Porijeklo i raspodjela kadmija u tlima sliva Prošćanskog jezera

Plantak, Igor

Master's thesis / Diplomski rad

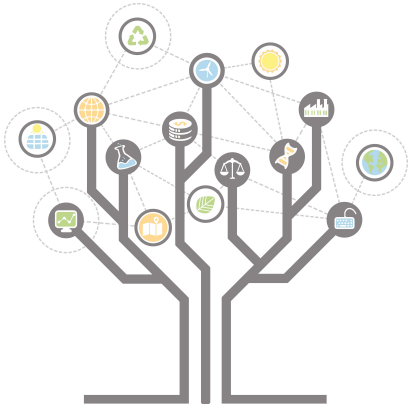
2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:860220

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Porijeklo i raspodjela kadmija u tlima sliva Prošćanskog jezera

Plantak, Igor

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:860220

Rights / Prava: In copyright

Download date / Datum preuzimanja: **2020-10-27**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

IGOR PLANTAK

PORIJEKLO I RASPODJELA KADMIJA U TLIMA SLIVA PROŠĆANSKOG JEZERA

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

PORIJEKLO I RASPODJELA KADMIJA U TLIMA SLIVA PROŠĆANSKOG JEZERA

KANDIDAT:
Igor Plantak, univ. bacc. ing. amb.

MENTOR:
Prof. dr. sc. Sanja Kapelj

VARAŽDIN, 2018.

ZAHVALA

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Sanji Kapelj na iskazanom povjerenju, pomoći te vodstvu u pisanju ovog diplomskog rada.

Veliko hvala doc. dr. sc. Dragani Dogančić te Saši Zavrtniku, dr. med. vet, na pomoći i vodstvu u radu u geokemijskom laboratoriju.

Hvala članicama komisije doc. dr. sc. Aniti Ptiček Siročić te doc. dr.sc. Jeleni Loborec na savjetima i pomoći kod izrade rada.

Zahvaljujem svim profesorima, asistentima te gđi. Sanji Majer na suradnji, stečenim znanjima te bezuvjetnoj pomoći tijekom studiranja na Geotehničkom fakultetu.

Na kraju bih se zahvalio svojoj obitelji na strpljenju i moralnoj podršci tijekom studiranja, prijateljima koji su vjerovali u mene te prijatelju Igoru Košmerlu na pomoći oko uređivanja tehničkih detalja u ovom radu.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom PORIJEKLO I RASPODJELA KADMIJA U TLIMA SLIVA PROŠĆANSKOG JEZERA rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom prof.dr.sc Sanje Kapelj.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te na nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije korišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 24.06.2018.

Igor Plantak



SAŽETAK

Ime i prezime: Igor Plantak

Naslov rada: Porijeklo i raspodjela kadmija u tlima sliva Prošćanskog jezera

Ovim diplomskim radom obuhvaćeno je geokemijsko istraživanje porijekla i raspodjele kadmija u tlima sliva Prošćanskog jezera u okviru projekta „Hidrodinamičko modeliranje sustava Plitvičkih jezera“. Uzorkovano je ukupno 14 uzoraka sa različitih lokacija u slivu Plitvičkih jezera te su provedena geokemijska laboratorijska ispitivanja tla i stijena i statističke analize, poput Klaster analize kojom se utvrđuje povezanost kadmija sa ostalim geokemijskim pokazateljima. Kadmij je vjerojatno vezan za antropogeni unos ostvaren zračnim pronosom čestica koje sadrže kadmij. Taj pronos je moguć zračnim strujanjima i oborinama. U oborinama kadmij može biti nazočan u različitim oblicima, u otopljenom stanju kao slobodni ion, kompleksiran s različitim organskim i anorganskim ligandima ili sorbiran na krute čestice dima, prašine ili tla. Za izvor same dispozicije može se sumnjati prema dosadašnjim spoznajama na korištenje ugljikovodika za grijanje hotelskih kompleksa i promet koji se odvija neposredno uz jezera regionalnom prometnicom.

Ključne riječi: kadmij, tlo, krš, Plitvička jezera, vodeni eluat

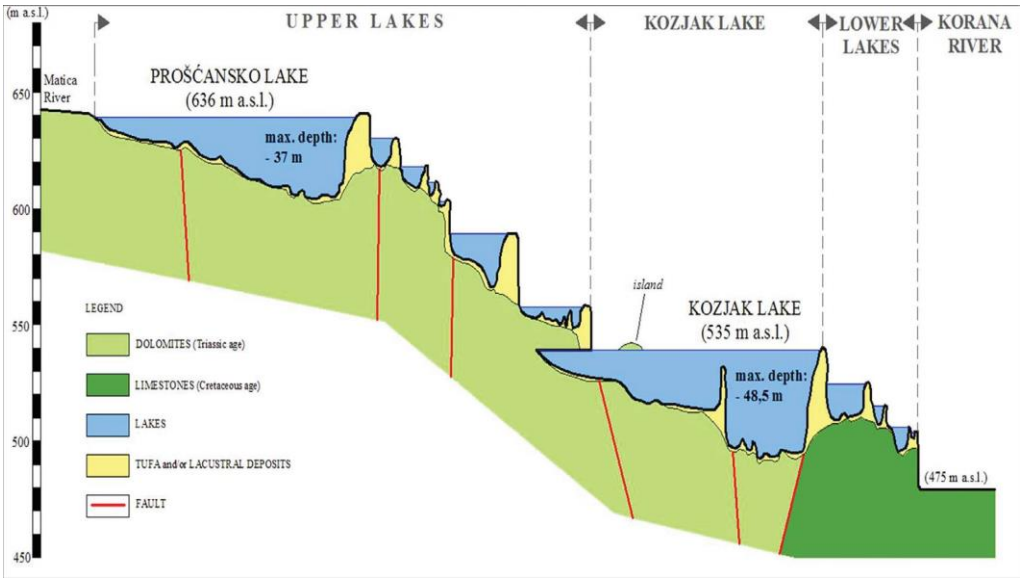
SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA 5
2.1. Geološka istraživanja 5
2.2. Hidrogeološka istraživanja 7
2.3. Geokemijska istraživanja 9
3. TEORETSKE OSNOVE RASPODJELE KADMIJA U TLIMA 11
4. TEHNIKE I METODE ISTRAŽIVANJA 15
4.1. Analitičke tehnike i metode 15
4.2. Statističke analize 23
5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA 24
6. RASPRAVA 27
7. ZAKLJUČAK 34
POPIS LITERATURE 35
POPIS SLIKA 43
POPIS TABLICA 44
POPIS KRATICA 45

1. UVOD

Nacionalni park Plitvička jezera smješten je u središnjem dijelu dinarskoga krša u Republici Hrvatskoj te je dio krškog područja Dinarida u kojem su vodni sustavi vezani za procese okršavanja karbonatnih stijena mezozojske starosti (Meaški i sur. 2016). Velike količine vode, prekrasnih geomorfoloških krških oblika, šume te bioraznolikost biljaka i životinja čine Plitvička jezera atraktivnim predmetom istraživanja znanstvenika diljem svijeta.

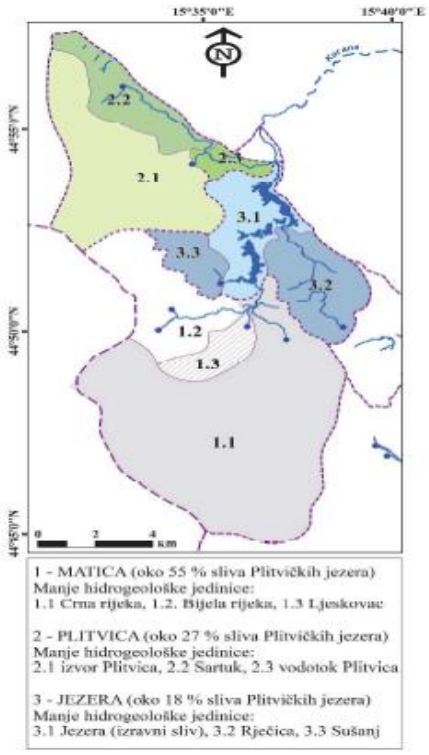
Sliv Plitvičkih jezera sastoji se od šesnaest jezera međusobno odijeljenih sedrenim barijerama, razlikujući se u nadmorskoj visini i do 160 metara u dužini od 8.2 kilometara (Biondić i sur. 2010) (slika 1).



Slika 1. Shematski hidrogeološki prikaz Plitvičkih jezera (Biondić i sur. 2010)

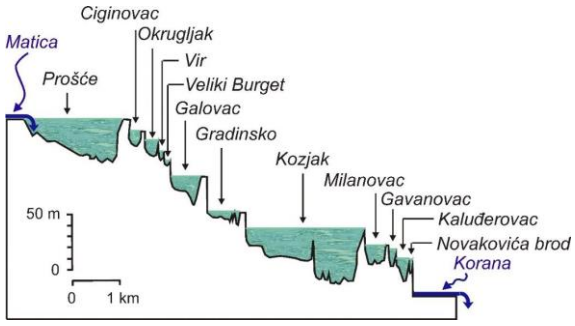
Sliv Plitvičkih jezera pripada crnomorskom slivu i smješten je u graničnom području prema jadranskome slivu. Najnovija hidrološka, hidrogeološka i

hidrogeokemijska istraživanja pokazuju da se sliv Plitvičkih jezera može podijeliti na tri osnovna podsliva: Maticu, Jezera i Plitvicu (Meaški i sur. 2016) (slika 2).



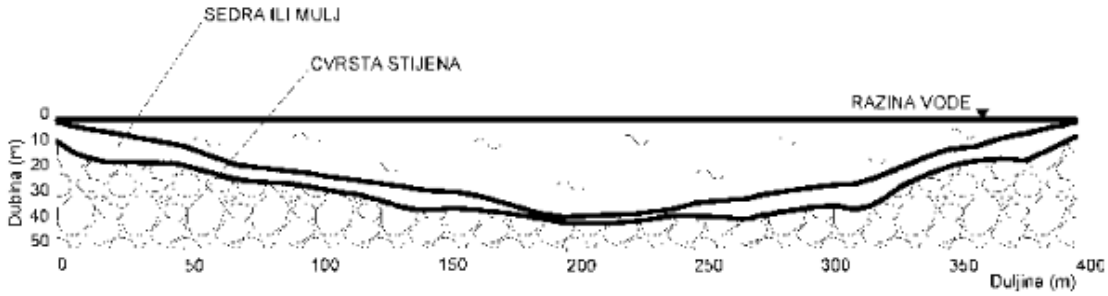
Slika 2. Podjela sliva Plitvičkih jezera na manje podslivove (Meaški i sur. 2016)

Petrik (1958) je uočio da dubine pojedinih jezera rastu uzvodno, odnosno jezera su najdublja na svom nizvodnom, a najplića na uzvodnom dijelu, što je vidljivo iz uzdužnog profila sustava jezera (slika 3).

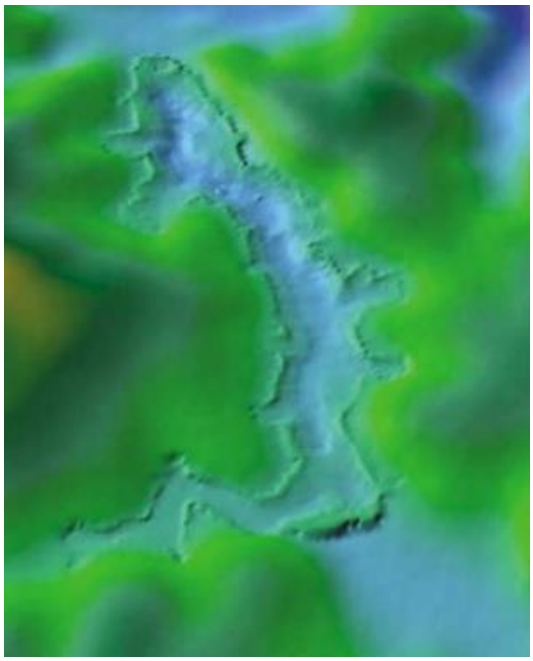


Slika 3. Prikaz Plitvičkih jezera prema Petriku (1958)

Prošćansko jezero ima najveću nadmorsku visinu u sustavu od šesnaest jezera. U jezero utječe stalni vodotok Matica kojega čine spojene vode Crne i Bijele rijeke. Jezero je površine 0,68 km^2 i smješteno je na 636 m.n.m. Dužina jezera iznosi 2100 metara, a širina mu varira između 180 i 400 metara (Pribičević i sur. 2010). Na slici 4. prikazan je uzdužni profil Prošćanskog jezera, dok se na slici 5. može vidjeti geodetski 3D model Prošćanskog jezera i okolnog terena.



Slika 4. Uzdužni profil Prošćanskog jezera (Pribičević i sur. 2007)



Slika 5. Geodetski trodimenzionalni model Prošćanskog jezera i okolnog terena (Pribičević i sur. 2007)

Nacionalni park Plitvička jezera je jedan od najsloženijih krških kompleksa na svijetu, vrlo specifičnih geoloških, geomorfoloških i hidroloških karakteristika. Geološku bazu jezera većinom čine mezozojski vapnenci sa slojevima dolomita, čije hidrogeološke karakteristike omogućuju specifično kretanje vode – retenciju vode na trijaskim dolomitima i stvaranje kanjona u slojevima kretačkih vapenaca (NP Plitvice Manegament Plan, 2007).

Kemizam vode uvjetovan litologijom i i akumulacijom vode u potpovršinskom krškom sloju sa stalnim dotokom i izlazom vode omogućio je stvaranje i biološke komponente (rast algi, mahovina) koja zajedno sa nanosima sedre stvara sedrene barijere. Trijaski dolomit razlog je nastajanja velikih jezera poput Kozjaka i Prošćanskog jezera. Svih 16 jezera napaja se iz Bijele i Crne rijeke te potoka Rječice, kao i iz oborina te mnogih malih povremenih i stalnih izvora (NP Plitvice Manegament Plan, 2007).

Jezera, općenito predstavljaju ranjive vodene ekosustave podložne značajnim ulazima štetnih tvari. Uz prirodnu eutrofikaciju, antropogeni ispusti nutrijenata i toksičnih supstanci u vodene ekosustave, predstavljaju velike izazove za ekološku bioraznolikost i održivost vodenih sustava.

U sedimentu jezera talože se onečišćivala prirodnog i antropogenog porijekla pa može poslužiti kao odličan model za proučavanje biokemijskog ponašanja anorganskih i organskih onečišćivala te kruženja organske materije. Brzina akumulacije onečišćivala ovisi o međudjelovanju vode i sedimenta te brzini i dinamici ulaznih komponenti u sustav. Neporemećeni sediment predstavlja prirodnu arhivu onečišćivala na temelju kojih se mogu identificirati različiti izvori pojedinih onečiščivala, mijenjanje okoliša kroz prošlost te nedavni antropogeni utjecaji (Mikac i sur, 2011).

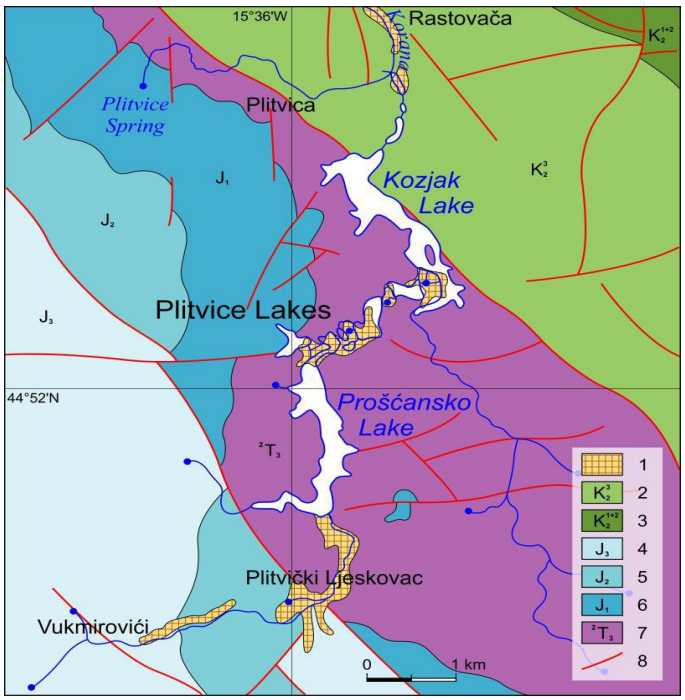
Ovaj diplomski rad izrađen je u sklopu istraživanja vezanih za provedbu geokemijskog dijela projekta “Hidrodinamičko modeliranje sustava Plitvičkih jezera (Bencetić Klaić i sur., 2017).

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

2.1. Geološka istraživanja

Najraniji znanstveni radovi o geologiji područja Nacionalnog parka Plitvička jezera (u daljnjem tekstu NPPJ i PJ), nastanku sedrenih barijera kao procesa uvjetovanog promjenama klime i geološkim predispozicijama za njihov razvoj potječu s početka dvadesetog stoljeća (Franić, 1910; Gavazzi, 1904, 1919). Detaljnija istraživanja nastavlja Koch (1916, 1926, 1932) na osnovu kojih nastaje i prva Geološka karta područja NPPJ mjerila 1:75 000. Regionalna geomorfološka istraživanja Roglića (1951, 1974) jednim dijelom obuhvaćaju i područje PJ, a njihov postanak objašnjava krškim erozijskim procesima. Znanstveni radovi Petrika (1958) poznati su po detaljnim hidrološkim i morfološkim istraživanjima samog jezerskog sustava, a nastanak jezera tumači tektonskim pokretima koji su uzrokovali sniženje korita rijeke Korane tijekom laramijske faze alpske orogeneze. Tektoniku šireg prostora obradio je Herak (1962), ali najdetaljnija istraživanja geoloških i hidrogeoloških obilježja područja PJ proveo je Polšak (1959, 1960, 1962, 1963, 1964, 1965, 1974). Kao rezultat geoloških istraživanja potrebno je izdvojiti Geološku kartu Plitvičkih jezera u mjerilu 1:50 000 (Polšak, 1969) i Osnovnu geološku kartu Jugoslavije u mjerilu 1: 100 000, list Bihać (Polšak i sur., 1967) i list Otočac (Velić i sur., 1970).

Prema rezultatima dosadašnjih istraživanja, tijekom mezozoika, od gornjeg trijasa do gornje krede, došlo je do taloženja vapnenaca i dolomita u sloju od 3500 do 4000 metara (Polšak, 1974). Plitvička jezera su podijeljena na Gornja i Donja jezera, odijeljena velikim rasjedom u smjeru sjeverozapad – jugoistok uz sjeveroistočni rub jezera Kozjak (slika 6). Jezera su se razvila u fluvijalnoj krškoj dolini rijeke Korane između mnogobrojnih sedrenih barijera (Butko, 2012). Polšak (1974) razdvaja zonu gornjeg i donjeg trijaskog dolomita na području Gornjih jezera. Karakteristike gornjih trijaskih dolomita su slaba propusnost, manja primarna i veća sekundarna poroznost. Ispod njih se nalaze nepropusne naslage klastičnih stijena saturiranih vodom pa ti dolomiti služe kao hidrogeološka barijera (Butko, 2012).



Slika 6. Shematska geološka karta Plitvičkih jezera (Butko i sur. 2009); 1 – sedra, 2 – vapnenac gornje krede, 3 – vapnenac gornje krede, lapor i dolomit, 4 – dolomit gornje krede, 5 – vapnenac i dolomit srednje jure, 6 – vapnenac i dolomit donje jure, 7 – dolomit gornjeg trijasa, 8 - rasjed

Donja jezera smještena su u vrlo propusnom i okršenom vapnencu gornje krede, kojeg karakteriziraju mnoge krške forme, poput špilja, jama, škrapa i drugih. U području Donjih jezera razina podzemne vode je visoka te čestice jezerskog mulja zapunjavaju pore vapnenca, spriječavajući vodi da prodire u podzemlje (Butko i sur. 2009).

2.2. Hidrogeološka istraživanja

Hidrogeološka i hidrogeokemijska obilježja područja Plitvičkih jezera detaljno su istraživana tijekom posljednjih desetljeća na regionalnoj i lokalnoj razini. Hidrogeološke odnose s posebnim naglaskom na speleološke fenomene na području PJ u više navrata je istraživao Božićević (1969, 1971, 1973, 1991). Biondić u sklopu svoje doktorske disertacije izdvaja slivove na području Like koji dijelom obuhvaćaju i područje NPPJ. Istraživanja Deškovića i njegovih suradnika (1981, 1984) rezultat su i trasiranja na osnovu kojih su određivane podzemne vodne veze, a koja su trebala poslužiti za određivanje granica NPPJ. Pritom su utvrdili moguća slivna područja izvora Crne rijeke i izvora Plitvice.

Za potrebe vodoopskrbe Plitvičkih jezera raspoložive vodne zalihe šireg područja istraživali su Kapelj i sur. (2003), a Korenice i susjednih područja Pavičić i sur. (2006) i Pavičić i sur. (2007).

Podaci prikupljeni u sklopu projekta iz FP5 programa Europske unije (ANTHROPOL.PROT, 2006) (Kapelj i sur., 2007, 2013) poslužili su kao podloga za objašnjenje hidrogeoloških odnosa, izradu karata prirodne ranjivosti, izvora opasnosti i procjenu rizika površinskih i podzemnih krških vodnih resursa međugraničnih vodonosnika Hrvatske i Bosne i Hercegovine (gornji dio sliva rijeke Une), a rezultati su prikazani na kartama mjerila 1:100 000. Dio rezultata spomenutih istraživanja iskoristila je i Babinka (2007) u svojoj disertaciji. Od 2005. do 2008. godine na području NPPJ proveden je međunarodno znanstveno-istraživački projekt (Biondić i sur., 2007, 2008) koji su financirali NPPJ, Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa RH, Fond za zaštitu i energetsku učinkovitost RH i Vlada Republike Austrije kroz WaterPool organizaciju iz Graza. Kao rezultat projekta izdvaja se vrlo opsežna disertacija Meaški (2011) koja obuhvaća detaljnu razradbu sliva Plitvičkih jezera, karte ranjivosti, opasnosti i procjene rizika te hidrokemijska i izotopna istraživanja neposrednog priljevnog područja što je rezultiralo znanstvenim radovima (Biondić i sur., 2008, 2010) i (Meaški i sur., 2016). Zanimljivo je i istraživanje Biondića i sur. (2010) u kojem se uz prezentaciju rezultata

hidrogeokemijskih istraživanja predlaže i konceptualni hidrogeološki model nastanka sustava Plitvičkih jezera. Biondić i sur. ističu da Prošćansko jezero i Kozjak imaju ključnu ulogu u sustavu Plitvičkih jezera. Nadalje, na temelju hidrogeokemijskih analiza zaključuju da oba jezera imaju sličnu internu dinamiku.

2.3. Geokemijska istraživanja

Geokemijska istraživanja na području Plitvičkih jezera započela su kao dio klimatoloških, hidroloških i limnoloških istraživanja. Unatrag stotinu godina mjerenja su se većinom odnosila na mjerenje temperatura jezerskih voda kao bitnog čimbenika ekosustava koji doprinosi stvaranju sedrenih barijera.

Rengenskom difrakcijskom analizom i pregledom sedimenta jezera pomoću polarizacijskog mikroskopa ustanovljeno je da se sediment jezera pretežito sastoji od kalcita s malom količinom dolomita ili kvarca. U sedimentu podloge karbonatnog sedimenta u Prošćanskom jezeru dominantan mineral je kvarc s ostalim stijenskim mineralima poput feldspata, tinjaca, klorita, a sadrži i tragove kalcita i dolomita (Popović i sur, 1986).

Procjena antropogenog utjecaja na sustav Plitvičkih jezera provedena je mjerenjem brojnih pokazatelja anorganskog i organskog onečišćenja u sedimentima velikih jezera, Prošćanskog jezera i Kozjaka (Mikac i sur, 2011). Mikac i sur. (2011) otkrili su da je koncentracija kadmija četiri puta veća u sedimentu Prošćanskog jezera od koncentracije u jezeru Kozjak te da je prilično konstantne vrijednosti duž vertikalnog profila istraživanog sedimenta. Njihova pretpostavka je da konstantna vrijednost kadmija ukazuje na prirodno porijeklo kadmija iz jurskih dolomitnih naslaga koje izgrađuju većinu gornjeg dijela nacionalnog parka. Pretpostavka se temelji na istraživanjima Quezada-Hinojose i sur. (2009) koja su pokazala da jurski karbonati u Švicarskoj i Francuskoj sadrže anomalijsko visoke vrijednosti kadmija.

Dautović i sur. (2013) otkrili su prirodnu anomaliju kadmija i povišen sadržaj olova u najplićim dijelovima sedimenta kao posljedicu antropogenog utjecaja što je potvrđeno pozitivnom korelacijom s policikličkim aromatskim ugljikovodicima (PAH) koji ukazuju

na utjecaj onečišćenja fosilnim gorivima. Visoka razina površinski aktivnih tvari ukazuje na procjeđivanje otpadnih voda. Nastavkom istraživanja ustanovljen je trend sniženja sadržaja većine teških metala duž toka jezera kao posljedicu sutaloženja s karbonatima i manganskim oksidima. Korelacija većine mjerenih metala s aluminijem potvrđuje njihovo pretežito terigeno porijeklo (Dautović i sur. 2013).

3. TEORETSKE OSNOVE RASPODJELE KADMIJA U TLIMA

Eksperimentalna istraživanja pokazala su da je značajan dio kadmija u tlu adsorbiran na organsku materiju i minerale glina kao izmjenjivi kation (Kushizaki, 1977). Više od 95 % kadmija zadržava se i akumulira u površinskom sloju tla od 0 do 2 cm dubine. Međutim, novija istraživanja pokazala su da adsorpcija Cd^{2+} na organsku materiju nije od izuzetnog značaja zbog malog afiniteta kadmija prema formiranju kompleksa s organskom materijom (Davis, 1984). Kod pH 5.8 manje od 80 % ukupno otopljenog kadmija sorbirano je na huminske kiseline (Kerndorff i Schnitzer, 1980). Fuller i Davis (1987) su ustanovili da čista zrna primarnih minerala, npr. kvarca i alumosilikata sorbiraju mnogo manje Cd^{2+} od zrna čije su površine prekrivene sa sekundarnim mineralima Fe/Mn oksihidroksida i karbonata, a kalcitna zrna sorbiraju najveće količine Cd^{2+}.

Do desorpcije i remobilizacije kadmija u tlu i sedimentima može doći mikrobiološkim djelovanjem pod aerobnim i pod anaerobnim uvjetima, s tim da je pod anaerobnim uvjetima količina oslobođenog kadmija veća (Chanmugathas i Bollag, 1987). Desorpcija kadmija raste sa sniženjem Eh i pH vrijednosti, porastom saliniteta i prisutnošću kompleksirajućih supstanci (npr. NTA, EDTA, huminske i fulvične kiseline, itd.). Pod anaerobnim uvjetima fermentacijski produkti (organske kiseline) mogu efikasno djelovati na desorpciju kadmija. Mikrobiološka redukcija sulfata i sumpora u sulfid ion (S^{2-}) uzrokuje taloženje netopljivog CdS. U tlima s povišenim sadržajem fosfata i karbonata remobilizacija kadmija izluživanjem s organskim kiselinama može se spriječiti formiranjem $CdCO_3$ i $Cd_3(PO_4)_2$ čvrste faze.

Kadmij je i oksifilan i sulfofilan/halkofilan element. U odsutnosti taložnih aniona karbonata, fosfata i sulfida, kadmij je kao dvovalentna specija Cd^{2+} prisutna do pH 8. Kod pH 9 počinje hidrolizirati formirajući $Cd(OH)^{+}$ specije. Mobilnost kadmija u vodenoj otopini podstiče prisutnost otopljenih klorida i organskih kompleksirajućih substanci. Kloridni kompleksi teških metala, a tako i kadmija su visoko mobilni i stabilni za razliku

od npr. NTA – kompleksa (nitrilotrioctena kiselina – NTA) koji su biorazgradljivi (Moore i Ramamoorthy, 1984). S obzirom na veze s organskim ligandima Cd^{2+} je sklon formiranju kompleksa s organskim ligandima koji sadrže elektron-donor atome sumpora, selena i dušika.

Kadmij je kao 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.

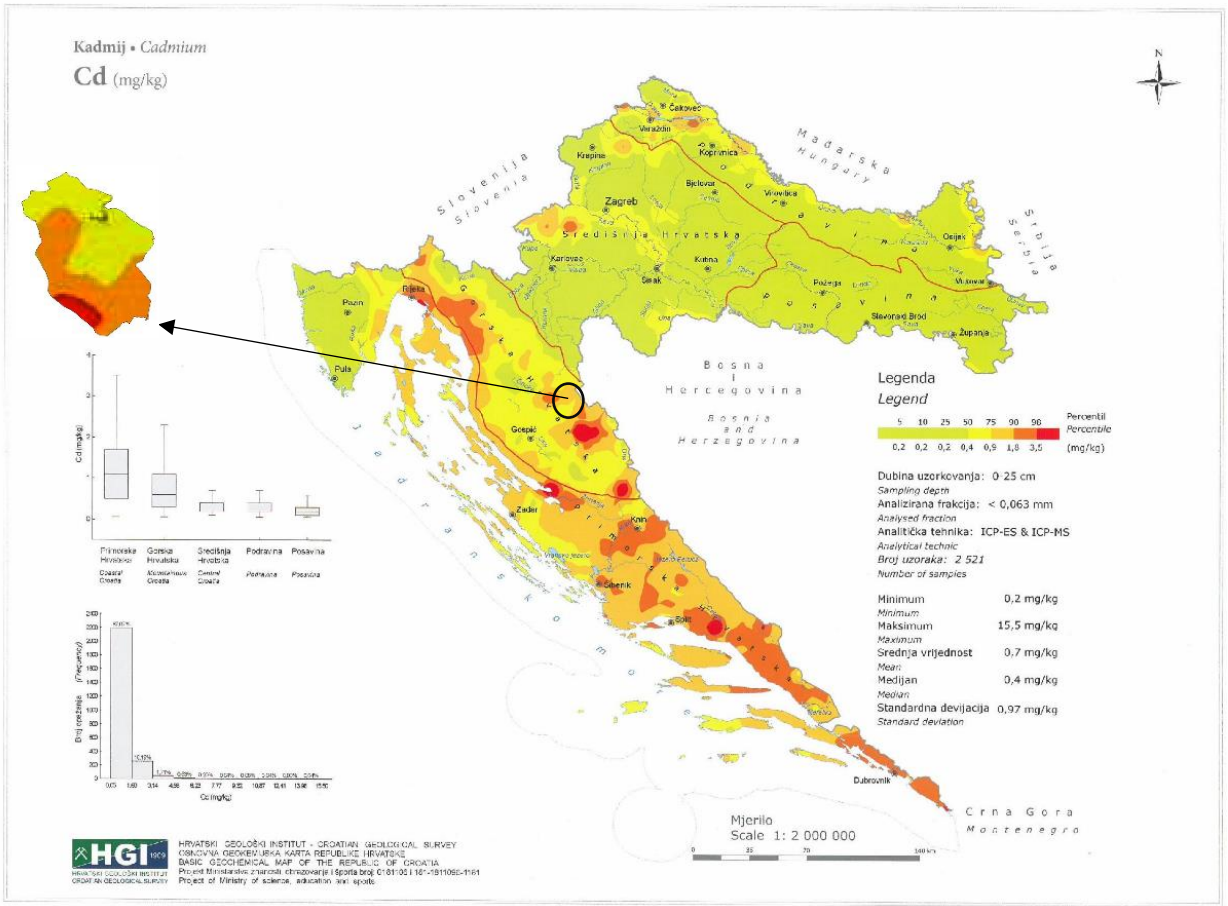
Osnovni izvori antropogenog kadmija u tlima su atmosferska depozicija, industrijski i komunalni otpad, fosfatna gnojiva, kanalizacijski mulj, rude i taljenje cinka (Wilson i sur., 2008; Lončarić i sur., 2012). Kad je u pitanju ljudsko zdravlje, dugotrajna izloženost kadmiju, čak i u niskom koncentracijama, može uzrokovati nakupljanje ovog metala u bubrezima i jetri (Black, 1988; Lehoczky i sur. 1998). Kadmij često nalazimo u fosfatnim gnojivima čijom uporabom kroz dugi niz godina može doći do povišenja razine kadmija u tlu.

Prema Holmgrenu i sur. (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 i Banin, 1990). Ukoliko je tlo osiromašeno kalcijem, kadmij postaje dostupan biljkama i na taj način se lakše uklanja iz tla.

Adsorpcija kadmija na getit se dešava u dva koraka. Prvi korak je brži, dok je drugi, sporiji praćen 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 s površine getita zbog kompeticije H^{+} iona za adsorpcijska mjesta (Davis i 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 i sur., 2006). Kadmij može izomorfnom zamjenom biti ugrađen u oktaedre getita čak do 9.5% (Huynh i sur., 2003).

Budući da tijekom svog rasta i razvoja na onečišćenim tlima biljke lako asimiliraju kadmij (Mermut, 1996), na taj način dio tog metala se uklanja iz tla. Podzemne vode obično sadrže do 90% slobodnih Cd^{2+} iona, dok huminske kiseline mogu kompleksirati samo 37-39% ukupno otopljenog kadmija (Gardiner i sur., 2004).

Koncentracija kadmija u gorskoj regiji Hrvatske kreće se u rasponu od 0,2 do 15,5 mg/kg uz medijan 0,6 mg/kg. Manje koncentracije mogu se naći u područjima zaravni ili riječnih dolina. U ostalim dijelovima gorske Hrvatske koncentracija kadmija u tlu redovito prelazi koncentraciju 0,4 mg/kg (slika 7) (Geokemijski atlas Republike Hrvatske, 2009).



Slika 7. Raspodjela kadmija u Hrvatskoj (Geokemijski atlas Republike Hrvatske, 2009)

4. TEHNIKE I METODE ISTRAŽIVANJA

4.1. Analitičke tehnike i metode

Prikupljanje uzoraka

Uzorci tla uzeti su u slivu Prošćanskog jezera tijekom travnja 2017., a stijena početkom svibnja 2018. godine. Uzorci su uzeti s tzv. ekološke dubine koja iznosi do 10 cm dubine. Na pojedinim mjestima zbog plitkog tla uzorci su uzeti i s manjih dubina. Uzorkovane stijene u ukupnom i izravnom slivu Prošćanskog jezera bitne su za izračun pronosa otopljenih tvari na izvore koji napajaju jezera kao i za površinsko spiranje otopljenih tvari iz tla tijekom obilnih padalina, bujičnim vodotocima i ukupnim površinskim otjecanjem.

Laboratorijska obrada uzoraka

Tijekom pripreme uzoraka za analizu, uzorci tla su osušeni na zraku da bi se spriječio gubitak 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 osnovnih kationa i aniona hranjivih soli, CEC te sadržaj kadmija.

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 zrakosuhog tla (frakcije < 2 mm) svakog uzorka stavljeno u staklenu čašu i dodano 25 ml deionizirane vode čija je pH vrijednost bila XX. Ovako pripremljeni uzorci miješani su miješalicom 15 minuta te je u njima izmjerena pH_V vrijednost tla u supernantu.

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, 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 zrakosuhog tla (frakcije < 2 mm) 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 supernantu.

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.

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 demineralizirana voda. 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.

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 na UV/VIS spektrofotometru HACH Lange DR5000 pri 655 nm. Metoda je prilagođena prema metodi koju je razvio Reardon i sur. (1966).

Fosfati

10 ml pripremljenog uzorka stavljeno je u staklenu kivetu. Uzorku je dodan reagens PhosVer 3 Phosphate Reagent. Dobivena otopina je protresena 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 na UV/VIS spektrofotometru HACH Lange DR5000 pri 880 nm.

Ortofosfati reagiraju s molibdatom u kiselom mediju i nastaje miješani 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*)*.

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 na UV/VIS spektrofotometru HACH Lange DR5000 pri 455 nm. Metoda je prilagođena prema metodi koji su razvili Zall i sur. (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 kao što je prikazano u jednadžbi 1.

$$Hg(SCN)_2 + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2 + 2SCN^-$$
$$Fe^{3+}SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^{2+} \quad (1)$$

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 kao što je prikazano u jednadžbi 2. Mutnoća uzorka (turbiditet) je proporcionalna koncentraciji sulfata. Rezultati su dobiveni mjerenjem na UV/VIS spektrofotometru HACH Lange DR5000 pri 450 nm.

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow \qquad (2)$$

Određivanje 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 miješalici 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 posebno obraćena pažnja 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.

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 spektrometrom Perkin Elmer AAnalyst 800.

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.

Na isti način pripremljeni su i uzorci stijena, dolomita i vapnenaca iz sliva Prošćanskog jezera. U tako pripremljenim uzorcima snimljeni su metali spektrometrom Perkin Elmer AAnalyst 800.

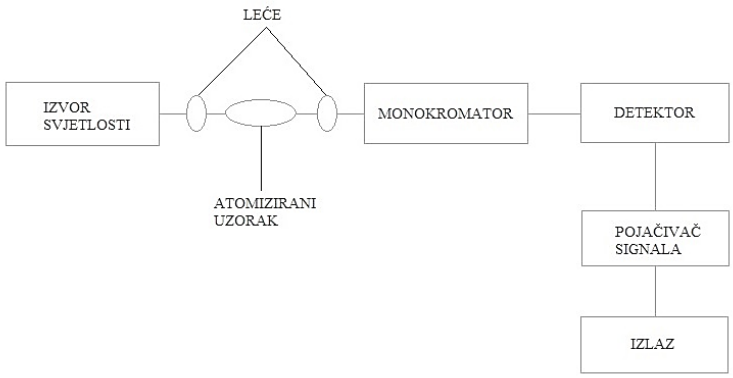
Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS)

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 i sur., 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 žarulja 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. (Skoog i sur., 1999).



Slika 8. 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 i sur., 1999).

4.2. Statističke analize

Primjena multivarijantnih 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 na većem broju uzoraka/slučajeva (Swan i Sandilands, 1995). Tijekom analize traži se poveznica između mjerenih varijabli ili uzoraka koji su uzeti na različitim lokacijama.

Razlikuju se 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*).

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 rezultat 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.

5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Tablica 1. Sastav vodenog eluata tla s ekološke dubine i vodotočnog sedimenta

Uzorak	pH_V	pH_{KCl}	SEC	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca	Mg	K	Na
			(µS/cm)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
PL-1	6,66	5,78	496	64,00	47,50	175,45	64,75	7,68	11,80
PL-2	6,62	6,19	85,4	4,75	<2	13,53	7,08	7,30	7,30
PL-3	7,2	5,8	309	35,25	30,00	88,15	28,50	7,93	16,40
PL-4	7,33	6,33	269	38,50	<2	64,65	31,63	4,53	12,58
PL-5	6,98	5,8	422	34,75	77,50	125,80	33,25	5,35	10,13
PL-6	7,05	6,66	182,4	27,50	15,00	54,93	14,63	17,58	6,55
PL-7	7,3	6,97	213	28,25	7,50	51,55	23,00	4,65	21,63
PL-8	6,95	5,84	93,2	17,25	5,00	23,98	10,35	2,80	8,33
PL-9	6,09	4,89	117	19,00	<2	19,35	5,88	11,48	10,10
PL-10	6,73	6,19	145,8	12,50	<2	52,55	13,50	2,80	3,18

Uzorak	DOC	TN	NO_3^--N	NO_2^--N	NH_3-N	PO_4^{3-}	Fenoli	Br_2	F^-
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
PL-1	580,50	114,28	102,50	28,75	17,50	0,63	7,38	0,65	2,23
PL-2	88,80	15,19	8,50	0,20	0,48	1,48	2,73	0,40	<0,02
PL-3	226,00	39,70	9,25	0,85	10,50	0,55	3,18	0,18	0,50
PL-4	126,10	52,78	27,50	0,60	3,00	3,85	2,50	1,13	2,10
PL-5	168,30	87,78	23,75	2,30	4,50	2,30	1,71	1,35	0,98
PL-6	161,58	35,40	14,25	2,05	1,93	1,98	2,23	0,60	0,95
PL-7	152,30	38,23	17,00	0,95	0,63	1,55	2,43	0,60	1,50
PL-8	64,00	13,33	40,00	1,10	1,03	0,88	0,78	0,48	0,18
PL-9	90,65	24,31	22,50	0,13	1,18	0,73	0,85	0,85	0,23
PL-10	127,38	24,15	17,50	0,17	1,78	3,35	2,38	0,48	3,03

Tablica 2. Kapacitet kationske izmjene u uzorcima tla i vodotočnom sedimentu (a) i osnovni statistički pokazatelji u uzorcima tla i vodotočnog sedimenta (b)

UZORAK	Al	Ca	K	Mg	Na	CEC
a	(cmol(+)/kg)	(cmol(+)/kg)	(cmol(+)/kg)	(cmol(+)/kg)	(cmol(+)/kg)	(cmol(+)/kg)
PL-1	0,093	155,500	0,547	19,032	5,927	**175,172**
PL-2	0,011	23,213	0,234	3,724	1,588	**27,181**
PL-3	0,007	25,663	0,179	3,045	1,577	**28,893**
PL-4	0,032	39,388	0,162	8,395	1,729	**47,976**
PL-5	0,046	90,275	0,626	17,489	3,545	**108,435**
PL-6	0,001	24,888	1,183	7,695	1,968	**33,767**
PL-7	0,005	29,913	0,447	11,728	1,947	**42,092**
PL-8	0,000	32,113	0,483	7,037	1,990	**39,632**
PL-9	0,076	12,250	1,142	2,778	1,794	**16,246**
PL-10	0,014	44,975	0,122	4,959	2,001	**50,070**

b	Valid N	Mean	Median	Minimum	Maximum	Std.Dev.
pH_V	10	6,8910	6,9650	6,0900	7,3300	0,3781
pH_{KCl}	10	6,0450	6,0150	4,8900	6,9700	0,5699
EC	10	233,28	197,70	85,40	496,00	140,36
DOC	10	178,5600	139,8375	64,0000	580,5000	148,7618
TN	10	44,5115	36,8125	13,3250	114,2750	32,6737
NO_3^-N	10	28,2750	20,0000	8,5000	102,5000	27,6771
NO_2^-N	10	3,7100	0,9000	0,1300	28,7500	8,8298
NH_3-N	10	4,2500	1,8500	0,4750	17,5000	5,5280
Cl^-	10	28,1750	27,8750	4,7500	64,0000	16,6057
SO_4^{2-}	10	18,3300	6,2500	0,2000	77,5000	26,0534
PO_4^{3-}	10	1,7275	1,5125	0,5500	3,8500	1,1526
P	10	2,1258	2,3000	0,7700	3,5500	0,8010
Fenoli	10	2,6147	2,4000	0,7825	7,3750	1,8422
Br_2	10	0,6700	0,6000	0,1750	1,3500	0,3506
F^-	10	1,1677	0,9625	0,0020	3,0250	1,0171
Ca	10	66,9925	53,7375	13,5250	175,4500	50,8224
Mg	10	23,2550	18,8125	5,8750	64,7500	17,6993
K	10	7,2075	6,3250	2,8000	17,5750	4,5028
Na	10	10,7975	10,1125	3,1750	21,6250	5,2516
Cd	10	1,9340	1,1238	0,2700	6,7475	2,3379

Tablica 3. Sadržaj kadmija u vodenom eluatu i zlatotopci

Uzorak	Cd $_{H2O}$ (µg/kg)	Cd $_{AQR}$ (µg/kg)	Cd $_{AQR}$ (mg/kg)
PL-1	0,49	1460	1,46
PL-2	1,08	1430	1,43
PL-3	0,46	4160	4,16
PL-4	0,27	990	0,99
PL-5	0,52	9510	9,51
PL-6	1,61	3400	3,40
PL-7	6,75	6850	6,85
PL-8	1,20	1130	1,13
PL-9	1,17	670	0,67
PL-10	5,81	650	0,65

Tablica 4. Sadržaj kadmija u stijenama u zlatotopci

Uzorak stijene	Opis	X	Y	Cd (µg/kg)	Cd (mg/kg)
S-1	dolomiti trijas	5547872	4969119	570	0,57
S-2	dolomiti/vapnenci jura	5543600	4964896	420	0,42
S-3	vapnenci jura	5545481	4961666	320	0,32
S-4	vapnenci kreda	5549198	4971180	490	0,49

6. RASPRAVA

U prikupljenim uzorcima osim pH_V tla, izmjerena je i vrijednost $pH_{KCl.}$ Vrijednosti *pH* mjerene u vodenom eluatu tla više su od vrijednosti mjerene u eluatu 1 M KCl, a ta razlika je poznata kao efekt soli. Negativne vrijednosti znače da u tlu prevladavaju negativno nabijene čestice tla i sedimenata koje imaju dobar kapacitet vezivanja kationa. Naboj čestica važan je pokazatelj adsorpcijske sposobnosti tla.

Tablica 5. Reakcije tla prema Thunu (Thun i sur., 1955, prema Škorić, 1982, 1986)

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

Naboj čestica važan je pokazatelj adsorpcijske sposobnosti tla. Stoga se može zaključiti da su prikupljeni uzorci tla i vodotočnog sedimenta uglavnom negativno nabijeni, a *pH* vrijednost upućuje na slabo kiselu do neutralnu reakciju u tlu prema Thunu (Škorić, 1982).

Vrijednosti CEC koje su dobivene za uzorke tla kreću se u rasponu **16 do cca 175 cmol(+)/kg**, a vrijednosti odgovaraju vrijednostima za sve navedene minerale (Tablica 6).

Tablica 6. 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

Sadržaj kadmija u tlima sliva Prošćanskog jezera nalazi se u rasponu vrijednosti karakterističnih za tla u gorskom dijelu Hrvatske (Tablica 3), a u stijenama je prilično ujednačen bez obzira radi li se o trijaskim dolomitima, vapnencima jure ili krede (Tablica 4).

Rezultati statističke analize koji su prikazani korelacijskom matricom pokazuju u kojoj su mjeri promjene vrijednosti koncentracije kadmija povezane s promjenama vrijednosti ostalih geokemijskih pokazatelja. Iz dobivene korelacijske tablice može se vidjeti da postoji neznatna ili relativno slaba korelacija s ostalim geokemijskim pokazateljima (Tablica 7).

Na dendrogramu se izdvajaju dvije skupine pokazatelja – jedna vezana na litogeokemijski i dušični organski klaster tla i ona je vjerojatno autohtona, a kadmij je vezan za drugi klaster koji je također organski, ali više vezan za Br, Na, K, P dijelove organske materije (Slika 9). Kadmij je vjerojatno vezan za antropogeni unos ostvaren zračnim pronosom čestica koje sadrže kadmij. Taj pronos je moguć zračnim strujanjima i oborinama. U oborinama kadmij može biti nazočan u različitim oblicima, u otopljenom stanju kao slobodni ion, kompleksiran s različitim organskim i anorganskim ligandima ili sorbiran na krute čestice dima, prašine ili tla. Kadmij se nakon dispozicije postupno akumuliran u vegetaciji i konačno u organskoj materiji tla, tj. u ovim okolnostima može

biti alohton. Za izvor same dispozicije može se sumnjati prema dosadašnjim spoznajama na korištenje ugljikovodika za grijanje hotelskih kompleksa i promet koji se odvija neposredno uz jezera regionalnom prometnicom.

Postavljenu hipotezu o porijeklu kadmija u tlima sliva Prošćanskog jezera potrebno je provjeriti dodatnim geokemijskim istraživanjima tla, sedimenata i stijena na istraživanom području. Također u istraživanja je potrebno uključiti i određivanje koncentracije kadmija u vegetaciji.

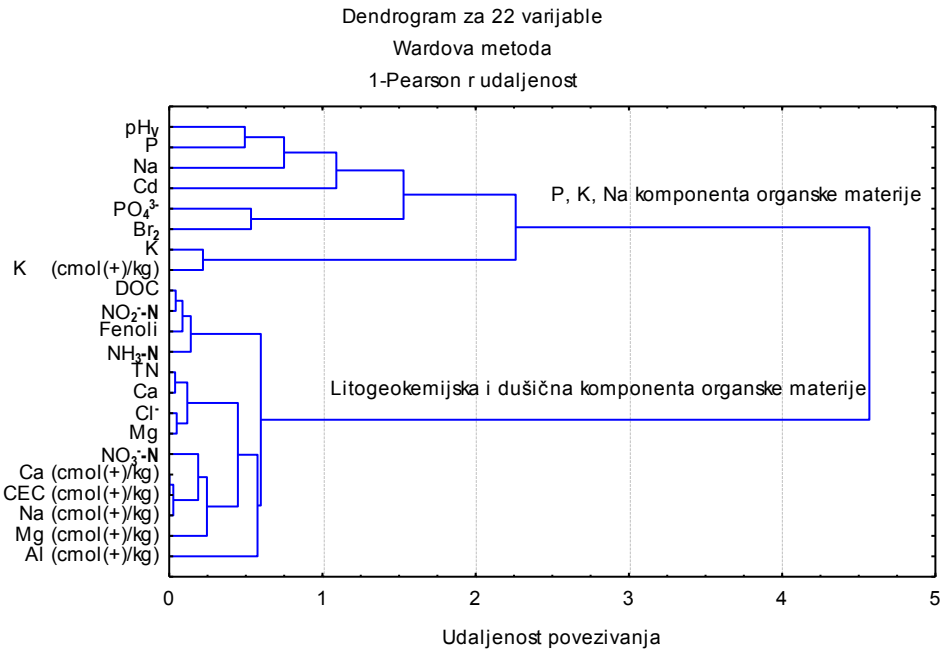
Tablica 7. Korelacijska matrica geokemijskih varijabli/pokazatelja u uzorcima tla

	pHv	pH_{KCl}	EC	DOC	TN	NO_3^- N	NO_2^- N	$NH_{3ž}$ N	Cl^-	PO_4^{3-}	P	Fenoli	Br_2	Ca	Mg	K	Na	Cd	Al CEC	Ca CEC	K CEC	Mg CEC	Na CEC	CEC UK
pH_V	1,00	0,73	0,25	-0,04	0,10	-0,19	-0,18	0,01	0,26	0,36	0,51	0,02	0,02	0,17	0,24	-0,24	0,48	**0,14**	-0,58	-0,05	-0,41	0,21	-0,17	-0,03
pH_{KCl}	0,73	1,00	-0,06	-0,08	-0,09	-0,23	-0,14	-0,24	-0,04	0,43	0,32	0,08	-0,14	-0,06	0,01	-0,05	0,23	**0,53**	-0,63	-0,12	-0,26	0,15	-0,18	-0,09
EC	0,25	-0,06	1,00	0,80	0,97	0,60	0,69	0,82	0,91	-0,05	0,56	0,69	0,38	0,98	0,94	-0,04	0,34	**-0,31**	0,55	0,84	-0,07	0,81	0,80	0,85
DOC	-0,04	-0,08	0,80	1,00	0,83	0,84	0,96	0,94	0,86	-0,32	0,46	0,95	-0,04	0,87	0,91	0,10	0,20	**-0,20**	0,61	0,87	-0,00	0,66	0,89	0,86
TN	0,10	-0,09	0,97	0,83	1,00	0,71	0,78	0,78	0,90	-0,03	0,40	0,72	0,48	0,96	0,94	-0,01	0,23	**-0,31**	0,67	0,92	0,04	0,89	0,90	0,93
NO_3^-N	-0,19	-0,23	0,60	0,84	0,71	1,00	0,94	0,74	0,74	-0,29	-0,00	0,75	0,12	0,69	0,78	-0,10	0,03	**-0,26**	0,69	0,86	0,06	0,67	0,90	0,85
NO_2^-N	-0,18	-0,14	0,69	0,96	0,78	0,94	1,00	0,85	0,78	-0,33	0,23	0,90	0,01	0,78	0,84	0,06	0,07	**-0,23**	0,68	0,89	0,07	0,68	0,93	0,88
NH_3-N	0,01	-0,24	0,82	0,94	0,78	0,74	0,85	1,00	0,85	-0,38	0,57	0,87	-0,10	0,87	0,88	0,05	0,22	**-0,39**	0,56	0,78	-0,12	0,51	0,78	0,76
Cl^-	0,26	-0,04	0,91	0,86	0,90	0,74	0,78	0,85	1,00	-0,14	0,45	0,74	0,28	0,89	0,95	0,08	0,42	**-0,33**	0,58	0,78	0,05	0,73	0,77	0,78
PO_4^{3-}	0,36	0,43	-0,05	-0,32	-0,03	-0,29	-0,33	-0,38	-0,14	1,00	0,15	-0,20	0,47	-0,08	-0,08	-0,27	-0,29	**0,25**	-0,22	-0,08	-0,33	0,02	-0,23	-0,08
P	0,51	0,32	0,56	0,46	0,40	-0,00	0,23	0,57	0,45	0,15	1,00	0,54	-0,22	0,57	0,51	0,10	0,15	**-0,10**	-0,14	0,29	-0,40	0,16	0,19	0,28
Fenoli	0,02	0,08	0,69	0,95	0,72	0,75	0,90	0,87	0,74	-0,20	0,54	1,00	-0,16	0,76	0,85	0,04	0,17	**-0,14**	0,48	0,79	-0,21	0,54	0,77	0,77
Br_2	0,02	-0,14	0,38	-0,04	0,48	0,12	0,01	-0,10	0,28	0,47	-0,22	-0,16	1,00	0,28	0,24	-0,07	-0,01	**-0,24**	0,46	0,30	0,26	0,53	0,27	0,33

Ca	0,17	-0,06	0,98	0,87	0,96	0,69	0,78	0,87	0,89	-0,08	0,57	0,76	0,28	1,00	0,95	-0,04	0,21	**-0,26**	0,56	0,91	-0,06	0,81	0,87	0,91
Mg	0,24	0,01	0,94	0,91	0,94	0,78	0,84	0,88	0,95	-0,08	0,51	0,85	0,24	0,95	1,00	-0,11	0,34	**-0,26**	0,57	0,89	-0,17	0,79	0,85	0,89
K	-0,24	-0,05	-0,04	0,10	-0,01	-0,10	0,06	0,05	0,08	-0,27	0,10	0,04	-0,07	-0,04	-0,11	1,00	-0,14	**-0,29**	0,10	-0,16	0,78	-0,15	-0,03	-0,16
Na	0,48	0,23	0,34	0,20	0,23	0,03	0,07	0,22	0,42	-0,29	0,15	0,17	-0,01	0,21	0,34	-0,14	1,00	**0,16**	0,00	0,01	-0,14	0,23	0,02	0,03
Cd	**0,14**	**0,53**	**-0,31**	**-0,20**	**-0,31**	**-0,26**	**-0,23**	**-0,39**	**-0,33**	**0,25**	**-0,10**	**-0,14**	**-0,24**	**-0,26**	**-0,26**	**-0,29**	**0,16**	**1,00**	**-0,36**	**-0,22**	**-0,17**	**-0,07**	**-0,23**	**-0,20**
Al CEC	-0,58	-0,63	0,55	0,61	0,67	0,69	0,68	0,56	0,58	-0,22	-0,14	0,48	0,46	0,56	0,57	0,10	0,00	**-0,36**	1,00	0,66	0,30	0,47	0,72	0,65
Ca CEC	-0,05	-0,12	0,84	0,87	0,92	0,86	0,89	0,78	0,78	-0,08	0,29	0,79	0,30	0,91	0,89	-0,16	0,01	**-0,22**	0,66	1,00	-0,06	0,86	0,98	1,00
K CEC	-0,41	-0,26	-0,07	-0,00	0,04	0,06	0,07	-0,12	0,05	-0,33	-0,40	-0,21	0,26	-0,06	-0,17	0,78	-0,14	**-0,17**	0,30	-0,06	1,00	0,08	0,11	-0,04
Mg CEC	0,21	0,15	0,81	0,66	0,89	0,67	0,68	0,51	0,73	0,02	0,16	0,54	0,53	0,81	0,79	-0,15	0,23	**-0,07**	0,47	0,86	0,08	1,00	0,85	0,89
Na CEC	-0,17	-0,18	0,80	0,89	0,90	0,90	0,93	0,78	0,77	-0,23	0,19	0,77	0,27	0,87	0,85	-0,03	0,02	**-0,23**	0,72	0,98	0,11	0,85	1,00	0,98
CEC UK	-0,03	-0,09	0,85	0,86	0,93	0,85	0,88	0,76	0,78	-0,08	0,28	0,77	0,33	0,91	0,89	-0,16	0,03	**-0,20**	0,65	1,00	-0,04	0,89	0,98	1,00

Tablica 8. Jačina povezanosti između varijabli u odnosu na Pearsonov koeficijent korelacije

Apsolutna vrijednost koeficijenta korelacije	**Jačina povezanosti između varijabli**
$\|r\| = 1$	Potpuna korelacija
$0,8 \leq \|r\| < 1$	Jaka korelacija
$0,5 \leq \|r\| < 0,8$	Srednje jaka korelacija
$0,2 \leq \|r\| < 0,5$	Relativno slaba korelacija
$0 < \|r\| < 0,2$	Neznatna korelacija
$\|r\| = 0$	Potpuna odsutnost korelacije



Slika 9. Dendrogram kao rezultat klaster analize

7. ZAKLJUČAK

Provedena laboratorijska geokemijska istraživanja i statistička obrada podataka dobivenih kemijskim analizama rezultirala su definiranjem međuodnosa kadmija i ostalih geokemijskih pokazatelja u uzorcima tala i stijenama u slivu Prošćanskog jezera.

Iz dobivene korelacijske tablice može se vidjeti da postoji neznatna ili relativno slaba korelacija s ostalim geokemijskim pokazateljima. Na dendrogramu se izdvajaju dvije skupine pokazatelja – jedna vezana za litogeokemijski i organski klaster tla bogat dušikom i ona je vjerojatno autohtona, a kadmij je vezan za drugi klaster koji je također organski, ali više vezan za Br, Na, K, P dijelove organske materije. Za ovaj drugi klaster može se pretpostaviti da je alohton, odnosno transportiran zračnim strujanjima i padalinama te vjerojatno vezan za antropogeni unos u tla i posredno u vegetaciju dima, prašine i ostalih krutih čestica iz različitih izvora poput izgaranja fosilnih goriva koja se koriste za grijanje, u prometu ili neke druge svrhe.

Tla u slivu Prošćanskog jezera sadrže koncentracije kadmija u rasponu vrijednosti karakterističnih za ove stijene u gorskom dijelu Hrvatske. U stijenama, koncentracija kadmija nalazi se u približnim vrijednostima i za trijaske dolomitne stijene kao i za vapnence jure i krede.

Zbog širokog raspona većine mjerenih geokemijskih pokazatelja u tlu potrebno je dalje raditi na hipotezi o porijeklu kadmija u tlima i sedimentima Plitvičkih jezera prikupljanjem i analizom uzoraka tla i stijena, vegetacije, sedimenta i vode s Plitvičkih jezera. U ovom radu usmjerena je pozornost na činjenicu kako već u malim tragovima utjecaj čovjeka može izazvati promjene u iznimnoj kakvoći svih sastavnica našeg najljepšeg nacionalnog parka – Plitvičkih jezera.

POPIS LITERATURE

ANTHROPOL.PROT. (2006). Final Report: Study of Anthropogenic Pollution after the War and Establishing of Measures for Protection of Plitvice National Park and Bihać Region, Contract No. ICA2-2-CT-2002-10009-AnTHROPOL.PROT, the 5th FP of the European Community for research, technological development and demonstration activities, INCO Copernicus-2. Bruxeless.

APHA (2005). Standard methods for the examination of water and waste water. 21st edn. American Public Health Association.

Babinka S. (2007). Multi-tracer study of karst waters and lake sediments in Croatia and Bosnia-Herzegovina: Plitvice Lakes National Park and Bihać Area. PhD Dissertation. Bonn, Germany.

Bencetić Klaić, Z. i sur. (2017): Hidrodinamičko modeliranje sustava Plitvičkih jezera. Arhiv Geotehničkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Biondić, B. i sur. (2007). Sustainable utilization and protection of water resources in NP Plitvice Lakes. Proceedings of 2nd International Conference "Waters in protected areas". Dubrovnik. Nakić, Z. (ed).

Biondić, B. i sur. (2008). Održivo korištenje i zaštita vodnih resursa na području Plitvičkih jezera. Završno izvješće. Varaždin: Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu. 142 str.

Biondić, B., Biondić, R., Meaški, H. (2010). The conceptual hydrogeological model of the Plitvice Lakes. Geologia Croatica. 63, str. 195–206

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, str. 161–166.

Božičević, S. (1969). Pećine, jame i ponori s vodom u području dinarskog krša. Krš Jugoslavije. knjiga 6, str. 137 – 156

Božičević, S. (1971). Razvoj speleoloških istraživanja dinarskog krša. JAZU – Simpozij o zaštiti prirode u kršu.

Božičević, S. (1973). Podzemni svijet Like – Ličke spilje. Poseban otisak iz knjige Lika u prošlosti i sadašnjosti. Zbornik. Historijski arhiv u Karlovcu. 5, str. 99 – 118.

Božičević, S. (1991). Fenomen krš. Zagreb: Školska knjiga. 104. str.

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

Butko, I. (2012). Litološke i hidrogeološke značajke stijena podloge Plitvičkih jezera. Diplomski rad. Zagreb: Prirodoslovno – matematički fakultet.

Chanmugathas, P., Bollag, J.-M. (1987). Microbial Role in Immobilization and Subsequent Mobilization of Cadmium in Soil Suspensions. Soil Science Society of America Journal Abstract. 51 (5), str. 1184 – 1191.

Dautović, J. i sur. (2013). Sources, distribution and behavior of major and trace elements in a complex karst lake system. Aquatic Geochemistry

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

Davis, R. D. (1984). Cadmium in sludges used as fertilizer. Experientia. 40, str. 117–126.

Dešković, I. i sur. (1981). Značaj, svrha i neki rezultati hidrokemijskih, hidroloških i sanitarnih istraživanja površinskih i podzemnih voda Nacionalnog parka Plitvička jezera. Vodoprivreda. 13 (69-71), str. 1-3, 7 – 19.

Dešković, I. i sur. (1984). Neki najnoviji rezultati hidrokemijsko-hidroloških istraživanja voda na području Plitvičkih jezera. Vodoprivreda. 16 (88-89), str. 2-3, 221 – 227.

Franić, D. (1910). Plitvička jezera i njihova okolica. Vlastita naklada, Zagreb. 439 str.

Fuller, C.C., Davis J.A. (1987). Processes and kinetics of Cd^{2+} sorption by a calcareous aquifer sand. Geochimica et Cosmochimica Acta. 51(6), str. 1491 – 1502.

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

Gavazzi, A. (1904). Geneza Plitvičkih jezera. Glasnik Hrvatskog naravoslovnog društva. Godina XV, str. 1-9.

Gavazzi, A. (1919). Prilozi za limnologiju Plitvica (s 2 karte). Knjižara Jugoslavenske akademije St. Kugli, Tisak Nadbiskupske tiskare.

Geokemijski atlas Republike Hrvatske (2009). ur: Halamić J., Miko S.

Herak, M. (1962). Tektonska osnova hidrogeoloških odnosa u izvornim područjima Kupe i Korane (s Plitvičkim jezerima). Referati V. sav. geol. FNR Jugosl. 3, str. 17 – 25.

Hirsch D., Banin, A. (1990). Cadmium Speciation in Soil Solutions. Journal of Environmental Quality. 19/3, str. 366-372. (U: Mermut i sur., 1996).

Holmgren, G.G.S. i sur. (1993). Cadmium, lead, zinc, copper and nickel in agricultural soils of the United States of America. Journal of Environmental Quality. 22, str. 335-348. (U: Mermut i sur., 1996).

Huynh i sur. (2003). Controlling the Morphology of Nanocrystal–Polymer Composites for Solar Cells. Advanced Functional Materials. 13, str. 73 – 79.

Kapelj, J. i sur. (2003). Hidrogeološka istraživanja za ocjenu mogućnosti zahvata pitke vode na širem području Plitvičkih jezera. Arhiv HGI-CGS, Zagreb.

Kapelj, J., Kapelj, S., Singer, D. (2003) Spatial distribution of dolinas and its significance for groundwater protection in karst terrain; Proceedings of XXXIII IAH Congress & 7th Congress ALHSUD "Groundwater flow understanding from local to regional scales". Zacatecas, México, Oct.11—15, 2004. La Octava Casa, 2004.

Kapelj, S. (2007). Risk assessment of groundwater in the area of transboundary karst aquifers between the Plitvice Lakes and Una River Catchment. Second International Conference oon Water in protected Areas. Nakić, Z. (ur.) Zagreb: Kopriva –graf, 2007, str. 86-90.

Kapelj, S., Kapelj, J. (2013). Hydrogeological Risk Assessment of the Catchment Area // Croatia: Straval Case Study Plitvice Lakes National Park (ur. Obelić, Bogomil ; Krajcar Bronić, Ines). Barcelona : Marie Curie Actions - IRSES Project STRAVAL, str. 28-33.

Kerndorff, Helmut & Schnitzer, M. (1980). Sorption of metals on humic acid. Geochim Cosmochim Acta. Geochimica et Cosmochimica Acta. 44, str. 1701-1708.

Koch, F. (1916). Izvještaj o geološkim odnošajima u opsegu lista Plitvice. Vijesti Geološkog povjerenstva. 5-6.

Koch, F. (1926). Plitvička jezera. Prinos poznavanju tektonike i hidrografije Krša. Zagreb: Vijesti Geološkog zavoda u Zagrebu, Geološki zavod. str. 151-170.

Koch, F. (1932). Geološka karta Jugoslavije – Plitvice 1 : 75 000

Kushizaki, M. (1977). Studies on soil pollution by cadmium, a heavy metal –JARQ. Vol. 11, 2, str. 89-94

Lehoczky, E. i sur. (1998). Cadmium uptake by lettuce in different soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 29, str. 1903–1912.

Lončarić i sur. (2012). Effects of liming on cadmium concentrations in the field crops. Compedium of Abstracts, 8th International Symposium on PSILPH (Plant-Soil Interactions at Low pH). (ur. Prakash N. B.; Parama Ramakrishna V. R.; Satish A.). str. 234 – 235.

McBride, M.B. (1994). Environmental Chemistry of Soils. New York: Oxford Press. 406 str.

Meaški, H. (2011). Model zaštite krških vodnih resursa na primjeru nacionalnog parka „Plitvička jezera“. Disertacija. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu. 211 str.

Meaški, H., Biondić, B., Biondić, R. (2016). Delineation of the Plitvice Lakes karst catchment area, Croatia. Karst without Boundaries. Stevanović, Z., Krešić, N., Kukurić, N. (ur.), Nizozemska: CRC Press/Balkema, str. 269-284.

Mermut, A.R. (1996). Trace elements concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan, Canada. Journal of Environmental Quality. 25, str. 845-853.

Mikac, I. i sur. (2011). Chemical indicators of anthropogenic impacts in sediments of the pristine karst lakes. Chemosphere. 84, str. 1140–1149.

Moore, J. W., Ramamoorthy S. (1984). Aromatic Hydrocarbons—Polycyclics. Organic Chemicals in Natural Waters. str. 67 – 87.

Mustafa G., Rai S.K., Balwant S. (2006). Desorption of cadmium from getite: Effects of pH, temperature and aging. Chemosphere. 64/5, str. 856–865.

NP Plitvice Menagament Plan (2007). Ministarstvo kulture Republike Hrvatske (ur. Šikić, Z.)

Pavičić, A., Terzić, J., Buljan, R. (2006). Hidrogeološki radovi – I. faza vodoistražnih radova šireg prostora Koreničkog vrela. Arhiv HGI-CGS, Zagreb.

Pavičić, A., Terzić, J., Marković, T. (2007). Hidrogeološki radovi – II. faza vodoistražnih radova šireg područja izvorišta Koreničko vrelo. Arhiv HGI-CGS, Zagreb.

Petrik, M. (1958). Prinosi hidrologiji Plitvica. Nacionalni park Plitvička jezera. Zagreb.

Polšak, A. (1959). Geološko istraživanje okolice Plitvičkih jezera. Ljetopis JAZU. 63

Polšak, A. (1960). Prilog poznavanju hidrogeoloških odnosa okolice Plitvičkih jezera. Ljetopis JAZU. 64

Polšak, A. (1962). Geološka građa šire okoline Plitvičkih jezera. Arhiv Hrv. geol. instituta. 3433

Polšak, A. (1963). Rudisti senona Plitvičkih jezera i Ličke Plješivice. Geološki vjesnik. 15/2

Polšak, A. (1964). Geološki i hidrogeološki odnosi Nacionalnog parka „Plitvička jezera“, Zagreb.

Polšak, A. (1965). Jurske naslage u području Nacionalnog parka „Plitvička jezera“. Ljetopis JAZU. 70

Polšak, A. i sur. (1967). Osnovna geološka karta SFRJ M 1 : 100 000. List Bihać, L 33-116. Karta i Tumač. Arhiv Hrvatskog geološkog instituta, Zagreb.

Polšak, A. (1969). Geološka karta Plitvičkih jezera, M 1 : 50 000. Kartografski laboratorij Geodetskog fakulteta, Arhiv PMF Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.

Polšak, A. (1974). Geološki aspekti zaštite Plitvičkih jezera. Arhiv JUNP Plitvička jezera

Popović, S., Srdoč, D., Grgić, S., 1986: Investigation of lake sediments and tufa in the National Park Plitvice by x-ray diffraction and optical microscopy. Sažeci predavanja, V Skup sedimentologa Jugoslavije, Brijuni, 2-5.06.1986. Hrvatsko geološko društvo, str. 140–142.

Pribičević, B., Medak D., Đapo A. (2010). Integracija suvremenih geodetsko – hidrografskih mjernih metoda u krškim područjima Republike Hrvatske. Ekscentar. 12, str. 58 – 63.

Reardon i sur. (1966). New reactants for calorimetric determination of ammonia. Clin. Chim. Acta. 14, str. 403 – 405.

Roglić, J. (1951). Unsko-koranska zaravan i Plitvička jezera – geomorfološka promatranja. Geografski glasnik. 13, str. 49-66.

Roglić, J. (1974). Morfološke posebnosti Nacionalnog parka Plitvička jezera. Plitvička jezera – čovjek i priroda. str. 5-22.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler F. J. (1999). Osnove analitičke kemije. Zagreb: Školska knjiga

Swan A. R. H., Sandilands M. H. (1995). Introduction to Geological Data Analysis. Wiley.

Škorić, A. (1982). Praktikum iz pedologije. Zagreb: Fakultet poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu

Škorić A. (1986). Postanak, razvoj i sustavatika tala. Zagreb: Fakultet Poljoprivrednih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, 172. str.

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

Velić, I., Bahun, S., Sokač, B, Galović, I. (1970). Osnovna geološka karta SFRJ, M 1 : 100 000, list Otočac, L 33-115. Karta i Tumač. Arhiv Hrvatskog geološkog instituta, Zagreb.

Quezada – Hinojosa, R.P., Follmi K.B., Gillet F., Matera V. (2015). Cadmium accumulation in six common plant species associated with soil containing high geogenic cadmium concentractions at Le Gurnigel, Swiss Jura Mountains. Catena. 124, str. 85-96.

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, str. 151–171.

Zall D. M., Fisher D., Garner M. Q. (1956). Photometric Determination of Chlorides in Water. Anal. Chem. 28 (11), str. 1665–1668.

POPIS SLIKA

1. Shematski hidrogeološki prikaz Plitvičkih jezera
2. Podjela sliva Plitvičkih jezera na manje podslivove
3. Prikaz Plitvičkih jezera prema Petriku
4. Uzdužni profil Prošćanskog jezera
5. Geodetski trodimenzionalni model Prošćanskog jezera i okolnog terena
6. Shematska geološka karta Plitvičkih jezera
7. Raspodjela kadmija u Hrvatskoj
8. Shematski prikaz dijelova AAS uređaja
9. Dendrogram kao rezultat Klaster analize

POPIS TABLICA

1. Sastav vodenog eluata tla s ekološke dubine i vodotočnog sedimenta
2. Kapacitet kationske izmjene u uzorcima tla i vodotočnom sedimentu (a) i osnovni statistički pokazatelji u uzorcima tla i vodotočnog sedimenta (b)
3. Sadržaj kadmija u vodenom eluatu i zlatotopci
4. Sadržaj kadmija u stijenama u zlatotopci
5. Reakcije tla prema Thunu
6. Raspon vrijednosti CEC-a za pojedine minerale glina
7. Korelacijska matrica geokemijskih pokazatelja u tlima
8. Jačina povezanosti između varijabli u odnosu na Pearsonov koeficijent korelacije

POPIS KRATICA

EDTA – etilendiamintetraoctena kiselina

NPPJ – Nacionalni park Plitvička jezera

NTA – nitrilotrioctena kiselina

PJ – Plitvička jezera