Sorpcija potencijalno toksičnih metala i mineraloške karakteristike tla na području vodocrpilišta Velika Gorica

Salamun, Antonija

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:045871

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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



Repository / Repozitorij:

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







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ GEOLOŠKOG INŽENJERSTVA

SORPCIJA POTENCIJALNO TOKSIČNIH METALA I MINERALOŠKE KARAKTERISTIKE TLA NA PODRUČJU VODOCRPILIŠTA VELIKA GORICA

Diplomski rad

Antonija Salamun

GI 348

Zagreb, 2020.

Zahvala

Hvala mojem mentoru, izv.prof.dr.sc. Stanku Ružičiću, na pomoći pri odabiru teme, savjetima, strpljenju te pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Puno hvala stručnom suradniku dipl. ing. geol. Nevenu Tadeju za pomoć oko interpretacije podataka difrakcijskih slika.

Hvala na nesebičnoj pomoći kem. teh. Branki Prši i kem. teh. Vinku Baranašiću koji su najviše vremena proveli sa mnom u laboratoriju prilikom laboratorijskih istraživanja.

Zahvaljujem se voditeljici labosa - stručnoj suradnici dr. sc. Michaeli Hruškovoj na pomoći tijekom rada na instrumentima i obradi podataka.

Zahvaljujem se svim svojim prijateljima koji su mi uljepšali razdoblje studiranja, a posebno kolegicama Ljubici Majhen, Lei Petohleb, Patriciji Buškulić i Gloriji Majić.

Puno hvala mojoj cijeloj obitelji na bezuvjetnoj potpori, ljubavi i strpljenju tijekom studiranja.

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

SORPCIJA POTENCIJALNO TOKSIČNIH METALA I MINERALOŠKE KARAKTERISTIKE TLA NA PODRUČJU VODOCRPILIŠTA VELIKA GORICA

Antonija Salamun

Diplomski rad izrađen na: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada je profil tla razvijen na području vodocrpilišta Velika Gorica koje pripada zagrebačkom vodonosniku. Glavni ciljevi ovog istraživanja su: odrediti sorpcijske karakteristike za bakar, kadmij i cink za pojedini horizont tla, izraditi njihove izoterme, napraviti usporedbe sorpcijskih parametara s pojedinim karakteristikama tla, utvrditi sadržaj organske tvari te odrediti mineralne karakteristike tla pomoću rendgenske difrakcije. Sorpcijski eksperiment na uzorcima tla se izvodio u laboratoriju korištenjem multiotopine modre galice ($CuSO_4*5H_2O$), cinkovog sulfata ($ZnSO_4$) i kadmijeva klorida ($CdCl_2$) u različitim koncentracijama. Na temelju rezultata eksperimenta utvrđene su nelinearne sorpcijske izoterme za sve horizonte, sa koeficijentima determinacije za Cu iznad 0,98 dok su kod Zn i Cd koeficijenti manji. Srednje vrijednosti mjere intenziteta sorpcije (eksponent *a*) daju najveću vrijednost za bakar i to 0,87, za kadmij 0,54 te za cink daje vrijednost od 0,5 što čini niz Cu > Cd > Zn. Najbolja sorpcija je na horizontu A koji sadrži najveći udio organske tvari, minerala gline te ima najveću vrijednost CEC-a.

Ključne riječi: tlo, organska tvar, sorpcija, bakar, kadmij, cink, XRD

Diplomski rad sadrži: 40 stranica, 4 tablice, 29 slika, 3 priloga i 38 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Voditelj: Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić

Ocjenjivači: Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić
Doc. dr. sc. Zoran Kovač
Prof. dr. sc. Marta Mileusnić

Datum obrane: 14. veljače, 2020.

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Master's Thesis

SORPTION OF POTENTIALLY TOXIC METALS AND MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF SOIL FROM THE VELIKA GORICA WELL FIELD AREA

Antonija Salamun

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Resources
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The subject of this Master's Thesis is the soil profile developed on the Velika Gorica well field area belonging to the Zagreb aquifer. The main goals of this research are to determine the sorption characteristics of copper, cadmium and zinc for a particular soil horizon, to build their isotherms, make comparisons of sorption parameters with individual soil characteristics, determine the content of organic matter and determine the mineral characteristics of the soil by X-ray diffraction. Sorption experiment on soil samples was made in laboratory using the multi element solution of blue vitriol ($CuSO_4*5H_2O$), zinc sulfate ($ZnSO_4$) and cadmium chloride ($CdCl_2$) in various concentrations. Based on the results of the experiment, nonlinear sorption isotherms were created for all the soil horizons, with coefficients of determination for Cu above 0,98 while values for Zn and Cd are slightly lower. The mean values of the sorption intensity measure (exponent a) give the highest value for copper, 0.87, for cadmium 0.54, and for zinc, it gives a value of 0.5, which makes the range Cu> Cd> Zn. The best sorption is on horizon A, which contains the highest content of organic matter, clay minerals and has the highest CEC value.

Keywords: soil, organic matter, sorption, copper, cadmium, zinc, XRD

Thesis contains: 40 pages, 4 tables, 29 pictures, 3 appendixes and 38 references

Original in: Croatian

Thesis deposited at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Associate Professor Stanko Ružičić, PhD

Reviewers: Associate Professor Stanko Ružičić, PhD
Assistant Professor Zoran Kovač, PhD
Professor Marta Mileusnić, PhD

Date of defense: February 14, 2020

SADRŽAJ:

1. UVOD 1

2. OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA 2

2.1. Geografski položaj 2

2.2. Geološke značajke 3

2.3. Pedološke značajke 5

3. TEORIJA I METODE ISTRAŽIVANJA 6

3.1. Teorija sorpcije 6

3.2. Terensko istraživanje 9

3.3. Laboratorijske metode istraživanja 10

3.3.1. Određivanje sadržaja organske tvari 11

3.3.2. Sorpcijski eksperiment 12

3.3.3. Atomsko apsorpcijska spektrometrija 13

3.3.4. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD) 14

4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA 17

4.1. Rezultati određivanja sadržaja organske tvari 17

4.2. Rezultati sorpcijskog eksperimenta 18

4.2.1. Bakar (Cu) 18

4.2.2. Kadmij (Cd) 20

4.2.3. Cink (Zn) 22

4.3. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu 24

5. DISKUSIJA 26

5.1. Bakar (Cu) 26

5.2. Kadmij (Cd) 27

5.3. Cink (Zn) 28

6. ZAKLJUČAK 32

7. POPIS LITERATURE..... 33

Popis slika:

Slika 2. 1. Geografski položaj zagrebačkog vodonosnika (Huljek, 2018).....2

Slika 2. 2. Lokacija istražne jame na području vodocrpilišta Velika Gorica.....3

Slika 2. 3. Isječak osnovne geološke karte SFRJ 1:100.000, list Zagreb i list Ivanić Grad.....4

Slika 3. 1. Freundlichove izoterme (modificirano prema Freundlich, 1909).....7

Slika 3. 2. Istražna jama u 1. zoni sanitarne zaštite.....9

Slika 3. 3. Označeni horizonti na istražnom profilu tla.....10

Slika 3. 4. Određivanje sadržaja organske tvari.....11

Slika 3. 5. Procedura prilikom izvođenja eksperimenta sorpcije.....12

Slika 3.6. Pojednostavljena shema atomsko-apsorpcijske spektrometrije (modificirano prema Agilent's Chemical Analysis Group, 2011).....14

Slika 3. 7. Braggov zakon (modificirano prema Kojić-Prodić i Molčanov, 2013).....15

Slika 4.1. Grafički prikaz distribucije sadržaja organske tvari (%) na pedološkom profilu17

Slika 4. 2. Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za A horizont 18

Slika 4. 3. Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za B_1 horizont 19

Slika 4. 4. Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za B_2 horizont 19

Slika 4. 5. Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za B_2/C horizont 20

Slika 4. 6. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za A horizont 20

Slika 4. 7. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za B_1 horizont 21

Slika 4. 8. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za B_2 horizont 21

Slika 4. 9. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za B_2/C horizont 22

Slika 4. 10. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za A horizont 22

Slika 4. 11. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za B_1 horizont 23

Slika 4. 12. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za B_2 horizont 23

Slika 4. 13. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za B_2/C horizont 24

Slika 5. 1. Odnos eksponenta a i gline za Cd 27

Slika 5. 2. Odnos eksponenta a i praha za Cd 28
Slika 5. 3. Odnos eksponenta a i CEC-a za Cd 28
Slika 5. 4. Odnos eksponenta a i gline za Zn 29
Slika 5. 5. Odnos eksponenta a i praha za Zn 30
Slika 5. 6. Odnos eksponenta a i CEC-a za Zn 30

Popis tablica:

Tablica 3. 1. Laboratorijski brojevi uzoraka tla za pojedini horizont 11

Tablica 4. 1. Raspodjela sadržaja organske tvari na pedološkom profilu 17

Tablica 4. 2. Mineralni sastav uzoraka 25

Tablica 5. 1. Vrijednosti dobivene eksperimentom sorpcije 26

Popis priloga:

Prilog 1. Difrakcijske slike originalnih uzoraka 6533 – 6536.....37

Prilog 2. Difrakcijske slike uzorka 6533.....38

Prilog 3. Difrakcijske slike uzorka 6533.....39

1. UVOD

Utjecaj potencijalno toksičnih metala na tlo i podzemnu vodu predstavlja ozbiljan problem za očuvanje okoliša i opasnost za ljudsko zdravlje. Nagli razvoj tehnologije i industrije, napajanje poljoprivrednih polja, te različiti načini zbrinjavanja otpada progresivno pogoršavaju situaciju. Sorpcija je jedan od glavnih procesa odgovornih za zadržavanje potencijalno toksičnih metala u prirodi. Spoznaja o sposobnosti tla da sorbira potencijalno toksične metale postalo je predmet mnogih istraživanja (Xiong et al., 2005; Sipos, 2009; Ružičić i Rako, 2017), najviše u ekologiji (za sanaciju zagađenih tala ili u svrhu pročišćavanja voda) s obzirom da tlo može predstavljati barijeru prodiranju potencijalno toksičnih metala u dublje dijelove tla u ovisnosti o svojstvima tla i onečišćivala. Sorpcijski kapacitet tla je pod utjecajem brojnih svojstava tla kao što je pH, udjela karbonata, organske tvari, oksida, hidroksida, itd.

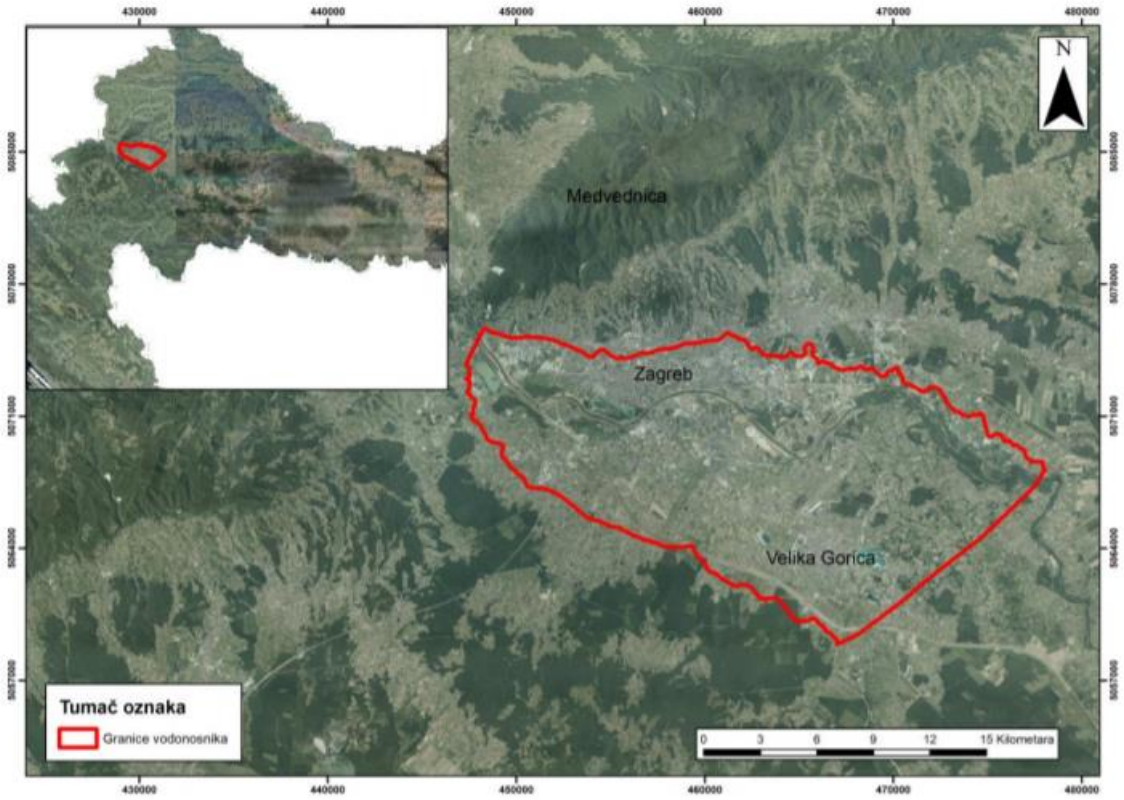
Postoji mnogo različitih prirodnih i antropogenih izvora potencijalno toksičnih metala u okolišu koji mogu onečistiti tla i vode (površinske i podzemne). Potencijalno toksični metali se pojavljuju prirodno u vrlo malim količinama kao sastavni dio stijena ili nakon vulkanskih erupcija. Važni izvori potencijalno toksičnih metala u kopnenom i vodenom okolišu uključuju: otpuštanje kanalizacijskog mulja, upotrebu umjetnih gnojiva i pesticida, ostatke životinja, te ispuštanje otpadnih voda.

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada su tla iz istražne jame na području vodocrpilišta Velika Gorica, koje pripada zagrebačkom vodonosniku. Zagrebački vodonosnik je plitak i otvorenog tipa zbog čega postoji mogućnost onečišćenja. Da bi dobili podatke o sorpcijskom kapacitetu istraživanog tla po horizontima, napravljeni su sorpcijski eksperimenti koristeći otopine koje sadrže potencijalno toksične metale (bakar, kadmij i cink). Rezultati eksperimenata su izoterme koje pokazuju raspodjelu metalnih iona i odnos između metalnih iona i sorbenta. Cilj ovog diplomskog rada je odrediti sorpcijske karakteristike za bakar, kadmij i cink za pojedini horizont tla, izraditi njihove izoterme, napraviti usporedbu rezultata sorpcijskih eksperimenata s mineraloškim i fizikalnim svojstvima tla.

2. OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

2.1. Geografski položaj

Velikogoričko područje nalazi se jugoistočno od grada Zagreba, a prostire se na površini od 552 km^2, od rijeke Save na sjeveroistoku do rijeke Kupe na jugozapadu. Zagrebački vodonosnik (Slika 2.1.) nalazi se u aluvijalnoj ravnici rijeke Save te prati njen tok pravcem sjeverozapad – jugoistok. Proteže se od Podsuseda na zapadu do Rugvice na istoku, na sjeveru je omeđen Medvednicom, na sjeverozapadu sa Žumberačkim gorjem te s južne strane Vukomeričkim goricama.



Slika 2. 1. Geografski položaj zagrebačkog vodonosnika (Huljek, 2018)

Vodocrpilište Velika Gorica crpi vodu iz zagrebačkog vodonosnika te se nalazi zapadno od grada Velika Gorica, s južne strane zračne luke Pleso, a koristi se za vodoopskrbu grada Velika Gorica i jednog dijela grada Zagreba. Sastoji od pet bušenih zdenaca s dubinama od 35,8 do 46 m, a s radom je počelo 1987. godine (Bačani i Posavec, 2009). Lokacija

uzorkovanja nalazi se u prvoj zoni sanitarne zaštite vodocrpilišta Velika Gorica, točnije zapadno od njega u selu Donja Lomnica (Slika 2.2.).

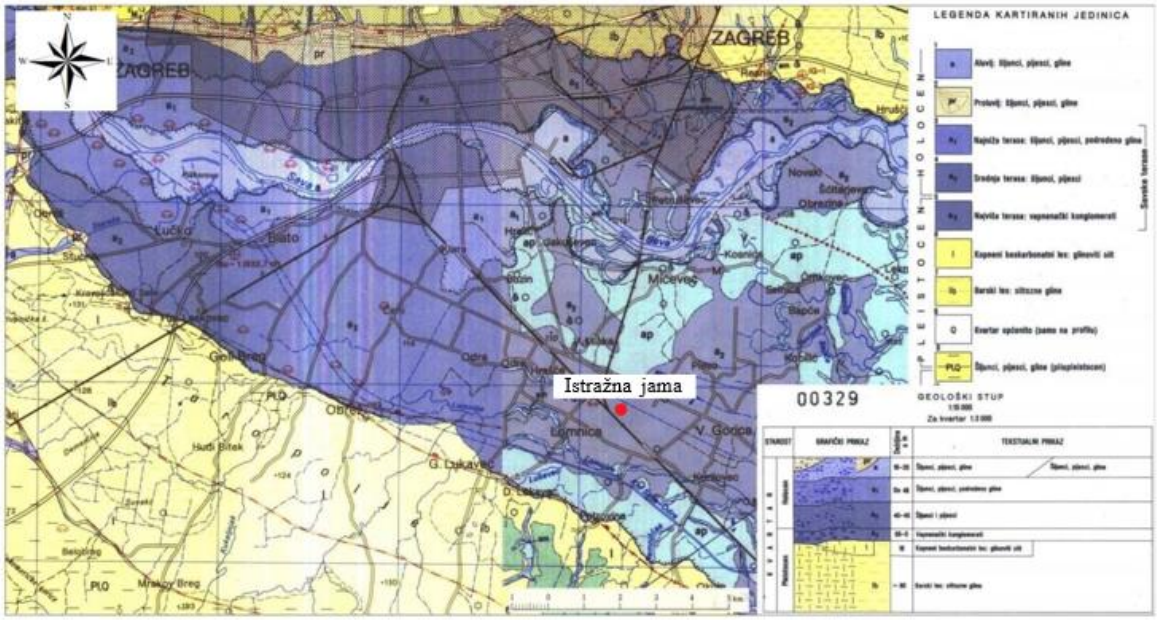


Slika 2. 2. Lokacija istražne jame na području vodocrpilišta Velika Gorica

Na području Velike Gorice prevladava umjerena kontinentalna klima s vrućim i suhim ljetima koja imaju prosječne temperature od oko 20 °C te s hladnim zimama s prosječnim temperaturama od 1°C.

2.2. Geološke značajke

Područje zagrebačkog vodonosnika dominantno je građeno od nekonsolidiranih kvartarnih sedimenata (pijeska, šljunka te prahova ili prahovitih glina) koji su uglavnom taloženi tijekom pleistocena i holocena (Velić i Durn, 1993) (Slika 2.3.).



Slika 2.3. Isječak osnovne geološke karte SFRJ 1:100.000, list Zagreb i list Ivanić Grad (modificirano prema Basch, 1981)

Donjopleistocenske sedimente čine prahovi / prahovite gline u kojima se ponegdje pojavljuju leće šljunka koji je donesen tekućicama najčešće bujičnim tokom.

Za vrijeme srednjeg i gornjeg pleistocena na području zagrebačkog vodonosnika nalazile su se močvare i jezera, a Medvednica, Žumberačko gorje i Marijagorička brda bili su izloženi eroziji i denudaciji. Takvi uvjeti su pridonijeli taloženju pijeska. Na pijescima se javljaju siltozni i glinoviti materijali koji prelaze u gornjopleistocensku sporadičnu izmjenu šljunaka, pijesaka, siltova i glina (Velić i Durn, 1993). Krajem pleistocena tektonska aktivnost uvjetovala je spuštanje terena uz rubove Medvednice, Samoborske gore i Vukomeričkih gorica te formiranje Savske potoline.

Početkom holocena, klimatski i tektonski procesi omogućili su prodor rijeke Save čime je započeo transport materijala s područja Alpa (Velić i Durn, 1993). Transport materijala bio je promjenjivog intenziteta zbog čestih klimatskih promjena (intenzivan za vrijeme toplih i vlažnih razdoblja, smanjen za vrijeme suhih i hladnih razdoblja). Takvi uvjeti taloženja su doveli do heterogenosti i anizotropije vodonosnika te neujednačenih debljina naslaga.

Dominantna su tri litofacijesa, a to su proluvijalni, aluvijalni te jezersko-barski litofacijes koji su izdvojeni i determinirani litološkom analizom (Blašković i Dragičević, 1989). Proluvijalni litofacijes obilježen je izmjenom šljunaka i glina dok šljunci s pijescima nastali meandriranjem toka rijeke Save karakteriziraju aluvijalni litofacijes.

Široko rasprostranjeni klastični sedimenti s čestom pojavom prahovito-glinovitih sedimenata i treseta, koji u svojim dubljim dijelovima imaju leće šljunka s manjim ili većim udjelom gline, pripadaju jezersko-barskom facijesu.

Uže područje istraživanja izgrađeno je od kvartarnih naslaga zastupljenih pleistocenskim beskarbonatnim praporima, holocenskim aluvijem, sedimentom poplava te aluvijem mrtvaja. Zdenci zahvaćaju aluvijalni šljunčano-pjeskoviti vodonosni sloj, koji je bušenjem ustanovljen na dubinskom intervalu od približno 4 do 44 metra. Vodonosni horizont izgrađen je od sitnozrnog do krupnozrnog šljunka s većim udjelom krupnozrnog pijeska. U krovini je prahovita, polupropusna glina. Podina je razvijena nejednoliko. Neke od bušotinana bušile su glinu na dubini od 79 metara, dok je na drugima u podini nabušen prahoviti pijesak (Bačani i Posavec, 2009).

2.3. Pedološke značajke

Lokacija istraživanja na kojoj su uzeti uzorci tla se nalazi na eutrično smeđem tlu na holocenskim nanosima, koje prekriva 31 % zagrebačkog vodonosnika, te graniči s obližnjim aluvijalnim tlom (Ružičić et al., 2019).

Eutrično smeđe tlo nastaje na starijim fluvijalnim i koluvijalnim terasama, lesnim zaravnima te brežuljkastim i brdovitim terenima u uvjetima semiaridne do humidne klime. Pripada odjelu automorfnih tala. Genezu i evoluciju tih tala obilježava vlaženje isključivo oborinama bez stagniranja vode (Husnjak, 2014). Za navedeno tlo karakteristična je prisutnost oglinjenog kambičnog (B) horizonta s građom pedološkog profila A–(B)v-C. Tekstura tla na fluvijalnim i koluvijalnim nanosima je ilovasta ili pjeskovito ilovasta (Husnjak, 2014). Na aluvijalnim ilovastim nanosima zagrebačkog vodonosnika razvijeno je eutrično tlo gdje podzemna voda dopire do 1 m dubine.

TEORIJA I METODE ISTRAŽIVANJA

3.1.Teorija sorpcije

Termin sorpcija se može opisati kao stanje ili proces vezanja na sorbens odnosno čvrstu tvar. Važno je razlikovati adsorpciju, apsorpciju i ionsku izmjenu. Adsorpcija je sposobnost čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini veže (akumulira) molekule plina ili otopljene tvari iz otopina tvoreći molekularnu ili atomsku ovojnicu (adsorbat) (Lakherwal, 2014). Za razliku od adsorpcije, apsorpcija je fizikalnokemijski proces pri kojem atomi, molekule ili ioni ulaze u određeni plin, tekućinu ili čvrsti materijal i prodiru u unutrašnjost matice, odnosno upijaju se (Macan et al., 2015). Uključuje proces difuzije. Ionska izmjena je reverzibilni proces pri kojemu se ioni izmjenjuju između čvrste i tekuće faze bez bitnih strukturnih promjena u čvrstoj fazi. Ona spada u posebnu kategoriju sorpcije koja se događa kada manjak apsorpcijskog naboja površine može biti učinkovitije neutraliziran ionima u otopini koji su trenutno apsorbirani (McGrath et al., 1988). Primjer izmjene iona je omekšavanje vode.

Količina sorbirane tvari na površini sorbensa ovisi o specifičnim svojstvima površine, o svojstvima molekula koje se sorbiraju, o koncentraciji otopine odnosno tlaku plina i temperaturi. Ravnotežnu količinu sorbirane tvari po jedinici mase sorbensa najčešće se prikazuje u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji odnosno tlaku pri određenoj temperaturi (Macan et al., 2015). Takav prikaz, a ujedno i krajnji rezultat istraživanja sorpcije naziva se sorpcijska izoterma koja može biti različitih oblika. Dva najčešće korištena modela za opisivanje sorpcije potencijalno toksičnih metala u/ili na komponentama tla su Freundlichova i Langmuirova izoterma (Ružičić i Jašaragić-Rako, 2017). Ovi modeli mogu pružiti dodatne informacije o rizicima prenošenja potencijalno toksičnih metala u podzemne vode. Takav prijenos uglavnom ovisi o količini vode koja se kreće kroz određenu vrstu tla i o pokretljivosti teških metala u otopini tla. S jedne strane, teorijski matematički modeli zahtijevaju mnogo parametara za opisivanje složenih procesa reaktivnosti potencijalno toksičnih metala s funkcionalnim skupinama čvrste faze. Empirijski modeli su modeli koji često nedovoljno uzimaju u obzir fizičke i kemijske karakteristike tla.

Za velik broj kemijskih tvari koje su zanimljive za studije o podzemnim vodama, sedimentima ili tlima sorpcijska izoterma se može iskazati jednadžbom oblika:

$$S = K_f c^a \qquad (3\text{-}1)$$

gdje je K_f koeficijent distribucije (l/g) koji predstavlja omjer koncentracije sorbirane tvari na čvrstu fazu i koncentracije tvari u otopini, c je koncentracija tvari u otopini (mg/l), S označava sorbiranu koncentraciju tvari (mg/g) i a označava eksponent različit od 1 koji predstavlja mjeru intenziteta sorpcije. Ova jednadžba se odnosi na nelinearnu Freundlichovu izotermu (Slika 3.1.). Nagib ove izoterme je dan s jednadžbom:

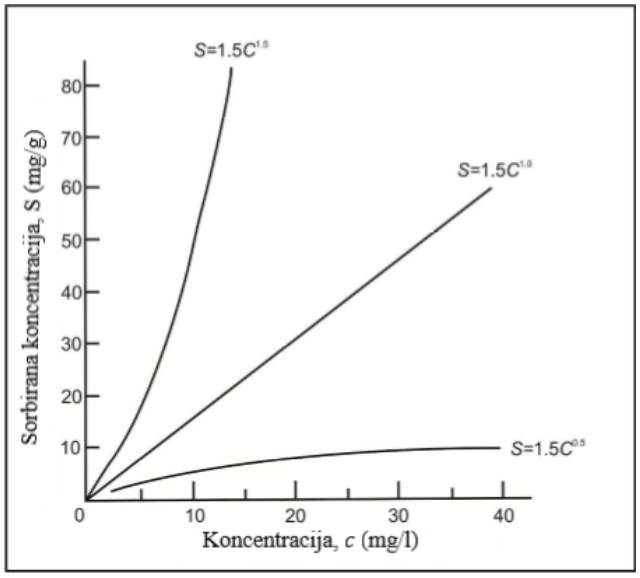
$$\frac{\partial S}{\partial c} = K_f a c^{a-1} \qquad (3\text{-}2)$$

U slučaju kada je eksponent a jednak 1 onda odnos između c i S rezultira linearnom Freundlichovom izotermom (Slika 3.1.). Njezina jednadžba glasi:

$$S = K_d c \qquad (3\text{-}3)$$

gdje je K_d koeficijent distribucije (l/g) koji opisuje nagib ove izoterme čija jednadžba glasi:

$$\frac{\partial S}{\partial c} = K_d \qquad (3\text{-}4)$$



Slika 3. 1. Freundlichove izoterme (modificirano prema Freundlich, 1909)

Freundlichova izoterma pretpostavlja da kruti matriks ima beskonačan kapacitet sorpcije tako da se sorbirana koncentracija neograničeno povećava s koncentracijom otopine (Ružičić, 2020). Izoterme se široko primjenjuju za različite probleme onečišćenja poput

mobilnosti metala iz tla do tijela podzemne vode ili uklanjanja teških metala iz vodenih otopina.

Adsorpcija je uobičajeno korištena tehnika za uklanjanje iona metala iz onečišćenih voda zbog svoje jednostavnosti i isplativosti (Kwon et al., 2010). Procesom adsorpcije ioni metala se vežu za površinu krute čestice tla te formiraju kompleks. Stupanj adsorpcije iona metala u velikoj mjeri ovisi o vrsti prisutnih minerala, količini i kvaliteti organske tvari, o prirodi metala, o fizikalnokemijskim svojstvima tla/sedimenta, o svojstvima otopine poput pH i Eh. Adsorbens je materijal koji akumulira ione metala procesom adsorpcije. Postupak adsorpcije možemo podijeliti na konvencionalan i nekonvencionalan ovisno o vrsti adsorbensa (Ružičić, 2020). Jedan od najčešće korištenih, a time i konvencionalan adsorbens su gline. Tu još spadaju aktivni ugljen, zeoliti, metalni oksidi. Velika specifična površina je poželjna kako bi se dobio što veći kapacitet sorpcije, a važno svojstvo je i raspodjela pora i mikropora. Nekonvencionalni adsorbensi koji se još nazivaju jeftini adsorbensi su treset, piljevina, pepeo koji se koriste zbog relativno dobre dostupnosti i ekonomičnosti. Jeftini organski adsorbensi poput treseta i piljevine su obećavajući materijali za uklanjanje metala (Cu, Zn i Fe) iz otpadnih voda (Balintova et al., 2016).

Opći oblik jednadžbe za količinu metala adsorbiranu u tlu je:

$$S_i = \frac{(c_i - c_{aqi}) \times V_i}{w} \quad (3\text{-}5)$$

gdje je S_i količina metala uklonjenog iz otopine i-tog uzorka (mg/g), c_i koncentracija metala u otopini i-tog uzorka prije miješanja s tlom (mg/l), c_{aqi} ravnotežna koncentracija onečišćivala ostala u otopini i-tog uzorka nakon eksperimenta (mg/l), V_i volumen otopine i-tog uzorka (l) i w težina tla nakon sušenja i-tog uzorka (g).

Relativni sorpcijski kapacitet (RSC) je korisna mjera za usporedbu sorpcije između različitih iona metala prisutnih u različitim početnim koncentracijama (Xiong et al., 2005). RSC se može izračunati preko razlike između početne i ravnotežne koncentracije metala, a zatim se ta razlika podijeli s početnom koncentracijom metala i pomnoži sa 100 kako bi dobili izraz u postocima. Slično, kao kod slučaja s koeficijentom distribucije, ovaj parametar se također izračunava zbrajanjem pojedinih vrijednosti RSC kako slijedi u izrazu:

$$RSC_{\Sigma} = \frac{\sum(C_i - Caqi)}{\Sigma C_i} \times 100 \quad (3\text{-}6)$$

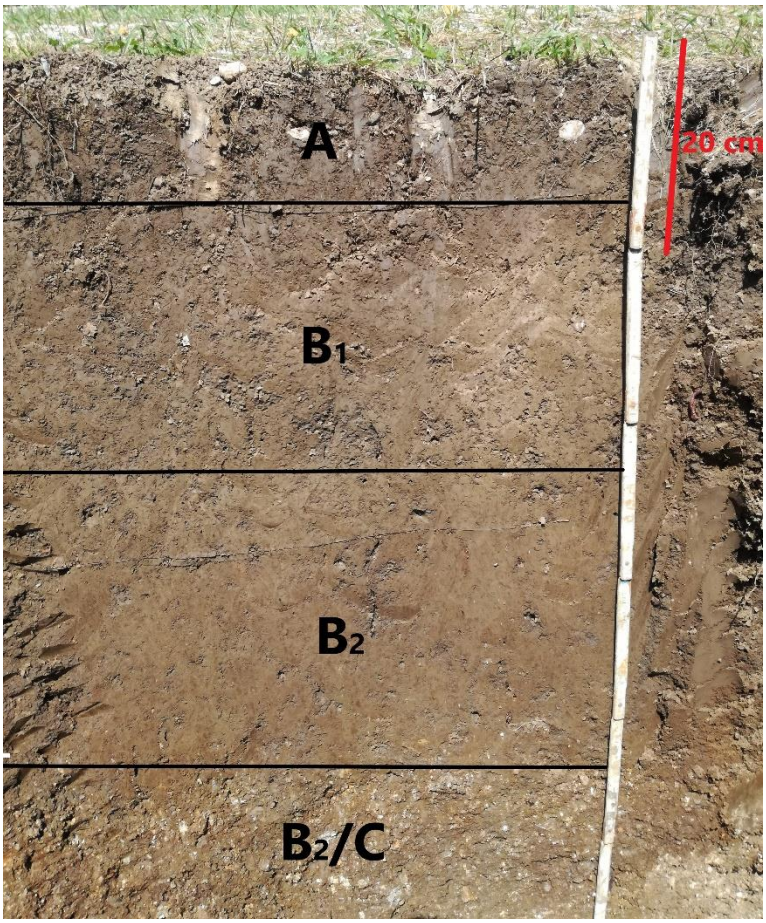
3.2. Terensko istraživanje

Terensko istraživanje pedološke jame u Velikoj Gorici provedeno je u srpnju 2018. godine u okviru provedbe projekta Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta pod nazivom Kvantifikacija efektivne infiltracije oborina uspostavom istraživačkog poligona. Istraživano područje je nezasićena zona zagrebačkog vodonosnika koja obuhvaća pedološku jedinicu euteričnog smeđeg tla razvijenog na holocenskim naslagama.



Slika 3. 2. Istražna jama u 1. zoni sanitarne zaštite

Pedološka jama iz koje su uzeti uzorci tla nalazi se u selu Donja Lomnica koji je zapadno od grada Velika Gorica i s jugozapadne strane zračne luke Pleso te je okružena najvećim dijelom poljoprivrednim površinama i manjim prometnicama. Nalazi se u prvoj zoni sanitarne zaštite (Slika 3.2.). Koordinate jame su 45°43' N i 16°02' E. U okviru terenskog istraživanja determinirana su četiri horizonta tla: horizont A na dubini od 0 do15 cm, B_1 na dubini od 15 do 55 cm, B_2 na dubini od 55 do 90 cm te horizont B_2/C na dubini od 90 do 117 cm (Slika 3.3.).



Slika 3.3. Označeni horizonti na istražnom profilu tla

3.3. Laboratorijske metode istraživanja

Svakom uzorku s pojedinog horizonta tla je dodijeljen laboratorijski broj (Tablica 3.1.). Uzorci su se najprije sušili na sobnoj temperaturi, a zatim su pohranjeni na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta. U svrhu prijašnjih istraživanja određen je granulometrijski sastav tla gdje su utvrđeni udijeli gline, praha, pijeska i šljunka koji su prikazani u Tablici 3.1. (Ružičić et al., 2019). Od ukupne mase uzoraka nešto više od 100 grama je odvagnuto, usitnjeno četvrtanjem te prosijano pomoću sita otvora < 2 mm. Nakon prosijavanja podijeljena je prema potrebama pojedinih grupa laboratorijskih metoda. Dio mase uzoraka je odvojen i samljeven za potrebe rendgenske difrakcije na prahu (XRD) dok je drugi dio izdvojen za izvođenje eksperimenta sorpcije.

Tablica 3.1. Laboratorijski brojevi uzoraka tla za pojedini horizont

Dubina uzorkovanja (cm)	Horizonti tla	Laboratorijski broj uzorka	Šljunak (%)	Pijesak (%)	Prah (%)	Glina (%)
0 – 15	A	6533	6,65	11,65	54,83	26,87
15 – 55	B_1	6534	0,00	5,14	55,33	39,53
55 – 90	B_2	6535	0,74	12,98	50,75	35,53
90 – 117	B_2/C	6536	52,20	1,50	45,65	0,64

3.3.1. Određivanje sadržaja organske tvari

Organska tvar u tlu potječe od biljnih i životinjskih ostataka. Sadržaj i količina organske tvari u tlu ovisi o klimatskim uvjetima i kemijsko-fizikalnim svojstvima tla. Određivanje sadržaja organske tvari u tlu vrši se selektivnim otapanjem pomoću vodikova peroksida (H_2O_2) (Slika 3.4.).



Slika 3. 4. Određivanje sadržaja organske tvari

3.3.2. Sorpcijski eksperiment

Sorpcijski eksperiment napravljen je na četiri porušena uzorka tla (engl. batch experiment) iz svakog horizonta kako bi na posljetku izradili sorpcijske izoterme, dobili vrijednosti sorpcijskih parametara te ih usporedili s vrijednostima CEC-a koji su rađeni u okviru diplomskog rada Majhen (2020) i teksturom tla preuzetog iz Ružičić et al., 2019.

Za potrebe ovog eksperimenta 1 g uzorka tla svakog horizonta stavljeno je u polipropilenske kivete od 50 ml te je dodano 45 ml 0,01 M $CaCl_2$ pomoću automatske pipete. Napravljena su tri ponavljanja za svaki uzorak tla, a kod dva uzorka, 6533 (horizont A) i 6535 (horizont B_2), dodani su i blankovi za provjeru. Kivete s uzorcima se ostave preko noći da odstoje. Idući korak je dodavanje multiotopine (Cu^{2+}, Cd^{2+} i Zn^{2+}), također s automatskim pipetama, u količini potrebnoj da se dobije željena koncentracija od 10, 20, 30, 40 i 50 mg/l te se nakon toga kivete stave 24 sata na tresilicu na sobnoj temperaturi kako bi se uspostavila ravnoteža krute i tekuće faze. Eksperiment je rađen uz korištenje multiotopine modre galice ($CuSO_4*5H_2O$), cinkovog sulfata ($ZnSO_4$) i kadmijeva klorida ($CdCl_2$) koja sadrži potencijalno toksične metale (Cu, Zn, Cd). Sljedeći dan nakon uspostavljanja ravnoteže kivete s uzorcima se stavljaju na centrifugu na 3600 okretaja u minuti u trajanju od 10 minuta kako bi se odvojila kruta od tekuće faze. Poslije centrifugiranja uzorci iz kiveta se filtriraju preko plavog filter papira u tikvice u koje se nadoda 0,01 M $CaCl_2$ do volumena od 50 ml (Slika 3.5.). Ti uzorci se premjeste u PVC bočice od 50 ml te se uskladište u hladnjaku.



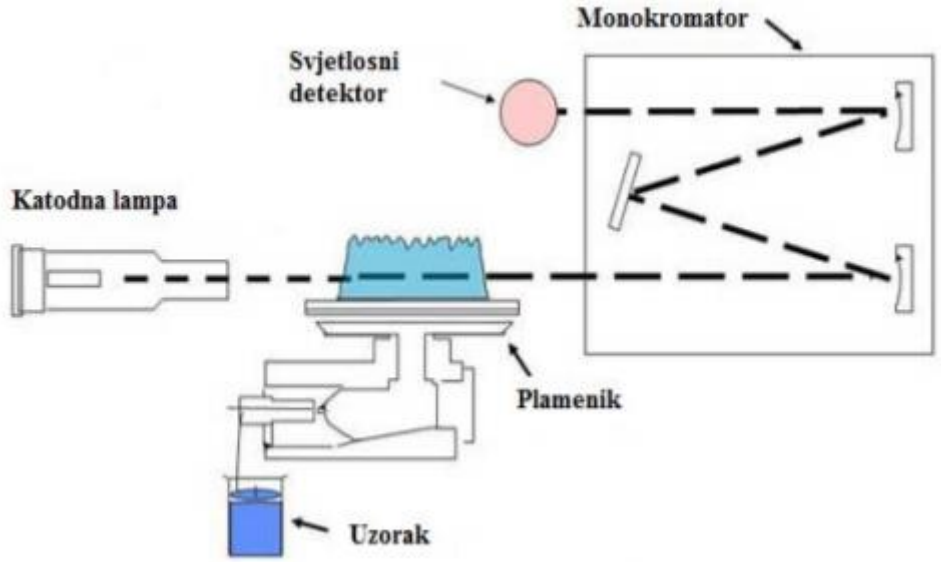
Slika 3.5. Procedura prilikom izvođenja eksperimenta sorpcije

Mjerenje početne (c_i) i završne koncentracije (c_{aqi}) potencijalno toksičnih metala (Cu^{2+}, Cd^{2+} i Zn^{2+}), kao i ravnotežna koncentracija (C_{aqi}), na svim uzorcima horizonata tla određuju su korištenjem atomsko-apsorpcijskog spektrometra (AAS) (Perkin Elmer AAnalyst 700 instrument). Količina teških metala sorbiranih u ovim uzorcima tla izračunava se prema jednadžbi (3-5). Sorpcijske izoterme za svaki metal u svakom horizontu tla kreiraju se iz odnosa metala odstranjenih iz otopine ($\bar{S}_i$) i početne koncentracije metala u otopini (c_i).

Iz izotermi se odredi koeficijent distribucije (K_f) i eksponent *a* prema jednadžbi (3-1). Na kraju je izračunat relativni sorpcijski kapacitet (RSC) prema jednadžbi (3-6) koji je također korišten za usporedbu kapaciteta sorpcije svih metala u uzorcima svakog horizonta.

3.3.3. Atomsko-apsorpcijska spektrometrija

Temelj atomsko-apsorpcijske spektrometrije je količina apsorbiranog elektromagnetskog zračenja koje je proporcionalno broju atoma analiziranog elementa. Uzorak koji se dobio nakon tresenja i centrifugiranja, raspršuje se, pomiješa sa zapaljivim plinovima te se zapali u plamenu čije temperature dosežu između 2050 do 2700 °C. Ovisno o elementu koji se analizira, mijenja se smjesa zapaljivih plinova. Za određivanje bakra, kadmija i cinka korištena je smjesa zraka i acetilena. Atomizirani uzorak (visok stupanj slobodnih atoma koji su u plinovitom stanju) obasjava se elektromagnetskim zračenjem određene valne duljine, karakteristične za analizirani element. Izvor zračenja predstavlja katodna lampa koja je šuplja i koja sadrži volframsku anodu i katodu izgrađenu od elementa koji se analizira. Zrake elektromagnetskog zračenja iz pobuđenih atoma u lampi prolaze kroz uzorak u plamenu. Atomi u uzorku apsorbiraju neke od zraka. Povećanjem broja atoma metala u uzorku povećava se i broj apsorbiranih zraka. Količina apsorbirane svjetlosti (apsorbanca) je proporcionalna broju atoma analiziranog elementa. Pojednostavljena shema atomsko-apsorpcijske spektrometrije prikazana je na Slici 3.6. Koncentracija elementa u uzorku određuje se iz kalibracijske krivulje koja se određuje analiziranjem uzorka poznate koncentracije mjerenog elementa.

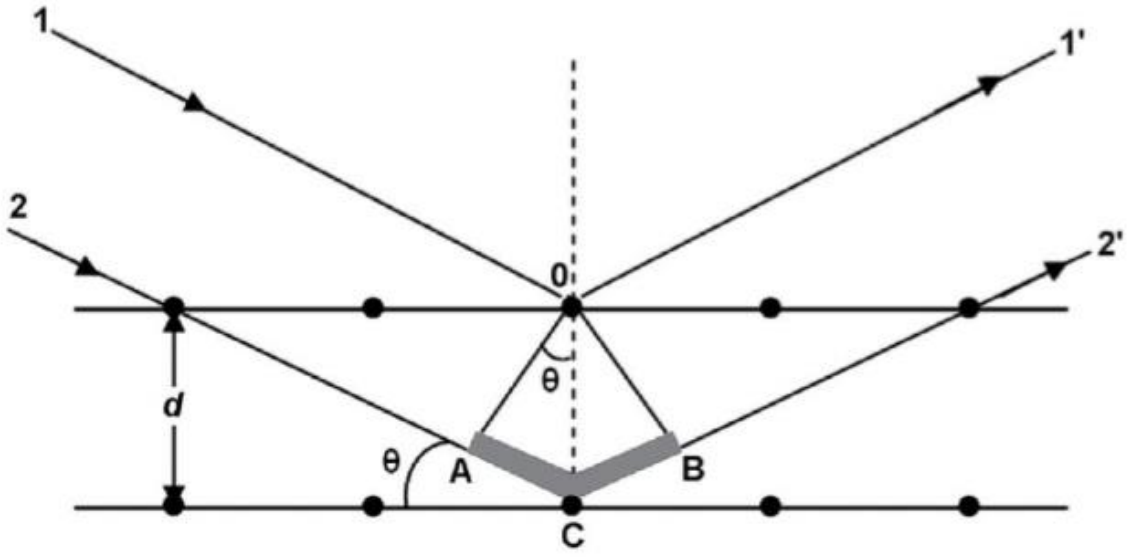


Slika 3.6. Pojednostavljena shema atomsko-apsorpcijske spektrometrije (modificirano prema Agilent's Chemical Analysis Group, 2011)

3.3.4. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD)

Analiza mineralnog sastava uzoraka tla izvšena je korištenjem metode rendgenske difrakcije na prahu (XRD). Ona je je nedestruktivna metoda identifikacije mineralnog sastava stijena ili tla te kristalne strukture krute tvari, a ujedno je i relativno jeftina te točna i precizna metoda. Rendgenska difrakcija temelji se na upotrebi i difrakciji rendgenskih zraka, tj. elektromagnetskih valova reda veličine 10-10 m (0,1 nm=1Å). Raspršenje rendgenskog zračenja zbiva se na elektronima atoma u kristalu, a ovisi o unutarnjem rasporedu atoma u kristalu i strukturi definiranoj geometrijskim parametrima i snazi raspršenja na svakom atomu (Kojić-Prodić i Molčanov, 2013). Međutim, u trodimenzionalnom kristalu doći će do pojave difrakcije samo kod određenih valnih duljina ili uz monokromatsko zračenje kod određenih orijentacija kristala prema upadnom snopu. Difrakcija rendgenskih zraka u trodimenzionalnoj rešetki kristala može se objasniti refleksijom zraka na skupovima mrežnih ravnina (Slovenec, 2011). Ako na skup mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom [d] pada snop paralelnih monokromatskih rendgenskih zraka pod kutom [θ], tada će zrake zbog svoje prodornosti prolaziti kroz kristal, ali će se jedan dio zraka reflektirati na mrežnim ravninama i to pod istim kutom, [θ] (Slika 3.7.)

(Slovenec, 2011). Prema tome dužine 0A i 0B predstavljaju okomice na zrake 1 i 2, a zraka 2 prijeđe dulji put od zrake 1 za AC + CB (Kojić-Prodić i Molčanov, 2013).



Slika 3.7. Braggov zakon (modificirano prema Kojić-Prodić i Molčanov, 2013)

Uz pomoć Philipsovog difraktometra 1710 s Bragg Brentano geometrijom, CuK_α zračenjem i grafitnim monokromatorom snimljene su difrakcijske slike. Jakost struje i njen napon za generiranje rendgenskih zraka iznosili su: I = 30 mA i U = 40 kV. Uzorak tla svakog horizonta prije obrade na rendgenu treba osušiti, usitniti ručno u tarioniku ili u ahatnom mlinu do čestica veličine praha te homogenizirati. Potom se uzorci izlažu monokromatskom zračenju pod različitim kutovima upada zraka na njihove površine. Uz zadovoljavanje Bragg-ovog zakona, mijenjanjem kuta upada zraka, dobivene su difrakcijske slike na kojima su vidljivi pikovi koji su karakteristični za pojedini mineral te se njihovom interpretacijom dobije uvid u mineraloški sastav uzoraka. Svaka kristalna tvar ima svoju karakterističnu difrakcijsku sliku praha i zbog toga je metoda rendgenske difrakcije na prahu najtočnija metoda identifikacije kristalnih tvari. Kod identifikacije, difrakcijska slika uzorka se uspoređuje s difrakcijskim slikama pojedinačnih standardnih uzoraka kristalnih tvari u programu Powder Diffraction File (PDF) (Slovenec, 2011).

Najprije su snimljene difrakcijske slike originalnih uzoraka (< 2 mm) svakog horizonta, a zatim su snimljene difrakcijske slike uzoraka nakon svakog pojedinog tretmana, točnije na neotopljenim ostacima. Prvi tretman je bio otapanje organske tvari sa 15%-tnim vodikovim peroksidom (H_2O_2), nakon kojeg je potrebno odrediti maseni udio organske tvati

i analizirati dobivenu difrakcijsku sliku. Na uzorku 3536 (horizont B_2/C) otapali su se karbonati u 5%-tnoj octenoj kiselini (HAc) zbog sumnje da ima veći sadržaj karbonata. Drugi tretman je bio otapanje Fe-oksihidroksida na netopivom ostatku uzoraka nakon otapanja organske tvari. Postupak selektivnog otapanja Fe-oksida i hidroksida radio se sa natrij citrat dihidratom, natrijevim bikarbonatom i natrijevim ditionitom. Ponovno se odredi maseni udio i analizira dobivena difrakcijska slika. Kako se pikovi pojedinih minerala preklapaju, za precizniju interpretaciju provedeni su dodatni tretmani nakon kojih su ponovno napravljene rendgenske snimke: otapanje u 18 % HCl 1:1, tretman žarenjem na 650 °C, otapanje u glicerolu i otapanje u etilen-glikolu.

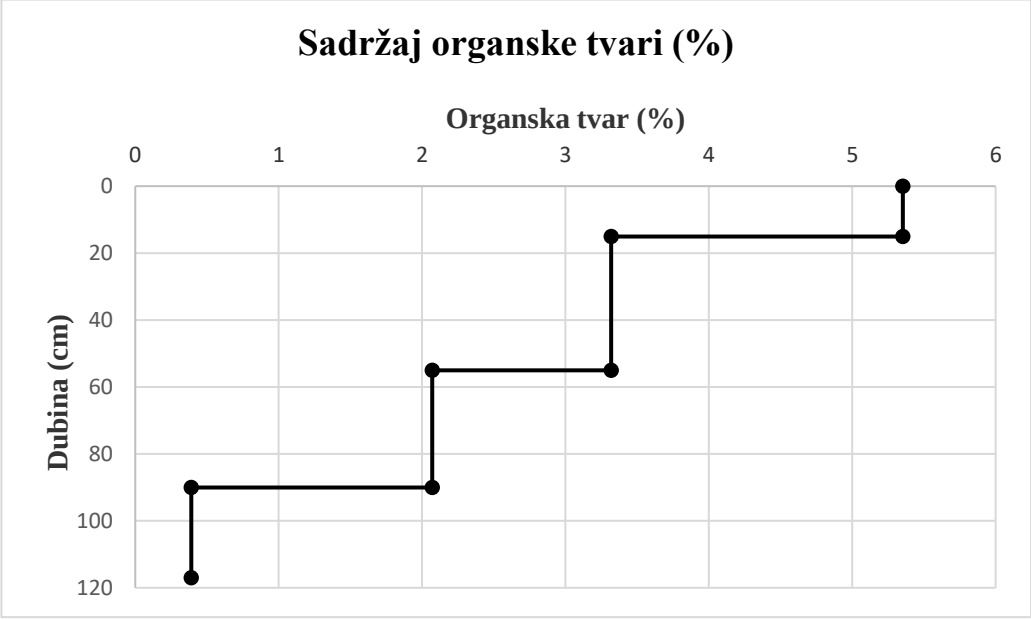
4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

4.1. Rezultati određivanja sadržaja organske tvari

Rezultati određivanja sadržaja organske tvari (%) u uzorcima tla na pojedinačnom horizontu tla prikazani su u Tablici 4.1. i na Slici 4.1. Može se vidjeti da je udio organske tvari u uzorcima tla relativno slab. Maksimalan udio organske tvari nalazi se na najplićem horizontu tla A (0 – 15 cm) i iznosi 5,35%, dok minimalan udio organske tvari se nalazi na najdubljem horizontu tla B_2/C (90 – 117 cm) i iznosi 0,39%. Porastom dubine generalno dolazi do pada vrijednosti sadržaja organske tvari.

Tablica 4.1. Raspodjela sadržaja organske tvari (%) na pedološkom profilu

Laboratorijski broj uzorka	Horizonti tla	Dubina uzorkovanja (cm)	Organska tvar (%)
6533	A	0 – 15	5,35
6534	B_1	15 – 55	3,32
6535	B_2	55 – 90	2,07
6536	B_2/C	90 – 117	0,39



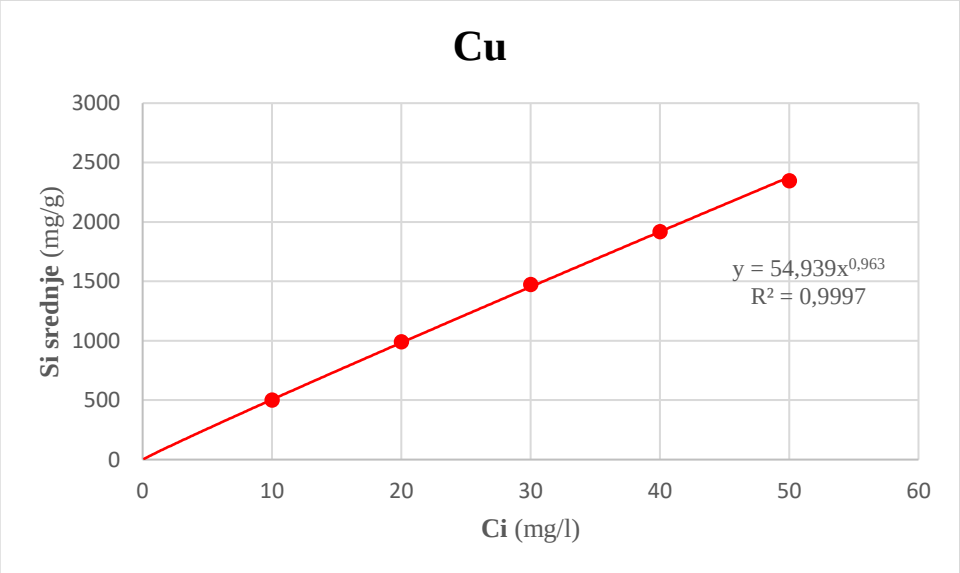
Slika 4. 1. Grafički prikaz distribucije sadržaja organske tvari (%) n pedološkom profilu

4.2. Rezultati sorpcijskog eksperimenta

U ovom poglavlju će biti prikazani i obrazloženi rezultati sorpcijskog eksperimenta za svaki potencijalno toksični metal (Cu, Cd i Zn) za pojedini horizont tla (A, B_1, B_2 i B_2/C). Iz dobivenih sorpcijskih izotermi, Freundlichovih nelinearnih izotermi, mogu se očitati koeficijent distribucije (K_f), eksponent *a* te koeficijenti korelacije (R^2). Koeficijent distribucije (K_f) je indikator kapaciteta sorpcije dok eksponent *a* označava mjeru intenziteta sorpcije. Što je veći eksponent *a*, to je i sorpcija veća.

4.2.1. Bakar (Cu)

Graf nelinearne Freundlichove izoterme za Cu za najplići horizont A (0 – 15 cm) prikazan je na Slici 4.2. Iz grafa se može iščitati da koeficijent distribucije (K_f) iznosi 54,939 l/g te da eksponent *a* iznosi 0,963. Vidljivo je da koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9997.

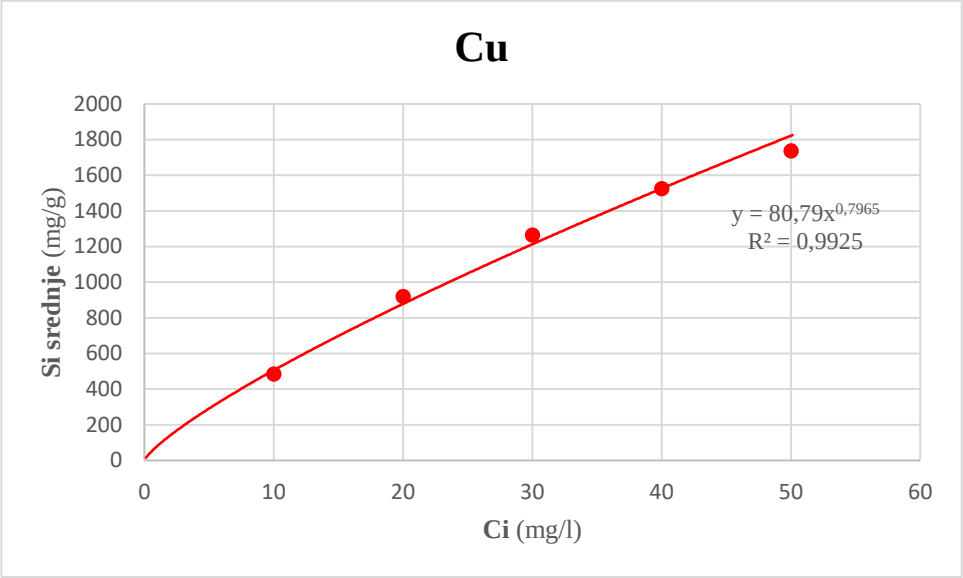


Slika 4. 2. Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za A horizont

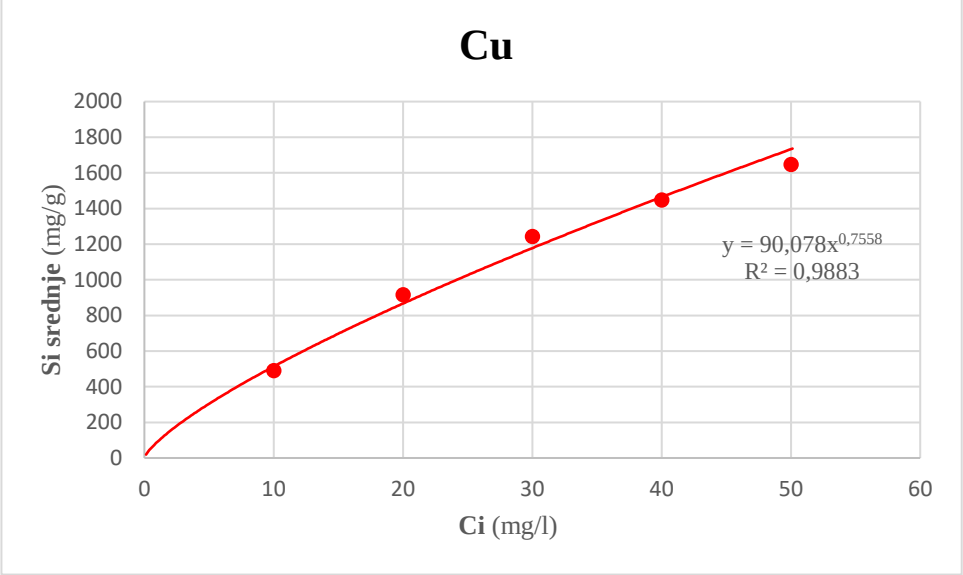
Na slici 4.3. prikazan je graf nelinearne Freundlichove izoterme za Cu na horizontu B_1 (15 – 55 cm). Na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 80,79 l/g te da eksponent *a* iznosi 0,7965. Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9925.

Na slici 4.4. prikazan je graf nelinearne Freundlichove izoterme za Cu na za horizontu B_2 (55 – 90 cm). Može se iščitati da koeficijent distribucije (K_f) iznosi 90,078 l/g

te da eksponent *a* iznosi 0,7558. Uz koeficijent distribucije (K_f) i eksponent *a* na slici se može vidjeti da koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9883.

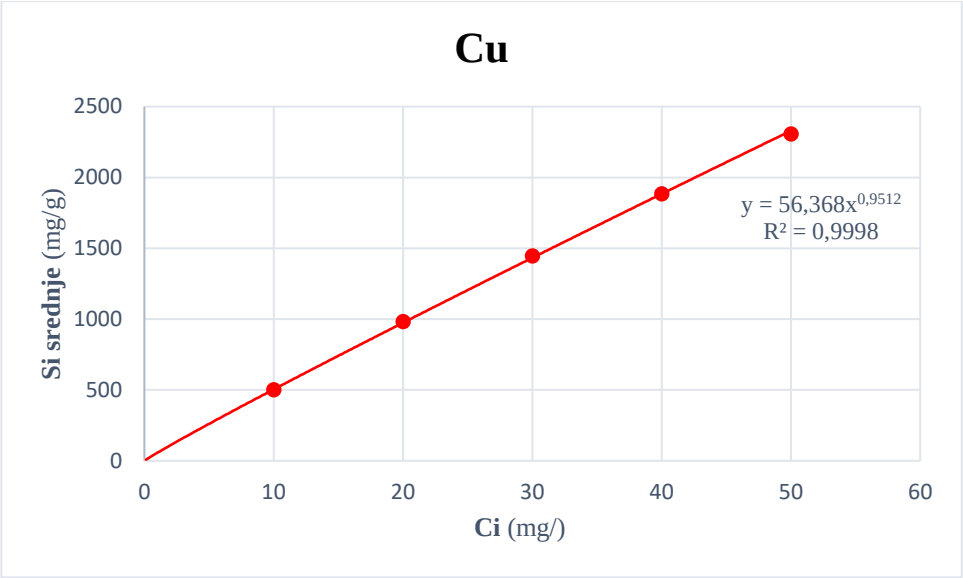


Slika 4.3. Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za B_1 horizont



Slika 4.4. Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za B_2 horizont

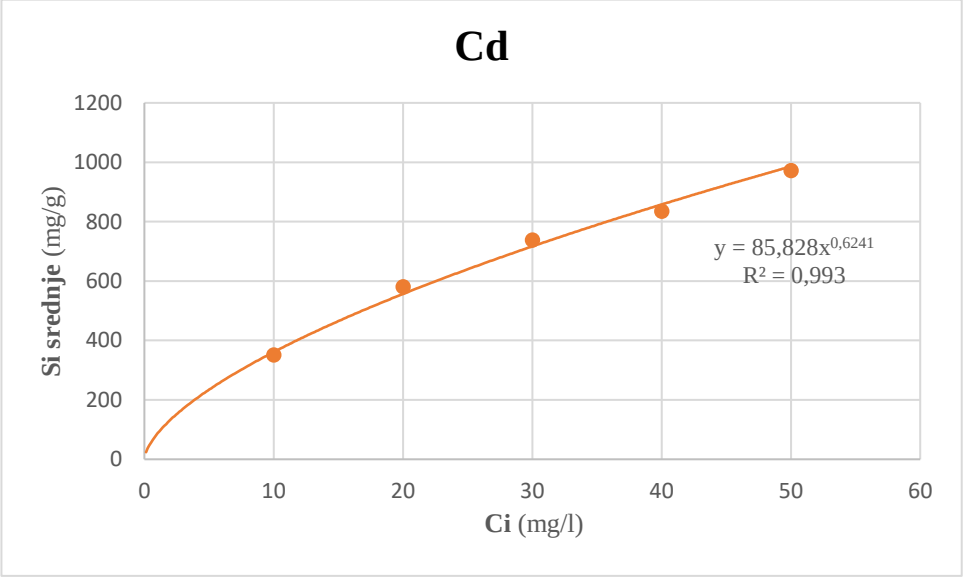
Graf nelinearne Freundlichove izoterme za Cu za najdublji horizont B_2/C (90 – 117 cm) prikazan je na Slici 4.5. Iz grafa se može iščitati da koeficijent distribucije (K_f) iznosi 56,368 l/g te da eksponent *a* iznosi 0,9512. Vidljivo je da koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9998.



Slika 4.5. Krivulja Freundlichove izoterme za B_2/C horizont

4.2.2. Kadmij (Cd)

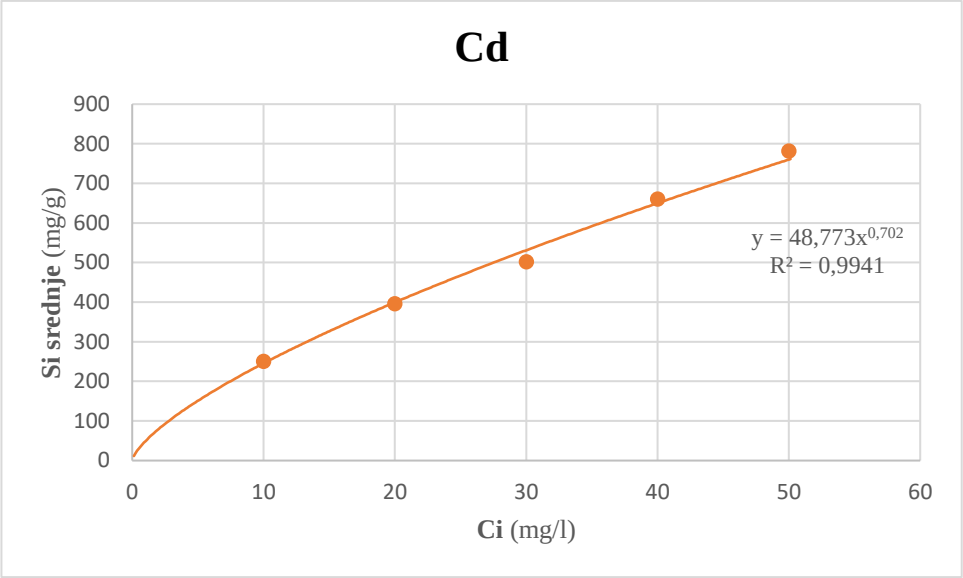
Graf nelinearne Freundlichove izoterme za Cd za najplići horizont A (0 – 15 cm) prikazan je na Slici 4.6. Iz grafa se može iščitati da koeficijent distribucije (K_f) iznosi 85,828 l/g te da eksponent *a* iznosi 0,6241. Vidljivo je da koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,993.



Slika 4.6. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za A horizont

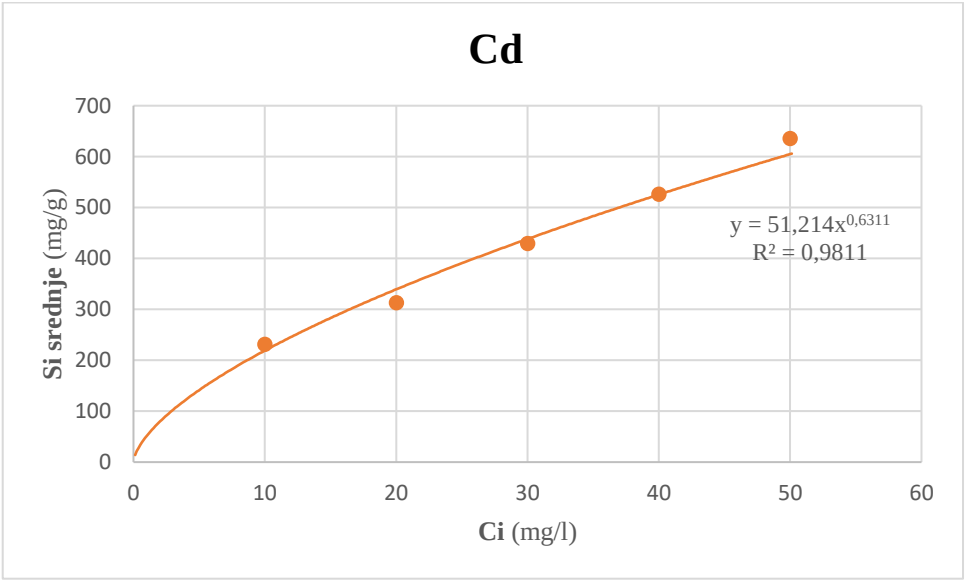
Na slici 4.7. prikazan je graf nelinearne Freundlichove izoterme za Cd na za horizontu B_1 (15 – 55 cm). Može se iščitati da koeficijent distribucije (K_f) iznosi 48,773 l/g

te da eksponent *a* iznosi 0,702. Uz koeficijent distribucije (K_f) i eksponent *a* na slici se može vidjeti da koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9941.



Slika 4.7. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za B_1 horizont

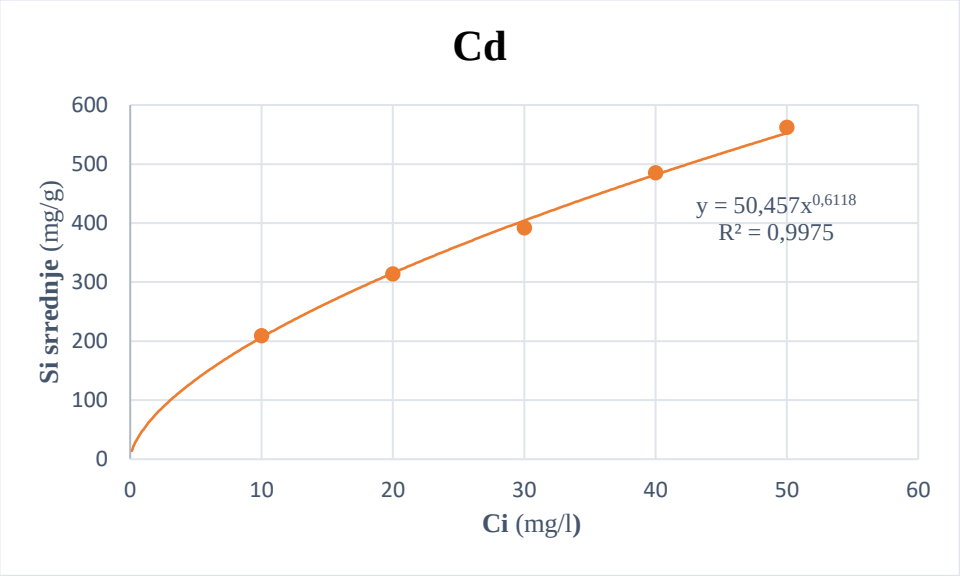
Na slici 4.8. prikazan je graf nelinearne Freundlichove izoterme za Cd na horizontu B_2 (55 – 90 cm). Na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 51,214 l/g te da eksponent *a* iznosi 0,6311. Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9811.



Slika 4.8. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za B_2 horizont

Graf nelinearne Freundlichove izoterme za Cd za najdublji horizont B_2/C (90 – 117 cm) prikazan je na Slici 4.9. Iz grafa se može iščitati da koeficijent distribucije (K_f) iznosi

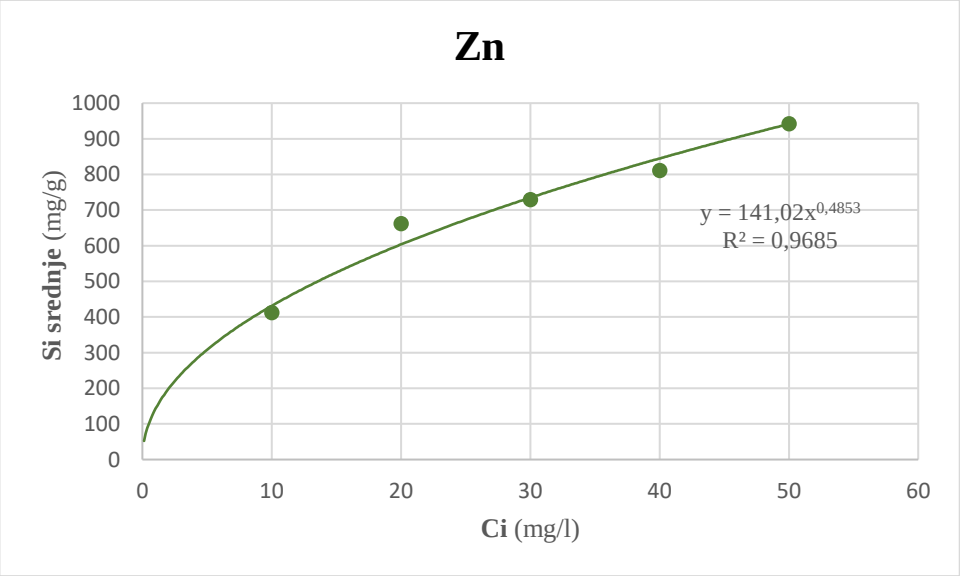
50,457 l/g te da eksponent *a* iznosi 0,6118. Vidljivo je da koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9975.



Slika 4.9. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za B_2/C horizont

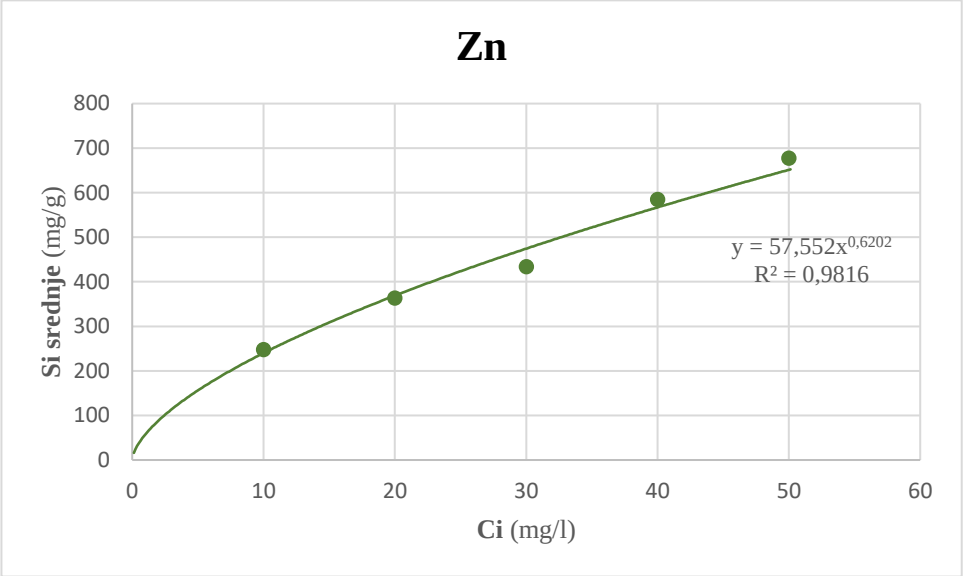
4.2.3. Cink (Zn)

Graf nelinearne Freundlichove izoterme za Zn za najplići horizont A (0 – 15 cm) prikazan je na Slici 4.10. Iz grafa se može iščitati da koeficijent distribucije (K_f) iznosi 141,02 l/g te da eksponent *a* iznosi 0,4853. Vidljivo je da koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9685.



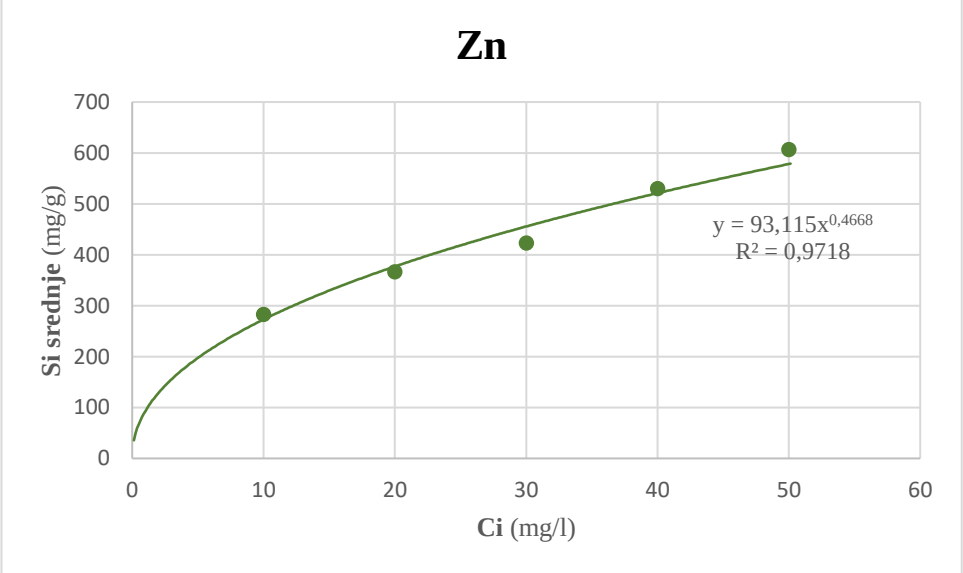
Slika 4.10. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za A horizont

Na slici 4.11. prikazan je graf nelinearne Freundlichove izoterme za Zn na horizontu B_1 (15 – 55 cm). Na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 57,552 l/g te da eksponent *a* iznosi 0,6202. Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9816.



Slika 4.11. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za B_1 horizont

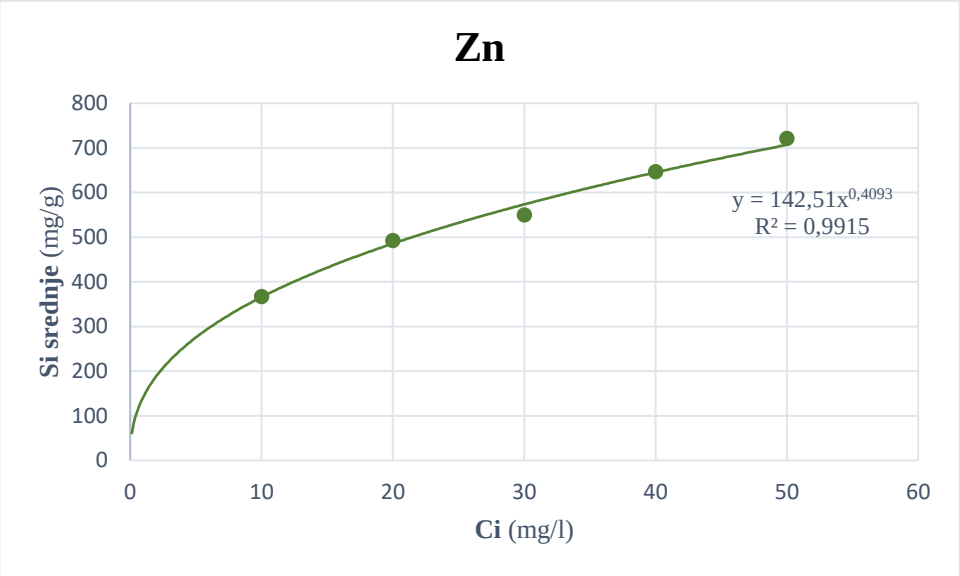
Na slici 4.12. prikazan je graf nelinearne Freundlichove izoterme za Zn na za horizontu B_2 (55 – 90 cm). Može se iščitati da koeficijent distribucije (K_f) iznosi 93,115 l/g te da eksponent *a* iznosi 0,4668. Uz koeficijent distribucije (K_f) i eksponent *a* na slici se može vidjeti da koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9718.



Slika 4.12. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za B_2 horizont

Graf nelinearne Freundlichove izoterme za Zn za najdublji horizont B_2/C (90 – 117 cm) prikazan je na Slici 4.13. Iz grafa se može iščitati da koeficijent distribucije (K_f) iznosi

142,51 l/g te da eksponent *a* iznosi 0,4093. Vidljivo je da koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9915.



Slika 4.13. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn B_2/C horizont

4.3. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu

Sva četiri uzorka horizonata tla s područja istraživanja analizirani su primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD) u svrhu određivanja mineralnog sastava. Analiza je najprije provedena na originalnim uzorcima tla. Dobivene difrakcijske slike tih originala koje su prethodno obrađene i analizirane su prikazane u Prilogu 1. U svrhu određivanja što preciznijih rezultata, odnosno određivanja što točnijeg mineralnog sastava dodatno su provedeni prethodno nabrojani tretmani u poglavlju 3.3.3. Difrakcijske slike dobivene nakon tih tretmana prikazane su u Prilozima 2 i 3. Rezultati ovih analiza pokazuju kako se mineralni sastav uzoraka tla međusobno neznatno razlikuje cijelom dubinom profila (Tablica 4.3.). Najveća razlika je što najdublji horizont B_2/C (uzorak 6536) u odnosu na ostale horizonte sadrži veći postotak karbonata, osobito dolomita. Horizonti B_1 (uzorak 6534) i B_2 (uzorak 6535) nemaju uopće karbonata dok se u A horizontu (uzorak 6533) može naći nešto manje od 5% dolomita. Neki od utvrđenih minerala se pojavljuju konstantno u svim horizontima tla dok se neki pojavljuju samo na određenim horizontima tla (kao npr. amfibol u B_1 horizontu). Tako su u uzorcima utvrđeni kalcit (Cal), dolomit (Dol), kvarc (Qtz), amfibol (Amf), plagioklas (Pl), kalijev feldspat (Kfs), tinjčasti minerali (T), kaolinit (Kln) i klorit

(Chl) te amorfna tvar (AT). Za neke minerale postoje indicije da su sadržani u određenim uzorcima tla poput 14 Å filosilikata (smektit ili vermikulit, odnosno svi osim klorita) te miješanoslojnih filosilikata (MM) ili nepravilno interstratificiranih minerala (NIM). Njihova prisutnost nije sa sigurnošću utvrđena zbog preklapanja difrakcijskih linija ili zbog malog udjela te su oni označeni sa znakom upitnika.

Tablica 4.2. Mineralni sastav uzoraka

Uzorak	**Cal**	**Dol**	**Qtz**	**Amf**	**Pl**	**Kfs**	**T**	**Kln**	**Chl**	**14 Å**	**MM/NIM**	**AT**
6533	-	<5	29	?	+/++	+	+++	+	+++	?	-	+
6534	-	-	25	+	+	?	+++	+	++/+++	?	?	+
6535	?	-	30	-	+/++	?	+++	?	++/+++	-	?	+
6536	35		18	-	+	?	++	-	++	-	?	+
	<5	≥30										

\+ mali udio

++ znatan udio

+++ dominantan udio

? nije sa sigurnošću utvrđen (zbog preklapanja difrakcijskih linija ili zbog malog udjela)

Legenda:

Cal – kalcit; **Dol** – dolomit; **Qtz** – kvarc; **Amf** – amfibol; **Pl**- plagioklas; **Kfs** – kalijev feldspat; **T** – tinjčasti minerali; **Kln** – kaolinit; **Chl** – klorit; **14 Å** - filosilikati (ne uključujući klorit); **MM/NIM** - mješanoslojni/nepravilno interstratificirani minerali; **AT** – amorfna tvar

5. DISKUSIJA

5.1. Bakar (Cu)

U svim horizontima tla koeficijent distribucije (*Kf*) za bakar je u rasponu od 54,94 do 90,08 l/g dok koeficijent determinacije (R^2) ima vrijednosti iznad 0,9883. Ujedno bakar ima i najveći koeficijent determinacije (R^2) od svih analiziranih elemenata koji iznosi 0,9998 te eksponent *a* koji iznosi 0,96. Također, relativni sorpcijski kapacitet (*RSC*) je najveći kod bakra u odnosu na druge analizirane elemente, pogotovo u najplićem (A) i najdubljem horizontu (B_2/C). Vrijednosti *RSC*-a i eksponenta *a* su u podudarnosti kod bakra (Tablica 5.1.).

Tablica 5.1. Vrijednosti dobivene eksperimentom sorpcije

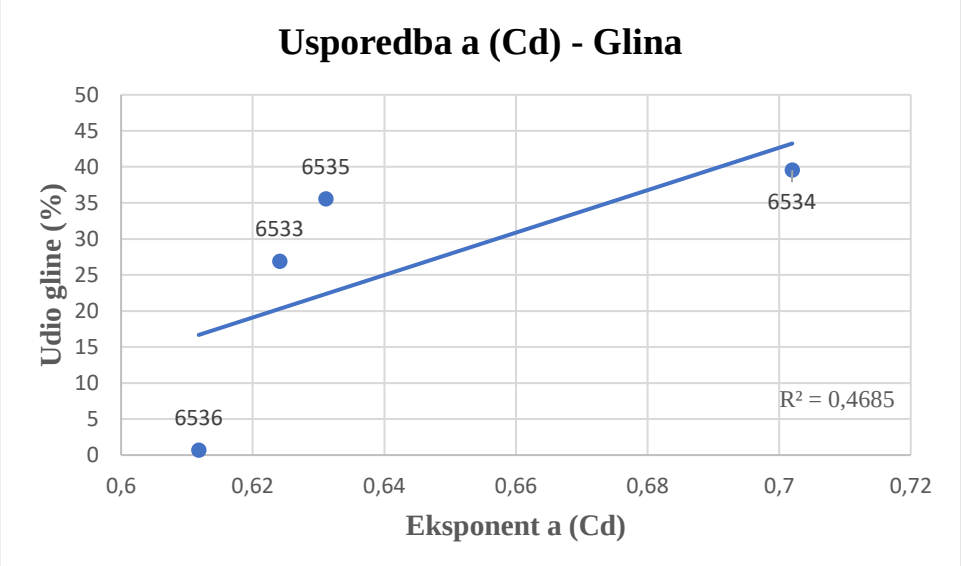
Element	Horizont tla	Freundlich-ove vrijednosti			RSC (%)
		a	Kf (l/g)	R^2	
Cu	A	0,96	54,94	0,9997	97,43
	B_1	0,80	80,79	0,9925	83,85
	B_2	0,76	90,08	0,9883	82,13
	B_2/C	0,95	56,37	0,9998	96,21
Cd	A	0,62	85,83	0,9930	51,60
	B_1	0,70	48,77	0,9941	37,50
	B_2	0,63	51,21	0,9811	31,55
	B_2/C	0,61	50,46	0,9975	29,20
Zn	A	0,49	141,02	0,9685	55,10
	B_1	0,62	57,55	0,9816	34,25
	B_2	0,47	93,12	0,9718	34,45
	B_2/C	0,41	142,51	0,9915	44,12

Efekt sorpcije potencijalno toksičnih elemenata pod utjecajem je kapaciteta kationske zamjene (CEC), pH tla, redoks potencijala, sadržaja glinovite komponente, tipa minerala glina, sadržaja organske tvari, željezno manganskih oksida i karbonata (McLean & Bledsoe, 1992; Bradl, 2004). Horizonti tla koji imaju veliku vrijednost sorpcije bakra dobro korelira s prisutnošću organske materije, vrijednostima CEC-a, Mn i Fe oksida, zamjenjivih kationa (Ca i Mg) te udjelu minerala glina (vermikulita) (Vega et al., 2008).

5.2. Kadmij (Cd)

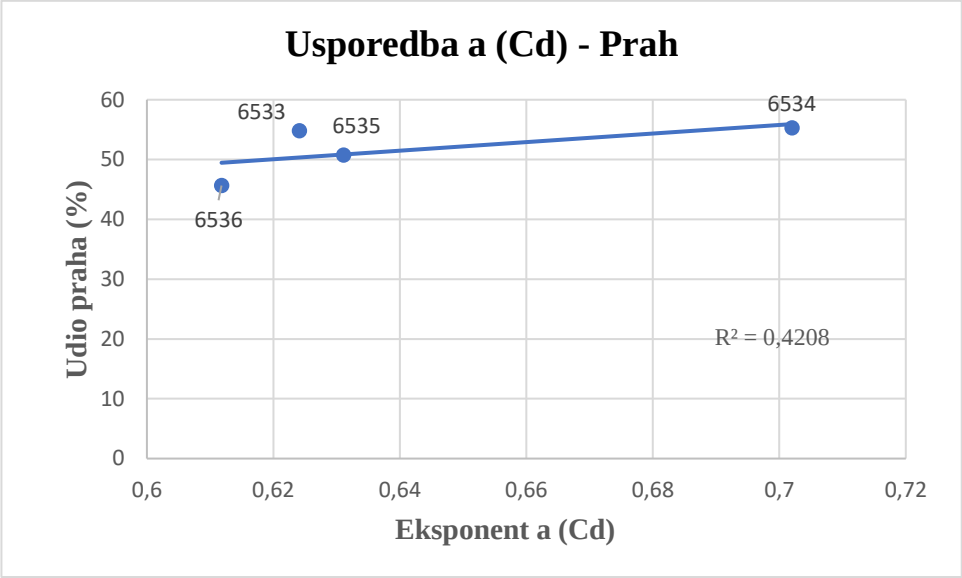
Freundlichov koeficijent distribucije (K_f) za kadmij na svim horizontima varira od 48,77 do 85,83 l/g. Koeficijent determinacije (R^2) pokazuje vrijednosti iznad 0,9811. Kadmij ima niži relativni sorpcijski kapacitet (*RSC*) u odnosu na bakar, a najvišu vrijednost ima u najplićem horizontu A i iznosi 51,60%. Eksponent *a*, odnodno mjera intenziteta sorpcije je najveća na B_1 horizontu (Tablica 5.1.). Uz prisutnosti drugih metala, kadmij ima manja kompetencijska svojstva za sorpciju (Vega et al., 2008). Kadmij pokazuje tendenciju da migrira u niže horizonte tla koji imaju niži sadržaj organske tvari (Dere et al.,2006). Sorpcija kadmija ovisi o pH tla, zamjenjivim kationima te prisutnošću drugih kationa (Elliott & Denneny, 1982).

Usporedbom podataka eksponenta *a* (Cd) i sadržaja gline po horizontima tla dobiven je determinacijski koeficijent (R^2) od 0,4685 (Slika 5.1.). Može se vidjeti da rastom udia gline raste i eksponent *a*.



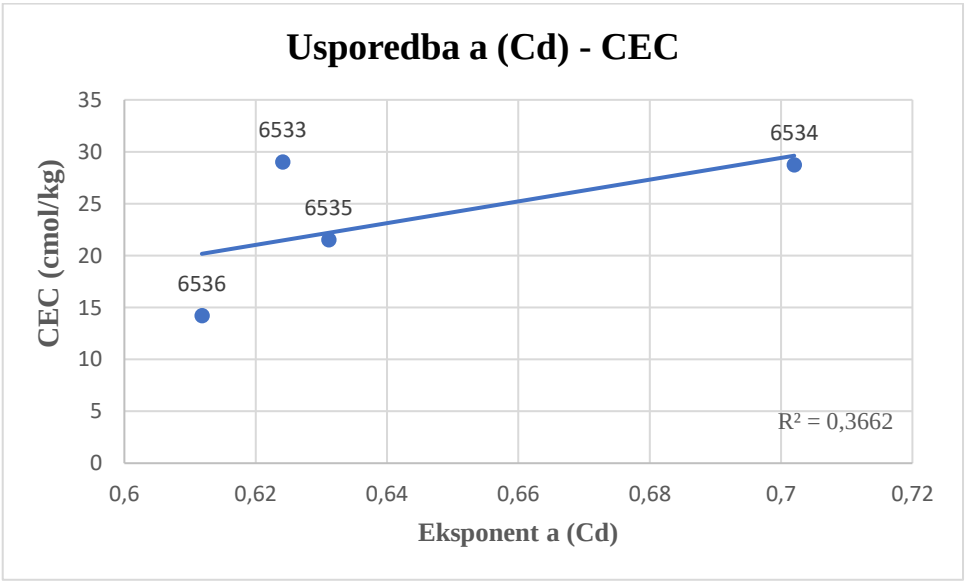
Slika 5.1. Odnos eksponenta a i gline za Cd

Usporedbom podataka eksponenta *a* (Cd) i sadržaja praha po horizontima tla dobiven je determinacijski koeficijent (R^2) od 0,4208 (Slika 5.2.). Rastom udia praha eksponent *a* minimalno se povećava.



Slika 5.2. Odnos eksponenta a i praha za Cd

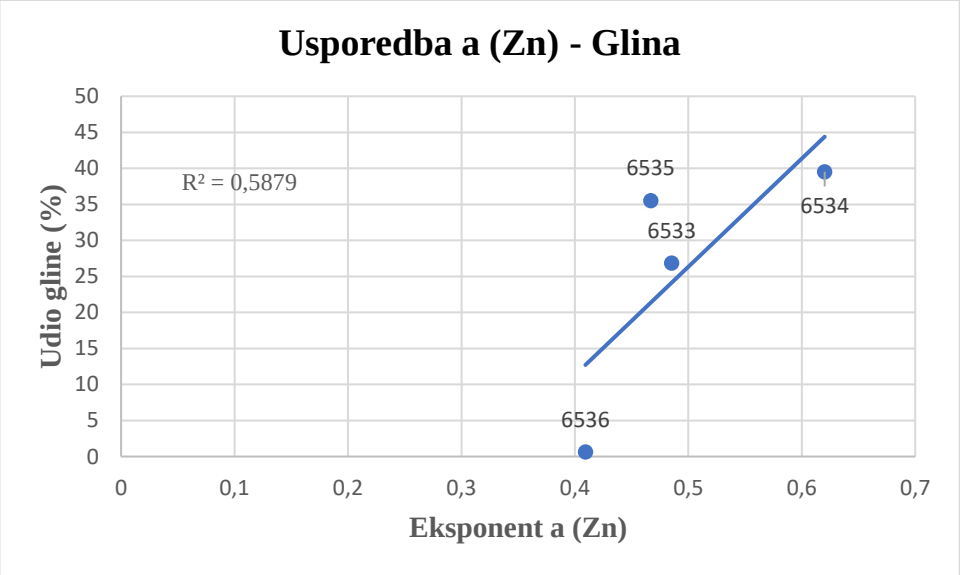
Usporedbom podataka eksponenta *a* (Cd) i CEC-a po horizontima tla dobiven je determinacijski koeficijent (R^2) od 0,3662 (Slika 5.3.). Tla s većim vrijednostima CEC-a imaju veću sposobnost zadržavanja kadmija (Hooda & Alloway, 1998). To je i ovdje slučaj je kadmij ima najveći kapacitet sorpcije u najplićem A horizontu koji ujedno ima i najveći CEC.



Slika 5.3. Odnos eksponenta a i CEC-a za Cd

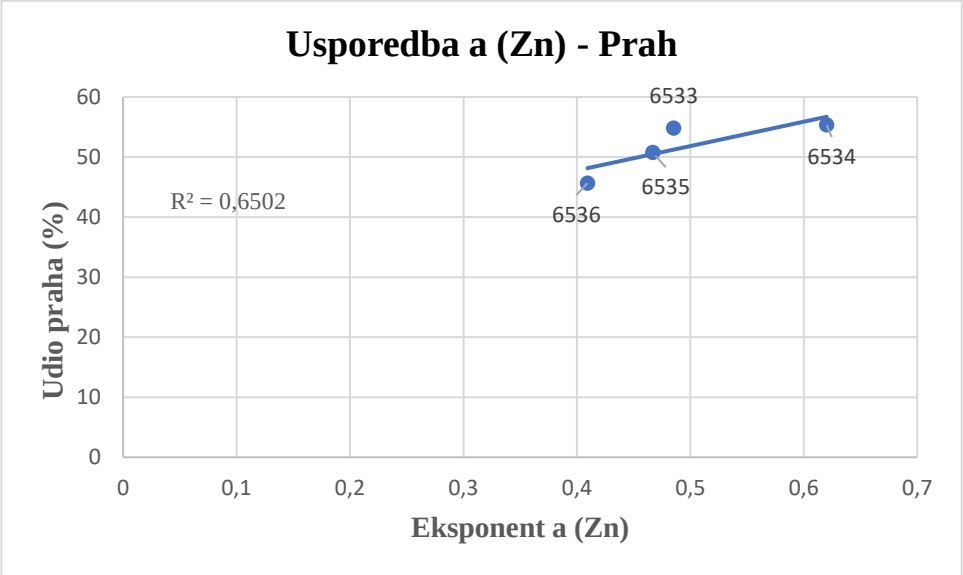
5.3. Cink (Zn)

U Tablici 5.1. može se vidjeti da vrijednosti koeficijenta distribucije (K_f) za cink u svim horizontima tla su u rasponu od 57,55 do 142,51 l/g. Vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) su iznad 0,9718. Relativni sorpcijski kapacitet (*RSC*) varira od 34,25% do 55,10%. *RSC*-a je najveći na najplićem horizonzu tla A kao i kod podataka za bakar i kadmij. Najmanje konkurentan u ovom eksperimentu je cink jer je njegov determinacijski koeficijent (R^2) najmanji u odnosu na Cu i Cd. Eksponent *a* kao i kod kadmija daje najveću vrijednost na B_1 horizontu. Usporedbom podataka eksponenta *a* (Zn) i gline po horizontima tla dobiven je determinacijski koeficijent (R^2) od 0,5879 (Slika 5.4.). Može se vidjeti da rast eksponenta *a* je praćen rastom udia gline.



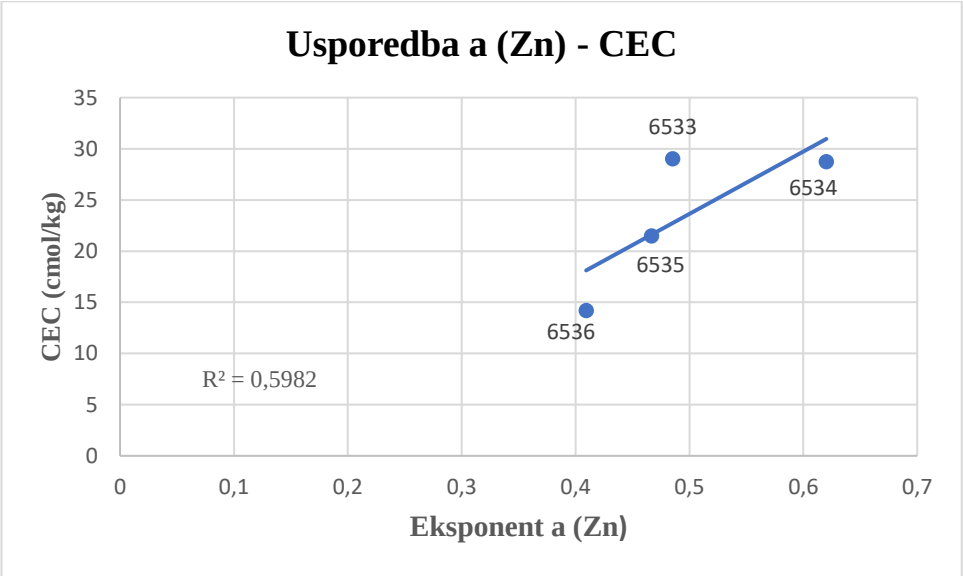
Slika 5.4. Odnos eksponenta a i gline za Zn

Usporedbom podataka eksponenta *a* (Zn) i praha po horizontima tla dobiven je determinacijski koeficijent (R^2) od 0,6502 (Slika 5.5.). Rastom udia praha raste i vrijednost eksponenta *a*.



Slika 5.5. Odnos eksponenta a i praha za Zn

Usporedbom podataka eksponenta *a* (Zn) i CEC-a po horizontima tla dobiven je determinacijski koeficijent (R^2) od 0,5982 (Slika 5.6.). Kao i kadmija vrijednosti eksponenta a se povećavaju s vrijednostima CEC-a.



Slika 5.6. Odnos eksponenta a i CEC-a za Zn

Srednja vrijednost relativnog sorpcijskog kapaciteta (*RSC*) na svim horizontima tla po proučavanom elementu (Cu, Cd, Zn) daje vrijednosti od 89,91% za Cu, 41,98% za Zn i 37,46% za Cd. Ovo pokazuje da bakar ima najveću sposobnost vezanja za tlo odnosno kapacitet sorpcije. Po pojedinačnom horizontu *RSC* ima najveću vrijednost na najplićem horizontu od 68,04%, zatim ga slijede horizonti B_2/C i B_1 te najmanju vrijednost od 49,38% na horizontu B_2. Kapacitet sorpcije Cu i Zn generalno pada s dubinom, međutim na najdubljem horizontu opet raste, za razliku od Cd kod kojeg kapacitet s dubinom opada i u najdubljem horizontu ne raste. Srednja vrijednost mjere intenziteta sorpcije (eksponent *a*) daje najveću vrijednost za bakar i to 0,87, za kadmij 0,54 te za cink daje vrijednost od 0,5 što čini niz Cu > Cd > Zn. Za razliku od bakra, kadmij i cink se ponašaju relativno slično na cijelom profilu tla. Tla mogu biti vrlo dobri sorbensi te tvoriti vrlo važne barijere za potencijalno toksične metale. Najbolja je sorpcija u horizontu A koji sadrži 54,83% praha i 26,87% gline te najveći, ali vrlo mali udio organske tvari od 5,35%. Tome pogoduje i mineralni sastav profila tla jer rezultati rendgenske difrakcije pokazuju da u najplićem A horizontu prevladavaju kloriti i kaoliniti, ali i tinjčasti minerali.

6. ZAKLJUČAK

Sorpcijski eksperimenti koji su napravljeni za ovo istraživanje vrijedne su metode za određivanje sorpcijskih parametara tla pomoću Freundlichovih (ne)linearnih izotermi. Ovi parametri omogućuju izračun sorpcijskog kapaciteta istraživanog tla, te određivanje moguće mobilnosti potencijalno toksičnih metala prema podzemnim vodama. U ovom istraživanju su potencijalno toksični metali bili bakar (Cu), kadmij (Cd) i cink (Zn).

Lokacija istraživanog profila eutrično smeđeg tla nalazi se unutar vodocrpilišta Velika Gorica koji je dio otvorenog zagrebačkog vodonosnika. Ukoliko dođe do onečišćenja s potencijalno toksičnim metalima bakar će imati veću tendenciju vezivanja za čestice tla za razliku od kadmija i cinka. Najplići horizont A ima najbolji kapacitet sorpcije u odnosu na ostale horizonte. Sorpcija je najveća u horizontima s većim udjelom sitnijih čestica poput praha i gline, s većim kapacitetom kationske izmjene te s većim udijelom organske tvari što je u skladu s fizikalno kemijskim i mineralnim karakteristikama istraživanog tla. Ovim radom potvrdilo se da je intenzitet sorpcije najviše povezan sa sitnim česticama veličine praha.

Jedan od glavnih ciljeva sorpcijskih procesa u današnje vrijeme je njihova primjena u postupcima pročišćavanja voda, a posebno vode za piće zbog toga što su brzi, jeftini i ekološki prihvatljivi. U ovom slučaju horizont A predstavlja barijeru, zbog sorpcije koja je jako dobro izražena u horizontu što doprinosi zaštiti vode na istraživanom području.

7. POPIS LITERATURE

Bačani, A., Posavec, K. (2009): Elaborat zaštitnih zona vodocrpilišta Velika Gorica. Fond stručnih dokumenata Zagrebačke županije. Str. 3-10.

Balaž, B.I. (2018): Geokemijske i mineraloške karakteristike tla s područja vodocrpilišta Petruševec, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Zagreb, 61 str.

Balintova, M., Demcak, S., Pagacova, B. (2016): A study of sorption heavy metals by natural organic sorbents, International Journal of Energy and Environment, 10, 189-194 str.

Basch, O. (1981): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. List Ivanić Grad, L33-81, Savezni geološki zavod, Beograd.

Blašković, I., Dragičević, I. (1989): Studija prostornog rasporeda i geometrije sedimentnih tijela i njihov utjecaj na hidrogeološke odnose na području lijeve i desne obale Save od Bregane do Rugvice. RGN fakultet, Zagreb (neobjavljeno).

Borovčak, T. (2016): Utjecaj poljoprivrednih površina na nesaturiranu zonu vodocrpilišta Velika Gorica, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 62 str.

Dere, C., Lamy, I., Van Oort, F., Baize, D., Cornu, S. (2006): Trace metal inputs reconstitution and migration assessment in a sandy Luvisol after 100 years of massive irrigation with raw wastewaters. Comptes Rendus Géoscience, vol 338, 565-573 str.

Elliot, H.A., Denneny, D.M. (1982): Soil adsorption of cadmium from solutions containing organic ligands. Journal of Environmental Quality, 11, 658-663 str.

Freundlich, H. (1909) Kapillarchemie, Academishe Bibliotek, Leipzig.

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

Huljek, L. (2018): Karta specifične ranjivosti na glavne izvore dušikovih spojeva na području zagrebačkog vodonosnika, diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 50 str.

Husnjak, S. (2014): Sistematika tala Hrvatske. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Hrvatska sveučilišna naklada. Zagreb, 373 str.

Jašaragić-Rako, T. (2015): Sorpcija potencijalno toksičnih elemenata u tlu, diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 34 str.

Karačić, I. (2016): Sorpcija febantela na prirodno tlo i sedimente, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 67 str.

Kojić-Prodić, B., Molčanov, K. (2013): Stogodišnjica rendgenske kristalografije, Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske, 62(7-8), str. 247-260.

Kwon, J.S., Yun, S.T., Lee, J.H., Kim, S.O., Jo, H.Y. (2010): Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic(III) from aqueous solutions using scoria: Kinetics and equilibria of sorption, Journal of Hazardous Materials, 174, 307-313 str.

Lakherwal, D. (2014): Adsorption of Heavy Metals: A Review. International Journal of Environmental Research and Development, 4(1), 41-48 str.

Lofti, M., Djoudi,. Dider, R., Abdelkrim B. (2009): Batch studies for the investigation of the sorption of the hevy metals Pb2+ and Zn2+ onto Amizour sil (Algeria). Geoderma, 154, str. 30-35

Macan, J., Dolar, D., Brnardić, I. (2015): Fizikalna kemija-Laboratorijske vježbe, Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, str. 44-49.

Majhen, Lj. (2020): Geokemijske karakteristike tla s područja pedološke jame Velika Gorica, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Zagreb

McGrath, S.P., Sanders, J.R., Shalaby, M.H. (1988): The effects of soil organic matter levels on soil solution concentrations and extractabilities of manganese, zinc and copper, Geoderma, 42(2), 177-188 str.

McLean, J.E., Bledose, B. E. (1992): "Behavior of Metals in Soils," EPA Ground Water Issue, EPA 540-S-92—018, 25 str.

Romić, M. (2002): Sadržaj, oblici i preraspodjela imisije teških metala u poljoprivrednim tlima šireg područja Zagreba, doktorska disertacija, Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 219 str.

Ružičić, S. (2013): Model tranporta potencijalno toksičnih elemenata kroz nesaturiranu zonu na području regionalnoga vodocrpilišta Kosnica, doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str. 15

Ružičić, S. (2020): Sorption of Metal Ions on Soils, Batch Experiments. Encyclopedia of Water: Science, Technology, and Society, edited by Patricia A. Maurice. JohnWiley & Sons, Inc. In press

Ružičić, S., Kovač, Z., Perković D., Bačani L., Majhen Lj. (2019): The Relationship between the Physicochemical Properties and Permeability of the Fluvisols and Eutric Cambisols in the Zagreb Aquifer, Croatia, Geosciences, 9 (10), 1-19.

Ružičić, S., Mileusnić, M., Posavec, K., Nakić, Z., Durn, G., Filipović, V. (2016): Water flow and solute transport model of potentially toxic elements through unsaturated zone at regional wellfield Kosnica, Hydrological Processes, John Wiley & Sons Ltd, 4113-4124 str.

Ružičić, S., Rako, T.J. (2017): Multielement sorption of cadmuim, zinc, copper and lead onto a Fluvisol profile at the Stara Loza site, Croatia, Int. J. Environment and Pollution, Vol. 62, No. 1, 63 – 73 str.

Škvorc, N. (2019): Laboratorijsko određivanje sorpcije potencijalno toksičnih metala u tlu, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 30 str.

Sipos, P. (2009) Single element and competitive sorption of cooper, zinc and lead onto a Luvisol profile. Central European Journal of Geosciences, 1(4), str. 404 – 415

Slovenec, D. (2011): Opća mineralogija. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Rudarsko-geološkonaftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu. str. 225-250.

Vega, F.A., Covelo, E.F., Andrade, M.L. (2008): A verstile parameter for comparing the cpacities of soif for sorption and retention of heavy metals dumped individually or tohether: Results for cadmium, copper and lead in twenty soil horizons. Journal of Colloid and Interface Science, 327, 275-286 str.

Velić, J., Durn, G. (1993): Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases during Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia. Geologia Croatica, vol. 46, no. 1, str. 71-90

Xiong, X., Stagnitti, F., Turoczy, N., Allinson, G., Li, P., Nieber, J., Steenhuis, T.S., Parlange, J.Y., LeBlanc, M., Ziogas, A.K., Ferreira, A.J.D. and Keizer, J.J. (2005) 'Competitive sorption of metals in water repellent soils: Implications for irrigation recycled water', Australian Journal of Soil Research, Vol. 43, No. 3, pp.351–356

www izvori:

Agilent’s Chemical Analysis Group:

https://www.agilent.com/labs/features/2011_101_spectroscopy.html (24.01.2020.)