

Sorpcija potencijalno toksičnih metala u aluvijalnom tlu na području vodocrpilišta Petruševac

Sertić, Marcel

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:169:713179>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-30**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij geologije

**SORPCIJA POTENCIJALNO TOKSIČNIH METALA U ALUVIJALNOM
TLU NA PODRUČJU VODOCRPILIŠTA PETRUŠEVEC**

Diplomski rad

Marcel Sertić

G 327

Zagreb, 2020.

SORPCIJA POTENCIJALNO TOKSIČNIH METALA U ALUVIJALNOM TLU NA
PODRUČJU VODOCRPILIŠTA PETRUŠEVEC

MARCEL SERTIĆ

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

Predmet ovog diplomskog rada je bio odrediti sorpcijske parametre u uzorcima aluvijalnog tla prikupljenim na području vodocrpilišta Petruševac. Ciljevi rada su bili: izraditi sorpcijske izoterme za Cu, Zn i Cd, odrediti parametre sorpcije te ih usporediti s parametrima tla i utvrditi sorpcijski kapacitet pojedinog uzorka tla. Porušeni uzorci su tretirani multiotopinom modre galice ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), cinkovog sulfata (ZnSO_4) i kadmijeva klorida (CdCl_2) u različitim koncentracijama. Koncentracije Cu, Zn i Cd su određene primjenom atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS). Sorpcijski procesi za Zn i Cd su opisani Freundlichovim izotermnim modelom, dok su sorpcijski parametri za Cu opisani linearnim izotermnim modelom. Pripovršinski uzorci imaju najveću sorpciju, a sa porastom dubine sorpcija se smanjuje. Najveći relativni sorpcijski kapacitet ima bakar, zatim slijede cink i kadmij. Usporedbom parametara sorpcije s karakteristikama tla može se zaključiti kako najveći utjecaj na sorpciju potencijalno toksičnih metala imaju kapacitet kationske zamjene i veličina čestica odnosno udio čestica, silta.

Ključne riječi: aluvijalno tlo, sorpcija, AAS, potencijalno toksični metali, vodocrpilište Petruševac

Diplomski rad sadrži: 33 stranice, 1 tablicu, 34 slike i 24 reference

Jezik izvornika: hrvatski

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

Voditelj: Dr. sc. Stanko Ružičić, izvanredni profesor
Ocejenjivači: Dr. sc. Stanko Ružičić, izvanredni profesor
Dr. sc. Marta Mileusnić, redovita profesorica
Dr. sc. Zoran Kovač, docent

Datum obrane: 14. veljače, 2020.

SORPTION OF POTENTIALLY TOXIC METALS IN ALUVIAL SOILS IN THE AREA OF
WELL FIELD PETRUŠEVEC

MARCEL SERTIĆ

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 goal of this thesis is to determine sorption parameters of soil samples collected near the Petruševac wellfield. The main goals of this research are to create sorption isotherms of Cu, Zn and Cd, determine sorption parameters and compare them with soil parameters and to determine sorption capacity of each soil sample. The bulk soil samples were treated using multiresolution of blue vitriol ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), zinc sulfate (ZnSO_4) and cadmium chloride (CdCl_2) in various concentrations. Concentrations of Cu, Zn and Cd were determined using atomic absorption spectroscopy (AAS). Sorption processes for Zn and Cd are well described by the Freundlich isotherm model, whereas sorption of Cu was better described by the linear isotherm model. Surface samples have the highest sorption. As soil depth increased, the strength of sorption decreased. Cu has the highest relative sorption capacity followed by Zn and Cd. By comparing the sorption parameters with the soil parameters, it can be concluded that cation exchange capacity and the particle size have the greatest influence on the sorption of potentially toxic metals.

Keywords: alluvial soil, sorption, AAS, potentially toxic metals, wellfield Petruševac

Thesis contains: 33 pages, 1 table, 34 images and 24 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

Full Professor Marta Mileusnić, PhD

Assistant Professor Zoran Kovač, PhD

Date of defense: February 14, 2020.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	3
2.1. Geografski položaj	3
2.2. Geološke karakteristike istraživnog područja	3
2.3. Hidrogeološke karakteristike istraživnog područja.....	4
2.4. Pedološke značajke istraživnog područja	5
3. METODE I TEORIJA ISTRAŽIVANJA	6
3.1. Sorpcija	6
3.2. Izoterme	6
3.3. Priprema uzorka za eksperiment	8
3.4. Atomska-apsorpcijska spektrometrija.....	8
4. REZULTATI LABORATORIJSKIH ISTRAŽIVANJA	10
4.1. Bakar	10
4.2. Cink.....	14
4.3. Kadmij	18
5. DISKUSIJA	23
5.1. Bakar	23
5.2. Cink.....	25
5.3. Kadmij	27
6. ZAKLJUČAK	29
7. LITERATURA	30

Popis slika

Slika 2. 1. Prikaz zona sanitarne zaštite izvorišta vodocrpilišta na području Zagreba (Balaž, 2018).....	3
Slika 2. 2. Geološka karta istraživanog područja s lokacijom profila (Balaž, 2018).	4
Slika 2. 3. Shematski profil zagrebačkog vodonosnog sustava (Posavec, 2006).	5
Slika 3. 1. Atomski apsorpcijski spektrometar AAS 700 (izvor: http://www.speciation.net/Database/Instruments/PerkinElmer-Inc/AAnalyst-700-;i8).....	9
Slika 4. 1. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6310.	10
Slika 4. 2. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6311.	11
Slika 4. 3. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6312.	11
Slika 4. 4. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6313.	12
Slika 4. 5. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6314.	12
Slika 4. 6. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6315.	13
Slika 4. 7. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6316.	13
Slika 4. 8. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6317.	14
Slika 4. 9. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6310.	14
Slika 4. 10. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6311.	15
Slika 4. 11. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6312.	15
Slika 4. 12. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6313.	16
Slika 4. 13. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6314.	16
Slika 4. 14. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6315.	17
Slika 4. 15. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6316.	17
Slika 4. 16. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6317.	18
Slika 4. 17. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6310.	18
Slika 4. 18. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6311.	19
Slika 4. 19. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6312.	19
Slika 4. 20. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6313.	20
Slika 4. 21. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6314.	20
Slika 4. 22. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6315.	21
Slika 4. 23. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6316.	21
Slika 4. 24. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6317.	22
Slika 5. 1. Odnos koeficijenta distribucije (K_d) i udjela silta za Cu.	24

Slika 5. 2. Odnos koeficijenta distribucije (K_d) i CEC-a za Cu.....	25
Slika 5. 3. Odnos parametra a i CEC-a za Zn.....	26
Slika 5. 4. Odnos parametra a i udjela silta za Zn.....	26
Slika 5. 5. Odnos parametra a i CEC-a za Cd.	27
Slika 5. 6. Odnos parametra a i udjela silta za Cd.....	28

Popis tablica

Tablica 5. 1. Prikaz parametara sorpcije za Cu, Zn i Cd.....	23
--	----

1. UVOD

Vodocrpilište Petruševac je jedno od najznačajnijih u vodoopskrbnom sustavu Zagreba te je od izuzetne važnosti spriječiti onečišćivanje tla u području vodocrpilišta i osigurati visoku kvalitetu vode. Usljed odlaganja različitih onečišćujućih tvari i procjeđivanjem površinskih voda koje onda te tvari mogu transportirati, može nastupiti onečišćenje vodonosnika.

Istraživano područje nalazi se u drugoj zoni sanitarne zaštite vodocrpilišta Petruševac smještenog u blizini poljoprivrednih površina, prometnica i manjeg ilegalnog odlagališta otpada. Uzroci mogućih povišenih koncentracija onečišćivala u području istraživanja mogu biti: različite tvari kojima se tretiraju poljoprivredna zemljišta, šljunčare zatrpane raznovrsnim ilegalnim otpadom, potencijalno opasne tvari odlagane u ilegalnim odlagalištima te aerodepozicija iz obližnje Zračne luke „Franjo Tuđman“.

Potencijalno toksični metali u okoliš uglavnom dolaze iz antropogenih industrijskih i poljoprivrednih aktivnosti. Mogu ući u sustav tla na različite načine putem otpadnih voda, atmosfere, itd. Sorpcijom se potencijalno toksični metali nakupljaju samo u površinskim dijelovima tla u slučaju da imaju niske koncentracije. Međutim, oni mogu migrirati u dublje slojeve tla i uzrokovati potencijalno zagađenje podzemnih voda ako su njihove koncentracije iznad maksimalno dopuštenih količina (MDK) prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 56/13).

Kadmij i cink su potencijalno toksični metali koji imaju slično mineralno podrijetlo. Kemijski i mineraloški ova dva metala imaju identičnu kristalnu strukturu (heksagonski sustav) i sličnu elektronegativnost (Zn 1,65, Cd 1,69) (Ming, 2016). Cink je mikronutrijent koji ima važnu ulogu u mnogim biološkim procesima u životinjama i biljkama. S druge strane, kadmij je toksičan te ne predstavlja nikakvu fiziološku ni biološku ulogu u organizmu. Zagađenje tla prethodno opisanim metalima može imati utjecaj na rast biljaka, s obzirom da mogu ući u hranidbeni lanac, a time i uzrokovati ozbiljne posljedice za čovjeka. Kadmij ima veću mobilnost od cinka i ima tendenciju formiranja stabilnih ionskih spojeva u otopini tla pri širokom rasponu pH vrijednosti tla.

Bakar je esencijalan element za biljke i životinje, no onečišćenje bakrom je također prisutno jer se unosi u okoliš procesima taljenja, otpadom i uporabom kemikalija odnosno fungicida u poljoprivredi i predstavlja problem za životinje i ljude.

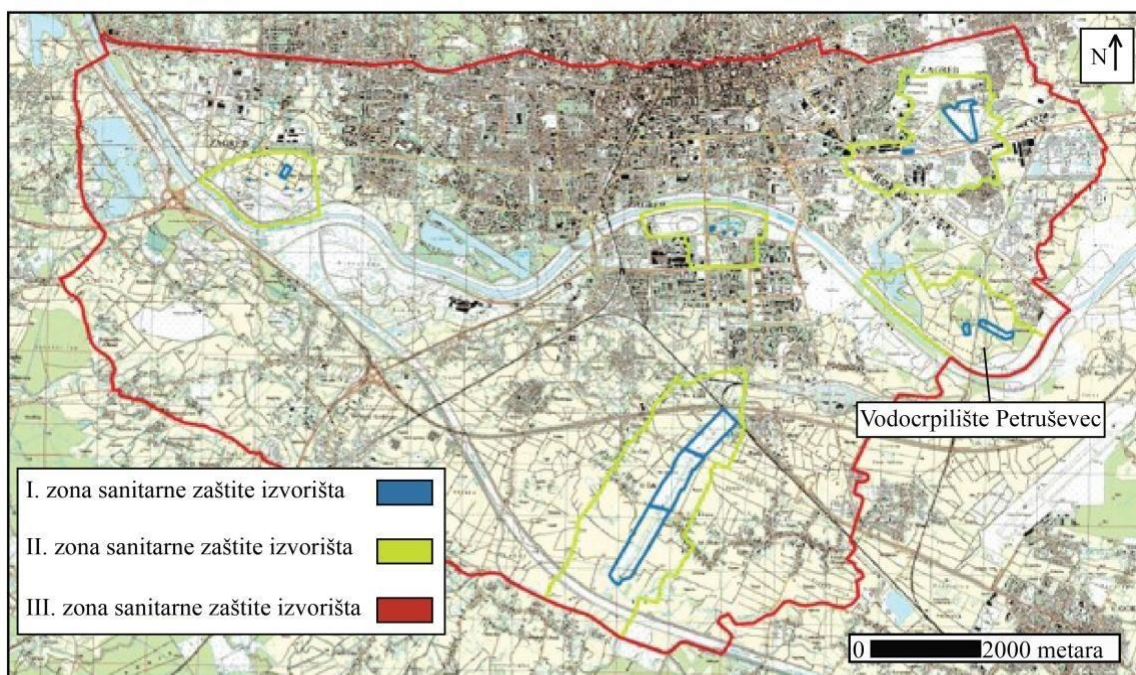
Terensko istraživanje profila tla na području vodocrpilišta Petruševac proveo je Borna Balaž u proljeće 2018. godine za potrebe svoga diplomskog rada te su u uzorcima tla određeni fizikalno-kemijski parametri u laboratoriju na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine, Rudarsko – geološko – naftnog fakulteta. U proljeće 2019. godine za potrebe ovog diplomskog rada na ukupno osam porušenih uzoraka tla napravljen je sorpcijski eksperiment iz kojeg su naknadno kreirane sorpcijske izoterme, određeni parametri sorpcije te izračunat sorpcijski kapacitet.

Ciljevi rada su bili: izraditi sorpcijske izoterme za Cu, Zn i Cd, odrediti parametre sorpcije te ih usporediti s parametrima tla i utvrditi sorpcijski kapacitet pojedinog uzorka tla.

2. OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

2.1. Geografski položaj

Područje uzrokovanja nalazi se u blizini vodocrpilišta Petruševac (Slika 2.1). Vodocrpilište je smješteno na lijevoj obali rijeke Save, nizvodno od Grada Zagreba, u konkavnom dijelu meandra rijeke Save, a južno od naselja Petruševac (Bačani i Posavec, 2014). Između 550 i 900 metara su udaljeni zdenci od korita rijeke Save koja s tri strane okružuje vodocrpilište. Željeznička pruga i nekoliko lokalnih cesta koje većinom služe za potrebe poljoprivrede prolaze kroz vodocrpilište. Zapadno od vodocrpilišta, na otprilike 900 metara, nalazi se aktivni rukavac rijeke Save (Bačani i Posavec, 2014).

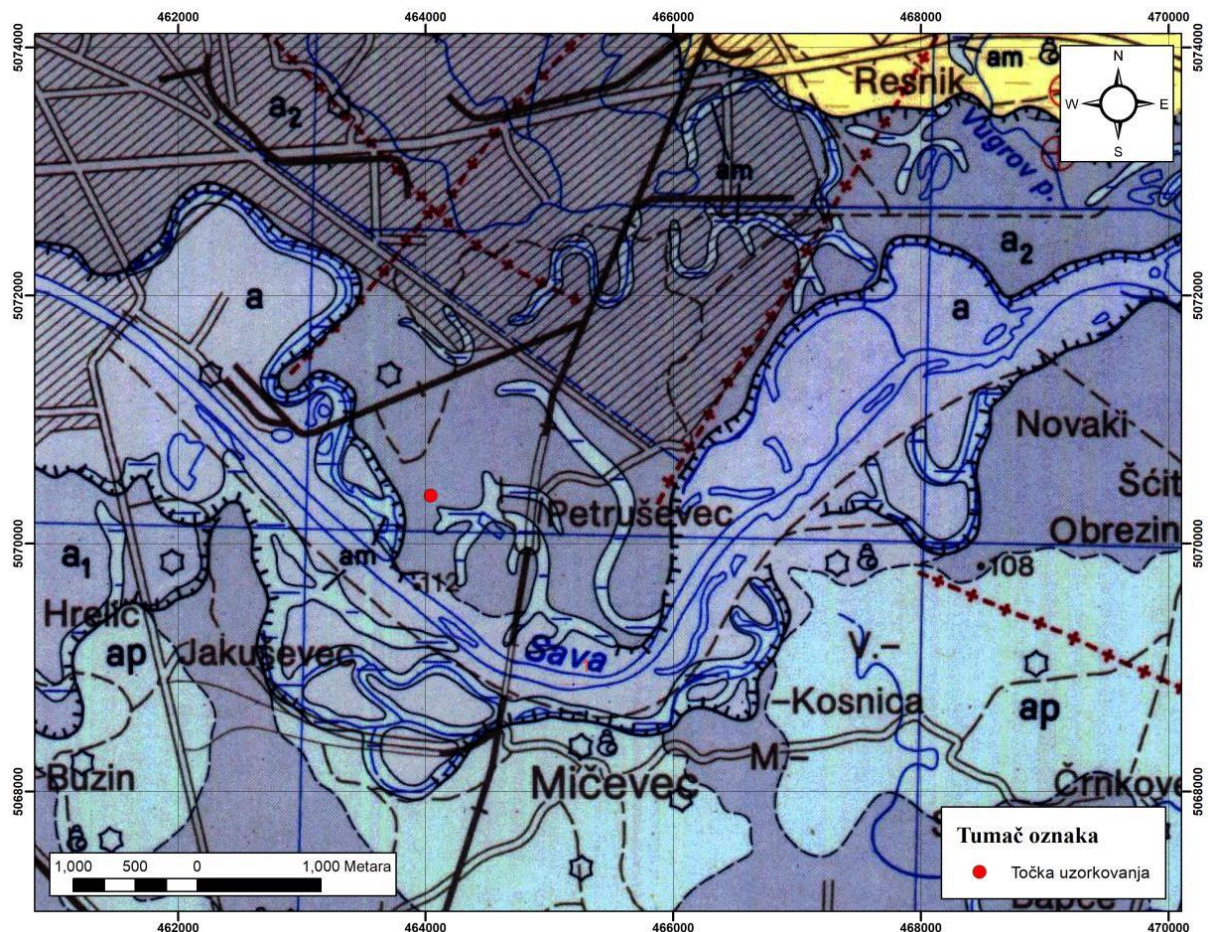


Slika 2. 1. Prikaz zona sanitarne zaštite izvorišta vodocrpilišta na području Zagreba (Balaž, 2018).

2.2. Geološke karakteristike istraživanog područja

Zona istraživanog područja izgrađena je od srednjih i mlađih pleistocenskih i holocenskih naslaga (Slika 2.2). Za vrijeme srednjeg i mlađeg pleistocena taložili su se pijesci, prahovi i gline, a površinski dijelovi tih sedimenata su u vrijeme zatopljenja bili

izloženi pedogenetskim procesima (Velić i Saftić, 1991; Velić i Durn, 1993). Reaktiviranjem pokreta na rasjedima dinarskog pružanja početkom holocena, omogućilo je prodor rijeke Save te posljedično tome taloženje debele serije fluvijalnih sedimenata (Velić i Saftić, 1991). Na istraživanom području definirana su 3 litofacijesa : proluvijalni, aluvijalni i slijed s prahovito – glinovitim sedimentom, prahom i tresetom uz prisutnost šljunkovito-pjeskovitih prašinstih leća uz primjese gline, odnosno jezersko-barski litofacijes.



Slika 2. 2. Geološka karta istraživanog područja s lokacijom profila (Balaž, 2018).

2.3. Hidrogeološke karakteristike istraživanog područja

Zagrebački vodonosnik je otvoreni vodonosnik te se sastoji od dva vodonosna sloja: gornji vodonosni sloj s pretežito aluvijalnim naslagama i donji vodonosni sloj s dominantno jezersko-barskim naslagama (Slika 2.3). Aluvijalne naslage, većinom se sastoje od čestica karbonatnog sastava čije se podrijetlo povezuje s alpskim područjem. S druge strane, dublje naslage se sastoje od siliciklastičnog materijala nastalog trošenjem i taloženjem materijala s

okolnog gorja. Vodonosnik je podijeljen u dvije stratigrafske cjeline. Dublji vodonosnik izgrađen je od jezersko-barskih naslaga u izmjenama šljunka, pijeska i gline, srednje i gornje pleistocenske starosti, a plići vodonosnik je izgrađen od pijeska i šljunka, holocenske starosti (Bačani i Posavec, 2014). Smjer toka podzemne vode je od zapada prema istoku/jugoistoku odnosno paralelno s rijekom Savom. Prihranjivanje vodonosnika dominantno se odvija: infiltracijom rijeke Save, infiltracijom iz propusne vodoopskrbne i kanalizacijske mreže, infiltracijom oborina, dotjecanjem po zapadnoj granici samoborskog vodonosnika te dotjecanjem po južnoj granici vodonosnika s područja Vukomeričkih Gorica (Posavec, 2006).



Slika 2. 3. Shematski profil zagrebačkog vodonosnog sustava (Posavec, 2006).

2.4. Pedološke značajke istraživanog područja

Područje istraživanja nalazi se unutar aluvijalnih tala koje pripada odjelu hidromorfni tala. Nastaju uz veće rijeke kao što je i rijeka Sava. Prema stupnju razvoja to su nerazvijena tla te se i dalje svrstavaju u aluvijalna tla iako već 50 godina nisu plavljena, odnosno od kada je izgrađen nasip. Fizikalna i kemijska svojstva su vrlo povoljna te se koriste u intenzivnoj poljoprivrednoj proizvodnji. Razina podzemne vode tijekom godine oscilira od 1 do 3 metra što predstavlja semiglejni način vlaženja (Husnjak, 2012).

3. METODE I TEORIJA ISTRAŽIVANJA

3.1. Sorpcija

Sorpcija uključuje procese adsorpcije, apsorpcije i ionske zamjene. Adsorpcija je postupak koji nastaje kada se plinoviti ili tekući medij akumulira na površini krute tvari ili tekućine (adsorbent), tvoreći molekulski ili atomski film (adsorbat) (Lakherwal, 2014).

Apsorpcija ili fiksacija uključuje difuziju metalnog iona u čvrstu fazu (Sposito et al., 1987). Smatra se da je vrlo pogodna za pročišćavanje otpadnih voda zbog svoje jednostavnosti i ekonomičnosti. Adsorpcija je uobičajena tehnika uklanjanja metalnih iona iz različitih industrijskih otpadnih voda. U tom procesu metalni ion se veže na površinu čestice tla i tvori kompleks. Stupanj adsorpcije metalnih iona ovisi o kemijskoj prirodi medija, te se obično poboljšava glinom i organskim tvarima.

Prema Sipos et al., (2009), najvažniji adsorbansi olova akumuliraju se u glinovitoj frakciji. Organske tvari tla mogu imobilizirati Pb pomoću specifičnih adsorpcijskih reakcija, a s druge strane mobilizacija Pb može biti olakšana njegovom povezanošću s otopljenom organskom tvari.

Bakar pokazuje snažan afinitet prema organskoj tvari tla. U tom slučaju organska frakcija u kojoj je dominantan bakar je visoka u usporedbi s onim za ostale metale, iako su apsolutne vrijednosti niske (Nemeth et al., 2011).

Ionska zamjena je specifična kategorija sorpcije koja se pojavljuje kada negativan naboj absorbenta površine može efektivnije biti neutraliziran ionima u otopini nego trenutno apsorbiranim ionima (McGrath et al., 1988). Primjer ionske izmjene je omekšavanje vode. Tim procesom se može ukloniti gotovo sav kalcij i magnezij iz vode, te 5-10 mg/l željeza i mangana. Također ionskom izmjenom i alkalizacijom mogu se ukloniti tvrdi i korozivni anioni otopljeni u cirkulirajućoj rashladnoj vodi, te pretvoriti sve ione u natrijev bikarbonat (Knox et al., 1993).

3.2. Izoterme

Postoje dva različita pristupa modela adsorpcije teških metala, empirijski i mehanički. Empirijski modeli se obično temelje na jednostavnim matematičkim odnosima

između koncentracije teškog metala u tekućoj fazi i krutoj fazi u ravnoteži i konstantnoj temperaturi. Takvi odnosi se nazivaju izoterme.

Ako je veza linearna u rasponu koncentracija koje su upotrijebljene u istraživanju, iste se opisuju koeficijentom distribucije. Jednadžba sorpcije glasi:

$$s = K_d C \quad (3-1)$$

gdje je s sorbirana koncentracija (mg/g), K_d (l/g) je distribucijski koeficijent koji označava omjer koncentracije iona sorbiranog na čvrstu fazu i koncentracije iona u otopini, i C predstavlja koncentraciju otopine (mg/l). Za linearnu sorpciju, K_d je konstantna i neovisna o metalnoj otopini koncentracija.

Međutim, za nelinearnu izotermu K_d ovisi o koncentraciji i povećava se s opadanjem koncentracije metala u otopini. U tom slučaju teško je imati jednu vrijednost K_d koja adekvatno predstavlja sorpciju.

Jednadžba sorpcije za nelinaerni Freundlichov izotermni model glasi:

$$s = K_f C^a \quad (3-2)$$

gdje s predstavlja sorbiranu koncentraciju (mg/g), K_f koeficijent distribucije (l/g) koji označava omjer koncentracije iona sorbiranog na čvrstu fazu i koncentracije iona u otopini, C je koncentracija otopine, a parametar a je bezdimenzionalan i predstavlja stupanj heterogenosti mjesta sorpcije (Selim, 1992). Ako se vrijednosti parametra a približavaju 0 heterogenost tla se povećava, a u suprotnom, ako se približavaju 1, homogenost tla se povećava.

Količina metala adsorbirana od strane ispitivanog uzorka tla računa se prema sljedećem izrazu:

Sorpcijski kapacitet definiran je jednadžbom:

$$\bar{S}_i = \frac{(C_i - C_{aqi}) \times V_i}{W} \quad (3-3)$$

S_i predstavlja količinu metala odstranjenu iz otopine i -tog uzorka (mg/g), C_i je koncentracija metala u otopini i -tog uzorka prije miješanja sa tlom (mg/l), C_{aqi} je ravnotežna koncentracija zagađivala koja je ostala u otopini i -tog uzorka nakon eksperimenta (mg/l), V_i je volumen otopine i -tog uzorka (l), a W predstavlja težinu osušenog i -tog uzorka tla (g).

Relativni sorpcijski kapacitet se koristi kako bi se usporedili kapaciteti sorpcije različitih elemenata (Xiong et al., 2015). Jednadžba za RSC glasi:

$$RSC = \frac{\sum(c_i - c_{aqi})}{\sum c_i} \times 100 \quad (3-4)$$

3.3. Priprema uzorka za eksperiment

Pripremljeno je osam uzoraka za eksperiment sorpcije na porušenim uzorcima kako bi se dobili parametri sorpcije za bakar, cink i kadmij iz otopina različitih koncentracija. Uzorci su uzeti s različitih dubina, od najplićeg prema najdubljem: 6310 (0-30 cm), 6311 (30-50 cm), 6312 (50-70 cm), 6313 (70-100 cm), 6314 (100-120 cm), 6315 (120-150 cm), 6316 (150-170 cm), 6317 (170-190 cm).

Multiotopine modre galice ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), cinkova sulfata (ZnSO_4) i kadmijeva klorida (CdCl_2) korištene su za ovaj eksperiment. Za svaki uzorak su pripremljene koncentracije od 10, 20, 30, 40, 50 mg/l, na sobnoj temperaturi. Preciznom analitičkom vagom svaki uzorak u kiveti je definiran na 1 gram te su rađena tri ponavljanja. Uzorcima je dodavano 45 ml 0,01 M CaCl_2 te su ostavljeni do sljedećeg dana. Nakon što su odstajali, sljedeći korak je bio dodavanje multiotopine u količini potrebnoj da se dobije željena koncentracija od 10, 20, 30, 40, 50 mg/l, a zatim su stavljeni na tresilice kako bi se uspostavila ravnoteža između krute i tekuće faze. Nakon 24h uzorci su maknuti sa tresilice i stavljeni na centrifugu u trajanju od 10 minuta na 3600 okretaja/min, kako bi se odvojila kruta od tekuće faze. Zatim su uzorci filtrirani i isprani destiliranom vodom te im je dodano 0,01 M CaCl_2 do volumena od 50 ml, a potom su spremljeni u plastične kivete.

Atomskim-apsorpcijskim spektrometrom su određene početne i završne koncentracije Cu, Zn i Cd iona te ravnotežna koncentracija. Iz odnosa metala odstranjenih iz otopine (Si) i početne koncentracije metala u otopini kreirane su sorpcijske izoterme, te su naknadno određeni parametri sorpcije.

3.4. Atomska-apsorpcijska spektrometrija

Perkin Elmer Aanalyst 700 je atomski spektrometar s ugrađenim plamenom, grafitnom i MHS tehnikom, koji omogućuje izvođenje atomske apsorpcijske spektroskopije i atomske emisijske spektroskopije (Slika 3.1). Uređaj radi u području 190-870 nm. Izvor zračenja je potreban za apsorpcijsku spektroskopiju, jer pomoću zračenja dolazi do

pobuđivanja atoma. Šuplja katodna lampa je izvor zračenja te ista sadrži anodu izgrđenu od volframa i katodu izrađenu od elementa kojeg treba determinirati (Vrkljan, 2000). Nakon što je u laboratoriju na uzorcima odrađen proces na tresilici i centrifugi, dobila se otopina koja se pomoću cjevčice unese u instrument te se ona pomoću raspršivača pretvara u aerosol. Aerosol se miješa sa acetilenom i zrakom te se smjesa zapali na temperaturi od 2300 °C. Uzorak se atomizira, odnosno dolazi do sušenja kapljica te raspada spoja na slobodne atome. Iz pobuđenih atoma u lampi, zrake elektromagnetskog zračenja prolaze kroz uzorak u plamenu te što je veći broj atoma u uzorku to će više zraka biti apsorbirano.



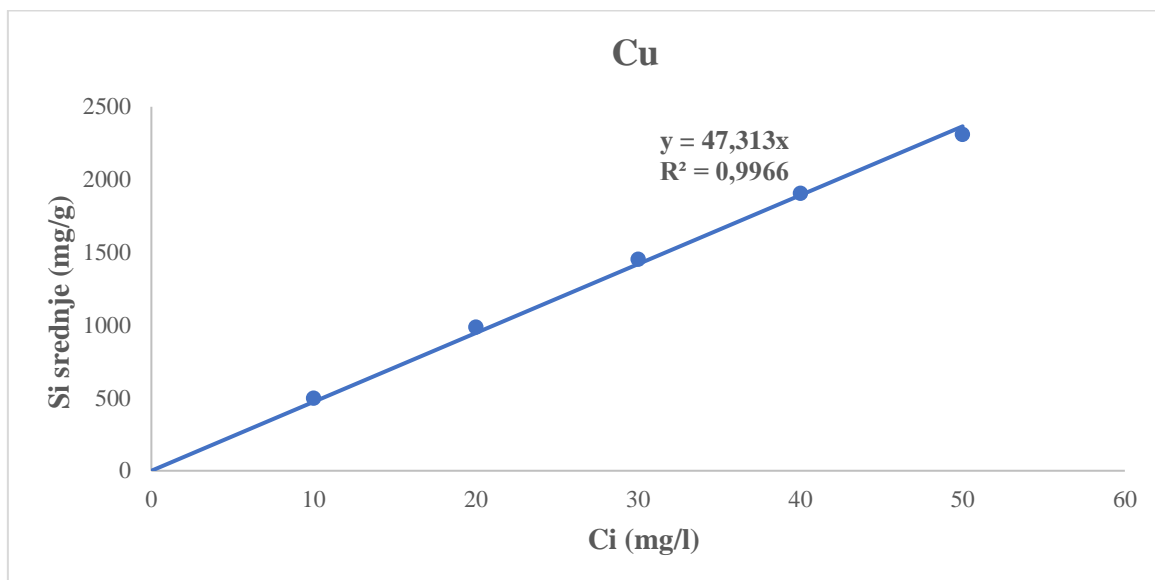
Slika 3. 1. Atomski apsorpcijski spektrometar AAS 700 (izvor: <http://www.speciation.net/Database/Instruments/PerkinElmer-Inc/AAnalyst-700-;i8>)

4. REZULTATI LABORATORIJSKIH ISTRAŽIVANJA

Rezultati istraživanja na porušenim uzorcima tla bit će prikazani u ovom poglavlju. Za bakar su rezultati prikazani linearnim izotermnim modelom, a za cink i kadmij Freundlichovim izotermnim modelom.

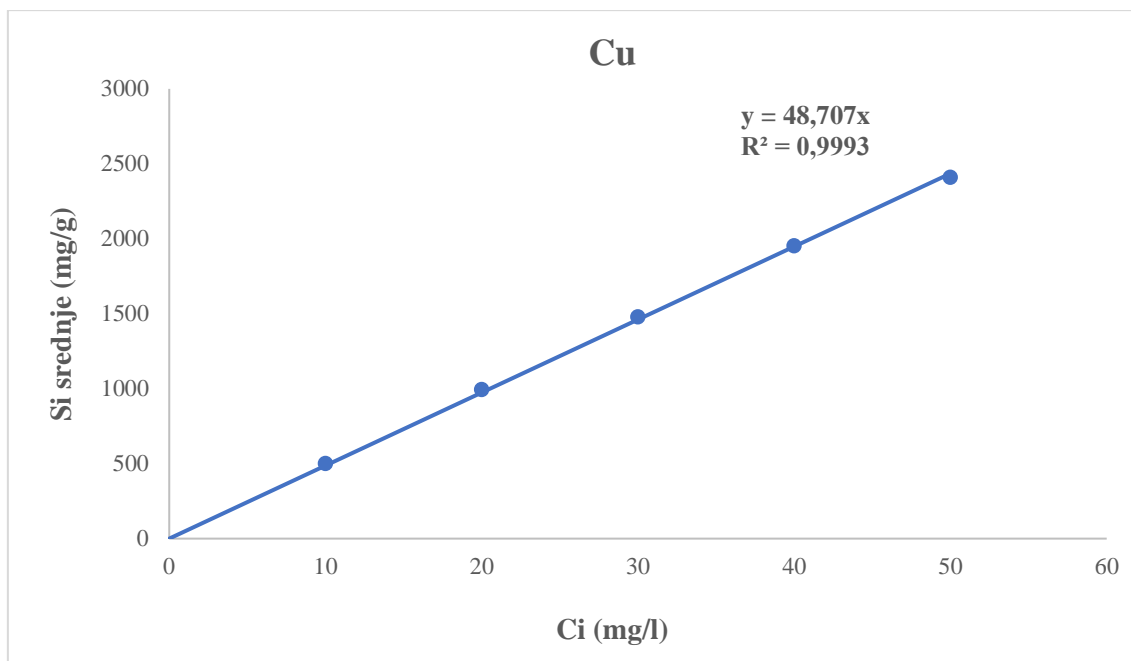
4.1. Bakar

Na slici 4.1 prikazan je graf izoterme za Cu u najplićem horizontu (uzorak 6310, dubina od 0-30 cm). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9966$. Koeficijent distribucije (K_d) iznosi 47,31 l/g.



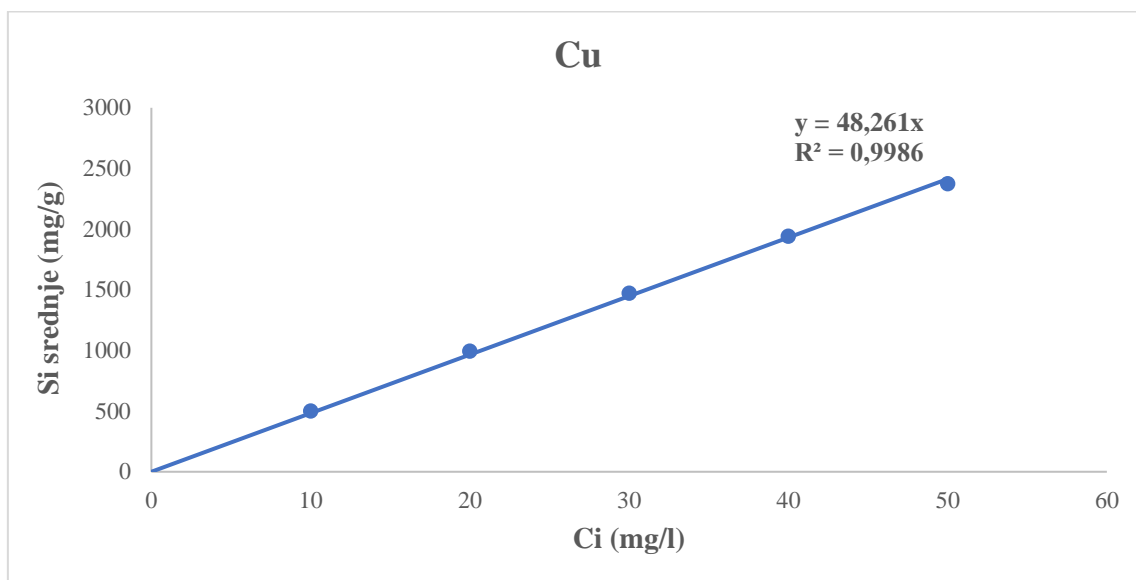
Slika 4. 1. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6310.

Graf izoterme za Cu, uzorka 6311 (30-50 cm), prikazan je na slici 4.2. Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9993$, a K_d je 48,71 l/g.



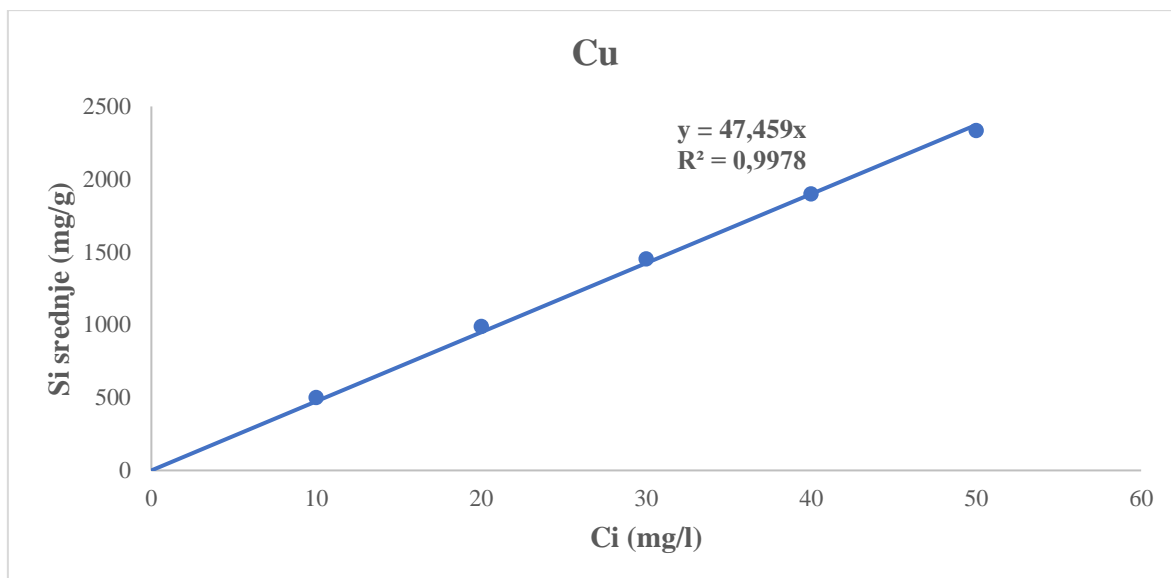
Slika 4. 2. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6311.

Na slici 4.3 prikazan je graf izoterme za Cu, na dubini od 50 do 70 cm (uzorak 6312). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9986$, a koeficijent distribucije je 48,26 l/g.



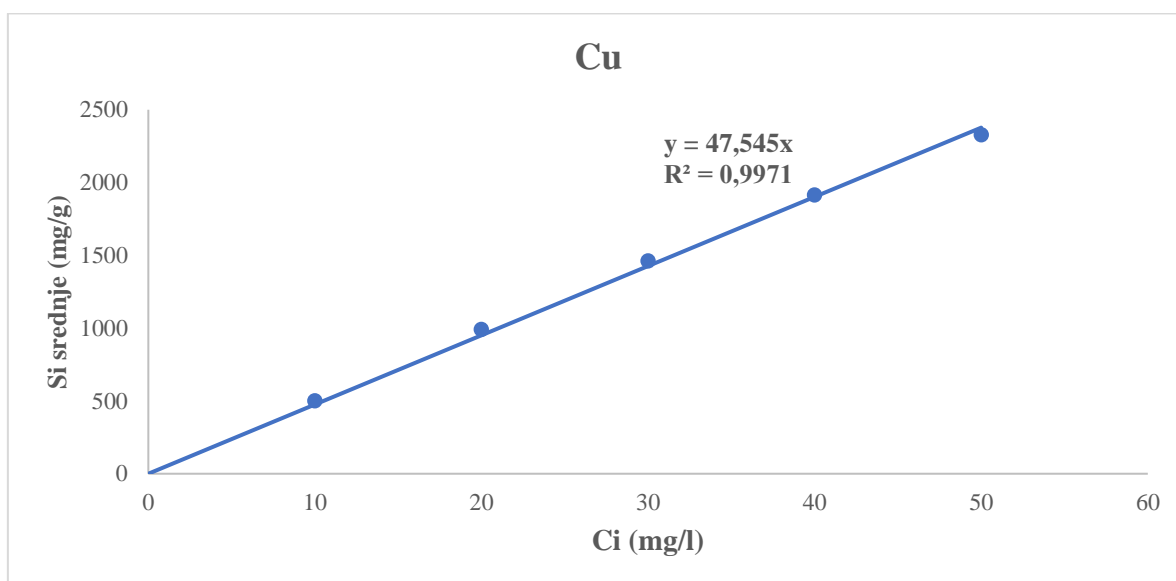
Slika 4. 3. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6312.

Na slici 4.4 prikazan je graf izoterme za Cu, uzorka 6313 (70 – 100 cm). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9978$, dok je koeficijent distribucije 47,46 l/g.



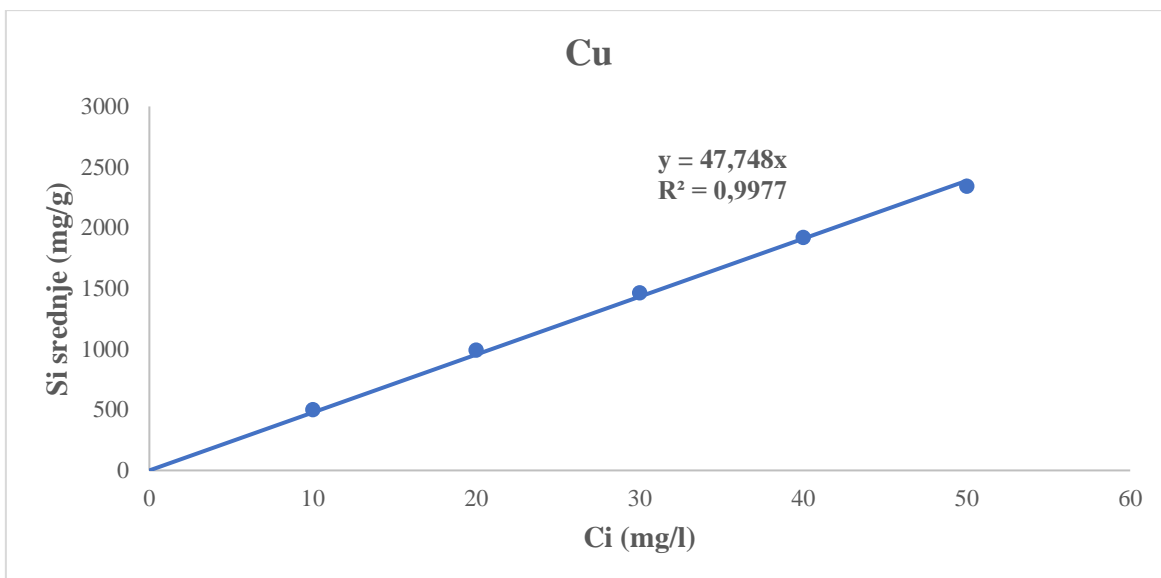
Slika 4. 4. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6313.

Graf izoterme za Cu, uzorka 6314 (100 - 120 cm), prikazan je na slici 4.5. Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9971$, a koeficijent distribucije je 47,55 l/g.



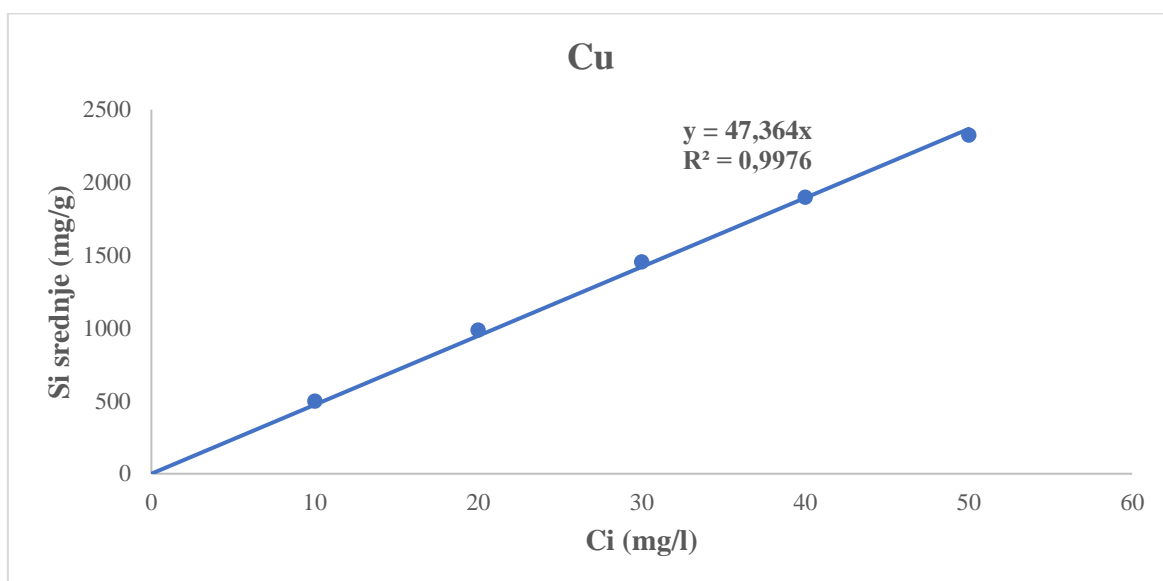
Slika 4. 5. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6314.

Graf izoterme bakra, za uzorak 6315 (120 - 150 cm), prikazan je na slici 4.6. Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9977$, a koeficijent distribucije iznosi 47,75 l/g.



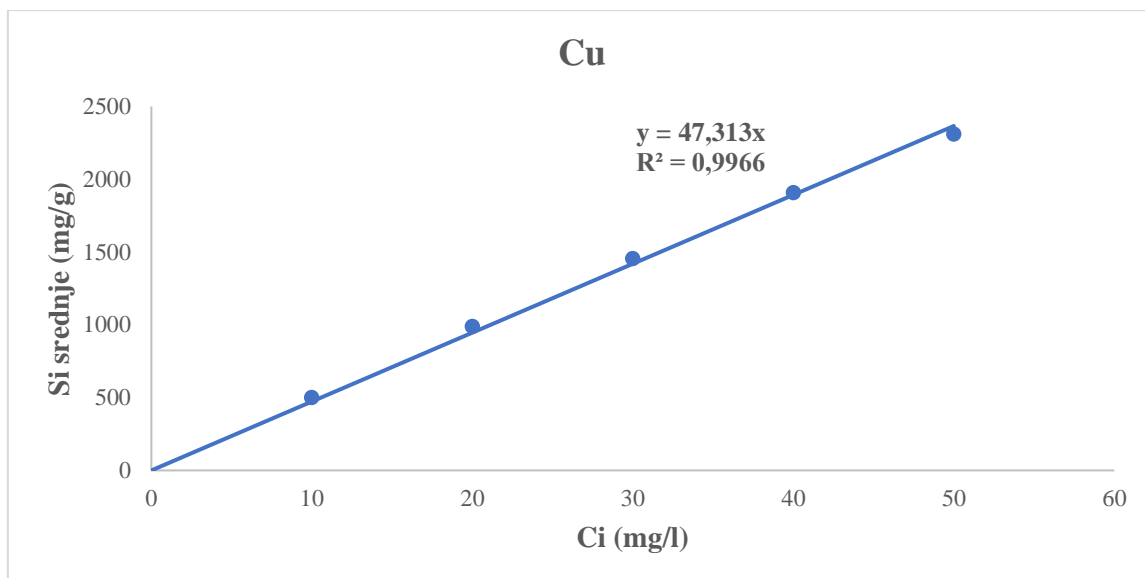
Slika 4. 6. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6315.

Na slici 4.7 prikazan je graf izoterme za Cu, za uzorak 6316 (150 – 170 cm). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9976$, a koeficijent distribucije iznosi 47,36 l/g.



Slika 4. 7. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6316.

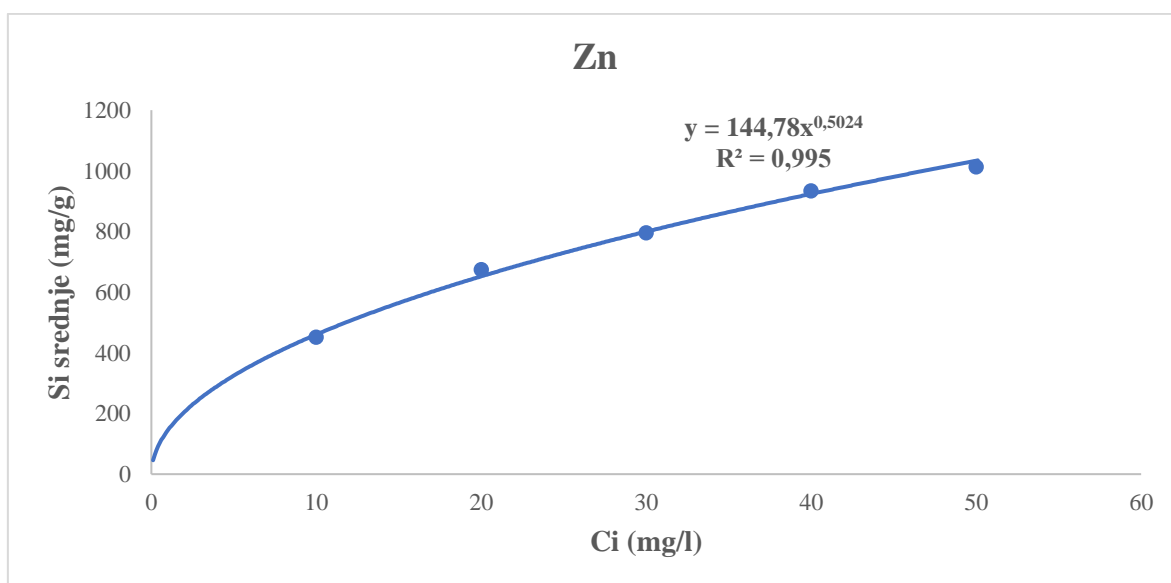
Na slici 4.8 prikazan je graf izoterme za Cu, za uzorak 6317 (170 – 190 cm). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9966$, a koeficijent distribucije iznosi 47,3 l/g.



Slika 4. 8. Krivulja linearne izoterme za Cu za uzorak 6317.

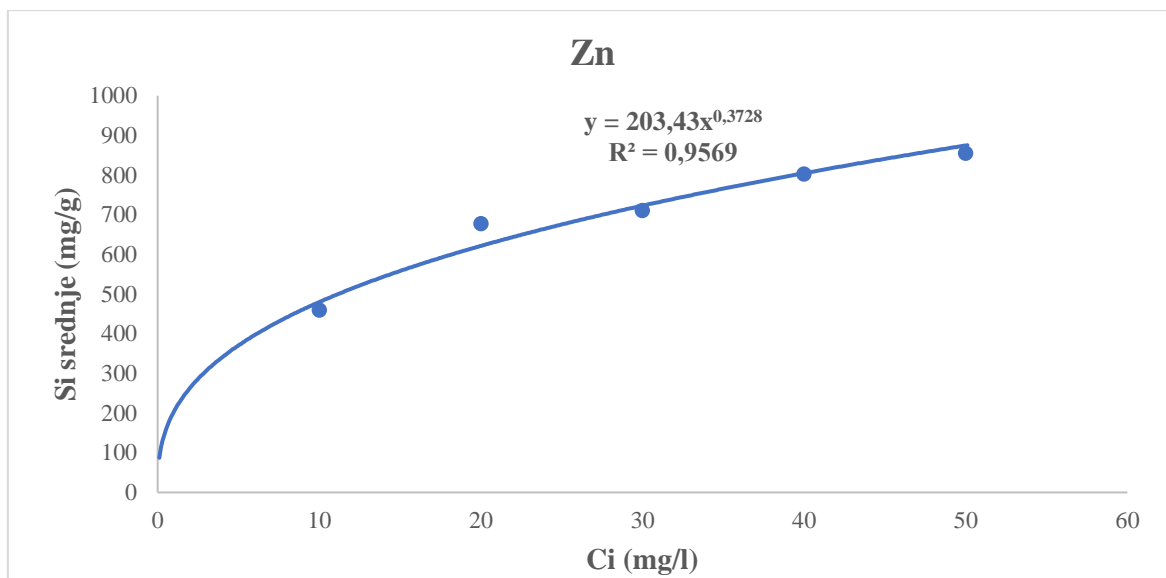
4.2. Cink

Na slici 4.9. prikazan je graf izoterme za Zn, uzorka 6310 (0 – 30 cm). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,995$, a koeficijent distribucije (K_f) iznosi 144,78 l/g.



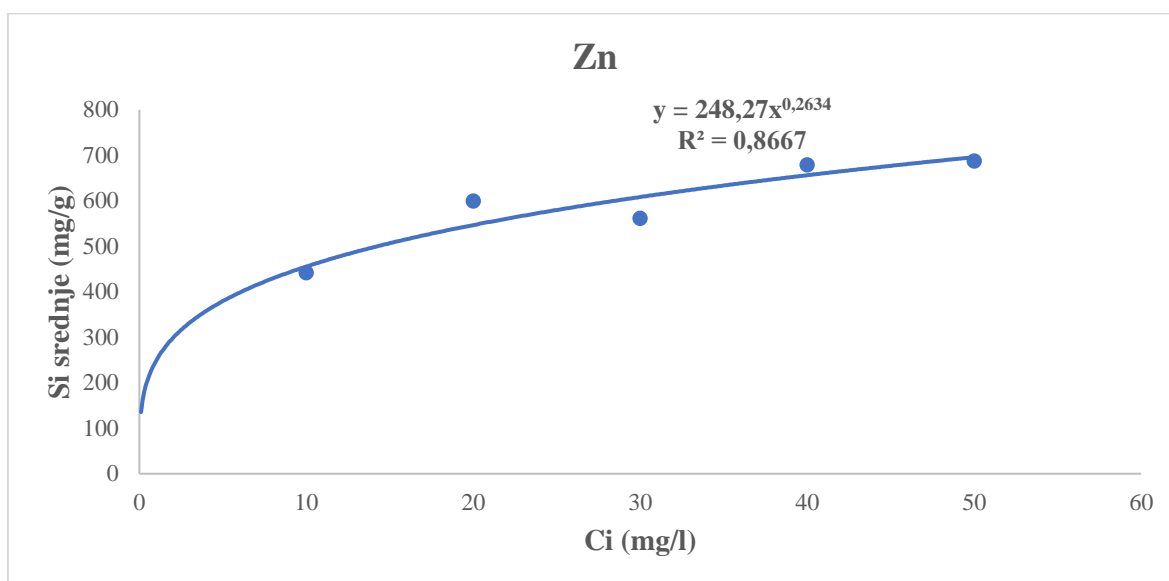
Slika 4. 9. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6310.

Na slici 4.10. prikazan je graf izoterme za Zn, za uzorak 6311 (30 – 50 cm). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,995$, a koeficijent distribucije je 144,78 l/g.



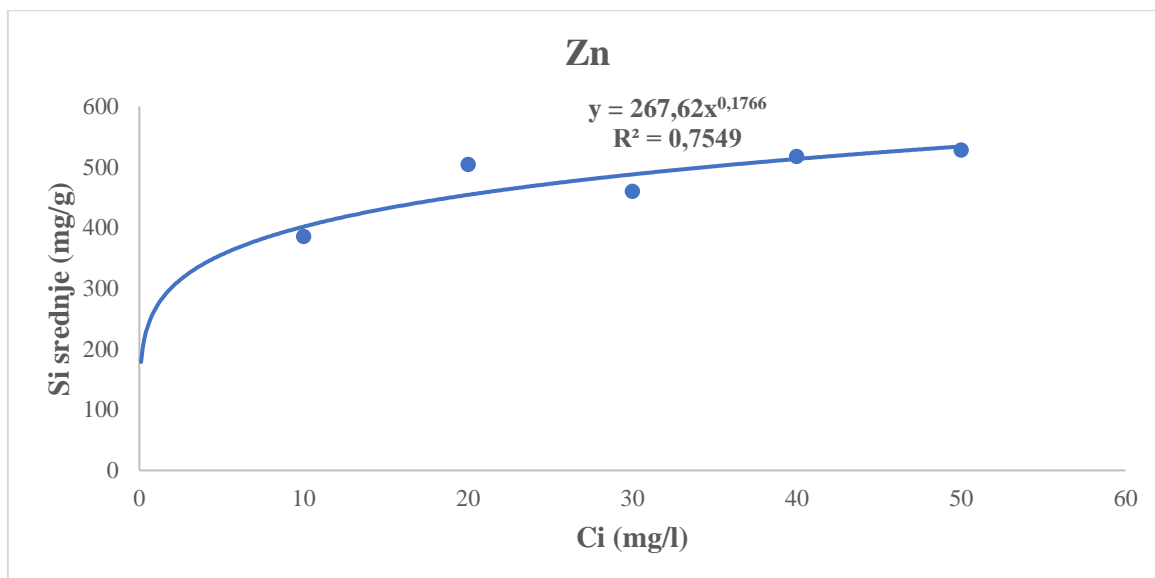
Slika 4. 10. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6311.

Graf izoterme za Zn, u uzorku 6312 (50 - 70 cm), prikazan je na slici 4.11. Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,8667$, a koeficijent distribucije iznosi 248,27 l/g.



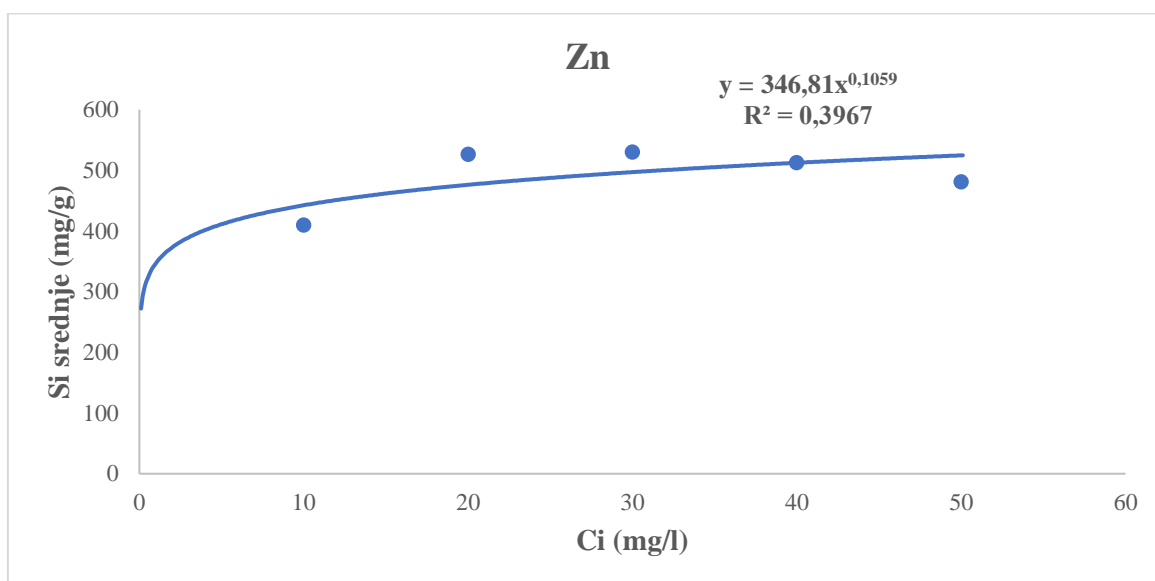
Slika 4. 11. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6312.

Graf izoterme za Zn, uzorka 6313 (70 - 100 cm), prikazan je na slici 4.12. Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,7549$, a koeficijent distribucije je 267,62 l/g.



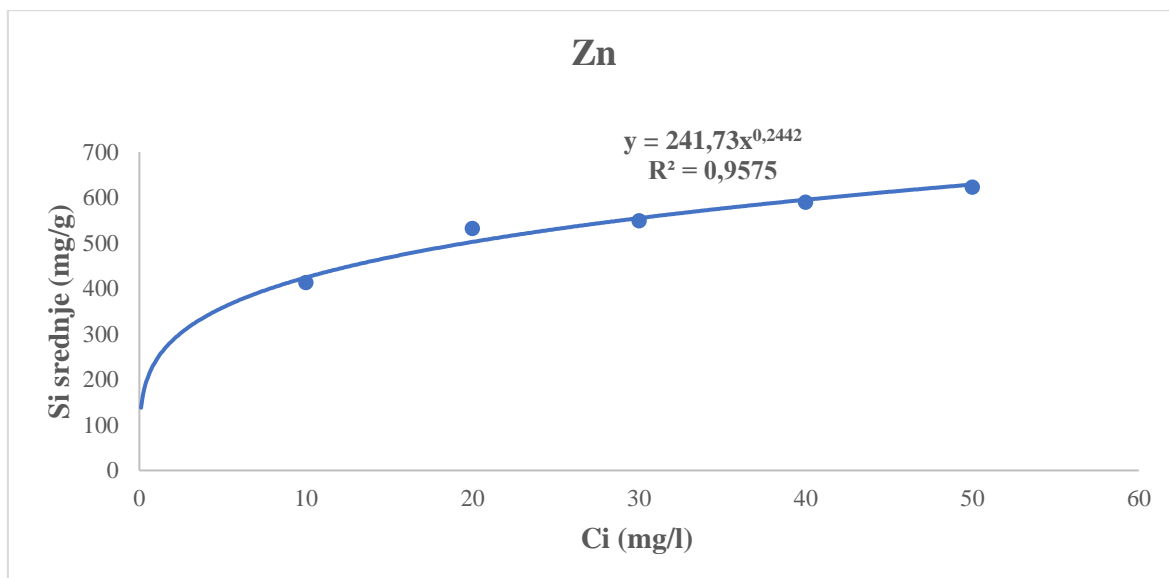
Slika 4. 12. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6313.

Na slici 4.13. prikazan je graf izoterme za Zn, za uzorak 6314 (100 – 120 cm). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,3967$, a koeficijent distribucije iznosi 346,81 l/g.



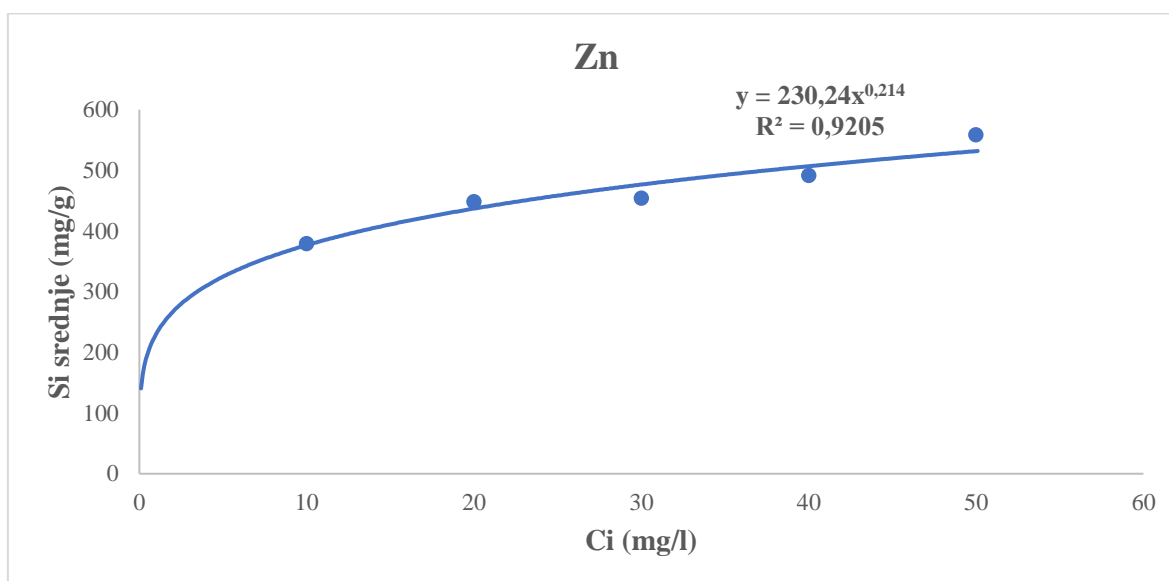
Slika 4. 13. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6314.

Na slici 4.14. prikazan je graf izoterme za Zn, uzorka 6315 (120 – 150 cm). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9575$, a koeficijent distribucije je 241,73 l/g.



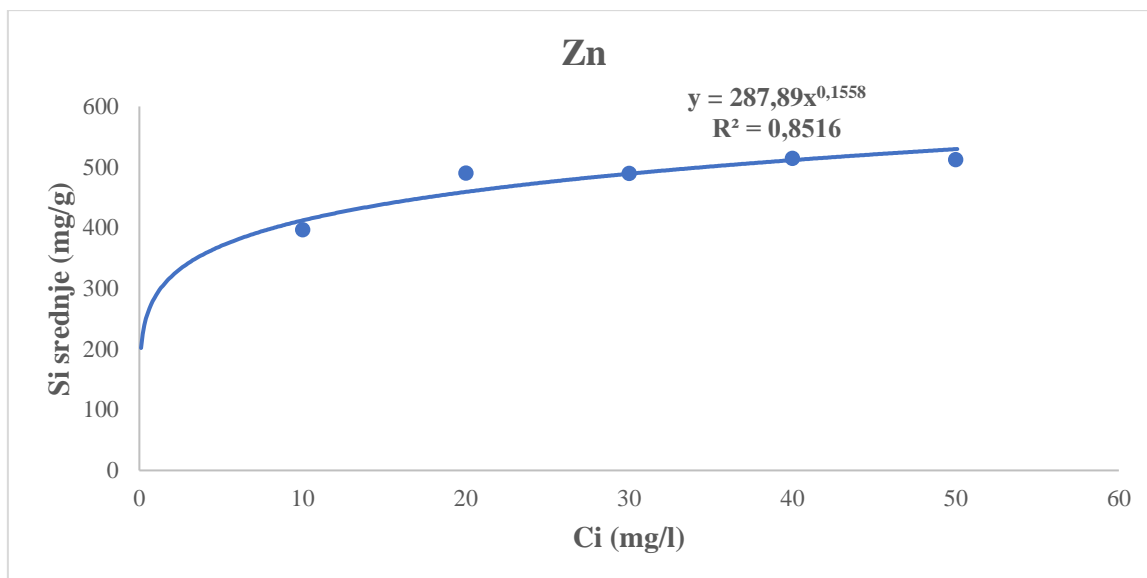
Slika 4. 14. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6315.

Na slici 4.15. prikazan je graf izoterme za Zn, za uzorak 6316 (150 – 170 cm). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9205$, a koeficijent distribucije je 230,24 l/g.



Slika 4. 15. Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6316.

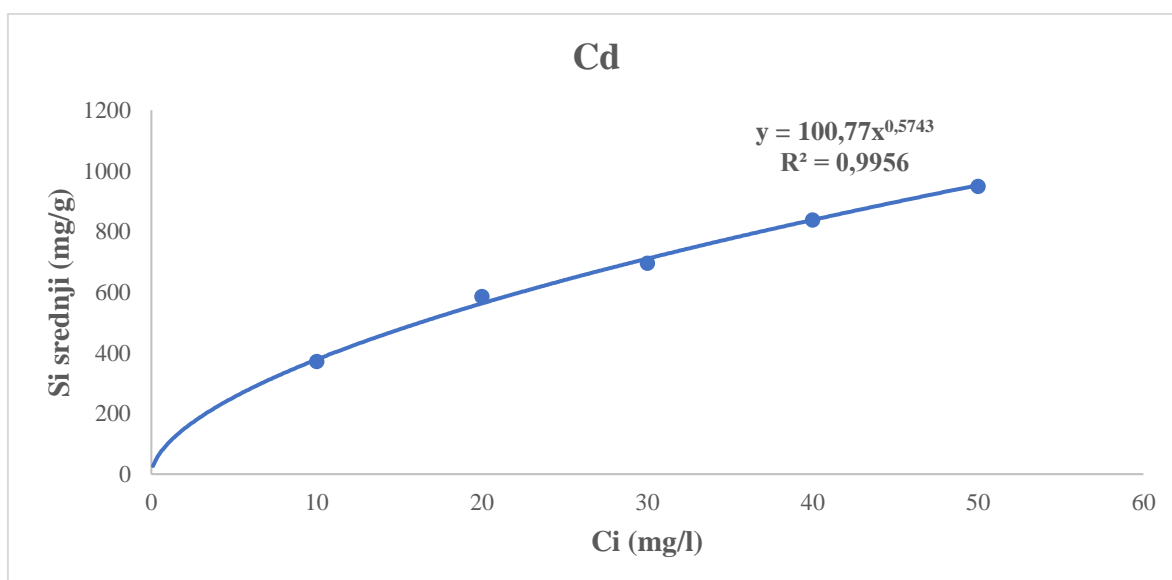
Na slici 4.16. prikazan je graf izoterme za Zn, za uzorak 6317 (170 – 190 cm). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,8516$, a koeficijent distribucije iznosi 287,89 l/g.



Slika 4. 16 Krivulja Freundlichove izoterme za Zn za uzorak 6317.

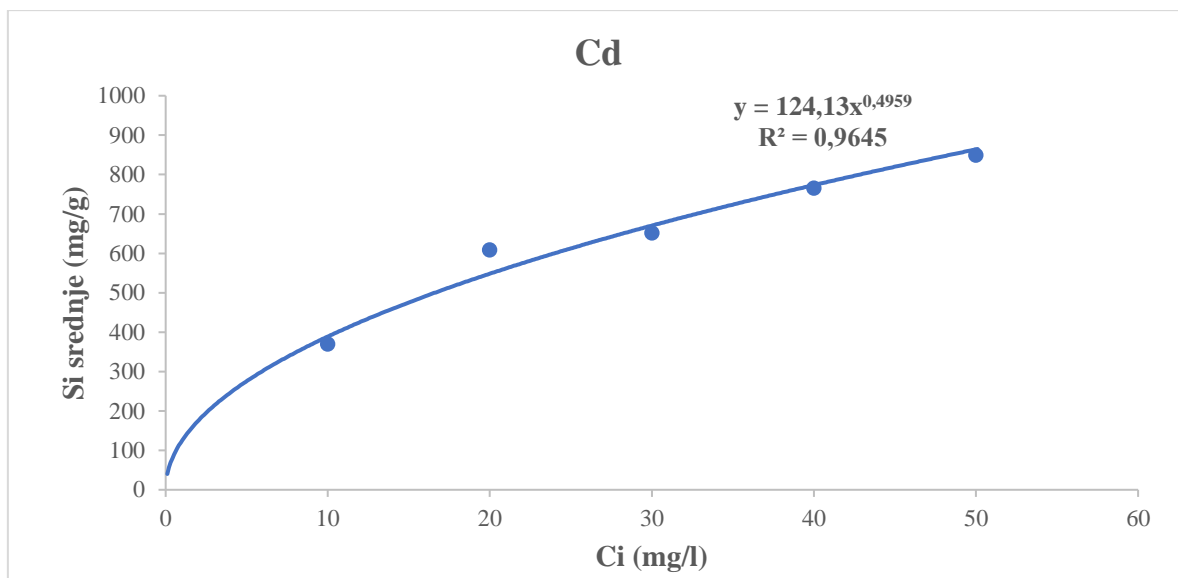
4.3. Kadmij

Na slici 4.17. prikazan je graf izoterme za Cd, za najplići uzorak 6310 (0 – 30 cm). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9956$, a koeficijent distribucije iznosi 100,77 l/g.



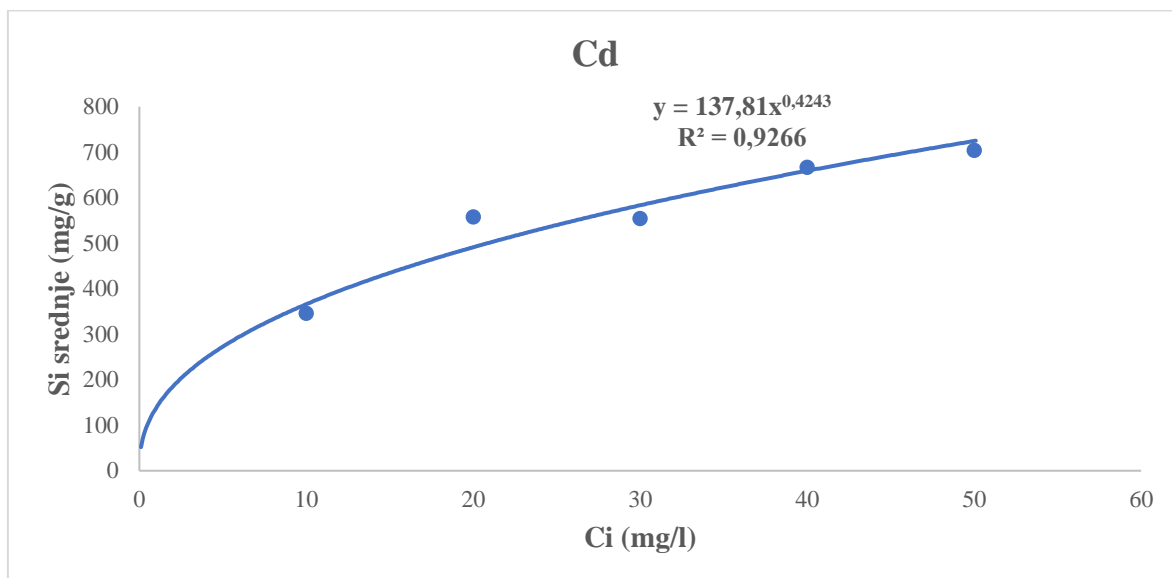
Slika 4. 17. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6310.

Na slici 4.18. prikazan je graf izoterme za Cd, za uzorak 6311 (30 – 50 cm). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9645$, a koeficijent distribucije iznosi 124,13 l/g.



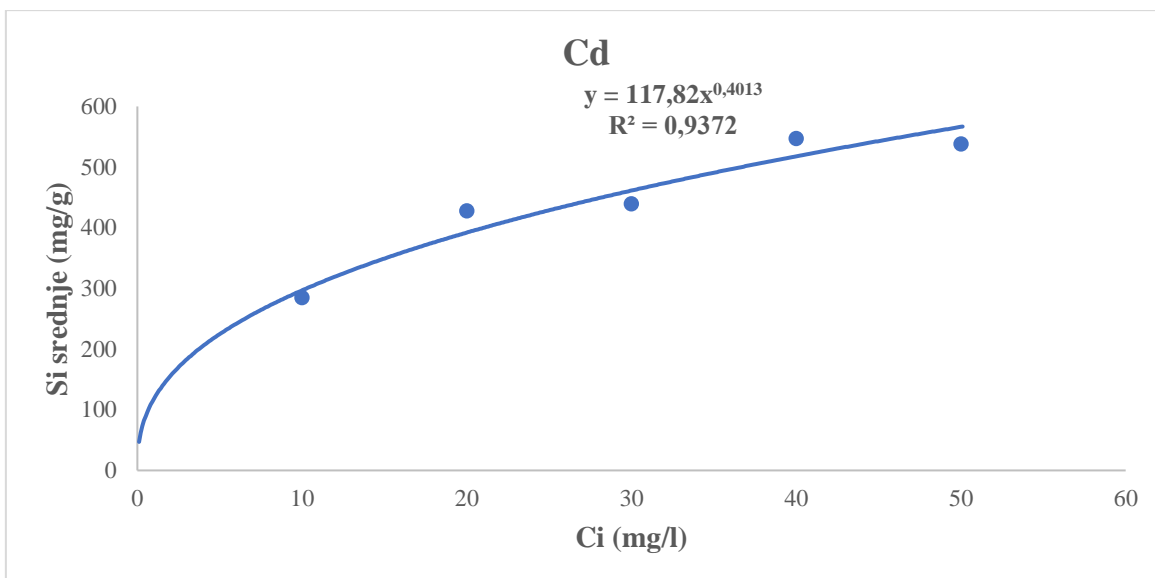
Slika 4. 18. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6311.

Graf izoterme za Cd, za uzorak 6312 (50 - 70 cm), prikazan je na slici 4.19. Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9266$, a koeficijent distribucije iznosi 137,81 l/g.



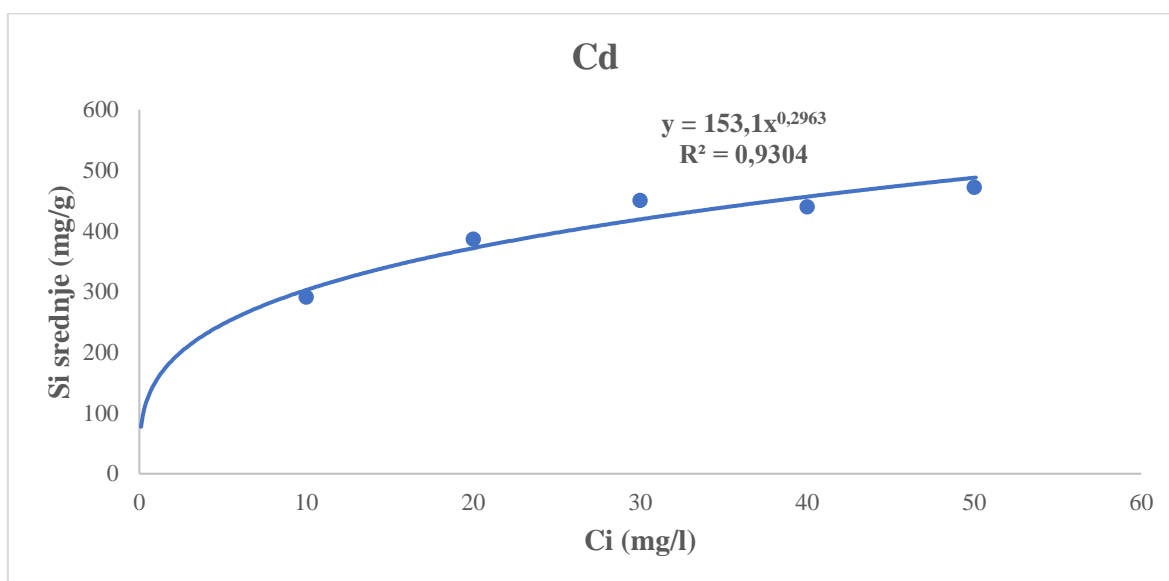
Slika 4. 19. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6312.

Graf izoterme za Cd, za horizont 6313 (70 - 100 cm), prikazan je na slici 4.20. Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9372$, a koeficijent distribucije iznosi $y = 117,82$ l/g.



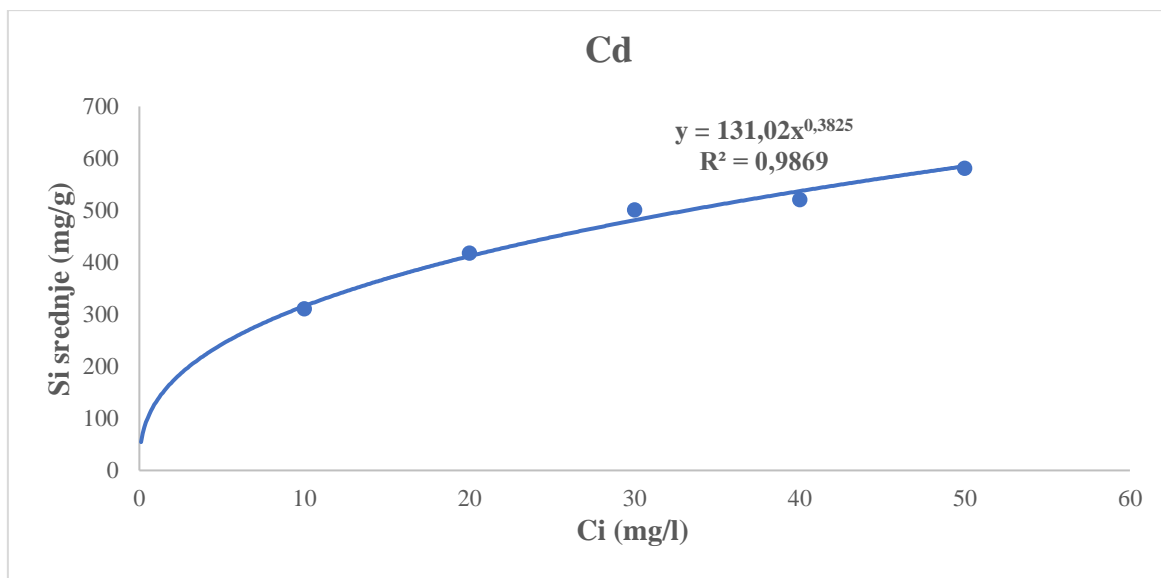
Slika 4. 20. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6313.

Graf izoterme za Cd, za uzorak 6314 (100 - 120 cm), prikazan je na slici 4.21. Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9372$, a koeficijent distribucije iznosi 117,82 l/g.



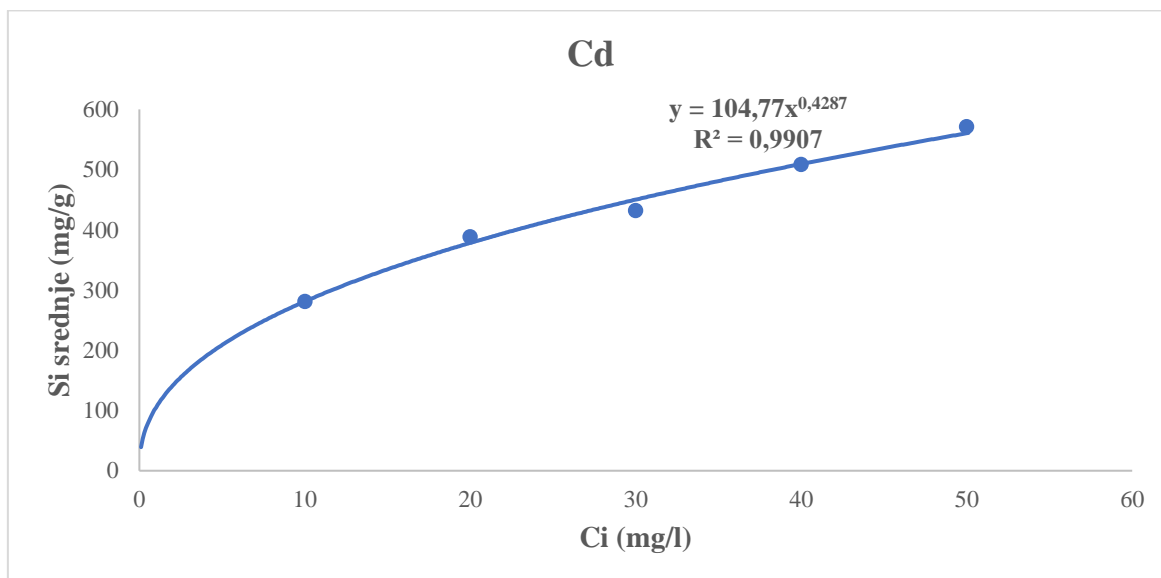
Slika 4. 21. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6314.

Na slici 4.22. prikazan je graf izoterme za Cd, za uzorak 6315 (120 – 150 cm). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9869$, a koeficijent distribucije iznosi 131,02 l/g.



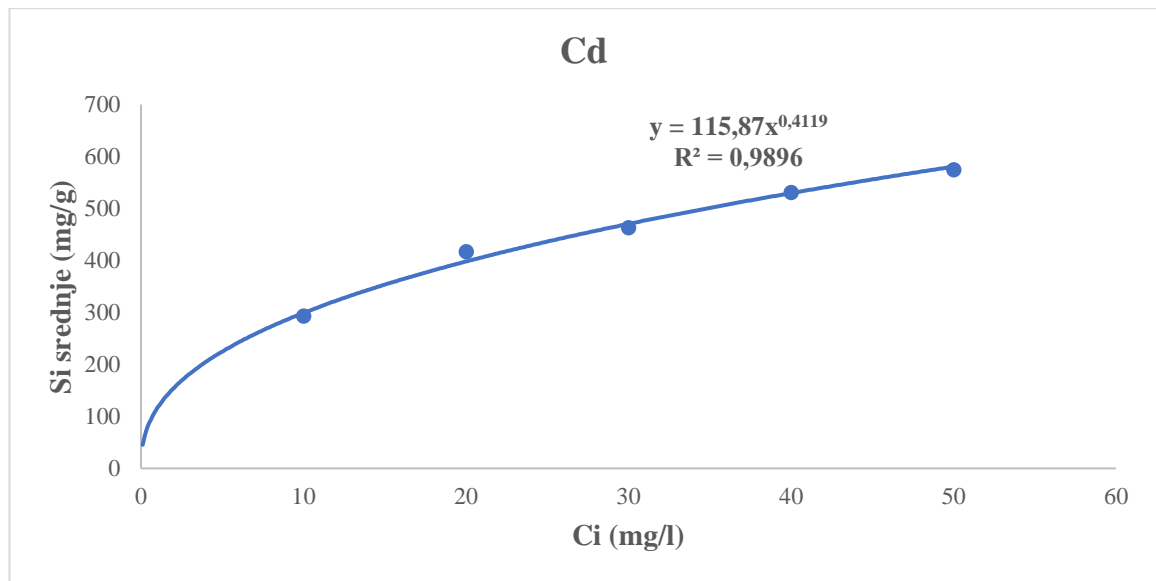
Slika 4. 22. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6315.

Na slici 4.23. prikazan je graf izoterme za Cd, za uzorak 6316 (150 – 170 cm). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9907$, a koeficijent distribucije iznosi 104,77 l/g.



Slika 4. 23. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6316.

Na slici 4.24. prikazan je graf izoterme za Cd, za uzorak 6317 (170 – 190 cm). Koeficijent determinacije iznosi $R^2 = 0,9896$, a koeficijent distribucije iznosi 115,87 l/g.



Slika 4. 24. Krivulja Freundlichove izoterme za Cd za uzorak 6317.

5. DISKUSIJA

5.1. Bakar

Sorpcijski proces za Zn i Cd je opisan nelinearnim Freundlichovim izotermnim modelom, a rezultati za Cu su bolje opisani linearnim izotermnim modelom. Vrijednost K_d za Cu je najveća u najplićem horizontu (49,16 l/g), a najmanja u najdubljem horizontu (47,31 l/g). Kako bi se definirali sorpcijski kapaciteti za pojedine metale, a samim time i usporedile njihove vrijednosti, određen je relativni sorpcijski kapacitet (RSC). Iz tablice 5.1., RSC kod bakra je najveći na dubini 0-30 cm, a najmanji na dubini od 150-170 cm.

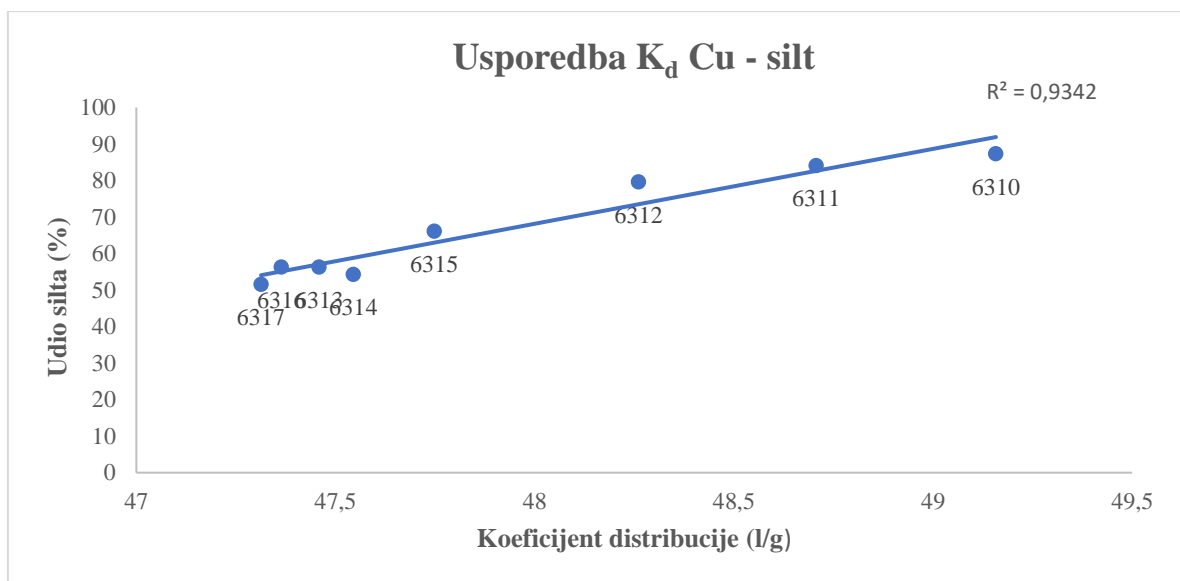
Tablica 5. 1. Prikaz parametara sorpcije za Cu, Zn i Cd.

Potencijalno toksični metali								
	Cu		Zn			Cd		
Dubina (cm)	RSC (%)	K_d (l/g)	RSC (%)	K_f (l/g)	a	RSC (%)	K_f (l/g)	a
0-30	99,05	49,158	59,61	144,78	0,502	51,86	100,77	0,574
30-50	98,42	48,707	56,28	203,43	0,373	50,13	124,13	0,496
50-70	97,9	48,261	49,4	248,27	0,263	44,67	137,81	0,424
70-100	96,82	47,459	41,03	267,62	0,177	35,58	117,82	0,401
100-120	97,04	47,545	42,96	346,81	0,106	33,56	153,1	0,296
120-150	97,26	47,748	45,34	241,73	0,244	37,33	131,02	0,383
150-170	96,56	47,364	39,56	230,24	0,214	34,11	104,77	0,429
170-190	96,72	47,313	41,44	287,89	0,156	36,11	115,87	0,412

Distribucijski koeficijent pokazuje sorpcijski afinitet metalnih kationa u otopini za čvrstu fazu tla i može se koristiti za karakterizaciju mobilnosti i zadržavanju elemenata u tragovima u sustavu tla. Niski distribucijski koeficijenti ukazuju na to da je većina metala prisutnih u sustavu ostaje u otopini i dostupna je za transport, biljke i kemijske procese.

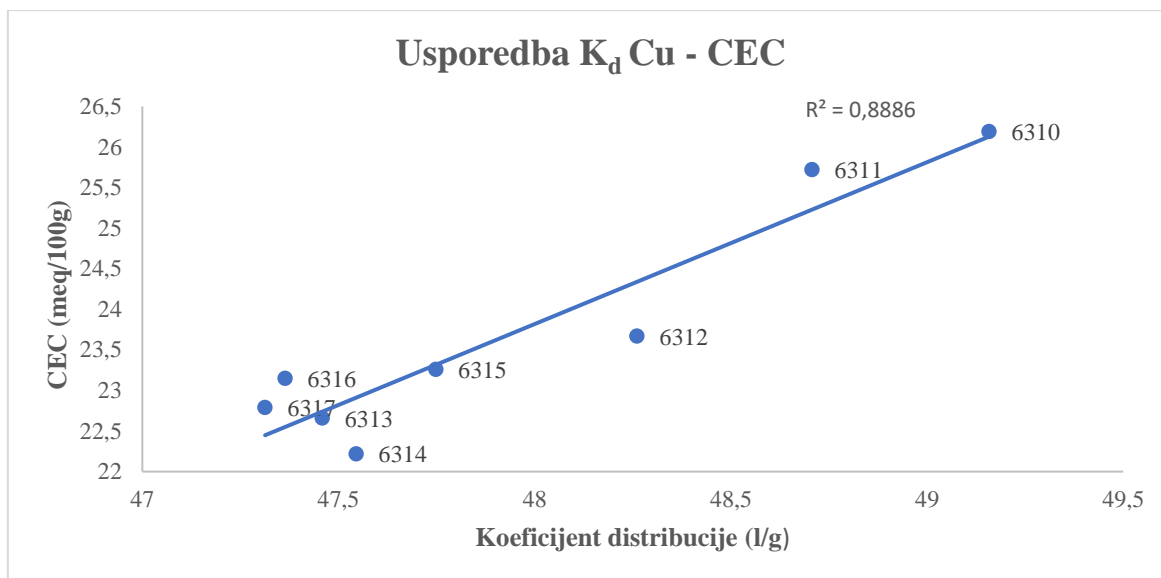
Usporedbom horizonata tla, može se zaključiti da horizonti koji su plići imaju veći sorpcijski kapacitet od horizonata koji su dublji (Tablica 5.1). Prema Dišli (2010), visoka specifična površina, veličina čestica i udio silta su odgovorni za veći sorpcijski kapacitet. U svome istraživanju koja se također odnose na aluvijalna tla, Dišli (2010) je najveći sorpcijski

kapacitet za Cu imao u tlu koje je imalo najveći udio silta (72, 66%). Ova tvrdnja može se potvrditi iz usporedbe podataka dobivenih u ovom istraživanju i rezultata istraživanja koje je odradio Balaž (2018) u svome diplomskom radu. Uočljiv je jako dobar odnos između izvršenog eksperimenta i određenih svojstava tla. Usporedbom podataka koeficijenta distribucije (K_d) i udio silta analiziranog u diplomskom radu Balaž (2018) dobiven je koeficijent determinacije 0,9342 (Slika 5.1). Ostvareni rezultati potvrđuju konstataciju da kapacitet sorpcije ovisi o udjelu silta. Na slici 5.1. može se vidjeti da porastom udjela silta raste i koeficijent distribucije bakra.



Slika 5. 1. Odnos koeficijenta distribucije (K_d) i udjela silta za Cu.

Također prema istraživanju Dišli (2010), najveći sorpcijski kapacitet za Cu je određen u tlu koje je imalo najveći CEC (33,59 meq/100 g). Što je veća vrijednost CEC-a, to će više razmjenjivih mjesta u mineralima tla biti dostupno za zadržavanje metala (Dišli, 2010). Usporedbom podataka koeficijenta distribucije (K_d) i vrijednosti CEC-a analiziranog u diplomskom radu Balaž (2018) dobiven je koeficijent determinacije 0,8886 (Slika 5.2). Porastom vrijednosti CEC-a u analiziranom tlu, raste i K_d . Ostvareni rezultati potvrđuju konstataciju da kapacitet sorpcije ovisi o CEC-u.

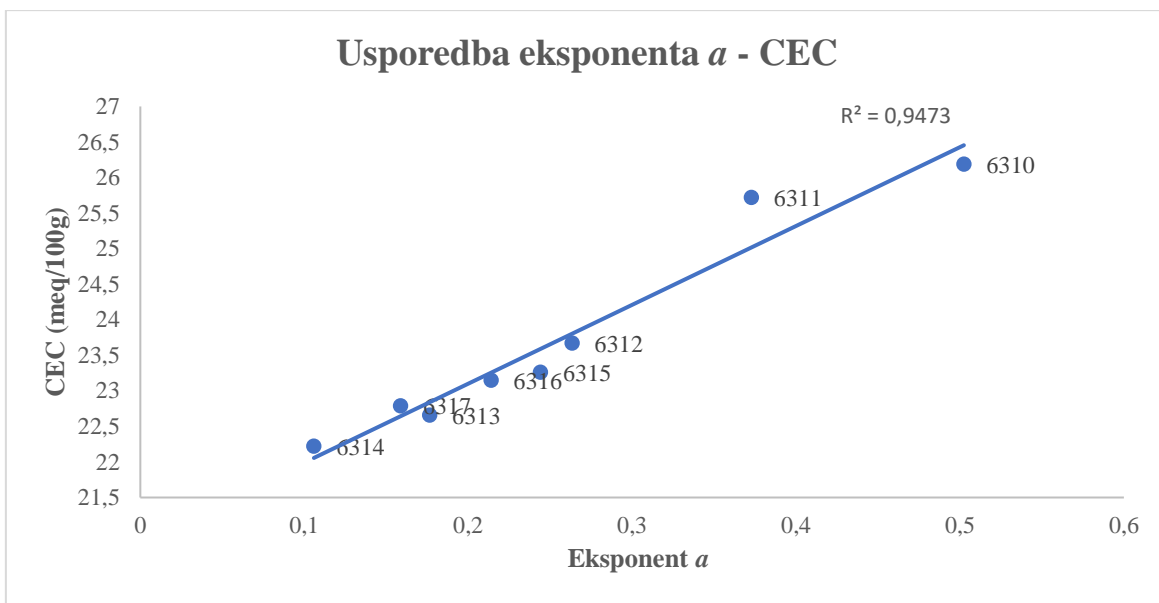


Slika 5. 2. Odnos koeficijenta distribucije (K_d) i CEC-a za Cu.

5.2. Cink

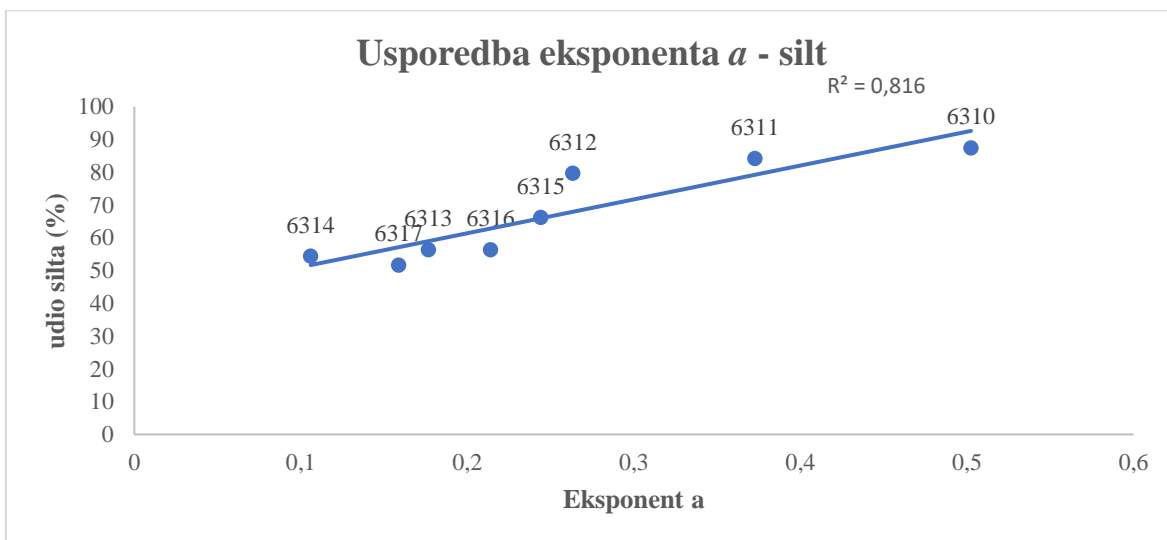
Kako je već navedeno u prethodnom poglavlju, sorpcijski kapacitet za Zn je objašnjen nelinearnim Freundlichovim izotermnim modelom pri kojem eksponent izoterme a opisuje sorpcijski kapacitet. Vrijednosti eksponenta a su najveće u uzorku 6310, na dubini od 0-30 cm te sa porastom dubine njegova vrijednost pada. RSC je najveći u najplićem horizontu (59,61 %), a najmanji u horizontu 6316 (39,56 %) (Tablica 5.1). Prema Dišli (2010) i njegovom istraživanju najveće vrijednosti sorpcije dobio je u tlu koje ima najveće vrijednosti CEC-a što potvrđuje tvrdnju da je CEC odgovoran za kapacitet sorpcije. Usporedbom podataka eksponenta a i vrijednosti CEC-a iz diplomskog rada Balaž (2018) dobiven je determinacijski koeficijent od 0,9473 (Slika 5.3).

Također na rezultat boljeg sorpcijskog kapaciteta Cu u odnosu na Zn utječe i elektronegativnost metalnih kationa koja je kod Cu (1,9), a kod Zn (1,6) (Evans, 1989). U tom slučaju cinkovi su ioni u slabijoj elektrostatičkoj interakciji sa površinskim grupama prisutnim na površini apsorbanta, nego što je to slučaj kod bakrovih iona, pa će rezultat toga biti i slabiji kapacitet sorpcije.



Slika 5. 3. Odnos parametra a i CEC-a za Zn.

Usporedbom podataka eksponenta a i podataka o udjelu silta iz diplomskog rada Balaž (2018) dobiven je determinacijski koeficijent od 0,816 (Slika 5.4). Iz navedenih usporedbi može se zaključiti da sorpcija ovisi o CEC-u i udjelu silta jer s povećanjem udjela silta raste i sorpcija.

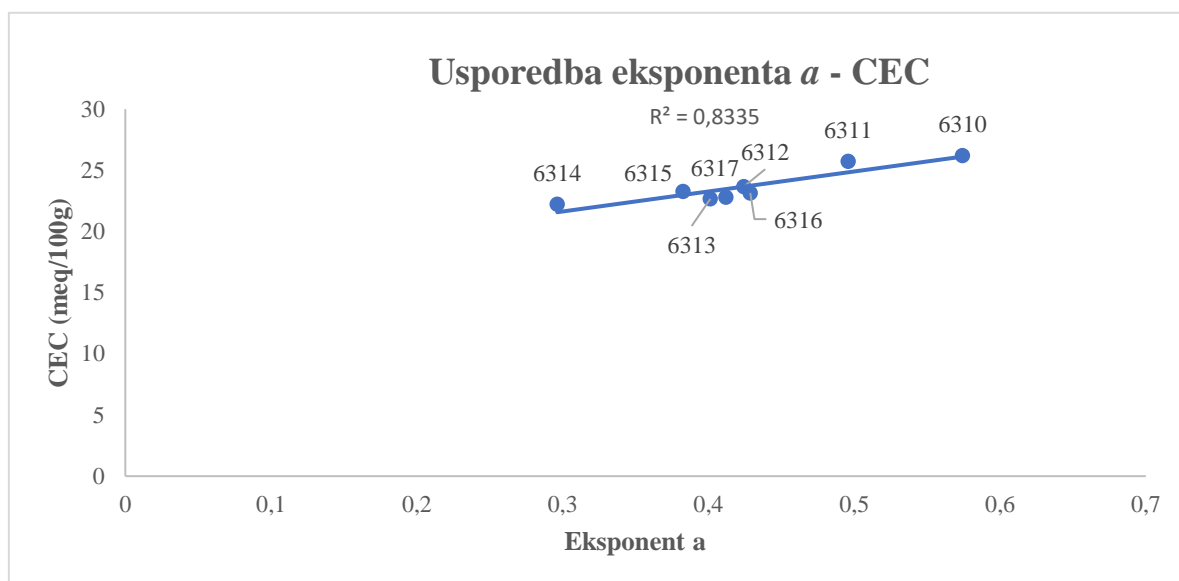


Slika 5. 4. Odnos parametra a i udjela silta za Zn.

5.3. Kadmij

Kadmij ima manje vrijednosti koeficijenta distribucije od bakra što se može vidjeti na izotermama kadmija (Slike 4.17 do 4.24). Također prema tablici 5.1, ima najmanji RSC u odnosu na druge elemente u horizontu 6314 (33,56 %), a najveća vrijednost RSC-a je u najplićem horizontu 6310 (51,56 %), također najmanja u odnosu na druge elemente.

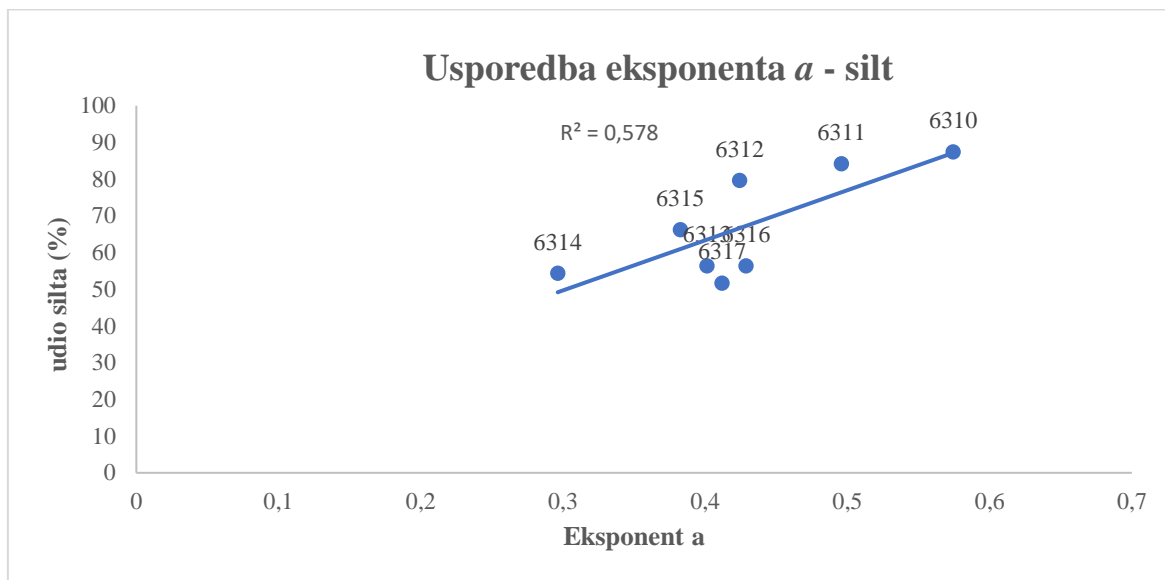
Prema Dere et al. (2006), kadmij ima tendenciju migrirati u niže horizonte, u kojima je manji udio organske materije. U prisutnosti drugih metala, kadmij ima manja kompetencijska svojstva za sorpciju (Vega et al., 2008). Freundlichov eksponent a koji objašnjava stupanj heterogenosti odnosno homogenosti mjesta sorpcije je kod Cd najveći u najplićem horizontu, a samim time i kapacitet sorpcije. Ta se tvrdnja može potvrditi sa vrijednostima RSC-a koja je najveća u najplićem horizontu (Tablica 5.1). Usporedbom podataka parametra a i vrijednosti CEC-a iz diplomskog rada Balaž (2018) dobiven je determinacijski koeficijent od 0,8335, što znači da CEC utječe na kapacitet sorpcije. Kao što je vidljivo na slici 5.5., porastom vrijednosti CEC-a, raste i parametar a .



Slika 5. 5. Odnos parametra a i CEC-a za Cd.

Usporedbom podataka eksponenta a i podataka o udjelu silta iz diplomskog rada Balaž (2018) dobiven je determinacijski koeficijent od 0,578 (Slika 5.6). Također kao što

je i opisano u prethodnom poglavlju za Zn, iz navedenih usporedbi može se zaključiti da sorpcija više ovisi o CEC-u i udjelu silta.



Slika 5. 6. Odnos parametra a i udjela silta za Cd.

6. ZAKLJUČAK

Zagrebački vodonosnik je otvoreni vodonosnik te postoji visok rizik od zagađenja potencijalno toksičnim metalima iz različitih izvora kao što su: industrija, promet, poljoprivreda. Istraživanje sorpcije potencijalno toksičnih metala (Cu, Zn, Cd) je provedeno na profilu aluvijalnog tla unutar vodocrpilišta Petruševac u svrhu otkrivanja potencijalnog utjecaja onečišćivala na podzemnu vodu.

Prema rezultatima istraživanja, površinski dijelovi aluvijalnog tla imaju najveći kapacitet sorpcije što je u skladu s fizikalnim i kemijskim karakteristikama istraživanog tla. Usporedbom parametara sorpcije s karakteristikama tla može se zaključiti da CEC i veličina čestica odnosno udio manjih čestica, u ovom slučaju praha, imaju značajan utjecaj na sorpciju potencijalno toksičnih metala. Sorpcija metala se smanjuje sa dubinom, gdje su vrijednosti CEC-a niže, a udio većih čestica se povećava.

Usporedbom izoterma metala u istraživanom profilu tla, utvrđeno je kako bakar ima najveću sorpciju, a cink najmanju ($Cu > Cd > Zn$).

U slučaju akcidentnih situacija i zagađenja potencijalno toksičnim metalima, bakar i kadmij će se više vezati za čestice tla u odnosu na cink. U tom slučaju, cink predstavlja potencijalno veći rizik za onečišćenje podzemne vode.

Budućim istraživanjem trebalo bi napraviti detaljnu mineralošku determinaciju tla te kreirati prognozni model transporta potencijalno toksičnih metala na istraživanom području.

7. LITERATURA

BAČANI, A., POSAVEC, K., 2014. Elaborat o zonama zaštite izvorišta Grada Zagreba. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 217 str. str. 2-52

BALAŽ, B. I., 2018. Geokemijske i mineraloške karakteristike tla s područja vodocrpilišta Petruševac, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 63.str

EVANS, L. J., 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science & Technology*, 23(9), str. 1046-1056.

DIŞLI, E., 2010. Batch and Column Experiments to Support Heavy Metals (Cu, Zn, and Mn) Transport Modeling in Alluvial Sediments Between the Mogan Lake and the Eymir Lake, Gölbaşı, Ankara. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 30(3), str. 125-139.

HUSNJAK, S., 2012. Sistematika tla Hrvatske. Rukopis udžbenika. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zavod za pedologiju, 289 str.

KNOX, R. C.; SABATINI, D. A.; CANTER, L. W., 1993. *Subsurface Transport and Fate Processes*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL., USA.

LAKHERWAL, D., 2014. Adsorption of heavy metals. *International journal of environmental research and development*, 4(1), str. 41-48.

LEE, J. G., ROBERTS, S. B., & MOREL, F. M., 1995. Cadmium: a nutrient for the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Limnology and Oceanography*, 40(6), str. 1056-1063.

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), str. 177-188.

MING, H., NAIDU, R., SARKAR, B., LAMB, D. T., LIU, Y., MEGHARAJ, M., & SPARKS, D., 2016. Competitive sorption of cadmium and zinc in contrasting soils. *Geoderma*, 268, str. 60-68.

MORERA, M. T., ECHEVERRIA, J. C., MAZKIARAN, C., & GARRIDO, J. J., 2001. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environmental Pollution*, 113(2), str. 135-144.

NARODNE NOVINE, 2013. Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju. Narodne novine 56/13.

NÉMETH, T., JIMÉNEZ-MILLÁN, J., SIPOS, P., ABAD, I., JIMÉNEZ-ESPINOSA, R., & SZALAI, Z., 2011. Effect of pedogenic clay minerals on the sorption of copper in a Luvisol B horizon. *Geoderma*, 160(3-4), str. 509-516.

POSAVEC, K., 2006. Identifikacija i prognoza minimalnih razina podzemne vode zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika modelima recesijskih krivulja. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

RUŽIČIĆ, S., 2013. Model transporta potencijalno toksičnih elemenata kroz nesaturiranu zonu na području regionalnoga vodocrpilišta Kosnica. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 149 str.

SELIM, H. M., BUCHTER, B., HINZ, C., & MA, L., 1992. Modeling the transport and retention of cadmium in soils: Multireaction and multicomponent approaches. *Soil Science Society of America Journal*, 56(4), str. 1004-1015.

SIPOS, P., 2009. Single element and competitive sorption of copper, zinc and lead onto a Luvisol profile. *Central European Journal of Geosciences*, 1(4), str. 404-415.

SPOSITO, G., 1986. *ACS Applied Materials & Interfaces*.

VEGA, F. A., COVELO, E. F., & ANDRADE, M. L., 2008. A versatile parameter for comparing the capacities of soils for sorption and retention of heavy metals dumped individually or together: Results for cadmium, copper and lead in twenty soil horizons. *Journal of colloid and interface Science*, 327(2), str. 275-286.

VELIĆ, J., & DURN, G., 1993. Alternating lacustrine-marsh sedimentation and subaerial exposure phases during Quaternary: Precko, Zagreb, Croatia. *Geologia Croatica*, 46(1), str. 71-90.

VELIĆ, J., & SAFTIĆ, B., 1991. Subsurface spreading and facies characteristics of middle Pleistocene deposits between Zapresic and Samobor. *Geološki vjesnik*, 44, str. 69-82.

VRKLJAN, M., 2000. Instrumentalne metode analize; AAS, FES, ICP-AES, Mössbauerova spektrometrija (skripta za internu uporabu).

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., 2005. Competitive sorption of metals in water repellent soils: Implications for irrigation recycled water. *Soil Research*, 43(3), str. 351-356.

www izvori

<http://www.speciation.net/Database/Instruments/PerkinElmer-Inc/AAnalyst-700-;i8>

17.01.2020