
Promjena zaliha ugljika u tlu i izračun trendova
ukupnog dušika i organskog ugljika u tlu te odnosa
C:N

Procjena opterećenja tla potencijalno toksičnim elementima

Hrvatski geološki institut
Hrvatski šumarski institut
Agencija za poljoprivredno zemljište

Geokemija okoliša

Geokemijsko kartiranje

Potencijalno toksični elementi:

1)Metali/metaloidi koji su potrebni u malim količinama
(As, Co, Cr, Se, Cu, Fe, Mn, Mo, V, Zn)

2)Elementi koji ni na koji način ne djeluju pozitivno
(Be, Hg, Pb, Cd, Ni, Sb, Sn, Ti, W)

1993-2007 Osnovna geokemijska karta RH” 1993-2007

1 lokacija uzorkovanja na 5x5 km m

2550 lokacija

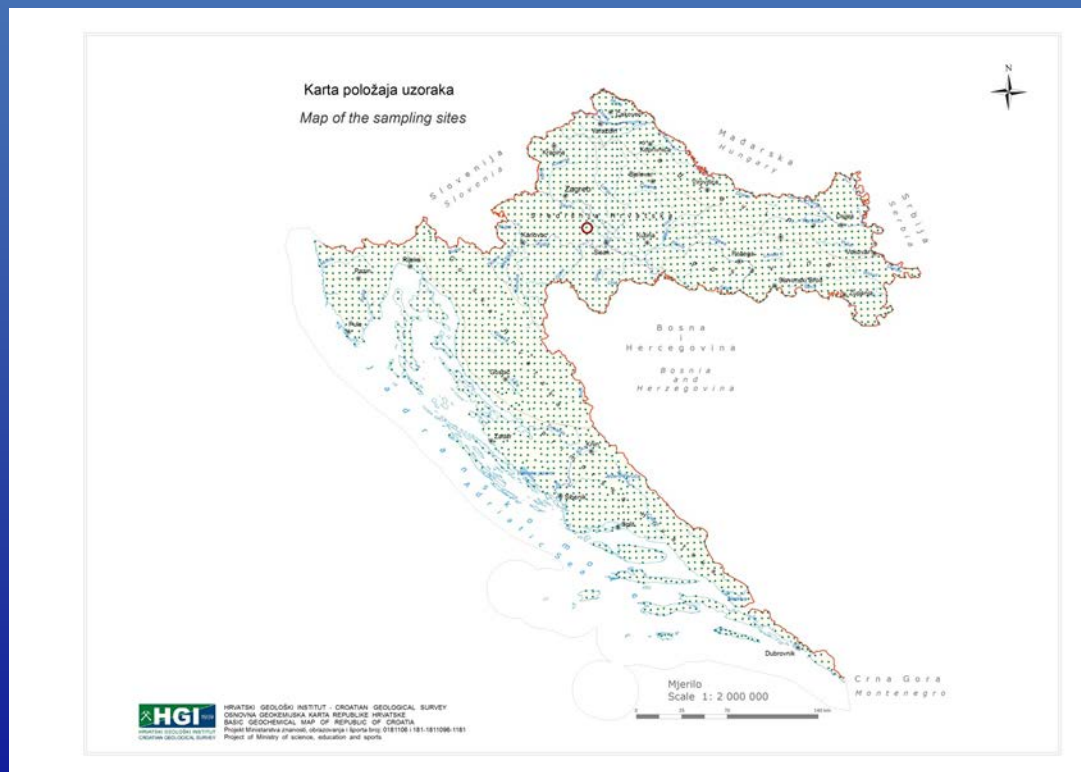
Dubina uzorkovanja 0-25 cm

Analizirane su ukupne koncentracije :Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, La, K, Na, Nb, Ni, Mg, Mn, Mo, P, Pb, Sc, Sr, Ti, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr

pH

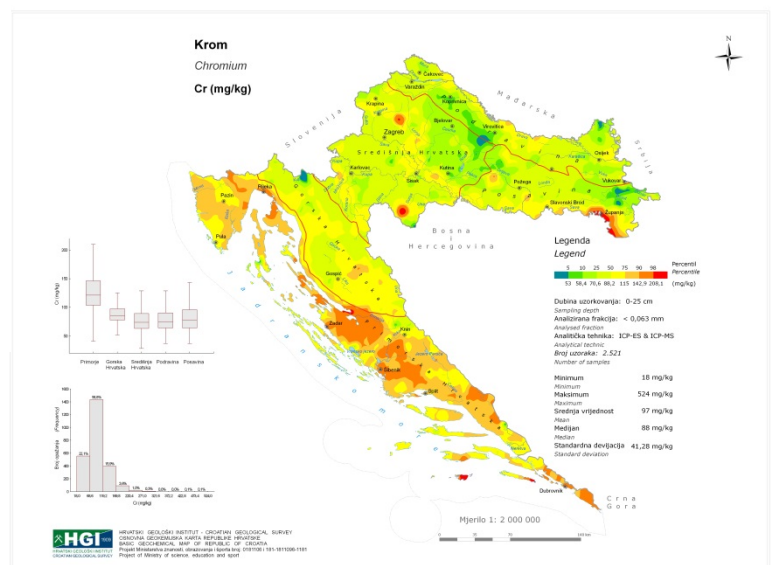
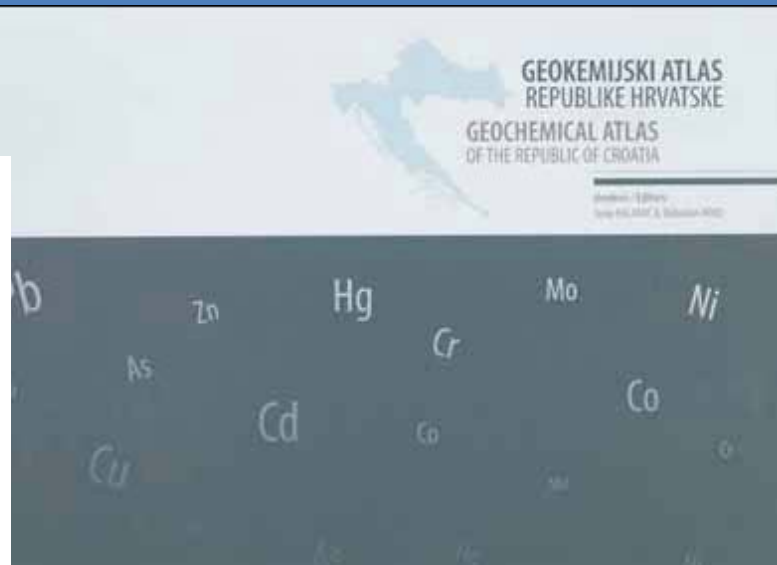
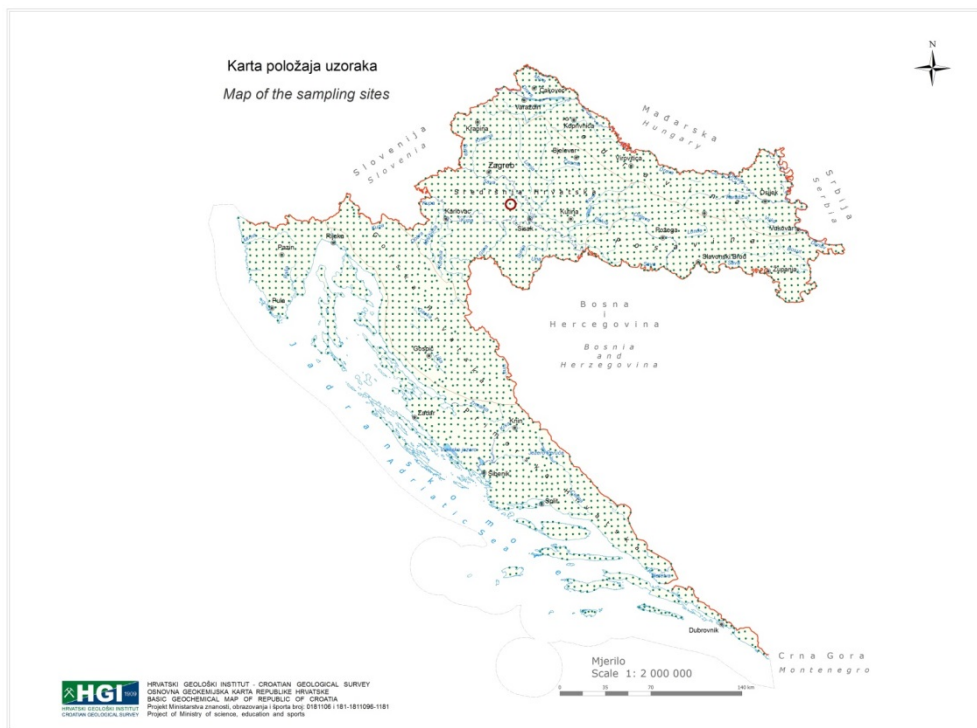
2012 Organski C i N (HRN ISO 10694 (2004) i HRN ISO 13878 (2004))

1993-1996: Projekt # 1-09-088
1996-2002: Projekt # 01810106
2002-2006: Projekt # 0181006
2007-2012: Projekt #181-1811096-1181



2014-2017 Promjena zaliha ugljika u tlu....
750 lokacija iz mreže od 2550 lokacija

Parametri	metode
	HRN ISO 11464
Fizikalne analize	
Mehanički sastav tla	HRN ISO 11277
Volumna gustoća tla	HRN ISO 11272
Kapacitet tla za vodu, kapacitet tla za zrak, ukupna poroznost	HRN ISO 11274, HRN ISO 11508
Kemijske analize	
Kiselost tla – pH vrijednost (KCl/CaCl ₂)	HRN ISO 10390
Kiselost tla – pH vrijednost (H ₂ O)	HRN ISO 10390
Organski i ukupni ugljik u tlu (svi uzorci tla + uzorci organskog sloja za FL)	Elementarna analiza (suho spaljivanje)
Ukupni dušik u tlu	Elementarna analiza (suho spaljivanje)
Kapacitet zamjene kationa (CEC)	Ekstrakcija s amonij-acetatom
Ukupni elementi u tlu (uzorci sa dubine 0-10 i 20-30 cm): P, K, Ca, Mg, Fe, Al, As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Se, Sr, Zn,...	ICP-OES, ICP-MS HRN ISO 11466
Mineraloška XRD analize (ukupna i identifikacija tipa minerala glina) - za glavne tipove tla po regijama	



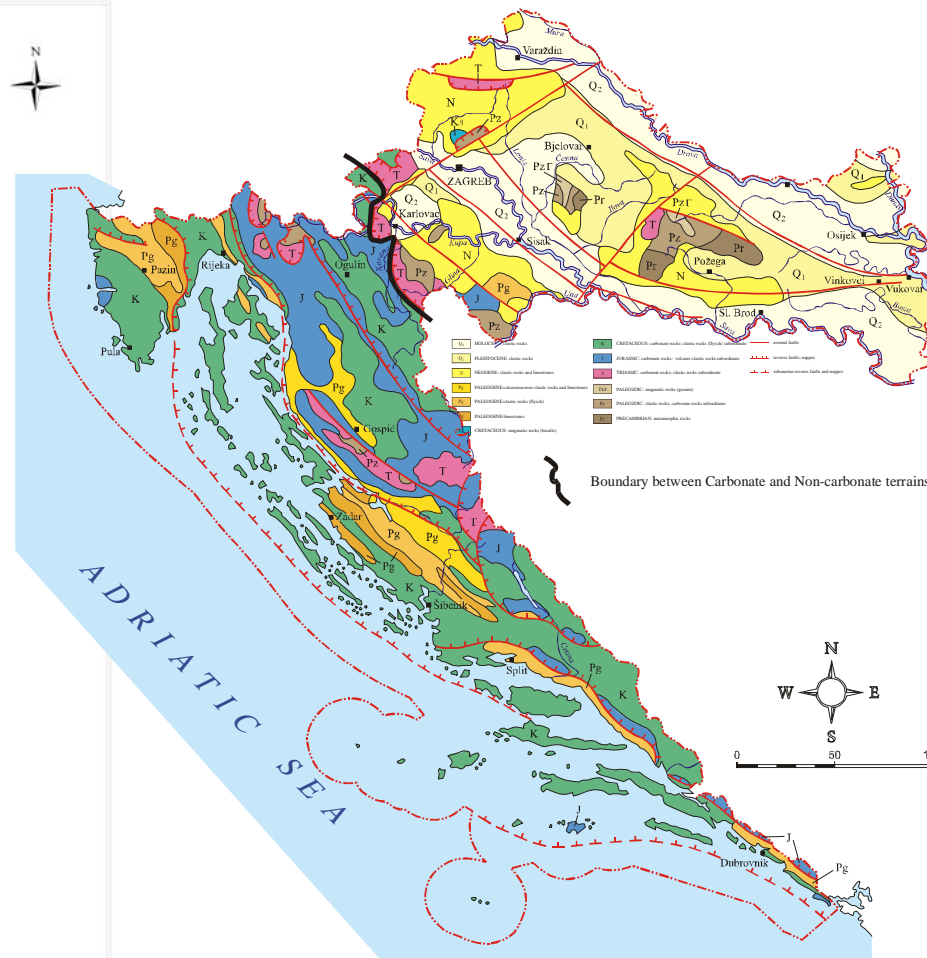
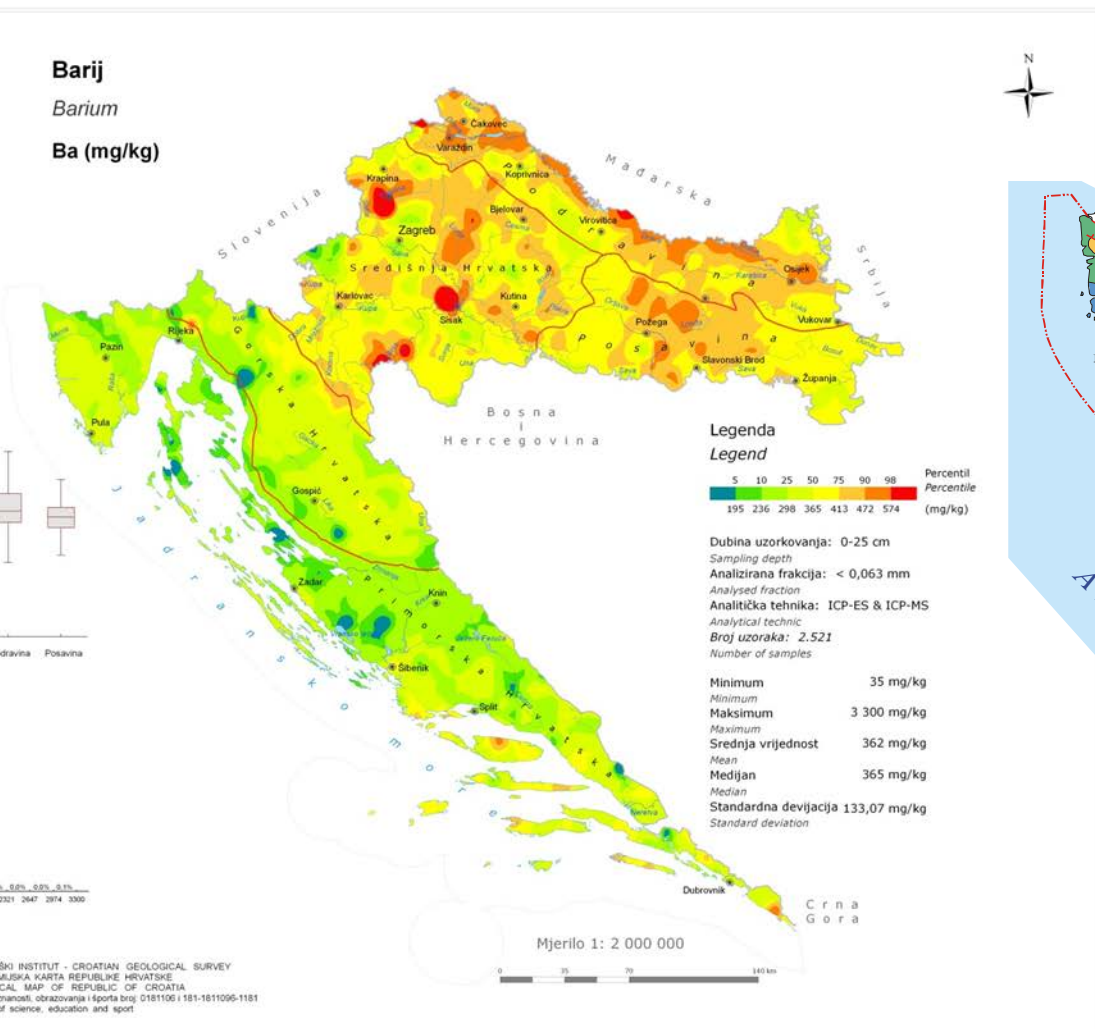
<http://hgi-cgs.hr/images/2017/rujan/Geokemijski%20atlas-RH/mobile/index.html#p=1>

Geologija i geokemija tla (barij)

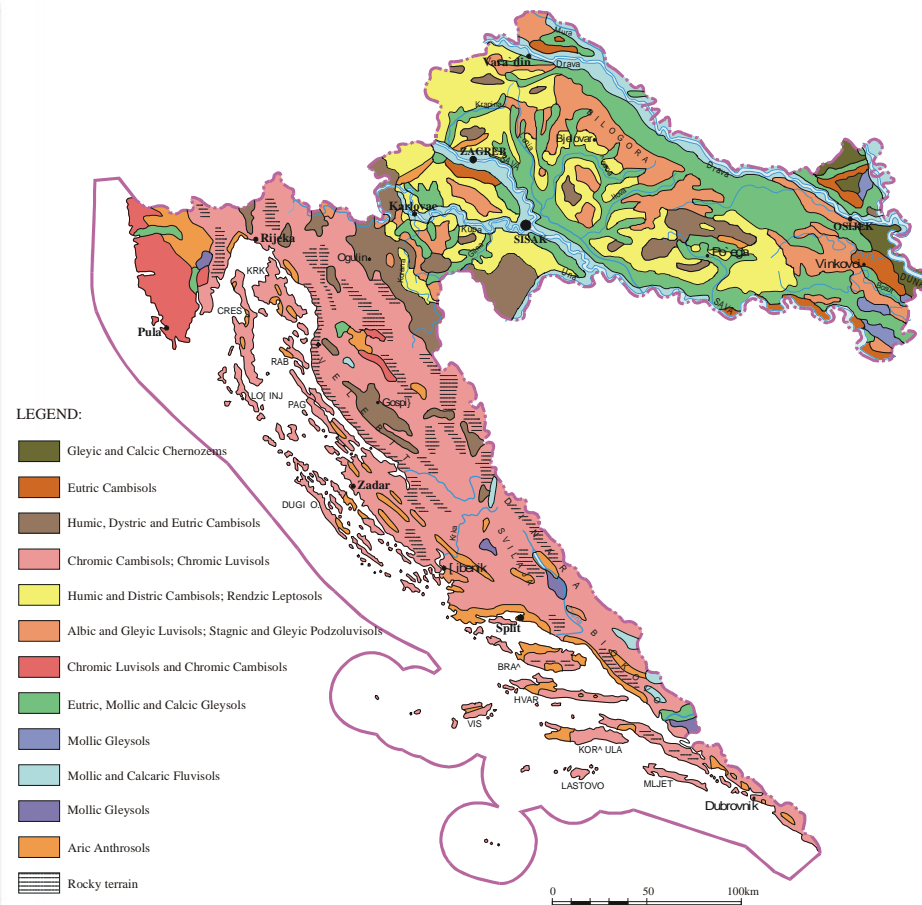
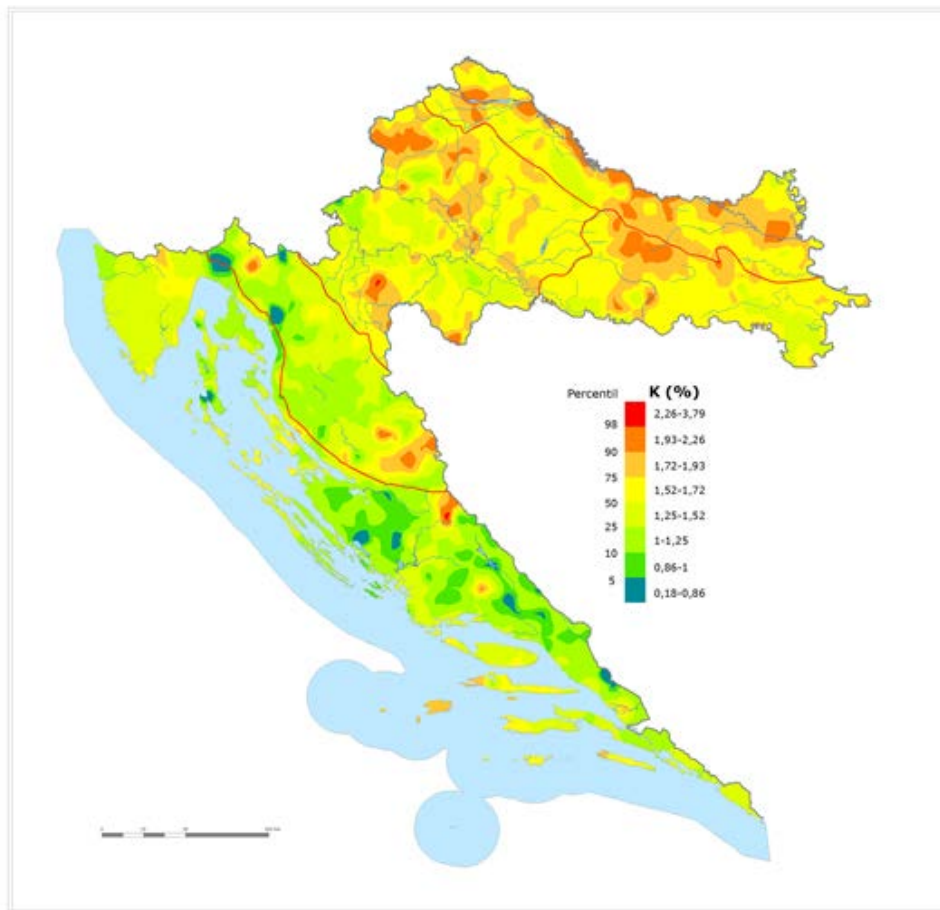
Barij

Barium

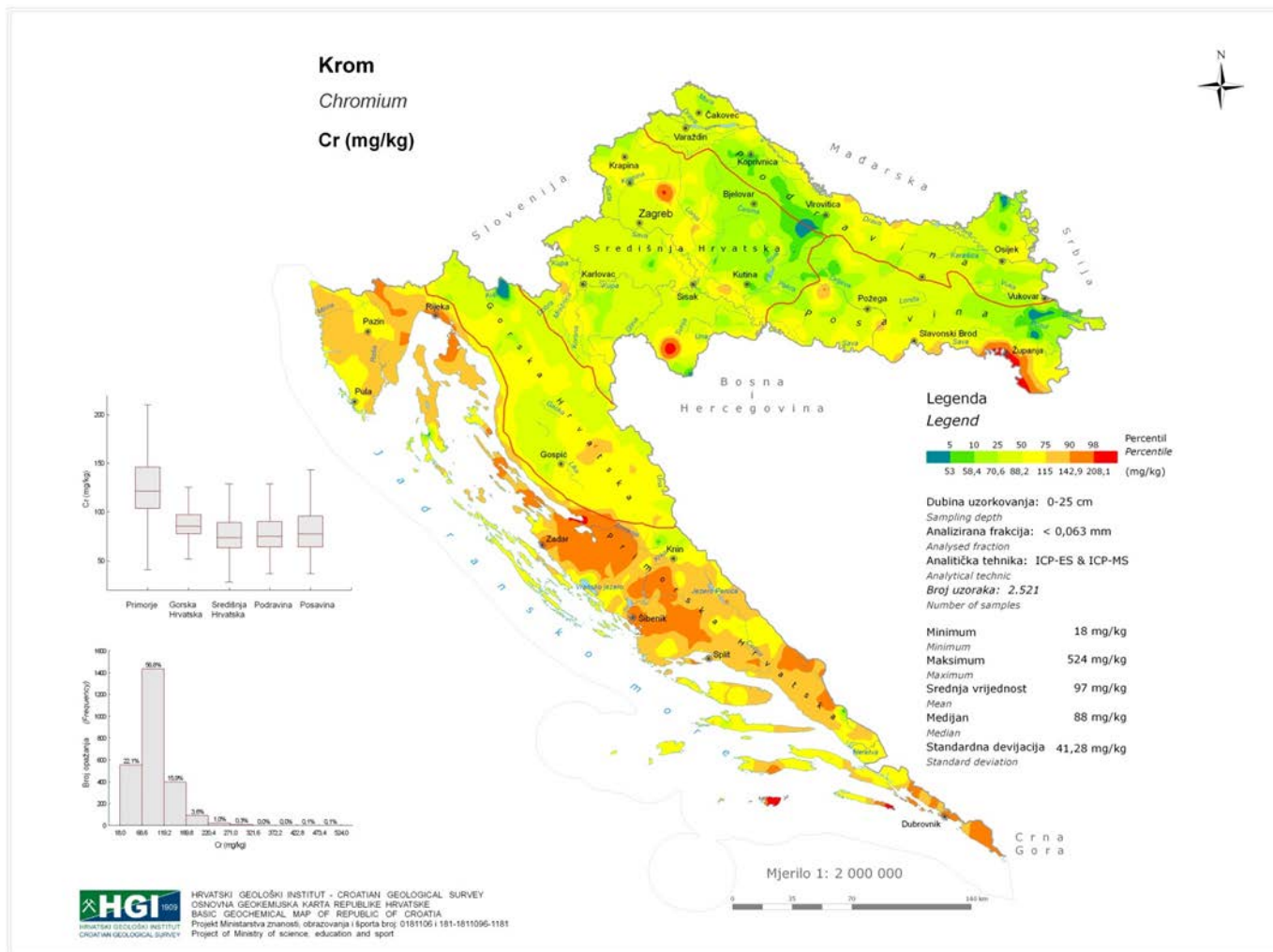
Ba (mg/kg)



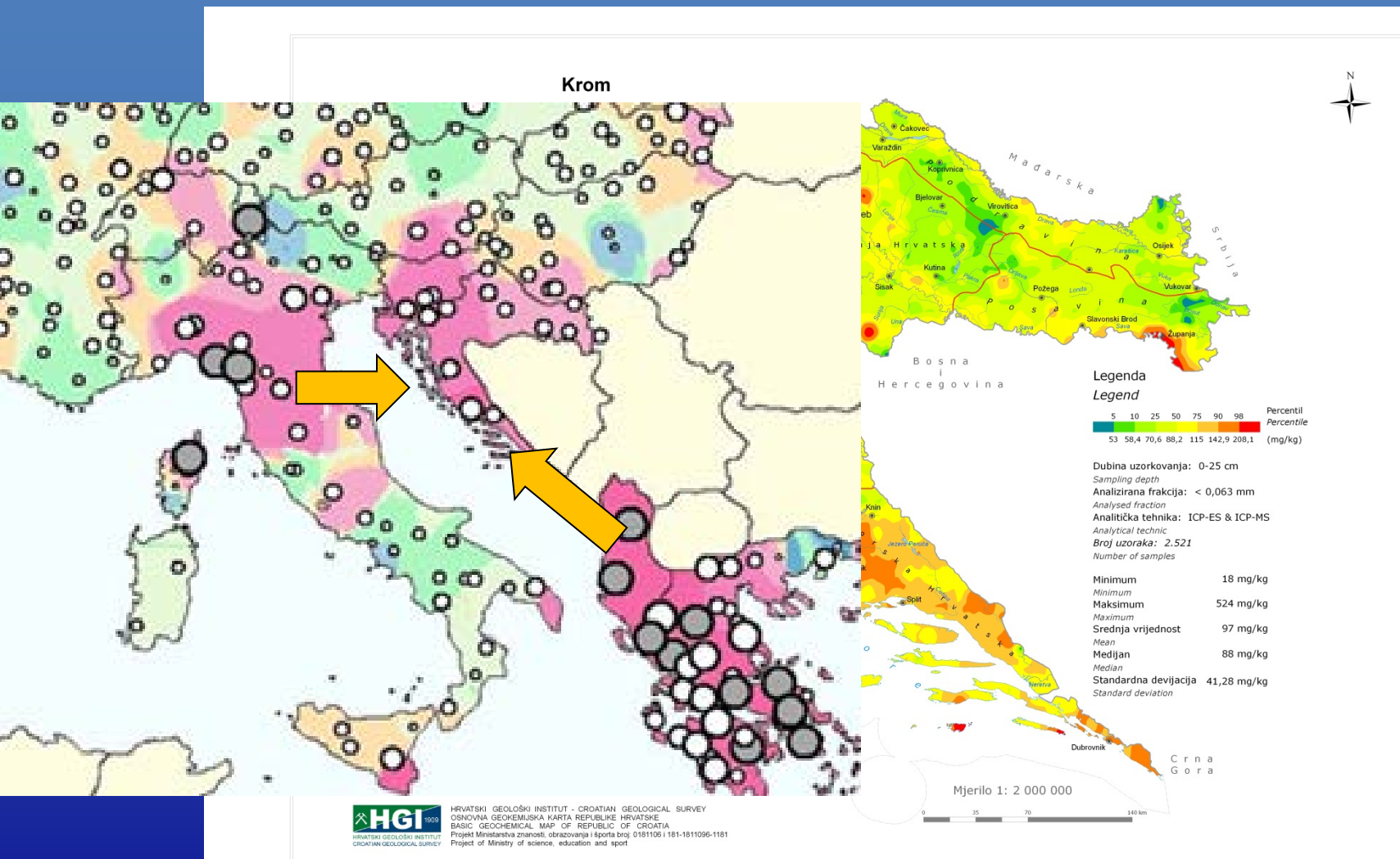
Pedološka karta i geokemija tla (kalij)



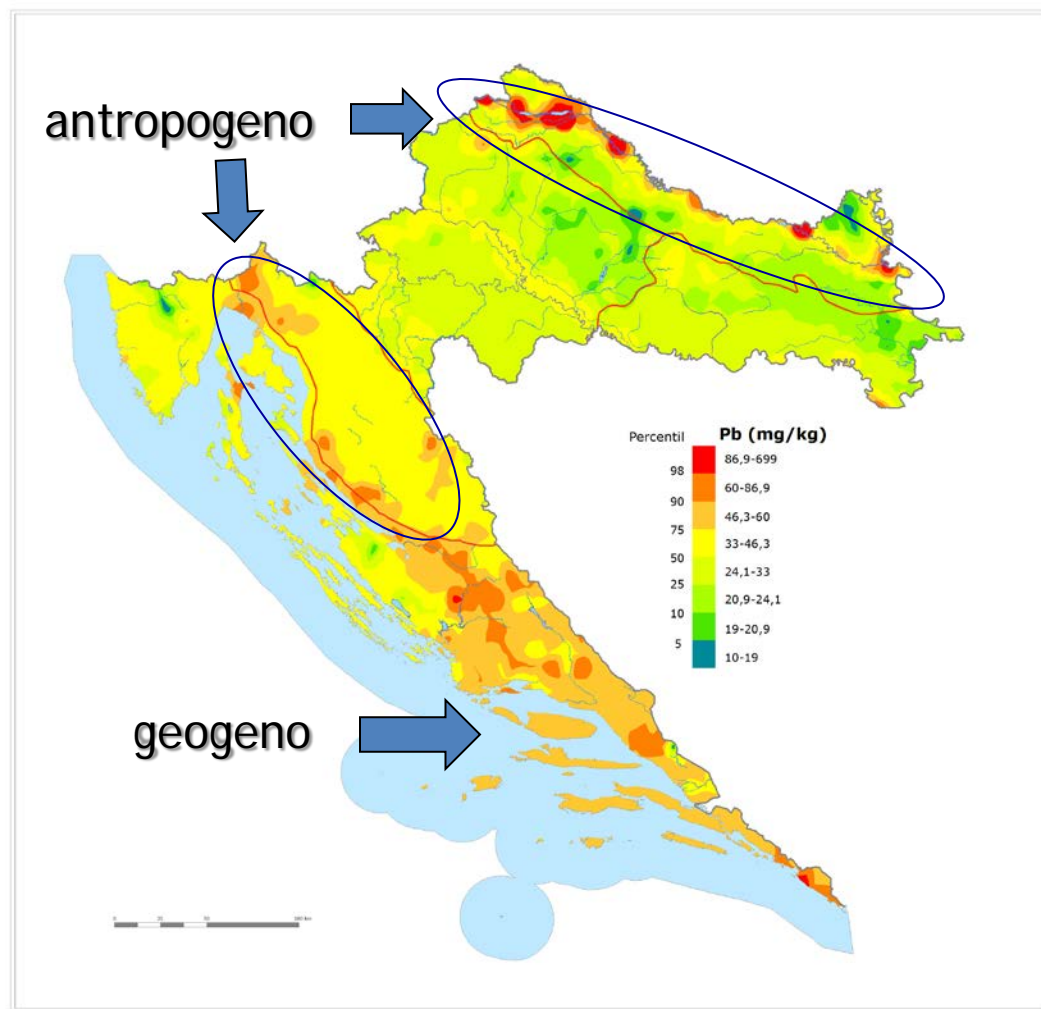
Potencijalno toksični element-krom



Potencijalno toksični element-krom

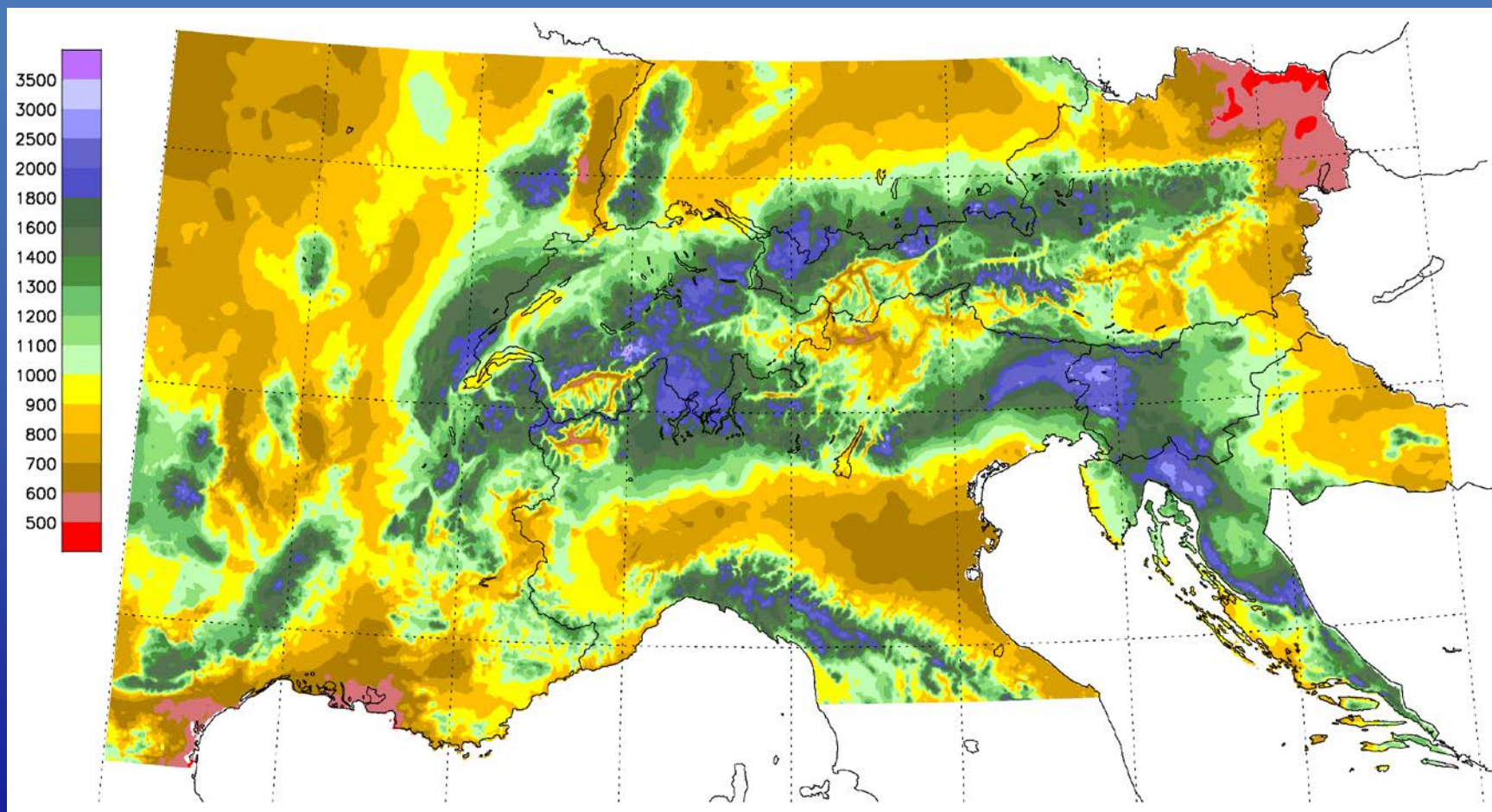


Potencijalno toksični element-olovo



Potencijalno toksični element-olovo

Utjecaj atmosferskog taloženja PTE na tla

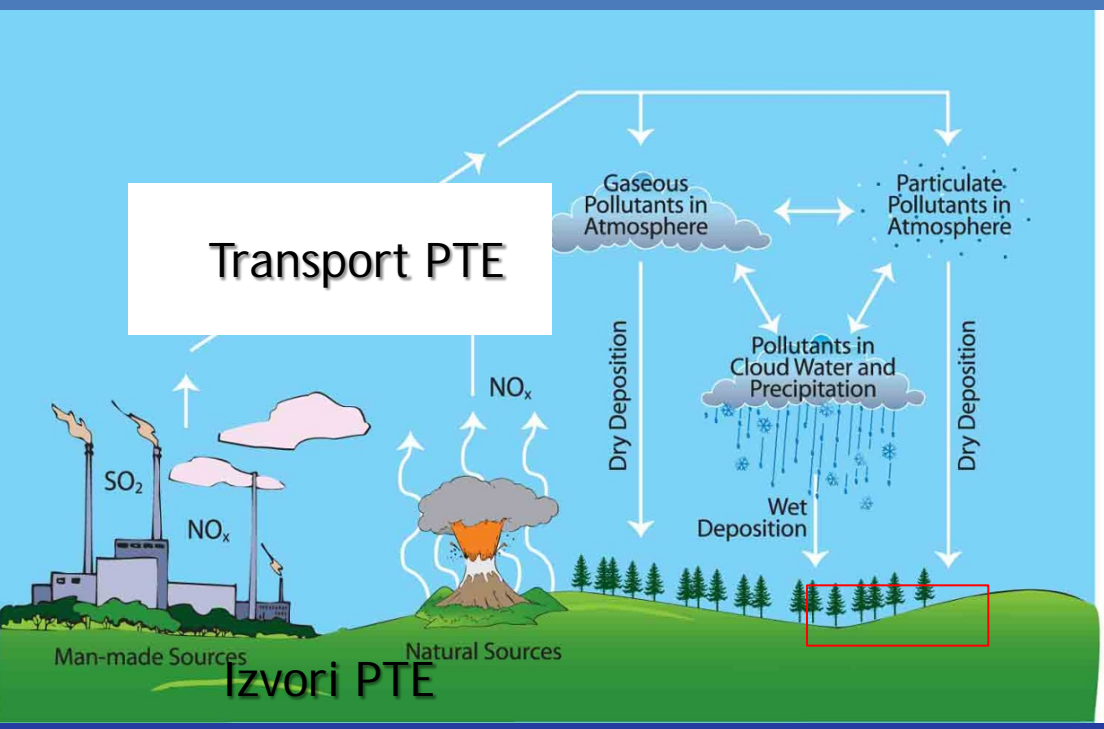


- PTE u tlima:

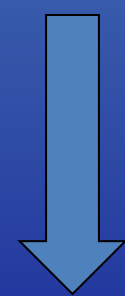
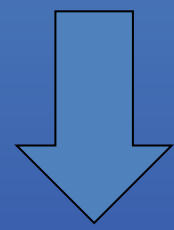
distribucija litogenih udjela PTE
distribucija antropogenih udjela PTE

- Fe i Mn oksihidroksidi
- Udio gline
- Minerali glina
- Organska tvar
- Rezidualni/rezistentni minerali

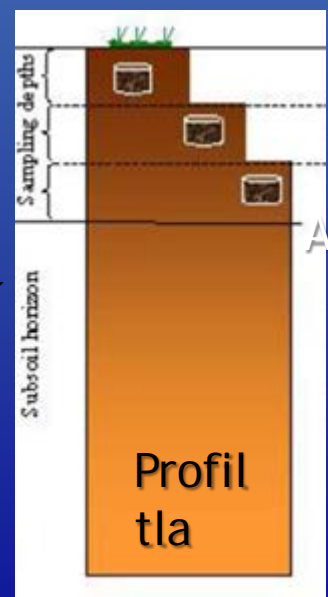
Na temelju geokemijskog kartiranja utvrditi
Vrijednosti koncentracija PTE elemenata
Asocijacije elemenata
Opterećenje tla iznad gornjih pragova PTE
Geokemijske provincije (distribucija litogenih asocijacija elemenata)



Mokro i suho
taloženje
PTE



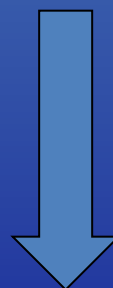
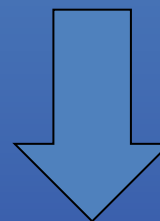
Translokacija
PTE



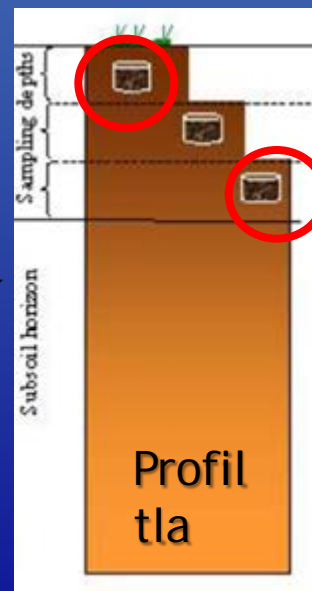
Akumulacija
PTE

Analizirana su tla na dvije dubine kako bi se na temelju razlike koncentracijama PTE koje i lokacija koje su kategorizirana prema LULUCF kategorijama. Upotrebom različitih statističkih metoda pokušalo se je utvrditi opterećenje površinskih horizonata (0-10 cm) u odnosu na dublje horizonte za teške metale (Cd, Pb, As, Cr, Cu, Ni, Se, Zn) određene LRTAP konvencijom te dodatno za Mo i Tl

Mokro i suho
taloženje
PTE



Translokacija
PTE



Akumulacija
PTE

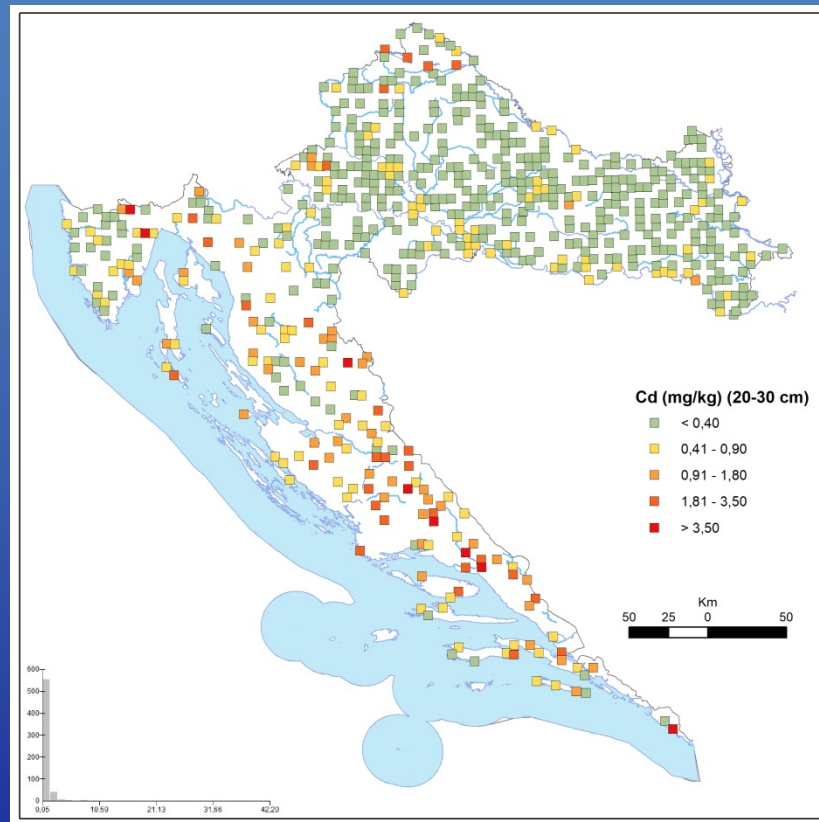
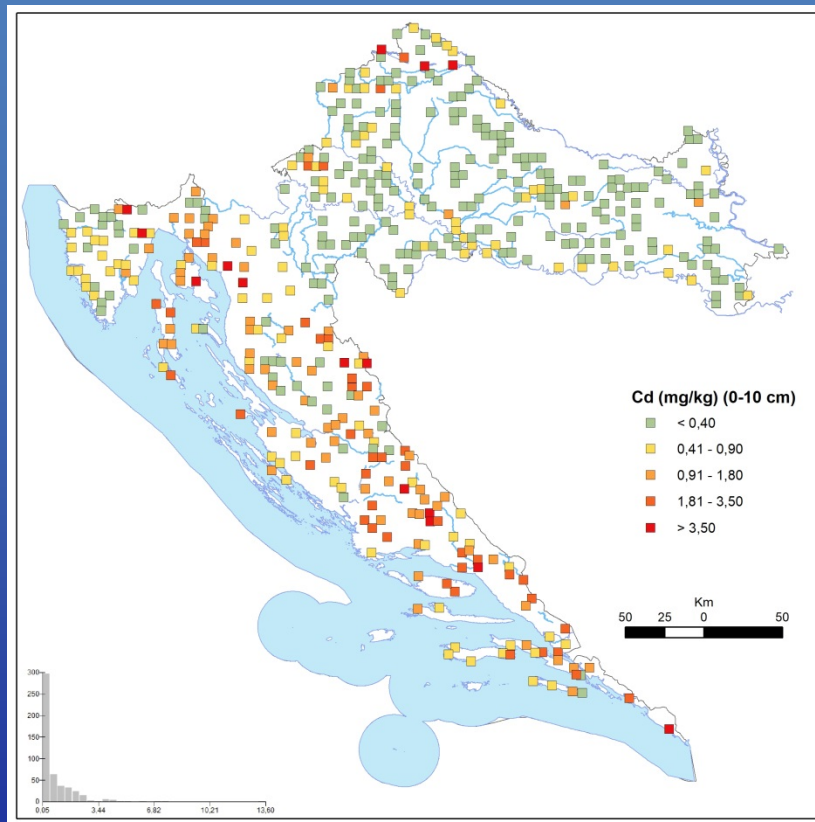
LRTAP-KONVENCIJA O DALEKOSEŽNOM
PREKOGRANIČNOM ONEČIŠĆENJU ZRAKA

Kadmij (Cd) :

povišene koncentracije u površinskim horizontima šumskih tala (FL) sr.vr. 0,76 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 0,57 mg/kg (20-30 cm)

povišene koncentracije u površinskim horizontima poljoprivrednih tala (CL) sr.vr. 0,73 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 0,43 mg/kg (20-30 cm)

snižene koncentracije u površinskim horizontima tala travnjaka (GL) sr.vr. 1,21 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 1,44 mg/kg (20-30 cm), tla travnjaka uglavnom su sa području krša gdje tla su općenito obogaćena kadmijem (Halamić i Miko, 2009)

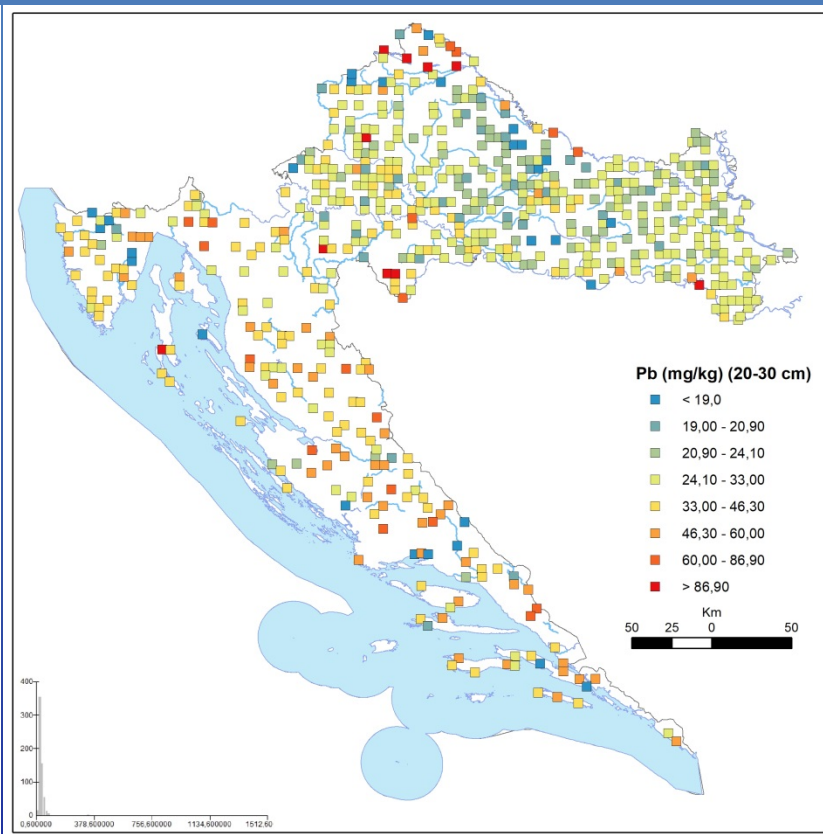
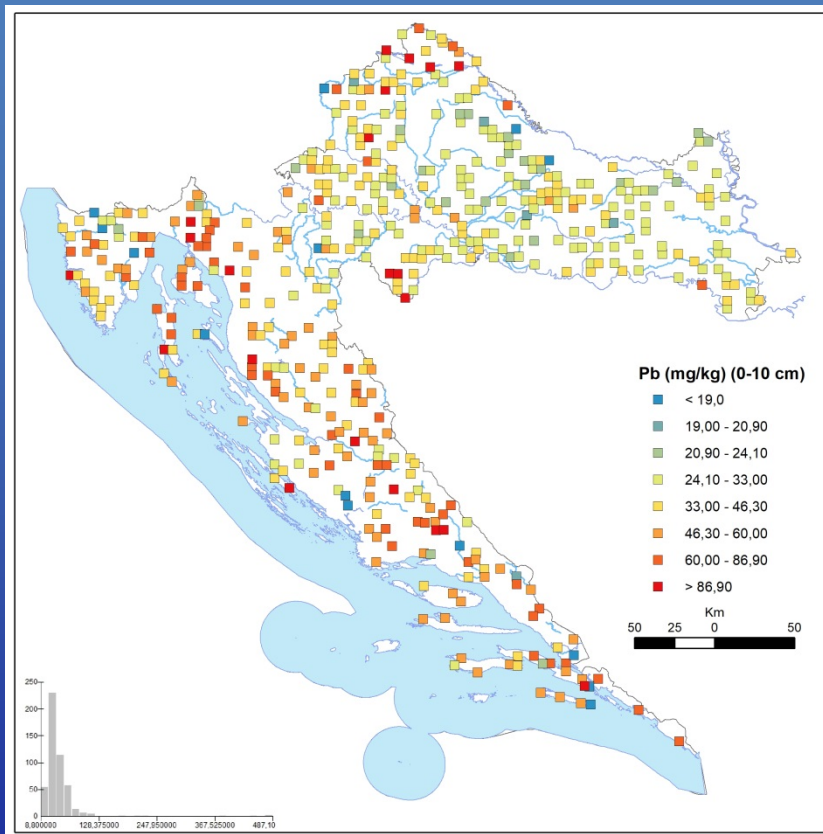


Olovo Pb:

povišene koncentracije u površinskim horizontima šumskih tala (FL) sr.vr. 47,6 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 41.4 mg/kg (20-30 cm)

povišene koncentracije u površinskim horizontima tala travnjaka (GL) sr.vr. 46,2 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 40,7 mg/kg (20-30 cm)

povišene koncentracije u površinskim horizontima poljoprivrednih tala (CL) sr.vr. 37,6 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 30,5 mg/kg (20-30 cm)

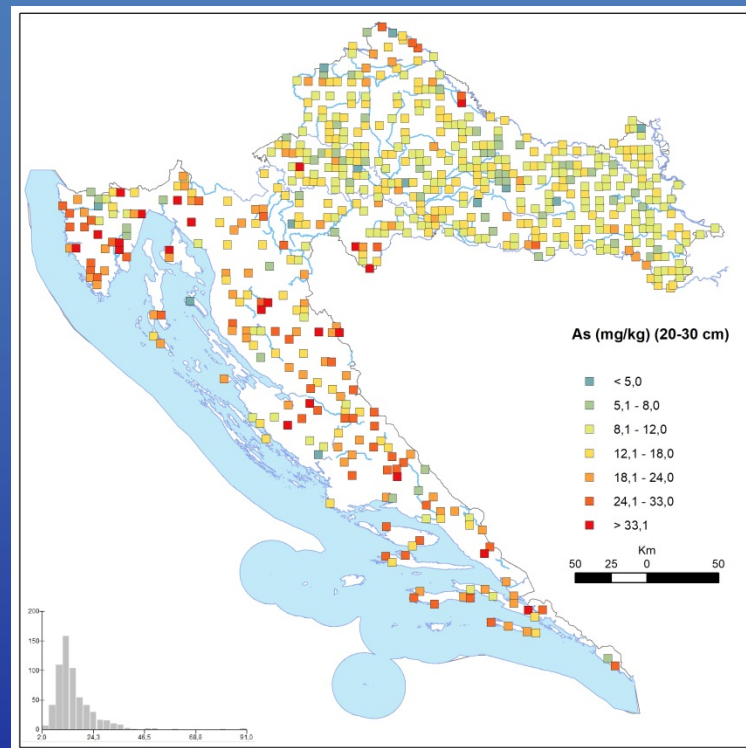
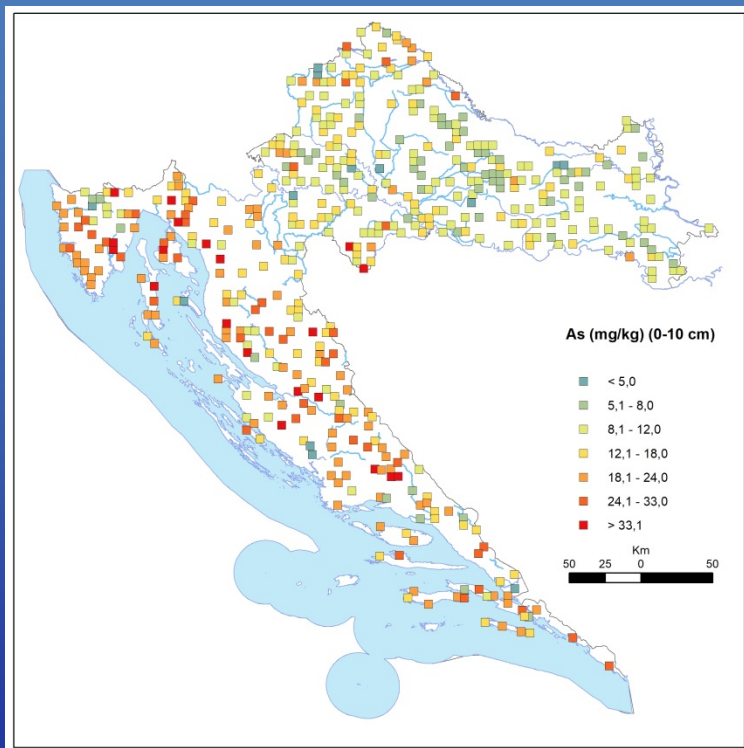


Arsen (As):

nema povišenih koncentracije tj kocentracije se statistički ne razlikuju u površinskim horizontima šumskih tala (FL) sr.vr. 14,6 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 15.8 mg/kg (20-30 cm)

nema povišenih koncentracije tj kocentracije se statistički ne razlikuju u površinskim horizontima tala travnjaka (GL) sr.vr. 19,1 mg/kg (0-10cm) u odnos na sr.vr. 19,5 mg/kg (20-30 cm)

povišene koncentracije u površinskim horizontima poljoprivrednih tala (CL) sr.vr. 16,5 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 14,4 mg/kg (20-30 cm)

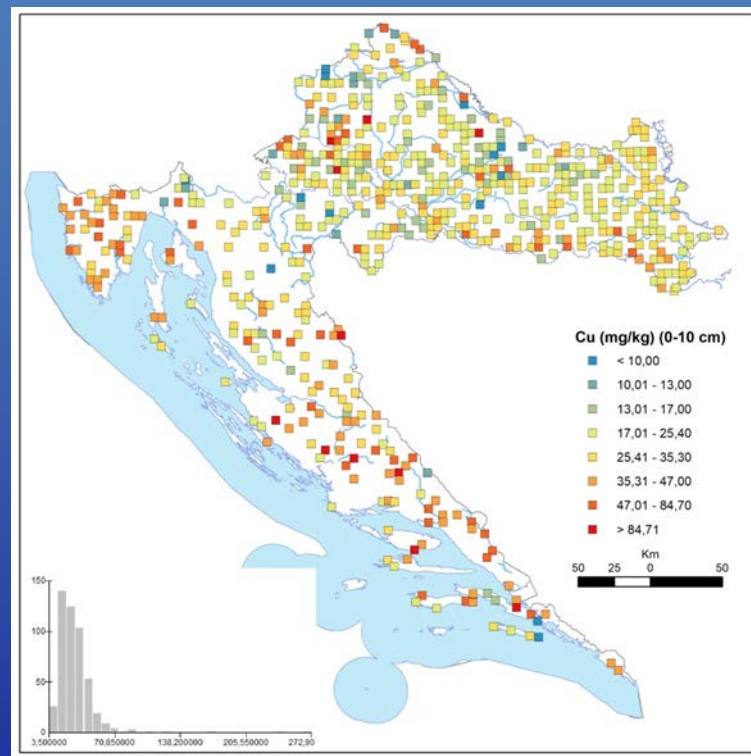
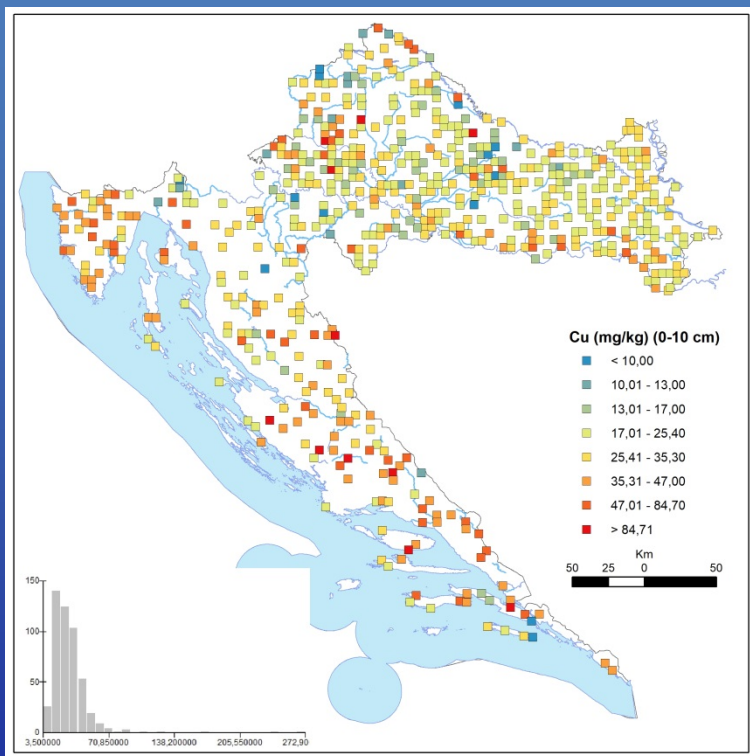


Bakar (Cu):

nema povišenih koncentracije tj kocentracije se statistički ne razlikuju u površinskim horizontima šumskih tala (FL) sr.vr. 26,1 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 27,4 mg/kg (20-30 cm)

nema povišenih koncentracije tj kocentracije se statistički ne razlikuju u površinskim horizontima tala travnjaka (GL) sr.vr. 37,4 mg/kg (0-10cm) u odnos na sr.vr. 36,1 mg/kg (20-30 cm)

povišene koncentracije u površinskim horizontima poljoprivrednih tala (CL) sr.vr. 36,6 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 31,8 mg/kg (20-30 cm)

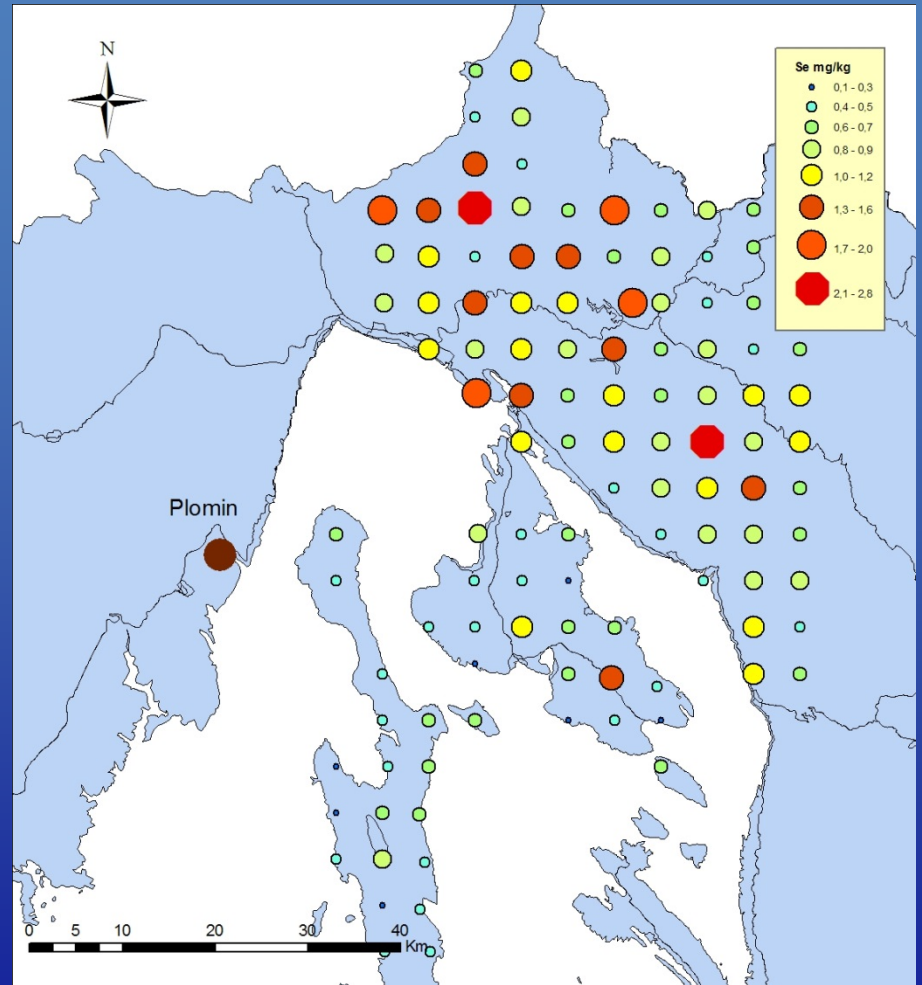
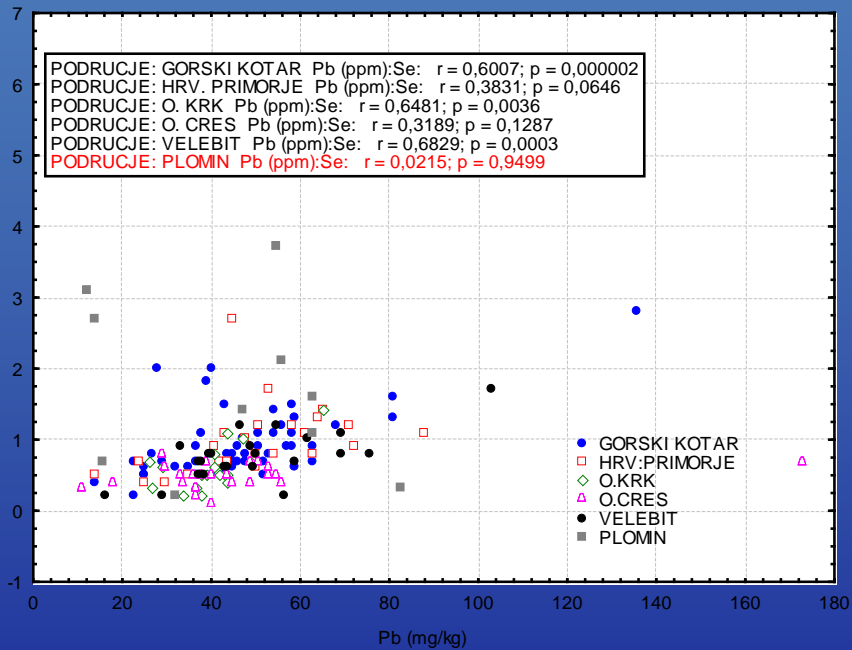


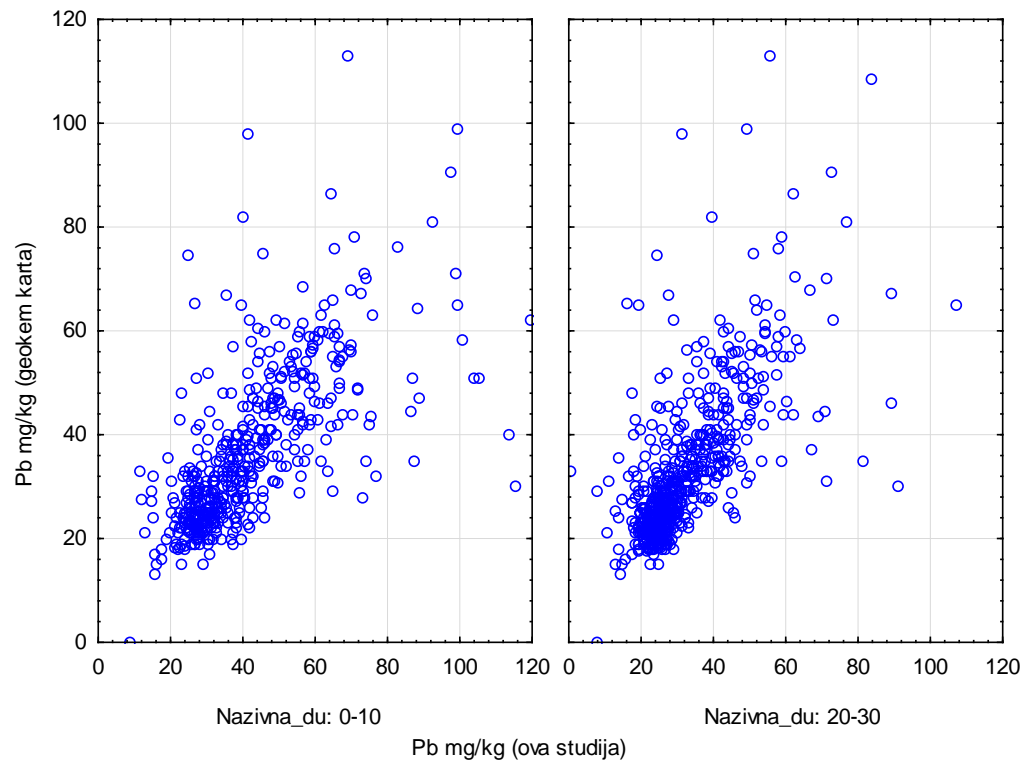
Selenij (Se):

nema povišenih koncentracije tj kocentracije se statistički ne razlikuju u površinskim horizontima šumskih tala (FL) sr.vr. 0,65 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 0,59 mg/kg (20-30 cm)

povišene koncentracije u površinskim horizontima tala travnjaka (GL) sr.vr. 0,88 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 0,68 mg/kg (20-30 cm)

nema povišenih koncentracije tj kocentracije se statistički ne razlikuju u površinskim horizontima poljoprivrednih tala (CL) sr.vr. 0,66 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 0,63 mg/kg (20-30 cm)





	Sadašnja studija		Geokemijska karta		
Nazivna du	Ni mg/kg	broj uzoraka	Ni mg/kg	broj uzoraka	Razlika %
0-10	55,17	487	52,4	519	105
20-30	54,62	606			96
All Grps	54,87	1093			
Nazivna du	Cr mg/kg	broj uzoraka	Cr mg/kg	broj uzoraka	
0-10	97,2	487	93,40	519	104
20-30	97,0	606			96
All Grps	97,1	1093			
Nazivna du	Al %	broj uzoraka	Al %	broj uzoraka	
0-10	6,91	487	6,9	519	100
20-30	7,26	606			95
All Grps	7,10	1093			
Nazivna du	Na %	broj uzoraka	Na %	broj uzoraka	
0-10	0,63	487	0,75	519	85
20-30	0,74	606			100
All Grps	0,70	1093			

IZRAČUN BILANCE MASA (MTF-A) I NAPETOSTI (STRAIN) ZA TEŠKE METALE

Procjenu stupnja akumulacije u profilu pomoću ukupnih sadržaja pojedinih elemenata moguće je provesti na nekoliko načina.

Pristup za uspoređivanje akumulacije ili gubitka različitih elemenata iz površinskih horizonata tla je upotreba bilance masa u kojem se koristi princip da su neki elementi i njihovi minerali relativno imobilni (konzervativni) tijekom procesa trošenja te da su nastupila relativna obogaćenja ili osiromašenja određenih mobilnijih elemenata u odnosu na dublje horizonte (Birkeland, 1999) ili C-horizonte (Land & Öhlander, 2000; Egli et al., 2003).

Utvrđeno je da je Zr, Ti i REE, najpogodniji konzervativni, odnosno, imobilni elementi te se mogu upotrijebiti za proračun gubitaka i akumulacije pojedinih elemenata (Stiles et al., 2003). Proračuni se mogu raditi pomoću dvije metode:

eluvijalno-iluvijalnog koeficijenta (EIC) i
funkcije transporta masa elemenata (MTF),

Prednost metoda EIC i funkcije transporta masa je usporedba akumulacije/gubitaka elemenata u različitim uvjetima (klimatskim, upotrebe zemljišta i sl.) i u različitim geološkim područjima (kao što je RH gdje postoje dvije geološki izrazito različite regije Dinarska - sa karbonatnim stijenama i panonska sa klastitima kao dominantnim stijenama na kojima se odvija pedogeneza).

Budući da je metoda koja uzima u obzir i volumnu gustoću primjerenija nego čisto geokemijsko promatranje relativnih odnosa elemenata primijenili smo metodu koja definira akumulaciju ili gubitke elemenata pomoću funkcije transporta masa elemenata (MTF, τ). Transport masa elemenata (MTF, τ) izračunat je za teške metale (Cd, Pb, As, Cr, Cu, Ni, Se, Zn) određene LRTAP konvencijom te za Na, K, i Ca kako bi se vidjelo ponašanje makronutrienata u površinski horizontima od 0-10 cm za ukupno 430 lokacija.

funkcija transporta masa

Brimhall et al. (1991) definirali su metodu koja uključuje i promjene volumena tijekom pedogeneze, kao definiciju napetosti (*strain*), koji predstavlja omjer u razlici volumena između trošene i matične stijene, prema jednadžbi:

$$\varepsilon_t = \frac{V_A - V_m}{V_m} = \frac{V_A}{V_m} - 1$$

gdje je: V volumen materijala,

A promatrani horizont,

m matična stijena ili promatrani c ili d horizont.

Iz prethodne jednadžbe možemo izračunati funkciju transporta masa elemenata (*Mass transport function*, MTF, τ) kao:

$$\tau_t = \left(\frac{\delta_A X_A}{\delta_m X_m} (\varepsilon_t + 1) \right) - 1$$

gdje je: δ obujamna masa,

X koncentracija elementa koji promatramo,

A promatrani horizont,

m matična stijena ili promatrani C-horizont.

ε napetost

Za svaki element izračunata funkcija transporta masa pokazuje da li je element imobilan (ukoliko je $\tau_A=0$), izlužen (ukoliko je $\tau_A<0$) ili obogaćen (ukoliko je $\tau_A>0$). Vrijednost (-1) ukazuje potpuno uklanjanje elementa (tj. 100% gubitak), a vrijednost (+1) 100% povećanje mase elementa u odnosu na promatrani c-horizont (Merritts et al., 1992).

Olovo Pb:

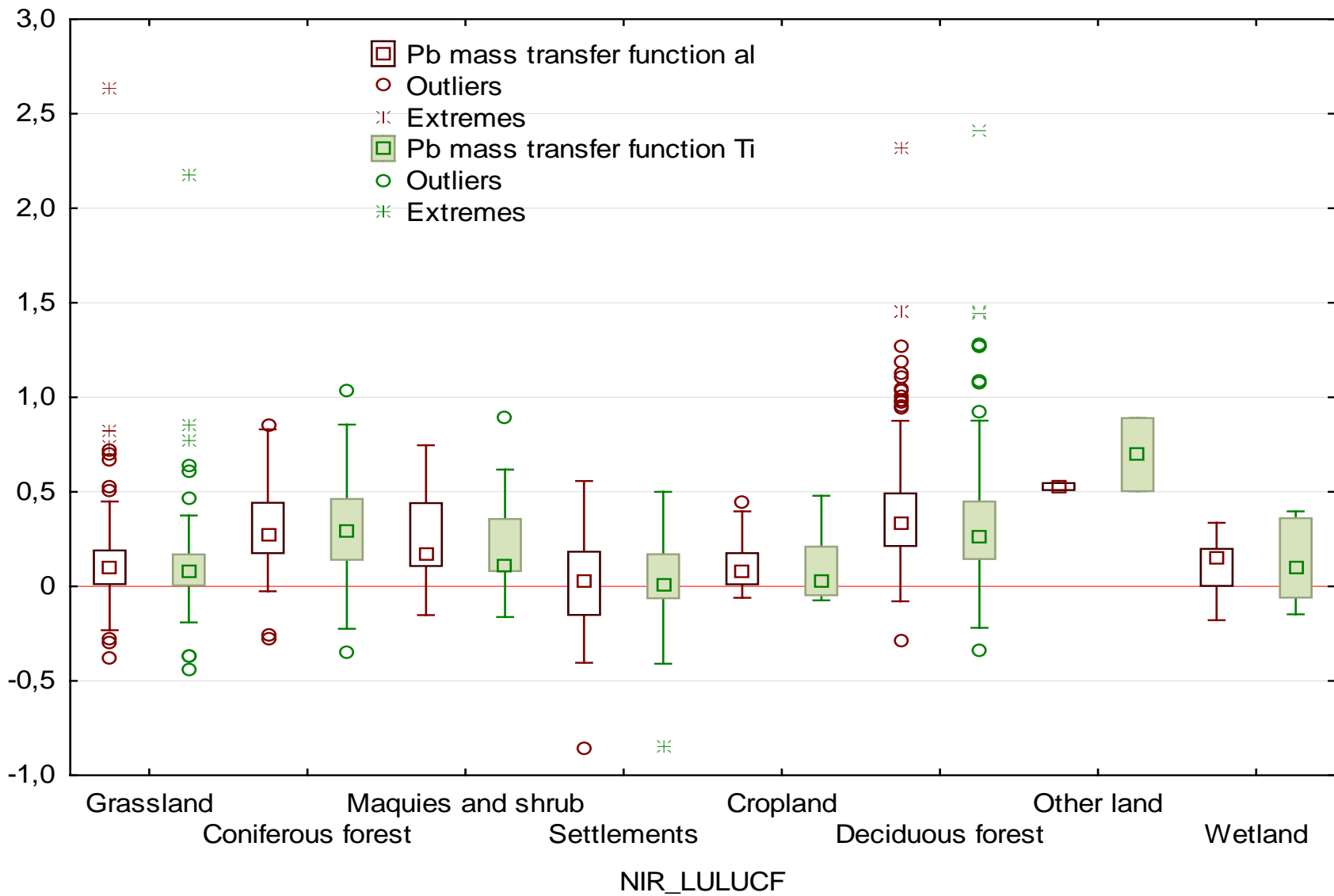
povišene koncentracije u površinskim horizontima šumskih tala (FL) sr.vr. 47,6 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 41,4 mg/kg (20-30 cm)

povišene koncentracije u površinskim horizontima tala travnjaka (GL) sr.vr. 46,2 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 40,7 mg/kg (20-30 cm)

povišene koncentracije u površinskim horizontima poljoprivrednih tala (CL) sr.vr. 37,6 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 30,5 mg/kg (20-30 cm)

Izračunata funkcija transporta masa za olovo (τ_{pb}) za šumska tla (FL) iznosi 0,30-0,33 tj. prosječno obogaćenje od 30-33% u odnosu na dublji horizont (20-30 cm), vrijednost za makije je nešto niža i iznosi 0,22 (22%) u tlima pašnjaka (GL) iznos τ_{pb} iznosi 0,12 (akumulacija od 12%).

Geografski prostor obuhvaćen akumulacijom Pb su je šume u planinskim dijelovima panonske Hrvatske. Poljoprivredna tla imaju τ_{pb} od 0,10 (10%).



Funkcije transporta masa za kadmij (τ_{Cd}) :

Na temelju usporedbe koncentracije metala u tlima utvrđeno je:

povišene koncentracije u površinskim horizontima šumskih tala (FL) sr.vr. 0,76 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 0,57 mg/kg (20-30 cm)

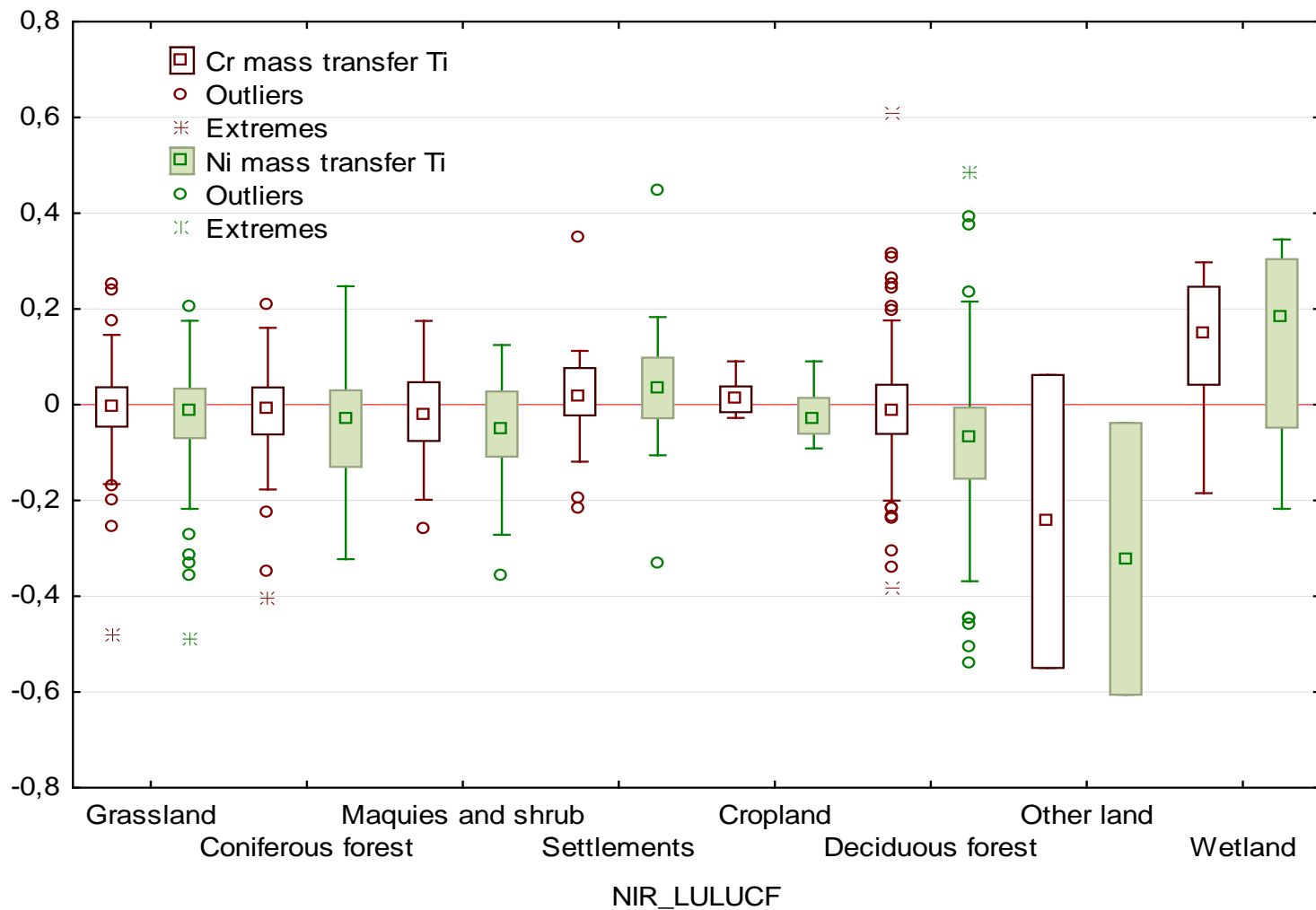
povišene koncentracije u površinskim horizontima poljoprivrednih tala (CL) sr.vr. 0,73 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 0,43 mg/kg (20-30 cm)

snižene koncentracije u površinskim horizontima tala travnjaka (GL) sr.vr. 1,21 mg/kg (0-10cm) u odnosu na sr.vr. 1,44 mg/kg (20-30 cm), tla travnjaka uglavnom su sa području krša gdje tla su općenito obogaćena kadmijem (Halamić i Miko, 2009)

Izračunata funkcija transporta masa za kadmij (τ_{Cd}) za poljoprivredna tla (CL) iznosi 0,66 tj. prosječno obogaćenje od 66% u odnosu na dublji horizont (20-30 cm), 0,97 ili 97% povećanje u miješanim šumama i 0,34 tj. 34% u tlima pašnjaka. Geografski prostor obuhvaćen akumulacijom Cd je panonski dio Hrvatske. Tla razvijena na krškoj podlozi (primorska i planinska Hrvatska) mada imaju u prosjeku više koncentracije Cd ne pokazuju značajnija povećanja koncentracije Cd u odnosu na dublje horizonte.

Izračunata funkcija transporta masa za krom (τ_{Cr}) za analizirana tla u prosjeku pokazuje niske negativne vrijednosti te se može utvrditi da se Cr izrazito ne akumulira ni u jednoj kategoriji tala. Maksimalna akumulacija Cr je do 20% u odnosu na dublje horizonte, također osiromašenja ne prelaze 20%.

Izračunata funkcija transporta masa za nikal (τ_{Ni}) za analizirana tla u prosjeku pokazuje niske negativne vrijednosti (do -0,1) te se može utvrditi da se Ni izrazito ne akumulira ni u jednoj kategoriji tala, već da dio površinskih horizonata pokazu je osiromašenje, ovo osiromašenje je veće nego kod kroma budući da je Ni mobilniji element. Geografska distribucija pozitivnih τ_{Ni} vrijednosti pokazuje obogaćenje na prostoru sjeverozapadne Hrvatske.



Kombinacija volumne gustoće (+ granulometrijske analize) za ciljane prostore u većoj gustoći uzorkovanja omogućilo bi praćenje promjena u akumulacije pojedinih PTE

Akumulacija pojedinih PTE (Cr, Ni, Co, Cd) zamaskirana je u tlima na prostoru krša zbog prirodnih/pozadinskih visokih koncentracija

Udjele antropogenog doprinosa u tla osim neposrenim monitoringom i analizom taložnih materijala moguće je i analizom datiranih sedimenata (Cesium-137 i Pb 210) iz jezera (npr. Vransko jezero na Cresu) čime bi se mogli kvantitativirati fluksevi PTE kroz vrijeme PTE kg/m²/god.

Porijeklo antropogenih unosa moglo bi se rješavati (skupim) alatima kao što je izotopni sastav tala i sedimenata

^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb and ^{208}Pb

$^{199}\text{Hg}/^{201}\text{Hg}$

$^{80}\text{Se}/^{76}\text{Se}$, $^{80}\text{Se}/^{77}\text{Se}$, and $^{80}\text{Se}/^{78}\text{Se}$

dr. sc. Slobodan Miko (HGI) - glavni voditelj projekta

Dr. sc. Ozren Hasan (HGI)

Mr. sc. Branka Komesarović (APZ) - voditeljica projekta u APZ

Nikolina Ilijanić (HGI)

Martina Šparica Miko (HGI)

Ana Marija Đumbir (HGI)

Dr.sc. Ajka Šorša (HGI)

Danijel Ivanišević (HGI)

Dr. sc. Maša Zorana Ostrogović Sever (HŠI)

Dr. sc. Elvis Paladinić (HŠI)

Dr. sc. Hrvoje Marjanović (HŠI) - voditelj projekta u HŠI

Goran Tijan, dipl. inž. šum. (HŠI)

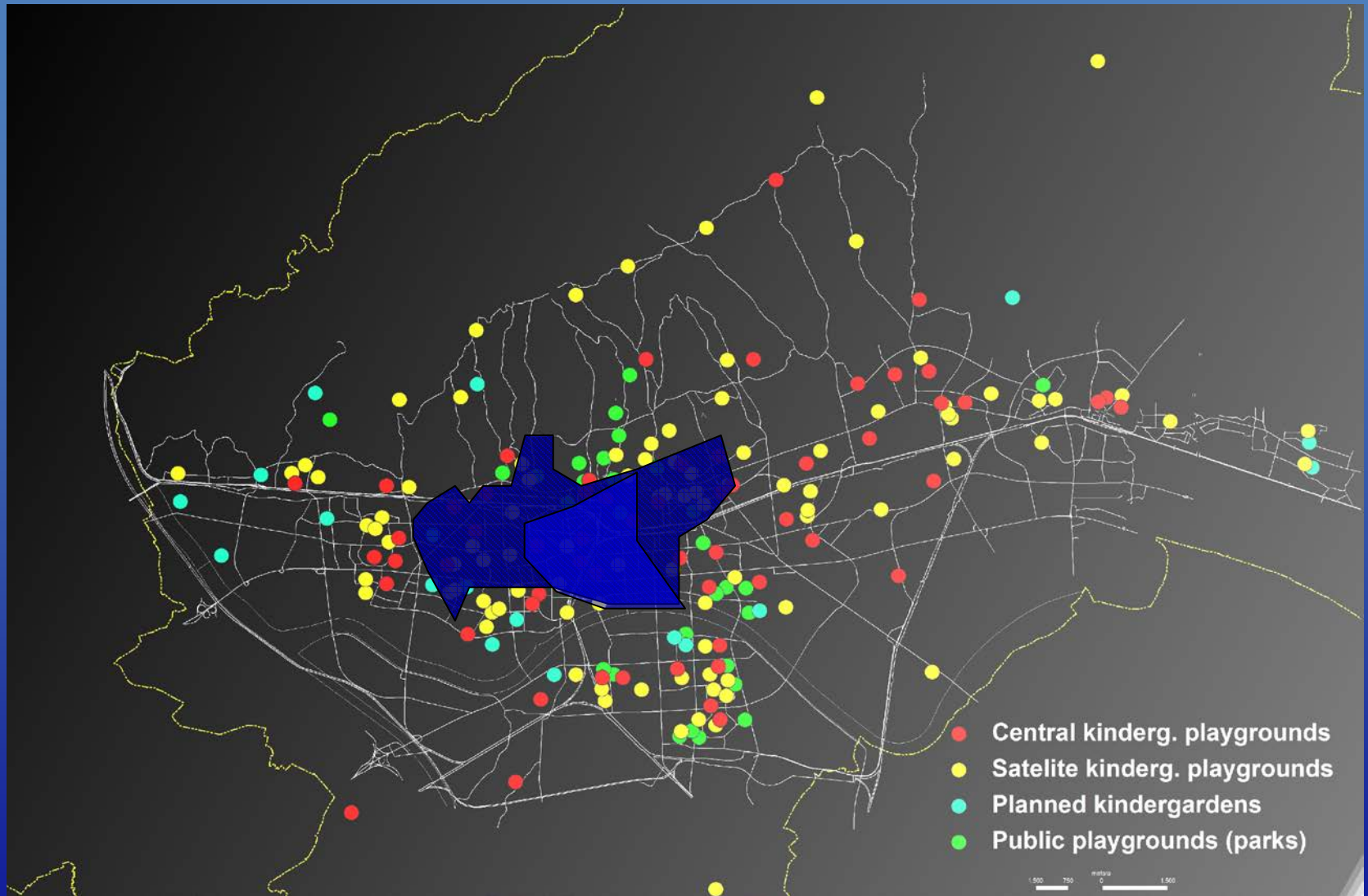
Dr. sc. Tamara Jakovljević (HŠI)

Dr. sc. Ivan Pilaš (HŠI)

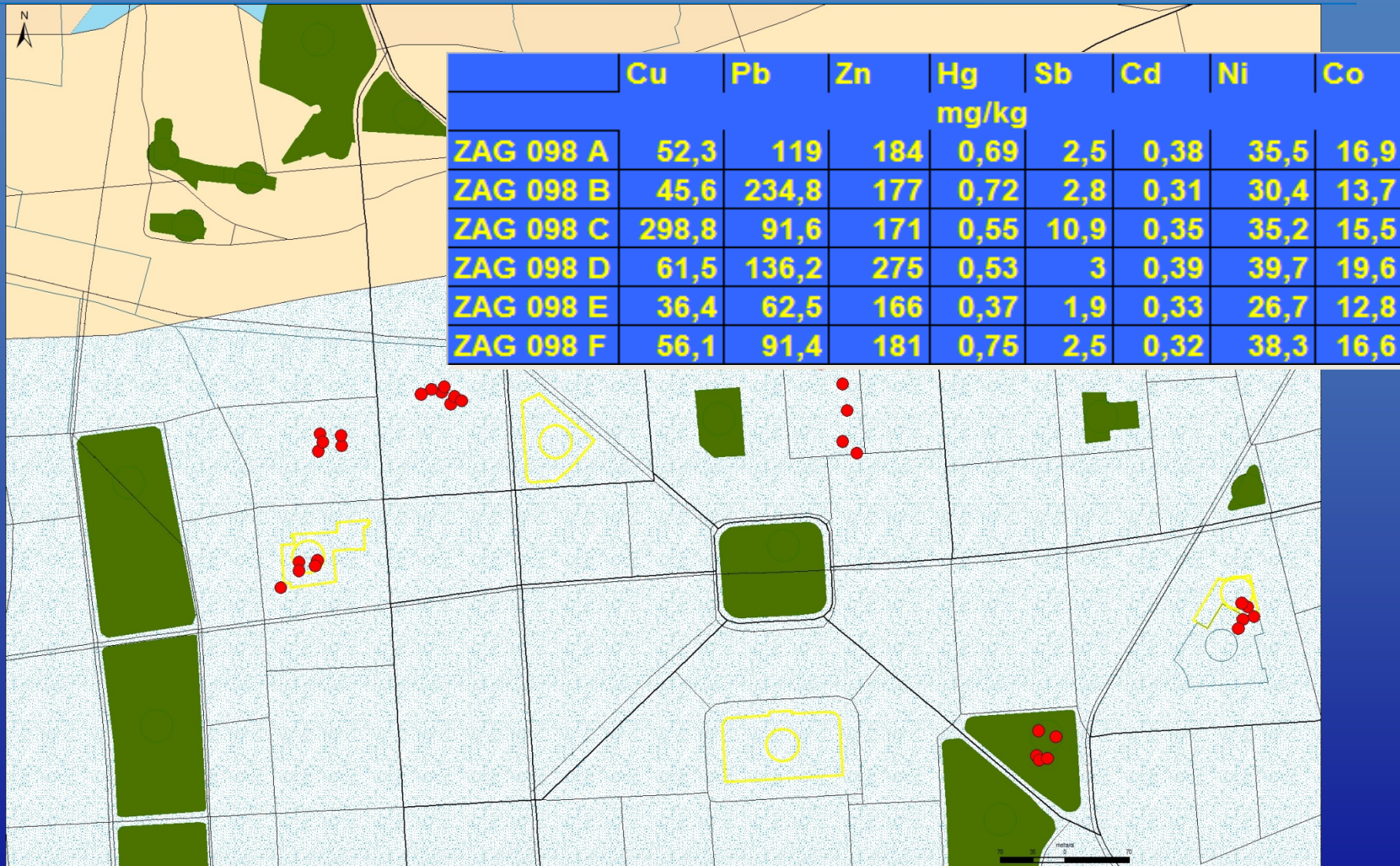
Ivan Razum (HGI)

Andreja Steinberger koordinatorica projekta (HAOP)

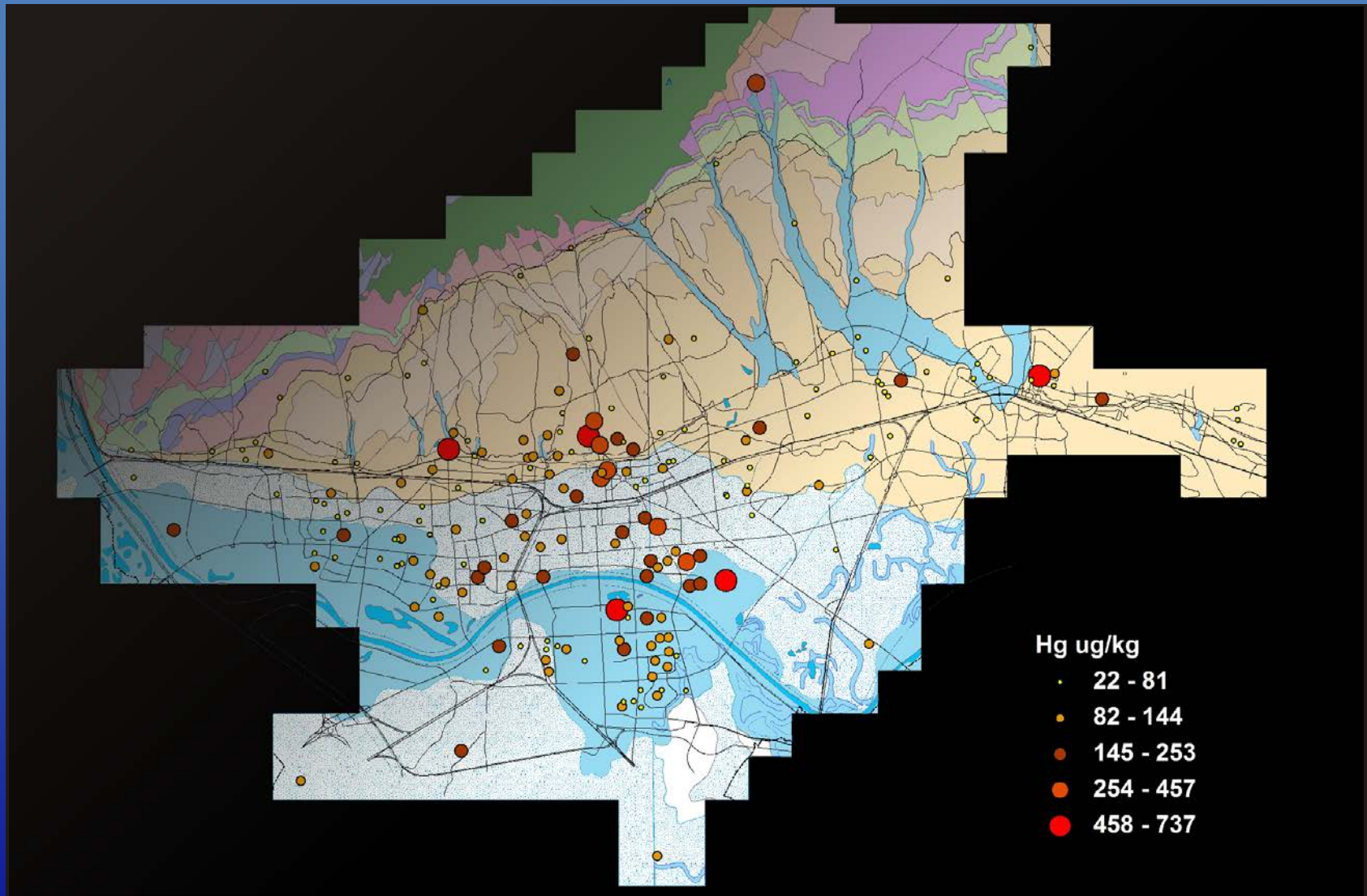
Case study Kindergarden soils in Zagreb (2009.)



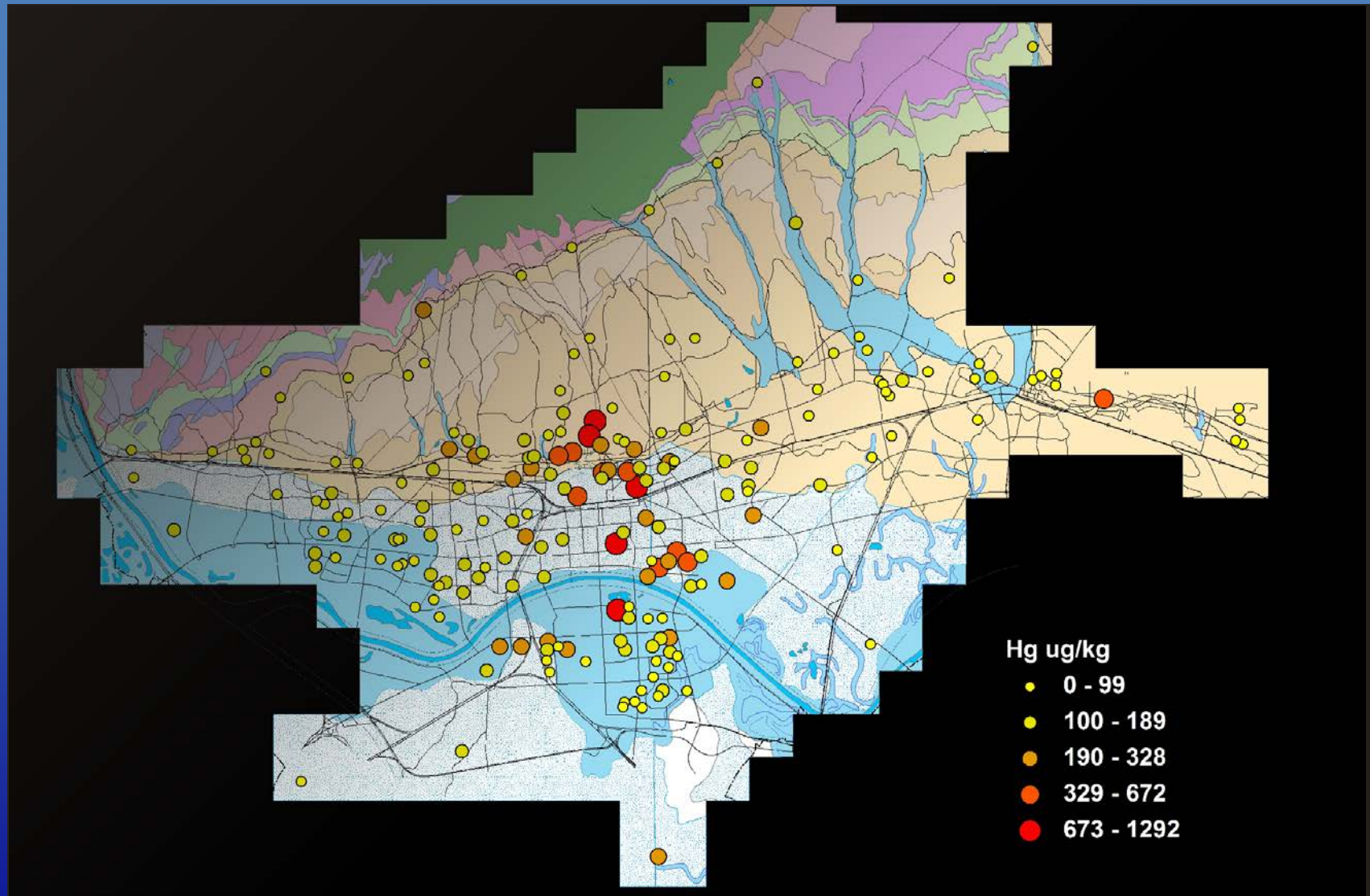
Study area-detail



Hg topsoil (0-5 cm)



Hg subsoil (50-60cm)



Trigger/action values

	mg/kg
Cd	5
Cu	60
Ni	50
Pb	100
Zn	200
Cr	100
Hg	5
Co	50
Mo	10
Ba	100
V	50
Tl	1



Croatian EPA proposal (2008)

- toxic element soil signature of Zagreb: Pb, Hg, Zn (trigger values exceeded)
- Less than 10% of playgrounds have toxic elements concentration levels above or near trigger values
- Anthropogenic element signature: Sb, Ag, Cu
- Lithogenic/geogenic elements: As, Cr, Ni, Co



Funded by:
the Zagreb City Office for Physical Planning, Environmental Protection, and
Construction of the City, Utility Services and Transport

Sources of Pb in karst topsoil (Pb isotopes)

The difference in isotopic composition of lead with soil depth indicates that most of antropogenic Pb is retained in the upper part of the soil profile

