\text{broj kišnih dana}}$$

XIV

Intenzitet (mm / dan)	P_I
< 10	0,6
(10 - 20)	0,4
> 20	0,2

$$P = P_Q + P_I$$

XV

FAKTOR **P**	STUPANJ SMANJENJA ZAŠTITE
0,4 - 0,5	vrlo visoki
0,6	visoki
0,7	srednji
0,8	niski
0,9 - 1	vrlo niski

→ **P karta**

Slika 5.3.7. Prikaz određivanja P faktora (prema: Vias et al., 2006)

Vrijednost podfaktora P_Q određuje se preko prosječne količine oborina u vlažnoj godini. Drugi podfaktor, P_I predstavlja intenzitet oborina (vremensku raspodjelu oborina kroz godinu). Vrijednost ukupnog faktora P dobije se zbrajanjem podfaktora P_Q i P_I te se svrstava u jednu od pet klasa tj. pet stupnjeva smanjenja zaštite vodonosnika.

Konačni indeks COP dobiva se množenjem faktora C, O i P i svrstava u jednu od pet klasa ranjivosti **(slika 5.3.8).**

COP indeks = faktor **C** · faktor **O** · faktor **P**

XVI

COP INDEKS	KLASA RANJIVOSTI
0 - 0,5	Vrlo visoka
0,5 - 1	Visoka
1 - 2	Srednja
2 - 4	Niska
4 - 15	Vrlo niska

→ **COP karta**

Slika 5.3.8. Prikaz određivanja COP indeksa i klasa ranjivosti (prema: ***Vias et al., 2006***)

6. GEOKEMIJA TLA I VODE

6.1. pH tla

Koncept pH izveden je iz ionskog produkta vode koja slabo disocira:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$
$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (6)$$

pH je definirao ***1909***. godine ***Sorenson*** kao negativni logaritam baze 10 koncentracije H^+ ili H_3O^+.

$$pH = \frac{1}{log[H^+]} \; ili \; pH = -log[H^+] \quad (7)$$

pH vrijednost znatno pomaže prilikom određivanja glavnih karakteristika tla. Na vrijednost pH značajno utječu uvjeti u tlu: kiselo- bazne reakcije, sorpcija, precipitacija, otapanje, kompleksacija, hidroliza, redoks procesi, itd. Aktivitet vodikovog iona u vodenoj otopini regulira niz povezanih reakcija u kojima se stvara ili troši vodikov atom. pH prirodne vode je dobar pokazatelj stanja ravnotežnih reakcija u kojima sudjeluje voda ***(Hem, 1985).*** pH vrijednost tla utječe na topljivost i dostupnost mnogih elemenata kao i na mikrobnu aktivnost. Mnogi mikroorganizmi zahtjevaju točno određeni raspon pH za život. Promjena pH može prouzročiti promjenu saliniteta, kapaciteta ionske izmjene glina ili organske tvari, a snažno utječe i na topljivost oksida i hidroksida nekih metala ***(Zwahlen, 2004).*** Prilikom mjerenja pH vrijednosti tla treba obratiti pažnju na omjer voda-tlo jer s porastom tog omjera može doći do porasta pH, iako taj porast nije linearan. Zbog razrijeđenja otopine dolazi do porasta disocijacije H^+ s površine tla te porasta hidrolize svih prisutnih Al-formi koje puferiraju otopinu održavajući pH stabilnim. Kod tala s visokim pH, stabilnim ga održava hidroliza bazičnih kationa. Omjer voda-tlo je nevažan ukoliko se interpretacija temelji na dosljednim mjerenjima. Redukcija vrijednosti pH ili nagli skok ukoliko uronimo elektrodu u istaloženi dio vodenog eluata za razliku od otopine iznad tla naziva se efekt suspenzije ***(Sparks, 1994).***

Tablica 6.1.1. Reakcije tla prema Thunu (Škorić, 1982)

A	<4,5	jako kisela reakcija
B	4,5-5,5	kisela reakcija
C	5,5-6,5	slabo kisela reakcija
D	6,5-7,2	neutralna reakcija
E	>7,2	alkalna reakcija

6.2. Amonijevi ioni (NH_4^+), nitrati (NO_3^-) i fosfati (PO_4^{3-}) u tlu

Nitratni dušik je bitan čimbenik za rast i razvoj biljnih kultura, ali zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava i štetnosti za ljudski organizam postao je veliki problem za većinu europskih zemalja u zadnjih nekoliko desetljeća. Posljedica je to povećane upotrebe umjetnih, mineralnih gnojiva, odlaganje velikih količina gnojiva i otpada životinjskog porijekla te sve intenzivnije poljoprivredne proizvodnje zbog koje se vrši prenamjena velikih površina tla.

Nitrati su lako topljivi u vodi te su jako mobilni u okolišu. U podzemne vode ulaze izluživanjem i procijeđivanjem iz tla gdje prirodno nastaje razgradnjom organske materije, a smatra se da je koncentracija nitrata koja se veže na čestice tla polovica koncentracije koju nalazimo u pornoj vodi tla. Nitrati se u vodi nalaze u formi lakotopljivih soli što značajno otežava pročišćavanje voda budući da se standardnih tehnikama kao što su sedimentacija, filtracija, klorinacija, itd. nitrati se mogu ukloniti. Uklanjaju se samo posebnim tehnikama ionske izmjene, biokemijske denitrifikacije i reversnom osmozom.

Brzina ispiranja nitrata u podzemne vode uvelike ovisi o veličini čestica tla, u prašinasto-glinovitim tlima kao što su ova na istraživanom području, voda se sporije kreće i posljedično su manji gubici nitrata iz tla. Osim toga, amonijev ion (NH_4^+) se veže na negativno nabijene čestice glina za razliku od nitratnog iona (NO_3^-). U glinovitim tlima porna voda je često siromašna kisikom te anaerobne bakterije koriste nitrate u procesu disanja. Nitrati u tom procesu (denitrifikacija) prelaze u plinoviti dušik te se gube iz tla što u konačnici smanjuje ukupnu količinu nitrata koji dospjevaju do podzemne vode. Ukoliko se nitratni ion spoji s H^+ ionima nastaje dušična kiselina koja dodatno zakiseljava tlo. Posljedično dolazi do mobiliziranja netopljivih anorganskih spojeva u tlu. ***(Singer & Munis, 1987; Gardiner & Miller, 2004)***

Fosfor je vrlo bitan makroelement za rast i razvoj biljaka jer, kao sastavni dio kompleksnih nukleinskih kiselina regulira sintezu proteina. Osim toga, promiče rast korijenskog sustava, otpornost na zimske uvjete te promovira sazrijevanje biljaka. Jedan je od tri elementa, uz dušik i kalij, koji se dodaju u tlo u konvencionalnoj poljoprivredi. Iako je fosfor esencijalni element, prekomjerna upotreba može ozbiljno ugroziti zalihe pitke vode. Povećane koncentracije fosfora u vodi potenciraju rast algi koje uz zamućivanje vode uzrokuju i smanjenje koncentracije kisika u vodi i posljedično pomor akvatičnih organizama. Elementarni fosfor rijetko nalazimo u prirodi budući da je vrlo reaktivan i lako stupa u kemijske reakcije. Fosfor u formi ortofosfata ima formulu PO_4^{3-}. U vodi, ortofosfati se uglavnom nalaze u obliku $H_2PO_4^-$ u kiseloj, a u bazičnoj sredini u formi HPO_4^{2-}.

Biljke fosfor apsorbiraju u obliku $H_2PO_4^-$ i HPO_4^{2-}. U tlima s pretežno negativnim nabojem, fosfor bi se trebao ponašati kao dušik, no za razliku od njega, fosfor je slabo mobilan čak i u uvjetima navodnjavanja ili velikih količina oborinskih voda. Posljedica je to male količine fosfora u tim ionskim oblicima u pornoj vodi tla te je za rast biljaka iznimno bitno dodavanje fosfora u tlo.

U tlima čiji je pH oko 7 ili viši, fosfor u obliku fosfata se veže s kalcijem i nastaju hidroksiapatit, oktokalcij fosfat i kalcij-fosfat dihidrat, a na nižim pH veže se na željezovite i aluminijske komponente tla te nastaju amorfni Al i Fe fosfati. Fosfor u tlu je najdostupniji pri vrijednostima pH između 6.5 i 7 i to je zapravo jedan od razloga zašto se preporuča kalcizacija poljoprivrednih površina ***(Busman et al., 2002).***

U tlu fosfor nalazimo u 3 oblika: fosfor u otopini, aktivni fosfor te vezani fosfor. Fosfor u otopini je samo mali dio ukupnog fosfora u tlu i obično je u formi ortofosfata, a nešto malo u formi organskog fosfora. Vrlo je bitan budući da je to fosfor u mobilnom obliku i dostupan biljkama. Aktivni fosfor predstavljaju fosfati adsorbirani na čestice tla, fosfati vezani sa kalcijem i aluminijem i organski fosfor koji se lako mineralizira. Kako biljke uzimaju fosfor iz tla, koncentracija fosfora u otopini tla se smanjuje i dio aktivnog fosfora prelazi u otopinu. Povišenjem fosfata u otopini dio se adsorbira na čestice tla i obrnuto. Vezani fosfor su teško topljivi anorganski fosfati i fosfor vezan u organske spojeve koji se teško mineraliziraju. Ostaju u tlu godinama i teško su dostupni biljkama.

Sitnozrnata tla imaju veliki kapacitet zadržavanja fosfata adsorpcijom i precipitacijom. Niži profili tla također mogu zadržavati veće količine fosfata od površinskih slojeva. Porastom adsorbiranog fosfora raste i količina fosfora u pornoj vodi što dovodi do gubitaka iz tla ispiranjem i procjeđivanjem što može dovesti do onečišćenja podzemnih voda.

Fosfati u tlo dospjevaju iz mineralnih i organskih gnojiva (čak do 50 % fosfora u tlu), otapanjem apatita te komunalnim i industrijskim otpadnim vodama koje sadrže deterdžente. Topljivost fosfata je u tlu vrlo mala i ovisi o pH vrijednosti. Lakše topljive fosfate nalazimo u slabo kiselim i neutralnim sredinama (Ca – fosfati). ***(Singer & Munis, 1987, Gardiner & Miller, 2004)***

6.3. Sulfati (SO_4^{2-}) i kloridi (Cl^-)

Sulfati u tlo mogu dospjeti otapanjem sulfidnih i sulfatnih minerala, iz rudnika, talionica, tvornica papira, tekstila i štavionica kože, razgradnjom organske tvari, emisijom iz atmosfere

ili iz mineralnih gnojiva kojima se tretira tlo. Ovisno o uvjetima pH vrijednosti u tlu, vlazi u tlu i količini organske tvari, mogu se vezati za koloidne čestice u tlu ili odlaze u otopinu tla te procjeđivanjem mogu dospjeti do podzemnih voda.

Sulfati kalija, natrija i magnezija dobro su topljivi u vodi za razliku od sulfata kalcija i barija te nekih teških metala. Sumpor koji nastaje spaljivanjem fosilnih goriva doprinosi povećanju koncentracije sulfata u površinskim vodama. Posebni problem predstavljaju kisele kiše koje nastaju kada se sumpor trioksid koji nastaje fotolitičkom oksidacijom sumpod-dioksida, spoji s vodenom parom u zraku ***(Delisle & Schmidt, 1977).***

Osnovna značajka klorida je velika topljivost i mobilnost posebno u uvjetima kada su čestice tla većinom negativno nabijene. U tlo kloridi dospijevaju otapanjem stijena ili bivaju donešeni vjetrom u krajevima uz more. Zimsko soljenje cesta, procjeđivanje iz septičkih jama i uporaba mineralnih gnojiva utječu na najveći antropogeni unos klorida.

6.4. Izmjenjivi kationi i organska tvar u tlu

Tla posjeduju određeni elektrostatski naboj koji je posljedica ionske izmjene u rešetkama minerala glina, te zbog reakcije hidrolize na rubovima rešetki na površini oksida, hidroksida i organske tvari.

Kapacitet kationske zamjene *(eng. cation exchange capacity-CEC)* je mjerilo koliko iona se može adsorbirati na negativno nabijena mjesta u tlu. Princip metoda kojima mjerimo izmjenjive katione je zasititi izmjenjivi kompleks s nekim ionima koji prisiljavaju izmjenjive ione (koji su već prisutni na nabijenoj površini) da prijeđu u otopinu. Izmjenjivi kapacitet se tada može izračunati kao suma pojedinačnih kationa „istjeranih“ iz uzorka tla **(slika 6.4.1).** Drugi način je da ion kojima je vršeno zasićenje izmjenjivog kompleksa (indeks-ion) istjerujemo koncentriranom otopinom neke druge soli, a izmjenjivi kapacitet se izračuna kao iznos

Slika 6.4.1. Izmjena amonij-iona s adsorbiranim kationima (Pansu & Gautheyrou, 2006).

istjeranog indeks-iona ***(Carter & Gregorich, 2008).***

Prilikom određivanja kapaciteta izmjene, izmjenjivi kationi se izmjenjuju zasićenom otopinom te se smatra da je reakcija reverzibilna, iako se NH_4^+ može jako i ireverzibilno vezati na neke minerale glina. Analiza izmjenjivih kationa koje zadržavaju gline svojom negativno nabijenom površinom je vrlo bitno za procijenu prijenosa ionskih komponenti kroz profile tla (izluživanje) te omogućava identificiranje kinetike izmjene.

Otopina acetata se puferiranjem namjesti na vrijednost pH 7 kako bi se spriječilo otapanje karbonata što bi znatno utjecalo na vrijednosti. Također pH vrijednost se može i smanjiti da bi se oponašao okoliš koji nastaje u rizosferi ***(Hooda, 2010).*** Kada se koristi otopina amonijevog acetata čiji je pH 7, tlo poprima pH vrijednost otopine. Što je veća razlika između pH tla i pH otopine to je greška mjerenja veća. Također, acetatna otopina može stvarati komplekse s dvovalentnim kationima. Puferirane otopine se ne mogu koristiti za mjerenje Al^{3+}. Ako se treba procijeniti kationski izmjenjivi kompleks u terenskim uvjetima, u tom slučaju treba koristiti nepuferirane otopine. Variranje pH može uzrokovati promjenu selektivnosti funkcionalnih grupa minerala glina i na taj način utjecati na selektivnost kationa ***(Sparks, 1994).***

Bitan faktor glina je njihova specifična površina. Smektit ima veću površinu u odnosu na ilit. Za razliku od kaolinita, smektit naboj dobiva izomorfnom izmjenom što mu omogućava nastanak većeg broja negativno nabijenih mjesta i posljedično veći CEC.

Organska tvar u tlu je smjesa huminskih i fulvo kiselina te nehuminskih komponenti (ugljikohidrati, proteini i dugi lanci masnih kiselina). Huminske i fulvo kiseline imaju širok raspon funkcionalnih grupa čija sposobnost vezanja metala može značajno varirati. Priroda kompleksirajućeg liganda, tip nastalog kompleksa i elektronska konfiguracija iona metala utječe na konstantu stabilnosti kompleksa ***(Hooda, 2010).***

Huminska tvar je heterogena skupina kiselih makromolekula (M_r = 1000 ~ 300 000) koji nemaju fizičke sličnosti s organskim komponentama živih organizama. Nastaju oksidativnom degradacijom organskih tkiva te kasnijom polimerizacijom monomera ***(*Stevenson & Ardakani, *1972).*** Stabilnost huminskih kiselina posljedica je njihove veličine i raznolikosti te asociranja s mineralima glina s kojima stvaraju organomineralne komplekse čija svojstva i struktura utječu na interakcije s metalima.

Utjecaj organske tvari na mobilnost metala ovisi o svojstvima organske tvari, stupnju humifikacije (raspadanja), odnosu između topljivih organskih kiselina male molekulske mase

koje djeluju kao nosioc metala i komponenata velike molekulske mase koje zadržavaju metale ***(Hooda, 2010).***

U alkalnim uvjetima organska tvar se može raspasti i metali vezani na nju postaju pokretljivi, dok u kiselim uvjetima protonacija površine organske tvari dovodi do gubitka negativnog naboja površine i sposobnosti da adsorbiraju katione ***(Hooda, 2010).***

6.5. Metali i metaloidi u tlu

Sadržaj metala u tlu u zadnje vrijeme je postao važna tema ispitivanja budući da se, za razliku od organske tvari ili radionuklida, ne raspadaju. Određena količina nekih teških minerala u tlu je neophodna za rast biljaka, ali velike količine su često toksične i utječu negativno na rast i razvoj biljaka te mikroorganizama u tlu ***(Facchinelli et al., 2001).*** Sadržaj metala u tlu ovisi o primarnom mineralnom sastavu ishodišnog materijala, o pedogenetskim procesima i o donosu tvari vodom, vjetrom i ledom. Uglavnom su vezani za minerale glina, tinjaca, klorita i Mn-Fe oksihidrokside. Mjerenje pH i redoks potencijala govori nam nešto više o oksidacijskom stanju pojedinih elemenata u tlu i jesu li skloniji adsorpciji na minerale u tlu ili su u mobilnijem obliku te kao takvi predstavljaju veću opasnost za podzemne vode. Kationi metali vrlo često reagiraju s matriksom tla čime prelaze u inertni oblik, da bi prilikom promjene okolišnih uvjeta postali mobilni. ***Stigliani 1991***. godine uvodi pojam „kemijske tempirane bombe“ *(eng. chemical time bomb)* kao „koncepta koji se odnosi na slijed događaja koji dovode do odgođene i nagle pojave štetnih efekata zbog mobilizacije kemikalija uskladištenih u tlu i sedimentima kao odgovor na spore promjene u okolišu“.

Prema ***Tessieru et al. (1979)*** nije moguće tvrditi da svi oblici nekog metala imaju jednak utjecaj u okolišu, te se ukupna koncentracija ne može koristiti kao kriterij procjene mogućih utjecaja nekog elementa. Koristeći sličnost sedimenata i tla, Tessier je razvio metodu sekvencijalne ekstrakcije kojom se uz pomoć odgovarajućih reagensa mogu ekstrahirati specifične frakcije (vodotopljiva, izmjenjiva, vezana uz karbonate, vezana uz okside željeza i mangana, vezana uz organsku tvar i rezidualna) ***(Ma & Rao, 1997).***

Frakcija metala topljivih u vodi i izmjenjiva frakcija biti će biodostupnija, dok će se rezidulana frakcija otpustiti iz tla samo u posebnim uvjetima. Ukoliko pretpostavimo da je topljivost mjera biodostupnosti, onda biodostupnost opada u sljedećem nizu: vodotopljiva frakcija>izmjenjiva

frakcija>frakcija vezana uz karbonate>frakcija vezana uz okside Fe i Mn>frakcija vezana uz organsku tvar>rezidualna frakcija ***(Ma & Rao, 1997).***

U posljednje vrijeme određivanje teških metala u vodotopljivoj frakciji je postalo vrlo popularno ponajprije zbog bolje osjetljivosti analitičke opreme, kao i zbog malih troškova prilikom izvođenja ovih analiza. Vodotopljiva frakcija sadrži slobodne ione i ione koji kompleksiraju s otopljenom organskom tvari i anorganskim ligandima ***(Hooda, 2010).*** Vrijeme ekstrakcije i omjer voda/tlo treba pažljivo birati kako bi bili sigurni da je u otopini postignuto stanje ravnoteže ***(Meers et al., 2006).***

Odvajanje faza rutinski se provodi filtracijom kroz 0.45 µm filtere. Prema ***Kennedy & Zellweger (1974)*** mnogo su učinkovitiji filteri sitnijih pora (0.1 µm) budući da ***Glasstone & Lewis (1960)*** tvrde da su koloidne čestice reda veličine 5 nm do 0,2 µm i filteri manjih pora bi ih učinkovitije uklonili iz vode. Zakiseljavanjem se uzorak stabilizira, a koloidne čestice se većinom otapaju te se smanjuje adsorpcija na stijenke posude. Također se inhibira mikrobiološka aktivnost.

Prilikom ekstrakcije uzoraka tla zlatotopkom dolazi do otpuštanja teških metala vezanih na sve frakcije tla osim onih vezanih u silikatima. To ju čini pogodnom za analize o utjecaju na okoliš jer je malo vjerovatno da će se elementi u tragovima vezani na silikate izlužiti iz tla ili postati dostupni u kratkom roku. Bitno je prilikom analize paziti da ne dođe do gubitka analita.

Aluminij (Al)

Iako je aluminij treći najzastupljeniji element u Zemljinoj kori, u vodi njegova koncentracija rijetko prelazi nekoliko desetaka/stotina mg/L, osim u vodama vrlo niskog pH. Aluminij nalazimo u mineralima koji čine silikatne stijene - feldspatima, feldspatoidima, tinjcima, amfibolima. Trošenjem, aluminij prelazi u nove minerale, kao što su gline. U otopinama pH < 4, dominantni kation je Al^{3+}. Porastom pH (4,5 – 6,5) dio molekula vode prelazi u OH^- te započinje polimerizacija i nastanak gibsita. Iznad pH 7, dominantna otopljena forma je $Al(OH)_4^-$ ***(Hem, 1985).*** Aluminij prisutan u tlu nije mobilan ukoliko je pH tla viši od 4.2. Zakiseljavanje tla, koje je u današnje vrijeme veliki problem obradivih površina u Hrvatskoj, može dugoročno dovesti do izluživanja aluminija u podzemne vode.

Sadržaj aluminija u tlu kontrolira udio minerala glina, tip ishodišne stijene te udio kalcij-karbonata ($CaCO_3$). Najniži udio aluminija nalazimo u rendzinama razvijenim na dolomitima

i vapnencima koje imaju viši udio karbonatne komponente te na tlima razvijenim na flišu. U tlima južne Dalmacije udio aluminija prelazi 8 % što je posljedica visokog sadržaja glina, dok aluvijalna i močvarna tla zbog povišenog udjela karbonata imaju manje od 6 % aluminija ***(Miko et al., 2001).***

Mobilnost aluminija u procesima trošenja je mala. Sitnozrnata tla imaju više aluminija u sastavu nego krupnozrnata. Potpuno ili gotovo potpuno zaostaje u rezidualnoj stijeni i netopljivim produktima aliteracije. Adsorpcija na minerale glina nema veći značaj ***(Halamić & Miko, 2009).***

Arsen (As)

Arsen je halkofilni metaloid koji ima široku primjenu u industriji, medicini i poljoprivredi. U poljoprivredi arsen je sastavni dio insekticida, herbicida, fungicida, algicida, sredstava za zaštitu drveta, antihelmintik stoke i u cjepivima za perad i svinja. Arsen u tlu i vodi može potjecati iz prirodnih i antropogenih izvora te predstavlja opasnost za ljude i okoliš zbog svoje fito- i biotoksičnosti i kancerogenosti. Arsen se adsorbira kroz dišni sustav i unutarnje organe uzrokujući koagulaciju proteina, stvara komplekse sa koenzimima te inhibira proizvodnju adenozin tri-fosfata (ATP) u metaboličkim procesima ***(Manahan, 1994).***

Prosječan sadržaj arsena u nezagađenom tlu je oko 5 mg/kg ***(Voigt & Brantley, 1996)***. U prirodi arsen nalazimo u čak 245 različitih minerala (sulfida, sulfosoli, arsenida, ali i oksida, arsenita i arsenata). Anorganski oblici arsena su češći od organskih. Specijacija anorganskih formi arsena (arsenita i arsenata) ovisi o pH i redoks potencijalu. Kad su u pitanju organske frakcije, arsen se najčešće veže za metilnu skupinu ($-CH_3$).

Primarni izvor arsena u prirodi je oksidacija sulfida arsena kao što su arsenopirit FeAsS te arsenom bogatog pirita. Ovi se minerali mogu oksidirati pod utjecajem O_2, Fe^{3+} te NO_3^-. Oksidacija arsenopirita ide puno brže od oksidacije pirita.

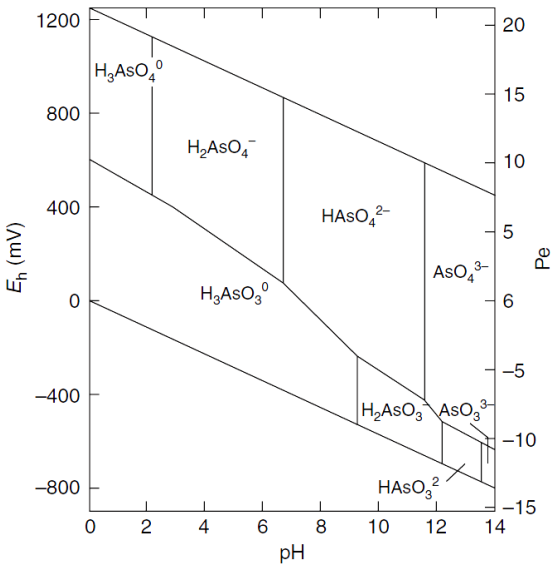
$$FeAsS + 3{,}5O_2 + 4H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + H_3AsO_4^0 + 2H^+ + SO_4^{2-} \quad (8)$$

Željezni hidroksid igra važnu ulogu u kontroli koncentracije otopljenog arsena budući da se na njega podjednako adsorbiraju i As(V) i As(III).

$$Fe^{2+} + 0.25O_2 + 2{,}5H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2H^+ \quad (9)$$

U reduktivnim uvjetima zbog reduktivnog otapanja adsorbenta raste topljivost arsena, ali i zbog redukcije As(V) u As(III) koji se slabije adsorbira na čestice tla. S kalcijem, sumporom, željezom i aluminijem arsen tvori topljive spojeve. Budući da je konstanta produkta topljivosti za željezni i aluminijev arsenat mnogo manja (10^{-11}), nego za kalcijev arsenat (10^{-5}), upravo željezo i aluminij kontroliraju dostupnost arsena u tlu **(slika 6.5.1)** ***(Hooda, 2010).***

Dominantna kemijska forma arsena u oksidativnim uvjetima je arsenat koji se lako veže na minerale glina. U kiselom mediju, arsenat često precipitira s trovalentnim kationima, kao što su aluminij i željezo, dok u alkalnim uvjetima precipitira s kalcijem i barijem. U reduktivnim uvjetima arsen tvori sulfide (realgar, AsS i auripigment, As_2S_3) ***(Hooda, 2010).*** Drugi bitni potencijalni adsorbensi arsena su oksidi i hidroksidi aluminija, oksidi mangana i minerali glina s tim da haloazit i klorit jače adsorbiraju arsen od kaolinita, ilita i montmorilonita.



Slika 6.5.1. Eh-pH dijagram arsenskih vrsta u sustavu As-O_2-H_2O na 25°C i p=1bar (Hooda, 2010).

U vodi i tlu, topljivost arsena ne ovisi samo o redoks uvjetima nego i o dostupnim sorbentima, kao što su hidroksidi Fe(III) i Mn(IV), ali i o samim mineralima arsena.

Zadržavanje arsena u tlu ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima tla, prirodi i količini kristalinih i amorfnih oksida željeza i aluminija te o sadržaju glina i kalcija. Govoreći općenito, arsen(V) se bolje sorbira od As(III) u istim uvjetima, iako je adsorpcija As(V) bolja na nižim pH, a As(III) na višim pH ***(Sracek et al., 2004)***. Prema ***Pierce & Mooru (1982)*** pH 7 je optimum za adsorpciju arsenita, a pH 4 za adsorpciju arsenata.

Biodostupnost arsena i procesi transporta ovise o procesu desorpcije koja je uglavnom spora uz pojavu histereze. Od liganada koji mogu uzrokovati desorpciju arsena(V) s površine čestica tla, fosfatni ion je mnogo učinkovitiji od sulfata. Najučinkovitiji ligand za uklanjanje arsena s površine getita je hidroksilni ion ***(Hooda, 2010).*** Od ostalih aniona izdvajaju se molibdat i SiO_2.

Amorfni $Fe(OH)_3$ ima veću specifičnu površinu na koju se arsen može adsorbirati pa se tijekom pretvorbe amorfnog u kristalizirani getit dio adsorbiranog arsena može otpustiti ***(Deutsch, 1997; Fuller et al., 1993)***.

Kalcij (Ca)

Kalcij je najzastupljeniji od zemnoalkalijskih metala i jedan od glavnih elemenata u mnogim stijenama i mineralima. Mobilizira se trošenjem stijena, a pH vrijednost određuje kojim će se redoslijedom topiti minerali kalcija. Silikatni minerali se bolje tope u alkalnom, a karbonatni u kiseloj sredini. Kalcija ima u znatnoj količini u karbonatitima, anortozitima i sedimentnim karbonatnim stijenama. Kalcij je esencijalni biogeni element koji služi za izgradnju stijenki stanica biljaka, ljuštura, kostiju, itd.

Ponašanje kalcija u prirodnim vodama ovisi o dostupnosti lakotopljivih minerala, o ravnoteži otopine i plinovite faze koji uključuju karbonatne specije te o dostupnosti sumpora u formi sulfata ***(Hem, 1985).***

Budući da je ion kalcija velik (~1Å), njegovo polje naboja nije tako snažno kao u drugih dvovalentnih iona pa kalcij oko sebe ne zadržava molekule vode. Stoga se otopljena forma kalcija može pisati kao Ca^{2+}. Kalcij u formi Ca^{2+} može biti adsorbiran na gline ili sastavni dio aktivne organske tvari. Vrlo često može zamijeniti natrij kada je pH 5-8, a u kiselijim tlima se izlužuje i tlo se na taj način osiromašuje. U nekim otopinama kalcij može biti u formi $Ca(HCO_3)^+$, a ukoliko su u prirodnim vodama prisutne značajne količine sulfata, u formi $CaSO_4$.

Najniže vrijednosti kalcija u tlu pronađene su u zemlji crvenici i u smeđim tlima razvijenim na vapnencima za razliku od rendzina razvijenih na vapnencima, dolomitima i flišu koje imaju čak do 3 % kalcija u sastavu zbog sitne mineralne frakcije.

Kalcizacija tla u današnje vrijeme raširena je praksa prilikom obrade tla čim se postiže povišenje pH vrijednosti kiselih tala. Ukoliko je tlo bogatom organskom tvari, kalcizacija će

ubrzati mineralizaciju organske tvari što posljedično može dovesti do otpuštanja nitrata ***(Halamić & Miko, 2009).***

Kobalt (Co)

Kobalt je litofilni i halkofilni element u tragovima čiju mobilnost najviše kontroliraju minerali željeza i mangana no ioni kobalta vrlo lako se vežu i na minerale glina. Najvažnija oksidacijska stanja kobalta su Co(II) i Co(III) ovisno o pH i Eh uvjetima u tlu. Ponašanje Co u tlu ovisi o prisustvu oksida Fe i Mn koji imaju velik afinitet prema kobaltu. Budući da su vrste Co(III) manje topljive, biodostupnost kobalta uvelike ovisi o reakcijama Co(II) te njegovih organskih i anorganskih sastavnica u tlu te do koje mjere je Co(II) oksidiran na površini manganskih oksida u Co(III). S porastom pH raste i sorpcija Co na krutu fazu tla što upućuje na činjenicu da je kobalt mobilan samo u kiselim uvjetima.

Najčešći izvor kobalta u tlu su fosfatna gnojiva, odlaganje iz atmosfere, otpadni mulj te razni dodaci tlu. U malim koncentracijama jedan je od esencijalnih elemenata za biljke, ali je u većim koncentracijama vrlo fitotoksičan.

Kadmij (Cd)

Kadmij je halkofilni element po osobinama jako sličan cinku i smatra se jednim od najznačajnijih teških metala u tlu. Kadmij je slabo mobilan, a pH tla igra važnu ulogu u biodostupnosti kadmija. Što je pH niži, kadmij je slabije vezan na čestice tla i biljke ga lakše asimiliraju. Poseban utjecaj na bioakumuliranje kadmija ima kloridni ion koji s kadmijem stvara vodotopljivi $CdCl^+$ kompleks što posebno dolazi do izražaja u tlima navodnjavanim vodom s visokim sadržajem klorida. Na taj se način razina kadmija u biljkama povisuje i do 10 puta. Kad je u pitanju ljudsko zdravlje, dugotrajna izloženost kadmiju, čak i u niskom koncentracijama, može uzrokovati nakupljanje ovog metala u bubrezima i jetri ***(Black, 1988; Lehoczky et al. 1998).***

Kadmij često nalazimo u fosfatnim gnojivima čijom uporabom kroz dugi niz godina može doći do povišenja razine kadmija u tlu.

Prema ***Holmgrenu et al. (1993)*** ukoliko je omjer kadmija u površinskom i potpovršinskom sloju manji od 1.5, na količinu kadmija u tlu utječu geološki faktori više nego antropogeno

obogaćenje. Također, u tlima bogatim kalcijem, biodostupnost kadmija se smanjuje adsoprcijom ili precipitacijom ***(Hirsch & Banin, 1990)***. Ukoliko je tlo osiromašeno kalcijem, kadmij postaje dostupan biljkama i lakše se uklanja iz tla na taj način.

Adsorpcija kadmija na getit se dešava u dva koraka. Prvi korak je brži, dok je drugi, sporiji praćem difuzijom u pokotine i fisure getitne strukture ***(McBride, 1994)***. Desorpcija s površine getita također se događa u dva koraka, a viša je ukoliko je u okolini prisutan i Ca^{2+} ion zbog međusobne kompeticije ova dva iona. Slično je i sa H^{+} ionom, pri nižim vrijednostima pH bolja je desorpcija sa površine getita zbog kompeticije H+ iona za adsorpcijska mjesta ***(Davis & Upadhyaya, 1996)***. Trošenjem getita dolazi do smanjenja desorpcije kadmija sa površine minerala budući da dolazi do difuzije u krutom stanju te on ulazi u strukturu getita ***(Mustafa et al., 2006)***. Kadmij može izomorfnom zamjenom biti ugrađen u oktaedre getita čak do 9.5% ***(Huynh et al., 2003).***

Krom (Cr)

Krom je litofilni element u tragovima male mobilnosti, a najčešće je vezan za stabilne minerale teške frakcije. Slobodni ioni kroma vežu se za gline ili koprecipitiraju s mineralima željeza i mangana.

Krom se najčešće javlja u dva oksidacijska stanja, Cr(III) i Cr(VI) koji se značajno razlikuju po kemizmu i ponašanju u tlima. Slaba topljivost kromovog (III) hidroksida ($Cr(OH)_3$) ograničava njegovu mobilnost u tlima čiji je pH>5, no s druge strane, Cr (VI) u formi kromata je vodotopljiv i vrlo mobilan te jak oksidans. U oksidativnim uvjetima Cr(VI) je stabilni oblik kroma. Cr(VI) je vrlo otrovan za životinje i ljude.

Precipitacija i sorpcija Cr(III) i oksidacija Cr(III) u Cr(VI) su važni procesi u tlu. Sorpcija Cr(III) je jaka u tlima, ali slabi u prisustvu drugih anorganskih kationa ili otopljenih organskih lignada s kojima stvara vodotopljive organometalne komplekse.

Krom se koristi u proizvodnji čelika i raznih legura, boja i pigmenata te štavljenju kože. Iako je krom neesencijalni element u tragovima, njegov trovalentni oblik Cr(III) se smatra važnim nutrijentom u tragovima za metabolizam šećera i kolesterola u ljudi i životinja. Najčešći izvor kroma u tlu su fosfatna gnojiva, otpadni mulj, odlaganje iz atmosfere, ali i pileći izmet.

U aerobnim uvjetima, Cr(III) se može oksidirati u Cr(VI) pod utjecajem oksida mangana. Anorganski oblik kroma, kromat, koji je prisutan u formi $HCrO_4^-$ ili CrO_4^{2-} je podložan adsorpciji i precipitaciji te izluživanju u podzemne slojeve, ali i nakupljanju u biljkama. Krom (VI) se može reducirati u Cr(III) tijekom fotosinteze. U uvjetima nižeg pH krom je mobilniji.

Najviše koncentracije kroma u krškom području su vezana uz tri tipa okoliša: zemlju crvenicu koja sadrži fragmente pretaloženih boksita, tla razvijena na eocenskom flišu i tla razvijena na kvartarnim pijescima. Fliš i pijesci su vjerovatno nastali od bazičnih i ultrabazičnih stijena ***(Miko et al., 2001)***.

Bakar (Cu)

Bakar u tlu se adsorbira na minerale glina, okside željeza i mangana i organsku tvar te se zbog toga zadržava u slojevima bogatim organskom tvari gdje tvori organometalne komplekse ***(Stevenson & Ardakani, 1972)***. U sedimentima bakar je vezan uz najsitniju frakciju. Ove su reakcije snažno uvjetovane pH vrijednošću tla. Dvije najmobilnije forme bakra su $CuOH^+$ i Cu^{2+}, a uz njih se javlja i niz drugih formi (Cu^+,$Cu(OH)_2^{2+}$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$, $Cu(OH)_4^{2-}$, $Cu(OH)_3^-$, CuO_2^{2-}, $HCuO_2^-$, itd.) Bakar stvara jaku kovalentnu vezu sa sulfidnim ionom. Veća elektronegativnost bakra Cu^{2+} (2.0) u usporedbi s Fe^{2+} (1.8) i Mg^{2+} (1.3) otežava njegovu izomorfnu zamjenu na čestice tla ***(McBride, 1981)***.

Željezo (Fe)

Magmatske stijene s visokim udjelom željeza sadrže piroksene, amfibole, biotit, magnetit te olivin. Djelovanjem vode na njih, željezo se otpušta te precipitira u blizini. U reduktivnim uvjetima, ako ima sumpora, nastaje pirit, markazit, makanavit i greigit. Ako nema sumpora, može nastati siderit ($FeCO_3$). U oksidativnim uvjetima nastaju oksidi i hidroksidi željeza – hematit Fe_2O_3 i getit FeOOH.

Ponašanje željeza u vodi i njegova topljivost ovisi o oksidacijskoj sposobnosti sustava te o pH. Ukoliko ga ima u suvišku tvori crvene oksihidrokside koji onečišćava instalacije te predstavlja nečistoće u industrijskim i vodi za domaćinstvo. Najčešća forma željeza u podzemnim voda je Fe^{2+}. Kompleksi željeza sa organskom tvari su ponekad otporniji na oksidaciju od slobodnih Fe^{2+}. Trovalentno željezo može biti u kiselim otopinama u formi Fe^{3+}, $FeOH^{2+}$ i $Fe(OH)_2^+$ te u

formi polimernih hidroksida što ponajprije ovisi o pH. Trovalentno željezo tvori komplekse sa kloridima, fluoridima, sulfatima i fosfatima. Fe(III) – oksihidroksidi imaju znatan adsorpcijski kapacitet koji može utjecati na koncentraciju nekih iona u vodi.

Kemijsko ponašanje željeza se može teoretski predvidjeti kao funkcija pH, redoks potencijala te aktiviteta drugih iona. Iz Eh-pH dijagrama može se dobiti 2 osnovna tipa informacija: ukoliko su poznati aktiviteti otopljenih specija iz Eh-pH dijagrama može se odrediti područje u kojem je neka specija termodinamički stabilna – polju stabilnosti. Ako je određen skup krutina iz dijagrama se može iščitati topljivost metala pri određenim pH i Eh uvjetima .

Povišene koncentracije željeza u vodenim sustavima mogu biti rezultat interakcije između oksidiranih minerala željeza i organske tvari ili otapanja siderita. Podzemne vode čiji je pH između 6 i 8 mogu imati dovoljno reducirajuće uvjete da održavaju čak do 50 mg/L Fe^{2+} iona u ravnoteži ako hidrogenkarbonatni aktivitet ne prelazi 61 mg/L. Uobičajena koncentracija željeza u podzemnim vodama se kreće između 1 i 10 mg/L ***(Hem, 1985).***

Živa (Hg)

Živa u prirodi dolazi u 3 valentna stanja, u obliku samorodne žive (Hg), te iona Hg^{2+} i Hg_2^{2+}. Jedini je metal koji je u uvjetima normalnog tlaka i temperature u tekućem stanju. Naziv mu dolazi od latinizirane grčke riječi *hydrargyrum* što znači „tekuće srebro“.

U upotrebi je već stoljećima, a u današnje vrijeme najviše se koristi prilikom rudarenja zlata i srebra. Koristi se i u uređajima za mjerenje temperature i tlaka zbog svojstva žive da se zbog povećanja tlaka i temperature živa širi konstantnim iznosom. Primjenu je našla i u stomatologiji (zubne plombe od živinog amalgama), poljoprivredi (pesticid i fungicid) te u proizvodnji baterija.

U biogeokemijskom ciklusu žive ljudska djelatnost igra glavnu ulogu. U prirodi je živa inače prisutna u tragovima u nekim tipovima stijena (oko 0,05 mg/kg), a glavni živin mineral cinabarit (HgS) je kemijski rezistentan. Prilikom rudarenja i korištenja, živa, budući da ima visok tlak para te je vrlo volatilna, lako hlapi i na taj način ulazi u atmosferu iz koje se suhim ili mokrim odlaganjem ponovno vraća na površinu Zemlje ***(Mason et al., 1994.).***

Pacyna et al., 2006. smatraju da je 2/3 antropogene emisije žive u atmosferi povezano sa sagorijevanjem fosilnih goriva u domaćinstvima i industriji te da je doprinos azijskog kontinenta (ponajprije Kina) oko 10 puta veći od europskog.

Živa nije esencijalni element i smatra se jednim od najtoksičnijih elemata u prirodi. Prirodne koncentracije žive u tlu je iznimno teško odrediti zbog velikog utjecaja ljudske djelatnosti na koncetraciju žive u tlu. Gornje „background“ vrijednosti koncentracije žive u tlima bi trebale biti u rasponu 0,15 do 0,2 mg/kg. Ove vrijednosti ovise o raznim čimbenicima, kao što su tektonska aktivnost područja, mineološki sastav te fizikalno-kemijska svojstva tla ***(Hooda, 2010).***

Ponašanja žive u tlu ovisi o pH, Eh te sadržaju organske tvari. Živa pokazuje jak afinitet prema organskoj tvari u tlu i na taj način se imobilizira. U kiselom te dok je Eh veći od 0.4 V, živu nalazimo u obliku Hg^{2+}, a u otopini nastaje anorganski kompleks $HgCl_2^0$. U alkalnom dominantan je $Hg(OH)^0$. U reduktivnim uvjetima stabilan je Hg^0, a ukoliko su prisutni sulfidi dolazi do precipitacije teškotopljivog cinabarita HgS.

Sa otopljenom organskom tvari živa tvori jake komplekse kao što su: $(CH_3)_2Hg$, CH_3Hg^+ i CH_3HgS^- te humatne i fulvatne komplekse koje nalazimo u tlima sa srednjim vrijednostima Eh. U kiselome dominantan proces je adsorpcija Hg^{2+} na organsku tvar. U neutralnim i slabo alkalnim uvjetima živa u obliku hidroksida se adsorbira na minerale glina i željezne okside ***(Andresson, 1979).***

Kalij (K)

Kalij je litofilni glavni element i esencijalni makronutrijent bitan za mnoge funkcije u biljkama, međutim u biljkama ostaje u ionskom obliku te se lako ispire iz organske materije u raspadanju i organskih gnojiva. Sastavni je dio nekih silikatnih minerala (feldspati, tinjci, gline: montmorilonit, vermikulit, ilit). Ukupni udio kalija u tlu je vrlo bitan, no od posebnog značenja je izmjenjivi dio kalija.

Za razliku od dušika i fosfora, kalij nije asociran s organskom tvari u tlu. Većina kalija u tlu (90-98 %) je relativno nedostupno jer se nalazi ugrađen u teškotopljive silikate. Sporo dostupni kalij nije u izmjenjivom obliku i dio je unutrašnje strukture minerala glina koje sačinjavaju koloidnu frakciju tla. Lakodostupni kalij čine izmjenjivi kalij adsorbiran na koloidne čestice tla i kalij u otopini tla.

Točni mehanizmi ponašanja kalija u tlu nisu još u potpunosti razjašnjeni. Osnovni faktori koji utječu na kalij u tlu su: tip tla, temperatura i vlažnost tla, ciklusi vlaženja i sušenja tla, pH i aeracija tla. Što je tlo suše, to je kalij manje dostupan. Višak vlage smanjuje aeraciju i mogućnost biljaka da uzimaju kalij iz tla. Vlažna tla također imaju i nižu temperature, a niža temperature usporava kemijske reakcije otpuštanja izmjenjivog kalija.

Kalij se iz tla gubi odnosom biljnog materijala, fiksacijom i izluživanjem i procijeđivanjem u podzemne vode. Izluživanje je sporije na sitnozrnatim tlima. Ion kalija ima pozitivan naboj i veže se na negativno nabijene čestice tla.

Magnezij (Mg)

Magnezij je čest član tamnih feromagnezijskih stijena te sedimentnih stijena kao što su karbonati u mineralima magnezit i hidromagnezit te pretežito u dolomitu.

Magnezij je znatno mobiliniji od kalija, a budući da je manji od kalcija, u otopini je ion magnezija (Mg^{2+}) okružen sa 6 molekula vode. Stoga kristalizirane forme magnezija često sadrže vodu. Otopljeni Mg se može vezati na minerale gline ili aktivnu organsku tvar ***(Halamić & Miko, 2009).***

Mangan (Mn)

Može zamijeniti željezo, magnezij ili kalcij u silikatnim mineralima. Mangan može doći u tri valentna stanja: +2, +3 i +4. Dvovalentni mangan je stabilniji na oksidaciju od Mn^{4+} no ako je u kontaktu s atmosferom precipitirat će kad je dovoljno visok pH u formi Mn^{4+} kore. S manganom precipitirat će Fe, Co, Pb, Zn, Cu, Ni i Ba. U prirodnim vodama mangan je najčešće u formi Mn^{2+}.

Značajan je član u bazaltima, u olivinima, piroksenima i amfibolitima. Mali udio je prisutan u vapnencima i dolomitima.

Nikal (Ni)

Nikal se javlja u nekoliko oksidacijskih stanja, ali samo je Ni(II) stabilan u širokom rasponu pH i redoks uvjeta koji vladaju u tlu. Nikal je esencijalni nutrijent za životinje i bitan element

za biljke, no povišene koncentracije imaju negativne učinke na biljke, mikroorganizme i životinje. Najčešći izvor nikla u tlu su fosfatna gnojiva, odlaganje iz atmosfere te gnojivo životinjskog porijekla. Velike količine nikla se svakodnevno emitiraju u atmosferu izgaranjem fosilnih goriva.

Nikal je relativno stabilan u vodenoj otopini, a može postojati kao Ni^{2+}, kompleksiran s anorganskim i organskim ligandima, što ovisi o količini otopljene organske tvari, ili asociran sa suspendiranim mineralnim koloidima. Također, nikal sa fosfatima iz gnojiva tvori netopljivi nikal-fosfat te se na taj način smanjuje njegova toksičnost ***(Bruemmer et al., 1986).***

Nikal se iz otopine jako brzo adsorbira na površinu krute faze tla bilo da je su u pitanju listićavi silikati, oksidi željeza i mangana ili organska tvar, no ipak je afinitet nikla prema mineralnoj fazi tla manji nego npr. Pb^{2+}, Cu^{2+} ili Zn^{2+}. Najvažniji faktor koji utječe na ponašanje nikla u tlu je pH.

Olovo (Pb)

U tlu i stijenama olovo se javlja kao element u tragovima. Prirodni izvori olova su trošenje stijena, emisije vulkana, biogeni materijali, šumski požari, itd. Olovo se javlja u dva valentna stanja, Pb(II) i Pb(IV), ali u prirodi Pb(II) je češći oblik. Akumulacija olova povezana je sa slojevima bogatim organskom tvari. Na taj način organska tvar služi kao medij koji zadržava olovo pri površini tla.

Olovo u tlu dolazi u nekoliko različitih oblika, većina kojih je teško topljiva. Mali dio olova u tlu je biodostupno, a nalazimo ga u vodenoj otopini tla, adsorbiranog na površine glina i čestica humusa, Fe i Mn okside i hidrokside te karbonate alkalnih elemenata kao i u rešetkama silikatnih minerala.

Topljivost olova jako ovisi o pH vrijednosti. Tako u alkalnom olovo tvori hidrokside, fosfate i karbonate, a nastaju i stabilni kompleksi olova s organskom tvari ***(Martínez & Motto, 2000)***. U kiselom topljivost olova raste, no mobilizacija je sporija od akumulacije na organsku tvar u tlu ***(Levonmäki et al, 2006)***. Prema nekim autorima ***(Kabata-Pendias, 1980; McKenzie, 1980)*** olovo se najbolje adsorbira na okside mangana. Prilikom adsorpcije olovnih specija na montmorilonit dolazi do kationske izmjene, a ukoliko se radi o kaolinitu i illitu u pitanju je kompetitivna adsorpcija ***(Farrah & Pickering, 1978).***

Uvođenje bezolovnog benzina znatno je smanjilo emisiju olova u okoliš, iako se taj tip benzina još uvijek koristi u starijim vozilima. Olovo i drugi otrovni metali pronađeni su u povišenim koncentracijama u tlu i vegetaciji uz rubove prometnica gdje se odlažu kao posljedica površinskog tečenja i donosa zrakom. Olovo je čest sastojak i kućne prašine, a njegova koncentracija ovisi o blizini i značaju prometnice ***(Howard & Sova, 1993)***.

Glavni spoj olova u ispušnim plinovima je PbBrCl koji se vrlo brzo raspada i prelazi u druge spojeve. Studije su pokazale da se većina antropogenog olova veže na organsku tvari, karbonate ili okside i na taj način imobilizira u gornjim slojevima tla i kao takvo ne predstavlja opasnost za podzemne vode. U posljednje vrijeme pažnja se poklanja mogućnosti mobilizacije olova pod utjecajem klorida iz soli za posipavanje prometnica budući da je to jedan od tri glavna načina za pokretanje olova uz kompleksiranje s organskim kelatnim kompleksima i kompleksiranje sa CO_3 koji nastaje otapanjem karbonata ***(Howard & Sova, 1993)***. Otapanje organske tvari u tlu je povezano s povišenim koncentracijama soli u tlu ***(Mortenson, 1965)***.

Cink (Zn)

Cink je oksihalkofilan element u tragovima, a u prirodi dolazi s Cu, Pb, Ag, Au, Sb, As i Se. Relativno je mobilan pri nižim vrijednostima pH (<4,5), a često se adsorbira na oksihidrokside željeza i mangana, minerale glina i organsku tvar. Bitan izvor onečišćenja cinkom u prirodi je antropogenog porijekla (talionički otpad, jalovina), a tla onečišćena na taj način karakterizira omjer Cd: Zn =0,005, tj. cinka je 200 puta više nego kadmija. Cink koji ulazi u tlo upotrebom fosfatnih gnojiva karakterizira niži omjer (Cd:Zn~0,13). Stočna hrana je vrlo često obogaćena cinkom i bakrom što ima za posljedicu više razine ova dva elementa u tlima gnojenim svinjskim i pilećim izmetom. U aerobnim uvjetima, specije cinka se adsorbiraju i na taj način postaju manje biodostupne.

7. REZULTATI I RASPRAVA

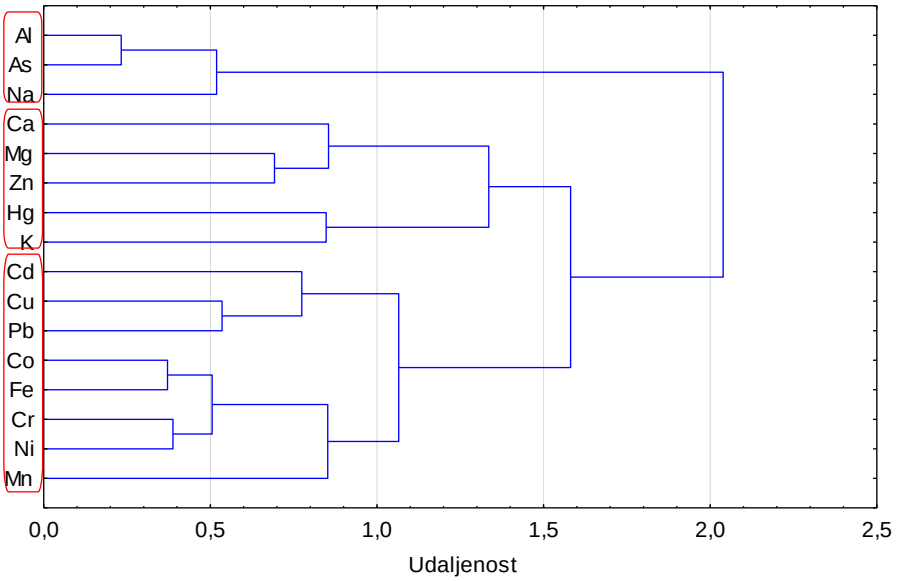
U ovom poglavlju se opisuju geokemijska obilježja pokrovnih naslaga (tla i sedimenata krškog polja) na području Dugopolja, hidrokemijska svojstva podzemnih voda te modeliranje prirodne i specifične ranjivosti područja istraživanja.

7.1. Statistička obrada geokemijskih pokazatelja tla

Radi boljeg uvida u raspodjelu i odnose među pojedinim elementima, metalima i metaloidima i anionima u tlu, napravljena je statistička analiza pomoću klaster i faktorske analize. Rezultat klaster analize je dendrogram povezanosti aniona i kationa u tlu koji se temelji na njihovom međusobnom geokemijskom afinitetu ili porijeklu. Rezultat faktorske analize je tablica faktorskih opterećenja.

Dendrogram povezanosti metala i metaloida u zlatotopci upućuje na grupiranje pojedinih varijabli prema sličnom geokemijskom afinitetu. Elementi se grupiraju u tri skupine **(slika 7.1.1).** Prvu skupinu čine Al, As i Na vjerojatno pretežito vezani na minerale glina. Drugu skupinu čine Ca, Mg, Zn, Hg i K čija posljedica grupiranja je postojanje karbonata u tlima (Ca, Mg, Zn) i organske materije (Hg, K). Zn pokazuje afinitet prema karbonatnoj mineralnoj fazi i može koprecipitirati s karbonatima. Treću skupinu čine Cd, Cu i Pb, te Co, Fe, Cr, Ni i Mn u kojoj je geokemijski afinitet metala vezan za okside i hidrokside Fe i Mn. Grupiranje Cd, Cu i Pb te Cr i Ni upućuje na moguć antropogeni utjecaj (mineralna gnojiva, prometnice).

Rezultati faktorske analize upućuju na postojanje 3 faktora međutim kako treći faktor ima samo jednu varijablu, on nije relevantan **(tablica 7.1.1.).** Prvi faktor upućuje na grupiranje Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni i Pb. To su elementi koji pokazuju afinitet prema oksidima i hidroksidima Fe što potvrđuje rezultate klaster analize. Drugi faktor je povezivanje Al, As i Na što ponovno upućuje na faktor glinovite komponente u tlu **(slika 7.1.2).**

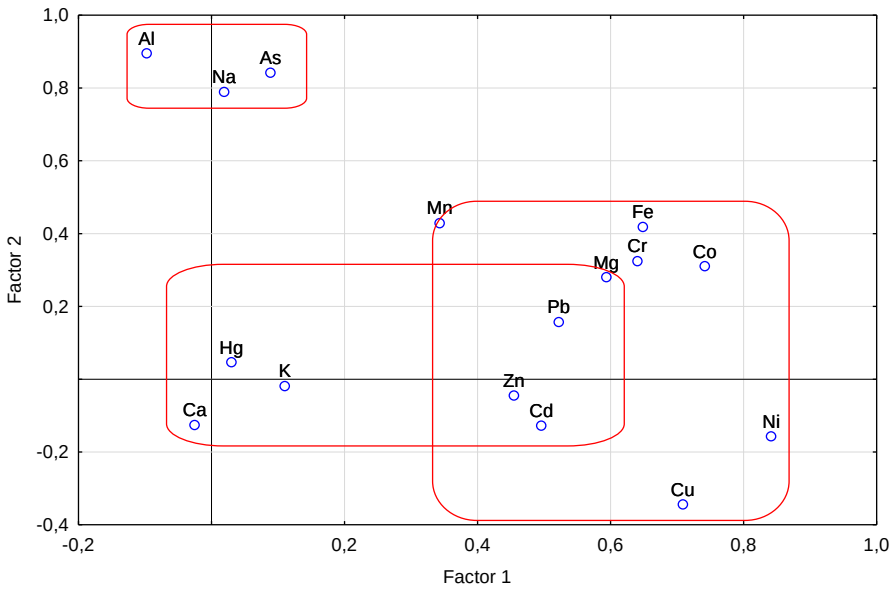


Slika 7.1.1. Dendrogram geokemijskog afiniteta među pojedinim elementima u zlatotopci (Wardova metoda, 1-Pearson r)

Tablica 7.1.1. Faktorska opterećenja za elemente izlužene u zlatotopci

	Faktorsko opterećenje > 0,5		
	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3
Al	-0,10	0,90	0,10
As	0,09	0,84	0,27
Ca	-0,03	-0,13	-0,84
Cd	0,50	-0,13	0,13
Co	0,74	0,31	0,14
Cr	0,64	0,32	0,09
Cu	0,71	-0,34	0,17
Fe	0,65	0,42	0,38
Hg	0,03	0,05	0,34
K	0,11	-0,02	0,47
Mg	0,59	0,28	-0,41
Mn	0,34	0,43	0,19
Na	0,02	0,79	-0,39
Ni	0,84	-0,16	0,13
Pb	0,52	0,16	-0,04
Zn	0,45	-0,05	-0,29
Obj.var.	3,82	2,98	1,80
Var.Totl*	0,24	0,19	0,11

*Var.Totl – postotak ukupne objašnjene varijance

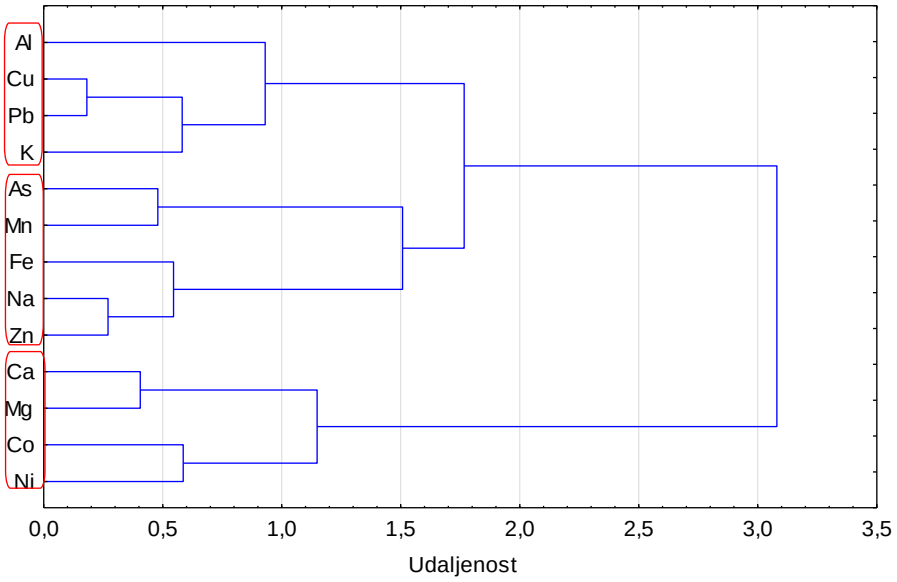


Slika 7.1.2 Dijagram odnosa faktorskih opterećenja (projekcija prve i druge faktorske osi) – AQR kationa

Dendrogram povezanosti metala i metaloida u vodenom eluatu ima manje članova budući da su vrijednosti koncentracija Cr, Hg i Cd ispod granice određivanja jer su adsorbirani u plićim dijelovima tla kao Fe oksihidroksidne prevlake na česticama tla (Cd, Cr) i vjerojatno minerale glina i organsku materiju (Hg). Elementi se opet grupiraju u tri skupine **(slika 7.1.3.).** U prvoj se skupini opet izdvajaju elementi Al, Cu, Pb i K što upućuje na povezanost ovih elemenata dijelom s hidrolizom prisutnih alumosilikata (minerala glina) (Al) i vjerojatno izluženim ostacima uporabe sredstava za prihranjivanje i zaštitu bilja u slobodnim ionskim, hidroksidnim i kloridnim ionskim vrstama (Cu, Pb, K). Druga skupina su elementi koji se u eluatu javljaju kao slobodni ioni, te u oksidnim, hidroksidnim, sulfatnim i nitratnim ionskim vrstama: u formi arsenata (As), slobodnim ionskim oblicima i hidroksidnih specija (Mn), Fe (slobodni ion, hidroksidne specije), Na (slobodni ion) i Zn (slobodni ion, hidroksidne i sulfatne specije). Treća skupina upućuje na veliku migrabilnost Ca, Mg, Ni i Co: kalcija i magnezija u slobodnoj ionskoj formi, a nikla i kobalta u slobodnoj ionskoj formi i pokretljivim kloridnim i sulfatnim ionskim vrstama.

Rezultati faktorske analize također upućuju na postojanje 3 faktora **(tablica 7.1.2.)**. Prvi faktor upućuje na grupiranje Co, Cu, Ni, Pb i K. Kao posljedica antropogenog utjecaja primjećuje se porast opterećenja s Cu, Pb i K vjerojatno zbog uporabe mineralnih gnojiva, i smanjenje opterećenja s Co i Ni zbog njihove veće mobilnosti u tlu (Ni) i/ili njihovoj potrošnji kao mikronutrijenata. (Co). Drugi faktor povezuje Fe, Mg, Na i Zn, a to su elementi koji su pretežito

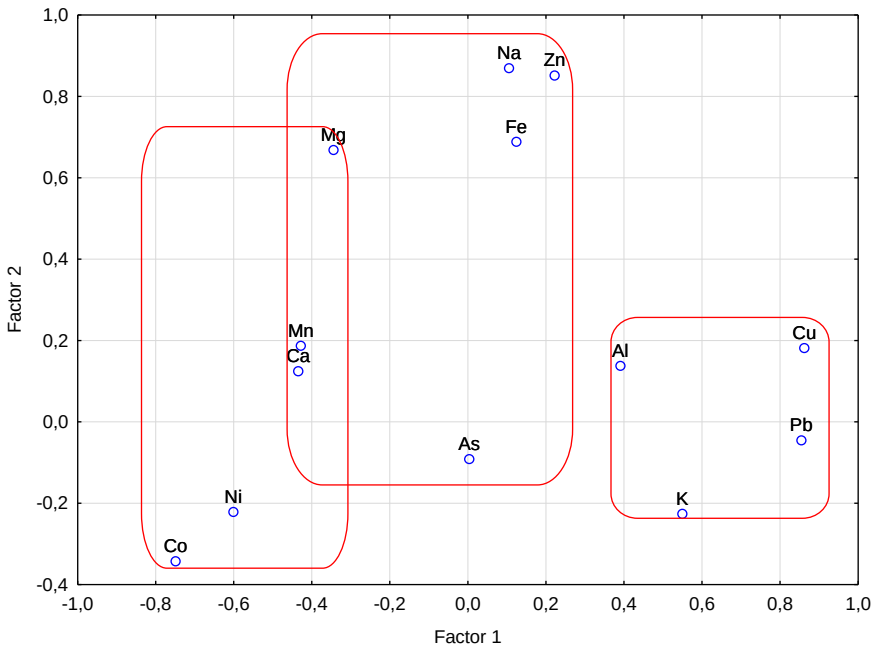
u eluatu prisutni kao slobodni ioni i hidroksidne specije. Treći faktor čine Al, As, Ca i Mn. To su elementi prisutni u slobodnoj ionskoj formi, oksidnim, hidroksidnim i nitratnim specijama **(slika 7.1.4, 7.1.5)**.



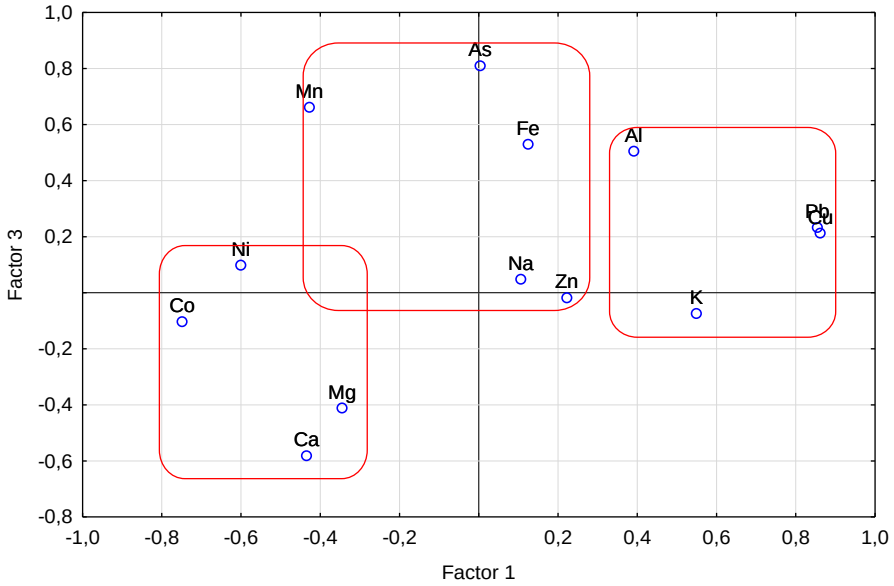
Slika 7.1.3. Dendrogram geokemijskog afiniteta među pojedinim elementima u vodenom eluatu (Wardova metoda, 1-Pearson r)

Tablica 7.1.2. Faktorska opterećenja za elemente izlužene u vodenom eluatu tla

	Faktorsko opterećenje > 0,5		
	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3
Al	0,39	0,14	0,51
As	0,00	-0,09	0,81
Ca	-0,43	0,12	-0,58
Co	-0,75	-0,34	-0,10
Cu	0,86	0,18	0,21
Fe	0,12	0,69	0,53
K	0,55	-0,23	-0,07
Mg	-0,34	0,67	-0,41
Mn	-0,43	0,19	0,66
Na	0,11	0,87	0,05
Ni	-0,60	-0,22	0,10
Pb	0,85	-0,05	0,23
Zn	0,22	0,85	-0,02
Obj.var.	3,42	2,73	2,26
Var.Totl	0,26	0,21	0,17



Slika 7.1.4. Dijagram odnosa faktorskih opterećenja (projekcija prve i druge faktorske osi) – vodeni eluat kationa

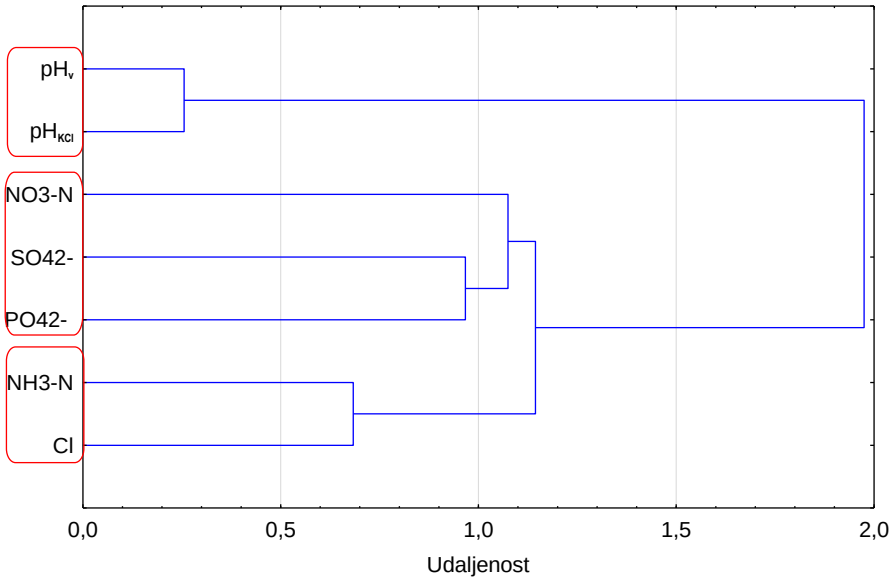


Slika 7.1.5 Dijagram odnosa faktorskih opterećenja (projekcija prve i druge faktorske osi) – vodeni eluat kationa

Dendrogram povezanosti aniona u analiziranim vodenim eluatima tla iz područja istraživanja upućuje na grupiranje u dvije skupine **(slika 7.1.6).** Prvu čine pH_V i pH_{KCl} i odražava uvjete sukladne prirodnom mineralnom sastavu tla koje je u ovom slučaju pretežito negativno nabijeno. U drugoj skupini su se izdvojile dvije podskupine: nitrati, sulfati, fosfati te amonijak i kloridi što je također uočljivo i na dijagramu projekcije faktorskih osi. Druga skupina je

vjerovatno posljedica njihove dobre topljivosti te antropogenog utjecaja vjerojatno korištenjem gnojiva **(slika 7.1.7).**

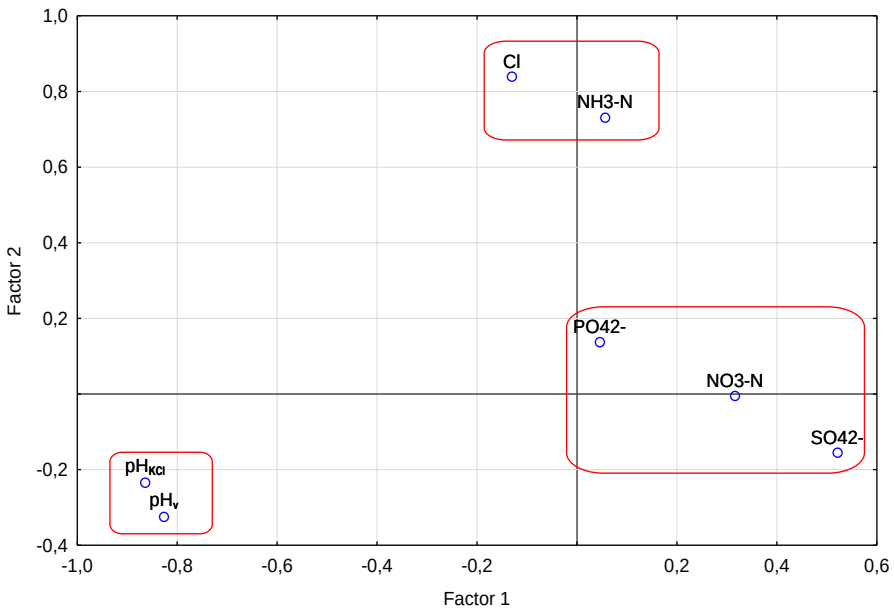
U tablici faktorskih opterećenja možemo primijetiti dobro podudaranje s klaster analizom s iznimkom sulfatnog iona **(tablica 7.1.3).** To upućuje na moguća dva antropogena izvora sulfata, antropogeni vezan za primjenu mineralnih i organskih gnojiva. Povećanje koncentracije sulfata u pornoj vodi tla može postupno uzrokovati zakiseljavanje tla i smanjenje pH vrijednosti jer u tlu više nema dovoljno karbonatnog pufera.



Slika 7.1.6. Dendrogram geokemijskog afiniteta među anionima u vodenom eluatu

Tablica 7.1.3. Faktorska opterećenja za anione iz vodenih eluate tla

	Faktorsko opterećenje > 0,5	
	Faktor 1	Faktor 2
pHv	-0,83	0,32
pHKCl	-0,86	0,23
NO3-N	0,32	0,01
Cl	-0,13	-0,84
NH3-N	0,06	-0,73
SO42-	0,52	0,15
PO42-	0,05	-0,14
Obj.var.	1,82	1,44
Var.Totl	0,26	0,21



Slika 7.1.7. Dijagram odnosa faktorskih opterećenja (projekcija prve i druge faktorske osi) – vodeni eluat aniona

7.2. Geokemijska svojstva tla

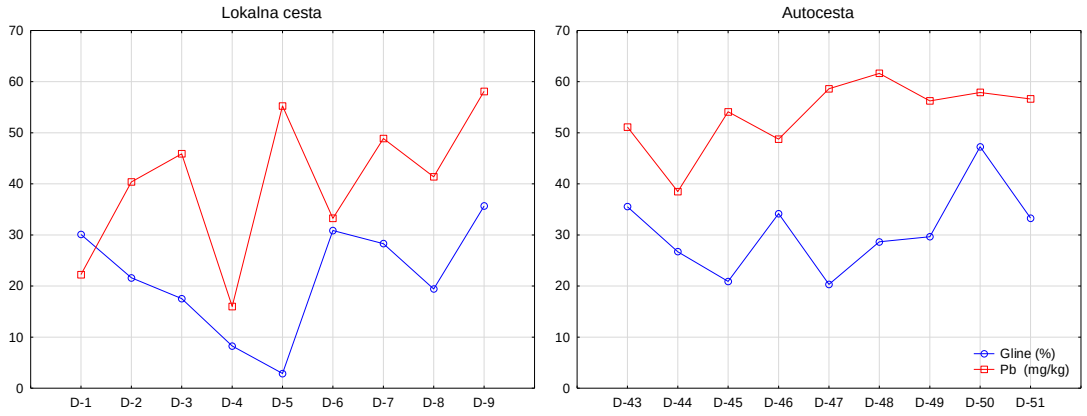
7.2.1. Tipovi tla, granulometrijska i mineralna obilježja područja istraživanja

Na promatranom području s obzirom na način vlaženja razlikujemo 3 tipa tla: hidromorfna, automorfna i hidromeliorirana. Tla su uglavnom smeđkasto-crvenkaste boje. Debljina pokrovnih naslaga vodonosnika na promatranom području dosta varira i kreće se u intervalu <1 cm na obroncima Mosora do nekoliko metara na području samog polja Dugopolja.

Uzorci tala na kojima je izvršeno aerometriranje uzeti su s profila uz lokalnu cestu i uz autocestu do dubine 30 cm. Uzorci sadrže do maksimalno 6,6 % šljunka, od 13,48 do 86,11 % pijeska, od 4,38 do 50,99 % praha te 2,91 do 47,27 % gline. Uzorci s profila uz lokalnu cestu su definirani kao glinovito-siltni pijesak i silno-glinoviti pijesak, dok su uzorci s profila uz autocestu nešto raznolikiji te su definirani kao glinovito – pjeskoviti silt, pjeskovito – glinoviti silt, siltno – pjeskovita glina te pjeskovito – siltna glina. Uzorci D-4 i D-5 koji su smješteni tik uz lokalnu cestu imaju najviši udio pjeskovite komponente (81,65 i 86,11 %), a uzorak D-5 im i najviši udio šljunka (6,6 %).

Sadržaj glinovite frakcije vrlo je bitan u kontroliranju količine i distribucije teških metala u tlu ***(Soon & Abboud, 1990).*** Gline imaju dvostruku ulogu: služe kao supstrat za adsorpciju (metala) i kao ionski izmjenjivač. ***Mermut et al. (1996)*** sugeriraju da se olovo jače adsorbira na 2:1 minerale gline te se može očekivati porast koncentracije olova sa porastom udjela glinovite

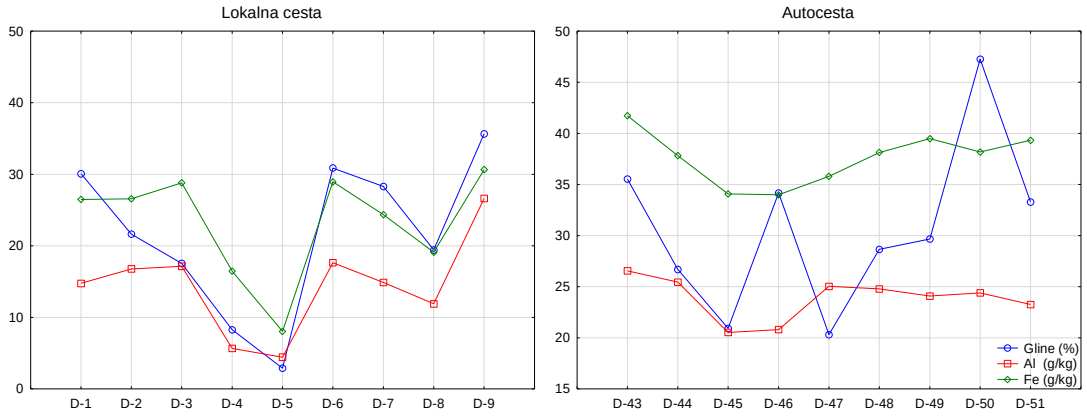
frakcije tla što možemo vidjeti i na **slici 7.2.1**. Nešto viša odstupanja su na točkama uz cestu što je očekivano s obzirom na depoziciju olova iz ispušnih plinova što je uočljivo i na točki D-9 koja je također blizu lokalne ceste.



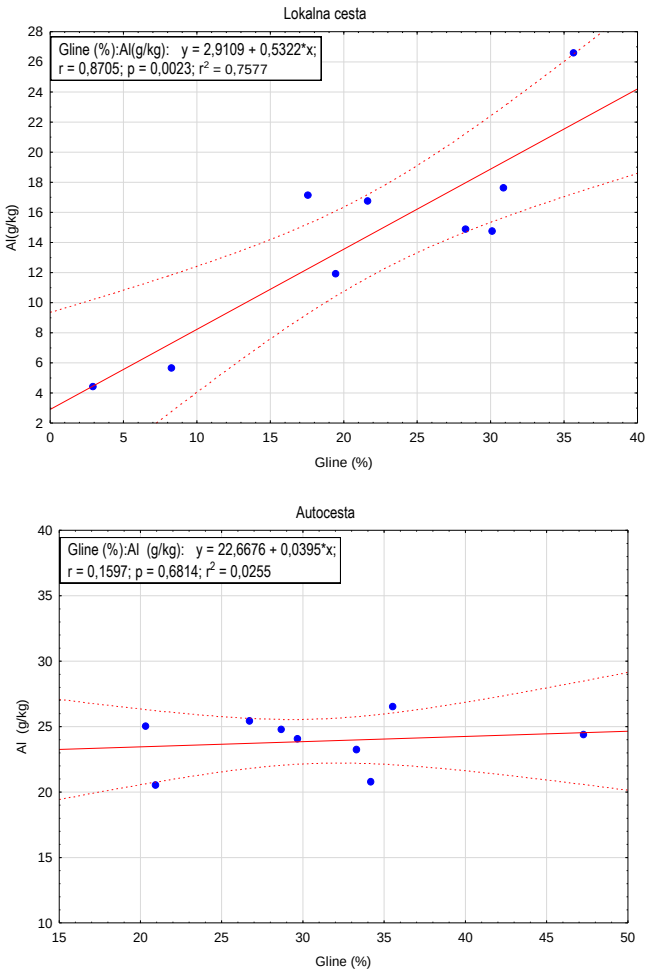
Slika 7.2.1. Usporedba udjela glinovite frakcije tla i koncentracije olova u uzorcima

Rendgenske analize minerala glina daju bitne podatke o mineraloškom sastavu tla. Rendgenska difrakcijska analiza cjelokupnih uzoraka tala oba profila pokazala je da su uzorci uniformnog sastava. Na temelju četiri izdvojena uzorka (D-1, D-44, D-46, D-51) provedena je detaljna analiza koja je pokazala da uzorci tla sadrže minerale iz grupe kaolina i vermikulita te ilit.

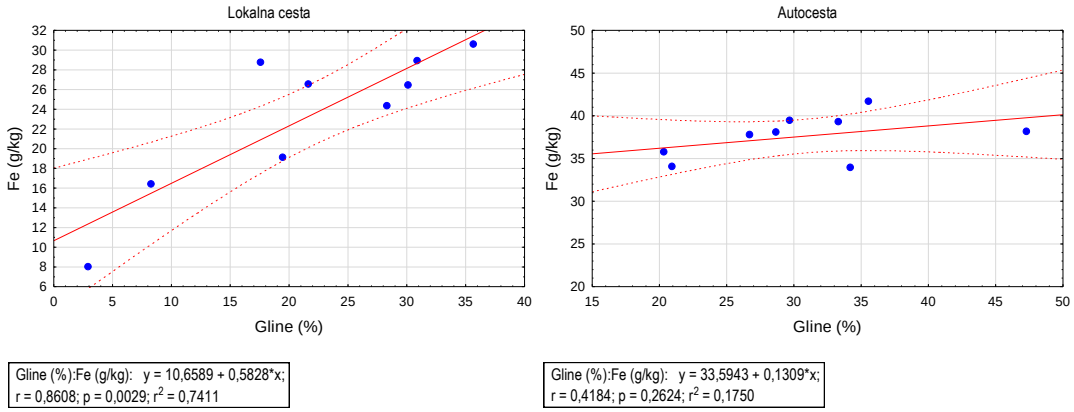
Udio glina u uzorcima prvog profila iznosi od 2,91 do 35,65 %, dok je u drugome profilu viši i kreće se u rasponu od 20,32 do 47,27 %. Povišenjem udjela glina u tlu povećava se koncentracija aluminija i željeza u uzorcima tala prvog profila **(slika 7.2.2).** Aluminij je sastavni element minerala glina dok se željezo nalazi u vidu željeznog oksida u crvenici **(slika 7.2.3, 7.2.4).**



Slika 7.2.2.Usporedba udjela glinovite komponente uzoraka tla, aluminija i željeza.



Slika 7.2.3. Dijagrami rasipanja za koncentracije aluminija izluženog u zlatotopci i udjela glina u uzorcima 1.i 2. profila.



Slika 7.2.4 Dijagrami odnosa koncentracija željeza izluženog u zlatotopci i udjela glina u uzorcima 1. i 2. profila.

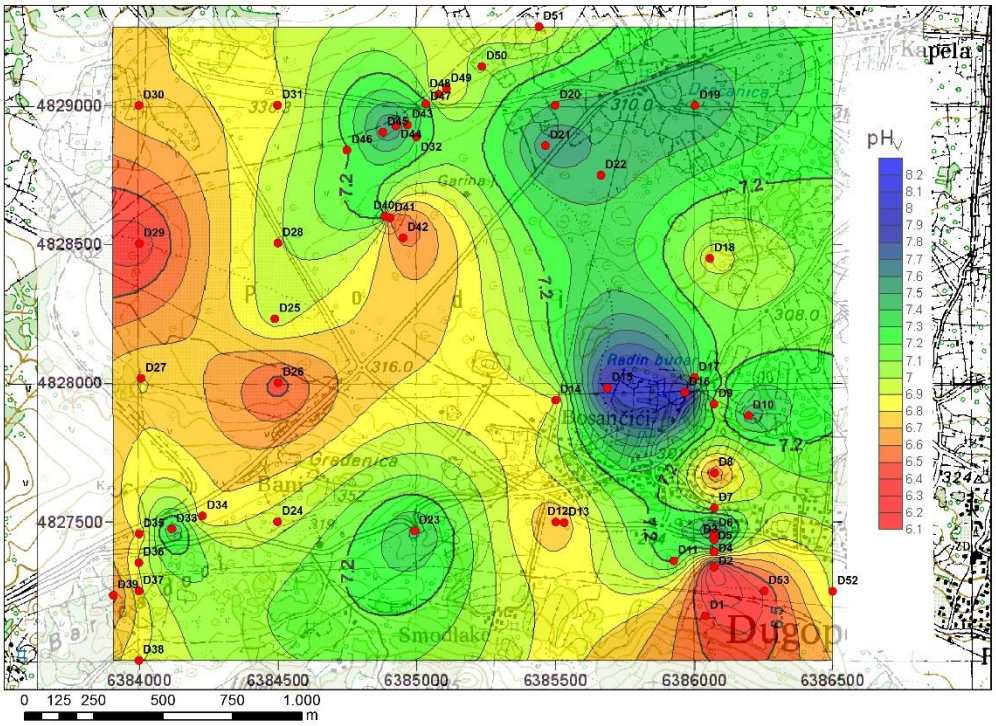
Viši udio glinovite frakcije bio je za očekivati s obzirom na način nastanka tla na kršu. Udio sitnozrnate frakcije je vrlo bitan budući da više koncentracije metala nalazimo u glinovitoj frakciji, u odnosu na krupnozrnatije frkacije tla ***(Dudas & Pawluk,1980; Mermut et al, 1996).***

7.2.2. pH tla i vode

Za izradu geokemijskih karti prikazanih u ovom poglavlju korištena je kriging metoda interpolacije u Surfer v.8 tvrtke Golden software. Dobivene geokemijske karte su preklopljene s topografskim podlogama M 1:25000 i lokacijama točaka uzorkovanja u programu ESRI ArcGIS v.10.1.

Tla na području Dugopolja su većinom slabo kisela do neutralna, a vrijednosti pH se kreću u rasponu od 6,05 do 8,19 s prosječnom vrijednošću 7,05 **(slike 7.2.5).**

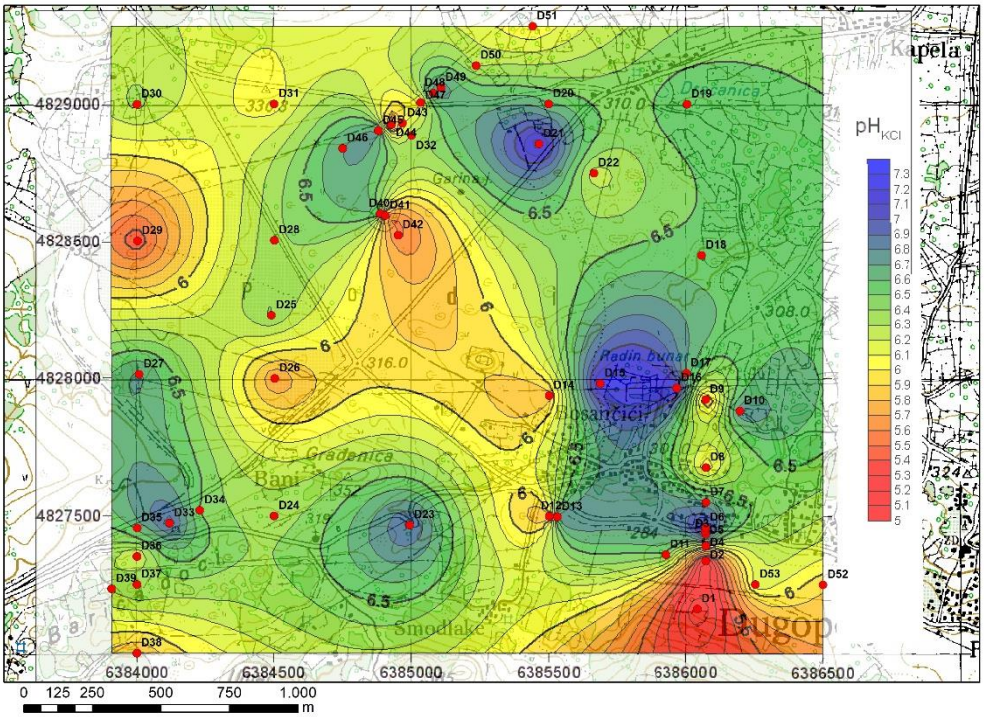
Uz pH tla izmjerena je i vrijednost pH_{KCl}, a kreće se u rasponu 4.99 do 7,39 s prosječnom vrijednošću 6,22. Vrijednosti pH mjerene u vodenom eluatu tla više su od vrijednosti mjerene u 0.1M KCl, a ta razlika je poznata kao efekt soli. Negativne vrijednosti znače da u tlu prevladavaju negativno nabijene čestice tla i sedimenata tla koje imaju dobar kapacitet vezivanja kationa. Naboj čestica važan je pokazatelj adsorpcijske sposobnosti tla. Osnovni nositelji negativnog naboja u ovom slučaju su čestice organske tvari, oksidi i hidroksidi željeza, aluminija i mangana te minerali glina.



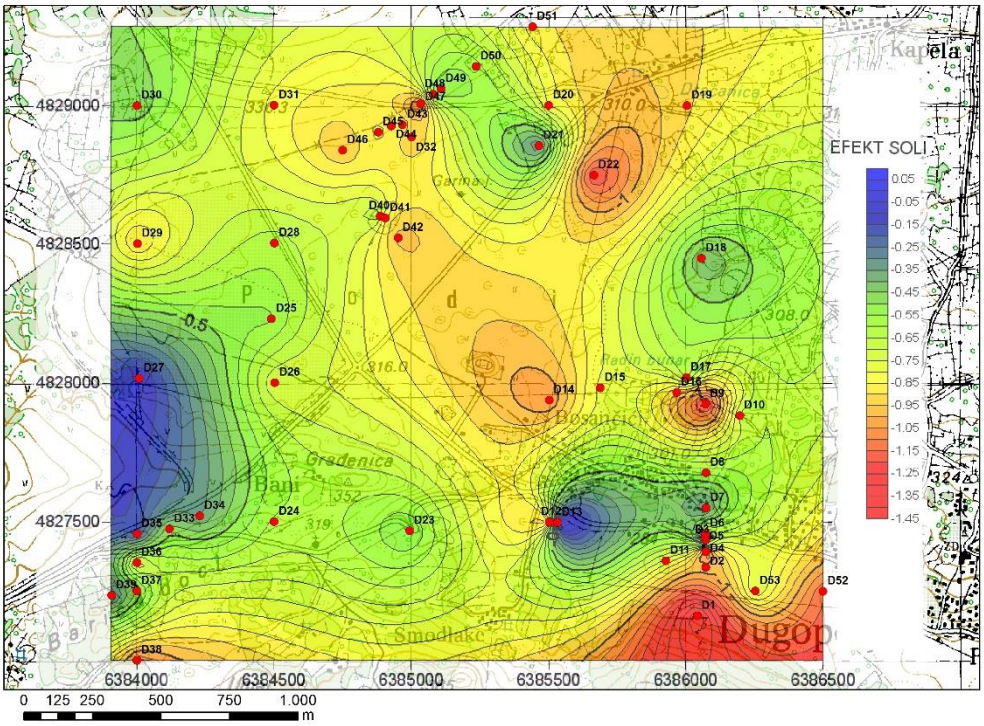
Slika 7.2.5. pH_V vrijednost tla u 1. horizontu (0-20cm)

Smatra se da upotreba dušičnih gnojiva zakiseljava tlo brzinom 0.1 pH jedinicu na godinu za svakih 45 kg/0.4 ha upotrijebljenog NH_3-N ***(Anderson et al., 2013).*** Na samom polju Dugopolju

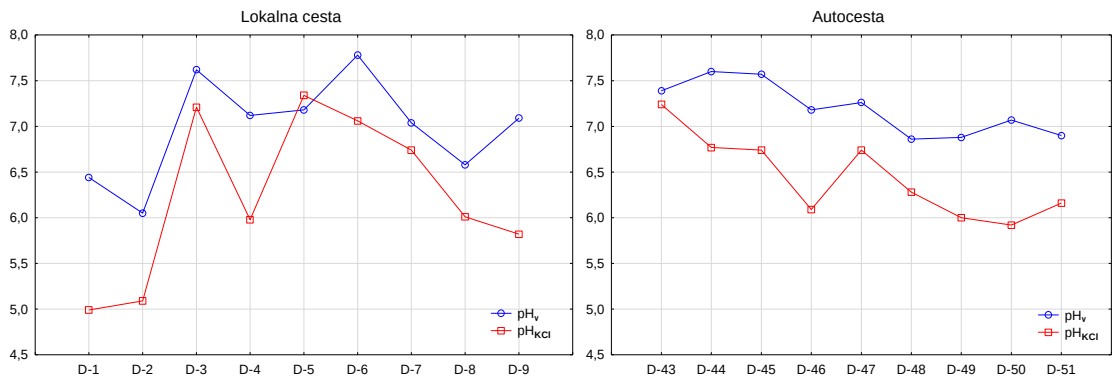
na kojem postoji intenzivna poljoprivrednja proizvodnja već desetljećima nešto su niže vrijednosti pH tla u odnosu na ostatak promatranog područja.



Slika 7.2.6. pH_{KCl} vrijednost tla u 1. horizontu (0-20cm)

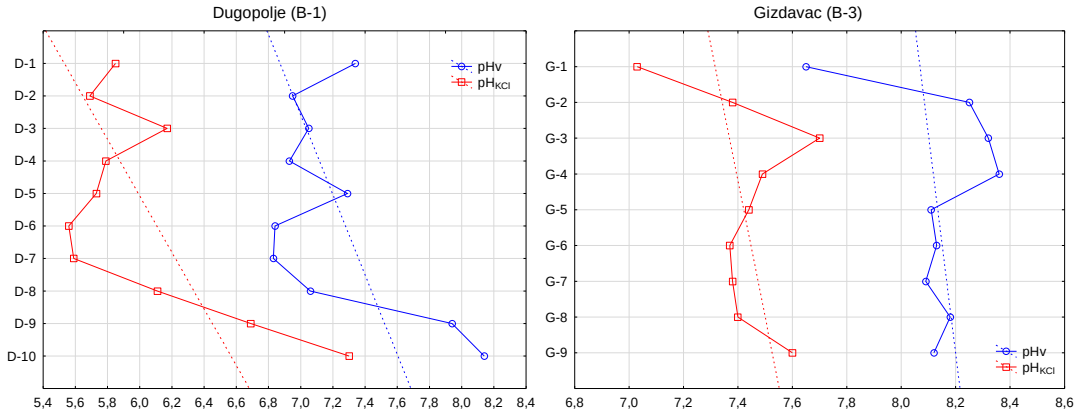


Slika 7.2.7. Efekt soli u 1. horizontu (0-20cm)



Slika 7.2.8. Vrijednosti pH_V i pH_{KCl} za 1. i 2. profil u 1. horizontu (0-20cm)

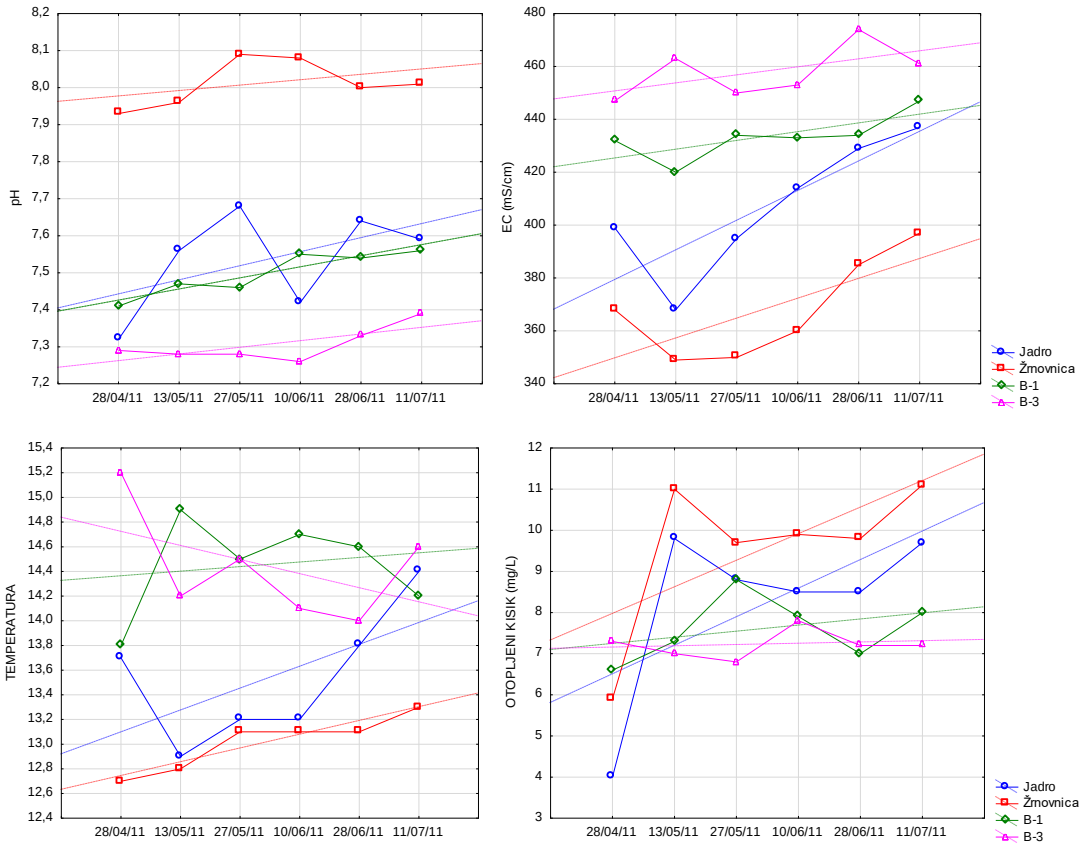
Vrijednosti pH u profilu uz autocestu su ujednačeniji **(slika 7.2.8).** Ono što možemo primjetiti na profilima bušotina **(slika 7.2.9)** je da vrijednosti pH_V i pH_{KCl} rastu s dubinom. Gornji horizonti tla su najviše izloženi dijelovanju oborinskih voda koje u sebi sadržavaju otopljene karbonatnu i organske kiseline. Prilikom prolaska kroz tlo, pod utjecajem tih kiselina određeni kationi (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+) se izlužuju iz tla, a na njihovo mjesto dolazi H^+ ion.



Slika 7.2.9. Raspodjela pH vrijednosti duž profila bušotina

Izmjerene pH vrijednost podzemnih i površinskih voda na istraživanom području upućuju da su vode uglavnom neutralne do slabo alkalne što je i odlika voda terena izgrađenih od okršenih karbonatnih stijena **(slika 7.2.10).** Promjene pH vrijednosti izvorskih voda ovise o temperaturi vode i produkciji CO_2 u zoni trošenja.

Najniže pH vrijednosti izmjerene su u podzemnim vodama iz bušotina jer one pokazuju najmanju izloženost otplinjavanja CO_2 u kontaktu s atmosferom pri čemu bušotina B-3 zahvaća podzemne vode nastale infiltracijom oborina na višim nadmorskim visinama s prosječno nižom srednjom godišnjom temeraturom zraka te je stoga u zoni infiltracije i topljivost CO_2 veća.



Slika 7.2.10.Kemijski pokazatelji kakvoće vode za Jadro, Žrnovnicu i bušotine B-1 i B-3

7.2.3. Raspodjela nitrata, nitrita, amonijaka, ortofosfata, sulfata i klorida u tlu i vodama

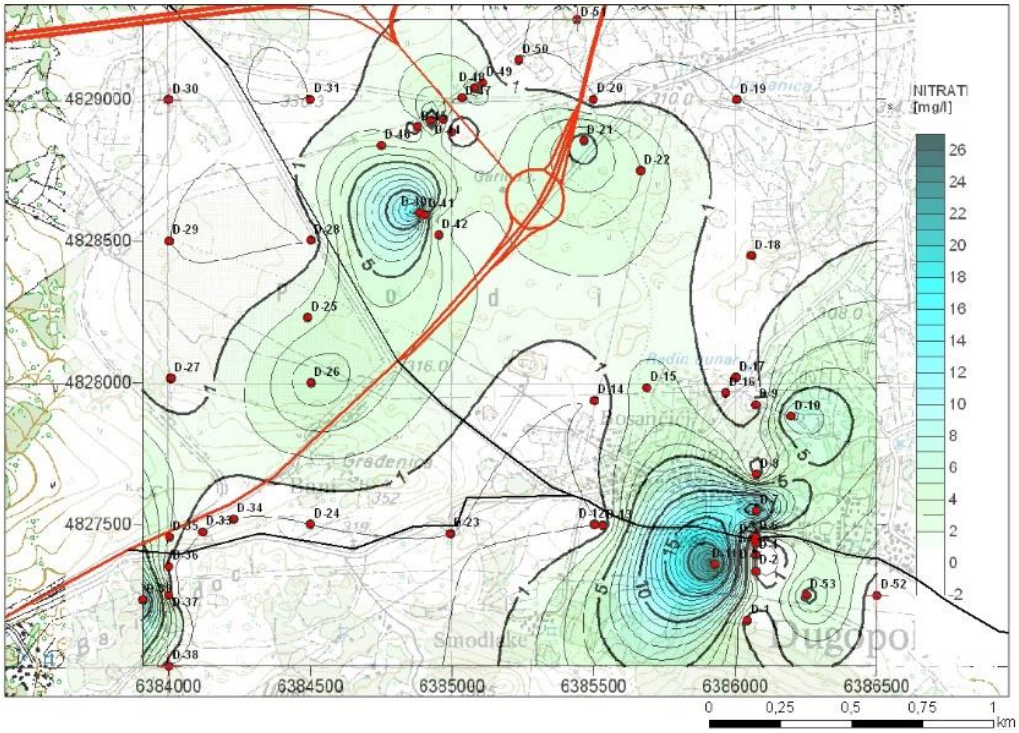
Ako se uzme u obzir efekt soli, vidljivo je da u tlima na području Dugopolja prevladava negativno nabijena sredina. U takvim uvjetima u tlu negativno nabijeni ioni (nitrati, nitriti, kloridi) su vrlo mobilni budući da njih privlači pozitivno nabijena površina krute faze. U pozitivnoj sredini nastaje slaba elektrostatska veza koja omogućava slobodnu zamjenu aniona iako nikad neće zamjeniti kemijski vezane anione. Zbog velike mobilnosti nitrati, nitriti i kloridi vrlo se lako procjeđuju u podzemne vode. Pozitivno nabijeni amonijev ion lakše se veže na negativno nabijene čestice tla slabim elektrostatskim vezama te je njegova mobilnost mala, a izluživanje u podzemne vode puno sporije.

Amonijevi ioni (NH_4^+), nitrati (NO_3^-) i fosfati (PO_4^{3-})

Na geokemijskoj karti nitrata **(slika 7.2.11)** je uočljivo da su vrijednosti nitrata u vodenom eluatu tla prilično niske, a u velikom broju uzoraka nitrati nisu bili ni detektirani. Povišene vrijednosti su na dvije lokacije, neposredno uz samo polje Dugopolje gdje se vrijednosti nitrata

penju čak do 26,5 mg/kg i u području uz autocestu (16 mg/kg). Nitrati mjereni u vodenom eluatu prvog profila kreću se u rasponu koncentracija od 0,1 do 18,5 mg/kg, a drugog profila od 0,1 do 8 mg/kg.

Debljina pokrova tla te udaljenost od rizosfernog sloja tla igra veliku ulogu u osjetljivosti vodonosnika na onečišćenje. Ispiranje nitrata iz tankih tala razvijenih na okršenih stijenama promatranog područja može uzrokovati značajno onečišćenje podzemnih voda. Još veći problem predstavlja direktna infiltracija vode sa površine ponorima (Colićev, Radovanov) u podzemlje. To je ujedno i razlog zašto nitrata ima tako malo u pornoj vodi tla.



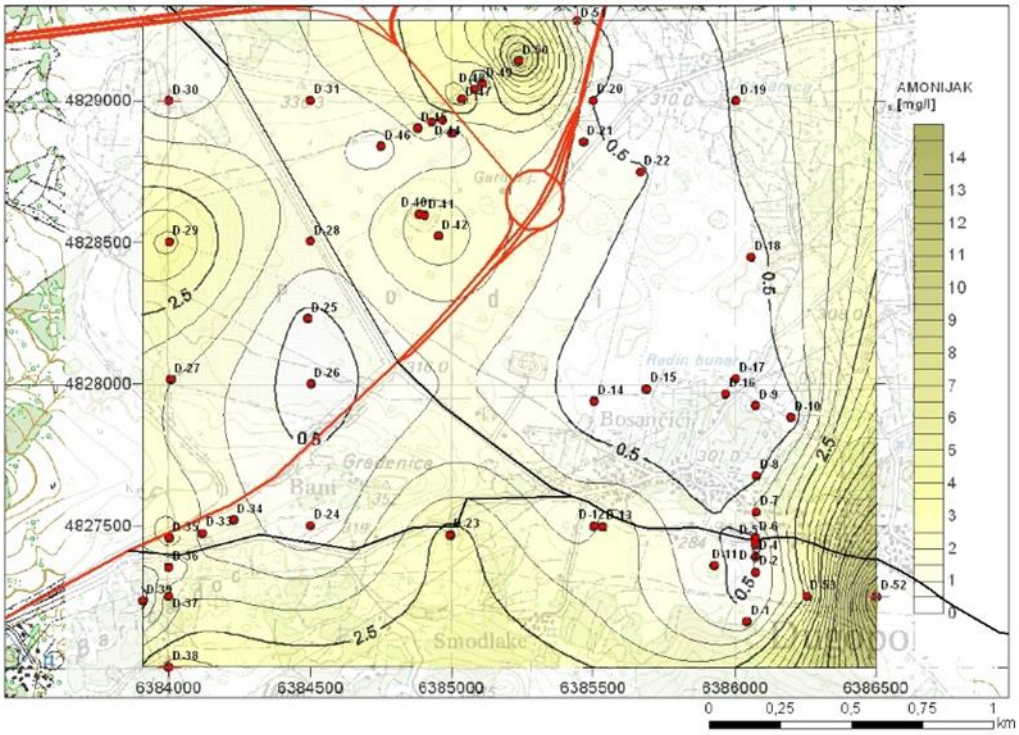
Slika 7.2.11. Raspodjela nitrata u 1. sloju tla (vodeni eluat)

Amonijak je vrlo topljiv u vodi, ali budući da je NH_4^+ pozitivnog naboja iona lako se veže na minerale glina te na taj način odolijeva ispiranju iz tla. Na **slici 7.2.13** uspoređene su koncentracije amonijaka u vodenom eluatu tla s udjelom glinovite i organske komponente tla. Vidljiva je slaba pozitivna korelacija s glinovitom i bolja s organskom komponentom tla. Izmjerene koncentracije amonijaka u vodenom eluatu tla kreću se u rasponu od 0,05 mg/kg do 101 mg/kg **(slika 7.2.12).** Koncentracija amonijevih iona u prvom profilu iznosi od 0.25 do 1.15 mg/kg. Povišeni sadržaj amonijevih iona u točki D-8 posljedica je blizine odlagališta stajskog gnoja.

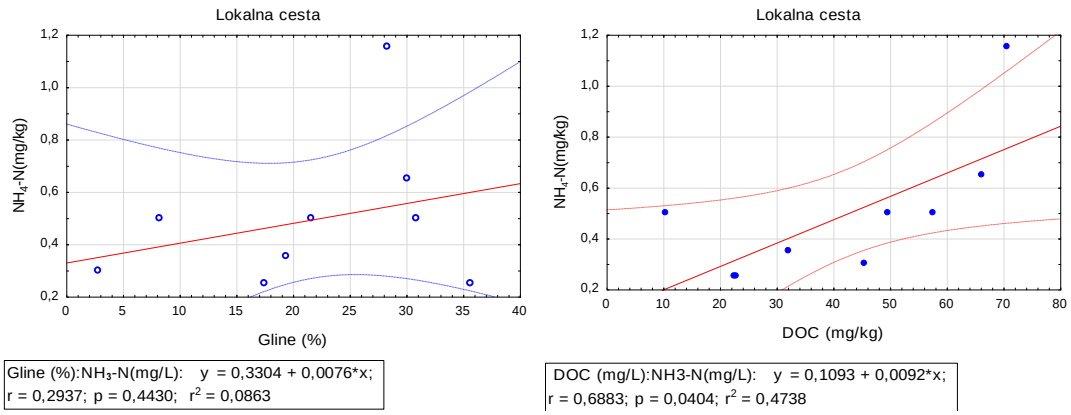
Vrijednosti koncentracije amonijevih iona u drugom profile više su od onih u prvom profile što bi moglo biti povezano s višim sadržajem organske tvari u tlu, a kreću se u rasponu od 0,6 do 2,2 mg/kg.

Najviša koncentracija amonijevih iona u točci D-7 (1,15 mg/kg) povezana je sa najvišim sadržajem organske tvari u profilu, a to dokazuje pozitivna korelacija amonijevih iona sa ukupnim organskim ugljikom, budući da amonijevi ioni nastaju raspadom organske tvari i lako se vežu na organsku tvar.

Smanjenje koncentracije amonijaka po dubini posljedica je vezivanja na negativno nabijene čestice tla. Osim toga, do smanjenja koncentracije amonij iona može doći zbog procesa nitrifikacije tijekom kojeg se amonijak oksidira do nitrata. Duž profila bušotina dolazi i do promjene pH vrijednosti tla koja postaju lužnatija. U takvim uvjetima amonij ion (NH_4^+) prelazi u amonijak (NH_3) koji procesom volatizacije može napustiti tlo ***(Canter, 1997).***

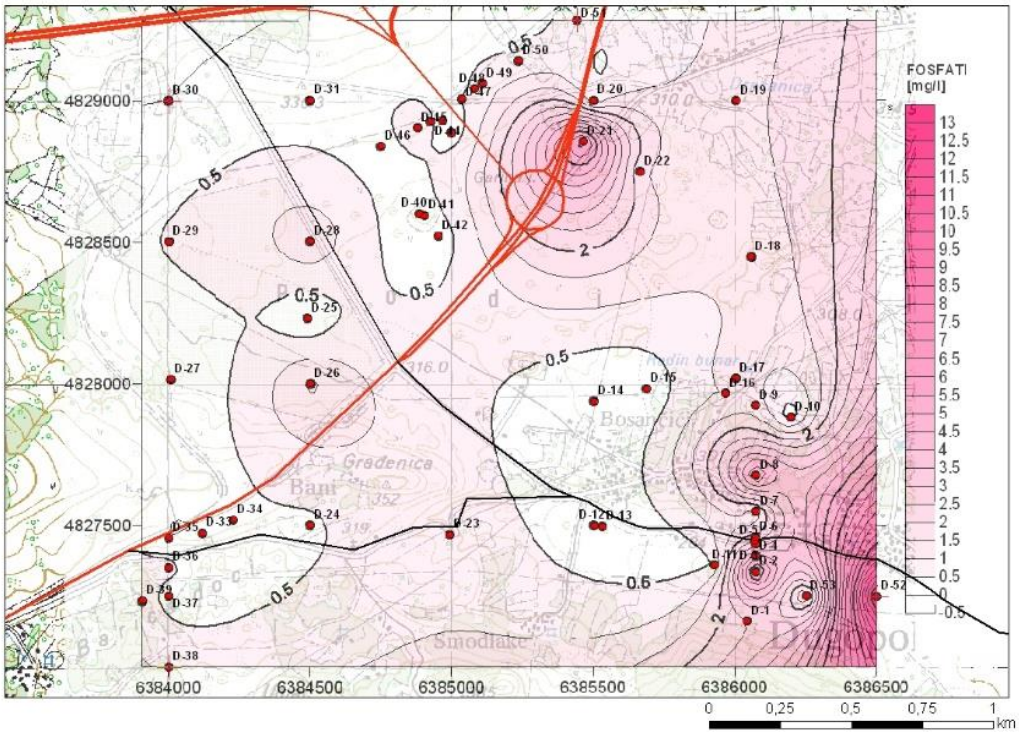


Slika 7.2.12. Geokemijska karta amonij-iona u tlu



Slika 7.2.13. Dijagrami rasipanja udjela glina/DOC i koncentracije amonij iona

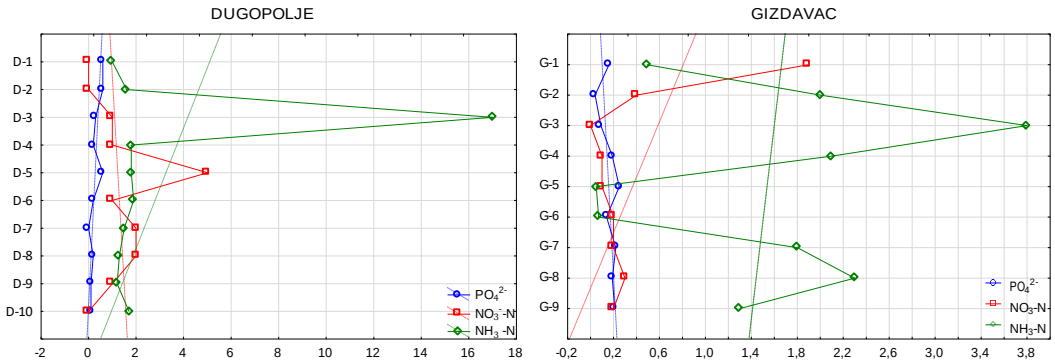
Koncentracije fosfata mjerene u vodenom eluatu tla kreću se od vrijednosti ispod detekcijskog limita uređaja (<2 mg/kg) pa sve do 13 mg/kg **(slika 7.2.14).** U tlima prvog profila vrijednosti su od 1,25 do 5,90 mg/kg, a drugog profila od 0,30 do 0,75 mg/L. Koncentracije fosfata više su u području prvog profila što je najvjerojatnije povezano s tretiranjem tla mineralnim gnojivom.



Slika 7.2.14. Geokemijska karta fosfata u tlu

Duž profila bušotina trend je pada koncentracije amonij iona. Na bušotini Dugopolje (B-1) imamo blagi pad koncentracije fosfata s dubinom za razliku od bušotine B-3 (Gizdavac). Nitrati

s dubinom rastu na Dugopolju, a na Gizdavcu imamo jasni trend sniženja koncentracije s dubinom **(slika 7.2.15).**



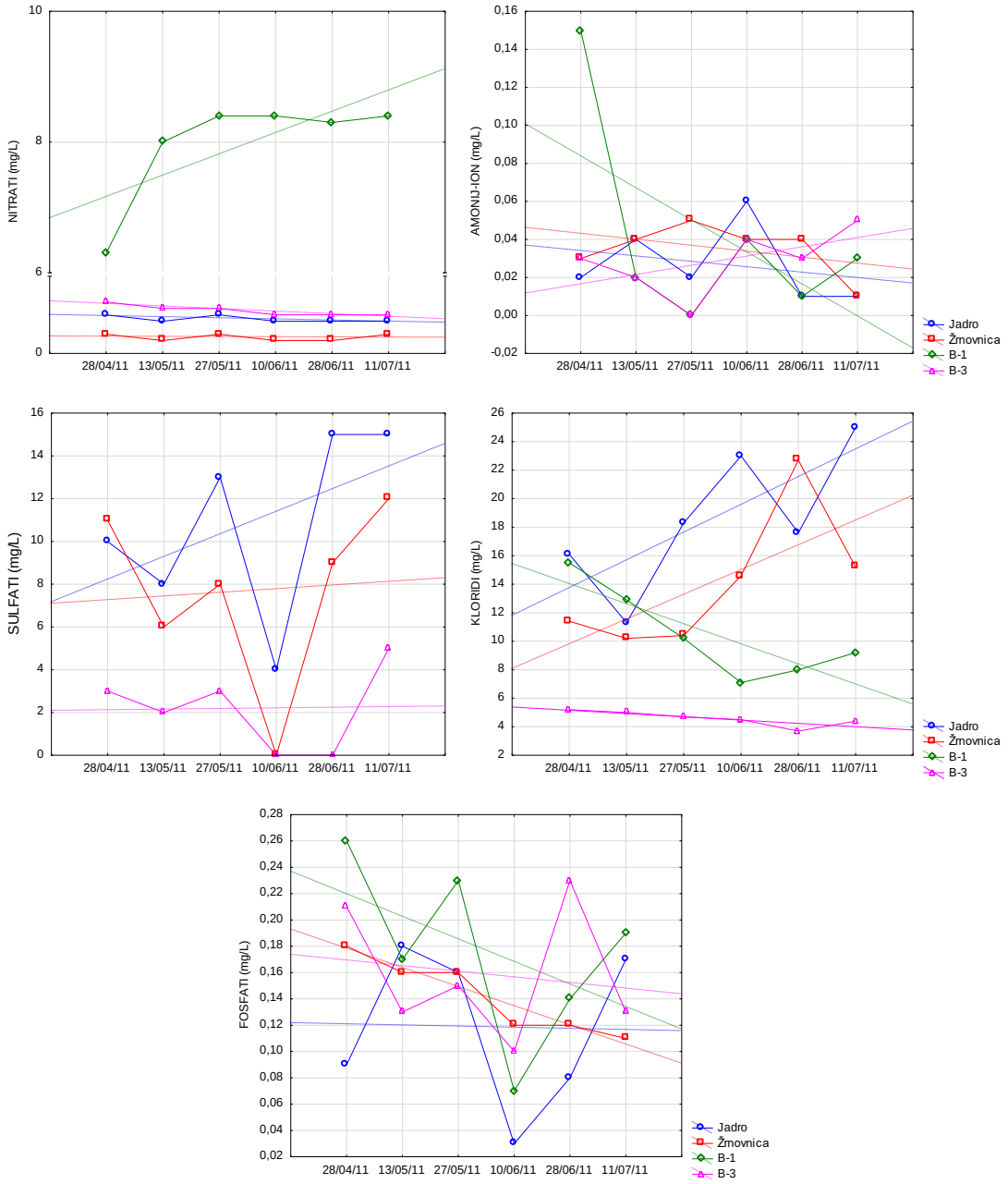
Slika 7.2.15. Raspodjela nitratnog, amonij iona i fosfatnog iona duž profila bušotine.

Kada se usporede koncentracije nitrata u vodama, na izvorima Jadra i Žrnovnice te bušotine B-3 vidljiv je lagani pad koncentracija nitrata s vremenom za razliku od bušotine B-1 na Dugopolju. To se podudara s podacima profila bušotine B-1 na kojem se također uočava porast koncentracije nitrata. Uzorci su uzimani u vremenskom periodu travanj – srpanj kada je na polju najintenzivnija poljoprivredna aktivnost oko proljetne obrade tla i gnojidbe što objašnjava kontinuirani porast koncentracije nitrata.

Koncentracije amonij iona su u padu na izvorima Jadra i Žrnovnice te bušotine B-1 (Dugopolje). To također odgovara situaciji duž profila bušotine B-1 gdje uočavamo trend smanjenja koncentracije amonij-iona s dubinom. Amonij-iona se veže na negativno nabijene čestice glina za razliku od nitratnog iona i manja količina dospjeva u podzemne vode. Također u aerobnim uvjetima, amonijak prelazi u nitrate **(slika 7.2.15, 7.2.16).**

Sulfati u bušotini B-1 su bili ispod detekcijskog limita uređaja (<2 mg/L). Za njih, kao i za kloride, na izvorima Jadra i Žrnovnice trend je uzlazni. U uzorcima vode iz bušotine B-1 uočavamo da koncetracije klorida opadaju s vremenom. Kloridi u vodu dospijevaju iz agrokemikalija, ali i soljenjem cesta tijekom zimskog dijela godine. Budući da je B-1 smještena blizu lokalne ceste, vrlo je vjerovatno da i ona ima značajan utjecaj na porast koncentracije klorida u podzemnim vodama budući da su negativno nabijeni ioni klorida dobro mobilni u vodenom mediju.

Fosfati u vodu najčešće dospijevaju iz umjetnih gnojiva. Na dijagramu fosfata **(slika 7.2.15)** u vodi bušotine B-1, vidljivo je da je najviša koncentracija upravo u periodu dok traje proljetna gnojidba i sjetva.



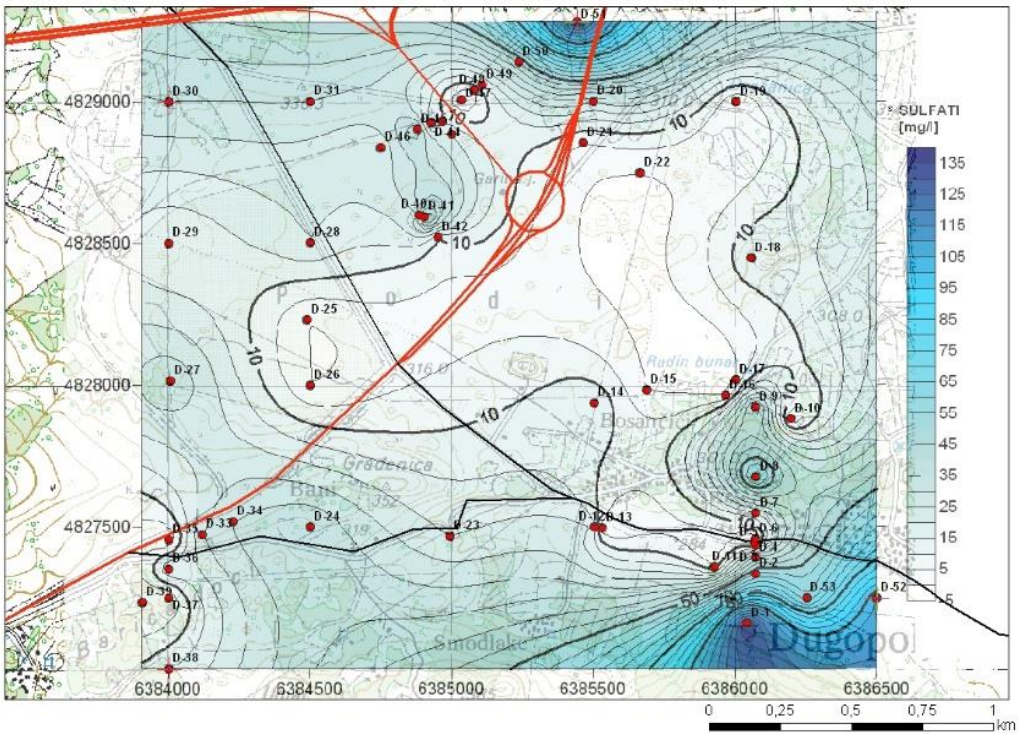
Slika 7.2.16. Kemijski pokazatelji kakvoće vode za Jadro, Žrnovnicu, B-1 i B-3

Sulfati (SO_4^{2-}) i kloridi (Cl^-)

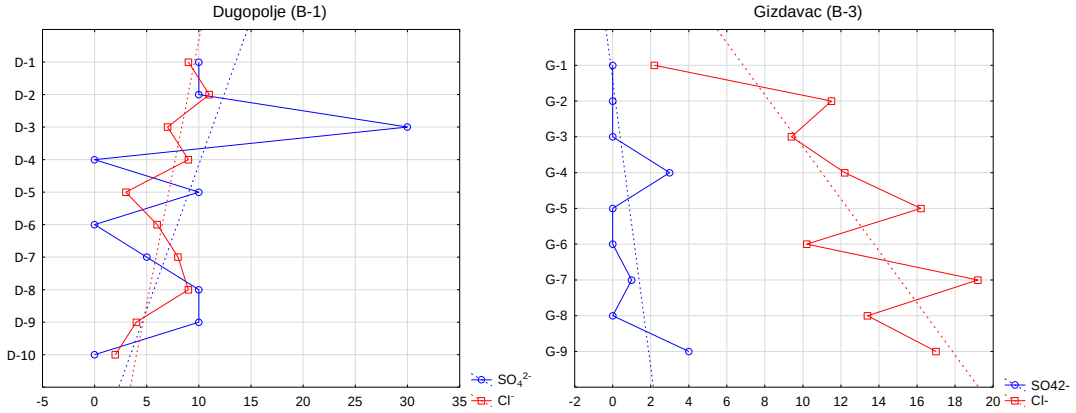
Sulfati mjereni u vodenom eluatu 1. profila kreću se od 2 do 135 mg/kg. Koncentracije klorida prvog profila u vodenom eluatu iznose od 0,3 do 10,3 mg/kg. Nešto veće koncentracije sulfata i klorida mogu se primjetiti u području poljoprivrednih površina što je vrlo vjerojatno povezano s agrotehničkom praksom.

Koncentracije sulfata mjerene u vodenom eluatu variraju od vrijedosti manjih od 2 mg/kg pa do 135 mg/kg **(slika 7.2.17).** Na prvom profilu uz lokalnu cestu vrijednosti su od 10 do 135

mg/kg, a na drugom od 5 do 135 mg/kg. Najveća koncentracija sulfata u drugom profilu izmjerena je u točki D-50. Osim najveće koncentracije sulfata tu točku karakterizira i najmanji sadržaj organske tvari u cijelom profilu te su zbog toga sulfati vjerojatno slabije vezani na čestice tla.

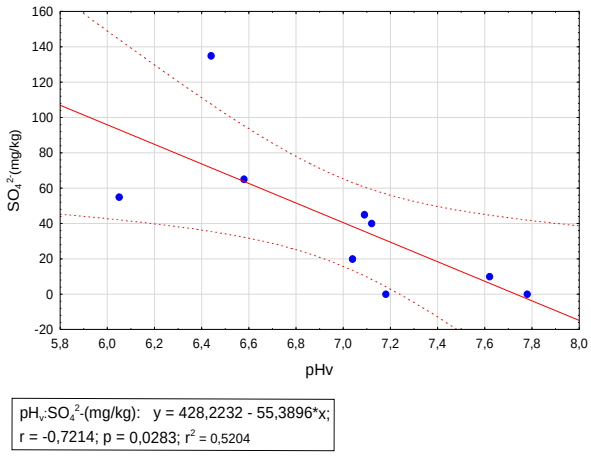


Slika 7.2.17. Geokemijska karta sulfata u tlu



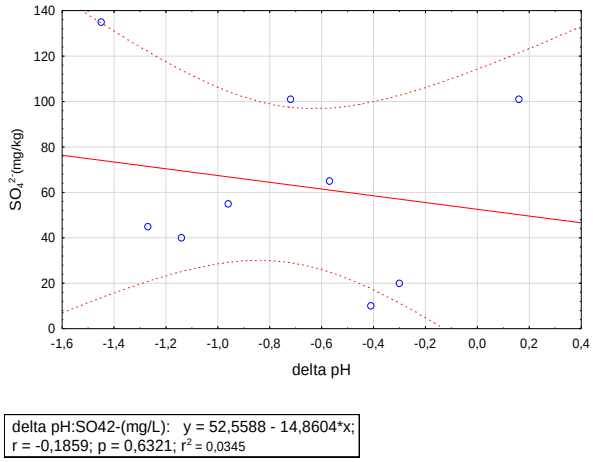
Slika 7.2.18. Raspodjela sulfata i klorida duž profila bušotina

Sulfati s povišenjem pH vrijednosti pokazuju negativnu korelaciju budući da u uvjetima višeg pH anionske vrste se imobiliziraju u tlu **(slika 7.2.19).**

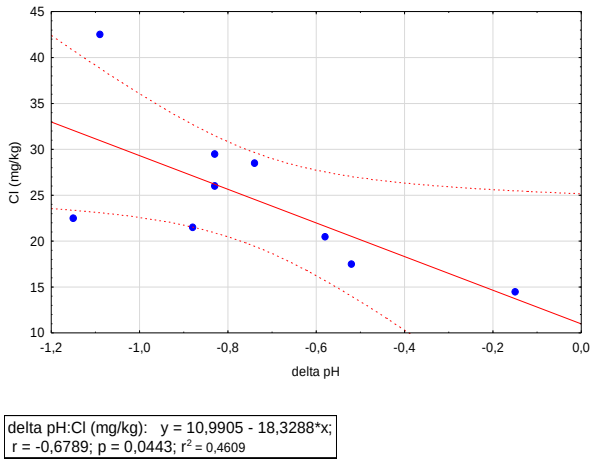


Slika 7.2.19. Dijagram odnosa koncentracija sulfata mjerenih u vodenim eluatima i pH vrijednosti u uzorcima 1. profila.

Negativna korelacija postoji jer što su čestice tla negativnije nabijene (veći efekt soli) to je i manja mogućnost za adsorpciju negativno nabijenih iona sulfata i klorida, itd. **(slika 7.2.20)**.



Slika 7.2.20. Dijagram odnosa koncentracija sulfata mjerenih u vodenim eluatima i ΔpH vrijednosti u uzorcima 1. profila.

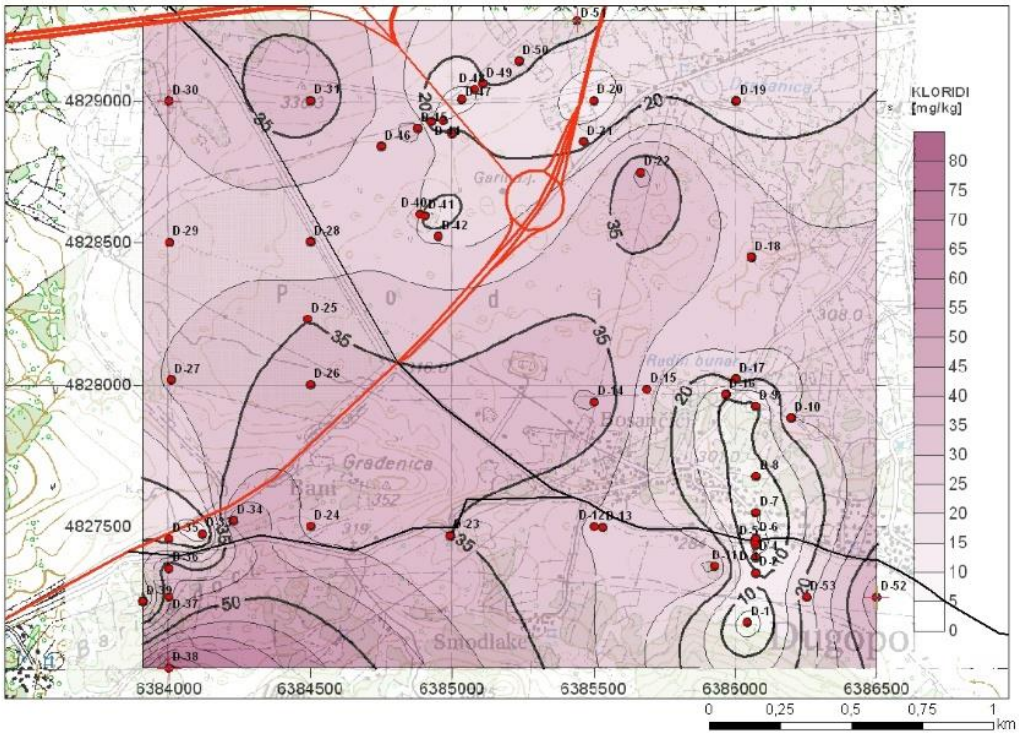


Slika 7.2.21. Dijagram odnosa koncentracija klorida mjerenih u vodenim eluatima i ΔpH vrijednosti u uzorcima 2. profila.

Vrijednosti klorida u vodenom eluatu drugog profila se kreću u rasponu od 14,5 do 42,5 mg/kg **(slika 7.2.22).** Povišene vrijednosti klorida na pojedinim točkama drugog profila vjerojatno su povezane s tretiranjem poljoprivrednih površina mineralnim i prirodnim gnojivima.

Osnovna značajka klorida je velika topljivost i mobilnost posebno u uvjetima kada su čestice tla većinom negativno nabijene. U tlo kloridi dospjevaju prilikom zimskog soljenja cesta, bivaju donešeni vjetrom u krajevima uz more, ali najveći unos je ipak mineralnim gnojivima.

Sulfati mjereni u vodenom eluatu 1. profila kreću se od 2 do 135 mg/kg. Koncentracije klorida prvog profila u vodenom eluatu iznose od 0,3 do 10,3 mg/kg. Nešto veće koncentracije sulfata i klorida mogu se primjetiti u području poljoprivrednih površina što je vrlo vjerojatno povezano s agrotehničkom praksom.



Slika 7.2.22. Geokemijska karta klorida u tlu.

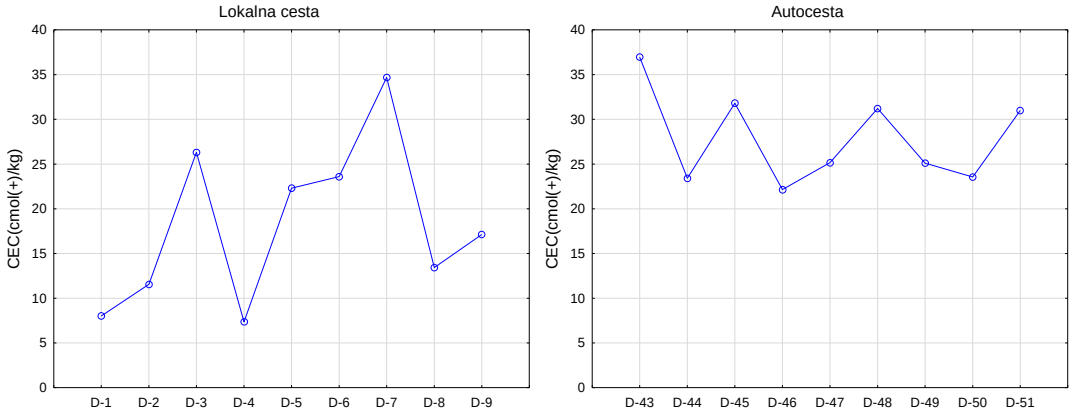
7.2.4. Izmjenjivi kationi i organska tvar u tlu

Vrijednosti CEC koje smo dobili za uzorke iz 2 profila kreću se u rasponu 7,36 do 36,96 cmol(+)/kg **(slika 7.2.23)**, a vrijednosti odgovaraju vrijednostima za ilit (10-35 cmol(+)/kg) i

kaolinit (1-10 cmol(+)/kg). Vrijednosti CEC za smektit su nešto veće (70-130 cmol(+)/kg) **(tablica 7.2.1).**

Tablica 7.2.1. Raspon vrijednosti CEC-a za pojedine minerale glina.

Minerali glina	**CEC (cmol(+)/kg)**
Kaolinit	1 – 10
Ilit	10 – 35
Klorit	10 – 40
Smektit	70 – 130
Vermikulit	150 – 200



Slika 7.2.23. Kapacitet kationske zamjene – 1. i 2. profil

Kapacitet kationske zamjene (*engl. cation exchange capacity, CEC*) je kapacitet tla da adsorbira i izmjenjuje katione adsorbirane na negativno nabijenu površinu sedimentnih čestica. Glavni nosioci negativno nabijenih mjesta u tlu su gline, organska tvar i Al/Fe/Mn oksidi i hidroksidi. Na kapacitet kationske zamjene utječe tip i sadržaj minerala glina te organske tvari. Kapacitet kationske zamjene pozitivno korelira s pH vrijednošću. Što je veći pH to je veći i CEC. U ukupnoj izmjeni najčešće sudjeluju Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+} i Al^{3+}. Pri pH većem od 6 najčešće su to Ca^{2+}, Mg^{2+} i K^{+} ioni.

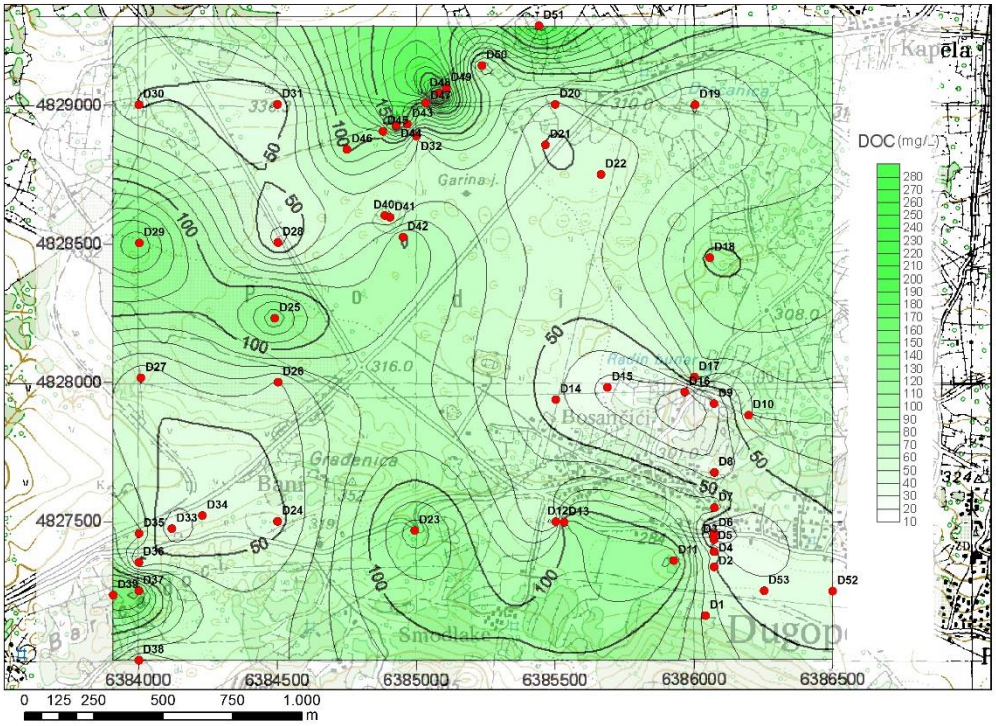
Kapacitet kationske zamjene prvog profila kreće se od 7,36 do 34,68 cmol(+)/kg. Vrijednosti kapaciteta kationske zamjene drugog profila variraju od 22,14 do 36,96 cmol(+)/kg. Veći kapacitet kationske zamjene drugog profila posljedica je viših koncentracija organske tvari i višeg udjela glina u uzorcima tala drugog profila u odnosu na prvi profil **(slika 7.2.23).**

U vodenim eluatima tla izmjerene su koncentracije organske tvari u rasponu od 10 do 280 mg/kg **(slika 7.2.24).**

Na samom polju vidljivo je da su nešto niže koncentracije što je normalna pojava ako uzmemo u obzir da su hrvatska poljoprivredna tla osiromašena organskom tvari. Posljedica je to loše agrotehničke prakse prilikom pripreme tla za sjetvu.

Izmjerene vrijednosti organske tvari u vodenom eluatu pomaže prilikom određivanja mobilnosti pojedinih metala u formi organometalnih komplesa ili u adsorbiranom obliku.

Vrijednosti DOC duž 1. profila kreću se od 10,57 do 66,3 mg/kg, a duž 2. profila variraju od 70,5 do 303,65 mg/kg. Vidljivo je da su vrijednosti drugog profila mnogo više. Budući da je drugi profil smješten uz autocestu, moguće da je to posljedica onečišćenja ispušnim tvarima iz automobila (benzinske pare, mineralna ulja, itd.)



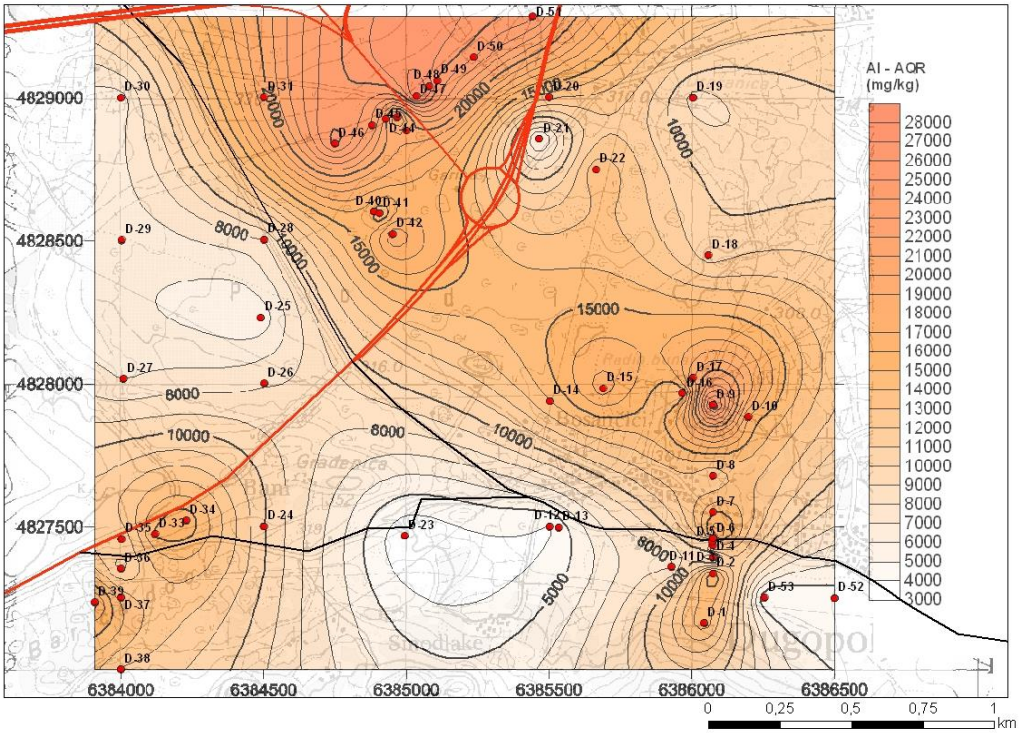
Slika 7.2.24. Koncentracija organske tvari u vodenom eluatu tla.

7.2.5. Geokemijski pokazatelji

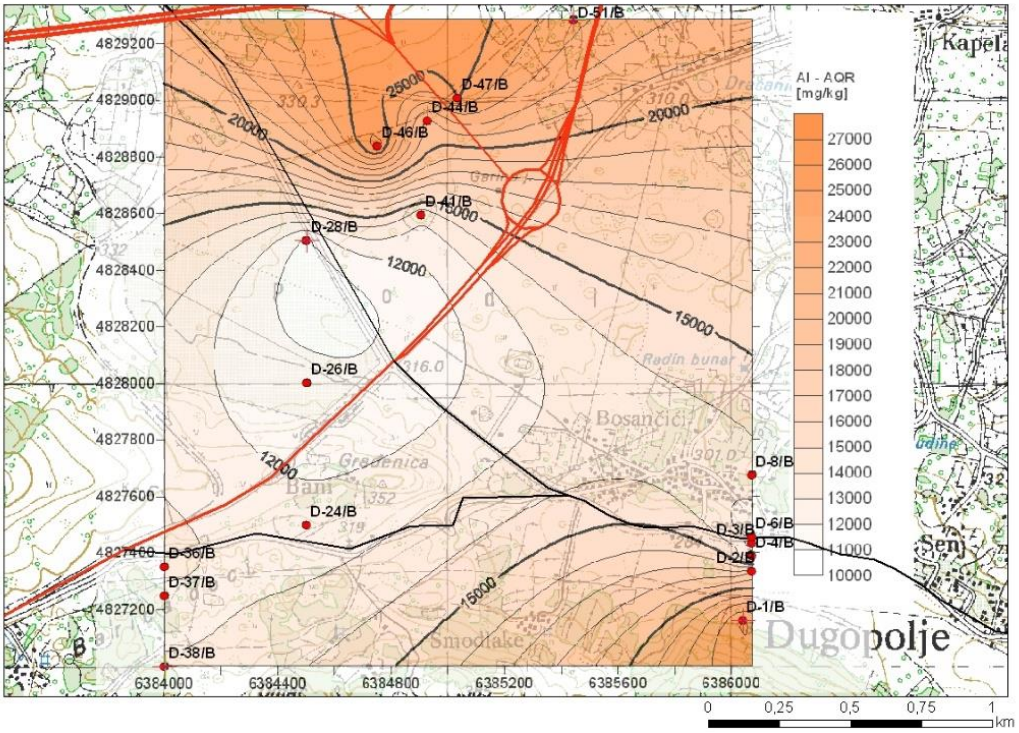
7.2.5.1. Aluminij (Al)

Primorska Hrvatska sadrži najveće apsolutne i prosječne koncentracije aluminija, ali i najmanje koncentracije (1.1 do 14,04 %). Najmanje koncentracije nalazimo u središnjoj Istri, Ravnim kotarima i okolici Splita. Prema ***Halamiću & Miko (2009)*** prosječna vrijednost aluminija u površinskom dijelu tla (0-25cm) za Primorsku Hrvatsku je 7,85 %, a za područje Dugopolje 5,21 – 6,86 %.

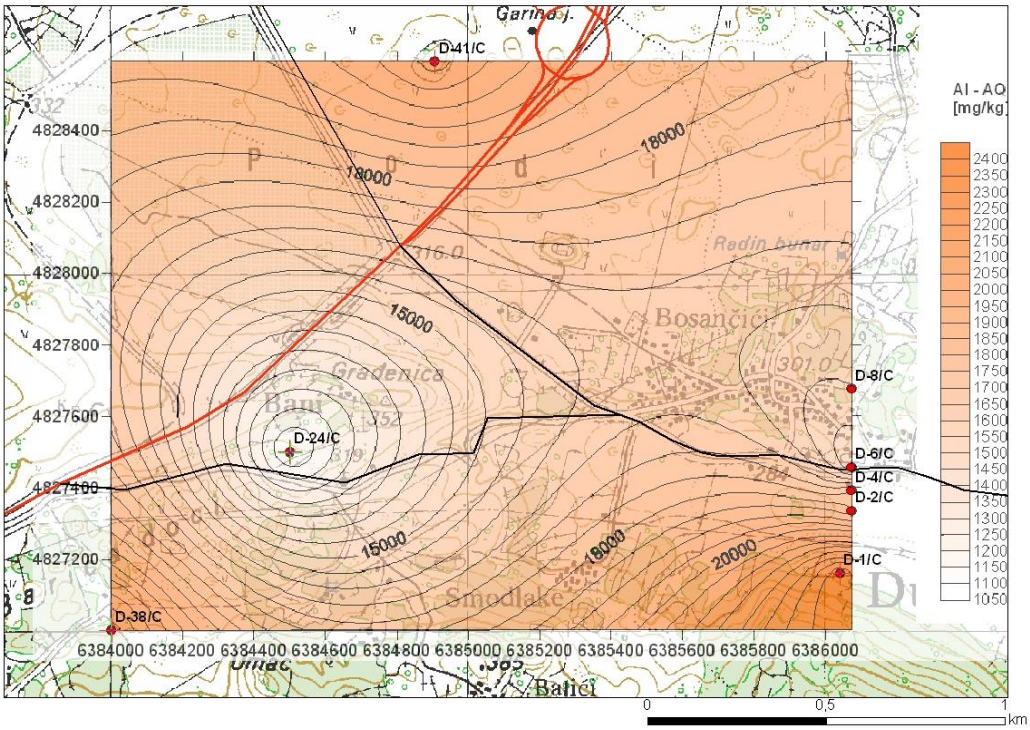
Vrijednosti aluminija izmjerene u uzorcima s Dugopolje kretale su se od 3050 mg/kg (3,05 %) do 28300 mg/kg (2,8 %) s prosječnom vrijednošću 14683 g/kg (1,4 %) **(slika 7.2.25, 7.2.26, 7.2.27).** Odstupanja su posljedica slabe izluživosti aluminija zlatotopkom (oko 37.1 %). Većina aluminija u tlu prisutna je u obliku minerala glina koje je nemoguće razoriti zlatotopkom.



Slika 7.2.25. Raspodjela aluminija u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



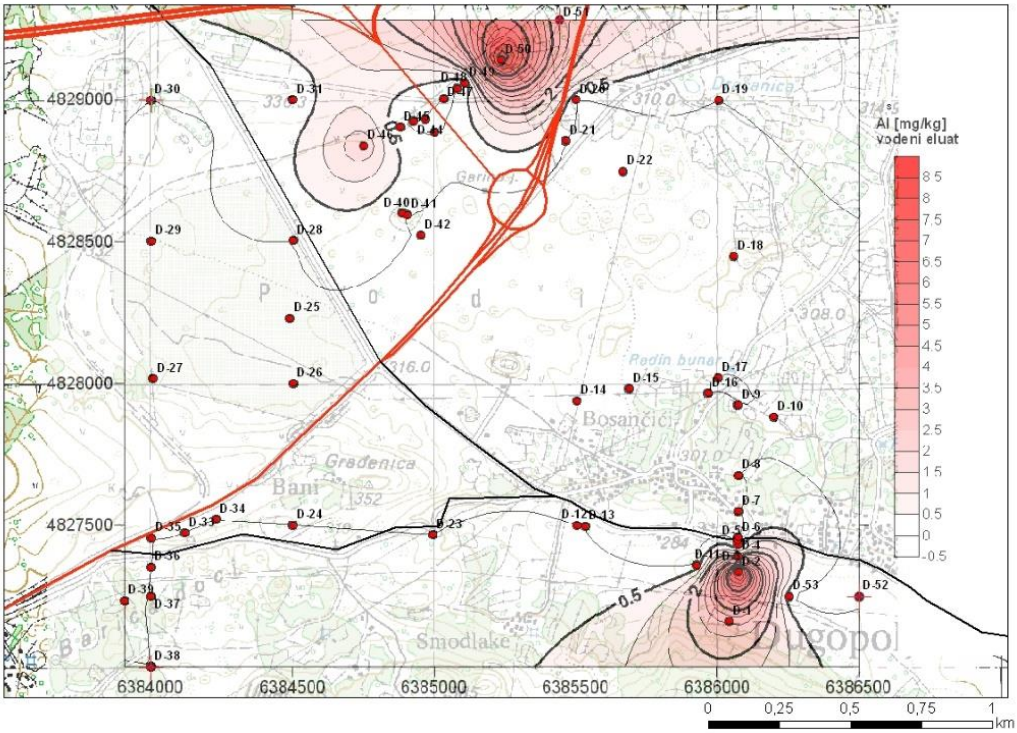
Slika 7.2.26. Raspodjela aluminija u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



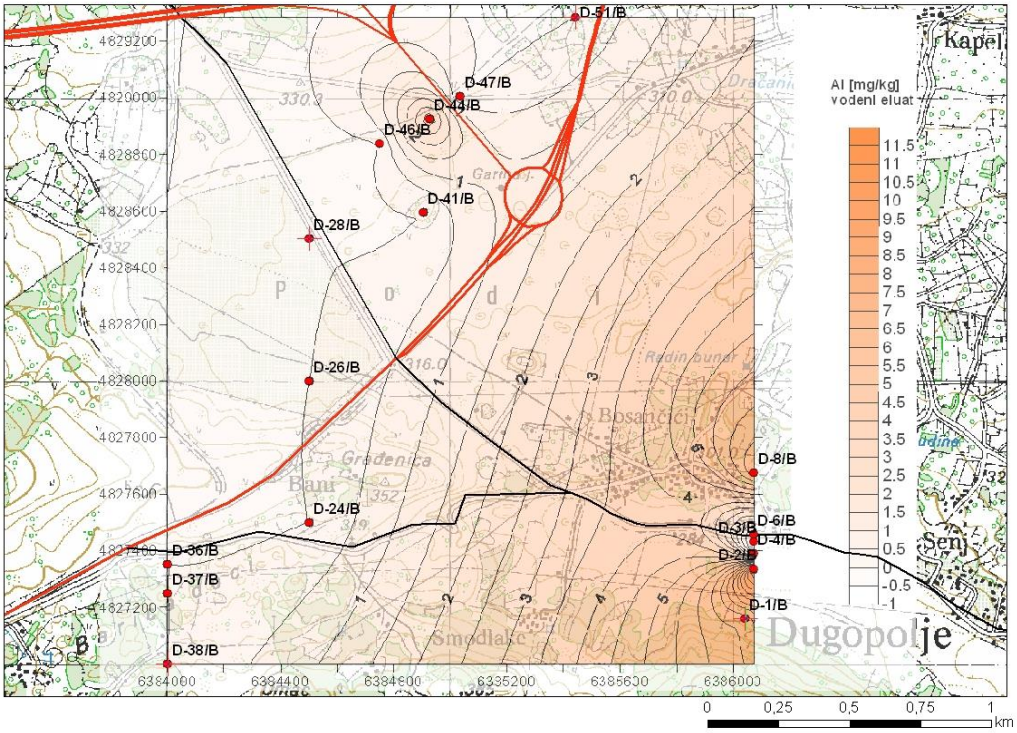
Slika 7.2.27. Raspodjela aluminija u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).

Vrijednosti aluminija izmjerene u vodenom eluatu tla su u usporedbi sa koncentracijama izmjerenim u zlatotopci puno niže, a kreću se u rasponu vrijednosti manjih od DL pa do 11 mg/kg **(slika 7.2.28, 7.2.29, 7.2.30).**

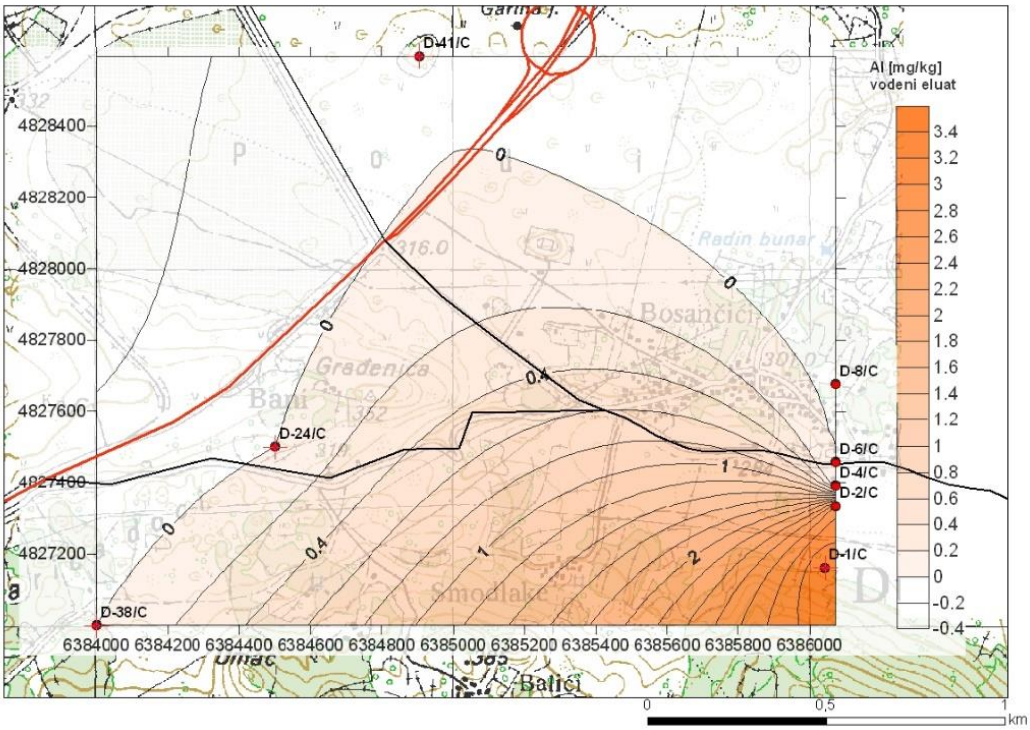
Aluminij ima najmanju topljivost pri pH 5.5 do 6, a pri nižim i višim vrijednostima topljivost raste i više je otopljenog Al prisutno u pornoj vodi. pH promatranih tala kreće se u rasponu 6.05 do 8.19 pa možemo očekivati više otopljenog Al u tlima s višim pH. Većina aluminija prisutnog u vodenom eluatu nalazi se u obliku koloidnih čestica glina, a manje u ionskom obliku.



Slika 7.2.28. Raspodjela aluminija u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



Slika 7.2.29. Raspodjela aluminija u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



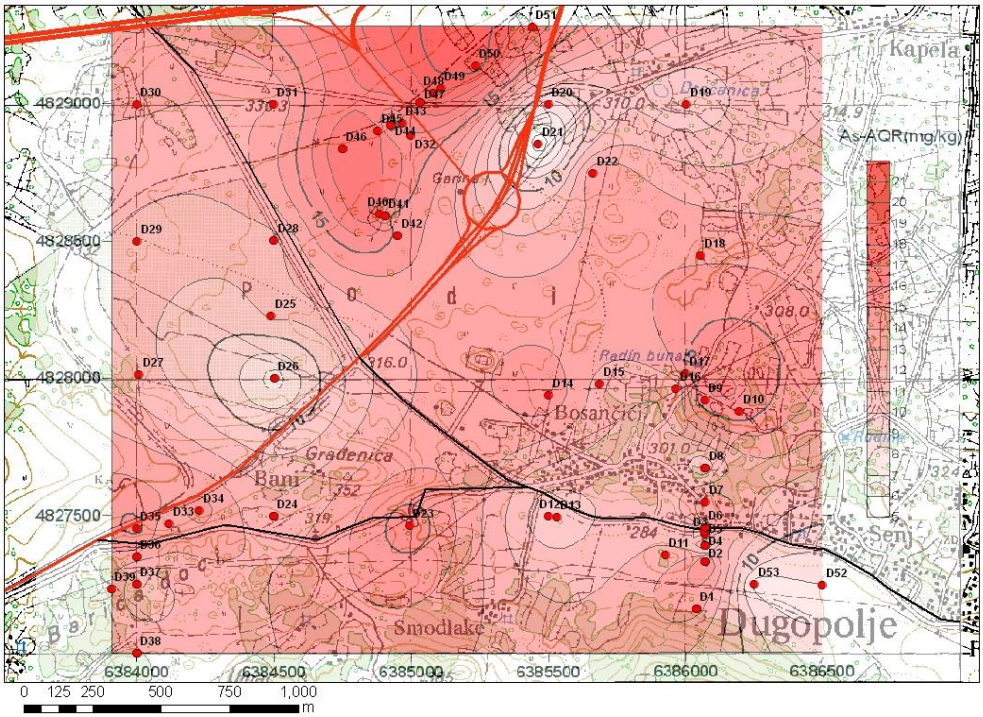
Slika 7.2.30. Raspodjela aluminija u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

Vrijednosti aluminija u izvorskoj vodi Jadra i Žrnovnice te u bušotinama B-1 i B-3 su ispod 0,045µg/L koliko iznosi detekcijski limit uređaja za plamenu tehniku. Maksimalne dopuštene koncentracije aluminija u vodi za piće prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće ***(NN, 47/2008)*** i Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju ***(NN, 125/13, 141/13, 128/15)*** je 200 µg/L te su ispitivane vode ispravne za ljudsku potrošnju.

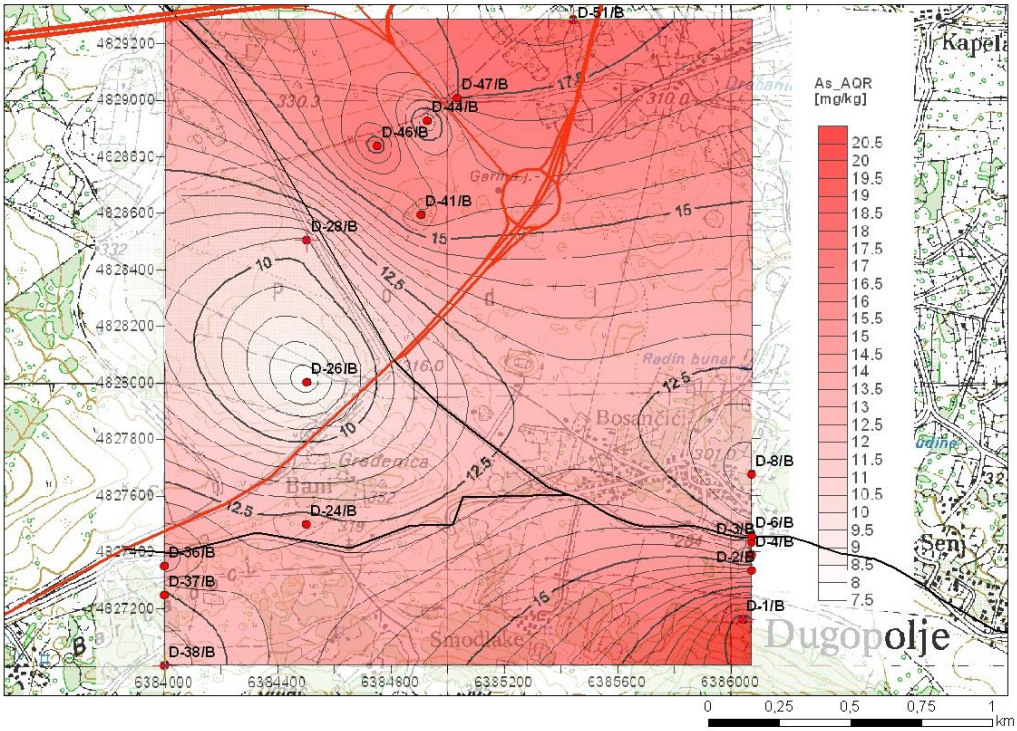
7.2.5.2. Arsen (As)

Prema ***Halamiću & Miko (2009)*** prosječna vrijednost arsenu u površinskom dijelu tla (0-25cm) za Primorsku Hrvatsku je 18 mg/kg, a za područje Dugopolje 12 – 24 mg/kg. Izmjerene vrijednosti arsena dobivene nakon ekstrakcije zlatotopkom se kreću od 4,87 mg/kg do 20,92 mg/kg s prosjekom 13.57 mg/kg **(slika 7.2.31, 7.2.32, 7.2.33).**

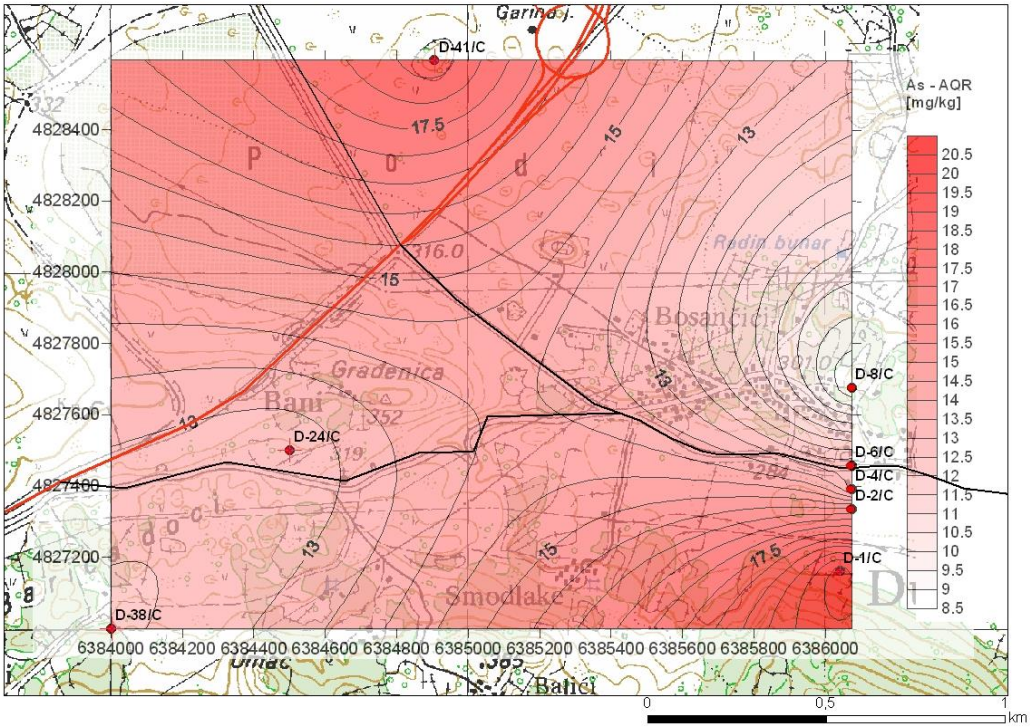
U tlima razvijenim na karbonatnoj podlozi prosječni sadržaj arsena prema ***Miko et al., 2001*** je oko 16 mg/kg, a arsen je dobro koreliran s udjelom aluminija u tlu što ukazuje da udio glinovite komponente kontrolira udio arsena u tlu. Aluvijalna tla i tla nastala na flišu imaju niži udio arsena od zemlje crvenice koja ima i viši udio gline u sastavu. Također ne možemo isključiti upotrebu agrokemikalija kao izvor onečišćenja arsenskim spojevima.



Slika 7.2.31. Raspodjela arsena u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).

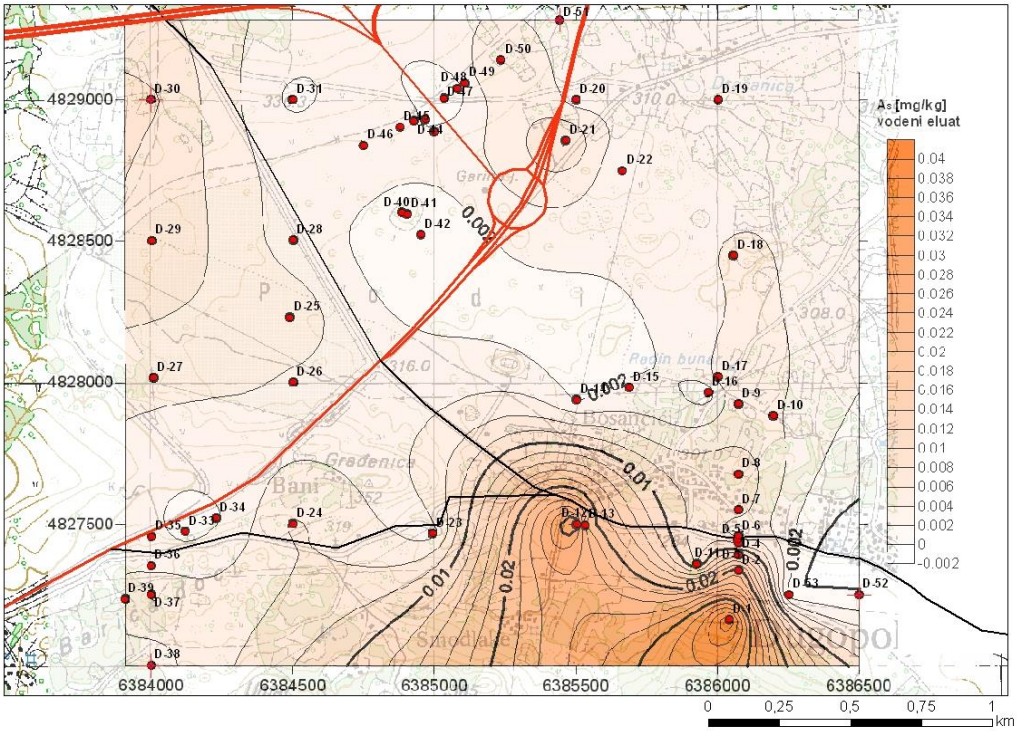


Slika 7.2.32. Raspodjela arsena u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).

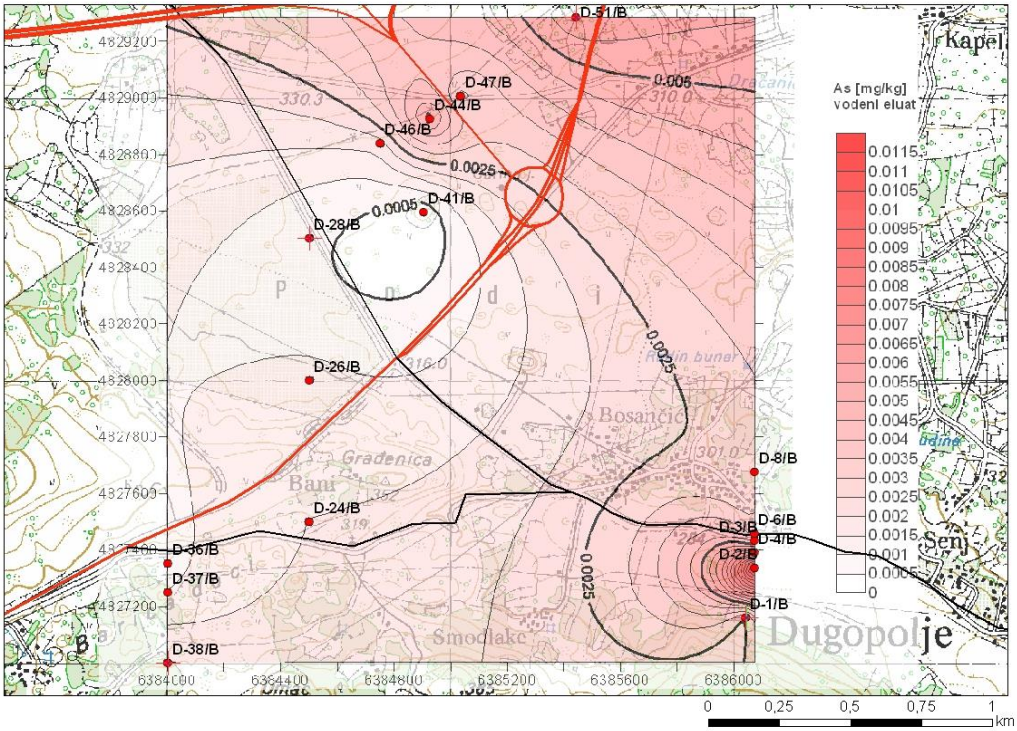


Slika 7.2.33. Raspodjela arsena u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).

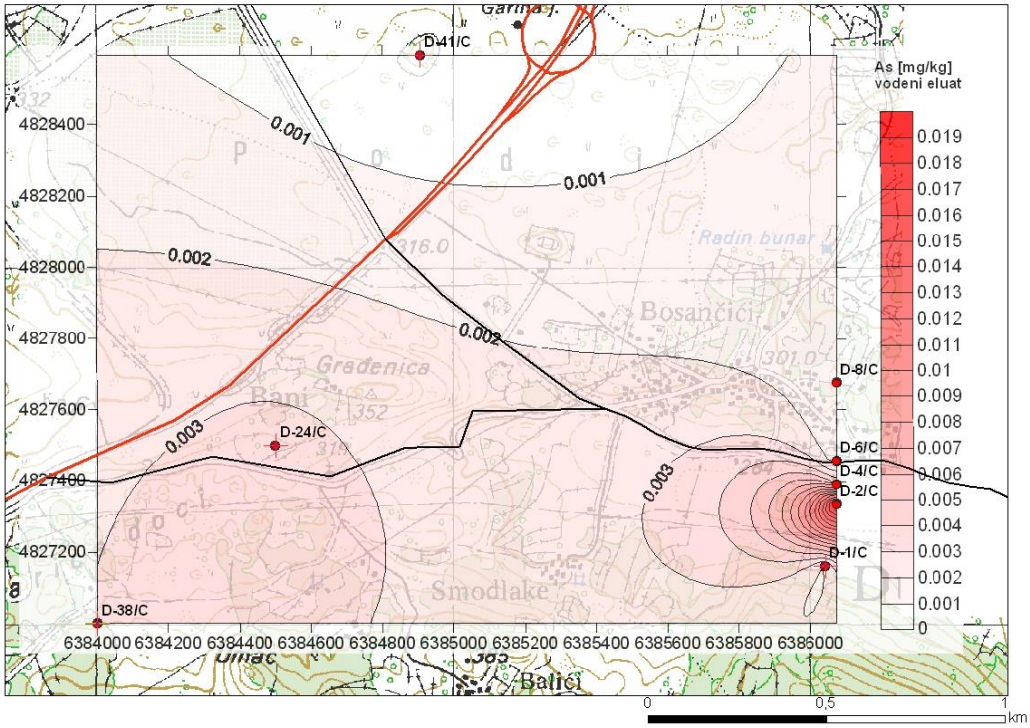
Koncentracije izmjerene u vodenom eluatu tla kreću se u rasponu 0,04 ppb do 40,2 ppb **(slika 7.2.34, 7.2.35, 7.2.36).**



Slika 7.2.34. Raspodjela arsena u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

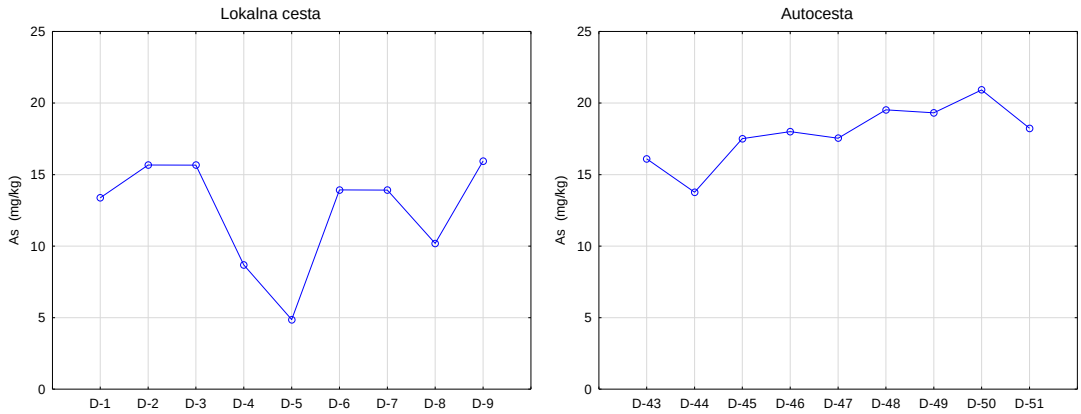


Slika 7.2.35. Raspodjela arsena u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



Slika 7.2.36. Raspodjela arsena u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

Ako se usporede vrijednosti arsena po profilima, vidljivo je da su one nešto niže u profilu uz lokalnu cestu buduću da su uzorci uz cestu imaju i niži udio glinovite komponente **(slika 7.2.37).**

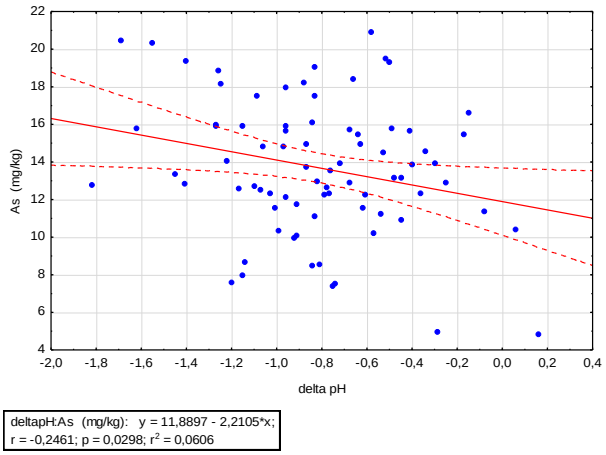


Slika 7.2.37. Koncentracije arsena u uzorcima tla profila uz lokalnu cestu i autocestu (ekstrakcija zlatotopkom)

U vodi i tlu, topljivost arsena ne ovisi samo o redoks uvjetima nego i o dostupnim sorbentima, kao što su hidroksidi Fe(III) i Mn(IV), ali i o samim mineralima arsena. Zadržavanje arsena u tlu ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima tla, prirodi i količini kristalinih i amorfnih oksida

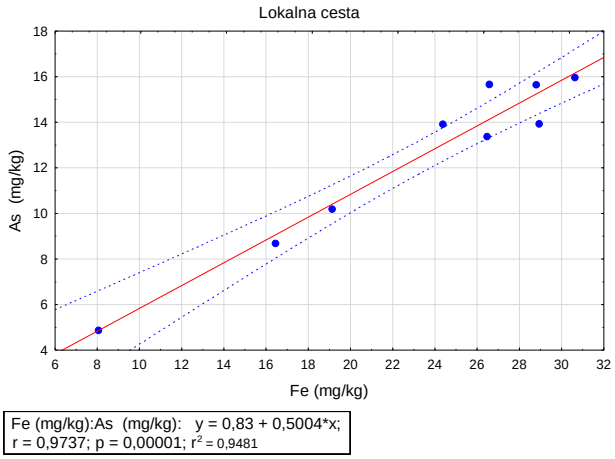
željeza, mangana i aluminija te o sadržaju glina i kalcija. Govoreći općenito, As(V) se bolje sorbira od As(III) u istim uvjetima. U oksidativnim uvjetima koji vladaju u dobro aeriranim tlima, arsen se nalazi uglavnom u formi arsenata (AsO_4^+). Budući da su tla na promatranom području uglavnom negativno nabijena, arsen je u tim uvjetima vezan na čestice tla i slabo mobilan. Na **slici 7.2.30**. vidljivo je da smanjenjem količine negativnog naboja opada i koncentracija arsena.

Biodostupnost arsena i procesi transporta ovise o procesu desorpcije koja je uglavnom spora uz pojavu histereze. Budući da se arsenati ponašaju slično fosfatima, postoji kompeticija na sorpcijska mjesta. Arsenat se ne veže tako čvrsto kao fosfat i ukoliko se poveća koncentracija fosfata može doći do otpuštanja arsenata sa čestica tla ***(Walsh et al., 1977).*** Od liganada koji mogu uzrokovati desorpciju arsena(V) s površine čestica tla, fosfatni ion je mnogo učinkovitiji od sulfata. Najučinkovitiji ligand za uklanjanje arsena s površine getita je hidroksilni ion ***(Hooda, 2010).***

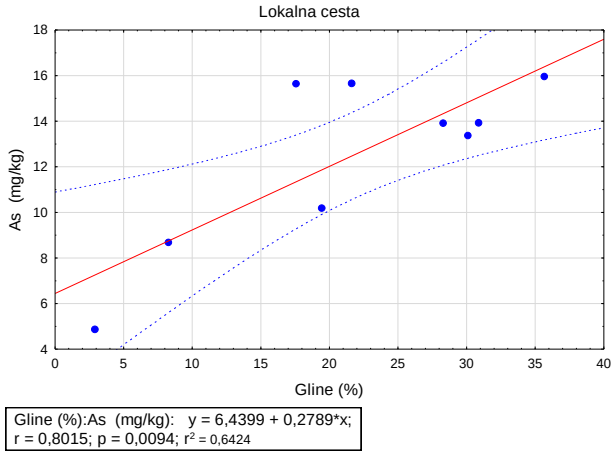


Slika 7.2.38. Dijagram rasipanja za ΔpH i koncentraciju arsena

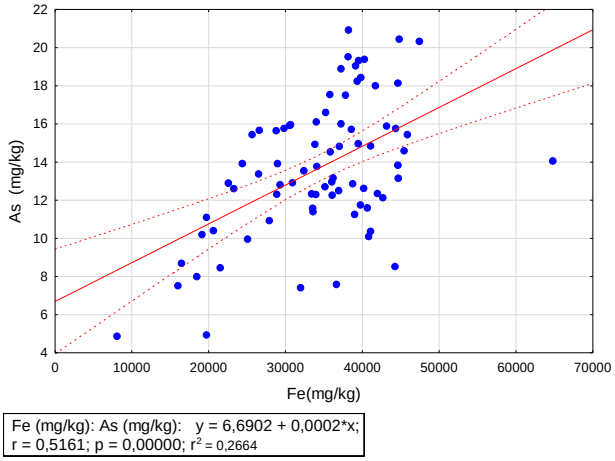
Osim na minerale glina **(slika 7.2.40)** arsen se odlično adsorbira i na željezne hidrokside (slika 7.2.41).



Slika 7.2.39. Dijagram rasipanja koncentracija željeza i arsena za 1. profil – lokalna cesta

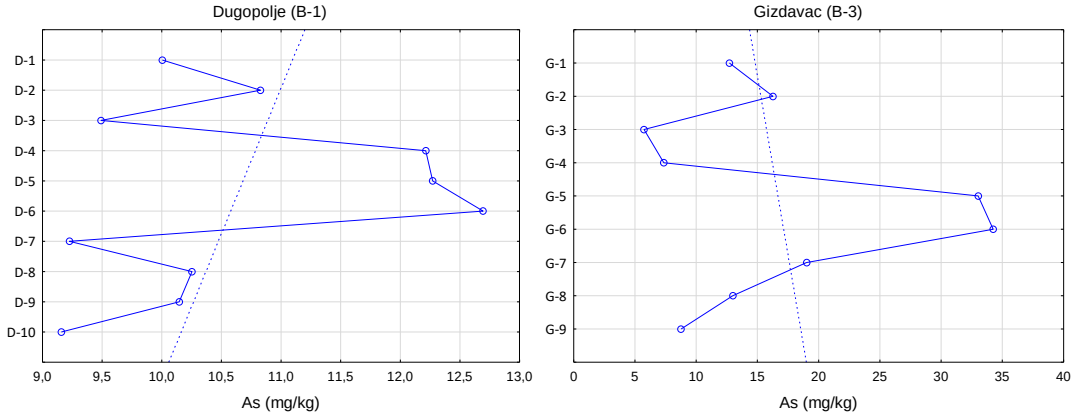


Slika 7.2.40. Dijagram rasipanja udjela glina i koncentracija arsena u 1. profilu – lokalna cesta



Slika 7.2.41. Dijagram rasipanja koncentracija željeza i arsena

Duž profila bušotina uočen je trend porasta koncentracija arsena na Gizdavcu i trend smanjenja koncentracija arsena na Dugopolju **(slika 7.2.42).**

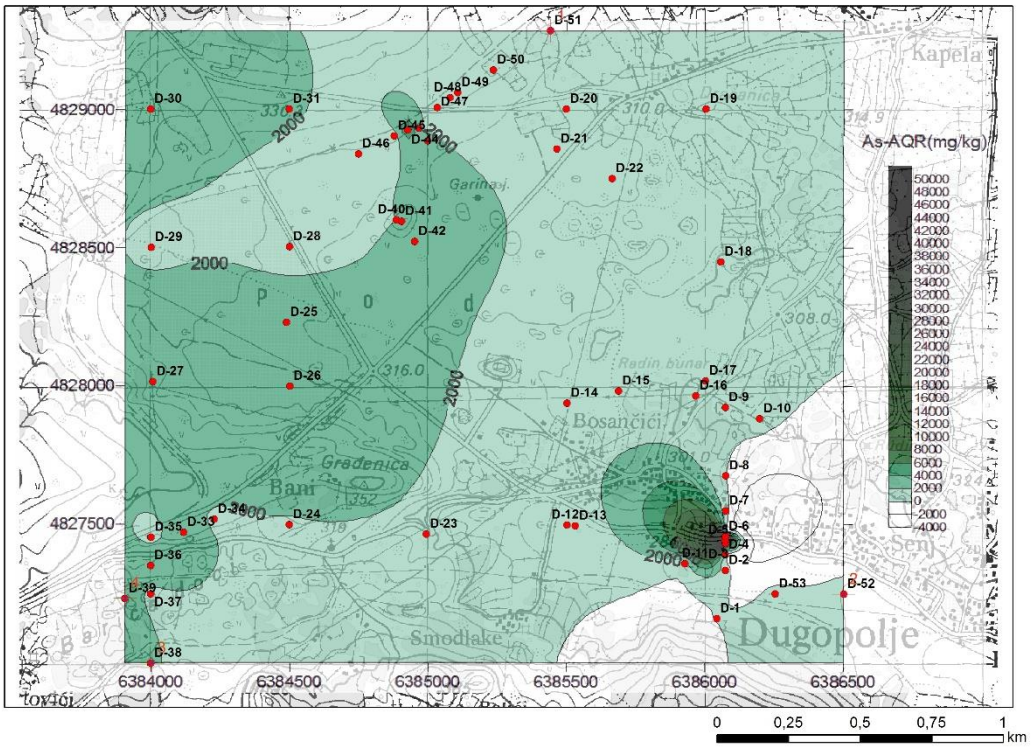


Slika 7.2.42. Raspodjela arsena duž profila bušotina

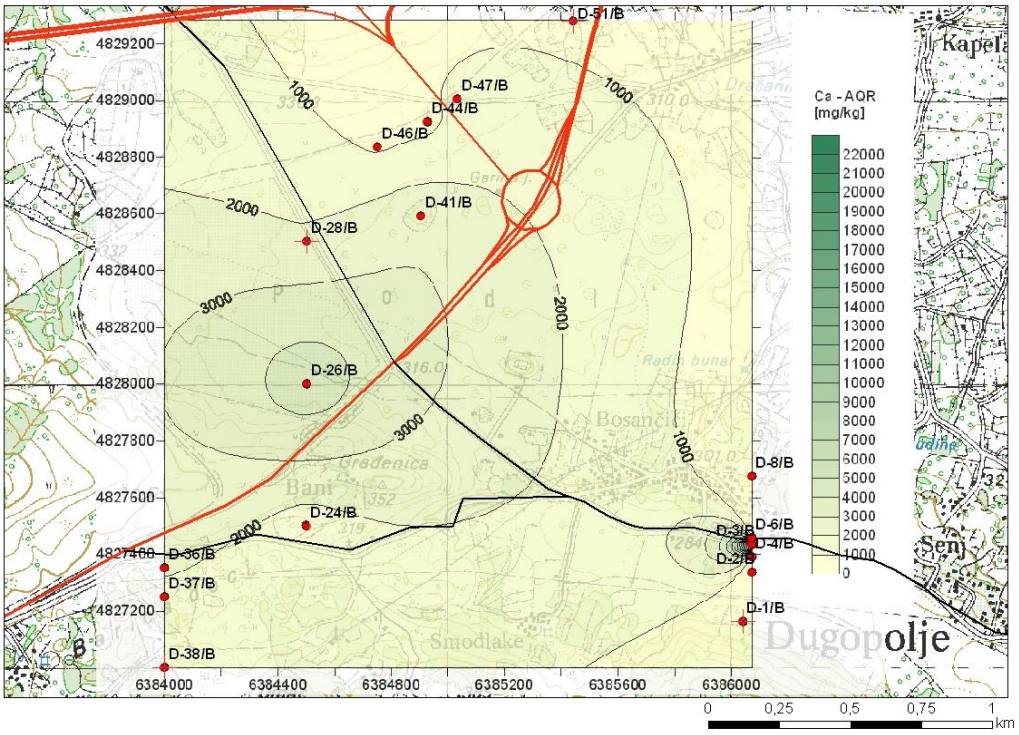
Vrijednosti arsena u izvorskoj vodi Jadra i Žrnovnice te u bušotinama B-1 i B-3 se kreću u rasponu 0,563 do 8,666 µg/L što je ispod maksimalne dopuštene koncentracije arsena u vodi za piće koja prema Pravilniku ***(NN 125/13, 141/13, 128/15)*** iznosi 10 µg/L. U vodi prevladava As(V), a dominantne specije su $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, AsO_4^{3-} i H_3AsO_4. Koncentracije As(III) su u usporedbi s koncentracijama As (V) zanemarive.

7.2.5.3. Kalcij (Ca)

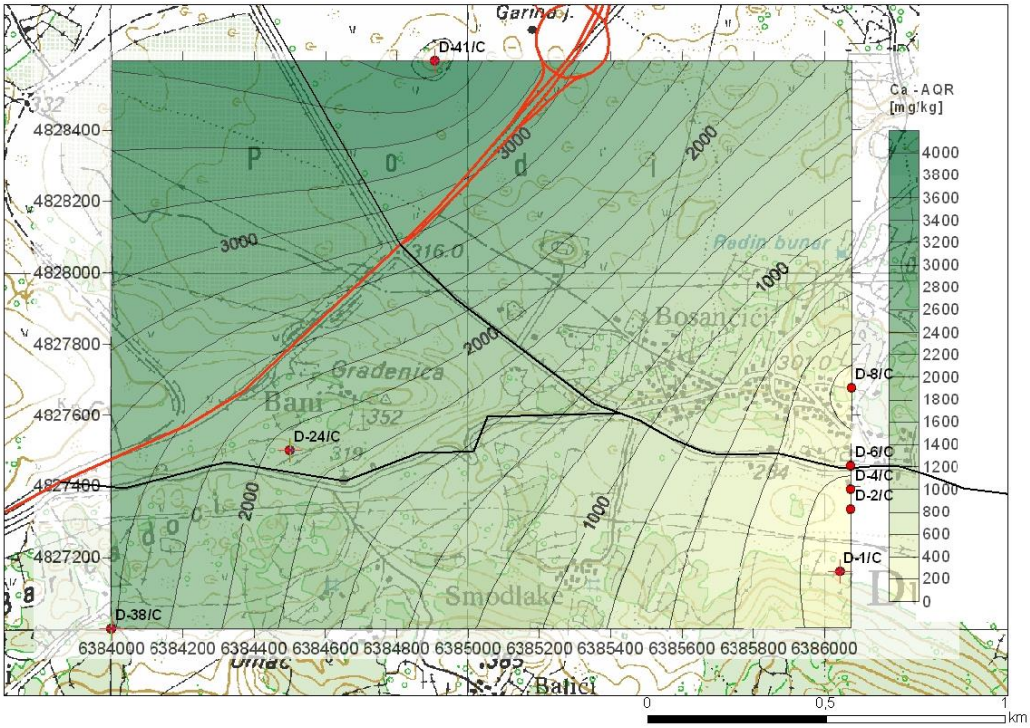
Primorska Hrvatska ima najviše vrijednosti kalcija u tlu, ponegdje čak do 28,73 %. Nerazvijena tla na flišu imaju vrijednosti do 14,13 %, a posebno se ističu Istra, Radni kotari s drniškim platoom, Sinjsko i Imotsko polje, Kaštelanski zaljev te šira gradska jezgra Splita. Splitsko zaleđe ima niže koncentracije (do 0,8 %). Prema ***Halamiću & Miko (2009)*** prosječna vrijednost kalcija u površinskom dijelu tla (0-25 cm) za Primorsku Hrvatsku je 1,33 %, a za područje Dugopolje 1,84 – 14,13 %. Vrijednosti za kalcij ekstrahirane zlatotopkom za promatrano područje iznose od 0,0025 do 10,5 % s prosjekom 0,3 % (slika 7.2.43, 7.2.44, 7.2.45). Ekstraktibilnost kalcija zlatotopkom je oko 77 % ***(Halamić & Miko, 2009).*** Vrijednosti u vodenom eluatu 3,22 do 240 mg/kg s prosjekom 69,29 mg/kg (slika 7.2.46, 7.2.47, 7.2.48).



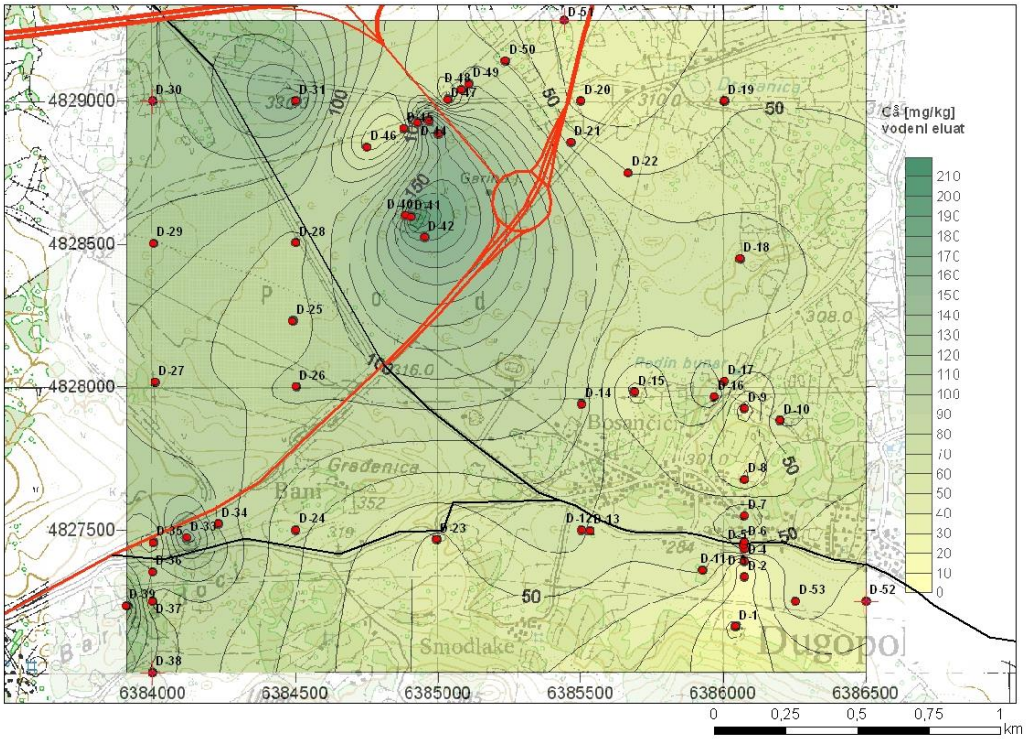
Slika 7.2.43 Raspodjela kalcija u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



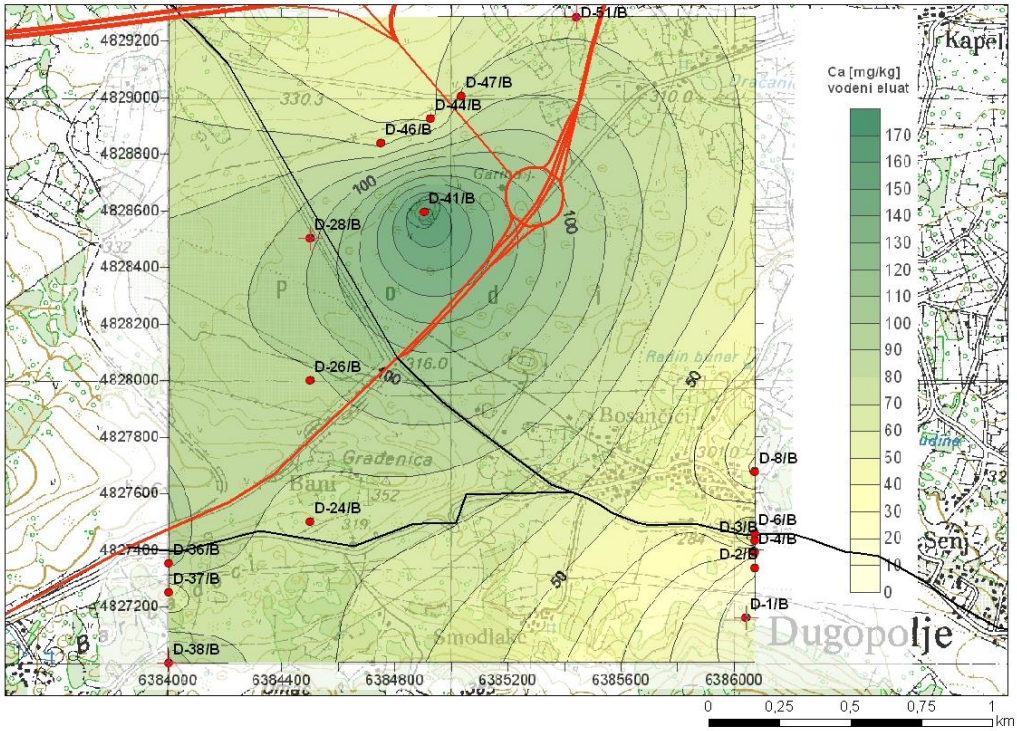
Slika 7.2.44. Raspodjela kalcija u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



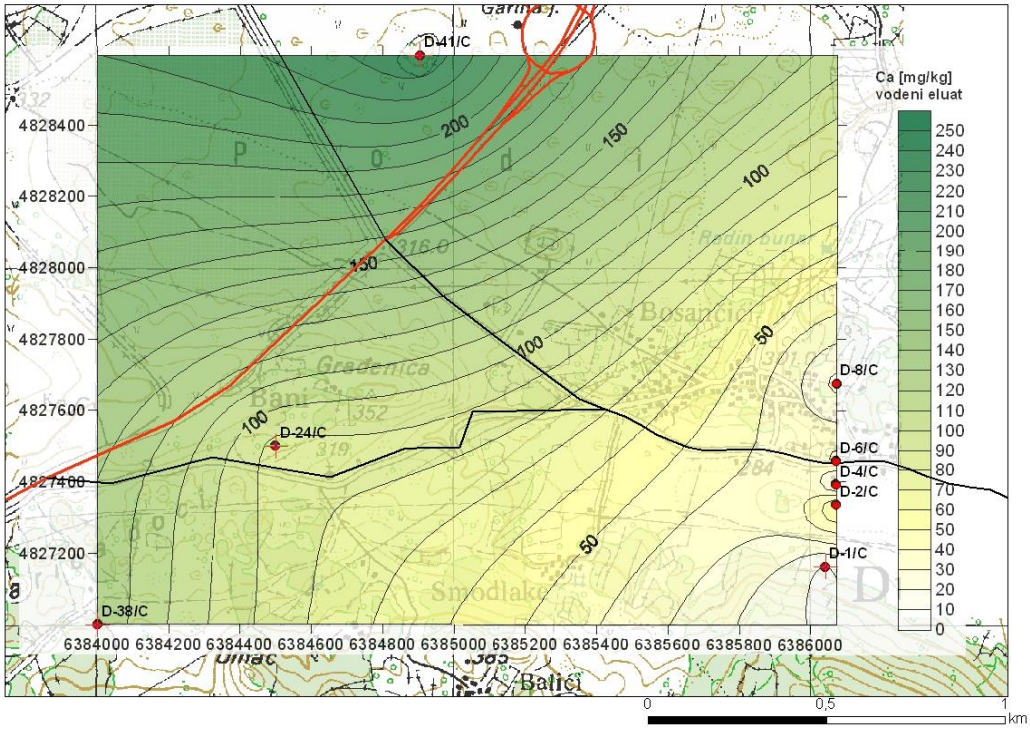
Slika 7.2.45. Raspodjela kalcija u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.46 Raspodjela kalcija u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



Slika 7.2.47 Raspodjela kalcija u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



Slika 7.2.48. Raspodjela kalcija u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

Vrijednosti kalcija u vodama rijeka Jadra i Žrnovnice te u vodama iz bušotina Dugopolje (B-1) i Gizdavac (B-3) se kreću u rasponu 69,01 do 107,60 mg/L **(slika 7.2.89),** a dominantne kemijske specije su: Ca^{2+}, $CaSO_4$, $CaHPO_4$ i $CaPO_4^-$.

7.2.5.4. Kadmij (Cd)

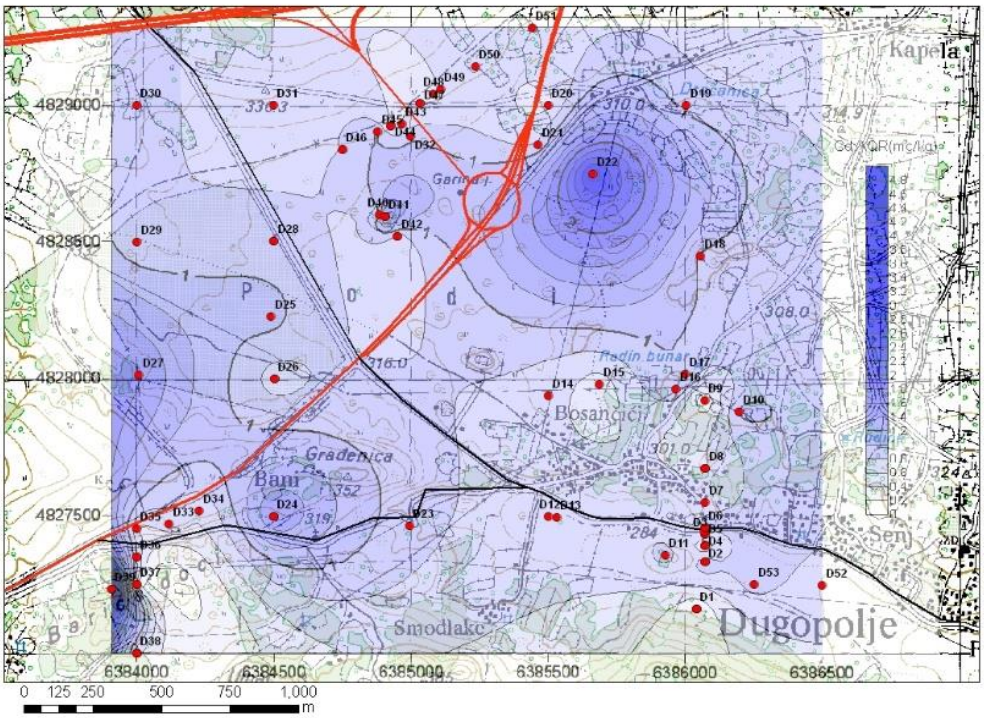
Vrijednosti kadmija izmjerene nakon ekstrakcija zlatotopkom kreću se od 0,21 mg/kg do 4,73 mg/kg **(slika 7.2.49, 7.2.50, 7.2.51),** što odgovara vrijednostima koje daju ***Halamić i Miko (2009)*** za područje Dugopolja (0.9-3.5 mg/kg). U vodenim eluatima vrijednosti kadmija su bile ispod detekcijskog limita za GFAAS (0.002µg/kg) što je u skladu sa slabom mobilnošću kadmija u neutralnoj okolini.

Budući da tijekom svog rasta i razvoja na onečišćenim tlima biljke lako asimiliraju kadmij ***(Mermut et al., 1996)***, na taj način dio tog metala se uklanja iz tla. To bi mogao biti slučaj i na području poljoprivrednih površina na Dugopolju gdje su uočene niže koncentracije kadmija u odnosu na ostatak promatranog područja. Tome je zasigurno pogodovao i niži pH tla polja Dugopolja što je karakteristika velike većine hrvatskih poljoprivrednih površina, a posljedica je neodgovarajuće prakse gnojidbe i upotrebe sredstava za poboljšanje kvalitete tla.

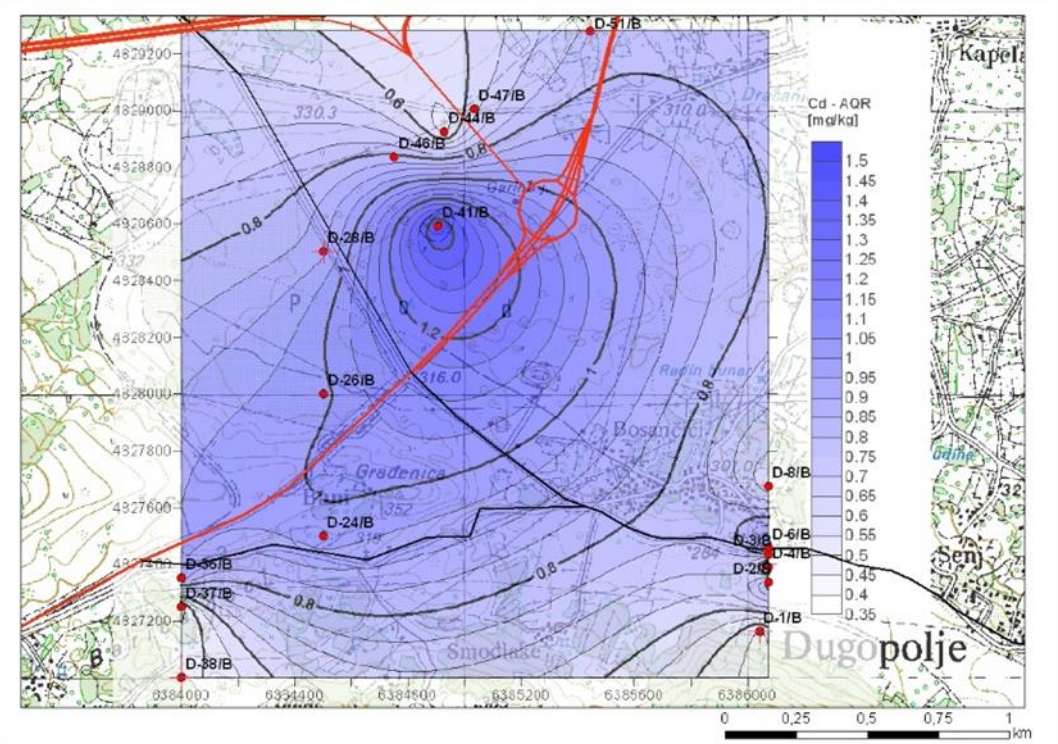
Na samom polju Dugopolju nalaze se ponori koji dreniraju cijelo područje polja tijekom kišnog perioda. Dio kadmija koji je adsorbiran na čestice uklanja se na taj način s polja i ponorom ulazi direktno u podzemne vode. Ovo je bitan faktor budući da je ***Korentajar et al. (1993)*** dokazao da se erozijom vodom može ukloniti čak do 50 % kadmija vezanog za sitnozrnatu frakciju.

Značajnu ulogu u ponašanju kadmija u okolišu igra i temperatura koja je u slučaju promatranog područja nezanemariv faktor poglavito ljeti. ***Brady (1992)*** je pokazao da s porastom temperature s 25 na 60°C i pH 6.0 i 7.0 dolazi do porasta adsorpcije na SiO_2.

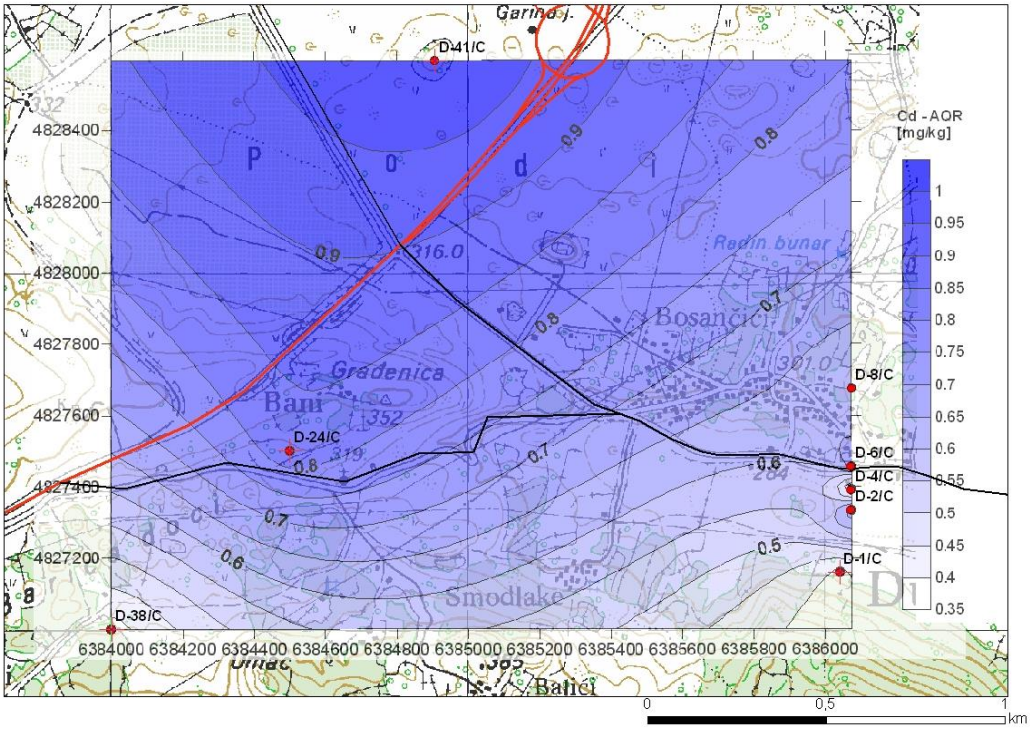
Osnovni izvori kadmija su atmosferska depozicija, industrijski i komunalni otpad, fosfatna gnojiva, kanalizacijski mulj, rude i taljenje Zn ***(Wilson et al., 2008, Lončarić et al., 2012).***



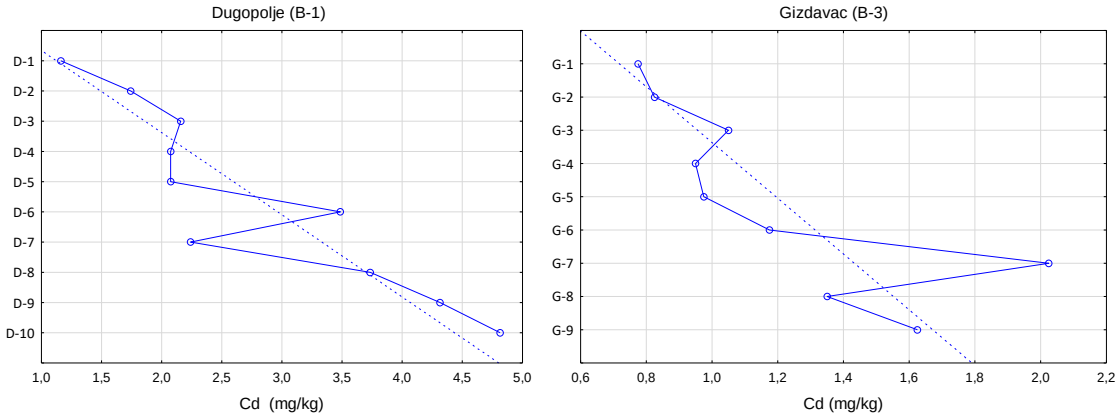
Slika 7.2.49. Raspodjela kadmija u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.50 Raspodjela kadmija u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.51. Raspodjela kadmija u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.52. Raspodjela kadmija duž profila bušotine

U obje bušotine vidljiv je porast koncentracije kadmija s dubinom **(slika 7.2.52).** Kadmij je u bušotini analiziran u uzorcima ispune šupljina u okršenoj, karbonatnoj stijeni. Budući da je kadmij na površini polja osiromašen, za pretpostaviti je da je do povišenja koncentracije u podzemlju došlo donosom sitnozrnatog materijala sa površine na koji je kadmij bio adsorbiran.

Kadmij je mobilniji od drugih teških metala, posebno u rasponu pH 4,5 do 5,5. U alkalnoj sredini je kadmij manje mobilan. U bušotini B-1 s dubinom raste i pH vrijednost do 8,2. U tako

alkalnim uvjetima možemo za očekivati da kadmij više nije mobilan i da se s vremenom zbog kontinuiranog donosa sa površine taj dio podzemne ispune obogati njime.

Prema Pravilniku ***(NN, 9/2014) s***tupanj onečišćenja zemljišta teškim metalima izračunava se prema jednadžbi:

$$S_o(\%) = \frac{\text{ukupni sadržaj teških metala u zemljištu}}{\text{maksimalno dopuštena vrijednost}} \cdot 100 \qquad (10)$$

S obzirom na rezultate tla možemo svrstati u sljedeće kategorije:

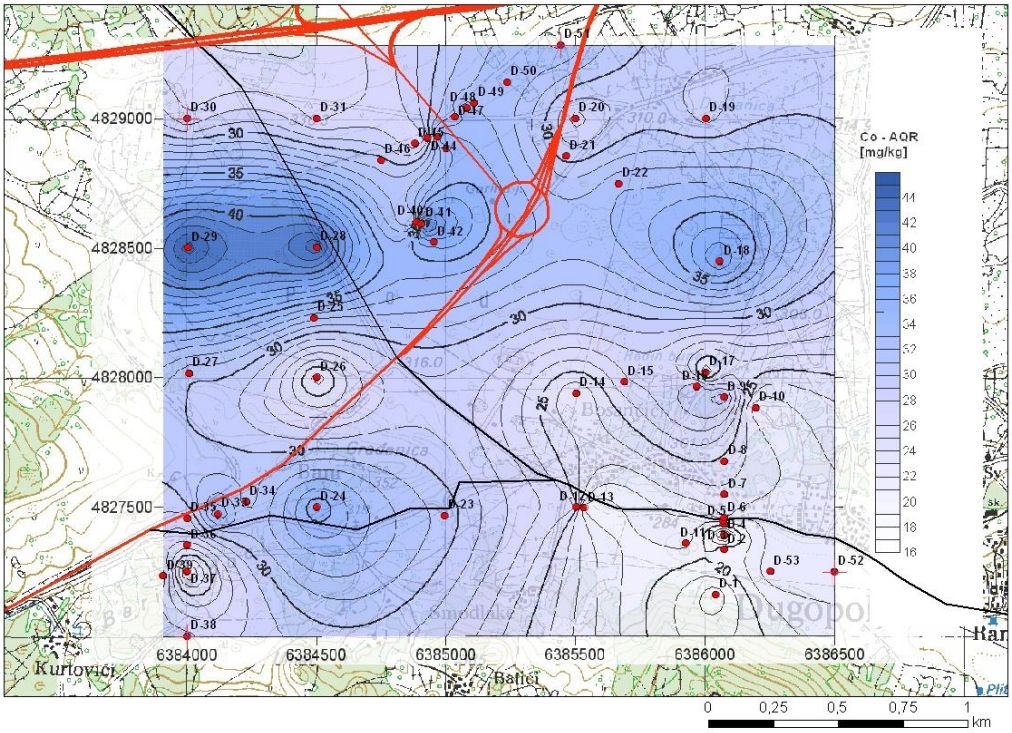
- čisto, neopterećeno zemljište do 25 %
- zemljište povećane onečišćenosti 25 -50 %
- zemljište velike onečišćenosti 50 – 100 %
- onečišćeno zemljište 100 – 200 %
- zagađeno zemljište više od 200 % od graničnih vrijednosti.

Maksimalna dopuštena koncentracija kadmija u glinastim poljoprivrednim tlima je 1-2 mg/kg. Dijelovi promatranog područja imaju koncentracije kadmija do 4,73 mg/kg pa se smatraju zagađenima kadmijem jer je S_o = 236 %.

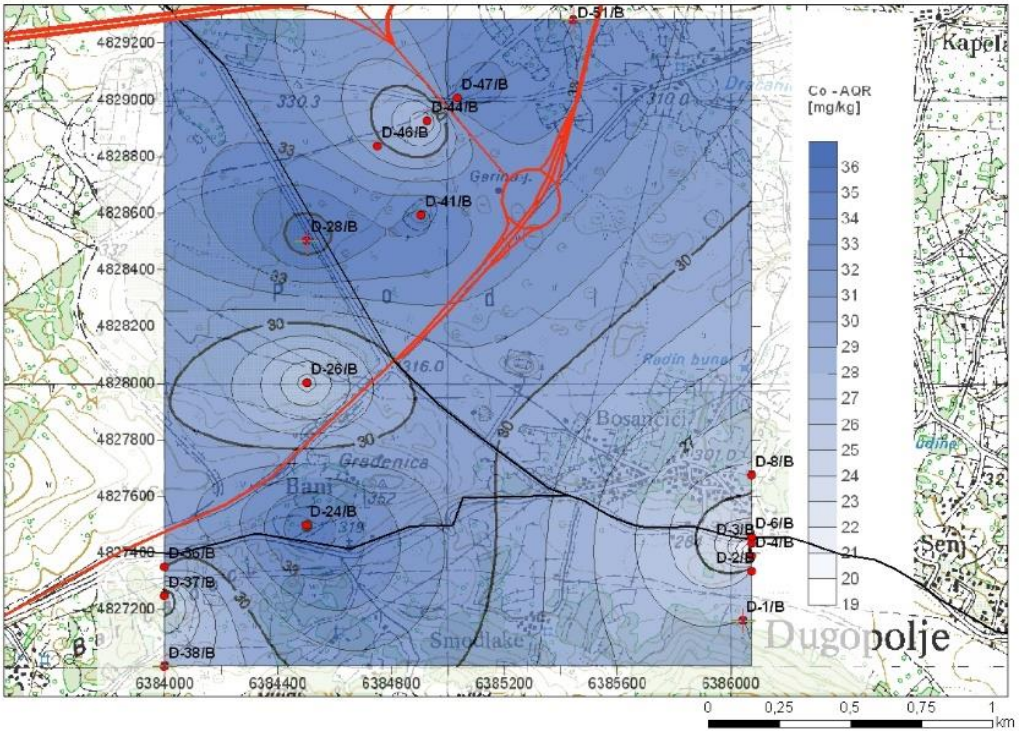
Vrijednosti kadmija u izvorskoj vodi Jadra i Žrnovnice te u bušotinama B-1 i B-3 se kreću u rasponu 0,010 do 0,403 µg/L što je ispod maksimalne dopuštene koncentracije kadmija u vodi za piće koja prema Pravilniku ***(NN, 125/13, 141/13, 128/15)*** iznosi 5 µg/L. Dominantne kemijske specije kadmija u vodama su: Cd^{2+}, $CdCl^-$, $CdSO_4$ i $CdOH^+$.

7.2.5.5. Kobalt (Co)

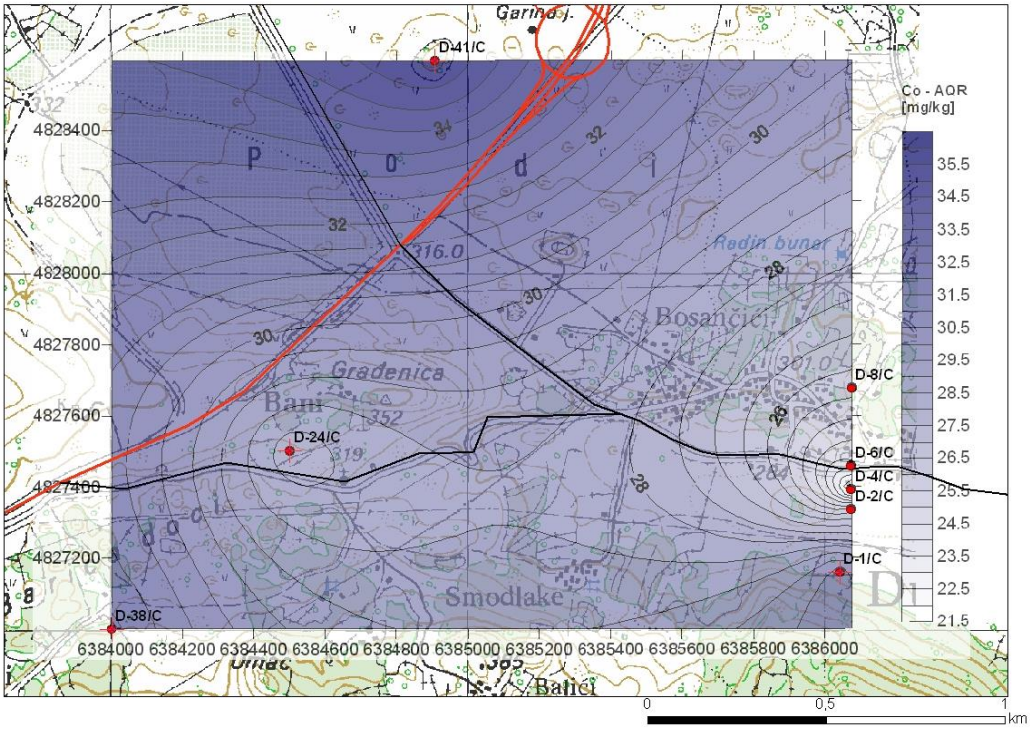
U Primorskoj Hrvatskoj koncentracije kobalta su između 3 i 120 mg/kg, a za šire područje Splita one su od 13 do 26 mg/kg ***(Halamić & Miko, 2009).*** Izmjerene vrijednosti kobalta nakon ekstrakcije zlatotopkom su od 15,12 do 34.62 mg/kg s prosjekom 27,2 mg/kg **(slika 7.2.53, 7.2.54, 7.2.55).** Kobalt ima skoro 100 %-tnu efikasnost izluživanja zlatotopkom. U vodenom eluatu tala promatranog područja izjerene su vrijednosti od 0,11 do 0,40 mg/kg s prosjekom 0,21 mg/kg **(slika 7.2.56, 7.2.57, 7.2.58).**



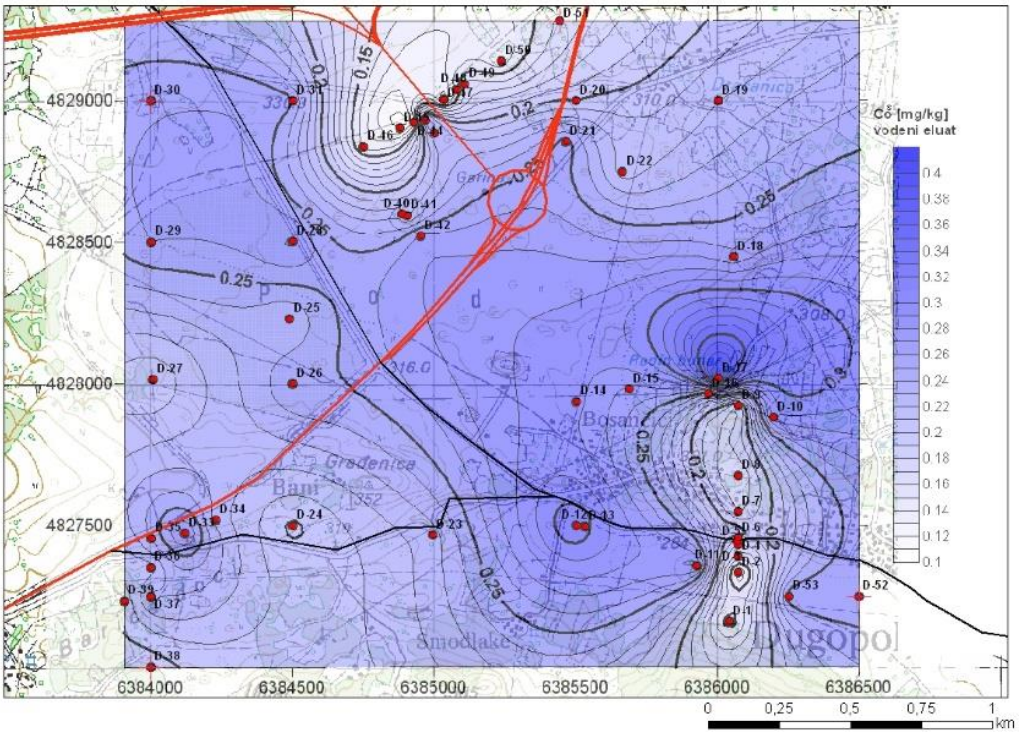
Slika 7.2.53. Raspodjela kobalta u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom)



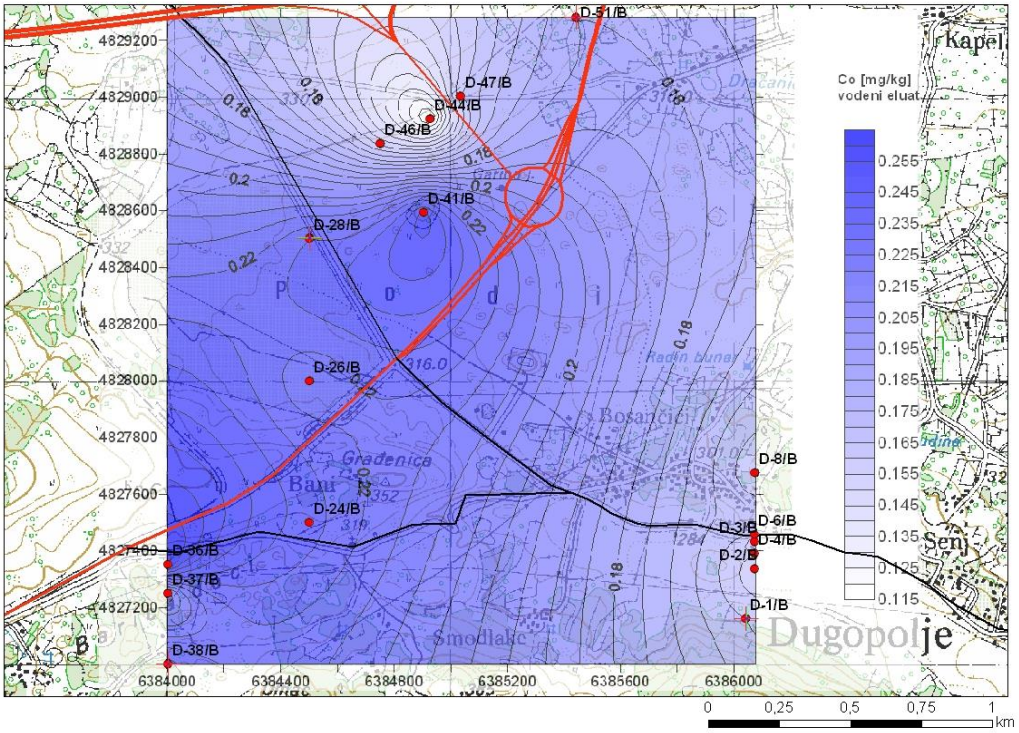
Slika 7.2.54. Raspodjela kobalta u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



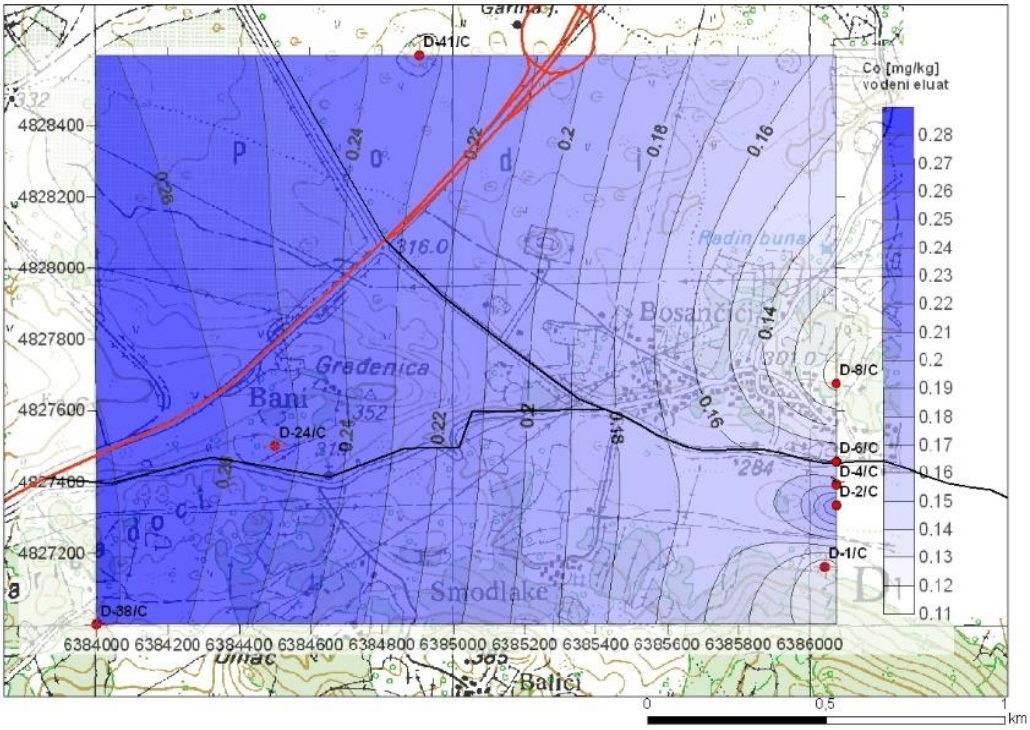
Slika 7.2.55 Raspodjela kobalta u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.56. Raspodjela kobalta u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

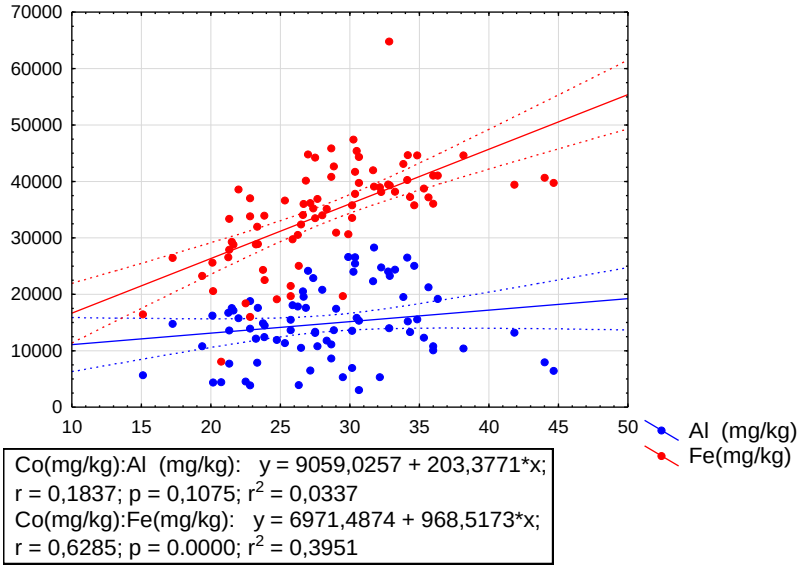


Slika 7.2.57. Raspodjela kobalta u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



Slika 7.2.58 Raspodjela kobalta u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

Mobilnost kobalta uvelike je kontrolirana željezom i manganom što možemo vidjeti i na dijagramu rasipanja za Fe, Al i Co **(slika 7.2.59).**



Slika 7.2.59. Dijagram rasipanja koncentracija Al, Fe i Co.

7.2.5.6. Krom(Cr)

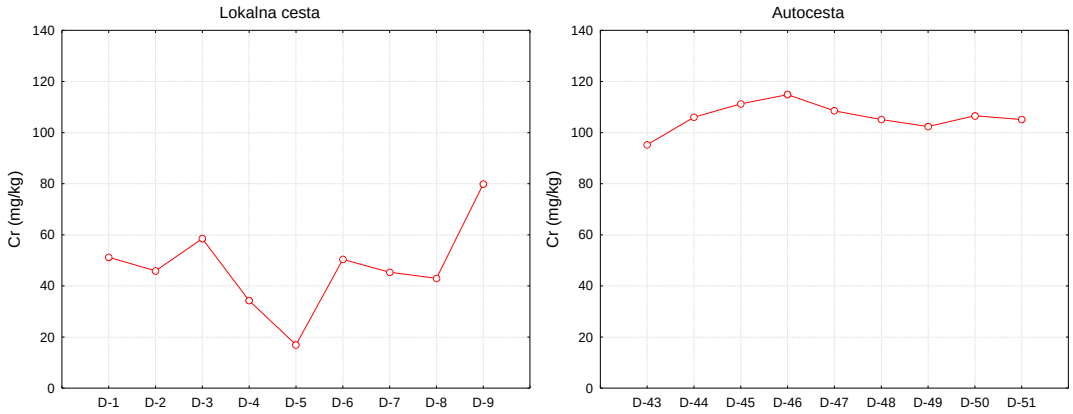
Prosječne vrijednosti kroma za okolicu Splita kreću se od 88 do 142,5 mg/kg **(Halamić & Miko, 2009).** Izmjerene vrijednosti kroma nakon ekstrakcije zlatotopkom kreću se u rasponu od 17 do 114,87 mg/kg **(slika 7.2.61, 7.2.62, 7.2.63).** Veće vrijednosti kroma su izmjerene u tlima na kamenjaru, tj. na drugom profilu **(**Pogreška! Izvor reference nije pronađen.**).** Manje v rijednosti kroma su na samom polju Dugopolju. Budući da većina biljaka ugrađuje krom u sebe u manjim količinama, dugogodišnja poljoprivredna proizvodnja na tom krškom polju može biti uzrokom relativno manje koncentracije kroma na tom dijelu promatranog područja.

Dublji slojevi tla također imaju povišene koncentracije kroma budući da je krom u obliku anorganskih kompleksa u uvjetima koji vladaju na promatranom području dobro migrabilan.

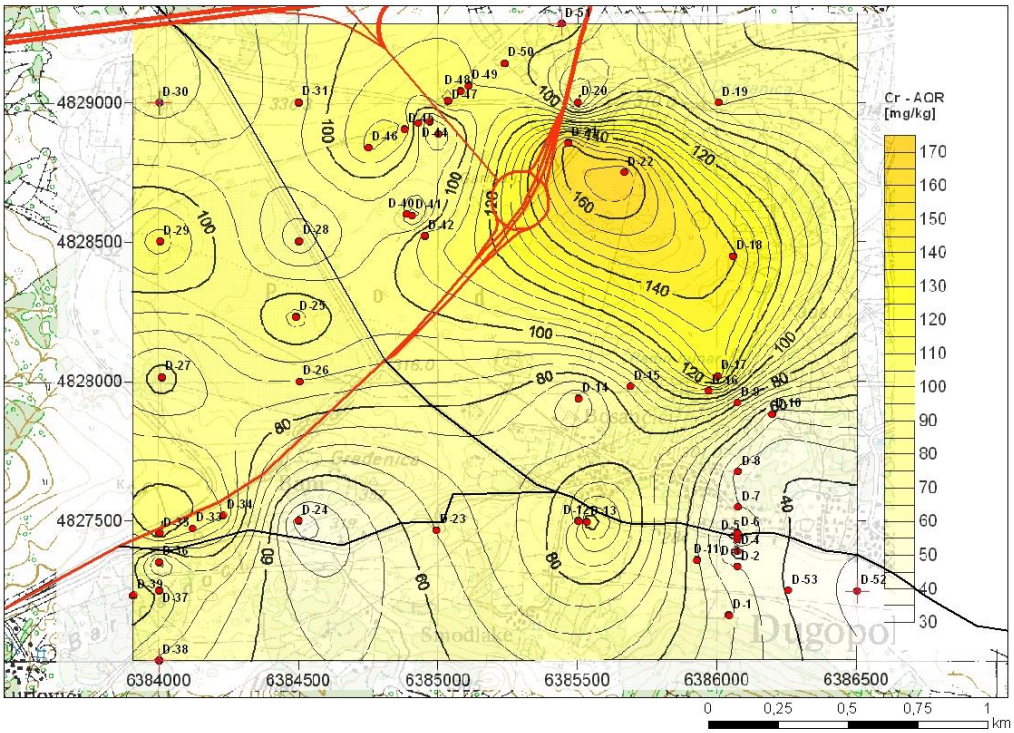
Krom je netopljiv u vodi osim pri vrlo niskim vrijednostima pH (< 3.5), a u vodi se nalazi uglavnom vezan na suspendirane čestice. Vrijednosti kroma u vodenom eluatu uzoraka tla Dugopolja su ispod detekcijskog limita uređaja za plamenu tehniku koji iznosi 3 ppb.

Maksimalne dopuštene koncentracije kroma u poljoprivrednim tlima prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja ***(NN, 9/2014)*** su za glinovita tla su 80 do 120 mg/kg. Prema ovom praviliniku dio tala Dugopolja spada u zemljišta velike onečišćenosti jer je S_o = 95 %.

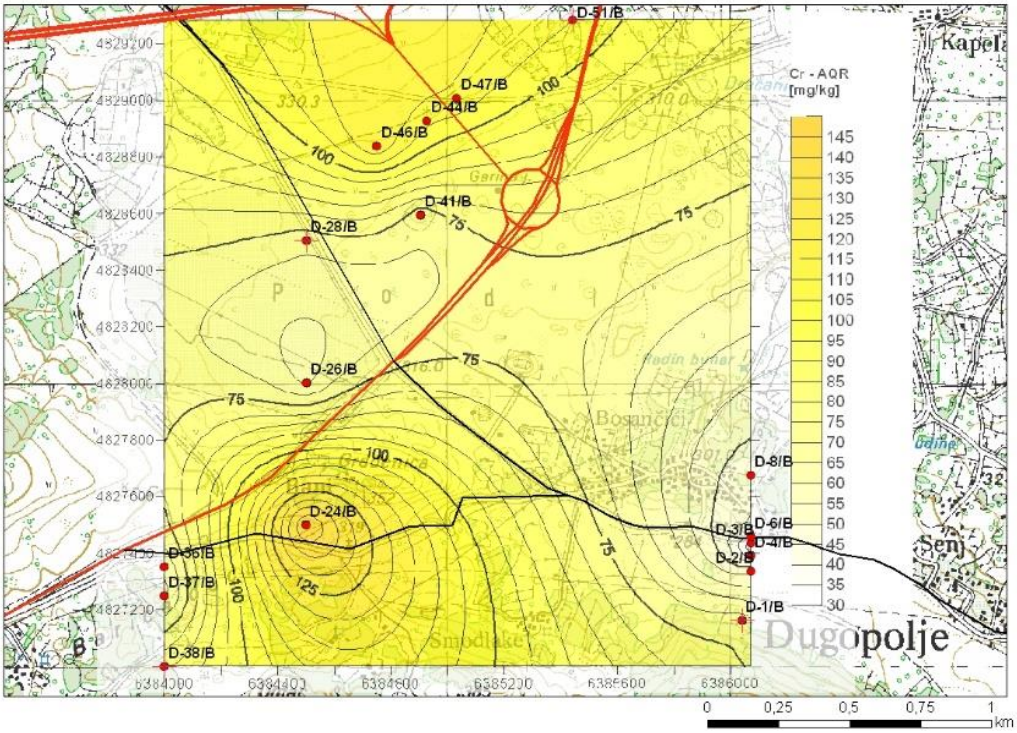
Vrijednosti kroma u izvorskoj vodi Jadra i Žrnovnice te u bušotinama B-1 i B-3 su ispod 0,003 µg/L koliko iznosi detekcijski limit uređaja za plamenu tehniku. Maksimalne dopuštene koncentracije kroma u vodi za piće prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće ***(NN, 47/2008)*** i Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju ***(NN, 125/13, 141/13, 128/15)*** je 50 µg/L te su ispitivane vode ispravne za ljudsku potrošnju.



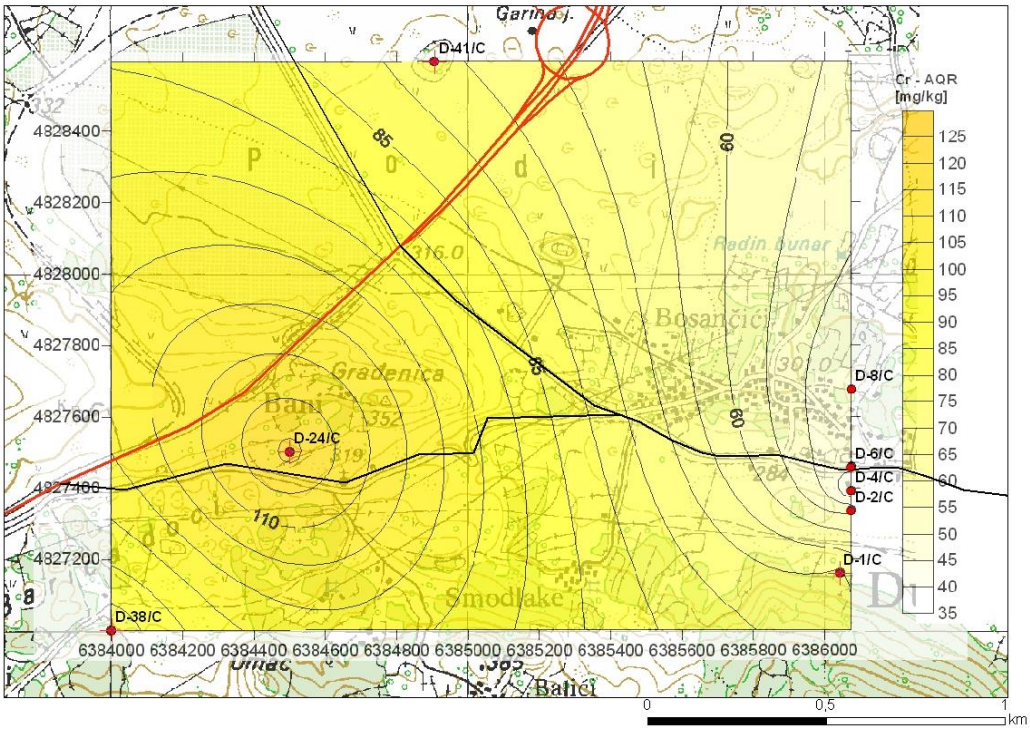
Slika 7.2.60. Krom u tlu (ekstrakcija zlatotopkom) – 1. i 2. profil



Slika 7.2.61. Raspodjela kroma u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.62. Raspodjela kroma u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).

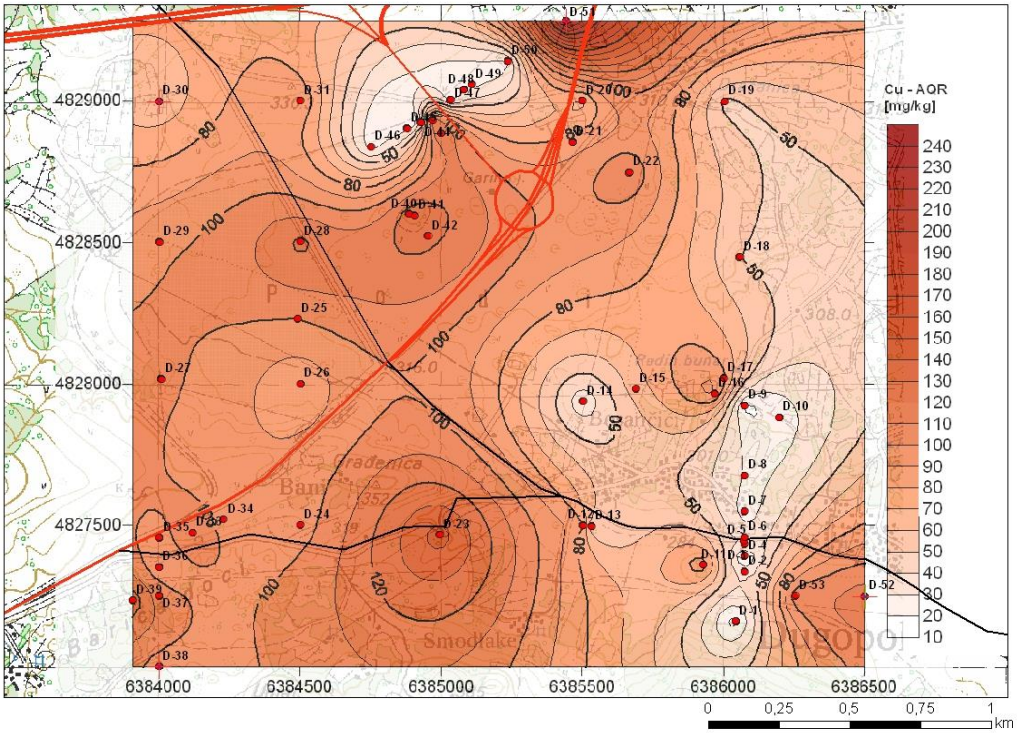


Slika 7.2.63 Raspodjela kroma u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).

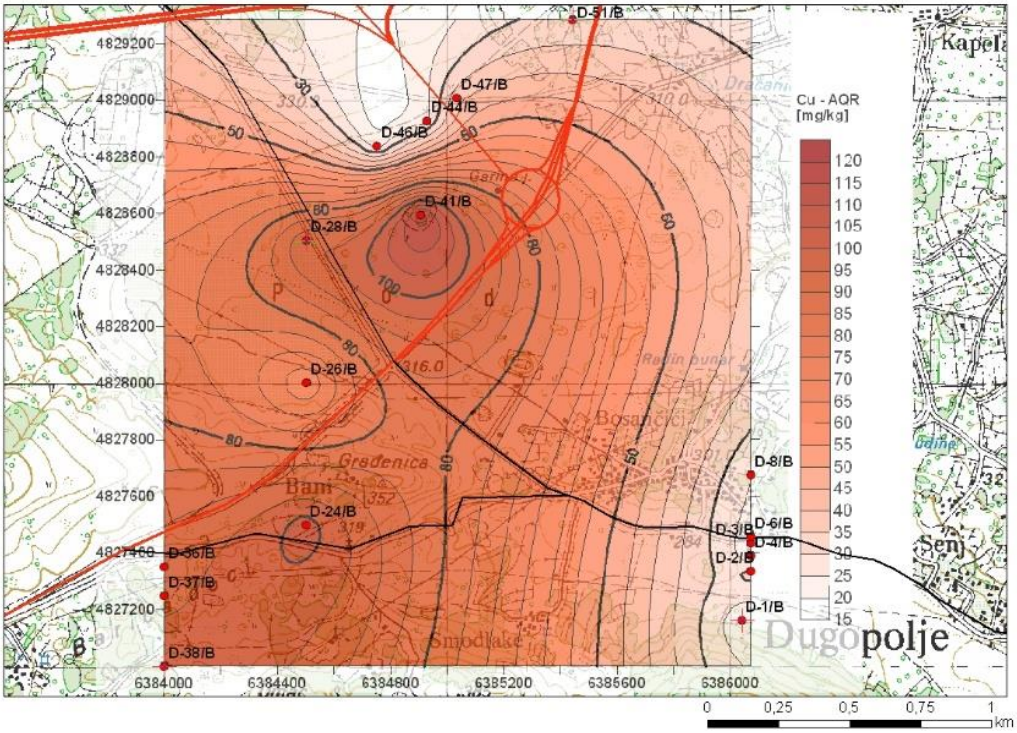
7.2.5.7. Bakar (Cu)

Prosječne vrijednosti bakra u tlu ovog područja prema ***Halamić & Miko (2009)*** se kreću od 13 do 24 mg/kg. Nakon ekstrakcije zlatotopkom izmjerene su vrijednosti bakra u rasponu od 14,5 do 239,8 mg/kg s prosjekom od 60,11 mg/kg **(slika 7.2.64, 7.2.65, 7.2.66).** Vrijednosti izmjerene u vodenom eluatu tla se kreću u rasponu od onih ispod granice određivanja pa do 0,172 mg/kg **(slika 7.2.67, 7.2.68, 7.2.69).**

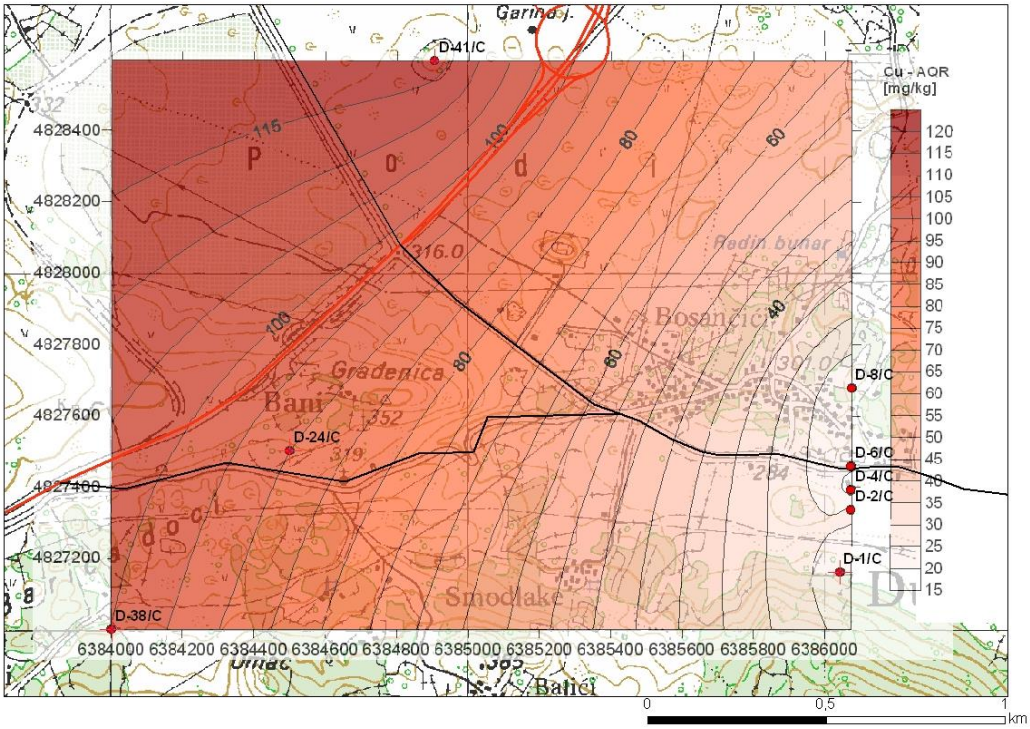
Prema Pravilniku MDK za bakar za glinasta tla iznosi 90-120 mg/kg. Budući da tla Dugopolja imaju vrijednosti do 239,8 mg/kg možemo reći da su onečišćena bakrom budući da je S_o = 199,8 %. Ako uzmemo u obzir da je granica za zagađena tla 200 % MDK, a da je ekstraktibilnost zlatotopkom prema ***Halamić & Miko (2009)*** 89,5 % možemo dio tala Dugopolja smatrati i zagađenima bakrom. Na **slici 7.2.64**. vidljivo je da su povišene koncentracije uz autocestu te onečišćenje može biti posljedica ljudske aktivnosti tijekom izgradnje autoceste.



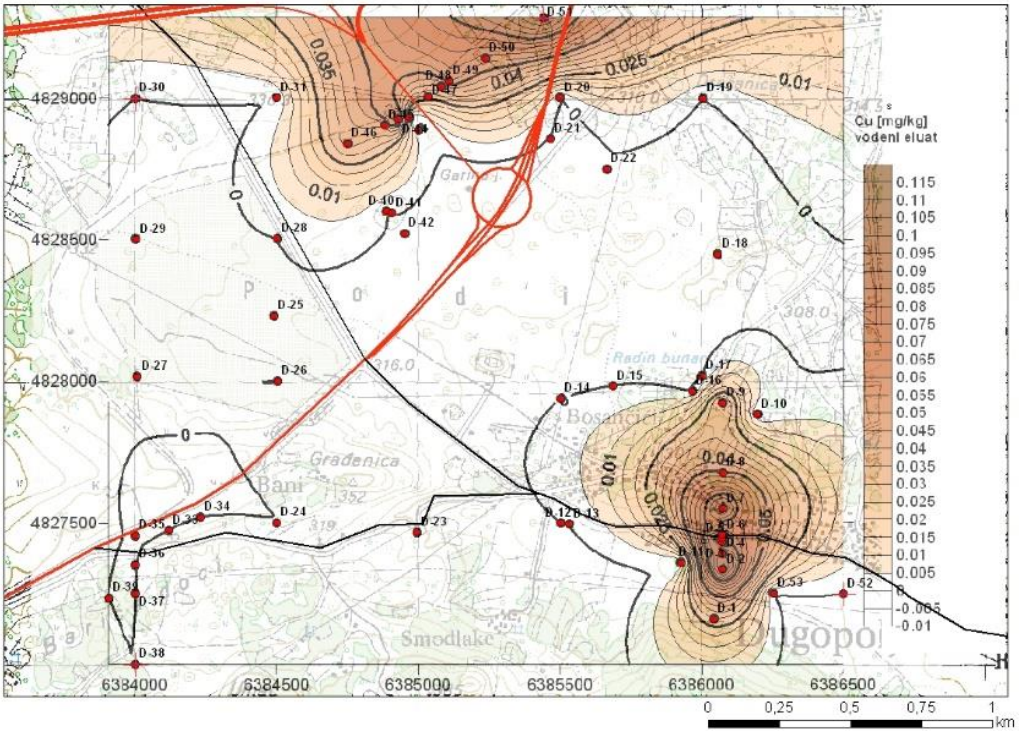
Slika 7.2.64 Raspodjela bakra u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



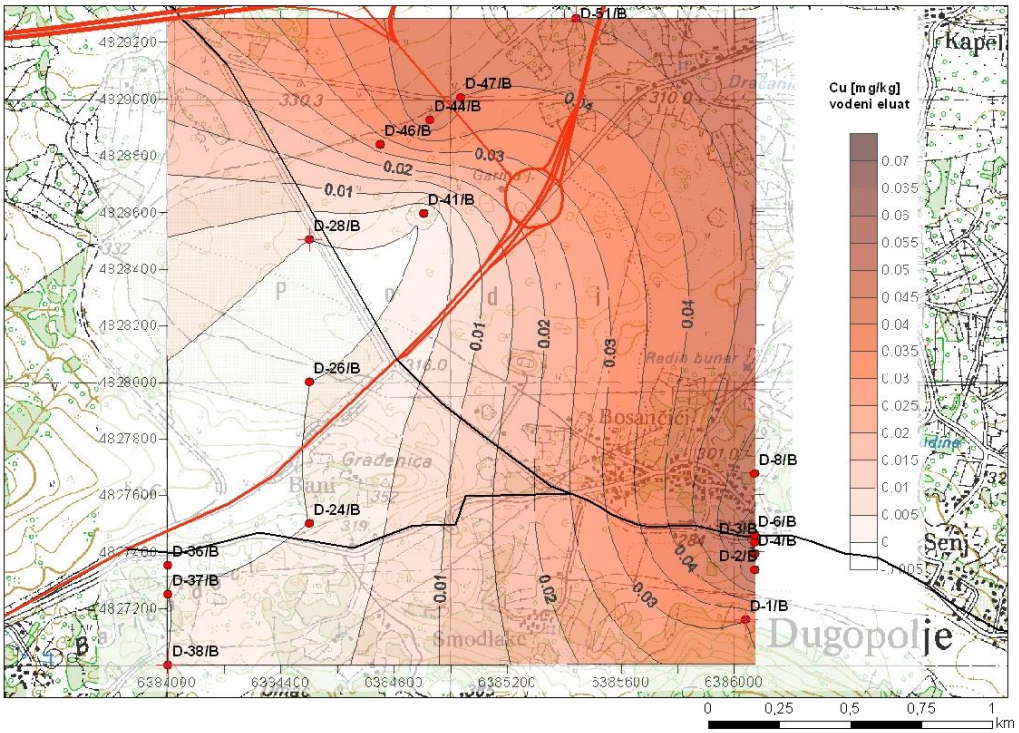
Slika 7.2.65. Raspodjela bakra u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



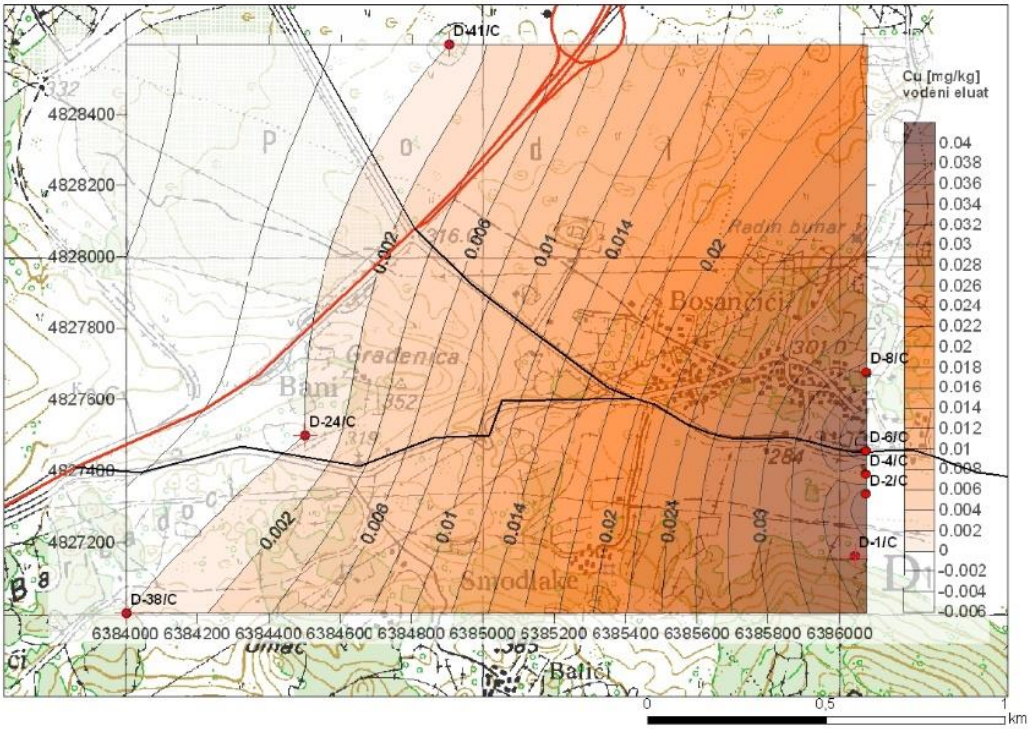
Slika 7.2.66 Raspodjela bakra u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.67. Raspodjela bakra u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



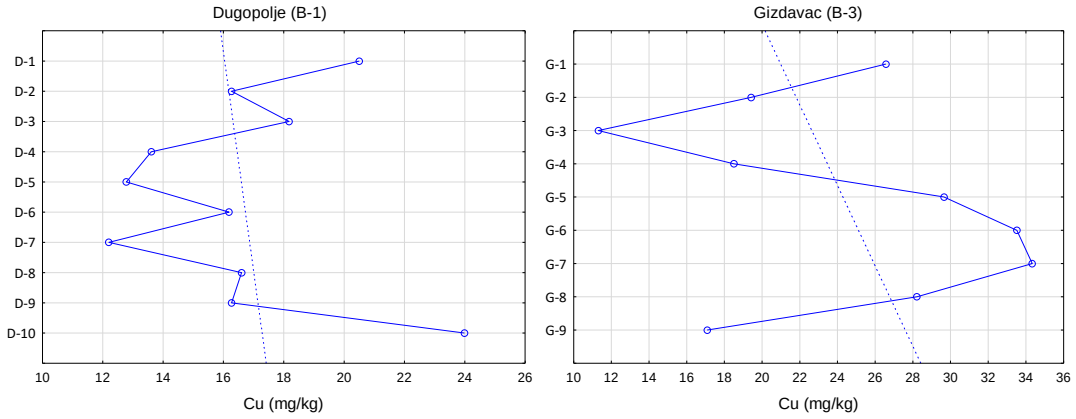
Slika 7.2.68 Raspodjela bakra u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



Slika 7.2.69 Raspodjela bakra u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

Nešto više vrijednosti bakra na 1. profilu bi mogle biti povezane s poljoprivrednom aktivnošću na tom području i uz upotrebu zaštitnih agrotehničkih sredstava.

Na profilima bušotina vidljiv je trend laganog porasta koncentracija bakra s dubinom **(slika 7.2.70).** Bakar je vezan za najsitniju frakciju i u podzemlje može ući adsorbiran na čestice. Dominantne specije bakra u promatranim uzorcima su $Cu(OH)_2$, $CuOH^+$ i Cu^{2+} što ga čini dobro mobilnim u tlu.



Slika 7.2.70. Raspodjela bakra duž profila bušotina.

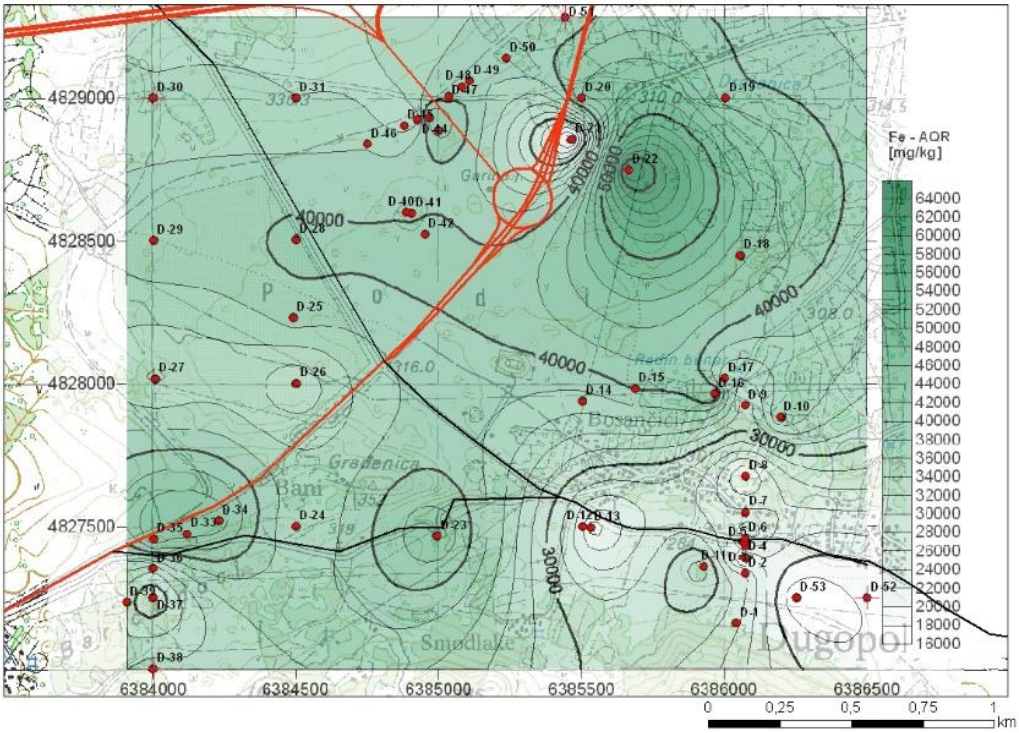
Vrijednosti bakra u izvorskoj vodi Jadra i Žrnovnice te u bušotinama B-1 i B-3 su ispod 0,0015 µg/L koliko iznosi detekcijski limit uređaja za plamenu tehniku. Maksimalna dopuštene koncentracija bakra u vodi za piće prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće ***(NN, 47/2008)*** i Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju ***(NN, 125/13, 141/13, 128/15)*** je 2,0 mg/L te su ispitivane vode ispravne za ljudsku potrošnju.

7.2.5.8. Željezo (Fe)

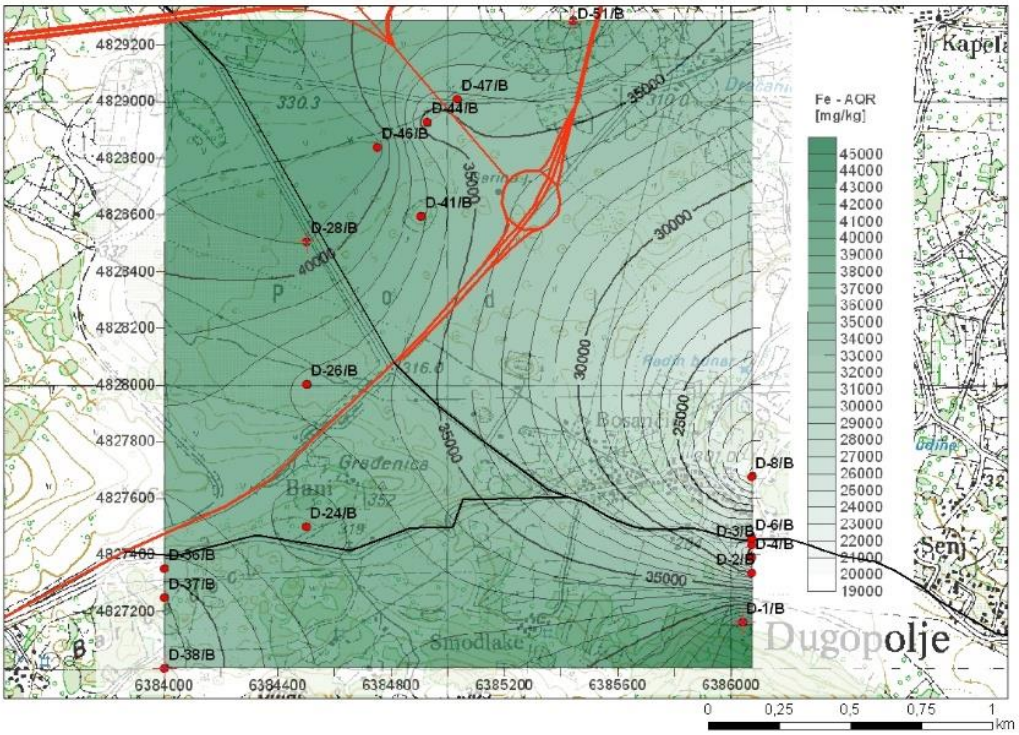
Prosječne vrijednosti željeza u tlu se kreću od 2,81 do 4,85 %. Željezo ima dobru ekstraktibilnost zlatotopkom, oko 82,2% prema ***Halamić & Miko (2009).*** Nakon ekstrakcije zlatotopkom izmjerene su vrijednosti željeza u rasponu od 0,8 do 6,4 % prosjekom od 3,3 % **(slika 7.2.71, 7.2.72, 7.2.73).** Visoke koncentracije željeza u tlu posljedica su rubifikacije, pedogenetskog procesa tijekom kojeg se željezo otpušta iz primarnih minerala, stvara okside i hidrokside koji onda oblažu druge čestice u tlu.

Dvovalentno željezo je mobilnije od trovalentnog, a dominantne specije u promatranim uzorcima su: $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_4^-$ i $Fe(OH)^{2+}$.

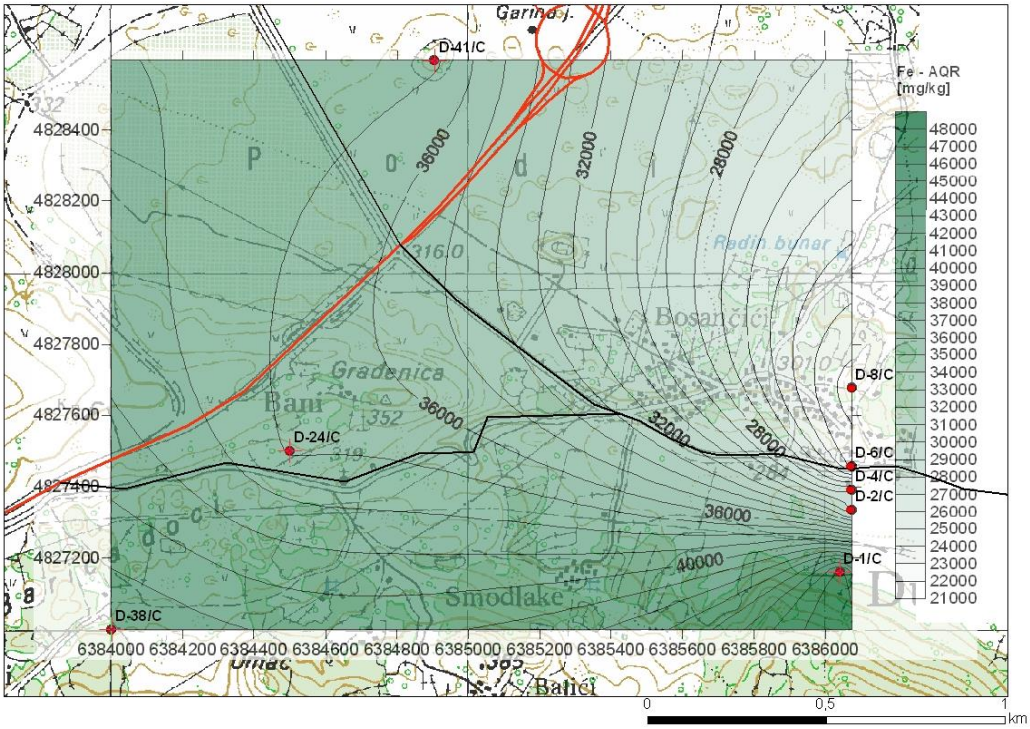
Koncentracije u vodenim eluatima su puno niže nego one izmjerene u zlatotopci, a kreću u rasponu od onih ispod DL pa do 9,5 mg/kg **(slika 7.2.74, 7.2.75, 7.2.76).** Željezo se u vodenom eluatu uglavnom nalazi u obliku koloidnih čestica, a manje u ionskom obliku.



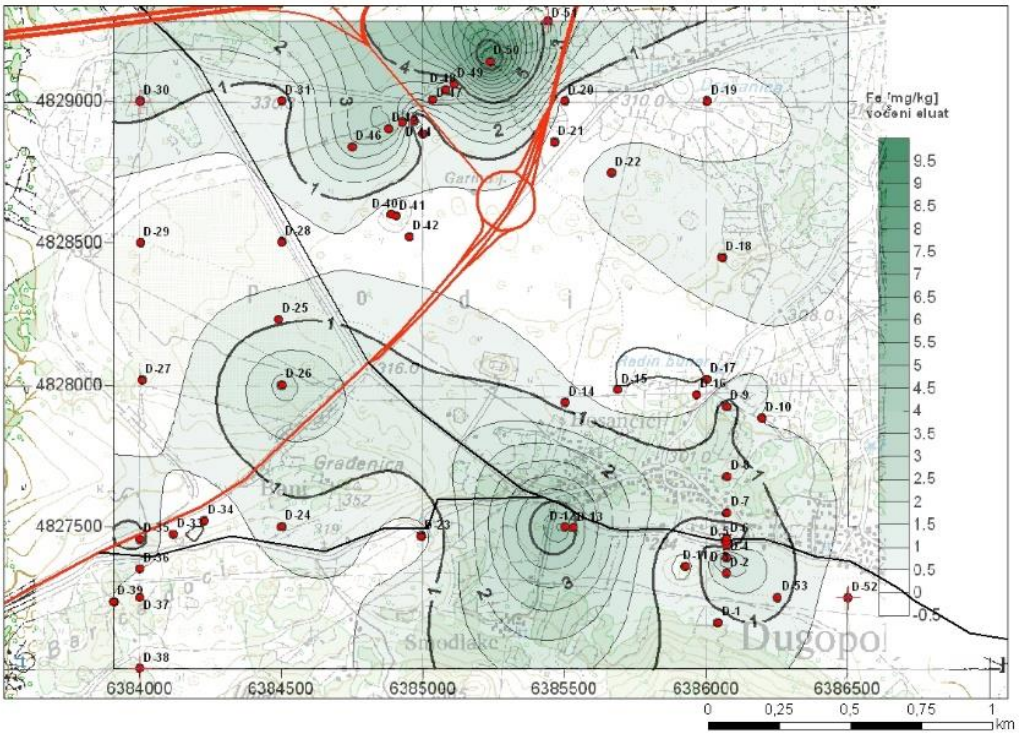
Slika 7.2.71. Raspodjela željeza u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



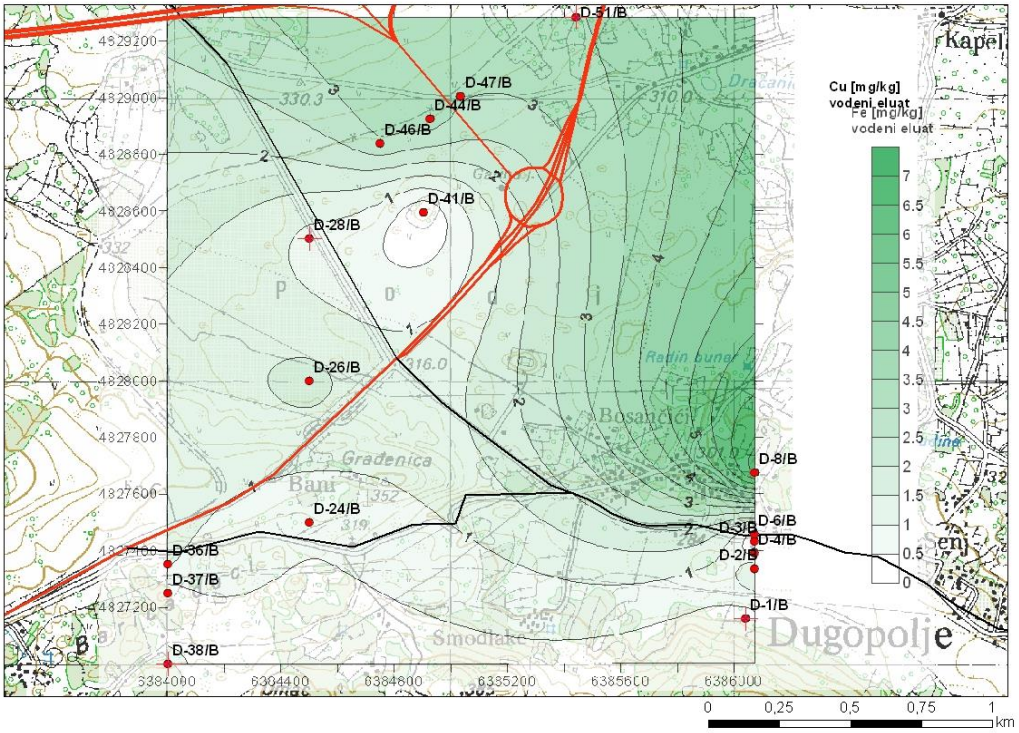
Slika 7.2.72. Raspodjela željeza u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



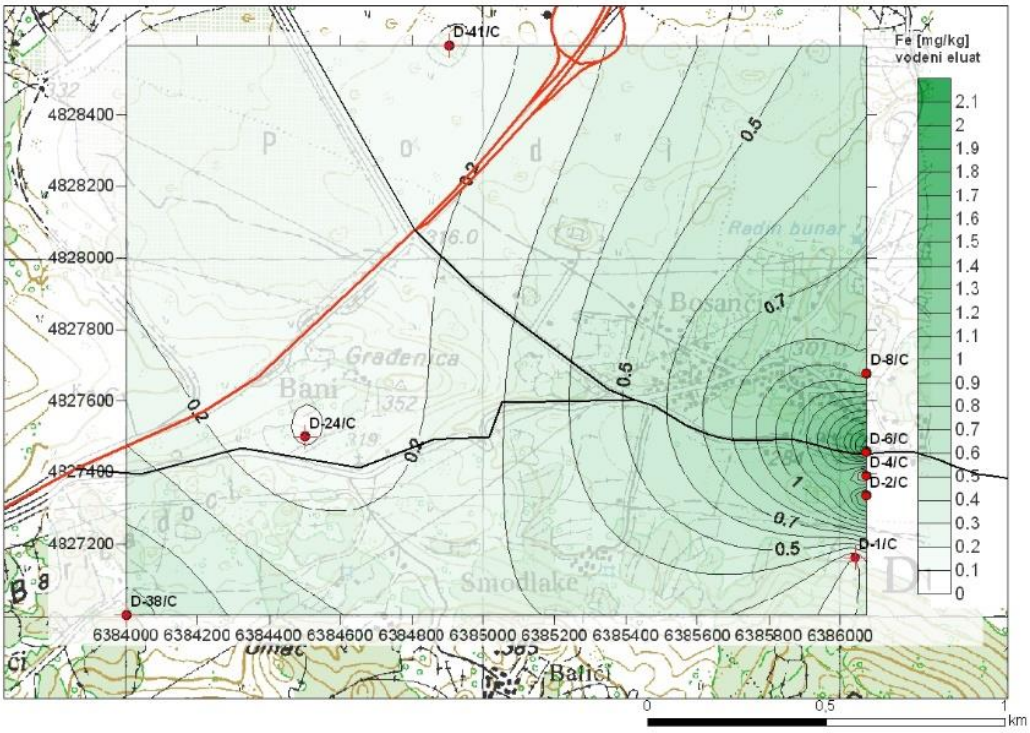
Slika 7.2.73. Raspodjela željeza u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.74. Raspodjela željeza u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



Slika 7.2.75. Raspodjela željeza u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



Slika 7.2.76. Raspodjela željeza u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

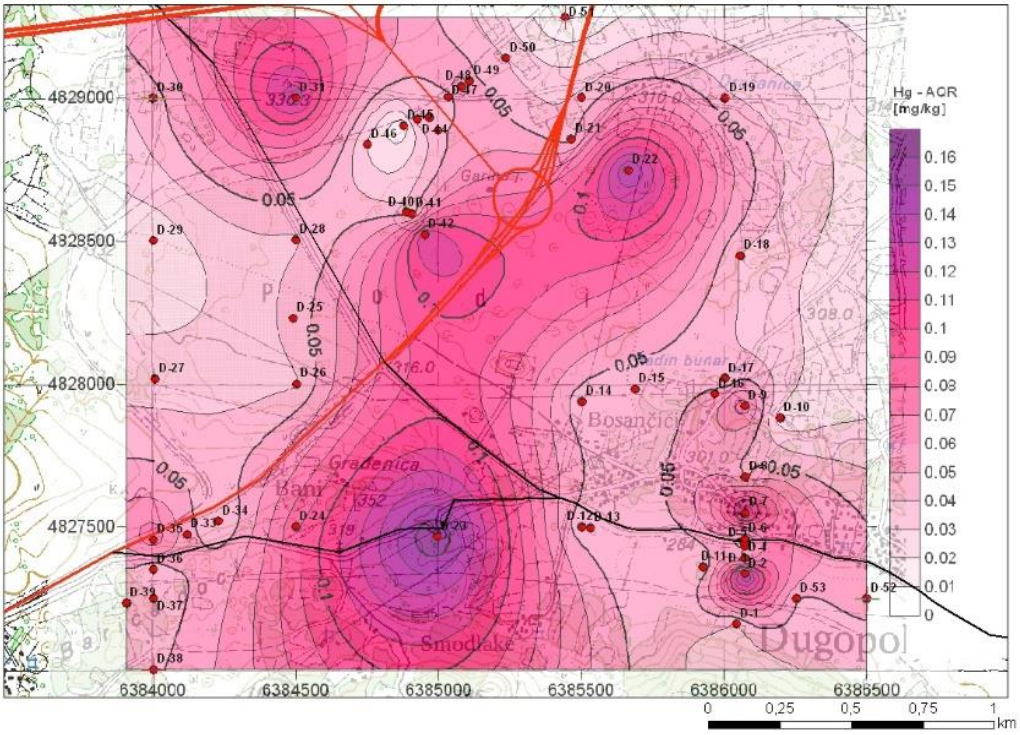
Koncentracije željeza u izvorskoj vodi Jadra i Žrnovnice te u bušotinama B-1 i B-3 se kreću u rasponu 0,007 do 0,053 mg/l što je ispod maksimalne dopuštene koncentracije za željezo koja iznosi 200 µg/l (0,2 mg/l) prema Pravilniku ***(NN, 125/13, 141/13, 128/15)***. Dominantne kemijske specije željeza su: $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_4^-$ i Fe^{2+}.

7.2.5.9. Živa (Hg)

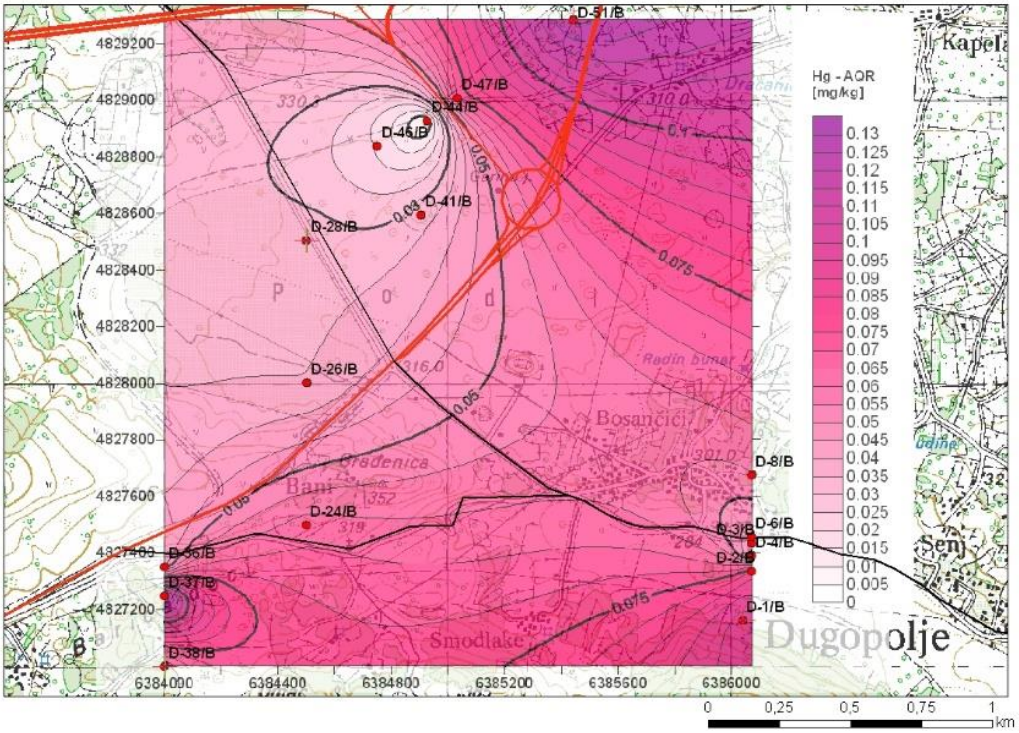
Prosječne vrijednosti žive za okolicu Splita kreću se od 60 do 170 µg/kg ***(Halamić & Miko, 2009).*** Izmjerene vrijednosti žive nakon ekstrakcije zlatotopkom kreću se u rasponu od 3 do 200 µg/kg s prosjekom 0,06 µg/kg **(slika 7.2.77, 7.2.78, 7.2.79).**

Vrijednosti žive u vodenom eluatu su ispod detekcijskog limita uređaja za hidridnu tehniku, a koji iznosi 0,006 µg/kg.

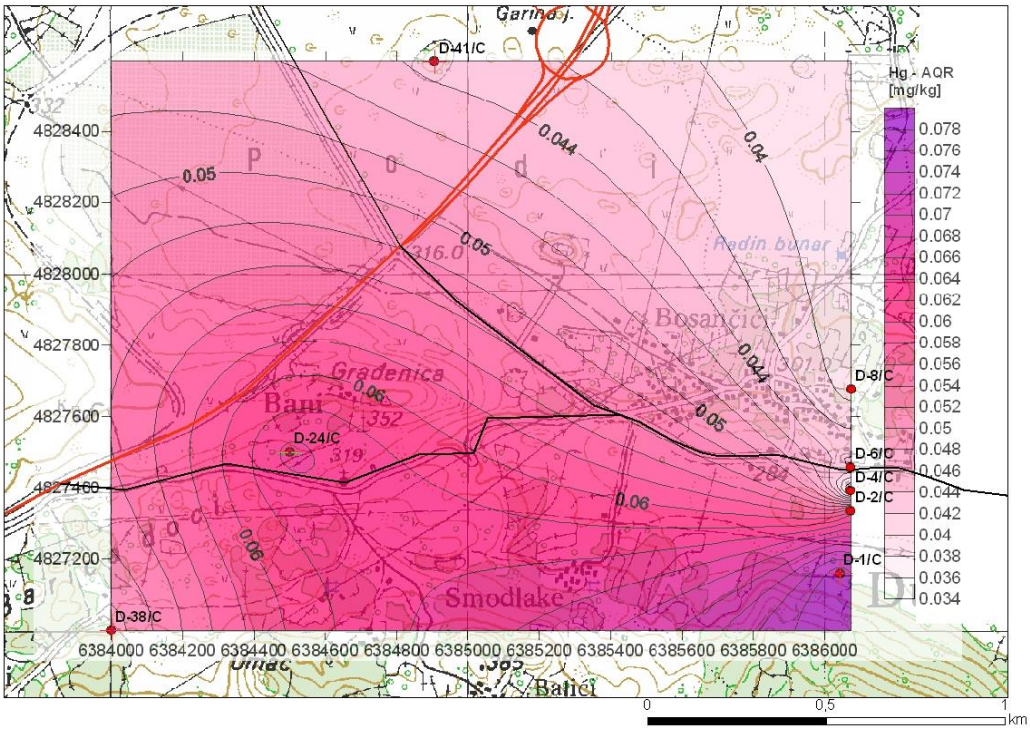
Izmjerene vrijednosti žive u uzorcima tla su ispod MDK 1-2 mg/kg ***(NN, 09/14)*** te spadaju u skupinu čistih, neopterećenih zemljišta.



Slika 7.2.77. Raspodjela žive u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).

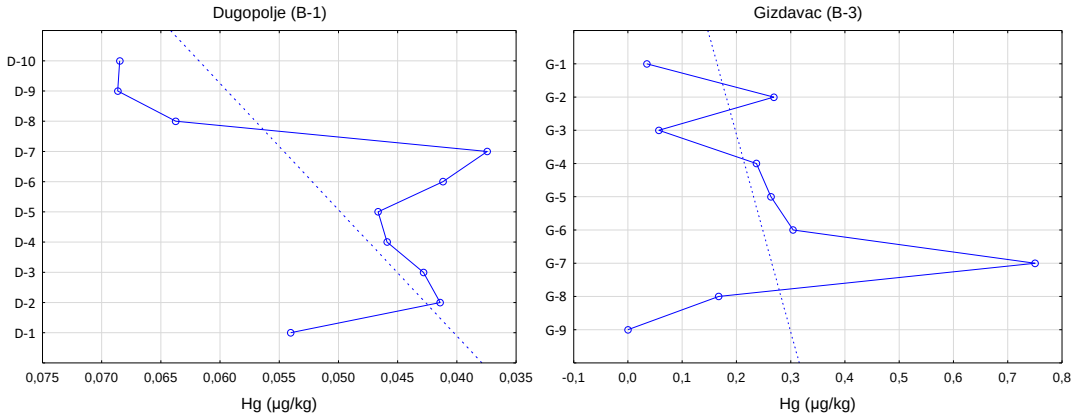


Slika 7.2.78. Raspodjela žive u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.79. Raspodjela žive u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).

Koncentracije žive u bušotinama rastu s porastom dubine **(slika 7.2.80).** Živa u podzemlje ulazi adsorbirana na čestice organske tvari i minerale glina pa je za očekivati porast s obzirom na akumulaciju čestica u obliku ispune šupljina okršenih karbonatnih stijena.

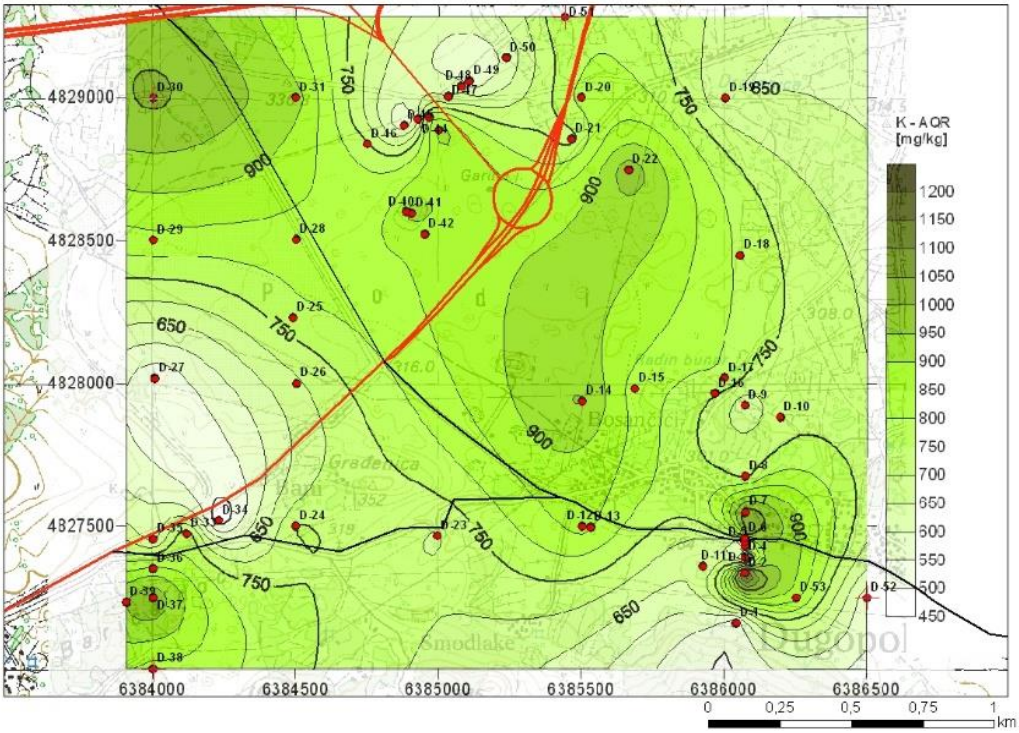


Slika 7.2.80. Raspodjela žive duž bušotina

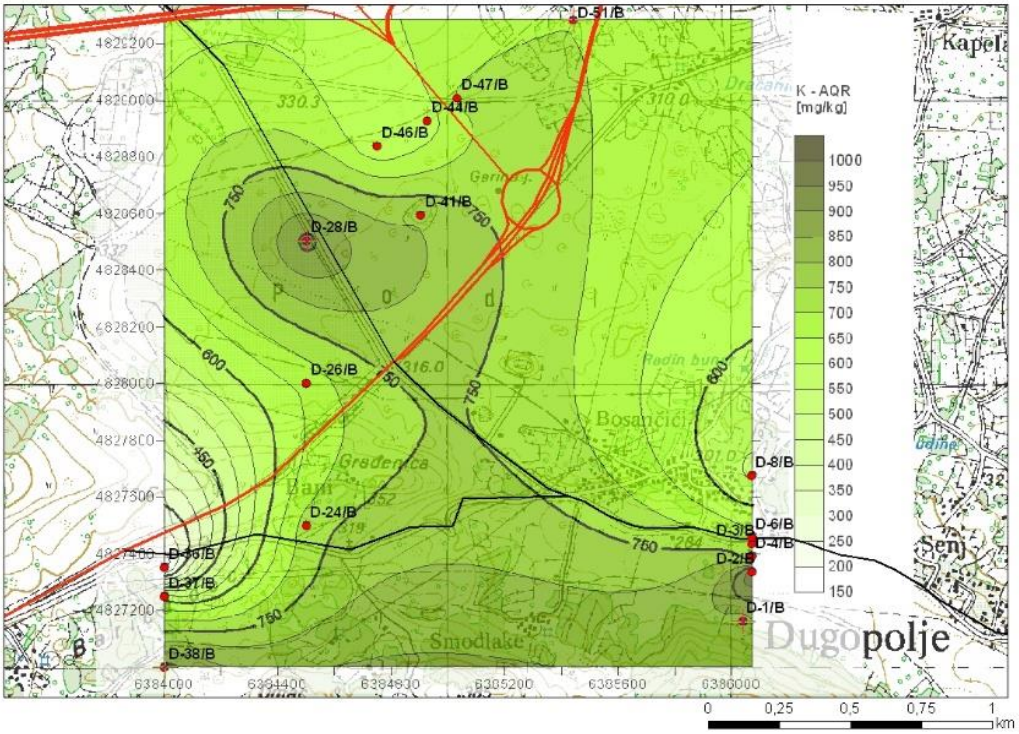
Koncentracije žive u izvorskoj vodi Jadra i Žrnovnice te u bušotinama B-1 i B-3 su ispod 0,009 µg/L koliko iznosi detekcijski limit uređaja za hidridnu tehniku atomskog apsorpcijskog spektrometra. Maksimalne dopuštene koncentracije žive u vodi za piće prema Pravilniku o ***(NN 125/13, 141/13, 128/15)*** je 1 µg/L te su ispitivane vode ispravne za ljudsku potrošnju.

7.2.5.10. Kalij (K)

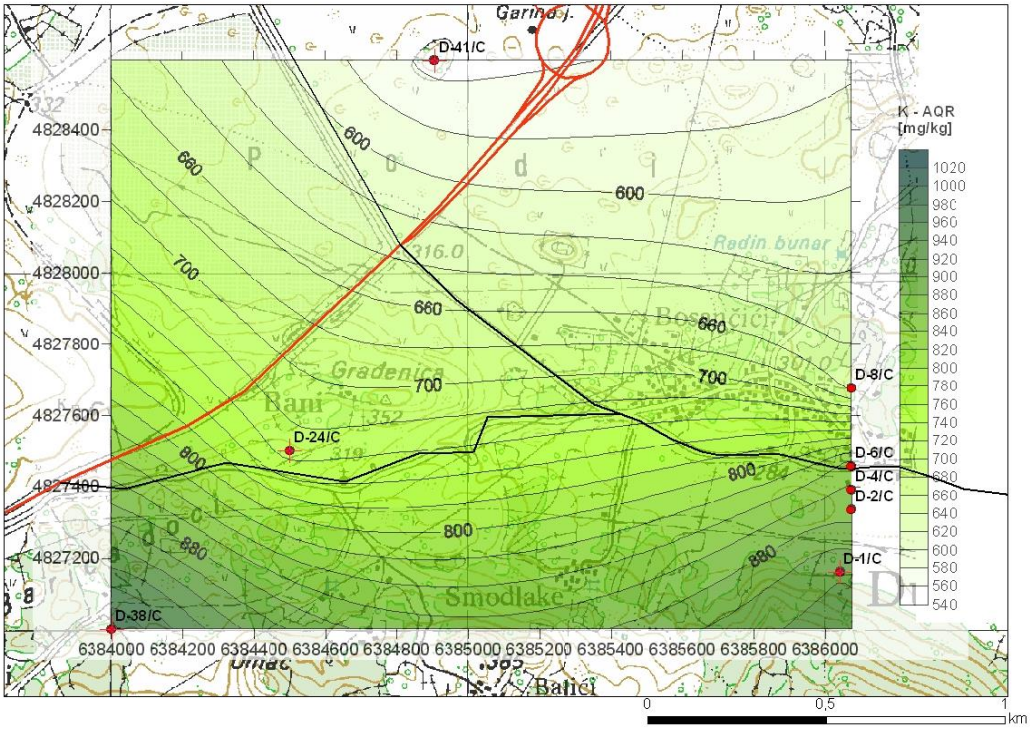
Prema ***Halimić & Miko (2009)*** primorska Hrvatska ima najniže koncentracije kalija u tlu uz planinska područja. Na području Dugopolja koncentracije variraju od 1 – 1,25 %. Vrijednosti koje smo mi dobili analizama uzoraka raščinjenih zlatotopkom znatno odstupaju i kreću se u rasponu od 164 mg/kg do 1232 mg/kg tj. 0,016 – 0,123 % **(slika 7.2.81, 7.2.82, 7.2.83).** Uzrok tome je činjenica da se kalij slabo ekstrahira zlatotopkom, manje i od 20 %. Vrijednosti kalija ekstrahirane vodom kreću se u rasponu 0,835 do 12,79 mg/kg s prosječnom vrijednošću 2,87 mg/kg **(slika 7.2.84, 7.2.85, 7.2.86).**



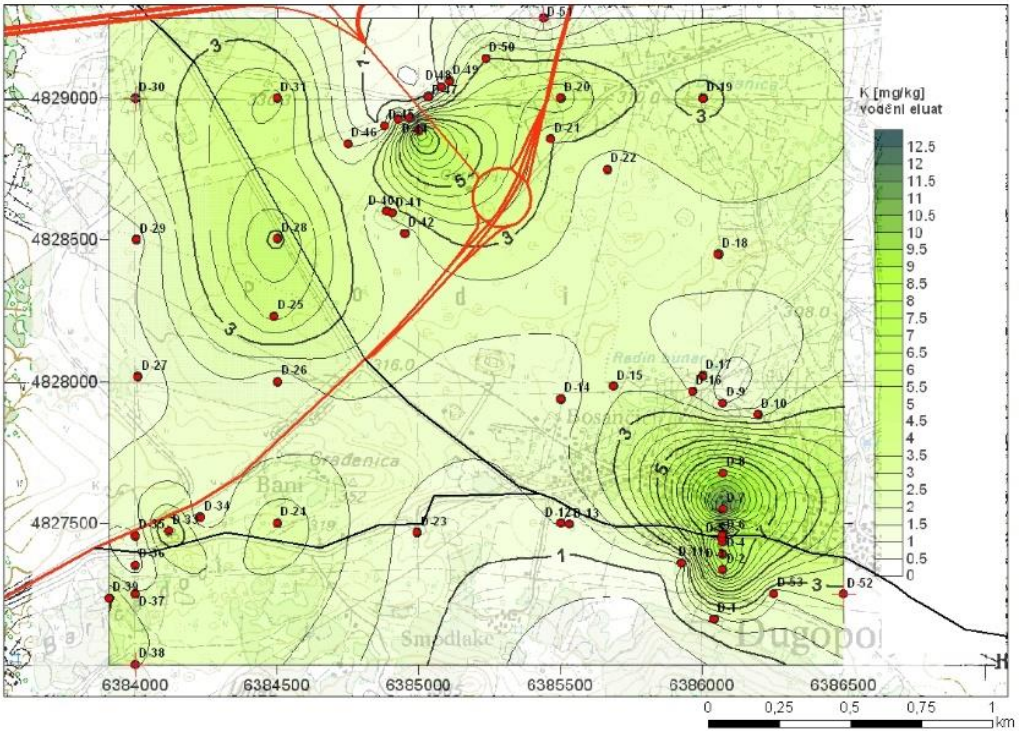
Slika 7.2.81. Raspodjela kalija u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



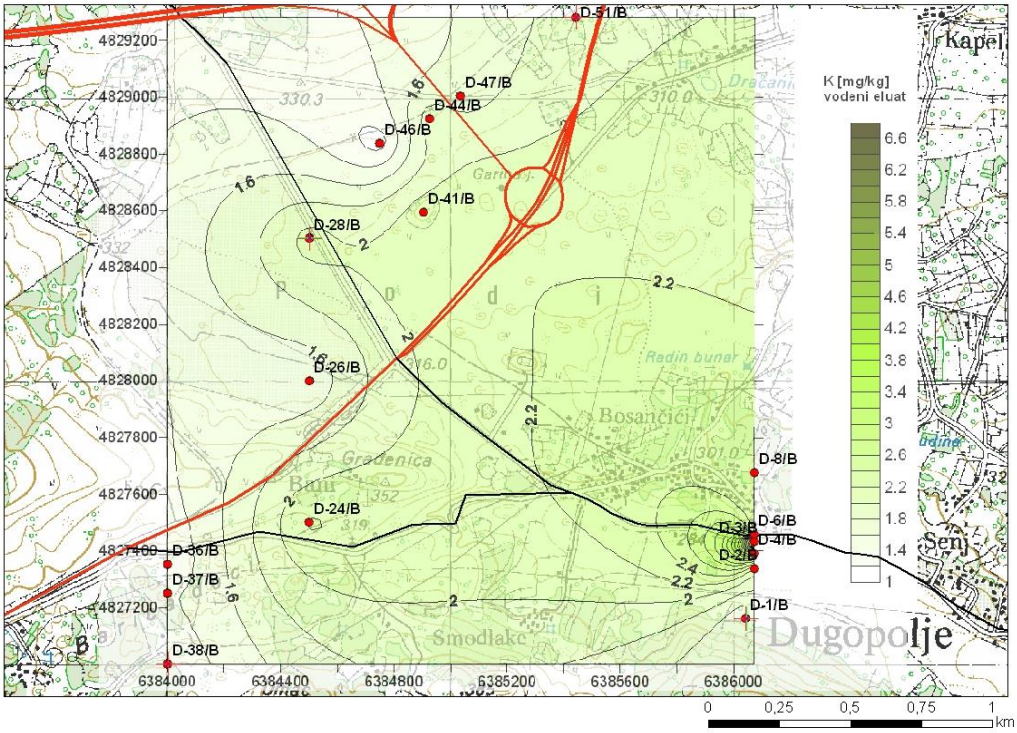
Slika 7.2.82. Raspodjela kalija u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



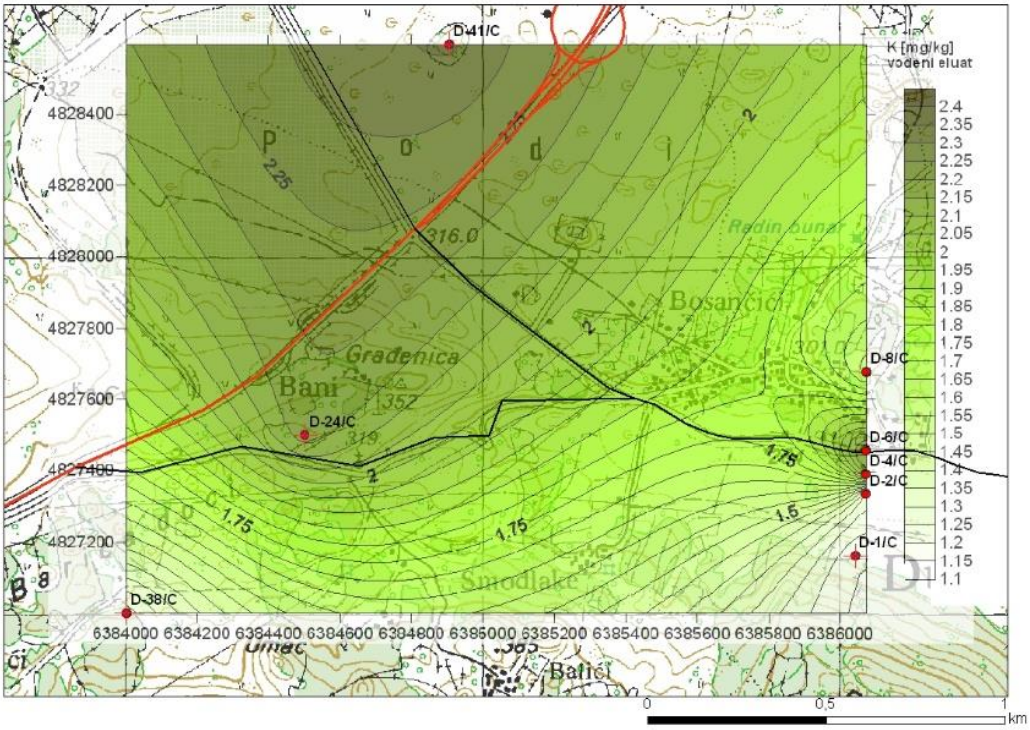
Slika 7.2.83. Raspodjela kalija u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.84. Raspodjela kalija u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

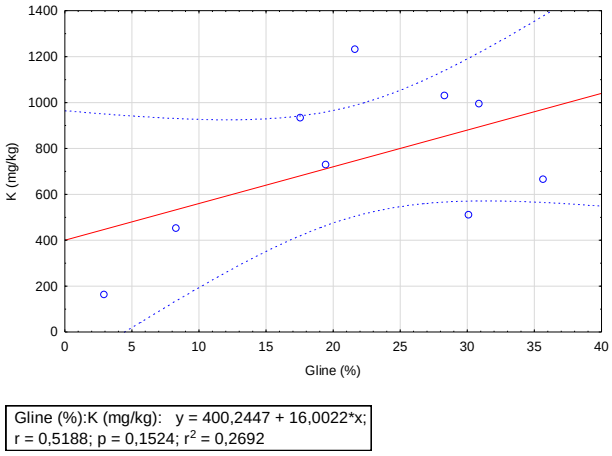


Slika 7.2.85. Raspodjela kalija u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

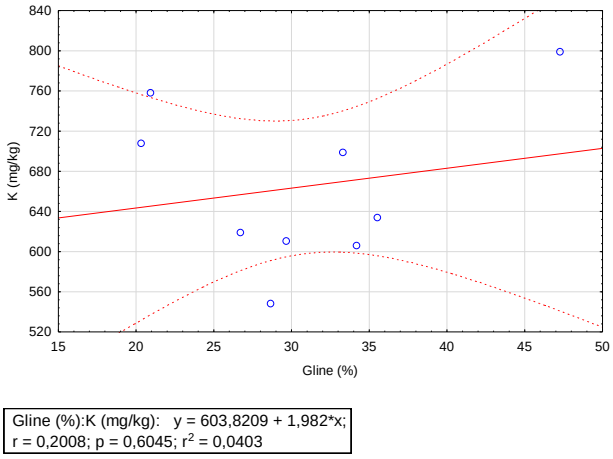


Slika 7.2.86. Raspodjela kalija u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

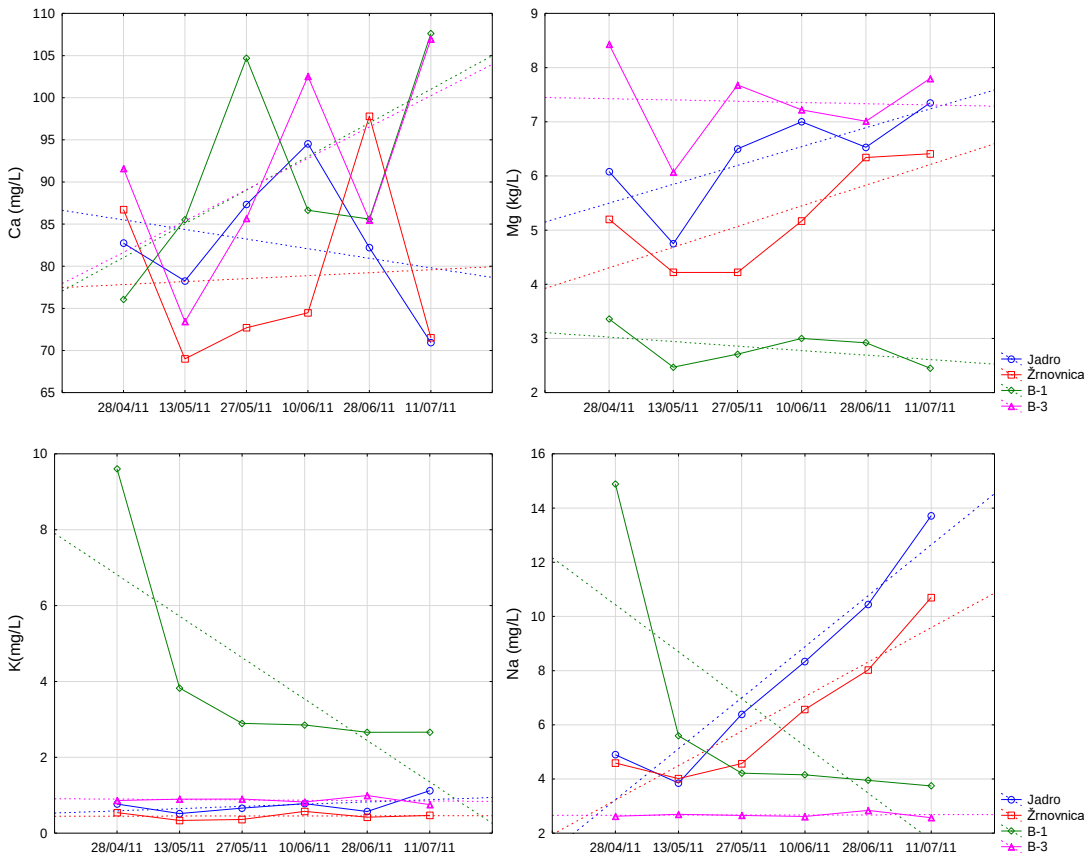
Na dijagramima rasipanja za udio glinovite komponente i sadržaj kalija **(slika 7.2.87, 7.2.88)** vidljivo je da postoji pozitivna korelacija. XRD analizom potvrđen je illit ($(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$), mineral glina koji sadrži kalij u kemijskom sastavu.



Slika 7.2.87. Dijagram rasipanja sadržaja glina i koncentracije kalija u uzorcima 1. profila - lokalna cesta



Slika 7.2.88. Dijagram rasipanja sadržaja glina i koncentracije kalija u uzorcima 2. profila - autocesta



Slika 7.2.89. Glavni kationi u vodama

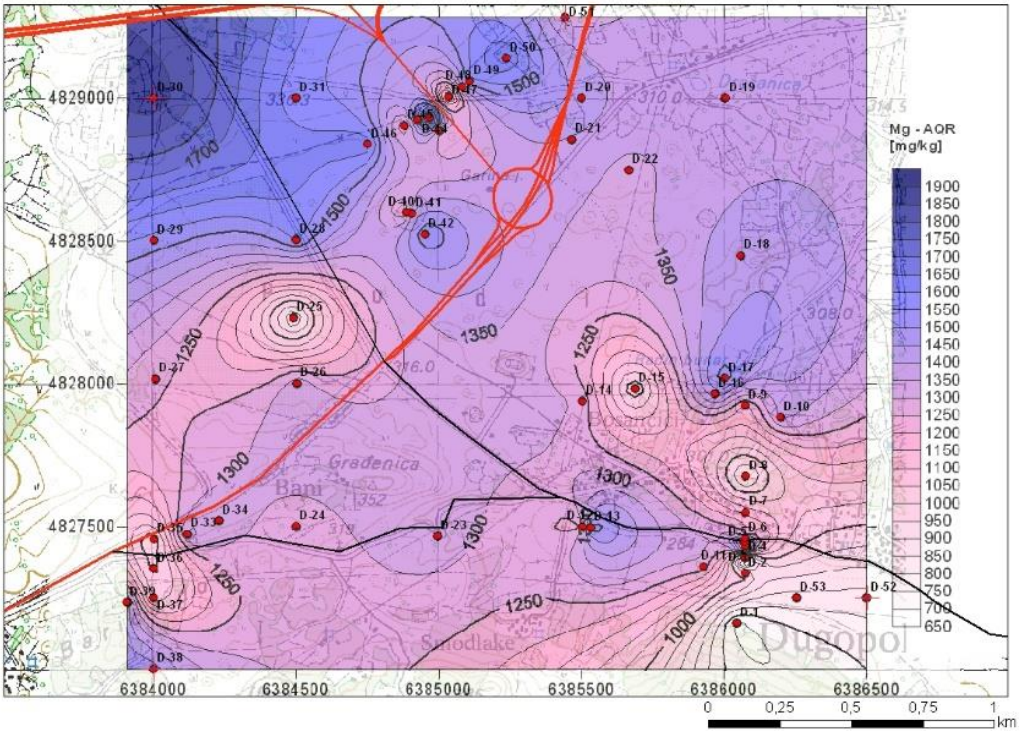
ž

Izmjerene koncentracije kalija u izvorskoj vodi Jadra i Žrnovnice te u bušotinama B-1 i B-3 se kreću u rasponu 0,338 do 9,605 mg/L **(slika 7.2.89).** Te su vrijednosti ispod MDK za kalij u vodi za piće koji iznosi 12 mg/L te su ispitivane vode ispravne za ljudsku potrošnju. Dominantne kemijske specije kalija u uzorcima voda su: K^+, KSO_4^- i $KHPO_4^-$.

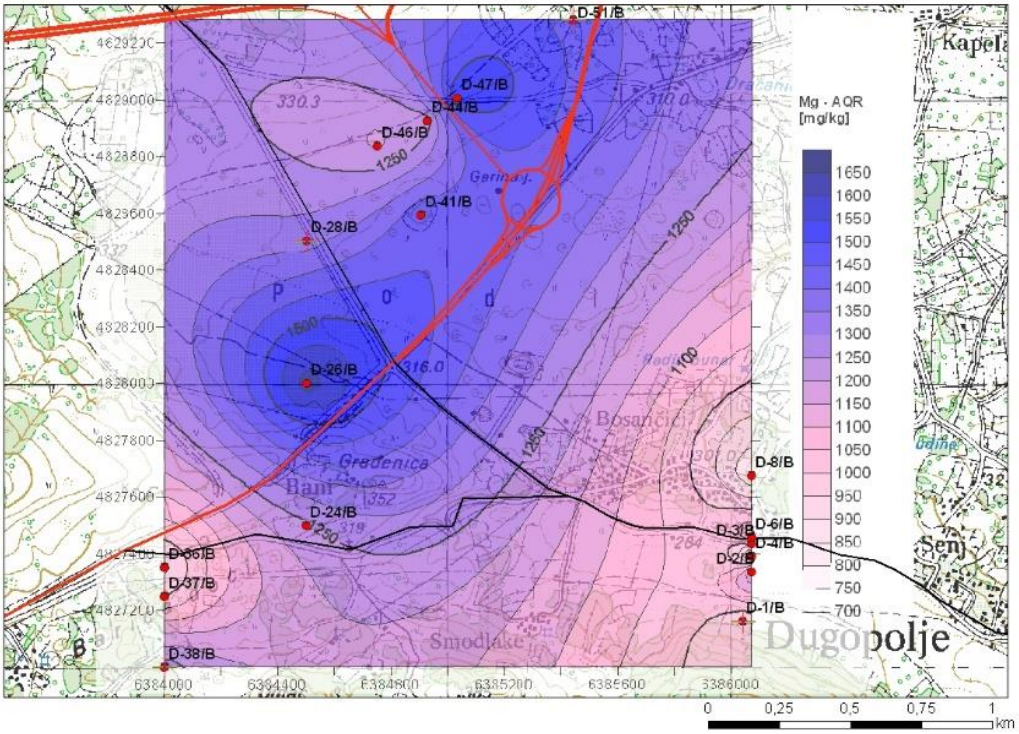
7.2.5.11. Magnezij (Mg)

Prema ***Halamić & Miko (2009)*** vrijednosti magnezija u tlu splitskog zaleđa kreću se u rapsonu 0,58 do 0,72%, a ekstarktibilnost magnezija zlatotopkom je oko 59,5 %. Izmjerene vrijednosti u uzocima s Dugopolja tretiranim zlatotopkom se kreću od 551 do 1967,5 mg/kg tj. 0,05 do 0,196 % s prosjekom 0,126% **(slika 7.2.90, 7.2.91, 7.2.92).** Vrijednosti izmjerene u vodenom eluatu su od 0,8125 do 7,175 mg/kg **(slika 7.2.93, 7.2.94, 7.2.95).**Na geokemijskim kartama magnezija dobivenog ekstrakcijom zlatotopkom i u vodenom eluatu tla vidljivo je da su niže koncentracije magnezija na tlima samog polja što je bilo i očekivano budući da su tla poljoprivrednih površina uglavnom osiromašena magnezijem.

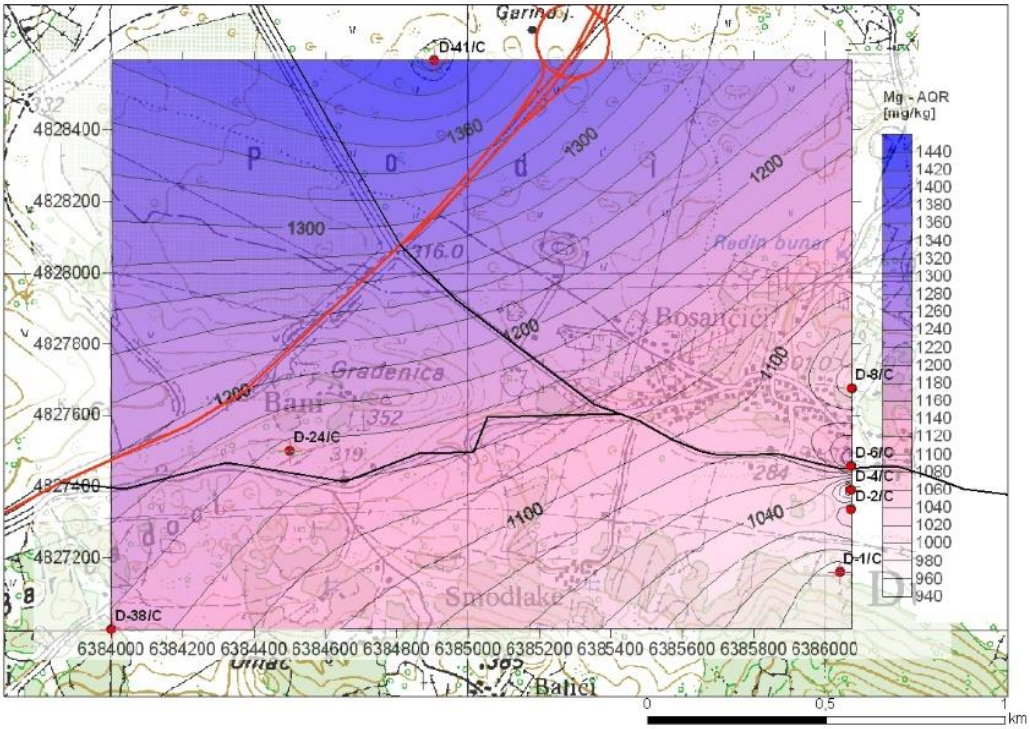
Dominantne specije magnezija u promatranim uzorcima su Mg^{+}, $MgHPO_4$, $MgSO_4$, $MgPO_4^{-}$. Otopljeni ioni magnezija mogu se vezati na minerale glina ili organsku tvar.



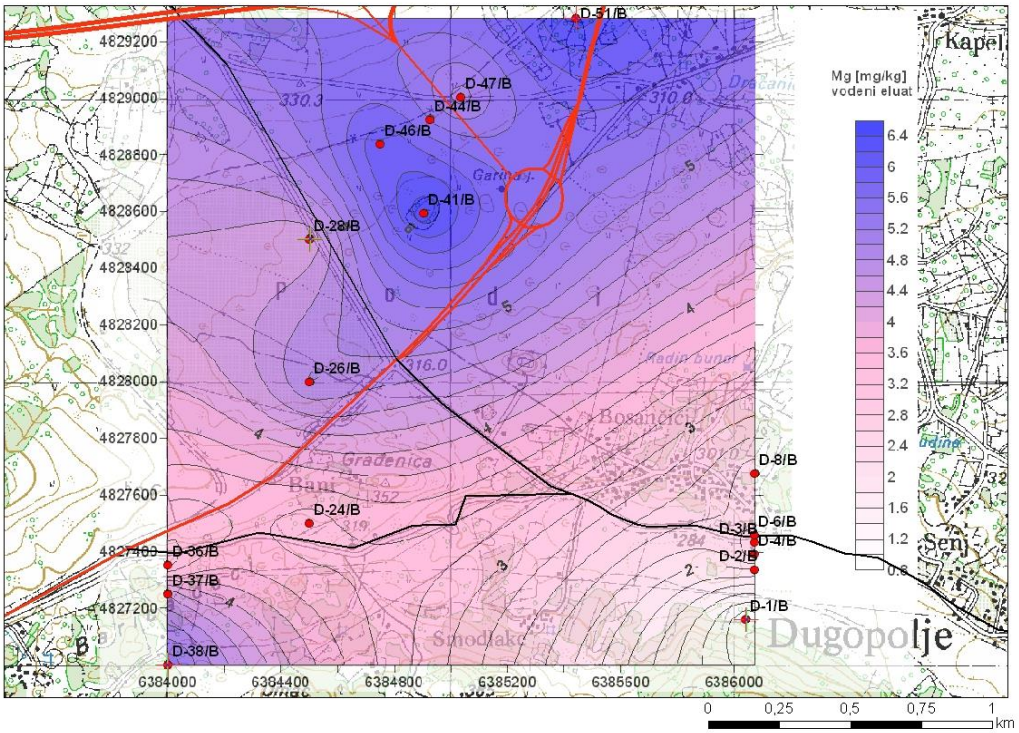
Slika 7.2.90.Raspodjela magnezija u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



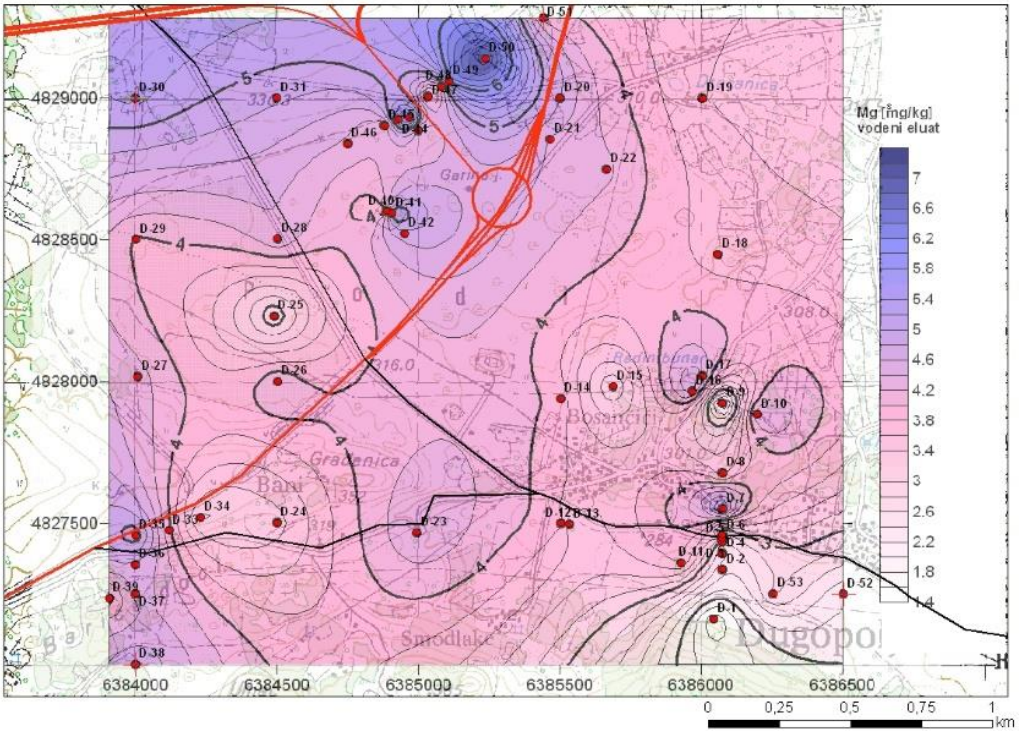
Slika 7.2.91 Raspodjela magnezija u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



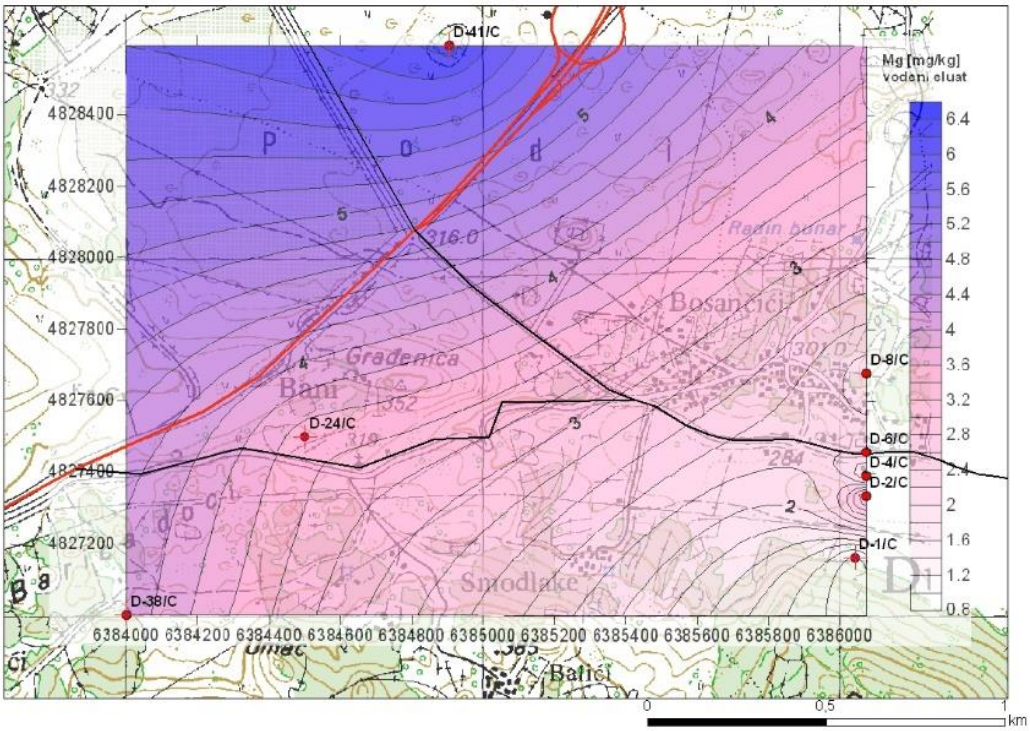
Slika 7.2.92 Raspodjela magnezija u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.93 Raspodjela magnezija u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



Slika 7.2.94 Raspodjela magnezija u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



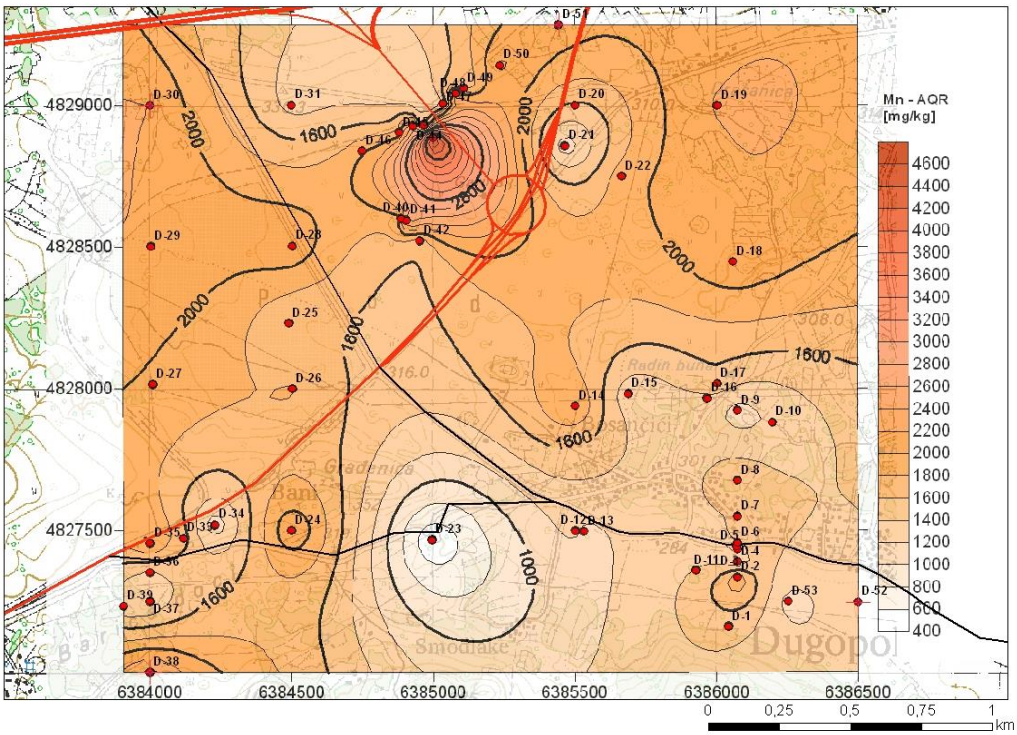
Slika 7.2.95 Raspodjela magnezija u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

Vrijednosti magnezija u izvorskoj vodi Jadra i Žrnovnice te u bušotinama B-1 i B-3 se kreću u rasponu 2,47 do 7,80 mg/L **(slika 7.2.89),** a dominantne kemijske specije su: Mg^{2+}, $MgSO_4$, $MgHPO_4$ i $MgPO_4^-$.

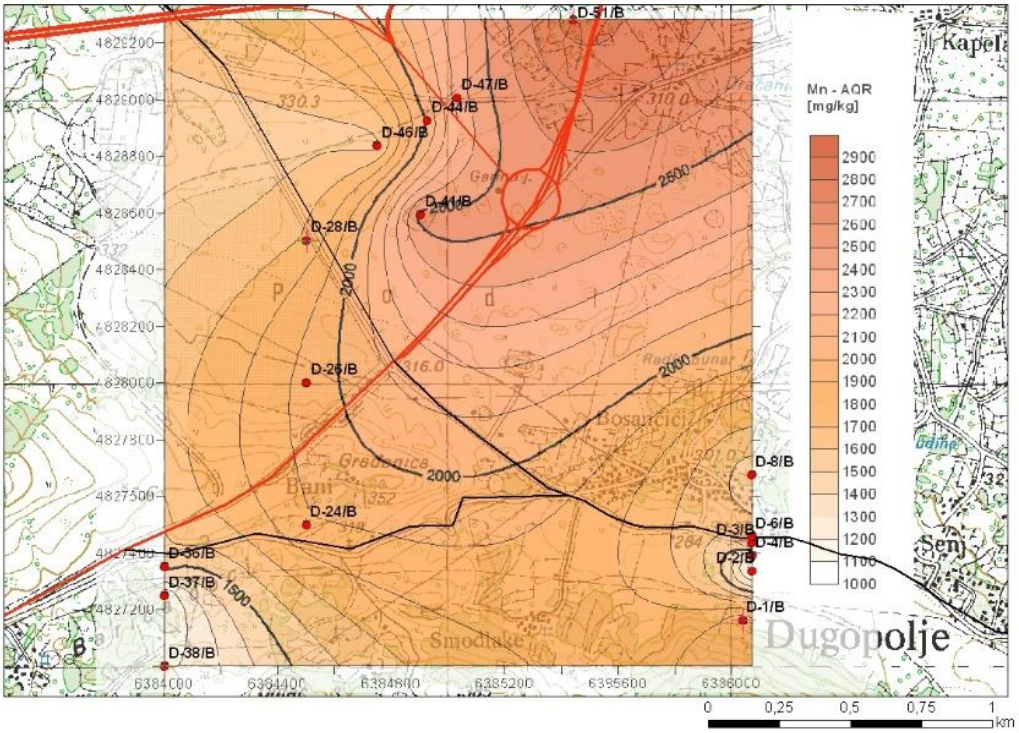
7.2.5.12. Mangan (Mn)

Prema ***Halimić & Miko (2009)*** na području Dugopolja koncentracije variraju od 1013 do 1328 mg/kg, a ekstraktibilnost mangana zlatotopkom je dosta visoka i iznosi 93,5%. Vrijednosti koje su dobivene analizama uzoraka raščinjenih zlatotopkom kreću se u rasponu od 415 mg/kg do 4730 mg/kg tj. s prosjekom 1663 mg/kg (0,16 %) **(slika 7.2.96, 7.2.97, 7.2.98).**

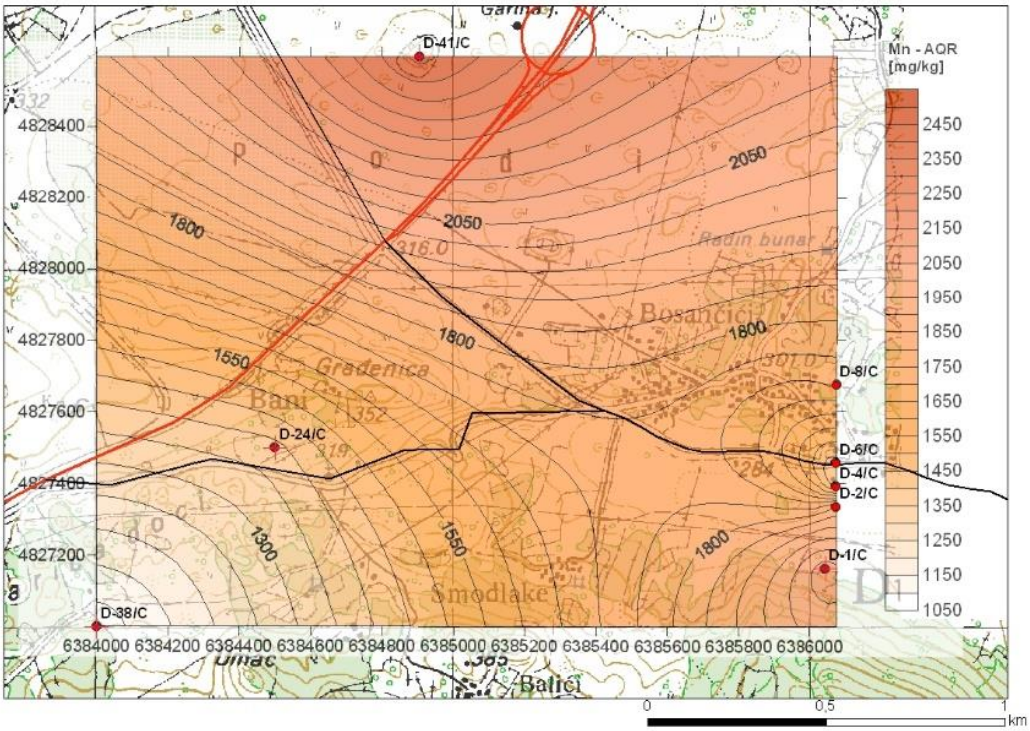
Vrijednosti kalija ekstrahirane vodom kreću se u rasponu ispod detekcijskog limita uređaja za plamenu tehniku (0,0015 mg/kg) do 3,96 mg/kg s prosječnom vrijednošću 0,22 mg/kg **(slika 7.2.99, 7.2.100, 7.2.101).** U pomatranim uzorcima tla mangan je većinom dvovalentan, a dominantne specije mangana su Mn^{2+} i $MnSO_4$ te $MnCl^-$.



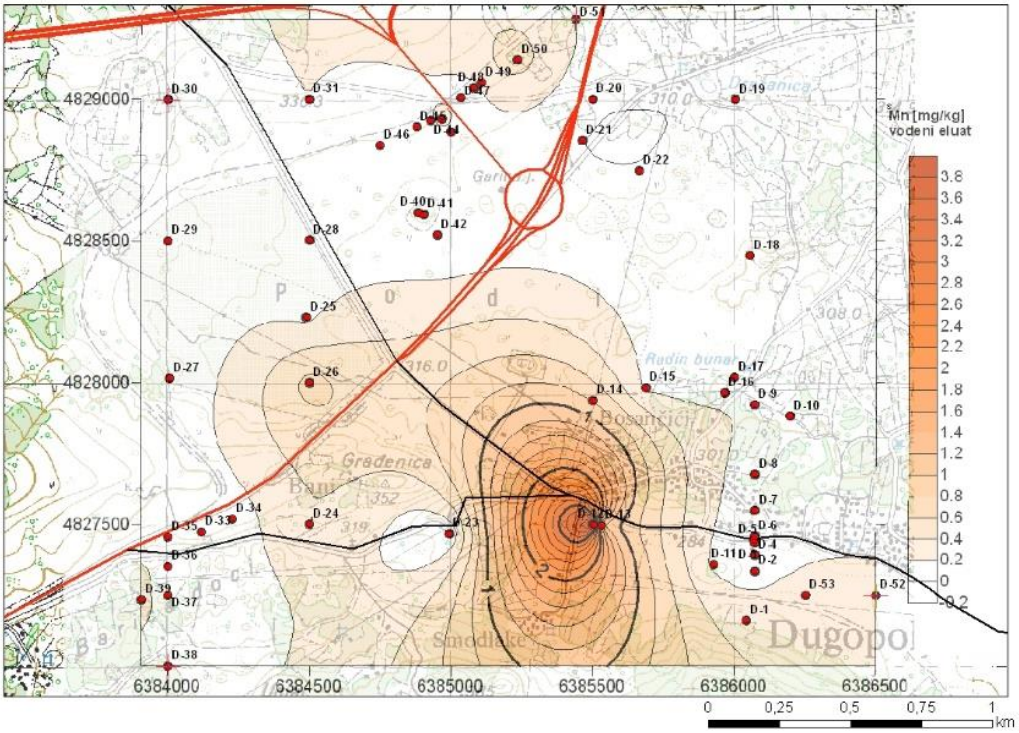
Slika 7.2.96 Raspodjela mangana u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



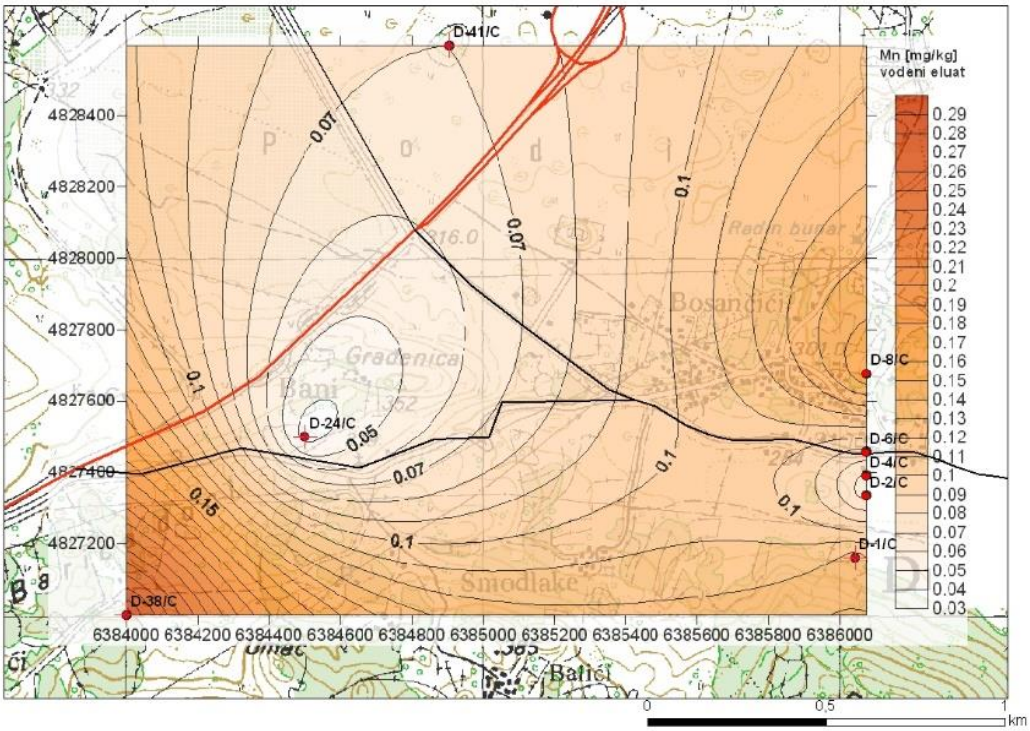
Slika 7.2.97 Raspodjela mangana u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



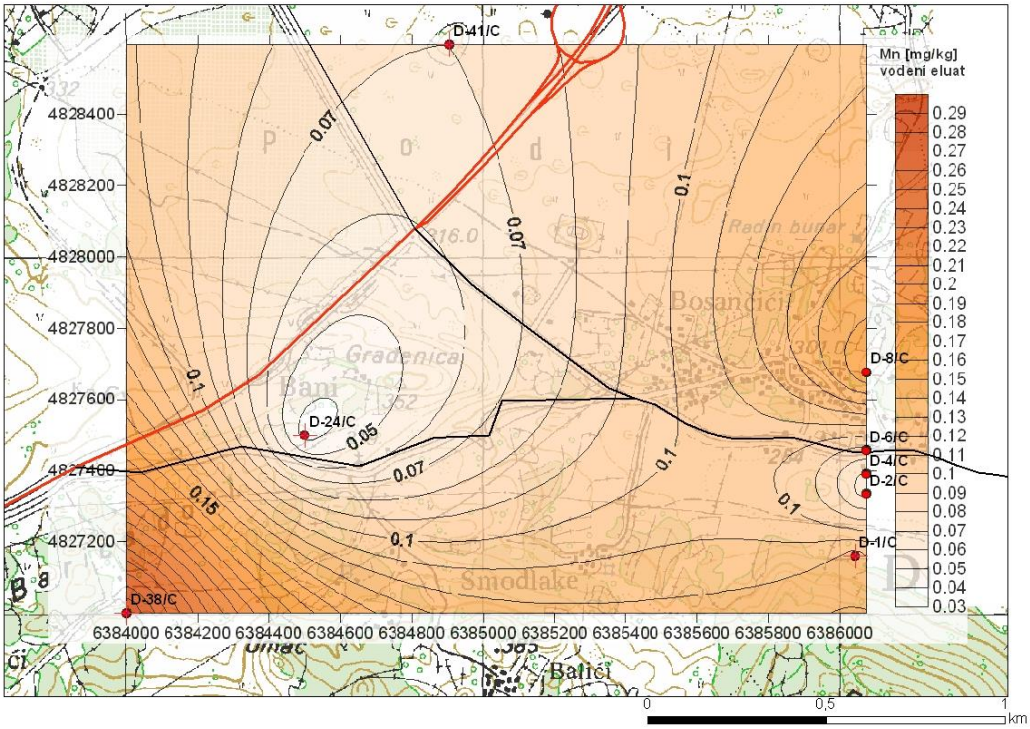
Slika 7.2.98 Raspodjela mangana u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.99 Raspodjela mangana u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



Slika 7.2.100 Raspodjela mangana u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



Slika 7.2.101 Raspodjela mangana u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

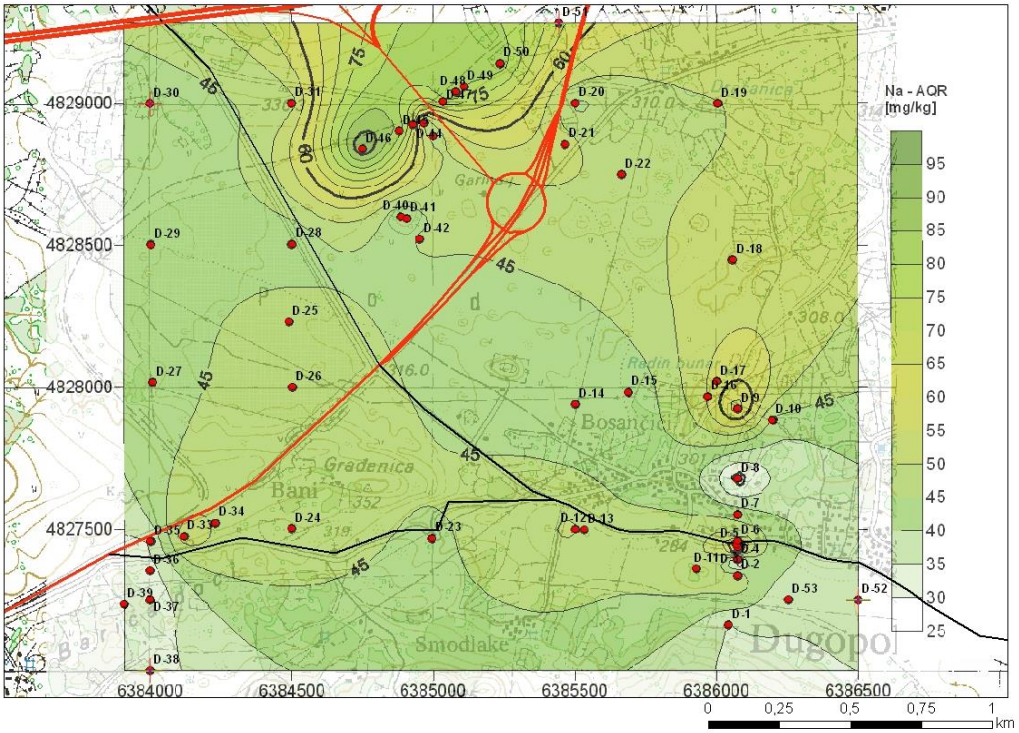
Izmjerene koncentracije mangana u izvorskoj vodi Jadra i Žrnovnice te u bušotinama B-1 i B-3 se kreću u rasponu 0,017 do 0,047 mg/L što je niže od MDK koji za mangan iznosi 50 µg/L. Dominantne specije mangana u vodama su dvovalentne kao i u tlima: Mn^{2+}, $MnSO_4$ i $MnCl^+$.

7.2.5.13. Natrij (Na)

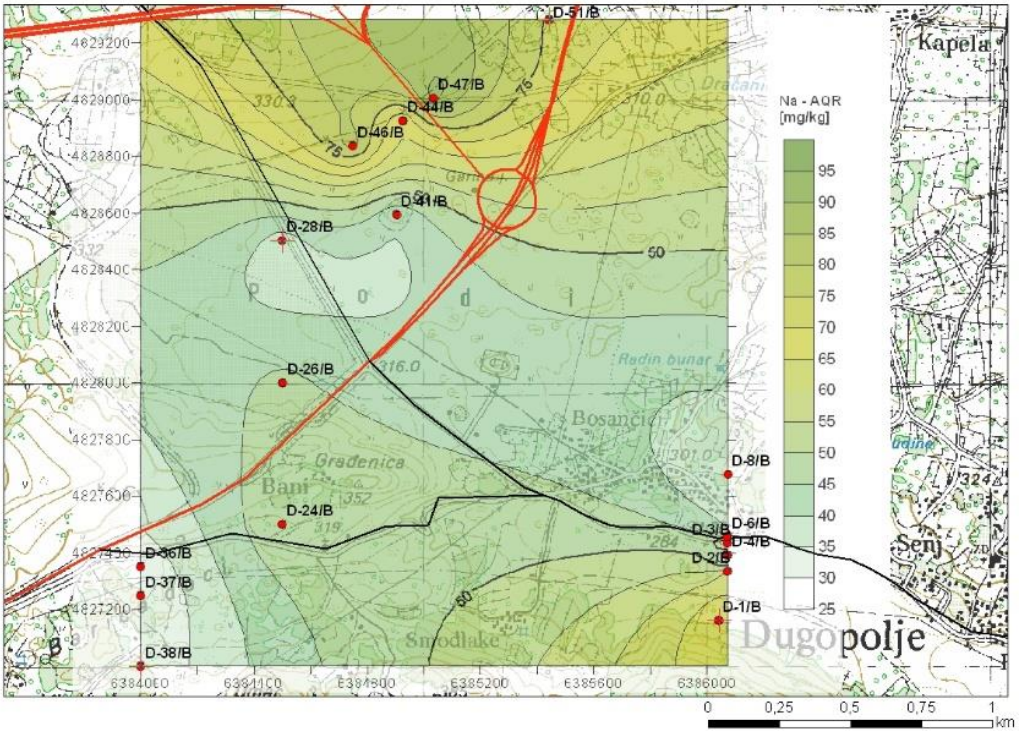
Prema ***Halimić & Miko (2009)*** na području Dugopolja koncentracije variraju od 0,240 do 0,400 % tj. 2400 do 4000 mg/kg, a ekstraktibilnost natrija zlatotopkom je iznimno niska i iznosi oko 3,3 %. Vrijednosti koje smo mi dobili analizama uzoraka raščinjenih zlatotopkom kreću se u rasponu od 21,13 mg/kg do 95,40 mg/kg tj. s prosjekom 50,61 mg/kg **(slika 7.2.102, 7.2.103, 7.2.104).**

Vrijednosti kalija ekstrahirane vodom kreću se u rasponu 3,05 do 9,24 mg/kg s prosječnom vrijednošću 0,22 mg/kg **(slika 7.2.105, 7.2.106, 7.2.107).**

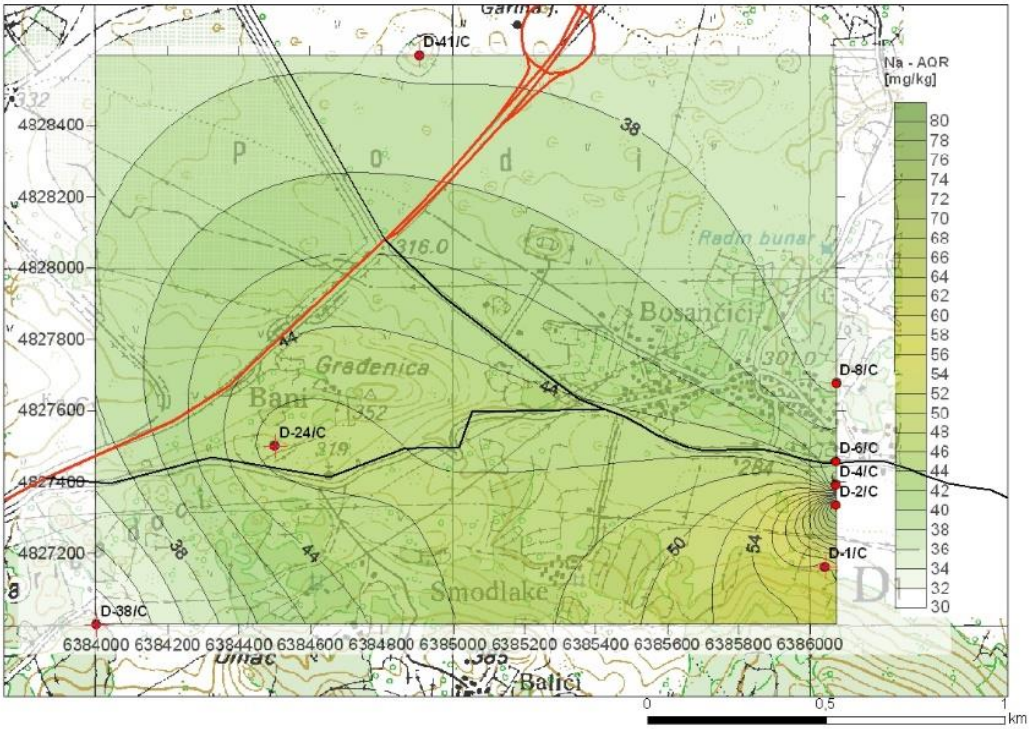
U pomatranim uzorcima dominantne specije natrija su Na^+ i $NaSO_4^-$ te $NaHPO_4^-$.



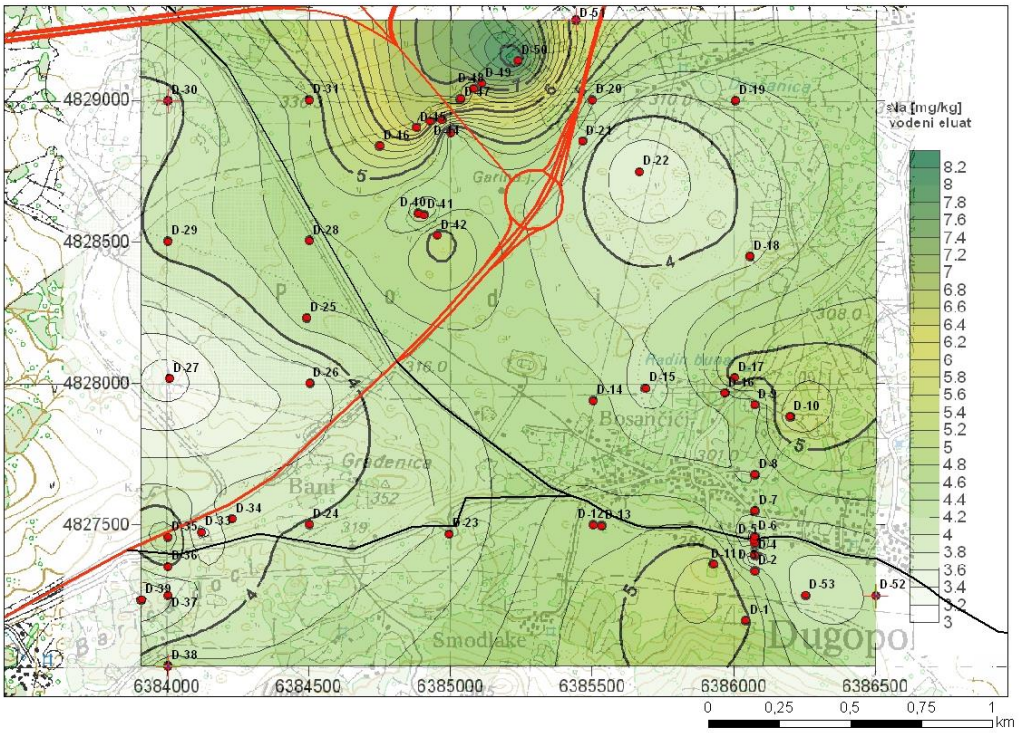
Slika 7.2.102 Raspodjela natrija u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



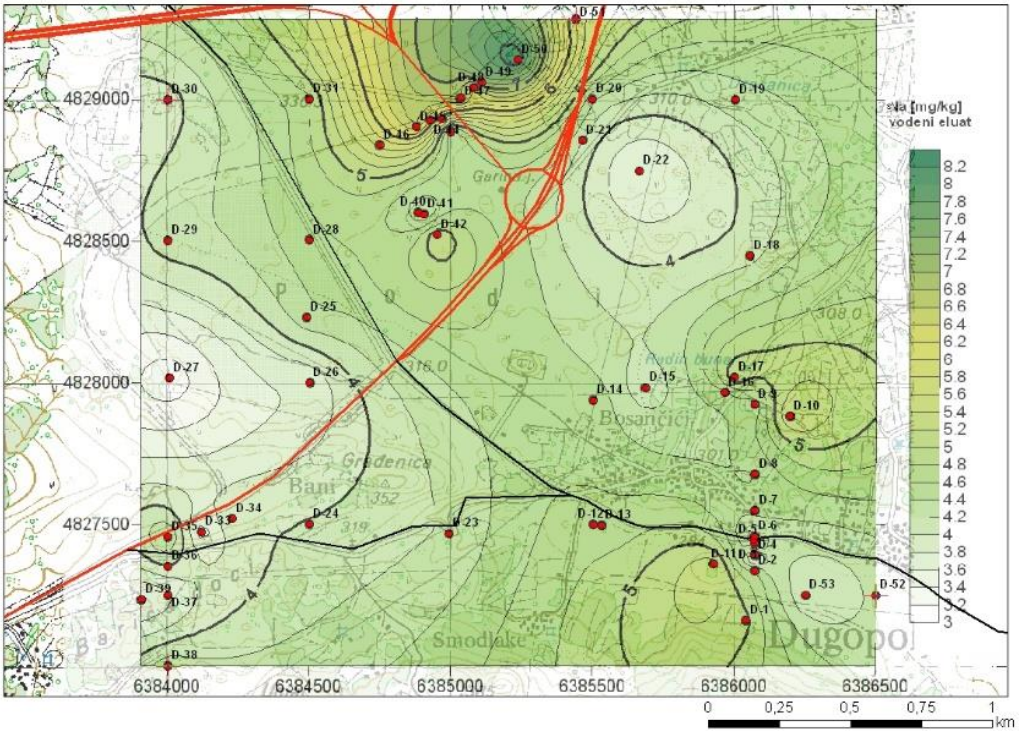
Slika 7.2.103 Raspodjela natrija u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



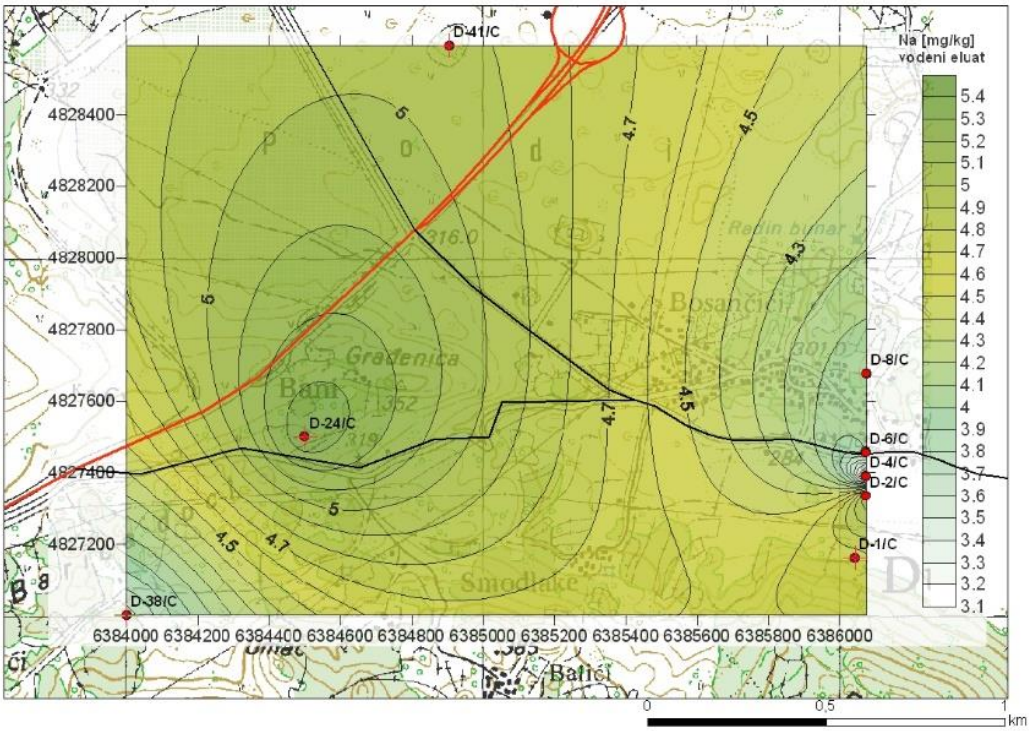
Slika 7.2.104 Raspodjela natrija u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.105 Raspodjela natrija u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



Slika 7.2.106 Raspodjela natrija u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



Slika 7.2.107 Raspodjela natrija u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

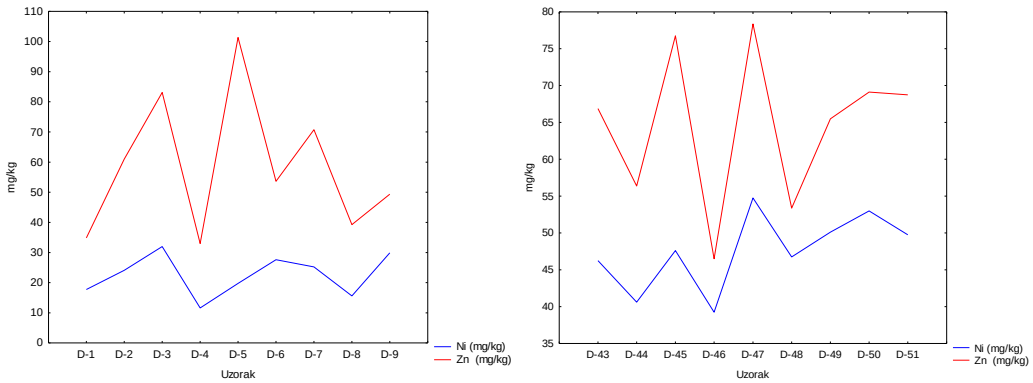
Vrijednosti natrija mjerene u izvorskoj vodi Jadra i Žrnovnice te u bušotinama B-1 i B-3 su se kreću u rasponu od 2,574 do 14,890 mg/L **(slika 7.2.89)** što je znatno niže od maksimalne dopuštene koncentracije za natrij u vodi za piće koja prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće ***(NN, 47/2008)*** i Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju ***(NN, 125/13, 141/13, 128/15)*** iznosi 200 mg/L. Od specija u vodama prevladava natrij u ionskom obliku (Na^+) te u formi $NaSO_4^-$ i $NaHPO_4^-$.

7.2.5.14. Nikal (Ni)

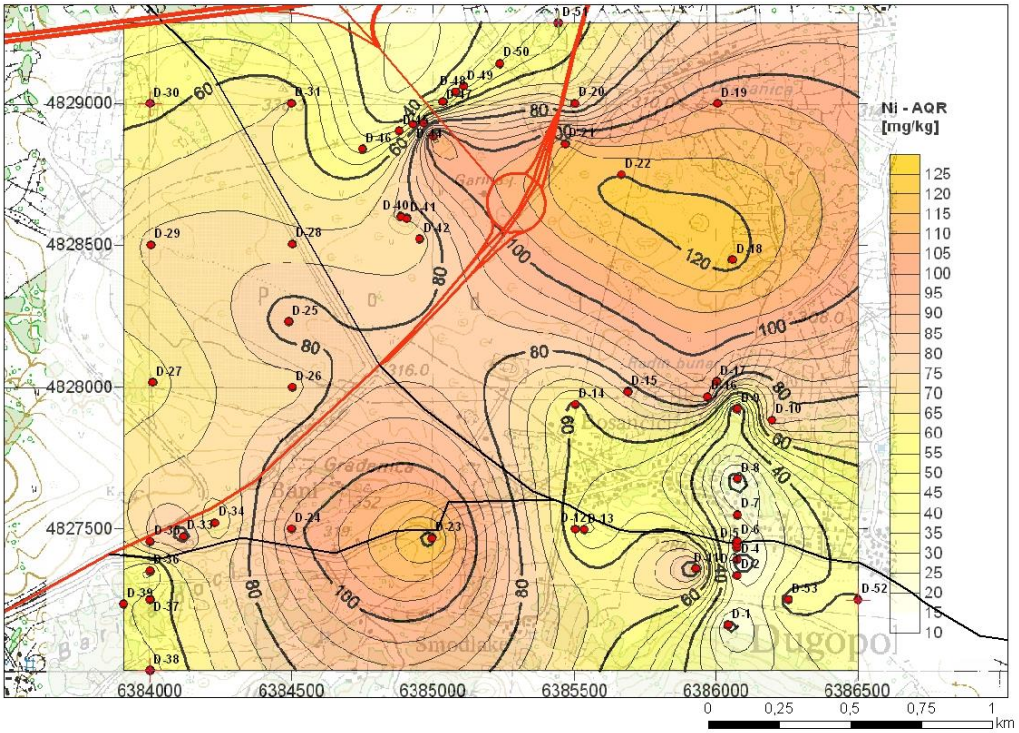
Izmjerene koncentracije nikla nakon ekstrakcije zlatotopkom kreću se od koncentracija ispod mjernog raspona uređaja plamenom tehnikom (0,006 mg/kg) do 125 mg/kg s prosjekom 57,80 mg/kg **(slika 7.2.109, 7.2.110, 7.2.111),** što je u skladu s očekivanim vrijednostima za Primorsku Hrvatsku (10-261 mg/kg) ***(Halamić & Miko, 2009).*** Ekstraktibilnost nikla zlatotopkom je dobra i iznosi oko 73,4 %.

Vrijednosti nikla u vodenim eluatima tla kreću se od koncentracija ispod mjernog raspona uređaja plamenom tehnikom (0,006 mg/kg) do 0,35 mg/kg s prosjekom 0,19 mg/kg **(slika 7.2.112, 7.2.113, 7.2.114).** Maksimalne dozvoljene koncentracije za nikal u poljoprivrednim zemljištima iznose 50 do 75 mg/kg. Ako uzmemo u obzir te vrijednosti, dio tala je onečišćen niklom budući da je S_o = 166 %.

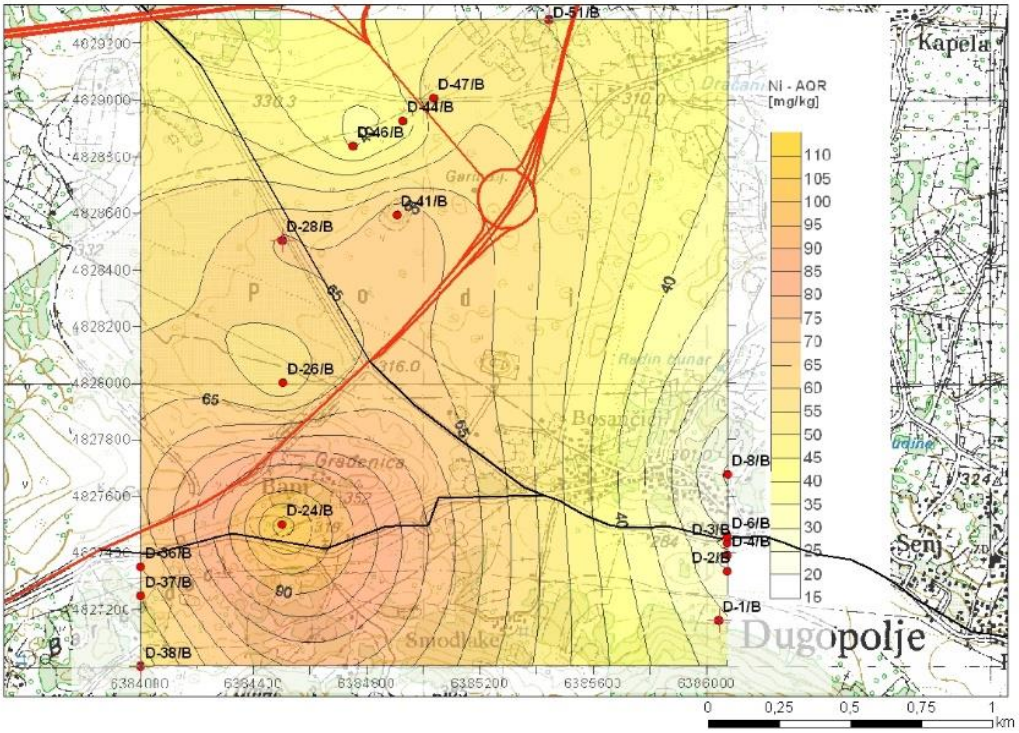
Dominantne specije u uvjetima koji vladaju na promatranom području su Ni^{2+}, $NiSO_4$, $NiOH^+$ i $NiCl^+$.



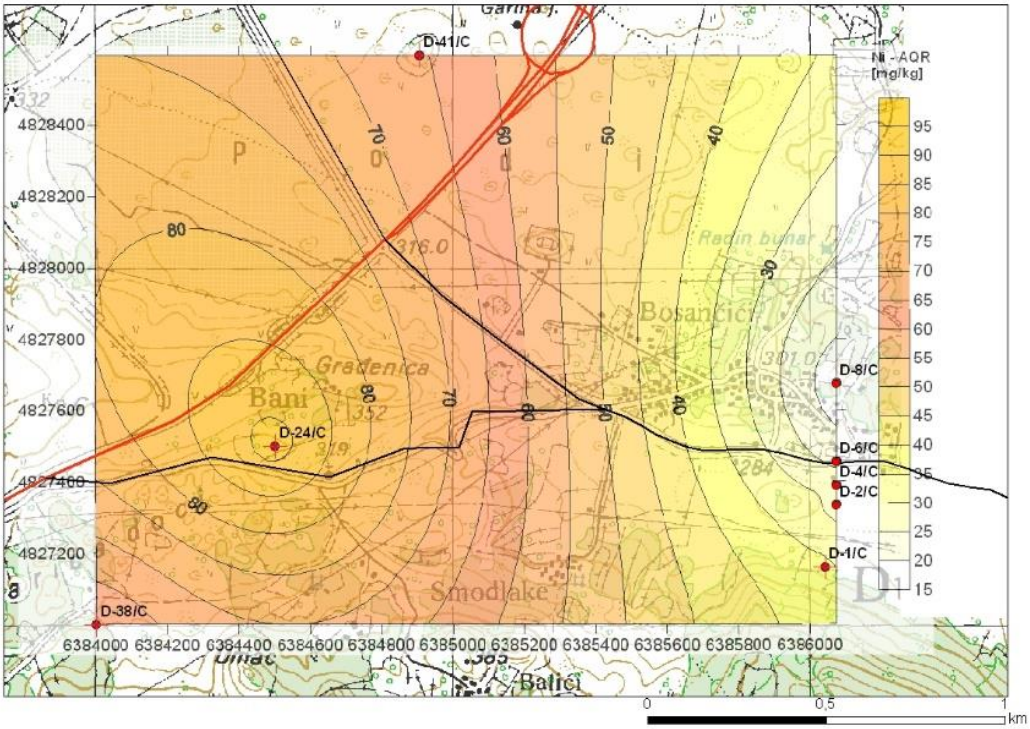
Slika 7.2.108 Nikal i cink u tlu (ekstrakcija zlatotopkom) – 1. i 2. profil



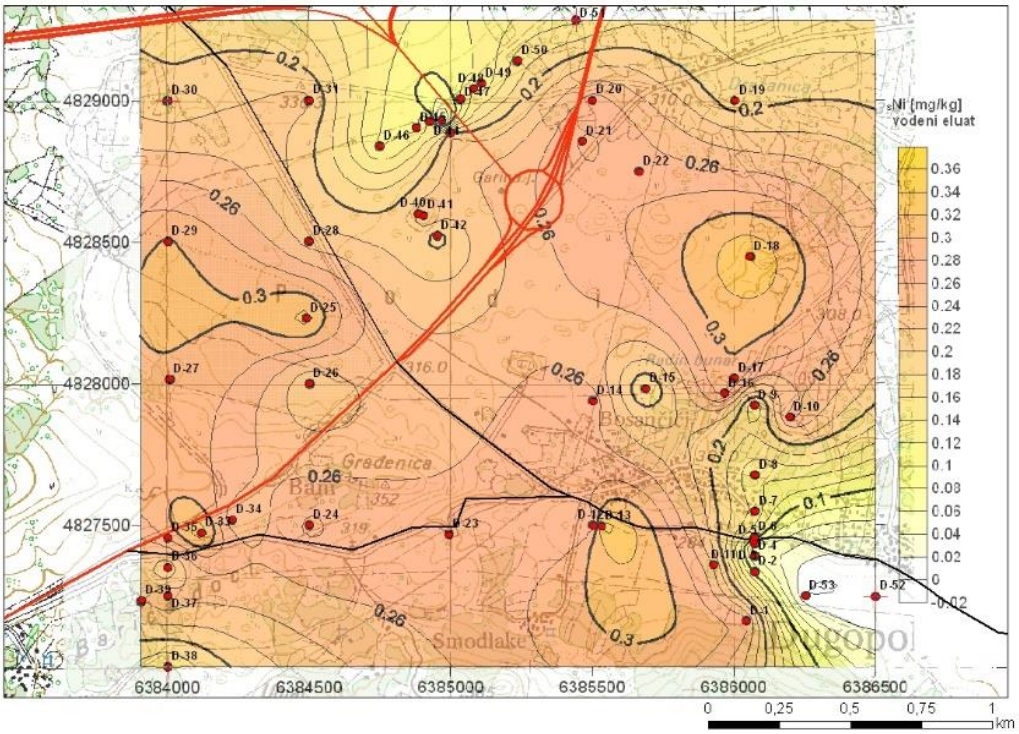
Slika 7.2.109. Raspodjela nikla u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



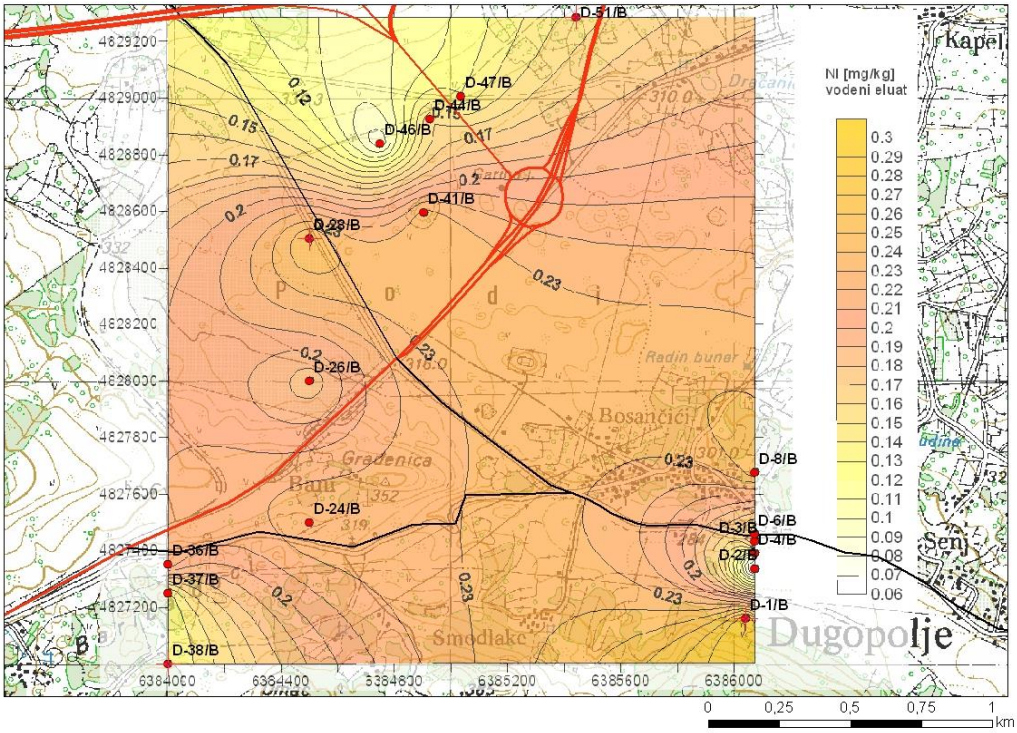
Slika 7.2.110. Raspodjela nikla u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



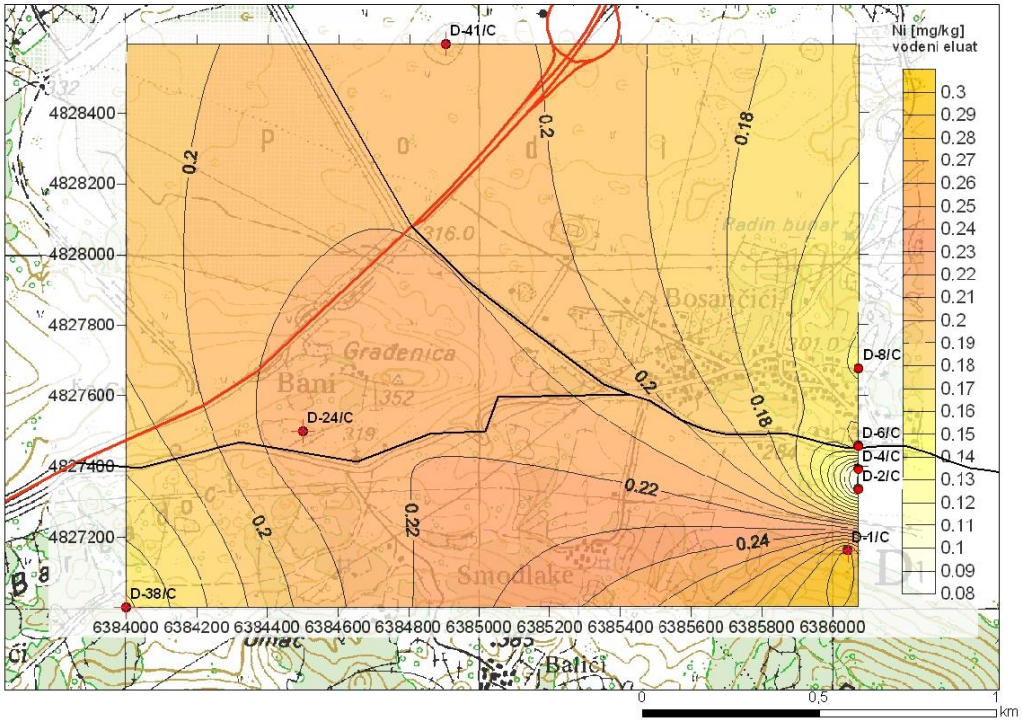
Slika 7.2.111. Raspodjela nikla u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.112. Raspodjela nikla u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

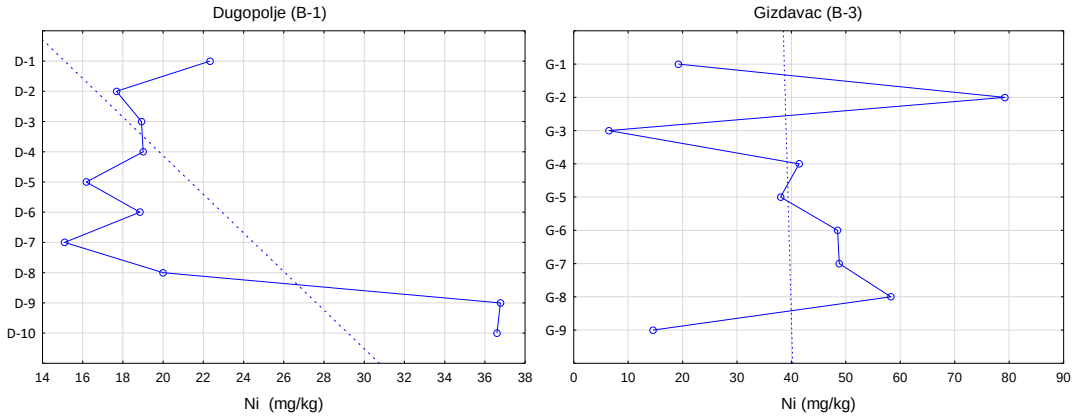


Slika 7.2.113. Raspodjela nikla u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



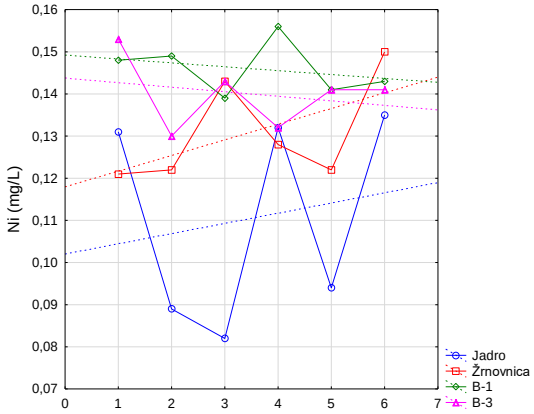
Slika 7.2.114. Raspodjela nikla u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

Vrijednosti nikla u bušotinama pokazuju porast s dubinom **(slika 7.2.115).** Nikal u podzemlje može ući u vodenoj otopini kao slobodni ion, Ni^{2+} ili adsorbiran na čestice tla prilikom procijeđivanja oborinskih voda kroz nesaturiranu zonu do podzemne vode.



Slika 7.2.115. Raspodjela nikla u bušotinama.

S opadanje koncentracija nikla u vodama bušotina B-1 i B-3 rastu koncentracije Ni na izvorima Jadra i Žrnovnice **(slika 7.2.116).**



Slika 7.2.116. Nikal u vodama

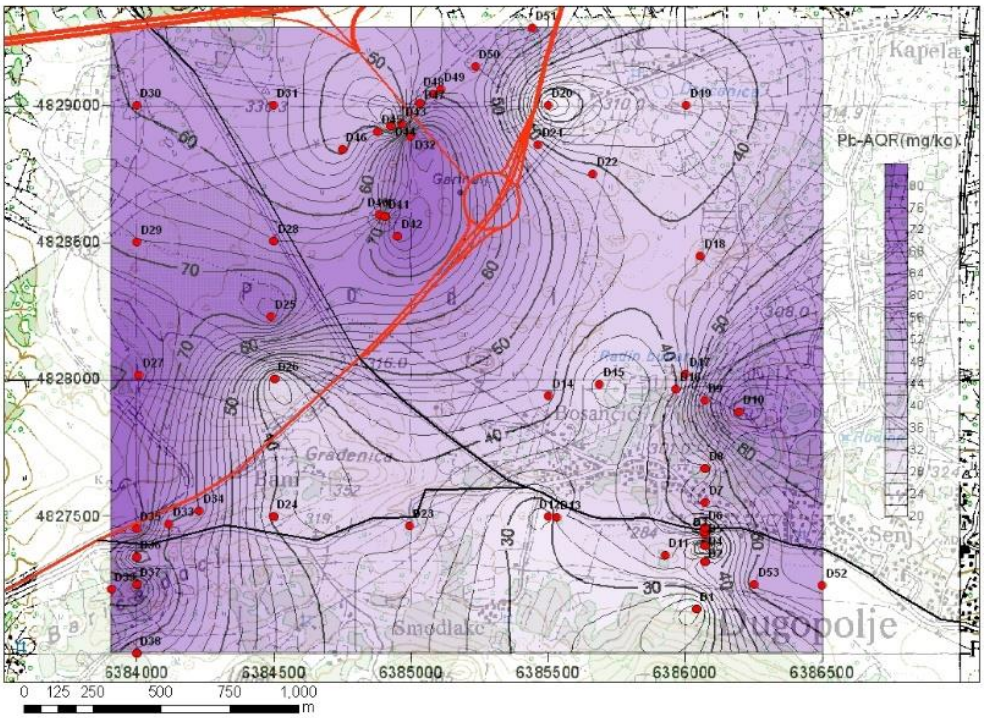
Vrijednosti nikla u izvorskoj vodi Jadra i Žrnovnice te u bušotinama B-1 i B-3 se kreću u rasponu 0,082 do 0,156 mg/L što je iznad maksimalne dopuštene koncentracije za nikal u vodi za piće koja prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće ***(NN, 47/08)*** i Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju ***(NN, 125/13, 141/13, 128/15)*** iznosi 20 µg/L te ispitivane vode nisu ispravne za ljudsku potrošnju. U vodama dominiraju Ni^{2+}, $NiSO_4$ i $NiOH^+$.

7.2.5.15. Olovo (Pb)

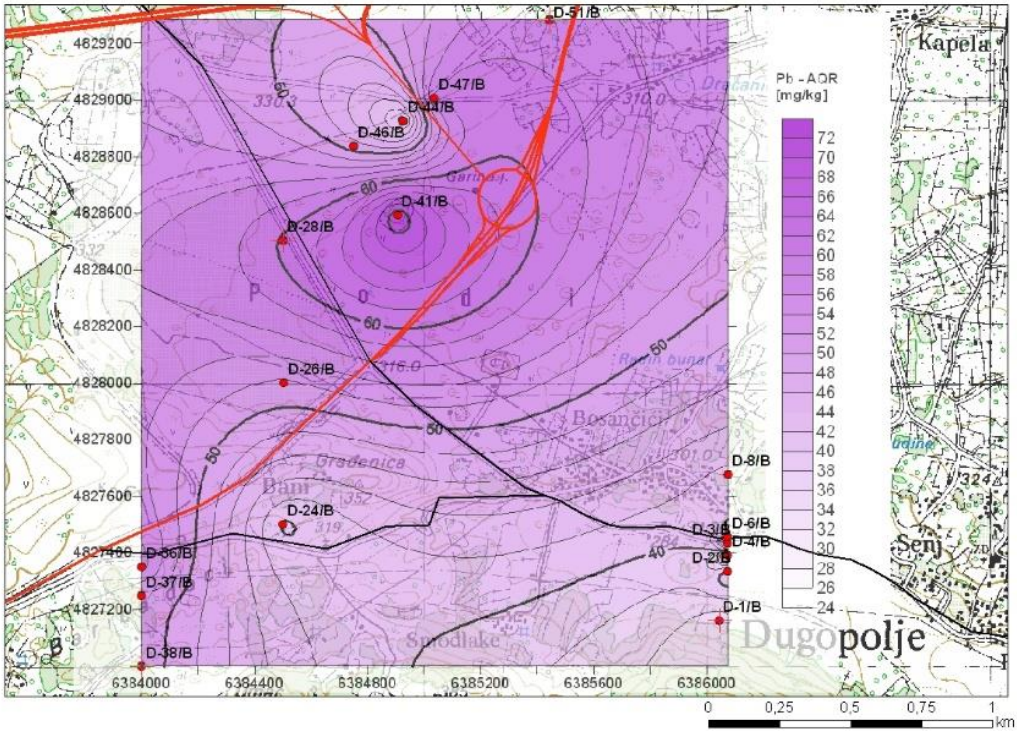
Izmjerene koncentracije olova u tlu su između 16 do 80,8 mg/kg s prosjekom 50,87 mg/kg **(slika 7.2.117, 7.2.118, 7.2.119).** Nešto više vrijednosti su u blizini prometnica regionalnog značenja. Vrijednosti olova u tlu u okolici Splita su od 33 do 60 mg/kg ***(Halamić & Miko, 2009)***, a tretiranjem tla zlatotopkom može se dobiti čak 90% ukupne koncentracije olova. Nešto niže vrijednosti na samom polju Dugopolju mogle bi biti vezane uz sam kemizam zemlje crvenice.

Maksimalne dopuštene vrijednosti za olovo prema Pravilniku ***(NN, 09/14)*** iznose 100-150 mg/kg. Prema klasifikaciji tla Dugopolja spadaju u tla velike onečišćenosti olovom budući da je vrijednost S_o = 53 % MDK.

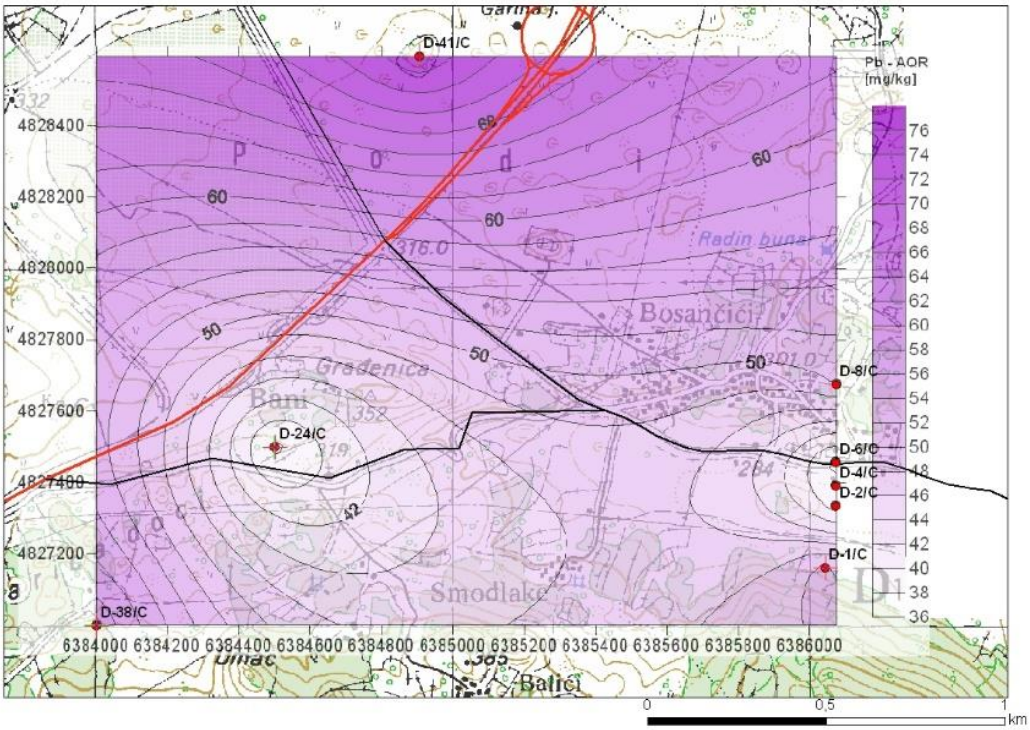
Koncentracije olova u vodenom eluatu se kreću od vrijednosti ispod detekcijskog raspona uređaja za plamenu tehniku pa do 0,94 mg/kg s prosjekom 0,19 mg/kg **(slika 7.2.120, 7.2.121, 7.2.122).**



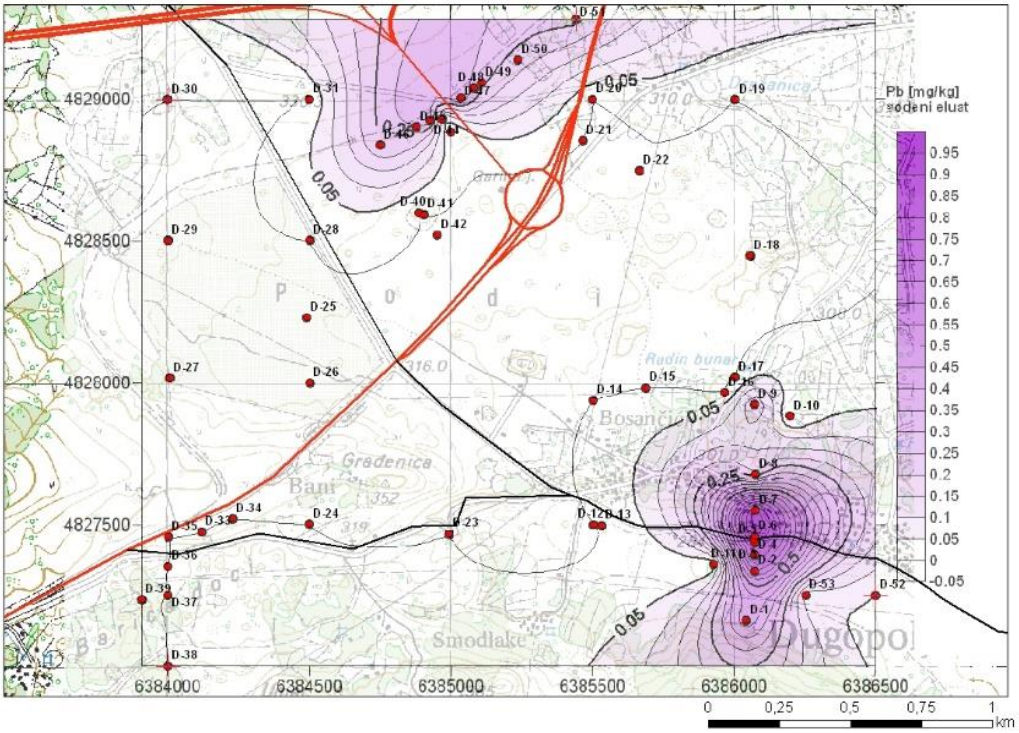
Slika 7.2.117. Raspodjela olova u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



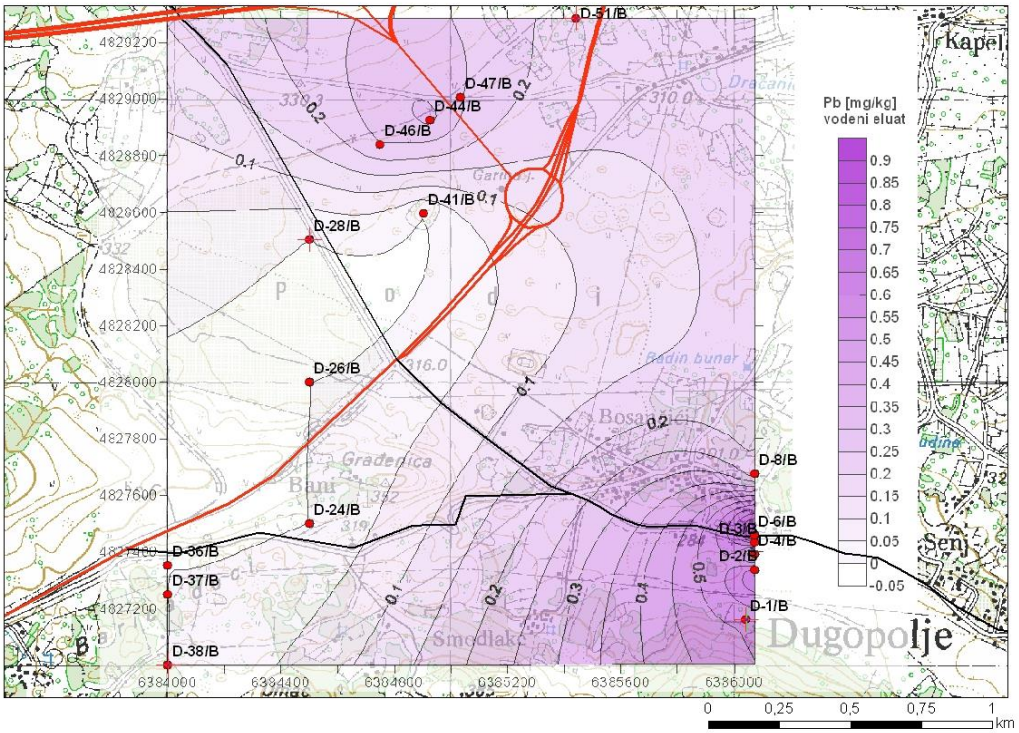
Slika 7.2.118. Raspodjela olova u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



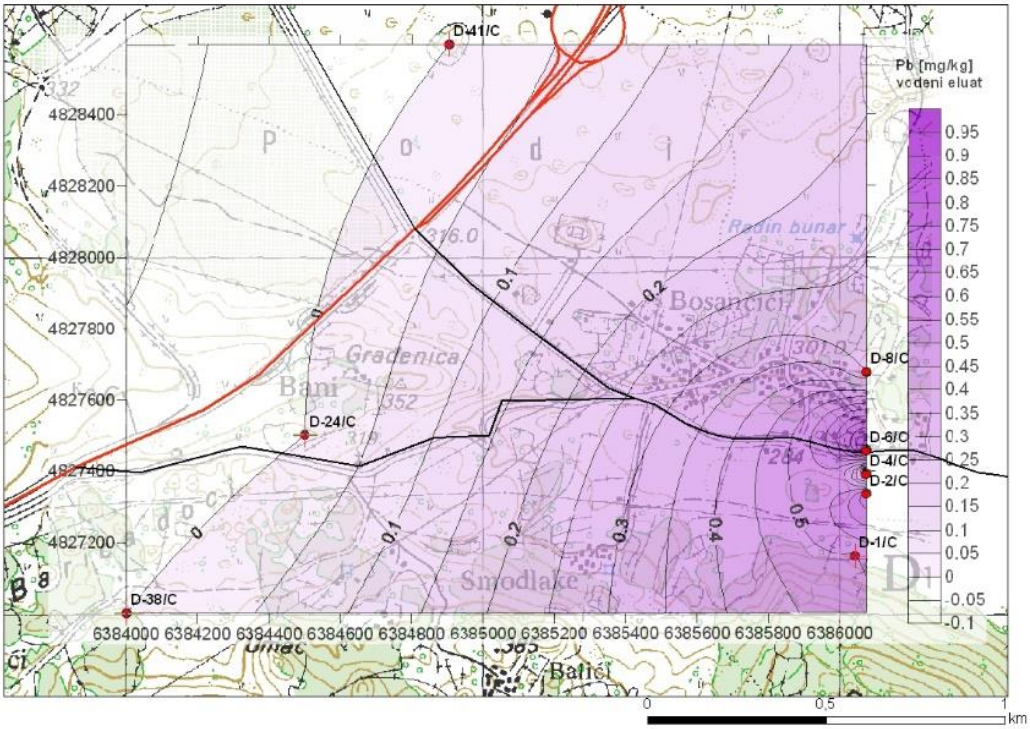
Slika 7.2.119. Raspodjela olova u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.120. Raspodjela olova u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



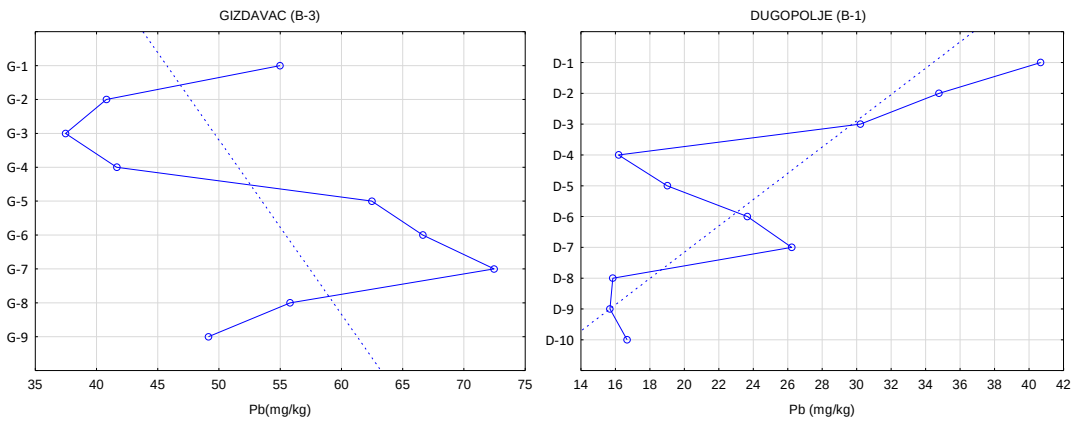
Slika 7.2.121. Raspodjela olova u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



Slika 7.2.122. Raspodjela olova u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

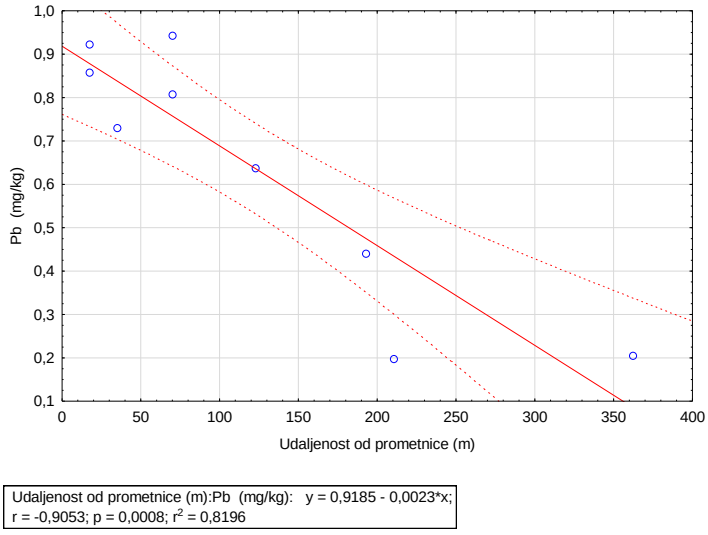
Olovo se u tlu uglavnom nalazi vezano za organsku tvar. U uvjetima koji vladaju u tlima Dugopolja dominantne specije olova su $PbOH^{+}$, Pb^{2+}, $PbSO_4$ i $PbSO_4$.

Koncentracije olova u bušotini Gizdavac pokazuje blagi porast sad porastom dubine dok je situacija na bušotini Dugopolje obrnuta, s porastom dubine smanjuje se koncentracija olova **(slika 7.2.123).** Prisutno olovo u formi kationa uglavnom je vezano za čestice tla te u podzemlje ulazi na suspendiranim česticama. Budući da na Dugopolju postoji debeli zaštitni pokrivač tla, moguće je da, zbog filtracije vode prilikom procijeđivanja, dio olova zaostaje u plićim slojevima tla. Na dijagram **(slika 7.2.123)** vidljivo je da su najviše koncentracije olova u površinskom sloju tla koji je bogat organskom tvari prema kojoj olovo pokazuje afinitet.

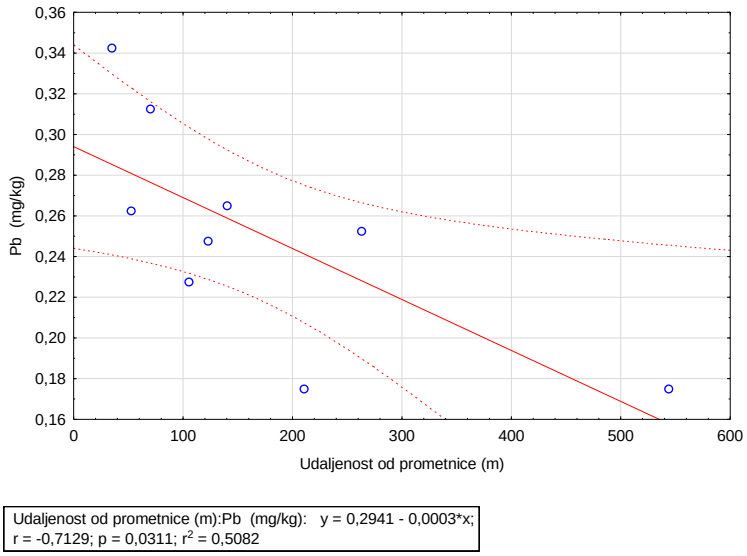


Slika 7.2.123. Raspodjela olova u bušotinama.

Opadanje utjecaja prometnice vidljivo je iz opadanja koncentracije olova s udaljenošću od prometnica u oba profila **(slika 7.2.124, 7.2.125).** Koncentracije olova više su u prvom profilu u odnosu na drugi profil, koji sječe Jadransku autocestu, budući da je Jadranska autocesta izgrađena puno kasnije od lokalne ceste.



Slika 7.2.124. Dijagram rasipanja olova u ovisnosti o udaljenosti od prometnice (autocesta)



Slika 7.2.125. Dijagram rasipanja olova u ovisnosti o udaljenosti od prometnice (lokalna cesta)

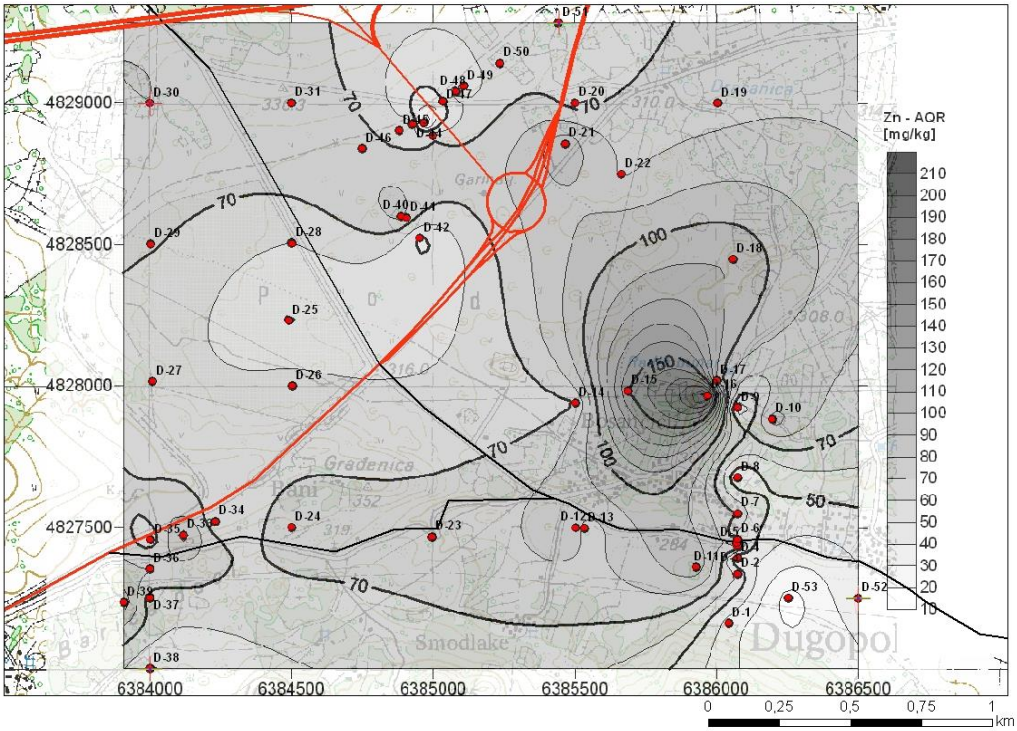
Vrijednosti olova u izvorskoj vodi Jadra i Žrnovnice te u bušotinama B-1 i B-3 se kreću u rasponu 0,072 do 0,428 mg/L što je iznad maksimalne dopuštene koncentracije za olovo u vodi za piće koja prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće ***(NN, 47/08)*** i Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju ***(NN, 125/13, 141/13, 128/15)*** iznosi 10 µg/L te ispitivane vode nisu ispravne za ljudsku potrošnju. Od kemijskih specija u vodama su najzastupljenije: $PbOH^+$, Pb^{2+}, $Pb(OH)_2$, $PbSO_4$ i $PbCl^+$.

7.2.5.16. Cink (Zn)

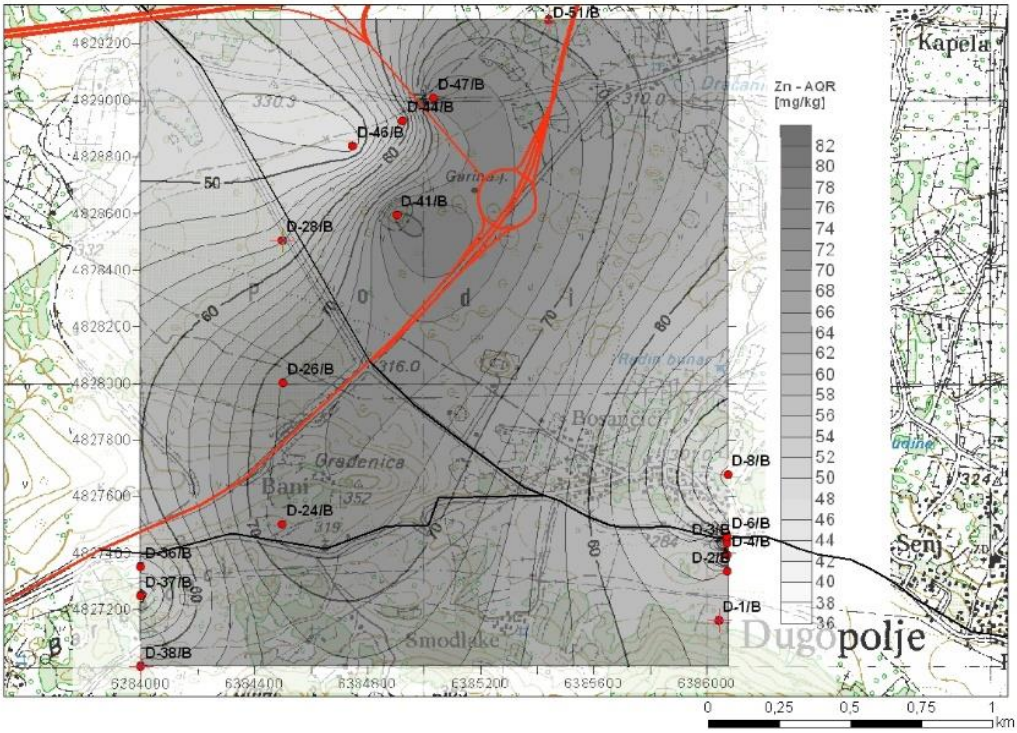
Izmjerene vrijednosti cinka u tlu se kreću u rasponu od 15,75 do 210,37 mg/kg s prosjekom 69,21 mg/kg (zlatotopka) **(slika 7.2.126, 7.2.127, 7.2.128),** a prema ***Halamiću & Miku (2009)*** vrijednosti za okolicu Splita kreću se od 88 do 144 mg/kg. Ekstraktibilnost Zn zlatotopkom je oko 80,8 %.

Vrijednosti u vodenom eluatu kreću se od 0,03 do 0,71 mg/kg sa srednjom vrijednošću 0,179 mg/kg **(slika 7.2.129, 7.2.130, 7.2.131).** Prema ovim vrijednostima vidljivo je da je tek mali postotak ukupnog cinka mobilan što se poklapa sa tvrdnjom da je cink u neutralnoj i blago alkalnoj sredini vezan za čestice tla.

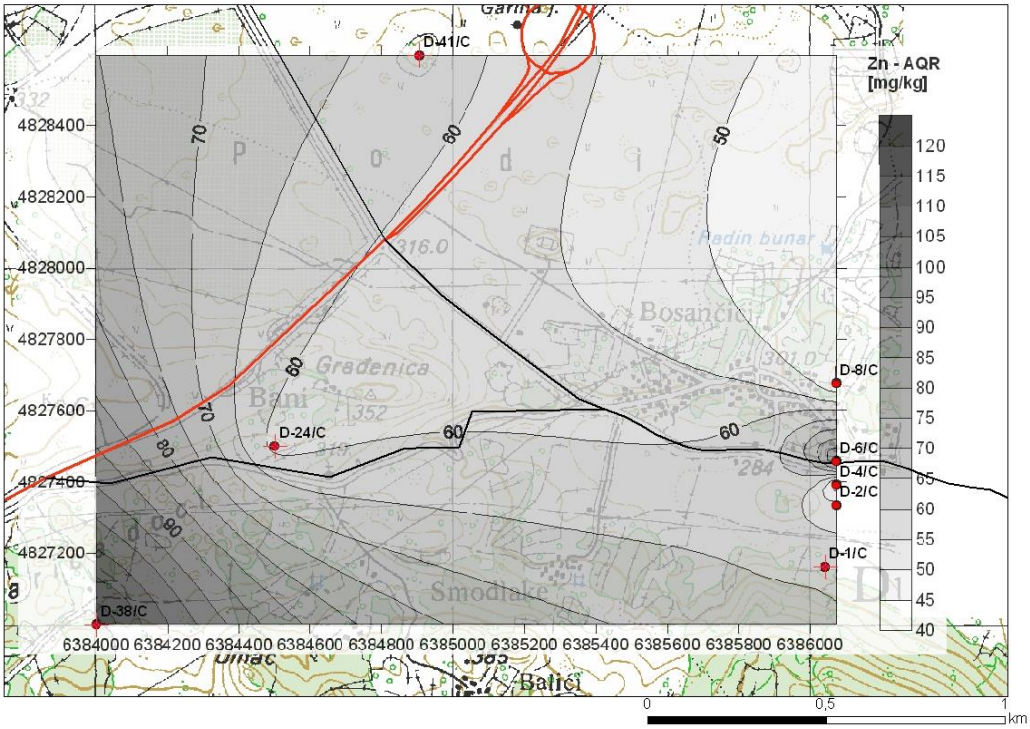
Maksimalne dopuštene vrijednosti za cink prema Pravilniku ***(NN, 09/14)*** iznose 150-200 mg/kg. Prema tome tla promatranog područja možemo smatrati onečišćenim cinkom.



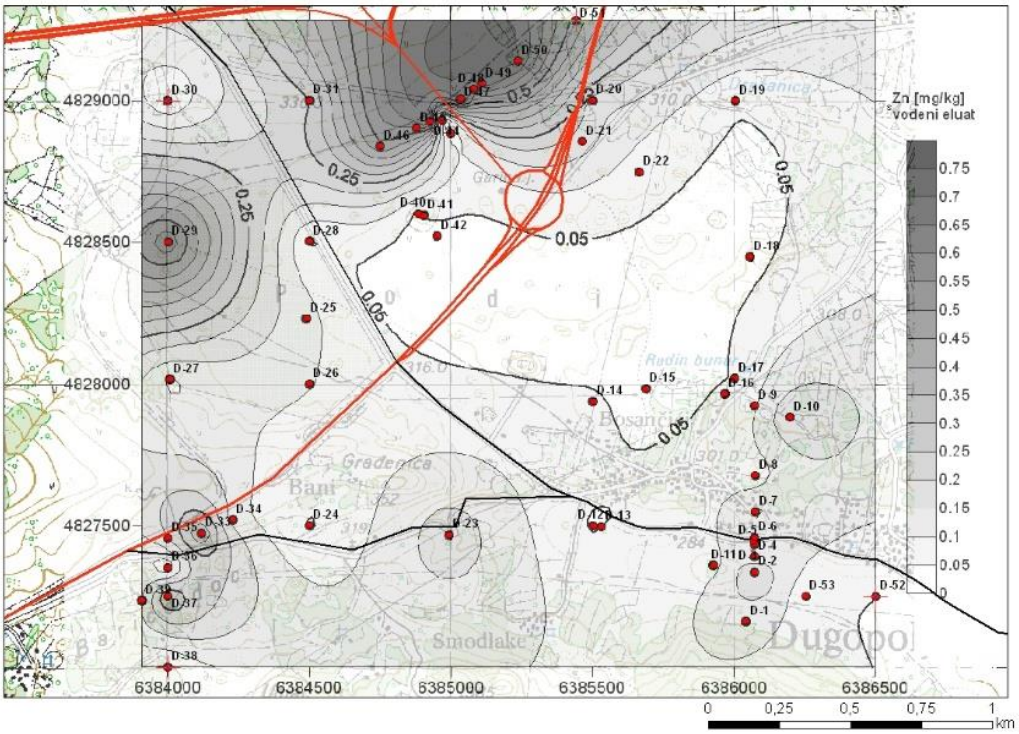
Slika 7.2.126 Raspodjela cinka u 1.horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



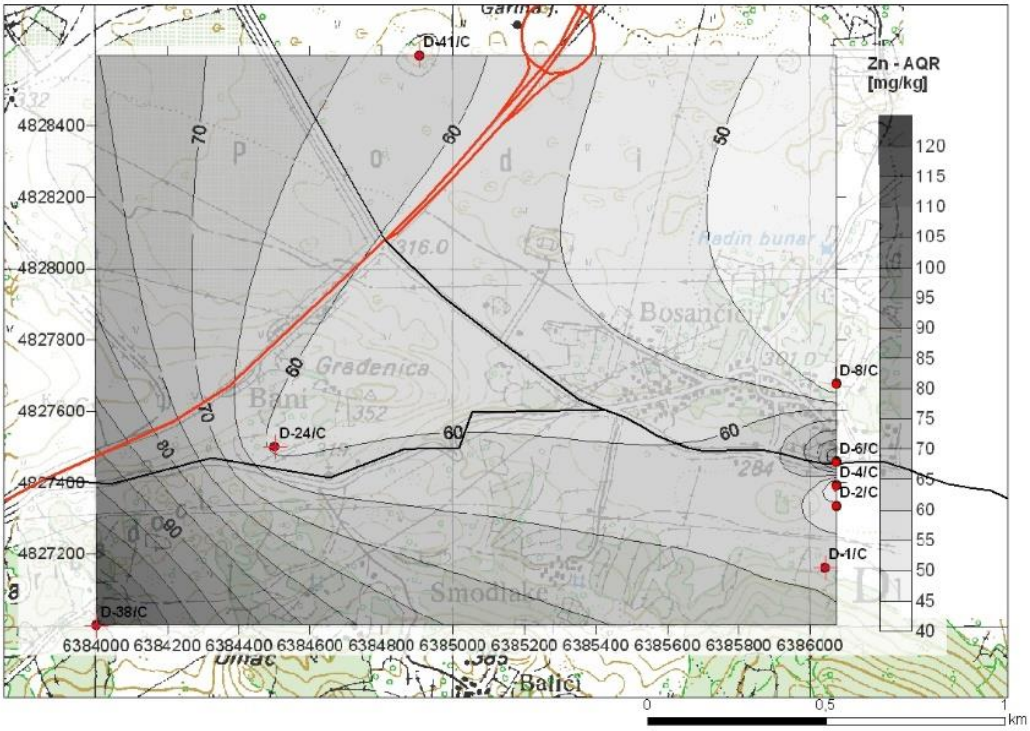
Slika 7.2.127. Raspodjela cinka u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



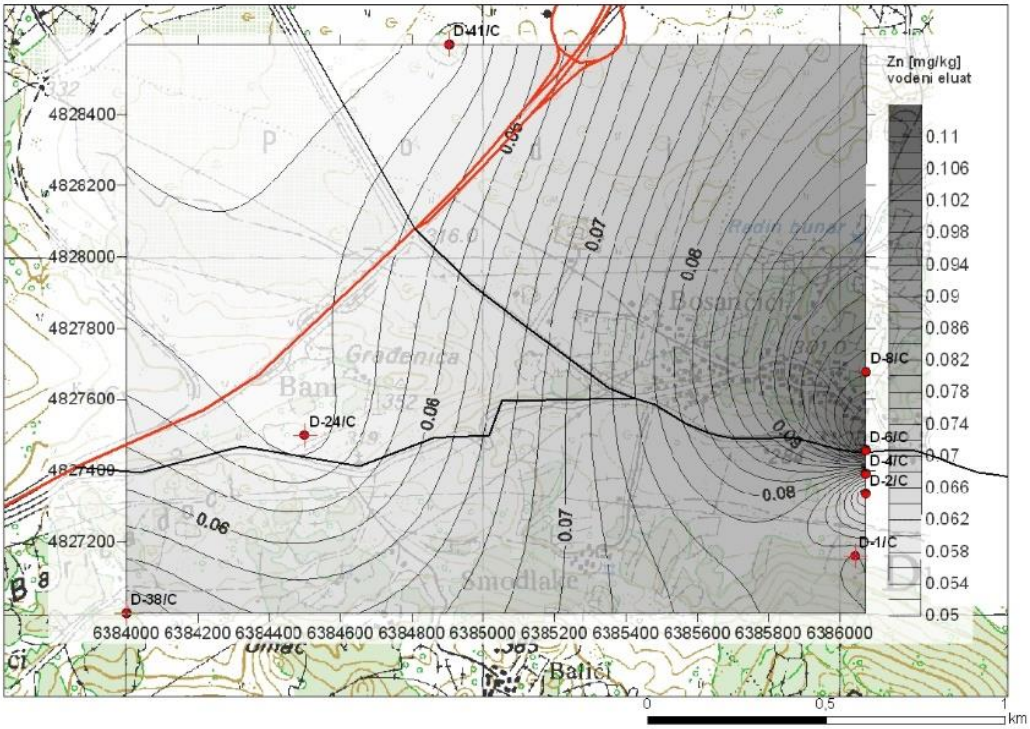
Slika 7.2.128. Raspodjela cinka u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom).



Slika 7.2.129. Raspodjela cinka u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



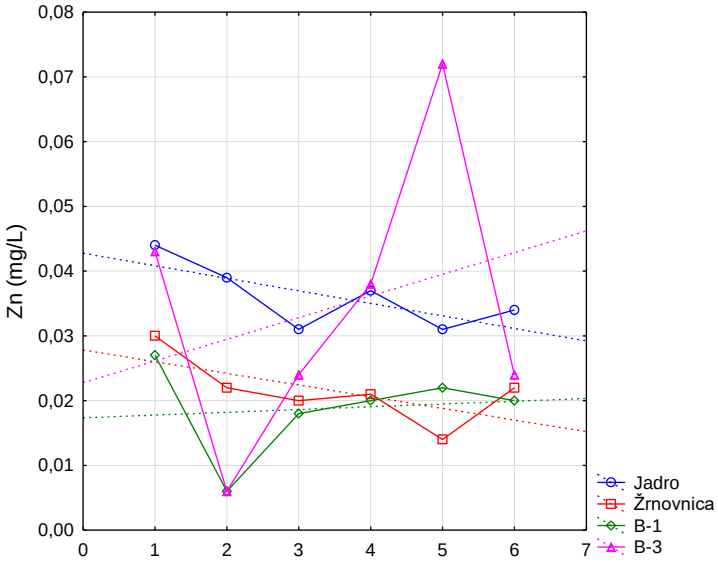
Slika 7.2.130 Raspodjela cinka u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom).



Slika 7.2.131 Raspodjela cinka u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom).

Omjer cinka i kadmija (Cd:Zn) u promatranim tlima kreće se od 0,014 do 0,022 s prosjekom 0,011. Više vrijednosti ovog omjera upućuju na činjenicu da je cink u tlo najvjerovatnije dospio upotrebom fosfatnih gnojiva.

U vodama Jadra i B-1 trend je porasta koncentracije cinka **(slika 7.2.132).** Trasiranjem je potvrđena veza između ponora u neposrednoj blizini B-1 i izvora Jadra pa je ovaj porast međusobno povezan. Koncentracije cinka u vodama na bušotini Gizdavac (B-3) i izvoru Žrnovnice opadaju u promatranom vremenskom razdoblju.



Slika 7.2.132. Cink u vodama

Vrijednosti cinka u izvorskoj vodi Jadra i Žrnovnice te u bušotinama B-1 i B-3 se kreću u rasponu 0,006 do 0,072 mg/L **(slika 7.2.132)** što je ispod maksimalne dopuštene koncentracije za nikal u vodi za piće koja prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće ***(NN, 47/08)*** i Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju ***(NN 125/13, 141/13, 128/15)*** iznosi 3000 µg/L te su ispitivane vode ispravne za ljudsku potrošnju. Dominantne kemijske specije cinka u vodi su: Zn^{2+}, $Zn(OH)_2$, $ZnOH^+$ i $ZnSO_4$.

7.3. Modeliranje prirodne ranjivosti podzemnih voda u slivu COP metodom

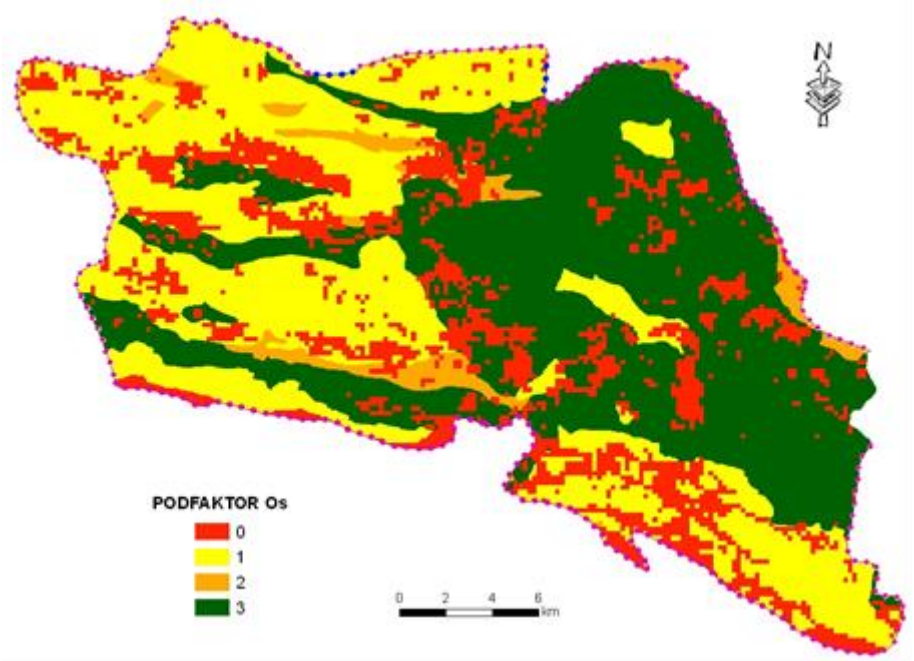
Loborec (2013) je izradila kartu prirodne ranjivosti prema COP metodi ***(Vias et al., 2005)***. Metoda se temelji na tri osnovna faktora: O *(engl. overlaying layers)* – pokrivač vodonosnika, C *(engl. flow concentration)* – koncentraciju toka i P *(engl. precipitation)* oborine.

Izrada karte ranjivosti COP metodom započela je procjenom faktora O koji se odnosi na zaštitnu ulogu pokrovnih naslaga. Faktor O suma je dvaju podfaktora, O_L (utjecaj litologije) i O_S (utjecaj tla). Na temelju podataka o teksturi i debljini tla koje daje Hidropedološka karta Republike Hrvatske (***Vidaček et al., 2004***) izrađena je procjena podfaktora O_S **(tablica 7.3.1)**.

Tablica 7.3.1. Podfaktor O_s

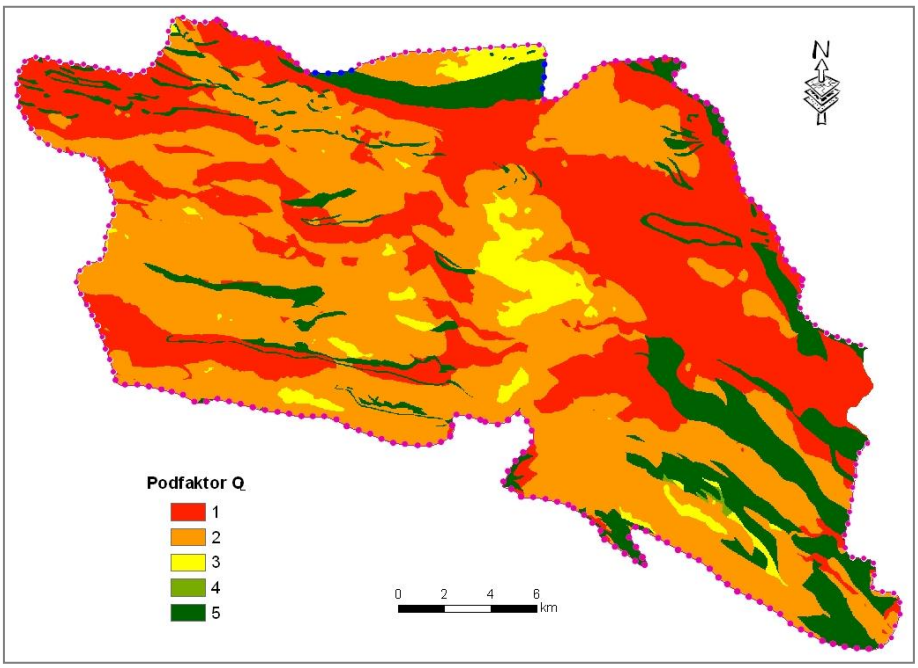
Debljina pokrova	**Vrijednost**
bez tla ili skeletne strukture	0
ilovača < 50 cm	1
ilovača < 1 m	2
ilovača > 1 m; glinovita tla < 50 cm	3

Rezultat je prikazan na **Slika 7.3.1**.



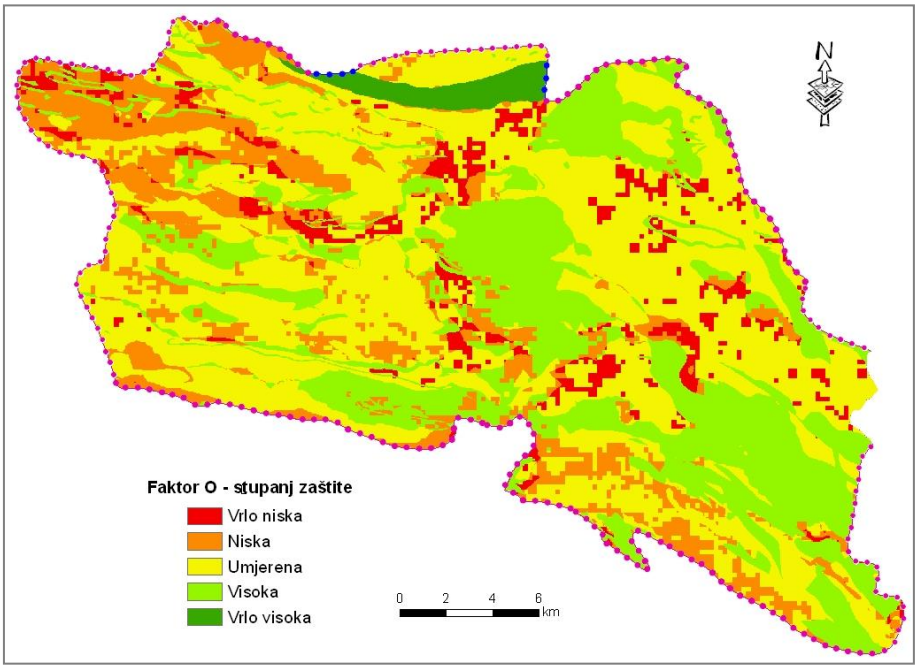
Slika 7.3.1 Prostorni raspored podfaktora O_S (Loborec, 2013)

Na osnovi hidrogeološke karte ***Loborec (2013)*** je procijenila utjecaj litološke građe nezasićene zone na ranjivost vodonosnika, a za potrebe izrade karte pretpostavila je da nema promjene u vertikalnom rasporedu litoloških članova. Vrijednosti litoloških članova množene su s dubinom do podzemne vode za slučaj visokih razina podzemne vode. Dobiveni raster reklasificiran je prema indeksu slojeva a rezultat je raster vrijednosti podfaktora O_L.

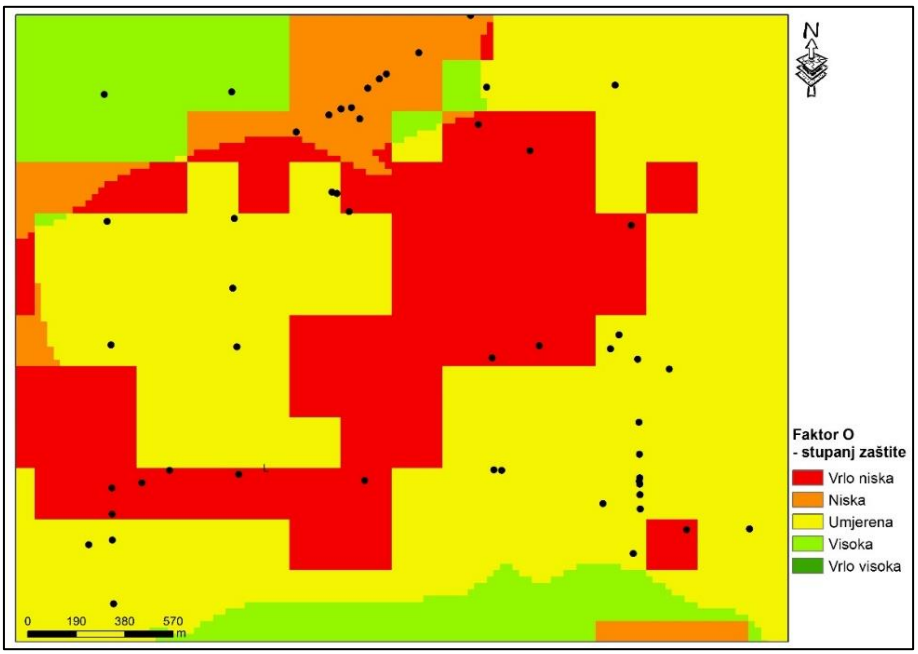


Slika 7.3.2. Prostorni raspored podfaktora O_L (Loborec, 2013)

Rezultat sumiranja podfaktora O_L i O_S je faktor O – zaštitna uloga pokrovnih naslaga u uvjetima visokih podzemnih voda **(slika 7.3.3).**



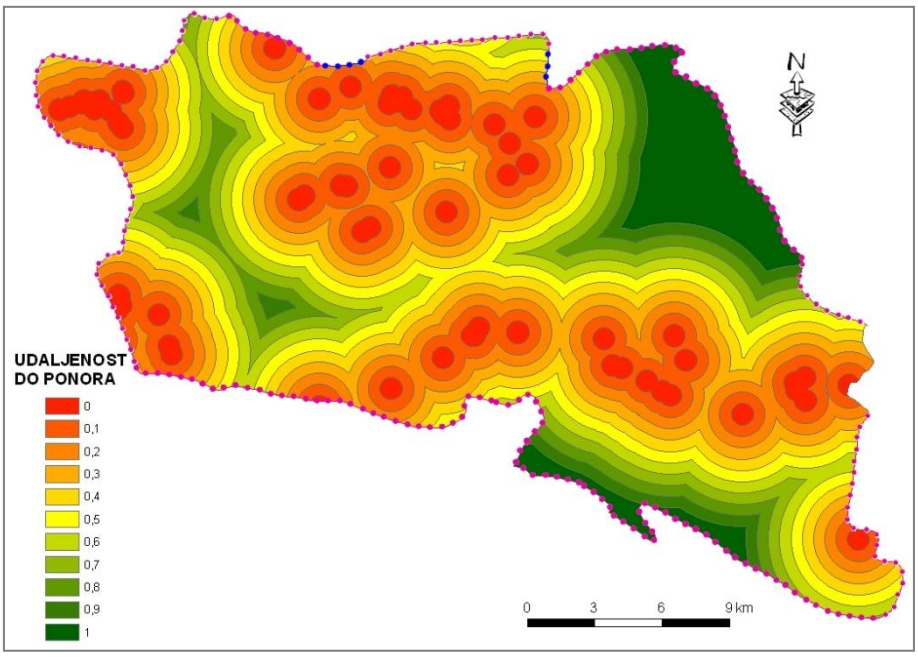
Slika 7.3.3. Faktor O - zaštitna uloga pokrovnih naslaga u uvjetima visokih podzemnih voda (Loborec, 2013).



Slika 7.3.4. Faktor O - zaštitna uloga pokrovnih naslaga u uvjetima visokih podzemnih voda za promatrano područje Dugopolja (Loborec, 2013).

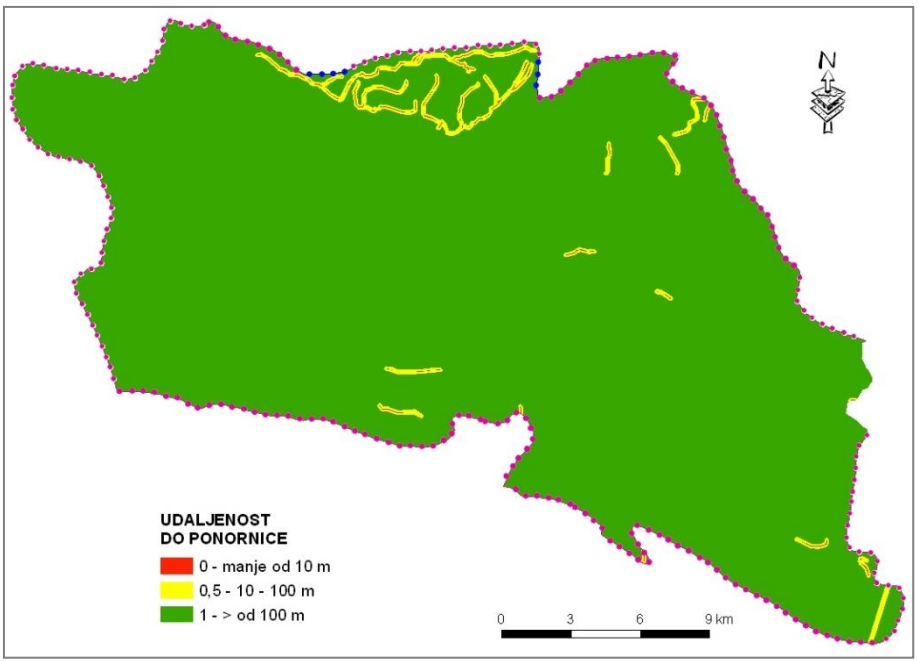
Na karti faktora O **(slika 7.3.3, 7.3.4)** vidljivo je da je s obzirom na zaštitnu ulogu pokrovnih naslaga izdvojeno 5 kategorija zaštite. Najranjiviji dijelovi sliva su izgrađeni od dobro propusnih vapnenca bez ili s vrlo tankim slojem tla. Najvišu razinu zaštite pokazuju slojevi fliša, dijelovi s glinovitim pokrovnim naslagama tla te slabo propusne karbonatne naslage.

Sljedeći korak u procjeni prirodne ranjivosti je procjena faktora koncentracije toka – faktora C izdvajanjem dijelova sliva gdje se prihranjivanje odvija kroz ponore (scenarij 1) i ostatak sliva (scenarij 2) ***(Loborec, 2013).*** Pripremljena su 3 podfaktora (dh, ds i sv) za scenarij 1. Na **slici 7.3.5** prikazan je raspored podfaktora dh koji se odnosi na zone utjecaja oko geomorfoloških krških objekata kao što su špilje, jame i ponori. Udaljavanjem od tih objekata koji su izravna veza sa podzemljem raste i vrijednost podfaktora dh (svakih 500 m za 0,1).



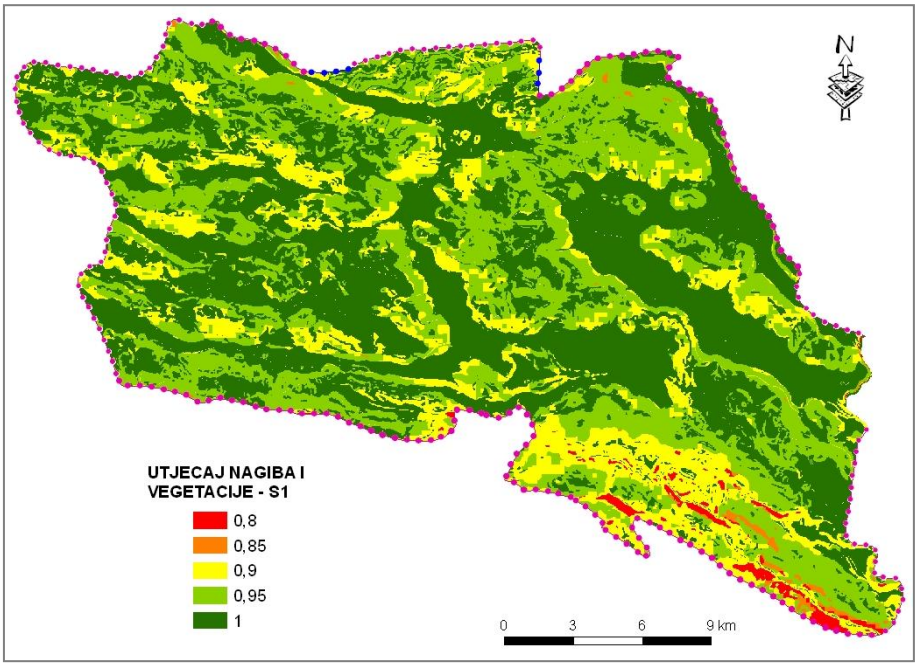
Slika 7.3.5. Prikaz podfaktora dh (Loborec, 2013)

Podfaktor **ds** definira zone utjecaja povremenih površinskih tokova koji koncentrirano poniru u podzemlje. Unutar zone udaljenosti 10 m od toka vrijednost ds je 0, između 10 i 100 metara 0,5, a iza 100 m nema utjecaja, tj. podfaktor ds iznosi 1. Rezultati je prikazan na **slici 7.3.6.**



Slika 7.3.6 Prikaz podfaktora ds (Loborec, 2013)

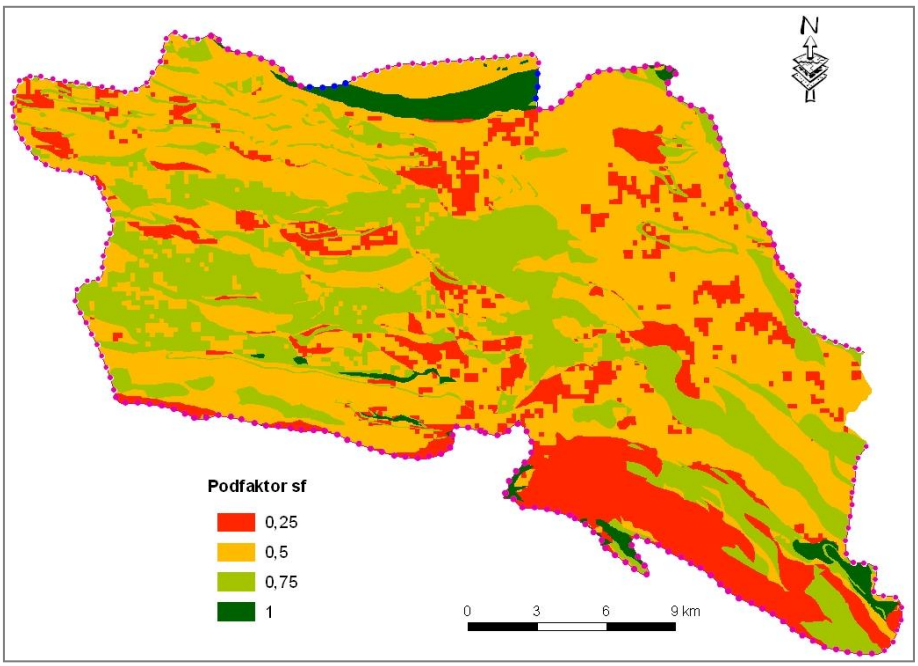
Podfaktor sv rezultat je preklapanja karte nagiba terena i karte vegetacije i vrednovanjem u skladu s preporukama metode. Karta nagiba terena reklasificirana je u tri zone: nagib <8%, nagib između 8 i 31%, te nagib >31%, a karta pokrova reklasificirana je u dvije kategorije s obzirom da li vegetacije ima ili nema. Najranjiviji dijelovi sliva su oni s velikim nagibom terena bez vegetacije jer ti uvjeti pogoduju koncentraciji površinskih tokova.



Slika 7.3.7 Prikaz podfaktora **sv** za scenarij 1 (Loborec, 2013)

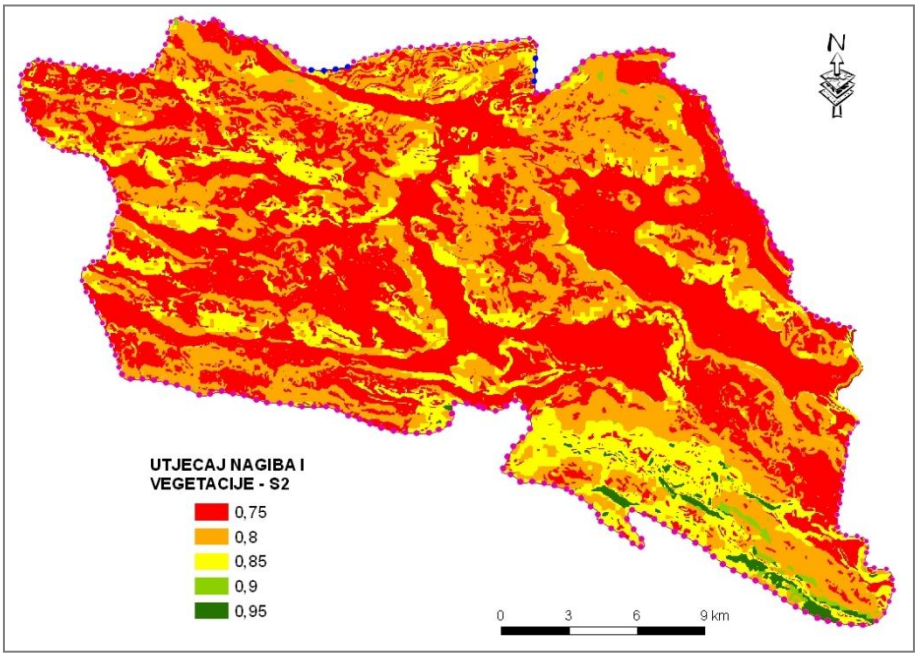
Za ostatak sliva koji se prihranjuje difuzno određeni su faktori sf i sv. Na vrijednost podfaktora sf utječe razvojenost epikrške zone i propusnosti pokrovnih naslaga, a na podfaktor sv stupanj nagiba i razvijenost vegetacije, ali sada s obrnutim vrednovanjem nego u scenariju 1.

Preklapanjem karte tla i hidrogeoloških jedinica dobiven je podfaktor sf ***(Loborec, 2013).*** Nepropusne stijene su stoga poprimile vrijednost 1, bez obzira na pokrov tla, dobro propusne karbonatne stijene koje su jasno okršene i gole (bez tla ili s vrlo tankim slojem tla) vrijednost 0,25, a s debljim slojem tla 0,5. Srednje propusnim karbonatnim stijenama (na kojima su također vidljivi tragovi okršavanja, ali slabiji) dodijeljena je vrijednost 0,5 ako su bez tla i 0,75 s naslagama tla. Slabo propusne stijene, koje su pretežito raspucane i neokršene, imaju vrijednost 0,75 bez obzira na pokrov tla **(slika 7.3.8).**



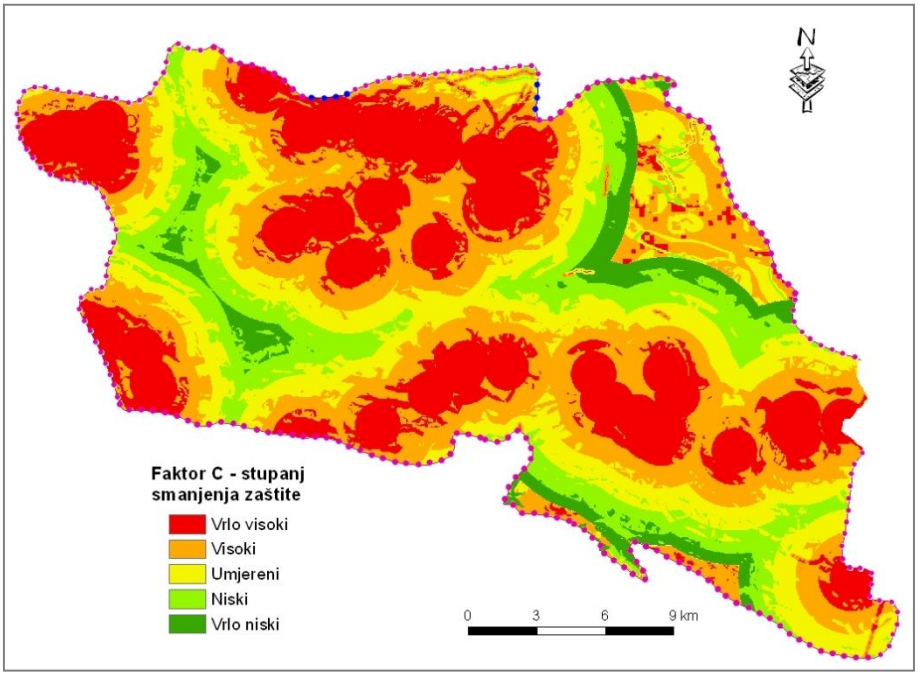
Slika 7.3.8. Prikaz podfaktora **sf** (Loborec, 2013)

Prilikom izrade karte podfaktora sv poligonima su pripisane druge vrijednosti jer su u ovom slučaju ranjiviji niži dijelovi s vegetacijom koji skupljaju sve dotoke s površine i provode ih do vodonosnika **(slika 7.3.9).**

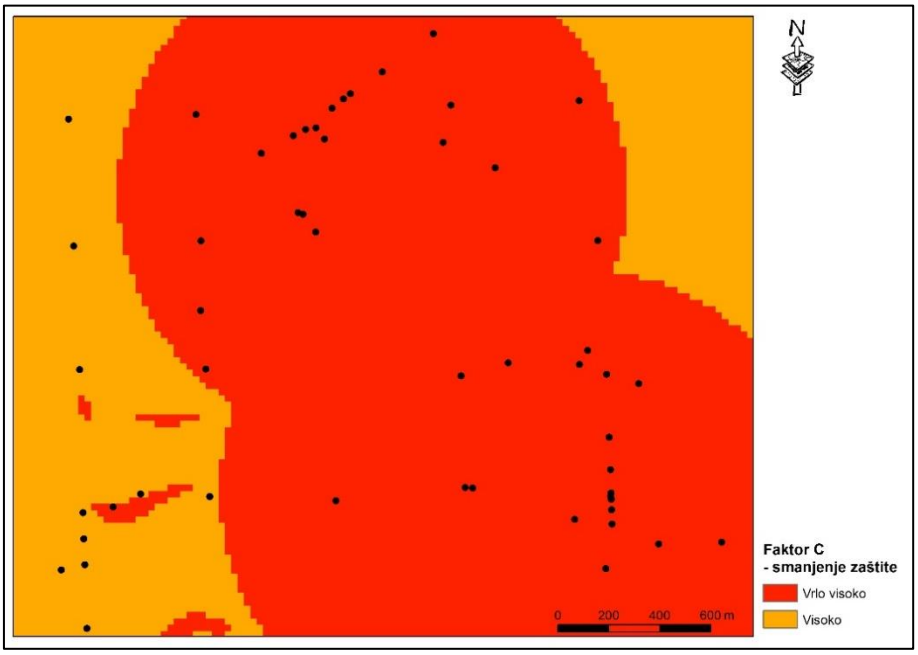


Slika 7.3.9. Prikaz podfaktora **sv** za scenarij 2 (Loborec, 2013)

C faktor za područje s difuznim prihranjivanjem dobiva se kao umnožak podfaktora sf i sv. Kao rezultat, izdvojili su se dijelovi sliva na kojima postoje površinski uvjeti za infiltraciju kroz pokrovne naslage **(slika 7.3.10, 7.3.11).**

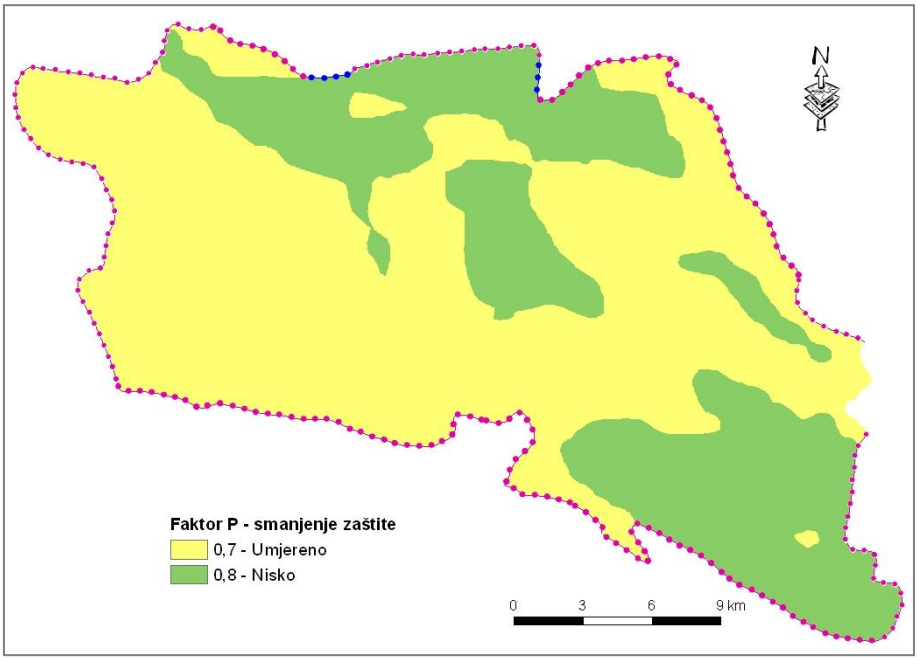


Slika 7.3.10. C karta – smanjenje zaštite vodonosnika uslijed uvjeta tečenja (Loborec, 2013)

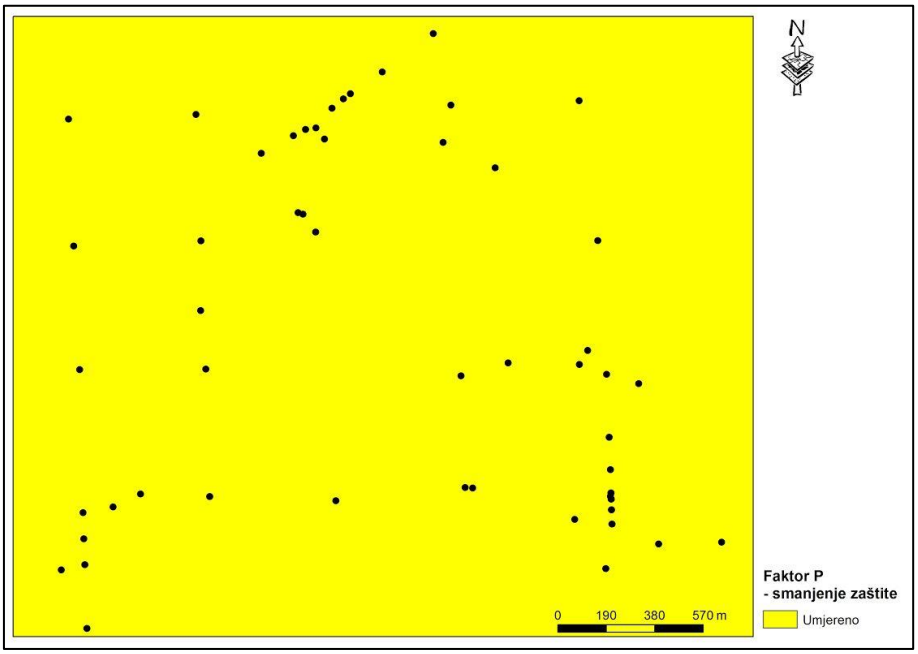


Slika 7.3.11. C karta – smanjenje zaštite vodonosnika uslijed uvjeta tečenja za promatrano područje Dugopolja (Loborec, 2013)

Prilikom procjene faktora oborina (P) uzimaju se u obzir dva osnovna faktora oborina koja utječu na ranjivost vodonosnika – količina i intenzitet **(slika 7.3.12, 7.3.13).** Faktor P suma je faktora P_i koji predstavlja intenzitet oborina i podfaktora P_Q koji predstavlja prostorna raspodjela količina oborina za vlažnu godinu. Nakon toga izračunat je intenzitet oborina koji je prikazan podfaktorom P_i ***(Loborec, 2013).***



Slika 7.3.12. P karta – smanjenje zaštite vodonosnika pod utjecajem oborina (Loborec, 2013)

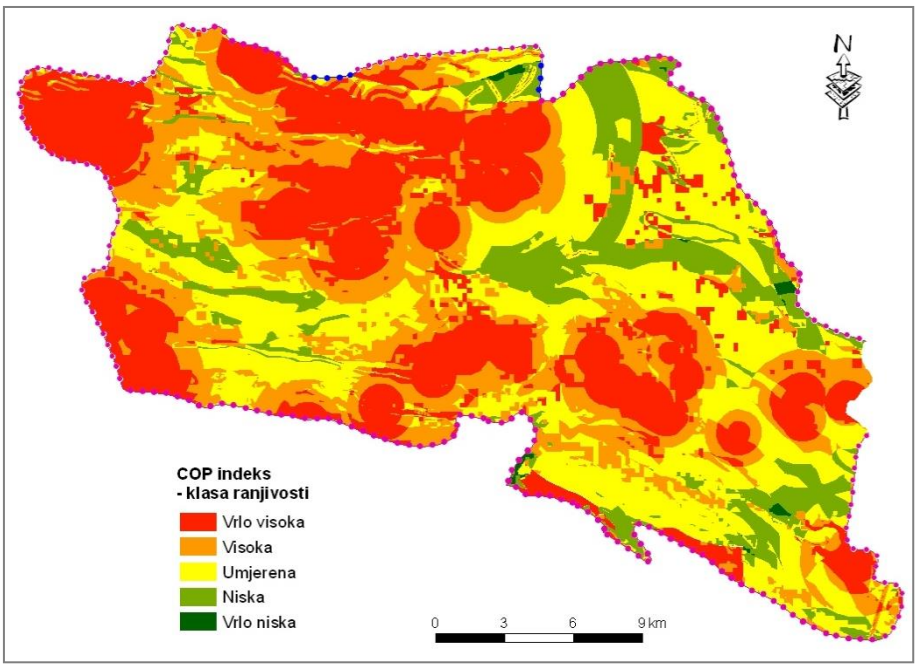


Slika 7.3.13. P karta – smanjenje zaštite vodonosnika pod utjecajem oborina za promatrano područje Dugopolja (Loborec, 2013)

Množenjem rastera s vrijednostima faktora C, O i P dobiven je raster s vrijednostima COP indeksa. COP indeks podijeljen je u pet kategorija **(tablica 7.3.2)** i takav prikaz predstavlja kartu prirodne ranjivosti dobivene pomoću COP metode.

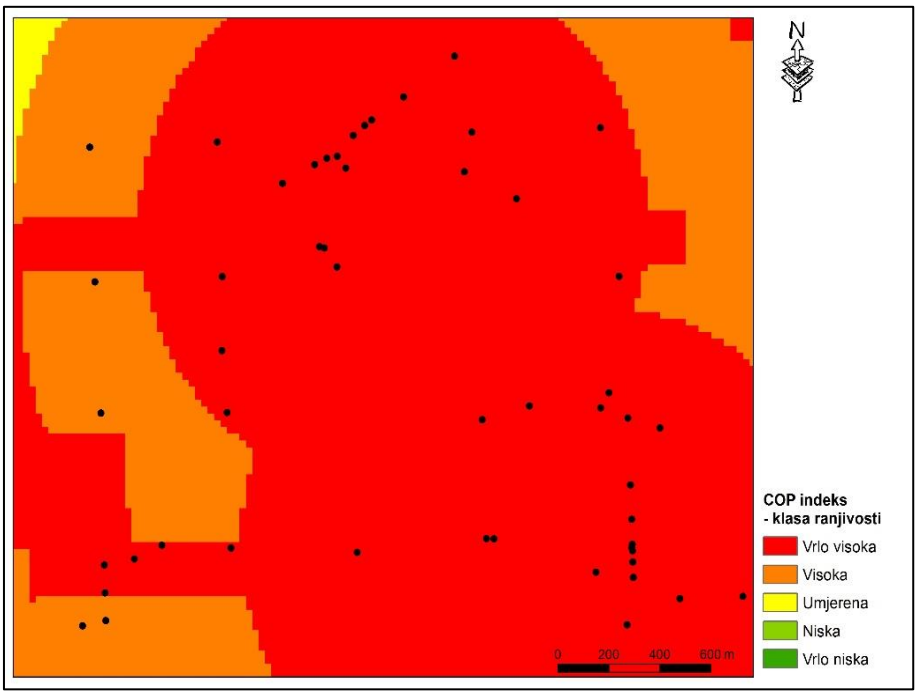
Tablica 7.3.2. Prikaz klasa ranjivosti COP metode

COP indeks	Ranjivost
0 – 0,5	Vrlo visoka
0,5 – 1	Visoka
1 – 2	Umjerena
2 – 4	Niska
4 – 5,4	Vrlo niska



Slika 7.3.14. Karta prirodne ranjivosti vodonosnika dobivena COP metodom (Loborec, 2013)

Veliki dio sliva svrstan u klasu vrlo visoke ranjivosti zbog blizine ponora i ostalih geomorfoloških objekata, koji imaju izravan doticaj s podzemnom vodom, područje neposredne blizine povremenih ponornih tokova, te područje golih dobropropusnih karbonatnih stijena s dobro razvijenom epikrškom zonom **(slika 7.3.14).** Niskom i vrlo niskom klasom ranjivosti zahvaćen je mali udio sliva (zajedno nešto malo više od 12 %) i to dijelovi sliva građeni od slabopropusnih i nepropusnih stijena koje se nalaze dovoljno udaljene od ponora i ponornica.



Slika 7.3.15 Karta prirodne ranjivosti vodonosnika dobivena COP metodom za promatrano područje Dugopolja (Loborec, 2013)

Na karti prirodne ranjivost za promatrani dio sliva vidljivo je da cijelo to područje spada u vrlo visoku i visoku klasu ranjivost zbog prisutnosti ponora kojem je dokazana izravna hidraulička veza sa izvorom Jadra **(slika 7.3.15).**

7.4. Modeliranje specifične ranjivosti podzemnih voda u slivu COP metodom

Specifična ranjivost za razliku od prirodne uzima u obzir i karakteristike pojedinih onečišćivača i njihovu interakciju s okolinom. Pomoću karata specifične ranjivosti nastoje se izdvojiti dijelovi vodonosnog sustava na kojima se smanjuje prirodna ranjivost od onečišćenja podzemne vode zadržavanjem onečišćenja (procesima usporavanja i razgradnje) u pokrovnim naslagama vodonosnika. Za izradu karte specifičnog onečišćenja bitna su fizikalna i kemijska svojstva pojedinih slojeva pokrovnih naslaga zajedno s pripadajućim procesima zadržavanja, ali i karakteristike pojedinog onečišćivača te njihovo ponašanje u određenoj okolini.

Europski pristup procjene specifične ranjivosti predlaže određivanje indeksa specifičnog zadržavanja pojedinog onečišćenja koji se prikazuje preko specifičnog faktora S, prema protokolu koji je predložen u sklopu projekta COST Action 620 ***(Zwahlen, 2004)***. S faktor

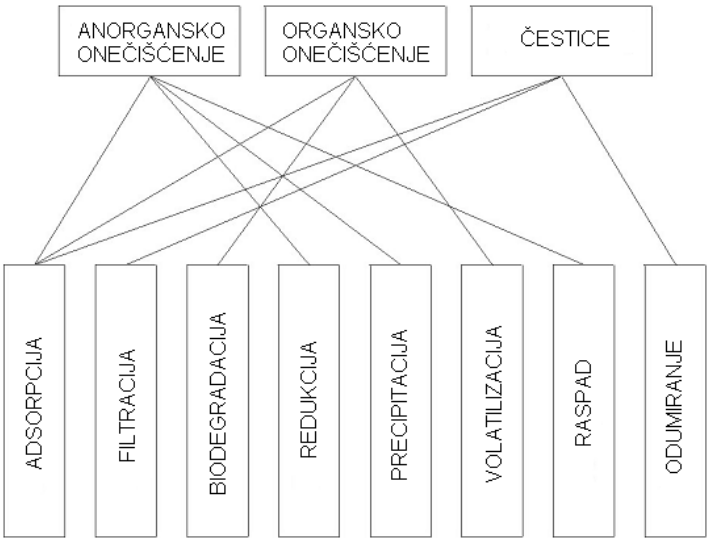
pridodaje se faktoru O kao nadogradnja zaštitne funkcije pokrovnih naslaga, a zatim se taj zbroj kombinira s ostala dva faktora (C i P).

Prvi korak u procjeni indeksa specifičnog zadržavanja je definiranje pojedinih onečišćivala i određivanje potencijalnih procesa koji utječu na njihovo zadržavanje u pokrovnim naslagama. Na temelju karakteristika svakog pojedinog onečišćivala određuju se indeksi procesa onečišćenja. Analognim postupkom vrednuju se karakteristike pokrovnih naslaga vodonosnika te se određuju indeksi procesa slojeva. Kombinacijom indeksa onečišćenja i indeksa slojeva za svaki pojedini proces dobije se sumarni efektivni indeks procesa za određeni sloj i određeno onečišćenje. Veliki utjecaj imaju debljina slojeva i hidrauličke karakteristike vodonosnika (postotak difuznog toka). Konačni rezultat je brojčana vrijednost indeksa specifičnog zadržavanja koji se na karti prikazuje klasama specifičnog zadržavanja.

7.4.1. Izbor onečišćenja

Za potrebe izrade ovog rada izvršena je procjena specifične ranjivosti za nitrate te arsen i olovo. Od procesa proučavani su: adsorpcija na gline/okside, adsorpcija na organsku tvar, filtracija, aerobna degradacija, anaerobna degradacija, redukcija, precipitacija, volatilizacija, raspad i odumiranje i to prema shemi prikazanoj na **slici 7.4.1.**

Istražene su fizikalno-kemijske karakteristike svih vrsta onečišćivača povezane sa spomenutim procesima: koeficijent odjeljivanja gline/oksidi (K_d), koeficijent odijeljivanja organska tvar (K_d, K_{ow}, K_{oc}), standardni redukcijski potencijal, konstanta karbonatne ravnoteže (Keq), pritisak para (P°) i veličina čestica (φ).



Slika 7.4.1 Izbor onečišćenja i relevantnih procesa ***(Zwahlen, 2004)***.

Osnovna svojstva odabranih onečišćenja opisana su u poglavlju 6.4. i 6.5.

7.4.2. Pokrovne naslage

Na području sliva izdvojene su četiri osnovne skupine pokrovnih naslaga **(slika 3.4.3).** To su dobro, srednje i slabo propusne stijene te naslage naizmjeničnih svojstava/naslage krških polja. Na temelju njihovih fizikalnih i kemijskih karakteristika izvršena je procjena koji su značajni procesi zadržavanja onečišćenja. Od parametara vrednovani su: sadržaj organske tvari, sadržaj glina i oksida, sadržaj karbonata, apertura matriksa, pH vrijednost, opskrbljenost kisikom i temperatura vode. Proučavani procesi su: adsorpcija na gline/okside, adsorpcija na organsku tvar, filtracija, redukcija, precipitacija, volatilizacija i raspad.

Za prve tri skupine naslaga uzet je sloj tla od prosječno 10 cm, a dubina do podzemnih voda 100 m. Na krškim poljima dubina do podzemne vode varira. Podaci iz bušotina pokazuju da je na Dugopolju dubina do pozemne vode 40 metara (10 metara tla i pokrovnih sedimenata i 30 metara stijena), na Biskom polju 70 metara (10 metara tla i pokrovnih sedimenata i 60 metara stijena), te 100 metara na ostalim poljima (10 metara tla i pokrovnih sedimenata i 90 metara stijena).

U dobro propusnim stijenama zbog visokog sadržaja karbonata i dobre opskrbljenosti kisikom, te srednjeg raspona pH vrijednosti i temperature vode mogući su procesi aerobne biodegradacije, precipitacije, volatilizacije i raspadanja.

U srednje propusnim stijenama situacija je slična, mogući su svi procesi kao i kod prve skupine, osim što srednji sadržaj gline omogućava i procese adsorpcije na čestice gline.

U slabo propusnim stijenama izraženiji je sadržaj gline i povećana uloga aperture matriksa, pa je uz već spomenute procese i nešto izraženiju adsorpciju na čestice gline moguća i filtracija u određenoj mjeri.

Kod naslaga krških polja u gornjem horizontu se gubi utjecaj karbonata, a povećava se značaj filtracije. Povremeno plavljenje polja može dovesti do reduktivnih uvijeta, ali u manjoj mjeri. U sastavu prevladava pijesak uz srednji sadržaj glina što je dovoljno za procese adsorpcije. Ima i organske tvari ali nedovoljno za utjecaj na neki od procesa.

Kod naslaga donjeg horizonta polja povećava se sadržaj glina i potpuno nestaju reduktivni uvjeti.

7.4.3. Izračun specifičnog indeksa zadržavanja

Karakteristike slojeva i ponašanje onečišćenja međusobno usklađeni za pojedine procese i sumirani unutar jednog sloja predstavljaju sumarni efektivni indeks procesa. Procesi za koje ne postoje fizikalno-kemijske karakteristike i onečišćivača i podloge se gube. Sumarni efektivni indeks procesa se dalje množi s debljinom sloja za koji je izračunat da bi se dobio efektivni indeks procesa zadržavanja. Tu se pojavljuju hidrauličke karakteristike sustava kao ograničavajući faktor. Posebno je bitan udio difuznog toka budući da je za procese zadržavanja onečišćenja vrlo važno vrijeme zadržavanja vode (potencijalnog onečišćenja) unutar pojedinog sloja (tablica 7.4.1).

Nitrati

Jedini način zadržavanja nitrata u pretežito negativno nabijenim česticama tla je procesima redukcije u NH_4^+. Kako su reduktivni uvjeti prisutni u jako maloj mjeri i to samo u gornjim horizontima tla, indeks zadržavanja nitrata je jako mali.

Olovo

Među značajne procese zadržavanja svakako spada adsorpcija na okside željeza i aluminija te čestice glina, a redukcija, kojoj je inače sklon ima manji utjecaj zbog slojeva u kojima nema reduktivnih uvjeta.

Arsen

Mobilniji je od olova zbog slabije adsorpcije na čestice gline, a također je sklon redukciji.

Tablica 7.4.1 Raspon udjela difuznog toka s dodijeljenim maksimalnim vrijednostima indeksa specifičnog zadržavanja

TIP STIJENA	**Difuzni tok**	**Udio difuznog toka**	**Maksimalna vrijednost indeksa specifičnog zadržavanja**
dobro i srednje propusne	sporedan	< 25 %	0,25
slabo propusne	značajan	25 – 50 %	1
naslage krških polja	dominantan	50 – 75 %	2,5

Indeks specifičnog zadržavanja u nekoj točki dobije se zbrajanjem efektivnih indeksa pojedinih slojeva po dubini i predstavlja faktor S u procjeni specifične ranjivosti vodonosnika. Faktor S se zatim zbroji s faktorom O te zajedno predstavljaju povećanje zaštite vodonosnika od utjecaja pojedinih onečišćenja. Dalje se taj modificirani faktor (S+O) množi sa faktorima C i P kao kod procjene prirodne ranjivosti COP metodom.

7.4.4. Raspodjela S faktora za pojedina onečišćenja

Konačni rezultati izračuna S faktora za nitrate, arsen i olovo po vrstama stijena prikazani su u **tablici 7.4.2.**

Tablica 7.4.2 S faktor za pojedine onečišćivače po vrstama stijena

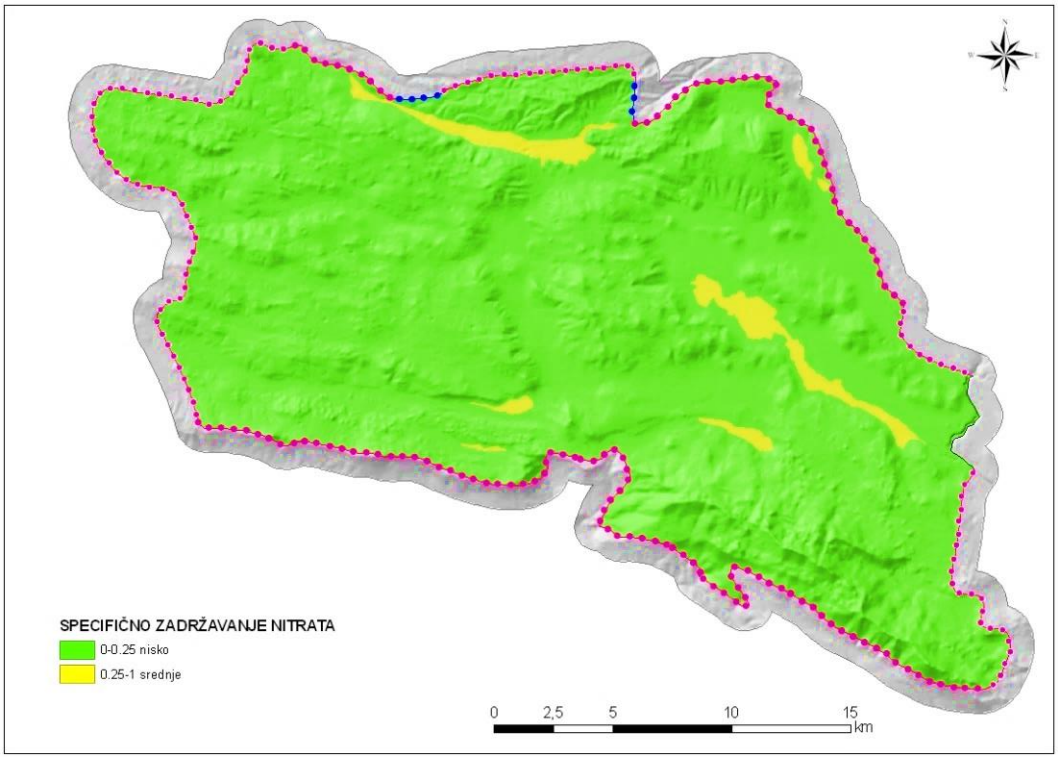
Tip naslaga	**Nitrati**	**Arsen**	**Olovo**
Dobro propusne	0,05	0,075	0,1
Srednja propusne	0,05	0,325	0,35
Slabo propusne	0,05	1,075	1,1
Polje	1	4	4,5

Izračunati podaci za S faktor su uvedeni u GIS bazu podataka i obrađeni. U skladu s numeričkim vrijednostima S faktora **(tablica 7.4.3)** vektorski podaci konvertirani su u raster grid format s rezolucijom ćelija 25 metara te prikazuju prostornu raspodjelu indeksa specifičnog zadržavanja

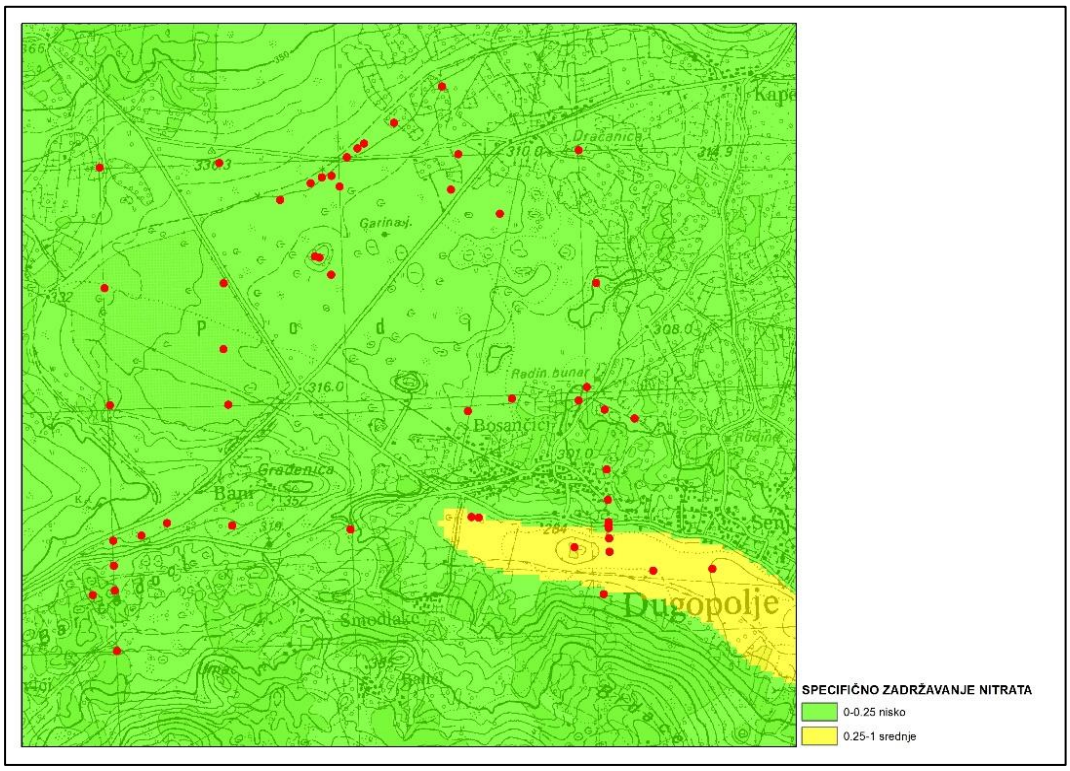
za pojedina onečišćenja koji se na karti prikazuju u klasama specifičnog zadržavanja **(slika, 7.4.2, 7.4.3, 7.4.4, 7.4.5, 7.4.6, 7.4.7).**

Tablica 7.4.3. Klasifikacija indeksa specifičnog zadržavanja

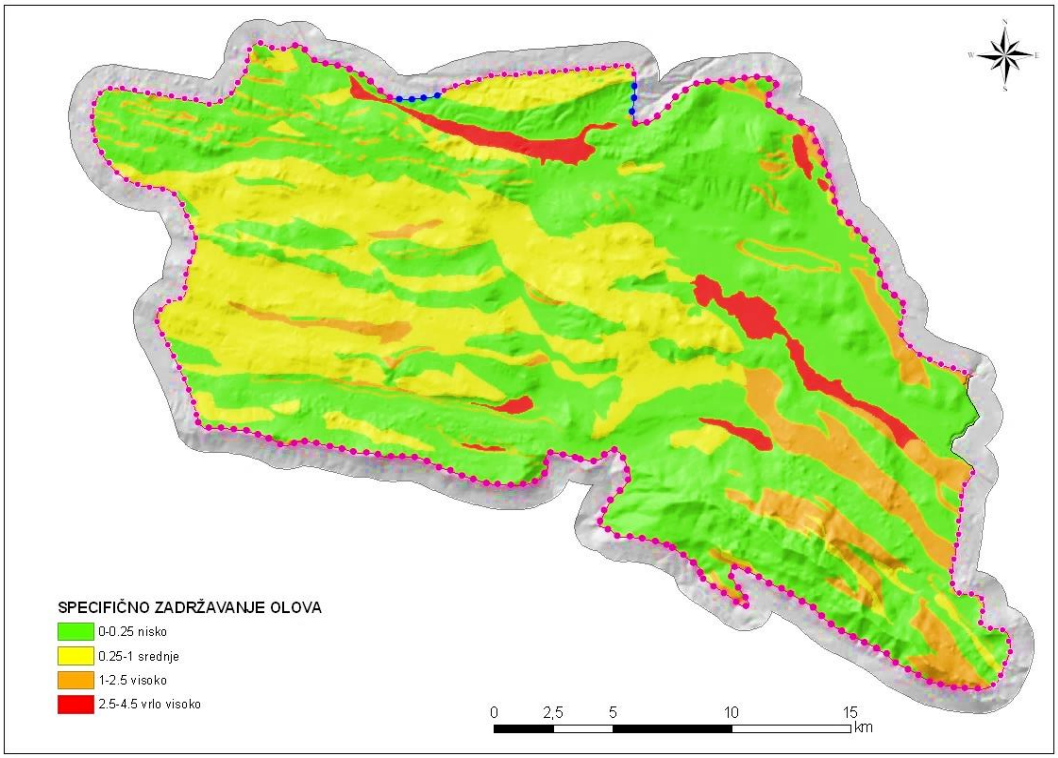
Vrijednosti specifičnog indeksa zadržavanja	**Klase specifičnog zadržavanja**
0 – 0,25	nisko
>0,25 - 1	srednje
>1 – 2,5	visoko
>2,5	vrlo visoko



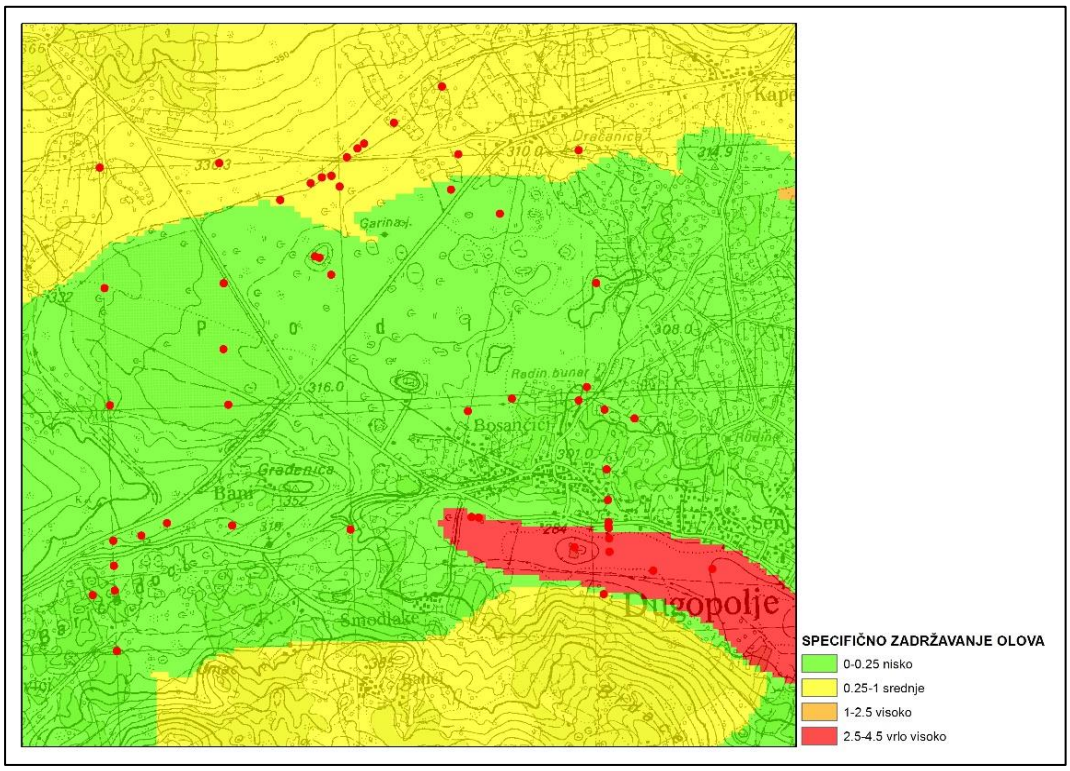
Slika 7.4.2. Specifično zadržavanje nitrata



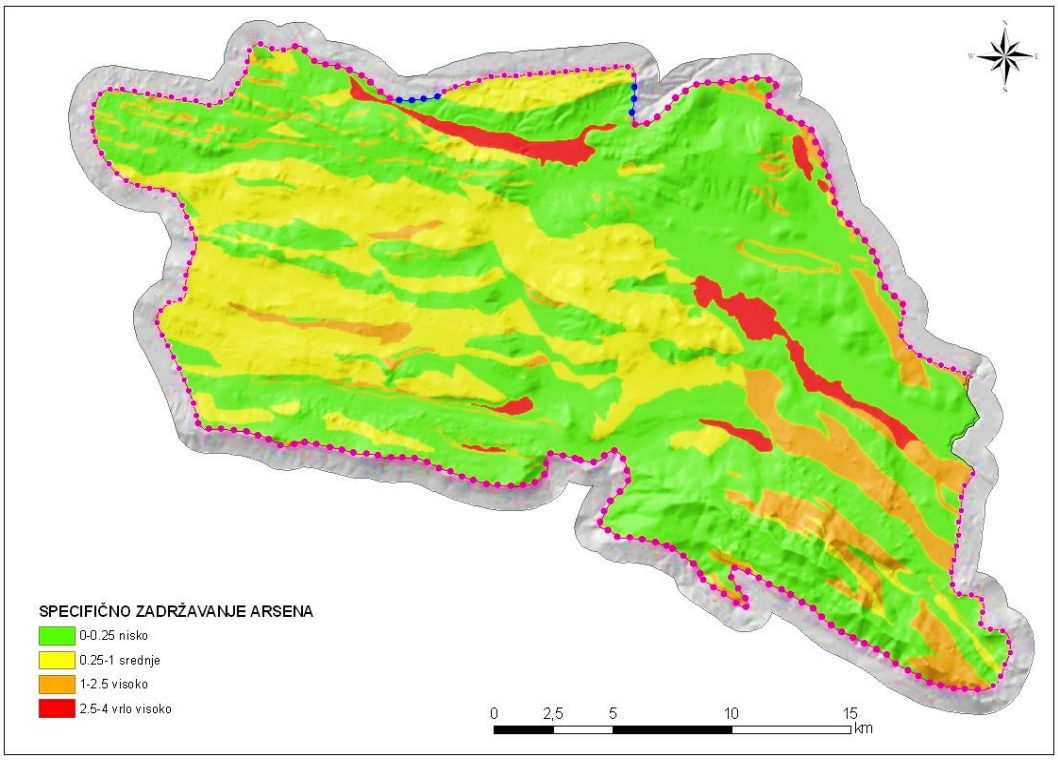
Slika 7.4.3 Specifično zadržavanje nitrata na području Dugopolja



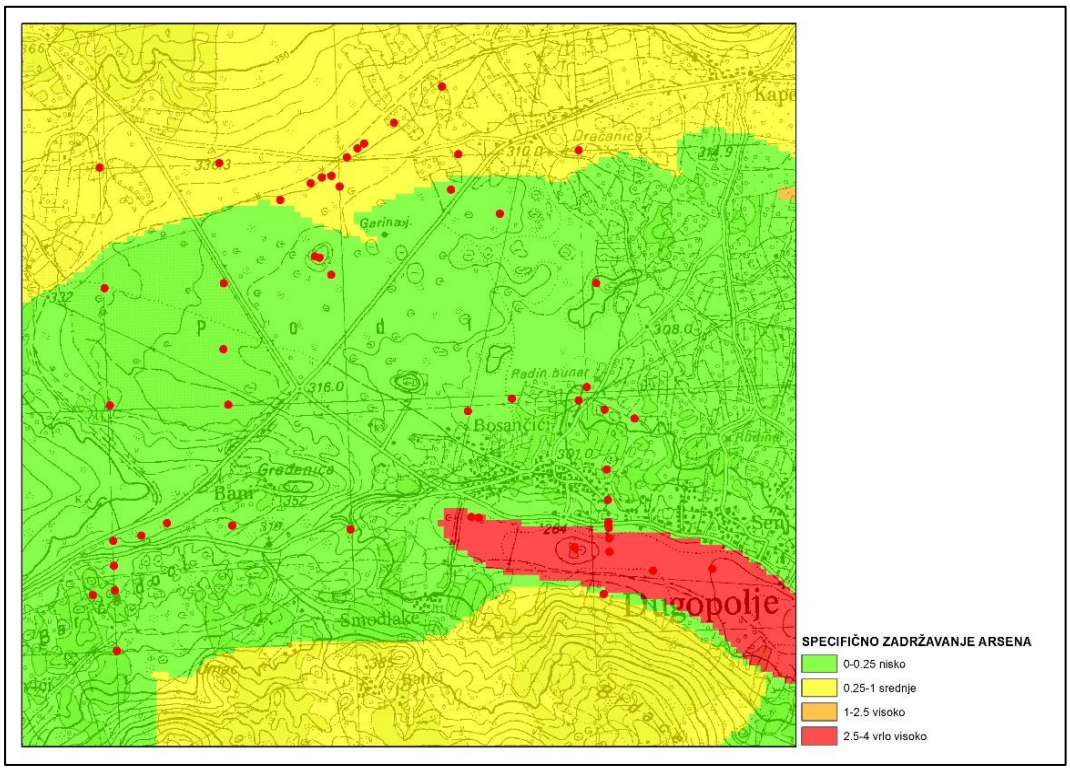
Slika 7.4.4. Specifično zadržavanje olova



Slika 7.4.5. Specifično zadržavanje olova za promatrano područje Dugopolja



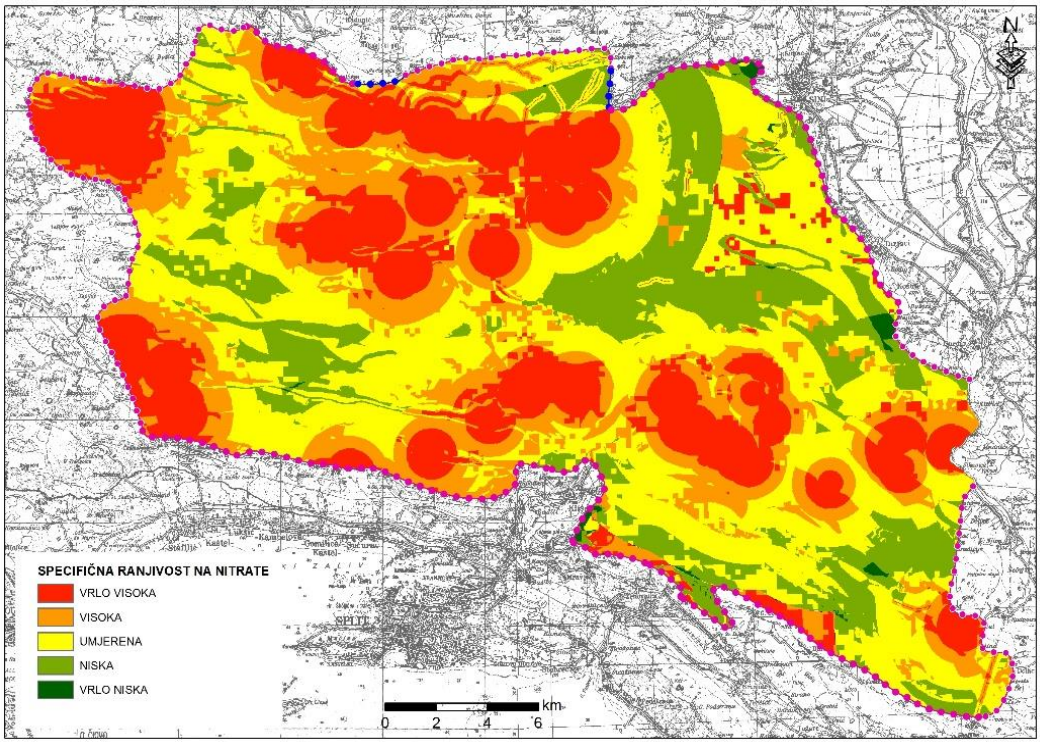
Slika 7.4.6. Specifično zadržavanje arsena



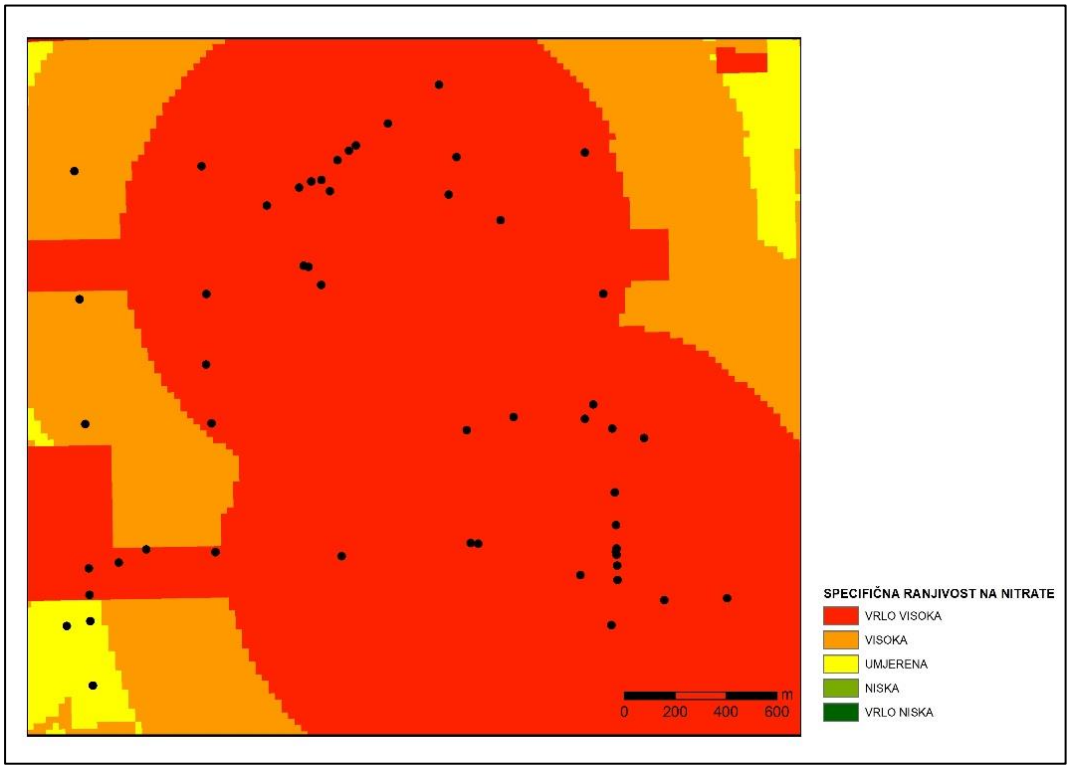
Slika 7.4.7. Specifično zadržavanje arsena za promatrano područje Dugopolja

7.4.5. Izrada karata specifične ranjivosti vodonosnika

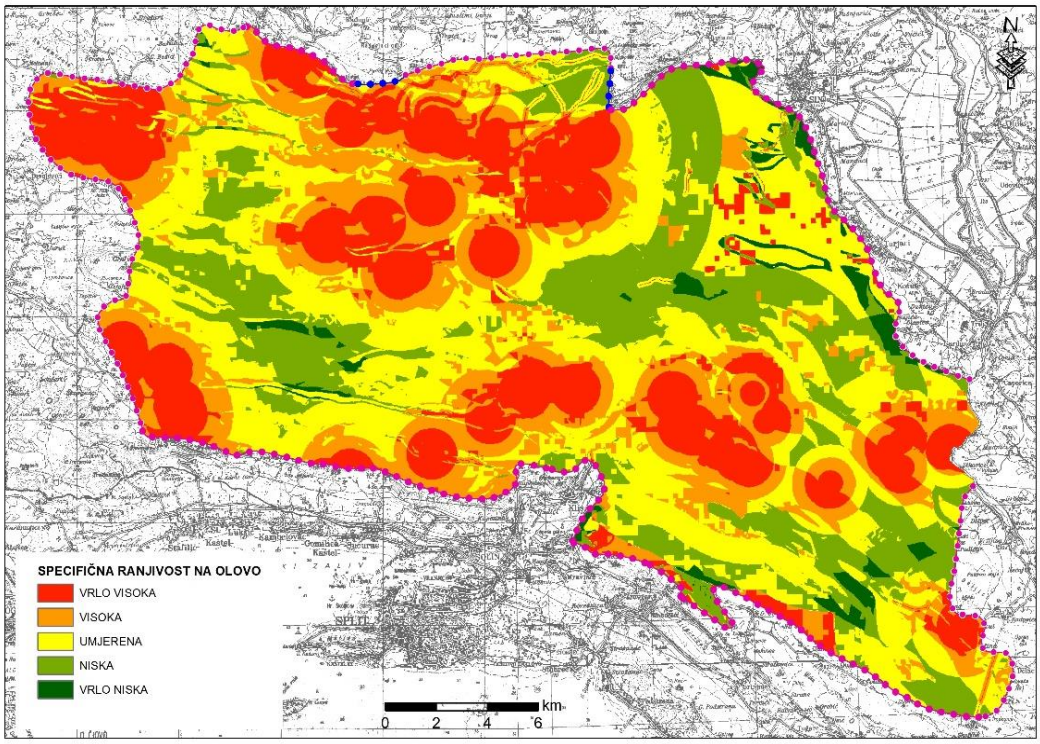
Raster grid s vrijednostima S faktora za svako pojedino onečišćavalo zbrojen je s rasterom koji predstavlja faktor O da bi se dobio sumarni faktor (S + O) koji onda ulazi u procjenu ranjivosti po COP metodi množenjem s rasterima C i P. Rezultat su karte specifične ranjivosti vodonosnika za svako pojedino onečišćavalo **(slika 7.4.8, 7.4.9, 7.4.10, 7.4.11, 7.4.12, 7.4.13).**



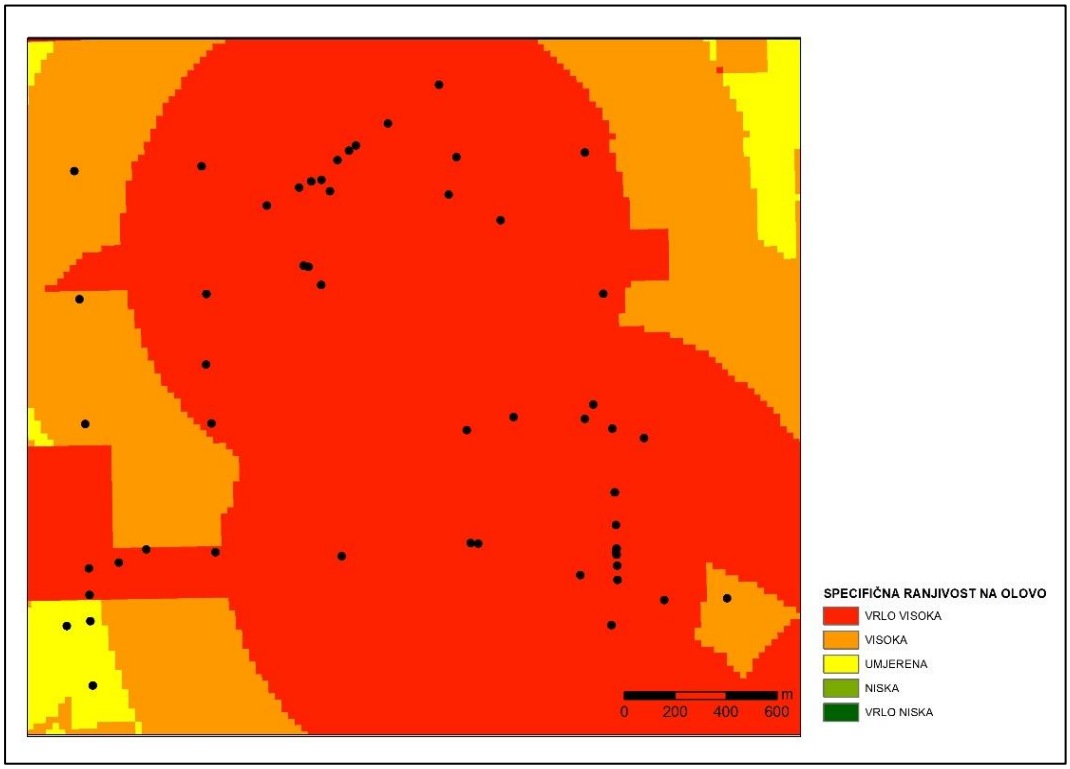
Slika 7.4.8. Karta specifične ranjivosti za nitrate



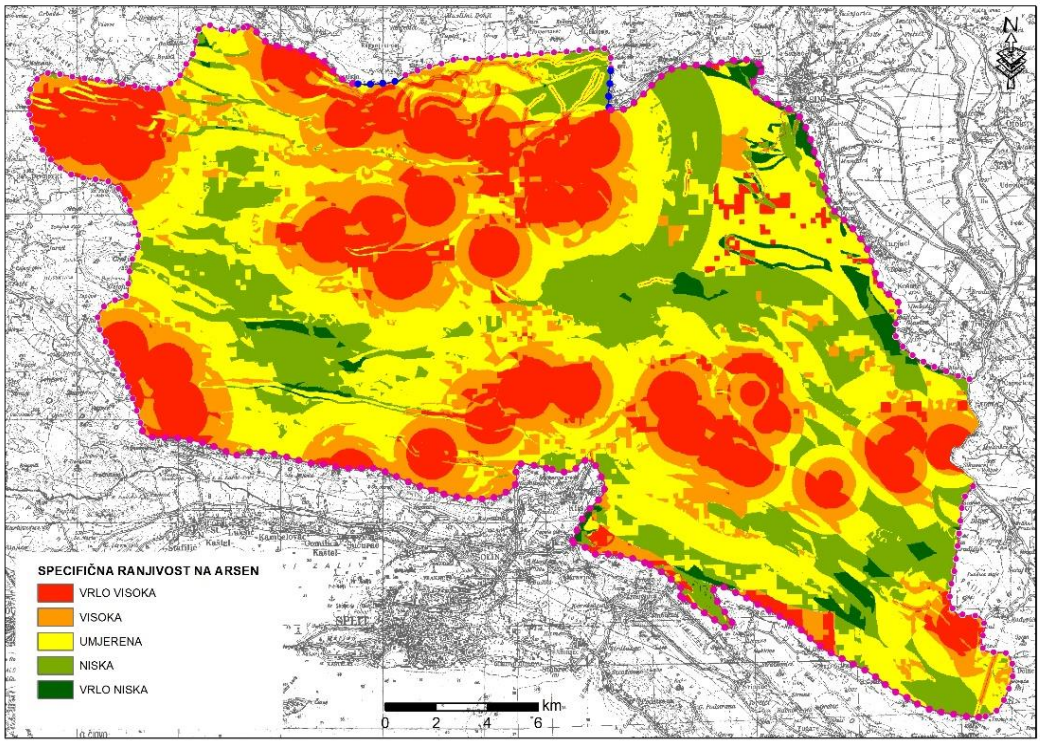
Slika 7.4.9. Karta specifične ranjivosti za nitrate za područje istraživanja



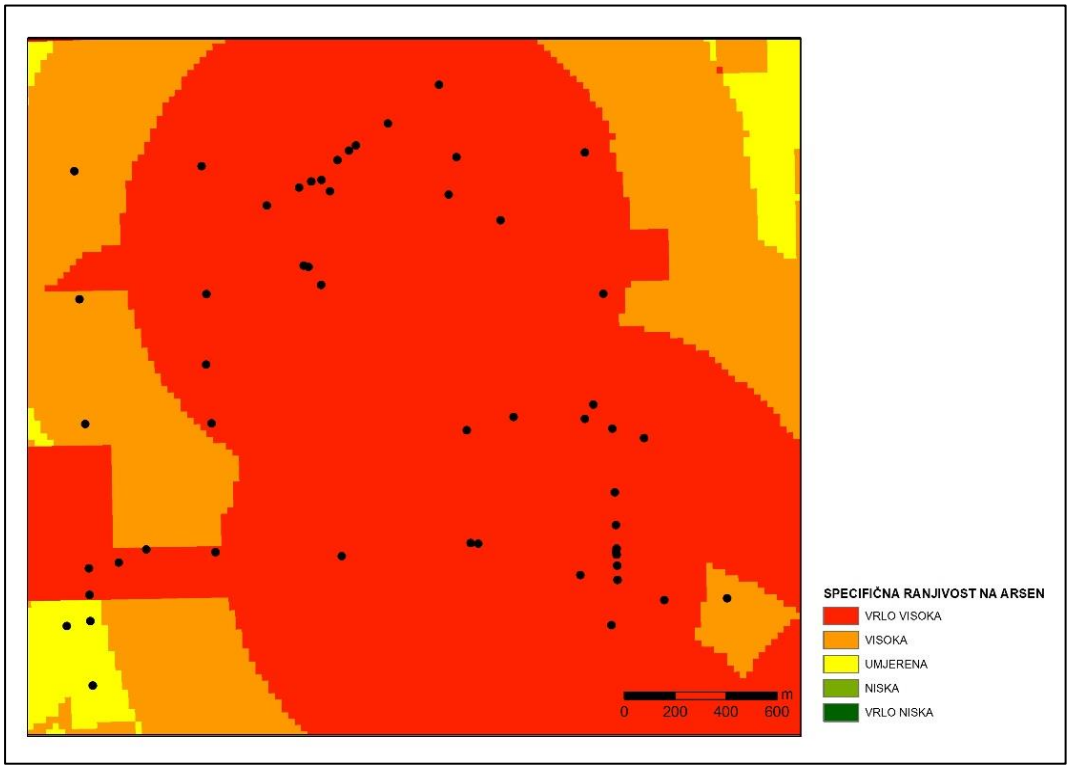
Slika 7.4.10. Karta specifične ranjivosti za olovo



Slika 7.4.11. Karta specifične ranjivosti za olovo za područje istraživanja



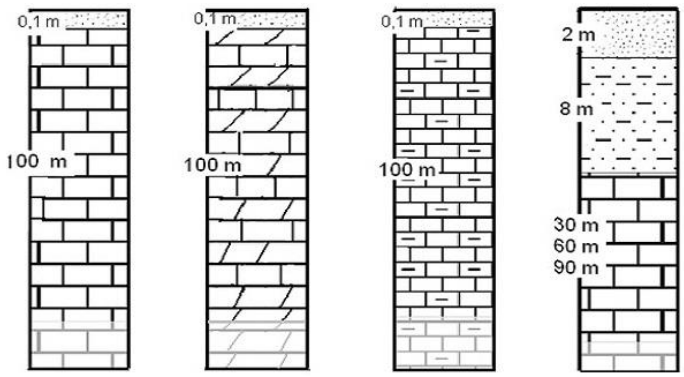
Slika 7.4.12. Karta specifične ranjivosti za arsen



Slika 7.4.13. Karta specifične ranjivosti za arsen za područje istraživanja

Sve dobivene karte specifične ranjivosti za nitrate, olovo i arsen su podjednake što znači da vodonosniku prijeti jednaka opasnost bez obzira na tip onečišćenja koje smo uzeli u razmatranje.

Prilikom izrade izračuna indeksa specifičnog zadržavanja pokazalo se da postoji razlika u ponašanju onečišćenja i da svako pojedino onečišćenje ima drugačiju interakciju s pokrovnim naslagama vodonosnika. Prilikom formiranja klasa specifičnog zadržavanja nastaju dvije različite karte iako promatramo tri onečišćivala budući da arsen i olovo dijele jednu kartu.



KLASE SPECIFIČOG ZADRŽAVANJA

NITRATI	nisko	nisko	nisko	srednje
OLOVO	nisko	srednje	visoko	vrlo visoko
ARSEN	nisko	srednje	visoko	vrlo visoko

Slika 7.4.14. Prikaz klasa specifičnog onečišćenja za pojedine vrste onečišćenja ovisno o tipovima pokrovnih naslaga

Nakon što se u cijelu priču doda i utjecaj O faktora, razlika se dodatno smanjuje. Budući da su vrijednosti S faktora u manjem rasponu, klase zaštite se dodatno izjednačavaju, a nakon množenja s faktorima C i P situacija se potpuno izjednačava.

Tablica 7.4.4. Uvjeti granica klasa specifične ranjivosti podzemnih voda

C(O+S)P indeks	Klasa ranjivosti
0 – 0,5	vrlo velika
0,5 - 1	velika
1 - 2	srednja
2 - 4	niska
4 - 15	vrlo niska

Dobro propusne stijene imaju najniži stupanj zaštite, a budući da nemaju pokrovnih naslaga ili je sloj tla vrlo tanak i nekontinuiranog rasprostiranja ne postoje značajnije geokemijske karakteristike koje bi pogodovale zadržavanju onečišćenja. Na tim dijelovima specifična

ranjivosti je jednaka prirodnoj ranjivosti i spada u klasu velike ranjivosti do vrlo velike u zonama privilegiranog površinskog otjecanja i u blizini ponora.

U slučaju srednje i slabo propusnih stijena povećan udio glina igra značajnu ulogu u zadržavanju onečišćenja te se povećava razina zaštite. Ali povećava se udio difuznog toka pa područja izgrađena od stijena srednje propusnosti se svrstavaju u visoku klasu specifične ranjivosti, a područja slabe propusnosti u klasu umjerene specifične ranjivosti.

Krška polja karakterizira postojanje debljih naslaga te znatan udio difuznog toka i tu dolazi do smanjenja klase ranjivosti u odnosu na prirodnu za sve vrste onečišćenja. Krška polja na karti specifične ranjivosti su u klasi visoke i umjerene ranjivosti osim u dijelovima terena dominantnog površinskog otjecanja koji su vrlo visoke ranjivosti.

U usporedbi s ukupnom površinom sliva, krška polja čine tek oko 3% područja sliva Jadra i Žrnovnice no upravo s polja, zbog pojačane ljudske aktivnosti (poljoprivreda – nitrati i arsen, promet i industrija – olovo i arsen), prijeti najveća opasnost od onečišćenja podzemnih voda poglavito pri hidrološki visokim vodama kada se javlja površinsko otjecanje prema ponorima i ponornim zonama. Transport arsena i olova uglavnom je ovdje vezan za suspendirane krute čestice tla i sedimenata polja, a nitrata pretežito u ionskoj formi.

8. ZAKLJUČAK

Očuvanje kvalitete i količine podzemne vode postalo je prioritet zadnjih pedeset godina. Krški vodonosnici su bitan izvor pitke vode za čak 25 % svjetske populacije u Aziji, na području Mediterana i u Sjedinjenim Američkim Državama, a njihov udio u vodoopskrbi pojedinih zemalja raste i do 50 %. Krške vodonosnike karakterizira tanak pokrov, koncentrirana infiltracija, ponori te koncentriranje toka u epikrškoj i vadoznoj zoni, a sve to ih čini vrlo osjetljivim na različite vrste onečišćenja. Upravo zbog toga su tlo i sediment koji se nalazi na krškim poljima bitni u zadržavanju onečišćenja na njegovu putu prema podzemnim vodama.

Za područje istraživanja odabran je širi prostor krškog polja Dugopolja, izrazito krški teren smješten sa sjeverne strane planine Mosor. Dugopolje je smješteno podno sjevernih padina Mosora dok se sa sjeverne strane polja, na blago uzdignutom terenu, prostire naseljeno mjesto Dugopolje uz koje se smjestila gospodarska zona Podi. Gospodarska zona je smještena na okršenoj vapnenačkoj zaravni na čijem su južnom dijelu zaseoci općine Dugopolje.

Prema Pravilniku o utvrđivanju zona sanitarne zaštite izvorišta ***(NN, 66/11; 47/13)*** područje Dugopolja nalazi u II. zoni sanitarne zaštite izvora Jadra i Žrnovnice ***(Geo-cad, 2014)***.

Cilj ovog rada je pokazati koliko su tla opterećena određenim metalima i metaloidima, nitratima, amonijevim ionom, sulfatima, kloridima, fosfatima te u kojoj mjeri mogu pročistiti oborinsku i površinsku vodu koja se procjeđuje do podzemne vode kroz tlo i nesaturiranu zonu.

U tu svrhu prikupljeno je 78 uzoraka tla te 19 uzoraka ispune iz jezgri bušotina. Prikupljeno je i analizirano 24 uzorka vode s 2 bušotine i izvora Jadra i Žrnovnice u periodu travanj-srpanj 2011 godine. U vodenim eluatima tla i sedimenata bušotine određeni su pH_v, pH_{KCl}, nitrati, amonijev ion, sulfati, kloridi, fosfati, DOC, Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn. U uzorcima tla i sedimenta bušotine raščinjenim zlatotopkom određeni su Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb i Zn. Na uzorcima izvorske vode na terenu je izmjeren pH, temperatura, otopljeni kisik i elektrovodljivost, a u laboratoriju osnovni anioni i kationi. Na reprezentativnim uzorcima tla odrađena je XRD analiza te areometriranje.

Iz dobivenih rezultata određivanja granulometrijskog sastava tla vidljivo je da u uzorcima prevladava pijesak, prah i glina. Udio pijeska se kreće u rasponu od 13,48 do 86, 11%, praha 9,08 do 50,99%, a gline 2,91 do 47,27%. Debljina tla i sedimenta varira od manje od 1 cm na području krške zaravni pa do 10 m na području krškog polja. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja ***(NN, 9/14)*** na području istraživanja postoji veliko

onečišćenje zemljišta kromom i olovom. Tla su onečišćena bakrom, niklom i cinkom, a zagađena kadmijem. Onečišćenost, odnosno zagađenost tala promatranog područja posljedica je pojačane ljudske aktivnosti na ovom području nakon izgradnje čvora autoceste i industrijske zone. Posljedica je vidljiva i na povišenju koncetracija olova i nikla u vodama Jadra i Žrnovnice te bušotinama B-1 i B-3.

Da bi se odredila specifična ranjivost za odabrana onečišćivala (nitrati, arsen i olovo), prvo se mora izraditi karta prirodne ranjivosti. Odabrana je COP metoda prema kojoj je veliki dio sliva svrstan u klasu vrlo visoke ranjivosti zbog blizine ponora i ostalih geomorfoloških objekata koji imaju izravni doticaj s podzemnom vodom, zatim područja neposredne blizine povremenih ponornih tokova te područje dobropropusnih karbonatnih stijena s dobro razvijenom epikrškom zonom. Niskom i vrlo niskom klasom ranjivosti zahvaćen je mali udio sliva (zajedno nešto malo više od 12 %) i to dijelovi sliva građeni od slabopropusnih i nepropusnih stijena koje se nalaze dovoljno udaljeni od ponora i ponornih zona.

Na području sliva Jadra i Žrnovnice izdvojene su 4 skupine stijena od kojih su 3 prisutne na samom promatranom području. Dobro propusne stijene imaju najniži stupanj zaštite, a budući da nemaju pokrovnih naslaga ili je sloj tla vrlo tanak i nekontinuiranog rasprostiranja ne postoje značajnije geokemijske karakteristike koje bi pogodovale zadržavanju onečišćenja. Na tim dijelovima specifična ranjivosti je jednaka prirodnoj ranjivosti i spada u klasu velike ranjivosti do vrlo velike u zonama privilegiranog površinskog otjecanja i u blizini ponora.

Kod stijena klasificiranih kao srednje i slabo propusne, udio glina je povećan što igra ulogu u zadržavanju onečišćenja i povećanju razine zaštite. Budući da se udio difuznog toka ne povećava značajnije, ipak se svrstavaju u visoku klasu specifične ranjivosti, a područja slabe propusnosti u klasu umjerene specifične ranjivosti.

Krška polja karakteriziraju debele naslage te znatan udio difuznog toka. Zbog toga dolazi do smanjenja klase ranjivosti u odnosu na prirodnu za sve vrste onečišćenja. Krška polja na karti specifične ranjivosti su u klasi visoke i umjerene ranjivosti osim u dijelovima terena dominantnog površinskog otjecanja koji su vrlo visoke ranjivosti.

Iako krška polja čine tek oko 3 % područja sliva Jadra i Žrnovnice s njih zbog pojačane ljudske aktivnosti (poljoprivreda – nitrati i arsen, promet i industrija – olovo i arsen), prijeti najveća opasnost od onečišćenja podzemnih voda poglavito pri hidrološki visokim vodama kada se javlja površinsko otjecanje prema ponorima i ponornim zonama. Transport arsena i olova

uglavnom je ovdje vezan za suspendirane krute čestice tla i sedimente polja (tzv. mutnoća), a nitrati se transportiraju u ionskoj formi. Uklanjanjem mutnoće iz vode jednostavno se mogu ukloniti i spomenuti elementi. Tijekom razdoblja kada na izvorima nema jako izražene mutnoće koncentracija arsena je daleko ispod vrijednosti MDK. Koncentracija nitrata u izvorskim vodama ispod je MDK vrijednosti za pitku vodu.

Na osnovu provedenih geokemijskih istraživanja potvrđeni su ciljevi i hipoteza doktorskog rada prema kojoj fizikalna, fizikalno - kemijska i kemijska svojstva tla, nezasićene i zasićene zone krškog vodonosnika kao i procesi vezani uz njih, svojstva pojedine vrste onečišćenja (arsena, olova i nitrata) te njihovo ponašanje u određenim geokemijskim uvjetima koji postoje u različitim dijelovima krškog vodonosnika mogu poslužiti prilagodbi težinskih faktora pri modeliranju specifične ranjivosti podzemnih voda. Pri tome su iznimno značajni rezultati modeliranja ionskih vrsta olova, arsena i nitrata korištenjem geokemijskog modela PHREEQC budući da direktno upućuju na formu, odnosno način transporta arsena i olova koji su pretežito vezani za suspendirane krute čestice tla i sedimenata polja i nitrata koji su migrabilni u ionskoj formi. Stoga se spomenuti onečišćivači u krškim podzemnim vodama mogu transportirati na velike udaljenosti bez značajne promjene.

Koraci koji su poduzeti u zadnjih desetak godina (izgradnja zatvorenog sustava odvodnje voda s JAC-a, izgradnja kolektora i laguna uz autocestu, kanalizacijske mreže na Dugopolju i pročistača otpadnih voda, uvažavanje zona sanitarne zaštite, određivanje posebno ranjivih područja, prijelaz na ekološko poljodjelstvo itd.) preduvjet su da se kvaliteta izvorskih voda Jadra i Žrnovnice postupno poboljša.

POPIS LITERATURE

OBJAVLJENI RADOVI

Andresson, A. (1979): Mercury in soils; in J. O. Nriagu (ed.): The Biogeochemistry of mercury in the environment. Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, Chapter 4, pp. 79-112. (u: Hooda, 2010)

APHA (American Public Health Association), American Water Works Association and Water Environment Federation (2005): Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed.. American Public Health Association, Washington, DC.

Appelo, C.A.J. & Potsma, D. (1993): Geochemistry, Groundwater and Pollution, 536 pp., Rotterdam, Balkema.

Beynen, P.V., Niedzielski, M. A., Bialkowska-Jelinska, E. & Matusick, J. (2012): Comparative study of specific groundwater vulnerability of a karst aquifer in central Florida. Applied Geography 32(2):868–877

Black, A. L. (1988): Toxic effects of cadmium in animals and man. In:Simpson, J., Curnow, W.J., et al. (Eds.), Cadmium Accumulation in Australian Agriculture Bureau of Rural Resources. ACT, Canberra, pp. 161–166.

Bogunović, M. & Bensa, A. (2005): Tla krša, temeljni čimbenik biljne proizvodnje. Hrvatski krš i gospodarski razvoj. Zbornik radova / Biondić, Božidar ; Božičević, Juraj (ur.). - Gospić/Zagreb : Centar za krš , 2005. 41-50

Bogunović, M., Vidaček, Ž., Husnjak, S., Bensa, A., Sraka, M. & Vrhovec, D. (2007): Vrjednovanje tala Splitko-dalmatinske županije za potrebe natapanja. Agronomski glasnik, 2, 103-118.

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

Brady, P.V. (1992): Silica surface chemistry at elevated temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 2941–2946. (u: Mustafa i dr., 2006)

Brown, C.E. (1998): Applied Multivariate Statistics in geohydrology and related sciences. Springer-Verlag., 248.

Bruemmer, G.W., Gerth, J. & Herms, U. (1986): Heavy metal species, mobility and availability in soils. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 149/4, 382–398 (u: Mermut i dr. 1996)

Canter, L.W. (1997): Nitrates in groundwater. CRC Press. London-New York_Washington, D.C.

Carter, M.R. & Gregorich, E.G. (eds.)(2008): Soil sampling and methods of analysis. Canadian Society of Soil Science, Taylor&Francis group, Boca Raton, 1224pp.

Daly, D., Dassargues, A., Drew, D., Dunne, S., Goldscheider, N., Neale, S., Popescu, I. C. & Zwahlen, F. (2002): Main concepts of the European Approach for (karst) groundwater vulnerability assessment and mapping. Hydrogeology Jurnal 10 (2), 340 – 345.

Davis, A.P. & Upadhyaya, M. (1996): Desorption of cadmium from getite (alpha-FeOOH). Water Res. 30, 1894–1904. (u: Mustafa i dr., 2006)

Delisle, C.E. & Schmidt, J.W. (1977): The effects of sulphur on water and aquatic life in Canada. In: Sulphur and its inorganic derivatives in the Canadian environment. Ottawa, Ontario, National Research Council of Canada (NRCC No. 15015)

Deutsch, W.J. (1997): Groundwater Geochemistry: Fundamentals and Applications to Contamination Lewis Publishers, New York.

Doerfliger, N., Jeannin, P.-Y. & Zwahlen, F. (1999): Water vulnerability assessmnet in karst environments: a new method of defining protection areas using a multi-attribute approach and GIS tools (EPIK method). Environmental Geology, 39 (2), 165-176.

Dudas, M.J. & Pawluk, S. (1990): Natural abundances and mineralogical partitoning of trace elements in selected Alberta soils. Can.J.Soil Sci. 60, 763-771.

Durn, G. (1999): Mineralogical and geochemical indicators of the polygenetic nature of terra rossa in Istria, Croatia. Geoderma, 91/1, 125-150.

Durn, G. (2003): Terra Rossa in the Mediterranean Region: Parent Materials, Composition and Origin. Geologia Croatica, 56, 83-100.

Dzombak, D. A. & Morel, F.M.M. (1990): Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide, Wiley, 416pp.

Farrah, H. & Pickering, W.F. (1978): The sorption of mercury species by clay minerals. *Water, Air, Soil Pollut.* 9, 23-31. (u: Hooda, 2010)

Facchinelli, A., Sacchi, E. & Mallen, L. (2001): Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils, Environmental Pollution 114, 313-324.

Fritz, F. (1979a): Hidrogeološke rajonizacije priobalnog krša Hrvatske u svjetlu novih saznanja. Geološki vjesnik, br. 31, 327-336, HGI, Zagreb.

Fritz, F. & Kapelj, J. (1998): Osnovna hidrogeološka karta Republike Hrvatske M 1:100 000, listovi Split i Primošten. HGI, Zagreb

Fuller, C.C., Davis, J.A. & Waychunas, G.A. (1993): Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. Geochimica et Cosmochimico Acta, Vol. 51. pp. 227l-2282.

Gardiner, D. T. & Miller, R. W. (2004): Soils in our environment, Pearson Education, New Jersey, 278 – 309.

Glasstone, S. & Lewis, D. (1960): Elements of Physical Chemistry. McMillan, London, 761pp.

Goldscheider, N. (2005): Karst groundwater vulnerability mapping - application of a new method in the Swabian Alb, Germany. Hydrogeology Journal, 13/4, 555-564.

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

Hem, J. D. (1985): Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, 3rd edition, Dept. of the Interior, U.S. Geological Survey, Reston, Alexandria, VA

Hirsch D. & Banin, A. (1990): Cadmium Speciation in Soil Solutions, Journal of Environmental Quality, 19/3, 366-372. (u: Mahmut et al., 1996)

Holmgren, G.G.S., Meyer, M.W., Chaney, R.L. & Daniels, R.B. (1993): Cadmium, lead, zinc, copper and nickel in agricultural soils of the United States of America. J. Environ. Qual.22, 335-348. (u: Mahmut et al., 1996)

Hooda, P. S.(ed.) (2010): Trace elements in soils. John Wiley & Sons, United Kingdom, 596pp.

Howard, J. L. & Sova, J. E. (1993): Sequentional extraction analysis of lead in Michigan roadside soils: Mobilisation in the vadose zone by deicing salts? Journal of soil contamination, 2(4), 1-18.

Huynh, T., Tong, A.R., Singh, B. & Kennedy, B.J. (2003): Cd substitution getites—a structural investigation by synchrotron X-ray diffraction. Clays Clay Miner. 51, 397–402.

Jevremović, M. (1959): Osnovna geološka, hidrogeološka i inženjerskogeološka karta lista Šibenik-4 i Split-3. Fond str.dok. Geozavod, Beograd.

Kabata-Pendias, A. (1980): Heavy metal sorption by clay minerals and oxides of iron and manganese. Mineral. Pollut., 11, 3-13. (u: Hooda, 2010).

Kennedy, V.C. & Zellweger G.W. (1974): Filter Pore-Size Effects on the Analysis of Al, Fe, Mn, and Ti in Water. Water Resour. Res. 10(4):785-790.

Komatina, M. (1967): Stratigrafski sastav i tektonski sklop Dalmacije. Memoires du Service Geologique et geofisique *15*, 1--77, Beograd.

Komatina, M. (1975): Hidrogeološke odlike slivova centralnodinarskog karsta. Rasprave Zavoda za geološka i geofizička istraživanja, Savezni geološki zavod Beograd, 1-105.

Korentajar, L., Stern, R. & Aggasi, M. (1993): Slope effect on cadmium load of eroded sediments and runoff water. J.Environ.Qual.22, 639-645. (u: Mermut i dr., 1996).

LaMoreaux P.E., Powell W.J. & Legrand H.E. (1997): Environmental and legal aspects of karst areas. Environmental Geology 29(1): 23-36

Lehoczky, E., Szabo, L., Horvath, S., Marth, P. & Szabados, I. (1998): Cadmium uptake by lettuce in different soils. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 29, 1903–1912.

Levačić, E. (1997): Osnove geokemije voda. Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet Varaždin, 232 str.

Levonmäki, M., Hartikaimen, H. & Kairesalo, T. (2006): Effect of organic amendment and plant roots on the solubility and mobilization of lead at a shooting range. J. Environ. Qual., 35, 1026-1031. (u: Hooda, 2010)

Loborec, J. (2013): Procjena rizika od onečišćenja podzemnih voda u kršu na području sliva izvora Jadra i Zrnovnice. Doktorski rad, Rudarsko – geološko – naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Lončarić, Z., Kadar, I., Jurković, Z., Kovačević, V., Popović, B. & Karalić, K. (2012): Teški metali od polja do stola. Proceedings. 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture. Opatija, Croatia, 14–23.

Ma, Q.L. & Rao, G.N. (1997): Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. J. Environ. Qual., 26, 259-264.

Magdalenić, A. (1971): Hidrogeologija sliva Cetine. Krš Jugoslavije 7/4.1-82.

Malvić, T. (2005): Kriging geostatistička interpolacijska metoda. 2.izdanje, 18pp

Manahan, S.E. (1994): Environmental Chemistry. Lewis Publishers. (u: Sraček i dr., 2004)

Margat, J. (1968): Vulnérabilité des nappes d'eau souterraine á la pollution. BRGM Pub lication 68 SGL 198 HYD, Orléans.

Marinčić, S., Korolija, B. & Majcen, Ž. (1976): Osnovna geološka karta 1:100.000, list Omiš i tumač. Inst. geol. istraž., Zagreb, Sav. geol. zavod, Beograd.

Marinčić, S., Korolija, B., Mamužić, P., Magaš, N., Majcen, Ž., Brkić, M. & Benček, Đ. (1977): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list Omiš, K 33-22, 5-51, Inst. geol. Istraž. Zagreb, Savezni geol. zavod, Beograd.

Marković, T., Miko, S., Kapelj, S., Buljan, R., Larva, O. & Peh, Z. (2006): Behaviour of metals and nutrients in soils and groundwater of a karst polje. Journal of Geochemical Exploration, 88, 124-129.

Martínez, C. E & Motto, H.L. (2000): Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. Environ. Pollut., 107, 153-158. (u Hooda, 2010)

Mason, R.P., Fitzgerald, W.F. & Morel, F.M.M. (1994): The biogeochemical cycling of elemental mercury: antropogenic influences; Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 3191-3198. (u: Hooda, 2010)

McBride, M.B. (1981): Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil; in J.F.Longeragan, A.D. Robson, R.D. Graham (eds), Copper in Soils and Plants, Academic Press, New York. (u: Hooda, 2010)

McBride, M.B. (1994): Environmental Soil Chemistry. Oxford Press, New York.

McKenzie, R.M. (1980): The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. Aust. J. Soil Res., 18, 61-73. (u Hooda, 2010)

Meers, E., Du Laing, G., Unamuno, V.G., Lesage, E., Tack, F.M.G. & Verloo, M.G. (2006): Water extractibility of heavy metals from soils: some pitfalls. Water Air Soil Pollut., 176, 21-35. (u Hooda, 2010).

Mermut, A.R., Jain, J.C., Song, L., Kerrich, R., Kozak, L. & Jana, S. (1996): Trace elements concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan, Canada. K.Environ.Qual.25, 845-853.

Miko, S., Halamić, J., Peh, Z. & Galović, L. (2001): Geochemical Baseline Mapping of Soils Developed on Diverse bedrock from Two Regions in Croatia. Geologia croatica, 54/1, 53-118.

Miko. S., Durn. G. & Prohić. E. (1999): Evaluation of terra rosa geochemical baselines from Croatian karst regions. Journal of Geochemical Exploration, 66, 173-182.

Mortenson. J.L. (1965): Partial extraction of organic matter. U: Methods of soil analysis, Part I, pp 1401-1407, (Black C.A., ed.), Madison, WI, Agronomy society of America. (u: Howard i Sova, 1993)

Mustafa, G., Rai, S.K. & Balwant, S. (2006): Desorption of cadmium from getite: Effects of pH, temperature and aging. Chemosphere, 64/5, 856–865.

Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F. & Wilson, S. (2006): Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000, Atmos. Environ., 40, 4048-4063. (u: Hooda, 2010).

Pansu M. & Gautheyrou J. (2006): Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and onorganic methods. Springer, Berlin, 99 pp.

Pierce, M.L. & Moore, C.B. (1982): Adsorption of Arsenite and Arsenate on Amorphous Iron Hydroxide. Water Research, 16, 1247-1253.

Prohić, E., Peh, Z. & Miko, S. (1995): Normalization and trace element contamination of soils in a karstic polje – an example from Sinjsko polje, Croatia. Geol. Croat., 48/1, 67-86.

Prohić, E., Peh, Z. & Miko, S. (1998): Geochemical characterization of a karst polje – an example from Sinjsko polje, Croatia. Environmental Geology, 33, 263-273.

Rajčić, K. (2015): Usporedba analize glavnih komponenti i faktorske analize. Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 73pp.

Reardon, J., Foreman, J.A., & Searcy, R.L., (1966): New reactants for the colorimetric determination of ammonia: *Clinical Chimica Acta*, v. 14, p. 403-405.

Singer, M. J. & Munis, D. N. (1987): Soil. An introduction, Macmillan Publishing Company, New York, p. 171 – 193.

Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, F. J. (1999): Fundamentals of analytical chemistry. New York: Saunders College Pub.

Soon Y.K. & Abboud, S. (1990): Trace elements in agricultural soils of northwestern Alberta. Can. J.Soil Sci.70, 277-288.

Sørensen, S. (1909): Enzymstudien II: Uber die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen, Biochem. Zeit, 21, 131-200.

Sparks, D.L. (1994): Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods (Soil Science Society of America Book Series, No. 5), American Society of Agronomy-Soil Science Society of America, 1264 str.

Sracek, O., Bhattacharya, P., Jacks, G., Gustafsson, J.-P. & Von Brömssen, M. (2004): Behaviour of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. Applied Geochemistry, 19, 169-180.

Stevenson, F.J. & Ardakani, M.S. (1972): Organic matter reactions involving micronutrients in soils. Micronutrients in Agriculture . Soil Sci.Soc.Am.Inc.Madison, Win., 74-114. (u: Soon & Abboud, 1990)

Stigliani, W.M. (1991): Chemical Time Bombs: Definition, Concepts, and Examples. IIASA Executive Report, January 1991.

Suk, H &, Kang-Kun, L., (1999): Characterization of a groundwater hydroghemical system through multivariate analysis: clustering into groundwater zones. Groundwater, 37/3, 358-366.

Swan, A.R.H. & Sandilands, M. (1995): Introduction to geological data analysis. Blackwell Science Ltd, 446 pp.

Štambuk - Giljanović, N. (2006a): Vode Dalmacije. Zavod za javno zdravstvo, Split, 588 str.

Štambuk - Giljanović, N. (2006b): The pollution load by nitrogen and phosphorus in the Jadro River, Environmental Monitoring and Assessment, December 2006, Volume 123, Issue 1, pp 13–30

Tessier, A, Campbell, P.G.C. & Bisson, M.(1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., 51, 844-851.

Thun, R., Hermann, R. & Knickmann, F. (1955): Die Untersuchung von Böden. Band I, Methodenbuches des Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungsund Forschungsanstalten. 3. Aufl., Neumann Verlag, Radebeul und Berlin

Udovičić, M., Baždarić, K., Bilić-Zulle, L. & Petrovečki, M. (2007): Što treba znati kada izračunavamo koeficijent korelacije? Biochemia Medica, 17/1, 1–138

Velić, I. & Vlahović, I. (2009): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300000, Hrvatski geološki institut, Zagreb, 141 str.

Vías, J.M., Andreo, B., Perles, M.J., Carrasco, F., Vadillo, I. & Jiménez, P. (2006): Proposed method for groundwater vulnerability mapping in carbonate (karstic) aquifers: the COP method. Hydrogeology Journal, 14, 912-925.

Vidaček, Ž., Bogunović, M., Husnjak, S., Sraka, M., Bensa, A. & Petošić, D. (2004): Tumač hidropedološke karte Republike Hrvatske, M 1:300 000. Zavod za pedologiju, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 33 str.

Voigt, D.E. & Brantley, S.L. (1996): Chemical fixation of arsenic in contaminated soils. Appl Geochem., 11, 633–43. (u: Hooda, 2010)

Vrba, J. & Zaporozec, A. (eds.)(1994): Guidebook on Mapping Groundwater Vulnerability. International Contributions to Hydrogeology (IAH), 16, 131p, Hanover.

Walsh, L. M., Sumner, M. E. & Keeney, D. R. (1977): Occurrence and Distribution of Arsenic in Soils and Plants. Environmental Health Perspectives, 19, 67-71,197

Wilson, M. A., Burt, R., Scheyer, J. M., Jenkins, A. B., Chiaretti, J. V. & Ulmer, M. G. (2008): Geochemistry in the modern soil survey program. Environ Monit Assess 139:151–171

Yaalon, D. H. (1997): Soils in the Mediterranean region: what makes them different? Catena 28, 1577-169.

Zall, D. M., Fisher, D. & Garner, M. Q. (1956): Photometric Determination of Chlorides in Water. Anal. Chem., 1956, 28 (11), pp 1665–1668

Zaninović, K., Gajić-Čapka, M., Perčec Tadić, M. et al. (2008): Klimatski atlas Hrvatske/Climate atlas of Croatia 1961-1990., 1971-2000. Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb, 200 pp.

Zwalen, F. (ed.) (2004): Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers. Final report - COST Action 620. European Commision – Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

TEHNIČKA IZVJEŠĆA I NEOBJAVLJENI RADOVI

Bonacci, O. & Roje-Bonacci, T. (1996): Određivanje biološkog minimuma rijeke Jadra – Studija. IV. Određivanje biološkog minimuma. Fond str. dok. Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Splitu.

Fritz, F. (1979b): Općina Split - Hidrogeološka studija. Fond str.dok. HGI, Zagreb, br. 191/79.

Fritz, F. & Bahun, S. (1960): Geološka, hidrogeološka, inženjerskogeološka istraživanja područja Dugo Polje. Fond str.dok.HGI Zagreb, br. 3262.

Fundurulja, D., Mužinić, M., Domanovac, T., Novak-Mujanović, S., Orašanin, R., Ćurko, S., Jurkić, I., Mayer, D., Dragičević, I., Bukvić, V., Kalambura, D. & Radalj, Ž. (2005): Studija utjecaja na okoliš Centra za gospodarenje otpadom Splitsko-dalmatinske županije u Lećevici. IPZ Uniprojekt MCF, Zagreb.

Geo-cad (2014): Izvorište Jadra i Žrnovnice Split, zone sanitarne zaštite.

HRN ISO 11466 (1995): Kakvoća tla - Ekstrakcija elemenata topljivih u zlatotopci

HRS CENISO/TS 17892-4 (2004): Geotehničko istraživanje i ispitivanje - Laboratorijsko ispitivanje tla - 4. dio: Određivanje granulometrijskog sastava

Kapelj, J. (1997): Jadranska autocesta – Dionica Šibenik - km 102+000 (sjeverna i južna varijanta), Konačna studija utjecaja na okolinu - Hidrogeološke značajke stijena. Fond str. dok. HGI br.24/97. Zagreb

Kapelj, J., Renić, A. & Kapelj, S. (1999): Jadranska autocesta – Dionica Prgomet - Dugopolje, Hidrogeološko koncepcijsko rješenje dispozicije kolničkih voda. Fond str. dok. HGI, br.30/99. Zagreb

Kapelj, J., Kapelj, S. & Terzić, J. (2001): Jadranska autocesta. Sektor Zadar-Split. Podsektor Šibenik-Split. Dionica Prgomet-Dugopolje. Stacionaža (km 108+237,70 do km 136+200,00) Hidrogeološki istražni radovi za potrebe odvodnje otpadnih voda. Fond str. dok. HGI, br. 006/01, Zagreb

Kapelj, S., Kapelj, J., Novosel, A. & Singer, D. (2001): Hidrogeološka istraživanja slivnog područja izvora Jadra i Žrnovnice - preliminarni izvještaj, I faza istraživanja. Fond str. dok. HGI, br. 42/01, Zagreb. (Fond str. dok. Vodovod i kanalizacija, Split)

Kapelj, S., Kapelj, J. & Singer, D. (2002): Hidrogeološka istraživanja slivnog područja izvora Jadro i Žrnovnica - II faza istraživanja, A) Hidrogeokemijska i izotopna istraživanja; B) Organizacija hidrogeološkog informatičkog sustava. Fond str. dok. HGI, br. 43/02, Zagreb. (Fond str. dok. Vodovod i kanalizacija, Split)

Kapelj, J., Kapelj, S. & Terzić, J. (2004): Jadranska autocesta. Sektor Split-Ploče. Podsektor Dugopolje-Zagvozd. Dionica Dugopolje-Bisko. HG istražni radovi za potrebe odvodnje otpadnih voda, Fond str. dok. HGI, br. 043/04, Zagreb.

Kapelj, J. & Kapelj, S. (2004): Trasiranje toka podzemne vode iz Colića ponora u Dugopolju - Hidrogeološka studija dispozicije oborinskih voda. Fond str. dok. Akvaprojekt, Split.

Kapelj, S., Kapelj, J., Biondić, R., Biondić, B., Kovač, I., Tušar, B., Prelogović, E., Marjanac, T., Andrić, M., Kovačić, D., Strelec, S. & Gazdek, M. (2006): Studija upravljanja vodama sliva Jadra i Žrnovnice – Prva faza studijsko istraživačkih radova EVV:1/2005. Hrvatske vode, Split.

Kapelj, S., Kapelj, J., Marjanac, T., Prelogović, E., Cvetko-Tešović, B., Biondić, B., Ivanković, T., Jukić, D. & Denić-Jukić, V. (2008): Studija upravljanja vodama sliva Jadra i Žrnovnice – Druga faza studijsko istraživačkih radova EVV:9/2007. Hrvatske vode, Split.

Kapelj, S., Kapelj, J., Dogančić, D., Loborec, J., Ivanković, T., Cvetko-Tešović, B. & Milanović, D. (2009): Studija upravljanja vodama sliva Jadra i Žrnovnice – Treća faza studijsko istraživačkih radova EVV:21/2008. Hrvatske vode, Split.

Kapelj, S., Kapelj, J., Dogančić, D. & Loborec, J. (2012): Studija upravljanja vodama sliva Jadra i Žrnovnice – Četvrta faza studijsko istraživačkih radova EVV:21/2008. Hrvatske vode, Split. Komatina, M. (1961): Tumač za osnovnu hidrogeološku kartu terena Kašteli-Omiš. Geozavod, Beograd.

Korbar, T., Fuček, L., Palenik, D., Matičec, D., Kuhta, M. & Stroj, A. (2006): Geološka i hidrogeološka istraživanja na području predložene lokacije Centra za gospodarenje otpadom Splitsko-dalmatinske Županije kod Lećevice. Fond str. dok HGI, br. 68/06, Zagreb.

Kvasnička, P. & Domitrović, D. (2007): Mehanika tla. Interna skripta. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 216 str.

Olujić, M., Vasiljević, R. & Burela, S. (2004): Elaborat o kompleksnim geoistraživanjima lokacije „Kladnjice“ - Lećevica, Kniga I i II, ECOINA, Zagreb.

Renić, A. (1992): Određivanje zona sanitarne zaštite crpilišta Studenci. Hrvatski geološki institut, Fond stručne dokumentacije. Zagreb.

Škorić, A. (1982): Praktikum iz pedologije, Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb.

Škorić, A. (1986): Postanak, razvoj i sustavatika tala. Fakultet Poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu. Zagreb.

ZAKONSKA REGULATIVA

Okvirna direktiva o vodama Europske unije (2000/60/EZ)

Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13; 141/13; 128/15)

Pravilnik o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta (NN, 66/11)

Pravilnik o izmjenama Pravilnika o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta (NN, 47/13)

Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN, 9/14)

Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN, 47/2008)

Prostorni plan općine Dugopolje (2004)

Hrvatske vode (2002): Vodnogospodarska osnova Republike Hrvatske

WEB

Anderson, N.P., Hart, J.M., Sullivan, D.M., Christensen, N.W., Horneck, D.A. & Pirelli, G.J. (2013): Applying Lime to Raise Soil pH for Crop Production (Western Oregon) URL: http://ir.library.oregonstate.edu/xmlui/bitstream/handle/1957/38531/em9057.pdf (14.03.2017)

Busman, L., Lamb, J., Randall, G., Rehm, G. & Schmitt, M. (2002): The nature of phosphorus in soils. URL: https://www.extension.umn.edu/agriculture/nutrient-management/phosphorus/the-nature-of-phosphorus. (26.03.2017)

http://web.env.auckland.ac.nz/our_research/karst/ (01.03.2017)

(https://denissinger.wordpress.com/2015/02/28/krski-oblici-reljefa/) (01.03.2017)

http://www.dalmacijanews.hr/clanak/s7bx-dugopolje-vrata-dalmatinske-zagore#/clanak/s7bx-dugopolje-vrata-dalmatinske-zagore (26.03.2017)

KONZERVATORSKI ELABORAT zaštite i obnove Dioklecijanovog akvedukta na lokaciji Brodarica-istok URL: http://www.dalkoning.hr/brodarica2004e.asp (17.03.2017)

www.dugopolje.hr (26.03.2017)

ILUSTRACIJE

POPIS SLIKA

Slika 1.1.1. Dugopolje i industrijska zona Podi (preuzeto sa: www.dugopolje.hr) 3
Slika 3.1.1. Dugopolje i industrijska zona Podi (preuzeto s www.dalmacijanews.hr) 7
Slika 3.1.2. Ostaci građevina iz rimskog doba. (preuzeto iz: KONZERVATORSKI ELABORAT zaštite i obnove Dioklecijanovog akvedukta na lokaciji Brodarica-istok) 9
Slika 3.1.3. Tunel akvadukta. (preuzeto iz: KONZERVATORSKI ELABORAT zaštite i obnove Dioklecijanovog akvedukta na lokaciji Brodarica-istok) 9
Slika 3.2.1. Pregledna geološka karta sliva Jadra i Žrnovnice (Kapelj S. et al., 2006) 13
Slika 3.2.2. Geološka karta istraživanog područja s ucrtanim točkama uzorkovanja 14
Slika 3.3.1. Hidrogeološke karakteristike promatranog područja (Loborec, 2013) 16
Slika 3.3.2. Duboko usječena dolina kod izvora Žrnovnica 17
Slika 3.3.3. Dugopolje – spušteni blok između dvaju reversnih rasjeda 18
Slika 3.4.1. Izvor Jadra i gornji tok 20
Slika 3.4.2. Hidrogeološka karta područja istraživanja (prema: Kapelj S. et al., 2006) 23
Slika 3.4.3. Shematski odnos pojedinih tipova pokrovnih i vodonosnih naslaga u slivu (prema: Kapelj S. et al. 2012) 24
Slika 3.5.1. Pedološka karta poljoprivrednog zemljišta Splitsko-dalmatinske županije (Bogunović et al., 2007) 26
Slika 4.1.1. Primjeri uzorkovanja tla 28
Slika 4.1.2. Raspored točaka uzorkovanja na dubini 0-20 cm - 1. horizont. 29
Slika 4.1.3. Raspored točaka uzorkovanja na dubini 20-40 cm – 2. horizont. 29
Slika 4.1.4. Raspored točaka uzorkovanja na dubini 40-60 cm – 3. horizont 30
Slika 4.1.5. Gospodarska zona u izgradnji 30
Slika 4.1.6. Lokacija bušotine Dugopolje (B-1) 31
Slika 4.1.7. Lokacija bušotine Gizdavac (B-3) 31
Slika 4.8.1 Shematski prikaz dijelova AAS uređaja 36
Slika 5.1.1. Raspodjela krških područja u Europi 43
Slika 5.1.2. Shematski prikaz krškog podzemlja 44
Slika 5.3.1. Prikaz određivanja O_s faktora (prema: Vias et al, 2006) 52
Slika 5.3.2. Prikaz određivanja O_L faktora (prema: Vias et al, 2006) 53
Slika 5.3.3. Prikaz određivanja O faktora (prema: Vias et al, 2006) 53
Slika 5.3.4. Prikaz određivanja C faktora za scenarij 1 (prema: Vias et al., 2006) 54

Slika 5.3.5. Prikaz određivanja C faktora za scenarij 2 (prema: Vias et al., 2006) 55
Slika 5.3.6. Prikaz klasifikacije C faktora (prema: Vias et al., 2006) 55
Slika 5.3.7. Prikaz određivanja P faktora (prema: Vias et al., 2006) 56
Slika 5.3.8. Prikaz određivanja COP indeksa i klasa ranjivosti (prema: Vias et al., 2006) 56
Slika 6.4.1. Izmjena amonij-iona s adsorbiranim kationima (Pansu & Gautheyrou, 2006). 60
Slika 6.5.1. Eh-pH dijagram arsenskih vrsta u sustavu As-O_2-H_2O na 25°C i p=1bar (Hooda, 2010). 65
Slika 7.1.1. Dendrogram geokemijskog afiniteta među pojedinim elementima u zlatotopci (Wardova metoda, 1-Pearson r) 76
Slika 7.1.2 Dijagram odnosa faktorskih opterećenja (projekcija prve i druge faktorske osi) – AQR kationa 77
Slika 7.1.3. Dendrogram geokemijskog afiniteta među pojedinim elementima u vodenom eluatu (Wardova metoda, 1-Pearson r) 78
Slika 7.1.4. Dijagram odnosa faktorskih opterećenja (projekcija prve i druge faktorske osi) – vodeni eluat kationa 79
Slika 7.1.5 Dijagram odnosa faktorskih opterećenja (projekcija prve i druge faktorske osi) – vodeni eluat kationa 79
Slika 7.1.6. Dendrogram geokemijskog afiniteta među anionima u vodenom eluatu 80
Slika 7.1.7. Dijagram odnosa faktorskih opterećenja (projekcija prve i druge faktorske osi) – vodeni eluat aniona 81
Slika 7.2.1. Usporedba udjela glinovite frakcije tla i koncentracije olova u uzorcima 82
Slika 7.2.2.Usporedba udjela glinovite komponente uzoraka tla, aluminija i željeza. 82
Slika 7.2.3. Dijagrami rasipanja za koncentracije aluminija izluženog u zlatotopci i udjela glina u uzorcima 1.i 2. profila. 83
Slika 7.2.4 Dijagrami odnosa koncentracija željeza izluženog u zlatotopci i udjela glina u uzorcima 1. i 2. profila. 83
Slika 7.2.5. pH_V vrijednost tla u 1. horizontu (0-20cm) 84
Slika 7.2.6. pH_{KCl} vrijednost tla u 1. horizontu (0-20cm) 85
Slika 7.2.7. Efekt soli u 1. horizontu (0-20cm) 85
Slika 7.2.8. Vrijednosti pH_V i pH_{KCl} za 1. i 2. profil u 1. horizontu (0-20cm) 86
Slika 7.2.9. Raspodjela pH vrijednosti duž profila bušotina 86
Slika 7.2.10.Kemijski pokazatelji kakvoće vode za Jadro, Žrnovnicu i bušotine B-1 i B-3 87
Slika 7.2.11. Raspodjela nitrata u 1. sloju tla (vodeni eluat) 88
Slika 7.2.12. Geokemijska karta amonij-iona u tlu 89

Slika 7.2.13. Dijagrami rasipanja udjela glina/DOC i koncentracije amonij iona 90
Slika 7.2.14. Geokemijska karta fosfata u tlu 90
Slika 7.2.15. Raspodjela nitratnog, amonij iona i fosfatnog iona duž profila bušotine. 91
Slika 7.2.16. Kemijski pokazatelji kakvoće vode za Jadro, Žrnovnicu, B-1 i B-3 92
Slika 7.2.17. Geokemijska karta sulfata u tlu 93
Slika 7.2.18. Raspodjela sulfata i klorida duž profila bušotina 93
Slika 7.2.19. Dijagram odnosa koncentracija sulfata mjerenih u vodenim eluatima i pH vrijednosti u uzorcima 1. profila. 94
Slika 7.2.20. Dijagram odnosa koncentracija sulfata mjerenih u vodenim eluatima i ΔpH vrijednosti u uzorcima 1. profila. 94
Slika 7.2.21. Dijagram odnosa koncentracija klorida mjerenih u vodenim eluatima i ΔpH vrijednosti u uzorcima 2. profila. 95
Slika 7.2.22. Geokemijska karta klorida u tlu. 95
Slika 7.2.23. Kapacitet kationske zamjene – 1. i 2. profil 96
Slika 7.2.24. Koncentracija organske tvari u vodenom eluatu tla. 97
Slika 7.2.25. Raspodjela aluminija u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 98
Slika 7.2.26. Raspodjela aluminija u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 99
Slika 7.2.27. Raspodjela aluminija u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 99
Slika 7.2.28. Raspodjela aluminija u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 100
Slika 7.2.29. Raspodjela aluminija u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 101
Slika 7.2.30. Raspodjela aluminija u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 101
Slika 7.2.31. Raspodjela arsena u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 102
Slika 7.2.32. Raspodjela arsena u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 103
Slika 7.2.33. Raspodjela arsena u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 103
Slika 7.2.34. Raspodjela arsena u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 104
Slika 7.2.35. Raspodjela arsena u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 104
Slika 7.2.36. Raspodjela arsena u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 105
Slika 7.2.37. Koncentracije arsena u uzorcima tla profila uz lokalnu cestu i autocestu (ekstrakcija zlatotopkom) 105
Slika 7.2.38. Dijagram rasipanja za ΔpH i koncentraciju arsena 106
Slika 7.2.39. Dijagram rasipanja koncentracija željeza i arsena za 1. profil – lokalna cesta 107
Slika 7.2.40. Dijagram rasipanja udjela glina i koncentracija arsena u 1. profilu – lokalna cesta 107
Slika 7.2.41. Dijagram rasipanja koncentracija željeza i arsena 107

Slika 7.2.42. Raspodjela arsena duž profila bušotina 108
Slika 7.2.43 Raspodjela kalcija u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 109
Slika 7.2.44. Raspodjela kalcija u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 109
Slika 7.2.45. Raspodjela kalcija u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 110
Slika 7.2.46 Raspodjela kalcija u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 110
Slika 7.2.47 Raspodjela kalcija u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 111
Slika 7.2.48. Raspodjela kalcija u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 111
Slika 7.2.49. Raspodjela kadmija u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 113
Slika 7.2.50 Raspodjela kadmija u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 113
Slika 7.2.51. Raspodjela kadmija u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 114
Slika 7.2.52. Raspodjela kadmija duž profila bušotine 114
Slika 7.2.53. Raspodjela kobalta u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom) 116
Slika 7.2.54. Raspodjela kobalta u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 116
Slika 7.2.55 Raspodjela kobalta u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 117
Slika 7.2.56. Raspodjela kobalta u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 117
Slika 7.2.57. Raspodjela kobalta u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 118
Slika 7.2.58 Raspodjela kobalta u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 118
Slika 7.2.59. Dijagram rasipanja koncentracija Al, Fe i Co. 119
Slika 7.2.60. Krom u tlu (ekstrakcija zlatotopkom) – 1. i 2. profil 120
Slika 7.2.61. Raspodjela kroma u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 120
Slika 7.2.62. Raspodjela kroma u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 121
Slika 7.2.63 Raspodjela kroma u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 121
Slika 7.2.64 Raspodjela bakra u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 122
Slika 7.2.65. Raspodjela bakra u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 123
Slika 7.2.66 Raspodjela bakra u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 123
Slika 7.2.67. Raspodjela bakra u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 124
Slika 7.2.68 Raspodjela bakra u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 124
Slika 7.2.69 Raspodjela bakra u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 125
Slika 7.2.70. Raspodjela bakra duž profila bušotina. 125
Slika 7.2.71. Raspodjela željeza u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 127
Slika 7.2.72. Raspodjela željeza u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 127
Slika 7.2.73. Raspodjela željeza u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 128
Slika 7.2.74. Raspodjela željeza u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 128
Slika 7.2.75. Raspodjela željeza u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 129

Slika 7.2.76. Raspodjela željeza u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 129
Slika 7.2.77. Raspodjela žive u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 130
Slika 7.2.78. Raspodjela žive u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 131
Slika 7.2.79. Raspodjela žive u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 131
Slika 7.2.80. Raspodjela žive duž bušotina 132
Slika 7.2.81. Raspodjela kalija u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 133
Slika 7.2.82. Raspodjela kalija u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 133
Slika 7.2.83. Raspodjela kalija u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 134
Slika 7.2.84. Raspodjela kalija u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 134
Slika 7.2.85. Raspodjela kalija u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 135
Slika 7.2.86. Raspodjela kalija u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 135
Slika 7.2.87. Dijagram rasipanja sadržaja glina i koncentracije kalija u uzorcima 1. profila - lokalna cesta 136
Slika 7.2.88. Dijagram rasipanja sadržaja glina i koncentracije kalija u uzorcima 2. profila - autocesta 136
Slika 7.2.89. Glavni kationi u vodama 137
Slika 7.2.90.Raspodjela magnezija u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 138
Slika 7.2.91 Raspodjela magnezija u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 138
Slika 7.2.92 Raspodjela magnezija u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 139
Slika 7.2.93 Raspodjela magnezija u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 139
Slika 7.2.94 Raspodjela magnezija u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 140
Slika 7.2.95 Raspodjela magnezija u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 140
Slika 7.2.96 Raspodjela mangana u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 141
Slika 7.2.97 Raspodjela mangana u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 142
Slika 7.2.98 Raspodjela mangana u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 142
Slika 7.2.99 Raspodjela mangana u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 143
Slika 7.2.100 Raspodjela mangana u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 143
Slika 7.2.101 Raspodjela mangana u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 144
Slika 7.2.102 Raspodjela natrija u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 145
Slika 7.2.103 Raspodjela natrija u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 145
Slika 7.2.104 Raspodjela natrija u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 146
Slika 7.2.105 Raspodjela natrija u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 146
Slika 7.2.106 Raspodjela natrija u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 147
Slika 7.2.107. Raspodjela natrija u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 147

Slika 7.2.108.Nikal i cink u tlu (ekstrakcija zlatotopkom) – 1. i 2. profil 148
Slika 7.2.109. Raspodjela nikla u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 149
Slika 7.2.110. Raspodjela nikla u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 149
Slika 7.2.111. Raspodjela nikla u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 150
Slika 7.2.112. Raspodjela nikla u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 150
Slika 7.2.113. Raspodjela nikla u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 151
Slika 7.2.114. Raspodjela nikla u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 151
Slika 7.2.115. Raspodjela nikla u bušotinama. 152
Slika 7.2.116. Nikal u vodama 152
Slika 7.2.117. Raspodjela olova u 1. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 153
Slika 7.2.118. Raspodjela olova u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 154
Slika 7.2.119. Raspodjela olova u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 154
Slika 7.2.120. Raspodjela olova u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 155
Slika 7.2.121. Raspodjela olova u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 155
Slika 7.2.122. Raspodjela olova u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 156
Slika 7.2.123. Raspodjela olova u bušotinama. 157
Slika 7.2.124. Dijagram rasipanja olova u ovisnosti o udaljenosti od prometnice (autocesta) 157
Slika 7.2.125. Dijagram rasipanja olova u ovisnosti o udaljenosti od prometnice (lokalna cesta) 158
Slika 7.2.126 Raspodjela cinka u 1.horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 159
Slika 7.2.127. Raspodjela cinka u 2. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 159
Slika 7.2.128. Raspodjela cinka u 3. horizontu tla (ekstrakcija zlatotopkom). 160
Slika 7.2.129. Raspodjela cinka u 1. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 160
Slika 7.2.130 Raspodjela cinka u 2. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 161
Slika 7.2.131 Raspodjela cinka u 3. horizontu tla (ekstrakcija vodom). 161
Slika 7.2.132. Cink u vodama 162
Slika 7.3.1 Prostorni raspored podfaktora O_S (Loborec, 2013) 163
Slika 7.3.2. Prostorni raspored podfaktora O_L (Loborec, 2013) 164
Slika 7.3.3. Faktor O - zaštitna uloga pokrovnih naslaga u uvjetima visokih podzemnih voda (Loborec, 2013). 164
Slika 7.3.4. Faktor O - zaštitna uloga pokrovnih naslaga u uvjetima visokih podzemnih voda za promatrano područje Dugopolja (Loborec, 2013). 165
Slika 7.3.5. Prikaz podfaktora dh (Loborec, 2013) 166

Slika 7.3.6 Prikaz podfaktora ds (Loborec, 2013) 166
Slika 7.3.7 Prikaz podfaktora sv za scenarij 1 (Loborec, 2013) 167
Slika 7.3.8. Prikaz podfaktora sf (Loborec, 2013) 168
Slika 7.3.9. Prikaz podfaktora sv za scenarij 2 (Loborec, 2013) 168
Slika 7.3.10. C karta – smanjenje zaštite vodonosnika uslijed uvjeta tečenja (Loborec, 2013) 169
Slika 7.3.11. C karta – smanjenje zaštite vodonosnika uslijed uvjeta tečenja za promatrano područje Dugopolja (Loborec, 2013) 169
Slika 7.3.12. P karta – smanjenje zaštite vodonosnika pod utjecajem oborina (Loborec, 2013) 170
Slika 7.3.13. P karta – smanjenje zaštite vodonosnika pod utjecajem oborina za promatrano područje Dugopolja (Loborec, 2013) 170
Slika 7.3.14. Karta prirodne ranjivosti vodonosnika dobivena COP metodom (Loborec, 2013) 171
Slika 7.3.15 Karta prirodne ranjivosti vodonosnika dobivena COP metodom za promatrano područje Dugopolja (Loborec, 2013) 172
Slika 7.4.1 Izbor onečišćenja i relevantnih procesa (Zwahlen, 2004). 174
Slika 7.4.2. Specifično zadržavanje nitrata 177
Slika 7.4.3 Specifično zadržavanje nitrata na području Dugopolja 178
Slika 7.4.4. Specifično zadržavanje olova 178
Slika 7.4.5. Specifično zadržavanje olova za promatrano područje Dugopolja 179
Slika 7.4.6. Specifično zadržavanje arsena 179
Slika 7.4.7. Specifično zadržavanje arsena za promatrano područje Dugopolja 180
Slika 7.4.8. Karta specifične ranjivosti za nitrate 181
Slika 7.4.9. Karta specifične ranjivosti za nitrate za područje istraživanja 181
Slika 7.4.10. Karta specifične ranjivosti za olovo 182
Slika 7.4.11. Karta specifične ranjivosti za olovo za područje istraživanja 182
Slika 7.4.12. Karta specifične ranjivosti za arsen 183
Slika 7.4.13. Karta specifične ranjivosti za arsen za područje istraživanja 183
Slika 7.4.14. Prikaz klasa specifičnog onečišćenja za pojedine vrste onečišćenja ovisno o tipovima pokrovnih naslaga 184

POPIS TABLICA

Tablica 3.5.1. Legenda kartiranih jedinica na Pedološkoj karti (Bogunović et al., 2007) 27
Tablica 4.11.1. Chadockova ljestvica 41
Tablica 6.1.1. Reakcije tla prema Thunu (Škorić, 1982) 57
Tablica 7.1.1. Faktorska opterećenja za elemente izlužene u vodenom eluatu tla 78
Tablica 7.1.2. Faktorska opterećenja za anione iz vodenih eluate tla 80
Tablica 7.2.1. Raspon vrijednosti CEC-a za pojedine minerale glina. 96
Tablica 7.3.1. Podfaktor O_s 163
Tablica 7.3.2. Prikaz klasa ranjivosti COP metode 171
Tablica 7.4.1 Raspon udjela difuznog toka s dodijeljenim maksimalnim vrijednostima indeksa specifičnog zadržavanja 176
Tablica 7.4.2 S faktor za pojedine onečišćivače po vrstama stijena 176
Tablica 7.4.3. Klasifikacija indeksa specifičnog zadržavanja 177
Tablica 7.4.4. Uvjeti granica klasa specifične ranjivosti podzemnih voda 184

POPIS PRILOGA

Tablica 1. Uzorci voda Jadra, Žrnovnice i bušotina Dugopolje (B-1) i Gizdavac (B-3) 210
Tablica 2. Uzorci voda Jadra, Žrnovnice i bušotina Dugopolje (B-1) i Gizdavac (B-3) 211
Tablica 3. Uzorci tla sa Dugopolje – vodeni eluat 212
Tablica 4. Uzorci tla sa Dugopolje – vodeni eluat 214
Tablica 5. Uzorci tla sa Dugopolja - zlatotopka 217
Tablica 6. Bušotina Gizdavac B-3 – vodeni eluat 220
Tablica 7. Bušotina Gizdavac B-3 - zlatotopka 220
Tablica 8. Bušotina Dugopolje B-1 – vodeni eluat 221
Tablica 9. Bušotina Dugopolje B-1 – vodeni eluat 221
Tablica 10. Bušotina Dugopolje B-1 - zlatotopka 221
Tablica 11. Granulometrijski sastav – 1. profil 222
Tablica 12. Granulometrijski sastav – 2. profil 222
Tablica 13. Korelacijska tablica za uzorke tla Dugopolja - vodeni eluat 223
Tablica 14. Korelacijska tablica za uzorke tla Dugopolja - zlatotopka 224
Tablica 15. Kemijske specije u vodenom eluatu tla 225
Tablica 16. Kemijske specije u vodi 229

PRILOZI

Tablica 7.4.1. Uzorci voda Jadra, Žrnovnice i bušotina Dugopolje (B-1) i Gizdavac (B-3)

UZORAK	pH	EC (µS/cm)	T (°C)	O_2 (mg/L)	NO_3^--N (mg/L)	NH_3-N (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	Cl- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	NO_2^--N (mg/L)
JA/28/04/11	7,32	399	13,7	4,0	0,6	0,02	10	16,1	0,09	<0,002
JA/13/05/11	7,56	368	12,9	9,8	0,5	0,04	8	11,3	0,18	<0,002
JA/27/05/11	7,68	395	13,2	8,8	0,6	0,02	13	18,3	0,16	<0,002
JA/10/06/11	7,42	414	13,2	8,5	0,5	0,06	4	23,0	0,03	<0,002
JA/28/06/11	7,64	429	13,8	8,5	0,5	0,01	15	17,6	0,08	<0,002
JA/11/07/11	7,59	437	14,4	9,7	0,5	0,01	15	25,0	0,17	<0,002
ZRN/28/04/11	7,93	368	12,7	5,9	0,3	0,03	11	11,4	0,18	<0,002
ZRN/13/05/11	7,96	349	12,8	11,0	0,2	0,04	6	10,2	0,16	<0,002
ZRN/26/05/11	8,09	350	13,1	9,7	0,3	0,05	8	10,4	0,16	<0,002
ZRN/09/06/11	8,08	360	13,1	9,9	0,2	0,04	<2	14,6	0,12	<0,002
ZRN/28/06/11	8,00	385	13,1	9,8	0,2	0,04	9	22,7	0,12	<0,002
ZRN/11/07/11	8,01	397	13,3	11,1	0,3	0,01	12	15,2	0,11	<0,002
B-1/29/04/11	7,41	432	13,8	6,6	6,3	0,15	<2	15,5	0,26	0,288
B-1/12/05/11	7,47	420	14,9	7,3	8,0	0,02	<2	12,9	0,17	0,016
B-1/26/05/11	7,46	434	14,5	8,8	8,4	<0,01	<2	10,2	0,23	0,030
B-1/09/06/11	7,55	433	14,7	7,9	8,4	0,04	<2	7,1	0,07	0,002
B-1/27/06/11	7,54	434	14,6	7,0	8,3	0,01	<2	8,0	0,14	0,005
B-1/11/07/11	7,56	447	14,2	8,0	8,4	0,03	<2	9,2	0,19	0,018
B-3/29/04/11	7,29	447	15,2	7,3	0,8	0,03	3	5,2	0,21	<0,002
B-3/12/05/11	7,28	463	14,2	7,0	0,7	0,02	2	5,0	0,13	<0,002
B-3/26/05/11	7,28	450	14,5	6,8	0,7	<0,01	3	4,7	0,15	<0,002
B-3/09/06/11	7,26	453	14,1	7,8	0,6	0,04	<2	4,5	0,10	<0,002
B-3/27/06/11	7,33	474	14,0	7,2	0,6	0,03	<2	3,7	0,23	<0,002
B-3/11/07/11	7,39	461	14,6	7,2	0,6	0,05	5	4,4	0,13	<0,002

Tablica 7.4.2. Uzorci voda Jadra, Žrnovnice i bušotina Dugopolje (B-1) i Gizdavac (B-3)

UZORAK	Al (mg/L)	As (µg/L)	Ca (mg/L)	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Hg (µg/L)	K (mg/L)	Mn (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)
JA/28/04/11	<0,045	2,792	82,74	0,114	0,100	<0,003	<0.0015	0,053	<0,009	0,770	0,028	6,08	4,897	0,131	0,114	0,044
JA/13/05/11	<0,045	2,546	78,26	0,093	0,136	<0,003	<0.0015	0,029	<0,009	0,518	0,026	4,75	3,849	0,089	0,098	0,039
JA/27/05/11	<0,045	1,872	87,32	0,057	0,118	<0,003	<0.0015	0,042	<0,009	0,661	0,030	6,50	6,389	0,082	0,184	0,031
JA/10/06/11	<0,045	1,533	94,55	0,014	0,098	<0,003	<0.0015	0,019	<0,009	0,780	0,023	7,00	8,334	0,132	0,157	0,037
JA/28/06/11	<0,045	2,365	82,21	0,025	0,112	<0,003	<0.0015	0,030	<0,009	0,572	0,021	6,53	10,440	0,094	0,072	0,031
JA/11/07/11	<0,045	2,550	70,94	0,083	0,113	<0,003	<0.0015	0,015	<0,009	1,122	0,032	7,35	13,720	0,135	0,141	0,034
ZRN/28/04/11	<0,045	1,883	86,72	0,014	0,104	<0,003	<0.0015	0,036	<0,009	0,543	0,035	5,20	4,593	0,121	0,199	0,030
ZRN/13/05/11	<0,045	1,448	69,01	0,129	0,107	<0,003	<0.0015	0,022	<0,009	0,338	0,032	4,22	4,016	0,122	0,203	0,022
ZRN/26/05/11	<0,045	8,666	72,70	0,082	0,109	<0,003	<0.0015	0,018	<0,009	0,363	0,034	4,22	4,571	0,143	0,193	0,020
ZRN/09/06/11	<0,045	1,382	74,48	0,042	0,115	<0,003	<0.0015	0,034	<0,009	0,577	0,037	5,17	6,569	0,128	0,254	0,021
ZRN/28/06/11	<0,045	1,343	97,82	0,080	0,114	<0,003	<0.0015	0,013	<0,009	0,423	0,040	6,34	8,022	0,122	0,203	0,014
ZRN/11/07/11	<0,045	0,846	71,52	0,403	0,106	<0,003	<0.0015	0,016	<0,009	0,468	0,044	6,41	10,700	0,150	0,193	0,022
B-1/29/04/11	<0,045	0,712	76,05	0,155	0,108	<0,003	<0.0015	0,040	<0,009	9,605	0,035	3,36	14,890	0,148	0,267	0,027
B-1/12/05/11	<0,045	1,445	85,53	0,080	0,114	<0,003	<0.0015	0,007	<0,009	3,826	0,023	2,47	5,593	0,149	0,128	0,006
B-1/26/05/11	<0,045	1,330	104,70	0,106	0,126	<0,003	<0.0015	0,034	<0,009	2,895	0,015	2,71	4,218	0,139	0,184	0,018
B-1/09/06/11	<0,045	0,801	86,64	0,129	0,103	<0,003	<0.0015	0,006	<0,009	2,853	0,045	3,00	4,154	0,156	0,231	0,020
B-1/27/06/11	<0,045	0,941	85,60	0,082	0,111	<0,003	<0.0015	0,035	<0,009	2,660	0,047	2,92	3,951	0,141	0,181	0,022
B-1/11/07/11	<0,045	0,910	107,60	0,042	0,117	<0,003	<0.0015	0,025	<0,009	2,665	0,023	2,45	3,745	0,143	0,276	0,020
B-3/29/04/11	<0,045	0,563	91,58	0,080	0,122	<0,003	<0.0015	0,024	<0,009	0,863	0,026	8,43	2,625	0,153	0,199	0,043
B-3/12/05/11	<0,045	0,633	73,43	0,056	0,097	<0,003	<0.0015	0,009	<0,009	0,899	0,035	6,07	2,698	0,130	0,258	0,006
B-3/26/05/11	<0,045	0,718	85,70	0,075	0,124	<0,003	<0.0015	0,048	<0,009	0,902	0,031	7,68	2,657	0,143	0,371	0,024
B-3/09/06/11	<0,045	1,078	102,54	0,095	0,128	<0,003	<0.0015	0,030	<0,009	0,823	0,017	7,22	2,615	0,132	0,428	0,038
B-3/27/06/11	<0,045	1,140	85,50	0,077	0,124	<0,003	<0.0015	0,033	<0,009	0,993	0,036	7,01	2,842	0,141	0,263	0,072
B-3/11/07/11	<0,045	1,373	106,96	0,010	0,141	<0,003	<0.0015	0,029	<0,009	0,755	0,025	7,80	2,574	0,141	0,394	0,024

Tablica 7.4.3. Uzorci tla sa Dugopolja – vodeni eluat

UZORAK	pH_v	pH_{KCl}	ΔpH	DOC (mg/kg)	NO_3^--N (mg/kg)	NH_3-N (mg/kg)	SO_4^{2-} (mg/kg)	PO_4^{2-} (mg/kg)	Cl^- (mg/kg)
D-1	6,44	4,99	-1,45	66,30	<0,1	0,65	135	2,50	0,30
D-1/B	6,72	5,03	-1,69	22,79	<0,1	0,90	105	2,80	7,10
D-1/C	6,65	5,1	-1,55	37,29	<0,1	0,50	0	2,55	0,00
D-2	6,05	5,09	-0,96	49,66	<0,1	0,50	55	5,90	10,30
D-2/B	6,46	5,31	-1,15	62,45	<0,1	0,70	80	3,35	11,20
D-2/C	7,26	5,64	-1,62	26,63	<0,1	0,30	10	1,50	5,50
D-3	7,62	7,21	-0,41	22,51	<0,1	0,25	10	2,45	1,50
D-3/B	8,03	7,39	-0,64	56,45	<0,1	0,05	10	0,45	4,30
D-4	7,12	5,98	-1,14	57,70	<0,1	0,50	40	4,15	6,60
D-4/B	7,32	6,15	-1,17	72,20	<0,1	0,95	0	3,95	1,80
D-4/C	7,63	5,81	-1,82	12,53	<0,1	0,90	<2	4,10	19,40
D-5	7,18	7,34	0,16	45,73	5,00	0,30	<2	2,85	3,80
D-6	7,78	7,06	-0,72	10,57	<0,1	0,50	<2	1,95	4,80
D-6/B	7,41	7,05	-0,36	14,98	0,50	<0,01	<2	0,45	6,10
D-6/C	7,58	6,9	-0,68	10,64	0,00	0,10	<2	0,75	8,80
D-7	7,04	6,74	-0,3	70,65	18,50	1,15	20	1,25	4,60
D-8	6,58	6,01	-0,57	32,13	<0,1	0,35	65	5,20	7,80
D-8/B	6,91	6,08	-0,83	25,08	<0,1	0,95	65	3,00	12,50
D-8/C	6,83	5,99	-0,84	48,35	<0,1	1,10	600	2,65	10,40
D-9	7,09	5,82	-1,27	22,85	<0,1	0,25	45	1,25	8,20
D-10	7,49	6,81	-0,68	69,85	7,50	0,10	<2	0,20	25,00
D-11	7,24	6,47	-0,77	122,75	26,50	0,70	5	0,50	32,00
D-12	6,7	5,78	-0,92	56,40	<0,1	1,10	20	0,25	29,00
D-13	6,75	6,81	0,06	114,00	<0,1	2,15	<2	0,30	30,00
D-14	6,89	5,83	-1,06	42,51	0,00	0,15	15	0,10	41,00
D-15	8,02	7,24	-0,78	25,42	3,00	0,00	<2	0,17	27,00
D-16	8,19	7,23	-0,96	11,64	0,50	0,15	<2	1,00	10,00
D-17	7,31	6,68	-0,63	76,75	<0,1	0,15	<2	1,40	23,00
D-18	6,94	6,54	-0,4	103,55	<0,1	0,30	15	1,15	27,00
D-19	7,5	6,59	-0,91	58,90	<0,1	0,55	<2	1,35	15,00
D-20	7,42	6,61	-0,81	55,75	<0,1	0,45	25	0,60	10,50
D-21	7,57	7,28	-0,29	49,23	6,00	0,75	5	6,45	18,00
D-22	7,46	6,24	-1,22	53,70	3,00	0,55	<2	1,60	42,00
D-23	7,43	6,94	-0,49	127,55	<0,1	2,75	20	0,95	35,00
D-24	6,96	6,35	-0,61	45,17	<0,1	0,50	35	0,40	38,00
D-24/B	7,39	5,98	-1,41	31,26	1,00	0,45	25	1,30	25,00
D-24/C	7,43	6,36	-1,07	34,32	<0,1	0,55	30	0,75	21,00
D-25	6,96	6,42	-0,54	141,40	2,50	0,30	<2	0,10	35,00
D-26	6,44	5,69	-0,75	58,30	5,00	0,20	<2	1,60	37,00
D-26/B	6,83	5,63	-1,2	42,19	1,80	0,90	<2	<0,02	24,00
D-27	6,81	6,73	-0,08	49,72	<0,1	1,50	30	<0,02	31,00
D-28	6,99	6,37	-0,62	34,06	<0,1	1,20	20	1,40	25,50
D-28/B	7,15	6,16	-0,99	28,09	2,40	1,55	<2	1,55	21,50
D-29	6,32	5,41	-0,91	150,90	<0,1	3,75	10	0,55	27,00
D-30	6,78	6,33	-0,45	48,96	0,50	0,65	30	<0,02	30,50
D-31	6,86	6,04	-0,82	39,36	<0,1	1,30	30	0,25	40,00
D-32	7,29	6,33	-0,96	68,20	<0,1	1,20	20	0,20	22,50
D-33	7,45	6,97	-0,48	30,44	<0,1	1,35	25	<0,02	9,00
D-34	6,82	6,48	-0,34	44,74	<0,1	1,25	30	0,40	50,00
D-35	6,82	6,65	-0,17	75,40	2,00	2,40	<2	<0,02	17,50
D-36	6,92	6,16	-0,76	44,91	0,50	1,00	20	0,70	40,50

UZORAK	pH_v	pH_{KCl}	ΔpH	DOC (mg/kg)	NO_3^--N (mg/kg)	NH_3-N (mg/kg)	SO_4^{2-} (mg/kg)	PO_4^{2-} (mg/kg)	Cl^- (mg/kg)
D-36/B	6,74	6,21	-0,53	26,00	0,75	1,20	10	0,40	31,00
D-37	6,88	6,43	-0,45	146,00	1,00	1,90	0	0,15	39,00
D-37/B	6,73	5,94	-0,79	43,48	<0,1	1,50	30	0,75	48,50
D-38	6,89	5,79	-1,1	48,29	<0,1	3,25	15	0,95	77,00
D-38/B	7,01	6	-1,01	80,10	<0,1	3,00	15	1,00	65,00
D-38/C	6,87	5,84	-1,03	45,07	<0,1	3,75	20	1,10	60,50
D-39	6,56	6,31	-0,25	140,30	14,50	0,10	<2	1,05	17,00
D-40	7,26	6,6	-0,66	64,15	16,00	2,25	25	0,25	30,00
D-41	6,46	5,59	-0,87	55,30	4,50	2,25	55	0,35	12,00
D-41/B	6,83	5,56	-1,27	34,32	<0,1	1,75	40	0,30	15,50
D-41/C	6,69	5,43	-1,26	49,36	<0,1	2,35	30	0,20	18,00
D-42	6,56	5,59	-0,97	103,35	2,50	2,50	10	0,20	24,00
D-43	7,39	7,24	-0,15	145,90	2,50	2,00	15	0,10	14,00
D-44	7,6	6,77	-0,83	174,90	8,00	2,20	10	0,65	14,50
D-44/B	7,66	6,7	-0,96	110,90	<0,1	1,15	60	0,70	29,50
D-45	7,57	6,74	-0,83	103,90	<0,1	1,70	40	0,80	33,00
D-46	7,18	6,09	-1,09	102,30	3,00	0,70	20	0,30	26,00
D-46/B	7,31	5,91	-1,4	81,75	1,50	0,60	55	0,50	42,50
D-47	7,26	6,74	-0,52	133,55	1,50	3,50	<2	0,50	13,00
D-47/B	7,28	6,78	-0,5	89,95	2,50	1,00	10	0,55	17,50
D-48	6,86	6,28	-0,58	303,65	4,50	2,50	5	0,55	14,50
D-49	6,88	6	-0,88	180,40	1,50	1,00	15	0,70	20,50
D-50	7,07	5,92	-1,15	70,50	<0,1	7,00	45	0,60	21,50
D-51	6,9	6,16	-0,74	201,35	<0,1	0,60	135	0,60	22,50
D-42/B	6,71	5,46	-1,25	69,60	0,50	1,00	25	0,75	28,50
D-52	6,92	6,08	-0,84	45,89	<0,1	14,50	105	13,00	44,50
D-53	6,41	5,54	-0,87	42,80	6,00	2,50	60	0,80	23,50

Tablica 7.4.4. Uzorci tla sa Dugopolje – vodeni eluat

UZORAK	Al (mg/kg)	As (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Cd (µg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Hg (µg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Na (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
D-1	3,068	0,0402	6,88	<0,002	0,143	<0,003	0,030	0,788	<0,009	1,61	1,443	0,293	5,060	0,273	0,440	0,126
D-1/B	6,663	0,0024	3,22	<0,002	0,160	<0,003	0,030	0,225	<0,009	1,41	0,813	0,083	4,920	0,293	0,510	0,056
D-1/C	3,393	0,0019	7,77	<0,002	0,130	<0,003	0,035	0,180	<0,009	1,16	0,880	0,125	4,630	0,295	0,495	0,079
D-2	8,873	0,0215	16,73	<0,002	0,125	<0,003	0,100	1,955	<0,009	8,61	2,463	0,140	4,630	0,095	0,638	0,210
D-2/B	11,465	0,0120	11,40	<0,002	0,150	<0,003	0,058	1,613	<0,009	2,09	1,933	0,065	4,410	0,050	0,673	0,103
D-2/C	2,893	0,0191	65,99	<0,002	0,218	<0,003	0,038	1,670	<0,009	1,29	3,375	0,065	5,113	0,088	0,700	0,062
D-3	<0,045	0,0064	72,86	<0,002	0,175	<0,003	0,068	0,215	<0,009	8,93	2,508	0,068	5,395	0,035	0,730	0,121
D-3/B	<0,045	0,0044	75,40	<0,002	0,145	<0,003	0,070	0,178	<0,009	7,54	2,420	0,063	4,340	0,215	0,733	0,152
D-4	1,723	0,0130	9,15	<0,002	0,168	<0,003	0,093	3,608	<0,009	8,99	2,700	0,095	3,625	0,060	0,808	0,108
D-4/B	<0,045	0,0064	20,01	<0,002	0,158	<0,003	0,043	0,203	<0,009	3,93	2,605	0,073	4,000	0,103	0,283	0,057
D-4/C	<0,045	0,0048	10,87	<0,002	0,173	<0,003	0,030	0,790	<0,009	2,08	1,608	0,068	3,045	0,090	0,185	0,075
D-5	<0,045	0,0091	79,99	<0,002	0,173	<0,003	0,173	0,383	<0,009	12,79	4,275	0,080	3,545	0,100	0,858	0,161
D-6	<0,045	0,0032	49,86	<0,002	0,215	<0,003	0,058	0,168	<0,009	2,94	2,255	0,078	4,195	0,125	0,923	0,124
D-6/B	<0,045	0,0032	61,98	<0,002	0,168	<0,003	0,058	0,210	<0,009	2,36	2,403	0,080	4,120	0,145	0,888	0,074
D-6/C	<0,045	0,0016	43,64	<0,002	0,160	<0,003	0,040	2,075	<0,009	2,17	2,318	0,088	4,010	0,175	0,935	0,111
D-7	<0,045	0,0074	74,46	<0,002	0,178	<0,003	0,095	1,498	<0,009	12,48	5,213	0,108	4,450	0,155	0,943	0,160
D-8	<0,045	0,0077	27,13	<0,002	0,170	<0,003	0,050	1,190	<0,009	8,85	3,490	0,103	4,390	0,140	0,198	0,071
D-8/B	6,960	0,0027	16,53	<0,002	0,155	<0,003	0,053	6,750	<0,009	2,20	2,255	0,138	3,480	0,248	0,208	0,054
D-8/C	<0,045	0,0020	16,50	<0,002	0,115	<0,003	0,033	0,828	<0,009	1,58	2,070	0,160	4,005	0,158	0,298	0,102
D-9	<0,045	0,0056	20,51	<0,002	0,173	<0,003	0,040	1,268	<0,009	1,36	2,020	0,190	4,455	0,158	0,205	0,093
D-10	<0,045	0,0043	62,23	<0,002	0,288	<0,003	<0,0015	0,445	<0,009	2,22	4,443	0,138	5,425	0,270	<0,015	0,195
D-11	<0,045	0,0076	52,12	<0,002	0,285	<0,003	<0,0015	0,153	<0,009	1,35	3,813	0,163	5,325	0,243	<0,015	0,085
D-12	<0,045	0,0336	68,21	<0,002	0,313	<0,003	<0,0015	5,375	<0,009	1,56	3,880	3,963	4,756	0,260	<0,015	0,045
D-13	<0,045	0,0217	54,14	<0,002	0,303	<0,003	<0,0015	3,905	<0,009	1,21	3,463	1,213	4,625	0,353	<0,015	0,050
D-14	<0,045	0,0017	76,46	<0,002	0,283	<0,003	<0,0015	0,805	<0,009	1,68	3,933	0,783	4,566	0,273	<0,015	0,055
D-15	<0,045	0,0024	34,31	<0,002	0,268	<0,003	<0,0015	<0,005	<0,009	2,42	2,975	0,170	4,045	0,173	<0,015	0,038
D-16	<0,045	0,0007	71,22	<0,002	0,235	<0,003	<0,0015	0,135	<0,009	1,88	4,508	0,168	4,545	0,288	<0,015	0,058
D-17	<0,045	0,0048	56,28	<0,002	0,405	<0,003	<0,0015	<0,005	<0,009	1,79	4,420	<0,0015	5,195	0,298	<0,015	0,053
D-18	<0,045	0,0043	66,24	<0,002	0,263	<0,003	<0,0015	0,980	<0,009	2,33	3,700	0,200	4,120	0,340	<0,015	0,040
D-19	<0,045	0,0037	49,00	<0,002	0,220	<0,003	<0,0015	0,228	<0,009	3,14	3,605	<0,0015	4,310	0,188	<0,015	0,055
D-20	<0,045	0,0030	32,49	<0,002	0,200	<0,003	<0,0015	0,190	<0,009	4,55	4,608	0,025	4,421	0,270	<0,015	0,180
D-21	<0,045	0,0085	57,42	<0,002	0,255	<0,003	<0,0015	0,178	<0,009	3,01	4,375	<0,0015	4,193	0,283	<0,015	0,178

D-22	<0,045	0,0021	49,78	<0,002	0,215	<0,003	<0,0015	0,883	<0,009	2,13	4,255	0,005	3,578	0,270	<0,015	0,080
D-23	<0,045	0,0032	47,48	<0,002	0,225	<0,003	<0,0015	0,238	<0,009	1,25	4,403	0,003	4,225	0,265	<0,015	0,183
D-24	<0,045	0,0063	72,21	<0,002	0,198	<0,003	<0,0015	0,868	<0,009	2,92	3,318	0,408	4,013	0,285	<0,015	0,045
D-24/B	<0,045	0,0015	74,14	<0,002	0,228	<0,003	<0,0015	0,558	<0,009	2,23	3,283	0,155	5,113	0,230	<0,015	0,038
D-24/C	<0,045	0,0033	86,49	<0,002	0,255	<0,003	<0,0015	0,085	<0,009	2,18	3,490	0,035	5,395	0,220	<0,015	0,053
D-25	<0,045	0,0055	84,31	<0,002	0,230	<0,003	<0,0015	0,895	<0,009	4,22	2,783	0,165	4,340	0,330	<0,015	0,120
D-26	<0,045	0,0036	91,98	<0,002	0,250	<0,003	<0,0015	2,233	<0,009	1,63	4,207	0,670	3,625	0,218	<0,015	0,103
D-26/B	<0,045	0,0012	87,16	<0,002	0,215	<0,003	<0,0015	1,690	<0,009	1,43	4,820	0,098	4,328	0,183	<0,015	0,053
D-27	<0,045	0,0047	91,93	<0,002	0,200	<0,003	<0,0015	<0,005	<0,009	1,18	4,288	0,055	3,045	0,298	<0,015	0,093
D-28	<0,045	0,0029	86,79	<0,002	0,273	<0,003	<0,0015	0,098	<0,009	5,22	4,388	0,110	4,542	0,230	<0,015	0,045
D-28/B	<0,045	0,0006	97,08	<0,002	0,225	<0,003	<0,0015	0,833	<0,009	2,09	4,213	0,073	4,227	0,253	<0,015	0,165
D-29	<0,045	0,0078	107,26	<0,002	0,260	<0,003	<0,0015	<0,005	<0,009	1,25	3,975	0,038	4,130	0,303	<0,015	0,595
D-30	<0,045	0,0083	114,22	<0,002	0,258	<0,003	<0,0015	1,235	<0,009	2,45	5,255	0,125	3,901	0,205	<0,015	0,053
D-31	<0,045	0,0015	157,48	<0,002	0,253	<0,003	<0,0015	0,665	<0,009	4,22	4,838	0,200	4,760	0,225	<0,015	0,245
D-32	<0,045	0,0033	158,21	<0,002	0,230	<0,003	<0,0015	0,695	<0,009	8,99	4,228	0,118	4,390	0,218	<0,015	0,060
D-33	<0,045	0,0015	154,26	<0,002	0,275	<0,003	<0,0015	0,035	<0,009	3,93	4,028	0,055	3,480	0,338	<0,015	0,353
D-34	<0,045	0,0017	96,49	<0,002	0,225	<0,003	<0,0015	<0,005	<0,009	1,61	3,163	0,083	4,005	0,243	<0,015	0,123
D-35	<0,045	0,0025	80,31	<0,002	0,240	<0,003	<0,0015	1,253	<0,009	1,41	5,175	0,088	4,455	0,285	<0,015	0,200
D-36	<0,045	0,0032	99,98	<0,002	0,215	<0,003	<0,0015	0,503	<0,009	1,16	4,526	0,175	4,000	0,195	<0,015	0,055
D-36/B	<0,045	0,0009	95,38	<0,002	0,258	<0,003	<0,0015	1,078	<0,009	1,21	3,100	0,095	3,045	0,220	<0,015	0,055
D-37	<0,045	0,0064	81,93	<0,002	0,233	<0,003	<0,0015	0,148	<0,009	2,09	4,488	0,053	3,545	0,258	<0,015	0,310
D-37/B	<0,045	0,0010	59,11	<0,002	0,195	<0,003	<0,0015	0,258	<0,009	1,39	4,388	0,070	4,224	0,135	<0,015	0,048
D-38	<0,045	0,0028	97,23	<0,002	0,193	<0,003	<0,0015	0,068	<0,009	2,52	4,801	0,100	4,338	0,158	<0,015	0,043
D-38/B	<0,045	0,0021	97,24	<0,002	0,228	<0,003	<0,0015	0,593	<0,009	1,23	5,375	0,118	3,854	0,130	<0,015	0,035
D-38/C	<0,045	0,0030	127,65	<0,002	0,273	<0,003	<0,0015	0,548	<0,009	1,22	4,125	0,283	3,645	0,158	<0,015	0,068
D-39	<0,045	0,0045	157,29	<0,002	0,203	<0,003	<0,0015	0,468	<0,009	3,13	3,908	0,305	3,345	0,240	<0,015	0,143
D-40	<0,045	0,0007	152,21	<0,002	0,228	<0,003	<0,0015	0,128	<0,009	2,08	3,888	0,100	4,246	0,220	<0,015	0,035
D-41	<0,045	0,0001	214,12	<0,002	0,215	<0,003	<0,0015	<0,005	<0,009	2,79	5,338	0,123	4,120	0,245	<0,015	0,055
D-41/B	<0,045	0,0001	166,21	<0,002	0,243	<0,003	<0,0015	<0,005	<0,009	2,14	6,363	0,170	5,010	0,235	<0,015	0,025
D-41/C	<0,045	0,0001	240,31	<0,002	0,235	<0,003	<0,0015	0,123	<0,009	2,36	6,275	0,070	4,950	0,208	<0,015	0,053
D-42	<0,045	0,0001	171,28	<0,002	0,265	<0,003	<0,0015	0,363	<0,009	2,17	4,708	0,045	5,235	0,190	<0,015	0,043
D-42/B	<0,045	0,0000	170,38	<0,002	0,250	<0,003	<0,0015	<0,005	<0,009	1,48	6,258	0,288	5,861	<0,006	0,050	0,05
D-43	<0,045	0,0042	114,78	<0,002	0,110	<0,003	0,075	2,910	<0,009	3,34	5,488	0,145	6,225	0,155	0,343	0,695
D-44	3,44	0,0053	57,48	<0,002	0,113	<0,003	0,045	3,303	<0,009	1,94	5,388	0,36	8,475	0,160	0,313	0,544
D-44/B	<0,045	0,0027	52,21	<0,002	0,110	<0,003	0,040	3,638	<0,009	0,99	4,213	0,1075	6,600	0,113	0,290	0,535

D-45	2,025	0,0042	54,14	<0,002	0,138	<0,003	0,038	2,935	<0,009	1,93	4,375	0,0625	5,650	0,118	0,248	0,490
D-46	<0,045	0,0017	66,49	<0,002	0,153	<0,003	0,028	2,938	<0,009	1,09	5,975	0,46	8,875	0,080	0,248	0,656
D-46/B	<0,045	0,0006	40,31	<0,002	0,113	<0,003	0,030	3,025	<0,009	0,99	3,838	0,12	6,900	0,120	0,360	0,712
D-47	<0,045	0,0029	71,98	<0,002	0,160	<0,003	0,040	3,033	<0,009	1,66	4,888	0,135	8,213	0,130	0,253	0,574
D-47/B	<0,045	0,0009	70,38	<0,002	0,145	<0,003	0,038	3,025	<0,009	0,98	4,338	0,1025	6,250	0,145	0,273	0,538
D-48	<0,045	0,0033	81,93	<0,002	0,165	<0,003	0,058	3,265	<0,009	2,19	6,163	0,305	7,263	0,120	0,263	0,692
D-49	8,83	0,0056	59,29	<0,002	0,133	<0,003	0,058	9,508	<0,009	3,02	7,175	0,49	8,263	0,168	0,228	0,707
D-50	3,325	0,0031	37,08	<0,002	0,163	<0,003	0,100	3,478	<0,009	0,84	4,100	0,19	5,750	0,155	0,265	0,480
D-51	<0,045	0,0059	67,44	<0,002	0,180	<0,003	0,045	3,453	<0,009	1,90	6,300	0,755	9,238	0,155	0,175	0,522
D-52	<0,045	0,0004	31,93	<0,002	0,255	<0,003	<0,0015	<0,005	<0,009	2,85	2,24	0,253	4,238	<0,006	0,050	0,05
D-53	<0,045	0,0006	49,29	<0,002	0,260	<0,003	<0,0015	1,208	<0,009	2,10	2,85	0,303	3,982	<0,006	0,063	0,062

Tablica 7.4.5. Uzorci tla sa Dugopolja - zlatotopka

UZORAK	Al (mg/kg)	As (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg(kg)	Cu (mg(kg)	Fe (mg/kg)	Hg (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Na (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
D-1	14765,0	13,38	53,13	0,226	17,25	51,25	14,50	26475	0,039	510,75	681,13	1470,00	34,75	17,75	22,25	34,88
D-1/B	24165,0	20,44	106,13	0,439	27,00	72,50	20,88	44812,5	0,098	828,25	948,88	2000,00	68,88	31,13	34,63	56,50
D-1/C	23980,0	20,33	90,38	0,384	30,25	70,50	22,00	47425	0,078	918,25	964,38	2085,00	55,00	36,13	50,63	64,00
D-2	16765,0	15,67	1332,00	0,925	21,25	45,88	36,63	26575	0,152	1232,75	1042,25	2002,50	51,13	24,13	40,38	61,00
D-2/B	17847,5	15,93	103,13	0,858	26,25	53,88	32,38	30530	0,083	1009,00	1210,25	1140,00	61,38	26,25	42,38	57,75
D-2/C	18060,0	15,77	79,38	0,701	25,88	54,63	26,00	29785	0,061	869,75	1069,38	1807,50	79,00	27,88	39,00	56,88
D-3	17142,5	15,65	12245,00	0,859	21,63	58,50	41,75	28795	0,065	934,50	1967,50	1510,00	85,75	32,00	45,88	83,13
D-3/B	16235,0	15,44	26950,00	0,839	20,13	28,00	24,38	25625	0,045	794,00	1015,63	1857,50	76,75	39,88	61,00	88,38
D-4	5662,5	8,69	25,25	0,383	15,13	34,25	16,13	16440	0,039	453,25	551,13	1077,50	21,13	11,63	16,00	33,00
D-4/B	10840,0	12,62	41,25	0,365	19,38	38,13	18,25	23270	0,035	623,00	740,13	1225,00	25,75	19,13	23,25	34,63
D-4/C	17592,5	12,80	54,75	0,359	21,50	39,13	17,63	29315	0,033	861,75	930,63	1417,50	37,50	30,75	38,75	46,38
D-5	4442,5	4,87	105400,00	0,386	20,75	17,00	41,88	8055	0,037	164,00	1675,00	677,50	71,75	19,75	55,25	101,38
D-6	17637,5	13,93	814,75	0,913	23,38	50,38	33,13	28945	0,042	995,50	1253,50	1567,50	49,75	27,63	33,25	53,63
D-6/B	12137,5	12,31	417,25	0,986	23,25	44,25	22,50	28860	0,043	664,50	1115,50	1637,50	40,63	23,88	39,38	46,75
D-6/C	14490,0	12,90	304,63	0,678	23,88	46,38	20,75	22560	0,045	853,50	1167,50	1420,00	41,75	22,38	37,38	87,50
D-7	14887,5	13,92	961,00	0,688	23,75	45,38	26,50	24365	0,128	1030,75	1140,75	1407,50	43,63	25,25	48,88	70,75
D-8	11917,5	10,19	55,50	0,588	24,75	43,00	29,38	19125	0,048	729,75	869,13	1572,50	27,13	15,63	41,38	39,25
D-8/B	13645,0	11,10	90,75	0,605	25,75	46,25	25,25	19690	0,055	538,50	855,50	1532,50	35,13	19,00	41,50	43,13
D-8/C	15480,0	8,46	69,50	0,601	25,75	44,88	20,13	21500	0,039	653,25	1044,75	1712,50	37,50	16,75	50,13	44,88
D-9	26600,0	15,95	472,50	0,210	29,88	79,88	17,50	30635	0,078	666,75	1176,50	1115,00	68,38	29,88	58,13	49,38
D-10	15763	15,72	763,50	1,05	22,00	51,50	25,00	38580	0,0237	732,75	1368,50	1216	43,58	78,25	72,88	96,50
D-11	7740	12,33	847,50	0,86	21,33	56,25	87,50	33420	0,0423	654,25	1280,25	1406	49,23	87,00	37,38	97,50
D-12	3935	9,96	934,53	0,71	26,33	85,75	85,00	25065	0,0428	868,25	1236,25	1258	51,34	55,25	26,00	90,00
D-13	4400	10,40	1006,50	0,73	20,17	106,00	50,00	20590	0,0457	854,23	1540,74	1146	45,86	48,00	33,88	73,50
D-14	13968	14,83	1014,00	0,68	22,83	65,00	32,50	37005	0,0433	956,37	1291,35	2007	41,19	58,25	43,13	69,50
D-15	17625	12,63	745,14	0,49	26,83	87,25	65,00	40185	0,0426	824,75	946,00	1250	40,22	76,75	32,38	150,00
D-16	13640	12,13	828,29	1,00	28,83	108,00	92,50	42650	0,0527	754,50	1438,75	1357	54,74	91,75	39,50	210,00
D-17	18788	14,94	1072,50	0,96	22,83	134,25	82,50	33835	0,0418	793,25	1528,75	1546	57,25	88,75	43,00	106,50
D-18	10418	13,84	1065,50	0,97	38,17	141,25	50,00	44615	0,0390	789,42	1434,75	2163	53,26	122,50	41,50	109,00
D-19	8638	10,11	1513,50	0,90	28,67	83,75	47,50	40810	0,0420	650,28	1373,50	2219	49,88	105,50	34,75	76,00
D-20	13370	8,52	1237,50	0,54	27,50	78,00	67,50	44245	0,0428	821,75	1437,88	1574	43,54	69,50	23,50	65,00
D-21	5343	4,94	1365,23	0,80	29,50	162,50	85,00	19690	0,0458	730,15	1396,25	1056	52,50	116,25	42,00	97,75

D-22	13978	14,05	1407,50	2,97	32,83	170,00	110,00	64800	0,1438	985,50	1335,50	1915	49,18	120,25	41,88	78,75
D-23	3050	15,77	1734,00	0,89	30,67	65,25	145,00	44345	0,1620	694,50	1328,25	415	44,25	122,25	39,50	74,00
D-24	10068	12,26	1914,00	1,64	36,00	41,50	95,00	36061	0,0876	753,50	1276,25	2211	48,13	98,50	38,88	75,00
D-24/B	12315	12,85	1523,89	0,98	35,33	146,25	102,50	38735	0,0623	725,35	1240,50	1887	49,13	108,50	39,63	73,75
D-24/C	10843	12,50	1889,00	0,83	27,67	121,75	90,00	36905	0,0646	729,75	1152,32	1382	47,23	92,25	37,50	58,50
D-25	5313	11,26	2646,75	1,09	32,17	107,75	100,00	38990	0,0446	783,50	836,00	1587	50,38	84,00	76,25	49,25
D-26	7930	7,42	3814,46	0,70	23,33	89,50	82,50	31960	0,0388	690,25	1339,75	1812	46,25	72,25	33,38	64,25
D-26/B	11388	7,58	4672,50	0,99	25,33	63,75	60,00	36630	0,0354	662,74	1625,75	1936	46,38	55,00	51,63	72,25
D-27	6950	11,39	2765,50	1,63	30,17	76,25	102,50	33580	0,0359	510,75	1258,75	1968	42,13	62,50	79,75	63,00
D-28	7958	11,59	1613,50	0,92	44,00	80,25	122,50	40660	0,0388	828,25	1561,50	2166	39,54	72,25	64,00	59,75
D-28/B	10783	10,38	2167,50	0,88	36,00	71,75	95,00	41060	0,0336	918,25	1328,75	1716	37,26	66,00	60,38	55,50
D-29	6453	11,75	1825,14	0,84	44,66	113,25	97,50	39755	0,0228	836,05	1532,25	2173	41,68	71,25	68,13	71,00
D-30	6515	13,18	2564,50	0,90	27,17	81,75	62,50	36185	0,0448	1012,33	1886,50	2200	42,39	58,00	59,50	80,00
D-31	19595	12,97	2234,00	0,67	26,67	93,00	90,00	36010	0,1284	923,56	1562,35	1321	47,56	65,50	55,88	79,00
D-32	19503	15,89	2814,00	0,98	33,83	83,50	122,50	43130	0,0483	934,50	1288,57	4730	47,13	114,25	80,38	68,00
D-33	15210	13,17	2523,26	0,79	34,17	96,50	110,00	44665	0,0549	794,00	1369,21	1675	52,99	83,00	59,38	95,25
D-34	15825	14,58	1849,00	0,62	30,50	95,50	95,00	45420	0,0391	453,25	1323,84	1050	49,47	63,75	60,00	62,00
D-35	11128	15,45	1676,21	0,58	28,67	105,75	95,00	45835	0,0784	623,00	954,20	2038	35,28	75,75	78,38	63,50
D-36	10560	13,54	2834,75	0,76	26,50	61,00	92,50	32380	0,0420	861,75	987,70	1354	33,17	47,25	55,63	81,25
D-36/B	13535	14,53	2172,50	0,94	30,17	66,00	92,50	35805	0,0428	164,00	935,80	1557	32,10	65,00	57,13	55,25
D-37	13618	10,94	1765,65	0,37	21,33	79,50	105,00	27900	0,0448	995,50	1005,75	1221	31,25	57,75	76,38	64,25
D-37/B	12453	12,30	1643,50	0,44	23,83	63,00	92,50	33945	0,1284	575,32	998,50	1091	30,29	60,00	51,38	48,50
D-38	11845	12,72	2067,50	0,65	28,33	69,00	95,00	35115	0,0483	828,25	1478,50	2470	33,58	53,00	56,50	49,50
D-38/B	13143	11,59	1865,75	0,49	27,50	84,25	100,00	33525	0,0549	918,25	1282,76	1176	31,49	52,25	51,50	63,50
D-38/C	22338	12,36	2418,50	0,38	31,67	81,25	100,00	41970	0,0489	1002,75	1156,25	1068	30,28	59,75	59,63	119,25
D-39	17470	12,91	2568,30	4,73	29,00	85,50	127,50	30920	0,0424	951,37	1440,50	1262	34,59	54,25	71,00	97,50
D-40	15363	18,43	1854,00	0,87	30,67	90,75	125,00	39785	0,0450	869,75	1232,38	1925	38,79	76,75	61,75	84,25
D-41	13180	14,98	3527,00	1,92	41,83	78,00	130,00	39460	0,0427	934,50	1426,00	2783	41,96	74,75	75,75	77,25
D-41/B	13305	16,01	2821,00	1,47	34,33	71,75	117,50	37230	0,0328	794,00	1439,75	2540	40,81	69,25	71,75	80,75
D-41/C	21260	18,89	3914,00	1,00	35,67	76,25	117,50	37205	0,0433	553,25	1428,05	2470	37,46	65,75	75,63	63,50
D-42	19215	14,85	2527,00	0,68	36,33	108,50	122,50	41070	0,1224	854.63	1545,75	1654	45,89	71,50	79,50	47,25
D-42/B	15558	18,14	2189,00	0,56	34,83	86,25	125,00	44635	0,0424	841,28	1951,50	1415	44,69	68,50	80,75	18,00
D-43	20805	16,10	6672,50	0,628	28,00	95,25	32,00	33990	0,050	634,00	1498,50	2500	71,38	46,25	51,13	66,88
D-44	20535	13,77	765,50	0,525	26,63	106,00	23,88	34075	0,003	619,25	1222,25	2010	64,63	40,63	38,50	56,38
D-44/B	22875	16,60	613,50	0,764	27,38	110,25	25,25	35230	0,010	554,00	1236,25	1810	83,38	44,63	41,25	61,38

D-45	25450	17,52	1067,50	1,019	30,38	111,25	25,75	37820	0,030	758,25	1640,50	1975	95,38	47,63	54,13	76,75
D-46	26550	18,00	865,75	0,811	30,38	114,88	21,88	41725	0,020	606,00	1192,38	1570	82,13	39,25	48,75	46,50
D-46/B	28320	19,04	404,50	0,870	31,75	114,13	21,63	39100	0,044	631,50	936,00	1280	78,63	44,50	46,13	48,25
D-47	25050	17,54	1234,00	0,639	34,63	108,50	38,75	35795	0,071	708,00	1549,75	2352,5	91,88	54,75	58,63	78,38
D-47/B	26500	19,39	914,00	0,698	34,13	105,63	32,88	40245	0,074	641,50	1417,75	2507,5	84,50	52,88	51,38	65,75
D-48	24790	19,53	527,00	0,488	32,25	105,13	27,00	38125	0,052	548,25	1545,75	1585	79,50	46,75	61,63	53,38
D-49	24090	19,32	889,00	0,643	32,75	102,38	27,00	39490	0,040	610,75	1651,50	2242,5	83,38	50,13	56,25	65,50
D-50	24397,5	20,92	646,75	0,768	33,25	106,63	239,75	38185	0,008	799,00	1328,75	2100	66,75	53,00	57,88	69,13
D-51	23267,5	18,24	834,75	0,763	32,88	105,13	31,13	39330	0,127	699,00	1432,25	2850	74,25	49,75	56,63	68,75
D-52	4543	8,00	623,55	0,70	22,50	33,50	115,00	18435	0,0544	563,86	828,75	1359	37,84	39,50	54,75	38,75
D-53	3860	7,52	714,38	0,87	22,83	39,50	107,50	16000	0,0491	865,53	832,25	1115	36,45	43,50	52,75	15,75

Tablica 7.4.6. Bušotina Gizdavac B-3 – vodeni eluat

UZORAK	**Dubina(m)**	**pH_v**	**pH_{KCl}**	**ΔpH**	**NO_3^--N (mg/kg)**	**NH_3-N (mg/kg)**	**SO_4^{2-} (mg/kg)**	**PO_4^{2-} (mg/kg)**	**Cl^- (mg/kg)**
G-1	0-0.20	7,65	7,03	-0,62	1,9	0,49	<2	0,16	2,2
G-2	185.80	8,25	7,38	-0,87	0,4	2	<2	0,04	11,5
G-3	264.20	8,32	7,7	-0,62	<0,1	3,8	<2	0,09	9,4
G-4	265.80	8,36	7,49	-0,87	0,1	2,1	3	0,19	12,2
G-5	274.10	8,11	7,44	-0,67	0,1	0,05	<2	0,25	16,2
G-6	276.00	8,13	7,37	-0,76	0,2	0,07	<2	0,14	10,2
G-7	281.50	8,09	7,38	-0,71	0,2	1,8	<2	0,22	19,2
G-8	296.30	8,18	7,4	-0,78	0,3	2,3	<2	0,19	13,4
G-9	324.00	8,12	7,6	-0,52	0,2	1,3	4	0,21	17

Tablica 7. Bušotina Gizdavac B-3 – vodeni eluat

UZORAK	**As (mg/kg)**	**Cd (mg/kg)**	**Cu (mg/kg)**	**Hg (mg/kg)**	**Ni (mg/kg)**	**Pb (mg/kg)**
G-1	1,17	0,155	0,025	<0,009	0,175	2,135
G-2	0,76	0,135	<0,0015	<0,009	0,195	2,185
G-3	0,805	0,17	<0,0015	<0,009	0,215	2,31
G-4	0,54	0,205	<0,0015	<0,009	0,205	2,515
G-5	0,595	0,19	<0,0015	<0,009	0,22	2,45
G-6	0,805	0,18	<0,0015	<0,009	0,27	2,64
G-7	0,415	0,195	<0,0015	<0,009	0,295	2,73
G-8	0,575	0,21	<0,0015	<0,009	0,295	3,185
G-9	0,67	0,23	<0,0015	<0,009	0,29	3,075

Tablica 7.4.7. Bušotina Gizdavac B-3 - zlatotopka

UZORAK	**As (mg/kg)**	**Cd (mg/kg)**	**Cu (mg/kg)**	**Hg (mg/kg)**	**Ni (mg/kg)**	**Pb (mg/kg)**
G-1	12,72	0,78	26,57	0,03	19,26	54,98
G-2	16,27	0,83	19,42	0,27	79,18	40,82
G-3	5,74	1,05	11,31	0,06	6,47	37,48
G-4	7,36	0,95	18,50	0,24	41,42	41,65
G-5	33,03	0,98	29,65	0,26	38,01	62,48
G-6	34,25	1,18	33,52	0,30	48,47	66,64
G-7	19,02	2,03	34,34	0,75	48,80	72,47
G-8	12,99	1,35	28,22	0,17	58,27	55,81
G-9	8,77	1,63	17,08	<0,009	14,61	49,15

Tablica 7.4.8. Bušotina Dugopolje B-1 – vodeni eluat

UZORAK	**Dubina (m)**	**pH_v**	**pH_{KCl}**	**ΔpH**	**NO_3^--N (mg/kg)**	**NH_3-N (mg/kg)**	**SO_4^{2-} (mg/kg)**	**PO_4^{2-} (mg/kg)**	**Cl^- (mg/kg)**
D-1	0-0.20	7,34	5,85	-1,46	<0,1	1	10	0,6	9
D-2	0.50-0.60	6,95	5,69	-1,26	<0,1	1,6	10	0,6	11
D-3	1.20-1.30	7,05	6,17	-0,88	1	17	30	0,3	7
D-4	2.00-2.10	6,93	5,79	-1,14	1	1,8	0	0,2	9
D-5	3.00-3.10	7,29	5,73	-1,56	5	1,8	10	0,6	3
D-6	3.90-4,00	6,84	5,56	-1,28	1	1,9	0	0,2	6
D-7	5,50-5,60	6,83	5,59	-1,24	2	1,5	5	0	8
D-8	7,50-7,60	7,06	6,11	-0,95	2	1,3	10	0,2	9
D-9	8,40-8,50	7,94	6,69	-1,25	1	1,2	10	0,1	4
D-10	9,40-9,50	8,14	7,3	-0,84	<0,1	1,7	0	0,1	2

Tablica 7.4.9. Bušotina Dugopolje B-1 – vodeni eluat

UZORAK	**As (mg/kg)**	**Cd (mg/kg)**	**Cu (mg/kg)**	**Hg (mg/kg)**	**Ni (mg/kg)**	**Pb (mg/kg)**
D-1	1,50	0,105	0,015	<0,009	0,31	0,59
D-2	1,48	0,100	<0,0015	<0,009	0,30	0,87
D-3	1,91	0,130	<0,0015	<0,009	0,27	0,81
D-4	1,00	0,130	<0,0015	<0,009	0,32	0,87
D-5	0,46	0,145	<0,0015	<0,009	0,33	1,18
D-6	0,27	0,150	<0,0015	<0,009	0,31	1,60
D-7	0,42	0,150	<0,0015	<0,009	0,30	1,51
D-8	0,28	0,180	<0,0015	<0,009	0,32	1,57
D-9	0,60	0,175	<0,0015	<0,009	0,33	1,80
D-10	0,69	0,180	<0,0015	<0,009	0,32	1,87

Tablica 7.4.10. Bušotina Dugopolje B-1 - zlatotopka

UZORAK	**As (mg/kg)**	**Cd (mg/kg)**	**Cu (mg/kg)**	**Hg (mg/kg)**	**Ni (mg/kg)**	**Pb (mg/kg)**
D-1	10,01	1,16	20,50	0,054	22,33	40,67
D-2	10,83	1,74	16,27	0,041	17,68	34,78
D-3	9,49	2,16	18,18	0,043	18,92	30,21
D-4	12,21	2,08	13,61	0,046	19,01	16,19
D-5	12,27	2,08	12,78	0,047	16,19	19,01
D-6	12,69	3,49	16,19	0,041	18,84	23,66
D-7	9,23	2,24	12,20	0,037	15,11	26,23
D-8	10,25	3,74	16,60	0,064	20,00	15,85
D-9	10,15	4,32	16,27	0,069	36,77	15,69
D-10	9,16	4,81	23,99	0,068	36,60	16,68

Tablica 7.4.11. Granulometrijski sastav – 1. profil

	Udio komponenti (%)				Naziv sedimenta
	ŠLJUNAK	**PIJESAK**	**PRAH**	**GLINA**	
D-1	-	54,38	15,53	30,09	Glinovito – siltni pijesak
D-2	0,40	53,28	24,69	21,63	Siltno – glinoviti pijesak
D-3	1,80	70,74	9,91	17,55	Glinovito - siltni pijesak
D-4	1,00	81,65	9,08	8,27	Siltno – glinoviti pijesak
D-5	6,60	86,11	4,38	2,91	Siltno - glinoviti pijesak
D-6	2,00	52,39	14,74	30,87	Glinovito – siltni pijesak
D-7	-	40,18	31,53	28,30	Glinovito – siltni pijesak
D-8	0,20	58,78	21,58	19,44	Siltno - glinoviti pijesak
D-9	0,60	37,51	26,24	35,65	Glinovito – siltni pijesak

Tablica 7.4.12. Granulometrijski sastav – 2. profil

	Udio komponenti (%)				Naziv sedimenta
	ŠLJUNAK	**PIJESAK**	**PRAH**	**GLINA**	
D-43	-	13,48	50,99	35,53	Glinovito – pjeskoviti silt
D-44	1,20	35,48	36,51	26,70	Pjeskovito – glinoviti silt
D-45	-	30,96	48,11	20,92	Glinovito – pjeskoviti silt
D-46	-	32,58	33,24	34,18	Siltno – pjeskovita glina
D-47	-	36,48	42,60	20,32	Glinovito – pjeskoviti silt
D-48	-	31,21	40,29	28,66	Pjeskovito – glinoviti silt
D-49	-	27,65	42,69	29,66	Pjeskovito – glinoviti silt
D-50	-	19,20	33,53	47,27	Pjeskovito – siltna glina
D-51	-	25,50	41,19	33,30	Glinovito – pjeskoviti silt

Tablica 7.4.13. Korelacijska tablica za uzorke tla Dugopolja - vodeni eluat

	pH_v	**pH_{KCl}**	**ΔpH**	**DOC**	**Al**	**As**	**Ca**	**Co**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**Pb**	**Zn**	**NO_3^--N**	**NH_3-N**	**SO_4^{2-}**	**PO_4^{2-}**	**Cl^-**
pH_v	1,00	0,74	0,05	-0,12	-0,28	-0,26	-0,13	-0,05	0,08	-0,09	0,08	0,01	-0,19	0,13	-0,06	0,17	0,08	-0,13	-0,17	-0,21	-0,09	-0,16
pH_{KCl}	0,74	1,00	0,71	0,08	-0,41	-0,23	0,05	0,12	0,08	-0,13	0,22	0,12	-0,14	-0,04	0,06	0,09	0,06	-0,19	-0,13	-0,23	-0,01	-0,10
ΔpH	0,05	0,71	1,00	0,25	-0,32	-0,07	0,20	0,22	0,04	-0,10	0,25	0,17	-0,01	-0,19	0,15	-0,04	0,01	-0,14	-0,01	-0,13	0,08	0,01
DOC	-0,12	0,08	0,25	1,00	-0,05	-0,01	0,10	-0,14	0,09	0,25	-0,17	0,33	0,02	0,38	-0,02	-0,12	0,58	0,04	0,13	-0,05	-0,08	0,08
Al	-0,28	-0,41	-0,32	-0,05	1,00	0,29	-0,37	-0,40	0,38	0,45	0,03	-0,24	-0,03	0,15	-0,14	0,34	0,12	-0,11	0,04	0,17	0,00	-0,24
As	-0,26	-0,23	-0,07	-0,01	0,29	1,00	-0,31	-0,01	0,22	0,25	0,15	-0,25	0,52	-0,01	0,07	0,24	-0,07	-0,09	-0,14	0,06	0,08	-0,21
Ca	-0,13	0,05	0,20	0,10	-0,37	-0,31	1,00	0,37	-0,37	-0,26	0,00	0,59	-0,02	-0,04	0,17	-0,40	-0,06	0,39	0,10	-0,22	0,02	0,22
Co	-0,05	0,12	0,22	-0,14	-0,40	-0,01	0,37	1,00	-0,64	-0,37	-0,16	0,17	0,23	-0,33	0,41	-0,58	-0,47	0,19	0,05	-0,29	0,08	0,34
Cu	0,08	0,08	0,04	0,09	0,38	0,22	-0,37	-0,64	1,00	0,36	0,57	-0,16	-0,10	0,22	-0,47	0,82	0,34	-0,16	-0,15	0,12	-0,04	-0,51
Fe	-0,09	-0,13	-0,10	0,25	0,45	0,25	-0,26	-0,37	0,36	1,00	-0,07	0,22	0,41	0,51	-0,16	0,16	0,54	-0,19	0,13	0,05	-0,01	-0,05
K	0,08	0,22	0,25	-0,17	0,03	0,15	0,00	-0,16	0,57	-0,07	1,00	-0,06	-0,12	-0,16	-0,21	0,46	-0,11	-0,05	-0,13	-0,06	0,03	-0,36
Mg	0,01	0,12	0,17	0,33	-0,24	-0,25	0,59	0,17	-0,16	0,22	-0,06	1,00	0,07	0,46	0,01	-0,38	0,40	0,22	0,15	-0,22	0,04	0,33
Mn	-0,19	-0,14	-0,01	0,02	-0,03	0,52	-0,02	0,23	-0,10	0,41	-0,12	0,07	1,00	0,13	0,11	-0,13	-0,02	-0,08	0,02	-0,01	-0,04	0,13
Na	0,13	-0,04	-0,19	0,38	0,15	-0,01	-0,04	-0,33	0,22	0,51	-0,16	0,46	0,13	1,00	-0,26	0,10	0,73	0,02	0,09	0,00	-0,11	-0,04
Ni	-0,06	0,06	0,15	-0,02	-0,14	0,07	0,17	0,41	-0,47	-0,16	-0,21	0,01	0,11	-0,26	1,00	-0,45	-0,18	0,14	-0,25	-0,12	-0,04	0,09
Pb	0,17	0,09	-0,04	-0,12	0,34	0,24	-0,40	-0,58	0,82	0,16	0,46	-0,38	-0,13	0,10	-0,45	1,00	0,14	-0,16	-0,19	0,08	-0,04	-0,59
Zn	0,08	0,06	0,01	0,58	0,12	-0,07	-0,06	-0,47	0,34	0,54	-0,11	0,40	-0,02	0,73	-0,18	0,14	1,00	0,00	0,15	-0,01	-0,10	-0,04
NO_3^--N	-0,13	-0,19	-0,14	0,04	-0,11	-0,09	0,39	0,19	-0,16	-0,19	-0,05	0,22	-0,08	0,02	0,14	-0,16	0,00	1,00	0,08	-0,04	-0,06	-0,05
NH_3-N	-0,17	-0,13	-0,01	0,13	0,04	-0,14	0,10	0,05	-0,15	0,13	-0,13	0,15	0,02	0,09	-0,25	-0,19	0,15	0,08	1,00	0,09	0,03	0,32
SO_4^{2-}	-0,21	-0,23	-0,13	-0,05	0,17	0,06	-0,22	-0,29	0,12	0,05	-0,06	-0,22	-0,01	0,00	-0,12	0,08	-0,01	-0,04	0,09	1,00	0,03	-0,11
PO_4^{2-}	-0,09	-0,01	0,08	-0,08	0,00	0,08	0,02	0,08	-0,04	-0,01	0,03	0,04	-0,04	-0,11	-0,04	-0,04	-0,10	-0,06	0,03	0,03	1,00	0,03
Cl^-	-0,16	-0,10	0,01	0,08	-0,24	-0,21	0,22	0,34	-0,51	-0,05	-0,36	0,33	0,13	-0,04	0,09	-0,59	-0,04	-0,05	0,32	-0,11	0,03	1,00

Tablica 7.4.14. Korelacijska tablica za uzorke tla Dugopolja - zlatotopka

	Al	**As**	**Ca**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Hg**	**K**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
Al	1,00	0,98	0,58	0,53	0,98	1,00	0,98	0,99	-0,08	0,99	0,98	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00
As	0,98	1,00	0,43	0,49	0,99	0,98	0,92	0,99	-0,05	1,00	1,00	0,99	0,99	0,96	0,99	0,98
Ca	0,58	0,43	1,00	0,34	0,39	0,57	0,73	0,46	-0,09	0,43	0,42	0,50	0,50	0,65	0,49	0,58
Cd	0,53	0,49	0,34	1,00	0,52	0,54	0,54	0,52	-0,20	0,52	0,52	0,53	0,52	0,55	0,53	0,54
Co	0,98	0,99	0,39	0,52	1,00	0,98	0,91	1,00	-0,08	1,00	1,00	0,99	0,99	0,95	0,99	0,98
Cr	1,00	0,98	0,57	0,54	0,98	1,00	0,98	0,99	-0,09	0,99	0,99	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00
Cu	0,98	0,92	0,73	0,54	0,91	0,98	1,00	0,94	-0,10	0,93	0,93	0,96	0,96	0,99	0,95	0,98
Fe	0,99	0,99	0,46	0,52	1,00	0,99	0,94	1,00	-0,07	1,00	1,00	1,00	1,00	0,97	1,00	0,99
Hg	-0,08	-0,05	-0,09	-0,20	-0,08	-0,09	-0,10	-0,07	1,00	-0,07	-0,07	-0,08	-0,08	-0,09	-0,08	-0,09
K	0,99	1,00	0,43	0,52	1,00	0,99	0,93	1,00	-0,07	1,00	1,00	1,00	1,00	0,97	1,00	0,99
Mg	0,98	1,00	0,42	0,52	1,00	0,99	0,93	1,00	-0,07	1,00	1,00	1,00	1,00	0,96	1,00	0,98
Mn	1,00	0,99	0,50	0,53	0,99	1,00	0,96	1,00	-0,08	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	1,00
Na	1,00	0,99	0,50	0,52	0,99	1,00	0,96	1,00	-0,08	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	1,00
Ni	1,00	0,96	0,65	0,55	0,95	0,99	0,99	0,97	-0,09	0,97	0,96	0,98	0,98	1,00	0,98	1,00
Pb	0,99	0,99	0,49	0,53	0,99	0,99	0,95	1,00	-0,08	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	0,99
Zn	1,00	0,98	0,58	0,54	0,98	1,00	0,98	0,99	-0,09	0,99	0,98	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00

Tablica 7.4.15. Kemijske specije u vodenom eluatu tla

KEMIJSKE SPECIJE	MOLALITET	AKTIVITET
Al	$4{,}252\cdot10^{-4}$	
$Al(OH)_4^-$	$4{,}237\cdot10^{-4}$	$3{,}629\cdot10^{-4}$
$Al(OH)_3$	$1{,}376\cdot10^{-6}$	$1{,}385\cdot10^{-6}$
$Al(OH)_2^+$	$1{,}562\cdot10^{-7}$	$1{,}364\cdot10^{-7}$
$AlOH^{2+}$	$5{,}138\cdot10^{-10}$	$2{,}832\cdot10^{-10}$
$AlSO_4^+$	$3{,}127\cdot10^{-12}$	$2{,}679\cdot10^{-12}$
Al^{3+}	$1{,}154\cdot10^{-12}$	$3{,}604\cdot10^{-12}$
$Al(SO_4)_2^-$	$2{,}535\cdot10^{-13}$	$2{,}172\cdot10^{-13}$
$AlHSO_4^{2+}$	$2{,}162\cdot10^{-21}$	$1{,}422\cdot10^{-21}$
As(3)	$1{,}823\cdot10^{-17}$	
H_3AsO_3	$1{,}677\cdot10^{-17}$	$1{,}687\cdot10^{-17}$
$H_2AsO_3^-$	$1{,}464\cdot10^{-18}$	$1{,}235\cdot10^{-18}$
$HAsO_3^{2-}$	$4{,}598\cdot10^{-25}$	$2{,}468\cdot10^{-25}$
$H_4AsO_3^+$	$6{,}307\cdot10^{-26}$	$5{,}398\cdot10^{-26}$
AsO_3^{3-}	$2{,}162\cdot10^{-32}$	$5{,}330\cdot10^{-32}$
As(5)	$5{,}372\cdot10^{-6}$	
$HAsO_4^{2-}$	$5{,}059\cdot10^{-6}$	$2{,}715\cdot10^{-6}$
$H_2AsO_4^-$	$3{,}099\cdot10^{-7}$	$2{,}652\cdot10^{-7}$
AsO_4^{3-}	$2{,}952\cdot10^{-9}$	$7{,}278\cdot10^{-9}$
H_3AsO_4	$3{,}072\cdot10^{-13}$	$3{,}092\cdot10^{-13}$
Ca	$5{,}995\cdot10^{-3}$	
Ca^{2+}	$3{,}751\cdot10^{-3}$	$2{,}068\cdot10^{-3}$
$CaSO_4$	$1{,}001\cdot10^{-3}$	$1{,}007\cdot10^{-3}$
$CaHPO_4$	$9{,}159\cdot10^{-4}$	$9{,}217\cdot10^{-4}$
$CaPO_4^-$	$3{,}219\cdot10^{-4}$	$2{,}774\cdot10^{-4}$
$CaH_2PO_4^+$	$5{,}472\cdot10^{-6}$	$4{,}715\cdot10^{-6}$
$CaOH^+$	$6{,}145\cdot10^{-8}$	$5{,}314\cdot10^{-8}$
$CaHSO_4^+$	$3{,}975\cdot10^{-11}$	$3{,}402\cdot10^{-11}$
Cl	$2{,}175\cdot10^{-3}$	
Cl^-	$2{,}174\cdot10^{-3}$	$1{,}851\cdot10^{-3}$
$MnCl^+$	$2{,}894\cdot10^{-7}$	$2{,}487\cdot10^{-7}$
$PbCl^+$	$4{,}186\cdot10^{-8}$	$3{,}582\cdot10^{-8}$
$ZnOHCl$	$3{,}667\cdot10^{-8}$	$3{,}701\cdot10^{-8}$
$ZnCl^+$	$1{,}435\cdot10^{-8}$	$1{,}225\cdot10^{-8}$
$NiCl^+$	$1{,}374\cdot10^{-8}$	$1{,}176\cdot10^{-8}$
$FeCl^+$	$3{,}215\cdot10^{-9}$	$2{,}763\cdot10^{-9}$
$CuCl_2^-$	$3{,}354\cdot10^{-10}$	$2{,}863\cdot10^{-10}$
$MnCl_2$	$1{,}196\cdot10^{-10}$	$2{,}009\cdot10^{-10}$
$PbCl_2$	$1{,}269\cdot10^{-10}$	$1{,}278\cdot10^{-10}$
$NiCl_2$	$7{,}852\cdot10^{-11}$	$7{,}903\cdot10^{-11}$
$ZnCl_2$	$2{,}263\cdot10^{-11}$	$2{,}277\cdot10^{-11}$
Cu(1)	$6{,}424\cdot10^{-10}$	
$CuCl_2^-$	$3{,}354\cdot10^{-10}$	$2{,}863\cdot10^{-10}$
Cu^+	$3{,}055\cdot10^{-10}$	$2{,}578\cdot10^{-10}$
$CuCl_3^{2-}$	$1{,}479\cdot10^{-12}$	$8{,}068\cdot10^{-13}$
Cu(2)	$2{,}717\cdot10^{-6}$	
$Cu(OH)_2$	$2{,}695\cdot10^{-6}$	$2{,}712\cdot10^{-6}$
$CuOH^+$	$9{,}823\cdot10^{-9}$	$8{,}385\cdot10^{-9}$
Cu^{2+}	$9{,}685\cdot10^{-9}$	$5{,}415\cdot10^{-9}$

	$CuSO_4$	$2{,}751\cdot10^{-9}$	$2{,}769\cdot10^{-9}$
	$Cu(OH)_3^-$	$2{,}956\cdot10^{-11}$	$2{,}530\cdot10^{-11}$
	$Cu_2(OH)_2^{2+}$	$2{,}030\cdot10^{-11}$	$1{,}090\cdot10^{-11}$
	$CuCl_2$	$1{,}427\cdot10^{-14}$	$1{,}436\cdot10^{-14}$
	$Cu(OH)_4^{2-}$	$1{,}456\cdot10^{-15}$	$7{,}815\cdot10^{-16}$
	$CuCl_3^-$	$9{,}178\cdot10^{-20}$	$7{,}835\cdot10^{-20}$
	$CuCl_4^{2-}$	$1{,}046\cdot10^{-24}$	$5{,}706\cdot10^{-24}$
Fe(2)		$6{,}685\cdot10^{-6}$	
	$FeHPO_4$	$4{,}227\cdot10^{-6}$	$4{,}254\cdot10^{-6}$
	Fe^{2+}	$1{,}933\cdot10^{-6}$	$1{,}081\cdot10^{-6}$
	$FeSO_4$	$4{,}247\cdot10^{-7}$	$4{,}275\cdot10^{-7}$
	$FeH_2PO_4^+$	$6{,}853\cdot10^{-8}$	$5{,}905\cdot10^{-8}$
	$FeOH^+$	$2{,}820\cdot10^{-8}$	$2{,}424\cdot10^{-8}$
	$FeCl^+$	$3{,}215\cdot10^{-9}$	$2{,}763\cdot10^{-9}$
	$Fe(OH)_2$	$1{,}278\cdot10^{-11}$	$1{,}287\cdot10^{-11}$
	$Fe(OH)_3$	$7{,}770\cdot10^{-14}$	$6{,}678\cdot10^{-14}$
	$FeHSO_4^+$	$2{,}078\cdot10^{-14}$	$1{,}779\cdot10^{-14}$
Fe(3)		$1{,}636\cdot10^{-4}$	
	$Fe(OH)_3$	$1{,}363\cdot10^{-4}$	$1{,}372\cdot10^{-4}$
	$Fe(OH)_4^-$	$1{,}476\cdot10^{-5}$	$1{,}272\cdot10^{-5}$
	$Fe(OH)^{2+}$	$1{,}259\cdot10^{-5}$	$1{,}085\cdot10^{-5}$
	$FeOH^{2+}$	$5{,}766\cdot10^{-10}$	$3{,}145\cdot10^{-10}$
	$FeHPO_4^+$	$1{,}278\cdot10^{-13}$	$1{,}101\cdot10^{-13}$
	$FeH_2PO_4^{2+}$	$3{,}099\cdot10^{-14}$	$1{,}708\cdot10^{-14}$
	$FeSO_4^+$	$1{,}586\cdot10^{-14}$	$1{,}363\cdot10^{-14}$
	Fe^{3+}	$1{,}865\cdot10^{-15}$	$5{,}823\cdot10^{-15}$
	$Fe(SO_4)^{2-}$	$9{,}004\cdot10^{-16}$	$7{,}707\cdot10^{-16}$
	$Fe_2OH_2^{4+}$	$4{,}944\cdot10^{-17}$	$4{,}102\cdot10^{-17}$
	$FeCl^{2+}$	$3{,}144\cdot10^{-19}$	$2{,}691\cdot10^{-19}$
	$FeHSO_4^{2+}$	$4{,}483\cdot10^{-22}$	$2{,}406\cdot10^{-22}$
	$FeCl_3$	$4{,}949\cdot10^{-23}$	$4{,}981\cdot10^{-23}$
K		$3{,}275\cdot10^{-4}$	
	K^+	$3{,}219\cdot10^{-4}$	$2{,}740\cdot10^{-4}$
	KSO_4^-	$5{,}011\cdot10^{-6}$	$4{,}318\cdot10^{-6}$
	$KHPO_4^-$	$6{,}128\cdot10^{-7}$	$5{,}280\cdot10^{-7}$
Mg		$2{,}953\cdot10^{-4}$	
	Mg^{2+}	$1{,}714\cdot10^{-4}$	$9{,}593\cdot10^{-4}$
	$MgHPO_4$	$5{,}744\cdot10^{-5}$	$5{,}781\cdot10^{-5}$
	$MgSO_4$	$4{,}594\cdot10^{-5}$	$4{,}624\cdot10^{-5}$
	$MgPO_4^-$	$2{,}014\cdot10^{-5}$	$1{,}735\cdot10^{-5}$
	$MgH_2PO_4^+$	$3{,}232\cdot10^{-7}$	$2{,}785\cdot10^{-7}$
	$MgOH^+$	$2{,}419\cdot10^{-8}$	$2{,}098\cdot10^{-8}$
Mn (2)		$7{,}217\cdot10^{-5}$	
	Mn^{2+}	$5{,}897\cdot10^{-5}$	$3{,}298\cdot10^{-5}$
	$MnSO_4$	$1{,}285\cdot10^{-5}$	$1{,}293\cdot10^{-5}$
	$MnCl^+$	$2{,}894\cdot10^{-7}$	$2{,}487\cdot10^{-7}$
	$MnOH^+$	$6{,}513\cdot10^{-8}$	$5{,}597\cdot10^{-8}$
	$Mn(NO_3)_2$	$3{,}440\cdot10^{-10}$	$3{,}462\cdot10^{-10}$
	$MnCl_2$	$1{,}996\cdot10^{-10}$	$2{,}009\cdot10^{-10}$
	$MnCl_3^-$	$1{,}192\cdot10^{-13}$	$1{,}024\cdot10^{-13}$
	$Mn(OH)_3^-$	$2{,}257\cdot10^{-15}$	$1{,}939\cdot10^{-15}$
Mn (3)		$7{,}089\cdot10^{-27}$	

	Mn^{3+}	$7{,}089\cdot10^{-27}$	$2{,}214\cdot10^{-27}$
Na		$4{,}020\cdot10^{-4}$	
	Na^{+}	$3{,}962\cdot10^{-4}$	$3{,}399\cdot10^{-4}$
	$NaSO_4^{-}$	$4{,}979\cdot10^{-6}$	$4{,}290\cdot10^{-6}$
	$NaHPO_4^{-}$	$7{,}60\cdot10^{-7}$	$6{,}548\cdot10^{-7}$
N(-3)		$7{,}022\cdot10^{-3}$	
	NH_4^{+}	$6{,}744\cdot10^{-3}$	$5{,}722\cdot10^{-3}$
	NH_3	$2{,}432\cdot10^{-4}$	$2{,}432\cdot10^{-4}$
	$NH_4SO_4^{-}$	$2{,}329\cdot10^{-4}$	$2{,}001\cdot10^{-4}$
N(5)		$1{,}894\cdot10^{-3}$	
	NO_3^{-}	$1{,}894\cdot10^{-3}$	$1{,}605\cdot10^{-3}$
	$PbNO_3^{+}$	$1{,}747\cdot10^{-8}$	$1{,}496\cdot10^{-8}$
	$Mn(NO_3)_2$	$3{,}440\cdot10^{-10}$	$3{,}462\cdot10^{-10}$
Na		$4{,}020\cdot10^{-4}$	
	Na^{+}	$3{,}962\cdot10^{-4}$	$3{,}399\cdot10^{-4}$
	$NaSO_4^{-}$	$4{,}979\cdot10^{-6}$	$4{,}290\cdot10^{-6}$
	$NaHPO_4^{-}$	$7{,}600\cdot10^{-7}$	$6{,}548\cdot10^{-7}$
Ni		$5{,}969\cdot10^{-6}$	
	Ni^{2+}	$4{,}713\cdot10^{-6}$	$2{,}529\cdot10^{-6}$
	$NiSO_4$	$1{,}205\cdot10^{-6}$	$1{,}213\cdot10^{-6}$
	$NiOH^{+}$	$3{,}028\cdot10^{-8}$	$2{,}592\cdot10^{-8}$
	$NiCl^{+}$	$1{,}374\cdot10^{-8}$	$1{,}176\cdot10^{-8}$
	$Ni(OH)_2$	$6{,}023\cdot10^{-10}$	$6{,}062\cdot10^{-9}$
	$Ni(SO_4)_2^{2-}$	$3{,}574\cdot10^{-10}$	$1{,}918\cdot10^{-10}$
	$NiCl_2$	$7{,}852\cdot10^{-11}$	$7{,}903\cdot10^{-11}$
	$Ni(OH)_3^{-}$	$1{,}096\cdot10^{-11}$	$9{,}385\cdot10^{-12}$
P		$3{,}265\cdot10^{-3}$	
	HPO_4^{2-}	$1{,}811\cdot10^{-3}$	$9{,}882\cdot10^{-4}$
	$CaHPO_4$	$9{,}159\cdot10^{-4}$	$9{,}217\cdot10^{-4}$
	$CaPO_4^{-}$	$3{,}219\cdot10^{-4}$	$2{,}774\cdot10^{-4}$
	$H_2PO_4^{-}$	$1{,}265\cdot10^{-4}$	$1{,}090\cdot10^{-4}$
	$MgHPO_4$	$5{,}744\cdot10^{-5}$	$5{,}781\cdot10^{-5}$
	$MgPO_4^{-}$	$2{,}014\cdot10^{-5}$	$1{,}735\cdot10^{-5}$
	$CaH_2PO_4^{-}$	$5{,}472\cdot10^{-6}$	$5{,}781\cdot10^{-6}$
	$FeHPO_4$	$4{,}227\cdot10^{-6}$	$4{,}254\cdot10^{-6}$
	$NaHPO_4^{-}$	$7{,}600\cdot10^{-7}$	$6{,}548\cdot10^{-7}$
	$KHPO_4^{-}$	$6{,}128\cdot10^{-7}$	$5{,}280\cdot10^{-7}$
	$MgH_2PO_4^{-}$	$3{,}232\cdot10^{-7}$	$2{,}785\cdot10^{-7}$
	PO_4^{3-}	$2{,}189\cdot10^{-7}$	$5{,}599\cdot10^{-8}$
	$FeH_2PO_4^{+}$	$6{,}853\cdot10^{-8}$	$5{,}905\cdot10^{-8}$
	$FeHPO_4^{+}$	$1{,}278\cdot10^{-13}$	$1{,}101\cdot10^{-13}$
	$FeH_2PO_4^{2+}$	$3{,}099\cdot10^{-14}$	$1{,}708\cdot10^{-14}$
Pb		$4{,}542\cdot10^{-6}$	
	$PbOH^{+}$	$2{,}222\cdot10^{-6}$	$1{,}902\cdot10^{-6}$
	Pb^{2+}	$1{,}174\cdot10^{-6}$	$6{,}300\cdot10^{-7}$
	$PbSO_4$	$9{,}474\cdot10^{-7}$	$9{,}535\cdot10^{-7}$
	$Pb(OH)_2$	$1{,}138\cdot10^{-7}$	$1{,}145\cdot10^{-7}$
	$PbCl^{+}$	$4{,}186\cdot10^{-8}$	$3{,}582\cdot10^{-8}$
	$Pb(SO_4)_2^{2-}$	$2{,}509\cdot10^{-8}$	$1{,}347\cdot10^{-8}$
	$PbNO_3^{+}$	$1{,}747\cdot10^{-8}$	$1{,}496\cdot10^{-8}$
	$Pb(OH)_3^{-}$	$2{,}379\cdot10^{-10}$	$2{,}036\cdot10^{-10}$
	$PbCl_2$	$1{,}269\cdot10^{-10}$	$1{,}278\cdot10^{-10}$

	Pb_2OH^{3+}	$1{,}088\cdot10^{-10}$	$2{,}682\cdot10^{-11}$
	$Pb_{3(}OH)_4^{2+}$	$7{,}354\cdot10^{-11}$	$3{,}947\cdot10^{-11}$
	$PbCl_3^-$	$2{,}057\cdot10^{-13}$	$1{,}761\cdot10^{-13}$
	$Pb(OH)_4^{2-}$	$1{,}345\cdot10^{-13}$	$7{,}221\cdot10^{-14}$
	$PbCl_4^{2-}$	$2{,}682\cdot10^{-16}$	$1{,}439\cdot10^{-16}$
S (6)		$6{,}254\cdot10^{-3}$	
	SO_2^+	$4{,}946\cdot10^{-3}$	$2{,}691\cdot10^{-3}$
	$CaSO_4$	$1{,}001\cdot10^{-3}$	$1{,}007\cdot10^{-3}$
	$NH_4SO_4^-$	$2{,}329\cdot10^{-4}$	$2{,}001\cdot10^{-4}$
	$MgSO_4$	$4{,}594\cdot10^{-5}$	$4{,}624\cdot10^{-5}$
	$MnSO_4$	$1{,}285\cdot10^{-5}$	$1{,}293\cdot10^{-5}$
	KSO_4^-	$5{,}011\cdot10^{-6}$	$4{,}318\cdot10^{-6}$
	$NaSO_4^-$	$4{,}979\cdot10^{-6}$	$4{,}290\cdot10^{-6}$
	$ZnSO_4$	$2{,}256\cdot10^{-6}$	$2{,}270\cdot10^{-6}$
	$NiSO_4$	$1{,}205\cdot10^{-6}$	$1{,}213\cdot10^{-6}$
	$PbSO_4$	$9{,}474\cdot10^{-7}$	$9{,}535\cdot10^{-7}$
	$FeSO_4$	$4{,}247\cdot10^{-7}$	$4{,}275\cdot10^{-7}$
	$Zn(SO_4)_2^{2-}$	$1{,}003\cdot10^{-7}$	$5{,}383\cdot10^{-8}$
	$Pb(SO_4)_2^{2-}$	$2{,}509\cdot10^{-8}$	$1{,}347\cdot10^{-8}$
	$CuSO_4$	$2{,}751\cdot10^{-9}$	$2{,}769\cdot10^{-9}$
	HSO_4^-	$1{,}597\cdot10^{-9}$	$1{,}364\cdot10^{-9}$
	$Ni(SO_4)_2^{2-}$	$3{,}575\cdot10^{-10}$	$1{,}918\cdot10^{-10}$
	$CaHSO_4^+$	$3{,}975\cdot10^{-11}$	$3{,}402\cdot10^{-11}$
	$AlSO_4^+$	$3{,}127\cdot10^{-12}$	$2{,}679\cdot10^{-12}$
	$Al(SO_4)_2^-$	$2{,}535\cdot10^{-13}$	$2{,}172\cdot10^{-13}$
	$FeHSO_4^+$	$2{,}078\cdot10^{-14}$	$1{,}779\cdot10^{-14}$
	$FeSO_4^+$	$1{,}586\cdot10^{-14}$	$1{,}363\cdot10^{-14}$
	$Fe(SO_4)_2^-$	$9{,}004\cdot10^{-16}$	$7{,}707\cdot10^{-16}$
	$AlHSO_4^{2+}$	$2{,}650\cdot10^{-21}$	$1{,}422\cdot10^{-21}$
	$FeHSO_4^{2+}$	$4{,}493\cdot10^{-22}$	$2{,}406\cdot10^{-22}$
Zn		$1{,}090\cdot10^{-5}$	
	Zn^{2+}	$6{,}973\cdot10^{-6}$	$3{,}900\cdot10^{-6}$
	$ZnSO_4$	$2{,}256\cdot10^{-6}$	$2{,}270\cdot10^{-6}$
	$Zn(OH)_2$	$1{,}169\cdot10^{-6}$	$1{,}177\cdot10^{-6}$
	$ZnOH^+$	$3{,}500\cdot10^{-7}$	$2{,}996\cdot10^{-7}$
	$Zn(SO_4)_2^{2-}$	$1{,}003\cdot10^{-7}$	$5{,}383\cdot10^{-8}$
	$ZnOHCl$	$3{,}677\cdot10^{-8}$	$3{,}701\cdot10^{-8}$

Tablica 7.4.16. Kemijske specije u vodi

KEMIJSKE SPECIJE	*MOLALITET*	*AKTIVITET*
As(3)	$1{,}440\cdot10^{-15}$	
H_3AsO_3	$1{,}356\cdot10^{-15}$	$1{,}358\cdot10^{-15}$
$H_2AsO_3^-$	$8{,}437\cdot10^{-17}$	$7{,}727\cdot10^{-17}$
$HAsO_3^{2-}$	$1{,}647\cdot10^{-23}$	$1{,}159\cdot10^{-23}$
$H_4AsO_3^+$	$5{,}971\cdot10^{-24}$	$5{,}468\cdot10^{-24}$
AsO_3^{3-}	$4{,}244\cdot10^{-31}$	$1{,}924\cdot10^{-31}$
As(5)	$1{,}156\cdot10^{-4}$	
$HAsO_4^{2-}$	$1{,}056\cdot10^{-4}$	$7{,}427\cdot10^{-5}$
$H_2AsO_4^-$	$1{,}001\cdot10^{-5}$	$9{,}171\cdot10^{-6}$
AsO_4^{3-}	$3{,}406\cdot10^{-8}$	$1{,}544\cdot10^{-8}$
H_3AsO_4	$1{,}331\cdot10^{-11}$	$1{,}334\cdot10^{-11}$
Ca	$2{,}685\cdot10^{-3}$	
Ca^{2+}	$2{,}653\cdot10^{-3}$	$1{,}885\cdot10^{-3}$
$CaSO_4$	$2{,}931\cdot10^{-5}$	$2{,}936\cdot10^{-5}$
$CaHPO_4$	$2{,}497\cdot10^{-6}$	$2{,}501\cdot10^{-6}$
$CaPO_4^-$	$6{,}393\cdot10^{-7}$	$5{,}870\cdot10^{-7}$
$CaOH^+$	$4{,}185\cdot10^{-8}$	$3{,}848\cdot10^{-8}$
$CaH_2PO_4^+$	$1{,}763\cdot10^{-8}$	$1{,}619\cdot10^{-8}$
$CaHSO_4^+$	$1{,}351\cdot10^{-12}$	$1{,}237\cdot10^{-12}$
Cd	$3{,}559\cdot10^{-6}$	
Cd^{2+}	$3{,}333\cdot10^{-6}$	$2{,}327\cdot10^{-6}$
$CdCl^-$	$1{,}506\cdot10^{-7}$	$1{,}377\cdot10^{-7}$
$CdSO_4$	$5{,}402\cdot10^{-8}$	$5{,}411\cdot10^{-8}$
$CdOH^+$	$1{,}117\cdot10^{-8}$	$1{,}021\cdot10^{-8}$
$CdOHCl$	$5{,}474\cdot10^{-9}$	$5{,}484\cdot10^{-9}$
$CdNO_3^+$	$4{,}893\cdot10^{-9}$	$4{,}473\cdot10^{-9}$
Cl	$7{,}053\cdot10^{-4}$	
Cl^-	$7{,}051\cdot10^{-4}$	$6{,}437\cdot10^{-4}$
$CdCl^+$	$1{,}506\cdot10^{-7}$	$1{,}377\cdot10^{-7}$
$PbCl^+$	$1{,}027\cdot10^{-8}$	$9{,}386\cdot10^{-9}$
$CdOHCl$	$5{,}474\cdot10^{-9}$	$5{,}484\cdot10^{-9}$
$NiCl^+$	$3{,}222\cdot10^{-9}$	$2{,}945\cdot10^{-9}$
$MnCl^+$	$1{,}718\cdot10^{-9}$	$1{,}573\cdot10^{-9}$
$ZnOHCl$	$1{,}712\cdot10^{-9}$	$1{,}715\cdot10^{-9}$
Fe(2)	$2{,}031\cdot10^{-8}$	
Fe^{2+}	$1{,}970\cdot10^{-8}$	$1{,}397\cdot10^{-8}$
$FeOH^+$	$2{,}528\cdot10^{-10}$	$2{,}315\cdot10^{-10}$
$FeSO_4$	$1{,}740\cdot10^{-10}$	$1{,}743\cdot10^{-10}$
$FeHPO_4$	$1{,}662\cdot10^{-10}$	$1{,}665\cdot10^{-10}$
$FeCl^+$	$1{,}356\cdot10^{-11}$	$1{,}241\cdot10^{-11}$
$FeH_2PO_4^+$	$3{,}192\cdot10^{-12}$	$2{,}926\cdot10^{-12}$
$Fe(OH)_2$	$8{,}960\cdot10^{-14}$	$8{,}976\cdot10^{-14}$
$Fe(OH)_3^-$	$4{,}004\cdot10^{-16}$	$3{,}667\cdot10^{-16}$
$FeHSO_4^+$	$9{,}990\cdot10^{-18}$	$9{,}132\cdot10^{-18}$
Fe(3)	$8{,}752\cdot10^{-7}$	
$Fe(OH)_3$	$7{,}349\cdot10^{-7}$	$7{,}361\cdot10^{-7}$
$Fe(OH)^{2+}$	$8{,}338\cdot10^{-8}$	$7{,}642\cdot10^{-8}$
$Fe(OH)_4^-$	$5{,}694\cdot10^{-8}$	$5{,}219\cdot10^{-8}$
$FeOH^{2+}$	$4{,}114\cdot10^{-12}$	$2{,}893\cdot10^{-12}$

	Fe^{3+}	$1,466 \cdot 10^{-17}$	$7,136 \cdot 10^{-18}$
	$FeSO_4^+$	$5,738 \cdot 10^{-18}$	$5,254 \cdot 10^{-18}$
K		$2,456 \cdot 10^{-4}$	
	K^+	$2,454 \cdot 10^{-4}$	$2,241 \cdot 10^{-4}$
	KSO_4^-	$1,217 \cdot 10^{-7}$	$1,115 \cdot 10^{-7}$
	$KHPO_4^-$	$1,427 \cdot 10^{-9}$	$1,308 \cdot 10^{-9}$
Mg		$3,468 \cdot 10^{-4}$	
	Mg^{2+}	$3,426 \cdot 10^{-4}$	$2,428 \cdot 10^{-4}$
	$MgSO_4$	$3,661 \cdot 10^{-6}$	$3,668 \cdot 10^{-6}$
	$MgHPO_4$	$4,346 \cdot 10^{-7}$	$4,353 \cdot 10^{-7}$
	$MgPO_4^-$	$1,112 \cdot 10^{-7}$	$1,019 \cdot 10^{-7}$
	$MgOH^+$	$4,209 \cdot 10^{-8}$	$3,867 \cdot 10^{-8}$
	$MgH_2PO_4^+$	$2,895 \cdot 10^{-9}$	$2,653 \cdot 10^{-9}$
Mn (2)		$8,557 \cdot 10^{-7}$	
	Mn^{2+}	$8,457 \cdot 10^{-7}$	$5,999 \cdot 10^{-7}$
	$MnSO_4$	$7,406 \cdot 10^{-9}$	$7,419 \cdot 10^{-9}$
	$MnCl^+$	$1,718 \cdot 10^{-9}$	$1,573 \cdot 10^{-9}$
	$MnOH^+$	$8,165 \cdot 10^{-10}$	$7,477 \cdot 10^{-10}$
	$Mn(NO_3)_2$	$7,313 \cdot 10^{-13}$	$7,325 \cdot 10^{-13}$
	$MnCl_2$	$4,413 \cdot 10^{-13}$	$4,420 \cdot 10^{-13}$
	$MnCl_3^-$	$8,558 \cdot 10^{-17}$	$7,837 \cdot 10^{-17}$
	$Mn(OH)_3^-$	$1,933 \cdot 10^{-17}$	$1,770 \cdot 10^{-17}$
Mn (3)		$7,185 \cdot 10^{-29}$	
	Mn^{3+}	$7,185 \cdot 10^{-29}$	$3,497 \cdot 10^{-29}$
N(-3)		$1,071 \cdot 10^{-5}$	
	NH_4^+	$1,040 \cdot 10^{-5}$	$9,509 \cdot 10^{-6}$
	NH_3	$2,972 \cdot 10^{-7}$	$2,972 \cdot 10^{-7}$
	$NH_4SO_4^-$	$1,157 \cdot 10^{-8}$	$1,059 \cdot 10^{-8}$
N(3)		$1,999 \cdot 10^{-5}$	
	NO_2^-	$1,999 \cdot 10^{-5}$	
N(5)		$5,998 \cdot 10^{-4}$	
	NO_3^-	$5,998 \cdot 10^{-4}$	$5,468 \cdot 10^{-4}$
	$CdNO_3^+$	$4,893 \cdot 10^{-9}$	$4,473 \cdot 10^{-9}$
	$PbNO_3^+$	$4,301 \cdot 10^{-9}$	$3,932 \cdot 10^{-9}$
	$Mn(NO_3)_2$	$7,313 \cdot 10^{-13}$	$7,325 \cdot 10^{-13}$
Na		$6,478 \cdot 10^{-4}$	
	Na^+	$6,475 \cdot 10^{-4}$	$5,924 \cdot 10^{-4}$
	$NaSO_4^-$	$2,606 \cdot 10^{-7}$	$2,388 \cdot 10^{-7}$
	$NaHPO_4^-$	$3,773 \cdot 10^{-9}$	$3,458 \cdot 10^{-9}$
Ni		$2,658 \cdot 10^{-6}$	
	Ni^{2+}	$2,609 \cdot 10^{-6}$	$1,821 \cdot 10^{-6}$
	$NiSO_4$	$2,778 \cdot 10^{-8}$	$2,783 \cdot 10^{-8}$
	$NiOH^+$	$1,516 \cdot 10^{-8}$	$1,385 \cdot 10^{-8}$
	$NiCl^+$	$3,222 \cdot 10^{-9}$	$2,945 \cdot 10^{-9}$
	$Ni(OH)_2$	$2,751 \cdot 10^{-9}$	$2,756 \cdot 10^{-9}$
	$NiCl_2$	$6,870 \cdot 10^{-12}$	$6,882 \cdot 10^{-12}$
	$Ni(OH)_3^-$	$3,709 \cdot 10^{-12}$	$3,390 \cdot 10^{-12}$
	$Ni(SO_4)_2^{2-}$	$2,042 \cdot 10^{-13}$	$1,426 \cdot 10^{-13}$
P		$8,396 \cdot 10^{-6}$	
	HPO_4^{2-}	$4,256 \cdot 10^{-6}$	$2,993 \cdot 10^{-6}$
	$CaHPO_4$	$2,477 \cdot 10^{-6}$	$2,481 \cdot 10^{-6}$
	$CaPO_4^-$	$6,353 \cdot 10^{-7}$	$5,823 \cdot 10^{-7}$

	$H_2PO_4^-$	$4{,}558\cdot10^{-7}$	$4{,}178\cdot10^{-7}$
	$MgHPO_4$	$4{,}345\cdot10^{-7}$	$4{,}353\cdot10^{-7}$
	$MgPO_4^-$	$1{,}112\cdot10^{-7}$	$1{,}019\cdot10^{-7}$
	$CaH_2PO_4^-$	$1{,}752\cdot10^{-8}$	$1{,}606\cdot10^{-8}$
Pb		$2{,}066\cdot10^{-6}$	
	$PbOH^+$	$1{,}276\cdot10^{-6}$	$1{,}166\cdot10^{-6}$
	Pb^{2+}	$6{,}964\cdot10^{-7}$	$4{,}862\cdot10^{-7}$
	$Pb(OH)_2$	$5{,}571\cdot10^{-8}$	$5{,}581\cdot10^{-8}$
	$PbSO_4$	$2{,}360\cdot10^{-8}$	$2{,}364\cdot10^{-8}$
	$PbCl^+$	$1{,}027\cdot10^{-8}$	$9{,}386\cdot10^{-8}$
	$PbNO_3^+$	$4{,}301\cdot10^{-9}$	$3{,}932\cdot10^{-9}$
	$Pb(OH)_3^-$	$8{,}623\cdot10^{-11}$	$1{,}269\cdot10^{-11}$
	$Pb(SO_4)_2^{2-}$	$1{,}537\cdot10^{-11}$	$1{,}073\cdot10^{-11}$
	$PbCl_2$	$1{,}183\cdot10^{-11}$	$1{,}185\cdot10^{-11}$
	$Pb_{3(}OH)_4^{2+}$	$8{,}957\cdot10^{-12}$	$6{,}253\cdot10^{-12}$
	$Pb(OH)_4^{2-}$	$3{,}182\cdot10^{-14}$	$2{,}221\cdot10^{-14}$
	$PbCl_3^-$	$6{,}179\cdot10^{-15}$	$5{,}648\cdot10^{-15}$
	$PbCl_4^{2-}$	$2{,}283\cdot10^{-18}$	$1{,}594\cdot10^{-18}$
S (6)		$1{,}562\cdot10^{-4}$	
	SO_4^{2-}	$1{,}230\cdot10^{-4}$	$8{,}647\cdot10^{-4}$
	$CaSO_4$	$2{,}897\cdot10^{-5}$	$2{,}902\cdot10^{-5}$
	$MgSO_4$	$3{,}661\cdot10^{-6}$	$3{,}668\cdot10^{-6}$
	$NaSO_4^-$	$2{,}606\cdot10^{-7}$	$2{,}338\cdot10^{-7}$
	KSO_4^-	$1{,}217\cdot10^{-7}$	$1{,}115\cdot10^{-7}$
	$NaSO_4^-$	$4{,}979\cdot10^{-6}$	$4{,}290\cdot10^{-6}$
	$CdSO_4$	$5{,}402\cdot10^{-8}$	$5{,}411\cdot10^{-8}$
	$NiSO_4$	$2{,}778\cdot10^{-8}$	$2{,}783\cdot10^{-8}$
	$PbSO_4$	$2{,}360\cdot10^{-8}$	$2{,}364\cdot10^{-8}$
Zn		$1{,}102\cdot10^{-6}$	
	Zn^{2+}	$9{,}220\cdot10^{-7}$	$6{,}540\cdot10^{-7}$
	$Zn(OH)_2$	$1{,}244\cdot10^{-7}$	$1{,}246\cdot10^{-7}$
	$ZnOH^+$	$4{,}058\cdot10^{-8}$	$3{,}709\cdot10^{-8}$
	$ZnSO_4$	$1{,}212\cdot10^{-8}$	$1{,}214\cdot10^{-8}$
	$ZnOHCl$	$1{,}712\cdot10^{-9}$	$1{,}715\cdot10^{-9}$
	$ZnCl^+$	$7{,}495\cdot10^{-10}$	$6{,}848\cdot10^{-10}$
	$Zn(OH)_3^-$	$5{,}303\cdot10^{-11}$	$4{,}847\cdot10^{-11}$
	$Zn(SO_4)_2^{2-}$	$1{,}335\cdot10^{-11}$	$9{,}318\cdot10^{-12}$
	$ZnCl_2$	$4{,}401\cdot10^{-13}$	$4{,}409\cdot10^{-13}$

ŽIVOTOPIS

Dragana Dogančić, dipl. ing .geol., rođena je 26. siječnja 1982. godine u Virovitici. Po završetku Opće gimnazije 2000. godine upisuje Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, smjer geologija, gdje je diplomirala 2006. godine na mineraloško-petrološkom smjeru. 2008. godine upisala je sveučilišni poslijediplomski doktorski studij geološkog inženjerstva na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Od 2008. godine pa do danas radi u Varaždinu na Geotehničkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu na radnom mjestu stručnog suradnika. Kao asistentica uključena je u nastavu na preddiplomskom i diplomskom studiju geoinženjerstva i inženjerstva okoliša na Geotehničkom fakultetu izvodeći vježbe iz kolegija „Geologija I“, „Geologija II“, „Uvod u geokemiju okoliša“, „Kemijski praktikum“, „Analitička kemija okoliša“, „Hidrogeokemija“, „Geokemija tla“ i „Termalne i mineralne vode“. Pomagala je studentima u izradi nekoliko diplomskih radova i bila je neposredni voditelj u izradi nekoliko završnih radova. Osim nastavne djelatnosti uključena je i u izvedbu više znanstvenih i stručnih projekata iz područja geokemije, hidrogeologije i zaštite podzemnih voda uz koje su vezani i objavljeni radovi.

POPIS RADOVA

Stančić Z., Vujević D. Dogančić D.. Zavrtnik S., Dobrotić I., Bajsić Z., Dukši I. & Vincek D. (2015): Sposobnost akumulacije teških metala kod različitih samoniklih biljnih vrsta. Inženjerstvo okoliša. 2, 1; 7-18

Loborec J., Kapelj S., Dogančić D. & Ptiček Siročić A. (2014): Assessment of groundwater vulnerability in Croatian karstic aquifer in Jadro and Žrnovnica springs catchment area. Hydrogeological and Environmental Investigations in Karst Systems / Andreo, Bartolome ; Carrasco, Francisco ; Duran, Juan Jose ; Jimenez, Pablo ; LaMoreaux, James W (ur.). Madrid : Springer Verlag, 397-407.

Loborec J., Kapelj S., Dogančić D. & Ptiček Siročić A. (2014): Assesment of groundwater vulnerability in Croatian karstic aquifer in Jadro and Žrnovnica. V International Symposium on karst, Proceedings.. 51-51

Vujević D., Mikić A., Lenček S., Dogančić D., Zavrtnik S., Premur V. & Anić Vučinić A. (2014): Integralni pristup rješavanju problematike industrijskih otpadnih voda. Inženjerstvo okoliša. 1; 25-32

Strmić Palinkaš S., Dogančić D., Palinkaš L., Obhođaš J., Kampić Š., Kuzmanović M. & Martinić M. (2013): Environmental geochemistry of the polymetallic ore deposits: Case studies from the Rude and the Sv. Jakob historical mining sites, NW Croatia. Geologia Croatica : journal of the Croatian Geological Survey and the Croatian Geological Society. 66, 2; 129-142

Martinić M., Strmić Palinkaš S., Palinkaš L., Kampić Š. & Dogančić D. (2011): Distribution and behavior of selected elements in the Veliki Potok/Črnomerec Creek, Medvednica Mts., Croatia. Anthropogenic effects on the human environment in the Neogene basins in the SE Europe. Bermanec, Vladimir; Serafimovski, Todor (ur.). Zagreb: Faculty of Sciences, Institute of Mineralogy and Petrology, University of Zagreb, R. Croatia and Croatian UNESCO-IGCP Committee with a sponsorship from the UNESCO organize,. 19-28

Kapelj S., Dogančić D., Tepeš P., Loborec J. & Kapelj J. (2010): Uloga geokemijskih obilježja tla u ocjeni specifične ranjivosti krških podzemnih voda. Perspektiva gospodarenja tlom u budućnosti. Stjepan Husnjak (ur.).Zagreb: Hrvatsko tloznanstveno društvo,. 145-146

Kapelj S., Kapelj J., Jukić D., Denić-Jukić J., Švonja M., Tepeš P., Loborec J., Dogančić D., Biondić B. & Leis A. (2009): Integral approach for the protection of the Jadro and Žrnovnica springs catchment - Dalmatia, Croatia. Sustainability of the Karst enviroment - Dinaric Karst and other Karst regions. Ognjen Bonacci (ur.). Gospić/Plitvička jezera: Sveučilišna tiskara d.o.o., 79-80

Kapelj S., Tepeš P., Kapelj J., Loborec J. & Dogančić D. (2009): Integralni pristup zaštiti sliva izvora Jadra i Žrnovnice – Dalmacija, Hrvatska. XXI. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera – Knjiga sažetaka; Novak, Predrag; Pičuljan, Katarina ; Smolec, Sonja (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa.