Laboratorijsko određivanje sorpcije potencijalno toksičnih metala u tlu

Škvorc, Nikola

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:169:802717

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

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







RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

LABORATORIJSKO ODREĐIVANJE SORPCIJE POTENCIJALNO TOKSIČNIH METALA U TLU

DIPLOMSKI RAD

Nikola Škvorc

GI-309

Zagreb, 2019.

Zahvaljujem se svom mentoru, doc. dr.sc. Stanku Ružičiću, na predloženoj temi, savjetima te pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Na pomoći prilikom laboratorijskih analiza zahvaljujem se voditeljici laboratorija, dr.sc. Michaeli Hrušková - Hasan te gospođi Branki Prši i gospodinu Vinku Baranašiću.

Zahvaljujem se kolegama Borni-Ivanu Balažu, Hrvoju Hercegu i Tomislavu Paveliću na pomoći te savjetima prilikom izrade ovog diplomskog rada i tokom cijelog studija.

Zahvaljujem se svojim roditeljima te cijeloj obitelji na bezuvjetnoj potpori tijekom studiranja.

Sveučilište u Zagrebu Diplomski rad

Rudarsko-Geološko-Naftni fakultet

LABORATORIJSKO ODREĐIVANJE SORPCIJE POTENCIJALNO TOKSIČNIH METALA U TLU

Nikola Škvorc

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine

Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada bio je odrediti kapacitet sorpcije potencijalno toksičnih metala (bakra, cinka i kadmija) na eutrično smeđe tlo iz okolice vodocrpilišta Velika Gorica. Ciljevi rada bili su: utvrditi sorpcijski kapacitet pojedinog horizonta tla, te izraditi sorpcijske izoterme za Cu, Zn i Cd na porušenim uzorcima u laboratoriju u svrhu otkrivanja potencijalnog utjecaja onečišćivala na podzemnu vodu. Eksperiment sorpcije na porušenim uzorcima izrađen je koristeći multiotopinu modre galice ($CuSO_4*5H_2O$), cinkovog sulfata ($ZnSO_4$) i kadmijeva klorida ($CdCl_2$) u različitim koncentracijama. Kreirane su izoterme za sve horizonte tla, sa koeficijentima determinacije za Cu iznad 0,99 dok su kod Zn i Cd koeficijenti manji. Najveći koeficijent distribucije (Kf) za Cu je određen u najplićem horizontu A i iznosi 58,97 l/g. Kod Zn najveći koeficijent distribucije određen je u najdubljem horizontu 3C i iznosi 281 l/g dok je kod Cd najveći koeficijent distribucije određen u najplićem horizontu A i iznosi 195 l/g.

Ključne riječi: tlo, sorpcija, izoterme, bakar, cink, kadmij

Diplomski rad sadrži: 30 stranica, 1 tablicu, 30 slika i 12 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Pierottijeva 6, Zagreb

Voditelj: Dr. sc. Stanko Ružičić, docent

Ocjenjivači: Dr. sc. Stanko Ružičić, docent

Dr. sc. Marta Mileusnić, redovna profesorica

Dr. sc. Zoran Kovač, docent

Datum obrane: 21. veljače 2019.

University of Zagreb Master's Thesis

Faculty of Mining, Geology

and Petroleum Engineering

LABORATORY DETERMINATION OF SORPTION

NIKOLA ŠKVORC

Thesis completed at: University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Resources

Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Abstract

The subject of this research is to determine the sorption capacity of potentially toxic metals (copper, zinc and cadmium) into the eutric brown soil in the vicinity of the Velika Gorica waterwell. The objectives of the study are to determine the sorption capacity of each soil horizon, and create sorption isotherms of Cu, Zn and Cd on bulk samples in the laboratory for the purpose of detecting the potential impact of pollution on groundwater. The sorption experiment on bulk samples was made using the multisolution of blue vitriol ($CuSO_4*5H_2O$), zinc sulfate ($ZnSO_4$) and cadmium chloride ($CdCl_2$) in various concentrations. The ishoterms for all horizons were made with coefficients of determination for Cu above 0,99 while values for Zn and Cd are slightly lower. The largest distribution coefficient (K_f) for Cu is defined in the narrowest A horizon, with the amount of 58,97 l/g. The largest distribution coefficient for Zn is determined in the deepest horizon, 3C, with the amount of 281 l/g. The largest distribution coefficient for Cd is determined in the narrowest A horizon, with amount of 195 l/g.

Keywords: soil, contaminant, sorption, copper, zinc, cadmium

Thesis contains: 30 pages, 1 table, 30 figures, and 12 references

Original in: Croatian

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

Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Assistant Professor Stanko Ružičić, PhD

Reviewers: Assistant Professor Stanko Ružičić, PhD

Full Professor Marta Mileusnić, PhD

Assistant Professor Zoran Kovač, PhD

Date of defense: February21st 2019

Sadržaj

1. Uvod 1
2. Područje istraživanja 3
2.1. Geografski položaj 3
2.2. Geološke značajke 6
2.3. Pedološke značajke 7
3. Metode i teorija istraživanja 9
3.1. Laboratorijski eksperiment određivanja sorpcije 9
3.1.1. Teorija sorpcije 9
3.1.1. Priprema uzoraka za eksperiment i izvođenje eksperimenta 11
3.1.2. Atomsko-apsorpcijska spektrometrija 12
4. Rezultati laboratorijskog istraživanja 14
4.1. Bakar 14
4.2. Cink 17
4.3. Kadmij 20
5. Diskusija 23
5.1. Bakar 23
5.2. Cink 24
5.3. Kadmij 26
6. Zaključak 28
7. Literatura 29

Popis slika

Slika 2.1 Prostorni položaj zagrebačkog vodonosnika (Bosanac, 2015) 3
Slika 2.2 Lokacije zdenaca i bušotine vodocrpilišta Velika Gorica (Borovčak, 2016) 4
Slika 2.3 Prosječne godišnje temperature na meteorološkoj postaji Pleso (1981. - 2008.) 5
Slika 2.4 Godišnje sume oborina na meteorološkoj postaji Pleso (1981. - 2008.) 5
Slika 2.5 Geološka karta zagrebačkog područja (Bačani i Šparica, 2001; Hruška, 2015) 6
Slika 2.6 Pedološka karta šireg područja istraživanja (Tumara, 2016) 7
Slika 2.7 Pedološka karta užeg područja istraživanja (Borovčak, 2016) 8
Slika 3.1 Atomski apsorpcijski spektrometar (ASS 100, foto: Škvorc, 2018) 11
Slika 3.2 Pojednostavljena shema atomsko - apsorpcijske spektrometrije (Marić, 2014) 13
Slika 4.1 Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za horizont A 14
Slika 4.2 Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za horizont Bv 15
Slika 4.3 Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za horizont C 15
Slika 4.4 Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za horizont 2C 16
Slika 4.5 Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za horizont 3C 17
Slika 4.6 Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za horizont A 17
Slika 4.7 Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za horizont Bv 18
Slika 4.8 Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za horizont C 18
Slika 4.9 Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za horizont 2C 19
Slika 4.10 Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za horizont 3C 19
Slika 4.11 Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za horizont A 20
Slika 4.12 Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za horizont Bv 21
Slika 4.13 Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za horizont C 21
Slika 4.14 Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za horizont 2C 22
Slika 4.15 Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za horizont 3C 22
Slika 5.1 Odnos koeficijenta distribucije i karbonata za Cu 24
Slika 5.2 Odnos koeficijenta distribucije i CEC-a za Zn 25
Slika 5.3 Odnos koeficijenta distribucije i organske tvari za Zn 25
Slika 5.4 Odnos koeficijenta distribucije i CEC-a za Cd 26
Slika 5.5 Odnos koeficijenta distribucije i organske tvari za Cd 27

Popis tablica

Tablica 5-1 Vrijednosti dobivene ekperimentom 23

1. Uvod

Povišene koncentracije potencijalno toksičnih metala na vodocrpilištu Velika Gorica mogu predstavljati problem sa stajališta zaštite okoliša, jer mogu uzrokovati vrlo nepovoljan utjecaj na ljudsko zdravlje. S obzirom da je veliki dio poljoprivrednih površina zastupljen u zapadnom dijelu vodocrpilišta Velika Gorica moguć je utjecaj poljoprivrednih sredstava (pesticida i mineralnih gnojiva koja u sebi mogu sadržavati potencijalno toksične metale).

Istraživani profil tla nalazi se u drugoj zoni sanitarne zaštite u blizini zračne luke Pleso, okruženo poljoprivrednim površinama i prometnicama. Uzorkovanje je izvršeno na jednoj od poljoprivrednih površina. Pretpostavlja se da veliki utjecaj na povišene koncentracije mogućih onečišćivala dolazi s tretiranih poljoprivrednih površina gdje dolazi do procjeđivanja onečišćenja u nesaturiranu zonu.

Bakar (Cu) je metal koji se široko koristi kao materijal za izradu žica, cijevi, vodiča struje i sl. Onečišćenje s Cu postoji u potocima koji primaju otpadne vode iz mnogih industrija, poput električne, metalne i rudarske. Cu je esencijalni bioelement za biljke i životinje, ali otrovan u velikim koncentracijama za kralježnjake. Manje je otrovan za sisavce. Sastavni je dio metalnih enzima. Ljudi i svinje mogu podnijeti razmjerno velike koncentracije ovog elementa, dok su ovce i krave vrlo osjetljive na trovanje bakrom. Za uzgoj svinja $CuSO_4$ se upotrebljava kao dodatak ishrani. To može dovesti do povećanih koncentracija u tlima koja se tretiraju gnojivom s takvih svinjogojskih farmi. Prevelika koncentracija Cu u tlu uzrokuje nedostatak cinka (Zn) i obrnuto. Prevelika koncentracija molibdena (Mo) također uzrokuje nedostatak Cu. Zbog manjka Cu u tlu (<10 mg/kg) mogu se pojaviti bolesti. Tla s koncentracijom Cu <5 mg/kg smatraju se osiromašenim s tim elementom. Biljke podnose velike koncentracije Cu u tlu i to ako je tlo bogato organskim karbonatima. Cu se unosi u okoliš procesima taljenja, industrijskom prašinom, otpadom i uporabom kemikalija (npr. fungicida u poljoprivredi).

Po raznovrsnosti upotrebe, Zn se nalazi na prvom mjestu među obojenim metalima. Upotrebljava se za izradu dijelova motornih vozila, strojeva, kućanskih aparata, a u elektrotehnici za izradu čašica koje služe kao anoda u suhim baterijama (http://www.pse.pbf.hr). Velike se količine Zn troše za zaštitu metala od korozije pocinčavanjem (građevinsko željezo, krovni plaštevi, oluci, vodovodne cijevi, itd.) ili

anodnu zaštitu (brodovi). Relativno je mobilan pri manjim pH vrijednostima (pH<4,5). Zn je esencijalan element u tragovima za sve organizme. Prisutan je u metalnim enzimima i proteinima. Općenito je njegova otrovnost mala (povećana koncentracija je za biljke umjereno otrovna, a za sisavce slabo otrovna). Njegova otrovnost je primijećena prilikom ispaše stoke na tlima bogatim cinkom. Ako je koncentracija Zn veća od 300 mg/kg onda se primjećuje smanjenje rasta biljaka. Povećane koncentracije ovog elementa nalaze se u fosfatnim gnojivima. Pomanjkanje Zn u tlu može biti uzrokom raznih bolesti. Cinkove se komponente iskorištavaju pri uzgoju svinja i pilića kao dodatci hrani. Raspršuje se u okoliš kroz pigmente boja, pocinčano željezo, baterije, otpadne vode, topionice, stara haldišta na obalama rijeka i dr.

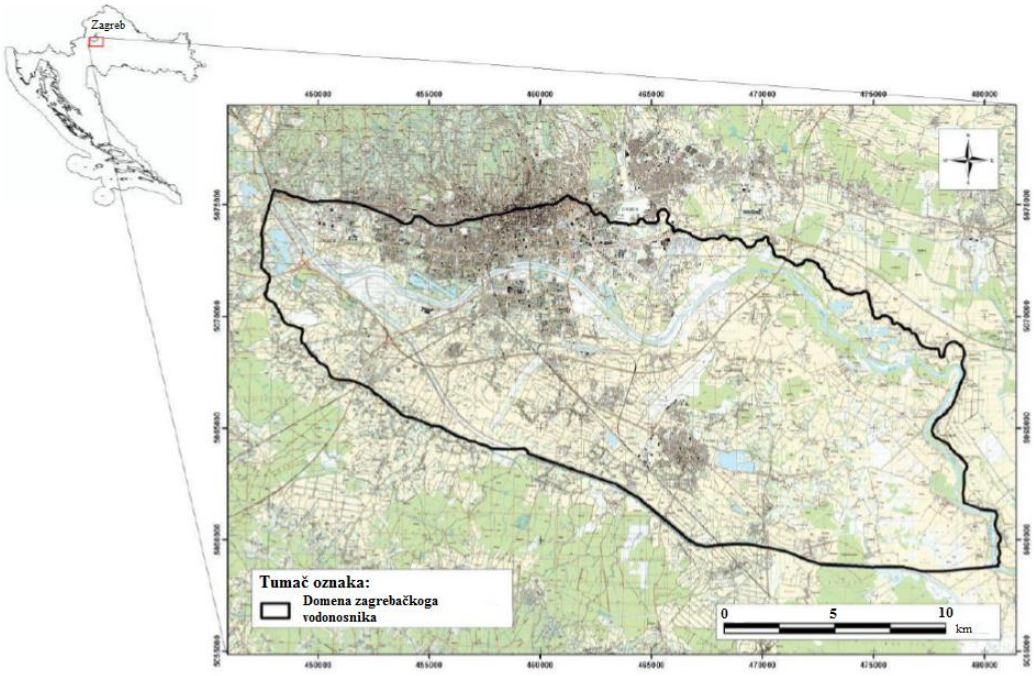
Kadmij (Cd) je esencijalan za neke životinje, ali u vrlo malim koncentracijama. Nije biogeni element. Otrovan je za ljude i životinje. Neke biljke akumuliraju Cd u korijenju. Tla s koncentracijama ovog elementa većim od 5 mg/kg rezultiraju manjim urodom. Pšenica, celer i mrkva akumuliraju Cd, dok ga, primjerice, krumpir ne akumulira. Mobilnost ovog elementa je vrlo mala i jako ovisi o pH-vrijednosti okoliša. Postojan je na utjecaj atmosferilija. Otapa se u kiselinama, teže u neoksidirajućim, a lakše u kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje. Dostupan Cd formira helate s organskom tvari ili se apsorbira u minerale glina. Cd se obogaćuje u otpadnim muljevima koji se često rabe kao gnojivo u poljoprivredi. Upotrebljava se za lako topive legure, akumulatore, boje, za zaštitu od korozije (postojan na atmosferilije) i materijal je za reaktore. Osim toga, Cd-sulfat se rabi za izradu Westonovih elemenata, koji služe mjerenju napona i to kao standard. U okoliš Cd dospijeva preko otpada, razgradnjom boja i zaštitnih sredstava.

Terensko istraživanje profila tla na području vodocrpilišta Velika Gorica proveo je u proljeće 2016. godine Tin Borovčak za potrebe svoga diplomskog rada te je u proljeće i ljeto iste godine proveo fizikalno kemijska laboratorijska istraživanja na uzetim uzorcima. Sorpcijski eksperiment za potrebe ovog rada proveden je u ljeto 2018. godine u Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu. Obrađivalo se ukupno 5 porušenih uzoraka s različitih dubina, odnosno 5 različitih horizonata: horizont A (0 – 20 cm), horizont Bv (20 – 40 cm), horizont C (40 – 60 cm), horizont 2C (60 – 80 cm) i horizont 3C (80 – 110 cm). Ciljevi ovog diplomskog rada bili su utvrditi količinu Cu, Zn i Cd apsorbiranog na eutrično smeđe tlo uz pomoć atomskog apsorpcijskog spektrometra (AAS) te izraditi izoterme tih elemenata u različitim horizontima tla.

2. Područje istraživanja

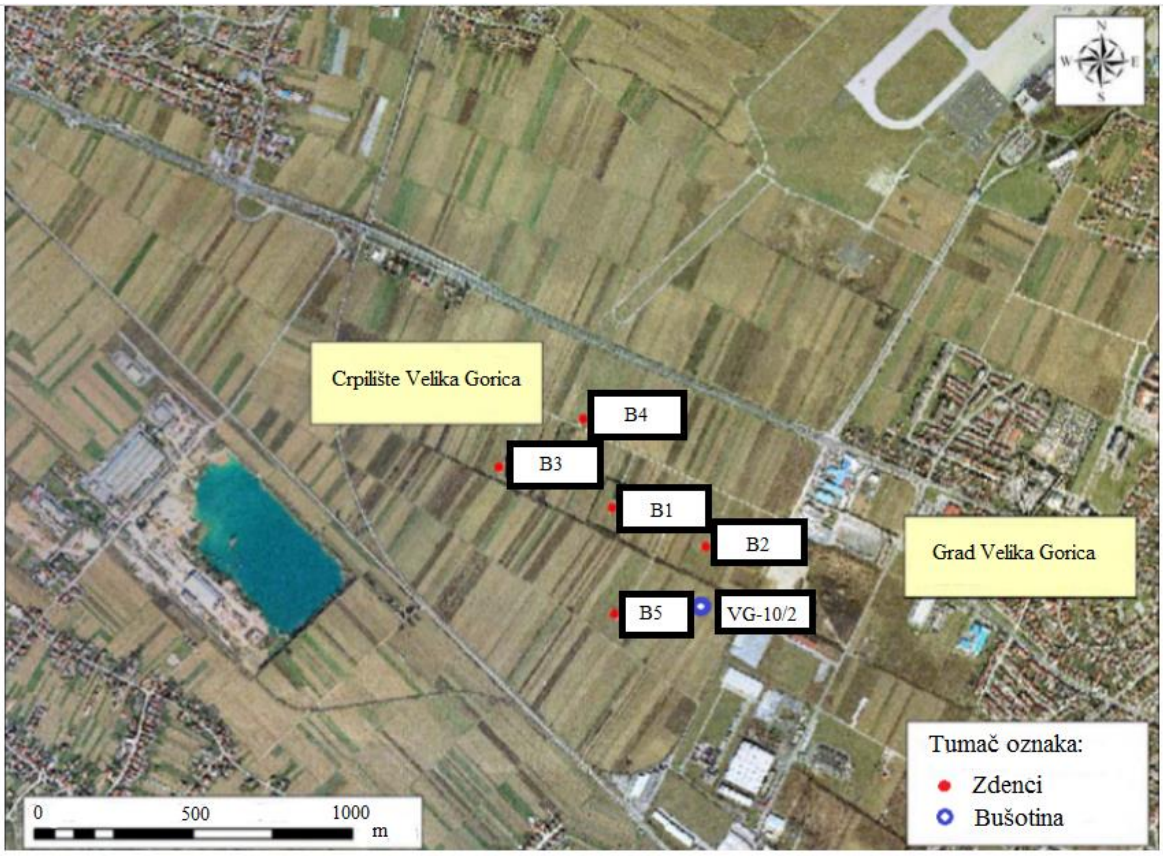
2.1. Geografski položaj

Velikogoričko područje se rasprostire između rijeke Save na sjeveroistoku i rijeke Kupe na jugozapadu na površini od 566 km^2 te je smješteno jugoistočno od grada Zagreba. Zagrebački vodonosni sustav (Slika 2.1) smješten je na području Grada Zagreba te se pruža u pravcu zapad/sjeverozapad – istok/jugoistok, duž rijeke Save, u dužini od oko 30 km i prosječnoj širini od 10 do 15 kilometara. Prostire se od Podsuseda na zapadu do Rugvice na istoku te od Medvednice na sjeveru do Vukomeričkih Gorica na jugu.



Slika 2.1 Prostorni položaj zagrebačkog vodonosnika (Bosanac, 2015)

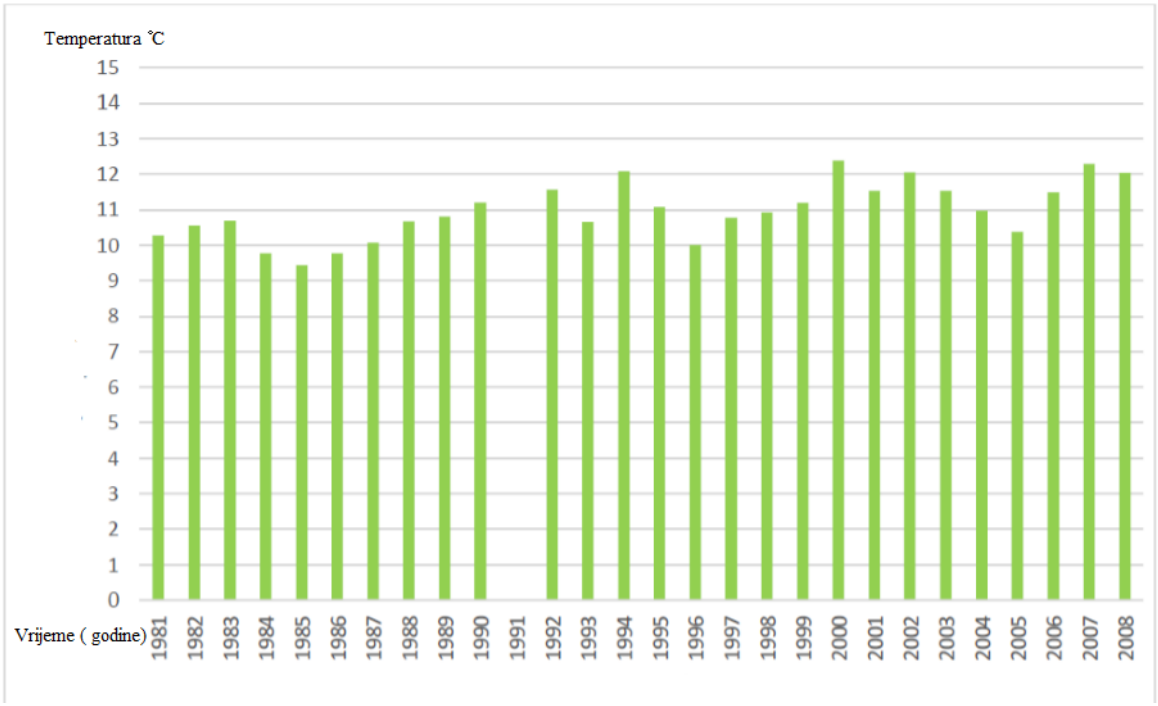
Vodocrpilište Velika Gorica nalazi se na zapadnom dijelu grada Velika Gorica, s južne strane zračne luke Pleso. Vodocrpilište se sastoji od pet bušenih zdenaca (Slika 2.2) dubine od 35,8 do 46 m koji crpe vodu za vodoopskrbu grada Zagreba i grada Velike Gorice (Bačani i Posavec, 2009).



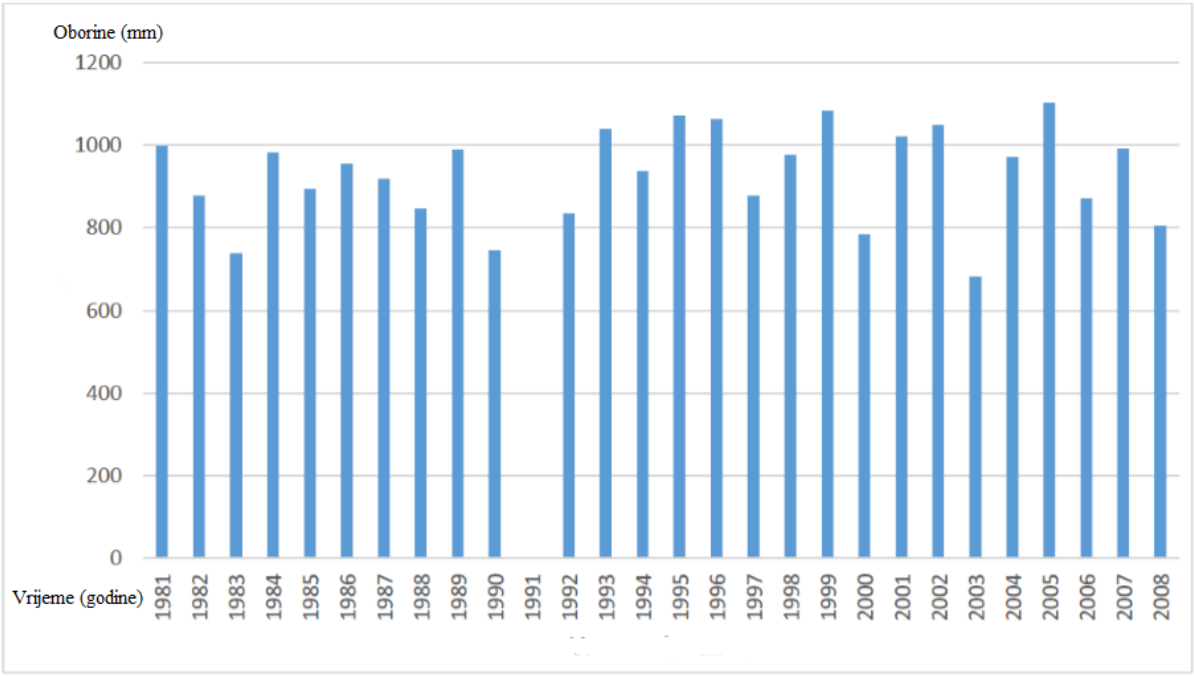
Slika 2.2 Lokacije zdenaca i bušotine Vg-10/2 vodocrpilišta Velika Gorica (Borovčak, 2016)

Velikogoričko područje je područje umjereno tople klime s vrućim i suhim ljetima te hladnim zimama, s prosječnom ljetnom temperaturom od 20°C i zimskom temperaturom od 1°C. Mjerenja za vodocrpilište uzeta su s meteorološke postaje Pleso u razdoblju od 1981. do 2008. godine. Mjerenja od rujna do prosinca 1991.godine izostala su zbog ratnih zbivanja.

U razdoblju od 1981. do 2008. godine vidljiv je trend porasta prosječne godišnje temperature (Slika 2.3) dok je prosječna količina oborina iznosila 929,6 mm (Slika 2.4).



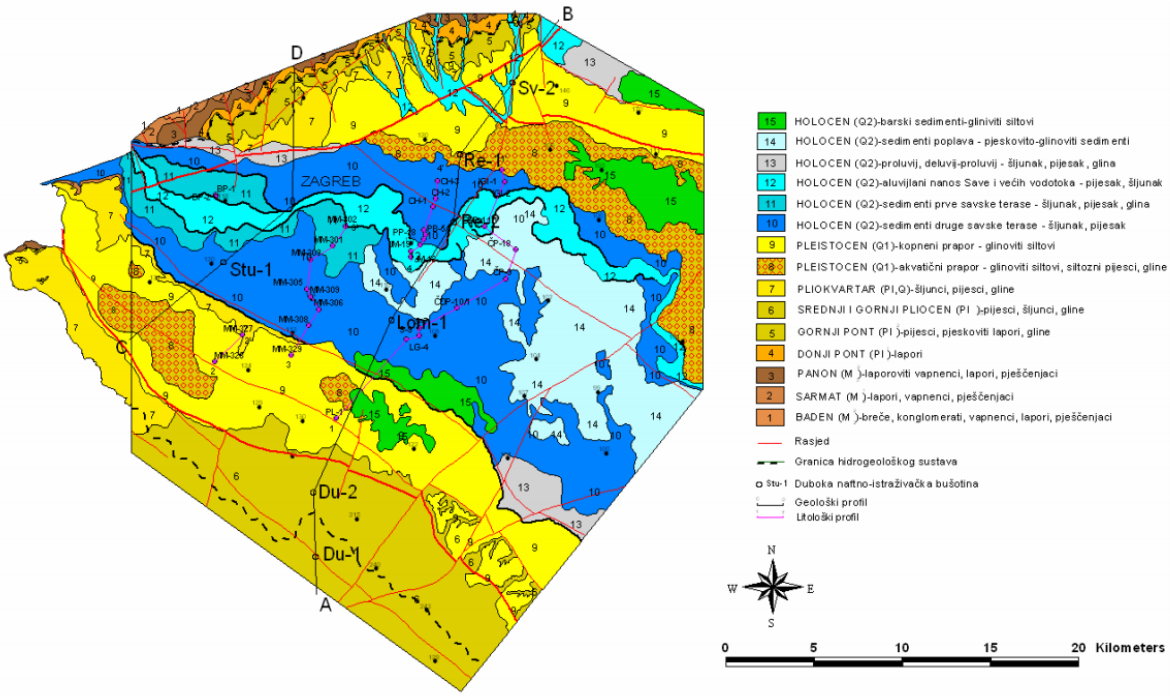
Slika 2.3 Prosječne godišnje temperature na meteorološkoj postaji Pleso (1981. - 2008.) (Borovčak, 2016)



Slika 2.4 Godišnje sume oborina na meteorološkoj postaji Pleso (1981. - 2008.) (Borovčak, 2016)

2.2. Geološke značajke

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. Krajem pleistocena tektonska aktivnost uvjetovala je spuštanje terena uz rubove Medvednice, Samoborske gore i Vukomeričkih gorica te formiranje Savske potoline. Početkom holocena (Slika 2.5) klimatski i tektonski procesi omogućili su prodor rijeke Save čime je započeo transport materijala s područja Alpa (Velić i Durn, 1993). Zbog čestih klimatskih promjena dolazilo je do varijacija u količini transportiranog materijala pa je za vrijeme toplih i vlažnih razdoblja bio intenzivan, a za vrijeme suhih i hladnih razdoblja smanjen unos transportiranog materijala. Vodonosnik je građen od tri vrste naslaga koje se pretežito sastoje od pijeska, šljunka, prahova ili prahovitih glina.



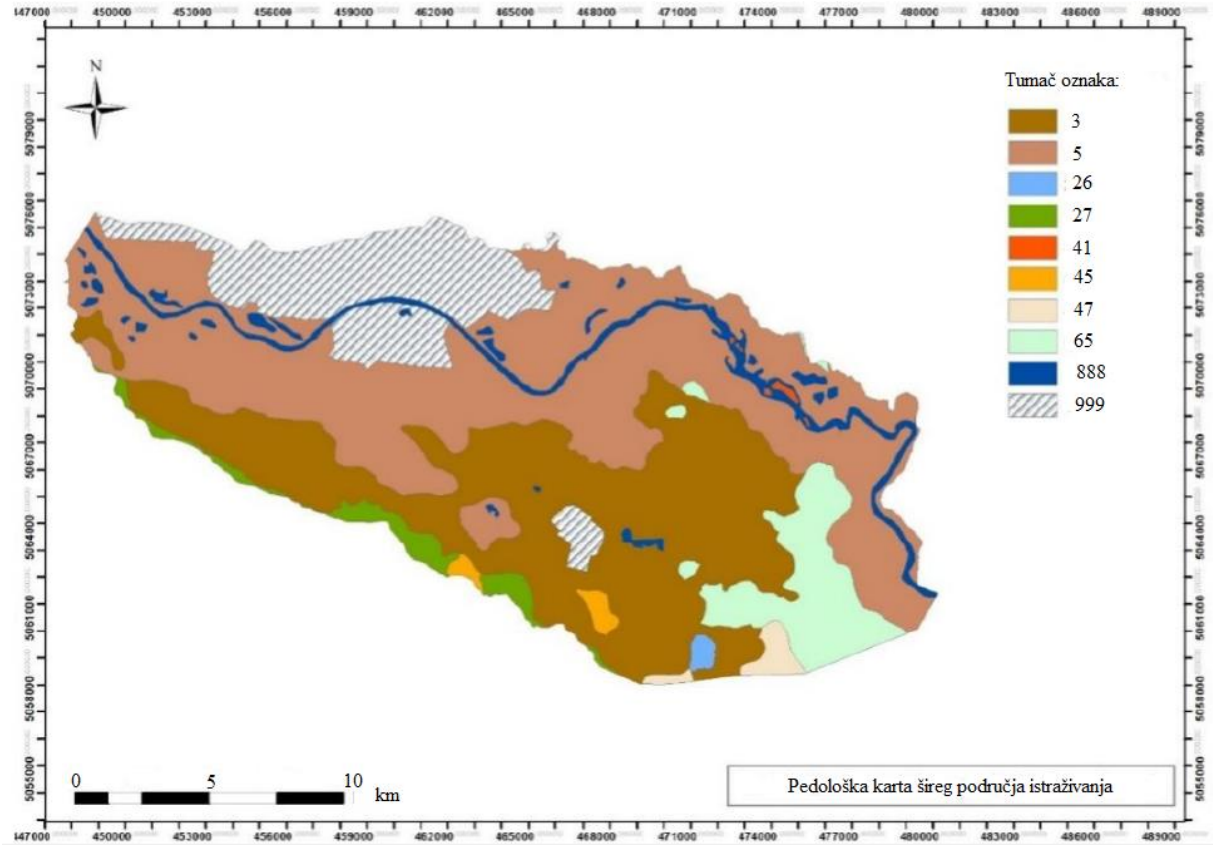
Slika 2.5 Geološka karta zagrebačkog područja (Bačani i Šparica, 2001)

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 (Slika 2.6), koji je bušenjem ustanovljen na dubinskom intervalu od približno 4 do 44 metra.

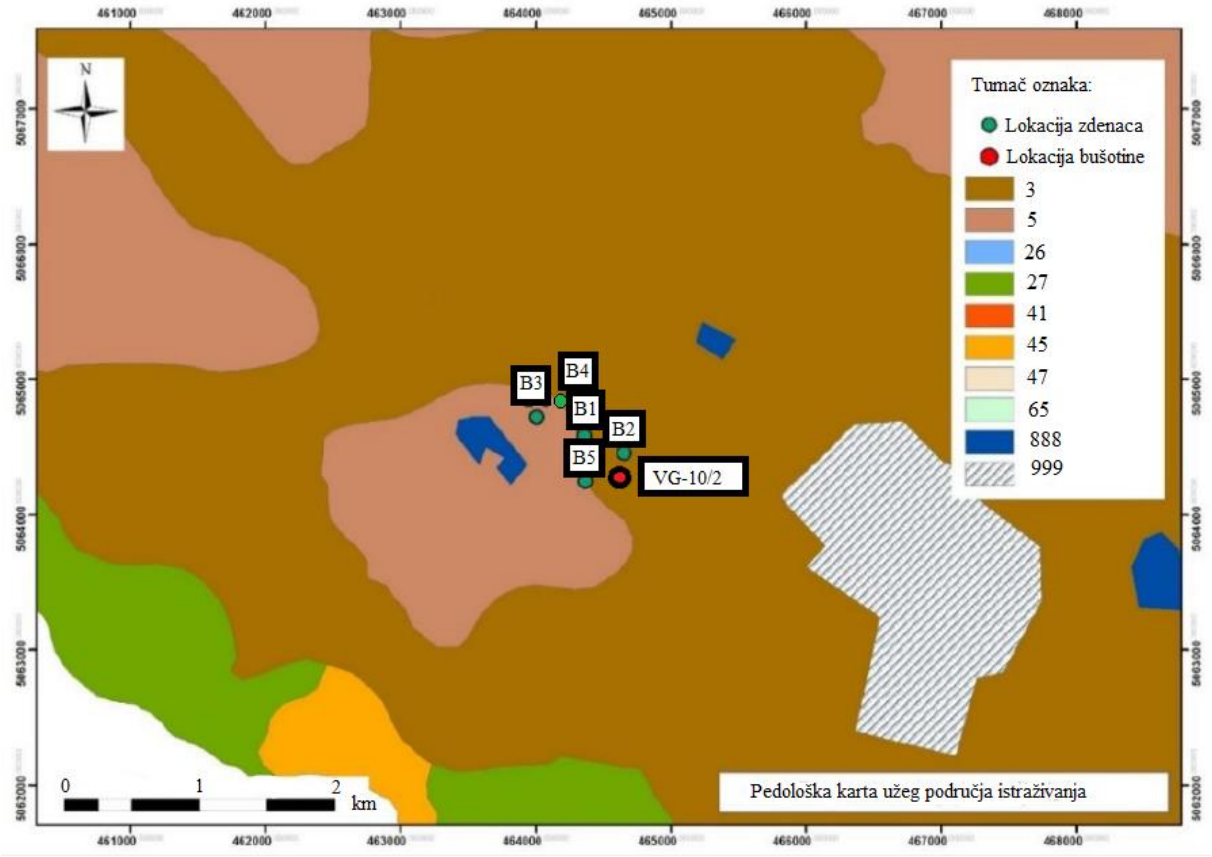
Vodonosni horizont izgrađen je od sitnozrnog do krupnozrnog šljunka s većim udjelom krupnozrnog pijeska. U krovini je prahovita, polupropusna glina. Podina je razvijena nejednoliko. Neke od bušotinana bušile su glinu na dubini od 79 metara, dok je na drugima u podini nabušen prahoviti pijesak (Bačani i Posavec, 2009).

2.3. Pedološke značajke

Za potrebe prikaza pedoloških značajki zagrebačkog vodnosnika izrađen je isječak pedološke karte iz digitalne „Pedološke karte Republike Hrvatske mjerila 1:300.000“ (Bogunović i dr., 1996). Na Slici 2.6 prikazana je pedološka karta šireg područja istraživanja, na Slici 2.7 karta užeg područja istraživanja.



Slika 2.6 Pedološka karta šireg područja istraživanja (Tumara, 2016)



Slika 2.7 Pedološka karta užeg područja istraživanja (Borovčak, 2016)

Analizom pedološke karte šireg područja ustanovljeno je pojavljivanje osam različitih kartiranih jedinica tla koje su zemljišne kombinacije više sistematskih jedinica tla. U širem području istraživanja najzastupljenije je aluvijalno tlo, močvarno – glejno tlo, pseudoglej na zaravni te eutrično smeđe tlo na holocenskim nanosima. Na istraživanom području nalaze se kartirane jedinice tri i pet, a na lokaciji bušotine VG-10/2 nalazi se kartirana jedinica tri. Bušotina je izvedena na području eutričnog smeđeg tla na holocenskim nanosima.

3. Metode i teorija istraživanja

3.1. Laboratorijski eksperiment određivanja sorpcije

3.1.1. Teorija sorpcije

Sorpcija (lat. sorbeo) je razdjeljivanje otopljenih kemijskih spojeva između tekuće i krute faze. Adsorpcija je proces koji se dešava kada se plinski ili tekući medij akumulira na površini nekog čvrstog materijala ili, rjeđe, tekućine (adsorbenta), formirajući molekularnu ili atomsku ovojnicu (adsorbat). Najčešći adsorbent su aktivne gline.

Raspodjela kemikalija između tekuće i krute faze je kompleksan proces koji ovisi o brojnim različitim faktorima poput kemijskih svojstava tvari, karakteristikama tla, klimatskim faktorima (količina oborina, sunčevo zračenje, temperatura i vjetar). Zbog toga ne mogu svi mehanizmi uključeni u procese sorpcije biti uključeni u jednostavan laboratorijski eksperiment, ali on pruža vrijedne informacije o važnosti sorpcije kemikalija za okoliš (OECD, 2000).

Princip određivanja sorpcije je da tlo reagira sa otopinama različitih koncentracija metala od interesa (koje su u rasponu onih u okolišu) u određenom vremenu (dovoljnom da se postigne termodinamička ravnoteža – odredi se preliminarnim kinetičkim eksperimentom). Budući da se ne može razlikovati prava adsorpcija od precipitacije koristi se pojam sorpcija. Iz rezultata istraživanja sorpcije izrađuje se sorpcijska izoterma.

Laboratorijski eksperiment za određivanje (ne)linearne ravnotežne adsorpcije može se izvoditi na neporemećenoj koloni tla (eng. *soil column*) ili na porušenim uzorcima (eng. *batch experiment*). Ovim eksperimentima dobivaju se parametri transporta koji opisuju procese sorpcije elemenata u tragovima u različitim medijima.

Sorpcijska izoterma čini vezu između količine sorbiranog metala i ravnotežne koncentracije (aktiviteta) slobodnog metala u otopini tla. Ako je veza linearna u rasponu koncentracija koje su upotrijebljene u istraživanju, opisuje se koeficijentom distribucije (K_d).

U slučaju linearne izoterme, jednadžba sorpcije glasi:

$$s = K_d C \qquad (3\text{-}1)$$

gdje je K_d koeficijent distribucije (l/g) koji označava omjer koncentracije iona sorbiranog na čvrstu fazu i koncentracije iona u otopini, s (mg/g) sorbirana koncentracija, a C koncentracija otopine (mg/l).

U slučaju nelinearne Freundlichove izoterme, jednadžba sorpcije glasi:

$$s = K_f C^a \qquad (3\text{-}2)$$

gdje je K_f koeficijent distribucije (l/g) koji označava omjer koncentracije iona sorbiranog na čvrstu fazu i koncentracije iona u otopini, s (mg/g) sorbirana koncentracija, C koncentracija otopine (mg/l) i a eksponent različit od 1.

Sorpcijski kapacitet dobije se iz izraza:

$$\overline{Si} = \frac{(C_i - C_{aqi}) * V_i}{W} \qquad (3\text{-}3)$$

gdje je $\overline{Si}$ količina metala odstranjena iz otopine (mg/g) i-tog uzorka; C_i je koncentracija metala u otopini i-tog uzorka prije miješanja s tlom (mg/l); C_{aqi} je ravnotežna koncentracija onečišćivala ostala u otopini i-tog uzorka nakon eksperimenta (mg/l); V_i volumen otopine i-tog uzorka (dm^3) i W je težina zrakosuhog tla i-tog uzorka (g).

Kako bi se usporedio kapacitete sorpcije različitih uzoraka koristi se relativni kapacitet sorpcije (RSC). RSC se izračunava tako da se od početne koncentracije oduzme ravnotežna koncentracija metala, podijeli se s početnom koncentracijom te pomnoži s 100 kako bi se dobio rezultat u postocima.

RSC se dobije iz izraza:

$$RSC = \frac{\Sigma(C_i - C_{aqi})}{\Sigma C_i} x\ 100 \qquad (3\text{-}4)$$

gdje je C_i je koncentracija metala u otopini i-tog uzorka prije miješanja s tlom (mg/l); C_{aqi} je ravnotežna koncentracija onečišćivala ostala u otopini i-tog uzorka nakon eksperimenta (mg/l).

3.1.1. Priprema uzoraka za eksperiment i izvođenje eksperimenta

Za eksperiment sorpcije na porušenim uzorcima (engl. *batch experiment*) uzeto je pet uzorka, po jedan iz svakog horizonta tla kako bi se dobile vrijednosti koeficijenata distribucije (K_f) Cu, Zn i Cd iz otopina različitih koncentracija.

Eksperiment je rađen uz korištenje multiotopine modre galice ($CuSO_4*5H_2O$), cinkovog sulfata ($ZnSO_4$) i kadmijeva klorida ($CdCl_2$) u rasponu koncentracija od 10, 20, 30,40 i 50 mg/l, na sobnoj temperaturi (23 ± 1 °C).

Svaki uzorak je vagan u kivetama preciznom elektronskom vagom na 1 g te su rađene tri ponavljanja. Zatim je dodano 45 ml 0,01 M $CaCl_2$ te su uzorci određeno vrijeme tako ostavljeni da stoje. Idući korak je bio dodavanje multiotopine u količini potrebnoj da se dobije željena koncentracija od 10, 20, 30, 40 i 50 mg/l te su nakon dodavanja multiotopine uzorci stavljeni na tresilicu na 24 sata kako bi se uspostavila ravnoteža između krute i tekuće faze. Slijedeći dan uzorci su centrifugirani 10 minuta na 3600 okretaja/min, kako bi se odvojila kruta od tekuće faze, zatim su filtirani i isprani destiliranom vodom. Uzorcima je dodano 0,01 M $CaCl_2$ do volumena od 50 ml te su spremljeni u plastične bočice.

Početne i završne koncentracije bakrenih, cinkovih i kadmijevih iona, kao i ravnotežna koncentracija (C_{aqi}), određene su uz pomoć atomsko-apsorpcijskog spektrometra (AAS 700, slika 3.1.)

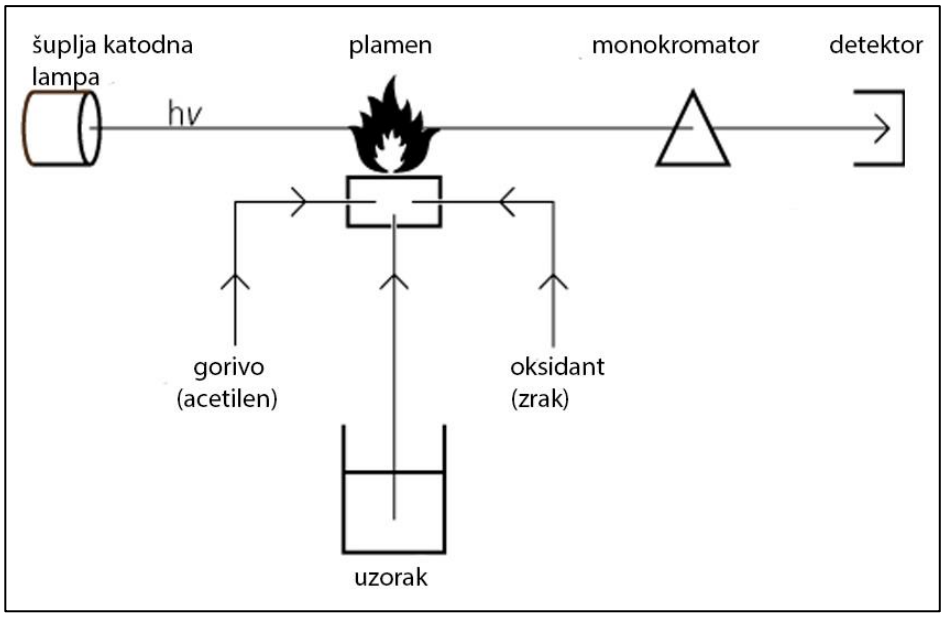


Slika 3.1 Atomski apsorpcijski spektrometar (ASS 100, foto: Škvorc, 2018)

Sorpcijske izoterme kreirane su iz odnosa metala odstranjenih iz otopine ($\bar{S}\imath$) i početne koncentracije metala u otopini (C_i). Iz izotermi je izračunata nelinearna konstanta (K_f) prema jednadžbi (3-2).

3.1.2. Atomsko-apsorpcijska spektrometrija

Atomsko-apsorpcijska spektrometrija temelji se na količini apsorbiranog elektromagnetskog zračenja koje je proporcionalna broju atoma analiziranog elementa. Otopina koja se dobila nakon mućkanja i centrifugiranja, raspršri se i pomiješa sa zapaljivim plinovima, te se zapali u plamenu temperature od 2050 do 2700 °C. Smjesa zapaljivih plinova je različita, a ovisi o elementu koji se analizira. Pri određivanju metala korištena je smjesa zraka i acetilena. Uzorak se atomizira (visok stupanj slobodnih atoma u plinovitom stanju) i obasjava elektromagnetnim zračenjem određene valne duljine, karakteristične za pojedini element. Izvor zračenja je šuplja katodna lampa koja sadrži anodu izrađenu od volframa i katodu izrađenu od elementa koji treba determinirati. Zrake elektromagnetskog zračenja iz pobuđenih atoma u lampi prolaze kroz uzorak u plamenu. Atomi u uzorku apsorbiraju neke od zraka. Što je veći broj atoma metala u uzorku, više će zraka biti apsorbirano. Količina apsorbirane svjetlosti (apsorbanca) je proporcionalna broju atoma analiziranog elementa. Pojednostavljena shema atomsko-apsorpcijske spektrometrije prikazana je na **Error! Reference source not found.** Koncentracija elementa u uzorku određuje se iz kalibracijske krivulje koju smo izradili prije samog mjerenja uzorka analiziranjem uzoraka poznate koncentracije mjerenog elementa.



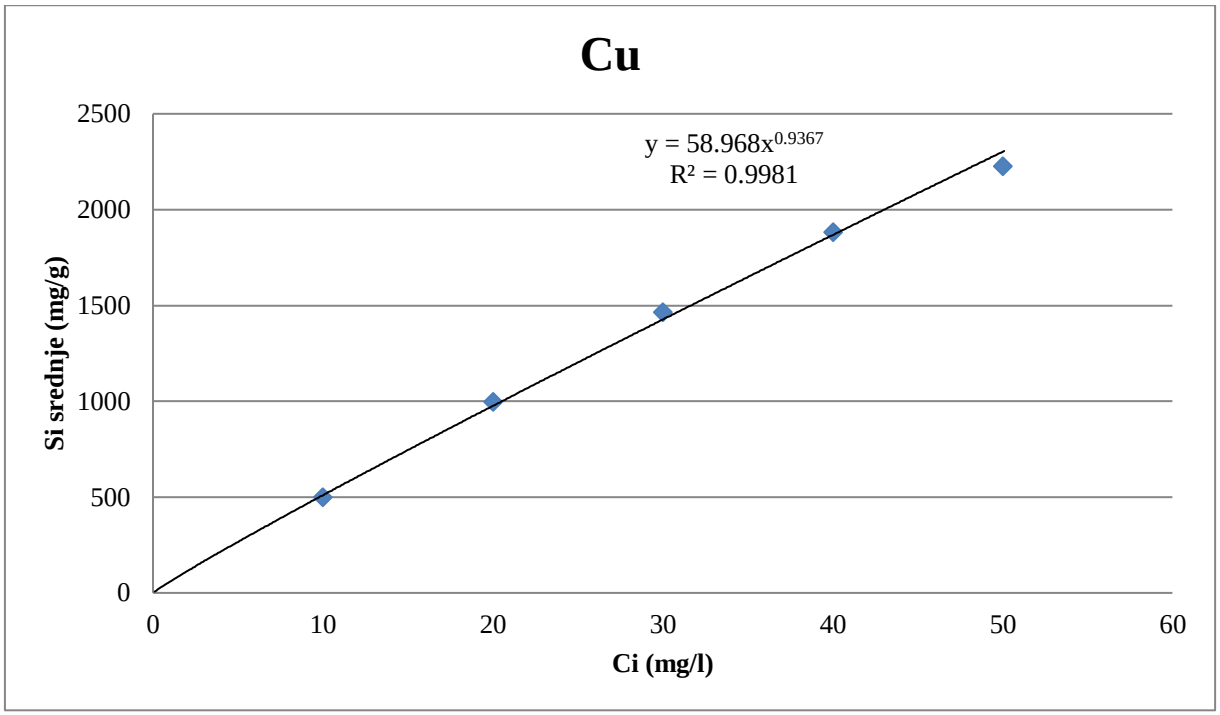
Slika 3.2 Pojednostavljena shema atomsko - apsorpcijske spektrometrije (Marić, 2014)

4. Rezultati laboratorijskog istraživanja

U ovom poglavlju će biti prikazani rezultati istraživanja sorpcije na porušenim uzorcima po pojedinim horizontima tla za svaki od tri istraživana elementa. Svi horizonti se mogu opisati pomoću specijalnog slučaja Freundlichove izoterme.

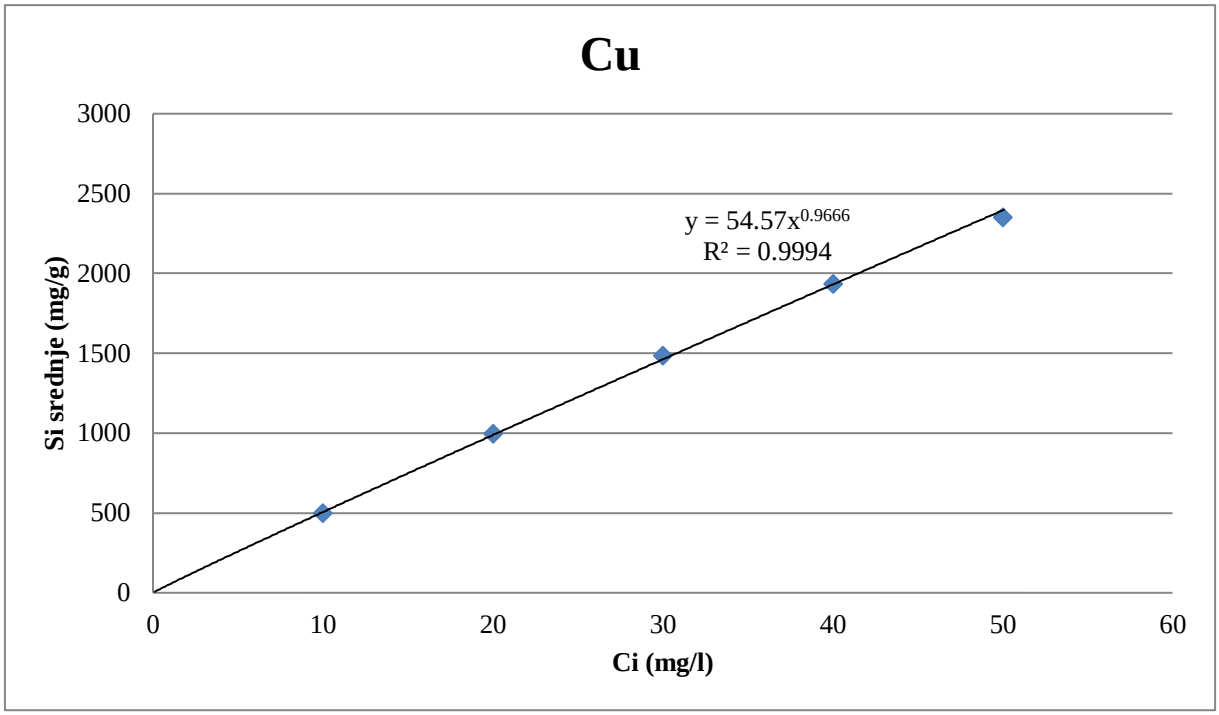
4.1. Bakar

Na slici 4.1. prikazan je graf izoterme za Cu, za najplići horizont A (0 – 20 cm). Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9981. Uz koeficijent determinacije, na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 58,97 l/g.



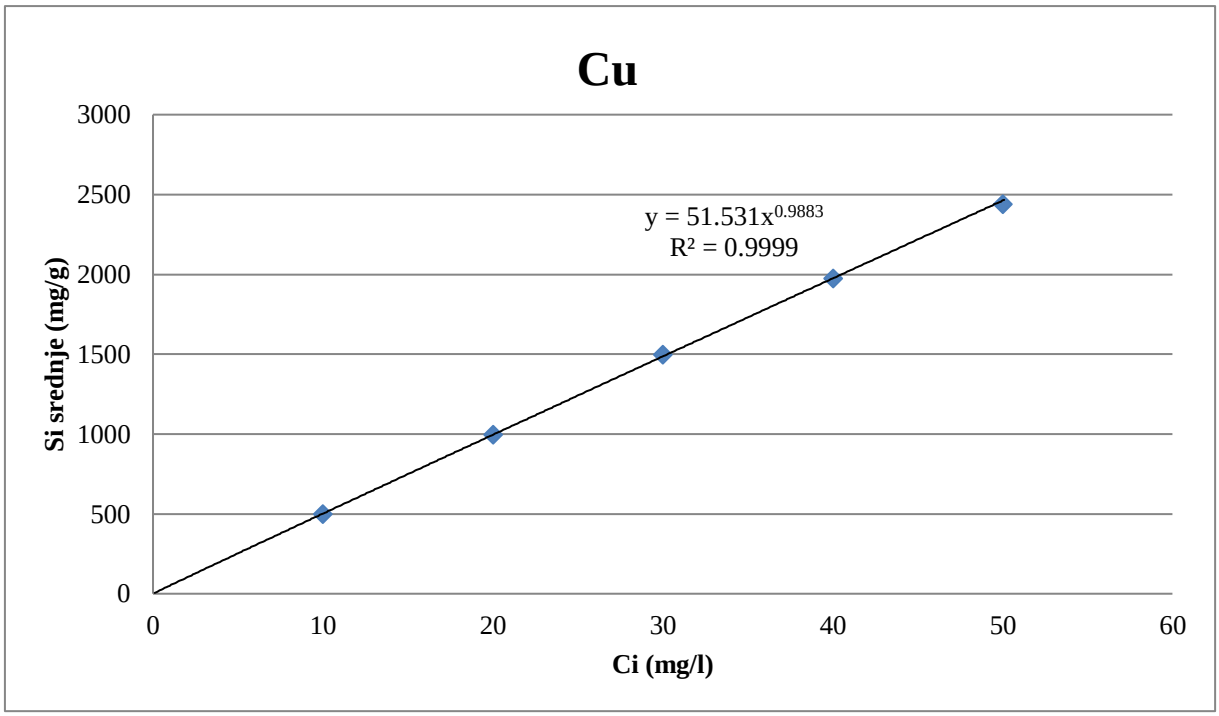
Slika 4.1 Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za horizont A

Na slici 4.2. prikazan je graf izoterme za Cu, za horizont Bv (20 – 40 cm). Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9994. Uz koeficijent determinacije na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 54,57 l/g.



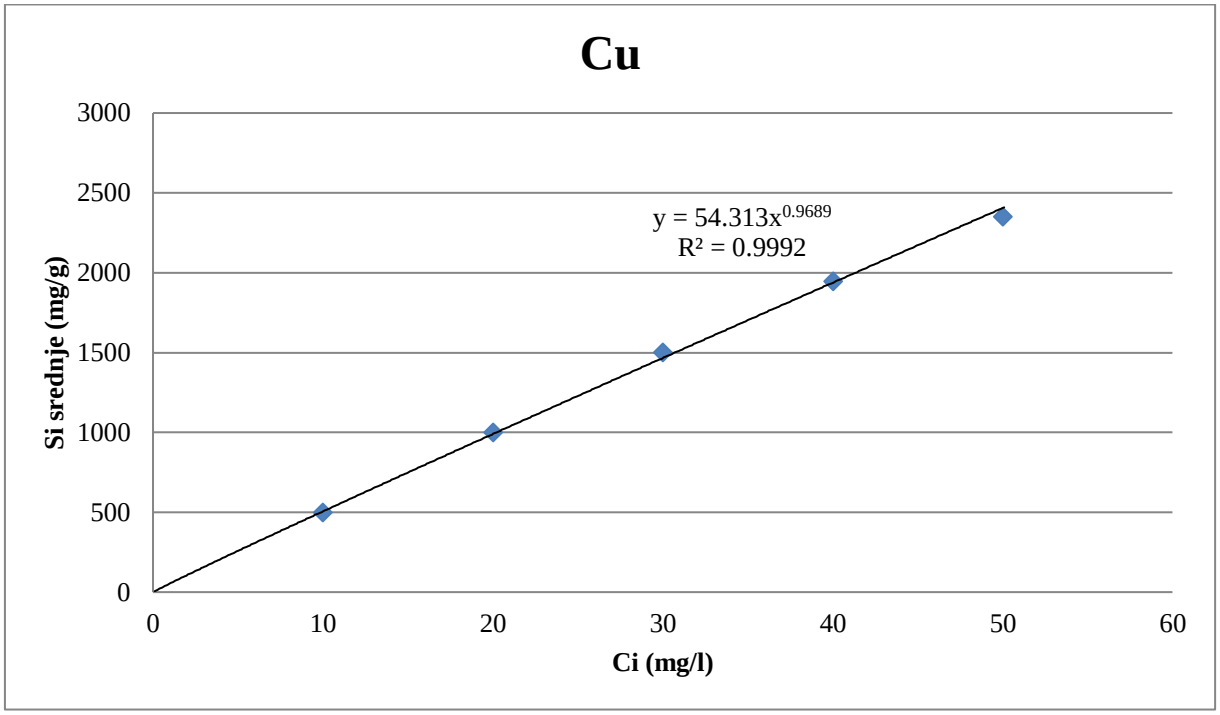
Slika 4.2 Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za horizont Bv

Na slici 4.3. prikazan je graf izoterme za Cu, za horizont C (40 – 60 cm). Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9999. Uz koeficijent determinacije, na grafu na slici se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 51,53 l/g.



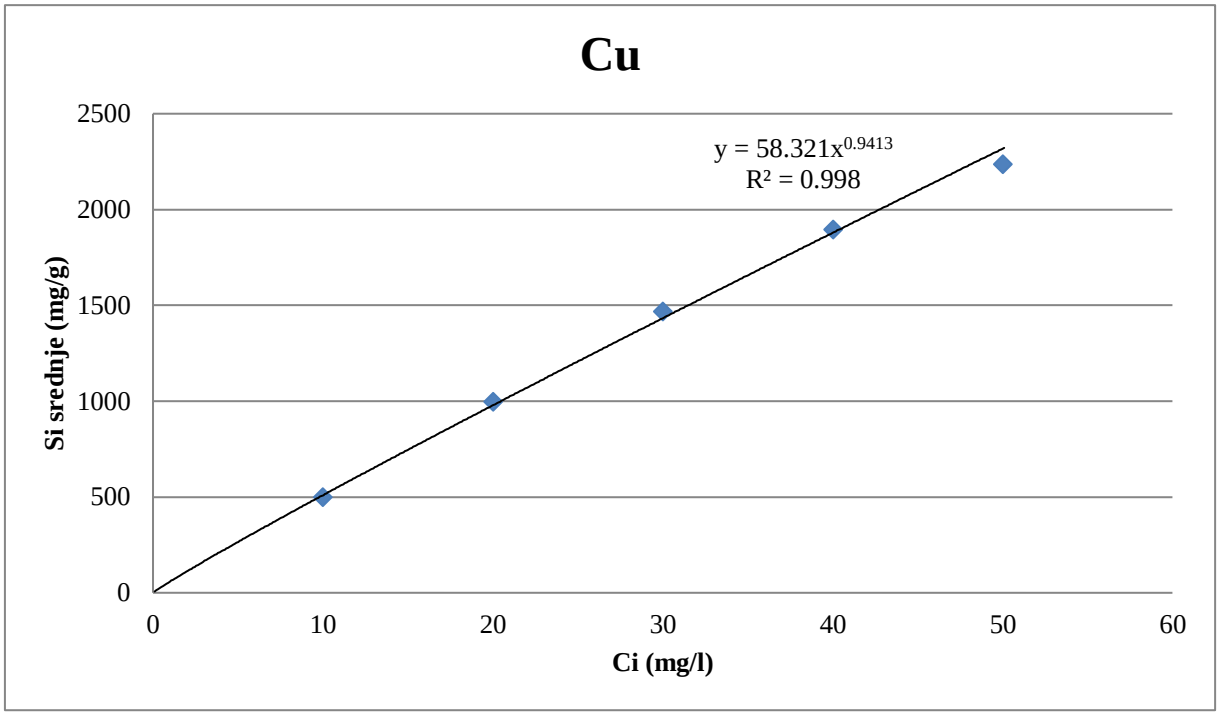
Slika 4.3 Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za horizont C

Na slici 4.4. prikazan je graf izoterme za Cu, za horizont 2C (60 – 80 cm). Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9992. Uz koeficijent determinacije, na grafu na slici se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 54,31 l/g.



Slika 4.4 Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za horizont 2C

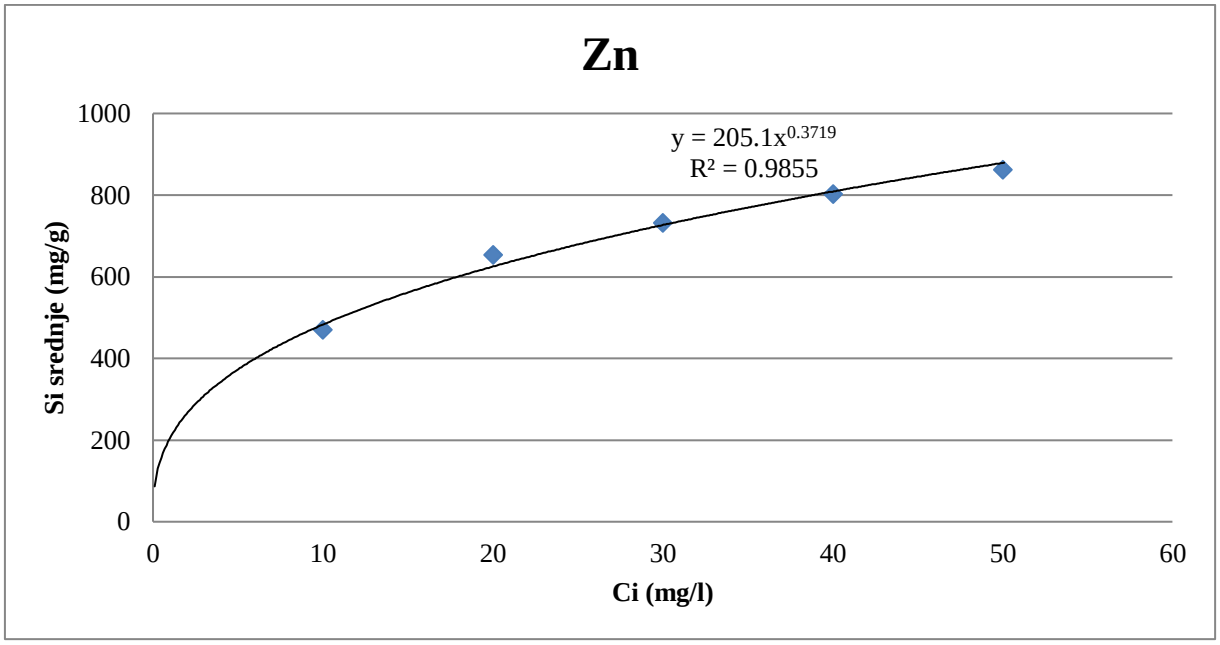
Na slici 4.5. prikazan je graf izoterme za Cu, za horizont 3C (80 – 110 cm). Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,998. Uz koeficijent determinacije, na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 58,32 l/g.



Slika 4.5 Krivulja Freundlichove izoterme za Cu za horizont 3C

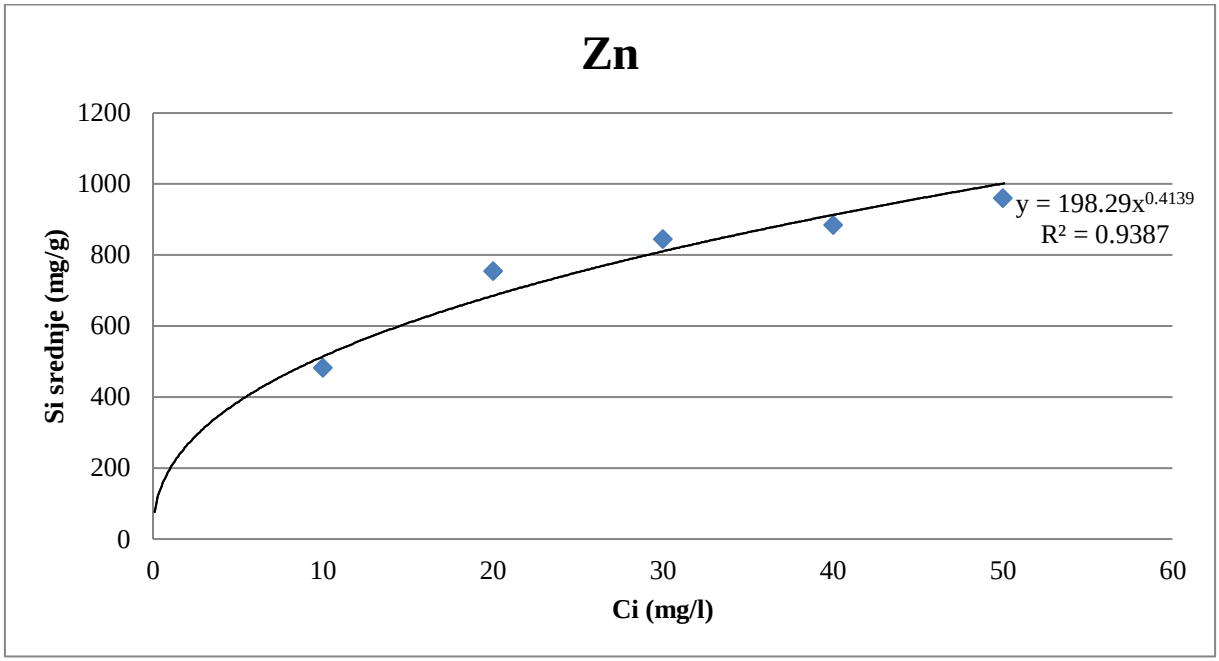
4.2. Cink

Na slici 4.6. prikazan je graf izoterme za Zn, za najplići horizont A (0 – 20 cm). Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9855. Uz koeficijent determinacije, na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 205,1 l/g.



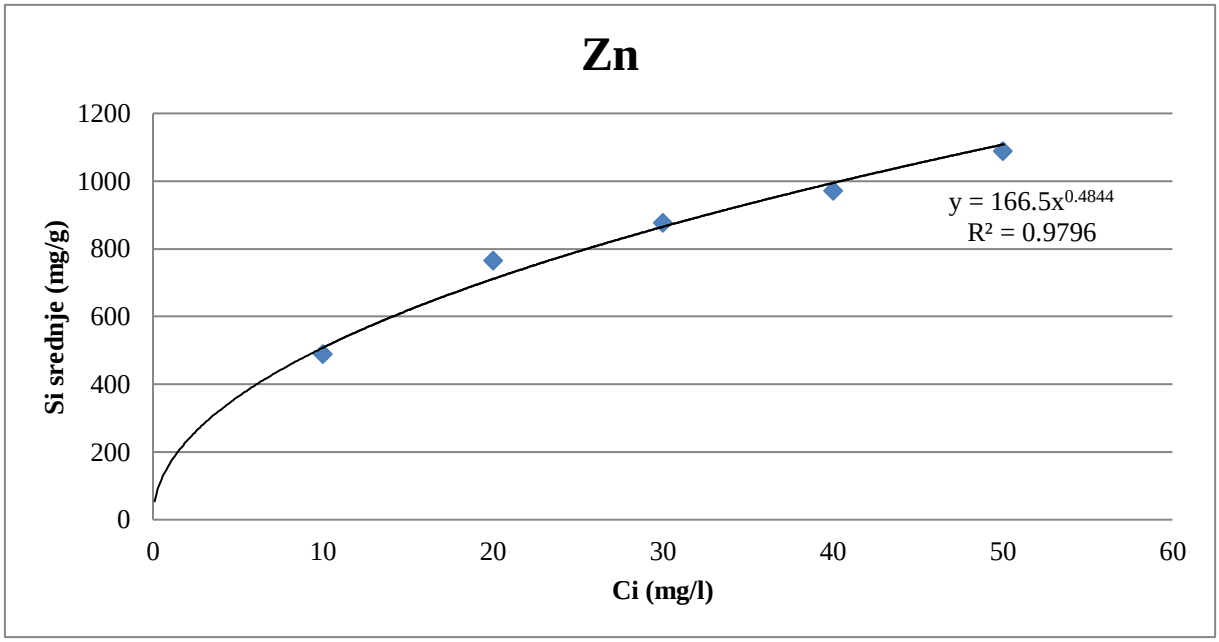
Slika 4.6 Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za horizont A

Na slici 4.7. prikazan je graf izoterme za Zn, za horizont Bv (20 – 40 cm). Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9387. Uz koeficijent determinacije, na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 198,29 l/g.



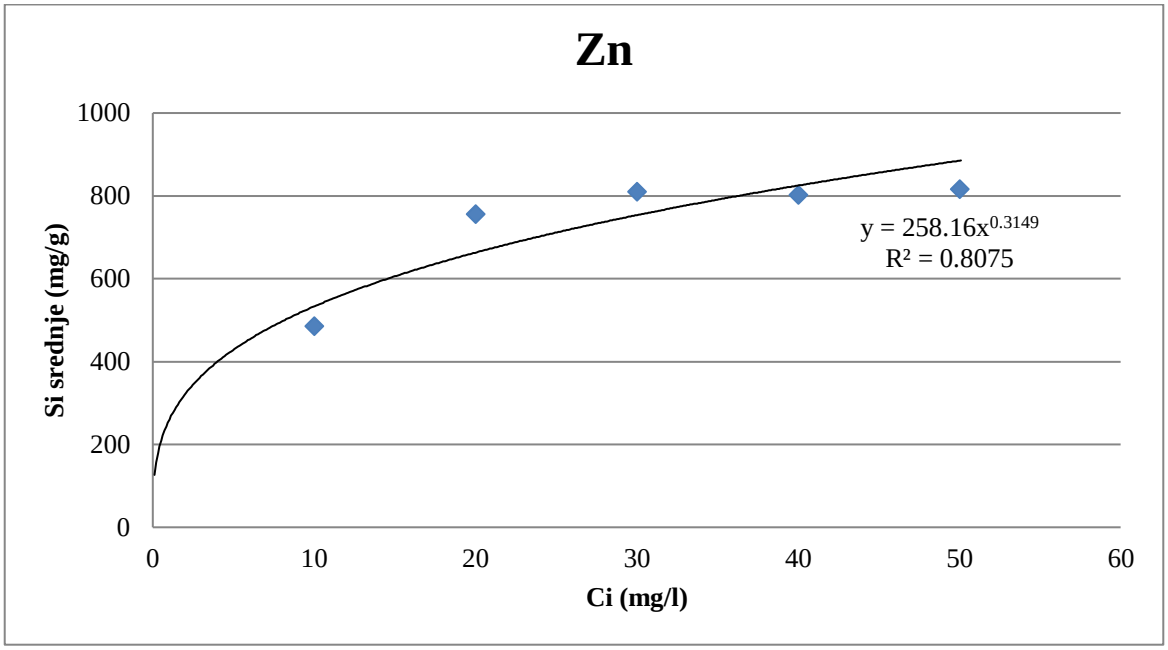
Slika 4.7 Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za horizont Bv

Na slici 4.8. prikazan je graf izoterme za Zn, za horizont C (40 – 60 cm). Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9797. Uz koeficijent determinacije, na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 166,5 l/g.



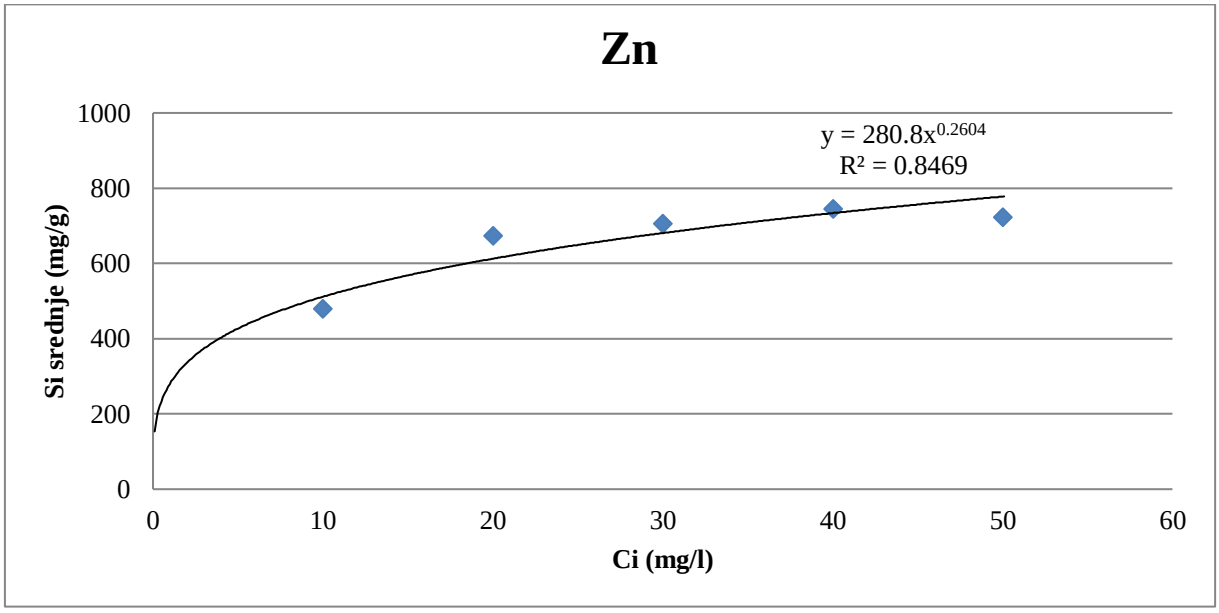
Slika 4.8 Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za horizont C

Na slici 4.9. prikazan je graf izoterme za Zn, za horizont 2C (60 – 80 cm). Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,8075. Uz koeficijent determinacije, na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 258,16 l/g.



Slika 4.9 Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za horizont 2C

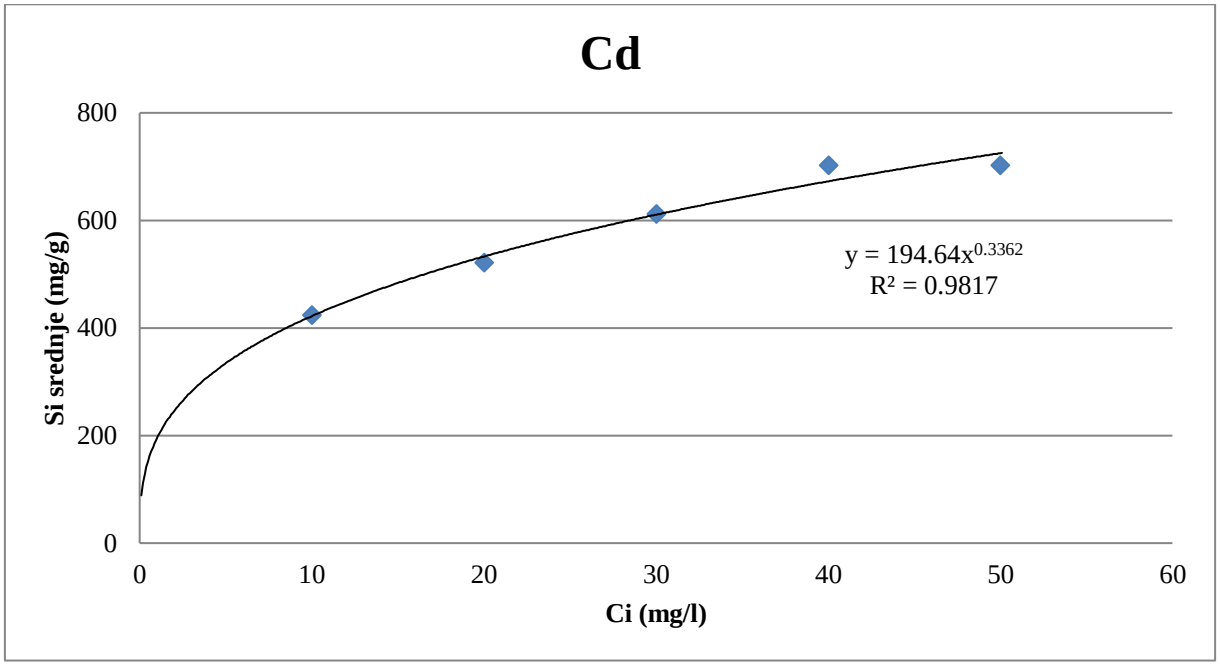
Na slici 4.10. prikazan je graf izoterme za Zn, za horizont 3C (80 – 110 cm). Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,8469. Uz koeficijent determinacije, na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 280,8 l/g.



Slika 4.10 Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za horizont 3C

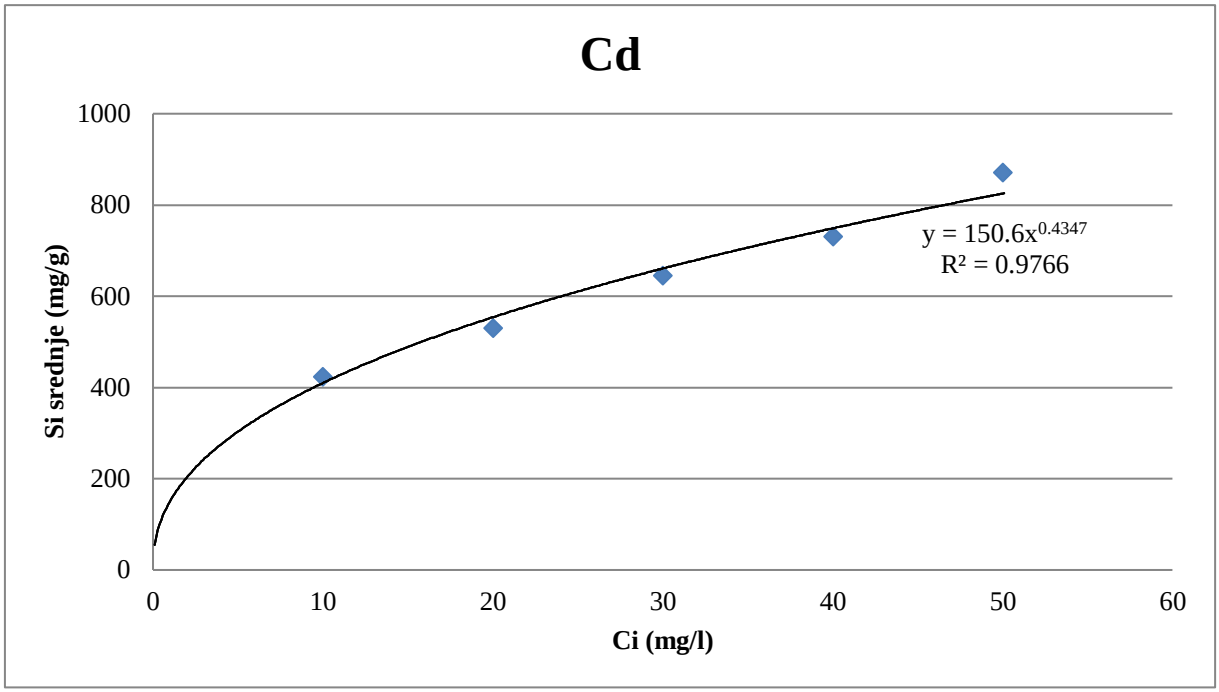
4.3. Kadmij

Na slici 4.11. prikazan je graf izoterme za Cd, za horizont A (0 – 20 cm). Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9817. Uz koeficijent determinacije, na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 194,64 l/g.



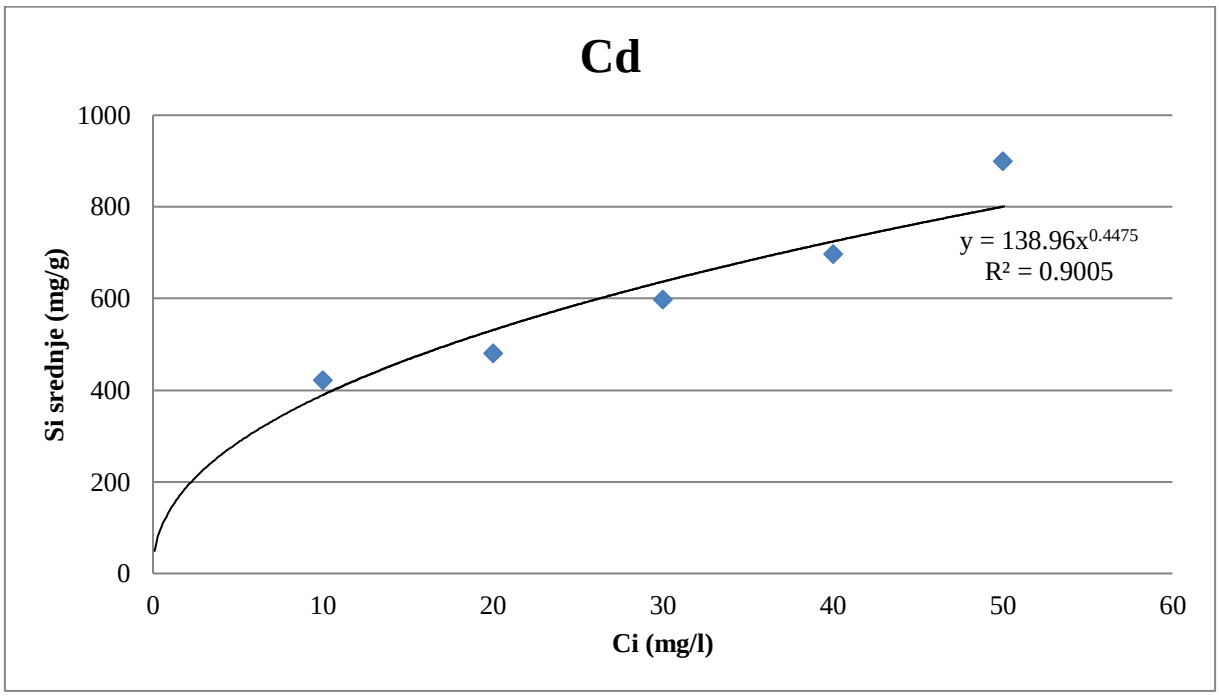
Slika 4.11 Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za horizont A

Na slici 4.12. prikazan je graf izoterme za Cd, za horizont Bv (20 – 40 cm). Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9766. Uz koeficijent determinacije, na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 150,6 l/g.



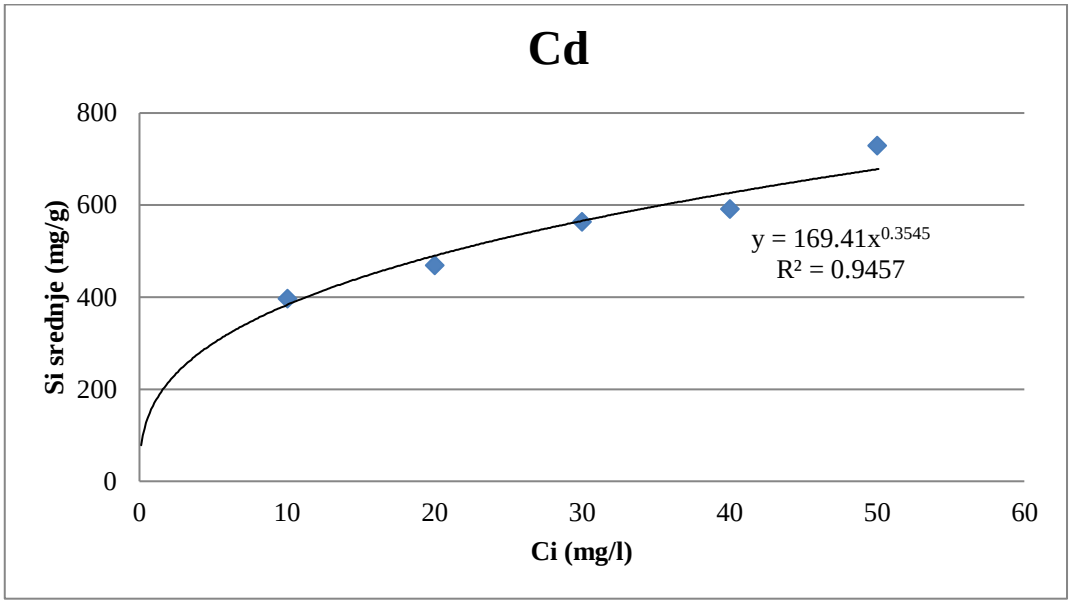
Slika 4.12 Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za horizont Bv

Na slici 4.13. prikazan je graf izoterme za Cd, za horizont C (40 – 60 cm). Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9005. Uz koeficijent determinacije, na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 138,96 l/g.



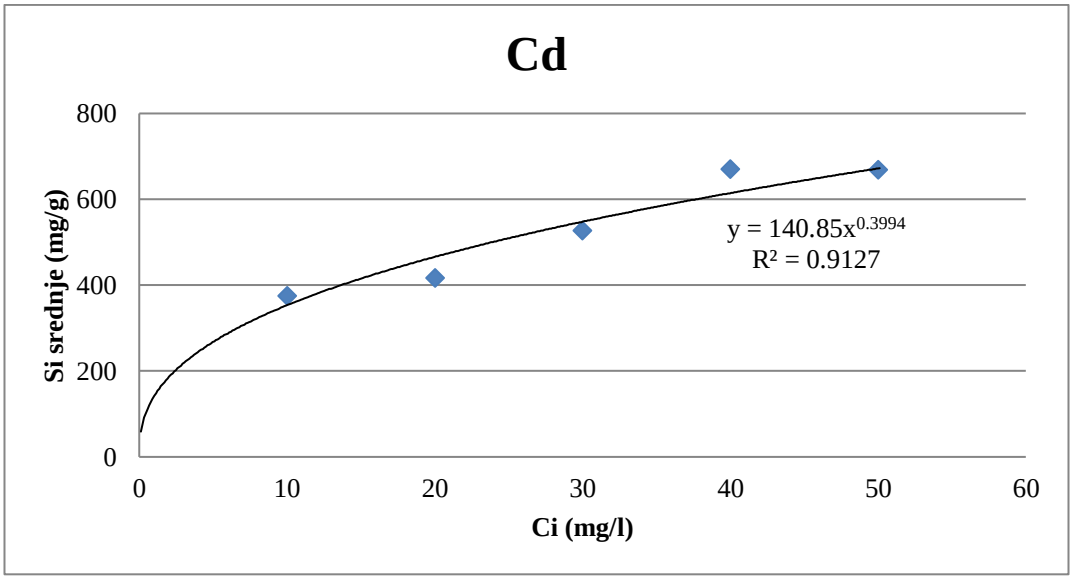
Slika 4.13 Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za horizont C

Na slici 4.14. prikazan je graf izoterme za Cd, za horizont 2C (60 – 80 cm). Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9457. Uz koeficijent determinacije, na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 169,41 l/g.



Slika 4.14 Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za horizont 2C

Na slici 4.15. prikazan je graf izoterme za Cd, za horizont 3C (80 – 110 cm). Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,9127. Uz koeficijent determinacije, na grafu se može vidjeti da koeficijent distribucije iznosi 140,85 l/g.



Slika 4.15 Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za horizont 3C

5. Diskusija

5.1. Bakar

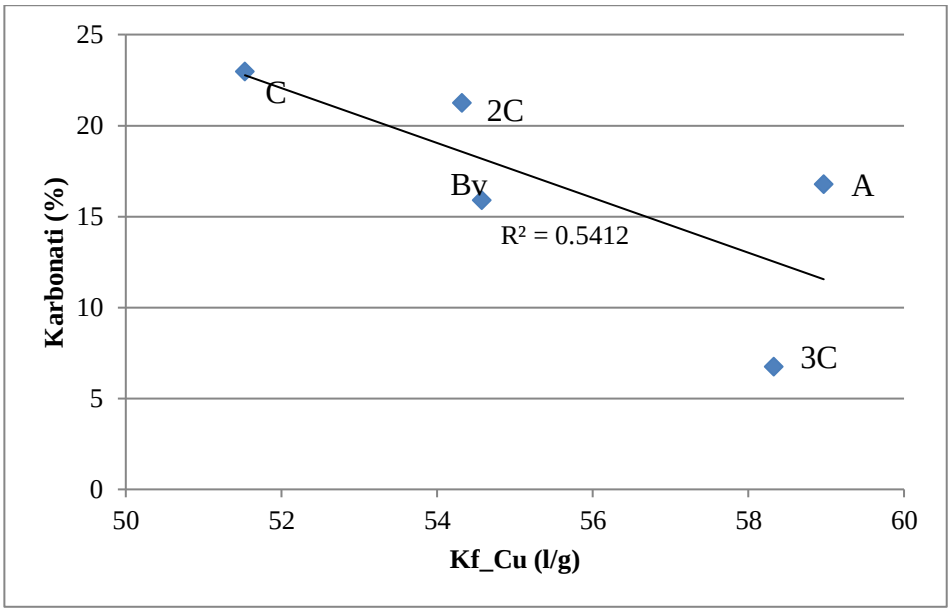
Iz tablice 5-1 vidljivo je kako Cu ima vrijednost determinacijskog koeficijenta veći od 0,99 za sve horizonte tla i najveći determinacijski koeficijent od svih analiziranih elemenata. Relativni sorpcijski kapacitet (RSC) korisna je mjera kako bi se usporedile mogućnosti sorpcije među različitim metalima (Xiong et al., 2005). RSC kod bakra se smanjuje s dubinom, pa tako on ima vrijednost od 100 % za prvi horizont te najmanju vrijednost od 92,94 % za najdublji horizont (Tablica 5-1).

Tablica 5-1 Vrijednosti dobivene ekperimentom

Element	**Horizont tla**	**Freundlich-ove vrijednosti**		**RSC (%)**
		Kf (l/g)	**R^2**	
	A	58,968	0,9981	100
	Bv	55	0,9994	99,01
Cu	C	52	0,9999	98,52
	2C	54	0,9992	99,5
	3C	58	0,9980	92,94
	A	205	0,9855	96,33
	Bv	198	0,9387	87,11
Zn	C	167	0,9796	52,97
	2C	258	0,8075	42,08
	3C	281	0,8469	35,61
	A	195	0,9817	81,87
	Bv	151	0,9766	48,46
Cd	C	139	0,9005	39,36
	2C	169	0,9457	33,98
	3C	140	0,9127	25,98

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). Iz usporedbe rezultata dobivenih ovim eksperimentom (Tablica 5-1) i rezultata istraživanja koje je proveo Borovčak (2016) u svom diplomskom radu može se vidjeti kako postoji dobra korelacija između određenih svojstava tla i provedenog eksperimenta. Korelacijom podataka koeficijenta distribucije Cu i karbonata

analiziranih u diplomskom radu Borovčak (2016) dobiven je korelacijski koeficijent od 0,5412 (Slika 5.1). Prisutnost karbonata u tlu stvara pogodnije uvjete za taloženje potencijalno toksičnih metala (Sipos, 2009).



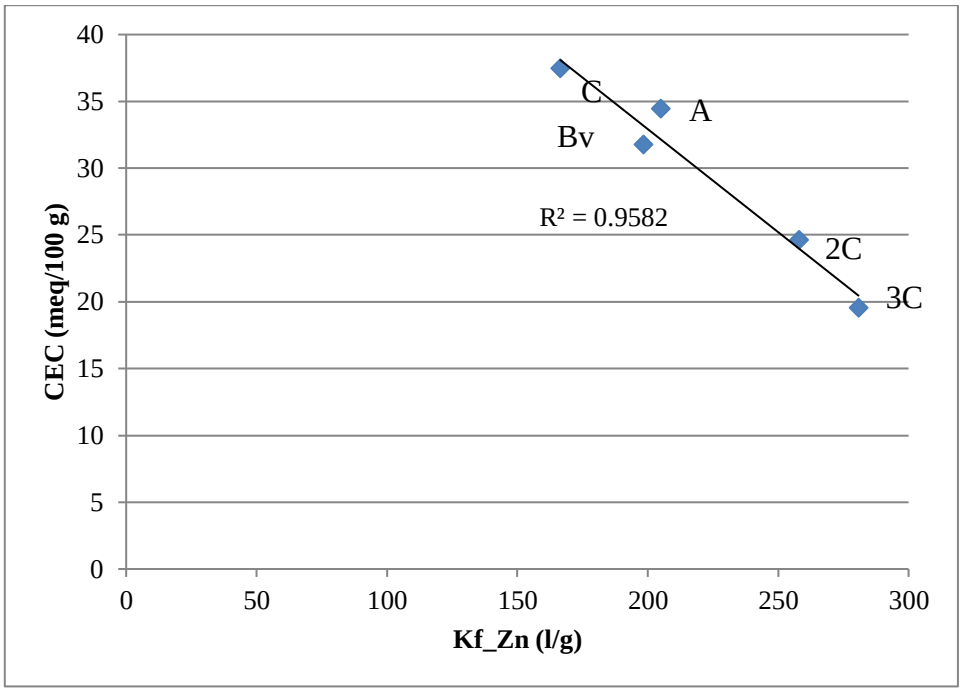
Slika 5.1 Odnos koeficijenta distribucije i karbonata za Cu

5.2. Cink

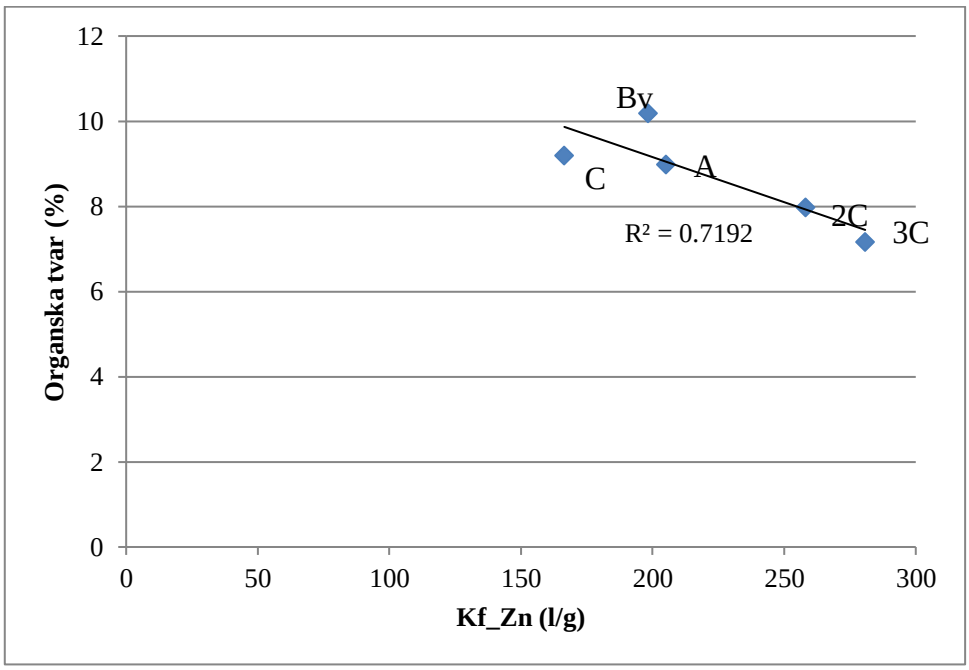
Zn u ovom eksperimentu ima najmanje vrijednosti determinacijskog koeficijenta (Tablica 5-1). Sorpcijska svojstva cinka u ovisnosti o vrijednostima pH istraživali su Shuman (1974) te Lofti et al. (2009). Oni su došli do zaključka da s povećanjem pH dolazi do povećanja efekta sorpcije Zn u tlo (najviše vrijednosti pH u horizontu C – 7,05 %, u horizontu 3C – 6,47 % (Borovcak, 2016). Shuman (1974) je došao do zaključka da tla s visokim udjelom gline ili organske materije imaju veći kapacitet sorpcije nego što su to tla s niskim udjelom organske materije. Uvidom u sorpcijske izoterme cinka (Slike 4.6 – 4.10) moguće je potvrditi Shuman-ov zaključak da tla s visokim udjelom organske materije imaju veći kapacitet sorpcije te se smanjenjem organske materije sorpcija cinka smanjuje. RSC kod cinka se smanjuje s dubinom, pa tako on ima vrijednost od 96,33 % za prvi horizont te najmanju vrijednost od 35,61 % za najdublji horizont (Tablica 5-1).

Korelacijom podataka koeficijenta distribucije i rezultata CEC-a iz diplomskog rada Borovčak (2016) dobiven je determinacijski koeficijent od 0,9582 (Slika 5.2). Isto

tako je na slici 5.3 vidljiva dobra korelacija s postotkom organske tvari. Ovi podaci potvrđuju tvrdnju da kapacitet sorpcije izravno ovisi o kapacitetu kationske izmjene i udjelu organske tvari (McLean & Bledsoe, 1992).



Slika 5.2 Odnos koeficijenta distribucije i CEC-a za Zn

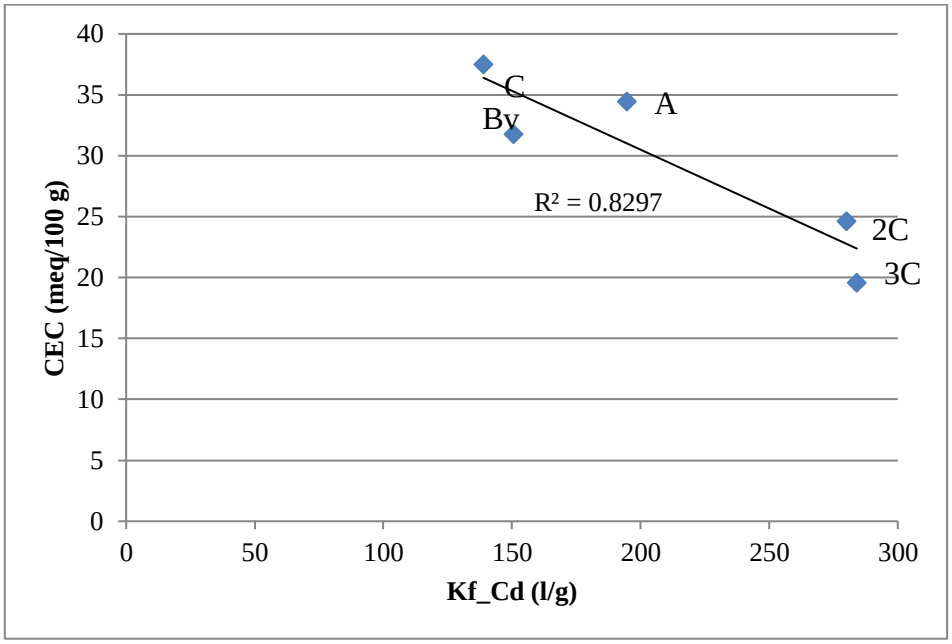


Slika 5.3 Odnos koeficijenta distribucije i organske tvari za Zn

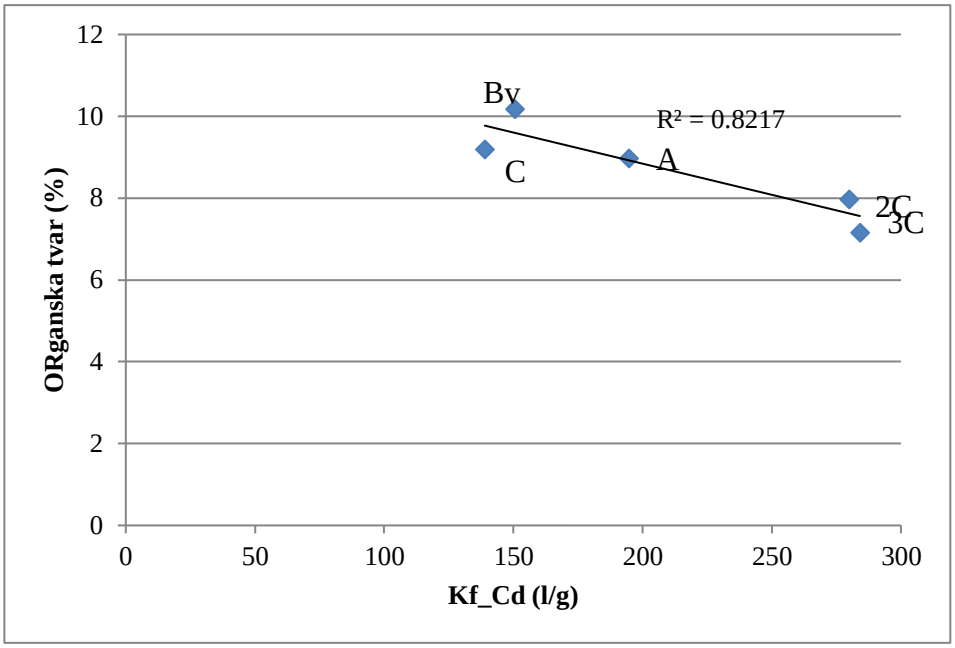
5.3. Kadmij

Cd u prisutnosti drugih metala ima manja kompetencijska svojstva za sorpciju (Vega et al., 2006). Vrijednosti determinacijskog koeficijenta vidljive su u tablici 1 a nalaze se između vrijednosti Cu i Zn. Prema Dere et al. (2006) Cd ima tendenciju migrirati u niže horizonte tla u kojima nema visokog udjela organske materije (najviše vrijednosti u horizontu Bv – 10,18 %, u horizontu 3C – 7,16 % (Borovčak, 2016). RSC kod kadmija se, jednako kao i kod druga dva metala, smanjuje s dubinom, pa tako on ima vrijednost od 81,87 % za prvi horizont te najmanju vrijednost od 25,98 % za najdublji horizont (Tablica 5-1).

Korelacijom podataka koeficijenta distribucije Cd i rezultata CEC-a iz diplomskog rada Borovčak (2016) dobiven je determinacijski koeficijent od 0,8297 (Slika 5.4). Isto tako je na slici 5.5 vidljiva dobra korelacija s postotkom organske tvari.



Slika 5.4 Odnos koeficijenta distribucije i CEC-a za Cd



Slika 5.5 Odnos koeficijenta distribucije i organske tvari za Cd

6. Zaključak

Cilj ovog diplomskog rada bio je na temelju sorpcijskog eksperimenta u laboratoriju odrediti izoterme i Freundlich – ove koeficijente distribucija za potencijalno toksične metale (Cu, Zn i Cd) na profilu eutrično smeđeg tla unutar vodocrpilišta Velika Gorica u svrhu otkrivanja potencijalnog onečišćivala na podzemnu vodu. Najviši koeficijent determinacije utvrđen je za Cu te iznosi 0,99. Za Zn su određene najmanje vrijednosti, a za Cd nešto više.

Usporedbom podataka dobivenih ovim eksperimentom s podacima koje je dobio Borovčak (2016) u svojem diplomskom radu, utvrđeno je kako sorpcijski kapacitet ovisi o CEC-u, organskoj tvari i udjelu karbonata.

S obzirom na dobivene rezultate površinski horizonti tla imaju najveći kapacitet sorpcije što je u skladu s fizikalno kemijskim karakteristikama istraživanog tla. Sorpcija je najveća u horizontima s manjim udjelom većih čestica poput pijeska te većim kapacitetom kationske izmjene.

Iz svega navedenog proizlazi da eutrično tlo na istraživanom području ima ulogu membrane odnosno proces sorpcije je dobro izražen te uvelike pridonosi zaštiti vode.

Buduća istraživanja bi trebala uzeti u obzir definiranje longitudinalne disperzije kao parametra transporta onečišćivala i potom modeliranje transporta potencijalno toksičnih metala kroz istraživano tlo.

7. Literatura

Bačani, A., Posavec, K. (2009): Elaborat zaštitnih zona vodocrpilišta Velika Gorica. Fond stručnih dokumenata Zagrebačke županije, 76 str.

Bradl, H. B. (2004): Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. Journal of Colloid and Interface Science, 277, str. 1-18.

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, 338, str. 565-573.

Jašaragić-Rako, T. (2015): Sorpcija potencijalno toksičnih elemenata u tlu. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 35. str.

Lofti, M., Djoudi,. Dider, R., Abdelkrim B. (2009): Batch studies for the investigation of the sorption of the hevy metals Pb^{2+} and Zn^{2+} onto Amizour sil (Algeria). Geoderma, 154, str. 30-35

Marić, T., (2014): Laboratorijsko određivanje sorpcije i simulacija transporta bakra u programu Hydrus 1D. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-Geološko-Naftni fakultet, 33 str.

McLean, Joan E. & Bledsoe, Bert E. (1992): "Behavior of Metals in Soils," EPA Ground Water Issue, EPA 540-S-92—018, str. 1 - 25

SHUMAN, L. M. (1975): The Effect of Soil Properties on Zinc Adsorption by Soils. Soil Science Society of America Journal, 39/3, str. 454-458.

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.

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, str. 275-286

Velić, J., Durn, G. (1993): Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases during Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia. Geologia Croatica, 46(1), str. 71-90.

Internet stranice:

http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zn/spojevi.html, 3.12.2018.