

Geokemijski potpis itrija, torija, uranija i cirkonija u odabranim tlima Republike Hrvatske

Horvat, Dominik

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:944049>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

**Geokemijski potpis itrija, torija, uranija i cirkonija
u odabranim tlima Republike Hrvatske**

DIPLOMSKI RAD

Dominik Horvat

Zagreb, rujan, 2024.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:

Ekološka poljoprivreda i agroturizam

**Geokemijski potpis itrija, torija, uranija i cirkonija
u odabranim tlima Republike Hrvatske**

DIPLOMSKI RAD

Dominik Horvat

Mentor:
izv.prof.dr.sc. Aleksandra Perčin

Zagreb, rujan, 2024.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Dominik Horvat**, JMBAG 0160140562, rođen/a 02.05.1998. u Varaždinu, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

Geokemijski potpis itrija, torija, uranija i cirkonija u odabranim tlima Republike Hrvatske

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica/jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studenta / studentice

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZVJEŠĆE
O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA**

Diplomski rad studenta/ice **Dominik Horvat**, JMBAG 0160140562, naslova

**Geokemijski potpis itrija, torija, uranija i cirkonija u odabranim
tlima Republike Hrvatske**

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____ , dana _____ .

Povjerenstvo:

potpisi:

1. Izv.prof.dr.sc. Aleksandra Perčin Mentor

2. Prof.dr.sc. Aleksandra Bensa Član

3. Doc.dr.sc. Marina Bubalo Kovačić Član

Zahvala

Ovom prilikom želio bih se zahvaliti mentorici izv. prof. dr. sc. Aleksandri Perčin na strpljenju, izdvojenom vremenu, pomoći te korisnim i poučnim savjetima kako bi mi pisanje ovog diplomskog rada bilo znatno olakšano. Posebno se zahvaljujem mojoj obitelji, ocu Davoru i majci Snježani koji su mi omogućili školovanje, te me podržali što moralno, što financijski pa samim time osigurali i olakšali boravak tijekom cijelog obrazovanja.

Sadržaj

1. Uvod	1
1.1 Cilj istraživanja.....	1
2. Pregled literature.....	2
2.1. Itrij, torij, uranij i cirkonij – podrijetlo, primjena i ekološki učinak na okoliš.....	2
2.2. Itrij, torij, uranij i cirkonij – varijabilnost sadržaja u tlima.....	4
2.3. Itrij, torij, uranij, cirkonij – utjecaj na ljude.....	7
3. Materijali i metode.....	9
3.1. Lokacije, karakteristike tla i uvjeti istraživanja.....	9
3.2. Laboratorijsko mjerenje.....	13
3.3. Statistička analiza	14
4. Rezultati i rasprava	15
4.1. Varijabilnost itrija, torija, uranija i cirkonija ovisno o načinu korištenja tla.....	15
4.2. Varijabilnost itrija u odabranim tlima RH.....	17
4.3. Varijabilnost torija u odabranim tlima RH	20
4.4. Varijabilnost uranija u odabranim tlima RH.....	22
4.5. Varijabilnost cirkonija u odabranim tlima RH	24
5. Zaključci	28
6. Literatura.....	29
Životopis	34

Sažetak

Diplomskog rada studenta/ice **Dominik Horvat**, naslova

Geokemijski potpis itrija, torija, uranija i cirkonija u odabranim tlima Republike Hrvatske

Cilj ovog diplomskog rada bio je utvrditi varijabilnost ukupnih koncentracija itrija (Y), torija (Th), uranija (U) i cirkonija (Zr) u odabranim tlima Republike Hrvatske (RH) ovisno o načinima njihova korištenja. Istraživanje se temeljilo na analizi 33 površinska (0-30 cm) uzorka tla prikupljenih u razdoblju 2005.-2023. u sklopu znanstvenih istraživanja djelatnika Zavoda za opću proizvodnju bilja Agronomskog fakulteta u Zagrebu. Uzorci su prikupljeni s trinaest lokaliteta (Vukovar, Molve, Zagreb, Potok, Lepoglava, Krapina, Žumberak-Samoborsko gorje, Karlovac, Risnjak, Vodnjan, Gospić, Pag, Mljet) i razlikovali su se po tipu tla, načinima korištenja (obrađivo, livada, šuma, voćnjak, urbano uz prometnicu, skijaška staza) i primijenjenoj NPK gnojidbi. Metodom prijenosne rendgenske fluorescencije utvrdile su se ukupne koncentracije Y, Th, U i Zr, a njihova varijabilnost ovisno o lokacijama istraživanja testirana je analizom varijance. Rezultati ukazuju da je sadržaj akumuliranih elemenata značajno varirao ovisno o lokacijama uzorkovanja za svaki pojedini način korištenja tla uz iznimku torija koji nije značajno varirao u urbanim tlima uz prometnicu. Ovisno o načinima korištenja odabranih tala prosječni sadržaj promatranih elemenata opadao je u sljedećem nizu: Y: skijaški spust ($33,5 \text{ mg kg}^{-1}$) > obrađivo tlo ($32,4 \text{ mg kg}^{-1}$) > livada ($32,3 \text{ mg kg}^{-1}$) > šuma ($32,0 \text{ mg kg}^{-1}$) > voćnjak ($26,8 \text{ mg kg}^{-1}$) > urbano tlo uz prometnicu ($25,8 \text{ mg kg}^{-1}$); Th: livada ($10,3 \text{ mg kg}^{-1}$) > voćnjak ($10,0 \text{ mg kg}^{-1}$) > obrađivo tlo ($7,86 \text{ mg kg}^{-1}$) > šuma ($6,33 \text{ mg kg}^{-1}$) > urbano tlo uz prometnicu ($4,83 \text{ mg kg}^{-1}$) > skijaški spust ($4,0 \text{ mg kg}^{-1}$); U: livada ($4,83 \text{ mg kg}^{-1}$) > voćnjak ($3,33 \text{ mg kg}^{-1}$) > urbano tlo uz prometnicu ($3,00 \text{ mg kg}^{-1}$) obrađivo tlo ($2,89 \text{ mg kg}^{-1}$) > šuma ($2,83 \text{ mg kg}^{-1}$) > skijaški spust ($2,00 \text{ mg kg}^{-1}$); Zr: obrađivo tlo ($333,0 \text{ mg kg}^{-1}$) > šuma ($283,6 \text{ mg kg}^{-1}$) > livada ($279,1 \text{ mg kg}^{-1}$) > voćnjak ($223,2 \text{ mg kg}^{-1}$) > skijaški spust ($164,5 \text{ mg kg}^{-1}$) > urbano tlo uz prometnicu ($158,8 \text{ mg kg}^{-1}$).

Ključne riječi: načini korištenja zemljišta, itrij, torij, uranij, cirkonij

Summary

Of the master's thesis – student **Dominik Horvat**, entitled

Geochemical signature of yttrium, thorium, uranium and zirconium in selected soils of the Republic of Croatia

The aim of this thesis was to determine the variability of total concentrations of yttrium (Y), thorium (Th), uranium (U), and zirconium (Zr) in selected soils of the Republic of Croatia, depending on their land use. The research was based on the analysis of 33 surface (0-30 cm) soil samples collected between 2005 and 2023 as part of scientific studies conducted by researchers from the Department of General Agronomy at the Faculty of Agriculture in Zagreb. The samples were collected from thirteen locations (Vukovar, Molve, Zagreb, Potok, Lepoglava, Krapina, Zumberak-Samoborsko gorje, Karlovac, Risnjak, Vodnjan, Gospić, Pag, Mljet) and varied by soil type, land use (arable land, meadow, forest, orchard, urban near traffic roads, ski slope), and applied NPK fertilization. Total concentrations of Y, Th, U, and Zr were determined using portable X-ray fluorescence, and their variability across research locations was tested by analysis of variance. The results indicate that the content of accumulated elements significantly varied depending on the sampling locations for each land use type, except for thorium, which did not significantly vary in urban soils near roads. Depending on the land use, the average content of the observed elements decreased in the following order, Y: ski slope (33.5 mg kg^{-1}) > arable land (32.4 mg kg^{-1}) > meadow (32.3 mg kg^{-1}) > forest (32.0 mg kg^{-1}) > orchard (26.8 mg kg^{-1}) > urban soil near roads (25.8 mg kg^{-1}); Th: meadow (10.3 mg kg^{-1}) > orchard (10.0 mg kg^{-1}) > arable land (7.86 mg kg^{-1}) > forest (6.33 mg kg^{-1}) > urban soil near roads (4.83 mg kg^{-1}) > ski slope (4.0 mg kg^{-1}); U: meadow (4.83 mg kg^{-1}) > orchard (3.33 mg kg^{-1}) > urban soil near roads (3.00 mg kg^{-1}) > arable land (2.89 mg kg^{-1}) > forest (2.83 mg kg^{-1}) > ski slope (2.00 mg kg^{-1}); Zr: arable land (333.0 mg kg^{-1}) > forest (283.6 mg kg^{-1}) > meadow (279.1 mg kg^{-1}) > orchard (223.2 mg kg^{-1}) > ski slope (164.5 mg kg^{-1}) > urban soil near roads (158.8 mg kg^{-1}).

Keywords: land use, yttrium, thorium, uranium, zirconium

1. Uvod

Tlo je ključni resurs koji podržava život na Zemlji. Svaki kvadratni metar tla jedinstven je u svojem sastavu i strukturi. Nažalost, tlo je sve više izloženo onečišćujućim tvarima iz različitih izvora što posljedično dovodi do smanjenja njegove plodnosti i narušavanja kvalitete hrane i vode. Većina znanstvenih i stručnih istraživanja geokemijske karakterizacije tla usmjerena je na utvrđivanje sadržaja potencijalno toksičnih metala kao što su bakar, mangan, krom, nikal, olovo i kadmij (Guanyan Li i sur., 2023.; Xuefei Sun i sur., 2021.), dok se u manjoj mjeri pozornost poklanja rijetkim elementima kao što su itrij (Y), torij (Th), uranij (U) i cirkonij (Zr) (Zhao i sur., 2019.; Luo i sur., 2018.; Mishra i sur., 2012.). Navedeni elementi ključni su dio današnje moderne industrije, uključujući mnoge kemikalije, elektroniku, čistu energiju, transport, zdravstvenu skrb, zrakoplovstvo, a u posljednje vrijeme i poljoprivredu (Jyothi i sur., 2023.; Bokov i sur., 2021.; Jeske i Gworek, 2013.; Servitzoglou i sur., 2018.). Sve navedeno može doprinijeti povećanju akumulacije ovih elemenata u tlu, stoga je poznavanje sadržaja itrija, torija, uranija i cirkonija u tlu od iznimnog značenja kako bi se pravilnim gospodarenjem očuvale mnoge važne funkcije tla.

Uranij i torij su radionuklid i kao takvi su primarni čimbenici prirodnog zračenja u tlu, dok su itrij i cirkonij neradioaktivni elementi. Prosječne koncentracije uranija u tlu kreću se od 1 do 4 mg kg⁻¹ i poput torija, sadržaj uranija može biti povećan u tlima bogatim glinom jer oba elementa imaju tendenciju adsorpcije na minerale gline (Tyler, 2004.; Fesenko i Emlutina, 2021.). Dosadašnja istraživanja o rasprostranjenosti sadržaja ovih elementa u tlima najpreglednije su prikazana u obliku geokemijskih atlasa, kako Hrvatske (Halamić i Miko, 2009.), tako i Europe (De Vos i Tarvaine, 2006.). U geokemijskom atlasu Republike Hrvatske nema podataka o sadržaju ukupnog uranija pa samim time svako istraživanje na temu sadržaja uranija doprinosi razumijevanju njegovih svojstava i rasprostranjenosti. Navedeni elementi iz tla mogu se akumulirati u biljkama, a kako je uranij od ova četiri elementa najrizičniji za ljude u nastavku će se kratko navesti akumulirani sadržaj ovog elementa u povrtnim i ratarskim kulturama. Sachdeva i sur. (2023.) navode maksimalne koncentracije uranija u: kupusu (17,3 mg kg⁻¹), špinatu (0,497 mg kg⁻¹), salati (5,37 mg kg⁻¹), cvjetači (12,5 mg kg⁻¹), krumpiru (1,35 mg kg⁻¹), mrkvi (0,67 mg kg⁻¹), krastavcima (0,56 mg kg⁻¹), riži (0,643 mg kg⁻¹), pšenici (3,01 mg kg⁻¹), ječmu (5,48 mg kg⁻¹) i kukuruzu (9,69 mg kg⁻¹).

Poznavanje sadržaja navedenih elemenata u okolišu važno je i s aspekta povezivanja i razumijevanja utjecaja itrija, torija, uranija i cirkonija na ljude i njihovo zdravlje. Prema dosadašnjim istraživanjima utvrđene su negativne nuspojave izloženosti ovim elementima. Ovisno o trajanju i količini izloženosti, itrij, torij, uranij i cirkonij, mogu uzrokovati poremećaje u radu bubrega, ali i određene promjene na plućima (Shirani i sur., 2023.; Bjorklund i sur., 2020.; Martin i sur., 2020.).

1.1 Cilj istraživanja

Cilj diplomskog rada je utvrditi varijabilnost ukupnih koncentracija elemenata (itrij, torij, uranij i cirkonij) u odabranim tlima Republike Hrvatske (RH) ovisno o načinima njihova korištenja.

2. Pregled literature

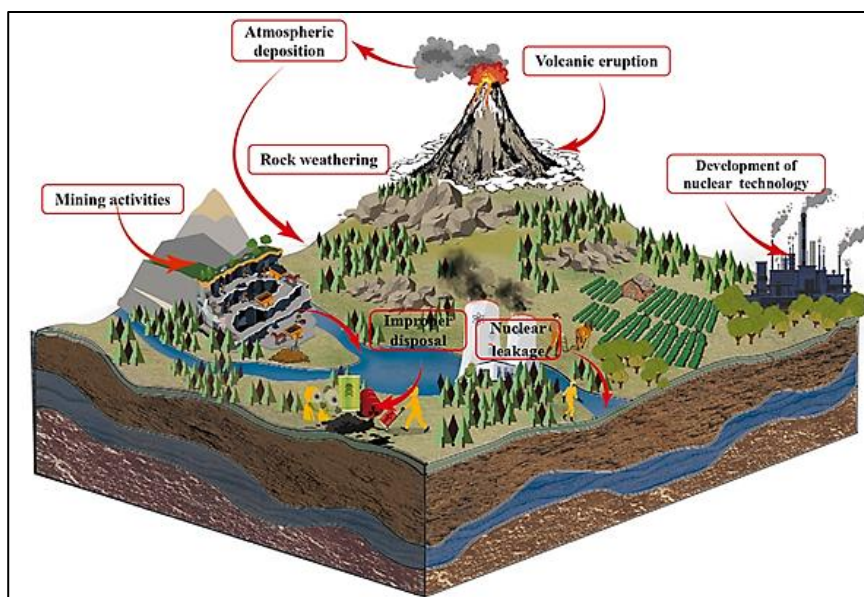
2.1. Itrij, torij, uranij i cirkonij – podrijetlo, primjena i ekološki učinak na okoliš

Zbog svojih jedinstvenih fizikalno-kemijskih karakteristika, elementi rijetkih zemalja (REE - rare earth elements), skupina kemijskih elemenata koja uključuje petnaest lantanoida (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), skandij (Sc) i itrij (Y) imaju širok raspon primjena u više od 13 industrijskih područja. Sektore koje između ostalog uključuju su: zrakoplovni, elektronički, IT, biomedicinski i poljoprivredni. Kina je najveći posjednik, eksploatator i dobavljač resursa REE u svijetu. Intenzivno iskorištavanje REE u Kini uzrokovalo je niz ozbiljnih eko-okolišnih problema, uključujući jaku dezertifikaciju, eroziju vode i tla, te posebno akumulaciju REE u rudarskom području (Luo i sur., 2018.). REE prirodno su zatupljeni u pegmatitu, granitu i srodnim metamorfnim magmatskim stijinama, ali i drugim akcesornim mineralima, kao što su fosfati, karbonati, fluoridi i silikati (Tyler, 2004.). Itrij je kemijski element sa simbolom “Y“ i atomskim brojem 39. Općenito je prisutan u tlima u kojima dominiraju silikatni i karbonatni minerali. Egzogeni Y (unesen i akumuliran u tlo vanjskim faktorima) nema značajan utjecaj na fizikalna svojstva tla, ali ima značajno negativan utjecaj na kemijska i mikrobiološka svojstva tla. Pomoću instrumenta za napredno sekvenciranje DNA („Illumina Miseq“) dokazano je da egzogeni Y smanjuje mikrobnu raznolikost i mijenja relativnu brojnost mikroba u tlu (Luo i sur., 2018.). Itrij se primjenjuje kao katalizator pri proizvodnji supravodiča i element je za izradu katodne cijevi za televizore (Jeske i Gworek, 2013.). Također, Y ima široku primjenu u modernoj industriji, a u novije vrijeme, mnoge studije proučavaju utjecaj ovog elementa na okoliš (Luo i sur., 2018.). Iako Y nije esencijalan nutrijent za biljke, biljke ga mogu usvojiti korijenom i akumulirati u tkivu što može rezultirati negativnim učinkom na njihove fiziološke procese (Vukojević i sur., 2019.).

Torij je kemijski element sa simbolom “Th“ i atomskim brojem 90. U čistom stanju, Th je sjajan, mekan i rastezljiv metal koji brzo posivi na zraku (Hrvatska enciklopedija, 2024.). On je prirodno nastali radioaktivni element koji je identificiran kao potencijalno alternativno gorivo za proizvodnju nuklearne energije. Nuklearni reaktori na bazi Th imaju svojstvene sigurnosne značajke koje smanjuju rizik od nuklearnih nesreća i širenja nuklearnog oružja. Sve to rezultira porastom interesa za razvoj nuklearne energije temeljene na Th kao održive alternative fosilnim gorivima (Jyothi i sur., 2023.). Torij zajedno sa svojim produktima prisutnim u tlu jedan je od glavnih čimbenika vanjskih utjecaja gama doza u okolišu. Za utvrđivanje razine doze vrlo je važna kvantifikacija sadržaja Th u uzorcima tla (Mishra i sur., 2012.). Primarni antropogeni izvor Th u tlu su rudarstvo i popratni procesi obrade eksploatirane sirovine, kao i primjena fosfatnih gnojiva (Servitzoglou i sur., 2018.).

Uranij je kemijski element sa simbolom “U“ i atomskim brojem 92. To je srebrno bijeli metal u nizu aktinoida periodnog sustava elemenata. Ima drugu najveću atomsku težinu, a lakši je samo od plutonija. Uranij je prirodni element koji se može naći u malim količinama u svim stijinama, tlu i vodi. Prirodni izvori U u tlu uglavnom potječu od atmosferskog taloženja i trošenja stijena (Slika 2.1.1., Chen i sur., 2021.). Osim prirodnih izvora, uranij se u tlu

akumulira zbog antropogenih aktivnosti, kao što su rudarstvo, nepropisno odlaganje nuklearnog otpada, razvoj nuklearne znanosti i tehnologije, a posljednjih godina i zbog i nuklearnih nesreća (Slika 2.1.1.). Pedeset prvi je element po zastupljenosti u zemljinoj kori. Također je mnogobrojan element koji se prirodno može naći u značajnim količinama na Zemlji i gotovo se uvijek nalazi u kombinaciji s drugim elementima. Prosječna koncentracija U u zemljinoj kori je 2 do 4 dijela na milijun, ili oko 40 puta više od srebra. Glavna upotreba U u civilnom sektoru je gorivo za nuklearne elektrane. Jedan kilogram izotopa U (^{235}U – jedan od dva u prirodi najzastupljenija izotopa uranija) teoretski može proizvesti oko 20 teradžula (TJ) energije, u prosjeku onoliko energije za koliko bi bilo potrebno 1500 tona ugljena (Awan i Khan, 2015.). Prisutnost prirodnih radionuklida U i Th u tlu ne predstavlja kontaminaciju osim ako se njihova koncentracija ne poveća zbog ljudskih aktivnosti. Suprotno tome, antropogeni radionuklidi ovih elemenata smatraju se onečišćivačima neovisno o utvrđenoj količini. Većina antropogenih radionuklida u okolišu su proizvodi nuklearne fisije nastali tijekom pokusa nuklearnih eksplozija i nesreća poput onih u Černobilu i Fukushimi. Iako je U koji je široko rasprostranjen prirodni radioaktivni element bio prisutan u ovim nesrećama kao nuklearno gorivo, njegova koncentracija u okolišu je ostala konzistentna, osim u neposrednoj blizini mjesta njihova ispuštanja (Zgorelec i sur., 2021.).



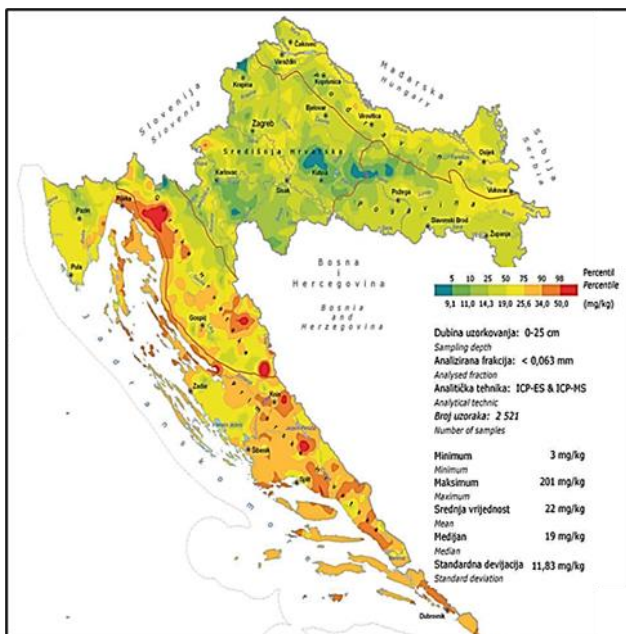
Slika 2.1.1. Prirodni izvori uranija u tlu
Izvor: Chen i sur., 2021.

Cirkonij je kemijski element sa simbolom “Zr” i atomskim brojem 40. Prijelazni je metal koji fizičkim i kemijskim svojstvima slični titanu. Cirkonij se široko primjenjuje u mnogim procesima kemijske industrije i u nuklearnim reaktorima, zahvaljujući svojim korisnim svojstvima poput tvrdoće, otpornosti na koroziju i propusnosti za neutrone. Cirkonij je dvadeseti najčešći element u zemljinoj kori, a u prirodi je prisutan u pet stabilnih izotopa. Među njima, ^{90}Zr je najčešći oblik, koji sadrži 51 % prirodnog Zr. Ostala četiri stabilna izotopa i njihova relativna zastupljenost su: ^{91}Zr (11 %), ^{92}Zr (17 %), ^{94}Zr (17 %) i ^{96}Zr (2,8 %) (Shahid i sur., 2013.). Materijali koji sadrže cirkonij, uključujući one dobivene sol-gel tehnologijom

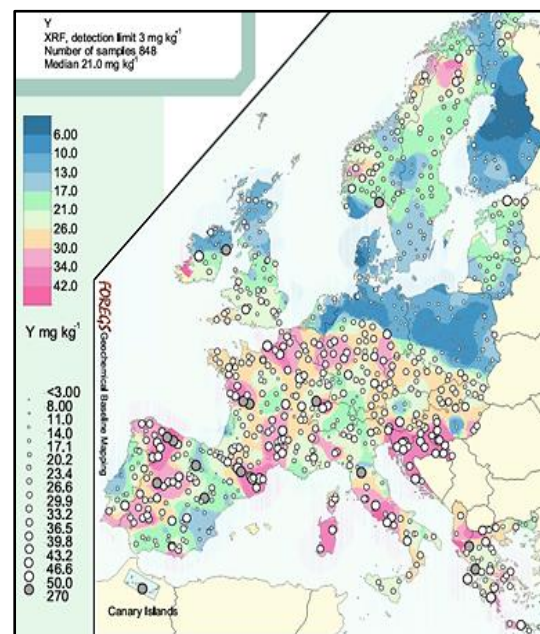
(kemijska metoda za sintezu različitih nanostrukture, posebice nanočestica metalnih oksida), također se koriste u drugim relevantnim područjima kao nanočestice, premazi, kositrene prevlake, vlakna i stakla za upotrebu u elektronici, alternativnoj energiji, u medicini kao nanonosai lijekova i oznaka, za proizvodnju novih građevinskih i funkcionalnih materijala, za pročišćavanje otpadnih voda i za katalizu (Bokov i sur., 2021.). Niska toksičnost i visoka biološka inertnost cirkonija i njegovih spojeva razlog su njihove primjene u proizvodnji medicinskih instrumenata i implantata (Pechishcheva i sur., 2018.). Podrijetlo Zr u tlu prvenstveno je uvjetovano stupnjem trošenja matične stijene (Yamasaki i sur., 2016.).

2.2. Itrij, torij, uranij i cirkonij – varijabilnost sadržaja u tlima

Prosječni globalni sadržaj itrija u tlima kreće se u rasponu od 5-25 mg kg⁻¹ i uvelike ovisi o teksturi tla. Veći sadržaj Y prisutan je u ilovastim tlima u odnosu na pjeskovita (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007.). U Republici Hrvatskoj (RH) utvrđeni sadržaj Y je u rasponu od 3 mg kg⁻¹ do 201 mg kg⁻¹ s prosječnom vrijednošću od 22±11,83 mg kg⁻¹ (Slika 2.2.1.). U Središnjoj RH medijan Y iznosi 14 mg kg⁻¹, u Posavini 18 mg kg⁻¹, u Podravini 19 mg kg⁻¹, Primorskoj RH 28 mg kg⁻¹, a u Gorskoj RH 21 mg kg⁻¹ (Halamić i Miko, 2009.). Prema podacima De Vos i Tarvaine (2006.) temeljenih na 848 uzoraka tla u cijeloj Europi, utvrđeni medijan za Y iznosi 21.0 mg kg⁻¹, a raspon od < 3 mg kg⁻¹ do 270 mg kg⁻¹ (Slika 2.2.2.). Usporedbe radi na području sjeverne Europe, uključivo i Rusiju, medijan Y u Njemačkoj iznosio je 8,4 mg kg⁻¹, u Poljskoj 7,1 mg kg⁻¹, Bjelorusiji 9,4 mg kg⁻¹, Litvi 15,9 mg kg⁻¹, Latviji 17,2 mg kg⁻¹, Estoniji 16,9 mg kg⁻¹, Finskoj 14,3 mg kg⁻¹ i Rusiji 15,3 mg kg⁻¹ (Matinian i sur., 2016.). Prema Ran i Liu (1999.) prosjek Y u 44 kineska analizirana tla iznosio je 22 mg kg⁻¹.



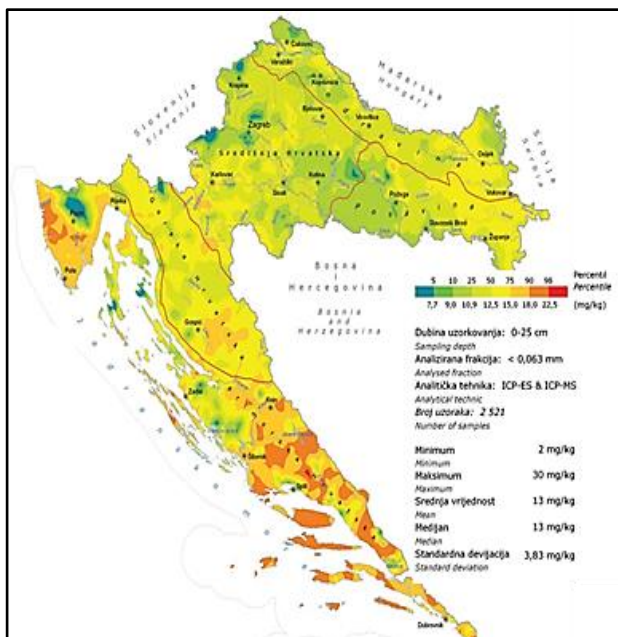
Slika 2.2.1. Varijabilnost itrija u tlima RH
Izvor: Halamić i Miko, 2009.



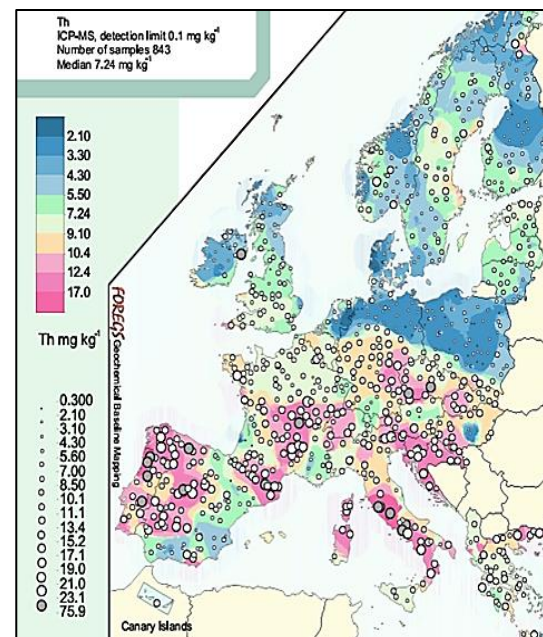
Slika 2.2.2. Varijabilnost itrija u tlima Europe
Izvor: http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php

Sadržaj torija i uranija u tlu značajno se razlikuje ovisno o tipu tla, matičnim stijenama, klimi, reljefu, vegetaciji, godišnjem dobu i mnogim drugim čimbenicima. Tipični globalni

raspon sadržaja Th u tlima je od 2 do 12 mg kg⁻¹ s prosječnom vrijednosti od 6 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007.). Koncentracije Th u Središnjoj Hrvatskoj kreću se od 2 do 23 mg kg⁻¹ s medijanom od 12 mg kg⁻¹, što je na razini vrijednosti za čitavu Hrvatsku (Slika 2.2.3.). Raspon koncentracija Th u Posavini je od 3 do 19 mg kg⁻¹ s medijanom od 11,6 mg kg⁻¹, a u Podravini od 7 do 16 mg kg⁻¹ s vrijednošću medijana od 12 mg kg⁻¹. U tlima Primorske Hrvatske Th prisutan je u širokom rasponu od 2 do 29,7 mg kg⁻¹ (Halamić i Miko, 2009). Prema podacima De Vos i Tarvaine (2006) na području Europe medijan za Th iznosi 7,24 mg kg⁻¹, a raspon od 0,300 mg kg⁻¹ do 75.9 mg kg⁻¹ (Slika 2.2.4.). Jedno istraživanje iz Brazila usmjerilo se na proučavanje utjecaja trošenja granita u okolišu na sadržaj torija u sedimentima u slivu rijeke Ipojuca. Prosječna zabilježena vrijednost ovog elementa u sedimentu iznosila je 28,5 mg kg⁻¹ i najviše je bila uvjetovana erozijskim procesima (Nascimento i sur., 2019).



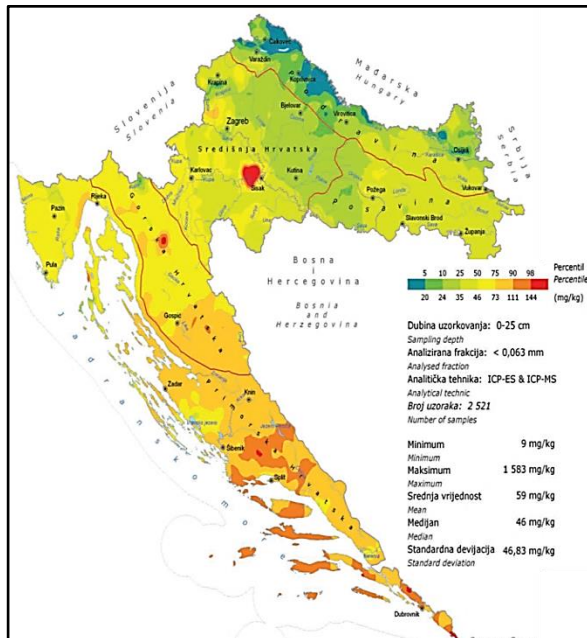
Slika 2.2.3. Varijabilnost torija u tlima RH
Izvor: Halamić i Miko, 2009.



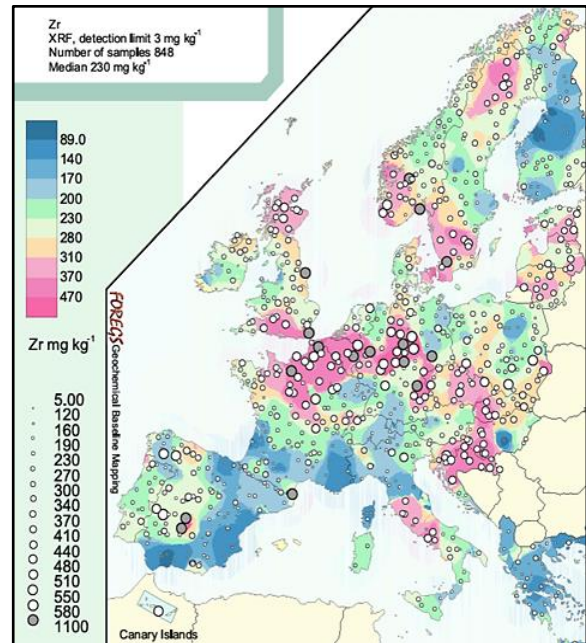
Slika 2.2.4. Varijabilnost torija u tlima Europe
Izvor: http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php

Općenito se smatra da je Zr nepokretan u tlu jer ima nisku topljivost u vodi i jaku tendenciju polimerizaciji. Prirodna razina Zr u tlima varira od 32 do 850 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias i Pendias, 1993.). U tlima RH srednja vrijednost Zr iznosi 59±46,8 mg kg⁻¹ uz vrlo široki raspon sadržaja od 9 mg kg⁻¹ do 1583 mg kg⁻¹ (Slika 2.2.5.). U Posavini medijan ovog elementa iznosi 41 mg kg⁻¹, u Središnjoj RH 38 mg kg⁻¹, Podravini 26 mg kg⁻¹, Primorskoj RH 85 mg kg⁻¹, a u Gorskoj 65,6 mg kg⁻¹. Na području Gospića prisutne su povećane koncentracije ovog elementa čiji maksimum doseže 551 mg kg⁻¹ (Halamić i Miko, 2009.). Prema podacima De Vos i Tarvaine, (2006.) medijan za sadržaj Th u tlima Europe iznosi 230 mg kg⁻¹, uz raspon (5 mg kg⁻¹ do 1100 mg kg⁻¹, slika 2.2.6.) vrlo sličan rasponu ovog elementa u tlima RH. U Velikoj Britaniji sadržaj cirkonija u tlu kreće se u rasponu od 9,7 mg kg⁻¹ do 940 mg kg⁻¹ (De Vos i Tarvaine, 2006.). Jedno istraživanje iz Japana temeljeno na 503 uzoraka tla s 78 lokacija ukazuje kako i izbor analitičke metode može utjecati na utvrđeni sadržaj cirkonija u tlu, a zatim i njegovu interpretaciju (Yamasaki i sur., 2016.). Cirkonij su detektirali sa spregnutom plazma-masenom spektrometrijom (ICP-MS) u kombinaciji s razgradnjom s fluorovodičnom kiselinom

(HF) i ne destruktivnom metodom rendgenske fluorescencije, istom onom koja je primijenjena u sklopu ovog istraživanja. U spomenutom istraživanju sadržaj cirkonija kvantificiran ICP-MS metodom varirao je $86,9 \text{ mg kg}^{-1}$ do 117 mg kg^{-1} , a stacionarnom XRF metodom od 480 mg kg^{-1} do 613 mg kg^{-1} (Yamasaki i sur., 2016).

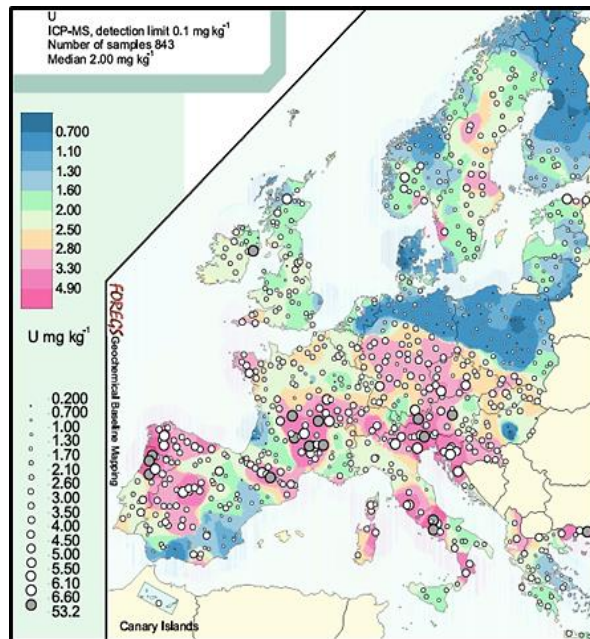


Slika 2.2.5. Varijabilnost cirkonija u tlima RH
Izvor: Halamić i Miko, 2009.



Slika 2.2.6. Varijabilnost cirkonija u tlima Europe
Izvor: http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php

U geokemijskom atlasu RH nisu navedene vrijednosti uranija u tlu i s obzirom da manjkaju podaci o sadržaju ovog elementa u tlima RH, u nastavku će fokus biti usmjeren na sadržaj uranija u tlima svijeta. Prema podacima De Vos i Tarvaine (2006.) u tlima Europe sadržaj akumuliranog uranija je u rasponu od $0,200 \text{ mg kg}^{-1}$ do $53,2 \text{ mg kg}^{-1}$ uz medijan od $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (Slika 2.2.7.). U tlu prevlada rezidualna frakcija U, što uvjetuje vrlo nisku bioraspodloživost ovog elementa u tlima, premda i rezidualna frakcija putem adsorpcije, desorpcije, taloženja i stvaranje U–liganda može postati biljci pristupačna (Hu i sur., 2020.). Topljivost U u tlu prvenstveno je uvjetovana fizikalno-kemijskim svojstvima tla, kao što su pH vrijednost, te sadržaj otopljenog organskog i anorganskog ugljika. U blago kiselim tlima (pH 5,8–6,5) zabilježena je visoka topljivost U. Naknadno zakiseljavanje tla uzrokovano primjenom mineralnih gnojiva pospješuje oslobađanje uranijeva dioksida (UO_2) u tlu, što posljedično povećava akumulaciju U u korijenu biljke, ali i povećava ispiranje otopljenog uranijeva dioksida u podzemne vode (Bjorklund i sur., 2020.). Sadržaj uranija u tlima usko je povezan sa sadržajem organske tvari što ukazuje istraživanje iz Francuske gdje je u močvarnom području zabilježena koncentracija uranija iznosila od $8,9 \text{ mg kg}^{-1}$ do 3560 mg kg^{-1} (Martin i sur., 2020.).



Slika 2.2.7. Varijabilnost uranija u tlima Europe

Izvor: http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php

2.3. Itrij, torij, uranij, cirkonij – utjecaj na ljude

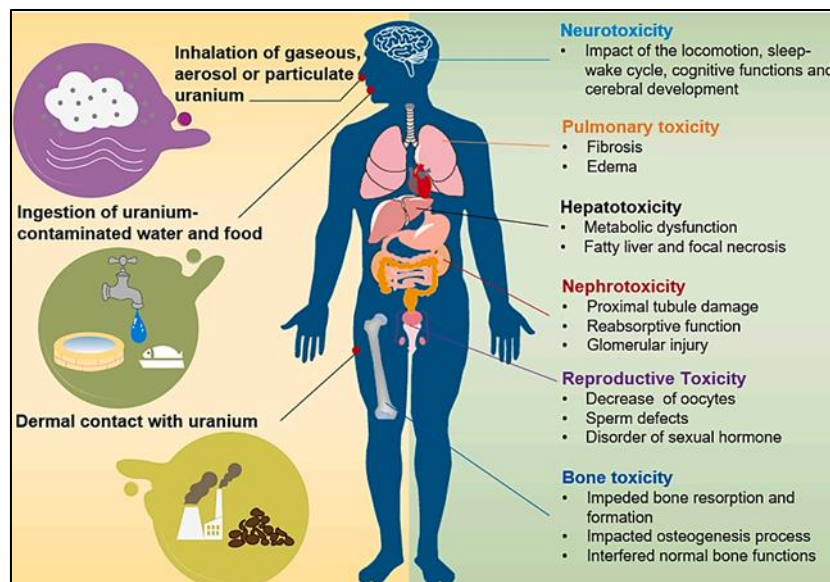
S obzirom na široku primjenu itrija, torija, uranija i cirkonija u današnjici, a i činjenicu da isti mogu dospjeti u okoliš i organizam čovjeka u ovom poglavlju će se kratko opisati u kojoj mjeri izloženost ovim elementima može utjecati na zdravlje ljudi.

Zabilježeno je da se itrij nalazi u svim ljudskim i životinjskim tkivima u prosječnoj razini od oko $20 \mu\text{g kg}^{-1}$. Udisanje prašine nastale izgaranjem materijala obogaćenih Y može predstavljati rizik za ljudsko zdravlje (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007.). Prašina Y je zapaljiva, a radnici izloženi spojevima Y mogu zbog te izloženosti otežano disati, kašljati, ali i osjetiti bol u prsima. Dodatno, Rim i sur. (2013.) nadodaju da se vodotopivi spojevi Y smatraju blago toksičnima, dok su oni netopivi spojevi ujedno i netoksični. U pokusima na životinjama, uvidjeli su da Y i njegovi spojevi uzrokuju oštećenje pluća i jetre. Jedno zanimljivo istraživanje provedeno je na Siciliji u ljeto 2001. godine nakon erupcije vulkana Etna. Censi i sur. (2011.) utvrdili su Y u tekućini iz pluća stanovnika Catanie kojeg su inhalirali iz zraka nakon erupcije vulkana. Navode da mikrokristali Y u plućima mogu uzrokovati plućnu fibrozu.

Cirkonij se smatra elementom niske toksičnosti. Međutim, radnici koji udišu spojeve Zr iz industrijskih izvora mogu zadobiti granulomatozne promjene na koži i plućima (Kabata-Pendias i Mukherjee, 2007.). U ljudski organizam ovaj element može dospjeti udisanjem, gutanjem, prodiranjem kroz kožu, a zbog činjenice da je lipofilan može se nakupljati u različitim organima (plućima, jetri, slezeni, srcu, mozgu i bubrezima) i uzrokovati njihov oksidativni stres (Shirani i sur., 2023.).

Baš kao i Zr, torij također u ljudski organizam može dospjeti udisanjem, gutanjem i preko kože, a izotop Th, torija-232, u ljudskom organizmu uglavnom potječe iz zraka, ali i hrane i obično se nakuplja u limfnim čvorovima (srednja vrijednost $53,4 \mu\text{g kg}^{-1}$), plućima ($5,4 \mu\text{g kg}^{-1}$) i kostima ($0,55 \mu\text{g kg}^{-1}$) (Leiterer i sur., 2010.). Istraživanje Chen i sur. (2003.) ukazuje da dugogodišnja izloženost ljudi prašini u blizini rudnika torija može uzrokovati rak pluća.

Budući da je uranij radioaktivna tvar, njegovi učinci na zdravlje čovjeka naširoko su istraženi. Izloženost uraniju može rezultirati radioaktivnom i kemijskom toksičnošću. Obogaćeni uranij predstavlja uglavnom radioaktivni rizik, dok izloženost prirodnom i osiromašenom U obično dovodi do kemijske toksičnosti (Bjorklund i sur., 2020.). Mnoge epidemiološke i laboratorijske studije utvrdile su da okolišna i profesionalna izloženost uraniju može uzrokovati brojne zdravstvene probleme zbog njegove kemotoksičnosti i radiotoksičnosti iz prirodnih ili antropogenih izvora (Ma i sur., 2020.). Zdravstveni rizici uvjetovani izloženosti prirodnom uraniju očituju se kao toksično djelovanje na bubrege, pluća, krv i kosti (slika 2.3.1).



Slika 2.3.1. Primarni načini izlaganja i zdravstveni rizici utjecaja uranija na ljudsko zdravlje
Izvor: Ma i sur. (2020).

3. Materijali i metode

3.1. Lokacije, svojstva tla i uvjeti istraživanja

Za postizanje cilja ovog diplomskog rada provedena je analiza 33 uzorka tla različita prema tipu tla, načinu njihovog korištenja i lokaciji uzorkovanja. Uzorci su predstavljali arhivirana tla prikupljena tijekom osamnaestogodišnjeg (2005.-2023.) istraživanja djelatnika Zavoda za opću proizvodnju bilja s trinaest lokacija (Vukovar, Molve, Zagreb, Potok, Lepoglava, Krapina, park prirode Žumberak-Samoborsko gorje, Karlovac, nacionalni park Risnjak, Vodnjan, Gospić, Pag, Mljet) na području RH (Slika 3.1.1, Tablica 3.1.1.).



Slika 3.1.1. Lokacije uzorkovanja tla
(Izvor: prilagođeno s Bioportala, <https://bioportal.hr/gis/?lang=en&theme=neptune>)

Od 33 uzorka, šest se odnosilo na livadna tla u kontinentalnom dijelu RH (Molve, Zagreb i Karlovac), a 14 na obradiva tla pod ratarskom proizvodnjom, uz iznimku tla s područja Vodnjana koje je uzorkovano u povrtnjaku u kojemu se uzgajala rajčica (Tablica 3.1.1.). Šest uzoraka tla prikupljeno je u šumskim predjelima kontinentalne (Zagreb) i obalne (Risnjak, Pag, Mljet) RH. Tlo iz tri voćnjaka jabuka uzorkovano je u Zagrebu, Krapini i na području parka prirode Žumberak-Samoborsko gorje, dok su tri uzorka na području grada Zagreba (sjever-IMI, centar i jug-Siget) prikupljena uz gradske prometnice. Jedan uzorak se odnosio i na jedinu skijašku stazu u RH smještenu u parku prirode Medvednica (Crveni spust na Sljemenu, Zagreb) na kojoj se odvijaju utrke Svjetskog skijaškog kupa (FIS utrke). Predmetni uzorci tla razlikovali su se i prema tipu tla kako je prikazano u tablici 3.1.1., a klasificirani su prema Husnjak (2014.). Navedeno se odnosi na površinske uzorke tla (0-30 cm).

Tablica 3.1.1. Tipovi tala prema lokacijama uzorkovanja i načinima korištenja tla

Način korištenja	Lokacija uzorkovanja	Tip tla	Godina uzorkovanja
Livada	Molve (M1)	Pseudoglej	2019.
	Molve (M2)	Hipoglej	2019.
	Molve (M3)	Amfiglej	2019.
	Zagreb - Šašincevec	Fluvisol	2023.
	Karlovac (K1)	Distrično smeđe	2020.
	Karlovac (K2)	Distrično smeđe	2020.
Obradivo	Lepoglava	Distrično smeđe	2009.
	Lepoglava	Distrično smeđe	2009.
	Gospić	Distrično smeđe	2005.
	Gospić	Distrično smeđe	2005.
	Gospić	Distrično smeđe	2005.
	Vukovar	Černozem	2016.
	Vukovar	Černozem	2016.
	Vukovar	Černozem	2015.
	Potok	Pseudoglej	2016.
	Potok	Pseudoglej	2016.
	Potok	Pseudoglej	2020.
	Molve (M4)	Amfiglej	2019.
	Molve (M5)	Sirozem (regosol)	2019.
	Vodnjan	Crvenica	2020.
	Skijaški spust	Zagreb - PP Medvednica	Distrično smeđe
Zagreb - Maksimir		-	2022.
Zagreb - PP Medvednica		Distrično smeđe	2015.
Zagreb - Šašincevec		Fluvisol	2023.
NP Risnjak		Rendzina	2022.
Pag		Rendzina	2015.
Šuma	Mljet	Crnica vapnenačko-dolomitna	2016.
	Zagreb - IMI	-	2019.
	Zagreb - Centar	-	2019.
	Zagreb - Siget	-	2019.
	Zagreb - Šašincevec	Fluvisol	2023.
	PP Žumberak-Samoborsko gorje	Rigosol	2016.
Voćnjak	Krapina	Rendzina	2022.

Izvor: Prilagođeno od Perčin i sur. (2023).

Kako je vidljivo iz tablice 3.1.1. i 3.1.2. na pojedinim lokacijama (Molve, Lepoglava, Vukovar, Potok, Karlovac i Gospić) izabrana tla su se odnosila na ista načine korištenja, a u pojedinim slučajevima (Vukovar i Potok) i na različite godine uzorkovanja. Navedeno je uvjetovano poljskim pokusima koji su provedeni u sklopu znanstvene i stručne aktivnosti djelatnika Zavoda za opću proizvodnju bilja.

Tablica 3.1.2. Kemijska svojstva istraživanih tala

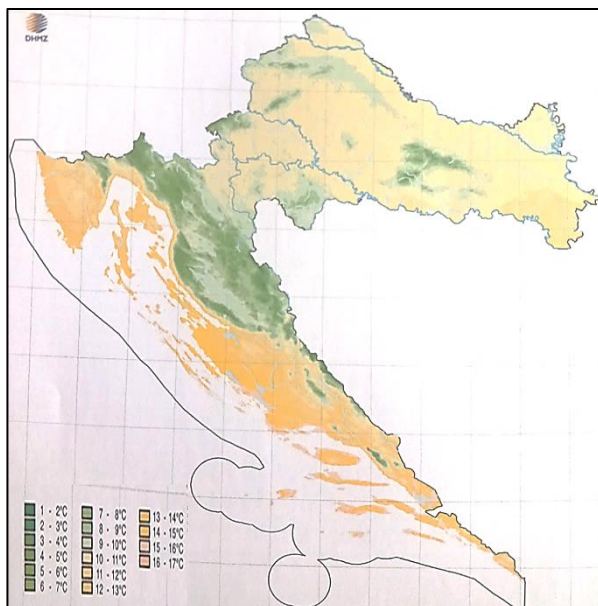
Način korištenja	Lokacija uzorkovanja	Gnojidba dušikom*	pH	TN, %	TC, %	C/N
Livada	Molve (M1)	-	4,70	0,347	4,02	11,6
	Molve (M2)	-	4,76	0,531	5,46	10,3
	Molve (M3)	-	4,83	0,983	10,6	10,7
	Zagreb - Šašincevec	-	7,34	0,220	3,31	10,0
	Karlovac_(K1)	-	4,05	0,330	5,29	16,0
	Karlovac_(K2)	-	4,25	0,242	2,74	11,3
Obradivo	Lepoglava_N0	0	5,58	0,137	1,38	10,1
	Lepoglava_N200	200	5,52	0,139	1,43	10,3
	Gospić_N0	0	3,98	0,316	2,57	8,1
	Gospić_N105	105	3,76	0,393	3,14	8,0
	Gospić_SG30	30**	4,15	0,446	2,93	6,6
	Vukovar_N0	0	6,95	0,451	1,86	4,1
	Vukovar_N150	150	7,28	0,141	1,66	11,8
	Vukovar_N180	180	6,75	0,505	1,80	3,6
	Potok_N0	0	4,04	0,191	1,01	5,3
	Potok_N150	150	3,82	0,211	0,99	4,7
	Potok_N180	180	4,53	0,238	1,18	4,9
	Molve (M4)	Nepoznato	4,80	0,692	7,22	10,4
	Molve (M5)	Nepoznato	7,45	0,077	1,23	16,0
	Vodnjan	150	7,43	0,167	3,22	19,3
	Skijaški spust	Zagreb - PP Medvednica	-	7,07	0,228	4,56
Zagreb - Maksimir		-	3,38	0,225	4,06	18,0
Zagreb - PP Medvednica		-	5,16	0,449	6,32	14,1
Šuma	Zagreb - Šašincevec	-	3,78	0,236	3,12	13,2
	NP Risnjak	-	4,67	0,609	8,43	13,8
	Pag	-	7,28	0,286	6,44	23,2
	Mljet	-	7,05	0,343	6,23	18,2
	Zagreb - IMI	-	7,57	0,323	6,35	19,6
Urbano uz prometnicu	Zagreb - Centar	-	7,43	0,283	4,25	15,0
	Zagreb - Siget	-	7,70	0,233	7,45	31,9
	Zagreb - Šašincevec	Nepoznato	7,45	0,226	2,31	10,2
Voćnjak	PP Žumberak	Nepoznato	5,48	0,261	2,31	8,9
	Krapina	Nepoznato	7,22	0,194	7,70	39,7

*Odnosi se na primijenjeni sadržaj dušika mineralnim gnojivima (kg/ha); **odnosi se na sadržaj primijenjenog krutog stajskog gnoja (t/ha); Prilagođeno od Perčin i sur. (2023). TC –ukupni ugljik (Total Carbon); TN –ukupni dušik (Total Nitrogen), pH u M KCl (1:5, w/v).

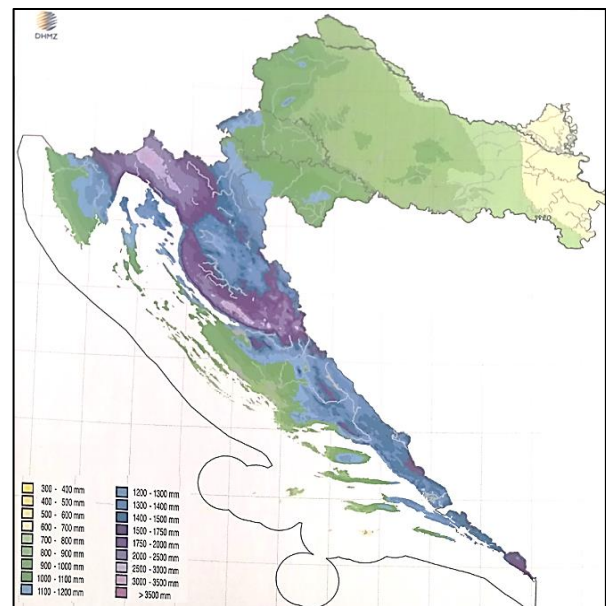
Svakako treba napomenuti da su se uzorci iz Molvi, Lepoglave, Vukovara, Potoka i Gospića međusobno razlikovali bilo prema sadržaju primijenjenog mineralnog dušika na obradivim površinama (Tablica 3.1.2.), bilo prema zemljopisnom položaju unutar pojedine lokacije (Zagreb i Molve). Primjerice tri uzorka tla iz Molvi odnose se na livade u blizini plinskih

bušotina Centralne plinske stanice (CPS) Molve (M1 - bušotina Molve 10, M2 - bušotina Molve 11, M3 - bušotina Molve 12), dok se dva uzorka obradivog tla odnose na oranice u blizini plinske bušotine Molve 9 (M4) i Molve 14/40 (M5). Na području Karlovca dvije livade razlikovale su se prema prisutnoj flori, obična bujad (K1) i vunenasta medunika (K2). Detaljniji opis svakog uzorka u smislu provedbe pojedinih ciljanih istraživanja na svakoj izabranoj lokaciji opisan je u istraživanju Perčin i sur. (2023.) gdje se mogu naći dodatna objašnjenja o predmetnim uzorcima tla. Osim što su se uzroci tla razlikovali prema načinu korištenja i tipu tla, gospodarenje tlom na navedenim područjima istraživanja, uključivo i primijenjenu mineralnu ili organsku gnojidbu, utjecalo je i na kemijske značajke promatranih tala (Tablica 3.1.2.). Reakcija tla bila je u rasponu od jako kisele (3,38) u šumi u Maksimiru do slabo alkalne (7,70) u tlu uz prometnicu na jugu Zagreba. Oranično tlo u Molvama bilo je umjereno opskrbljeno ukupnim dušikom (0,077 %), dok je livadno tlo u Molvama bilo vrlo bogato opskrbljeno dušikom (0,0983 %). Sadržaj ukupnog ugljika u predmetnim tlima varirao je u vrlo širokom rasponu od 0,99 % (obradivo tlo u Potoku) do 10,6 % u livadi u Molvama (M3).

S obzirom da ovo istraživanje uključuje uzorke tla prikupljene u kontinentalnom i obalnom dijelu RH i činjenicu da temperatura zraka značajno utječe na život u prirodi, ali i toplinski režim tla, jednako kao i oborine na sadržaj vode u tlu, potrebno je kratko opisati i meteorološke značajke istraživanih lokacija. S obzirom. U nastavku će se kratko predočiti varijabilnost ova dva parametra na području RH, uz detaljan uvid u srednje godišnje temperature zraka i sumu količine oborine za istraživane lokacije u godinama kada je provedeno uzorkovanje tla. U razdoblju od 1971.-2001. godine srednja godišnja temperatura zraka na području RH kretala se u rasponu od 3 °C na najvišim planinskim predjelima do 17 °C uz obalu i na otocima (Slika 3.1.2.), dok je srednja godišnja količina oborine bila u rasponu od 300 mm do 3500 mm (Slika 3.1.3.) (Zaninović i sur., 2008.),



Slika 3.1.2. Srednja godišnja temperatura zraka



Slika 3.1.3. Srednja godišnja količina oborine

Izvor: Zaninović i sur. (2008.)

Sličan trend varijabilnosti temperature zraka i količine oborine prikazan na slikama 3.1.2. i 3.1.3. obzirom na zemljopisni položaj istraživanih lokacija razmjern je i iz tablice 3.1.3. u kojoj su prikazane srednje godišnje temperature zraka i godišnja suma oborine u godinama kada je provedeno uzorkovanje tla. Tako je najniža srednja godišnja temperatura zraka

zabilježena u Zagrebu na području PP Medvednica (8,5 °C), a najviša na području Mljeta (17,3 °C). Također, i raspored oborine ovisno o lokacijama istraživanja slijedi zabilježene srednje godišnje količine oborine prikazane na slici 3.1.3. Tako je najmanja godišnja količina oborine zabilježena na najistočnijoj točki istraživanja, u Vukovaru (686,3 mm), a najveća na području nacionalnog parka Risnjak (1596,5 mm) (Tablica 3.1.3.).

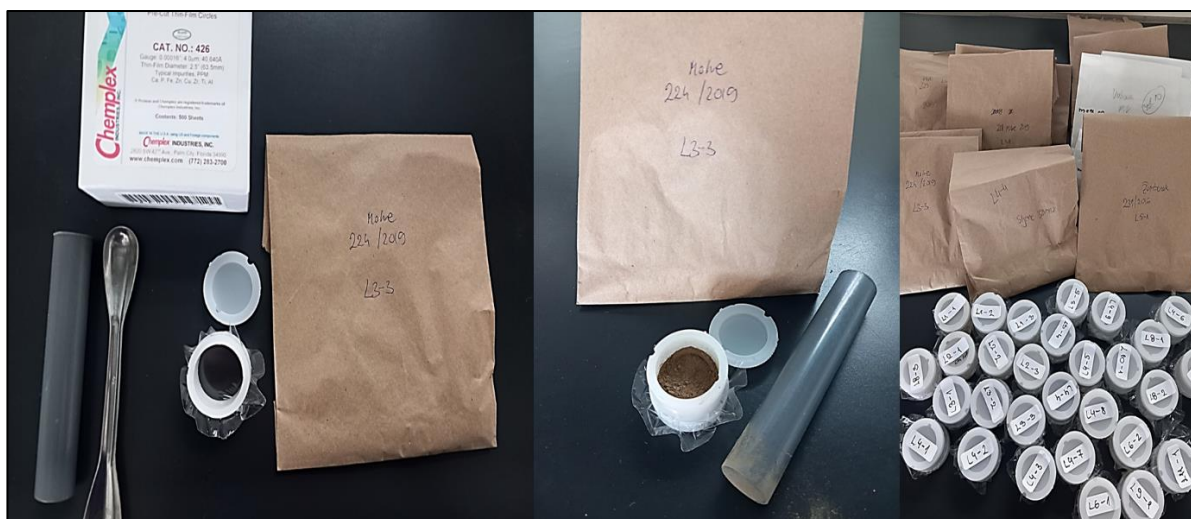
Tablica 3.1.3. Srednje godišnje temperature zraka i godišnja suma oborine prema lokacijama istraživanja

Lokacija uzorkovanja	Godina uzorkovanja	T / °C	Oborina, mm
Vukovar	2015.	12,6	686,3
	2016.	12,0	754,8
Potok	2016.	12,1	1024,3
	2020.	12,5	760,7
Molve	2019.	12,2	994,4
	2015.	8,5	1321,3
Zagreb	2019.	13,0	1000,5
	2022.	13,2	826,3
	2023.	13,3	1220,2
PP Žumberak-Samoborsko gorje	2016.	8,8	1322,7
Krapina	2022.	12,3	765,0
Lepoglava	2009.	11,7	826,7
Karlovac	2020.	11,8	927,4
NP Risnjak	2022.	9,6	1596,5
Gospić	2005.	8,6	1412,3
Vodnjan	2020.	15,6	864,7
Pag	2015.	16,4	972,6
Mljet	2016.	17,3	955,9

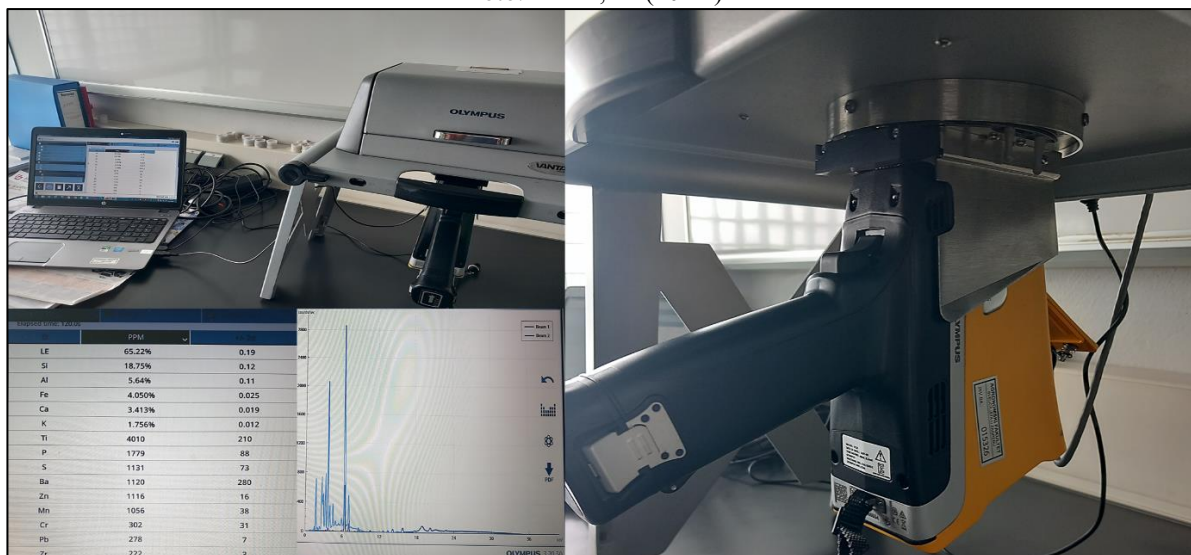
Izvor: DHMZ, 2024.

3.2. Laboratorijsko mjerenje

Arhivirani uzorci tla prethodno su bili osušeni, samljeveni, prosijani i homogenizirani, tako da se priprema uzoraka tla neposredno prije analize odnosila na pohranu uzoraka u mjerne cilindre (slika 3.2.1.). Ukupne koncentracije itrija (Y), torija (Th), uranija (U) i cirkonija (Zr) utvrđene su primjenom pXRF metode (prijenosne rendgenske fluorescencije) na Olympus-Vanta C analizatoru (slika 3.2.2.). Mjerni instrument ima sljedeće granice detekcije: 1 mg Y/kg, 2 mg Th/kg, 1 mg U/kg i 1 mg Zr/kg. Svaki uzorak analiziran je u duplikatu. Točnost i preciznost mjerenja provjerena je analizom referentnog uzorkom tla (ISE 989/2015.) i bile su zadovoljavajućem intervalu (< 15%) kako je propisano ISO 13196 (2013.) normom.



Slika 3.2.1. Priprema uzoraka tla za pXRF analizu
Foto: Perčin, A. (2024.)



Slika 3.2.2. Analiza tla na Olympus-Vanta C analizatoru
Foto: Perčin, A. (2024.)

3.3. Statistička analiza

Statistička obrada podataka provedena je u statističkom programu SAS 9.1.3. utvrđivanjem i izračunom parametra deskriptivne statistike: minimalne i maksimalne vrijednosti koncentracija itrija, torija, uranija i cirkonija, njihove aritmetičke sredine, standardne devijacije i koeficijenta varijacije s obzirom na načine korištenja tla (livada, obradivo, skijaški spust, šuma, urbano uz prometnicu, voćnjak). Razlike srednjih vrijednosti sadržaja itrija, torija, uranija i cirkonija u ovisnosti o lokacijama za svaki izdvojeni način korištenja tla provjerene su analizom varijance (ANOVA) i testirane su Fisher LSD testom uz vjerojatnost pogreške od 5 % ($p=0,05$). U navedenom statističkom programu određeni su i Pearsonovi korelacijski koeficijenti (r) ovisnosti itrija, torija, uranija i cirkonija o pH vrijednosti tla, sadržaju ukupnog dušika i ugljika kao i varijabilnosti temperature zraka i količine oborine utvrđenih na svakoj lokaciji u godini uzorkovanja tla.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Varijabilnost itrija, torija, uranija i cirkonija ovisno o načinu korištenja tla

Tablica 4.1.1. prikazuje varijabilnost sadržaja itrija, torija, uranija i cirkonija ovisno o načinu korištenja tla, uz parametre deskriptivne statistike [minimalnu i maksimalnu vrijednosti sadržaja, standardnu devijaciju (Std. dev.) i koeficijente varijacije (CV)].

Tablica 4.1.1. Deskriptivna statistika za promatrane elemente obzirom na načine korištenja tla

Način korištenja	Element	Minimum, mg kg ⁻¹	Maksimum, mg kg ⁻¹	Std. dev., mg kg ⁻¹	CV, %
Livada (N = 12)	Y	30,0	34,0	1,42	4,41
	Th	3,0	18,0	5,15	50,3
	U	1,0	11,0	3,88	80,3
	Zr	72,0	392,0	123,5	44,3
Obradivo (N = 28)	Y	18,0	46,0	6,95	21,5
	Th	3,0	15,0	3,78	48,1
	U	2,0	3,0	0,31	10,9
	Zr	91,0	412,0	97,8	29,4
Skijaški spust (N = 2)	Y	33,0	34,0	0,7	2,1
	Th	4,0	4,0	0,0	0,0
	U	2,0	2,0	0,0	0,0
	Zr	163,0	166,0	2,1	1,3
Urbano uz prometnicu (N = 6)	Y	18,0	31,0	5,8	22,4
	Th	4,0	9,0	2,0	42,2
	U	3,0	3,0	0,0	0,0
	Zr	133,0	183,0	21,9	13,8
Šuma (N = 12)	Y	17,0	46,0	9,48	29,6
	Th	3,0	13,0	3,55	56,1
	U	2,0	4,00	0,58	20,4
	Zr	130,0	425,0	126,2	44,5
Voćnjak (N = 6)	Y	19,0	34,0	6,27	23,4
	Th	4,0	21,0	7,29	72,9
	U	3,0	4,0	0,52	15,5
	Zr	86,0	335,0	112,1	50,2

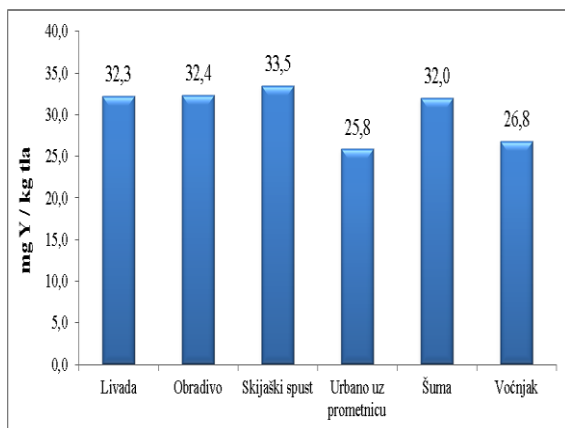
Neovisno o načinu korištenja tla, pojedinačne kvantificirane vrijednosti promatranih elementa kretale su se u rasponu od 17 mg kg⁻¹ do 46 mg kg⁻¹ za itrij, od 3 mg kg⁻¹ do 21 mg kg⁻¹ za torij, od 1 mg kg⁻¹ do 11 mg kg⁻¹ za uranij i od 72 mg kg⁻¹ do 425 mg kg⁻¹ za cirkonij. Od šest promatranih načina korištenja zemljišta za njih četiri (obradivo, urbano uz prometnicu, šuma i voćnjak) torij je navise varirao u rasponu od 42,2 % do 72,9 % (Tablica 4.1.1). Također, od šest odabranih načina korištenja zemljišta u njih pet (izuzev livade) najmanja varijabilnost

utvrđenih vrijednosti zabilježena je za sadržaj uranija, pri čemu se koeficijenti varijacije bili u rasponu od 0 % do 20,4 %.

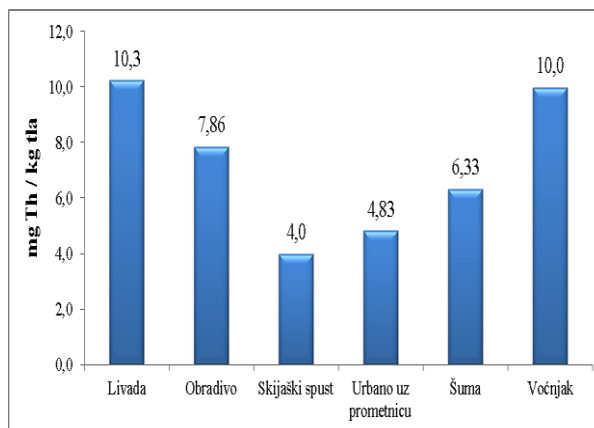
Uvažavajući činjenicu o nekonzistentnosti broja uzoraka tla prema načinima njegova korištenja (šest livada, 14 obradivog tla, jedan sa skijaškog spusta, tri uz prometnicu, šest iz šume i tri iz voćnjaka) očekivano je bilo da se utvrđene srednje vrijednosti sadržaja pojedinih metala neće moći testirati u odnosu na načine korištenja tla analizom varijance. Stoga će se grafikoni u nastavku samo prokomentirati i opisati s obzirom na utvrđene koncentracije, ali bez naznačene eventualne statističke značajnosti.

Prosječan sadržaj itrija prema načinima korištenja tla varirao je u rasponu od 25,8 mg kg⁻¹ u tlima uz prometnicu do 33,5 mg kg⁻¹ na skijaškom spustu (grafikon 4.1.1.) i ovisno o načinima korištenja tla opadao je u sljedećem nizu: skijaški spust > obradivo > livada > šuma > voćnjak > urbano uz prometnicu. Navedeni raspon itrija veći je u odnosu na medijan ovog elementa koji za europska tla iznosi 21 mg kg⁻¹, ali se nalazi unutar prosječnog raspona vrijednosti koji za Europu iznosi između 8 – 50 mg/kg⁻¹ (De Vos i Tarvaine, 2006.).

Za razliku od itrija, prosječni akumulirani sadržaj torija u tlu je varirao u nešto širem rasponu od 4,0 mg kg⁻¹ na skijaškom spustu do 10,3 mg kg⁻¹ u livadnim tlima (grafikon 4.1.2.) što je ekvivalentno povećanju za 157,5 %. Sadržaj torija u tlu prema šest prikazanih načina korištenja tla rastao je u sljedećem nizu: skijaški spust < urbano uz prometnicu < šuma < obradivo < voćnjak < livada. Prema podacima De Vos i Tarvaine (2006.) europski medijan za torij iznosi 7,24 mg kg⁻¹, pa se može zaključiti da tla na skijaškom spustu i uz prometnice u prosjeku imaju 39,1 % manje torija od europskog medijana. Najbliža vrijednost medijanu torija u Europi zabilježena je u prosječnom sadržaju torija u obradivim tlima RH (7,86 mg kg⁻¹).



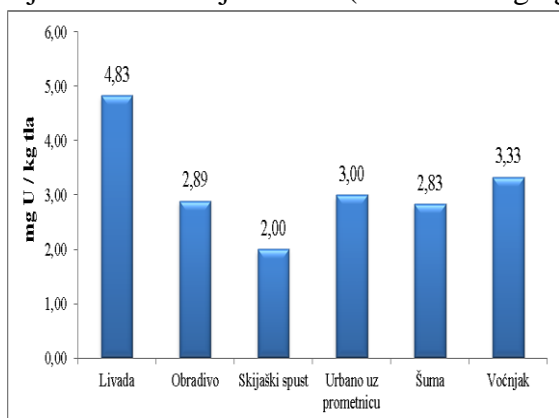
Grafikon 4.1.1. Prosječna varijabilnost itrija u tlu prema načinima korištenja tla



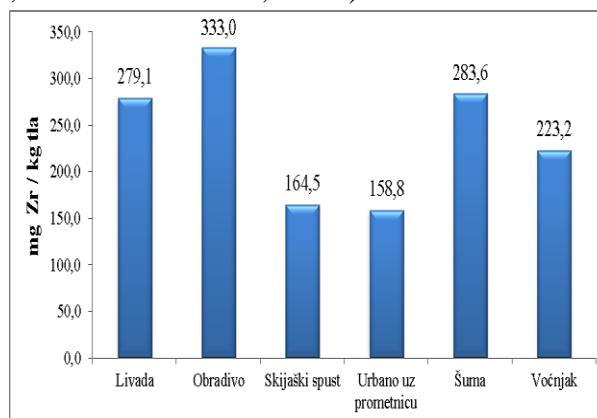
Grafikon 4.1.2. Prosječna varijabilnost torija u tlu prema načinima korištenja tla

Akumulirani prosječan sadržaj uranija bio je u rasponu od 2,0 mg kg⁻¹ na skijaškom spustu do 4,83 mg kg⁻¹ u livadnim tlima (grafikon 4.1.3.). Sadržaj uranija na skijaškom spustu ekvivalentan je europskom medijanu od 2,00 mg kg⁻¹ (De Vos i Tarvaine, 2006.). Sadržaj uranija raste kako je navedeno: skijaški spust < šuma < obradivo < urbano uz prometnicu < voćnjak < livada. Usporedno podacima za Europu, predložene vrijednosti su u skladu s prosječnim rasponom sadržaja ovog elementa u spomenutim tlima (De Vos i Tarvaine, 2006.).

Prosječan sadržaj cirkonija varirao je ovisno o načinu korištenja tla od 158,8 mg kg⁻¹ u tlu uz prometnice do 333,0 mg kg⁻¹ u obradivim tlima RH (grafikon 4.1.4.). Ako se podaci iščitaju silazno najveći sadržaj cirkonija ima obradivo, zatim šuma, livada, voćnjak te na kraju skijaški spust i urbano uz prometnicu. Uspoređujući predočene rezultate s europskim rasponom vrijednosti, može se zaključiti da je sadržaj cirkonija u tlima RH razmjeran europskom rasponu vrijednosti za ovaj element (120 - 580 mg kg⁻¹, De Vos i Tarvaine, 2006.).



Grafikon 4.1.3. Prosječna varijabilnost uranija u tlu prema načinima korištenja tla



Grafikon 4.1.4. Prosječna varijabilnost cirkonija u tlu prema načinima korištenja tla

4.2. Varijabilnost itrija u odabranim tlima RH

U tablicama 4.2.1, 4.3.1, 4.4.1, 4.5.1. prikazani su rezultati analize varijance utjecaja lokacija istraživanja na varijabilnost sadržaja promatranih elemenata (itrija, torija, uranija i cirkonija) prema načinima korištenja tla (obradivo, livada, voćnjak, šuma i urbano uz prometnicu). Također su prikazane i najmanje značajne razlike (LSD) utvrđene prema Fisherovom LSD testu, a koje predstavljaju potrebnu minimalnu razliku između pojedinih prosječnih vrijednosti svakog elementa koja bi morala postojati kako bi se mogao utvrditi značajan utjecaj lokacije i predmetnih uzoraka na varijabilnost itrija, torija, uranija i cirkonija u tlu na svim grafikonima koji su u nastavku i prikazani.

Iz tablice 4.2.1. uočava se da su uzimajući u obzir vjerojatnost pogreške od 5 % ($p = 0,05$)

na utvrđeni sadržaj itrija u tlu značajno utjecale lokacije uzorkovanja na svakom izdvojenom obliku načina korištenja tla: livada ($Pr > F = 0,0019$), obradivo ($Pr > F = < 0,001$), urbano uz prometnicu ($Pr > F = 0,0009$), šuma ($Pr > F = < 0,001$) i voćnjak ($Pr > F = 0,0123$).

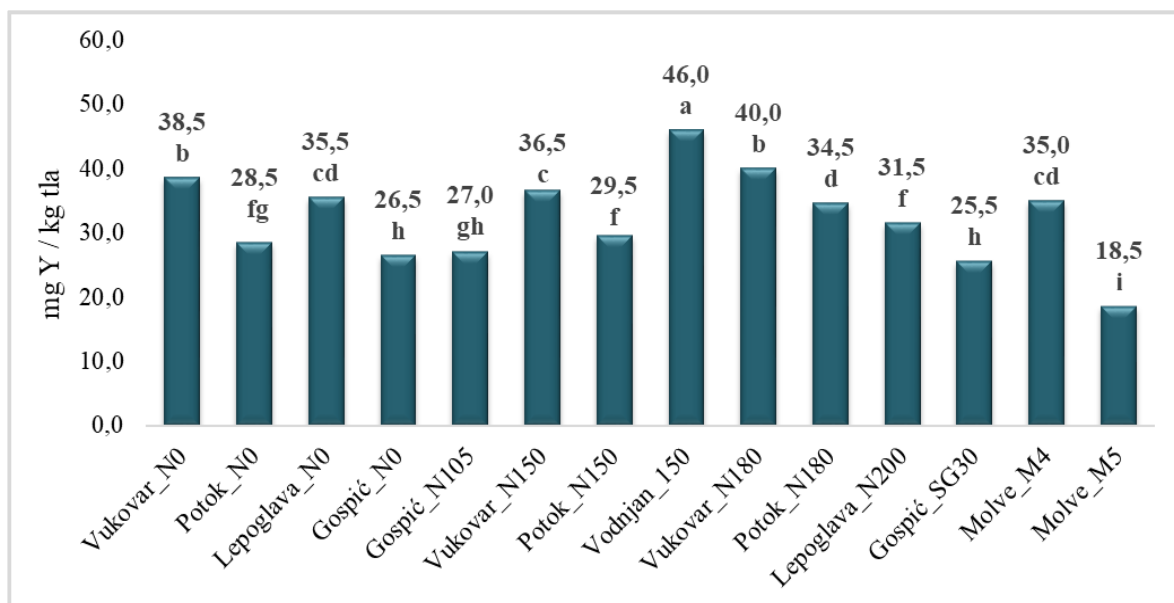
Tablica 4.2.1. Rezultati analize varijance varijabilnosti itrija u tlu prema načinima korištenja tla i najmanje značajne razlike (LSD) prema Fisherovom testu

	Livada	Obradivo	Urbano uz prometnicu	Šuma	Voćnjak
Pr > F	0,0019	<0,0001	0,0009	<0,0001	0,0123
LSD	1,22	1,90	2,25	1,73	5,95

Na grafikonima 4.2.1., 4.2.2., 4.2.3., 4.2.4., 4.2.5. prikazana je varijabilnost itrija u tlima ovisno o lokacijama istraživanja za svaki pojedini način korištenja tla (obradivo, livada,

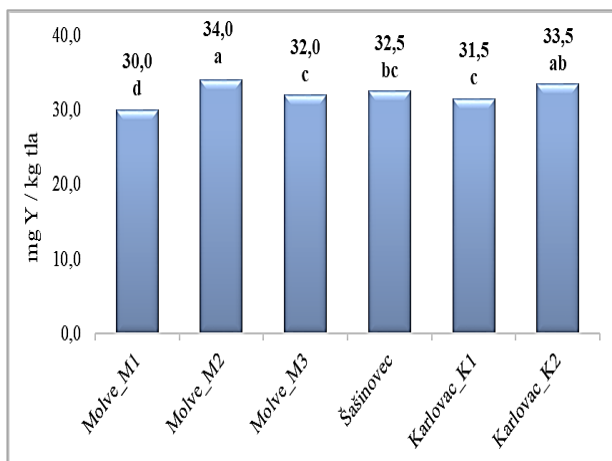
voćnjak, šuma i urbana tla). Različite oznake slovima na svim grafikonima ukazuju na postojanje statistički značajnih razlika u akumuliranom sadržaju itrija. Svakako treba nadodati s obzirom da je tlo sa skijaškog spusta uzorkovano samo na jednoj lokaciji kao takvo nije predočeno grafički jer se rezultati s Sljemenskog skijališta nisu mogli usporediti s rezultatima s istog načina korištenja tla s neke druge lokacije.

Iz grafikona 4.2.1. uočava se kako je itrij značajno varirao u obradivim tlima ovisno o lokacijama i primijenjenoj gnojidbi, a kretao se u rasponu od 18,5 mg kg⁻¹ u Molvama do 46,0 mg kg⁻¹ u povrtnjaku iz Vodnjana. U spomenuto tlu na kojemu se uzgajala rajčica uz 105 kg/ha primijenjenog mineralnog dušika, dodan je i vermikopost glista. Također je vidljivo da se sadržaj itrija nije međusobno razlikovao u tlima iz Lepoglave (N0 bez mineralne gnojidbe), Vukovara (N150), Potoka (N180) i Molvi (M4), baš kao i sadržaj itrija u tlima Vukovara (N0 i N180). Usporedimo li podatke iz Geokemijskog atlasa Republike Hrvatske (Halamić i Miko, 2009.) i prikazane rezultate varijabilnosti sadržaja itrija u obradivim tlima, uočljiva su određena odstupanja. Tako je na području Vukovara (36,5 mg kg⁻¹ – 40,0 mg kg⁻¹) sadržaj itrija bio znatno viši od raspona zabilježenog u tom dijelu RH (19,0 mg kg⁻¹ – 25,6 mg kg⁻¹; Halamić i Miko, 2009.). Sličan rezultat zabilježen je i na području Lepoglave gdje su vrijednosti utvrđene u ovom istraživanju (31,5 mg kg⁻¹ – 35,5 mg kg⁻¹) za 101,2 % veće od raspona sadržaja itrija utvrđenog prema Geokemijskom atlasu RH (14,3 mg kg⁻¹ – 19,0 mg kg⁻¹).

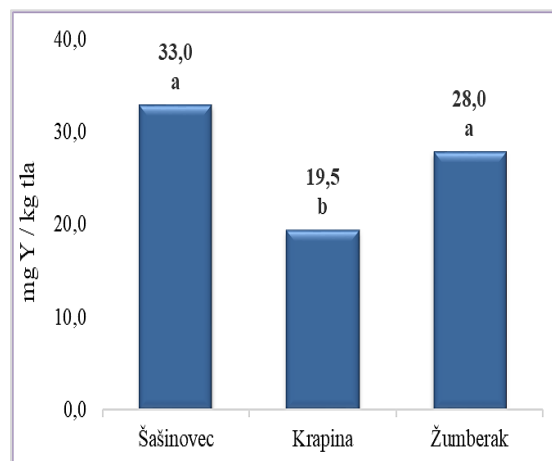


Grafikon 4.2.1. Varijabilnost itrija u obradivim tlima prema lokacijama istraživanja

Grafikon 4.2.2. prikazuje varijabilnost sadržaja itrija u livadnim tlima prema navedenim lokacijama istraživanja. Uočava se da je sadržaj itrija u tlu značajno varirao u uzorcima prikupljenim s područja Molvi. Također, vidljivo je da se sadržaj itrija značajno međusobno razlikuje u livadama u Karlovcu, gdje je značajno viši sadržaj (33,5 mg kg⁻¹, K2) zabilježen na livadi obrasloj medunikom u odnosu na livadno tlo obraslo s bujadi (31,5 mg kg⁻¹, K1). U tlima voćnjaka značajno niži sadržaj itrija (19,5 mg kg⁻¹) zabilježen je u Krapini u odnosu na preostala dva voćnjaka s područja Žumberka i Zagreba (grafikon 4.2.3). Navedeno je u skladu s vrijednostima ovog elementa na području Krapine koje se kreću u rasponu od 14,3 mg kg⁻¹ do 19,0 mg kg⁻¹ (Halamić i Miko, 2009.).



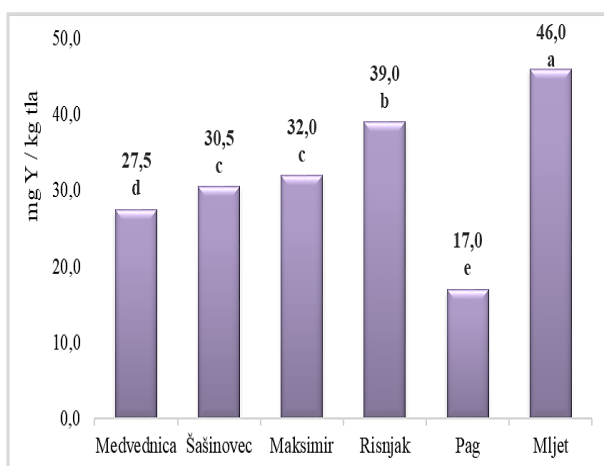
Grafikon 4.2.2. Varijabilnost itrija u livadnim tlima prema lokacijama istraživanja



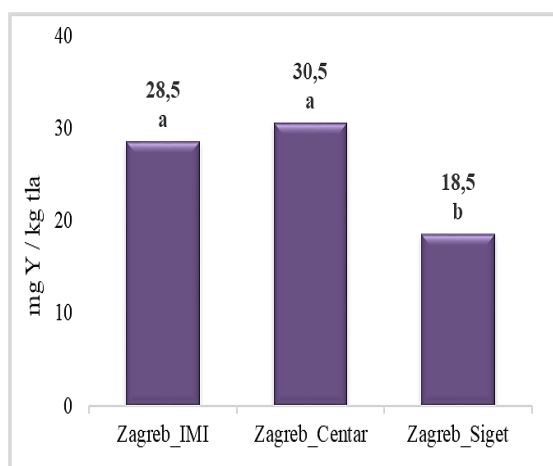
Grafikon 4.2.3. Varijabilnost itrija u tlima voćnjaka prema lokacijama istraživanja

Grafikon 4.2.4. prikazuje varijabilnost sadržaja itrija u šumskim tlima prema navedenim lokacijama istraživanja. Najmanja vrijednost izmjerena je na otoku Pagu i iznosila je $17,0 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je najveća vrijednost kvantificirana na otoku Mljetu ($46,0 \text{ mg kg}^{-1}$). Također, značajno visoka vrijednost utvrđena je na Risnjaku dok se na ostalim lokacijama bilježi značajni silazni trend, kako je navedeno: Maksimir > Šašincev > Medvednica.

Na grafikonu 4.2.5. prikazani su rezultati sadržaja itrija u urbanim tlima prema lokacijama istraživanja. Uočava se da je u sjevernom dijelu (IMI) i samom centru grada Zagreba, sadržaj itrija varirao u relativno uskom rasponu od $28,5 \text{ mg kg}^{-1}$ do $30,5 \text{ mg kg}^{-1}$, dok je na jugu grada Zagreba zabilježen značajno niži sadržaj itrija u iznosu od $18,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Navedeno je u skladu s vrijednostima ovog elementa na području Zagreba koje se kreću u rasponu od $19,0 \text{ mg kg}^{-1}$ do $25,6 \text{ mg kg}^{-1}$ (Halamić i Miko, 2009.).



Grafikon 4.2.4. Varijabilnost itrija u šumskim tlima prema lokacijama istraživanja



Grafikon 4.2.5. Varijabilnost itrija u urbanim tlima prema lokacijama istraživanja

Uz sve navedeno (grafikoni 4.2.1., 4.2.2., 4.2.3., 4.2.4., 4.2.5.), potrebno je nadodati da povećane koncentracije itrija mogu biti povezane s teškom mineralnom frakcijom poplavnih sedimenata, kao i zbog njegove prisutnosti u teškoj mineralnoj frakciji eolskih sedimenata (Halamić i Miko, 2009.).

4.3. Varijabilnost torija u odabranim tlima RH

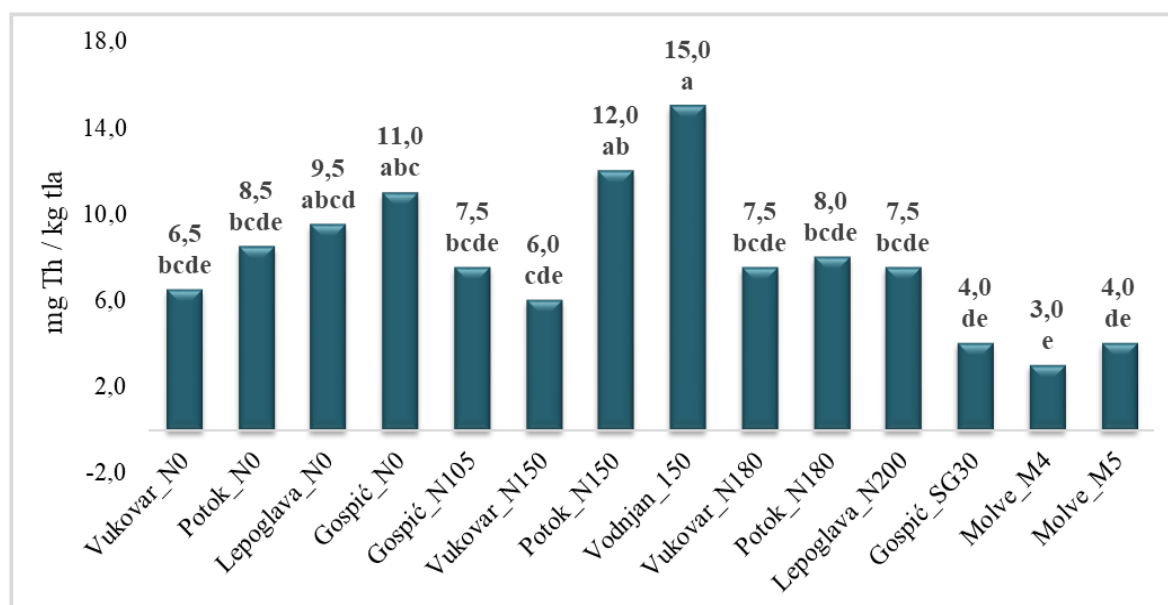
Iz tablice 4.3.1. uočava se da su, uzimajući u obzir vjerojatnost pogreške od 5 % ($p = 0,05$), na utvrđeni sadržaj torija u tlu značajno utjecale lokacije uzorkovanja u livadnim ($Pr > F = 0,0375$), obradivim ($Pr > F = 0,0300$), šumskim ($Pr > F = 0,0109$) tlima i tlima voćnjaka ($Pr > F = 0,0491$).

Tablica 4.3.1. Rezultati analize varijance varijabilnosti torija u tlu prema načinima korištenja tla i najmanje značajne razlike (LSD) prema Fisherovom testu

	Livada	Obradivo	Urbano uz prometnicu	Šuma	Voćnjak
Pr > F	0,0375	0,0300	0,4648	0,0109	0,0419
LSD	7,50	5,87	6,49	6,23	11,2

Na grafikonima 4.3.1., 4.3.2., 4.3.3., 4.3.4., 4.3.5. predočena je varijabilnost torija u tlima ovisno o lokacijama istraživanja za svaki pojedini način korištenja tla (obradivo, livada, voćnjak, šuma i urbana tla). Različite oznake slovima na svim grafikonima ukazuju na postojanje statistički značajnih razlika u akumuliranom sadržaju torija.

Grafikon 4.3.1. prikazuje varijabilnost sadržaja torija u 14 uzoraka obradivih tala različitih prema primijenjenoj mineralnoj i organskoj gnojidbi prikupljenih sa šest lokacija.



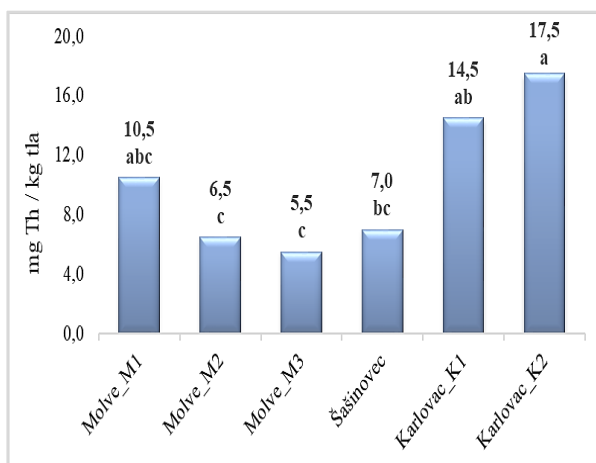
Grafikon 4.3.1. Varijabilnost torija u obradivim tlima prema lokacijama istraživanja

Kao i za itrij, na grafikonu 4.3.1. uočava se da je najviši sadržaj torija ($15,0 \text{ mg kg}^{-1}$) zabilježen u tlu povrtnjaka iz Vodnjana koji je tretiran s vermikompostom od glista. Ovaj oblik organske gnojidbe očito je djelomično doprinio ovako visokom sadržaju torija na ovoj lokaciji obzirom da mineralna dušična gnojidba provedena u Potoku, Lepoglavi, Molvama i Vukovaru nije polučila sličan efekt što je djelomično uvjetovalo da torij na ovim lokacijama bude značajno niži u rasponu od $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$ – $8,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Usporedbe radi, predočene vrijednosti na grafikonu 4.3.1. niže su u odnosu na utvrđeni raspon sadržaja ovog elementa na području Vukovara,

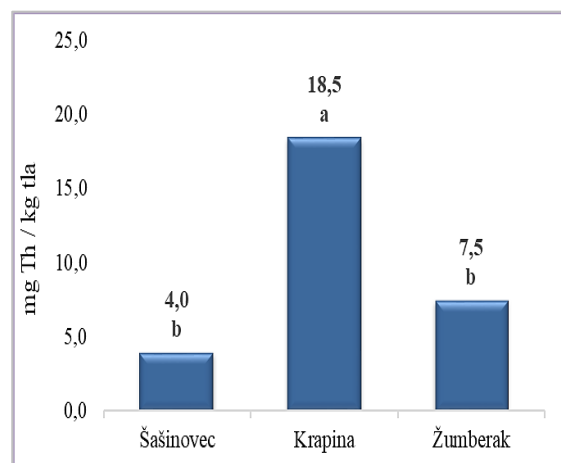
Lepoglave i Gospića koje je prema Geokemijskom atlasu RH (Halamić i Miko, 2009.) iznosio od 10,9 mg kg⁻¹ do 12,5 mg kg⁻¹ (Vukovar i Lepoglava) i od 12,5 mg kg⁻¹ do 15,0 mg kg⁻¹ (Gospić).

Torij u livadnim tlima značajno je varirao na lokacijama Karlovac (K2) i Šašincev, te Karlovac (K2) i Molve (5,5 mg kg⁻¹ - 17,5 mg kg⁻¹). Utvrđeni sadržaj torija u livadama u Molvama nije se značajno međusobno razlikovao baš kao i sadržaj torija kvantificiran u livadama u Šašincevcu i Karlovcu (K1) (grafikon 4.3.2.). Akumulirani torij u livadnim tlima bio je u rasponu od 5,5 mg kg⁻¹ u Molvama do 17,5 mg kg⁻¹ na livadi u Karlovcu obrasloj medunikom, jednako kao što je prethodno zabilježen isti trend u pogledu sadržaja itrija.

Za razliku od maloprije opisane varijabilnosti sadržaja itrija u voćnjacima, gdje je u na području Krapine zabilježena značajno najniža vrijednost itrija, iz grafikona 4.3.3. vidljivo je da je sadržaj torija značajno više bio zastupljen u tlu voćnjaka iz Krapine (18,5 mg kg⁻¹). Obzirom na prosječna maksimalna vrijednost na području Krapine iznosi 10,9 mg kg⁻¹ (Halamić i Miko, 2009.) utvrđeni sadržaj torija predložen na spomenutom grafikonu mogao bi se objasniti tipom tla u Krapini (rendzina) i činjenici da trošenje karbonatnih stijena ima za posljedicu povećanje sadržaja torija u tlu.

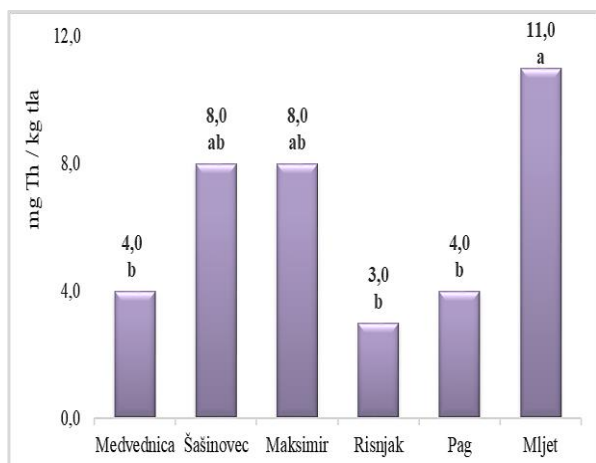


Grafikon 4.3.2. Varijabilnost torija u livadnim tlima prema lokacijama istraživanja

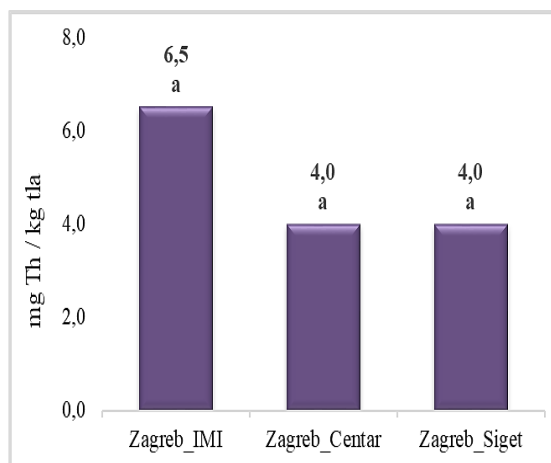


Grafikon 4.3.3. Varijabilnost torija u tlima voćnjaka prema lokacijama istraživanja

Iz grafikon 4.3.4. vidljivo je da je sadržaj torija u tlu na Mljetu značajno bio viši u odnosu na njegov sadržaj u tlima na Pagu, Risnjaku i Medvednici. Utvrđene vrijednosti torija u rasponu od 3,0 mg kg⁻¹ do 8,0 mg kg⁻¹ na Medvednici, Šašincevcu, Maksimiru (Zagreb), Risnjaku i Pagu nisu se značajno razlikovale. Utvrđena varijabilnost torija u ovom istraživanju vjerno prati sadržaj ovog elementa u tlima RH prema Geokemijskom atlasu RH u kojemu je najviši sadržaj torija prisutan u južnom priobalno dijelu RH, a na području Mljeta ta vrijednost prelazi 22,5 mg kg⁻¹ (Halamić i Miko, 2009.). U urbanim tlima na području Zagreba sadržaj torija relativno je varirao u rasponu od 4,0 mg kg⁻¹ do 6,5 mg kg⁻¹ (grafikon 4.3.5.) i bio je znatno niži od maksimalne vrijednosti koja je zabilježena na tom području (9,0 mg kg⁻¹, Halamić i Miko, 2009.).



Grafikon 4.3.4. Varijabilnost torija u šumskim tlima prema lokacijama istraživanja



Grafikon 4.3.5. Varijabilnost torija u urbanim tlima prema lokacijama istraživanja

Za sve navedeno (grafikoni 4.3.1., 4.3.2., 4.3.3., 4.3.4., 4.3.5.) potrebno je nadodati da povećane koncentracije torija mogu upućivati na trošenja karbonatnih stijena u podlozi, kao i koncentriranja torija u sitnozrnatim sedimentima (siltiti, gline), ali i upućivati na podloge koje se pretežito nalaze na praporu, baš kao što niže koncentracije torija u tlu mogu biti uvjetovane prisutnim flišnim zonama na istraživanim područjima (Halamić i Miko, 2009.).

4.4. Varijabilnost uranija u odabranim tlima RH

Iz tablice 4.4.1. uočava se da su na utvrđeni sadržaj uranija u tlu značajno utjecale lokacije uzorkovanja na: livadi ($Pr > F = < 0,001$), obradivim tlima ($Pr > F = 0,0035$) i voćnjaku ($Pr > F = < 0,001$). Analiza varijance nije ukazala na značajnu varijabilnost uranija u šumskim tlima, a zbog istih utvrđenih vrijednosti u sva tri uzorka urbanih tala uz prometnicu u šest provedenih analiza (3 mg kg^{-1}) analizu varijance uključivo i izračun LSD vrijednosti za ovaj način korištenja tla nije bilo moguće provesti. Iz tog razloga u tablici 4.1.1. nedostaju $Pr > F$ i LSD vrijednosti za urbana tla uz prometnicu.

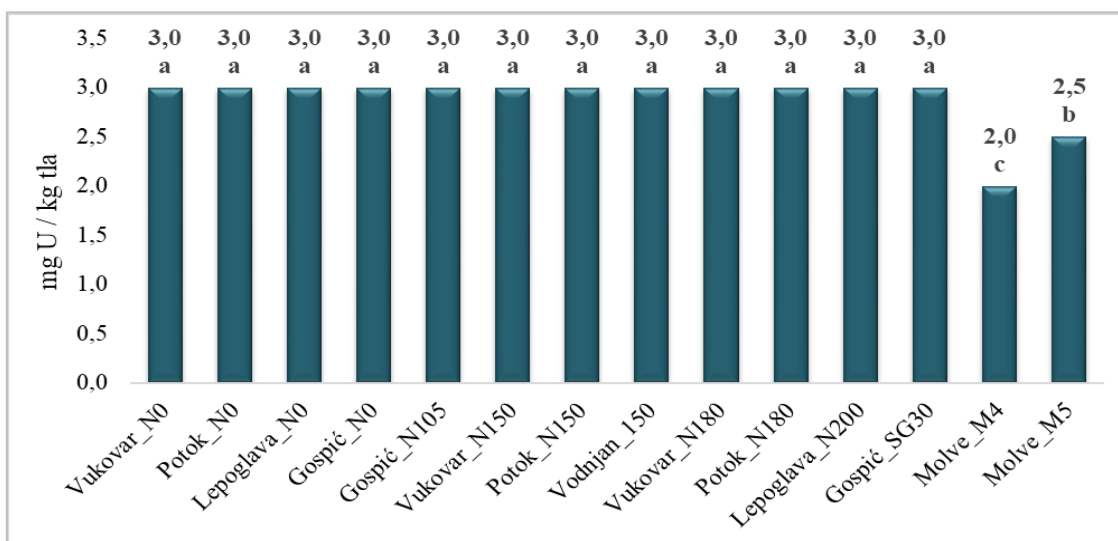
Tablica 4.4.1. Rezultati analize varijance varijabilnosti uranija u tlu prema načinima korištenja tla i najmanje značajne razlike (LSD) prema Fisherovom testu

	Livada	Obradivo	Urbano uz prometnicu	Šuma	Voćnjak
Pr > F	<0,0001	0,0035	-	0,4894	<0,0001
LSD	1,73	0,405	-	1,41	0,100

Na grafikonima 4.4.1., 4.4.2., 4.4.3., 4.4.4., 4.4.5. prikazana je varijabilnost uranija u tlima ovisno o lokacijama istraživanja za svaki pojedini način korištenja tla (obradivo, livada, voćnjak, šuma i urbana tla). Različite oznake slovima na svim grafikonima ukazuju na postojanje statistički značajnih razlika u akumuliranom sadržaju uranija.

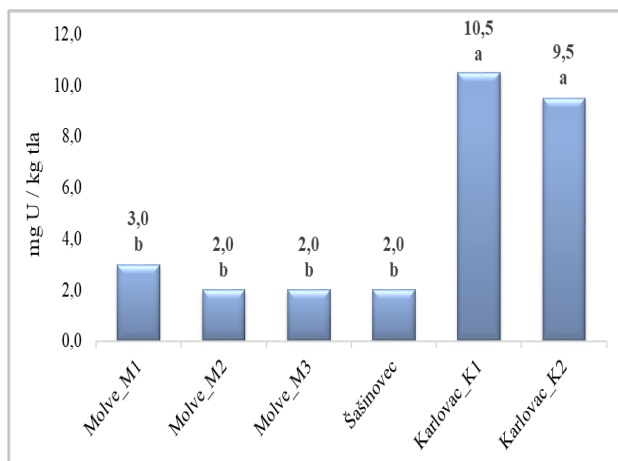
Grafikon 4.4.1. predočava varijabilnost sadržaja uranija u obradivim tlima ovisno o lokacijama istraživanja i primijenjenoj gnojidbi. Utvrđeni sadržaj uranija, iako je bio u uskom rasponu od $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ do $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$ značajno je ovisio o lokacijama. U 12 od 14 uzoraka tla zabilježena je jednaka vrijednost ovog element od 3 mg kg^{-1} što svakako nameće potrebu za

dodatnim analizama ovih uzoraka, osobito tehnikama koje su osjetljivije i imaju niže granice detekcije. Mjerni instrument korišten u ovom istraživanju imao je granicu detekcije za navedeni element od 1 mg kg⁻¹.

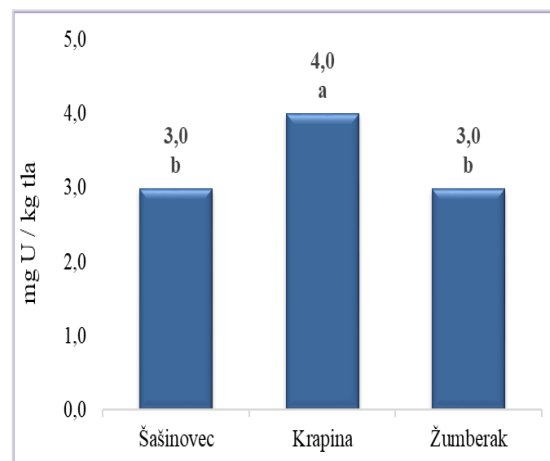


Grafikon 4.4.1. Varijabilnost uranija u obradivim tlima prema lokacijama istraživanja

Sadržaj uranija u livadama na području Karlovca (prosjek 10,0 mg kg⁻¹) bio je značajno viši od akumuliranog uranija u Molvama i Šašincevcu gdje u prosjeku zabilježeno 2,2 mg kg⁻¹ ovog elementa što je 78 % manje u odnosu njegov sadržaj u tlima na području Karlovca (grafikon 4.4.2). Kao i za prethodni element, i u pogledu uranija, značajno viši sadržaj ovog elementa zabilježen je u voćnjaku na području Krapine u odnosu na koncentraciju uranija u tlu voćnjaka na Žumberku i Šašincevcu (grafikon 4.4.3).



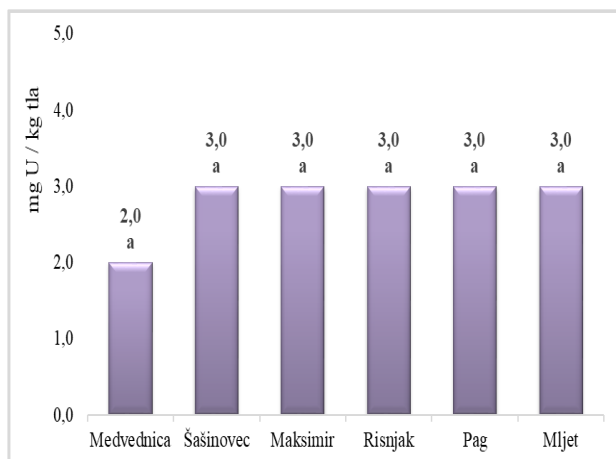
Grafikon 4.4.2. Varijabilnost uranija u livadnim tlima prema lokacijama istraživanja



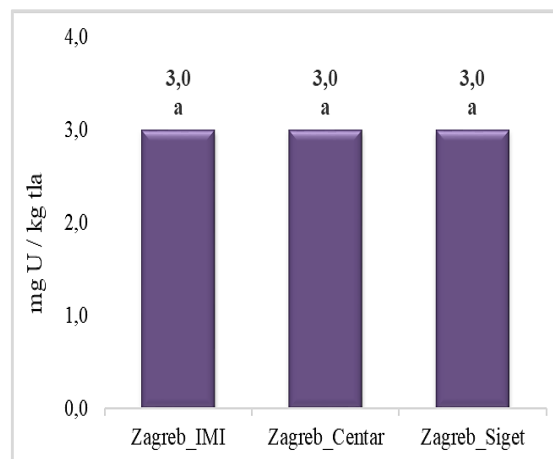
Grafikon 4.4.3. Varijabilnost uranija u tlima voćnjaka prema lokacijama istraživanja

Kao što je već prethodno navedeno, bilo bi poželjno sve ove rezultate, ne samo one vezane za obradiva tla, nego za cijeli set uzoraka ponovno analizirati i sa sigurnošću prokomentirati rezultate predočene i na grafikonima 4.4.4. i 4.4.5., osobito jer je i u urbanim tlima, ali i većini uzorka šumskih tala također utvrđena vrijednost uranija od 3 mg kg⁻¹. Unatoč dvojbenosti navedenih vrijednosti, vrijedno je spomenuti da prema Izvješću o izvorima

ionizirajućeg zračenja Ujedinjenih naroda, prosječni sadržaj uranija u Hrvatskoj iznosi $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (UNSCEAR, 2010.). Također, utvrđeni sadržaj uranija u ovom istraživanju u skladu je s medijanom vrijednosti sadržaja uranija u Europi koji iznosi $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (De Vos i Tarvaine, 2006.), ali i utvrđenim pozadinskim prirodnim vrijednostima uranija u ostatku svijeta. U Čileu iznosi $0,79 \text{ mg kg}^{-1}$, Japanu $1,74 \text{ mg kg}^{-1}$, Indiji 11 mg kg^{-1} , SAD-u $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Chen i sur., 2021.).



Grafikon 4.4.4. Varijabilnost uranija u šumskim tlima prema lokacijama istraživanja



Grafikon 4.4.5. Varijabilnost uranija u urbanim tlima prema lokacijama istraživanja

4.5. Varijabilnost cirkonija u odabranim tlima RH

Iz tablice 4.5.1. uočava se da su na utvrđeni sadržaj cirkonija u tlu značajno utjecale lokacije uzorkovanja na svakom izdvojenom obliku načina korištenja tla: livada ($\text{Pr} > \text{F} = < 0,001$), obradivo ($\text{Pr} > \text{F} = < 0,001$), urbano uz prometnicu ($\text{Pr} > \text{F} = 0,0001$), šuma ($\text{Pr} > \text{F} = < 0,001$) i voćnjak ($\text{Pr} > \text{F} = < 0,001$).

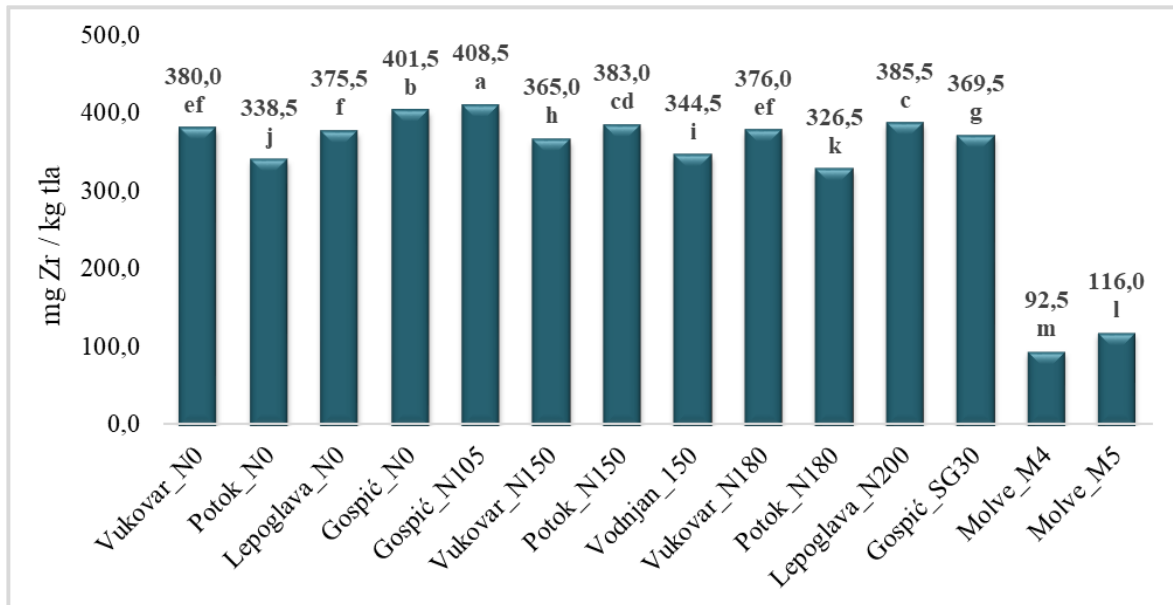
Tablica 4.5.1. Rezultati analize varijance varijabilnosti cirkonija u tlu prema načinima korištenja tla i najmanje značajne razlike (LSD) prema Fisherovom testu

	Livada	Obradivo	Urbano uz prometnicu	Šuma	Voćnjak
Pr > F	<0,0001	<0,0001	0,0001	<0,0001	<0,0001
LSD	4,06	4,15	4,68	3,93	4,31

Na grafikonima 4.5.1., 4.5.2., 4.5.3., 4.5.4., 4.5.5. prikazana je varijabilnost cirkonija u tlima ovisno o lokacijama istraživanja za svaki pojedini način korištenja tla (obradivo, livada, voćnjak, šuma i urbana tla). Različite oznake slovima na svim grafikonima ukazuju na postojanje statistički značajnih razlika u akumuliranom sadržaju cirkonija.

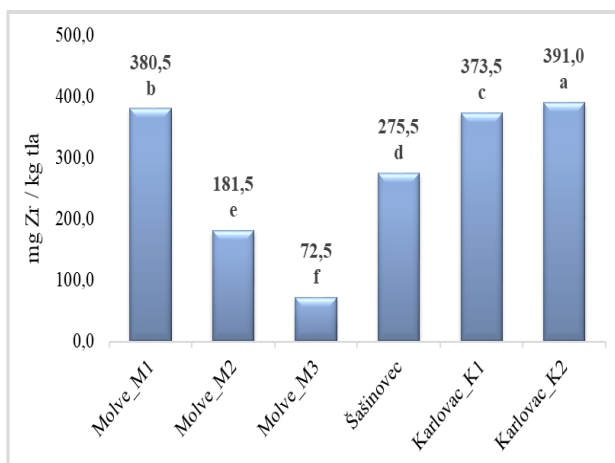
Iz grafikona 4.5.1 razmjerno je da se sadržaj cirkonija značajno razlikovao u skoro svim predmetnim uzorcima tla. Navedeno je dijelom i opravdano obzirom na raspon kvantificiranog sadržaja cirkonija ($92,5 \text{ mg kg}^{-1}$ do $408,5 \text{ mg kg}^{-1}$) i utvrđenu LSD vrijednost od svega $4,15 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tablica 4.5.1.). Detaljnije promatrano, vidljivo je da se samo međusobno ne razlikuju vrijednosti cirkonija u negnojnom tlu iz Vukovara (N0, $380,0 \text{ mg kg}^{-1}$) i Lepoglave (N0, $375,5$

mg kg⁻¹), kao i akumulirani cirkonij u gnojnom tlu na području Potoka, (N150, 383,0 mg kg⁻¹), Vukovara (N180, 376,0 mg kg⁻¹) i Lepoglave (N200, 385,5 mg kg⁻¹). Sve utvrđene vrijednosti su znatno iznad prosjeka sadržaja ovog elementa u tlima RH (59,0 mg kg⁻¹, Halamić i Miko, 2009.), jednako kao i iznad prosječnih vrijednosti za pojedine regije RH (Posavina 41 mg kg⁻¹, u Središnja RH 38 mg kg⁻¹, Podravina 26 mg kg⁻¹, Primorska RH 85 mg kg⁻¹, Gorska RH 65,6 mg kg⁻¹) (Halamić i Miko, 2009.).

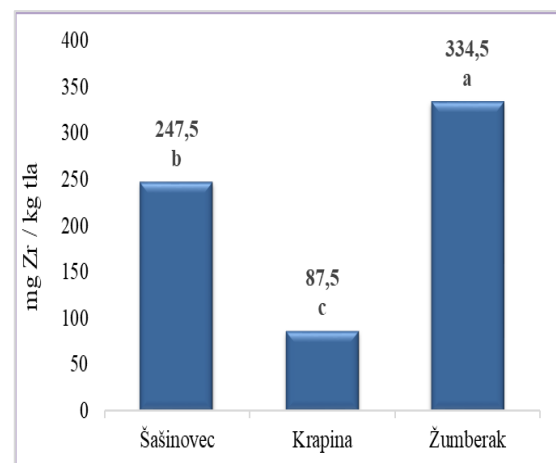


Grafikon 4.5.1. Varijabilnost cirkonija u obradivim tlima prema lokacijama istraživanja

Slične značajne razlike unutar promatranih uzoraka i lokacija u sadržaju ovog elementa zabilježen je u livadama i voćnjacima i jednako je uvjetovan niskim izračunatim LSD vrijednostima (4,06 mg kg⁻¹ livada i 4,31 mg kg⁻¹ voćnjak) i širokim rasponom varijabilnosti, 72,5 mg kg⁻¹ – 391,0 mg kg⁻¹ u livadnim tlima (grafikon 4.5.2.), te od 87,5 mg kg⁻¹ - 334,5 mg kg⁻¹ u tlima voćnjaka (grafikon 4.5.3.).

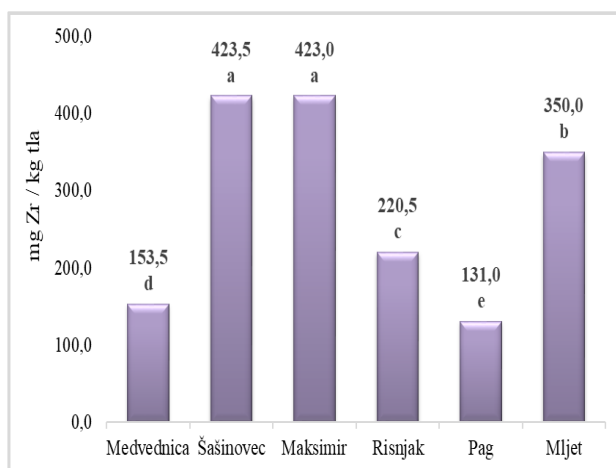


Grafikon 4.5.2. Varijabilnost cirkonija u livadnim tlima prema lokacijama istraživanja

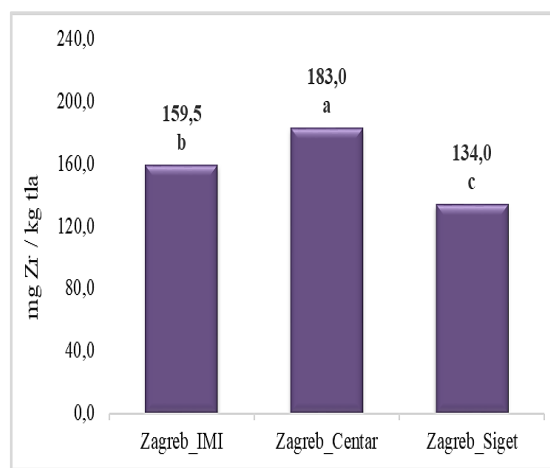


Grafikon 4.5.3. Varijabilnost cirkonija u tlima voćnjaka prema lokacijama istraživanja

Sadržaj cirkonija u tlima jedino se nije značajno razlikovao u šumama u Šašincevci (423,5 mg kg⁻¹) i Maksimir (425,0 mg kg⁻¹) dok je na ostalim promatranim lokacijama utvrđena značajna varijabilnost ovog elementa u šumskim tlima (grafikon 4.5.4.). Za razliku od prethodan tri elementa za koje je utvrđeno da se njihov sadržaj značajno ne razlikuje na sve tri lokacije unutar grada Zagreba, rezultati za kvantificirani sadržaj cirkonija u urbanim tlima uz prometnicu ukazuju na značajnu varijabilnost ovog elementa na sve tri promatrane lokacije (grafikon 4.5.5.). I premda u ovom istraživanju nisu zabilježene vrijednosti sadržaja cirkonija manje od 50 mg kg⁻¹, vrijedno je spomenuti da su tako niže koncentracije ovog elementa u tlima djelom uvjetovane klastičnim i flišnim naslagama (Halamić i Miko, 2009.)



Grafikon 4.5.4. Varijabilnost cirkonija u šumskim tlima prema lokacijama istraživanja



Grafikon 4.5.5. Varijabilnost cirkonija u urbanim tlima prema lokacijama istraživanja

4.6. Ovisnost itrija, torija, uranija i cirkonija o kemijskim značajkama tla i atmosferskim parametrima

Tablica 4.6.1. prikazuje utvrđene koeficijente korelacije između itrija, torija, uranija i cirkonija i kemijskih značajki tla i atmosferskih parametara. Od utvrđenih vrijednosti koeficijenata korelacije vrijedno je izdvojiti jaku i pozitivnu povezanost između sadržaja torija i uranija ($r = 0,5511$). Prema Dragović i sur. (2014.) u istraživanju provedenom na 213 lokacija u Srbiji u površinskim uzorcima tla je utvrđena znatno viša povezanost uranija i torija s utvrđenim koeficijentom korelacije od 0,957. Premda je u ovom istraživanju utvrđena vrlo slaba ovisnost uranija o reakciji tla ($r = -0,2373$), dobro je napomenuti da je uranij u pseudogleju koji je tretiran različitim dozama fosforne gnojidbe na području središnje RH vrlo jako i negativno korelirao s pH vrijednosti tla ($r = -0,8371$) (Batušić, 2022.). Također, iz tablice 4.6.1. uočava se i općepoznata povezanost između sadržaja ukupnog ugljika u tlu i CN odnosa ($r = 0,5727$) kao i sadržaja ukupnog ugljika i dušika u tlu ($r = 0,6275$). Srednja ($r = -0,4616$) i jaka ($r = -0,6816$ i $r = -0,5297$) ovisnost cirkonija o pH vrijednosti, ukupnom ugljiku i CN odnosu djelomično se može objasniti i činjenicom da je biopristupačnost cirkonija u tlu izrazito uvjetovana niskom reakcijom tla i tendencijom stvaranja kompleksa s organskom tvari tla odnosno ugljikom u tlu (Shahid i sur., 2013.).

Tablica 4.6.1. Koeficijenti korelacije između itrija, torija, cirkonija, uranija, svojstava tla i atmosferskih parametara

	Y	Th	U	Zr	pH	TN	TC	C/N	Temp.	Oborine
Y	1									
Th	0,1180	1								
U	0,0129	0,5511	1							
Zr	0,3826	0,3560	0,2956	1						
pH	-0,0005	-0,1693	-0,2373	-0,4616	1					
TN	0,2023	-0,2814	-0,1662	-0,3326	-0,2393	1				
TC	-0,1179	-0,1322	-0,0485	-0,6816	0,1047	0,6275	1			
C/N	-0,3867	0,1700	0,0816	-0,5297	0,4617	-0,2301	0,5727	1		
Temp.	0,2142	0,1647	0,0196	-0,0780	0,4286	-0,1759	0,1141	0,3064	1	
Oborine	-0,1849	-0,3178	-0,1801	-0,0605	-0,2770	0,2359	0,1677	-0,1351	-0,5898	1

Temp. – temperatura zraka (°C), Oborine-količina u mm.

5. Zaključci

Prema rezultatima istraživanja mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Sadržaj promatranih elemenata u odabranim tlima Republike Hrvatske kretao se u rasponu od 17 mg kg^{-1} do 46 mg kg^{-1} za itrij, od 3 mg kg^{-1} do 21 mg kg^{-1} za torij, od 1 mg kg^{-1} do 11 mg kg^{-1} za uranij i od 72 mg kg^{-1} do 425 mg kg^{-1} za cirkonij.
- Ovisno o načinima korištenja odabranih tala prosječni sadržaj promatranih elemenata opadao je u sljedećem nizu:
 - Y: skijaški spust ($33,5 \text{ mg kg}^{-1}$) > obradivo tlo ($32,4 \text{ mg kg}^{-1}$) > livada ($32,3 \text{ mg kg}^{-1}$) > šuma ($32,0 \text{ mg kg}^{-1}$) > voćnjak ($26,8 \text{ mg kg}^{-1}$) > urbano tlo uz prometnicu ($25,8 \text{ mg kg}^{-1}$)
 - Th: livada ($10,3 \text{ mg kg}^{-1}$) > voćnjak ($10,0 \text{ mg kg}^{-1}$) > obradivo tlo ($7,86 \text{ mg kg}^{-1}$) > šuma ($6,33 \text{ mg kg}^{-1}$) > urbano tlo uz prometnicu ($4,83 \text{ mg kg}^{-1}$) > skijaški spust ($4,0 \text{ mg kg}^{-1}$)
 - U: livada ($4,83 \text{ mg kg}^{-1}$) > voćnjak ($3,33 \text{ mg kg}^{-1}$) > urbano tlo uz prometnicu ($3,00 \text{ mg kg}^{-1}$) > obradivo tlo ($2,89 \text{ mg kg}^{-1}$) > šuma ($2,83 \text{ mg kg}^{-1}$) > skijaški spust ($2,00 \text{ mg kg}^{-1}$)
 - Zr: obradivo tlo ($333,0 \text{ mg kg}^{-1}$) > šuma ($283,6 \text{ mg kg}^{-1}$) > livada ($279,1 \text{ mg kg}^{-1}$) > voćnjak ($223,2 \text{ mg kg}^{-1}$) > skijaški spust ($164,5 \text{ mg kg}^{-1}$) > urbano tlo uz prometnicu ($158,8 \text{ mg kg}^{-1}$)
- Sadržaj akumuliranih elemenata značajno je varirao ovisno o lokacijama uzorkovanja za svaki pojedini način korištenja tla, uz iznimku torija koji nije značajno varirao u urbanim tlima uz prometnicu.
- Rezultati izračuna koeficijenta korelacije ukazuju na jaku i pozitivnu povezanost između sadržaja torija i uranija ($r = 0,5511$), kao i jaku ovisnost između cirkonija i ukupnog ugljika u tlu ($r = -0,6816$), te cirkonija i CN odnosa u tlu ($r = -0,5297$).

6. Literatura

1. Awan, I. Z. i Khan, A. Q. (2015.). Uranium the element: its occurrence and uses. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 37(6), 1056-1080.
2. Batušić, A. (2022). Utjecaj rastućih doza fosforne gnojidbe i različite reakcije tla na akumulaciju metala u tlu. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu. Agronomski fakultet.
3. Bjorklund, G., Semenova, Y., Pivina, L., Dadar, M., Rahman, M.M., Aaseth, J., Chirumbolo, S. (2020). Uranium in drinking water: a public health threat. *Archives of Toxicology*. 94(5):1551-1560. <https://doi.org/10.1007/s00204-020-02676-8>
4. British Geological Survey, (2000). Regional geochemistry of Wales and west-central England: stream sediment and soil. British Geological Survey, Keyworth, Nottingham. Dostupno na: /bgs-gbase-zirconium-zr-soils.pdf. Prestupljeno: 03.06.2024.
5. Censi, P., Tamburo, E., Speziale, S., Zuddas, P., Randazzo, L.A., Punturo, R., Cuttitta, A., Aricò, P. (2011). Yttrium and lanthanides in human lung fluids, probing the exposure to atmospheric fallout. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2-3): 1103-1110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.113>
6. Luo, C., Deng, Y., Liang, J., Zhu, S., Wei, Z., Guo, X., Luo, X.. (2018). Exogenous rare earth element- yttrium deteriorated soil microbial community structure. *Journal of Rare Earths*. 36(4): 430-439. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.10.003>
7. Chen, X., Cheng, Y., Xiao, H., Feng, G., Deng, Y., Feng, Z., Chen, L., Han, X., Yang, Y., Dong, Z., Zhen, R. (2003). A 20-year follow-up study on the effects of long-term exposure to thorium dust. *Chinese Medical Journal (Engl)*. 116(5):692-4.
8. Chen, L., Liu, J., Zhang, W., Zhou, J., Luo, D., Li, Z. (2021). Uranium (U) source, speciation, uptake, toxicity and bioremediation strategies in soil-plant system: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 413, 125319. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125319>
9. De Vos W. i Tarvaine, T. (2006). *Geochemical Atlas of Europe Part 2*. Geological Survey of Finland, Espoo
10. Bokov, D., Jalil, A.T., Chupradit, S., Suksatan, W., Ansari, M.J., Shewael, I.H., Valiev, G.H., Kianfar, E.. (2021). Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering*, 102014, <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>
11. DHMZ (2024). Državni hidrometeorološki zavod – interni podaci za oborine i temperature zraka na pojedinim lokacijama istraživanja. Dobiveno na zahtjev.

12. Dragović, S., Janković-Mandić, Lj., Dragović, R., Đorđević, M., Đokić, M., Kovačević, J. (2014). Lithogenic radionuclides in surface soils of Serbia: Spatial distribution and relation to geological formations. *Journal of Geochemical Exploration*. 142: 4-10.
13. Fesenko, S.V. i Emlutina, E.S. (2021). Thorium Concentrations in the Environment: A Review of the Global Data. *Biol Bull Russ Acad Sci* 48, 2086–2097.
14. Halamić, J. i Miko, S. (2009). *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Hrvatski geološki institut. Zagreb.
15. Hrvatska enciklopedija (2024). Torij. Mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2024. Pristupljeno 19.6.2024. <https://www.enciklopedija.hr/clanak/torij>
16. Husnjak, S. (2014). *Sistematika tala Hrvatske*, Zavod za pedologiju, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet Zagreb, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb
17. Hu, N., Zhu, R., Cheng, H., Tan, G., Dong, X., Zhang, H., Ma, J., Wang, Y., Ding, D., (2020). Mechanism for electric field enhancing remediation of uranium and cadmium cocontaminated soil by *Macleaya cordata*. *China environmental science*. 40(10): 4457–4467.
18. ISO 13196 (2013). Soil quality — Screening soils for selected elements by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument. International Organization for Standardization. Bern, Switzerland.
19. Jeske, A. i Gworek, B. (2013). Distribution and mobility of scandium and yttrium in selected types of soils in Poland. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 25(3): 216-222. <https://doi.org/10.3184/095422913X13785465993582>
20. Kabata-Pendias, A. i Mukherjee, A. (2007). *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag, Berlin
21. Jyothi R.K., De Melo, L.G.T.C., Santos, R.M., Yoon, Ho-S. (2023). An overview of thorium as a prospective natural resource for future energy. *Frontiers in Energy Research*. 11. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2023.1132611>
22. Li, G., Yan, L., Chen, X., Lam, S.S., Rinklebe, J., Yu, Q., Yang, Y., Peng, W., Sonne, C. (2023). Phytoremediation of cadmium from soil, air and water, *Chemosphere*. 320, 138058. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138058>
23. Ma, M., Wang, R., Xu, L., Xu, M., Liu, S. (2020). Emerging health risks and underlying toxicological mechanisms of uranium contamination: Lessons from the past two decades. *Environment International*, 145, 106107. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106107>

24. Martin, A., Hassan-Loni, Y., Fichtner, A., Peron, O., David, K., Chardon, P., Larrue, S., Gourgiotis, A., Sachs, S., Arnold, T., Grambow, B., Stumpf, T., Montavon, G. (2020). An integrated approach combining soil profile, records and tree ring analysis to identify the origin of environmental contamination in a former uranium mine (Rophin, France). *Science of The Total Environment*. 747, 141295. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141295>
25. Matinian, N.N., Bakhmatova, K.A., Sheshukova, A.A. (2016). Rare Earth Elements and Yttrium in the Soil Forming Materials and Ploughing Horizons of North-West Russia. U: Frank-Kamenetskaya, O., Panova, E., Vlasov, D. (Ur.) *Biogenic—Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems. Lecture Notes in Earth System Sciences*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-24987-2_21
26. Mishra, D.G., Acharya, R., Swain, K.K. Joshi, R.M., Joshi, V.M., Verma, P.C., Hegde, A.G., Reddy A.V.R. (2012). Determination of thorium concentrations in soil and sand samples using instrumental neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 294: 333–336.
27. Nascimento, R.C., da Silva, Y.J.A.B., do Nascimento, C.W.A., da Silva, Y.J.A.B., da Silva, R.J.A.B., Collins, A.L. (2019). Thorium content in soil, water and sediment samples and fluvial sediment-associated transport in a catchment system with a semiarid-coastal interface. *Brazil. Environ Sci Pollut Res* 26(32): 33532-33540. doi: 10.1007/s11356-019-06499-8.
28. Pechishcheva, N.V., Shunyaev, K.Y., Melchakova, O.V. (2018). Zirconium in modern analytical chemistry. *Reviews in Analytical Chemistry*. 37(2). 20170016. <https://doi.org/10.1515/revac-2017-0016>
29. Perčin, A., Šestak, I., Dugan, I., Mesić, M., Kisić, I., Baričević, M., Zgorelec, Ž. (2023). Isotopic Signatures of Nitrogen in Selected Soils from Croatia. *Sustainability*, 15, 16174. <https://doi.org/10.3390/su152316174>
30. Ran, Y. i Liu, Z. (1999). Contents and distribution of rare earth elements in main types of soil in China. *J. Rare Earth* 17: 213–217.
31. Rim, K.T., Koo, K.H., Park, J.S. (2013). Toxicological Evaluations of Rare Earths and Their Health Impacts to Workers: A Literature Review. *Safety and Health at Work*, 4(1): 12-26. <https://doi.org/10.5491/SHAW.2013.4.1.12>
32. Sachdeva, S., Powell, M.A., Nandini, G., Kumar, H., Kumar, R., Sahoo, P.K. (2023). Uranium and Fluoride Accumulation in Vegetable and Cereal Crops: A Review on

- Current Status and Crop-Wise Differences. *Sustainability* 15, 13895. <https://doi.org/10.3390/su151813895>
33. Servitzoglou, N.G., Stoulos, S., Katsantonis, D., Papageorgiou, M., Siountas, A. (2018). Natural radioactivity studies of phosphate fertilizers applied on Greek farm soils used for wheat cultivation. *Radiation Protection Dosimetry* 181(3):190-198. doi: 10.1093/rpd/ncy009.
34. Shahid, M., Ferrand, E., Schreck, E., Dumat, C. (2013). Behavior and Impact of Zirconium in the Soil–Plant System: Plant Uptake and Phytotoxicity. U: Whitacre, D. (Ur.). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 221 Springer, New York, NY.
35. Shirani, M., Azadnasab, R., Baradaran, M., Shariati, S. (2023). A Review of Toxicity Studies of Zirconium and Its Derivatives. *Jundishapur Journal of Natural Pharmaceutical Products*. 8(4), 137464. <https://doi.org/10.5812/jjnpp-137464>.
36. Sun, X., Zhang, L., Lv, J. (2021). Spatial assessment models to evaluate human health risk associated to soil potentially toxic elements, *Environmental Pollution*. 268, 115699. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115699>
37. Tyler, G. (2004). Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil*, 267:191–206.
38. UNSCEAR (2010). Sources and Effects of Ionizing Radiation. Report to the General Assembly with Scientific Annexes. Vol. I. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), New York, NY.
39. Vukojević, V., Đurđić, S., Stefanović, V., Stanković, V., Trifković, J., Cakmak, D., Perović, V., Mutić, J. (2019). Scandium, yttrium, and lanthanide contents in soil from Serbia and their accumulation in the mushroom *Macrolepiota procera* (Scop.) Singer. *Environmental Science and Pollution Research*. 26, 5422–5434.
40. Zaninović, K., Gajić-Čapka, M., Tadić, M.P., Vučetić, M., Milković, J., Bajic, A., Cindrić, K., Cvitan, L., Katušin, Z., Kaučić, D., Likso, T., Lončar, E., Lončar, Ž., Mihajlović, D., Pandžić, K., Patarčić, M., Srnc, L., Vučetić, V. (2008). Climate atlas of Croatia : 1961-1990. : 1971-2000. Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb.
41. Zgorelec, Ž., Šošarić, M., Babić, D., Šestak, I., Mesić, M., Perčin, A., Petrincec, B. (2021). Effects of fertilisation on radionuclide uptake by maize from an acidic soil in northwestern Croatia. *Soil and Tillage Research*. 212, 105030. <https://doi.org/10.1016/j.still.2021.105030>

42. Zhao, C.M., Shi, X., Xie, S.Q., Liu, W.S., He, E.K., Tang, Y.T., Qiu, R.L. (2019). Ecological Risk Assessment of Neodymium and Yttrium on Rare Earth Element Mine Sites in Ganzhou, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 103: 565-570. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02690-2>
43. Yamasaki, S., Takeda, A., Kimura, K., Tsuchiya, N. (2016). Underestimation of chromium and zirconium in soils by hydrofluoric acid digestion and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Soil Science and Plant Nutrition*, 62(2): 121-126. <https://doi.org/10.1080/00380768.2016.1149437>

Životopis

Dominik Horvat rođen 02.05.1998. godine u gradu Varaždinu započeo je svoje obrazovanje sa 6 godina. U svom rodnom gradu pohađao je “6. Osnovna škola Varaždin“ u razdoblju od 2004. do 2012. godine. Iste 2012. sa završetkom osnovne škole upisuje “Prva privatna gimnazija s pravom javnosti Varaždin“. Srednju školu završava 2016. godine sa položenom maturom te upisuje “Sveučilište u Zagrebu Geotehnološki fakultet, Varaždin“. Godinu kasnije, 2017. ispisuje se iz tog fakulteta i upisuje “Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet“, te boravi u Zagrebu u Gornjoj Dubravi. Preddiplomski studij završava 2021. godine i upisuje diplomski studij smjer “Ekološka poljoprivreda i agroturizam“. Osim što studira, radi razne studentske poslove. Neki od njih su informator i blagajnik na Zagrebačkom Velesajmu, pomoćnik u servisu printera, skenera i ostalih uredskih strojeva “Kopitehna“, te kao radnik na montaži suncobrana “VIS Varaždin“. Uz navedene poslove također radi i telefonsko anketiranje za firmu “Promocija plus u Zagrebu. Posljednju godinu diplomskog studija radi kao konobar u Varaždinskom noćnom klubu “Strauss“. Od jezika najviše razumije i koristi se engleskim, dok njemački samo poznaje osnove. Vrlo dobro se snalazi na računalu preko kojeg i obavlja većinu zadataka što na faksu, što u svakodnevnom životu. Od malena se bavi sportom, a u zadnje vrijeme pohađa samo fitness centar.