

Karakteristike precipitata iz dovodnih cijevi termale vode Termi Tuhelj

Petrinec, Sara

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:563980>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-11**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Sara Petrinec

**Karakteristike precipitata iz dovodnih cijevi
termalne vode Termi Tuhelj**

Seminar III

Mentor: doc. dr. sc. Hana Fajković

Zagreb, 2021.godina

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

Seminar III

KARAKTERISTIKE PRECIPITATA IZ DOVODNIH CIJEVI TERMALNE VODE TERMI TUHELJ

Sara Petrinec

Rad je izrađen: Mineraloško-petrografski zavod, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

Sažetak:

Termalna voda u Tuheljskim Toplicama s izvora do kompleksa bazena dolazi pomoću dovodnih cijevi unutar kojih se taloži precipitat. Precipitat ili talog netopljiva je čvrsta tvar koja je nastala reakcijom u otopini. Precipitat u Termama Tuhelj nastao je na stijenkama dviju različitih dovodnih cijevi, jedna željeznog, a druga plastičnog sastava. Za potrebe ovog rada i istraživanja precipitata korištene su metode: određivanja sadržaja karbonata volumetrijskim mjerenjem Schieblerovim kalcimetrom, kompleksometrija, infracrvena spektroskopija s Ferierovom transformacijom (FTIR) i rendgenska difrakcija na prahu (XRPD). Cilj ovog istraživanja je uočiti razlike između precipitata istaloženog u dvije različite cijevi. Rezultati pomoću četiri različite analize potvrdili su da su precipitati izgrađeni od kalcijevog karbonata, da sadrže sličan udio magnezija i kalcija te da su po sastavu i strukturi jednaki.

Ključne riječi: precipitati, termalna voda, volumetrija, kompleksometrija, FTIR, XRPD

Rad sadrži: 38 stranica, 34 slika, 7 tablica i 32 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

Mentor: doc.dr.sc. Hana Fajković

Ocjenjivači: doc.dr.sc. Karmen Fio Firi, doc.dr.sc. Andrea Čobić i doc.dr.sc. Hana Fajković

Datum završnog ispita: 15. srpnja 2021.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Geology

Seminar III

CHARACTERISTICS OF PRECIPITATES FROM TERME TUHELJ THERMAL WATER SUPPLY PIPES

Sara Petrinec

Thesis completed in: Institute for Mineralogy and Petrography, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

Abstract:

Thermal water in Tuheljske Toplice comes from the spring to the pool complex by means of supply pipes within which the precipitate settles. A precipitate is an insoluble solid formed by a reaction in solution. The precipitate in Terme Tuhelj was formed on the walls of two different supply pipes, one of iron and the other of plastic composition. For the purposes of this work and precipitate research, the following methods were used: determination of carbonate content by volumetric measurement with a Schiebler calcimeter, complexometry, infrared spectroscopy with Ferrier transformation (FTIR) and X-ray powder diffraction (XRPD). The aim of this study is to observe the differences between the precipitate precipitated in two different supply pipes. The results using four different analyzes confirmed that the precipitates were composed of calcium carbonate, that they contained a similar proportion of magnesium and calcium, and that they were identical in composition and structure.

Keywords: precipitate, thermal water, volumetry, complexometry, FTIR, XRPD

Seminar contains: 38 pages, 34 figures, 7 tables and 32 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Department of Geology, Faculty of Science

Supervisor: doc.dr.sc. Hana Fajković

Reviewers: doc.dr.sc. Karmen Fio Firi, doc.dr.sc. Andrea Čobić and doc.dr.sc. Hana Fajković

Date of the final exam: July 15, 2021

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Pregled dosadašnjih istraživanja na termalnim izvorima.....	2
3. Geološka građa Tuheljskih Toplica	3
4. Geotermalna energija	8
4.1. Dobivanje litija iz geotermalne energije.....	10
5. Materijali i metode istraživanja precipitata iz dovodnih cijevi.....	13
5.1. Uzorci	13
5.2. Laboratorijski rad i priprema uzoraka	15
5.2.1. Određivanje sadržaja karbonata volumetrijskim mjerenjem Schieblerovim kalcimetrom	17
5.2.2. Kompleksometrija	19
5.2.3. Infracrvena spektroskopija s Ferierovom transformacijom (FTIR)	23
5.2.4. Rentgenska difrakcija na prahu (XRPD).....	25
6. Rezultati i rasprava	27
6.1. Rezultati volumetrijskog mjerenja Schieblerovim kalcimetrom	27
6.2. Rezultati kompleksometrije	29
6.3. Rezultati FTIR-a	31
6.4. Rezultati XRPD-a.....	33
7. Zaključak.....	35
8. Literatura.....	36

1. Uvod

Tuheljske Toplice smještene su u sjeverozapadnom dijelu Hrvatske i teritorijalno pripadaju općini Tuhelj. Nalaze se u središtu Hrvatskog zagorja na izvoru termalne vode i ljekovitog blata. Termalni izvori u Tuheljskim Toplicama spadaju među najizdašnija vrela u Hrvatskom zagorju, a naziv toplica je Terme Tuhelj. Hećimović i Šimunović (2003) u svom radu navode kako voda u tuheljskim toplicama izvire iz četiri izvora, dva su veća (Vrelo u bari i Dadino vrelo) i dva manja koja izvire u dnu bazena. Najveći izvor nalazi se na $46^{\circ} 4' 15''$ sjeverne geografske širine i $15^{\circ} 47' 26''$ istočne geografske dužine po Greenwichu, te se nalazi na nadmorskoj visini od 168 metara, a taj najveći izvor je prikazan na slici 1. Temperatura vode na izvoru iznosi od 31 do $33,1^{\circ}\text{C}$. Voda u toplicama sadrži znatne količine sumporovodika te su od davnina poznate pod nazivom *smrdeće* toplice. Termalna voda se koristi u rekreacijske i turističke svrhe. Na izvorima se nalaze stari bazeni, dok je novi kompleks napravljen 2003. godine i od tada je jedna od omiljenih destinacija kupališnog turizma na području Republike Hrvatske, a i šire.

Termalna voda s izvora dolazi do novog kompleksa pomoću dovodnih cijevi, a sastav precipitata koji nastaje u cijevima pogodan je za analizu i istraživanje sastava termalne vode. Precipitat ili talog netopljiva je čvrsta tvar koja je nastala reakcijom u otopini. Precipitat u Termama Tuhelj nastao je na stijenkama dovodnih cijevi, jedna cijev željeznog, a druga plastičnog sastava. Za potrebe ovog rada i istraživanja tog precipitata korištene su metode volumetrije, kompleksometrije, infracrvene spektroskopije s Ferierovom transformacijom (FTIR) i rendgenske difrakcije na prahu (XRPD). Cilj ovog istraživanja bio je uočiti razlike između precipitata istaloženog u dvije različite cijevi drugačijeg sastava.



Slika 1: Izvor Termi Tuhelj (foto: A. Petrinec)

2. Pregled dosadašnjih istraživanja na termalnim izvorima

Još 1777. godine geolog Crantz nazvao je Tuheljske Toplice *Szmerdeche* toplice, a prvi koji je svoj opis dao na hrvatskom jeziku bio je Vukasović 1879. godine. Na ovim područjima intenzivno je proučavao i istraživao teren i termalne izvore Dragutin Gorjanović-Kramberger koji je 1904. godine otkrio poveznicu između Tuheljskih, Krapinskih, Šemničkih i Sutinskih Toplica te ih zajedno povezao u Zagorsku termalnu liniju. Zanimljivo je kako je Gorjanović-Kramberger u svojim radovima spominjao i Jagunićeve Toplice koje bi se trebale nalaziti istočno od Tuheljskih, ali one danas više ne postoje (ŠIMUNOVIĆ i HEĆIMOVIĆ, 2003).

Geolog Miholić (1940) zagovarao je Krambergovu ideju o Zagorskoj termalnoj liniji i termalne izvore u Tuheljskim Toplicama smjestio u svoju klasifikaciju, pod treću termalnu liniju. Daljnim istraživanjima geolog Miholić otkrio je kako je voda u Tuheljskim Toplicama termalnog podrijetla, a to se smatra i danas. Pretpostavio je kako se voda iz oborina skuplja u zdrobljenim dolomitima na području zagorskih planina Ivanščice i Strahinjčice. Ta oborinska voda dospijeva u dubinu, tamo se zagrijava i pomoću sustava rasjeda, tj. termalnih linija izbija na površinu u obliku termalnih izvora. Aničić i Juriša (1985) u Tumaču Osnovne geološke karte Lista Rogatec navode kako termalni izvori izvire iz gornjobadenskih vapnenaca. Veliki doprinos u istraživanju geologije i termalnih izvora dali su i geolozi Šimunić i Hećimović 2003. godine koji su detaljno istražili područje Tuheljskih Toplica. Za potrebe tih istraživanja napravljene su dvije bušotine, prva se nalazila na području Tuheljskih Toplica, dok je druga bila u Kumrovcu. Važno otkriće u istraživanju termalnih izvora bila je spoznaja kako se voda u podzemlju kreće na principu spojenih posuda, a smjer toka je od izdignutih prema utonulim strukturama.

Janko i Jagačić (1962) prvi su izrazili sumnju o postojanju Zagorske termalne linije i treće termalne linije te su pretpostavili da termalna voda u Tuheljskim Toplicama ne izbija na termalnoj liniji, već iz tjemena antiklinale. Bać i Herak (1962) odredili su kapacitet izvorišta u Tuheljskim Toplicama. Prema njihovim mjerenjima ukupna izdašnost izvora bila je 85 l/s. Malešević (1981) je napravio kemijsku analizu vode Tuheljskih Toplica te tako odredio sastav termalne vode. Jurišić-Mitrović (2001.) je ponovio kemijsku analizu na tom području. Ovo su rezultati tog istraživanja: "Datum uzorkovanja 16.05.1996., temperatura vode 32,90°C; pH 7,31; Spec. vod. us/cm 627; udio pojedinih iona u litri voe: Ca²⁺ mg/l 64,55; Mg²⁺ mg/l 34,85; Na²⁺ mg/l 11,14; K⁺ mg/l 3,06; HCO₃⁻ mg/l 367,76; Cl⁻ mg/l 4,97; SO₄²⁻ mg/l 35,18". Po kemijskom sastavu termalna voda iz Terma Tuhelj vrlo je slična drugim termalnim vodama na području Hrvatskog zagorja.

3. Geološka građa istraživanog područja

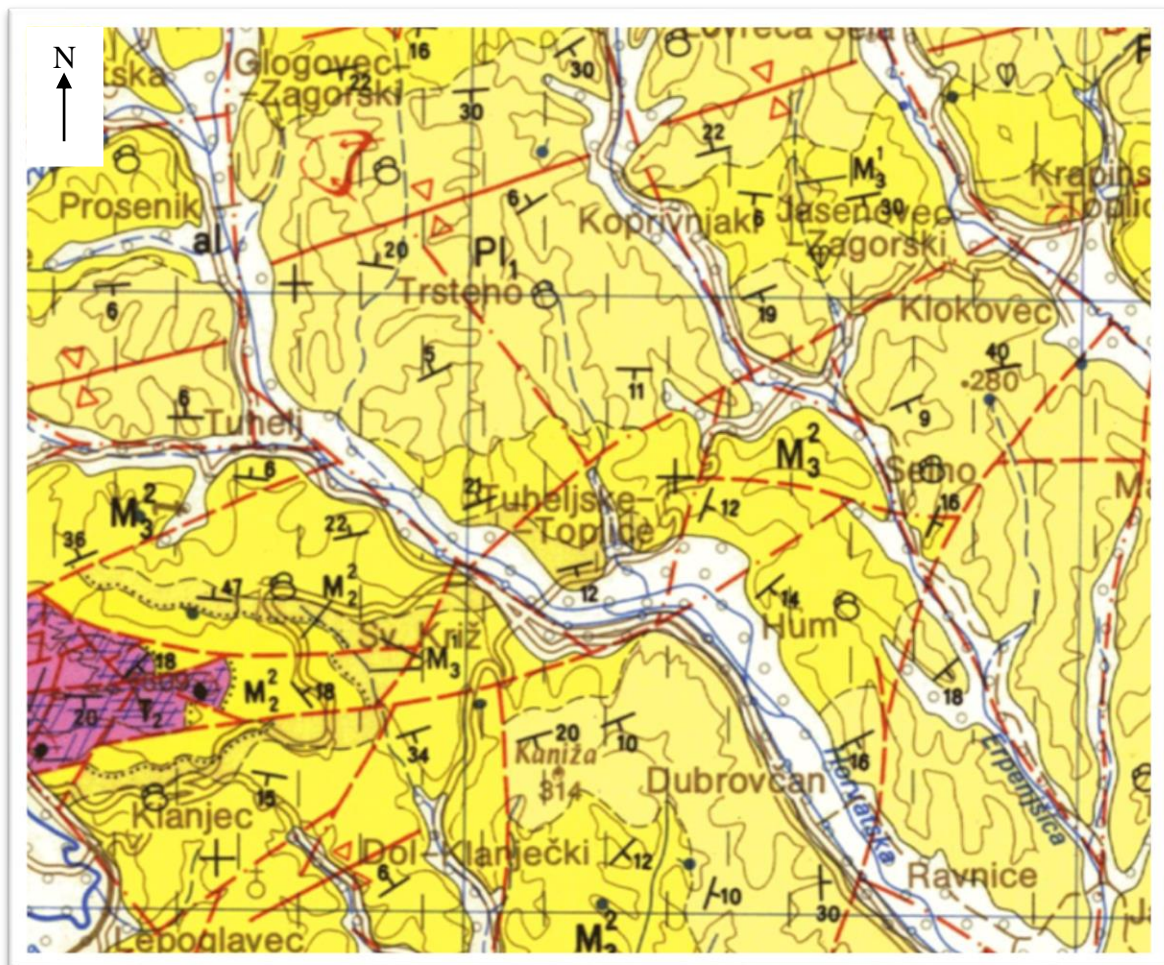
Za geološku građau istraživanog područja Tuheljskih Toplica važno je napomenuti kako je cijelo područje Hrvatskog zagorja, pa tako i Tuheljskih Toplica prije 200 milijuna godina u razdoblju trijasa bilo prekriveno morem, a nakon morske faze, taj je teritorij nekada popunjavao slatkovodni i brakični okoliš, dok je kopna bilo u najmanjem postotku. Za vrijeme dok je prostor bio prekriven morem, taložile su se sedimentne stijene, kao što je i uobičajeno za ovakav tip okoliša. Pretpostavlja se da je debljina sedimenata mogla iznositi čak i do 10 000 metara (ŠIMUNOVIĆ i HEĆIMOVIĆ, 2003). Kopnene faze su se izmjenjivale s morskom fazom sve do razdoblja miocena. Jaka erozija javljala se u vrijeme kada je morsku fazu zamijenila kopnena. Teren je uglavnom izgrađen od trijaskih naslaga, gornjeg miocena te holocena kao što je i vidljivo na Osnovnoj geološkoj karti na listu Rogatec (ANIČIĆ i JURIŠA, 1985). U Tumaču Osnovne geološke karte lista Rogatec navedeno je da voda u Tuheljskim toplicama izvire iz gornjobadenskih vapnenaca (ANIČIĆ i JURIŠA, 1985). Sedimenti na tom prostoru su nepropusni pa tako sudjeluju u usmjeravanju termalne vode.

Naslage srednjeg i gornjeg trijasa ($T_{2,3}$) ne izdanjuju na površini, već ih prekrivaju miocenske naslage (MIHOLIĆ, 1940). Bušenjem je otkriveno da se trijaski dolomiti nalaze oko 700 metara na dubini, sjeverno od termalnih izvora. Radi se o sivim, sitnozrnatim, vrlo zdrobljenim dolomitima (ŠIMUNOVIĆ i HEĆIMOVIĆ, 2003). Sedimentno-petrografskim analizama utvrđeno je da dolomiti nisu primarne stijene, već da su taloženi kao plitkovodni vapnenci na karbonatnoj platformi, dok su kasnije dijagenetskim procesima prešli u dolomite. Trijaski dolomiti u Hrvatskom zagorju su glavni kolektori oborinske vode i njezini provodnici u podzemlju. Na tom području nisu nađene jurske i kredne naslage, kao ni sedimenti starijeg miocena. Stijene iz razdoblja jure, krede te starijeg miocena nisu inače poznate u ostalim dijelovima sjeverozapadne Hrvatske, te nije jasno jesu li one erodirane ili uopće nisu taložene (ŠIMUNIĆ i ŠIMUNIĆ, 1992).

Gornjobadenske naslage (M_4^2) su uglavnom transgresivne preko svih starijih stijena, a to su na ovom području najčešće trijaski dolomiti. Na granici s dolomitima se nalaze breče i konglomerati, a zatim litavci, litotamnijski vapnenci te vapnenački pješčenjaci i lapori (ŠIMUNIĆ i HEĆIMOVIĆ, 1981). Iz geološke karte (slika 2) vidljivo je da se jedini izdanak gornjobadenskih naslaga na istraživanom području nalazi uz termalne izvore. Sivožuti vapnenci iz izvora u Tuheljskim toplicama spadaju u najviši dio badenskih naslaga te onda postupno prelaze u donjosarmatske vapnence (ŠIMUNOVIĆ i HEĆIMOVIĆ, 2003). Stratigrafsku pripadnost dokazuju prisutni školjkaši gornjobadenske starosti, a to *Amussium denudatum* (Reuss) i *Dosilis cf. lupinus* (Linne) (BASCH, 1981).

Sarmatske naslage (M_5) na ovom području slijede kontinuirano i konkordantno na badenskima. U ovim naslagama prevladavaju tankoslojeni i listićavi vapnenački i glinoviti

lapori, dok su vapnenci, gline, pijesci, pješčenjaci i konglomerati mnogo slabije zastupljeni (ŠIMUNOVIĆ i HEĆIMOVIĆ, 2003). U sarmatskim naslagama nađena je brojna, dobro očuvana fosilna zajednica.



Slika 2: Isječak Osnovne geološke karte lista Rogatec 1:100 000 uz prikaz naslaga toga područja (modificirano prema Aničić i Juriša, 1985)

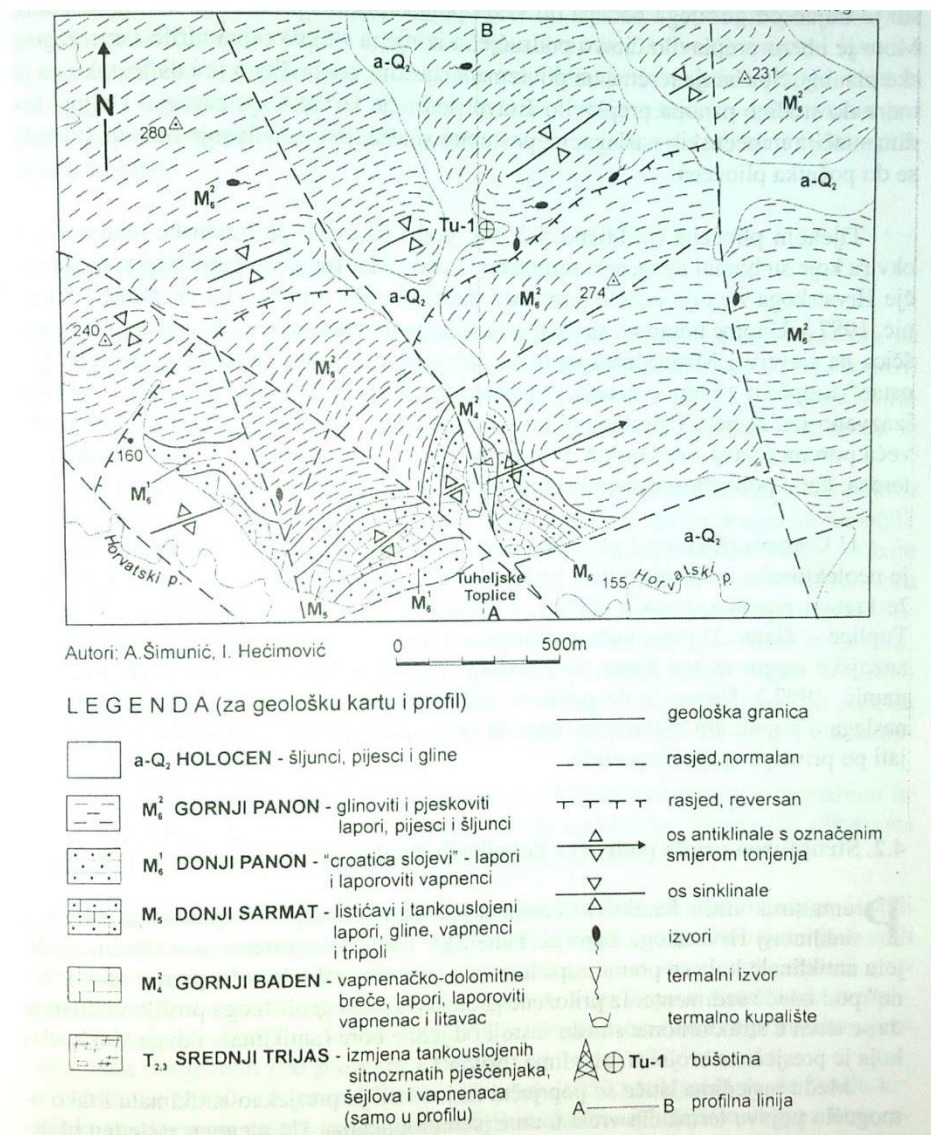
Najčešće se pojavljuju školjkaši *Ervilia dissita dissita* (Eichwald), *Articulina sarmatica* (Karrer) (BASCH, 1981). Ove vrste školjaka ukazuju na to da je na ovim prostorima u razdoblju sarmata došlo do oslađanja bazena i da su sedimenti taloženi u plitkoj brakičnoj vodi. Na području Tuheljskih Toplica nalazi se tjeme antiklinale koja se može vidjeti na Osnovnoj geološkoj karti, list Rogatec (ANIČIĆ i JURISA, 1985), te upravo gornjobadenske naslage izgrađuju tjeme te antiklinale. Važnost ovih naslaga proizlazi iz toga što leže na vodonosnim slojevima te direktno utječu na kretanje vode u podzemlju. Između tih naslaga pronađeni su i kristali kalcita koji su uloženi između tankih slojeva sarmatskih vapnenaca ili zapunjuju pukotine. Kristali kalcita su dokaz da se prvo termalna voda kretala kroz sarmatske naslage te je tek kasnije, nakon neotektonskog izdizanja istočnog dijela antiklinale, probila kroz badenske vapnenice i zauzela današnji položaj (ŠIMUNOVIĆ i HEĆIMOVIĆ, 2003).

Za vrijeme starijeg panona (M_6^1) došlo je do oslađanja bazena i na ovim prostorima došlo je do stvaranja slatkovodnog jezera. Promjenom okoliša pojavile su se nove, slatkovodne vrste flore i faune. Taloženi su tankouslojeni, sivožuti i bijeli vapnenci te glinoviti vapnenci, a debljina tih naslaga varira od 30 do 50 metara (ŠIMUNOVIĆ i HEĆIMOVIĆ, 2003). Najčešća vrsta slatkovodnog puža *Radix croatica* (Gorjanović-Kramberger), često se nalazi i u ovim prostorima, a slojevi koji sadrže mnoštvo tih puževa u geološkoj literaturi se nazivaju croatica slojevi. Nalaz ovakvih fosila ukazuje da je klima u to vrijeme bila veoma slična današnjoj.

Početak mlađeg panona (M_6^2) okoliš opet postaje brakičan jer se ponovno uspostavlja veza s morem. U to vrijeme Panonsko more je zauzimalo najveći dio ovoga prostora, sve planine u Hrvatskoj su bile prekrivene vodom i znatno su bile spuštene. U gornjopanonskim naslagama razlikujemo dva dijela, donji laporoviti i gornji pješćani. Tijekom gornjeg panona došlo je do naglog produbljavanja bazena. U donjem dijelu taloženi su debeluslojeni i gromadasti, vapnenački i glinoviti lapori, zatim su odlagani debeli slojevi pijeska, koji se izmjenjuju s tankim proslajcima glinovitih lapora (ŠIMUNOVIĆ i HEĆIMOVIĆ, 2003). U ovim naslagama pronađene su školjke *Congerina banatica* (R. Hoernes), *Paradacna syrmiense* (Hoernes), *Congerina digitifera* (Andrusov), *Cerastoderma praepontica* (Gorjanović-Kramberger) i druge (BASCH, 1981).

Holocenske naslage (Q_2) prisutne su u rijekama i potocima na području Tuheljskih Toplica. Na slikama 2 i 3 možemo uočiti da ove naslage prekrivaju velik dio površine, a njihova debljina iznosi oko 10 metara. Tijekom srednjeg pleistocena došlo je do usijecanja potočnih dolina, koje su bile presjecane rasjedima ili rasjednim zonama (ŠIMUNOVIĆ i HEĆIMOVIĆ (2003). Doline su bile zapunjene potočnim i riječnim sedimentima, na dnu je bio taložen šljunak, a zatim pijesak i pjeskovita ilovača, te dolazi do smanjenja veličine čestica. Važnu ulogu za pojavu termalnih izvora imala je fluvijalna erozija, tijekom presjecanja korita potoka erodirane sarmatske i panonske naslage, te su otkriveni badenski vapnenci koji su glavni vodonosnici u Tuheljskim Toplicama (ŠIMUNOVIĆ i HEĆIMOVIĆ, 2003). Termalni izvori počeli su istjecati tek tijekom gornjeg pleistocena i u holocenu, u zadnjoj fazi stvaranja hidrografske mreže za vrijeme posljednje etape geološkog razvoja Hrvatskog zagorja. Za vrijeme holocena na izvorima se taložio crni peloidni mulj, koji se danas koristi u svrhu liječenja reumatskih i kožnih bolesti (MIHOLIĆ i TRAUNER, 1952). Takav mulj nastao je

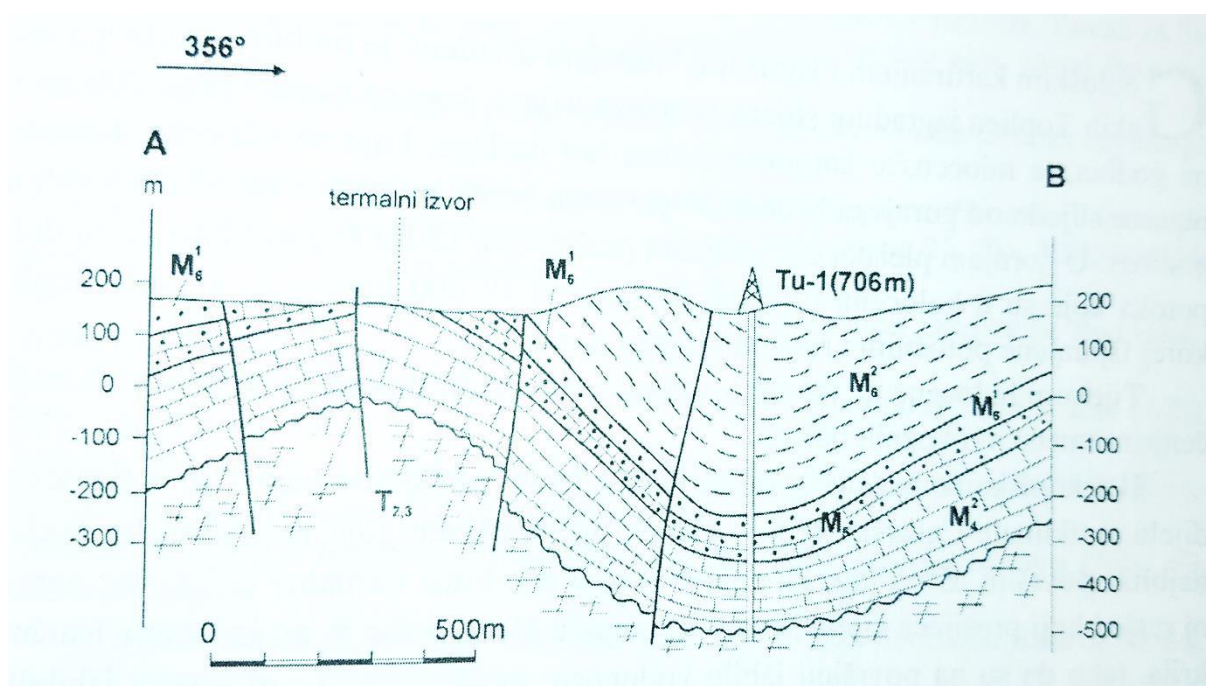
taloženjem minerala i sitnih čestica iz termalne vode i organske tvari koja je nastala truljenjem algi i drugog bilja u barama (ŠIMUNOVIĆ i HEĆIMOVIĆ, 2003).



Slika 3: Litostratigrafska karta područja Tuheljskih Toplica (autori: Šimunić i Hećimović, 1998)

Kao što je već bilo spomenuto, Tuheljske Toplice smještene su u tjemenu dijelu antiklinale koji se prema zapadu nastavlja na Cesargradsko brdo, a prema istoku ulazi u mlađe sedimente. Na priloženim slikama (slike 3 i 4) vidljivo je da se teren sastoji od jedne bore, antiklinale i dvije sinklinale koja je ispresjecana brojnim rasjedima. Bitno je napomenuti kako termalne izvore vežemo uz rasjede, te je upravo poprečni rasjed koji je presjekao antiklinalu zaslužan za pojavu termalnih vrela. Uz njegovu rasjednu plohu za 30 do 40 metara izdignut je istočni dio strukture, tako da su na površinu izbili zdrobljeni gornjobadenski vapnenci iz kojih izvire termalna voda (ŠIMUNOVIĆ i HEĆIMOVIĆ, 2003). Termalni izvori u Tuheljskim

Toplicama smješteni su linearno u dolini potoka, na dubini od 100 metara. Smatra se da je za pojavu termalnih izvora važna termalna linija, a Gorjanović-Kramberger 1904. godine je pretpostavio da Zagorska termalna linija ima direktnu vezu s vulkanskim ognjištem. Termalna linija je ustvari duboki rasjed koji presjeca jedan „žlijeb“ u središnjem dijelu Hrvatskog zagorja. Uz rasjednu plohu dolazi do prekida u vodonosnim slojevima te se zbog toga voda diže prema površini, gdje se formiraju termalni izvori kao uzlazna vrela. Količina sumporovodika u termalnoj vodi varira od 0,00138 do 0,00047 g/l, što opravdava naziv *smrdeće* toplice (ŠIMUNOVIĆ i HEĆIMOVIĆ, 2003). Termalna voda u Hrvatskom zagorju prati strukturnu građu terena i kreće se po vodonosnim slojevima, a porijeklo joj je vadozno, kao što je i opisano u prošlim poglavljima.



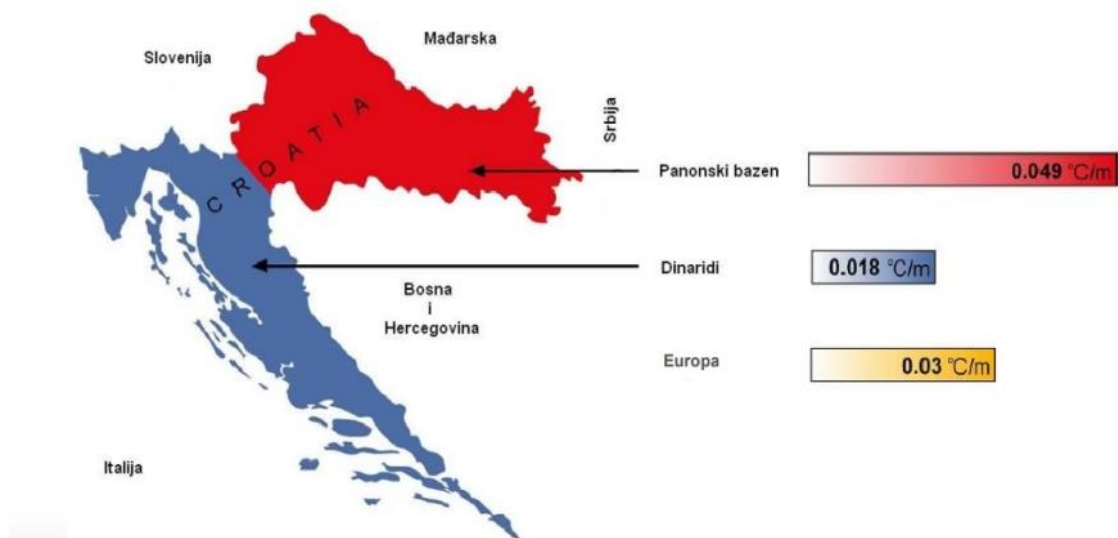
Slika 4: Geološki profil kroz područje Tuheljskih Toplica (preuzeto iz ŠIMUNOVIĆ i HEĆIMOVIĆ, 1998)

Na profilu (slika 4) vidljivo je kako se teren u području Tuheljskih Toplica nalazi u rasponu od 100 do 200 metara nadmorske visine te gdje su približno locirani termalni izvori i bušotina koja je poslužila za istraživanje. Bušotina se nalazi na dubini od 706 metara. Također se na profilu vidi kako se termalni izvor nalazi u tjemenu antiklinale, a bušotina se nalazi u sinklinali pa je onda očekivano da će naslage u bušotini imati obrnut redoslijed od naslaga koje se nalaze oko termalnog izvora.

4. Geotermalna energija

Geotermalna energija je obnovljivi izvor energije koja se nalazi unutar Zemljine kore, a može nastati polaganim raspadanjem radioaktivnih elemenata, kemijskim reakcijama ili zbog trenja kod kretanja tektonskih masa. Geotermalna energija dolazi od grčkih riječi „geo“ što znači Zemlja i „therma“ koju prevodimo kao toplina. Geotermalna energija je onaj dio energije iz dubine Zemlje koji u obliku vrućeg ili geotermalnog fluida dolazi do površine Zemlje i prikladan je za iskorištavanje u izvornom obliku (VORKAPIĆ, 2010). Ovu vrstu energije u prirodi možemo naći u obliku vulkana, gejzira i izvora vruće termalne vode. Na granicama između litosfernih ploča oslobađa se velika količina energije iz unutrašnjosti Zemlje (VORKAPIĆ, 2010). Na prostoru litosfere dolazi do kondukcije te toplina prelazi bez pomicanja ostalih materijala, dok u omotaču dolazi do konvekcije, prijenos topline događa se uz pomicanje stijena, tj. strujanje žitkog materijala središnjeg plašta (astenosfere).

Za ovu vrstu energije bitno je spomenuti geotermalni gradijent, a on je jedan od prvih pokazatelja potencijalnog ležišta vruće vode. Geotermalni gradijent je stupanj promjene temperature s dubinom, a u prosjeku idući od površine prema jezgri mijenja se za oko $0,33^{\circ}\text{C}$ na dubini od 1000 metara (ALLABY, 2013). Hrvatska u prosjeku ima geotermalni gradijent veći od ostatka europskih država (VORKAPIĆ, 2010). Najveći toplinski kapacitet postoji u Panonskom bazenu gdje geotermalni gradijent iznosi $0,049^{\circ}\text{C}/\text{m}$, dok europski prosjek iznosi $0,03^{\circ}\text{C}/\text{m}$ (VORKAPIĆ, 2010). Tako se Hrvatska može podijeliti u dva zasebna područja s obzirom na geotermalni gradijent (slika 5), prvo je područje Jadrana i Dinarida s relativno malim vrijednostima geotermalnog gradijenta $0,018^{\circ}\text{C}/\text{m}$, dok se na području središnje Hrvatske bilježi geotermalni gradijent od $0,049^{\circ}\text{C}/\text{m}$.



Slika 5:Karta Hrvatske s označenim vrijednostima geotermalnog gradijenta za područje Jadrana i Dinarida, i područje središnje Hrvatske (VORKAPIĆ, 2010)

Voda je osnovni medij prijenosa energije, te može prenositi toplinsku energiju iz unutrašnjosti Zemlje na njenu površinu. Voda koja se nalazi na površini može cirkulirati kroz pukotine, tamo se zagrijava i opet se vraća na Zemljinu površinu u obliku vrućih izvora. Moramo napomenuti kako ovakav slučaj nalazimo na području Tuheljskih Toplica. Moguće je da vrući izvori nastaju i kondenzacijom plinova iz magme, ali to nije slučaj u Tuheljskim Toplicama. Voda ili vodena para zarobljena u propusnim i poroznim stijenama između slojeva nepropusnih naslaga, može tvoriti geotermalno ležište (VORKAPIĆ, 2010).

Najčešće korištena klasifikacija geotermalnih resursa bazirana je na temperaturi geotermalne vode koja služi kao prijenosnik topline s vrućih stijena do površine (VORKAPIĆ, 2010). Geotermalni ležišta mogu se podijeliti u tri skupine: visoko temperaturna, srednje temperaturna i nisko temperaturna ležišta. Podjelu na te tri skupine vidimo u tablici 1, gdje su navedene temperature koje određuju vrstu resursa i odredbu prema autorima. Na području Hrvatske nalazimo srednje temperaturna i nisko temperaturna ležišta. Terme Tuhelj pripadaju nisko temperaturnim ležištima jer im je temperatura vode na izvorima manja od 100°C (prema Benderitter i Cormy).

Tablica 1: Podjela geotermalnih resursa (ležišta) prema temperaturi (VORKAPIĆ, 2010)

°C	Muffler i Cataldi (1978)	Hochstein (1990)	Benderitter and Cormy (1990)	Haenel i dr.
Nisko temperaturni resursi	< 90	<125	<100	< 150
Srednje temperaturni resursi	90 - 150	125 - 225	100 - 200	-
Visoko temperaturni resursi	> 150	>225	>200	150

Geotermalna energija u Republici Hrvatskoj najvećim se dijelom iskorištava iz termalnih izvora u ljekovite, rekreacijske, balneološke (toplice) i medicinske svrhe. Ovakav oblik energije može koristiti izravno kao toplinska energija ili za proizvodnju električne energije. Geotermalni fluid u obliku vodene pare ili vruće vode, pretvara latentnu toplinu u mehanički rad, a mehanički rad je električna energija. U Hrvatskoj postoje geotermalne plitke bušotine koje služe uglavnom za toplice, a nedovoljna sredstva i ulaganja nisu bila dovoljna kako bi se na našem području izgradilo više geotermalnih elektrana. U Hrvatskoj postoji samo jedna geotermalna elektrana. Srednje temperaturni resursi u Hrvatskoj su Lunjkovac – Kutnjak i Velika Ciglena, a nisko temperaturni Bizovac i jugozapadni dio Zagreba. Zanimljivo je kako se na ovom dijelu Zagreba na bazenima Mladost, geotermalna energija koristi za grijanje bazena. Krajem 2019. godine u Hrvatskoj je otvorena prva geotermalna elektrana – Velika 1. Geotermalna elektrana u Cigleni kraj Bjelovara –Velika 1 snage 16,5 MW, najveća je elektrana u kontinentalnoj Europi s binarnom tehnologijom [Internetski izvor 1].

Glavna prednost ove vrste energije je to što je sigurna i čista za okoliš, te smanjuje efekt staklenika jer ne proizvodi ugljikov dioksida poput ostalih oblika dobivanja energije. Geotermalna energija bi u budućnosti mogla biti jeftina i mogla bi zagrijati velike prostore. Nedostaci ove vrste proizvodnje su nedostatak financijskih sredstava jer je izgradnja same elektrane vrlo skupa. Voda u svom sastavu može imati tvari poput plinova i amonijaka te može biti korozivna. U Hrvatskoj ne postoje visoko temperaturna ležišta, postoje samo srednje temperaturna. Izgradnja i proizvodnja energije moguća je samo na određenim lokacijama, što je veliki nedostatak u proizvodnji električne energije na području Republike Hrvatske. Zbog tog razloga Hrvatska ima samo jednu geotermalnu elektranu.

4.1. Dobivanje litija iz geotermalne energije

Litij je metal koji se nalazi u prvoj periodi periodnog sustava, najlakši je poznat metal, najmanje je reaktivan, najtvrdi i najvišeg tališta. Litij je kemijski element koji je poznat kao energetska materijal 21. stoljeća (SUN et al., 2019). Litij je poseban u svakom pogledu, a specifičan je po tome da se može rezati nožem. U zadnjem desetljeću potražnja za litijem je sve veća i raste mu cijena (CLIMO, 2015). Podaci iz 2016. godine navode kako je cijena litija u usporebi s prošlom godinom porasla za 46 %. Danas u svijetu litij ima vrlo veliku primjenu, a koristi se i u granama poput medicine i farmacije za liječenje raznih bolesti. Koristi se i za litij-ionske baterije za električna vozila koje imaju veliku rasprostranjenost primjene i svakodnevno se koriste u napretku tehnologije. Kako su minerali i spojevi litija vrlo rijetki, potražnja i razvoj za novim načinom dobivanja je vrlo velika. Za vađenje litija potrebne su velike površine zemlje i voda, a ekstrakcijski procesi mogu kontaminirati vodu i štete biološkoj raznolikosti [Internetski izvor 2].

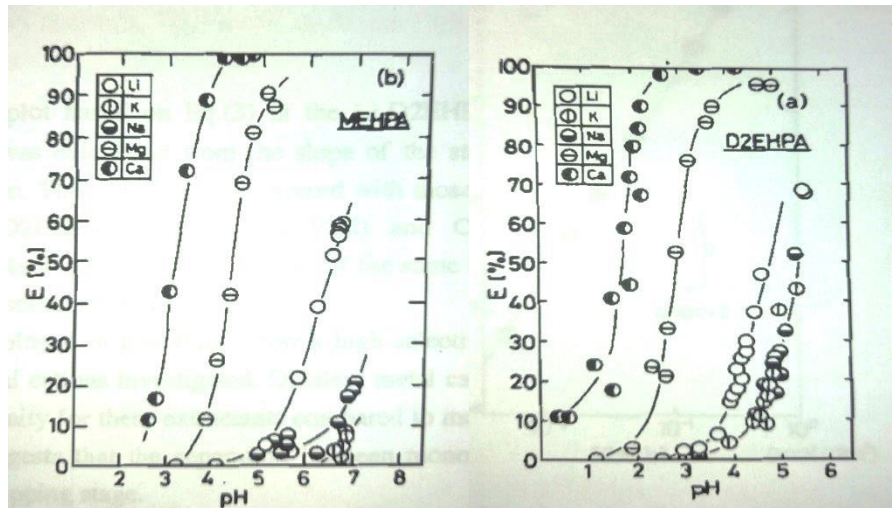
U Japanu mineralni resursi litija ne postoje, te se pokušao dobiti iz morske vode, ali ekstrakcija ovog metala nije bila dovoljno velika da bi bila isplativa. Koncentracija metala u morskoj vodi bila je 0,17 ppm (HANO et al., 2007). Koncentracija od 0,17 ppm-a nije bila dostatna da bi bilo isplativa. Litij se uglavnom nalazi u mineralima i solima, ali može se pronaći i u geotermalnim brinama ili slanicama [Internetski izvor 2]. Čak više od 60 % od svih rezerva litija nalazi se u slanicama posebno u državama Boliviji, Americi, Kini i Čileu (SUN et al., 2019). U potrazi za novim istraživanjima i načinima dobivanja litija, otkriveno je da je koncentracija litija u geotermalnim izvorima u odnosu na koncentraciju u morskoj vodi znatno veća te da je ekstrakcija iz geotermalnih izvora moguća i isplativa. Proizvodnja litija iz geotermalne energije je čista solucija, puno manje je štetna za okoliš od dobivanja litija rudarenjem. Velika zastupljenost litija u geotermalnom fluidu nalazi se na Novom Zelandu, te je njegova koncentracija između 3 i 29 mg/kg, a u Kaliforniji na području Saltonovog mora (slika 6) koncentracija litija doseže i do 200 mg/kg (CLIMO, 2015). Zanimljivo je kako u Europi države Francuska i Njemačka proizvode dovoljno litija iz geotermalnih ležišta za svoje potrebe te su obustavili proizvodnju dobivanja litija rudarenjem.



Slika 6: Geotermalna elektrana na području Saltonovog mora u Kaliforniji [Internetski izvor 3]

Postoje brojne metode za dobivanje litija iz geotermalnih izvora; može se dobiti ekstrakcijom pomoću otapala, evaporitnom kristalizacijom, precipitacijom, ionskom promjenom adsorpcije te kombinacijom ovih metoda (FLEXER et al., 2018). Zbog toga što je litijev ion malih dimenzija i velikog radijusa nakon hidratizacije, litij ima neka slična kemijska svojstva kao i ostali alkalijski metali (CLIMO, 2015). Litijev karbonat je najčešća litijeva sol, s njom se najviše trguje i niske je topljivosti. Tehnologije ekstrakcije litija spadaju ustvari u tri velike skupine: adsorpcija, zatim ekstrakcija u otopine (Mg oksidni spineli), pa precipitacija (aluminijevski hidroksidi/kloridi) i koncentracija u otopini (elektrodijaliza LiCl i evaporacija) (CLIMO, 2015).

U klasičnom procesu izdvajanja litija u Mrtvom moru, litij je bio separiran iz koncentracijskih slanica pomoću procesa koji su se temelji na raspodjeli litijevog klorida s organskim otapalima (HANO et al, 2007). Ovim procesom ekstrahirano je više aluminijevog klorida, a ne toliko litijevog, te je zaključeno da je potreban novi način dobivanja kako bi se dobila veća koncentracija litija. Novi proces za dobivanje i pročišćavanje litija iz vruće izvorske (geotermalne) vode temelji se na kombiniranim tehnikama adsorpcije i relativne ekstrakcije (HANO et al., 2007). Prema Hano et al. (2007) moguće je efikasno izdvojiti litij iz koncentracijskih slanica, koristeći reagense u sinergijskoj reakciji. Na slici 7a i b prikazane su ekstrakcijske krivulje u kojima Hano et al. (2007) navode kojih metalnih iona ima najviše prilikom sinergijske reakcije i pri kojim određenim pH uvjetima.



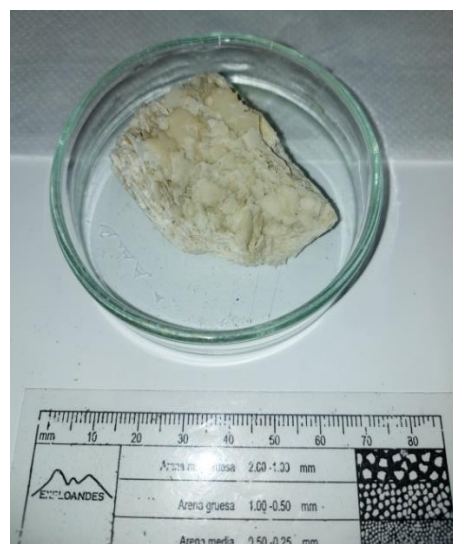
Slika 7 a i b: Ekstrakcijska krivulja analiziranih metalnih iona upotrebom različitih reagensa (slika a- reagens MEHPA, slika b-reagens D2EHPA)(Hano et al., 2007.)

Zbog sve veće potražnje litija, dobivanje litija pokrenulo je istraživanja diljem svijeta. Prema Sun et al. (2019) dobivanje litija iz geotermalne vode temelji se na elektrokemijskoj tehnici, a ta tehnika se temelji na spojevima LiFePO_4 i FePO_4 . Za ovaj proces dobivanja litija potrebne su elektrode, kompozitna LiFePO_4 te FePO_4 elektroda. Ove dvije elektrode koriste se za izgradnju elektrokemijskog sustava u elektrolitskoj ćeliji tipa H (SUN et al., 2019). Za dobivanje litija ovim postupkom iskorištena je jedino električna energija, a tijekom postupka nisu korištena organska otapala niti neki drugi toksični reagensi, a litij se dobiva reakcijama oksidacije i redukcije. Ova metoda svakako je prihvatljiva za okoliš i jedna je od boljih načina dobivanja litija iz geotermalne vode.

5. Materijali i metode istraživanja precipitata iz dovodnih cijevi

5.1. Uzorci

Za potrebu izrade ovog rada i istraživanja precipitata iz dovodnih cijevi u Termama Tuhelj, korišteni su uzorci iz dvije različite cijevi koje su uzorkovane za istraživanje. Prva cijev je napravljena od plastike, agregat unutar cijevi lističastog je izgleda i žućkasto sive boje, lako se troši. Ta prva cijev, odnosno uzorak iz cijevi nazvan je C1 (slike 8 i 9). Drugi uzorak izvađen je iz cijevi željeznog sastava (slike 10 i 11) koja je većeg promjera od plastične cijevi. Precipitat unutar cijevi razlikuje se od prvog uzorka, tvrdi je, vide se sitni kristalići koji su izduženi i žućkaste su boje. U ovoj cijevi razlikuju se dva ili tri stupnja taloženja precipitata. Drugi uzorak je nazvan C2. Uzorci su fotografirani na lupi uz pomoć programa Quick Photo Camera te su prikazani na slikama 12–14.



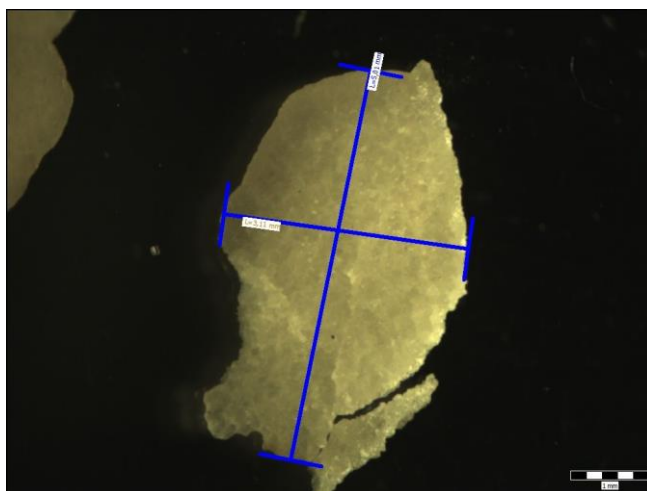
Slika 8: Plastična cijev s vidljivim uzorkom Slika 9: Uzorak C1 izvađen iz cijevi



Slika 10: Željezna cijev s vidljivim uzorkom Slika 11: Uzorak C2 izvađen iz cijevi



Slika 12: Dio uzorka C1 slikan lupom



Slika 13: Zrno s uzorka C1 slikano lupom



Slika 14: Dio uzorka C2 slikano lupom

5.2. Laboratorijski rad i priprema uzoraka

Za potrebe istraživanja uzoraka iz dovodnih cijevi te uočavanje razlika između dva uzorka drugačijeg izgleda, korištene su četiri različite metode. Kako bi mogli uočiti razlike u precipitatima, korištena je metoda pomoću koje je moguće odrediti udio karbonata Schieblerovim kalcimetrom, zatim je pomoću metode kompleksometrije određen udio kalcija i magnezija u uzorcima. Korištene su i metode infracrvene spektroskopije s Ferierovom transformacijom te rentgenska difrakcija na prahu. Infracrvenom spektroskopijom pokušalo se odrediti da li postoje razlike u strukturi unutar uzorka koji je izvađen iz željezne cijevi, a metodom difrakcije napravljena je fazna analiza.

Za sve ove četiri metode bilo je potrebno smrviti uzorke u prah. Uzorak C1 bilo je lako smrviti ručno u ahatnom tarioniku i to upravo zbog listićave strukture. Drugi uzorak C2 usitnjen je u mehaničkom tarioniku (slika 15).



Slika 15: Priprema uzorka za analizu pomoću mehaničkog tarionika

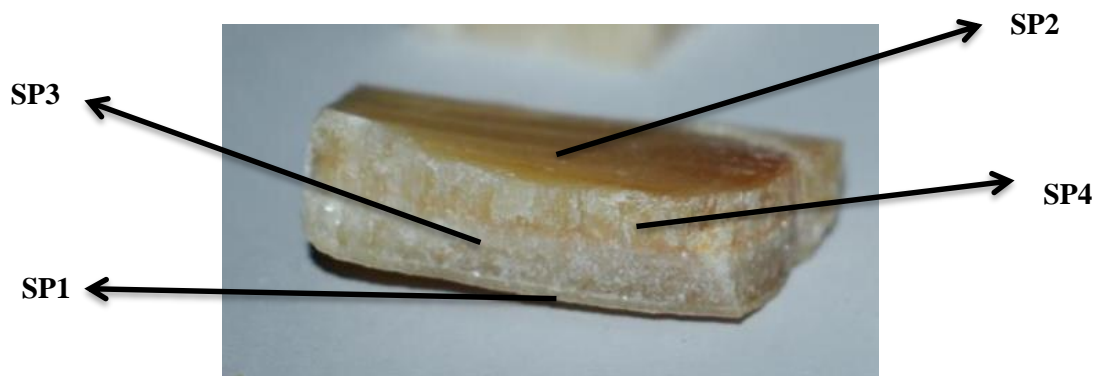
Za metodu volumetrije bilo je potrebno izvagati 200 mg uzorka iz plastične i željezne cijevi. Izvagano je ukupno osam uzoraka, od čega tri uzorka C1, tri uzorka C2 i dva uzorka standarda koji je potreban za točnost i preciznost ove metode i rezultata. Uzorci su izvagani pomoću analitičke vage (slika 16).



Slika 16: Analitička vaga i standard

Za metodu određivanja udjela kalcija i magnezija u uzorcima, bio je potreban po jedan uzorak mase 0,5 g iz svake cijevi koje je bilo potrebno vagati pomoću analitičke vage. Potrebna masa za ovu metodu bila je 0,5 g.

Za metodu infracrvene spektroskopije s Ferierovom transformacijom (FTIR-a) korišten je samo uzorak C2 jer je samo na tom uzorku vidljive lamine koji se formiraju prilikom taloženja. Struganjem pojedinih mjesta na uzorku, dobilo se četiri različita uzorka. Dio uzorka koji je sastrugan s one strane gdje dodiruje cijev nazvan je SP1, SP2 je vanjski dio uzorka unutar cijevi, a SP3 i SP4 su sastrugani s unutarnjeg dijela uzorka na kojima se vidi različito vrijeme taloženja. Na slici 17. vidljivi su dijelovi uzorka koji su bili potrebni za ovu analizu. Ovom metodom željelo se otkriti da li postoje razlike u strukturi unutar precipitata. Na slici su prikazani dijelovi uzorka koji su sastrugani.

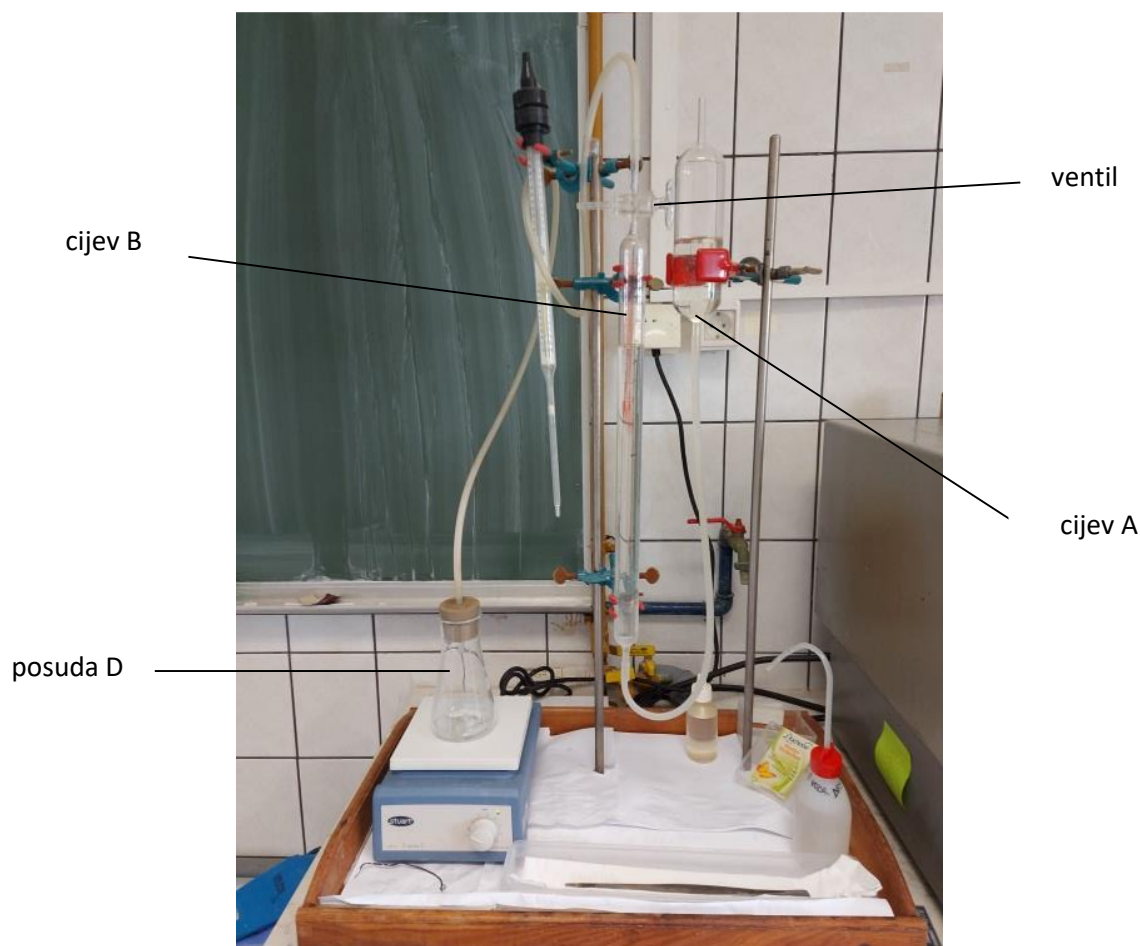


Slika 17: Dijelovi uzorka potrebni za izradu metode FTIR-a

Za metodu fazne analize pomoću XRPD-a bilo je potrebno pripremiti uzorke za aluminijski nosač koji se stavlja u rentgenski uređaj. Na aluminijski nosač postavljen je jedan uzorak C1 i jedan C2. Prilikom pripreme i stavljanja uzoraka na aluminijski nosač prvo je potrebno zalijepiti ljepljivu traku na koju se onda nanosi uzorak. Zatim slijedi pažljivo nanošenje uzorka i na kraju zaravnavanje površine uzorka predmetnim stakalcem. Površina uzorka mora biti u potpunost ravna.

5.2.1. Određivanje sadržaja karbonata volumetrijskim mjerenjem Schieblerovim kalcimetrom

Kalcimetrija je brza i jednostavna metoda kojom se, pomoću Schieblerovog kalcimetra (slika 18) određuje udio karbonata u uzorku. Ova metoda se temelji na određivanju volumnog udjela ugljikovog dioksida koji nastaje pri reakciji otapanja karbonata u klorovodičnoj kiselini.

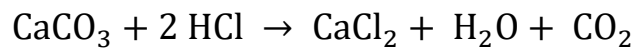


Slika 18: Scheiblerov kalcimetar

Schieblerov kalcimetar (slika 18) se sastoji od dvije staklene cijevi, a one su međusobno spojene gumenim cijevima. Princip na kojem se temelji ova metoda je taj da se razvijeni CO_2 hvata i mjeri u graduiranoj cijevi kalcimetra i onda se to preračunava u postotak CaCO_3 . Prva cijev A je pokretna i služi za izjednačavanje s atmosferskim tlakom tijekom rada te ona sadrži zakiseljenu vodu. Druga cijev B je graduirana, na vrhu sadrži ventil V. Cijev B je spojena s posudom D koja sadrži uzorak koji sadrži karbonat te razrijeđenu klorovodičnu kiselinu u omjeru 1:10. Označeni dijelovi cijevi nalaze se prikazani na slici 18. Prilikom izrade ove metode, korištena je masa uzoraka oko 200 mg (miligrama).

Postupak kalcimetrije

Prije određivanja udjela karbonata u uzorku, napravljeno je mjerenje dva standarda, a standard je čisti kalcijev karbonat. Kako bi se odredio udio karbonata za dva standarda i šest uzoraka, svaki odvagani uzorak posebno je stavljen u Erlenmeyerovu tikvicu zajedno s 5 ml 10% klorovodične kiseline u plastičnoj posudici i malim magnetičem (mješalicom). Bitno je napomenuti kako se klorovodična kiselina ne smije pomiješati s uzorkom prije nego se sustav zatvori gumenim čepom. Na slici 18 vidljivo je kako je ventil V potrebno postaviti u položaj da povezuje cijev B s atmosferskim tlakom. Pomicanjem cijevi A potrebno je poravnati razinu tekućine u cijevi A i B na razinu nula. Sljedeći korak je uključiti mješalicu, čime dolazi do miješanja razrijeđene klorovodične kiseline s uzorkom te ostaviti da se dobro promiješa pomoću mješalice, do 5 minuta. Razvijeni ugljikov-dioksid potiskuje vodu u cijevi B. Reakcijom karbonata i klorovodične kiseline nastaje kalcijev-klorid te ugljična kiselina. Prilikom ove reakcije razvijen je ugljikov-dioksid čiji je volumen izmjeren na skali graduirane cijevi. Nakon očitavanja udio razvijenog ugljikovog dioksida pomoću formule izračunat je udio karbonata. Za ovu metodu i izračunavanje izmjereni s temperatura i tlak zraka u prostoriji. Reakcija unutar sustava glasi:



Formula za izračunavanje:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{V (\text{ugljikovog dioksida}) \times pT \times 2,274 \times 100}{m (\text{uzorka})}$$

% CaCO₃- postotak kalcijevog karbonata

V (ugljikovog dioksida)- volumen u ml

stehiometrijski faktor= 2,274

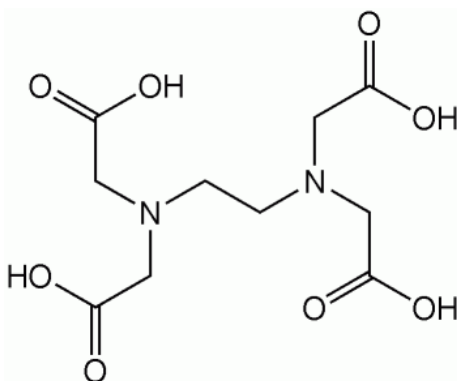
pT faktor= određuje se iz tablice (faktor koji ovisi o temperaturi i tlaku)

m (uzorka)- masa u miligramima (mg)

5.2.2. Kompleksometrija

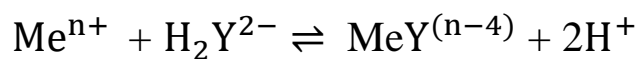
Kompleksometrija je metoda koja se zasniva na reakcijama stvaranja kompleksa. Ova metoda obuhvaća skup volumetrijskih metoda. Te metode se temelje na svojstvu aminopolikarbonskih kiselina. Kiseline s 2-,3- i 4- valentnim metalnim ionima u vodi stvaraju komplekse koji su lako topljivi, ali slabo dislocirani.

U kompleksometriji se kao standard otopine koristi otopina etilendiamin-tetraoctene kiseline (EDTA, slika 19) koncentracije 0,0475 mol/dm³. EDTA je slaba organska kiselina i njezine otopine djeluju slabo kiselo. Disocijacija ove kiseline odvija se u četiri stupnja. Slabo je topljiva u vodi. Kao reagens u kompleksometriji koristi se sol ove kiseline, dinatrijeva sol (Na₂H₂Y). EDTA se naziva još i Komplekson II. EDTA posjeduje šest mjesta za vezanje metalnog iona, kiselina je polidentalni ligand. Od šest koordinacijskih mjesta, dva su dušikova atoma, a četiri mjesta zauzimaju kisikovi atomi.



Slika 19: Prikaz strukturne formule EDTA [Internetski izvor 4]

Bitno je napomenuti kako je reakcija iona metala u stehiometrijskom odnosu s EDTA 1:1. Reakcija iona metala ne ovisi o oksidacijskom broju.



U navedenoj reakciji, reakcijski produkt je MeY⁽ⁿ⁻⁴⁾ i on je kompleksni ion. Reakcija između metalnog iona i etilendiamin-tetraoctene kiseline odvija se u točno određenim uvjetima i konstantnom pH. EDTA-kompleksi ovisе o valentnim ionima, tako su oni s dvovalentnim metalnim ionima stabilni u lužinama, dok su s trovalentnim i četverovalentnim metalnim ionima stabilni i u kiselim otopinama.

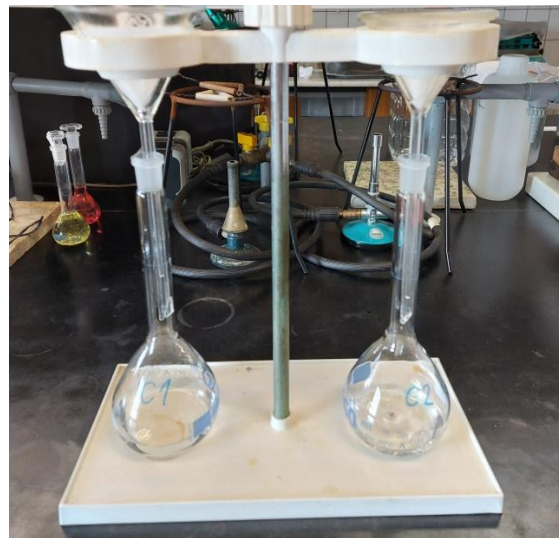
Za metodu kompleksometrije, koristi se i metoda titracije pri kojoj je upotrebljavaju indikatori koji izmjene boje prilikom promjene koncentracije metalnih iona u otopini. Te indikatore nazivamo metalo indikatorima, a ovisno određujemo li ovom metodom magnezij ili kalcij, ti indikatori se razlikuju. Najvažnija grupa metalo indikatora su metalokromni indikatori. Princip prema kojem se koriste i određuju ovi indikatori je ta da oni pri određenim pH uvjetima promijene boju. Ti obojeni kompleksi se razlikuju od boje slobodnog indikatora. Prilikom titracije, ioni metala se vežu u stabilniji kompleks s etilendiamin-tetraoctenom kiselinom, pa je boja otopine u ekvivalentnoj točki jednaka boji slobodnog indikatora.

Postupak kompleksometrije

Za potrebu izrade ovog rada, korišteni su uzorci iz obje cijevi iz Termi Tuhelj. Za ovu analizu potrebno je oko 500 mg uzorka. Bitno je napomenuti kako je prije vaganja potrebno dobro homogenizirati sadržaj uzorka, tj. praha. Masa C1 je bila 0,4901 g, a masa C2 0,4935 g. Prahovi se stave u posebne staklene čaše. Na otprilike 0,5 grama uzorka prelije se oko 75 ml 10% HCl pomoću staklenog štapića. Dolazi do reakcije, te se nakon toga sadržaj iz staklenih čaša zagrijava do vrenja (slika 20). Potrebno je staviti satno stakalce kako bi čaše bile prekrivene. Tako zagrijanu otopinu potrebno je ohladiti. Nakon što su se otopine ohladile, potrebno ih je profiltrirati (slika 21). Kroz bijeli filter papir su profiltrirane otopine i to direktno u odmjernu tikvicu od 250 ml. Takve profiltrirane otopine potrebno je razrijediti destiliranom vodom na točan volumen od 250 ml u odmjernoj tikvici. Ovaj postupak pripreme uzorka za kompleksometriju identičan je za određivanje magnezija i kalcija.



Slika 20: Zagrijavanje uzorak C1 i C2



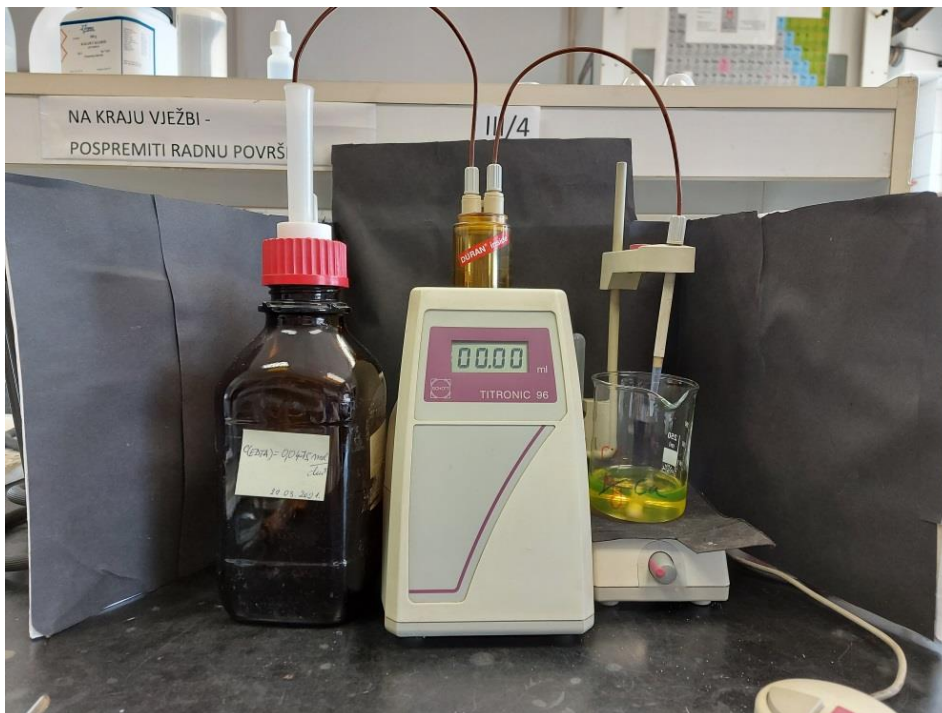
Slika 21: Filtracija uzoraka C1 i C2

Određivanje kalcija

Standardna otopina Kompleksona III (EDTA) priprema se posebno u laboratoriju, te je potrebno točno zapisati njezinu koncentraciju kako ne bi došlo do pogreške prilikom računanja. Za potrebe izrade metode kompleksometrije korištena je EDTA koncentracije $c = 0,0475 \text{ mol/dm}^3$.

Postupak određivanja kalcija

Iz prethodno pripremljene otopine koja je profiltrirana potrebno je otpipetirati 25 ml u Erlenmeyerovu tikvicu, dodati 10 ml 2%- tne vinske kiseline koja je prethodno pripremljena. Priprema se radi na način da se masa od 10 grama vinske kiseline otopi je u 500 ml vode. U tu otopinu u koju se dodala vinska kiselina, dodaje se i 15 ml glicerina te 10–12 granula KOH. KOH se dodaje kako bi se promijenio pH koji mora biti bazičan, a to je potrebno provjeriti pomoću univerzalnog indikator papira. Na kraju pripreme dodaje se još indikator kalcein. Indikator je obojao otopinu u fluorescentno zelenu boju (slika 22). Dobivena otopina se titrira dodatkom standardne otopine EDTA. Prilikom dodatka EDTA potrebno je uočiti promjenu boje indikatora u otopini, potrebno je da se iz fluorescentno zelene boje promijeni u ružičastu. Kako bi se lakše identificirala promjena boje, koristi se tamna podloga. Za bržu promjenu boje koriste se i magnetska mješalica koje ravnomjerno raspoređuju EDTA koja se dodaje u ovu otopinu. Iz podataka o utrošku i koncentraciji standardne otopine EDTA moguće je izračunati količinu kalcija, tj. kalcijevog oksida u uzorku. Ova metoda za određivanje kalcija napravljena je tri puta za uzorak C1 i tri puta za uzorak C2.



Slika 22: Aparatura za metodu kompleksometrije za određivanje kalcija u uzorku

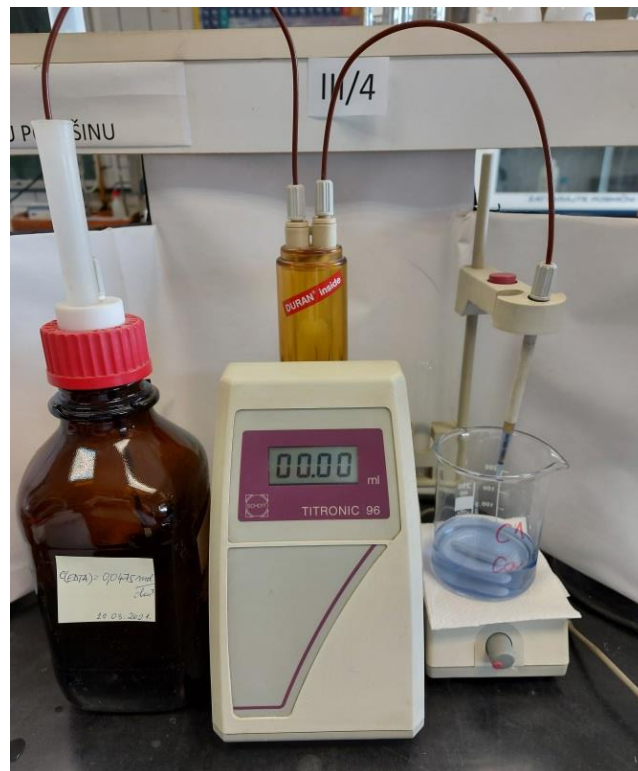
Određivanje magnezija

Za potrebe određivanja magnezija ovom metodom koristi se EDTA iste koncentracije kao i određivanja kalcija, a to je $c=0.0475 \text{ mol/dm}^3$.

Za određivanje magnezija potrebna nam je ista pripremljena otopina kao i za određivanje kalcija. Za razliku od kalcija, magnezij se određuje iz razlike utroška volumena EDTA potrebnog za titraciju sume magnezija i kalcija i samog kalcija. Iz utroška, tj. razlike volumena utroška EDTA za magnezij i kalcij te volumena utroška za kalcij i koncentracije EDTA moguće je računski odrediti količinu magnezija (magnezijevog oksida).

Postupak određivanja magnezija

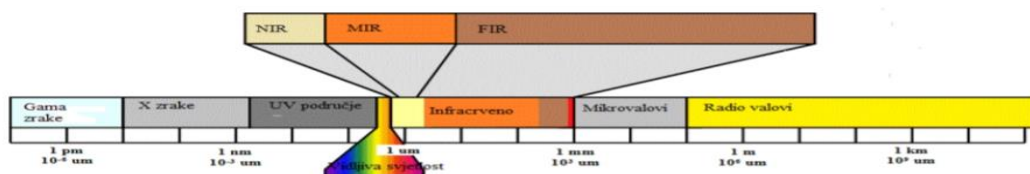
Iz prethodno pripremljene otopine potrebno je otpipetirati 25 ml otopine u Erlenmeyerovu tikvicu i to od 250 ml. U tikvicu s otopinom dodaje se 25 ml trietanolamina (1:5), 15 ml pufer smjese te indikator metil-timol plavo. Koristi se bijela podloga kako bi se lakše uočila promjena boje. Pufer smjesa se sastoji od 54 grama NH_4Cl te 450 ml NH_3 kojeg je potrebno nadopuniti do 1 litre. Ovako pripremljena otopina se titrira standardnom otopinom EDTA do promjene boje (slika 23). Boja indikatora bi se trebala promijeniti iz plave u prljavo sivu. Postupak određivanja magnezija napravljen je za dva uzorka C1 te za dva C2. Za potrebe računanja, uzima se srednja vrijednost koncentracije EDTA.



Slika 23 : Aparatura za metodu kompleksometrije za određivanje magnezija u uzorku

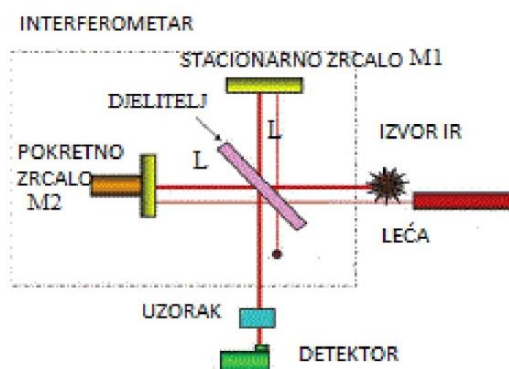
5.2.3. Infracrvena spektroskopija s Ferierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena (IR) spektroskopija s Ferierovom transformacijom (FTIR) je metoda mjerenja koja se koristi posebnim instrumentom koji bilježi infracrveni spektar uzorka [Internetski izvor 5]. Infracrveno zračenje otkrio je Friedrich Herschel, on je zaključio kako su infracrvena svjetla nevidljiva ljudskom oku, te da svaki materijal može apsorbirati određeno zračenje iz tog dijela spektra (GUNZLER i GREMLICH, 2006). Spektroskopska mjerenja materijala nadopunjuju mjerenja materijala i uzoraka rentgenskom difrakcijom. Ovakva mjerenja daju podatke o koordinacijskom broju, nečistoćama i nesavršenostima, dok se difrakcijskim metodama dobivaju podaci o strukturi. IR spektroskopija omogućuje ispitivanje uzoraka na vrlo jednostavan i brz način. FTIR je spektroskopska metoda koja koristi dio elektromagnetskog spektra (slika 24) od 50000 nm pa sve do područja mikrovalova (1mm) (GUNZLER i GREMLICH, 2006).



Slika 24: Elektromagnetski spektar (PEREŠIN, 2015)

Glavni dijelovi spektrometra s Fourierovom transformacijom, FTIR spektrometra su: izvor zračenja, interferometar i detektor (PEREŠIN, 2015; slika 25). Osim glavnih dijelova spektrometar sadrži i leću, pokretno zrcalo, stacionarno zrcalo te djelitelj. Interferometar dijeli upadno infracrveno zračenje u dva različita snopa. Nakon što svjetlost prolazi kroz interferometar, prolazi i kroz uzorak. Graf intenziteta svjetlosti kao funkcija razlike optičkog puta naziva se interferogram [Internetski izvor 5]. Rezultirajući spektar predstavlja molekularnu apsorpciju i transmisiju. Interferogram je rezultirajući signal te ima svojstvo da ima informaciju o infracrvenoj frekvenciji koja dolazi iz izvora. Kako bi se dešifrirale pojedine frekvencije potrebna je Fourierova transformacija koja pomoću računala pokazuje željeni spektar uzorka. Uzorci se mogu snimati u transmisijskom (KBr pastile) ili refleksijskom modu (ATR). Za izradu ove metode na uzorcima korišten je refleksijski mod.



Slika 25: Konstrukcija FTIR spektrometra (PEREŠIN, 2015.)

FTIR spektrometar vrlo je jednostavan za korištenje te se brzo dolazi do željenih podataka. Za potrebe ovog istraživanja, četiri različita uzorka snimali su se ovim uređajem. To su SP1, SP2, SP3 i SP4. Kao što je već i prije objašnjeno, za ovu metodu korišten je samo dio uzorka iz C2, a ne iz C1. Struganjem materijala na različitom mjestu, pokušalo se otkriti ako postoji razlika u vrsti materijala koji su nastali precipitacijom u cijevima. Još jedna od prednosti ove metode je ta da je za analizu potrebno malo uzorka.

Postupak rada

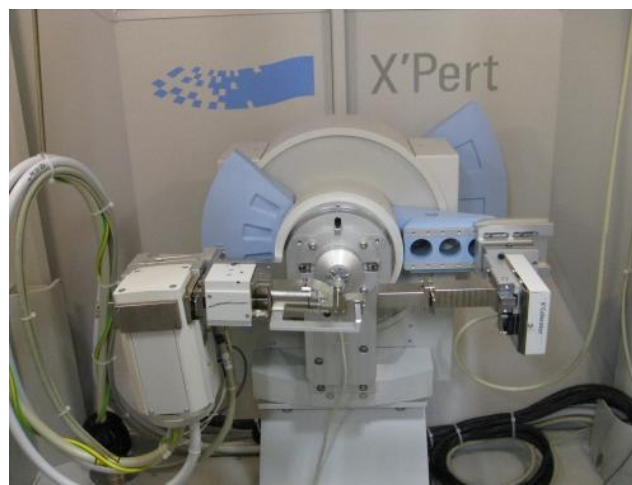
Najprije je potrebno uključiti računalo koje je povezano s FTIR spektrometrom (slika 26), preko kojeg ćemo dobiti željene spektre uzorka. Zatim je potrebno snimiti pozadinski spektar (engl. *background*). Mala količina uzorka stavlja se na uređaj te se pritisne pomoću ručice za primjenu sile. Unutar uređaja se nalazi određeni mineral koji je odgovoran za kut upadne zrake, a u korištenom uređaju je to bio dijamant. Potrebno je pomoću ručice za primjenu sile osigurati dobar kontakt između uzorka i kristala. Nakon svega par sekundi na računalnom programu prikazani su spektri uzorka te se mogu identificirati pomoću baze podataka. Po završetku jednog snimanja, potrebno je dobro očistiti uređaj i obrisati ga alkoholom kako bi bio spreman za daljnje korištenje. Snimanje je izvršeno četiri puta, svaki od uzoraka se snimio jedan put.



Slika 26: Korišteni FTIR spektrometar

5.2.4. Rentgenska difrakcija na prahu (XRPD)

Rentgenska difrakcija (XRD) je analitička tehnika koja otkriva informacije o kristalnoj strukturi i fizičkim osobinama materijala. Nedestruktivna je ako se radi o monokristalu, ali za potrebe ovog istraživanja bilo je potrebno usitniti uzorak u prah. Kvalitativni sastav uzoraka određen je pomoću rentgenske difrakcije metodom difrakcije na polikristalnim uzorcima (XRPD). Primjena metode praha služi za kvalitativnu i kvantitativnu faznu analizu, određivanje dimenzija jedinične ćelije, stabilnosti pojedinih polimorfnih modifikacija (WHISTON, 1987). Instrument pomoću koje se dobiva difraktogram praha polikristalnog uzorka se naziva difraktometar za prah. Korišten je instrument Philips PW3040/60 X'Pert PRO difraktometar (slika 27).



Slika 27: Korišteni difraktometar [Internetski izvor 6]

Kao izvor rentgenskog zračenja u laboratoriju se koristi klasična Cu rentgenska cijev, te se za ovu metodu koristi monokromatsko rentgensko zračenje. Interakcijom rentgenskog zračenja s kristaliničnim materijalom dolazi do difrakcije koja se bilježi pomoću detektora (PRUGOVEČKI i MESTROVIĆ, 2011). Kako bi se objasnila difrakcija, potrebno je spomenuti Braggov zakon (slika 28). Prolaskom kroz polikristalni uzorak, rentgenske zrake se raspršuju na elektronskim oblacima atoma. U određenim smjerovima, raspršene zrake se pojačavaju te nastaje pojava difrakcije. Prema Braggovom zakonu doći će do difrakcije rentgenskog zračenja koje ima valnu duljinu λ te pod kutem θ pada na mrežne ravnine hkl razmaknute za iznos međumrežnog razmaka (PAVKOV et al., 2019).

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

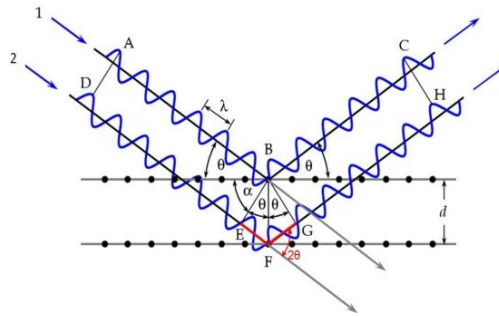
Braggova jednačina

d_{hkl} = međumrežni razmak ravnina u kristalu

θ = difrakcijski kut

n = razlika u hodu među valovima (cijeli broj)

λ = valna duljina upadnog rentgenskog zračenja

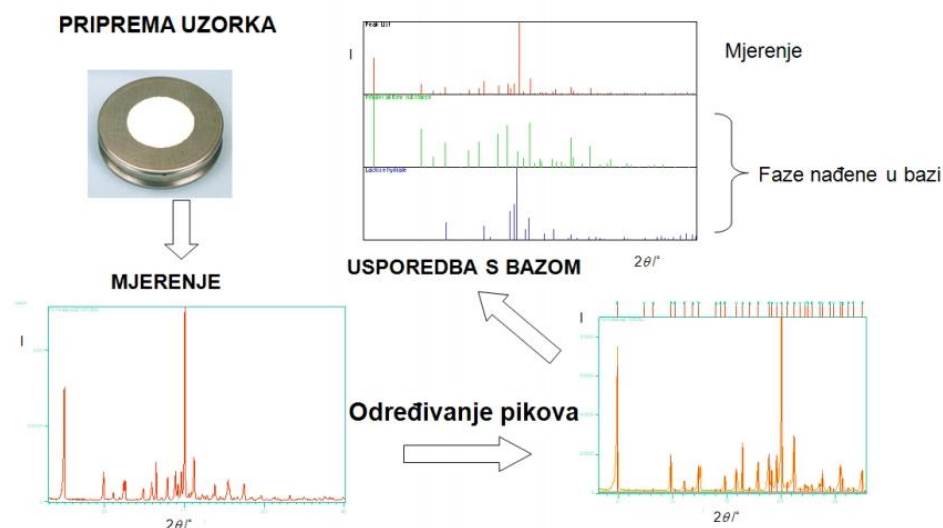


Slika 28: Geometrijski prikaz Braggovog zakona (PRUGOVEČKI i MEŠTROVIĆ, 2011)

Svaki kemijski spoj, a i elementarne tvari imaju svoju određenu difrakcijsku sliku koja je jedinstvena te se nikada ne ponavlja. Difraktogram (difrakcijska slika) polikristalnog uzorka može koristiti kao „otisak prsta“ za identificiranje nepoznatog uzorka (slika 31; PRUGOVEČKI i MEŠTROVIĆ, 2011). Za određivanje faznog sastava, kvalitativne analize nepoznatog uzorka bitno je uspoređivanje difraktograma koji se nalaze u bazi podataka.

Postupak rada

Usitnjeni uzorci stavljeni su na aluminijski nosač pomoću metalne špatulice, te su uz pomoć pritiska predmetnog stakalca zaglađeni i pripremljeni za faznu analizu. Nakon što su stavljeni u rentgenski uređaj započelo je snimanje, te po završetku snimanja rezultati se uspoređuju s bazom podataka.



Slika 29 Koraci u provođenju kvalitativne fazne analize nepoznatog uzorka (PRUGOVEČKI i MEŠTROVIĆ, 2011)

6. Rezultati i rasprava

6.1. Rezultati volumetrijskog mjerenja Schieblerovim kalcimetrom

Računanjem udjela kalcijevog karbonata preko jednadžbe koja je bila spomenuta u u poglavlju 5., dobiveni su rezultati vidljivi u tablici 2. Prilikom računanja korišteni su parametri temperature i tlaka od 22°C i 1023 mbar (prema Griču). Pomoću tablice koja sadrži podatke za temperaturu i tlak iščitan je određeni pT faktor koji u ovom slučaju iznosi 1,880. Metoda kojom se dobiju određene vrijednosti pT faktora zove se ÖNORM L1084. U tablici 2 prikazani su dobiveni volumeni CO₂ u ml i postoci kalcijevog karbonata.

Tablica 2: Rezultati metode volumetrijskog mjerenja Schieblerovim kalcimetrom

m (uzoraka) - u mg	V (CO ₂) - u ml	% CaCO ₃
199,2	47	100,87
199,6	48	102,80
200,2	48	102,50
202,2	48	102,04
201,4	48	101,49
199,7	48	102,76
200,2	47	100,36
199,4	47	100,77

Srednja vrijednost

$$\frac{\Sigma \text{CaCO}_3}{8} = \frac{100,87+102,80+102,50+102,04+101,49+102,76+100,36+100,77}{8} =$$

$$\text{CaCO}_3 = \frac{813,59}{8} = 101,70 \%$$

Rezultati volumetrijskog mjerenja Schiblerovim kalcimetrom pokazuju da je precipitat iz Termi Tuhelj po sastavu čisti karbonat. Šest mjerenja, tri iz cijevi 1 i tri iz cijevi 2, dali su jako slične rezultate. Vjerojatno ne postoji razlika između precipitata koji su se taložili u različitim cijevima, te s vremenom ne postoji značajnija razlika u precipitatu. Ovom analizom smo tako dokazali da je precipitat u potpunosti izgrađen od kalcijevog karbonata. Točnost i preciznost ove metode provjerena je pomoću standarda. Stamatakis et al. (2005) svom radu navodi kako visoke temperature i visoki padovi temperature tijekom geotermalnih procesa potiču taloženje spojeva koji su osjetljivi na toplinu, to jest spojevi koji pokazuju značajno smanjenje topljivosti s padom temperature. Kalcijev karbonat je tako specifičan, topljivost ovog spoja nema glavnu ulogu kod pada tlaka, već padovi tlaka dovode do kemijske promjene otopljenih vrsta što rezultira kemijskim reakcijama koje povećavaju umnožak koncentracije taložnih iona. Pad tlaka na mjestu ulaska u cijev može dovesti do masivnih naslaga kalcijevog karbonata u cijevima, a djelomično je razlog tome i ugljikov dioksid koji izlazi iz sustava i pouspješuje taloženje.



Slika 30: Minerali kalcita unutar vapnenca na lokalitetu Tuheljskih Toplica (HEĆIMOVIĆ i ŠIMUNOVIĆ, 2003)

6.2. Rezultati kompleksometrije

Metodom kompleksometrije računski se odredio udio CaO odnosno CaCO₃, te MgO tj. MgCO₃. Metodom titracije je bilo potrebno odrediti koliko je potrebno mililitara EDTA kako bi se promijenila boja otopine. Ukupno su provedena deset mjerenja, po pet mjerenja za svaki uzorak iz cijevi 1 i iz cijevi 2. Na temelju tih podataka dobiveni su postotci određenih komponenata. U tablicama 3,4, 5 i 6 prikazani su rezultati kompleksometrije.

Određivanje Cao u uzorku C1

Tablica 3: Rezultati kompleksometrije i udio kalcija u uzorku C1

m (uzorka C1)	0,4901 g
$\Sigma V (EDTA) / 3$	$10,05 \times 10^{-3} \text{dm}^{-3}$
m (CaO)	0,2677 g
W (Cao, uzorak C1)	54,62 %
% CaCO ₃	97,48

Određivanje CaO u uzorku C2

Tablica 4: Rezultati kompleksometrije i udio kalcija u uzorku C2

m (uzorka C2)	0,4935 g
$\Sigma V (EDTA) / 3$	$10,20 \times 10^{-3} \text{dm}^{-3}$
m (CaO)	0,2717 g
w (Cao, uzorak C2)	55,06 %
% CaCO ₃	98,27

Određivanje MgO u uzorku C1

Tablica 5: Rezultati kompleksometrije i udio magnezija u uzorku C1

m (uzorak C1)	0,4901 g
V (EDTA za MgO + CaO)	$10,51 \times 10^{-3} \text{dm}^{-3}$
V (EDTA za CaO)	$10,05 \times 10^{-3} \text{dm}^{-3}$
V (EDTA za MgO)	$0,46 \times 10^{-3} \text{dm}^{-3}$
m (MgO)	0,00881 g
w (MgO, uzorak)	1,80 %
% MgCO_3	3,77

Određivanje MgO u uzorku C2

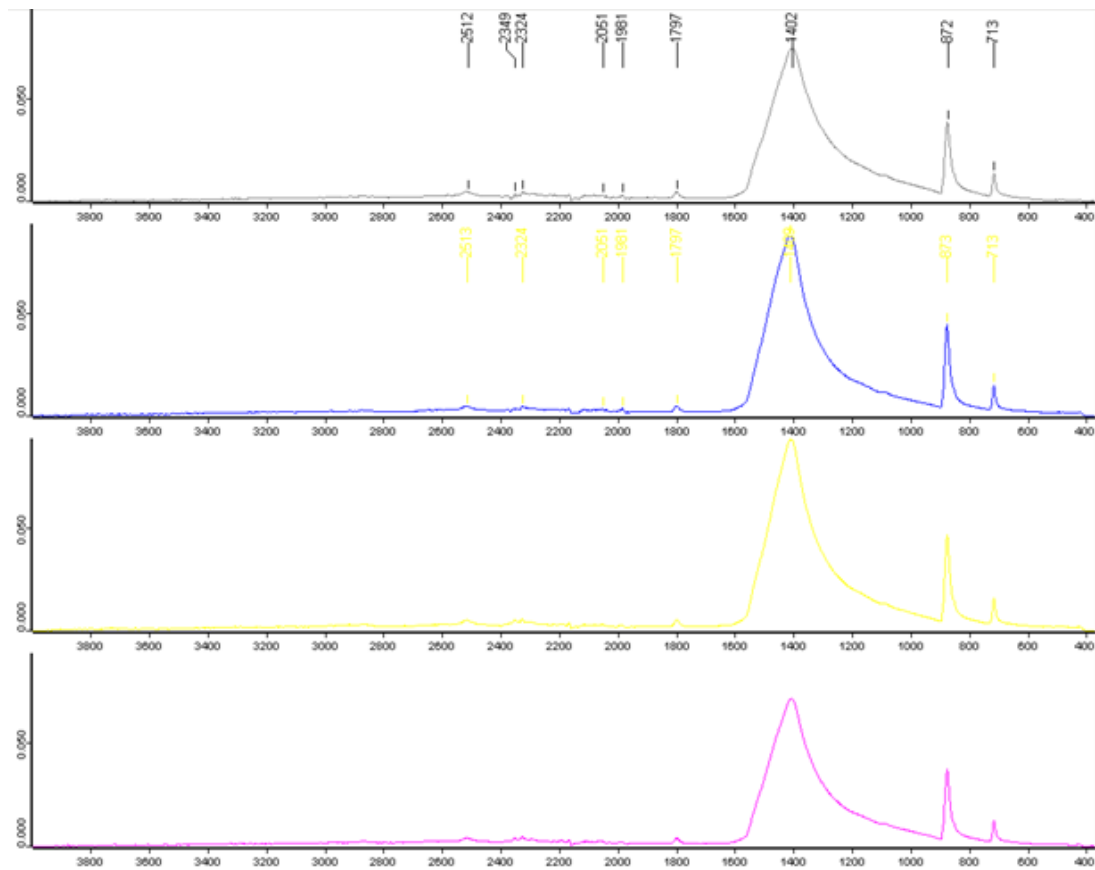
Tablica 6: Rezultati kompleksometrije i udio magnezija u uzorku C2

m (uzorak C2)	0,4935 g
V (EDTA za MgO + CaO)	$10,34 \times 10^{-3} \text{dm}^{-3}$
V (EDTA za CaO)	$10,20 \times 10^{-3} \text{dm}^{-3}$
V (EDTA za MgO)	$0,14 \times 10^{-3} \text{dm}^{-3}$
m (MgO)	0,00268 g
w (MgO, uzorak)	0,54 %
% MgCO_3	1,13

Rezultati ove metode pokazali su da je precipitat uglavnom izgrađen od kalcijevog karbonata, u prvoj cijevi nalazi se 97,48 %, a u drugoj 98,27 %. Također, ova metoda je potvrdila da je u sastavu precipitata iz dovodnih cijevi prisutan i magnezij, ali u vrlo malim količinama. Postotak magnezijeva karbonata unutar precipitata u cijevima je 3,77 % za cijev 1 i 1,13 % za cijev 2.

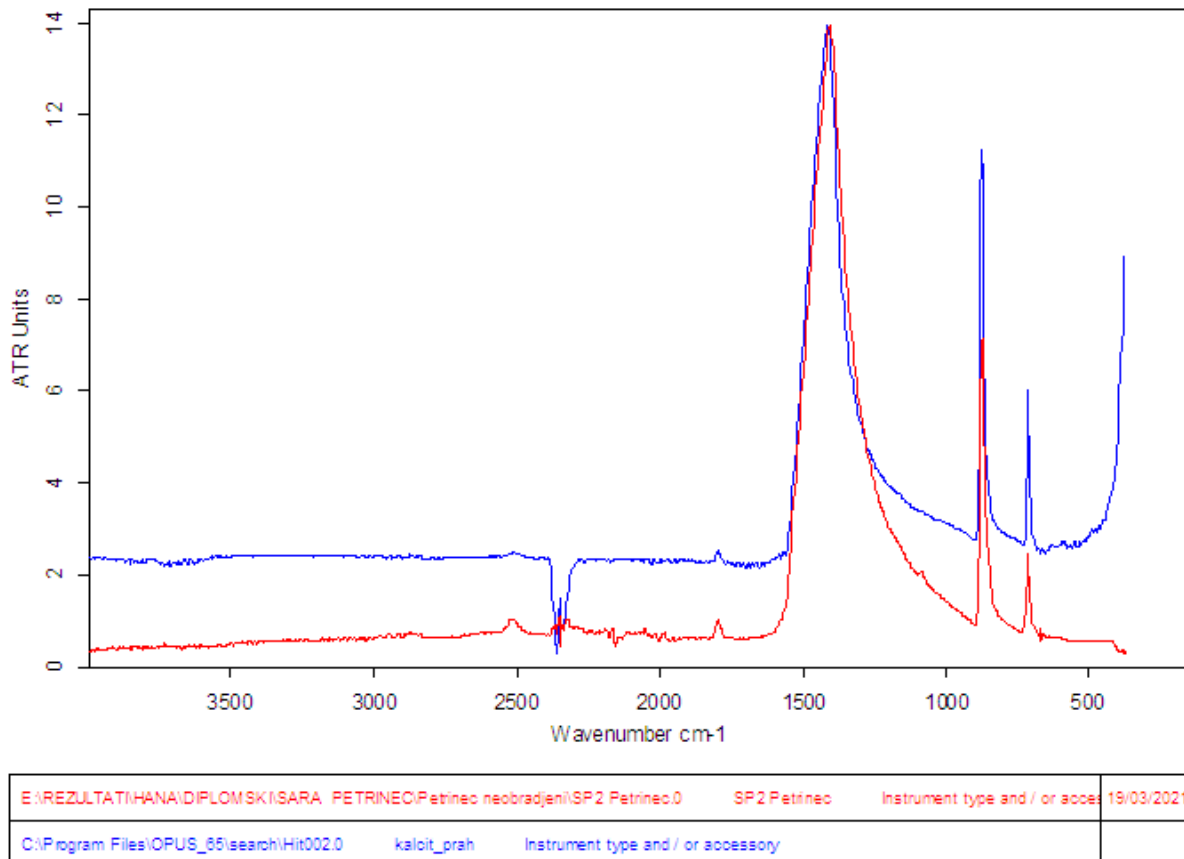
6.3. Rezultati infracrvene spektroskopije s Ferierovom transformacijom

Analizom četiri različita uzorka iz cijevi 2, dobiveni su jednaki rezultati snimanja FTIR-om (slika 31). Cilj izrade ove metode bio je uočiti razlike u strukturi unutar jednog uzorka. Na slici 31 vidljivo je kako sva četiri uzorka imaju jednake apsorpcijske maksimume, oni su jednakog intenziteta. Apsorpcijski maksimumi se nalaze na istim valnim duljinama. Iznosi apsorbanca (položaja vrpce) su 2512 cm^{-1} , 2349 cm^{-1} , 2324 cm^{-1} , 2051 cm^{-1} , 1961 cm^{-1} , 1797 cm^{-1} , 1402 cm^{-1} , 872 cm^{-1} i 713 cm^{-1} . Ovom metodom željelo se otkriti postoje li razlike u precipitatu u cijevi 2 koji se taložio u različito vrijeme, na temelju razlike u izgledu samog precipitata. Na ovaj je način potvrđeno da ne postoje razlike u sastavu i strukturi unutar precipitata.



Slika 31: Rezultati analize uzoraka SP1, SP2, SP3 i SP4

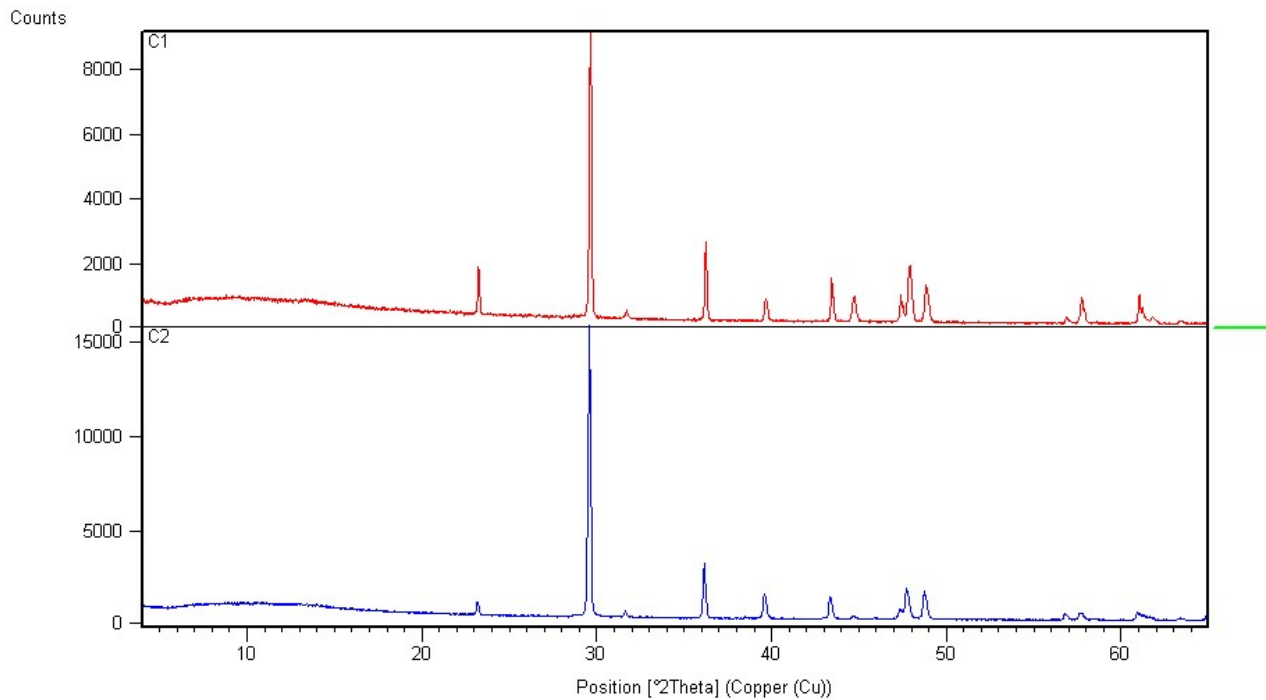
Nakon što je potvrđeno da su četiri promatrana uzorka jednaka, trebalo ih je usporediti s bazom podataka kako bi se identificirala struktura precipitata, i na temelju toga se analizirao uzorak. Svaki materijal ima određene apsorpcijske maksimume te je prema tome moguće odrediti o kojem se materijalu radi. Usporedba uzorka SP2 i baze podataka (slika 32), otkrila je kako su promatrani uzorci po sastavu mineral kalcit.



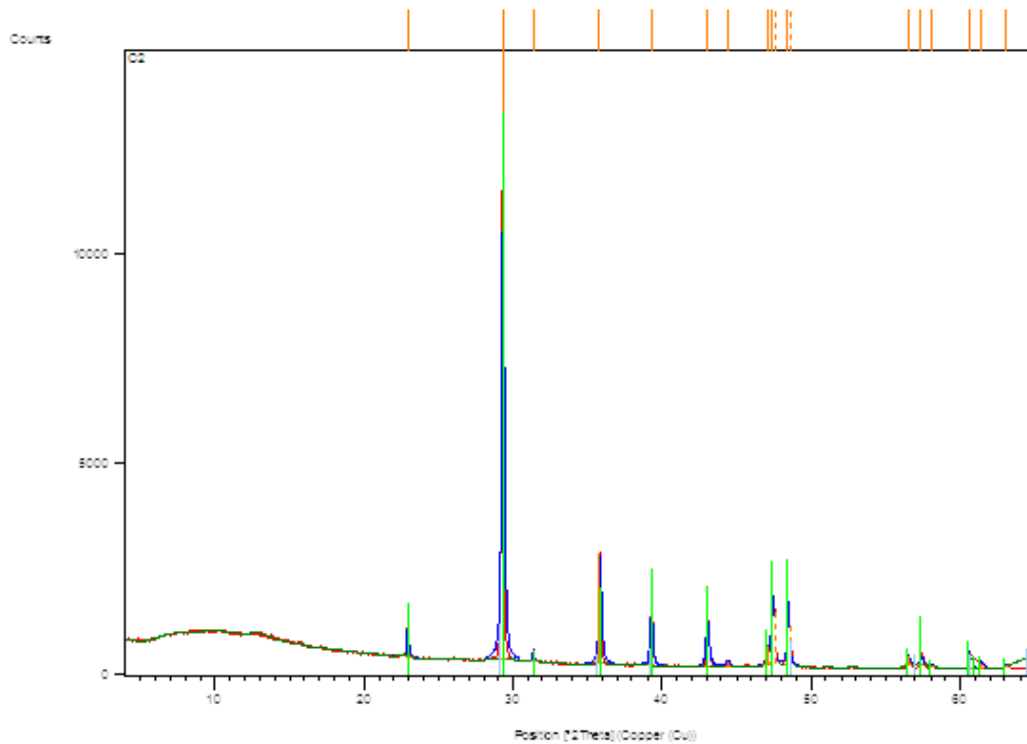
Slika 32 : Usporedba rezultata s bazom podataka

6.4. Rezultati XRPD-a

Metodom XRPD-a određivana je fazna analiza uzoraka iz cijevi 1 i iz cijevi 2. Na slici 33 vidljivo je kako uzorci imaju jednake difrakcijske maksimume na difraktogramu, pa se zaključuje da su jednakog sastava. Bez obzira na to što su precipitati iz različitih cijevi naizgled drugačiji (jedan je lističave strukture, a drugi je tvrdi) i vidljivi su kristali, oni su jednaki. Crvenom linijom su prikazani difrakcijski maksimumi uzorka C1, a plavom su prikazani maksimumi uzorka C2.



Slika 33: Difrakcijska slika analiziranih uzoraka C1 (crveno) i C2 (plavo) (difraktogrami praha)



Slika 34: Usporedba rezultata s bazom podataka

Tablica 7: Rezultati fazne analize

Peak List: (Bookmark 3)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula	Crystal System
*	01-072-1937	59	Calcite	-0.068	0.876	CaCO ₃	Rhombohedral
	01-089-7194	42	Iron	-0.252	0.010	Fe	Cubic

Usporedbom snimljenog rentgenograma s bazom podataka, određeno je da je uzorak monomineralan, sastoji se od jedne faze te ga izgrađuje kalcit. Identifikacija ovog uzorka je potpuno automatizirana, položaje difrakcijskih maksimuma (pikova) potrebno je usporediti s položajima u Portable Document Format(PDF) bazi podataka. Zelena linija na difraktogramu prikazuje pikove za mineral kalcit, te se može zaključiti da se popudara s pikovima uzorka C1 i C2. Precipitati su jednaki. U uzorku C2 analizom je pronađeno i malo željeza, kao što je i vidljivo u tablici 7, ali je to vjerojatno zbog sastava cijevi.

7. Zaključak

U ovom su radu analizirani uzorci precipitata iz Termi Tuhelj s ciljem određivanja fazne analize te uočavanja strukturne različitosti precipitata. Termalne izvorske vode su koncentrirane, zasićene otopine koje sadrže određene kemijske elemente i spojeve. Iz takvih otopina procesom taloženja nastaje talog ili precipitat. Te netopljive čestice u termalnoj vodi nastale su kao rezultat precipitacije koja se taložila na stijenkama dovodnih cijevi u Termama Tuhelj.

Kako bi se detaljno opisao sastav te međusobno usporedila dva precipitata, koji su se taložili u cijevima, korištene su četiri različite analitičke metode. Prva metoda koja je korištena je metoda volumetrijskog mjerenja Schieblerovim kalcimetrom. Rezultati te metode pokazali su da je sastav promatranog precipitata čisti karbonat. Srednja vrijednost svih mjerenja bila je 101,70 %. Drugom metodom, kompleksometrijom, dobiveni su postoci određenih komponenata unutar precipitata. Rezultati su pokazali kako je precipitat kalcit u kojem je sadržano jako malo magnezija. U uzorku iz cijevi 1 kalcija ima 97,48 %, a magnezija 3,77%. U drugom uzorku iz cijevi 2, dobiveni su rezultati te je u uzorku sadržano 98,27 % kalcija te 1,13 % magnezija. Metodom FTIR-a te XRPD-a dobiveni su rezultati kojima se potvrđuje da je precipitat koji se taložio unutar dovodnih cijevi Termi Tuhelj je monomineralni kalcit koji je kristalizirao u različitim habitusima unutar dvije različite cijevi. Bez obzira na izgled mineralnog habitusa, sastav precipitata je jednak te se time potvrđuje kako je termalna voda Tuheljskih toplica zasićena kalcijevim karbonatom koji kristalizira u istim mineralnim oblicima.

Termalna voda Termi Tuhelj bogata je disociranim ionima, te je zbog toga moguća precipitacija koja se odvija u dovodnim cijevima. Termalna voda ima mehaničko, kemijsko te tehničko djelovanje na organizam. Kemijski učinak termalne vode uvjetovan je kemijskim sastavom vode te resorpcijom kemijskih sastojaka vode u organizam. Zbog povoljnog terapijskog djelovanja kupališni turizam je sve popularniji, a boljom prezentacijom te daljnim znanstvenim istraživanjima nadamo se da će tuheljske toplice, kao lječilište i kao turistička ponuda, zauzeti visoko mjesto ne samo u Hrvatskoj već i u Europi.

8. Literatura

ALLABY M. (2013): Dictionary of Geology and Earth Science, Oxford University, United Kingdom

ANIČIĆ, B. i JURIŠA, M. (1985): Osnovna geološka karta SFRJ, 1:100 000, Tumač za list Rogatec, L 33-68, Institut za geol. istraž. Zagreb (1972), Savezni geol. zavod Beograd, Beograd

BAC, J. i HERAK, M. (1962): Prijedlog za određivanje užih i širih zaštitnih zona termomineralnih izvora u Hrvatskoj, Fond struč.dok. Instituta za geol. istraž., Zagreb

BASCH, O. (1981): Izvještaj o determinaciji neogenske makrofaune s područja Kumrovec, Tuheljske i Šemničke toplice, Fond struč. istraž. dok. Geološkog zavoda, br. 10/81, Zagreb

CLIMO, M. (2015): Tehnology review of mineral extraction for separated geothermal water, GNS Science, Wairakei Resarch Centre, New Zeland

CRANTZ, H.J. (1777): Gesundbrunnen der Osterreichisten Monarchie, Gedruet by Joseph Gerolg, Wien, 306

FLEXER, V., BASPINERO, C.F., GALLI, C.L. (2018): Lithium recovery from brines: a vital raw material for green energies with a potential enviromental impact in its mining and processing, Sci. Total Environ., 639, 1188–1204.

GORJANOVIĆ -KRAMBERGER, D. (1904): Geologijska prijedlogna karta Hrvatske i Slovenije, 1:75 000, Tumač geologijske karte Rogatec-Kozje, 1-24, Zona 21, Naklada Kralj. zemalj. vlade, Odjel za unutarnje poslove, Zagreb.

GUNZLER, H. i GREMLICH, H.U. (2006): Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb.

HANO, T., MATSUMATO, M., OHTAKE, T., EGASHIR, N. i HORI, F. (2007): Recovery of Lithium from Geothermal Waterby Solvent Extraction Technique, Department of Enviromental Chemistry and Engineering, Oita University, Oita, 870-11, Japan.

JENKO i JAGAČIĆ (1962): Rezultati geološkog kartiranja zapadnogdjela Hrvatskog zagorja, Fond. struč. dok. Instituta za geol. istraž., Zagreb.

JURIŠIĆ-MITROVIĆ, I. (2001): Izvještaj o rezultatima kemijskih analiza uzoraka vode za zadatak „Monografija termalnih i mineralnih vrela Republike Hrvatske“, Fond struč. dok. Instituta za geol. istraž., Zagreb.

MALEŠEVIĆ, D. (1981): Izvještaj o rezultatima kemijske analize uzoraka vode na području Kumrovca i Tuheljskih toplica, Fond struč. dok. Geološkog zavoda, Zagreb.

MIHOLIĆ, S. (1940): Kemijska analiza termalnih voda u Hrvatskoma zagorju, Rad JAZU, 267, Zagreb.

- MIHOLIĆ, S. i TRAUNER, L. (1952):** Mineralne vode u Hrvatskoj, Godišnjak Balneološko-klimatskog instituta NR Hrvatske, 1, 59-134, Zagreb.
- PAVKOV, V., BAKIĆ, G., MAKSIMOVIĆ, V., MATOVIĆ, B. (2019):** Rendgenska digraktometrija praha – XRPD, Sinteza 2019.
- PEREŠIN, A. (2015):** Identifikacija polimernih ambalažnih materijala FTIR spektroskopijom, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Završni rad, Zagreb
- PRUGOVEČKI, B., MEŠTROVIĆ, E. (2011):** Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku, Skripta za internu upotrebu, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb.
- STAMATAKIS, E., MULLER, J. I CHATZICRISTOS, C. (2005):** Real time monitoring of calcium carbonate precipitation from geothermal brines, Institute for Energy Technology, Hačden, Norway
- SUN, S., YU, X., LI, M., DUO, J., GUO, Y., DENG, T. (2019):** Green Recovery of Lithium from Geothermal Water Based on a Novel Lithium Ion Phosphate Electrochemical Technique, Tianjin key Laboratory of Brine Chemical Engineering and Resource Eco-utilization, Tianjin University of Science and Tehnology, Tianjin, China
- ŠIMUNOVIĆ, AN. i HEĆIMOVIĆ, I. (1998):** Geološki vidovi pojave termalnih voda u sjeverozapadnoj Hrvatskoj, Hrvatske vode, 25, 345-353, Zagreb.
- ŠIMUNIĆ, AN. i HEĆIMOVIĆ, I. (1981):** Strukturno- geološka istraživanja područja Kumrovca i Tuhlja s posebnim osvrtom na mogućnost nalaza termomineralne vode, Fond struč. dok. Instituta za geološka istraživanja, Zagreb.
- ŠIMUNIĆ, AN. i ŠIMUNIĆ, AL. (1992):** Mesozoic of the Hrvatsko zagorje Area in the southwestern part of Panonian Basin (Northwestern Croatia), Acta Geologica Hungarica, Vol. 35/2, 83-96, Budapest
- VORKAPIĆ, V. (2010):** Geotermalna energija, Energetski institut Hrvoje Požar, Čakovec
- VUKASOVIĆ, Ž. (1879):** Pribirci iz zemljioslovja Dalmacije, Hrvatske i Slavonije, Rad JAZU, 46, 166-179, Zagreb
- WHISTON C. (1987):** X-Ray Methods. John Wiley & Sons, New York

INTERNETSKI IZVORI:

[Internetski izvor 1] <https://mingor.gov.hr/vijesti/otvorena-prva-geotermalna-elektrana-u-hrvatskoj-velika-1/5635> (pristupljeno 10. 7. 2021.)

[Internetski izvor 2] <https://www.egec.org-to-invest-in-clean-geothermal-lithium-made-in-europe/> (pristupljeno 12. 5. 2021.)

[Internetski izvor 3] <https://www.powermag.com/mining-for-lithium-in-geothermal-brine-promising-but-pricey/> (pristupljeno 14 .5. 2021.) članak u časopisu Power, autor: Gail Reitenbach

[Internetski izvor 4]

https://www.google.com/search?q=edta&rlz=1C1AVFA_enSI767SI767&sxsrf=ALeKk00wexqnoR6m8mTH2GiE0bgFX94O_g:1622292591446&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiT3Int9u7wAhXvDGMBHQ_hB_sQ_AUoAXoECAEQAw&biw=1366&bih=600#imgrc=agoCQv97BK-SnM (pristupljeno 29. 5. 2021.)

[Internetski izvor 5] <https://labtim.hr/podrucja/ftir-spektroskopija/> (pristupljeno 30. 5. 2021.)

[Internetski izvor 6]

https://www.google.com/search?q=Philips+PW3040/60+X%27Pert+PRO&rlz=1C1AVFA_enSI767SI767&sxsrf=ALeKk023LtW58hIeIIPbMUKYVXNITmetLw:1622456341980&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiZ3bTv2PPwAhUFy6QKHQFoAI8Q_AUoAXoECAEQAw&biw=1366&bih=657#imgrc=0Tb_TD0YpgK0YM (pristupljeno 31. 5. 2021.)