

Taloženje kalcijeva karbonata u umjetnoj krškoj vodi uz dodatak odabranih okolišnih i antropogenih molekula

Matijaković Mlinarić, Nives

Doctoral thesis / Disertacija

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:217:197251>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-03**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Nives Matijaković Mlinarić

**TALOŽENJE KALCIJEVA KARBONATA U
UMJETNOJ KRŠKOJ VODI UZ DODATAK
ODABRANIH OKOLIŠNIH I ANTROPOGENIH
MOLEKULA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Damir Kralj

Zagreb, 2021.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Nives Matijaković Mlinarić

**THE EFFECT OF SELECTED ENVIRONMENTAL
AND ANTHROPOGENIC MOLECULES ON CALCIUM
CARBONATE PRECIPITATION IN ARTIFICIAL
KARST WATER**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: dr. sc. Damir Kralj

Zagreb, 2021

Zahvaljujem mentoru dr. sc. Damiru Kralju na vođenju, pomoći, savjetima i podršci tijekom zajedničkog rada i izrade ove disertacije. Zahvaljujem svojim dragim kolegicama dr. sc. Jasminki Kontrec, dr. sc. Branki Njegić Džakula i Ivki Štefanić na svoj pruženoj pomoći.

Veliko hvala svim suradnicima i kolegama s Instituta Ruđer Bošković, Javne Ustanove Nacionalnog parka Plitvička jezera, Prirodoslovno matematičkog fakulteta i Sveučilišta Alma Mater u Bologni.

Hvala kolegicama dr. sc. Ivi Buljan Meić, dr. sc. Atiđi Selmani i dr. sc. Anamariji Stanković koje su me poticale i pomogle u profesionalnom razvoju na bezbroj načina.

Hvala Arijeti Bafti, Maji Mitrović, dr. sc. Luki Paviću, Marti Razum, Loreni Selak i dr. sc. Kristini Sklepić Kerhač na svim ručkovima, druženjima, znanju i podršci.

Na kraju hvala mojoj obitelji, prijateljima i suprugu Marku koji su bili podrška i oslonac tijekom cijelog života pa tako i tijekom izrade ove disertacije.

*„Omni fine initum novum“
Lucius Annaeus Seneca*

Sadržaj

SAŽETAK.....	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	5
2.1 Nacionalni park Plitvička jezera.....	5
2.1.1 <i>Voda Plitvičkih jezera.....</i>	9
2.1.2 <i>Sedrene barijere.....</i>	14
2.1.3 <i>Opasnosti za sustav Plitvičkih jezera.....</i>	16
2.2 Kalcijev karbonat kao sastavnica sedrenih barijera	17
2.2.1 <i>Djelovanje odabranih zagađivala na stvaranje, strukturu i svojstva kalcijeva karbonata</i>	18
2.2.1.1 <i>Okolišne molekule - huminska i fulvinska kiselina</i>	19
2.2.1.2 <i>Antropogene molekule (ioni) - fosfat i polifosfat.....</i>	20
2.3 Teorijska osnovica.....	22
2.3.1 <i>Procesi taloženja.....</i>	22
2.3.1.1 <i>Nukleacija.....</i>	24
2.3.1.2 <i>Rast kristala.....</i>	26
2.3.1.3 <i>Otapanje kristala</i>	34
2.3.1.4 <i>Starenje taloga.....</i>	34
2.3.2 <i>Utjecaj nečistoća na rast kristala</i>	35
2.3.2.1 <i>Model Kubote i Mullina.....</i>	36
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	40
3.1 Materijali	40
3.2 Eksperimentalne metode	41
3.3 Terenski rad.....	43
3.4 Priprava umjetne krške vode.....	46
3.5 Priprava polimorfa kalcijeva karbonata	48
3.5.1 <i>Kristalno sjeme pločastog {001} kalcita.....</i>	48
3.5.2 <i>Kristalno sjeme vaterita.....</i>	49
3.5.3 <i>Kristalno sjeme aragonita</i>	49
3.6 Spontano taloženje kalcijeva karbonata uz dodatak aditiva	50
3.7 Adsorpcija iona magnezija na kalcijev karbonat.....	51
3.8 Rast kristala na kristalnom sjemenu.....	52
3.8.1 <i>Rast kristala u umjetnoj krškoj vodi.....</i>	52
3.8.2 <i>Rast kristala uz dodatak Li⁺</i>	52
3.9 Obrada eksperimentalnih podataka.....	54

3.9.1	<i>Eksperimenti u umjetnoj krškoj vodi</i>	54
3.9.2	<i>Eksperimenti uz dodatak Li⁺</i>	57
§ 4.	REZULTATI I RASPRAVA	60
4.1	Svojstva krške vode i sedre s Plitvičkih jezera	60
4.1.1	<i>Fizičko-kemijska svojstva krške vode</i>	60
4.1.2	<i>Fizičko-kemijska svojstva sedre</i>	65
4.2	Spontano taloženje kalcijeva karbonata u umjetnoj krškoj vodi	73
4.2.1	<i>Polimorfni sastav kalcijeva karbonata</i>	73
4.2.2	<i>Morfologija kalcijeva karbonata</i>	79
4.2.2.1	<i>Djelovanje huminske kiseline</i>	80
4.2.2.2	<i>Djelovanje fulvinske kiseline</i>	82
4.2.2.3	<i>Djelovanje fosfatnih iona</i>	84
4.2.2.4	<i>Djelovanje polifosfatnih iona</i>	86
4.2.2.5	<i>Usporedba djelovanja aditiva</i>	88
4.2.3	<i>Ugradnja aditiva u kalcijev karbonat</i>	90
4.3	Rast kristala u umjetnoj krškoj vodi	95
4.3.1	<i>Svojstva kristalnog sjemena za pokuse rasta kristala kalcijeva karbonata u umjetnoj krškoj vodi</i>	95
4.3.1.1	<i>Karakterizacija kristalnog sjemena {104} i {214} kalcita, aragonita i vaterita</i>	95
4.3.1.2	<i>Svojstva {001} kalcita pri različitim koncentracijama litija</i>	98
4.3.1.2.1	<i>Polimorfni sastav</i>	99
4.3.1.2.2	<i>Kemijski sastav</i>	101
4.3.1.2.3	<i>Utjecaj litijevih iona na proces transformacije</i>	102
4.3.1.2.4	<i>Raspodjela veličine čestica</i>	107
4.3.1.2.5	<i>Morfologija {001} kalcita</i>	108
4.3.2	<i>Djelovanje temperature na kinetiku rasta kristala kalcita u umjetnoj krškoj vodi</i>	112
4.3.3	<i>Adsorpcija iona magnezija na kalcijev karbonat</i>	116
4.3.4	<i>Djelovanje iona magnezija na rast kristala polimorfa kalcijeva karbonata u umjetnoj krškoj vodi</i>	119
4.3.5	<i>Rast kristalnog sjemena {104} kalcita uz dodatak aditiva</i>	123
4.3.6	<i>Rast kristalnog sjemena {001} kalcita uz dodatak aditiva</i>	132
4.3.7	<i>Usporedba djelovanja aditiva na rast kristala</i>	140
§ 5.	ZAKLJUČAK	143
§ 6.	POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ	149
§ 7.	LITERATURNI IZVORI	152
§ 8.	DODATAK	XIV
§ 9.	ŽIVOTOPIS	XXXIV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

TALOŽENJE KALCIJEVA KARBONATA U UMJETNOJ KRŠKOJ VODI UZ DODATAK ODABRANIH OKOLIŠNIH I ANTROPOGENIH MOLEKULA

Nives Matijaković Mlinarić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

U ovom radu sustavno su, kroz dulji period, provedene fizičko-kemijske analize krške vode i sedre na odabranim lokacijama Nacionalnog parka Plitvička jezera. Zbog intenzivne mineralizacije, visokog pH i prezasićenosti kemijski sastav krške vode na jezeru Novakovića brod odabran je kao najreprezentativniji za usporedbu taloženja u prirodi te u laboratorijskim uvjetima, u umjetnoj krškoj vodi. Korištenjem standardnog laboratorijskog modela taloženja kalcijeva karbonata (CaCO_3), sustavno je istražen utjecaj okolišnih molekula (huminska kiselina, HA i fulvinska kiselina, FA) i antropogenih iona (fosfat, PO_4^{3-} i polifosfat, $(\text{PO}_3^-)_n$) na taloženje CaCO_3 . Pokusima spontanog taloženja u rasponu temperatura, $10^\circ\text{C} < \theta < 25^\circ\text{C}$, utvrđeno je da dodani aditivi mijenjaju morfologiju i polimorfni sastav taloga te da inhibiraju nastanak vaterita i aragonita u nizu: $(\text{PO}_3^-)_n > (\text{FA} \approx \text{HA}) > \text{PO}_4^{3-}$. Pri nižim temperaturama taloži manja količina CaCO_3 , a uz dodatak viših koncentracija PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$ taloženje CaCO_3 je u potpunosti inhibirano. Za istraživanja mehanizma rasta kristala također je korištena umjetna krška voda, kao i prethodno pripravljeno kristalno sjeme romboedarskog {104} kalcita te pločastog kalcita s dominantnim {001} plohama. Analizom kinetičkih mjerenja, $\theta = 20^\circ\text{C}$, utvrđeno je da se rast kristala {104} kalcita i {001} kalcita zbiva na spiralnoj dislokaciji te da je rast {104} kalcita znatno brži od rasta {001} kalcita. Okolišni i antropogeni aditivi uzrokuju inhibiciju rasta, kako {104} tako i {001} kalcita u nizu: $(\text{PO}_3^-)_n > (\text{FA} \approx \text{HA}) > \text{PO}_4^{3-}$. Također, uz dodatak aditiva mijenja se mehanizam procesa rasta kristala kalcita te on postaje kontroliran procesom površinske nukleacije.

(160 stranica, 79 slika, 11 tablica, 174 literaturnih navoda, jezik izvornika: Hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: antropogene molekule / krška voda / okolišne molekule / pločasti kalcit / rast kristala / romboedarski kalcit / sedra / spontano taloženje

Mentor: dr. sc. Damir Kralj, znanstveni savjetnik u trajnom zvanju

Rad prihvaćen: 5. svibnja 2021. godine

Ocjenitelji

1. izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković, PMF, Zagreb
2. prof. dr. sc. Tajana Begović, PMF, Zagreb
3. dr. sc. Ana Šantić, v. zn. sur., IRB, Zagreb



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

THE EFFECT OF SELECTED ENVIRONMENTAL AND ANTHROPOGENIC MOLECULES ON CALCIUM CARBONATE PRECIPITATION IN ARTIFICIAL KARST WATER

Nives Matijaković Mlinarić
Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Croatia

In this dissertation, the physico-chemical analyzes of karst water and travertine were performed in the Plitvice Lakes National Park. Due to the most intensive mineralization, high pH and supersaturation the chemical composition of water on the Lake Novakovića brod was chosen for comparison of precipitation in nature and in laboratory conditions in artificial karst water. Using a laboratory model of calcium carbonate (CaCO_3) precipitation the influence of environmental molecules (humic acid, HA and fulvic acid, FA) and anthropogenic ions (phosphate, PO_4^{3-} and polyphosphate, $(\text{PO}_3^-)_n$) were investigated. Spontaneous precipitation experiments, in the range $10^\circ\text{C} < \theta < 25^\circ\text{C}$, have shown that the added additives change the morphology, polymorph composition and inhibit the formation of vaterite and aragonite: $(\text{PO}_3^-)_n > (\text{FA} \approx \text{HA}) > \text{PO}_4^{3-}$. Lower temperatures cause the formation of smaller amounts of CaCO_3 and with the addition of the high concentrations of additives, the precipitation of CaCO_3 is completely inhibited. Rhombohedral {104} calcite and plate-like {001} calcite were used for crystal growth experiments in artificial karst water. Analysis of kinetic measurements showed that the growth of {104} calcite and {001} calcite crystals in artificial karst water, $\theta = 20^\circ\text{C}$, occurs on a spiral dislocation and that the growth of {104} calcite is much faster than the growth of {001} calcite. The addition of additives causes inhibition of {104} and {001} calcite growth: $(\text{PO}_3^-)_n > (\text{FA} \approx \text{HA}) > \text{PO}_4^{3-}$. The applied additives cause a change in the growth mechanism, which becomes controlled by surface nucleation.

(160 pages, 79 figures, 11 tables, 174 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: anthropogenic molecules / karst water / environmental molecules / plate-like calcite / crystal growth / rhombohedral calcite / tufa / spontaneous precipitation

Supervisor: Dr. Damir Kralj, senior scientist, permanent position

Thesis accepted: 5th May 2021.

Reviewers:

1. Dr. Marijana Đaković, Associate Professor, PMF, Zagreb
2. Dr. Tajana Begović, Full Professor, PMF, Zagreb
3. Dr. Ana Šantić, Senior Research Associate, IRB, Zagreb

§ 1. UVOD

U posljednjih 200 godina, tj. od početka industrijalizacije, ljudski utjecaj na planet je sve značajniji i izraženiji. Suočeni smo sa sve većim klimatskim promjenama koje su vidljive kroz porast globalne temperature, zagrijavanja i zakiseljavanja oceana, smanjenja ledenih površina i snježnih padalina, nestanak ledenjaka te pojavu sve ekstremnijih prirodnih nepogoda. Sprječavanje daljnjih klimatskih promjena i očuvanje prirode nikada nije bilo važnije za opstanak ljudskog društva. Postoje mnoge inicijative kako bi se očuvala bioraznolikost i opstanak ekosustava na globalnoj i Europskoj razini. Na području Republike Hrvatske prirodna područja od posebne važnosti obuhvaćaju 8,54 % ukupne površine, odnosno 12,22 % kopnenog i 1,94 % morskog teritorija te su stavljene pod zaštitu. Zaštićeno je sveukupno 408 prirodnih područja koja obuhvaćaju: stroge rezervate (2), posebne rezervate (77), parkove prirode (11), regionalne parkove (2), spomenike prirode (80), značajne krajobraze (829), park-šume (27), spomenike parkovne arhitekture (119) i nacionalne parkove (8).

Teritorij Republike Hrvatske velikim dijelom prekrivaju krška područja, čak 52 % kopna, koja su osjetljiva na onečišćenje i klimatske promjene. Podloga, odnosno stijene krških područja pretežno gradi vapnenac (kalcijev karbonat, CaCO_3) i dolomit (kalcij-magnezijev karbonat, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Vapnenačke stijene porozne su i karakterizira ih velik broj usjekotina, rupa i spilja. Vodena masa u krškom području je vrlo mala na površini, ali zbog poroznosti terena velike količine vode se nalaze u podzemlju. Smatra se da takva područja služe kao prirodni rezervoar koji apsorbira velike količine ugljikovog dioksida iz atmosfere. U krškim vodama dolazi do taloženja kalcijeva karbonata u podzemnim spiljama (stalaktiti, stalagmiti, stalaktati) te u površinskim vodama, gdje procesom osedranja nastaju strukture sedrenih barijera.¹ Na teritoriju Republike Hrvatske sedrene barijere nastaju u Nacionalnom parku Plitvička jezera, na rijeci Krki i u Rastokama na rijeci Korani i Slunječici. Zbog svoje geološke i biološke važnosti Nacionalni park Plitvička jezera na popisu je UNESCO-ve liste svjetske baštine od 1979. godine. Očuvanje takvih područja od ljudske aktivnosti i globalnih klimatskih promjena od velike je važnosti. U sklopu monitoringa Plitvičkih jezera utvrđene su značajne promjene u sastavu, temperaturi i biološkoj aktivnosti vodotokova izazvanih globalnim zatopljenjem.²

Nacionalni park Plitvička jezera prostire se na površini od 300 km², a samo 1 % površine parka otpada na 16 kaskadnih jezera. Jezera su nastala rastom sedrenih barijera koje su tijekom stotina tisuća godina pregradila riječnu dolinu.³ Sedrene barijere i dalje su aktivne i rastom mijenjaju izgled slapova i jezera. Izlazna barijera jezera Kozjak godišnje naraste 5,6 mm dok ona na Prošćanskom jezeru raste tri puta brže. Rast sedrenih barijera uvjetovan je fizičko-kemijskim i biogenim procesima.⁴ Biogeni procesi odvijaju se na sedrotvornim mahovinama (*Paustriella commatata*, *Ptychostomum pseudotriquetum*, *Eucladium verticillatum* itd.) koje se nalaze na sedrenim barijerama. Na njima se mogu pronaći cijanobakterije, dijatomeje, ličinke kukaca, razni mikroorganizmi i beskralježnjaci.¹ Mikroorganizmi izlučuju tvari slične gelu koje služe kao mjesta hvatanja kristalica kalcijeva karbonata iz stupca vode te njihova daljnja rasta. Kalcijev karbonat nastaje i raste kada kritični fizičko-kemijski parametri nadilaze granične vrijednosti (prezasićenost u odnosu na kalcit $S_{\text{kalcit}} > 3$, pH > 8) i kada je koncentracija organske tvari niža od 10 ppm ugljika.⁵

Unosom organske materije iz područja izraženijeg rasta eutrofičnih biljaka povećava se koncentracija otopljenog organskog ugljika u vodi i sedimentu Plitvičkih jezera.⁶ Raspadom biljnog materijala oslobađaju se organske molekule od kojih su najzastupljenije huminska kiselina (HA) i fulvinska kiselina (FA).⁷ Istraživanja u laboratorijskim sustavima koja oponašaju morsku vodu pokazala su da HA i FA inhibiraju rast kalcijeva karbonata.⁸⁻¹¹ Dosadašnja istraživanja utjecaja HA i FA na rast kalcijeva karbonata provedena su u sustavima koji vjerno ne oponašaju sastav i fizikalna svojstva krške vode.¹² HA i FA zbog razlike u molekulskoj masi i aromatičnosti, koja varira ovisno o lokaciji s koje su izolirane, različito djeluju na rast kalcijeva karbonata. Kiseline nastale razgradnjom viših biljaka značajnije inhibiraju rast u odnosu na kiseline nastale razgradnjom mikrobioloških zajednica.¹² Povećanje udjela ugljikovog dioksida u atmosferi omogućuje brži rast biljnih zajednica koje produciraju više biološkog materijala, a zbog povišenja temperature tla i vode dolazi do njihove brže razgradnje i povećanja količine organskih molekula u vodotocima.¹³⁻¹⁵ Naglo bujanje biljaka i mikrobioloških zajednica također mogu uzrokovati ioni fosfata (PO_4^{3-}) i polifosfata ($(\text{PO}_3^-)_n$), u vodotokove uneseni ljudskim djelovanjem.¹⁶ Sve veći broj turista i gradnja unutar samog Nacionalnog parka predstavljaju veliki problem zbog ilegalnog ispuštanja otpadnih voda u podzemne pećine te zbog mogućih pucanja i propuštanja septičkih jama.¹⁷ Također, ioni PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$ uzrokuju značajnu inhibiciju rasta kalcijeva karbonata te svojim prisustvom potencijalno mogu ograničiti nastanak sedre.^{18,19}

Sedrene barijere biološki su aktivne strukture koje rastu, mijenjaju se i služe kao stanište mnogim biljnim i životinjskim vrstama. Potrebno je uložiti napore da se takvi ekosustavi štite od ljudskog utjecaja i klimatskih promjena.

U sklopu ovog rada bit će prikazan pregled uvjeta pri kojima dolazi do nastanka sedre te teorijska osnovica procesa taloženja u otopinama, s posebnim osvrtom na taloženje soli kalcijeva karbonata. Kao rezultat provedenih terenskih mjerenja bit će prikazani fizičko-kemijski parametri krške vode i sedre s odabranih lokacija vodotoka Plitvičkih jezera, praćeni u periodu od srpnja 2019. do prosinca 2020. godine. Na temelju dobivenih podataka bit će predložen laboratorijski model taloženja kalcijeva karbonata u umjetno pripremljenoj krškoj vodi, koja po svojim karakteristikama oponaša vodotokove Plitvičkih jezera. Bit će razrađena i opisana priprema umjetne krške vode i u njoj provedenih eksperimenata taloženja kao i priprema kristalnog sjemena kalcijeva karbonata za pokuse adsorpcija i rasta kristala.

Napredovanje reakcije u eksperimentima spontanog taloženja kao i rasta na kristalnom sjemenu praćeno je potenciometrijskom metodom putem promjene pH vrijednosti taložnog sustava s vremenom. Sastav uzoraka određen je korištenjem IR spektroskopije i rendgenske difrakcijske analize (PXRD). Morfološke karakteristike uzoraka proučene su pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Specifična površina uzoraka kristalnog sjemena određena je Brunauer-Emmett-Teller metodom (BET), dok je raspodjela i veličina čestica određena elektroničkim brojačem čestica i korištenjem ImageJ softvera. Kemijski sastav eksperimentalno pripremljenih uzoraka i uzoraka s Plitvičkih jezera određen je korištenjem ionske kromatografije (IC), određivanjem organskog ugljika pomoću TOC analizatora i UV-VIS spektroskopije.

Korištenjem laboratorijskog modela cilj je odrediti utjecaj okolišnih molekula (HA i FA) i antropogenih molekula (PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$) na nukleaciju i rast kristala kalcijeva karbonata. Pretpostavka je da će se kinetika taloženja kalcijeva karbonata mijenjati uz promjenu parametara sustava, kao što su temperatura, hidrodinamika, ionski sastav otopina (utjecaj iona magnezija) i dodatak odabranih aditiva. Pretpostavlja se da odabrani aditivi uzrokuju inhibiciju taloženja i rasta kalcijeva karbonata u umjetnoj krškoj vodi, da su interakcije na različitim plohama kalcijeva karbonata bitne za procese rasta sedre te da će antropogene tvari imati znatno veći utjecaj na inhibiciju taloženja kalcijeva karbonata u odnosu na okolišne tvari.

Pokusima spontanog taloženja i analizom promjena polimorfnog sastava i morfologije taloga dobit će se uvid u utjecaj odabranih okolišnih i antropogenih molekula na procese

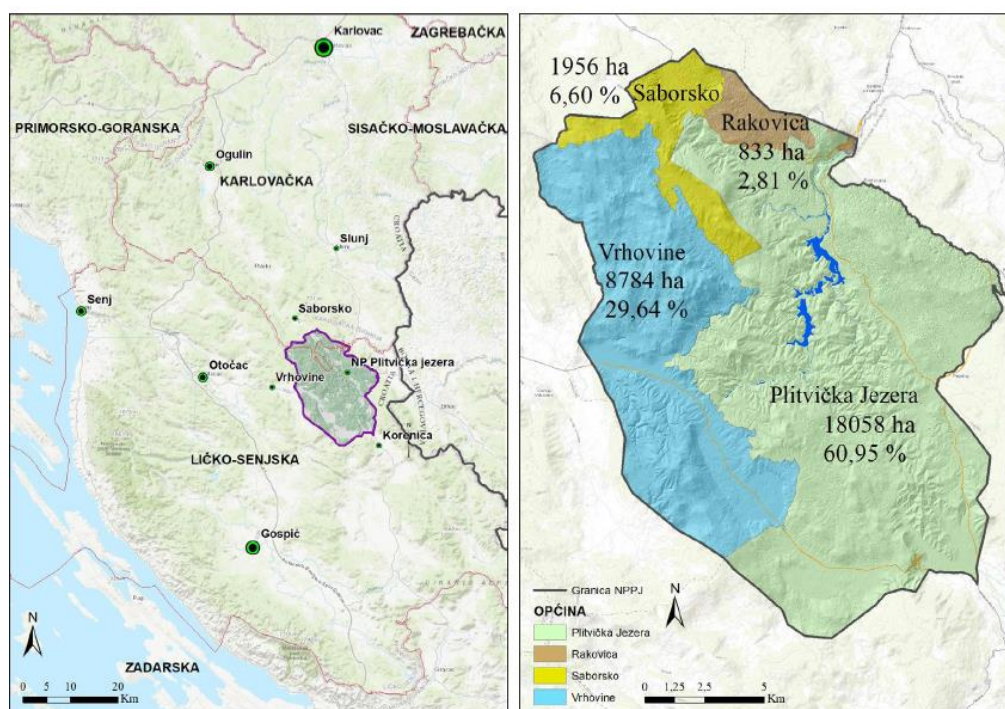
nukleacije kalcijeva karbonata. Proučit će se utjecaj temperature na brzinu rasta kalcijeva karbonata te mehanizmi rasta kristala kalcijevih karbonata u prisutnosti magnezija i uz dodatak odabranih okolišnih i antropogenih molekula. Kako kristali kalcita ili magnezijevog kalcita koji grade sedru mogu ispoljavati različite kristalne plohe na kojima dolazi do rasta kristala, eksperimentalnim radom utvrdit će se adsorpcija iona magnezija na kalcijev karbonat i doprinos pojedinih ploha rastu kristala korištenjem kristalnog sjemena kalcita s dominantnim {001} ili {104} plohama.²⁰

Provedenim istraživanjem povezat će se terenska i laboratorijska mjerenja u svrhu boljeg razumijevanja utjecaja okolišnih i antropogenih inhibitora na proces nastanka sedre. Rezultati istraživanja pokazat će razlike inhibicijskog potencijala odabranih molekula te će se procijeniti opasnosti koje prijete procesu osedavanja i ukazati na daljnju potrebu praćenja koncentracije otopljenog ugljika i razine onečišćenja uzrokovane ljudskim djelovanjem.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1 Nacionalni park Plitvička jezera

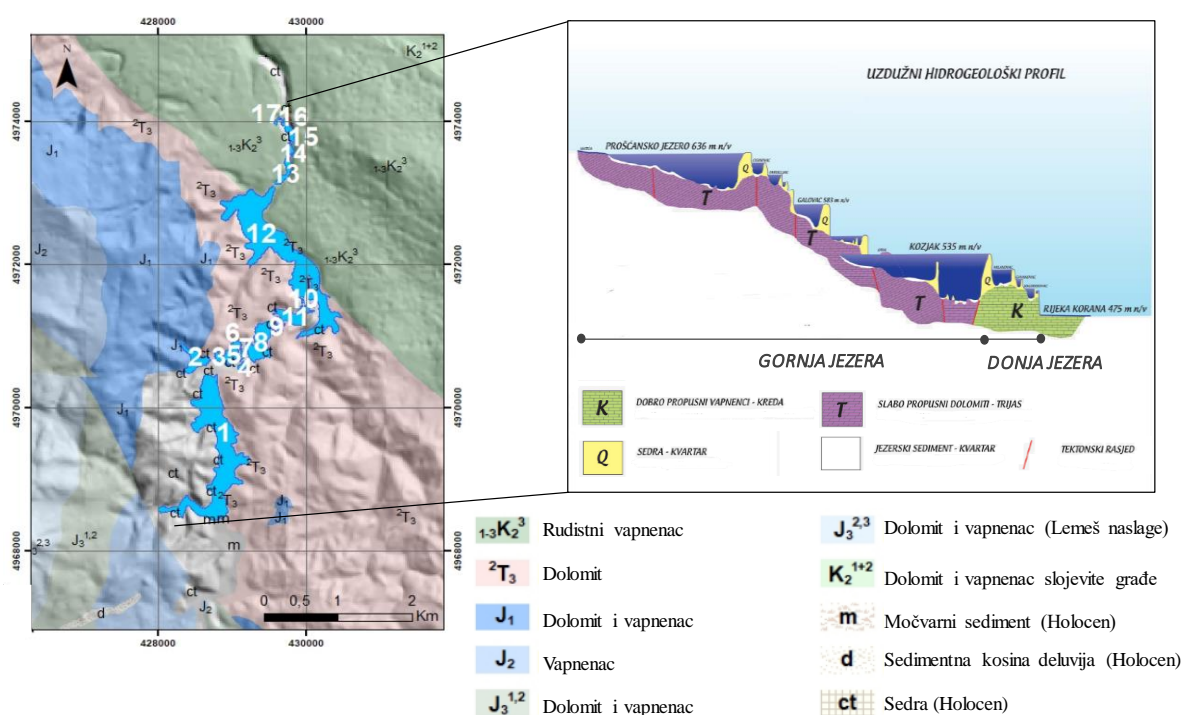
Nacionalni park Plitvička jezera najstariji je Hrvatski Nacionalni park utemeljen 1949. godine. Park se nalazi na području Ličko-senjske i Karlovačke županije i obuhvaća četiri općine (slika 2.1). Smješten je između Male Kapele na sjeverozapadu i Ličke Plješivice na jugoistoku. Površina parka iznosi 296 km², a samo 1 % Parka zauzimaju vodene površine.²¹ Preostali dio zauzimaju šume (81 %), travnjaci (15 %) i površine promijenjene ljudskim djelovanjem (3 %).¹ Na području Parka prema popisu stanovništva iz 2011. godine živi 1411 stanovnika. Prevladava starije stanovništvo s velikom stopom iseljavanja.²² Broj stanovnika se u odnosu na broj prije 100 godina smanjio za 75 %, a od ukupne površine Parka 20 % je u privatnom vlasništvu. U periodu od 2015. – 2018. godine Javna ustanova Nacionalnog parka Plitvička jezera otkupljivala je poljoprivredna, šumska i građevinska zemljišta u svrhu aktivnog upravljanja i smanjenja izgradnje u samom Parku.¹



Slika 2.1. Položaj Nacionalnog parka Plitvička jezera u Gorskoj Hrvatskoj te prostorno obuhvaćanje općina Vrhovine, Saborsko, Rakovica i Plitvička jezera, prema referenci 1.

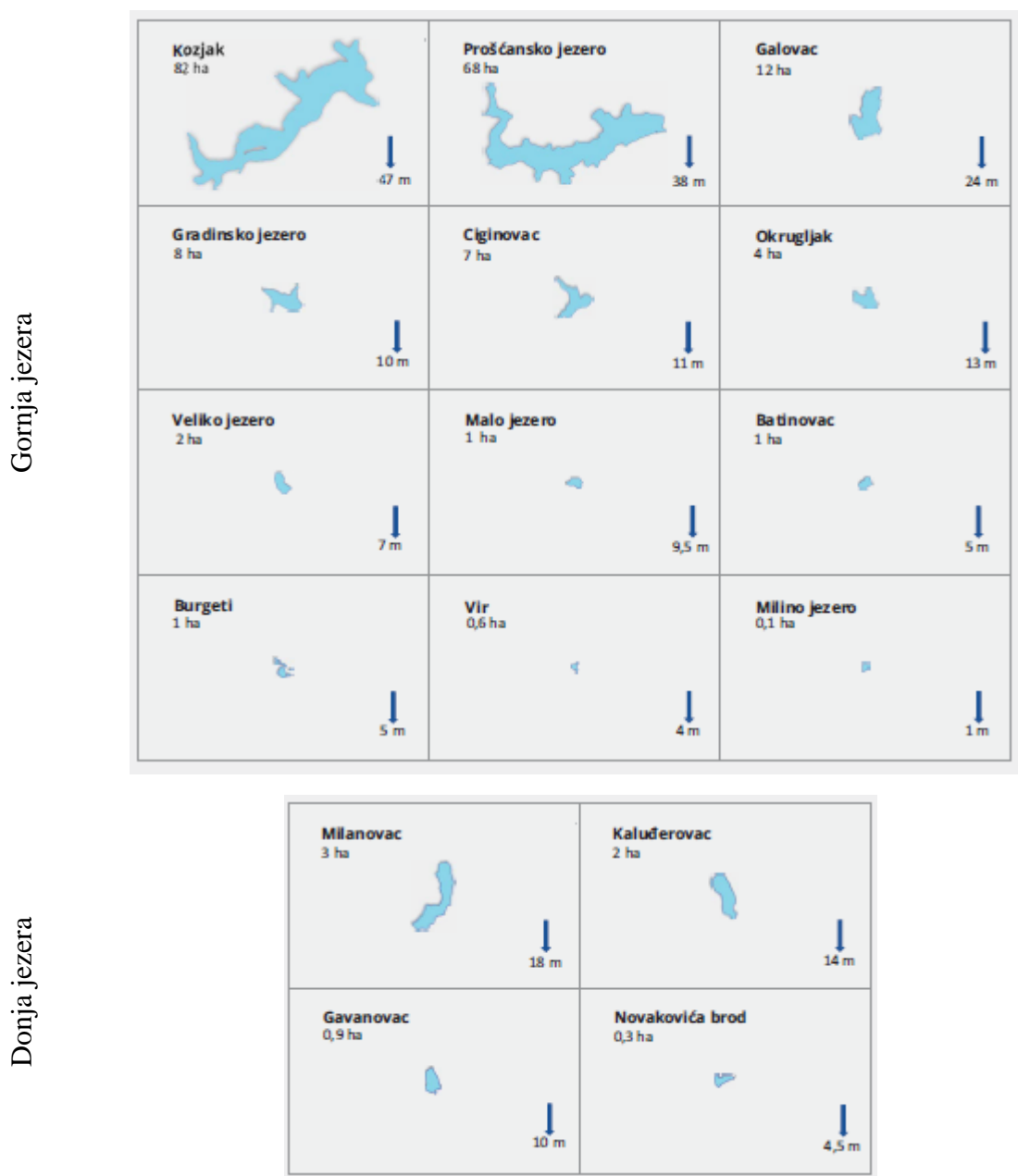
U Parku prevladava umjereno topla vlažna klima, a na područjima iznad 1200 m n v vlažno snježna klima. Proljetna razdoblja su kišovita i hladna s temperaturama do +8 °C. Ljeta, sa svježim jutrima, topla su s najvišom temperaturom u srpnju (+22 °C). Jeseni su kratke s prosječnom temperaturom +13 °C. Zime počinju već u studenom s najnižim temperaturama u siječnju (+0,6 °C).²

Park se nalazi na području Dinarskog krša koji karakteriziraju vapnenci s ulošcima dolomita i čisti dolomit (slika 2.2). U odnosu na dolomit, vapnenac je topljivija stijena koju tijekom vremena voda, koja preko nje prolazi, brže otapa.



Slika 2.2. Geološka mapa Plitvičkih jezera prema Kapetanović i sur²³. Podloga Gornjih jezera (1 – 12) pretežno je građena od dolomita, dok je podloga Donjih jezera (13 – 16) građena od vapnenca. Prikazan je uzdužni hidrogeološki profil Gornjih jezera i Donjih jezera i rijeke Korane (17), prema referencama 1,23.

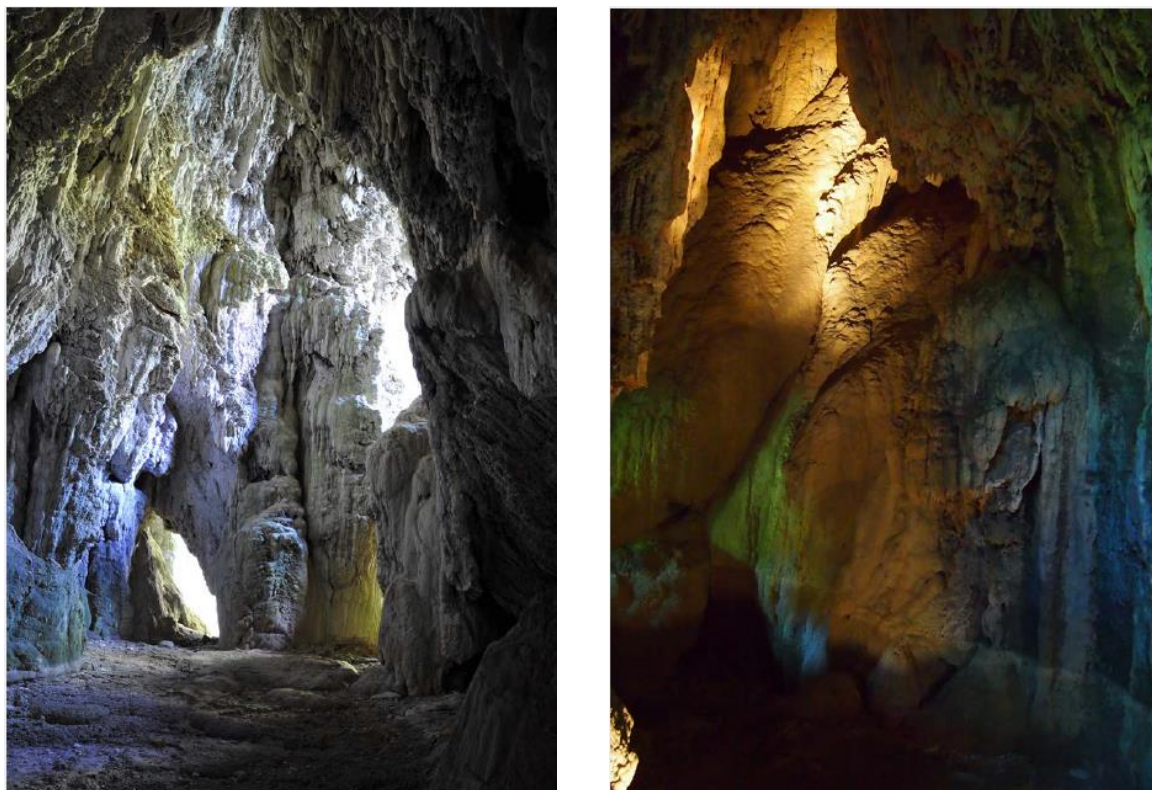
Sliv Plitvičkih jezera, koji se sastoji od 16 kaskadnih jezera različite dubine i površine (slika 2.3) izgled može zahvaliti podlozi na kojoj se nalazi. Gornja jezera (1 - 12) su prostorno i volumno dominantna zbog nepropusne dolomitne podloge, dok se Donja jezera (13 - 16) i kanjon rijeke Korane nalaze na propusnoj vapnenačkoj podlozi te imaju znatno manju količinu vode, zbog njenog gubitka u podzemlje (slika 2.2 i 2.3).²⁴ Ujezerivanje voda omogućeno je nastankom sedrenih barijera koje su tijekom vremena dolinu pregradile.



Slika 2.3. Shematski prikaz oblika Gornjih i Donjih jezera s prikazanom dubinom i površinom, prema referenci 1.

Određivanjem starosti sedrenih barijera utvrđen je njihov nastanak u Holocenu što pokazuje da su relativno novijeg nastanka u odnosu na ostali krš.²⁵ Osim sedrenih barijera po kojima su Plitvička jezera poznata postoji i niz drugih dominantnih krških oblika unutar granica Parka kao što su vrtače, krške zaravni te brojni speleološki objekti (jame i spilje). Zanimljivo je da unutar sedrenih barijera mogu nastati spilje zbog dinamike njihova rasta. Unutar Labudovačke

barijere nalaze se polupećine i pećine nazvane Špiljski vrt (slika 2.4), dok se ispod slapa nalazi Janečekova pećina duga 50 m.²⁶



Slika 2.4. Špiljski vrt ispod Labudovačke barijere, prema referenci 27.

Plitvička jezera (slika 2.5) proglašena su Nacionalnim parkom zbog naročite prirodne ljepote, a 26. listopada 1979. godine uvrštene su na UNESCO-vu listu svjetske baštine. Za uvrštavanje na popis potrebno je zadovoljiti jedan od kriterija, a Plitvička jezera od ukupno četiri kriterija²⁸ za prirodne fenomene zadovoljavaju njih tri:

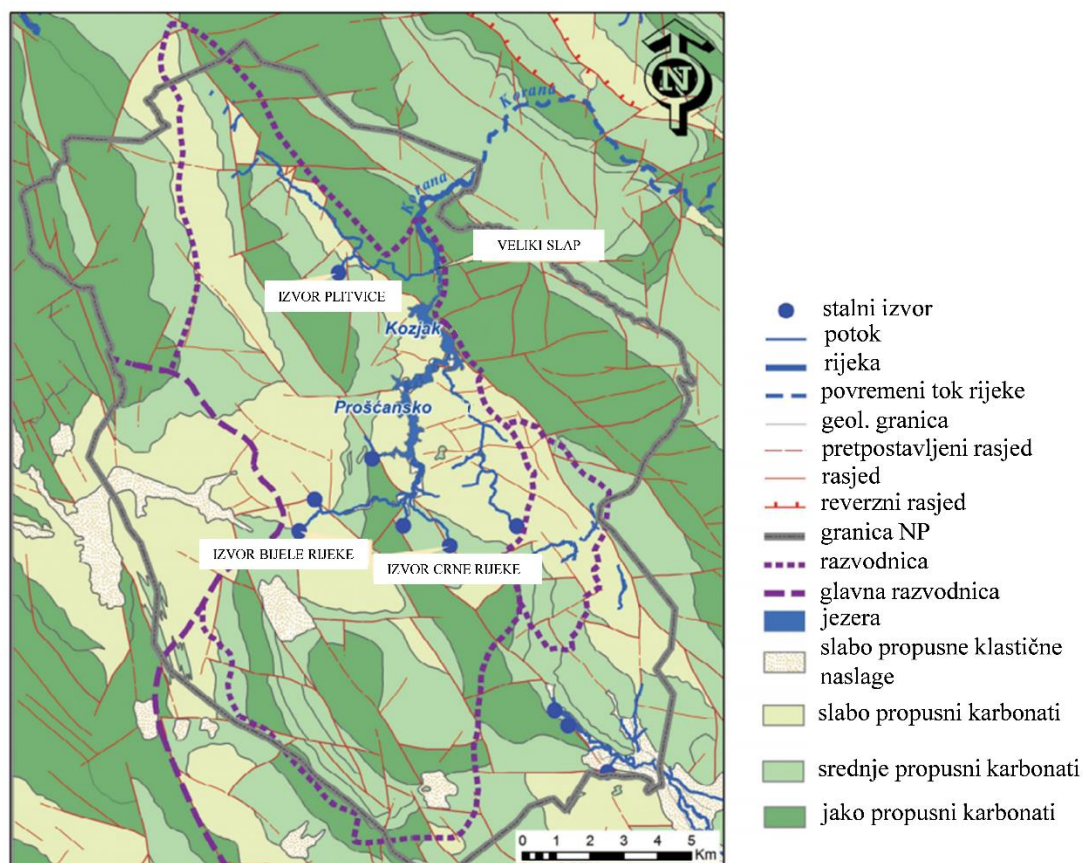
- a) Sadržavanje vrhunske prirodne pojave ili područja iznimne prirodne ljepote i estetske važnosti.
- b) Izvanredan primjer koji predstavlja važne faze Zemljine povijesti, uključujući zapise života, značajne geološke procese u tijeku kojih se oblikuju kopneni oblici, značajna geomorfna ili fiziografska obilježja.
- c) Izvanredan primjer koji predstavlja značajne ekološke i biološke procese u evoluciji i razvoju kopnenih, slatkovodnih, obalnih ili morskih ekosistema te zajednica biljaka i životinja.



Slika 2.5. Pogled na jezero Novakovića brod, Sastavce i Veliki slap (vlastiti album).

2.1.1 Voda Plitvičkih jezera

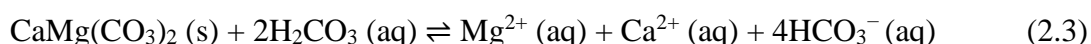
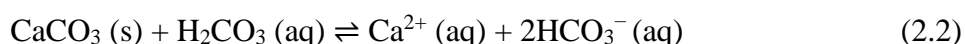
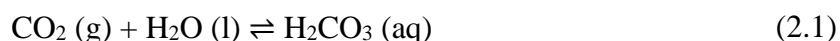
Sliv Plitvičkih jezera pripada crnomorskom slivu i opskrbljen je vodom iz izvora Crne rijeke, Bijele rijeke i potoka Plitvica. Postoje brojni stalni i povremeni pritoci koji se ulijevaju u Gornja i Donja jezera (slika 2.6).



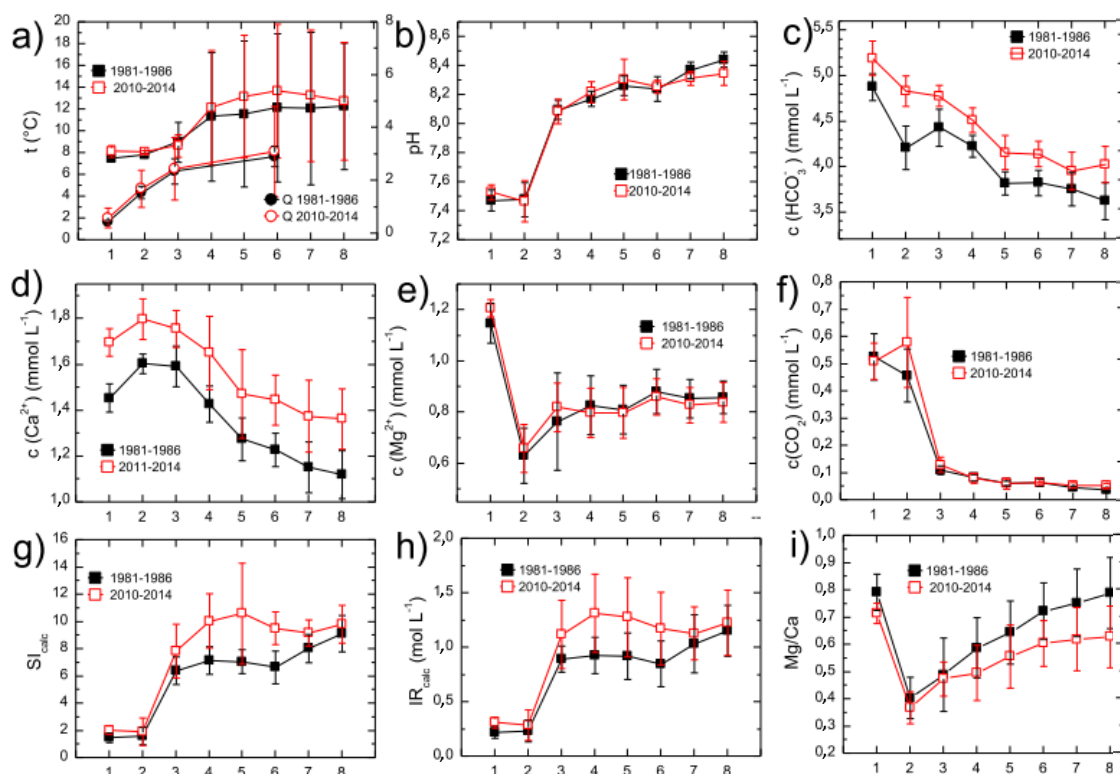
Slika 2.6. Izvori te stalni i povremeni vodotoci na području Plitvičkog sliva, prema referenci 29.

Voda iz izvora Crne i Bijele rijeke opskrbljuje najvećom količinom vode Gornja i Donja jezera. Ukupni volumen jezera, za travanj 2003., procijenjen je na $22,95 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ u koje se iz pritoka ulijeva $9 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ vode (rijeka Matica, Plitvica i Riječica), padaline $0,18 \cdot 10^6 \text{ m}^3$, dok se ispumpavanjem za vodoopskrbu odvodi $0,16 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ vode te se isparavanjem gubi $0,018 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ vode.³⁰ Tokovi Bijele i Crne rijeke spajaju se u vodotok Matica koja se ulijeva u Prošćansko jezero, koje je površinom i količinom vode drugo po veličini u Plitvičkom slivu. Voda iz Prošćanskog jezera prelijeva se preko Labudovačke barijere u niz manjih jezera te se preko slapova Burget ulijeva u jezero Kozjak. To je najveće i najdublje jezero koje se koristi i za vodoopskrbu. Na jezeru Kozjak dozvoljena je plovidba brodom za prijevoz turista. Nakon jezera Kozjak dolazi do gubitaka vode u podzemlje zbog pojavljivanja poroznih vapnenačkih stijena na području Donjih jezera koje je najizraženije na rijeci Korani ($8,61 \cdot 10^6 \text{ m}^3$, travanj 2003.) (slika 2.6).³⁰ Donja jezera završavaju jezerom Novakovića brod. Voda iz izvora potoka Plitvica preko Velikog slapa (78 m) spaja se s vodom nakon izlazne barijere Novakovića brod tvoreći rijeku Koranu.

Izvor Crne rijeke nalazi se na topljivijoj vapnenačko/dolomitnoj podlozi, dok se izvor Bijeke rijeke nalazi na slabo topljivoj dolomitnoj podlozi (slika 2.6). Uslijed otapanja ugljikova dioksida, koji nastaje kao produkt staničnog disanja korijenja biljaka i raspada organske materije, ali i apsorpcijom iz atmosfere dolazi do zakiseljavanja voda (jednadžba 2.1). Zakiseljavanjem vode pospješuje se djelomično otapanje vapnenačkih i dolomitnih stijena te oslobađanje kalcija, magnezija i karbonata (jednadžba 2.2, 2.3).



Za sustavan pregled karakteristika vode s Plitvičkih jezera dan je pregled podataka prikupljenih u periodu 1981. – 1986. godine i 2010. – 2014. godine prema radu Sironić i suradnici³¹. Sastav vode izvora, rijeka i jezera niz Plitvički sliv se razlikuje (slika 2.7). Nakon prolaska kroz stijene i tlo u podzemlju voda na izvoru bogata je ugljikovim dioksidom te je njen pH niži u odnosu na ostale dijelove Plitvičkog sliva. Također, temperatura vode je znatno niža nakon izlaska iz podzemlja, dok su koncentracije kalcija, magnezija i hidrogenkarbonata blago povišene zbog djelomičnog otapanja stijena u podzemlju. Koncentracija magnezija viša je na izvoru Bijeke rijeke koja se nalazi isključivo na dolomitnoj podlozi pa je omjer Mg/Ca znatno viši nego u vodi s izvora Crne rijeke. Također, zbog vapnenačko/dolomitne podloge koncentracija kalcija na izvoru Crne rijeke je viša zbog izraženijeg otapanja vapnenačkih stijena.



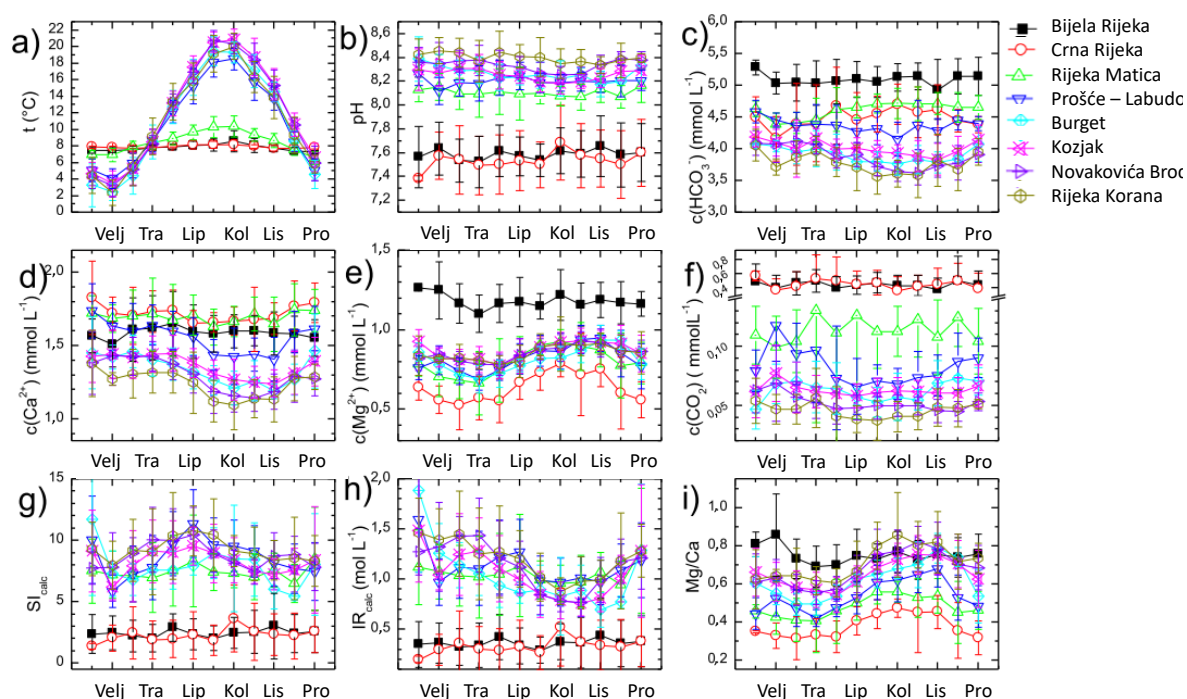
Slika 2.7. Prosječne vrijednosti (period od 1981. – 2014. godine): (a) temperature, (b) pH, (c) koncentracije hidrogenkarbonata, (d) koncentracije kalcija, (e) koncentracije magnezija, (f) koncentracije otopljenog ugljikovog dioksida, (g) indeksa zasićenosti u odnosu na kalcit (SI_{calc}), (h) ionskog omjera otapanja kalcita (IR_{calc}) te (i) omjera Mg/Ca na različitim lokacijama niz Plitvički sliv: 1 – izvor Bijele rijeke; 2 – izvor Crne rijeke; 3 – rijeka Matica; 4 – barijera Prošće Labudovac; 5 – slapovi Burget; 6 – jezero Kozjak na izlaznoj barijeri; 7 – Novakovića brod; 8 – rijeka Korana, prema referenci Sironić i sur.³¹

Koncentracija ugljikova dioksida niz sliv opada zbog njegovog isplinjavanja u atmosferu i potrošnje od strane biljka i mikroorganizama tijekom fotosinteze. Nadalje, niz sliv se snižava koncentracija kalcija i hidrogenkarbonata zbog taloženja kalcita i nastanka sedre. Koncentracija magnezija, za razliku od kalcija, se vrlo malo mijenja niz sliv pa se omjer Mg/Ca povisuje od Gornjih jezera prema rijeci Korani.

Za procjenu utjecaja globalnog zatopljenja Sironić i suradnici usporedili su promjene svojstva vode za razdoblje 1981. – 1986. godine s razdobljem od 2010. – 2014. godine (slika 2.7).³¹ Period u 21. stoljeću pokazuje značajno povišene temperature vode, koncentracije hidrogenkarbonatnih i kalcijevih iona, prezasićenosti u odnosu na kalcit te koncentracije ugljikovog dioksida na nekim lokacijama. Veće količine ugljikova dioksida oslobađaju se zbog brže razgradnje organske materije uslijed povišenja temperature tla i vode.^{13,14} Povišene koncentracije kalcija mogu se pripisati otapanju stijena zbog više koncentracije otopljenog

ugljkova dioksida na izvoru Crne rijeke koja leži na vapnenačko/dolomitnoj podlozi. U razdoblju od 1981. do 2014. godine zabilježen je prosječan porast temperature zraka od 0,06 °C godišnje. Zbog povišene temperature zraka došlo je i do porasta prosječne godišnje temperature voda: 0,1 – 0,25 °C za jezerske sustave i 0,04 – 0,06 °C za izvore.

Sezonske promjene svojstva vode na odabranim lokacijama, od siječnja do prosinca, niz Plitvički sliv ne osciliraju značajno (slika 2.8). Najveća promjena po lokacijama tijekom mjeseci odnosi se na temperaturu vode. Temperature vode rijeka i jezera značajno se povisuju od travnja do listopada, dok su temperature vode na izvorima stabilne tijekom cijele godine. Povišenje temperature zraka uzrokuje povišenje temperature vode u rijekama i jezerima, a najviše temperature zabilježene su tijekom srpnja i kolovoza. Također, tijekom ljetnih mjeseci zabilježeno je sniženje koncentracije kalcija na jezerima zbog izraženijeg nastanka sedre, dok se koncentracija magnezija u jezerima od travnja do listopada povisuje zbog evaporacije.



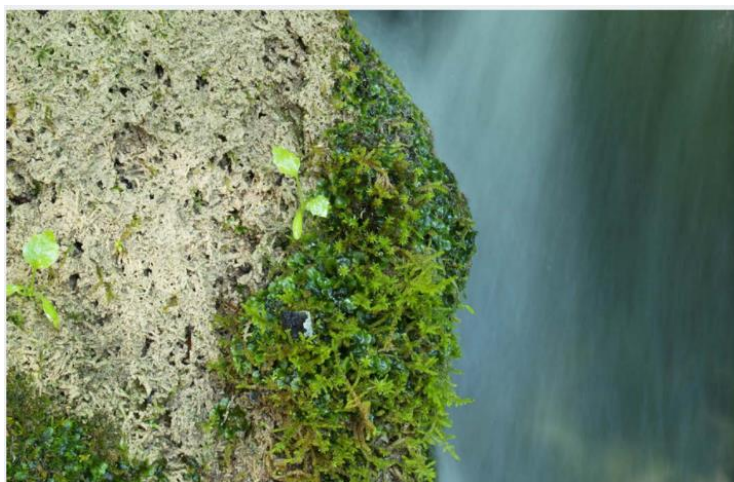
Slika 2.8. Prosječne vrijednosti za period od 1981. – 2014. godine: (a) temperature, (b) pH, (c) koncentracije hidrogenkarbonata, (d) koncentracije kalcija, (e) koncentracije magnezija, (f) koncentracije otopljenog ugljikovog dioksida, (g) indeksa zasićenosti u odnosu na kalcit (SI_{calc}), (h) ionskog omjera otapanja kalcita (IR_{calc}) te (i) omjera Mg/Ca na različitim lokacijama niz Plitvički sliv od siječnja do prosinca kroz 30 godina, prema refernci Sironić i sur³¹.

2.1.2 Sedrene barijere

Voda Plitvičkog sliva bogata kalcijevim i karbonatnim ionima pogodna je za nastanak sedre. Sedra je prirodni kalcijev karbonat porozne strukture, po mineraloškom sastavu pretežno kalcit ili magnezijски kalcit (slika 2.9). Nastaje taloženjem kalcijeva karbonata u slatkovodnim vodotocima u području intenzivnog prskanja vode (slapovi). Isplinjavanjem ugljikova dioksida na slapovima dolazi do povećanja pH i prezasićenosti u odnosu na kalcit te taloženja kalcijeva karbonata (jednadžba 2.4). Istraživanja su pokazala da do taloženja kalcijeva karbonata u Plitvičkom slivu može doći kada su zadovoljeni sljedeći fizičko-kemijski uvjeti:⁵

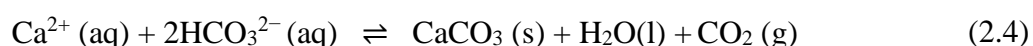
- a) Prezasićenost u odnosu na kalcit, $S_c > 3$,
- b) $\text{pH} > 8$ (na mjestima intenzivnog sedrenja pH vode je $8,2 < \text{pH} < 8,4$) i
- c) udio otopljene organske tvari (ugljika) u vodi mora biti manji od 10 mg / L.

Taloženje se može zbivati na već formiranoj sedri, na površini biljnih organizama (sedrotvoraca) koji služe kao podloga za hvatanje kristalića kalcita iz stupca vode, ali također do nastanka kalcita dolazi i u stupcu vode koji se taloženjem nakuplja na dnu jezera i tvori sediment.^{4,32}

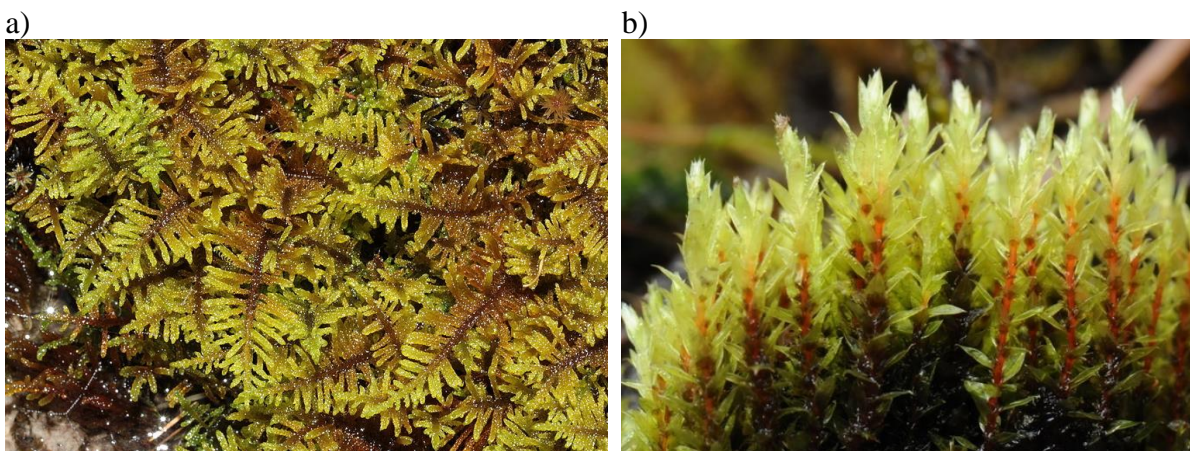


Slika 2.9. Dio sedrene barijere koji prikazuje šupljikavost sedre i rast mahovina na površini.

Povišene temperature i duži dani potiču fotosintetsku aktivnost te time i potrošnju CO_2 (povećanje pH) što je karakteristika mikrobiološki induciranog taloženja.^{33,34}



Na sedrenim barijerama rastu sedrotvorne mahovine te na njima obitavaju modrozelenne alge, alge kremenjašice i drugi mikroorganizmi.³⁵ Mikroorganizmi izlučuju tvari slične gelu koje pospješuju hvatanje kristalića kalcita iz vode.^{4,32} Na kristalićima uklopljenim u gel dolazi do daljnjeg taloženja kalcijeva karbonata te nastanka makrostrukture sedre.²⁴ U makrostrukтури sedre mogu se pronaći ljušturice mikroorganizama, kukaca, ličinke kukaca i mnogih drugih organizama. Sedrene makrostrukture značajno se razlikuju ovisno na kojoj vrsti mahovine dolazi do taloženja kalcijeva karbonata.³⁶ Mahovina koju se u velikom broju može naći na strmim i okomitim sedrenim barijerama je *Palustriella commutata* (slika 2.10a). Ona brzo okamenjuje i na njoj dolazi do nastanka sedre „kratoneuronskog tipa“ u kojoj je izgled mahovine vrlo dobro sačuvan. Na mjestima koja nisu strma i gdje je smjer strujanja vode horizontalan obitava vrsta *Ptychostomum pseudotriquetrum* na kojoj nastaje sedra „brijumskog tipa“ (slika 2.10b). Ova vrsta mahovine puno sporije okamenjuje te morfologija, odnosno struktura same mahovine u nastaloj sedri nije očuvana. Taloženje sedre odvija se na donjem dijelu mahovine, dok je gornji dio mahovine živ i neprestano raste.³⁶ To omogućuje neprestan rast i širenje sedrenih barijera.



Slika 2.10. Mahovine koje sudjeluju u izgradnji dva tipa sedrenih makrostrukture: a) *Palustriella commutata*, prema referenci 37; b) *Ptychostomum pseudotriquetrum*, prema referenci 38.

Sedrene barijere pročišćuju Plitvička jezera tako da naplavni materijal zaustavljaju u početnim dijelovima i onemogućuju njegovo nanošenje niz sliv. Jezera se mogu zakrčiti, pregraditi te na naplavnom materijalu može doći do nastanka novih sedrenih barijera i jezerskih sustava. Sustav barijera i jezera neprestano se mijenja tijekom godina zbog rasta sedrenih barijera, ali i zbog njihovog pucanja tijekom viših vodostaja.³⁹

2.1.3 Opasnosti za sustav Plitvičkih jezera

Zbog devastacije tijekom Domovinskog rata, u periodu od 1992. – 1997. godine, Nacionalni park Plitvička jezera bio je na popisu UNESCO-ve liste Ugrožene svjetske baštine. Status Parka nakon tog perioda bio je stabilan do 2016. godine kada je Nadzorni odbor UNESCO-a izrazio zabrinutost zbog sve veće izgradnje turističkih objekata. Odbor 2017. godine donosi odluku o mogućem ponovnom stavljanju Parka na listu Ugrožene svjetske baštine, a godinu dana kasnije izdaju niz mjera za poboljšanje stanja i zaštite.⁴⁰

Park posjećuje sve veći broj turista te je od 2007. do 2017. godine broj posjetitelja godišnje s 930 000 porastao je na 1 800 000. Turizam karakteriziraju loši utjecaji kao što su zagađenje otpadnim vodama (neadekvatan sustav odvodnje), velike količine otpada (neadekvatno zbrinjavanje), buka zbog turista i vozila, onečišćenje zraka vozilima, moguće unošenje invazivnih vrsta, prenatrpanost vozilima i ljudima te promjene u krajobrazu.⁴¹

Problem uzrokuje i odvodnja otpadnih voda i izgradnja u području Parka.⁴² Zbog sve veće turističke potražnje i globalnih promjena ti problemi su sve uočljiviji. Upravljanje Parkom usmjereno je na smanjivanje: efekta globalnih promjena, gubitka bioraznolikosti, utjecaja invazivnih vrsta, nekontrolirane izgradnje, lošeg upravljanja turističkim aktivnostima te loše infrastrukture.⁴³ Unatoč zaštite Parka niske koncentracije antropogenih zagađivala u kopnenim i vodenim staništima su prisutne te reflektiraju globalnu zagađenost.^{44,45}

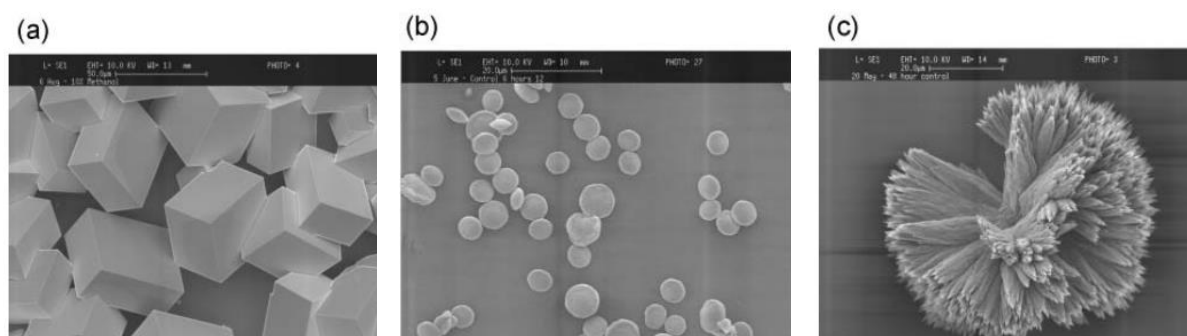
Eutrofikacija u nekim jezerima i vodotocima zabilježena je u obliku intenzivnog rasta biljaka te višoj koncentraciji otopljenog organskog ugljika i nutrijenata.^{44,46} Eutrofikacija jezera spor je prirodan proces, ali može biti ubrzan ljudskim djelovanjem. Bržu eutrofikaciju uzrokuju: dušik i fosfor, odnosno spojevi nitrata i fosfata iz mineralnih gnojiva, fekalija ljudi i životinja, otpadnih voda, sintetičkih sredstava za pranje i mnogih drugih izvora.⁴¹ Eutrofikacija za posljedicu ima povećanje otopljene organske tvari koje sprečavaju nastanak sedre.⁵ Proces eutrofikacije zabilježen je već 1979. godine kada se povećao broj bakterija u Donjim jezerima te povećanje biomase planktona u Prošćanskom jezeru zbog zagađenja iz okolnih sela.^{47,48} Istraživanja u proteklih 20 godina pokazala su da su u slivu koncentracije nitrata i fosfata povišene zbog većeg unosa prirodnih materijala u vodene sustave.^{46,49} Također, zabilježeno je postojanje produkata izgaranja biomase i fosilnih goriva (policiklički aromatski ugljikovodici – PAHs) u tlu te povišene koncentracije anionskih surfaktanata iz netretiranih otpadnih voda.¹⁷

2.2 Kalcijev karbonat kao sastavnica sedrenih barijera

Osnovni mineraloški sastav sedrenih barijera čini kalcijev karbonat (CaCO_3): kalcit ili magnezijski kalcit. CaCO_3 čini 4 % zemljine kore, najčešće u obliku vapnenca, krede ili mramora. Sav CaCO_3 koji postoji u obliku stijena i sedimenata nastao je tijekom milijuna godina taloženjem ljušturica uginulih organizama te direktnim taloženjem u slobodnom stupcu vode. Osim u obliku stijena i sedimenata u prirodi CaCO_3 možemo pronaći kao biomineral koji gradi egzo- i endoskelet u fitoplanktonu, spužvama, bodljikašima, beskralježnjacima (koralji, mekušci, rakovi), pticama (ljuska jajeta), ali se čak pojavljuje kod sisavaca u unutarnjem uhu kao gravitacijski receptor (otoliti).⁵⁰

Iz vodenih otopina CaCO_3 može taložiti u obliku soli hidrata (amorfni kalcijev karbonat, $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kalcijev karbonat monohidrat, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kalcijev karbonat heksahidrat, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i bezvodnih polimorfa (kalcit, vaterit, aragonit). Pri atmosferskom tlaku i temperaturi kalcit je najstabilnija modifikacija kalcijeva karbonata.⁵¹

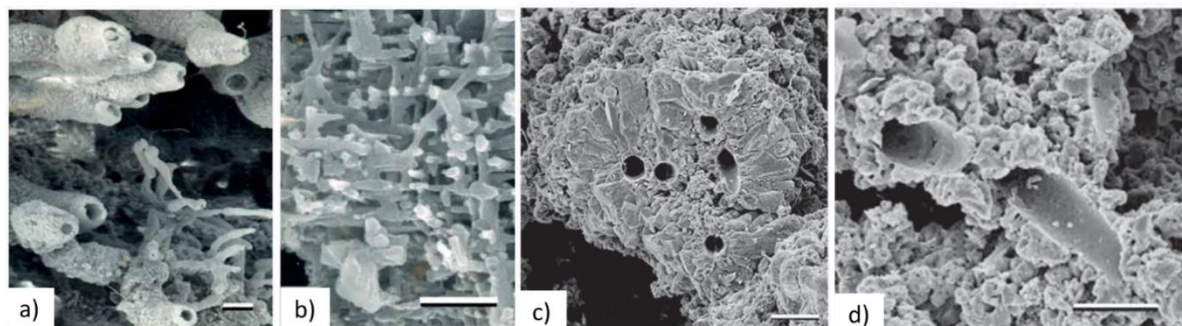
Kalcit kristalizira u heksagonskom sustavu u prostornoj grupi $R\bar{3}c$ (atom kalcija koordiniran je sa 6 atoma kisika), najčešće u formi romboedra (slika 2.11a).⁵² Magnezijev ion lako se ugrađuje u kristalnu rešetku kalcita zamjenjujući atome kalcija.⁵² Mali udio magnezija destabilizira kristale kalcita, utječe na njihov izgled i svojstva.⁵³ Kada je udio magnezija oko 50 % govorimo o dolomitu [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] koji, za razliku od kalcita, kristalizira u prostornoj grupi $R\bar{3}$ zbog alternirajućih slojeva atoma kalcija i magnezija te blage rotacije karbonatnih iona.⁵⁴



Slika 2.11. Pretražni elektronski mikrograf polimorfa kalcijeva karbonata: a) romboedarski kalcit; b) heksagonski vaterit; c) igličasti aragonit⁵⁵.

Kristali kalcita u prirodi se mogu pojaviti u velikom broju različitih oblika, zbog ispoljavanja različitih kombinacija ploha, tijekom rasta kristala.⁵⁶ Najčešća forma kalcita je romboedar s

ispoljenim {104} plohama koje su najstabilnije plohe kalcita i tipične plohe kalavosti. Sedru karakterizira kalcit čija morfologija značajno odstupa od karakteristične morfologije romboedarskog kalcita (slika 2.12).²⁰



Slika 2.12. Pretražni elektronski mikrograf uzoraka sedre: a) karbonatni ostaci kalcificirane cijanobakterije *Geitleria calcarea* i *Geitleria floridana*, skala 10 μm ; b) detalj slike a) koji pokazuje rast kristala kalcita, skala 1 μm . Prikaz karbonatnih ostataka kalcificiranih filamenata *Vaucheria geminata*, skala: c) 100 μm i d) 50 μm , prema referenci 20.

Aragonit kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi *Pmcn* (kalcijev atom koordiniran je s 9 atoma kisika) u formi rompske prizme (slika 2.11b).⁵⁷ Zbog entropijskog doprinosa kalcit je stabilniji od aragonita iako je transformacija aragonita endoterman proces ($\Delta_{\text{trs}}H = 122 \text{ J mol}^{-1}$). Dodatkom raznih elemenata u tragovima aragonit u vodenim otopinama može biti lako stabiliziran.⁵¹

Vaterit je najnestabilniji polimorf kalcijeva karbonata te ga u prirodi vrlo rijetko nalazimo zbog njegove brze transformacije u kalcit ($\Delta_{\text{trs}}H = -21,2 \text{ J mol}^{-1}$).⁵¹ Kristalna struktura vaterita nije u potpunosti razriješena. Pretpostavlja se da kristalizira u heksagonskom sustavu u čijoj strukturi je atom kalcija koordiniran s 8 atoma kisika.⁵² Vaterit pripremljen u laboratorijskim uvjetima najčešće je u obliku kuglica koje čine nakupine pojedinačnih kristalića te je izoliran i posušen vrlo stabilan i ne podliježe transformaciji u kalcit (slika 2.11c). Rijetko ga se može pronaći u obliku pojedinačnih heksagonskih kristala.^{58,59}

2.2.1 Djelovanje odabranih zagađivala na stvaranje, strukturu i svojstva kalcijeva karbonata

Zbog biološke aktivnosti u Plitvičkom slivu u vodi se pojavljuju otopljene organske tvari koje mogu značajno utjecati na nastanak sedre.⁵ Monitoring kvalitete vode iz 2019. godine pokazuje da koncentracija organskog ugljika niz sliv Plitvičkih jezera varira: izvori 0,850 ppm, rijeke i

pritoci 1,380 ppm i jezera 1,108 ppm.⁶⁰ Organske molekule koje nastaju razgradnjom biljnog materijala i oslobađaju se u vodene ekosustave jesu HA i FA.⁷ Također, zbog opasnosti od ljudskog utjecaja, molekule od interesa u Plitvičkom slivu jesu i ioni PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$. Ioni PO_4^{3-} u Plitvičkom slivu u 2019. godini⁶⁰ bili su prisutni u koncentracijama od 0,001 – 0,011 mg L⁻¹. HA i FA, PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$ odabrane su kao modelne molekule za istraživanja utjecaja zagađivala na taloženje i rast kalcijeva karbonata te će njihov utjecaj biti detaljno ispitan u sklopu ove disertacije.

2.2.1.1 Okolišne molekule - huminska i fulvinska kiselina

Huminske tvari važne su komponente humusa, najvažnije frakcije tla, treseta i ugljena, ali ih se može pronaći i u vodotocima, jezerima, morima i oceanima. Huminske tvari skupina su organskih spojeva: humin, HA i FA. HA definirana je kao organska komponenta humusa koja je dobro topiva u lužnatim otopinama, a koja pri niskom pH taloži, dok je FA faza humusa koja je topiva u širokom rasponu pH ($1 < \text{pH} < 14$).^{61,62} Ostatak koji nije topiv niti u lužnatom niti kiselom mediju naziva se humin.⁶³

Navedene kiseline iako se o njima govori kao o jednoj vrsti molekula, zapravo su mješavina različitih vrsta kiselina koje sadrže karboksilne i fenolne skupine međusobno povezane aromatskim motivima te njihova molekulska masa nije poznata, već varira ovisno o lokaciji na kojoj je uzorak prikupljan.⁶⁴ Dosadašnja istraživanja djelovanja spomenutih kiselina na rast kalcijeva karbonata pretežito su rađena u sustavima visoke ionske jakosti, koji oponašaju morsku vodu^{8-11,65-70}, dok je istraživanje slatkovodnih sustava provedeno u otopinama koje ne oponašaju vjerno krške vodotoke^{12,71,72}.

HA i FA tijekom taloženja ugrađuju se u kalcijev karbonat. Eksperimenti Otsukia i Wetzela s prirodnim vodama iz Američkih jezera (Lowrance Lake, Michigan) pokazali su da se u istaloženi kalcijev karbonat ugrađuje čak 30 % dodanih kiselina (ugrađeno 0,5 – 5,0 ppm).⁷³ Ugradnjom dolazi do njihova odstranjivanja iz vodenih ekosustava čime se smanjuje eutrofikacija jezera. HA i FA inhibiraju nukleaciju i rast kalcijeva karbonata vezanjem na aktivna mjesta rasta te intenzitet inhibicije značajnije raste uz povišenje koncentracije kiselina.^{9,71} Zuddas i suradnici pokazali su da u morskoj vodi dodatkom HA dolazi do inhibicije rasta CaCO_3 , ali se mehanizam rasta ne mijenja te da je inhibicija kompleksiranjem s konstitucijskim ionima (Ca^{2+}) u otopini zanemariva u odnosu na inhibiciju zbog vezanja na aktivna mjesta rasta.⁶⁵ Također, istraživanja ukazuju da zbog razlike u molarnoj masi i

aromatičnosti HA i FA intenzitet inhibicije rasta kalcijeva karbonata varira. Tako, kiseline nastale razgradnjom viših biljaka jače inhibiraju rasta u odnosu na kiseline nastale razgradnjom mikrobioloških zajednica.¹²

Koncentracija otopljene organske tvari izražava se kao koncentracija otopljenog ugljika. HA i FA sadrže 50 % ugljika u strukturi što ukazuje da je koncentracija otopljenih molekula u vodama otprilike duplo viša od izražene vrijednosti ugljika. Hoch i suradnici pokazali su da dodatak 0,5 ppm FA može inhibirati rast kalcijeva karbonata za 50 %.¹² Analiza vode i sedimenta iz sliva Plitvičkih jezera pokazala je povećanje koncentracije otopljenog organskog ugljika (DOC) zbog unosa organske materije u području izraženijeg rasta eutrofičnih biljaka.⁶

Pored HA i FA jedna od bitnih komponenti koja dodatno djeluje na taloženje kalcijeva karbonata je otopljeni magnezij, koji je važna komponenta krške vode. Dosadašnja istraživanja djelovanja FA i magnezija ukazuju na njihovo sinergijsko djelovanje, pri čemu dolazi do amplifikacije inhibicija rasta u odnosu na otopine koje sadrže samo magnezij ili FA.¹¹

2.2.1.2 Antropogene molekule (ioni) - fosfat i polifosfat

Kleiner je laboratorijskim eksperimentima rasta kristala, provedenim u vodi iz Bodenskog jezera (Njemačka), utvrdio da se 35 % početne koncentracije PO_4^{3-} iona (2 mmol dm^{-3}) ugrađuje u kalcijev karbonat tijekom rasta.⁷⁴ Također, utvrđeno je da PO_4^{3-} ioni djeluju na polimorfni sastav i morfologiju istaloženog kalcijevog karbonata.⁷⁵⁻⁷⁸ Bitno je naglasiti da PO_4^{3-} ioni sutalože uz kalcijev karbonat kada se poveća pH, kao što je to u vodenim ekosustavima oko biljaka i algi koje fotosintezom lokalno podižu pH ($\text{pH} > 9$).⁷⁹ Rivadeneyra i suradnici proveli su eksperimente utjecaja PO_4^{3-} iona na taloženje kalcijeva karbonata uz prisustvo bakterija izoliranih iz tla te su pokazali da je potrebna puno viša koncentracija PO_4^{3-} iona (200 ppm) kako bi se inhibirao nastanak kalcijeva karbonata čiji nastanak potiču mikroorganizmi u odnosu na inhibiciju u eksperimentima u vodenim otopinama (30 ppm).⁸⁰

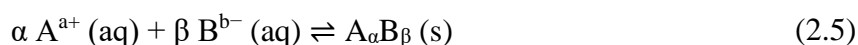
Istraživanja adsorpcija PO_4^{3-} iona i HA na površinu kalcita provedena u sustavu niske ionske jakosti, ali i u morskoj vodi, pokazuju da se HA preferencijalno veže na površinu kalcita.^{10,81} Također, istraživanja pokazuju da HA reducira vezanje PO_4^{3-} iona na površinu kalcita te sprječava nastanak kalcijeva fosfata, ali pri višim koncentracijama Ca^{2+} omogućuje njegovu adsorpciju.^{10,81}

Istraživanja pokazuju da su ioni $(\text{PO}_3^-)_n$ jači inhibitori rasta kalcijeva karbonata u odnosu na PO_4^{3-} ione.^{18,82} Boulahlib-Bendaoud i suradnici proveli su istraživanja taloženja kalcijeva karbonata u Alžirskim podzemnim vodama. Pokazali su da stupanj inhibicije ionima PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$ ovisi o sastavu vode te da različite koncentracije konstitucijskih iona (ionska jakost, koncentracija magnezija, prezasićenost u odnosu na CaCO_3) utječu na taloženja.⁸²

2.3 Teorijska osnovica

2.3.1 Procesi taloženja

Taloženje je proces nastanka nove faze iz homogenog sustava. Najčešće se taloženje definira kao nastanak čvrste faze iz vodene elektrolitne otopine. Također, vrlo često se taloženje iz otopina i talina koje rezultira pojavom čvrste faze s kristalnom strukturom naziva kristalizacija. Talozenje iz otopine može se potaknuti kemijskom reakcijom miješanjem reaktanata, promjenom pH ili temperature otopine, odnosno promjenom otopinskog sastava. Talozenje čvrste faze započinje u otopini koja je prezasićena u odnosu na otoplenu tvar. Elektrolitne otopine mogu biti stabilne (podzasićene, zasićene) i nestabilne (prezasićene) u odnosu na sklonost izdvajanja čvrste faze ionske soli $A_\alpha B_\beta$:



Zasićenost otopine definiramo iz reakcijskog kvocijenta, π

$$\pi = [a(A^{a+})]^\alpha \cdot [a(B^{b-})]^\beta \quad (2.6)$$

i termodinamičke konstante ravnoteže otapanja K_{sp}° , koju često nazivamo i produktom topljivosti.

$$K_{sp}^\circ = \pi_{eq} = \{[a(A^{a+})]^\alpha \cdot [a(B^{b-})]^\beta\}_{eq} \quad (2.7)$$

U jednadžbi (2.7) aktivitet otopljenih iona definiran je kao:

$$a(A^{a+}) = \frac{c(A^{a+}) \cdot \gamma(A^{a+})}{c^\circ} \quad a(B^{b-}) = \frac{c(B^{b-}) \cdot \gamma(B^{b-})}{c^\circ} \quad (2.8)$$

gdje je a aktivitet otopljenih iona, c množinska koncentracija iona, γ koeficijent aktiviteta, a c° standardna molarna koncentracija koja iznosi 1 mol dm^{-3} . Termodinamička konstanta ravnoteže otapanja ovisi o temperaturi i tlaku te je karakteristična za svaku sol i otapalo. Iz odnosa iznosa reakcijskog kvocijenta (π) i termodinamičke konstante ravnoteže (K_{sp}°) definiramo:

- $\pi < K_{sp}^\circ$ podzasićenu otopinu iz koje nije moguć nastanak nove faze te u kojoj se kristali čvrste faze otapaju,
- $\pi = K_{sp}^\circ$ zasićenu otopini u kojoj je otopljena tvar u ravnoteži s čvrstom fazom i

- $\pi > K_{sp}^\circ$ prezasićenu otopinu koja je nestabilna i iz koje dolazi do izdvajanja jedne ili više čvrstih faza.

Vrijeme od nastanka prezasićene otopine do pojave prve uočljive promjene, vezane uz nastanak kristala, naziva se indukcijskim vremenom. Ovisno o prezasićenosti otopine indukcijski period može varirati od nekoliko stotinki sekunde do nekoliko godina. U prezasićenoj otopini množiska koncentracija otopljenih iona veća je od ravnotežnih koncentracija otopljenih iona u zasićenoj otopini. Prezasićenost (S) definirana je kao:

$$\ln S = \frac{\Delta\mu}{RT} \quad (2.9)$$

gdje je R opća plinska konstanta, T termodinamička temperatura, a $\Delta\mu$ je razlika kemijskog potencijala otopljene tvari u prezasićenoj otopini μ_2 i kemijskog potencijala otopljene tvari u ravnoteži s kristalima u otopini μ_1 .

$$\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2 \quad (2.10)$$

Kemijski potencijal definiran je kao:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad (2.11)$$

gdje je μ° standardni kemijski potencijal otopljene tvari. Kombinacijom jednadžbi (2.9), (2.10) i (2.11) prezasićenost otopine jednaka je:

$$S = \frac{a}{a_s} \quad (2.12)$$

gdje je a aktivitet otopljene tvari u prezasićenoj otopini i a_s aktivitet otopljene tvari u ravnoteži s čvrstom fazom. Za vrlo razrijeđene otopine, posebice za slabo topljive soli, moguće je koristiti pojednostavljenje

$$S = \frac{a}{a_s} \approx \frac{c}{c_s} \quad (2.13)$$

gdje je c koncentracija otopljene tvari u prezasićenoj otopini, a c_s koncentracija otopljene tvari u ravnoteži. Vrijednost koeficijenta aktiviteta može se procijeniti primjenom Debye-Hückelove teorije. Za otopine u rasponu ionskih jakosti $0 < I_c < 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koeficijent

aktiviteta z - valentnih iona γ_z računa se na temelju modificirane Debye-Hückelove jednadžbe (Daviesova jednadžba):⁸³

$$\log \gamma_z = -A_{\text{DH}} z^2 \left[\frac{\sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}{1 + \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}} - 0,3 \cdot (I_c / \text{mol dm}^{-3}) \right] \quad (2.14)$$

gdje je A_{DH} Debye-Hückelova konstanta, z nabojni broj iona i I_c ionska jakost koja je definirana kao:⁸³

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i z_i^2) \quad (2.15)$$

gdje je z_i nabojni broj i (pozitivan za katione i negativan za anione), c_i množinska koncentracija iona i .

Prezasićenost se najčešće izražava kao:

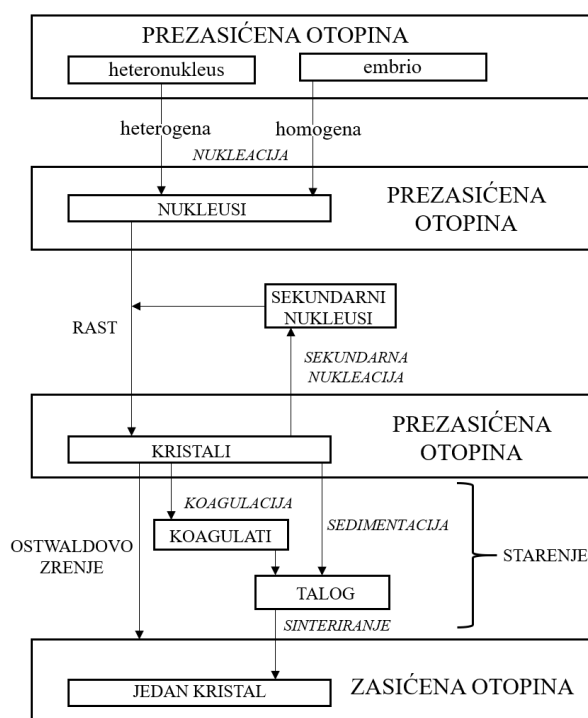
- afinitet taloženja $\Phi = RT \ln \left(\frac{\pi}{K_{\text{sp}}} \right) = \nu R T \ln \frac{a}{a_s}$
- omjer reakcijskog kvocijenta i termodinamičke konstatne ravnoteže $\frac{\pi}{K_{\text{sp}}}$
- stupanj zasićenosti $S = \frac{a}{a_s}, S = \frac{c}{c_s}$, ili $S = \left(\frac{\pi}{K_{\text{sp}}} \right)^{1/\nu}$, gdje je $\nu = \alpha + \beta$ za sol $A_\alpha B_\beta$
- apsolutna prezasićenost $a - a_s, c - c_s$
- relativna prezasićenost $\sigma = S - 1 = \frac{a - a_s}{a_s} = \frac{(c - c_s)}{c_s}$
- indeks prezasićenosti $\Omega = \frac{a(A^{a+}) \cdot a(B^{b-})}{(a(A^{a+})_{\text{eq}} \cdot a(B^{b-})_{\text{eq}})}, SI = \log \left(\frac{a(A^{a+}) \cdot a(B^{b-})}{(a(A^{a+})_{\text{eq}} \cdot a(B^{b-})_{\text{eq}})} \right)$

Odabir određene jednadžbe ovisi o svojstvima elektrolitne otopine i dostupnim podacima. Prezasićenost utječe na brzinu procesa taloženja, svojstva elektrolitne otopine i nastale čvrste faze.

2.3.1.1 Nukleacija

Tijekom nastanka čvrste faze nukleacija je prvi i energijski najzahtjevniji stupanj. Tijekom procesa nukleacije dolazi do povezivanja iona ili molekula u otopini i nastanka nukleusa. Prema

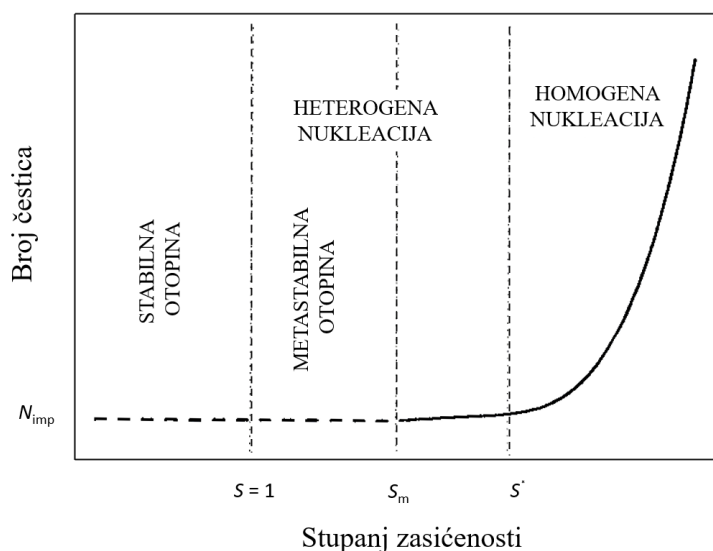
klasičnom mehanizmu nukleacije (i taloženja) nukleus je mali dio čvrste faze koji se sastoji od stotinjak atoma, iona ili molekula međusobno povezanih snažnim vezama te posjeduje sva makroskopska i termodinamička svojstva konačne čvrste faze. Pojavljivanje nukleusa u otopini teško je predvidjeti i pratiti te se iz tog razloga nukleacija prati preko broja, veličine, morfologije čestica i drugih svojstava nastale čvrste faze. Nukleusi mogu nastati homogenom ili heterogenom nukleacijom kao što je prikazano Nielsenovom shemom taloženja⁸⁴ na slici 2.13.



Slika 2.13. Nielsenova shema procesa taloženja, prema referenci 84.

Da bi došlo do nastanka nukleusa mora biti postignuta određena prezasićenost. Prezasićenost na granici metastabilne zone bitna je za heterogenu nukleaciju, a kritična prezasićenost S^* za homogenu nukleaciju (slika 2.14). Niža prezasićenost na granici metastabilne zone S_m dovoljna je za nastanak nukleusa na česticama nečistoće. U tom slučaju govorimo o heterogenoj nukleaciji. Kada je postignuta kritična prezasićenost S^* postoji dovoljan broj sudara iona / molekula uslijed čega dolazi do njihovog povezivanja i nastanka nukleusa, što je karakteristika homogene nukleacije. Broj čestica koje nastaju u otopini heterogenom nukleacijom limitiran je brojem nečistoća uz tipičan broj čestica $10^6 - 10^7 / \text{cm}^3$ otopine. Pri višim prezasićenostima uz heterogenu nukleaciju dolazi i do homogene nukleacije. Zbog veće prezasićenosti homogena

nukleacija postaje dominantan proces što se manifestira i većim brojem čestica u otopini ($10^8 - 10^{12}$ čestica / cm^3). Opisane procese nazivamo primarnom nukleacijom, dok u otopini na već nastaloj čvrstoj fazi može doći do sekundarne nukleacije, što dovodi do polidisperzne raspodjele veličina čestica.



Slika 2.14. Promjena broja čestica u ovisnosti o stupnju zasićenosti otopine. Krivulja odgovara sustavu u kojem je taloženje potaknuto česticama nečistoća N_{imp} . Naznačene su granice prezasićenosti: $S = 1$ ispod koje ne dolazi do taloženja; S_m metastabilna zona; S^* kritična prezasićenost, prema referenci 85.

2.3.1.2 Rast kristala

Tijekom procesa taloženja rast kristala uzrokuje najveće promjene u sastavu otopine, odnosno koncentracije otopljene tvari.⁸⁶ Tijekom primarne nukleacije dolazi do zanemarivog smanjenja koncentracije otopljene tvari zbog vrlo malih dimenzija nukleusa i male potrošnje konstitucijskih iona ili molekula tijekom njihovog nastanka. Također, tijekom starenja taloga dolazi do zanemarivih promjena u sastavu otopine, jer se proces odvija u uvjetima bliskim ravnoteži. Na molekulskoj razini rast kristala predočujemo kao neprekidnu nadogradnju sloja iona ili molekula povrhu drugog. Mehanizam rasta kristala može se odrediti iz usporedbe podataka dobivenih mjerenjem brzine rasta kao funkcije koncentracije otopine i teorijskim vrijednostima iz raznih modela. Brzina rasta proporcionalna je koncentraciji otopljenih iona:

$$\text{Brzina rasta} \approx \text{konstanta} \cdot \text{koncentracija iona}$$

U slučaju relativno velikih kristala brzina rasta može se izraziti kao brzina linearnog rasta neke kristalne plohe v_g . Brzinu rasta definira brzina rasta kristalne plohe u smjeru njezine okomice. Brzina rasta J , definirana kao količina istaložene tvari (u molima) u vremenu na nekoj površini može se koristiti kao mjera brzine rasta kristala. Brzina rasta povezana je s tijekom materije j prema izrazu:

$$J = \frac{j}{A} \quad (2.16)$$

i brzinom linearnog rasta:

$$v_g = V_m J = \left(\frac{V_m}{A} \right) \cdot j \quad (2.17)$$

gdje je V_m specifični molarni volumen taloga i A površina kristalne plohe. S druge strane ako se talog sastoji od velikog broja malih čestica (veličine nekoliko mikrometara) nije moguće pouzdano utvrditi njihovu dužinu. U tom slučaju brzinu linearnog rasta definiramo kao promjenu polumjera ekvivalentne kugle (volumen kristala jednak volumenu kugle) u vremenu dr/dt .

Podjela mehanizama rasta

Tijekom rasta kristala procesi u otopini se odvijaju na nekoj udaljenosti od kristala ili na granici površine kristala i otopine. Kinetika rasta kristala može biti kontrolirana prijenosom tvari u otopini ili procesima na površini kristala. Proces prijenosa tvari u otopini su miješanje reakcijskih komponenata te prijenos tvari difuzijom ili konvekcijom do površine kristala. Nakon njih dolazi do procesa na površini koji uključuju adsorpciju molekula i iona na površini, njihovu migraciju po površini, dehidrataciju ili desolvataciju, stvaranje površinskih nukleusa i ugradnju konstitucijskih iona u aktivna mjesta kristalne rešetke. S obzirom na to da govorimo o slijednim procesima najsporiji od njih određuje ključni mehanizam i ukupnu brzinu rasta kristala.⁸⁷

Rast kontroliran prijenosom tvari

Prijenos jedinica rasta (iona ili molekula) do površine kristala može biti kontroliran difuzijom ili konvekcijom. Difuzijski kontrolirana kinetika rasta kristala proizlazi iz 1. Fickovog zakona.⁸⁸ Prijenos tvari dn/dt zbiva se difuzijom iona ili molekula kroz stacionarni sloj u blizini kristalne plohe koji definira površina A okomita na os x :

$$\frac{dn}{dt} = D A \frac{dc}{dx} \quad (2.18)$$

gdje je D koeficijent difuzije, a dc/dx gradijent koncentracije tvari u smjeru osi x . Koncentracijski gradijent za slučaj kugle definiran je kao:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c - c_s}{r} \quad (2.19)$$

gdje je r polumjer kugle. Depozicijom materijala dn povećava se volumen kugle dV za dr .

$$dV = 4 r^2 \pi dr = V_m dn \quad (2.20)$$

Za sferičnu česticu površine $A = 4 r^2 \pi$ iz jednadžbe (2.18), (2.19) i (2.20) proizlazi da je brzina rasta kontrolirana difuzijom proporcionalna apsolutnoj prezasićenosti i obrnuto proporcionalna veličini čestice

$$\frac{dr}{dt} = D V_m \frac{(c - c_s)}{r} \quad (2.21)$$

Iz jednadžbe (2.21) vidljivo je da veći kristali rastu sporije od manjih kristala. U sustavu u kojem je rast kristala kontroliran difuzijom polidisperzna raspodjela veličine kristala postaje uniformnija, upravo zbog bržeg rasta manjih kristala.⁸⁹ Jednadžba (2.21) vrijedi za sustave u kojima se koncentracija otopljene tvari c i topljivosti c_s mogu opisati jednim parametrom (jednomolekularne tvari). Difuzijski kontroliran rast može se jednostavno testirati promjenom intenziteta miješanja. Naime, ako se pri istoj prezasićenosti brzina linearnog rasta kristala mijenja, možemo tvrditi da je riječ o difuzijski kontroliranom mehanizmu. Dodatna potvrda je računanje brzine rasta kristala na temelju jednadžbe (2.19) i usporedba s eksperimentalnim vrijednostima gdje ulogu igra promjena veličine čestica u istim uvjetima. Uočeno je da povećanje brzine rasta ovisi o veličini čestica i o jačini miješanja otopine. Konvekcija počinje značajno utjecati na difuzijski kontroliranu brzinu rasta⁹⁰ kod veličine čestica, r_{CD} :

$$r_{CD} = \left(\frac{9 D \eta}{2 a |\Delta\rho|} \right)^{1/3} \cdot \quad (2.22)$$

Za suspenziju u stanju mirovanja ili umjereno miješanu suspenziju, $a = g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$ je gravitacijsko ubrzanje, η dinamički viskozitet i $\Delta\rho = \rho_0 - \rho$ je razlika u gustoći otopine i gustoći

čestica. Oko kristala postoji nepokretni sloj otopine δ . Miješanje ima utjecaj na brzinu rasta zbog stanjenja nepokretnog sloja što omogućuje brži prijenos iona.

Rast kontroliran procesima na površini

Tijekom rasta kristala dominantnu ulogu mogu imati jedan ili istovremeno nekoliko procesa koji se zbivaju na površini kristala:^{90,91}

- adsorpcija molekula / iona,
- dehidratacija ili desolvatacija molekula / iona,
- difuzija molekula / iona na površini ili bridu kristala
- stvaranje dvodimenzijских nukleusa i
- ugradnja konstituirajućih jedinica (molekula ili iona) u aktivna mjesta rasta.

Svaki od njih može određivati brzinu rasta kristala s obzirom na to da se radi o slijednim procesima. Adsorpcija i ugradnja konstitucijskih jedinica u kristalnu rešetku najčešće su mehanizmi koji određuju brzinu rasta kristala kada je rast kontroliran procesima na površini⁹².

Mehanizam rasta kristala kontroliran adsorpcijom iona na površinu kristala pretpostavlja njihovu djelomičnu ili potpunu dehidrataciju / desolvataciju te prolazak kroz hidratacijski / solvatacijski sloj oko kristala.⁹¹ Brzina linearnog rasta za slučaj ovog kontroliranog mehanizma rasta definirana je kao:

$$v_g = V_m d v_{ad} c_s (S - 1) = k_1 (S - 1) \quad (2.23)$$

gdje je d promjer molekule / iona, a v_{ad} frekvencijski skok molekule / iona. Brzinu adsorpcije mogu određivati proces dehidratacije / desolvatacije ili prolazak molekula ili iona kroz hidratacijski / solvatacijski sloj oko kristala. Može se pretpostaviti da je koncentracija iona neposredno pored površine kristala jednaka koncentraciji iona u otopini, c , te da se prijenos iona odvija skokovima kroz sloj debljine d (duljina skoka približno je jednaka promjeru molekule vode, $d = 0,3$ nm).

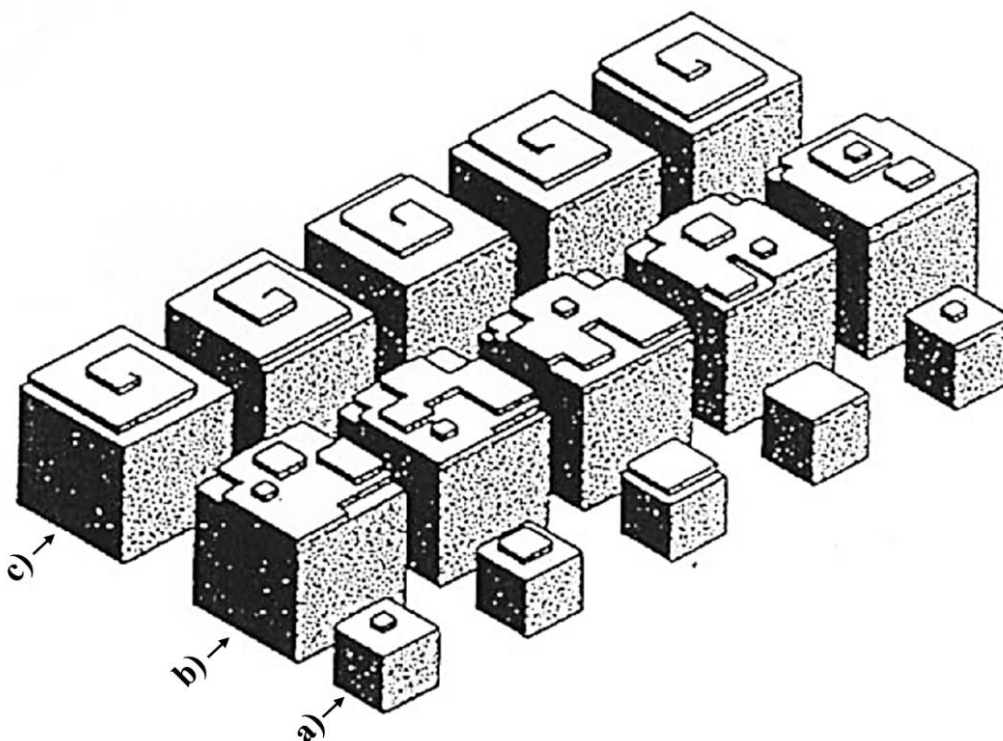
Mehanizam nastajanja dvodimenzijских nukleusa uključuje migraciju iona ili molekula adsorbiranih na površini, njihovo nasumično sudaranje i stvaranje površinskih nukleusa. Nastali nukleusi rastu te stvaraju novu plohu. Broj nukleusa na površini kristala ovisi o prezasićenosti i veličini kristala. Pri relativno niskoj prezasićenosti i kristalima manjim od $0,1 \mu\text{m}$ stvaranje površinskih nukleusa može biti proces koji određuje brzinu rasta kristala. Brzina rasta kristala

ovisi o brzini površinske nukleacije i rasta dvodimenzijских površinskih nukleusa. Kada je dvodimenzijски rast površinskih nukleusa brži od stvaranja novih nukleusa (slika 2.15a) govorimo o mehanizmu mononuklearnog sloja (slika 2.15a) u kojem je brzina linearnog rasta proporcionalna raspoloživoj površini A , brzini površinske nukleacije J' i debljini sloja d :

$$v_g = A D J' = A d (D_s/d^4) \exp(-\Delta G'^*/k_B T) = (6 r^2 D_s/d^3) \exp\left(-\frac{\beta' \sigma^2 v^{4/3}}{(k_B T)^2 v \ln S}\right) \quad (2.24)$$

gdje je D_s koeficijent difuzije na površini, $\Delta G'^*$ Gibbsova energija stvaranja kritičnog nukleusa, k_B Boltzmannova konstanta, β' geometrijski faktor koji ovisi o površini i promjeru površinskog nukleusa, σ napetost površine i v broj iona u molekuli. Površina za kocku brida r iznosi $A = 6 r^2$ te se pretpostavlja da tijekom rasta kristali zadržavaju svoj oblik. Brzina rasta ovisi o veličini površine kristala i duljine brida kristala. Uz pretpostavku da se tijekom početka taloženja koncentracija otopine značajno ne mijenja (kristali manji od $0,1 \mu\text{m}$), jednadžba (2.24) može se prikazati u obliku:

$$\frac{dr}{dt} = \text{konstanta} \cdot r^2 \quad (2.25)$$



Slika 2.15. Shematski prikaz rasta kristala: a) mehanizam mononuklearnog sloja; b) mehanizam polinuklearnog sloja; c) mehanizam stvaranja neprekinute vijčane plohe⁸⁸.

Ako u sustavu povećamo prezasićenost i veličinu kristala povećava se i vjerojatnost istovremenog postojanja više nukleusa na površini. Rastom nukleusa dolazi do njihovog urastanja i nastanka novog sloja koji je pravilan kao i prethodni (slika 2.15b). U tom slučaju govorimo o mehanizmu rasta polinuklearnog sloja u kojem nema ovisnosti o veličini kristala budući da je površina cijelo vrijeme prekrivena većim brojem nukleusa. Brzina linearnog rasta za rast kristala iz elektrolitnih otopina⁹¹ dana je izrazom:

$$v_g = k_e S^{7/6} (S - 1)^{2/3} (\ln S)^{1/6} \exp\left(\frac{-K_e}{\ln S}\right) \quad (2.26)$$

gdje je:

$$k_e = 2 d v_{in} (K_{ad} c_s V_m)^{3/4} \exp\left(\frac{-\gamma}{k_B T}\right). \quad (2.27)$$

U gornjem izrazu v_{in} je frekvencija ugradnje iona, γ površinska energija brida te

$$K_e = \frac{\pi \gamma^2}{3 k_B^2 T}. \quad (2.28)$$

Preeksponencijski faktor, $F(S) = S^{7/6} (S - 1)^{2/3} (\ln S)^{1/6}$, moguće je za male vrijednosti S aproksimirati s $F(S) \approx S^{7/6} (S - 1)^{5/6}$, a za velike vrijednosti s $S^{11/6}$. Brzinu rasta kontroliranu površinskom nukleacijom, za uže područje prezasićenosti, moguće je približno prikazati kao:

$$v_g = k_g (S - 1)^n \quad (2.29)$$

gdje je n kinetički red reakcije rasta kristala koji može imati bilo koju pozitivnu vrijednost ovisno o prezasićenosti, fizičkim svojstvima čvrste faze i o načinu izražavanja prezasićenosti.⁸⁵

U realnim sustavima stvaranje površinskih nukleusa nije moguće pri izuzetno niskim vrijednostima prezasićenosti $S - 1 \leq 0,01$, no primijećeno je da i takvi kristali rastu. Rast kristala u takvim uvjetima možemo objasniti činjenicom da realni kristali nisu savršeni te da obično posjeduju pogreške u strukturi, tzv. dislokacije. Vijčana dislokacija najčešći je oblik dislokacije koja omogućuje rast kristala mehanizmom stvaranja neprekinute vijčane plohe (slika 2.15c).⁸⁸ Površina kristala s vijčanom plohom (slika 2.16) karakterizirana je visinom plohe, d , prosječnom udaljenosti između aktivnih mjesta rasta, x_0 , i udaljenosti između dvije susjedne plohe, y_0 :

$$x_0 = d S^{1/2} \exp\left(\frac{\gamma}{k_B T}\right) \quad (2.30)$$

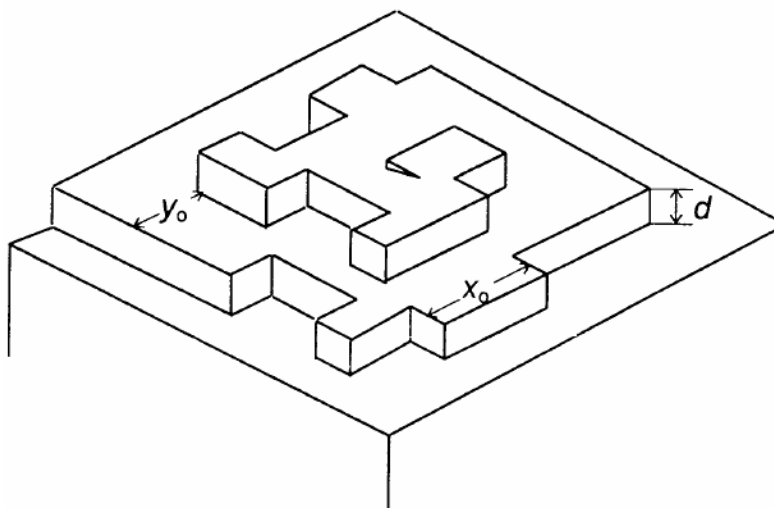
$$y_0 = \frac{19 d \gamma}{k_B T \ln S} \quad (2.31)$$

Za elektrolite koji talože iz vodenih otopina pomoću jednadžbi (2.30) i (2.31) i tipičnih vrijednosti slobodnih energija brida γ utvrđeno je da je udaljenost između aktivnih mjesta rasta, pri niskim prezasićenostima, manja od udaljenosti susjednih ploha ($x_0 < y_0$ za $1 < S < 1,6$). Površinsku koncentraciju aktivnih mjesta možemo definirati kao:

$$\frac{1}{x_0 y_0} = \frac{S^{1/2} \ln S}{19 d^2 (\gamma/k_B T) \exp(\gamma/k_B T)}. \quad (2.32)$$

Pri višim relativnim prezasićenostima, do $S = 10$, $S^{1/2} \ln S$ može se aproksimirati s $(S - 1)$ pa je površinska koncentracija aktivnih mjesta:

$$\frac{1}{x_0 y_0} \approx \frac{S - 1}{19 d^2 (\gamma/k_B T) \exp(\gamma/k_B T)} \quad (2.33)$$



Slika 2.16. Površina kristala s vijčanom plohom: d - visina plohe, x_0 - prosječna udaljenost između aktivnih mjesta rasta, i y_0 - udaljenost između dvije susjedne plohe⁸⁵.

Analizom kinetika rasta kristala s vijčanom dislokacijom u širokom području prezasićenosti nađena je parbolička zakonitost. Kod vrlo niske prezasićenosti adsorpcija i ugradnja konstitucijskih jedinica je relativno brza iz čega se može zaključiti da difuzija na površini kristala kontrolira brzinu rasta. Brzina linearnog rasta kristalne plohe proporcionalna je brzini lateralnog rasta plohe (adsorpcija duž stuba) pri prezasićenosti $S < 1,6$ i $x_0 < y_0$. brzina lateralnog rasta proporcionalna je $S - 1$ (jednadžba 2.33) i gustoći stuba y_0^{-1} (jednadžba 2.31) iz čega slijedi:

$$v_g \sim k_2(S - 1)\ln S \quad (2.34)$$

za $S \approx 1$, slijedi da je $\ln S \approx (S - 1)$ iz čega je dobivena parbolička zakonitost:

$$v_g \sim k_2(S - 1)^2 \quad (2.35)$$

gdje je k_2 konstanta brzine rasta kristala. Parbolička zakonitost rasta kristala uočena je i pri daleko višim prezasićenostima najvjerojatnije zbog toga što je osnovni proces koji određuje brzinu rasta ugradnja u aktivna mjesta rasta. U takvom slučaju brzina ovisi o difuziji iona do aktivnih mjesta i gustoće istih na površini kristala te brzinu rasta definiramo preko izraza:

$$v_g \sim k_2(x_0 y_0)^{-1} j \sim k_2 S^{1/2} (S - 1) \ln S \quad (2.36)$$

U intervalu $1 < S < 30$ izraz se može pojednostavniti te je brzina rasta proporcionalna s $(S - 1)^2$. Parbolička konstanta k_2 definirana je nizom teorijskih parametara te se njenim uvođenjem u jednadžbu 2.36 dobiva:⁹³

$$v_g = \frac{2 v_{in} d^3 K_{ad} V_m c_s (S - 1)}{x_0 y_0} \approx \frac{0,1 v_{in} d K_{ad} V_m c_s}{(\gamma/k_B T) \exp(\gamma/k_B T)} (S - 1)^2 \quad (2.37)$$

Tijekom rasta kristala moguća je promjena mehanizma koji kontrolira brzinu rasta. Kod mononuklearnog mehanizma i difuzijski kontroliranog rasta nakon postizanja određene veličine kristala može neki drugi mehanizam postati odgovoran za brzinu rasta kristala. Moguće je istovremeno postojanje rasta na vijčanim dislokacijama i rasta kontroliranog površinskom nukleacijom. Kada se dva procesa rasta odvijaju istovremeno njihove brzine se zbrajaju.

2.3.1.3 Otapanje kristala

Otapanje i rast kristala u elektrolitnim otopinama, u vidu elementarnih mehanizama, načelno su vrlo slični procesi koji se zbivaju u suprotnim smjerovima. Iz tog razloga se otapanje kristala može definirati kao taloženje pri prezasićenostima $S < 1$. U slučaju otapanja, zbog otapalu lako dostupnih konstitucijskih jedinica na bridovima i uglovima kristala, nema potrebe za procese rasta nukleacijom na površini ili rastu vijčane plohe. Pri sličnim relativnim podzasićenostima i prezasićenostima otapanje je često kontrolirano procesima difuzije, a rast kristala procesima na površini.⁸⁵

Brzina otapanja opisuje se jednadžbama kao i rast kristala (jednadžbe 2.21, 2.26 i 2.37) uz korekciju u izražavanju prezasićenosti. Tako se parabolčki rast izražen jednadžbom $(S - 1)^2$ izražava kao $(1 - S)^2$ dok se u slučaju difuzijskog rasta izraženog preko $(c - c_s)$ otapanje izražava kao $(c_s - c)$. Otapanje se može opisati i Noyes-Withneyovom jednadžbom kao $\frac{dc}{dt} = k(c_s - c)$, gdje je k konstanta otapanja.^{94,95}

2.3.1.4 Starenje taloga

Čvrsta faza nastala taloženjem u kontaktu s matičnicom podliježe nizu fizičko-kemijskih promjena u uvjetima bliskim ravnoteži. Najvažniji procesi koji se u suspenziji odvijaju su:

- transformacija metastabilne čvrste faze u stabilnu modifikaciju,
- flokulacija (agregacija, koagulacija, aglomeracija) i
- rast većih kristala na račun manjih (Ostwaldovo zrenje).

Nabrojani procesi dovode do smanjenja ukupne Gibbsove energije i uspostave ravnoteže sustava.

Moguća su dva načina transformacije, odnosno prijelaza iz jedne faze u drugu:⁸⁵

- u čvrstoj fazi (unutarnje preuređenje strukture)
- u otopini (otapanje nestabilne faze i istovremena nukleacija i rast stabilne faze).

Tijekom taloženja iz prezasićenih otopina prvo nastaje najnestabilnija čvrsta faza. Transformacija započinje uspostavom ravnoteže nestabilne faze s otopinom. U otopini se nalaze i kristali stabilne faze te njihovim rastom otopina postaje podzasićena u odnosu na nestabilnu fazu te se ona otapa. U otopini se istovremeno zbivaju procesi otapanja nestabilne faze i rasta stabilne faze sve dok se ne uspostavi ravnoteža između stabilne faze i otopine⁹⁶.

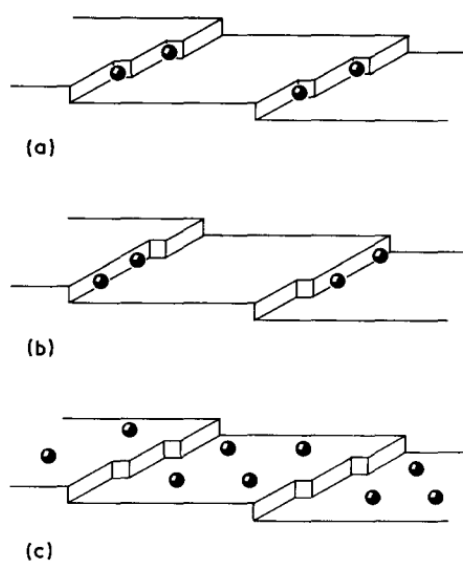
Manje stabilna faza (topljivija faza) koja posjeduje manju površinsku napetost, σ , pri određenoj prezasićenosti tvori manji kritični nukleus, r^* , koji se stabilizira rastom (Gibbs – Thompsonova jednadžba):⁹⁷

$$r^* = \frac{\sigma V_m}{k_B T v \ln S} \quad (2.38)$$

2.3.2 Utjecaj nečistoća na rast kristala

Ioni i molekule u otopini koji nisu konstitutivne jedinice čvrste faze nazivamo nečistoćama. U svim sustavima prirodne nečistoće postoje, no namjerno dodani ioni ili molekule u sustav nazivaju se aditivima. Nečistoće mogu značajno utjecati na kinetiku taloženja, kemijski sastav, veličinu i oblik čestica te druga svojstva čvrste faze. Nečistoće mogu djelovati na dva načina: adsorpcijom ili ugradnjom u čvrstu fazu. Adsorpcijom se nečistoće vežu na specifična mjesta kristalnih ploha čime usporavaju rast i mijenjaju oblik kristala.⁹⁸ Aditivi se na površini kristala mogu adsorbirati (slika 2.17) na:⁹⁷

- Aktivna mjesta
- Stube
- Kristalne plohe – terase



Slika 2.17. Shematski prikaz mogućih mjesta adsorpcije aditiva na kristalnoj površini: a) aktivna mjesta; b) stube; c) kristalne plohe – terase, prema referenci 99.

Vrlo često dolazi do vezanja nečistoća na neku plohu te se njen rast zaustavlja dok ostale plohe nastavljaju rasti. Ugradnjom nečistoća u kristalnu strukturu čvrste faze dolazi do zamjene konstitucijskih iona i nastanka pogrešaka u strukturi i smanjenje ukupne brzine rasta kristala.^{100,101} Anorganski ioni i metalni kompleksi se pretežno ugrađuju u strukturu i efektivni su pri koncentracijama višim od 10^{-5} mol dm⁻³, dok se adsorpcijom molekula (organske molekule, polielektroliti i polimeri) stvaraju veze između funkcionalnih skupina / liganda i iona na površini kristala.

Uz prisustvo nečistoća koje se adsorbiraju na površinu kristala brzina rasta stube na kristalnoj plohi u sustavu s aditivom, v , dana je izrazom kojeg su predložili Davey i Mullin:⁹⁹

$$v = v_0 (1 - \theta_{eq}) \quad (2.39)$$

gdje je v_0 brzina rasta stube na kristalnoj plohi u sustavu bez aditiva, a θ_{eq} udio mjesta na površini kristala prekriven adsorbiranim nečistoćama. Relativna brzina rasta postaje nula (potpuni prestanak rasta kristala) kada je postignuta potpuna prekrivenost aktivnih mjesta dostupnih za adsorpciju aditiva na površini kristala, $\theta_{eq} = 1$:

$$\frac{v}{v_0} = (1 - \theta_{eq}) \quad (2.40)$$

Međutim, potpuna prekrivenost ($\theta_{eq} = 1$) površine s nečistoćama nije uvijek potrebna kako bi se zaustavio rast kristala. Mjesta dostupna za adsorpciju ovise o kombinaciji aditiva i kristala koji raste. Kada je broj aktivnih mjesta adsorpcije limitiran, udaljenost između adsorbiranih molekula je velika čak i pri $\theta_{eq} = 1$ (potpuna prekrivenost). U ovakvom slučaju nečistoće će usporiti rast kristala, no neće u potpunosti zaustaviti napredak širenja rastuće stube, već će stuba nastaviti rasti između nečistoća.¹⁰² Mogućnost nečistoća da inhibiraju rast kristala ovisi o obliku, veličini i orijentaciji molekula nečistoća (stereokemijski efekt). Djelotvornost nečistoće u inhibiciji rasta kristala može se odrediti na temelju adsorpcijskog faktora, θ_{eq} i faktora djelotvornosti aditiva, α .

2.1.1.1 Model Kubote i Mullina

Prema modelu Kubote i Mullina smanjenje brzine rasta kristala uz dodatak aditiva ovisi o prekrivenosti aktivnih mjesta i djelotvornosti aditiva. O mehanizmu adsorpcije ovisi hoće li

rezultat djelovanja aditiva na rast kristala biti manje ili više izražen. Model Kubote i Mullina opisan je jednadžbom:

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \alpha \theta_{eq} \quad (2.41)$$

gdje je α faktor djelotvornosti aditiva. Površinska prekrivenost θ_{eq} može se opisati Langmuirovom adsorpcijskom izotermom:

$$\theta_{eq} = \frac{K_{ad}c_{ad}}{1 + K_{ad}c_{ad}} \quad (2.42)$$

gdje je K_{ad} Langmuirova konstanta ravnoteže adsorpcije i c_{ad} koncentracija aditiva u otopini. Iz jednadžbi (2.41) i (2.42) proizlazi:

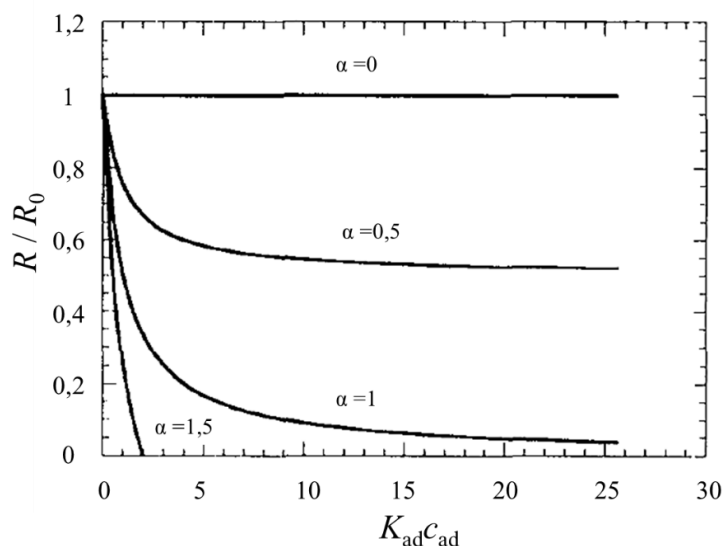
$$\frac{v}{v_0} = 1 - \alpha \frac{K_{ad}c_{ad}}{1 + K_{ad}c_{ad}} \quad (2.43)$$

Ovisno o udaljenosti između adsorbiranih molekula na površini kristala, u odnosu na promjer kritičnog površinskog nukleusa, napredovanje rasta stuba kristala može biti zaustavljeno ili usporeno. U slučaju kada je udaljenost između adsorbiranih molekula aditiva manja od promjera kritičnog površinskog nukleusa širenje stuba je zaustavljeno (potpuna inhibicija rasta). Kada je udaljenost između adsorbiranih molekula veća od promjera kritičnog površinskog nukleusa rast kristala je usporen te tada dolazi do obavijanja molekula aditiva rastućom stubom kristala što može uzrokovati i promjenu morfologije kristala.^{103,104} Relativna brzina rasta stuba na kristalnoj plohi v / v_0 može se zamijeniti relativnom brzinom rasta kristala R / R_0 ako vrijedi pretpostavka da je brzina rasta kristala proporcionalna brzini rasta stuba:

$$\frac{R}{R_0} = 1 - \alpha \frac{K_{ad}c_{ad}}{1 + K_{ad}c_{ad}} \quad (2.44)$$

Na slici 2.18 prikazana je ovisnost relativne brzine rasta stuba na kristalnoj plohi (R / R_0) o bezdimenzijskoj koncentraciji aditiva $K_{ad}c_{ad}$ za različite vrijednosti α . U slučajevima kad je $\alpha > 1$, R / R_0 postiže vrijednost 0 pri $\theta_{eq} < 1$ (nepotpuna prekrivenost) može se očekivati potpuna inhibicija rasta već pri vrlo niskim koncentracijama adsorbiranih molekula (jaka i ireverzibilna adsorpcija).^{97,104} U slučajevima kad je $\alpha = 1$, R / R_0 se asimptotski približava nuli ($R / R_0 = 0$, za $\theta_{eq} = 1$, potpuna prekrivenost). Kada je $\alpha = 0$, $R / R_0 = 1$ relativna brzina rasta kristala ne

ovisi o koncentraciji aditiva i inhibicija nije izražena. Kada je $\alpha < 1$, relativna brzina rasta kristala ne postiže vrijednost 0, čak niti kad je $\theta_{\text{eq}} = 1$. Pri takvim uvjetima, rast kristala je inhibiran, ali neće biti potpuno zaustavljen čak niti pri visokim koncentracijama aditiva.



Slika 2.18. Ovisnost relativne brzine rasta R / R_0 o bezdimenzijskoj koncentraciji aditiva $K_{\text{ad}}c_{\text{ad}}$ za različite vrijednosti faktora djelotvornosti aditiva α ¹⁰⁴.

Djelotvornost aditiva (α) pri konstantnoj temperaturi i prezasićenosti može se izraziti kao funkcija polumjera kritičnog površinskog nukleusa r_{2D}^* i prosječne udaljenosti L između aktivnih mjesta adsorpcije^{97,103–105}:

$$\alpha = \frac{r_{2D}^*}{L}. \quad (2.45)$$

Prosječna udaljenost između aktivnih mjesta adsorpcije povezana je s adsorpcijskom karakteristikom adsorbata i specifična je za neki određeni aditiv i svojstva površine tog određenog kristala (čvrste faze) te ne ovisi o koncentraciji aditiva. Odnos veličine kritičnog nukleusa i prezasićenosti otopine izveden je iz Gibbs – Thomsonove jednadžbe (2.38), uz prilagodbu za dvodimenzijski nukleus:

$$r_{2D}^* = \frac{\gamma a^2}{k_B T \nu \ln S} \quad (2.46)$$

gdje je γ površinska energija bridova stube, a je prosječna veličina konstitucijskih iona kristala i ν broj iona u jediničnoj formuli rastućeg kristala. Iz gore navedenog proizlazi da je relativna brzina rasta kristala kao funkcija prezasićenosti i dodatka aditiva prikazana izrazom:

$$\frac{R}{R_0} = 1 - \frac{\gamma a^2}{k_B T \nu L \ln S} \left(\frac{Kc}{1 + Kc} \right) \quad (2.47)$$

Za eksperimentalnu vrijednost prezasićenosti, ispod koje kristali ne rastu $R = 0$, kritična prezasićenost (S^*), dana je izrazom:

$$\ln S^* = \frac{\gamma a^2}{k_B T \nu L} \left(\frac{Kc}{1 + Kc} \right) \quad (2.48)$$

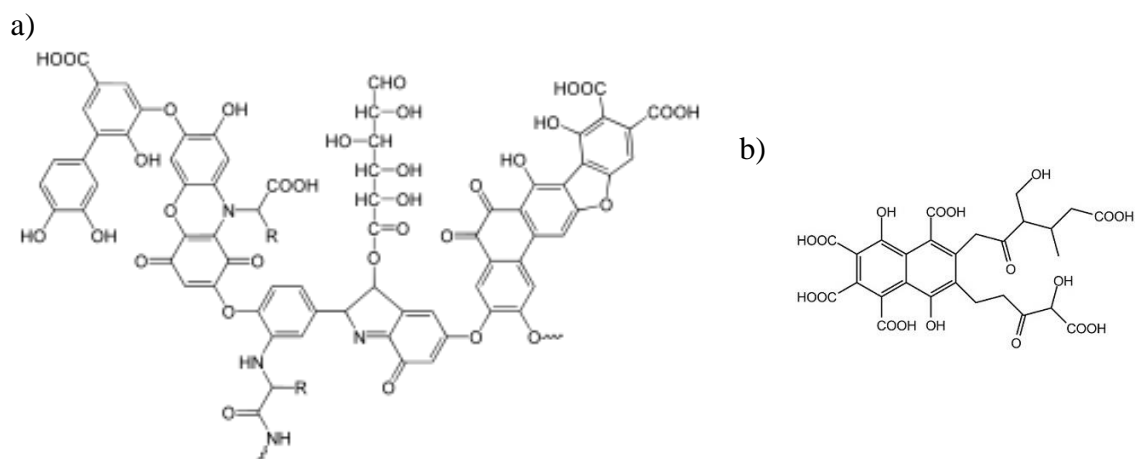
Sukladno, brzina rasta uz dodatak aditiva, iskazana kao funkcija kritične prezasićenosti u slučaju spiralnog rasta (jednadžba 2.34) definirana je kao:

$$R = k(S - 1)(\ln S - \ln S^*) \quad (2.49)$$

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Materijali

U svrhu priprave umjetne krške vode korištene su kemikalije natrijev karbonat (Na_2CO_3 , Sigma), kalijev klorid (KCl, Kemika), kalcijev karbonat (CaCO_3 , Alkaloid Skopje), magnezijev karbonat (MgCO_3 , Ventron), natrijev sulfat (Na_2SO_4 , Kemika) i natrijev klorid (NaCl, Alfa Aesar). U pripremi kristalnog sjemena različitih polimorfa kalcijeva karbonata korištene su i kemikalije kalcijev klorid (CaCl_2 , Sigma), litijev klorid (LiCl, Sigma) i magnezijev klorid (MgCl_2 , Alfa Aesar). Kao aditivi u pokusima s umjetnom krškom vodom korišteni su natrijev polifosfat [$(\text{NaPO}_3)_n$, Emplura, $2548.97 \text{ g mol}^{-1}$], kalijev dihidrogenfosfat (KH_2PO_4 , Sigma), huminska (Sigma, 4100 g mol^{-1} prema referenci^{106,107}) i fulvinska kiselina (IHSS, 2310 g mol^{-1} prema referenci^{106,107}) (slika 3.1). Za pripremu otopina korištena je deionizirana voda provodnosti manje od $0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$. Korištene kemikalije bile su analitičke čistoće, osim huminske i fulvinske kiseline čija čistoća nije navedena.



Slika 3.1. Primjer struktura molekula koje mogu graditi huminske a) i fulvinske kiseline b).

3.2 Eksperimentalne metode

Niz fizičko-kemijskih metoda korišten je za kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzoraka i dobivenih podataka. Analiza parametara krške vode na odabranim vodotokovima Nacionalnog parka Plitvička jezera odrađena je korištenjem prijenosnog multipotencijometra (*HI9829 Multiparameter pH/ISE/EC/DO/Turbidity, Hanna instruments*). Multipotencijometar je bio opremljen elektrodom za pH i oksido-redukcijski potencijal (*HI7609829-1 pH/ORP, Hanna instruments*), otopljeni kisik (*HI7609829-2 DO, Hanna instruments*) te za električnu vodljivost i mutnoću vode (*HI7609829-4 EC/Turbidity, Hanna instruments*).

Napredovanje reakcije taloženja u modelnim laboratorijskim sustavima praćeno je potenciometrijski, mjerenjem promjene pH sustava u vremenu pomoću kombinirane staklene/kalomel elektrode (*GK 2401C*) povezane s digitalnim pH-metrom (*PHM 290, Radiometer*).

Kemijska analiza uzoraka provedena je ionskom kromatografijom na *Dionex, IC-1000* i *IC-1100* kromatografima. Udio organske tvari u prikupljenim uzorcima vode i sedre s Plitvičkih jezera određen je pomoću *Vario TOC* analizatora, *Elementar*. Udio ugrađene HA i FA u eksperimentalno pripravljene uzorke kalcijeva karbonata određen je korištenjem UV-VIS spektroskopije (*Lambda 25 UV-VIS* spektrometar, *PerkinElmer*).

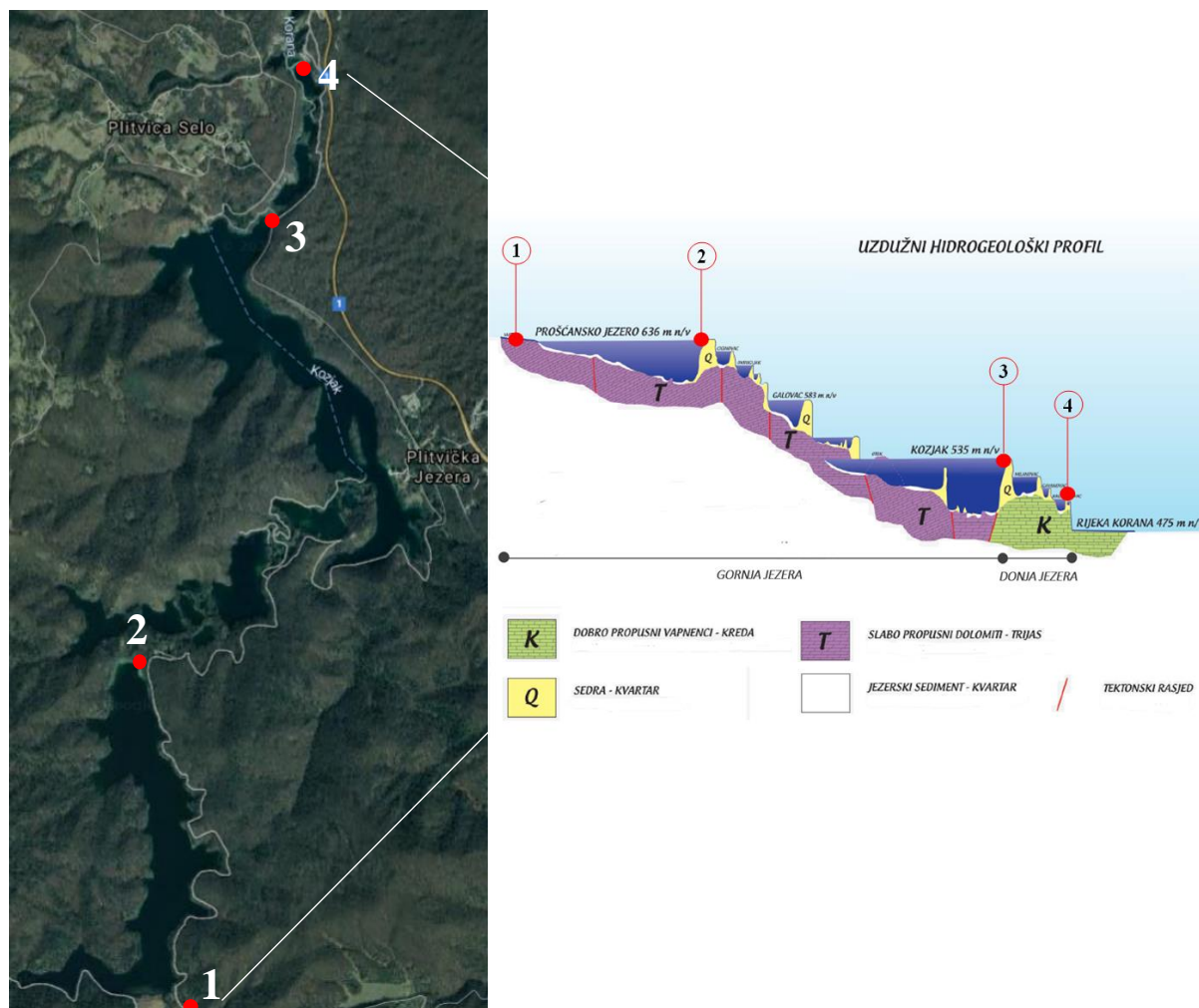
Rendgenska difrakcijska analiza na praškastom uzorku (PXRD) provedena je u mjernom području $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ uz korak $2\theta = 0,05^\circ$ i brzinu mjerenja 2 s po koraku. Korišteno je Cu K α zračenje (40 mA, 40 kV) na instrumentu *Philips X'Celerator diffractometer, Philips*. Dobiveni difraktogrami analizirani su pomoću X'Pert High Score Plus (*PANalytical*) softvera i Rietveld programom *Quanto*¹⁰⁸ za kvantitativnu faznu analizu smjesa tvari. Za analizu je korištena baza podataka *International Center for Diffraction Data* (ICDD Powder Diffraction File), *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Pomoću *Quanto* softvera određena je dimenzija kristalne rešetke te distorzija izazvana dodatkom specifičnog aditiva. Maseni udio polimorfa određen je prema PDF podacima ICDD 01-071-3699 za kalcit, ICDD 01-074-1867 za vaterit i ICDD 01-071-2396 za aragonit. Sastav čvrste faze potvrđen je i infracrvenom spektroskopijom (*Tensor II spectrometer, Bruker*) korištenjem prigušene totalne refleksije (ATR) u rasponu od 400 do 4000 cm⁻¹ pri rezoluciji 4 cm⁻¹ i 16 skenova po mjerenju. ATR modul bio je opremljen dijamantnim kristalom.

Morfološke karakteristike kristala određene su pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) bez naparavanja uzorka, uz njihovo fiksiranje na ugljičnoj traci, korištenjem *JEOL JSM-7000F*, *JEOL* i *Phenom model G2*, *Phenom-World BV* mikroskopa, u nisko voltažnom modu rada.

Specifična površina uzoraka određena je Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) metodom na uređaju *Gemini 2360*, *Micromeritics* uz dušik kao apsorbirajuće sredstvo, a mjerenje je provedeno u tekućem dušiku. Raspodjela i veličina čestica dobivenih uzoraka određena je korištenjem *Image J* softvera za analizu SEM mikrograf na minimalno 200 pojedinačnih kristala, uzorci su dodatno analizirani elektroničkim uređajem za brojanje čestica (*Coulter Counter Multi-Sizer II*, *Coulter*).

3.3 Terenski rad

Analiza terenskih parametara krške vode i uzorkovanje krške vode i sedre odrađeno je na odabranim vodotokovima Nacionalnog parka Plitvička jezera. Lokacije za uzorkovanje krške vode i sedre (slika 3.2) odabrane su kako bi se istražio cijeli sustav jezera.



Slika 3.2. Karta i hidrogeološki presjek Plitvička jezera s označenim lokacijama za uzorkovanje i analizu krške vode i uzoraka sedre sa staklenih pločica: 1) rijeka Matica, 2) jezero Prošće na Labudovcu, 3) jezero Kozjak na mostovima i 4) izlazna sedrena barijera na jezeru Kaluđerovac – Novakovića brod. *T* – dolomitna podloga, *K* – vapnenačka podloga, *Q* – sedra, prema referenci 1.

Analizirani su uzorci s glavnog pritoka rijeke Matice ($44^{\circ}51' 01,3''$ N $15^{\circ}36' 14,2''$ E) koja doprinosi najvećom količinom vode koja ulazi u sustav jezera. Ostale lokacije su odabrane kako bi se istražio sustav Gornjih i Donjih jezera. U sklopu Gornjih jezera uzorkovanje i analiza provedena je na izlazu jezera Prošće ($44^{\circ}52' 13,3''$ N $15^{\circ}35' 53,1''$ E) i izlazu jezera Kozjak ($44^{\circ}53' 40,1''$ N $15^{\circ}36' 28,8''$ E), dok je u sklopu Donjih jezera uzorkovanje i analiza provedena

na sedrenoj barijeri Kaluđerovac prije jezera Novakovića brod (44°54'08,7" N 15°36'33,7" E). Analiza krške vode provedena je također i na lokaciji prije slapa (Burget) i ispod slapa (jezero Kozjak), kako bi se zabilježila promjena fizičko-kemijskih parametara uslijed taloženja sedre na samom slapu te isplinjavanja CO₂ uslijed prskanja vode.

Za analizu parametara krške vode sonda multipotencijometra je u potpunosti uranjana u vodu te je pokrenuto mjerenje parametara (temperatura, pH) u trajanju od 5 minuta (vrijeme potrebno za stabilizaciju mjerenja). Svaki terenski rad je uključivao više mjerenja u krugu od 1 m za svaku odabranu lokaciju.

Za uzorkovanje krške vode korištene su staklene boce s poklopcima ($V = 500$ mL). Tijekom uzorkovanja cijela boca je bila uronjena u vodu, napunjena te zatvorena tako da u samoj posudi nije bilo zaostalog zraka. Po dolasku s terena u laboratoriju uzorci vode su profiltrirani kroz membranski filter pora 0,22 μm . Dio profiltriranog uzorka korišten je za određivanje alkaliniteta kako bi se odredila koncentracija karbonatnih iona dok je dio vode analiziran na ionskom kromatografu za određivanje ionskog sastava krške vode (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻). Ostatak profiltriranog uzorka analiziran je na analizatoru ukupnog organskog ugljika (TOC) te je mjerenjem dobiven podatak o otopljenom organskom ugljiku (DOC).

Za određivanje alkaliniteta korišteno je 100 mL krške vode u koju je dodano 3 kapi indikatora metil-oranža te je otopina titrirana s klorovodičnom kiselinom [$c(\text{HCl}) = 0,01$ mol dm⁻³] do promjene boje indikatora iz narančaste u roskastu. Dodatno, titracija s klorovodičnom kiselinom provedena je i potenciometrijskom titracijom, uz praćenje promjene do pH = 3,5 te je dobivena vrlo slična vrijednost alkaliniteta.

Za određivanje otopljenog organskog ugljika uzet je alikvot od 10 mL krške vode u koju je dodano 500 μL klorovodične kiseline [$c(\text{HCl}) = 1$ mol dm⁻³]. Tako pripremljen uzorak na instrumentu je propuhivan sintetskim zrakom (80 % N₂ i 20 % O₂) kako bi se uklonio sav anorganski ugljik (karbonatni i hidrogenkarbonatni ioni). Mjerenje se provodilo injektiranjem 800 μL pripremljenog uzorka u instrument zagrijan na 850 °C.

Na odabrane lokacije Plitvičkog sliva (slika 3.2) u vodu su postavljeni držači s prethodno izvaganim staklenim mikroskopskim staklima (predmetnicama). Tijekom izlaska na teren uzeta su dva mikroskopska stakla koja su po povratku u laboratoriju sušena na 50 °C tijekom noći. Potom su mikroskopska stakla s uzorkom vagana kako bi se odredila masa

istaloženog materijala. Istaloženi materijal analiziran je infracrvenom spektroskopijom (FTIR/ATR), rendgenskom difrakcijskom analizom na praškastom uzorku (PXRD). Udio ugrađenog magnezija u sedri određen je ionskom kromatografijom (IC), udio ugrađenog ugljika TOC analizatorom (slika D1), a morfologija uzorka pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM).

Dio uzorka sedre i taloga s pločica (približno 3 mg) prije kemijske analize tretiran je natrijevim hipokloritom (200 μL) tijekom 48 h, a nakon filtriranja preko membranskog filtera veličina pora 0,22 μm , ispran je vodom i posušen. Za određivanje masenog udjela ugrađenog magnezija i organskog ugljika 1 mg tretirane sedre otopljen je s 500 μL klorovodične kiseline (1 mol dm^{-3}) te je nadopunjen s vodom u tikvicama od 10 mL.

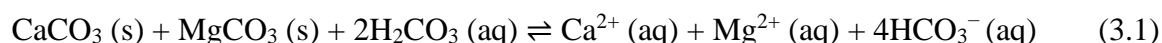
3.4 Priprava umjetne krške vode

Umjetna krška voda za laboratorijske eksperimente simulacije taloženja kalcijeva karbonata pripravljena je postupkom priprave jezerske i tvrde riječne vode.¹⁰⁹ Preliminarnim analizama na lokaciji Novakovića brod određena su fizičko-kemijska svojstva krške vode koja su vrlo slična podacima dostupnim u literaturi.² Sastav pripremljene umjetne krške vode prikazan je u tablici 3.1. U pripremi umjetne krške vode prilagođen je sastav vode na lokaciji Novakovića brod u kojem nisu korišteni nitratni ioni, za koje je poznato da ne uzrokuju značajne promjene taložnih uvjeta u sustavima kalcijevih karbonata.¹¹⁰ Pripremljena umjetna krška voda bila je prezasićena u odnosu na kalcit, $S_{\text{kalcit}} = 3,72$ pri 20 °C.

Tablica 3.1. Sastav i svojstva pripremljene umjetne krške vode prilagođene prema preliminarnim analizama krške vode na lokaciji Novakovića brod, na lokaciji prije zadnje sedrene barijere i slapova Sastavci. c_i – ukupna množinska koncentracija određenih ionskih vrsta.

Ionske vrste i parametri krške vode	Umjetna krška voda $c_i / \text{mmol dm}^{-3}$
$c(\text{Ca}^{2+})_{\text{tot}}$	1,52
$c(\text{Mg}^{2+})_{\text{tot}}$	0,91
$c(\text{Na}^+)_{\text{tot}}$	0,04
$c(\text{K}^+)_{\text{tot}}$	0,02
$c(\text{SO}_4^{2-})_{\text{tot}}$	0,01
$c(\text{Cl}^-)_{\text{tot}}$	0,03
$c(\text{HCO}_3^-)_{\text{tot}}$	4,73
pH)	8,46
$\theta / ^\circ\text{C}$	5, 10, 20, 25

Pripremljene su dvije matične otopine: A i B (tablica 3.2). Otopina A pripravljena je odvagom kalcijeva i magnezijeva karbonata u deioniziranoj vodi. Otapanje karbonatnih soli postignuto je propuhivanjem otopine ugljikovim dioksidom, prema jednadžbama (2.1) i (3.1). Otopina je propuhivana do potpune prozirnosti te je nastavljeno propuhivanje još 4 sata kako bi se karbonatne soli u potpunosti otopile. Otopina A profiltrirana je po prestanku propuhivanja preko celuloza nitrat membranskog filtera (Millipore) veličine pora 0,22 μm i spremljena u dobro zatvorene staklene boce te je utvrđeno da pH otopine iznosi približno $\text{pH} \approx 6$ kod svake pripreve.



Ionskom kromatografijom potvrđeno je potpuno otapanje navedenih soli. Otopina B je priređena otapanjem soli (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , KCl) u deioniziranoj vodi (tablica 3.2). Otopina A čuvana je na sobnoj temperaturi, a otopina B na 4 °C. Ukupne koncentracije iona u umjetnoj krškoj vodi postignute su neposredno prije početka pokusa miješanjem alikvota matičnih otopina A i B u omjeru: $V(\text{A}) : V(\text{B}) = 1000 : 1$.

Kako bi se uspostavio željeni početni pH umjetne krške vode, prethodno pripravljena otopina propuhivana je prije početka svakog eksperimenta ovlaženim zrakom na temperaturi pri kojoj su izvedeni pokusi spontanog taloženja i rasta kristala kalcijeva karbonata. Propuhivanje zrakom dovodi do uspostavljanja željene koncentracije otopljenog CO_2 u otopini te je tipični početni pH pokusa rasta kristala iznosio, $\text{pH} = 8,46$, što omogućuje računanje svih ionskih ravnoteža u otopini, uključujući i početnu koncentraciju svih karbonatnih vrsta (alkalinitet).

Tablica 3.2. Matične otopine od kojih je pripravljena umjetna krška voda.

Anorganska sol	$V(\text{otopine}) / \text{dm}^{-3}$	m / g	$c / \text{mmol dm}^{-3}$	otopina
CaCO_3	5,00	0,7627	1,524	A
MgCO_3		0,3819	0,906	
Na_2CO_3	0,10	0,0212	2,00	B
Na_2SO_4		0,1422	10,01	
NaCl		0,1111	19,02	
KCl		0,1119	15,02	

3.5 Priprava polimorfa kalcijeva karbonata

U pokusima rasta kristala u ovom radu korišteno je sjeme romboedarskog kalcita s ispoljenim {104} plohama, skalenoedarskog kalcita s ispoljenim {214} plohama, pločastog kalcita s ispoljenim {001} plohama, vaterita i aragonita. Kao sjeme romboedarskog i skalenoedarskog kalcita korišteni su standardni uzorci pripremljeni ranije¹¹¹ zbog toga da se direktno mogu uspoređivati dobivene vrijednosti termodinamičkih veličina s prethodno opisanim sustavima. Kristalno sjeme vaterita, aragonita i pločastog kalcita s razvijenim {001} plohama pripravljeno je u ovom radu.

3.5.1 Kristalno sjeme pločastog {001} kalcita

Za pripravu kristalnog sjemena {001} kalcita korištene su sljedeće otopine: CaCl_2 , NaHCO_3 , LiCl . Sve su otopine svježije pripremljene i termostatirane pri 25 °C. Postupak pripreme je proveden ulijevanjem otopina CaCl_2 i LiCl u otopinu NaHCO_3 . Koncentracija CaCl_2 i NaHCO_3 nakon miješanja otopina iznosila je $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, dok je koncentracija LiCl varirana u rasponu $0,0 \leq c(\text{LiCl}) \leq 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Referentni eksperimenti provedeni su bez dodatka LiCl . Sinteza je provedena uz tri tipa miješanja: ultrazvučno, mehaničko i magnetsko miješanje. Otopine su miješane 60 minuta uz stalnu brzinu magnetskom i mehaničkom miješalicom, dok se proces sonifikacije provodio u trajanju od 10 min. To je vrijeme određeno u preliminarnim pokusima kako bi se smanjio porast temperature uzrokovan količinom energije koja se ultrazvučno prenosi u sustav, a što posljedično može promijeniti morfologiju i sastav polimorfa.¹¹² Nakon miješanja/sonifikacije smjese su ostavljene uz lagano tresenje pet dana pri sobnoj temperaturi do kraja potpune transformacije. Brzina magnetskog i mehaničkog miješanja bila je maksimalna moguća brzina, ali bez pojave vrtloga otopine. Mehaničko miješanje provodilo se brzinom miješanja 200 rpm uz korištenje miješalice s dvije plosnate lopatice postavljene na nosaču jedna iznad druge u međusobno križnom položaju pri čemu je donja lopatica postavljena što je bliže moguće dnu staklenog reaktora. Magnetsko miješanje postignuto je rotacijom magnetskog mješalca (promjera 20 mm i obloženog teflonskim slojem) brzinom 400 rpm na magnetskoj miješalici model *MSH-300*. U sintezama u kojima je miješanje bilo ultrazvučno, sonificiranje je započeto u otopini NaHCO_3 prije miješanja s otopinom koja je sadržavala CaCl_2 i LiCl , a nastavljeno je nakon miješanja otopinama u trajanju od 10 minuta. Korišten je *Branson Sonifier 250* (frekvencija 20 kHz). Izlazna snaga ultrazvuka korištena u eksperimentima bila je 8 W. Ultrazvučna sonda je bila uronjena u središte reakcijske posude s vrhom promjera 5 mm na dubini od 5 cm od dna posude. Po završetku miješanja suspenzije su lagano tresene kroz 5

dana. Svaka 24 h provedeno je uzorkovanje uzimanjem 10 mL suspenzije koja je profiltrirana kroz membranski filter od 0,22 μm . Uzorak kalcijeva karbonata ispran je vodom i sušen na 90 $^{\circ}\text{C}$ sat vremena.

3.5.2 *Kristalno sjeme vaterita*

Za pripravu kristalnog sjemena vaterita korištene su otopine natrijeva karbonata i kalcijeva klorida ($V = 200 \text{ cm}^3$) ekvimolarne koncentracije $c(\text{CaCl}_2) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,33 \text{ mol dm}^{-3}$, termostatirane su na 25 $^{\circ}\text{C}$. Korišteno je ultrazvučno miješanje otopina na istom uređaju i uz iste postavke sonde i snage kao i u postupku pripreme kristalnog sjemena {001} kalcita. Otopine su međusobno pomiješane uz istovremeno djelovanje ultrazvuka koje je nastavljeno tijekom 10 min, a nakon čega je suspenzija ostavljena bez miješanja 5 minuta na sobnoj temperaturi. Korištenjem celulozno-nitratnog membranskog filtera (Millipore) veličine pora 0,22 μm talog je odvojen od otopine, ispran s malom količinom vode te sušen na 100 $^{\circ}\text{C}$ sat vremena.

3.5.3 *Kristalno sjeme aragonita*

Kristalno sjeme aragonita pripremljeno je miješanjem otopine natrijeva karbonata s otopinom kalcijeva i magnezijeva klorida. Pri tome, otopina ($V = 500 \text{ cm}^3$) koja sadrži kalcijev klorid, $c(\text{CaCl}_2) = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, i magnezijev klorid, $c(\text{MgCl}_2) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ zagrijana je na 80 $^{\circ}\text{C}$ uz istovremeno magnetsko miješanje. Otopina natrijeva karbonata $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, $V = 500 \text{ cm}^3$, je također zagrijana na 80 $^{\circ}\text{C}$ te je lagano dokapavana u otopinu kalcijeva / magnezijeva klorida. Po završetku dokapavanja suspenzija se mehanički miješala naredna dva sata te je talog profiltriran preko celulozno-nitratnog membranskog filtera (Millipore) veličine pora 0,22 μm , ispran s malom količinom tople vode i sušen na 100 $^{\circ}\text{C}$ sat vremena.

3.6 Spontano taloženje kalcijeva karbonata uz dodatak aditiva

Eksperimenti spontanog taloženja kalcijeva karbonata započeti su pripremom umjetne krške vode (paragraf 3.4) u reaktoru od 400 cm³. Odgovarajuća količina aditiva (PO₄³⁻, (PO₃⁻)_n, FA ili HA) dodavana je tijekom procesa pripreme umjetne krške vode. U pripremljenu otopinu pH = 8,46 dodana je natrijeva lužina $c(\text{NaOH}) = 0,988 \text{ mol dm}^{-3}$, $V = 1 \text{ cm}^3$, kako bi se podigao pH te tako izazvalo taloženje kalcijeva karbonata ($c_{\text{otopina}}(\text{NaOH}) = 0,0025 \text{ mol dm}^{-3}$). Eksperimenti su izvođeni pri temperaturama 10, 20 i 25 °C, koje su održavane protočnim termostatom. Sustavi su bili miješani, uz konstantan broj okretaja (300 rpm), teflonskim magnetskim miješalom. Koncentracija aditiva u pokusima varirala je u rasponu: $0 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{PO}_4^{3-}) \leq 0,0211 \text{ mmol dm}^{-3}$, $0 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c((\text{PO}_3^-)_n) \leq 0,00025 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $0 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{HA i FA}) \leq 0,0024 \text{ mmol dm}^{-3}$. Sustav u koji nisu dodavani aditivi poslužio je kao referentni (kontrolni). Eksperimenti su zaustavljeni nakon 100 minuta te je cjelokupni volumen suspenzije filtriran celuloza-nitratnim membranskim filtrom (*Millipore*) veličine pora 0,22 μm. Dobiveni talog je ispran vodom te je sušen pri 100 °C sat vremena.

Kako bi se proučila ugradnja iona Mg²⁺ u kristale kalcita tijekom spontanog taloženja referentni pokusi provedeni su uz mehaničko miješanje pri 10, 20 i 25 °C uz dodatak 60 mg kristalnog sjemena romboedarskog kalcita kako bi se potaknuo nastanak isključivo najstabilnijeg polimorfa kalcita.

Dio dobivenog uzorka (3 mg) spontanim taloženjem tretiran je natrijevim hipokloritom (200 μL) tijekom 48 h nakon čega je uzorak filtriran preko membranskog filtera veličina pora 0,22 μm, ispran s vodom i posušen. Za određivanje masenog udjela ugrađenog magnezija, PO₄³⁻ iona, HA i FA 1 mg prethodno tretirani uzorci otopljeni su s 500 μL klorovodične kiseline (1 mol dm⁻³) u tikvicama od 10 mL. Maseni udio ugrađenih iona Mg²⁺ i PO₄³⁻ određen je ionskom kromatografijom, dok je ugrađena HA i FA određena UV – Vis spektroskopijom (slika D2).

3.7 Adsorpcija iona magnezija na kalcijev karbonat

Za određivanje dosega adsorpcije Mg^{2+} na površinu vaterita, aragonita, romboedarskog {104} i {001} pločastog kalcita korištene su otopine magnezija u rasponu koncentracija: $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} < c(MgCl_2) < 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Koncentracije Mg^{2+} određivane su ionskom kromatografijom. Suspenzije kalcijeva karbonata pripravljene su dispergiranjem određene količine pojedinačnog kristalnog sjemena u $5,0 \text{ cm}^3$ otopine magnezijeva klorida i zasićene otopine kalcijeva karbonata. Masa kristalnog sjemena određena je na način da u svim pokusima raspoloživa površina za adsorpciju iznosi $0,125 \text{ m}^2$: $0,0280 \text{ g}$ aragonita, $0,0222 \text{ g}$ vaterita, $0,6600 \text{ g}$ romboedarskog {104} kalcita i $0,4167 \text{ g}$ pločastog {001} kalcita. Suspenzije su homogenizirane ultrazvukom tijekom 10 sekundi te su zatim miješane u rotatoru pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ te su nakon 24 h filtrirane kroz jednokratni filter veličine pora $0,22 \text{ }\mu\text{m}$. Iz razlike početne koncentracije i koncentracije određene po završetku adsorpcijskih eksperimenata dobivena je adsorbirana koncentracija iona magnezija na kalcijevom karbonatu.

3.8 Rast kristala na kristalnom sjemenu

3.8.1 Rast kristala u umjetnoj krškoj vodi

Eksperimenti rasta kristala kalcijeva karbonata izvedeni su u zatvorenom (kako bi se spriječila izmjena ugljikova dioksida iz zraka s taložnim sustavom), staklenom, termostatiranom reaktoru duplih stijenki. Svi eksperimenti su provedeni pri odabranoj temperaturi ($5\text{ }^{\circ}\text{C} < \theta < 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), koja je postignuta i održavana pomoću protočnog termostata. Sustavi s {104} kalcitom, vateritom i aragonitom bili su miješani, uz konstantan broj okretaja, teflonskim magnetskim miješalom u reaktoru od 20 cm^3 . Sustavi s {001} kalcitom miješani su mehaničkim miješalom u reaktoru od 400 cm^3 . Početni pH sustava propuhivanjem s ovlaženim zrakom podešen je na $\text{pH}_0 = 8,46$, kako bi se pripremila umjetna krška voda prema propisu danom u poglavlju 3.4. Rast kristala iniciran je ubacivanjem kristalnog sjemena kalcijeva karbonata u prethodno pripremljenu otopinu umjetne krške vode u koju je dodana odabrana koncentracija aditiva. Kristalno sjeme prethodno je suspendirano u $300\text{ }\mu\text{L}$ zasićene otopine kalcijeva karbonata. Početne masene koncentracije kristalnog sjemena {001} kalcita ($\gamma = 250\text{ mg dm}^{-3}$), {104} kalcita ($\gamma = 250\text{ mg dm}^{-3}$), vaterita ($\gamma = 976\text{ mg dm}^{-3}$) i aragonita ($\gamma = 1233\text{ mg dm}^{-3}$) su odabrane tako da najsporniji pokus traje kraće od 8 h. Površine kristalnog sjemena vaterita i aragonita u sustavu su bile jednake, $A_0 = 5,5\text{ m}^2\text{ dm}^{-3}$, dok je površina (104) kalcita iznosila $A_0 = 0,55\text{ m}^2\text{ dm}^{-3}$, a površina (001) kalcita $A_0 = 0,075\text{ m}^2\text{ dm}^{-3}$. Inhibicijsko djelovanje aditiva istraženo je na kristalnom sjemenu kalcita, $\theta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, u identičnim taložnim sustavima u kojima su dodavane molekule od interesa. Koncentracija aditiva u pokusima s {001} i {104} kalcitom varirana je u rasponu od: $1,84\text{ }\mu\text{mol dm}^{-3} \leq c(\text{PO}_4^{3-}) \leq 7,35\text{ }\mu\text{mol dm}^{-3}$, $0,02\text{ }\mu\text{mol dm}^{-3} \leq c((\text{PO}_3^-)_n) \leq 0,78\text{ }\mu\text{mol dm}^{-3}$, $0,13\text{ }\mu\text{mol dm}^{-3} \leq c(\text{FA}) \leq 0,87\text{ }\mu\text{mol dm}^{-3}$, $0,17\text{ }\mu\text{mol dm}^{-3} \leq c(\text{HA}) \leq 0,49\text{ }\mu\text{mol dm}^{-3}$. Referentni sustavi nisu sadržavali aditive. Eksperimenti su trajali do uspostavljanja približno stalne vrijednosti pH. Na kraju svakog eksperimenta cjelokupni volumen suspenzije je filtriran celulozno-nitratnim membranskim filtrom (*Millipore*) veličine pora $0,22\text{ }\mu\text{m}$, a dobiveni talog je ispran vodom i sušen pri $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sat vremena.

3.8.2 Rast kristala uz dodatak Li^+

Kako bi se pratila transformacije provedena su dodatna potenciometrijska mjerenja u kojima su sustavi uz dodatak LiCl ($0,0 \leq c(\text{LiCl}) \leq 0,3\text{ mol dm}^{-3}$) magnetski miješani nakon završetka inicijalnog miješanja otopina (60 min), do okončanja procesa. Kako bi se objasnio utjecaj iona Li^+ na pojedinačne procese tijekom transformacije provedeni su pokusi rasta kristala kalcita i

vaterita te otapanje vaterita uz dodatak LiCl u rasponu $0,0 \leq c(\text{LiCl}) \leq 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$. Pokusi rasta kristala kalcita i vaterita provedeni su magnetskim miješanjem u sustavu $c_i(\text{CaCl}_2) = c_i(\text{NaHCO}_3) = 0,075 \text{ mol dm}^{-3}$. Početna masena koncentracija kristala kalcita u pokusima rasta kristala bila je $\gamma(\text{kalcit}) = 125 \text{ mg dm}^{-3}$, dok je za vaterit iznosila $\gamma(\text{vaterit}) = 1000 \text{ mg dm}^{-3}$. Pokusi otapanja kristalnog sjemena vaterita provedeni su u podzasićenom sustavu $c_i(\text{CaCl}_2) = c_i(\text{NaHCO}_3) = 0,0575 \text{ mol dm}^{-3}$ i masenoj koncentraciji kristalnog sjemena $\gamma(\text{vaterit}) = 500$ ili 1000 mg dm^{-3} .

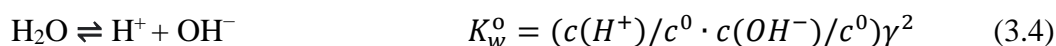
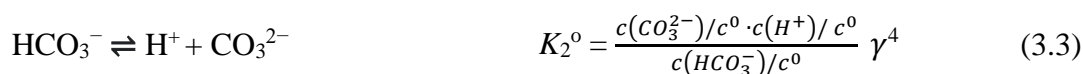
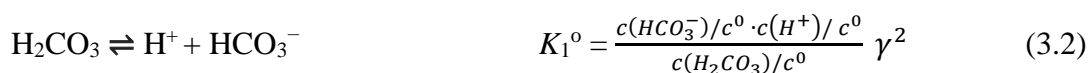
3.9 Obrada eksperimentalnih podataka

3.9.1 Eksperimenti u umjetnoj krškoj vodi

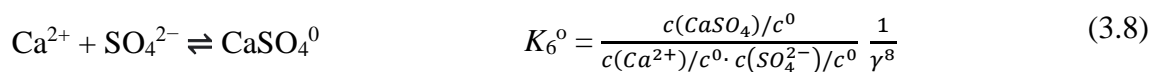
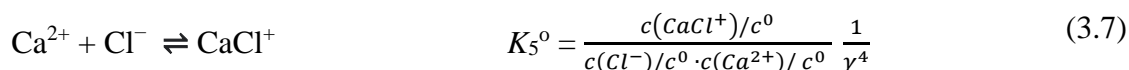
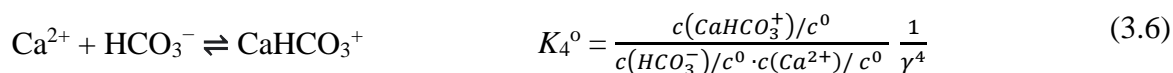
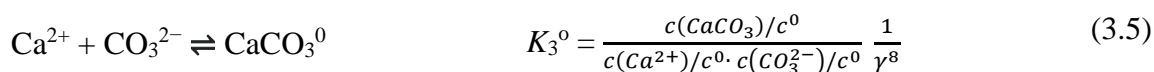
Računanje sastava otopine u bilo kojem trenutku procesa rasta kristala kalcijeva karbonata temelji se na kontinuiranim pH mjerenjima. Početne koncentracije iona u otopini umjetne krške vode dodanih u sustav, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , korištene su za računanje koncentracija i aktiviteta 14 relevantnih ionskih vrsta prisutnih u otopini: H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3^0 , CaCO_3^0 , CaHCO_3^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , MgCO_3^0 , MgHCO_3^+ , MgSO_4^0 , SO_4^{2-} , CaSO_4^0 . Koncentracije aditiva ($c_{\text{aditiva}} < 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) bile su znatno niže od koncentracija pojedinih ionskih vrsta, tako da njihovo kompleksiranje ne može značajno sniziti koncentracije iona Ca^{2+} te stoga ti kompleksi nisu uključeni u računskoj obradi eksperimentalnih podataka.

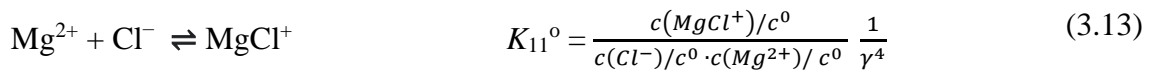
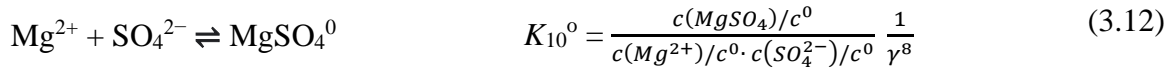
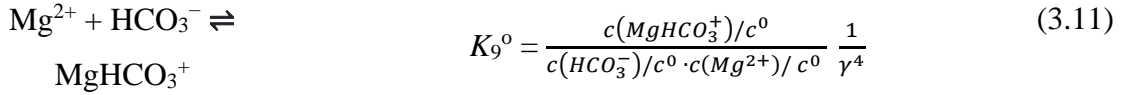
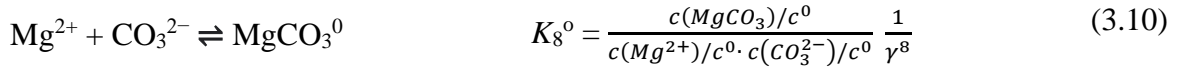
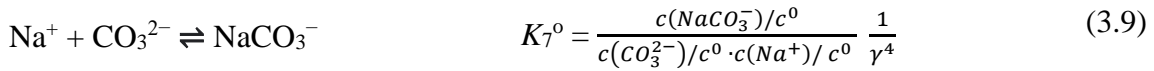
Za računanje sastava otopine korištene su sljedeće ionske ravnoteže:

(1) Ravnoteže disocijacije karbonatnih ionskih vrsta te ravnoteža disocijacije vode:

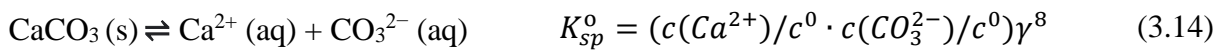


(2) Ravnoteže nastajanja ionskih parova:





(3) ravnoteža otapanja čvrstih faza:



K^0 predstavlja termodinamičku konstantu ravnoteže, a γ je prosječni koeficijent aktiviteta iona definiran prema jednadžbi 2.14, $\gamma_z = (\gamma)^{z^2}$. U obradi eksperimentalnih podataka korištene su literaturne vrijednosti za termodinamičke konstante ravnoteže:

1. konstante disocijacije ugljične kiseline, K_1^0 i K_2^0 , konstanta disocijacije vode, K_w^0 , konstante nastajanja ionskih parova $K_3^0(\text{CaCO}_3^0)$ i $K_4^0(\text{CaHCO}_3^+)^{113}$,
2. konstanta nastajanja ionskog para $K_7^0(\text{NaCO}_3^-)^{114}$,
3. konstante nastajanja ionskih parova $K_6^0(\text{CaSO}_4^0)$, $K_8^0(\text{MgCO}_3^0)$, $K_9^0(\text{MgHCO}_3^+)$, $K_{10}^0(\text{MgSO}_4^0)$, $K_{11}^0(\text{MgCl}^+)^{115}$.

Za računanje sastava otopine korištene su sljedeće ravnoteže masa:

$$c_{\text{tot}} = c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaSO}_4^0) + c(\text{CaCO}_3^0) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3^0) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{MgCO}_3^0) + c(\text{MgHCO}_3^+) \quad (3.15)$$

$$c(\text{Mg}^{2+})_{\text{tot}} = c(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{MgSO}_4^0) + c(\text{MgCO}_3^0) + c(\text{MgHCO}_3^+) \quad (3.16)$$

$$c(\text{SO}_4^{2-})_{\text{tot}} = c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{MgSO}_4^0) + c(\text{CaSO}_4^0) \quad (3.17)$$

te ravnoteža naboja:

$$c(\text{H}^+) + 2 c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Na}^+) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{MgHCO}_3^+) + 2 c(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{K}^+) = \quad (3.18)$$

$$2 c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{NO}_3^-) + c(\text{Cl}^-) + 2 c(\text{SO}_4^{2-})$$

Koncentracije i aktiviteti ionskih vrsta u otopini, koeficijenti aktiviteta te ionske jakosti računane su postupkom istovremenog rješavanja sustava nelinearnih jednadžbi pomoću gore navedene ravnoteže i konstanta. Koeficijenti aktiviteta z -valentnih iona, γ_z , računati su korištenjem modificirane Debye-Hückelove jednadžbe 2.14, a ionska jakost korištenjem jednadžbe 2.15. Prezasićenost je izražena kao relativna prezasićenost, $S - 1$, pri čemu je stupanj zasićenosti, S , izračunat na temelju aktiviteta CO_3^{2-} i Ca^{2+} iona te termodinamičke konstante otapanja kalcita, aragonita ili vaterita:

$$S = \frac{\sqrt{a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})}}{\sqrt{K_{sp}^0}} \quad (3.19)$$

Koncentracija istaloženog kalcita, c_{ppt} , izračunata je iz razlike početne koncentracije iona kalcija (ili karbonata), $c_{\text{početni}}$, i ukupno otopljenog kalcija (ili karbonata), c_{tot} , u zatvorenom sustavu.

$$c_{\text{ppt}} = c(\text{Ca}^{2+})_{\text{početni}} - [c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaSO}_4^0) + c(\text{CaCO}_3^0)] \quad (3.20)$$

Ili

$$c_{\text{ppt}} = c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{početni}} - [c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3^0) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{MgCO}_3^0) + c(\text{MgHCO}_3^+)] \quad (3.21)$$

Brzina rasta kristala, R [$dc(\text{Ca})_{\text{tot}}/dt$] računata je numeričkim deriviranjem ukupne (totalne) koncentracije otopljenog kalcija, $c(\text{Ca})_{\text{tot}}$, kao funkcija vremena, t . Testirani su različiti mehanizmi rasta (rast na spiralnoj dislokaciji i rast kontroliran površinskom nukleacijom – polinuklearni rast). Mehanizmi su testirani korelacijom brzine rasta s različitim izrazima prezasićenosti:

Rast na spiralnoj dislokaciji:

$$dc/dt = k_{\text{ln}} c_{\text{ppt}}^{2/3} (S - 1) \ln S \quad (3.22)$$

Rast kontroliran površinskom nukleacijom:

$$dc/dt = k_e c_{\text{ppt}}^{2/3} S^{7/6} (S - 1)^{2/3} (\ln S)^{1/6} \cdot \exp(-K_e / \ln S) \quad (3.23)$$

k_{ln} i k_e su pripadajuće konstante brzine rasta, S je apsolutna prezasićenost, $(S - 1)$ je relativna prezasićenost, c_{ppt} je koncentracija istaloženog kalcijevog karbonata u trenutku t . Dominantni

mehanizam rasta kristala dobiven je utvrđivanjem najboljeg slaganja eksperimentalnih podataka s teorijskim modelima, opisanim jednadžbama (3.22) i (3.23).

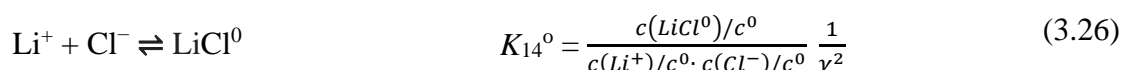
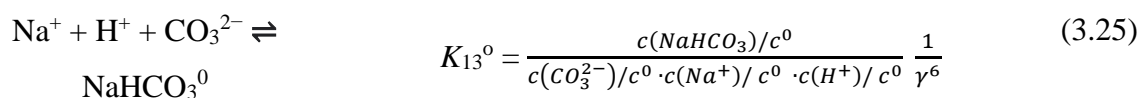
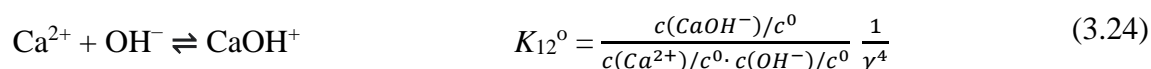
3.9.2 Eksperimenti uz dodatak Li^+

Računanje sastava otopine u bilo kojem trenutku procesa rasta kristala kalcijeva karbonata temeljio se na kontinuiranim pH mjerenjima. Početne koncentracije otopina CaCl_2 , NaHCO_3 , LiCl , HCl i NaOH dodanih u sustav korištene su za računanje koncentracija i aktiviteta 20 relevantnih ionskih vrsta u otopini: H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3^0 , CaCO_3^0 , CaHCO_3^+ , Ca^{2+} , Na^+ , NaCO_3^- , Cl^- , CaCl^+ , NaCl , CaOH^+ , NaHCO_3^0 , H_2CO_3^0 , NaOH^0 , Li^+ , LiOH^0 i LiCl^0 .

Za računanje sastava otopine su korištene sljedeće ionske ravnoteže:

(1) Ravnoteže disocijacije karbonatnih ionskih vrsta te ravnoteža disocijacije vode (jednadžba 3.2, 3.3 i 3.4).

(2) Ravnoteže nastajanja ionskih parova (jednadžba 3.5, 3.6, 3.7, 3.9) :



(3) ravnoteža otapanja čvrstih faza (jednadžba 3.14).

Gdje K^0 predstavlja termodinamičke konstante ravnoteže, a γ je prosječni koeficijent aktiviteta iona definiran prema jednadžbi 2.14, $\gamma_z = (\gamma)^{z^2}$. U obradi eksperimentalnih podataka korištene su literaturne vrijednosti za termodinamičke konstante ravnoteže:

4. konstante disocijacije ugljične kiseline, K_1^0 i K_2^0 , konstanta disocijacije vode, K_w^0 , konstante nastajanja ionskih parova $K_3^0(\text{CaCO}_3^0)$ i $K_4^0(\text{CaHCO}_3^+)$, konstanta produkta topljivosti kalcita $K_{sp}^0(\text{kalcit})$, i vaterita $K_{sp}^0(\text{vaterit})$ ¹¹³,
5. konstanta nastajanja ionskog para $K_7^0(\text{NaCO}_3^-)$ i $K_{12}^0(\text{NaHCO}_3^0)$ ¹¹⁴,
6. konstanta nastajanja ionskog para $K_{12}^0(\text{CaOH}^+)$ ¹¹⁶ i
7. konstanta nastajanja ionskog para $K_{14}^0(\text{LiCl}^0)$ ¹¹⁵.

Za računanje sastava otopine korištene su i sljedeće ravnoteže masa:

$$c_{\text{tot}} = c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaCl}^+) + c(\text{CaOH}^+) + c(\text{CaCO}_3^0) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3^0) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{NaCO}_3^-) + c(\text{NaHCO}_3^0) \quad (3.27)$$

$$c(\text{Na}^+)_{\text{tot}} = c(\text{Na}^+) + c(\text{NaCl}^0) + c(\text{NaHCO}_3^0) + c(\text{NaCO}_3^-) \quad (3.28)$$

$$c(\text{Cl}^-)_{\text{tot}} = c(\text{Cl}^-) + c(\text{NaCl}^0) + c(\text{CaCl}^+) + c(\text{LiCl}^0) \quad (3.29)$$

$$c(\text{Li}^+)_{\text{tot}} = c(\text{Li}^+) + c(\text{LiOH}^0) + c(\text{LiCl}^0) \quad (3.30)$$

te ravnoteža naboja:

$$c(\text{H}^+) + 2 c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Na}^+) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaCl}^+) + c(\text{CaOH}^+) + c(\text{Li}^+) = 2 c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{NaCO}_3^-) + c(\text{Cl}^-) \quad (3.31)$$

Koncentracije i aktiviteti ionskih vrsta u otopini, koeficijenti aktiviteta te ionske jakosti računane su postupkom istovremenog rješavanja sustava nelinearnih jednadžbi pomoću gore navedene ravnoteže i konstanta. Koeficijenti aktiviteta z -valentnih iona, γ_z , računati su korištenjem modificirane Debye-Hückelove jednadžbe 2.14, a ionska jakost korištenjem jednadžbe 2.15.

Prezasićenost je izražena kao relativna prezasićenost, $S - 1$, pri čemu je stupanj zasićenosti, S , izračunat na temelju aktiviteta CO_3^{2-} i Ca^{2+} iona te termodinamičkog konstante otapanja kalcita ili vaterita prema jednadžbi 3.19. Koncentracija istaloženog kalcita ili vaterita, c_{ppt} , izračunata je iz razlike početne koncentracije iona kalcija (ili karbonata), $c_{\text{početni}}$, i ukupno otopljenog kalcija (ili karbonata), c_{tot} , u zatvorenom sustavu.

$$c_{\text{ppt}} = c(\text{Ca}^{2+})_{\text{početni}} - [c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaCl}^+) + c(\text{CaOH}^+) + c(\text{CaCO}_3^0)] \quad (3.32)$$

Ili

$$c_{\text{ppt}} = c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{početni}} - [c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3^0) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{NaCO}_3^-) + c(\text{NaHCO}_3^0)] \quad (3.33)$$

Za računanje brzine rasta kristala, R [dr/dt], korištena je ukupna masa i volumen kalcijeva karbonata koji su dobiveni zbrajanjem početne mase/volumena (masa/volumen dodanog kristalnog sjemena) i mase/volumena istaloženog kalcijeva karbonata na kristalnom sjemenu. Osim mase i volumena za računanje brzine rasta korištene su i gustoća broja čestice te prosječna

linearna dimenzija čestice kristalnog sjemena koje su određene iz SEM mikrografa. Prosječni polumjer izračunat je prema jednadžbama:

$$\text{vaterit} \quad r = (3V_t / 4\pi N)^{1/3}, \quad r - \text{polumjer čestice} \quad (3.34)$$

$$\text{romboedarski kalcit} \quad r = (V_t / N)^{1/3}, \quad r - \text{duljina brida kristala} \quad (3.35)$$

gdje je N gustoća broja čestica, a V_t volumen taloga izračunat korištenjem mase i gustoće taloga u vremenu t ($V_t = V_o - V$). Brzina rasta, dr/dt , dobivena je numeričkim deriviranjem polumjera kristala, r , kao funkcija vremena, t . Testirani su različiti teorijski modeli rasta:

Rast kontroliran difuzijom u otopini:

$$dr/dt = DV_m(c-c_s) / r \quad (3.36)$$

Rast na spiralnoj dislokaciji:

$$dr/dt = k_{ln} [(c-c_s) - 1] \ln(c-c_s) \quad (3.37)$$

Rast kontroliran površinskom nukleacijom:

$$dr/dt = k_e(c/c_s)^{7/6}((c/c_s)-1)^{2/3}(\ln(c/c_s))^{1/6} \cdot \exp(-K_e/\ln(c/c_s)) \quad (3.38)$$

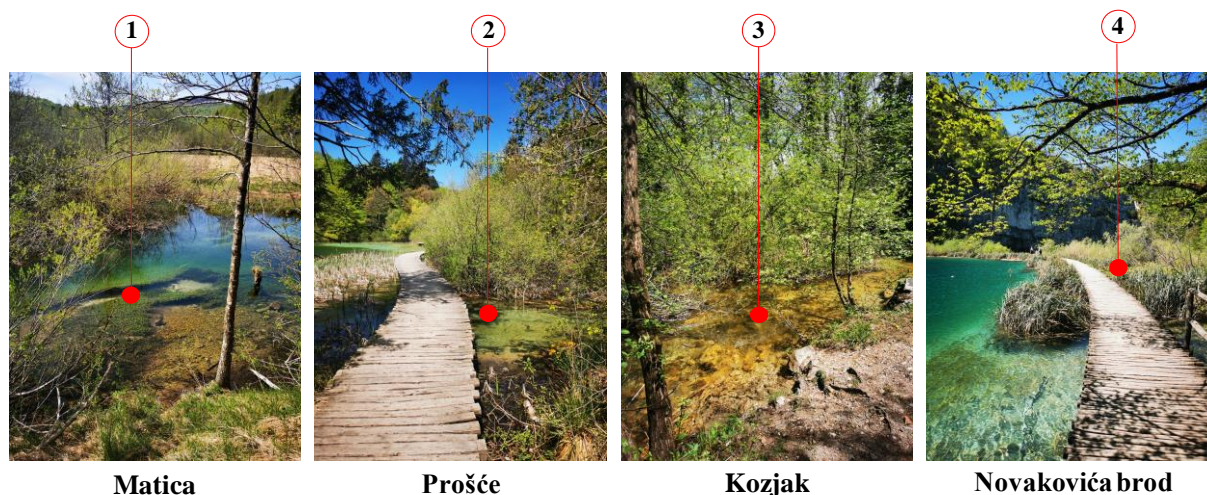
k_{ln} i k_e su pripadajuće konstante brzine rasta, $(c - c_s)$ je apsolutna prezasićenost, c/c_s je relativna prezasićenost, a c_s je topljivost polimorfa. Dominantni mehanizam rasta kristala dobiven je utvrđivanjem najboljeg slaganja eksperimentalnih podataka s teorijskim modelima, opisanim jednadžbama (3.36), (3.37) ili (3.38).

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Svojstva krške vode i sedre s Plitvičkih jezera

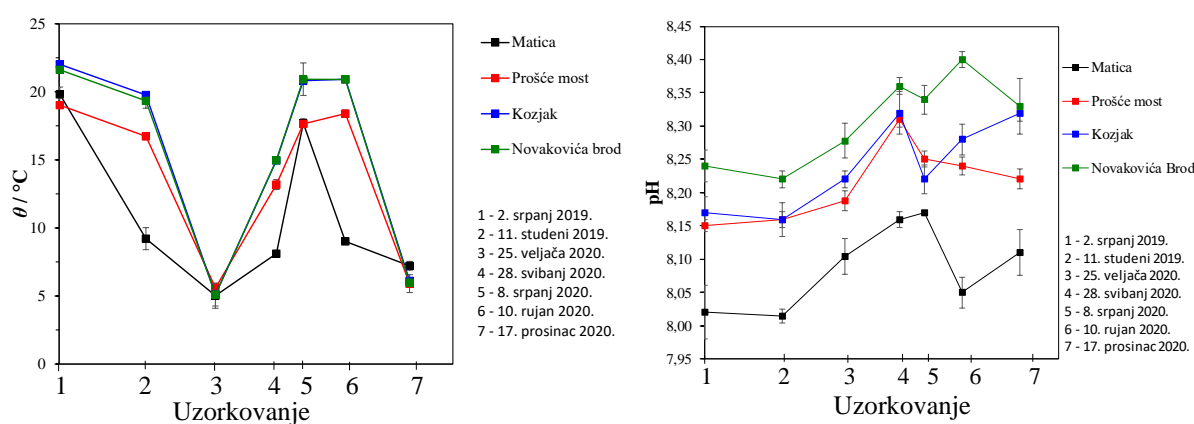
4.1.1 Fizičko-kemijska svojstva krške vode

Na području Nacionalnog Parka Plitvička jezera, koje obuhvaća jezerski sustav, provedena je analiza fizičko-kemijskih svojstava krške vode. Uzorci vode prikupljeni su na odabranim pozicijama sliva Plitvičkih jezera od rijeke Matice, preko Gornjih jezera do kraja Donjih jezera koje završavaju jezerom Novakovića brod (slika 3.2). Lokacija uzorkovanja na rijeci Matici (Matica) odabrana je kao glavni pritok, nastao spajanjem Crne i Bijele rijeke, koja napaja jezerski sustav. U sustavu Gornjih jezera odabrana je lokacija na izlazu Proščanskog jezera (Prošće), koje je prvo u jezerskom sustavu Plitvičkih jezera. Odabrana je lokacija na izlazu jezera Kozjak (Kozjak), najvećem jezeru u sustavu, nakon kojeg dolazi do promjene podloge iz dolomitne u vapnenačku. Na kraju Donjih jezera uzorkovanje je odrađeno na izlaznoj sedrenoj barijeri jezera Kaluđerovac, prije ulaska u jezero Novakovića brod (Novakovića brod) (slika 4.1). Nakon te lokacije, voda Plitvičkih jezera se spaja s rijekom Plitvicom čineći rijeku Koranu. Uzorkovanje i analiza fizičko-kemijskih svojstava odrađena je tijekom sezona od srpnja 2019. do prosinca 2020. godine kako bi se pratile promjene tijekom različitih temperaturnih i hidroloških perioda.



Slika 4.1. Lokacije uzorkovanja krške vode i uzoraka sedre sa staklenih pločica: 1) Matica, 2) Prošće, 3) Kozjak i 4) Novakovića brod.

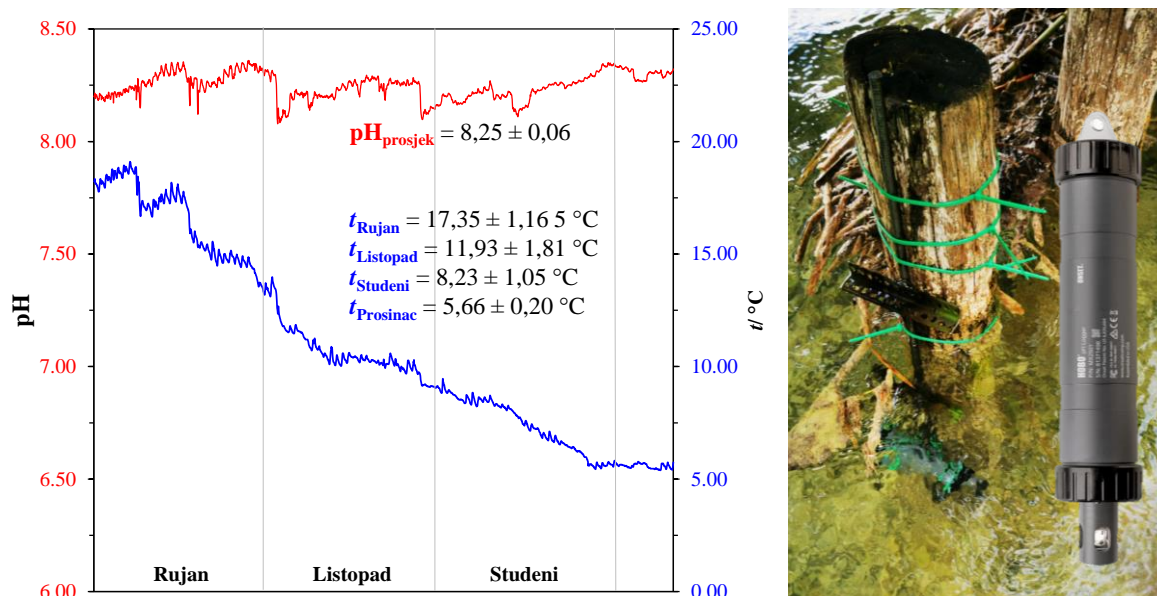
Tijekom prikupljanja uzoraka na odabranim lokacijama prijenosnim multipotencijometrom izmjerena je temperatura i pH vode (slika 4.2). Rezultati pokazuju da u istoj sezoni temperatura vode raste niz sliv Plitvičkih jezera, odnosno temperatura vode najniža je na rijeci Matici, a najviša od jezera Kozjak do Novakovića brod. Temperaturne razlike niz sliv najmanje su uočljive tijekom zimskog perioda u kojem je temperatura na svim lokacijama bila slična i iznosila ≈ 5 °C. Potrebno je napomenuti da su analize provedene jednom u sezoni te da temperature vode tijekom najhladnijeg perioda zime mogu, prema dostupnoj literaturi², biti niže te dosegnuti 0 °C. Najviše temperature zabilježene su tijekom ljetnog i jesenskog perioda godine te su iznosile $20 < \theta / ^\circ\text{C} < 22$.



Slika 4.2. Promjena temperature i pH krške vode na lokacijama niz sliv Plitvičkih jezera. Uzorkovanje (1-7) – raspodjela u periodu od 2. srpnja 2019. godine (1) do 17. prosinca 2020. godine (7).

Slično promjenama temperature, pH krške vode raste niz sliv Plitvičkih jezera. Najniži pH krške vode zabilježen je na lokaciji Matica ($8,00 < \text{pH} < 8,15$), srednji na Prošću i Kozjaku ($8,15 < \text{pH} < 8,30$) i najviši na lokaciji Novakovića brod ($8,20 < \text{pH} < 8,40$). Tijekom prolaska vode niz sliv Plitvičkih jezera uslijed prskanja i miješanja na barijerama dolazi do isplinjavanja ugljikova dioksida i porasta pH koji je najviši na kraju sliva Plitvičkih jezera. Uočena opažanja slažu se s podacima dostupnim u literaturi². U periodu od rujna do sredine prosinca 2020. godine na lokaciji Prošće provedena su preliminarna mjerenja pH i temperature pomoću HOBO Onset logera, koja će se nastaviti provoditi do kraja trajanja projekta 2022. godine (slika 4.3). Mjerenje pH i temperature provođeno je svakih 60 minuta. Rezultati pokazuju da prosječna temperatura vode snižava u nizu: $17,35 \pm 1,16$ °C u rujnu, $11,93 \pm 1,81$ °C u listopadu, $8,23 \pm 1,05$ °C u studenom i $5,66 \pm 1,20$ °C u prvoj polovici prosinca. Probna mjerenja pokazuju da se temperatura vode mijenja s promjenom temperature zraka te se smanjuje sa snižavanjem

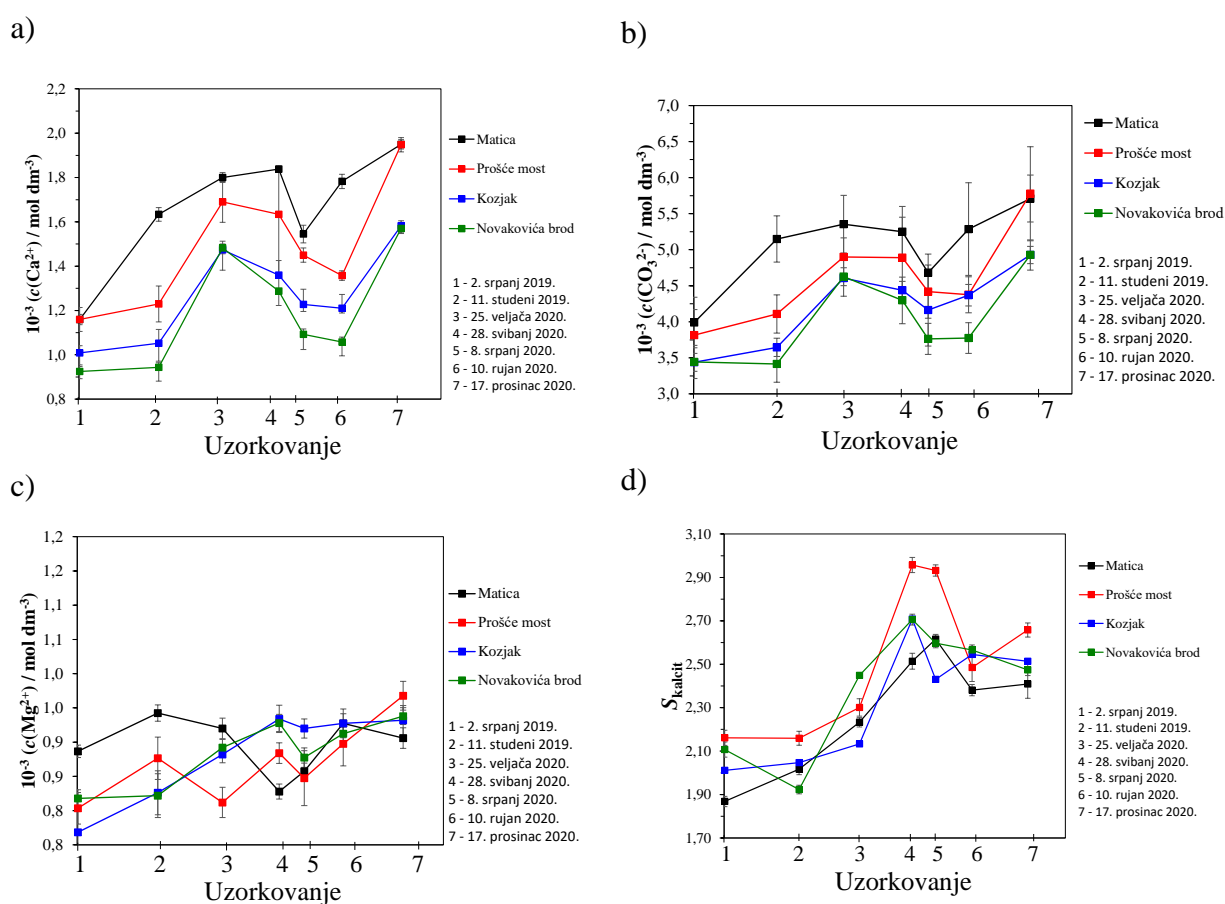
temperature zraka. Nadalje, pH vode u prosjeku iznosi $8,25 \pm 0,06$ u cijelom periodu mjerenja, no vidljivi su skokovi u promjenama pH koji se mogu pripisati oborinama na području mjerenja koje su česte tijekom jesenskog i zimskog perioda godine. Nadalje, vidljiv je blagi porast pH sa snižavanjem temperature što je u skladu s dostupnom literaturom¹¹⁷.



Slika 4.3. Kontinuirana mjerenja temperature i pH od rujna 2020. do sredine prosinca 2020. na lokaciji Prošće provedena pomoću HOBO Onset logera.

Prikupljeni uzorci krške vode nakon filtriranja analizirani su ionskom kromatografijom kako bi se utvrdio njihov kemijski sastav, dok je alkalinitet (koncentracija karbonatnih iona) određena titracijom s klorovodičnom kiselinom (tablica D1 – D4). Na slici 4.4 prikazana je promjena koncentracija iona kalcija, karbonata i magnezija, tijekom različitih sezona, niz sliv Plitvičkih jezera. Rezultati pokazuju da se koncentracija kalcijevih i karbonatnih iona snižava niz sliv. Najviše koncentracije zabilježene su na lokaciji Matica, dok je najniža koncentracija zabilježena na lokaciji Novakovića brod, bez obzira na sezonu uzorkovanja. Na rijeci Matici koncentracije kalcijevih i karbonatnih iona najviše su zbog slabe mineralizacije te odražavaju sastav vode koja nastaje spajanjem Crne i Bijele rijeke koje su glavni izvori spomenutih iona.² Zbog nižeg pH vode taloženje kalcijeva karbonata je sporo ili u potpunosti inhibirano na rijeci Matici. Niz sliv, prolaskom vode preko sedrenih barijera, dolazi do povišenja pH zbog isplinjavanja ugljikova dioksida te je time potaknuto taloženje kalcijeva karbonata uslijed čega dolazi do smanjenja koncentracije iona kalcija i karbonata (tablica 4.1). Iz rezultata vidljivo je značajnije smanjenje koncentracija kalcijevih i karbonatnih iona, na svim lokacijama, tijekom

ljetnih mjeseci što ukazuje na izraženije sedrenje, dok je tijekom hladnijih mjeseci koncentracija iona veća. Međutim, rezultati pokazuju da se koncentracija iona magnezija ne razlikuje značajno između lokacija i sezone uzorkovanja. Prezasićenost krške vode raste nizvodno no zabilježena su odstupanja koja su moguća zbog pritoka i padalina koje mogu promijeniti sastav vode niz sliv. Dobiveni rezultati slažu se s literaturno dostupnim podacima koji pokazuju vrlo slične trendove u promjenama koncentracija iona magnezija, kalcija, karbonata i prezasićenosti tijekom sezona unutar jedne godine.²



Slika 4.4. Promjena koncentracija iona kalcija (a), karbonata (b), magnezija (c) i prezasićenost s obzirom na kalcit (S_{kalcit}) (d) na lokacijama: Matica, Prošće, Kozjak i Novakovića brod. Uzorkovanje (1-7) – raspodjela u periodu od 2. srpnja 2019. godine (1) do 17. prosinca 2020. godine (7).

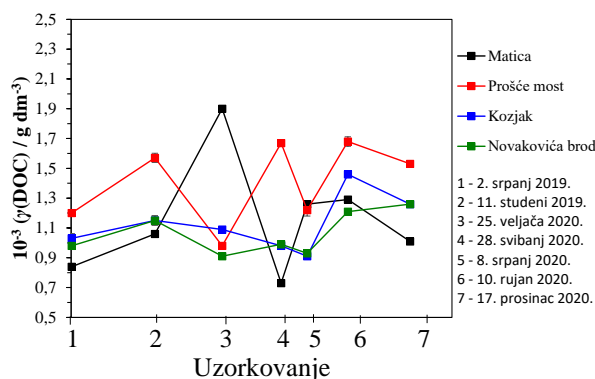
Također, u uzorcima krške vode nakon filtriranja određena je masena koncentracija otopljenog organskog ugljika (DOC) pomoću TOC („Total Organic Carbon“) analizatora (slika 4.5). Rezultati pokazuju da koncentracija otopljenog organskog ugljika u krškoj vodi varira u rasponu $0,70 \text{ mg dm}^{-3} < \gamma(\text{DOC}) < 1,90 \text{ mg dm}^{-3}$. Krška voda analizirana na lokaciji Kozjak i

Novakovića brod pokazuje najmanje variranje koncentracije otopljenog organskog ugljika tijekom sezonskih promjena te vrlo slične rezultate mjerenja.

Tablica 4.1. Terenska mjerenja pH i temperature te ključnih kemijskih parametara krške vode provedena u studenom 2019. ispred i ispod slapa na lokaciji Burget – jezero Kozjak. S_{kalcit} – prezasićenost u odnosu na kalcit. $\text{mM} = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

	pH	t / °C	c(Ca ²⁺) / mM	c(Mg ²⁺) / mM	c(Na ⁺) / mM	c(Cl ⁻) / mM	c(K ⁺) / mM	c(SO ₄ ²⁻) / mM	c(NO ₃ ⁻) / mM	c(CO ₃ ²⁻) / mM	S_{kalcit}
Ispred	8,09	18,40	1,11	0,81	0,04	0,04	0,00	0,03	0,03	3,64	3,06
Ispod	8,15	18,40	1,08	0,79	0,04	0,05	0,00	0,03	0,03	3,52	3,12

Na lokacijama Matica i Prošće zamijećene su značajnije varijacije i viša koncentracija otopljenog organskog ugljika. Važno je napomenuti da su najčešće organske tvari koje nalazimo u vodama HA i FA nastale razgradnjom biljnog materijala. Maseni udio ugljikovih atoma u takvim molekulama iznosi $\approx 50\%$ prema dostupnoj literaturi¹¹⁸ uslijed čega možemo zaključiti da bi potencijalno masena koncentracija organske tvari mogla biti viša.

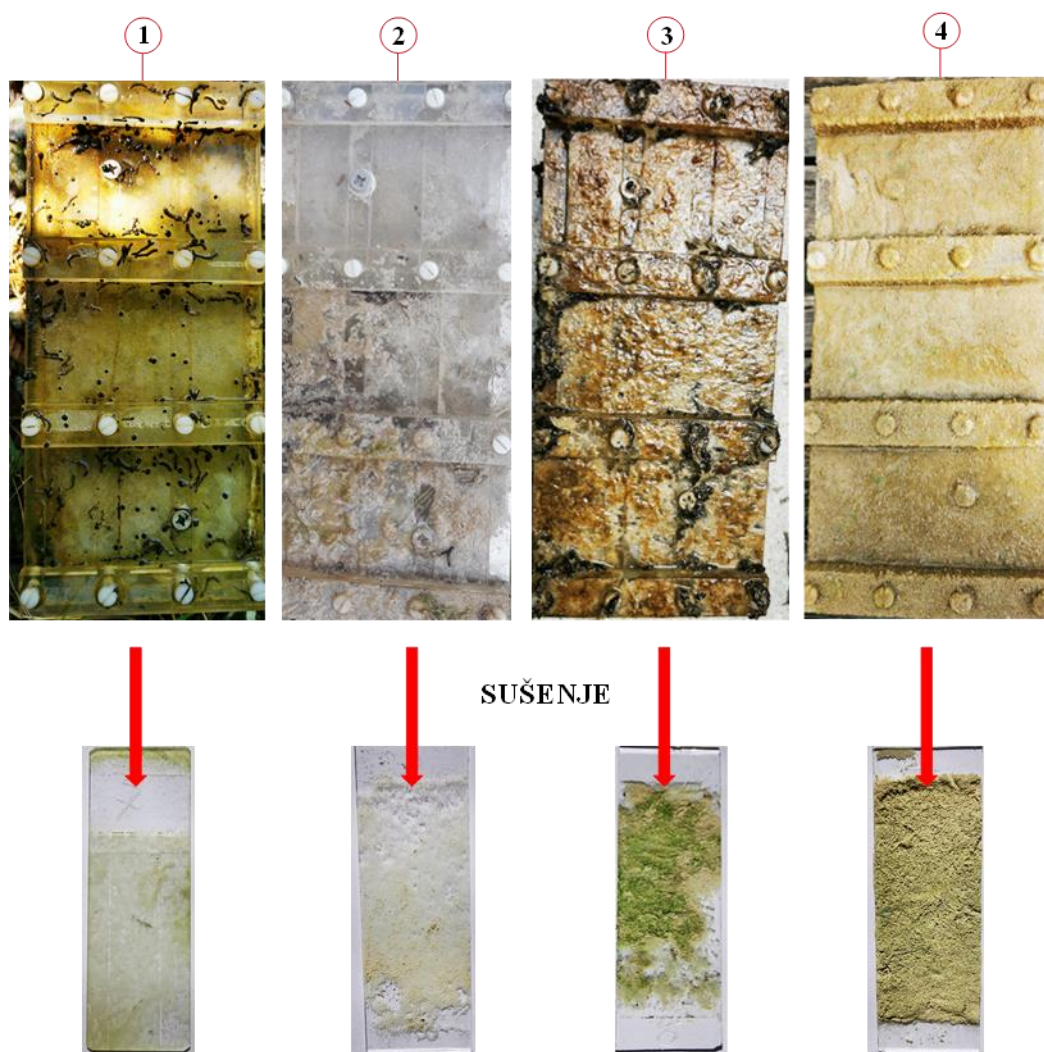


Slika 4.5. Promjena masene koncentracije otopljenog organskog ugljika tijekom različitih sezona uzorkovanja na odabranim lokacijama: Matica, Prošće, Kozjak i Novakovića brod. Uzorkovanje (1-7) – raspodjela u periodu od 2. srpnja 2019. godine (1) do 17. prosinca 2020. godine (7).

Sastav vode na lokaciji Novakovića brod korišten je kao predložak za pripravu umjetne krške vode zbog najvišeg pH i očekivanog najjačeg intenziteta sedrenja. Sastav vode prikazan za zimske mjeseci kada je koncentracija ion kalcija i karbonata najviša (tablica D4) pokazuje dobro slaganje sa sastavom pripremljene umjetne krške vode (tablica 3.1). Udio organskog ugljika prisutnog u krškoj vodi sličan je masenim koncentracijama HA i FA korištenih u pokusima spontanog taloženja i rasta kristala u modelnim sustavima.

4.1.2 Fizičko-kemijska svojstva sedre

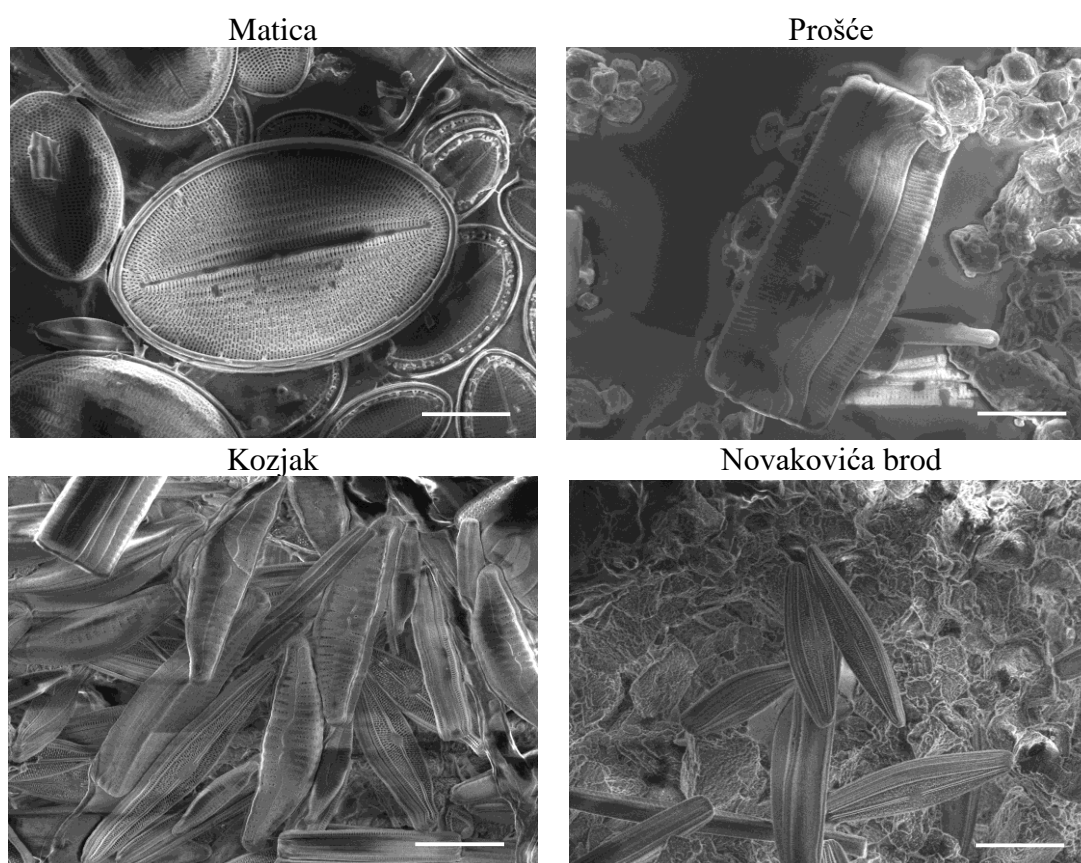
Na odabranim lokacijama Plitvičkih jezera postavljene su kemijski netretirane staklene pločice: na rijeci Matici, jezeru Prošće, jezeru Kozjak i sedrenoj barijeri prije jezera Novakovića brod. Stakalca su nakon 2 mjeseca analizirana kako bi se utvrdio sastav i morfologija istaloženog materijala (slika 4.6).



Slika 4.6. Nosači staklenih pločica nakon 2 mjeseca stajanja u krškoj vodi na lokacijama: 1) Matica; 2) Prošće; 3) Kozjak i 4) Novakovića brod te izgled staklenih pločica nakon sušenja.

Prema samom izgledu nosača neposredno nakon vađenja iz krške vode vidljiva je značajna razlika u količini istaloženog materijala, ali i u obraštaju koji je najizraženiji na nosaču s lokacije jezero Kozjak. Također, nakon sušenja vidljiva je značajna razlika u boji i količini istaloženog materijala. Analiza pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) staklenih

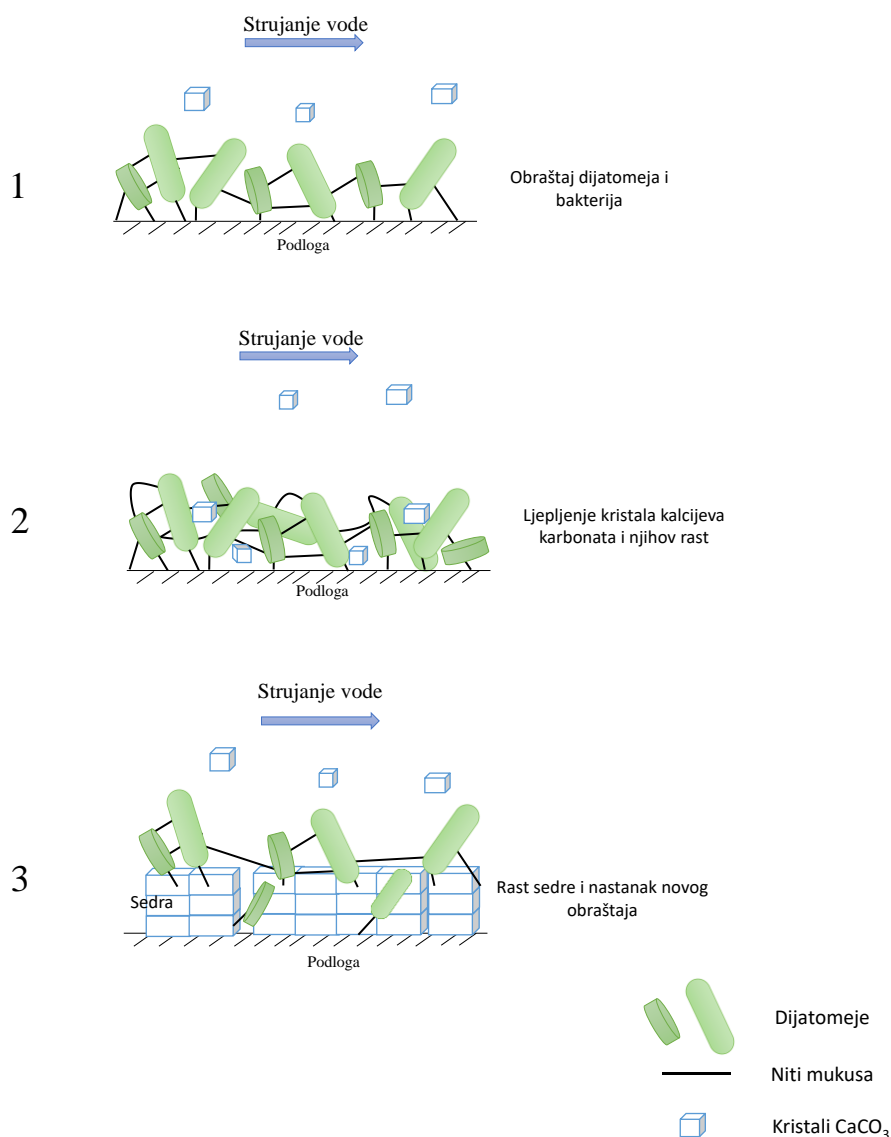
pločica pokazala je velik broj dijatomeja koje se razlikuju u broju i obliku ovisno o lokaciji uzorkovanja (slika 4.7). Na stakalcu s rijeke Matice pronađen je veliki broj dijatomeja, također na lokaciji s jezera Kozjak nosač je bio pun obraštaja i na posušenom stakalcu pronađen je velik broj dijatomeja koje su se razlikovale od onih s rijeke Matice. Na stakalcima s jezera Prošće i sedrene barijere prije jezera Novakovića brod pronađene su dijatomeje kojih je bilo značajno manje u odnosu na ostale lokacije. U uzorcima su uz dijatomeje pronađene i stanice bakterija (slika D3).



Slika 4.7. Pretražni elektronski mikrograf dijatomeja sa staklenih pločica prikupljenih na lokacijama Matica, Prošće, Kozjak i Novakovića brod. Skala iznosi 10 µm.

Dosadašnja istraživanja pokazuju da na Plitvičkim jezerima postoji preko 130 vrsta dijatomeja te da uslijed povećanja nutrijenata dolazi do naglog povećanja broja jedinki na nutrijentima bogatim lokacijama.²⁰ Dijatomeje i bakterije proizvode gelu slične molekule na kojima dolazi do lijepljenja kalcijeva karbonata i nastanka sedre.²⁰ Shema 4.1 prikazuje proces obraštavanja podloge zbog hvatanja dijatomeja i njihovog pričvršćivanja mukusnim nitima. Nakon hvatanja dijatomeja dolazi do zarobljivanja kristalića kalcita iz vode u organsku matricu oko dijatomeja

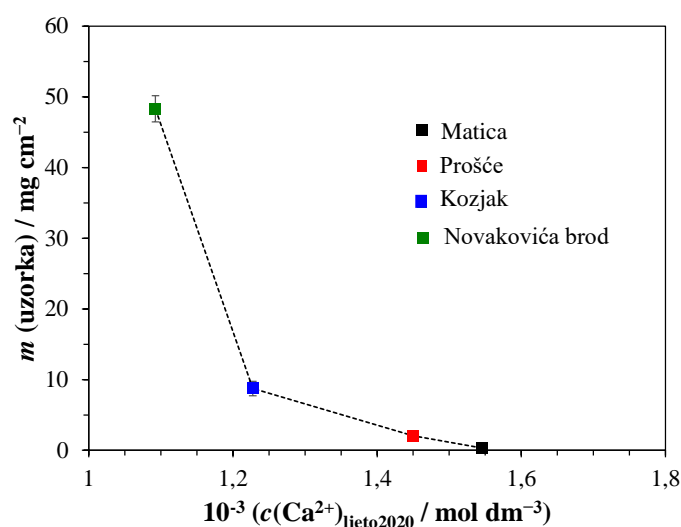
te njihov rast. Nadalje, nakon hvatanja kristalića kalcita dolazi do brzog rasta i nastanka većih količina karbonatnih soli oko dijatomeja i podloge te nastanka sedre. Shema taloženja na staklenim pločicama slična je do sada opisanim procesima nastanka sedre na površini mahovina.¹¹⁹



Shema 4.1. Shema nastanka sedre na podlozi: 1. faza u kojoj dolazi do hvatanja dijatomeja pomoću mukusnih niti za podlogu što dovodi do nastanka obraštaja i filma na podlozi; 2. faza u kojoj dolazi do zarobljavanja kristala kalcita u nastali film i početak njihovog rasta; 3. faza u kojoj dolazi do brzog nastanka sedre te njen ponovni obraštaj i rast.

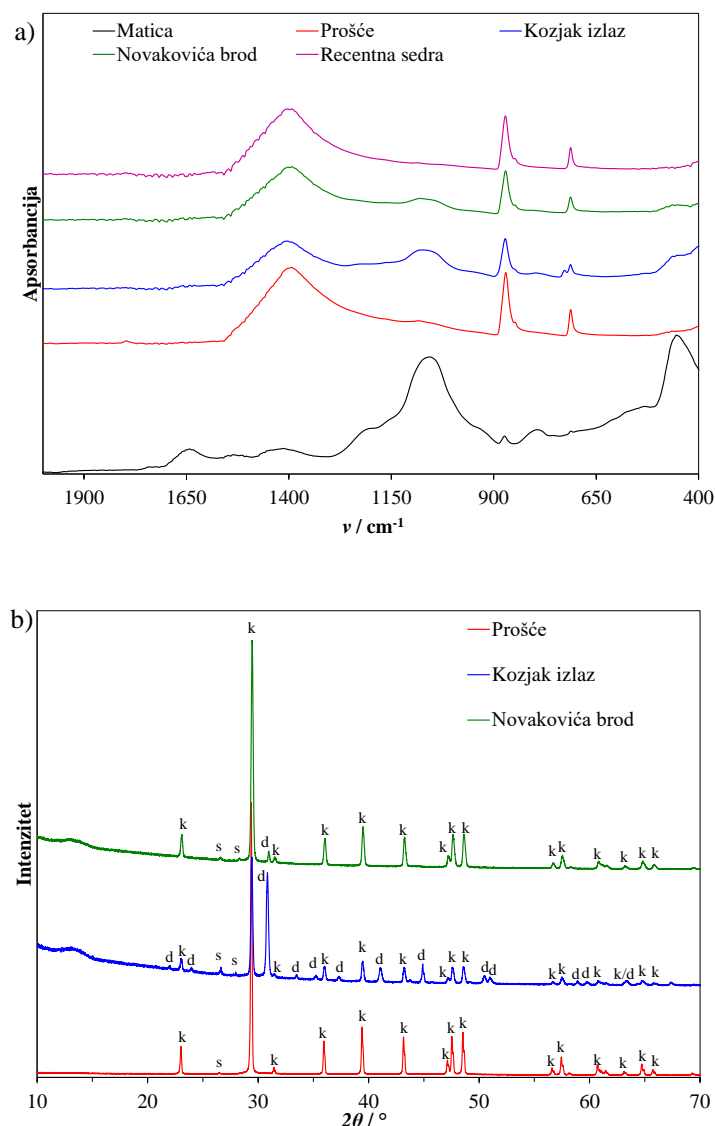
Osim promjene u boji i obraštaju stakalaca uočena je i razlika u količini istaloženog materijala. Stakalca su nakon sušenja vagana te je određena masa istaloženog materijala na površini

stakalaca (slika 4.8). Rezultati pokazuju značajno povećanje mineralizacije nizvodno, počevši od rijeke Matice, dok je najveća masa dobivena na lokaciji Novakovića brod ($m(\text{Matica}) = 0,33 \pm 0,02 \text{ mg cm}^{-2}$; $m(\text{Prošće}) = 2,06 \pm 0,31 \text{ mg cm}^{-2}$; $m(\text{Kozjak}) = 8,74 \pm 1,02 \text{ mg cm}^{-2}$; $m(\text{Novakovića brod}) = 48,32 \pm 1,85 \text{ mg cm}^{-2}$). Kontinuirano povećanje osedranja na stakalcima korelira sa smanjenjem koncentracije iona Ca^{2+} od rijeke Matice do jezera Novakovića brod (slika 4.8).



Slika 4.8. Masa istaloženog materijala na stakalcima u ovisnost o koncentraciji iona kalcija izmjerenih u ljetu 2020. na lokacijama Matica, Prošće, Kozjak i Novakovića brod.

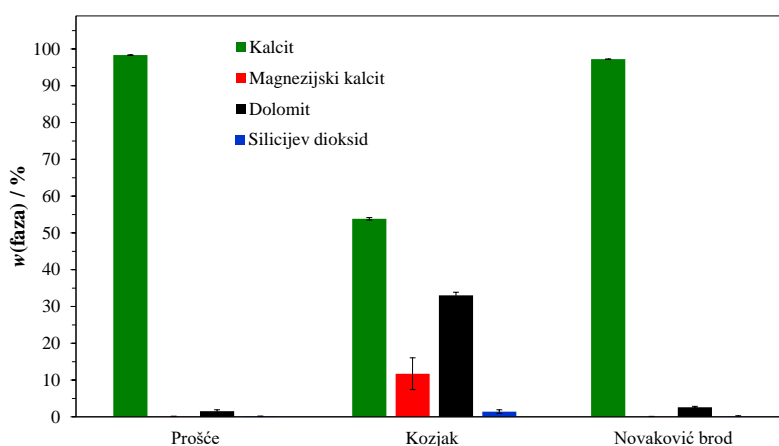
Sastav istaloženog materijala, nakon sušenja, utvrđen je IR spektroskopijom i rendgenskom strukturnom analizom na polikristalnom materijalu (slika 4.9). U IR spektru uočene su vrpce pri 1403 cm^{-1} (asimetrično istezanje C–O veze), 871 cm^{-1} (CO_3 deformacija) i 712 cm^{-1} (O–C–O savijanje) koje su karakteristični za kalcit.¹²⁰ Također, u infracrvenom spektru uočene su vrpce pri 1645 cm^{-1} koje odgovaraju H–O–H savijanju, te pri 1219 cm^{-1} i 1063 cm^{-1} koje odgovaraju asimetričnom istezanju Si–O–Si veze, 798 cm^{-1} koje odgovara simetričnom istezanju Si–O–Si veze i 454 cm^{-1} koje odgovara Si–O ljuľljanju.^{121,122} U uzorku s jezera Kozjak vidljiva je i vrpca pri 728 cm^{-1} koja odgovara O–C–O savijanju u dolomitu.¹²³ U uzorku recentne sedre (površinski sloj) vidljive su isključivo vrpce koje odgovaraju kalcitu. Uzorak sedre prikupljen je na sedrenoj barijeri Burget prije jezera Kozjak.



Slika 4.9. Infracrveni spektar (a) i PXRD difraktogram (b) uzoraka prikupljenih sa stakalaca nakon sušenja s lokacija: Matica, Prošće, Kozjak i Novakovića brod te uzorka recentne sedre. k – kalcit, d – dolomit, s - silicijev dioksid.

Analizom PXRD difraktograma s lokacija utvrđen je maseni udio čvrstih faza u uzorcima (slika 4.10). Uzorak s pločica prikupljenih na lokaciji Matica nije bio dovoljne količine za provedbu analize, no prema IR spektru vidljivo je prevladavanje pikova iz dijatomeja ($1645, 1219, 1063, 798$ i 454 cm^{-1}) i značajnije količine silicijeva dioksida u odnosu na kalcit. Iz rezultata PXRD analize vidljivo je da u uzorcima s lokacija Prošće i Novakovića brod prevladava kalcit ($w(\text{kalcit}) > 95 \text{ wt}\%$) uz vrlo male količine dolomita ($w(\text{dolomit}) < 5 \text{ wt}\%$). Kao što je ranije spomenuto u uzorcima je pronađen mali broj dijatomeja i maseni udio silicijeva dioksida u

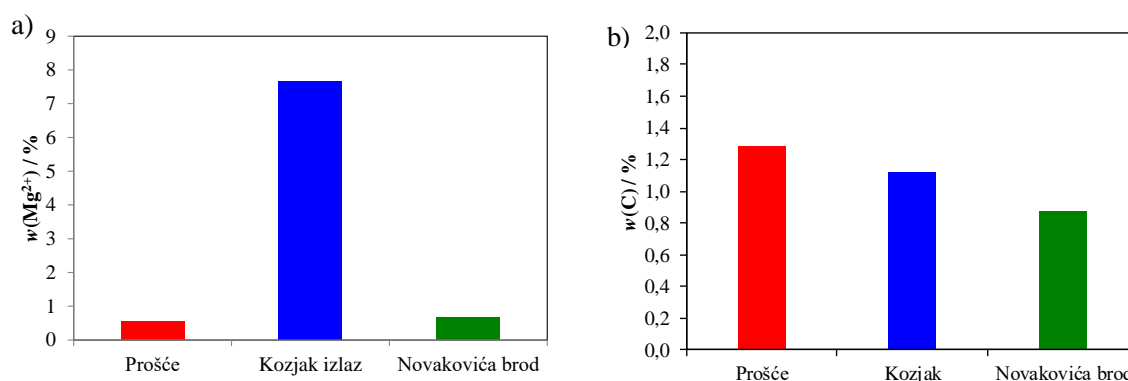
uzorcima manji je od 0,5 wt%. U uzorku s lokacije Kozjak sastav je bitno drugačiji te je uz kalcit ($w(\text{kalcit}) = 53,8 \pm 0,3 \text{ wt}\%$) pronađen viši udio dolomita ($w(\text{dolomit}) = 33,0 \pm 0,9 \text{ wt}\%$) i magnezijuskog kalcita ($w(\text{magnezijski kalcit}) = 11,7 \pm 4,3 \text{ wt}\%$). Također, u uzorku je pronađeno i $1,4 \pm 0,5 \text{ wt}\%$ silicijeva dioksida zbog veće količine dijatomeja u analiziranom uzorku. Sedrene barijere su građene od kalcita kao i uzorci s lokacija Prošće i Novakovića brod. Odstupanje u uzorku iz lokacije Kozjak, u kojem se pojavljuje i veća količina dolomita, može biti uzrokovano velikom količinom obraštaja. Dosadašnja istraživanja pokazuju da u prisutnosti mikroorganizama i molekula koje mikroorganizmi izlučuju uz kalcit može doći do taloženja magnezijuskog kalcita i dolomita.^{124,125} Dodatna mogućnost je podizanje sedimenta, uslijed prolaska vode, i njegova lijepljenja na obraštaj nastao na stakalcima. Literatura pokazuje da se sediment Plitvičkih jezera sastoji od kalcita (70 – 85 wt%) s vrlo malom količinom dolomita i silicijeva dioksida te tragovima aragonita, feldspata i filosilikata.^{6,39} Vrlo mala je vjerojatnost hvatanja tako velike količine (> 30 wt%) dolomita iz stupca vode na postavljena stakalca.



Slika 4.10. Maseni udio kalcita, magnezijuskog kalcita, dolomita i silicijeva dioksida u uzorcima sa stakalaca prikupljenih na lokacijama: Prošće, Kozjak i Novakovića brod.

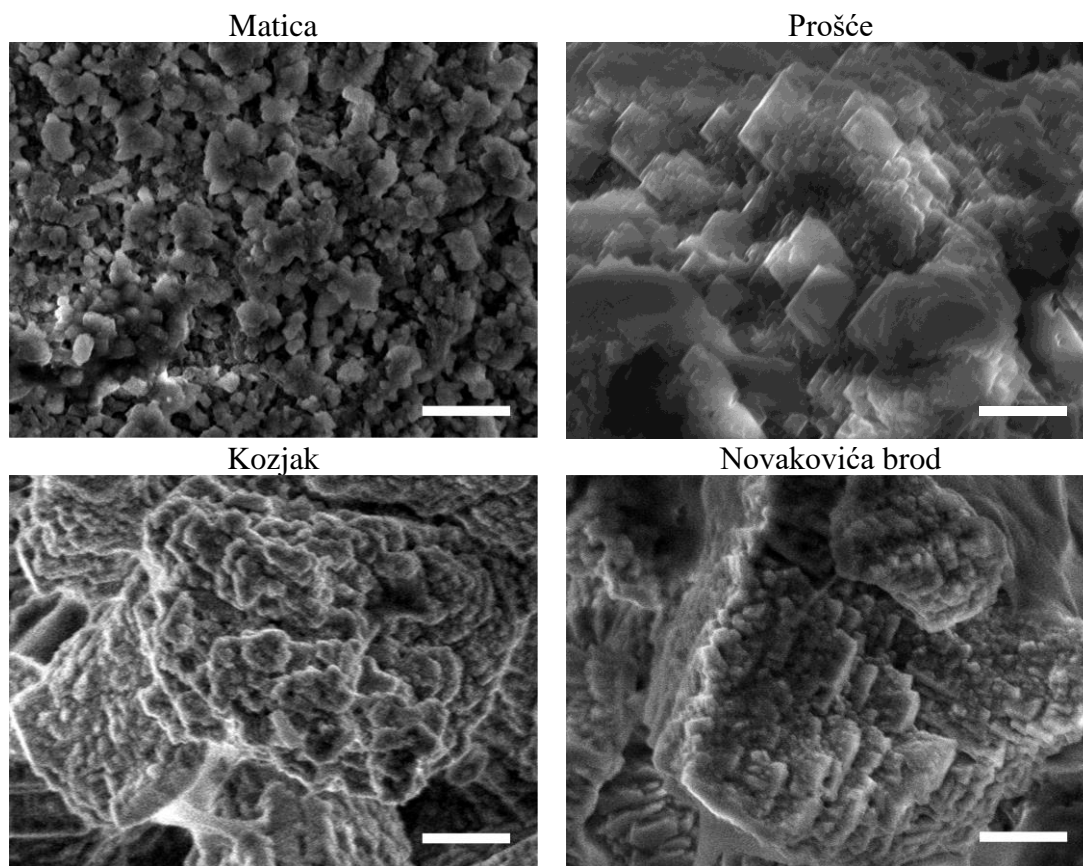
Također, kemijskom analizom je utvrđen maseni udio magnezija u uzorcima sa stakalaca s lokacije Prošće, Kozjak i Novakovića brod (slika 4.11a). Rezultati pokazuju da je najviši udio magnezija u uzorcima prikupljenim na lokaciji Kozjak ($w(\text{Mg}^{2+}) = 7,654 \pm 0,243 \text{ }\%$), dok je u uzorcima s Prošća ($w(\text{Mg}^{2+}) = 0,545 \pm 0,021 \text{ }\%$) i Novakovića brod ($w(\text{Mg}^{2+}) = 0,65806 \pm 0,035 \text{ }\%$) maseni udio magnezija manji od 1 %. Udio iona Mg^{2+} varira u uzorcima zbog različitih karbonatnih soli te je u uzorcima u kojima je prisutan dolomit maseni udio magnezija viši. Dolomit, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, karakterizira isti udio magnezija i kalcija prema stehiometrijskom

odnosu što objašnjava znatno povećanje iona Mg^{2+} u uzorku s lokacije jezera Kozjak u kojem nalazimo $33,024 \pm 0,874$ % dolomita. Također, u uzorcima s pločica određen je maseni udio ugrađenog organskog ugljika. Rezultati pokazuju da se maseni udio ugljika u uzorcima smanjuje nizvodno te je najmanja ugradnja u uzorku s lokacije Novakovića brod ($w(C) = 0,877 \pm 0,0006$ %).



Slika 4.11. Maseni udio iona Mg^{2+} (a) i organskog ugljika (b) ugrađenog u uzorcima s pločica prikupljenih na lokacijama Prošće, Kozjak i Novakovića brod.

Osim sastava uzoraka prikupljenih na stakalcima na lokaciji Matica, Prošće, Kozjak i sedrenoj barijeri Novakovića brod utvrđena je i morfologija istaloženog materijala pretražnom elektronskom mikroskopijom (slika 4.12). Analiza je pokazala prisustvo sraslih kristala manjih od $1 \mu m$. Srasli kristali u uzorku s lokacije Matica najmanje su veličine, agregirani su i karakterizira ih nasumičan razmještaj. U uzorcima mineraliziranim na lokacijama Prošće, Kozjak i Novakovića brod vidljivi su srasli kristali s izraženim makrostepenicama. Srasli kristali kalcita s Prošća najveći su i karakteriziraju ih oštri rubovi. U uzorcima s lokacije Kozjak i Novakovića brod srasli kristali ne pokazuju oštre rubove. Lokacija Novakovića brod zbog najintenzivnije mineralizacije (najviši pH) najpogodnija je za simulaciju taloženja i rasta kristala u umjetnoj krškoj vodi.



Slika 4.12. Pretražni elektronski mikrograf uzoraka sedre sa stakalaca prikupljenih na lokacijama Matica, Prošće, Kozjak i Novakovića brod. Skala iznosi 1 µm.

4.2 Spontano taloženje kalcijeva karbonata u umjetnoj krškoj vodi

Spontano taloženje kalcijeva karbonata (sedre) iz prirodne krške vode te vode koja je poslužila kao model za laboratorijska istraživanja je izrazito spor proces (zbog niske prezasićenosti, $S_{\text{kalcit}} = 3,72$). Stoga je u laboratorijskim istraživanjima prezasićenost povišena tako da je povišen početni pH ($\text{pH} \geq 10$ i $S_{\text{kalcit}} \approx 12$), dodatkom razrijeđene otopine NaOH. Pri tome, sastav umjetne krške vode nije bio značajno promijenjen s obzirom na kritične ione (Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-}). Također, literaturni podaci pokazuju da povećanje koncentracije natrijevih iona značajno ne utječe na promjenu morfologije kalcijeva karbonata, te se kao takvo može zanemariti.¹²⁶

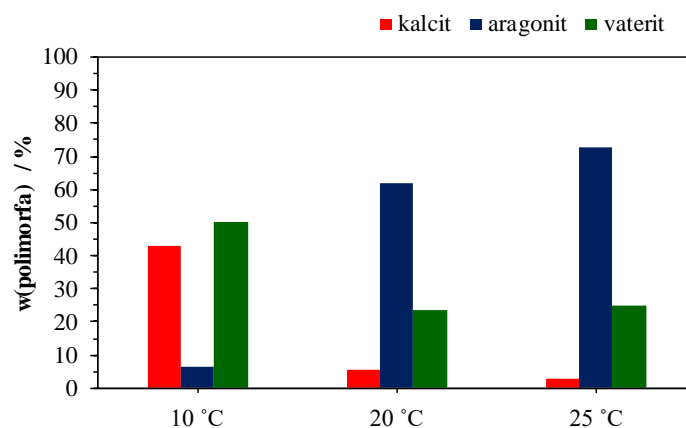
Temperatura jezerske vode značajno se mijenja tijekom godine, što je posljedica specifične klime: $0 \leq \theta / ^\circ\text{C} \leq 22$. Najviša temperatura zabilježena je tijekom srpnja i kolovoza, dok su temperature najniže od studenog do ožujka.² Zbog ovakvog širokog raspona temperatura pokusi su provedeni pri 10, 20 i 25 °C kako bi se istražio utjecaj temperature na proces taloženja i polimorfni sastav. Taloženje nije provedeno pri nižim temperaturama jer su preliminarni pokusi pokazali da je taloženje sporo te da ne dolazi do nastanka mjerljive količine taloga. Zbog zabilježenih porasta globalne temperature provedeni su modelni pokusi kako bi se simulirao utjecaj dodatnog porasta temperature krške vode s 22 °C (najviša zabilježena temperatura) na 25 °C.

Aditivi korišteni u pokusima spontanog taloženja (PO_4^{3-} , $(\text{PO}_3^-)_n$, FA i HA) dodavani su u različitim rasponima koncentracija. FA i HA dodavane su u koncentracijama $0 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{HA i FA}) \leq 0,0024 \text{ mmol dm}^{-3}$, dok je PO_4^{3-} dodavan u koncentraciji $0 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{PO}_4^{3-}) \leq 0,0211 \text{ mmol dm}^{-3}$. Preliminarna istraživanja pokazala su da pri višoj koncentraciji dolazi do taloženja kalcijevih fosfata. Ioni $(\text{PO}_3^-)_n$ dodavani su u najmanjoj koncentraciji ($0 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c((\text{PO}_3^-)_n) \leq 0,00025 \text{ mmol dm}^{-3}$) budući da su preliminarna istraživanja pokazala potpunu inhibiciju taloženja pri koncentracijama $> 0,00025 \text{ mmol dm}^{-3}$. Utjecaj različitih aditiva na proces taloženja i sastav taloga uspoređen je pri koncentraciji $0,002 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $0,0002 \text{ mmol dm}^{-3}$, dok se pri ostalim koncentracijama promatrao utjecaj pojedinačnog aditiva.

4.2.1 Polimorfni sastav kalcijeva karbonata

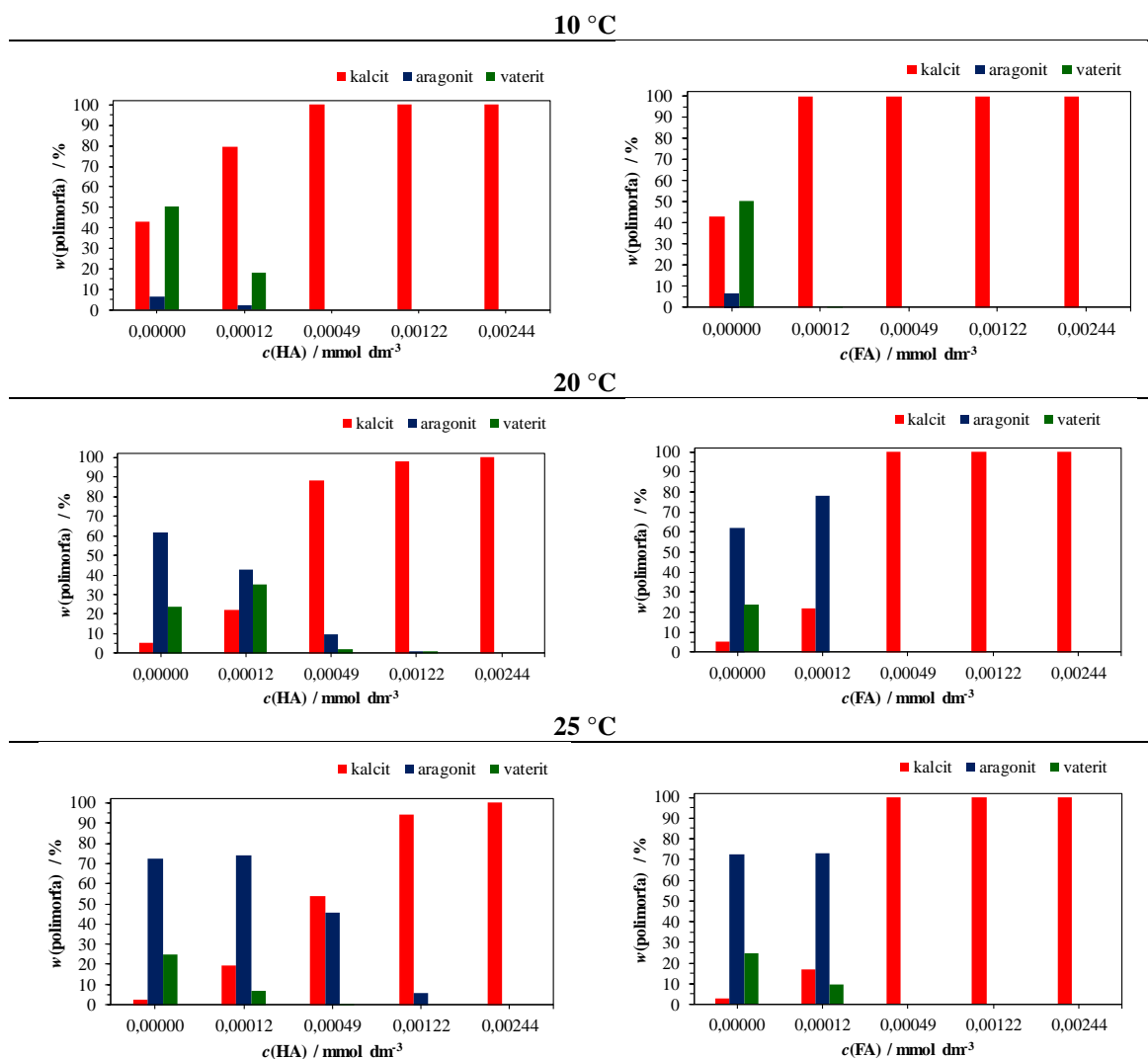
Sastav uzoraka pripremljenih u umjetnoj krškoj vodi određen je IR spektroskopijom i rendgenskom analizom na polikristalnom uzorku (PXRD). U uzorcima modelnih pokusa, pri

različitim temperaturama, dobivena je smjesa kalcita, aragonita i vaterita (slika 4.13). Dobiveni rezultati pokazuju da temperatura utječe na nukleaciju kalcijeva karbonata. Povišenjem temperature sustava dolazi do nastanka veće količine aragonita dok se udjeli kalcita i vaterita smanjuju. Zbog prisutnosti iona magnezija i uslijed povišenja temperature sustava dolazi do stabilizacije aragonita zbog čega se njegov maseni udio povećava.¹²⁷ Također, poznato je da ioni Mg^{2+} u kristalnoj strukturi kalcita zamjenjuju ione Ca^{2+} , dok se u strukturu aragonita ne ugrađuju u značajnoj mjeri. Literatura pokazuje da u taložnim sustavima kalcijeva karbonata uz dodatak Mg^{2+} dolazi do inhibicije nukleacije kalcita i preferencijalne nukleacije aragonita.¹²⁸ Nadalje, u sva tri modelna sustava prisutan je i vaterit kao najnestabilniji polimorf.



Slika 4.13. Maseni udio polimorfa kalcijeva karbonata u referentnim uzorcima pripremljenih pokusima spontanog taloženja u umjetnoj krškoj vodi pri temperaturama 10 °C, 20 °C i 25 °C uz magnetsko miješanje.

Utjecaj aditiva na polimorfni sastav, pri različitim temperaturama, istražen je uz dodatak HA i FA (slika 4.14) te iona PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$ (slika 4.15). Istraživanja su provedena uz korištenje magnetskog miješanja kako bi se dobila dovoljna količina taloga za sve potrebne analize.

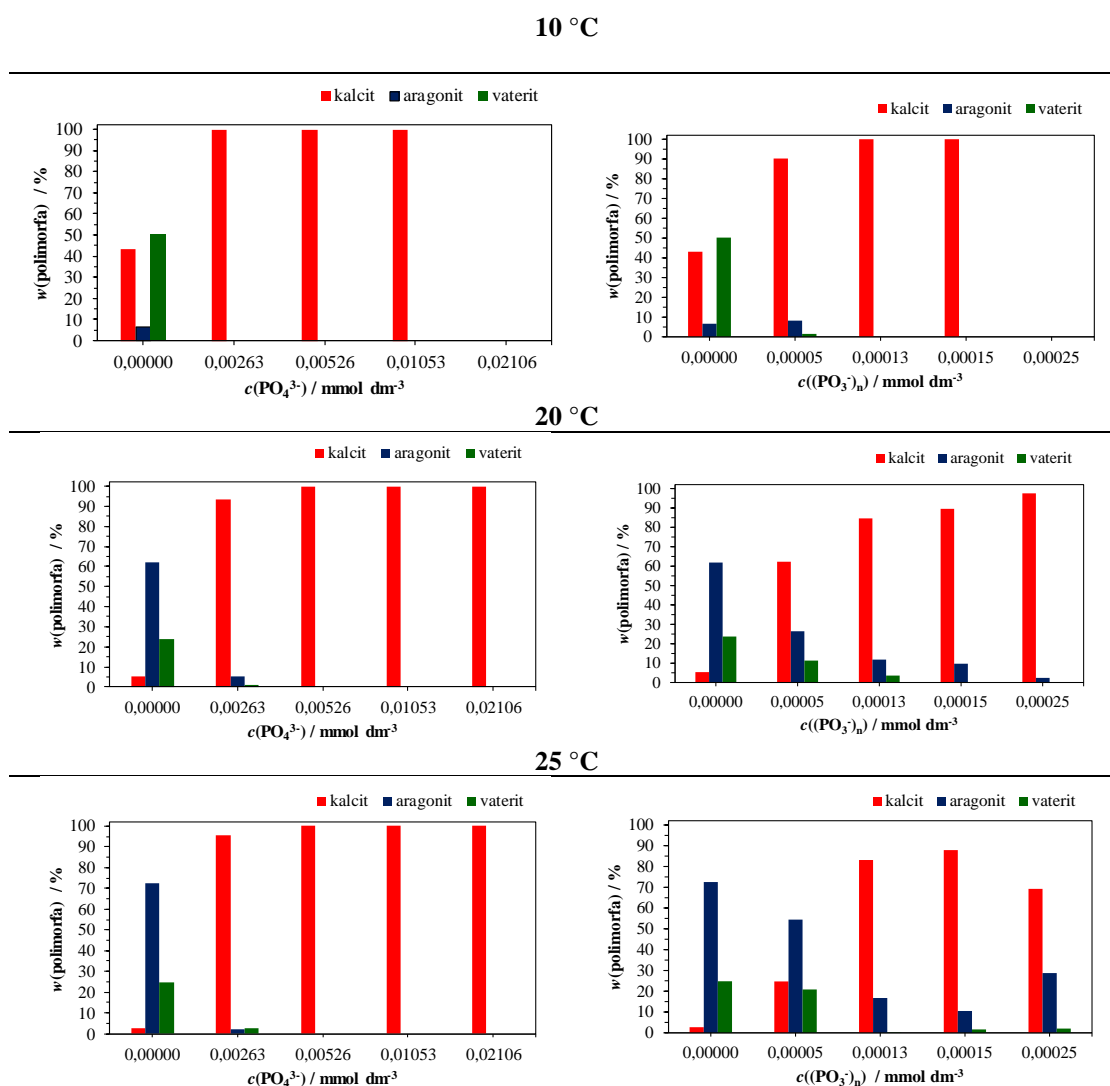


Slika 4.14. Polimorfni sastav uzoraka pripremljenih u umjetnoj krškoj vodi pri različitim temperaturama (10 °C, 20 °C i 25 °C) i koncentracijama huminske (HA) i fulvinske (FA) kiseline.

U pokusima provedenim pri istoj temperaturi i uz dodatak aditiva maseni udio kalcita povećava se s povećanjem koncentracije aditiva, bez obzira na vrstu dodanog aditiva (slika 4.14 i 4.15). Također, istovremeno se u uzorcima smanjuju maseni udjeli aragonita i vaterita. Na temelju dobivenih rezultata vidljivo je da aditivi značajno destabiliziraju / inhibiraju nastanak vaterita i aragonita. Nadalje, u sustavu u koji je dodan određeni aditiv povišenje temperature uzrokuje povećanje masenog udjela aragonita.

U sustavu pri 10 °C u kojemu je kao aditiv korištena HA kalcit nastaje u cijelom rasponu koncentracija dodanog aditiva, s time da čisti kalcit nastaje pri koncentracija većim od $c(\text{HA}) = 0,00012 \text{ mmol dm}^{-3}$, dok pri nižim koncentracijama nastaje smjesa polimorfa (slika 4.14). Povišenje temperature sustava na 20 °C uzrokuje slabije djelovanje aditiva na polimorfni sastav te čisti kalcit nastaje uz dodatak najviših koncentracija aditiva ($0,00049 \text{ mmol dm}^{-3} < c(\text{HA}) < 0,00122 \text{ mmol dm}^{-3}$), dok je pri nižim koncentracijama dobivena smjesa sva tri polimorfa. Dodatnim povišenjem temperature sustava na 25 °C čisti kalcit dobiven je tek pri najvećoj koncentraciji dodanog aditiva. Nadalje, u slučaju FA pri 10 °C čisti kalcit dobiven je u cijelom rasponu koncentracija dodanog aditiva, dok je u sustavima pri 20 i 25 °C smjesa polimorfa dobivena samo pri najnižoj koncentraciji aditiva (slika 4.14). Usporedbom rezultata polimorfnog sastava uz dodatak HA i FA vidljivo je da FA uzrokuje značajniju promjenu polimorfnog sastava. Pri svim temperaturama inhibicija nastanka vaterita i aragonita izraženija je uz dodatak FA. Povišenje temperature sustava, uz već prisutne ione Mg^{2+} i Ca^{2+} , uzrokuje agregaciju znatno većih molekula HA uslijed čega je njihov utjecaj na polimorfni sastav pri višim temperaturama smanjen.¹²⁹

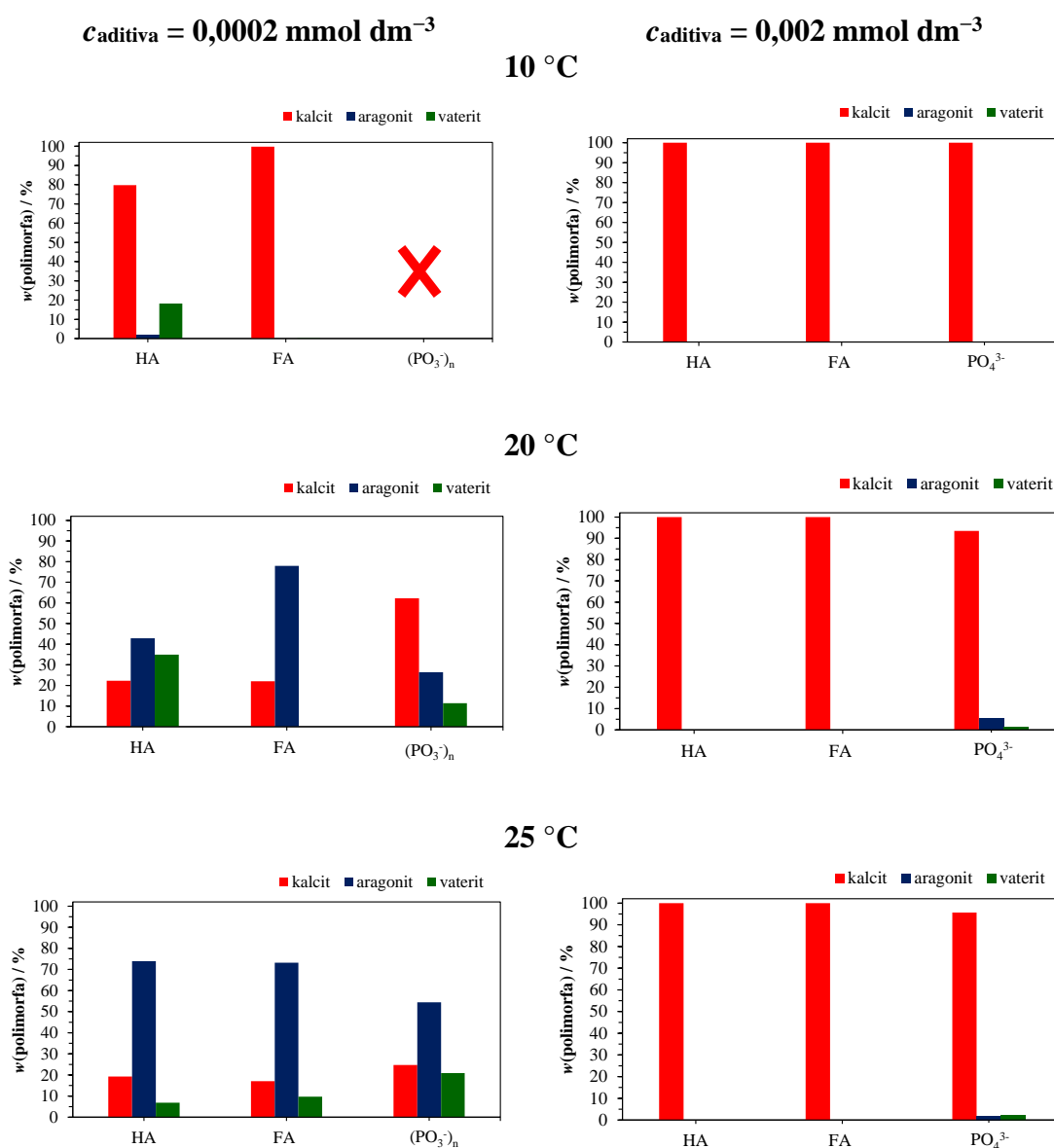
U sustavima u kojima su kao aditivi korišteni PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$ ioni početne koncentracije aditiva bile su drugačije nego u sustavu s HA i FA. Koncentracije PO_4^{3-} iona bile su veće od ostalih aditiva jer su preliminarna istraživanja pokazala da niže koncentracije aditiva ne uzrokuju vidljive promjene u taložnom sustavu. Preliminarna istraživanja pokazala su također da dodatak PO_4^{3-} iona koncentracije $c(\text{PO}_4^{3-}) > 0,0211 \text{ mmol dm}^{-3}$ dolazi do taloženja kalcijeva fosfata, dok u slučaju $(\text{PO}_3^-)_n$ iona koncentracije $c((\text{PO}_3^-)_n) > 0,00025 \text{ mmol dm}^{-3}$ uzrokuju potpunu inhibiciju taloženja kalcijeva karbonata (slika 4.15). Uz dodatak PO_4^{3-} iona pri najnižoj temperaturi dobiven je čisti kalcit, bez obzira na dodanu koncentraciju aditiva. Povišenjem temperature na 20 °C i 25 °C kalcit je dobiven u rasponu koncentracija $0,0053 \text{ mmol dm}^{-3} < c(\text{PO}_4^{3-}) < 0,0211 \text{ mmol dm}^{-3}$, dok je pri najmanjoj koncentraciji dodanog aditiva dobivena smjesa sva tri polimorfa. Dodatkom iona $(\text{PO}_3^-)_n$ pri 10 °C nastaje kalcit u cijelom rasponu koncentracija, osim u sustavu s najnižom koncentracijom dodanog aditiva. Nadalje, povišenjem temperature sustava (20 °C i 25 °C) inhibicija nastanka vaterita i aragonita slabi te je smjesa polimorfa dobivena pri svim koncentracijama dodanih aditiva.



Slika 4.15. Polimorfni sastav uzoraka pripremljenih u umjetnoj krškoj vodi pri različitim temperaturama (10 °C, 20 °C i 25 °C) i množinskim koncentracijama fosfata (PO_4^{3-}) i polifosfata [$(\text{PO}_3^-)_n$].

Kako bi se međusobno usporedilo djelovanje aditiva na sastav uzoraka, proučeni su uzorci pripremljeni uz dodatak HA, FA i $(\text{PO}_3^-)_n$, $c_{\text{aditiva}} = 0,0002 \text{ mmol dm}^{-3}$ (slika 4.16). U usporedbi s modelnim sustavom u kojem su pri 10 °C prisutna sva tri polimorfa, dodatak FA uzrokuje inhibiciju nastanka vaterita i aragonita, dok kalcijev karbonat uz dodatak $(\text{PO}_3^-)_n$ ne taloži. Međutim, u sustavu u kojem je kao aditiv korištena HA prisutna su sva tri polimorfa. Dobiveni rezultati pokazuju da u sustavu pri 10 °C HA ima manje inhibicijsko djelovanje na nastanak vaterita i aragonita od FA. Povišenjem temperature sustava na 20 °C i 25 °C vidljivo je povećanje inhibicijskog djelovanja iona $(\text{PO}_3^-)_n$. Kako bi se usporedio utjecaj iona PO_4^{3-} na taloženje kalcijeva karbonata, koji je u sustavu dodan pri višim koncentracijama, odabrana je

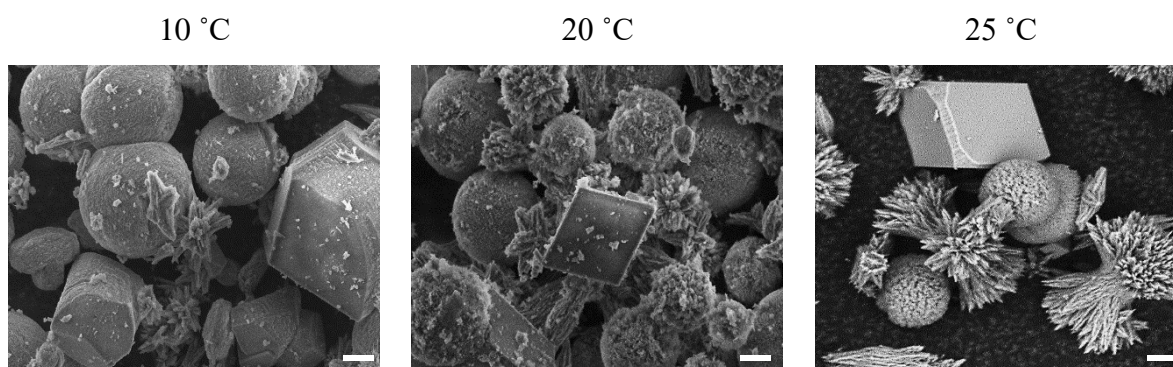
koncentracija $c_{\text{aditiva}} = 0,002 \text{ mmol dm}^{-3}$ te je djelovanje uspoređeno s FA i HA (slika 4.16). Rezultati pokazuju da u sustavu s najnižom temperaturom nastaje kalcit, bez obzira na vrstu aditiva. Povišenjem temperature u sustavu s FA i HA dolazi do nastanka čistog kalcita, dok u sustavima uz dodatak iona PO_4^{3-} dolazi do nastanka sva tri polimorfa. Usporedbom rezultata uz dodatak aditiva ($c_{\text{aditiva}} = 0,0002 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c_{\text{aditiva}} = 0,002 \text{ mmol dm}^{-3}$) procijenjeno inhibicijsko djelovanje na nastanak vaterita i aragonita povećava se kao što slijedi: $(\text{PO}_3^-)_n > (\text{FA} \approx \text{HA}) > \text{PO}_4^{3-}$.



Slika 4.16. Polimorfni sastav uzoraka pripremljenih u umjetnoj krškoj vodi pri različitim temperaturama (10 °C, 20 °C i 25 °C) uz dodatak HA i FA ($c_{\text{aditiva}} = 0,002 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c_{\text{aditiva}} = 0,0002 \text{ mmol dm}^{-3}$) te fosfata ($c_{\text{aditiva}} = 0,002 \text{ mmol dm}^{-3}$), polifosfata ($c_{\text{aditiva}} = 0,0002 \text{ mmol dm}^{-3}$). FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(\text{PO}_3^-)_n$ – polifosfatni ioni.

4.2.2 Morfologija kalcijeva karbonata

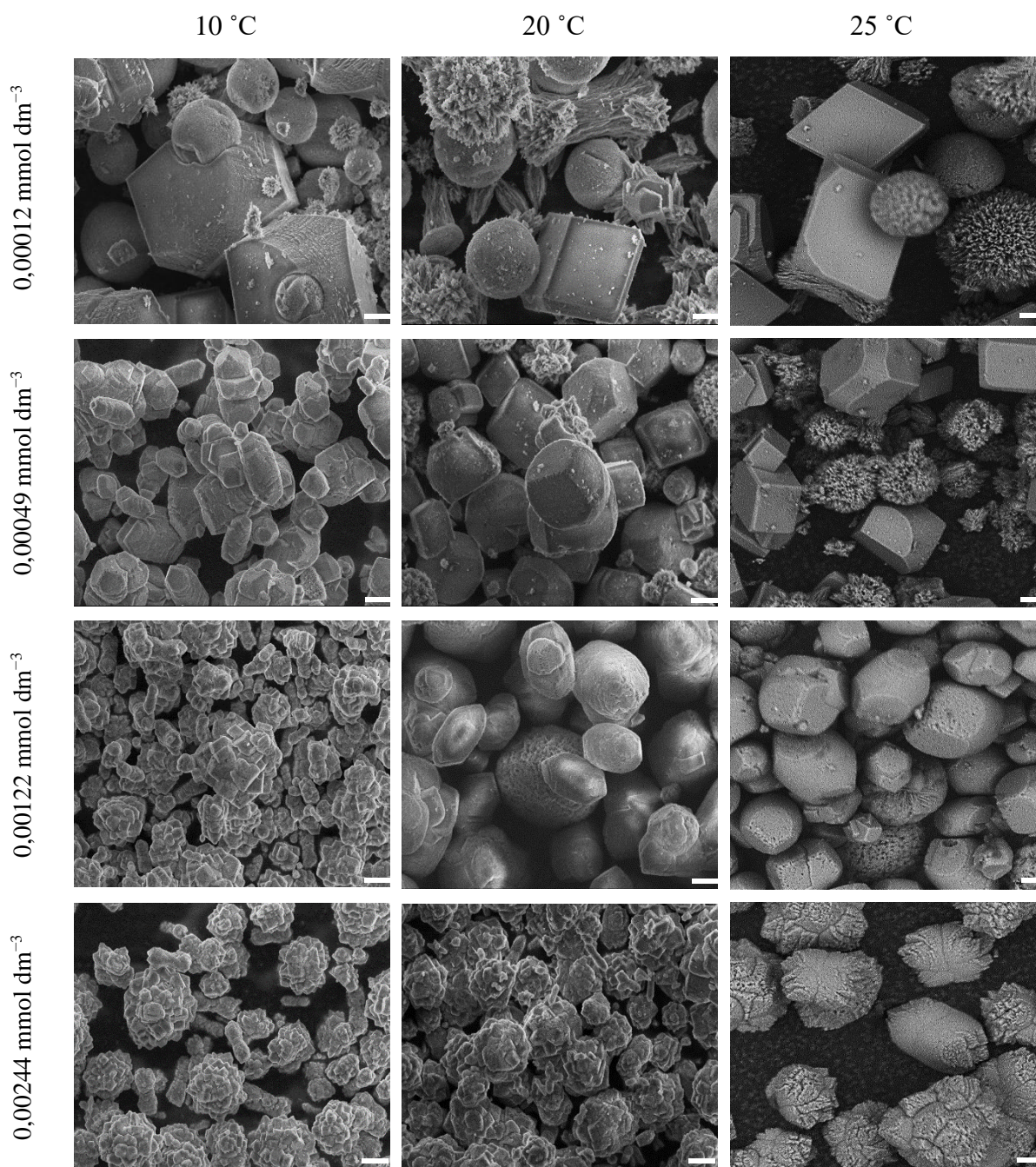
Uzorci kalcijeva karbonata, pripremljeni spontanim taloženjem u umjetnoj krškoj vodi pri različitim temperaturama, analizirani su pretražnom elektronskom mikroskopijom kako bi se utvrdile njihove morfološke karakteristike (slika 4.17). Uzorak pripremljen u modelnom sustavu pri 10 °C sastojao se od djelomično agregiranih, sferičnih polikristala vaterita, igličastih kristala aragonita i romboedarskih kristala kalcita s krnjim bridovima. Ovi rezultati ukazuju na moguće djelovanje iona magnezija i sulfata koji su prisutni u umjetnoj krškoj vodi. Dosadašnja istraživanja pokazuju da ioni sulfata i magnezija tijekom taloženja kalcijeva karbonata utječu na morfologiju nastalih kristala.^{53,130–132} Uzorci pripremljeni pri 20 °C i 25 °C bili su sličnih karakteristika uz značajnije povećanje broja igličastih kristala aragonita.



Slika 4.17. SEM mikrograf uzoraka pripremljenih u umjetnoj krškoj vodi bez dodatka aditiva (referentni sustav) pri različitim temperaturama: 10 °C, 20 °C i 25 °C. Skala iznosi 2 μm .

4.2.2.1 Djelovanje huminske kiseline

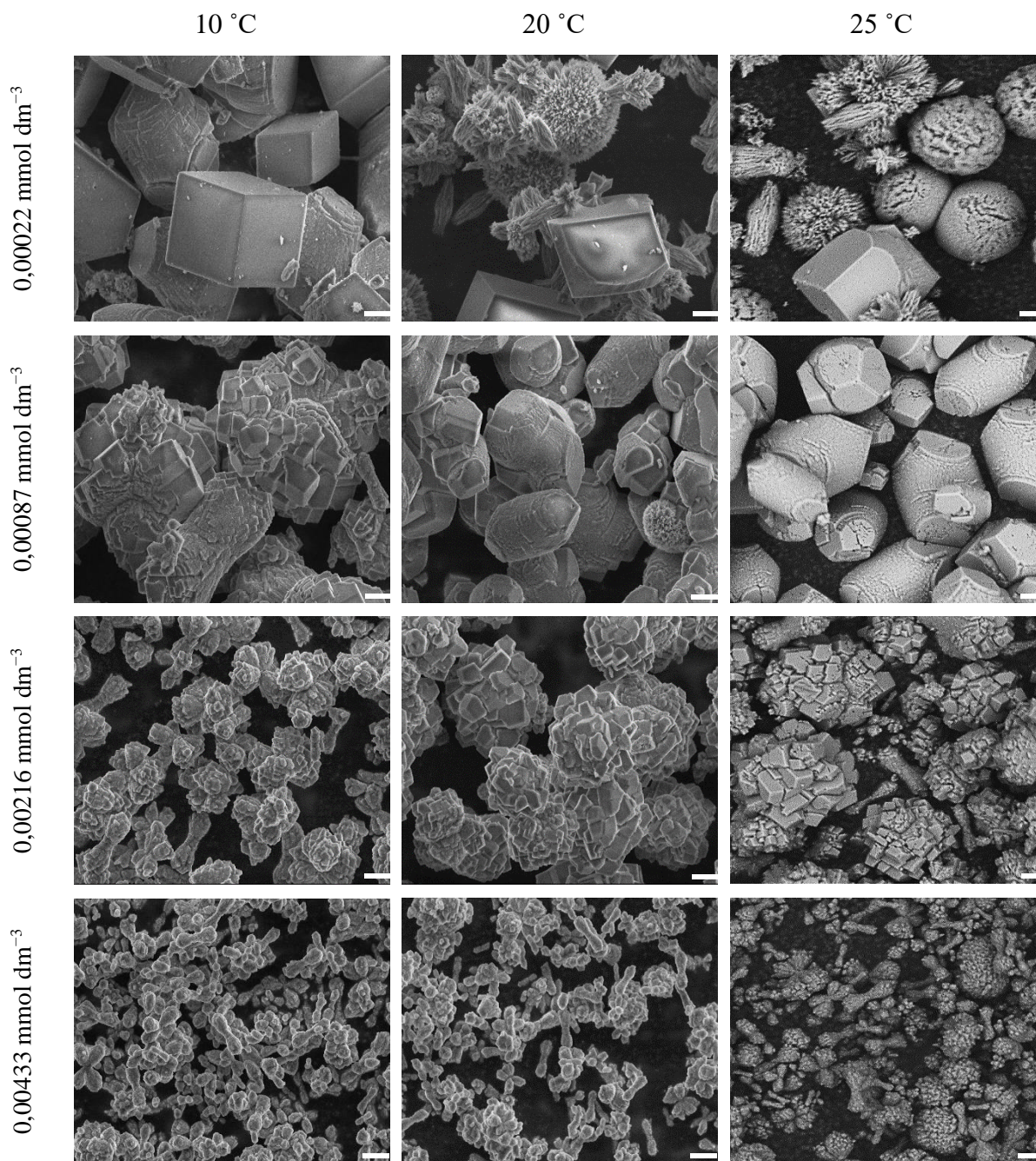
U ovom istraživanju uz dodatak najniže koncentracije HA nastaju sva tri polimorfa kalcijeva karbonata, bez obzira na temperaturu sustava (slika 4.18). Analizom SEM mikrografa utvrđeno je da se morfologija vaterita i aragonita ne mijenja uz dodatak HA. U uzorku pripremljenom pri 10 °C uz dodatak najniže koncentracije HA ($c = 0,00012 \text{ mmol dm}^{-3}$) dolazi do srašćavanja kristala vaterita i kalcita (slika 4.18). Opisana pojava ukazuje na istovremen nastanak oba polimorfa te njihovo srašćavanje.¹³³ U uzorku se pojavljuje značajna promjena morfologije romboedarskih kristala kalcita u kojima je efekt krnjih bridova sve izraženiji. Pri koncentraciji $c(\text{HA}) = 0,00049 \text{ mmol dm}^{-3}$ pojavljuju se kristali kalcita izduženi duž osi c , dok se povećanjem koncentracije HA, $> 0,00122 \text{ mmol dm}^{-3}$ pojavljuje kalcit kojeg karakterizira velik broj povezanih mikrokristala s krnjim $\{104\}$ plohama. U odnosu na sustav s nižom temperaturom, djelovanje HA pri 20 °C izraženije je pri višim koncentracijama dodanog aditiva: $c(\text{HA}) = 0,00049 \text{ mmol dm}^{-3}$ (kristali kalcita s krnjim bridovima), $c(\text{HA}) = 0,00122 \text{ mmol dm}^{-3}$ (kristali kalcita izduženi duž osi c) te $c(\text{HA}) = 0,00244 \text{ mmol dm}^{-3}$ (subkristali kalcita s krnjim bridovima). Opisana pojava zamijećena je i u uzorcima pripremljenim pri 25 °C uz postojanje nazubljenih kristala kalcita izduženih duž osi c pri najvišoj koncentraciji HA. Uočene promjene morfologije kalcita mogu se pripisati vezanju HA preko $-\text{COOH}$ skupina na površinu kristala tijekom njihova rasta. Molekule bogate $-\text{COOH}$ skupinama kao što su peptoida (poli- N -supstituirani glicini), alginat, ksantan, karagenan i pektin, u eksperimentima provedenim pri visokoj prezasićenosti, uzrokuju pojavu kristala kalcita koji su morfologijom slični kristalima dobivenim u sklopu ove disertacije.^{133–136} Istraživanja pokazuju da u otopini ksantana ($w = 0,20\%$ i $0,35\%$) nastaju kristali kalcita izduženi duž osi c .¹³³ Također, izduženi kristali kalcita dobiveni su i u eksperimentima taloženja kalcita uz dodatak niskih koncentracija aditiva ($c = 0,51 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) poli- N -supstituiranih glicina.¹³⁵ U sustavima s višim masenim postotkom alginata, karagenana i pektina ($w = 5\%$) dobiveni su povezani mikrokristali kalcita s velikim brojem ploha.¹³⁶ Svim aditivima je zajedničko postojanje disociranih $-\text{COOH}$ skupina te nastanak vrlo sličnih morfologija kalcita tijekom spontanog taloženja.



Slika 4.18. SEM mikrograf uzoraka kalcijeva karbonata pripremljenih spontanom taloženjem u umjetnoj krškoj vodi pri različitim temperaturama (10 °C, 20 °C i 25 °C) uz dodatak huminske kiseline (HA) različitih početnih koncentracija. Skala iznosi 2 μm .

4.2.2.2 Djelovanje fulvinske kiseline

Promjena morfologije kristala u sustavu u kojem je kao aditiv korištena FA prikazana je na slici 4.19 Slično kao i u sustavu s HA, kristali vaterita i aragonita pod utjecajem FA ne pokazuju promjenu morfologije. Međutim, promjena morfologije kristala kalcita zamijećena je već pri najnižoj koncentraciji $c(\text{FA}) = 0,00022 \text{ mmol dm}^{-3}$, bez obzira na temperaturu sustava. U sva tri sustava primijećeni su romboedarski kristali sa sve izraženijim krnjim bridovima. Međutim, u uzorku pripremljenom pri $10 \text{ }^\circ\text{C}$ pojavljuju se i kristali kalcita izduženi duž osi c . Također, u istom sustavu pri $10 \text{ }^\circ\text{C}$ uz dodatak početne koncentracije $c(\text{FA}) = 0,00087 \text{ mmol dm}^{-3}$ pojavljuju se mikrokristali kalcita s krnjim bridovima te kristali kalcita izduženi u smjeru osi c , oblikom slični kikirikiju. Pri koncentraciji FA, $c(\text{FA}) = 0,00216 \text{ mmol dm}^{-3}$ morfologija kristala kalcita ista je kao i u prethodnom uzorku, uz značajnije smanjenje veličine čestica. U sustavu s najvišom koncentracijom, $c(\text{FA}) = 0,00433 \text{ mmol dm}^{-3}$, smanjenje veličine čestica je najizraženije uz prevladavanje kristala kalcita oblikom sličnih kikirikiju. Uzorci pripremljeni pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ i $25 \text{ }^\circ\text{C}$ morfologijom su vrlo slični. U sustavu s najnižom koncentracijom aditiva, $c(\text{FA}) = 0,00087 \text{ mmol dm}^{-3}$, prevladavaju kristali kalcita izduženi duž osi c te manji broj romboedarskih kalcita s krnjim bridovima. Povišenje koncentracije aditiva, $c(\text{FA}) = 0,00216 \text{ mmol dm}^{-3}$, prevladavaju srasli subkristali kalcita s krnjim bridovima, dok u sustavu s $c(\text{FA}) = 0,00433 \text{ mmol dm}^{-3}$ prevladavaju kristali kalcita oblikom slični kikirikiju. Rezultati pokazuju da se djelovanje FA na morfologiju kalcita blago smanjuje s povišenjem temperature sustava. Kao i u slučaju HA, molekule FA bogate su $-\text{COOH}$ skupinama te uzrokuju nastanak kristala vrlo sličnih morfologija.

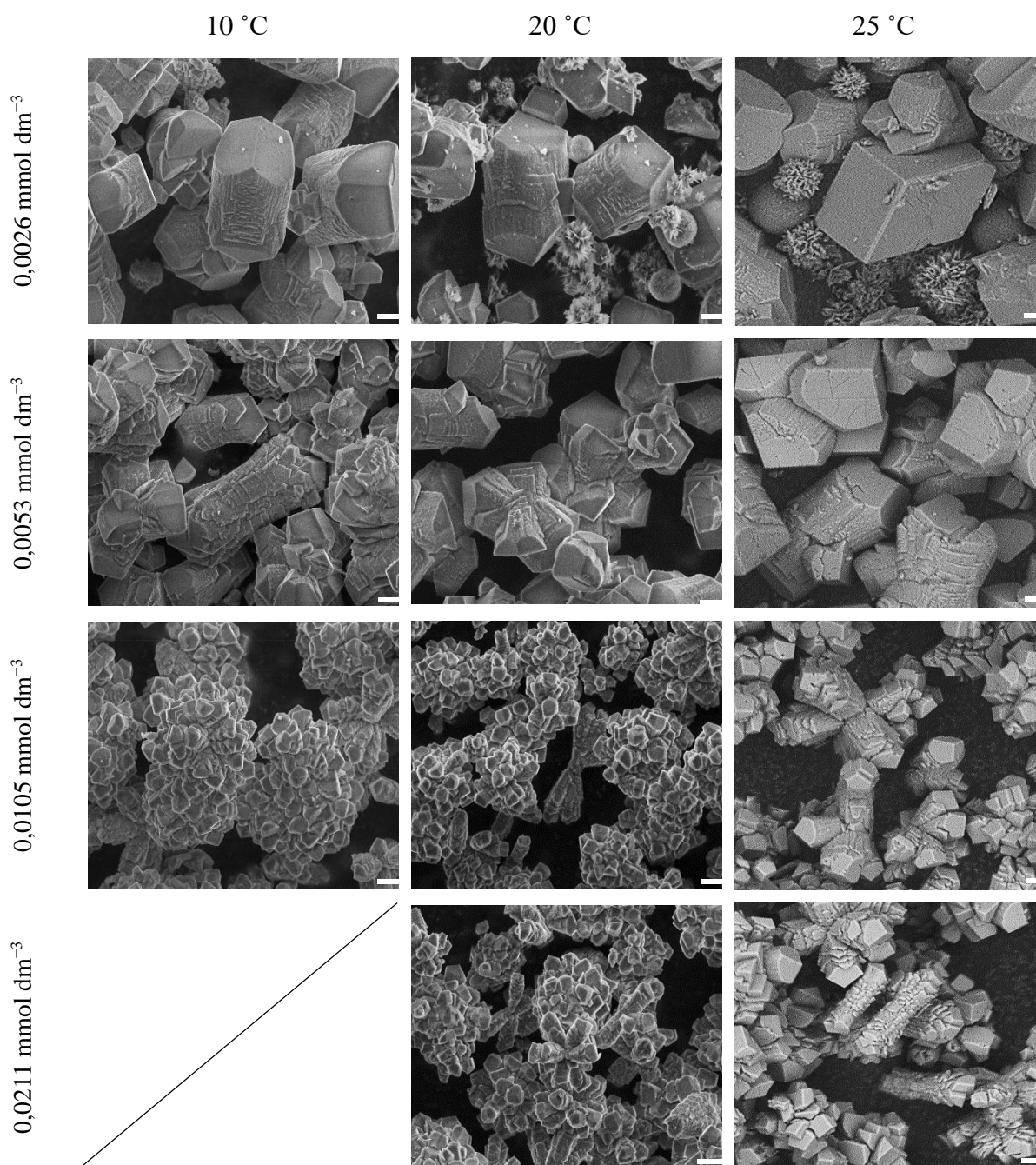


Slika 4.19. SEM mikrograf uzoraka kalcijeva karbonata pripravljeni spontanom taloženjem u umjetnoj krškoj vodi pri različitim temperaturama (10 °C, 20 °C i 25 °C) uz dodatak fulvinske kiseline (FA) različitih početnih koncentracija. Skala iznosi 2 μ m.

4.2.2.3 Djelovanje fosfatnih iona

Kako bi se istražio utjecaj iona PO_4^{3-} na morfologiju kalcijeva karbonata korištene su više koncentracije aditiva u odnosu na sustave s HA i FA. Maksimalna koncentracija iona PO_4^{3-} koja se je mogla koristiti određena je preliminarnim eksperimentima u kojima se pokazalo da uz više koncentracije aditiva ($c(\text{PO}_4^{3-}) > 0,02106 \text{ mmol dm}^{-3}$) dolazi do nastanka kalcijeva fosfata. U sustavu pri $10 \text{ }^\circ\text{C}$ dodatkom najniže koncentracije aditiva $c(\text{PO}_4^{3-}) = 0,00263 \text{ mmol dm}^{-3}$ nastaje kalцит izdužen duž osi c te manji broj romboedarskih kristala s krnjim bridovima (slika 4.20). Također, u istom sustavu uz dodatak $c(\text{PO}_4^{3-}) = 0,00526 \text{ mmol dm}^{-3}$ zamijećeni su kristali izduženi duž osi c uz mikrokristale kalcita s krnjim bridovima. Nadalje, mikrokristali kalcita specifičnog grozdastog oblika nastaju uz dodatak $c(\text{PO}_4^{3-}) = 0,00263 \text{ mmol dm}^{-3}$ pri $10 \text{ }^\circ\text{C}$ dok uz najvišu koncentraciju aditiva nije došlo do nastanka taloga. U uzorcima dobivenim u sustavu pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ uz dodatak $c(\text{PO}_4^{3-}) = 0,00263 \text{ mmol dm}^{-3}$ osim kristala kalcita izduženih duž osi c i romboedarskih kristala s krnjim bridovima prisutni su i sferični kristaliti vaterita i srašteni igličasti kristali aragonita. U uzroku pripravljenom u istom sustavu uz dodatak $c(\text{PO}_4^{3-}) = 0,00526 \text{ mmol dm}^{-3}$ prisutni su kristali kalcita izduženi duž osi c i srašteni subkristali, dok uz dodatak $c(\text{PO}_4^{3-}) = 0,01053 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{PO}_4^{3-}) = 0,02106 \text{ mmol dm}^{-3}$ prevladavaju srašteni subkristali kalcita s krnjim bridovima te srasli kristali oblikom slični kromosomu. U sustavu pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ uz dodatak najmanje koncentracije PO_4^{3-} iona ($c(\text{PO}_4^{3-}) = 0,00263 \text{ mmol dm}^{-3}$) primijećeni su romboedarski kristali kalcita s krnjim bridovima i srasli igličasti kristali aragonita. Kristali kalcita izduženi duž osi c pojavljuju se u smjesi sa sraslim romboedarskim kristalima kalcita s krnjim bridovima uz dodatak $c(\text{PO}_4^{3-}) = 0,00526 \text{ mmol dm}^{-3}$. U uzorcima pripravljenim uz dodatak najvećih koncentracija PO_4^{3-} iona ($c(\text{PO}_4^{3-}) = 0,01053 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{PO}_4^{3-}) = 0,02106 \text{ mmol dm}^{-3}$) uočeni su srasli kristali kalcita izduženi duž osi c te srasli subkristali kalcita s krnjim bridovima.

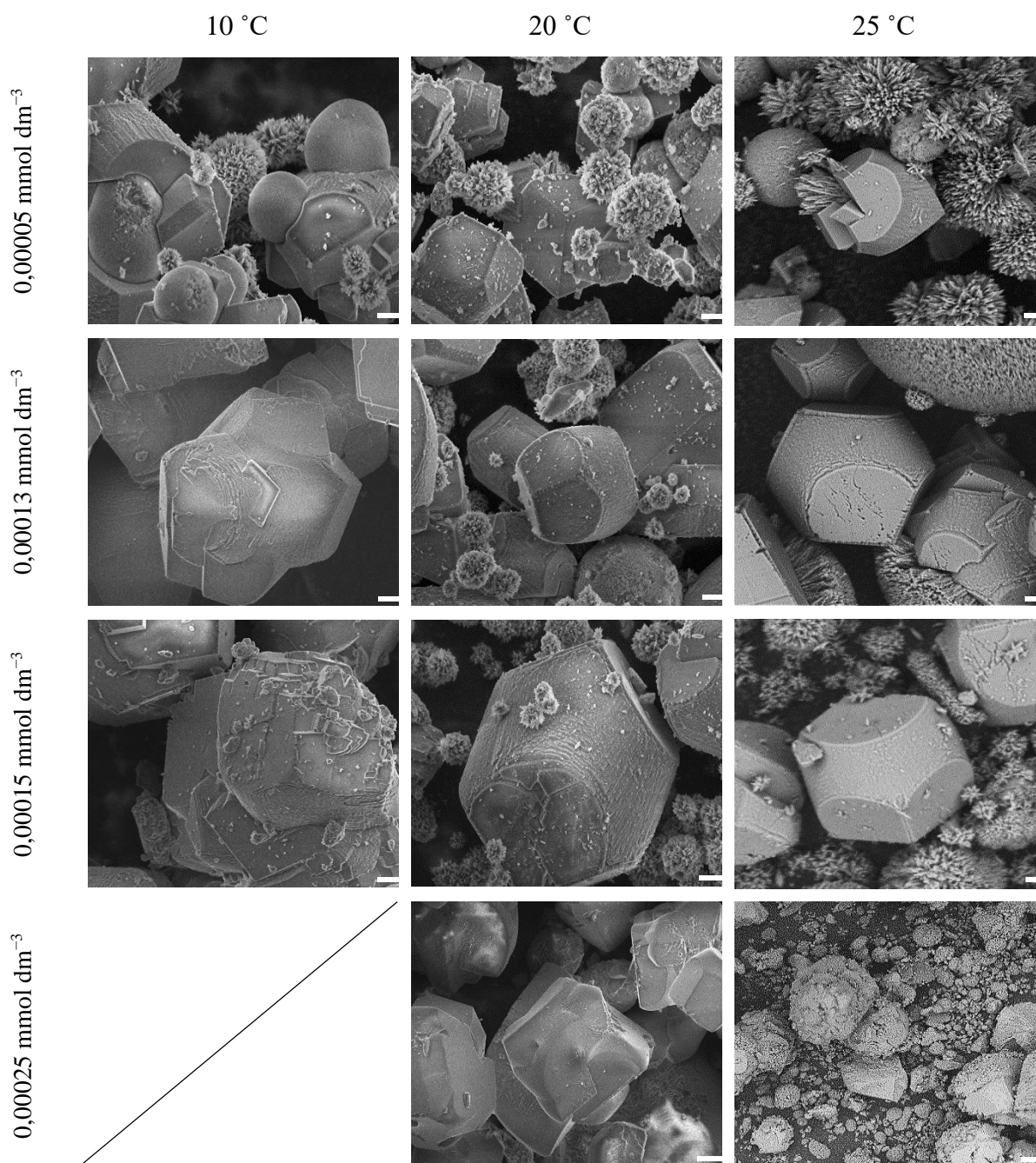
U uvjetima pri kojima su provedeni pokusi ($\text{pH} \approx 10$) ioni dodanog fosfatnog aditiva prisutni su u obliku hidrogenfosfatnih iona (HPO_4^{2-}).¹³⁷ Dosadašnja *in silico* modeliranja utjecaja hidrogenfosfatnih iona na kristale kalcijeva karbonata pokazuju preferencijalno vezanje iona hidrogenfosfata na $\{100\}$ plohe u odnosu na $\{110\}$ ili $\{104\}$.¹³⁸ Uslijed djelovanja aditiva dolazi do promjene morfologije te nastanka prizmatičnih kristala kalcijeva karbonata izduženih duž osi c . U sklopu ovog istraživanja uočena je značajna promjena romboedarske morfologije te su dobiveni kristali slični onima opisanim u literaturi.



Slika 4.20. SEM mikrograf uzoraka kalcijeva karbonata pripremljenih spontanom taloženjem u umjetnoj krškoj vodi pri različitim temperaturama (10 °C, 20 °C i 25 °C) uz dodatak fosfatnih iona (PO_4^{3-}) različitih početnih koncentracija. Skala iznosi 2 μm .

4.2.2.4 Djelovanje polifosfatnih iona

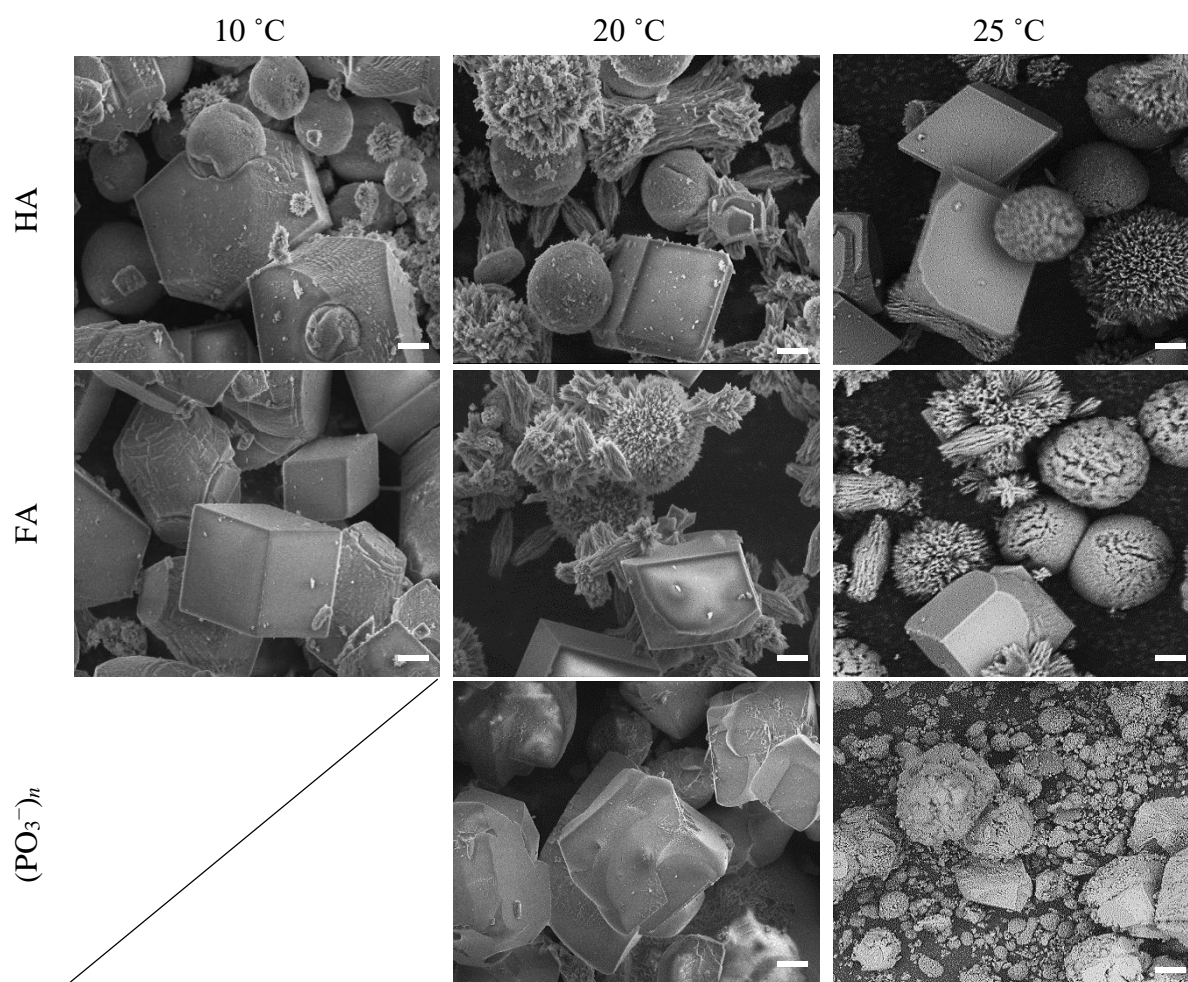
Ekperimenti uz dodatak $(\text{PO}_3^-)_n$ iona provedeni su uz značajno niže koncentracije u odnosu na ostale korištene aditive. Ioni $(\text{PO}_3^-)_n$ u preliminarnim eksperimentima uzrokovali su najizraženiju inhibiciju nukleacije kalcijeva karbonata. Početna koncentracija aditiva odabrana je u rasponu u kojem inhibicija nije potpuna te gdje ipak dolazi do nastanka taloga: $0,00005 \text{ mmol dm}^{-3} < c[(\text{PO}_3^-)_n] < 0,00025 \text{ mmol dm}^{-3}$. U uzorcima uz dodatak najniže koncentracije $(\text{PO}_3^-)_n$ ($c = 0,00005 \text{ mmol dm}^{-3}$), bez obzira na temperaturu sustava, uz sferične polikristalite vaterita i sraslih igličastih kristala aragonita prisutni su romboedarski kristali kalcita s krnjim bridovima (slika 4.21). Međutim, u uzorku pripremljenom pri $10 \text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do srašćavanja kristala kalcita i vaterita. U istom sustavu uz dodatak aditiva $c[(\text{PO}_3^-)_n] = 0,00013 \text{ mmol dm}^{-3}$ dobiveni su promijenjeni romboedarski kristali kalcita, dok su uz dodatak $c[(\text{PO}_3^-)_n] = 0,00015 \text{ mmol dm}^{-3}$ dobiveni romboedarski kristali krnjih bridova po čijoj površini je zamijećena značajna količina sitnih nepravilnih kristala. U sustavu pri $10 \text{ }^\circ\text{C}$ i dodatak $c[(\text{PO}_3^-)_n] = 0,00025 \text{ mmol dm}^{-3}$ aditiva ne dolazi do nastanka taloga uslijed inhibicije nukleacije i rasta kristala kalcijeva karbonata. U sustavima pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ i $25 \text{ }^\circ\text{C}$ uz dodatak $c[(\text{PO}_3^-)_n] = 0,00013 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c[(\text{PO}_3^-)_n] = 0,00015 \text{ mmol dm}^{-3}$ aditiva nastaju kristali kalcita izduženi duž osi c i srasli igličasti kristali aragonita. Kristali aragonita su brojniji i veći u sustavu pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. U sustavu uz dodatak aditiva $c[(\text{PO}_3^-)_n] = 0,00025 \text{ mmol dm}^{-3}$ dobiveni su puno veći kristali u odnosu na ostale sustave (skala $10 \text{ }\mu\text{m}$). Pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ dobiveni su romboedarski kristali kalcita promijenjene morfologije dok su pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ dobiveni nepravilni kristali kalcita i srasli igličasti kristali aragonita.



Slika 4.21. SEM mikrograf uzoraka kalcijeva karbonata pripremljenih spontanom taloženjem u umjetnoj krškoj vodi pri različitim temperaturama (10 °C, 20 °C i 25 °C) uz dodatak polifosfatnih iona $[(\text{PO}_3^-)_n]$ različitim početnih koncentracija. Skala iznosi 2 μm osim uzoraka pripremljenog pri 25 °C i najvećoj koncentraciji aditiva čija skala iznosi 10 μm .

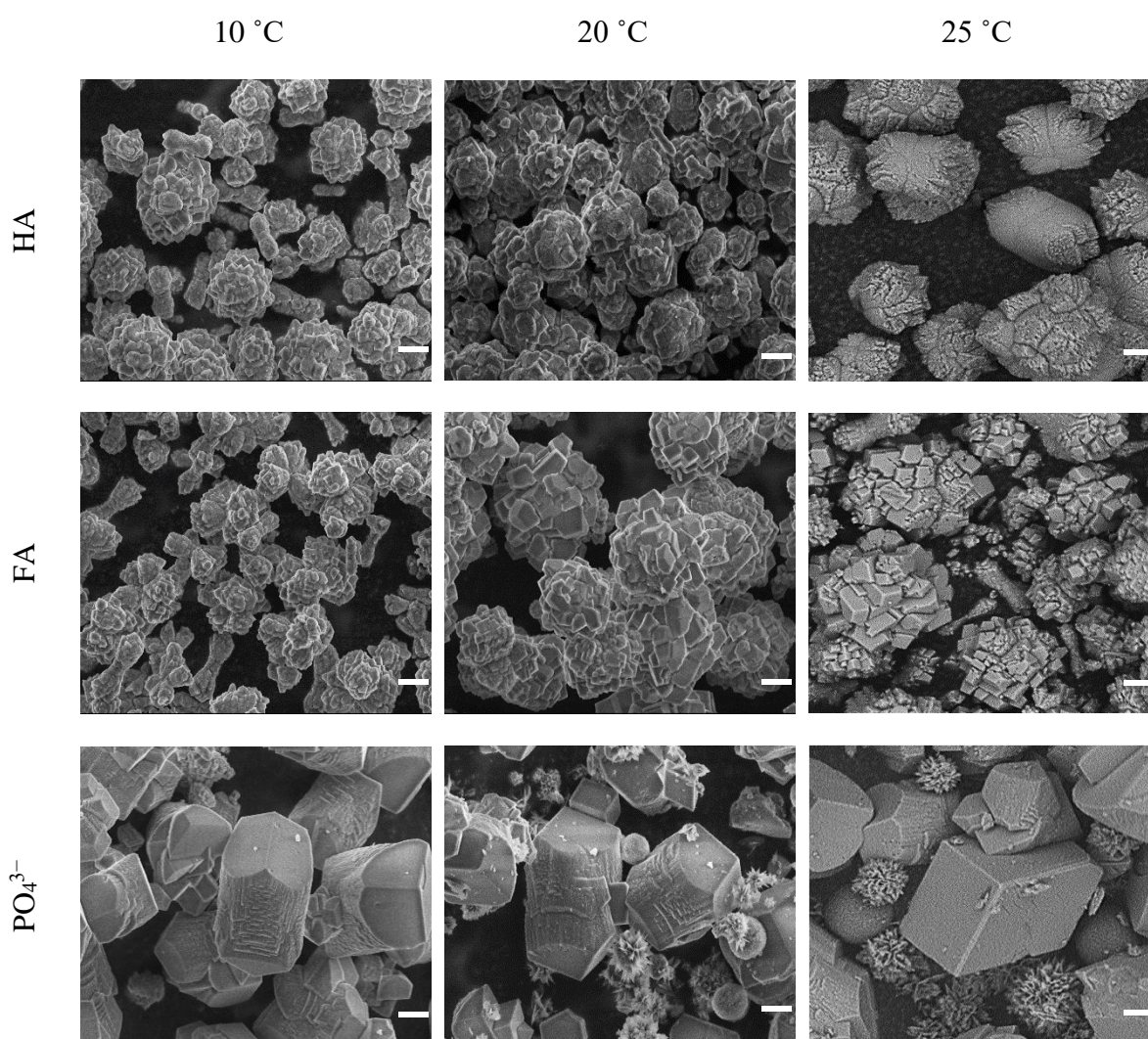
4.2.2.5 Usporedba djelovanja aditiva

Tijekom eksperimenata spontanog taloženja molekule HA, FA i $(\text{PO}_3^-)_n$ dodavane su u puno nižim koncentracijama od iona PO_4^{3-} . Zbog toga je usporedba morfoloških promjena kristala kalcita proučena pri koncentracijama najbližim: $c_{\text{aditiva}} \approx 0,2 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (HA, FA i $(\text{PO}_3^-)_n$) i $c_{\text{aditiva}} \approx 2,0 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (HA, FA i PO_4^{3-}). Pri koncentracijama aditiva najbližim $c_{\text{aditiva}} \approx 0,2 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (slika 4.22) vidljivo je postojanje kristala vaterita, aragonita i kalcita. Dodatak aditiva ne uzrokuje značajnu promjenu morfologije vaterita i aragonita. Uz dodatak HA i FA nastaju romboedarski kristali kalcita s krnjim bridovima. Također, uz dodatak FA nastaju i kristali kalcita izduženi duž osi c . Uz dodatak $(\text{PO}_3^-)_n$ iona nastaju nepravilni romboedarski kristali kalcita uz najznačajnije povećanje veličine kristala. Najizraženiju promjenu morfologije kristala kalcita uzrokuju $(\text{PO}_3^-)_n$ ioni



Slika 4.22. SEM mikrograf uzoraka kalcijeva karbonata pripremljenih spontanim taloženjem u umjetnoj krškoj vodi pri različitim temperaturama (10 °C, 20 °C i 25 °C) uz dodatak $\approx 0,2 \mu\text{mol dm}^{-3}$ huminske kiseline (HA), fulvinske kiseline (FA) i polifosfatnih iona $[(\text{PO}_3^-)_n]$. Skala iznosi 2 μm osim kod uzoraka pripremljenog pri 25 °C uz dodatak polifosfatnih iona čija skala iznosi 10 μm .

Promjena morfologije uz dodatak HA, FA i PO_4^{3-} iona aditiva, $c_{\text{aditiva}} \approx 2,0 \mu\text{mol dm}^{-3}$, pri različitim temperaturama, prikazana je na slici 4.23. Rezultati pokazuju značajniju promjenu morfologije kalcita uz dodatak HA i FA u usporedbi s morfologijom kristala iz sustava u kojem su dodani PO_4^{3-} ioni. Također, u sustavu s HA i FA prisutan je isključivo kalcit, dok je u sustavu s PO_4^{3-} ionima vidljiva prisutnost sva tri polimorfa kalcijeva karbonata. Usporedbom promjena morfologija kristala kalcita, pri $c_{\text{aditiva}} \approx 0,2 \mu\text{mol dm}^{-3}$ i $c_{\text{aditiva}} \approx 2,0 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (slika 4.22 i 4.23), procijenjen je intenzitet djelovanja aditiva kao što slijedi: $(\text{PO}_3^-)_n > (\text{FA} \approx \text{HA}) > \text{PO}_4^{3-}$.



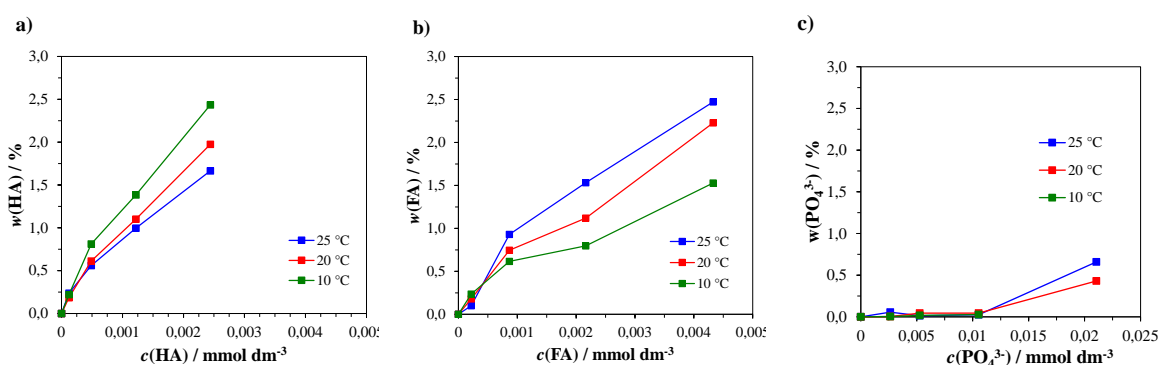
Slika 4.23. SEM mikrograf uzoraka kalcijeva karbonata pripravljenih spontanom taloženjem u umjetnoj krškoj vodi pri različitim temperaturama (10 °C, 20 °C i 25 °C) uz dodatak $\approx 2,0 \mu\text{mol dm}^{-3}$ huminske kiseline (HA), fulvinske kiseline (FA) i fosfatnih iona (PO_4^{3-}). Skala iznosi 2 μm .

4.2.3 Ugradnja aditiva u kalcijev karbonat

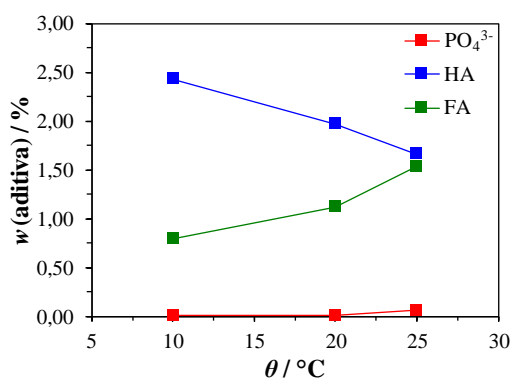
Taloženjem kalcijeva karbonata u umjetnoj krškoj vodi nastaje smjesa polimorfa te stoga nije moguće procijeniti doseg ugradnje aditiva u specifični polimorf. Jedino u slučaju najviših primijenjenih koncentracija dodanog aditiva, u kojem nastaje isključivo kalcit moguće je procijeniti doseg ugradnje određenog aditiva u kristale kalcita.

U uzorcima kalcijeva karbonata, pripremljeni pri temperaturi $10\text{ °C} < \theta < 25\text{ °C}$, maseni udio ugrađene FA i HA određen je UV–Vis spektroskopijom, dok je maseni udio ugrađenih PO_4^{3-} iona određen ionskom kromatografijom. Analiza svih uzoraka, pripremljenih uz različite aditive i temperature pokazala je povećanje ugradnje aditiva proporcionalno povećanju početne koncentracije aditiva (slika 4.24). Usporedba ugradnje aditiva u uzorke kalcijeva karbonata za sustave u kojima je početna koncentracija aditiva bila identična ($c_{\text{aditiva}} = 0,002\text{ mmol dm}^{-3}$) prikazana je na slici 4.25. Rezultati pokazuju da se u uzorke kalcijeva karbonata aditivi ugrađuju kao što slijedi: $\text{HA} > \text{FA} > \text{PO}_4^{3-}$. Rezultati pokazuju da temperatura sustava utječe na ugradnju te uz dodatak FA i PO_4^{3-} iona dolazi do povećanja ugradnje ovih aditiva s povišenjem temperature sustava. U slučaju HA, zabilježen je suprotan trend, to jest smanjenje ugradnje aditiva uslijed povišenja temperature sustava. U literaturi se ovaj efekt obrazlaže procesom aglomeracije molekula HA s povišenjem temperature što dovodi do otežane ugradnje.¹²⁹ U svim provedenim laboratorijskim pokusima maseni udio ugrađenih HA i FA ne prelazi 2,5 %. Pripremljeni uzorci dodatno su analizirani TOC analizatorom kako bi se odredio maseni udio ugrađenog organskog ugljika te je on iznosio: $0,25\% < w(\text{C}) < 1,02\%$ (slika D5). Analizom uzoraka sa stakalaca prikupljenih na lokaciji Novakovića brod određen je maseni udio ugljika, $w(\text{C}) = 0,88\%$ (slika 4.11). Usporedbom rezultata spontanog taloženja i analize istaložene sedre na lokaciji Novakovića brod vidljiva je sličnost u količini ugrađenog organskog ugljika.

Tijekom spontanog taloženja uz dodatak HA i FA, u rasponu temperatura $10\text{ °C} < \theta < 25\text{ °C}$, u 1 gram uzorka ugrađuje se $1,0\text{ mg} < m(\text{FA,HA}) < 20,0\text{ mg}$ aditiva. Dobiveni rezultati slažu se s dosadašnjim istraživanjima provedenim u sličnim sustavima u kojima je taloženje kalcijeva karbonata uz dodatak huminskih tvari (mješavina HA i FA) potaknuto dodatkom natrijeve lužine u vodu iz jezera Lawrence Lake (Michigan, SAD).⁷³ Njihovi rezultati pokazali su da se taloženjem u 1 gram kalcijeva karbonata ugrađuje $1,8\text{ mg} < m(\text{huminske tvari}) < 13,6\text{ mg}$ dodanih molekula.



Slika 4.24. Maseni udio ugrađenih aditiva u uzorcima kalcijeva karbonata pripremljenih u umjetnoj krškoj vodi pri različitim temperaturama u ovisnosti o početnoj koncentraciji aditiva: a) huminska kiselina (HA); b) fulvinska kiselina (FA); c) fosfatni ioni (PO₄³⁻).

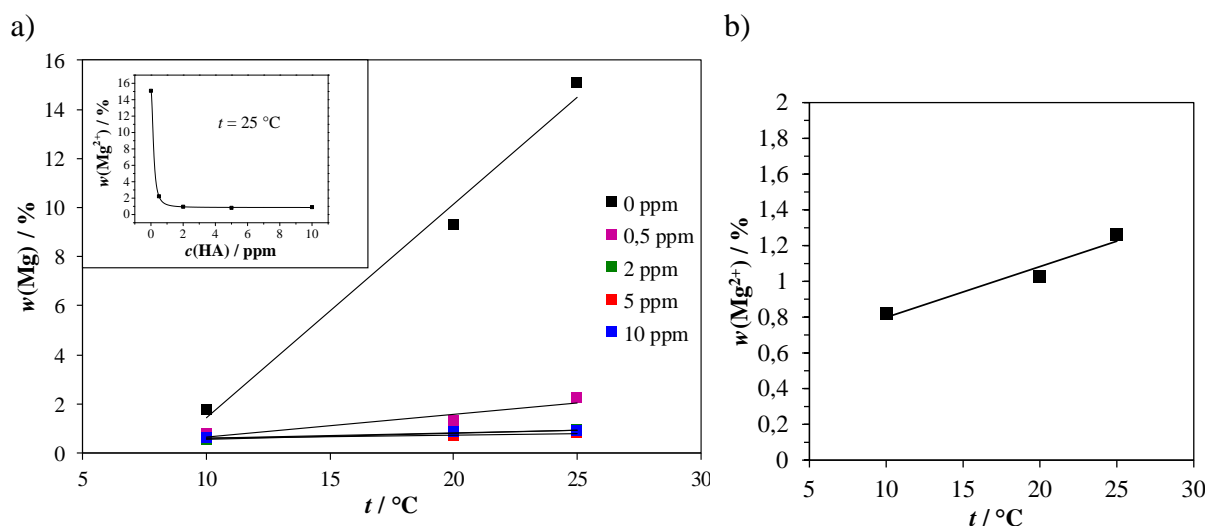


Slika 4.25. Maseni udio ugrađenih aditiva u uzorcima kalcijeva karbonata pripremljenih u umjetnoj krškoj vodi u ovisnosti o temperaturi sustava: 10 °C < θ < 25 °C. HA – huminska kiselina, FA – fulvinska kiselina, PO₄³⁻ – fosfatni ioni.

Eksperimenti taloženja kalcijeva karbonata provedeni su u umjetnoj krškoj vodi u kojoj se nalaze i ioni magnezija, $c(\text{Mg}^{2+}) = 0,91 \text{ mmol dm}^{-3}$, za koje je poznato da se ugrađuju u kalcijev karbonat.^{139,140} Kemijskom analizom određen je maseni udio iona magnezija u kristalima kalcijeva karbonata kako bi se proučio doseg ugradnje pod utjecajem aditiva i promjene temperature (slika 4.26a). Rezultati pokazuju povećanje ugradnje magnezija s povišenjem temperature te je najveća ugradnja dobivena u sustavima bez dodatka aditiva: $w(\text{Mg}^{2+}) = 1,73 \pm 0,21 \%$ (10 °C), $w(\text{Mg}^{2+}) = 9,27 \pm 0,31 \%$ (20 °C) i $w(\text{Mg}^{2+}) = 15,09 \pm 1,23 \%$ (25 °C). Visoke vrijednosti masenog udjela magnezija u uzorcima posljedica je prisustva vaterita u sastavu taloga na čiju se površinu adsorbira velika količina magnezija. Ugradnja iona Mg^{2+} u kristale procijenjena je i korištenjem energijske razlučujuće rendgenske spektroskopije (EDS). Pri tome je kristale bilo moguće razlikovati zbog različite morfologije: kalcit – romboedarski kristali,

vaterit – glatke sferične čestice i aragonit – sferične nakupine igličastih kristala (slika D6). Analizom je utvrđeno postojanje iona magnezija u kristalima kalcita i vaterita pri svim temperaturama, dok isti nisu utvrđeni u kristalima aragonita. U odnosu na referentni sustav, dodatak aditiva u pokusima spontanog taloženja uzrokuje preferencijalni nastanak kalcita zbog čega su dobiveni niži udjeli magnezija u uzorcima te za sve koncentracije dodanih aditiva (HA, FA, PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$) prosječni maseni udio iznosi: $w(\text{Mg}^{2+}) = 0,58 \pm 0,07 \%$ (10°C), $w(\text{Mg}^{2+}) = 0,92 \pm 0,54 \%$ (20°C) i $w(\text{Mg}^{2+}) = 1,15 \pm 0,49 \%$ (25°C). Sličan maseni udio ugradnje iona magnezija dobiven je i u uzorcima prikupljenim na lokaciji Novakovića brod u kojima je izmjeren udio, $w(\text{Mg}^{2+}) = 0,65806 \pm 0,035 \%$, u periodu godine s temperaturom vode, $\theta < 20^\circ\text{C}$ (slika 4.11).

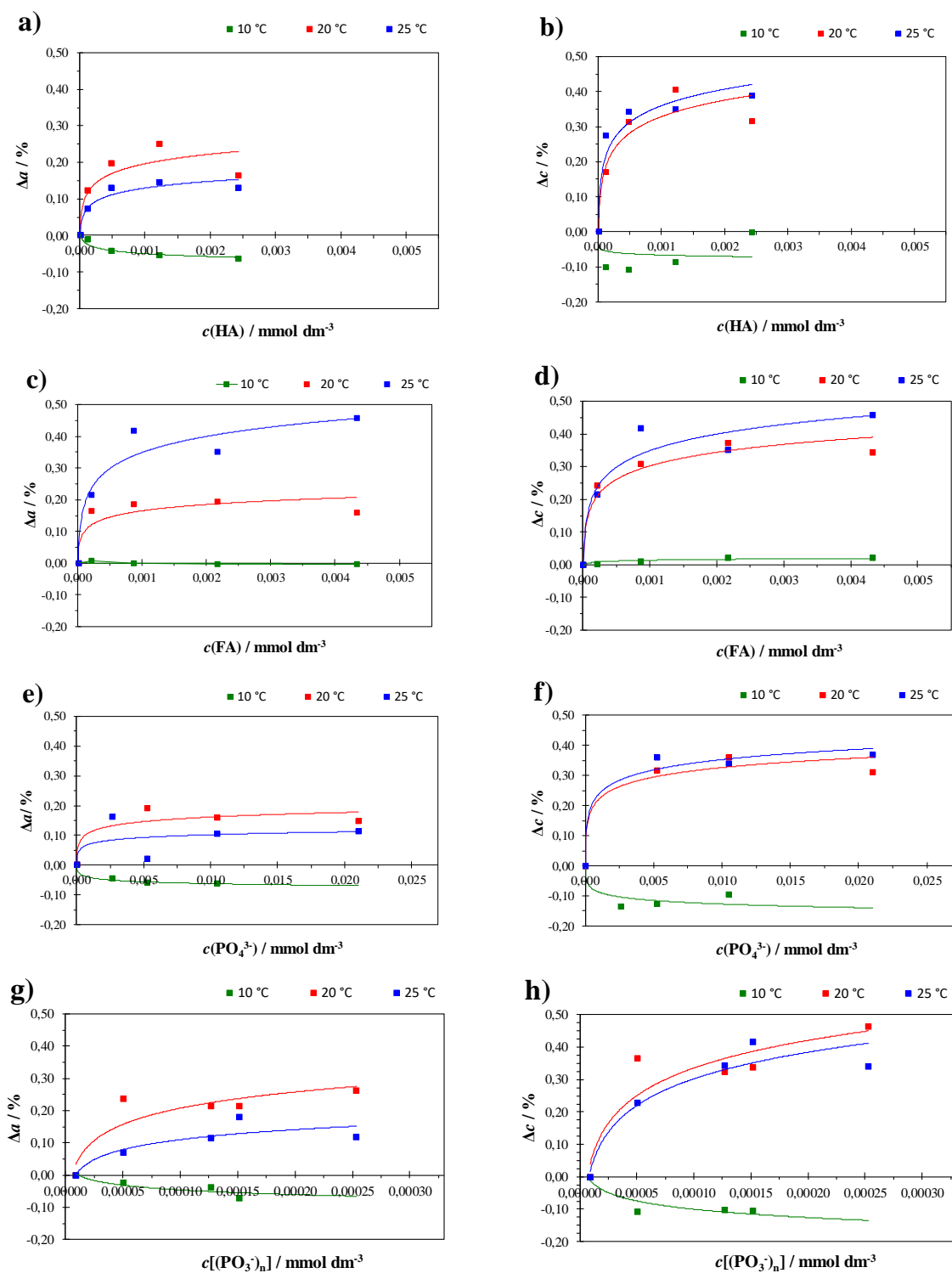
Kako bi se u sustavu bez dodatka aditiva utvrdio što točniji doseg ugradnje iona Mg^{2+} provedeni su dodatni eksperimenti. Spontano taloženje u umjetnoj krškoj vodi inicirano je dodatkom 60 mg kristalnog sjemena romboedarskog kalcita. Tako istaloženi kalcijev karbonat nadržava kristale kalcita što sprječava taloženje vaterita i aragonita. Ionskom kromatografijom određena je koncentracija ugrađenog Mg^{2+} . Dobiveni maseni udio korigiran je za inicijalno dodani kalcit (60 mg) kako bi se ugradnja odredila isključivo za nadržali dio kalcijeva karbonata. Rezultati su pokazali da je u nadržalom dijelu kalcita udio ugrađenog magnezija bio $w(\text{Mg}^{2+}) < 1,3 \%$ (slika 4.26b).



Slika 4.26. Promjena masenog udjela magnezija u ovisnosti o temperaturi sustava u: (a) uzorcima dobivenih spontanom taloženjem iz umjetne krške vode i uz dodatak različitih početnih koncentracija huminske kiseline (HA). Umetak prikazuje promjenu masenog udjela magnezija u ovisnosti o promjeni koncentracije huminske kiseline (HA) pri 25°C i (b) uzorcima pripremljenim bez dodatka aditiva u pokusima spontanog taloženja u umjetnoj krškoj vodi čije taloženje je bilo inicirano sa 60 mg romboedarskog kalcita, kako bi se spriječilo taloženje vaterita i aragonita.

Aditivi i ioni koji se ugrađuju u kristalnu rešetku kristala očekivano utječu i na promjenu jedinične ćelije kristala. Kako bi se dodatno potvrdila ugradnja aditiva u kristale kalcita proučavane su promjene parametara jedinične ćelije kristala kalcita. Parametri jedinične ćelije dobiveni su obradom difraktograma uzoraka pomoću Rietveld programa *Quanto*¹⁰⁸. Promjene parametara jedinične ćelije (a i c) prikazane su kao relativne promjene, izražene u postocima: $\Delta a = (a_{\text{uzorak}} - a_{\text{ref}}) / a_{\text{ref}} \cdot 100$ i $\Delta c = (c_{\text{uzorak}} - c_{\text{ref}}) / c_{\text{ref}} \cdot 100$ (gdje su a_{ref} i c_{ref} dobivene iz referentnih sustava bez dodatka aditiva) u ovisnosti o početnoj koncentraciji aditiva i temperaturi sustava (slika 4.27).

Pri 20 i 25 °C zabilježena je promjena $0,3 \% < \Delta a$ i $\Delta c < 0,5 \%$, dok je ta promjena pri 10 °C zanemariva. Promjena parametra Δc izraženija je od promjene parametra Δa , bez obzira na vrstu aditiva, što ukazuje na anizotropnu distorziju kristalne rešetke. Pokroy i suradnici pokazali su da u slučaju različitih vrsta biogenog kalcita i aragonita, izoliranih iz organizama koji kalcijev karbonat proizvode kao egzo ili endoskelet, zbog ugradnje organskih makromolekula dolazi do produženja parametara jedinične ćelije Δa i Δc , uz izraženije produženje parametra Δc (0,2 % u smjeru c osi).¹⁴¹⁻¹⁴³ Najizraženija promjena parametara Δa i Δc dobivena je uz dodataka FA pri 25 °C i iznosi $\leq 0,46 \%$. Rezultati dobiveni u ovom radu u skladu su s kemijskom analizom taloga koja, nakon uklanjanja površinski vezanih molekula aditiva (natrijevim hipokloritom), pokazuje ugradnju do 2,5 % HA i FA i oko 0,6 % PO_4^{3-} iona u kristale kalcijeva karbonata (slika 4.25). Uz ugradnju okolišnih i antropogenih molekula aditiva, kemijskom analizom određena je i količina ugrađenog magnezija te je dobiveno da se ona smanjuje s povećanjem koncentracije aditiva u otopini (slika 4.26). Poznato je da ugradnja iona Mg^{2+} , koji posjeduje manji polumjer od iona Ca^{2+} , uzrokuje smanjenje jedinične ćelije kalcita.^{143,144} Na temelju svih ovih spoznaja možemo zaključiti da zabilježene promjene jedinične ćelije proizlaze iz zajedničkog efekta Mg^{2+} iona i aditiva.



Slika 4.27. Promjena parametara jedinične ćelije kalcita Δa i Δc u ovisnosti o početno dodanoj koncentraciji: HA a); b), FA c); d), PO_4^{3-} e); f) i $(\text{PO}_3^-)_n$ g); h) pri različitim temperaturama sustava (10 °C, 20 °C i 25 °C). FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(\text{PO}_3^-)_n$ – polifosfatni ioni. Prikazane linije predstavljaju najbolje slaganje te ih ne opisuje specifičan model.

4.3 Rast kristala u umjetnoj krškoj vodi

4.3.1 Svojstva kristalnog sjemena za pokuse rasta kristala kalcijeva karbonata u umjetnoj krškoj vodi

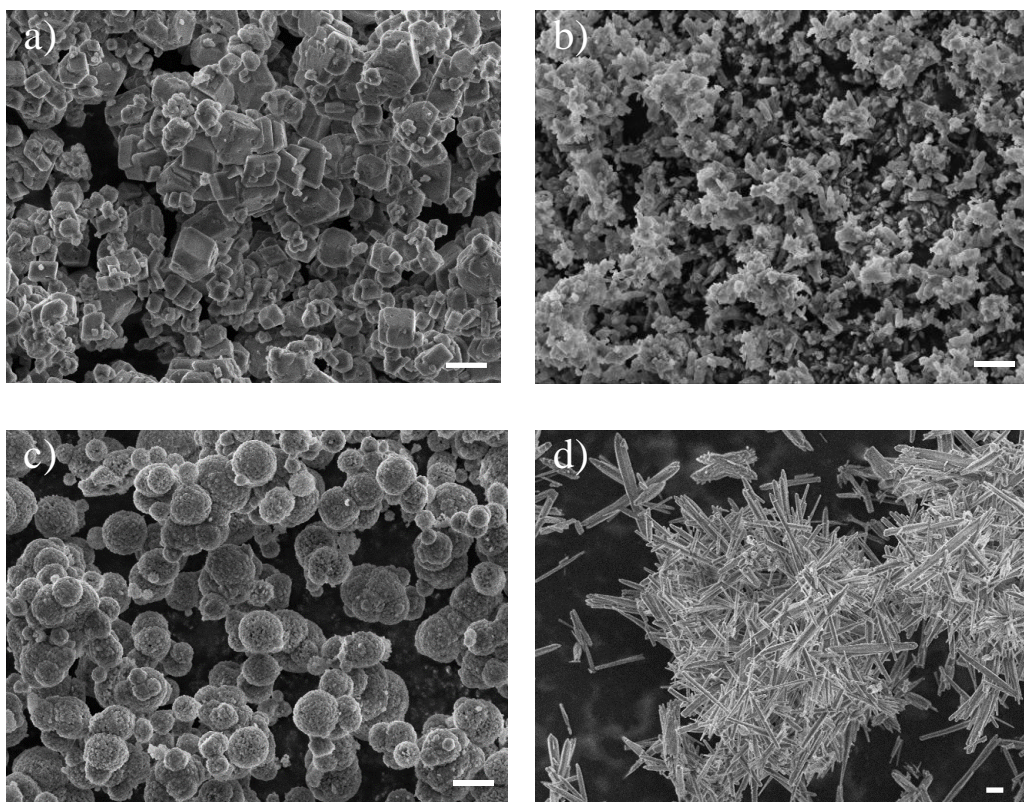
U sklopu istraživanja proveden je rast kristala kalcita, vaterita i aragonita u svrhu proučavanja mehanizma i brzine rasta spomenutih polimorfa uz i bez dodatka iona magnezija. Najvažniji polimorf vezan uz rast sedre na Plitvičkim jezerima je kalcit. U sklopu disertacije morfologija kristala prirodne sedre određena je SEM analizom te je ustanovljeno da kristali kalcita prirodne sedre pokazuju postojanje različitih ploha, ne samo stabilne {104} plohe. Stoga je pripravljeno kristalno sjeme s ispoljenim {001} plohama te je izučeno kako takvi kristali rastu u uvjetima koji su slični prirodnim krškim vodama. {001} površina odabrana je jer predstavlja jednu od najrelevantnijih ravnina rasta tijekom kristalizacije kalcita te ima presudnu ulogu u studijama rasta kristala kalcita.^{145–147} Eksperimenti rasta kristala u sklopu disertacije provedeni su na spomenuta dva kristalna sjemena kalcita u umjetnoj krškoj vodi kako bi se proučio utjecaj magnezija, ali i odabranih antropogenih i okolišnih inhibitora na rast kristala.

4.3.1.1 Karakterizacija kristalnog sjemena {104} i {214} kalcita, aragonita i vaterita

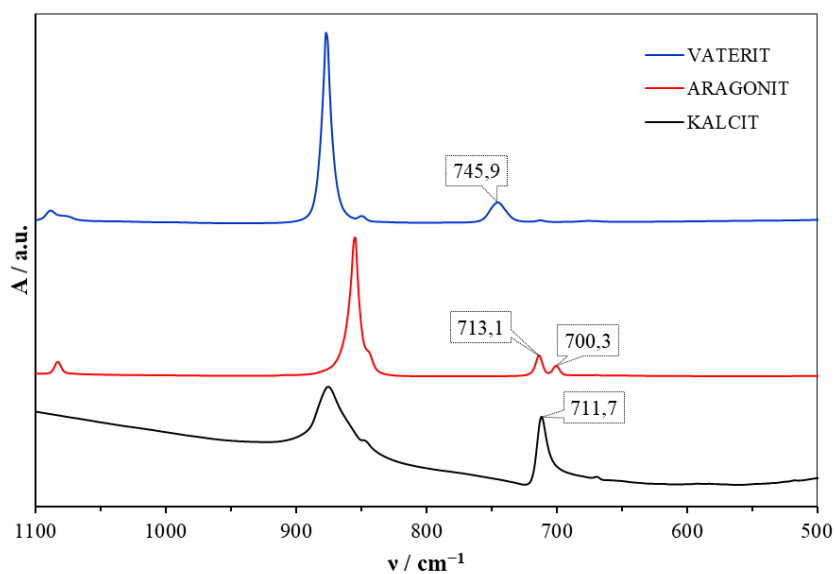
Kristalno sjeme romboedarskog {104} i skalenoedarskog {214} kalcita pripremili su prethodno Ukrainczyk i suradnici propuhivanjem ugljikova dioksida kroz otopinu kalcijeva hidroksida te su na taj način pripremili iznimno čisto kristalno sjeme.¹¹¹ To kristalno sjeme korišteno je za daljnju karakterizaciju i eksperimente. Analizom pretražnog elektronskog mikrografa uzorka uočen je isključivo romboedarski kalcit (slika 4.28a) i skalenoedarski kalcit (slika 4.28b). Na temelju mikrografa određena je veličina brida romboedarskog kristala, $0,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$, dok je specifična površina romboedarskog kalcita, određena BET-metodom, iznosila $2,2 \pm 0,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Specifična površina skalenoedarskog kalcita iznosila je $7,0 \pm 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. U infracrvenom spektru (slika 4.29) vidljive su vrpce karakteristične za kalcit bez prisustva ostalih polimorfa.¹⁴⁸

U pripremi kristalnog sjemena vaterita korišteno je ultrazvučno miješanje kako bi se dobio monodisperzan uzorak velike površine. Veličina kristala vaterita iznosila je $\sim 2 \mu\text{m}$ u promjeru (slika 4.28c). U IR spektru taloga osim karakteristične vrpce za vaterit ($\nu = 745 \text{ cm}^{-1}$) vidljiva je i vrpca za kalcit pri 713 cm^{-1} (slika 4.29), a PXRD analiza pokazala je da se u uzorku nalazi 4 % kalcita (slika D4). Od tako male količine kalcita ne očekuje se značajan utjecaj na brzinu rasta i određivanje mehanizma rasta kristala vaterita, pogotovo zbog relativno velike specifične površine vaterita, $5,6 \pm 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

U uzorku aragonita uočeni su igličasti kristalići u nakupinama (slika 4.28d). Analizom SEM mikrografa utvrđeno je postojanje vrlo malenog broja romboedarskog kalcita te je PXRD analizom utvrđeno da ga u uzorku ima 3 % (slika D4). Specifična površina uzorka, određena BET metodom, iznosila je $4,5 \pm 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.



Slika 4.28. Pretražni elektronski mikrograf pripremljenog kristalnog sjemena {104} kalcita (a), {214} kalcita (b), vaterita (c) i aragonita (d) korištene u kinetičkim istraživanjima. Skala iznosi $2 \mu\text{m}$.

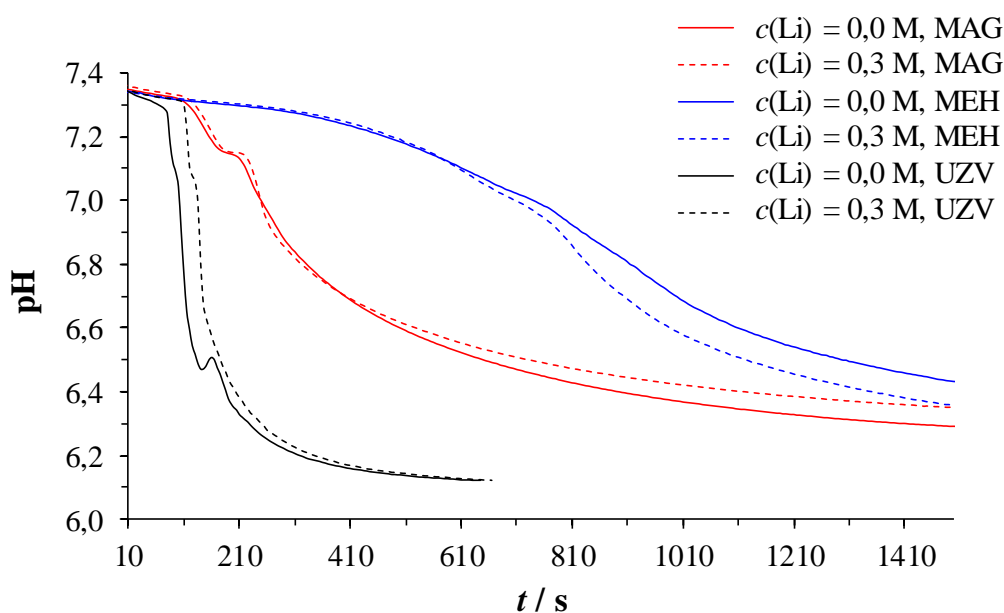


Slika 4.29. Infracrveni spektri uzoraka pripremljenog kristalnog sjemena kalcita (romboedarskog i skalenoedarskog), vaterita i aragonita s karakterističnim vrpčama polimorfa

4.3.1.2 Svojstva {001} kalcita pri različitim koncentracijama litija

Sedru tvori kalcit koji nije pravilne romboedarske morfologije s izraženim {104} plohami, već ga karakterizira promijenjena morfologija s različitim ispoljenim kristalnim plohami.²⁰ Kako bi se proučio rast kristala u umjetnoj krškoj vodi, uz romboedarski kalcit, pripravljeno je kristalno sjeme s izraženim {001} plohami.

Korištenjem tri vrste miješanja uz dodatak litija izrađen je protokol za pripravu uniformnog pločastog kristalnog sjemena {001} kalcita. Kristalno sjeme s dominantnim {001} plohami pripravljeno je upotrebom ultrazvučnog (UZV), mehaničkog (MEH) i magnetskog (MAG) miješanja. Napredak reakcije u pokusima spontanog taloženja, u kojima je tijekom 60 min primijenjeno mehaničko ili magnetsko miješanje te 10 min sonifikacija, praćen je potenciometrijski. Na slici 4.30 prikazane su reprezentativne pH krivulje u ovisnosti o vremenu za referentni sustav i sustav s $0,3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}^+$. Tijekom reakcije dolazi do pada vrijednosti pH. Usporedbom rezultata eksperimenta primijećeno je skraćenje indukcijskog perioda promjenom vrste miješanja sljedećim redoslijedom: $t_{\text{in}}(\text{MEH}) > t_{\text{in}}(\text{MAG}) > t_{\text{in}}(\text{UZV})$.



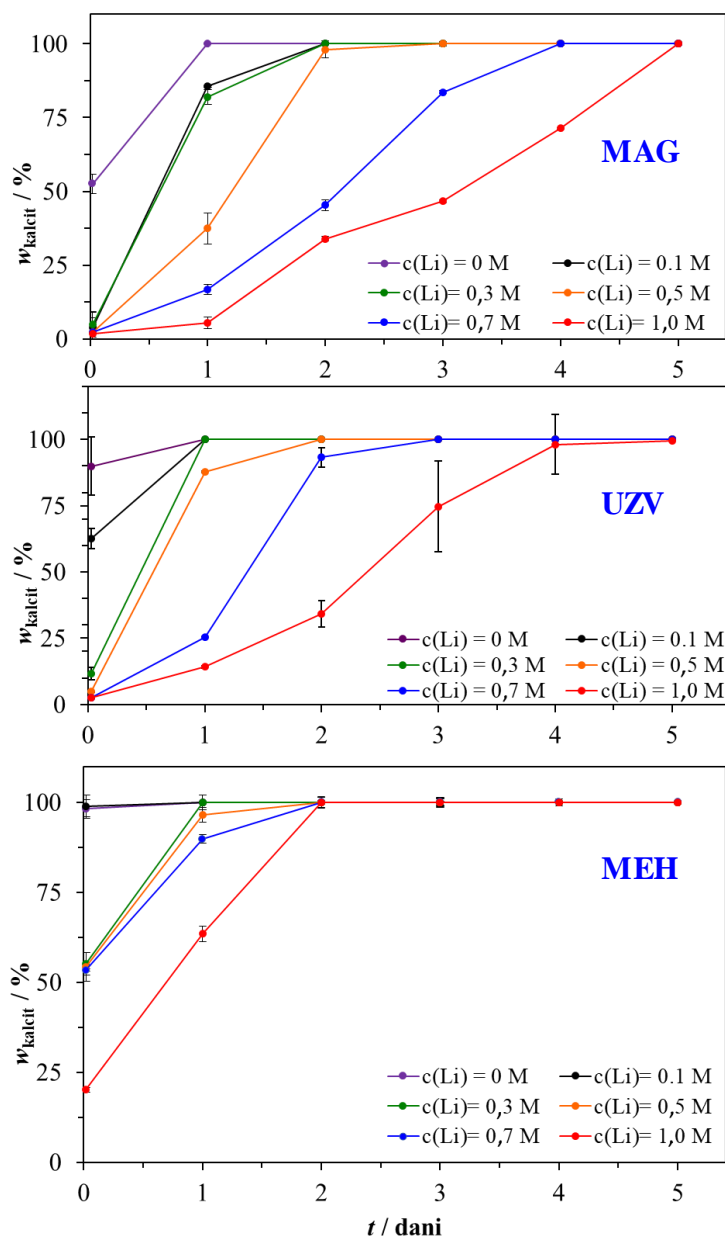
Slika 4.30. Krivulje ovisnosti pH o vremenu dobivene potenciometrijskim mjerenjem za reprezentativne krivulje referentnog sustava i sustava uz dodatak $c(\text{Li}^+) = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$, do postizanja približno stalnog pH. Vrijeme potrebno za uspostavljanje približno stalnog pH bilo je 60 min za mehaničko i magnetsko miješanje te 10 minuta za ultrazvučno miješanje. M odgovara $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, MAG – magnetsko miješanje, MEH – mehaničko miješanje, UZV – ultrazvučno miješanje.

Nakon početnog perioda indukcije, pad pH najbrži je u UZV sustavu. Tijekom pokusa, u svim sustavima, miješanje je primijenjeno do postizanja približno konstantnog pH, nakon čega je

miješanje zaustavljeno. Vrijeme potrebno za postizanje približno konstantnog pH u procesu kristalizacije s ultrazvučnim miješanjem značajno je kraće (10 min) u usporedbi s vremenom u eksperimentima s mehaničkim i magnetskim miješanjem (60 min). Luque de Castro i Priego - Capote objedinili su brojna istraživanja provedena uz ultrazvučno miješanje te su utvrdili da velik broj istraživanja pokazuje dramatično smanjenje indukcijskog vremena, širinu metastabilne zone te povećanje brzine kristalizacije uz primjenu ultrazvučnog miješanja.¹⁴⁹ Nadalje, po završetku MAG/MEH miješanja ili sonifikacije sustavi su miješani 5 dana primjenom rotacijske tresilice tijekom kojeg vremena je praćena promjena polimorfnog sastava.

4.3.1.2.1 Polimorfni sastav

Talag izoliran iz sustava miješanog magnetski i mehanički (nakon 60 min) te ultrazvučno (10 min) analiziran je PXRD i FTIR metodom. Analizama je utvrđeno da se početni talog sastojao od smjese vaterita i kalcita (slika D7-12, tablica D5,6). PXRD analiza potvrdila je sastav uzorka na temelju difrakcijskog maksimuma (110) pri kutu $2\theta = 24,9^\circ$ specifičnog za vaterit i (104) difrakcijskog maksimuma pri kutu $2\theta = 29,39^\circ$ koji odgovara difrakcijskom maksimumu kalcita (slika D13-15, tablica D7). Tijekom rasta kristala ioni Li^+ ne adsorbiraju se homogeno na površinu kalcita te u korištenim uvjetima ne dolazi do nastanka litijeva karbonata.¹⁵⁰ Rezultati polimorfne raspodjele tijekom procesa transformacije vaterita u kalcit (tijekom 5 dana) uz različitu početnu koncentraciju litija prikazani su na slici 4.31. Maseni udio kalcita u referentnim uzorcima, po završetku miješanja (MAG i MEH 60 min; UZV 10 min), najviši je u MEH sustavu. Korišteni način miješanja utječe na proces transformacije i početnu količinu vaterita u referentnim sustavima [$w_{\text{vat}}(\text{UZV}) \approx w_{\text{vat}}(\text{MAG}) > w_{\text{vat}}(\text{MEH})$] (tablica D6). Ultrazvučno miješanje uzrokuje taloženje termodinamički nestabilnog vaterita.¹¹² Istraživanja su također pokazala da magnetsko miješanje u većini slučajeva uzrokuje preferencijalno taloženje vaterita.¹⁵¹ Nadalje, istraživanja pokazuju da mehaničko miješanje promovira nastanak kristala kalcita.¹³¹



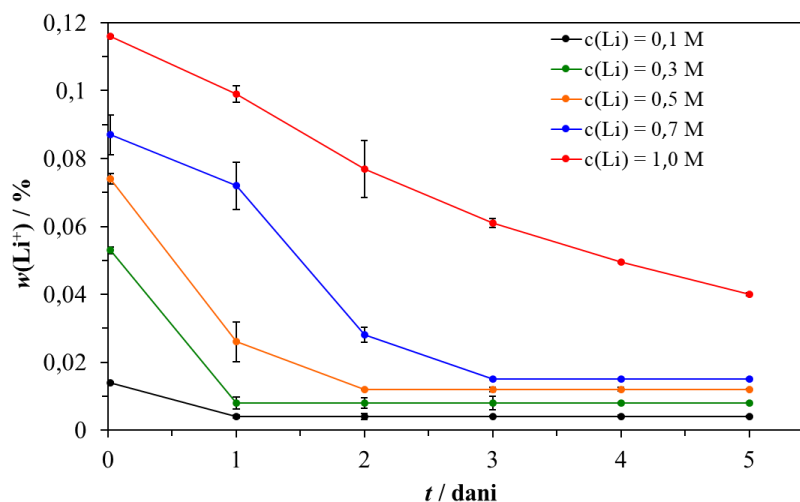
Slika 4.31. Maseni udio kalcita u talogu izdvojenog tijekom transformacijskog perioda od 5 dana iz sustava s različitim načinom miješanja i početne koncentracije iona Li^+ . Početne koncentracije: $0,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} < c(\text{Li}^+) < 1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. M odgovara $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, MAG – magnetsko miješanje, MEH – mehaničko miješanje, UZV – ultrazvučno miješanje.

Polimorfni sastav taloga mijenja se uz dodatak Li^+ u sustave. Nakon završetka početnog miješanja primijećeno je da povećanje koncentracije litija uzrokuje značajno smanjenje masenog udjela kalcita i povećanje masenog udjela vaterita. Tijekom stajanja taloga u matičnici, kroz 5 dana, dolazi do transformacije vaterita u kalcit (slika 4.31). Povećanje početne koncentracije litija u sustavima uzrokuje sporiju transformaciju vaterita u kalcit. Opisani efekt

primijećen je u svim sustavima, bez obzira na način miješanja, iako uz različit maseni udio polimorfa i različitu kinetiku nastanka kalcita. Kinetika transformacije vaterita u kalcit slična je u MAG i UZV sustavima, dok je značajnije brža u sustavu s mehaničkim miješanjem u kojem je, bez obzira na početnu koncentraciju Li^+ , proces transformacije završio nakon 2 dana (slika 4.31).

4.3.1.2.2 *Kemijski sastav*

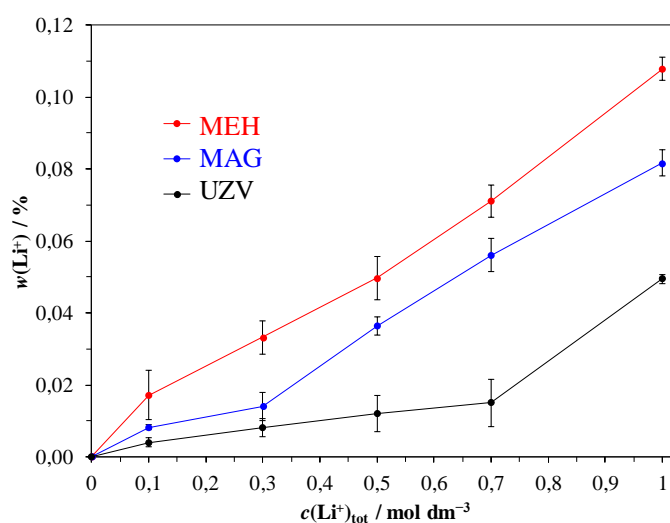
Maseni udio litija u uzorcima određen je kemijskom analizom, korištenjem ionske kromatografije. Taložni sustav u kojem je korišteno ultrazvučno miješanje i u kojem su dobiveni pločasti kristali najbolje kvalitete detaljnije je kemijski analiziran. Na slici 4.32 prikazana je promjena koncentracije Li^+ u uzorcima izoliranim tijekom transformacijskog procesa. Tijekom procesa transformacije dolazi do kontinuiranog pada koncentracije Li^+ u uzorcima. Najveći udio Li^+ zabilježen je u uzorku izoliranom nakon 10 min sonifikacije ($t = 0$ dana) uz početnu koncentraciju litija $c(\text{Li}^+) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ($w(\text{Li}^+) = 0,116 \%$), dok je u sustavima s nižom početnom koncentracijom Li^+ ugrađeno $0,087 \% < w(\text{Li}^+) < 0,014 \%$. Na kraju transformacijskog procesa, peti dan, raspon masenih udjela litijevih iona je uži $0,004 \% < w(\text{Li}^+) < 0,04 \%$ (slika D16). U uzorcima u kojima vaterit nije u potpunosti transformirao u kalcit maseni udio litijevih iona je značajniji.



Slika 4.32. Maseni udio litija u uzorcima pripremljenim ultrazvučnim miješanjem pri različitim početnim koncentracijama iona litija tijekom transformacijskog procesa.

Nakon pet dana stajanja kristala u matičnici najveća koncentracija Li^+ bila je u MEH sustavu, dok je najmanje Li^+ bilo ugrađeno u uzorcima iz UZV sustava (slika 4.33). Količina Li^+ je najveća u mehaničkom sustavu zbog veće početne količine istaloženog kalcita koji je ugradio

više Li^+ u odnosu na kalcit koji je nastao sporijim procesom transformacije u MAG i UZV sustavu. Ugradnja ili adsorpcija Li^+ u kristale kalcita izraženija je tijekom početnog spontanog taloženja nego u procesu transformacije iz vaterita u kalcit. Za vrijeme spontanog taloženja difuzija Li^+ iona kroz otopinu pojačava se uz miješanje, a ugradnja / adsorpcija Li^+ je veća. Smanjena ugradnja / adsorpcija Li^+ dolazi do izražaja zbog sporije transformacije vaterita u kalcit (rotirajuća tresilica) i sporijeg rasta kristala kalcita.

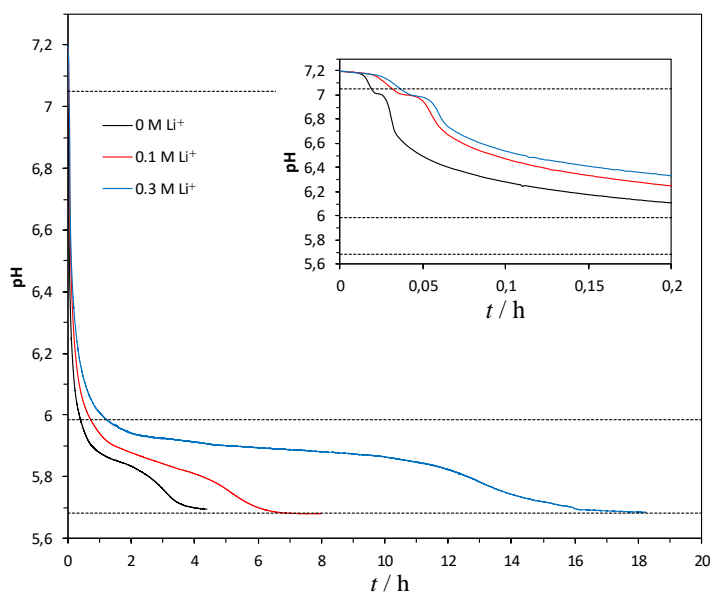


Slika 4.33. Maseni udio Li^+ u talogu kao funkcija početne koncentracije iona litija u sustavima s tri različita miješanja izdvojenog nakon 5 dana stajanja u matičnici. MAG – magnetsko miješanje, MEH – mehaničko miješanje, UZV – ultrazvučno miješanje.

4.3.1.2.3 Utjecaj litijevih iona na proces transformacije

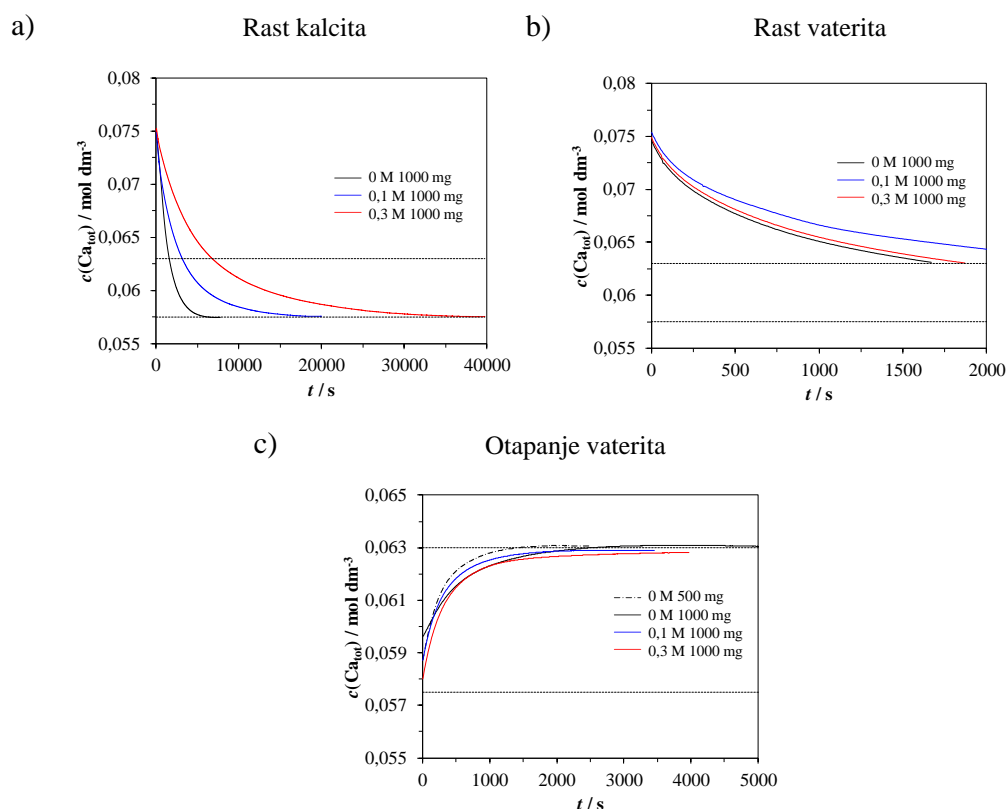
Kako bismo objasnili utjecaj litijevih iona na proces transformacije vaterita u kalcit provedeni su pokusi u kojima je cjelokupni proces taloženja i transformacije praćen potenciometrijski u ekvimolarnom sustavu ($c_i(\text{CaCl}_2) = c_i(\text{NaHCO}_3) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) te pri različitim početnim koncentracijama litijevih iona ($0,0 \text{ mol dm}^{-3} < c_i(\text{LiCl}) < 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$) uz magnetsko miješanje. Slika 4.34 prikazuje tipične krivulje procesa transformacije u otopinama^{151–153}, u kojima dolazi do naglog pada pH do približno konstantne vrijednosti. Nakon nekog vremena, koje se mijenja ovisno o početnoj koncentraciji Li^+ , dolazi do dodatnog pada pH kako bi se postigla ravnoteža stabilne kalcitne faze (topljivost kalcita). Vrijeme koje je potrebno da bi se ravnoteža postigla produžuje se s povećanjem koncentracije litijevih iona. U slučaju $0,3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}^+$, konačni pad pH i postizanje ravnoteže zabilježeno je tek nakon 18 h. Međutim, na umetku Slike 4.34 koji prikazuje prvih 12 min eksperimenata, vidljiv je još jedan

pad pH i pojava blagog zakrivljenja krivulje koje možemo pripisati transformaciji amornog kalcijevog karbonata. Na slici 4.34 isprekidane linije u grafu odgovaraju, od vrha prema dnu, teoretskim vrijednostima topljivosti prekursora: amornog kalcijeva karbonata ($(c_s(\text{acc}) = 0.0900 \text{ mol dm}^{-3}) \triangleq (\text{pH} = 7.03)$), metastabilnog vaterita ($(c_s(\text{vat}) = 0.0630 \text{ mol dm}^{-3}) \triangleq (\text{pH} = 5.99)$) i stabilnog kalcita ($(c_s(\text{cal}) = 0.0575 \text{ mol dm}^{-3}) \triangleq (\text{pH} = 5.682)$). Tijekom prvih 150 sekundi (od 0.1 mol dm^{-3} do $c_s(\text{acc})$) dolazi do nukleacije i rasta sve tri faze (150 s = 0,042 h na slici 4.34). Otapanje amornog kalcijeva karbonata iznimno je brz proces i odvijao se ispod vrijednosti njegove topljivosti, $c_s(\text{acc})$, te je detektiran kao „rame“ na krivulji. Tijekom druge faze 0,042 – 0,417 sati dolazi do naglog pada koncentracije do vrijednosti topljivosti vaterita ($(c_s(\text{vaterit}) = 0,0630 \text{ mol dm}^{-3}) \triangleq (\text{pH} = 5,99)$) tijekom kojeg dominira rast vaterita i kalcita. U trećoj fazi 0,417 – 2,778 sati dolazi do nastanka platoa u kojem dolazi do vrlo male promjene pH i koncentracije tijekom kojeg dolazi do istovremenog otapanja vaterita i rasta kalcita. Posljednja faza transformacije i konačni pad pH događa se nakon potpunog otapanja vaterita. U tom periodu odvija se isključivo rast kristala kalcita te ovisno o koncentraciji Li^+ započinje nakon 2,5, 4,5 i 11,5 sati i završava pri topljivosti kalcita ($(c_s(\text{kalcit}) = 0,0630 \text{ mol dm}^{-3}) \triangleq (\text{pH} = 5,69)$).



Slika 4.34. Ovisnost pH o vremenu tijekom spontanog taloženja kalcijeva karbonata u sustavu $c_i(\text{CaCl}_2) = c_i(\text{NaHCO}_3) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pri različitim početnim koncentracijama LiCl . Umetak pokazuje promjenu pH tijekom prvih 12 min taloženja.

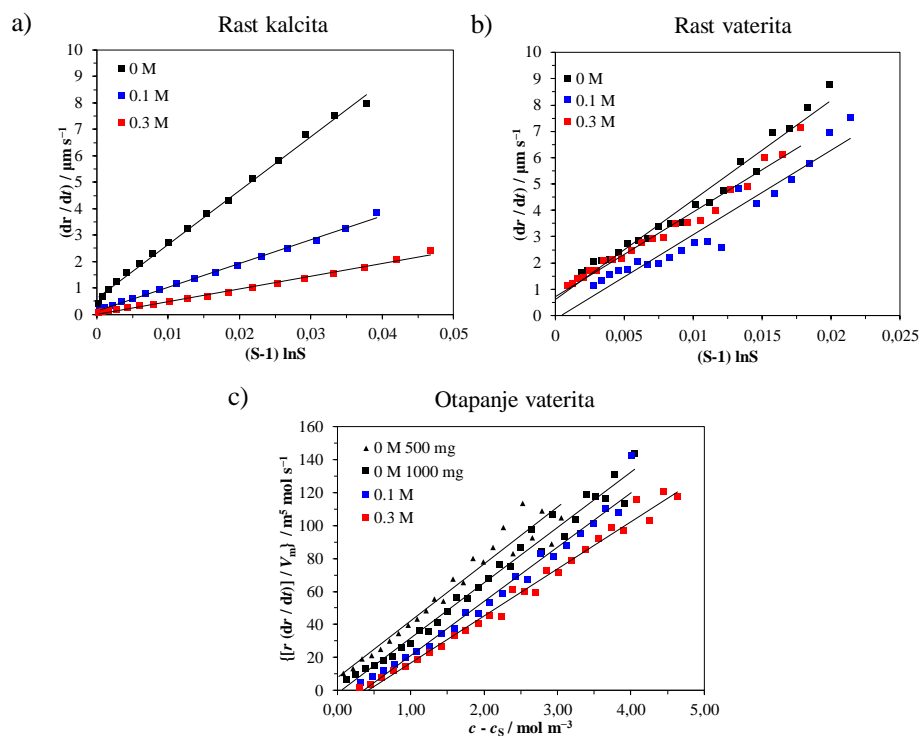
Provedeni su dodatni pokusi u kojima su proučeni pojedinačni procesi u procesu transformacije: otapanje vaterita, rast kristala vaterita i rast kristala kalcita. U sustavima je koncentracija iona Li^+ bila $0,0 \text{ mol dm}^{-3} < c(\text{LiCl}) < 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$. Slika 4.35 prikazuje promjenu koncentracije kalcija u ovisnosti o vremenu tijekom pokusa rasta kristala kalcita i vaterita u kojima je početna koncentracija iznosila $0,075 \text{ mol dm}^{-3}$, dok je početna masena koncentracija kristalnog sjemena kalcita iznosila 125 mg dm^{-3} te za vaterit 1000 mg dm^{-3} . Rezultati pokazuju da povećanje koncentracije Li^+ usporava rast kristala kalcita no ne uzrokuje značajne promjene tijekom rasta kristala vaterita. Također, dodatak Li^+ nije utjecao na promjenu topljivosti kalcita niti vaterita ($c_s(\text{kalcit}) = 0,0575 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c_s(\text{vaterit}) = 0,0630 \text{ mol dm}^{-3}$). Na slici 4.35 prikazane su i krivulje otapanja kristala vaterita pri različitim koncentracijama Li^+ , početnoj koncentraciji konstitucijskih iona $c_i = 0,0575 \text{ mol dm}^{-3}$ dok je početna masena koncentracija kristalnog sjemena vaterita iznosila 500 ili 1000 mg dm^{-3} . Rezultati pokazuju da ioni Li^+ nisu značajno utjecali na kinetiku otapanja vaterita.



Slika 4.35. Promjena koncentracije kalcijevih iona u ovisnosti o vremenu za rast kalcita (a) i vaterita (b) $c_i(\text{CaCl}_2) = c_i(\text{NaHCO}_3) = 0,075 \text{ mol dm}^{-3}$ i različitim početnim koncentracijama Li^+ iona. Otapanje vaterita (c) započeto je u nezasićenoj otopini kalcijeva karbonata: $c_i(\text{CaCl}_2) = c_i(\text{NaHCO}_3) = 0,0575 \text{ mol dm}^{-3}$. Početna masena koncentracija kristala kalcita u pokusima rasta kristala bila je $\gamma(\text{kalcit}) = 125 \text{ mg dm}^{-3}$ dok je za vaterit iznosila $\gamma(\text{vaterit}) = 1000 \text{ mg dm}^{-3}$. U pokusima otapanja kristala vaterita masena koncentracija kristalnog sjemena iznosila je $\gamma(\text{vaterit}) = 500$ ili 1000 mg dm^{-3} .

Brzine rasta vaterita i kalcita izračunate su na temelju poznate mase korištenog kristalnog sjemena, prosječne veličine kristala i izmjerenih promjena koncentracija otopljenog kalcijeva karbonata. Brzine rasta izražene su kao promjena karakteristične linearne veličine kristala kalcita ili vaterita u vremenu, dr/dt . U slučaju kalcita izražena je kao duljina brida kristala te kao polumjer čestica u slučaju vaterita. Na temelju dobivenih brzina rasta testirani su različiti mehanizmi rast kristala i otapanja (difuzijski rast, rast na dislokaciji i rast površinskom nukleacijom – polinuklearni rast) u ovisnosti o promjeni prezasićenosti ili podzasićenosti. Slika 4.36 pokazuje da rast vaterita i kalcita najbolje odgovara rastu na spiralnoj dislokaciji opisanoj kao, $dr/dt = k_{ln} (S - 1) \ln S$, pri čemu je prezasićenost definirana kao $S = \frac{c}{c_s}$ (c – koncentracija iona kalcija u otopini, c_s – topljivost polimorfa). Konstanta brzine rasta izračunata iz nagiba pravca, k_{ln} , (tablica 4.2) pokazuje da ioni Li^+ ne uzrokuju promjenu mehanizma rasta kristala te da značajno ne utječu na rast kristala vaterita. Međutim, rezultati pokazuju da ioni Li^+ inhibiraju rast kristala kalcita. Nadalje, rezultati prikazani na slici 4.36 pokazuju da je u slučaju kristala vaterita mehanizam otapanja kontroliran difuzijom konstituirajućih iona s površine kristala u otopinu te da ioni Li^+ ne utječu značajno na kinetiku otapanja kristala. Uočeni mehanizmi rasta i otapanja kristala slažu se s dosadašnjim istraživanjima kinetika taloženja kalcijeva karbonata u modelnim sustavima pri nižoj prezasićenosti i bez prisutnosti iona Li^+ .^{151–153} Pouzdanost mjerenja ispitana je variranjem mase kristalnog sjemena te su dobiveni dobri rezultati uz variranje u konstanti difuzije iona ne većoj od $\pm 5\%$.

Usporedbom podataka iz obrade kinetičkih eksperimenata otapanja vaterita i rasta kristala vaterita i kalcita (tablica 4.2) s eksperimentalnim podacima transformacija (slika 4.35) može se uočiti dosljednost. Obradom kinetičkih podataka te usporedbom konstanti brzina rasta utvrđen je vrlo slab utjecaj iona Li^+ na rast i otapanje vaterita. U slučaju rasta kristala kalcita konstante brzine rasta opadaju od $20,4 \mu\text{m s}^{-1}$ pri $c(\text{LiCl}) = 0,0 \text{ mol dm}^{-3}$ do $9,0 \mu\text{m s}^{-1}$ pri $c(\text{LiCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $4,8 \mu\text{m s}^{-1}$ pri $c(\text{LiCl}) = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$, koje odgovaraju produljenju vremena transformacije vaterita u kalcit od 2,5 do 4,5 i 12,5 sati.



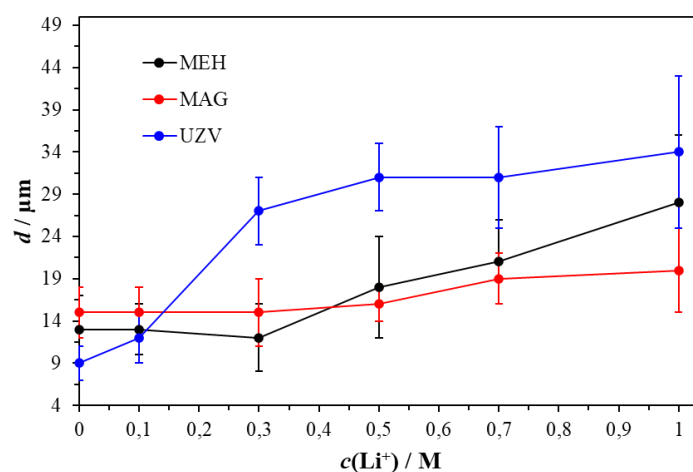
Slika 4.36. Ovisnost brzine rasta kao funkcija prezasićenosti izražene kao $(S - 1) \ln S$ gdje je $S = c / c_s$ za rast kristala vaterita i kalcita te $(c - c_s)$ za otapanje vaterita. Početna masena koncentracija kristala kalcita u pokusima rasta kristala bila je $\gamma(\text{kalcit}) = 125 \text{ mg dm}^{-3}$ dok je za vaterit iznosila $\gamma(\text{vaterit}) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$. U pokusima otapanja kristala vaterita masena koncentracija kristalnog sjemena iznosila je $\gamma(\text{vaterit}) = 500$ ili 1000 mg dm^{-3} . Ovisnost brzine rasta prikazana je za podatke iz Slike 4.35.

Tablica 4.2. Konstante brzine rasta kalcita i vaterita u sustavu, $c_i(\text{CaCl}_2) = c_i(\text{NaHCO}_3) = 0.075 \text{ mol dm}^{-3}$ te otapanja vaterita u podzasićenoj otopini pri: $c_i(\text{CaCl}_2) = c_i(\text{NaHCO}_3) = 0.0575 \text{ mol dm}^{-3}$ i pri različitim koncentracijama Li^+ . Mehanizmi koji određuju brzinu su rast na spiralnoj dislokaciji (k_{ln}) i difuzija iona od površine u otopinu (D).

$c(\text{Li}^+) / \text{mol dm}^{-3}$	Rast kalcita $k_{\text{ln}} / \mu\text{m s}^{-1}$	Rast vaterita $k_{\text{ln}} / \mu\text{m s}^{-1}$	Otapanje vaterita $D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
0,0	20,4	37,9	$3,4 \cdot 10^{-9}$
0,1	9,0	32,1	$3,3 \cdot 10^{-9}$
0,3	4,8	32,1	$2,9 \cdot 10^{-9}$

4.3.1.2.4 Raspodjela veličine čestica

Veličina i raspodjela čestica uzoraka izoliranih nakon 5 dana iz sustava s različitim početnim koncentracijama Li^+ određena je analizom SEM mikrografa uz korištenje ImageJ programa (slika 4.37, D17-19). Tako dobivena raspodjela veličina čestica u referentnim sustavima (MAG, MEH i UZV) slaže se s raspodjelom veličine čestica dobivenom elektroničkim brojačem čestica, Coulter Counter (slika D20). Rezultati pokazuju da je u referentnom sustavu, za sva tri tipa miješanja, dobivena uska raspodjela veličine čestica. Najmanje čestice dobivene su u UZV sustavu ($\approx 9 \mu\text{m}$). U uzorku s početnom koncentracijom litija $c(\text{Li}^+) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ kristali kalcita u sustavu s ultrazvučnim miješanjem, u odnosu na MAG i MEH sustav, bili su manji i vrlo slabe agregiranosti. Literaturni izvori pokazuju da ultrazvučno miješanje uzrokuje uniformnu raspodjelu i manju prosječnu veličinu čestica, što je vjerojatno povezano s visokim intenzitetom miješanja te kavitacijski uzrokovanim nastajanjem mjehurića zraka. Pretpostavka je da mjehurići potiču nukleaciju i nastanak velikog broja manjih čestica, tijekom njihovog pucanja.^{149,154–156} Prosječna veličina kristala raste s povećanjem početne koncentracije litija u sva tri tipa sustava (slika D17-19). Raspodjela veličine čestica u sustavima s mehaničkim i magnetskim miješanjem ukazuje na postojanje dvije populacije kristala: većih od $26 \mu\text{m}$ i manjih od $26 \mu\text{m}$ (slika D17 i D18). U sustavu s ultrazvučnim miješanjem, uz povišenu koncentraciju litija ($c(\text{Li}^+) = 0.5 - 0.7 \text{ mol dm}^{-3}$), raspodjela veličina čestica slična je s dvije populacije kristala različite veličine (slika D19).



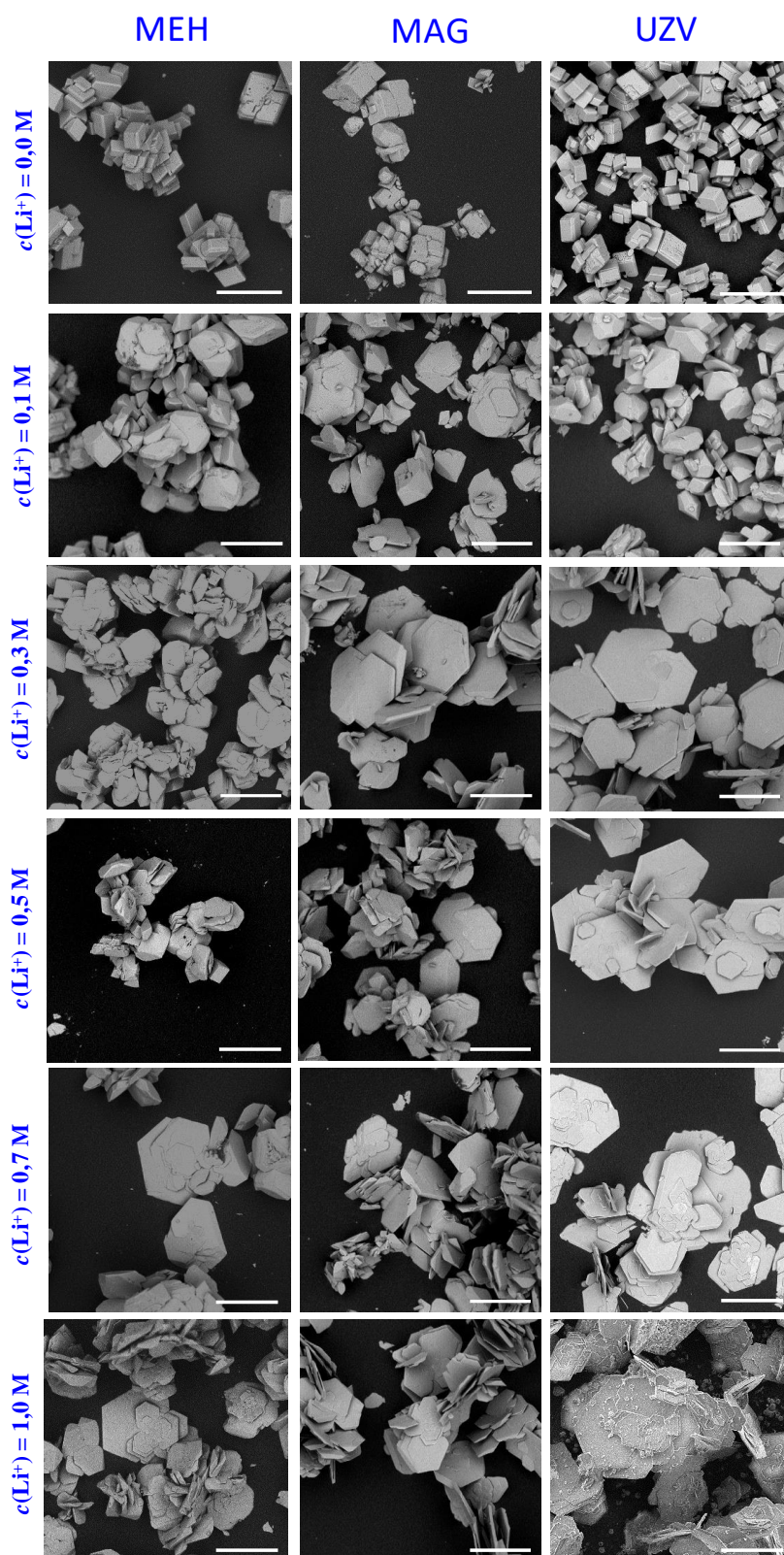
Slika 4.37. Raspodjela veličine čestica kristala kalcita na završetku transformacijskog procesa (peti dan) za sva tri načina miješanja pri različitim početnim koncentracijama Li^+ . Načini miješanja prikazani kao: MAG – magnetsko miješanje, MEH – mehaničko miješanje, UZV – ultrazvučno miješanje.

4.3.1.2.5 Morfologija {001} kalcita

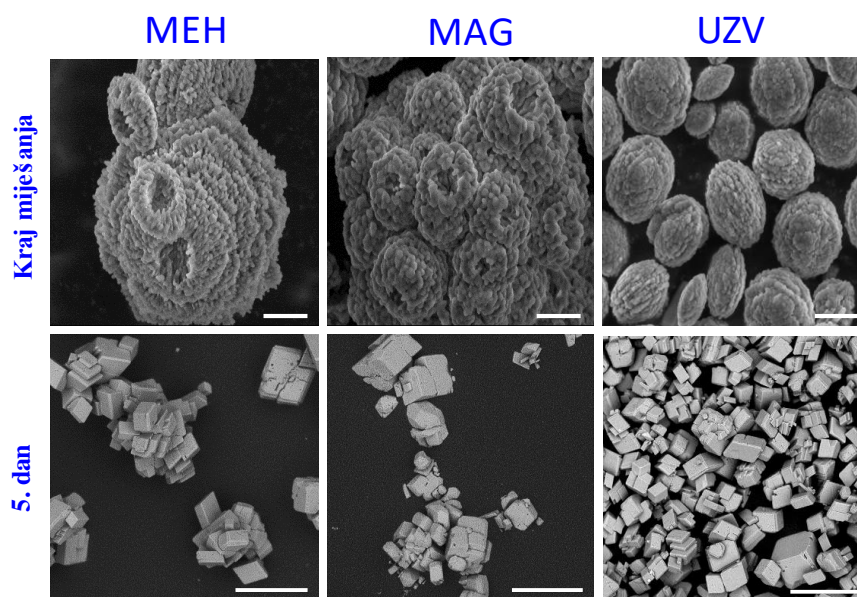
Način miješanja i početna koncentracija iona litija utječu na morfologiju nastalih kristala kalcita (slika 4.38). U referentnom sustavu (bez Li^+) nakon 5 dana starenja, za sva tri tipa miješanja, nastaju kristali kalcita romboedarske morfologije s izraženim {104} plohama. U MEH i MAG sustavu kristali kalcita bili su agregirani. Agregirani polikristali vaterita u MEH i MAG sustavu transformirali su u agregirane kristale kalcita, dok su dobro razdvojeni polikristali vaterita iz UZV sustava transformirali u kalcit u kojem značajnija agregacija nije zabilježena (slika 4.39). Morfologija kalcita ovisi o početnoj koncentraciji Li^+ . Sustavi s najnižom koncentracijom iona litija, $c(\text{Li}^+) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, uzrokuju nastanak romboedarskih kristala s triangularnim plohama i {001} krnjim bridovima (slika 4.38). Istraživanja opisana u literaturi pokazuju da takve plohe na kristalima kalcita nastaju ovisno o omjeru koncentracija litija i kalcija. Pri nižim omjerima nastaje triangularno okružće zbog rasta {001} plohe putem djelomičnog okružća tri {104} kalcitne plohe.¹⁵⁷ U slučaju (104) površine ioni kalcija i karbonata nalaze se u istom sloju i gusto su pakirani. Izmjenjivanjem iona kalcija i karbonata u istom sloju čini (104) površinu neutralnom i termodinamički najstabilnijom u vodenoj otopini (slika 2.13). U slučaju (001) površine ioni kalcija i karbonata nalaze se u alternirajućim slojevima što stvara jaki dipolni moment okomito na površinu (shema 4.2). Kristali kalcijeva karbonata s (001) površinama zbog rasporeda iona iznimno su termodinamički nestabilni.¹⁵⁸

Pri umjerenim koncentracijama litija, $c(\text{Li}^+) = 0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ i 0.5 mol dm^{-3} , pločasti kristali kalcita s dominantnim {001} plohama dobiveni su samo u sustavu s ultrazvučnim miješanjem, dok su u MAG sustavu pronađeni u smjesi s romboedarskim kalcitom s krnjim bridovima (slika 4.38). U MEH sustavu pri istim uvjetima pločasti kristali nisu dobiveni.

Utjecaj Li^+ na promjenu morfologije kristala kalcita najučinkovitiji je kroz polagani transformacijski proces tijekom kojeg ioni Li^+ djeluju na rast kalcita. Pri višim koncentracijama litija, $c(\text{Li}^+) = 0,7 \text{ mol dm}^{-3}$ i $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, UZV sustav daje slične rezultate kao i pri nižim koncentracijama, MAG sustav daje smjesu pločastih kristala i romboedarskih kristala s krnjim bridovima, dok su pločasti kristali kalcita u MEH sustavu primijećeni pri najvišoj koncentraciji litija ($1,0 \text{ mol dm}^{-3}$). U sva tri sustava pri višim koncentracijama Li^+ pločasti kalciti imaju makrostepenice na {001} plohi koje nisu primijećene pri nižim koncentracijama Li^+ (slika 4.38).

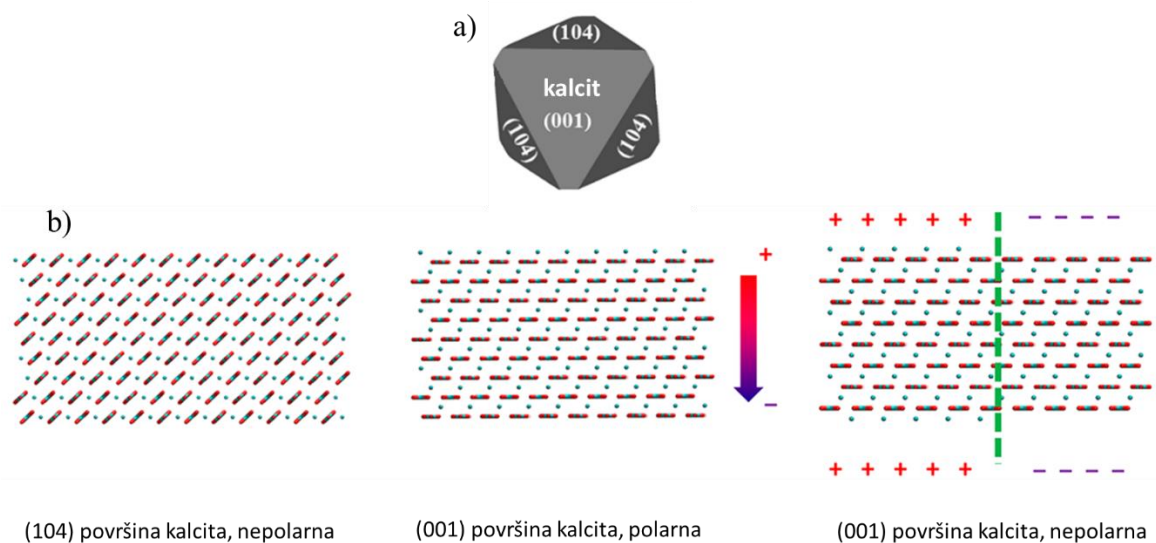


Slika 4.38. SEM mikrograf uzoraka prikupljenih nakon 5 dana iz sustava s tri različita tipa miješanja i različitih početnih koncentracija Li⁺. M – odgovara mol·dm⁻³, MAG – magnetsko miješanje, MEH – mehaničko miješanje, UZV – ultrazvučno miješanje. Veličina skale iznosi 30 μm.

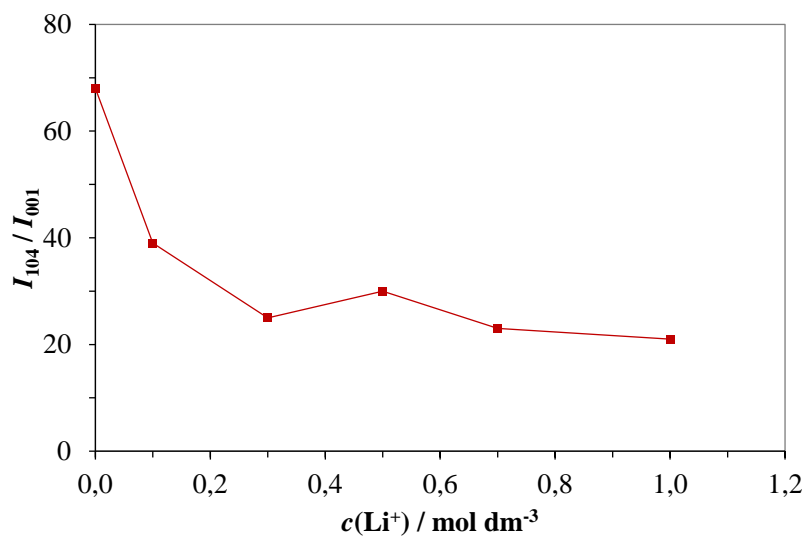


Slika 4.39. SEM mikrograf uzoraka iz sustava s različitim tipom miješanja koje pokazuju morfologiju kristala vaterita po završetku inicijalnog miješanja (MEH i MAG 60 min, UZV 10 min) te morfologiju kalcita nastalog transformacijom vaterita nakon 5 dana stajanja u matičnici.

Pločasti kristali heksagonske su morfologije s karakterističnim bazalnim $\{001\}$ plohamama i bočnim $\{104\}$ plohamama koje tvore specifični kristalni oblik.¹⁵⁰ Većina uzoraka iz sustava s tri različita miješanja sadržavala je pločaste kristale s makrostepenicama na $\{001\}$ plohamama ili romboedarske kristale s krnjim bridovima. Kristali optimalni za eksperimente rasta kristala trebali bi imati što više dostupnu $\{001\}$ plohu te biti uniformni i međusobno slični. Tako se po završetku eksperimenata rasta kristala lakše može uočiti potencijalni utjecaj aditiva na površinu i oblik kristala. Kristali tih karakteristika dobiveni su primjenom ultrazvučnog miješanja i dodatak $c(\text{Li}^+) = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$. Analiza difrakcijskih maksimumima koji odgovaraju (001) i (104) hkl koordinatama pokazuju da intenzitet (001) linije raste s povećanjem koncentracije litija kroz sustave. Na temelju analiza PXRD difraktograma dobiveni su omjeri relativnih intenziteta, I_{104} / I_{001} , (slika 4.40). Na temelju rezultata vidljivo je da (104) linija pokazuje najveći intenzitet u uzorku u kojem je dobiven isključivo romboedarski kalcit ($c(\text{Li}^+) = 0,0 \text{ mol dm}^{-3}$). Omjer relativnih intenziteta opada s porastom koncentracije Li^+ . SEM mikrograf pokazuje da su pločasti kristali pripremljeni u UZV sustavu uz $c(\text{Li}^+) = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ uniformni te imaju dobro razvijene $\{001\}$ plohe bez makrostepenica. Pločasti kristali pripremljeni pri većim koncentracijama Li^+ nisu uniformni (dvije populacije kristala) te ih karakterizira velik broj makrostepenica s karakterističnim rubnim $\{104\}$ plohamama.



Shema 4.2. Prikaz kristala kalcita: a) shematski izgled kristala s ispoljenim (104) i (001) površinama; b) raspored iona kalcija i karbonata na (104) i (001) površinama različite polarnosti, prema referenci 158.



Slika 4.40. Omjer relativnog intenziteta I_{104} / I_{001} , u ovisnosti o početnoj koncentraciji iona litija u sustavu s ultrazvučnim miješanjem.

4.3.2 Djelovanje temperature na kinetiku rasta kristala kalcita u umjetnoj krškoj vodi

Tijekom godine na Plitvičkim jezerima dolazi do značajne oscilacije temperature vode² ($0 < \theta / ^\circ\text{C} < 22$). Kako bi se u laboratorijskim uvjetima istražio i procijenio doseg djelovanja temperature na rast kristala romboedarskog kalcita (slika 4.28a) provedeni su eksperimenti koji simuliraju rast sedre pri različitim temperaturama ($5 < \theta / ^\circ\text{C} < 25$). Napredak rasta kristala romboedarskog kalcita ($\gamma = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$) praćen je potencijometrijski nakon inokulacije otopine umjetne krške vode kristalnim sjemenom pri početnom pH = 8,46. Na slici 4.41a prikazane su krivulje promjena ukupne koncentracije kalcija, c_{tot} , u vremenu pri različitim temperaturama. Preliminarna istraživanja pokazala su da je otopina krške vode, bez dodatka kristalnog sjemena, stabilna više od 5 sati. Iz prikazanih krivulja vidljivo je da nakon dodatka kristalnog sjemena kalcita (pri $t = 0$ s) dolazi do pada koncentracije iona kalcija što ukazuje da do rasta kalcita dolazi odmah nakon inokulacije otopine. Također, iz krivulja je vidljivo da se nagib smanjuje sa smanjenjem temperature. Dominantni mehanizam rasta kristala kalcita određen je grafičkim testiranjem različitih modela rasta kristala. Brzina rasta $R = dc / (dt c_{\text{ppt}}^{2/3})$ izražena je kao funkcija relativne prezasićenosti ($S - 1$). Na slici 4.41b prikazano je grafičko testiranje rasta na spiralnoj dislokaciji opisano jednadžbom:

$$\frac{dc}{dt} = k_{\ln} c_{\text{ppt}}^{2/3} (S - 1) \ln S, \quad (4.1)$$

a rast površinskom nukleacijom (slika 4.40c) :

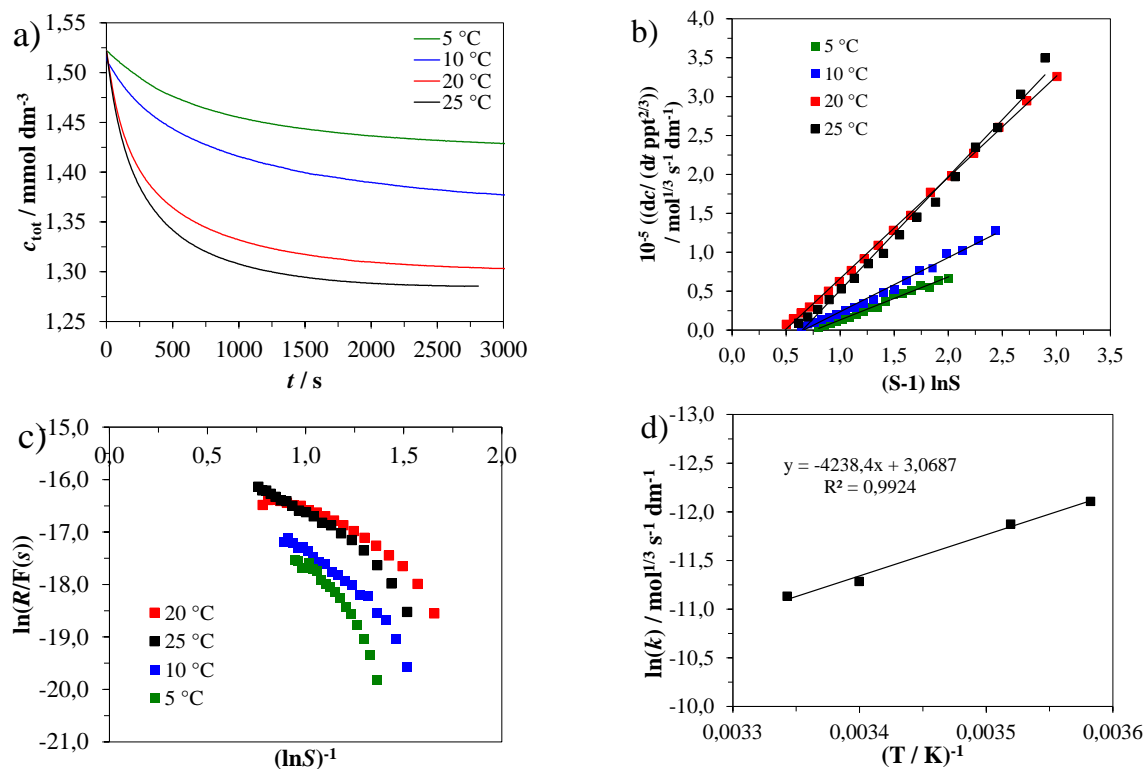
$$\frac{dc}{dt} = k_e S^{7/6} (S - 1)^{2/3} (\ln S)^{1/6} e^{-K_e/\ln S} = k_e F(S) e^{-K_e/\ln S}. \quad (4.2)$$

Testiranje mehanizma rasta pokazalo je da kristali kalcita rastu mehanizmom spiralnog rasta bez obzira na temperaturu sustava. Dobiveni mehanizam ukazuje da je rast kalcita dominantno kontroliran ugradnjom konstituirajućih iona u aktivna mjesta na spiralnoj dislokaciji. Iz linearne ovisnosti brzine rasta o prezasićenosti, iskazane kao $(S - 1) \ln S$, na temelju nagiba pravca određena je konstanta brzine rasta kristala kalcita pri različitim temperaturama (tablica 4.3). Rezultati pokazuju da brzina rasta kristala raste s povišenjem temperature. Također, dobiveni rezultati pokazuju da umjetna krška voda uzrokuje prestanak rasta kristala kalcita (tzv. mrtva zona, eng. *dead zone*) pri karakterističnim vrijednostima prezasićenosti, tzv. kritičnim S^* . Vrijednosti S^* vrlo su slične za eksperimente provedene pri različitim temperaturama (tablica

4.3). Ioni magnezija i sulfata u umjetnoj krškoj vodi mogu uzrokovati inhibiciju rasta kalcita i ugraditi se u kristalnu rešetku, no potrebno je voditi računa i o mogućoj promjeni topljivosti kalcita zbog ugradnje iona magnezija. U uzorcima taloga izdvojenog iz sustava nakon taloženja određen je maseni udio ugrađenog magnezija. Rezultati pokazuju da se u nadržaslom dijelu uzorka (dobivenom iz razlike mase početno dodanog kristalnog sjemena kalcita i uzorka nakon završetka eksperimenta) ugrađuje manje od $w(\text{Mg}^{2+}) < 0,9 \%$. Eksperimentalno određeni udio ugrađenog iona magnezija vrlo je mali te ne mijenja topljivost kalcita značajno.¹⁵⁹⁻¹⁶¹ Vrlo velika promjena u kritičnoj prezasićenosti ukazuje na dodatnu inhibiciju rasta uslijed adsorpcije iona magnezija na rubove stepenica.¹⁶¹

Tablica 4.3. Konstante brzine rasta kristalnog sjemena romboedarskog i pločastog kalcita, vaterita i aragonita na spiralnoj dislokaciji (k_{ln}) i kritične prezasićenosti (S^*) pri kojoj se pojavljuje mrtva zona i prestanak rasta kristala.

$\theta / ^\circ\text{C}$	$k_{\text{ln}} / \text{mol}^{1/3} \text{s}^{-1} \text{dm}^{-1}$	S^*
5	$5,518 \cdot 10^{-6}$	2,0
10	$6,967 \cdot 10^{-6}$	1,9
20	$1,255 \cdot 10^{-5}$	1,8
25	$1,461 \cdot 10^{-5}$	1,8



Slika 4.41. Promjena koncentracije iona kalcija, c_{tot} , tijekom taloženja na kristalnom sjemenu (a); testiranje mehanizma rasta na vijčanoj dislokaciji (b); testiranje mehanizma rasta kristala površinskom nukleacijom (c) i Arrheniusov prikaz ovisnosti brzine rasta kristala romboedarskog kalcita u umjetnoj krškoj vodi (d).

Također, na temelju provedenih eksperimenata proučena je temperaturna ovisnost konstante brzine rasta kalcita o temperaturi na temelju Arrheniusove jednadžbe:

$$k = A e^{-E_a / RT} \quad (4.3)$$

gdje je A predeksponencijski faktor, E_a je energija aktivacije, T je termodinamička temperatura i R opća plinska konstanta. Logaritmiranjem Arrheniusove jednadžbe dobivena je jednadžba pravca:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A. \quad (4.4)$$

Arrheniusov dijagram za rast kalcita u umjetnoj krškoj vodi prikazan je na slici 4.41d te je iz nagiba pravca određena energija aktivacije rasta kristala kalcita koja iznosi $E_a = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$. Na temelju zadovoljavajućeg slaganja eksperimentalnih vrijednosti s linearnom ovisnosti brzine rasta kristala o prezasićenosti (slika 4.41b) utvrđeno je da se rast kristala kalcita u

umjetnoj krškoj vodi odvija mehanizmom rasta na spiralnoj dislokaciji te je najvjerojatnije kontroliran površinskim procesima.¹⁶²

Na temelju vrijednosti konstanti rasta dobivenih pri različitim temperaturama pokazamo je da je rast kristala kalcita $\approx 2,2$ puta brži pri 20 °C no pri 5 °C. Dobiveni rezultati slažu se s podacima koji pokazuju da u slivu Plitvičkih jezera sedra najsporije raste tijekom hladnijih mjeseci godine, dok je najizraženiji rast zabilježen tijekom ljetnih i jesenskih mjeseci.¹⁶³

4.3.3 Adsorpcija iona magnezija na kalcijev karbonat

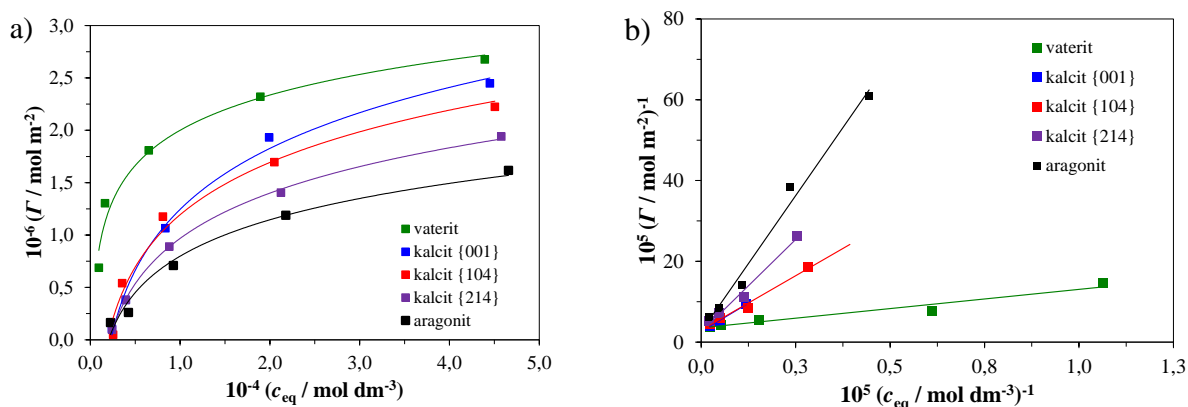
U sastavu krške vode najzastupljeniji su ioni kalcija i karbonata, kao i magnezija ($c(\text{Mg}^{2+}) \approx 1 \text{ mmol dm}^{-3}$). Pri tome, kalcijevi i karbonatni ioni glavni su konstitucijski ioni kristala kalcijeva karbonata (glavne komponente sedre), dok je za ione Mg^{2+} poznato da snažno djeluju na proces taloženja kalcijeva karbonata. Zbog toga je proučen doseg interakcija iona magnezija s različitim polimorfima i specifičnim površinama kristala kalcijeva karbonata ravnotežnim adsorpcijskim mjerenjima. Koncentracije iona magnezija korištene su u rasponu $0,027 \text{ mmol dm}^{-3} < c(\text{Mg}^{2+}) < 0,506 \text{ mmol dm}^{-3}$. U eksperimentima adsorpcija korišteno je kristalno sjeme romboedarskog kalcita s izraženim $\{104\}$ plohama (slika 4.28a), pločastog kalcita s izraženim $\{001\}$ plohama (slika 4.38) i kristalno sjeme skalenoedarskog kalcita s izraženim $\{214\}$ plohama (slika 4.28b). Također, korišteno je i kristalno sjeme vaterita (slika 4.28c) i aragonita (slika 4.28d) koji nisu izostrukturalni s kalcitom. Razlike u mogućim interakcijama Mg^{2+} s polimorfima kalcijeva karbonata istražene su u eksperimentima u kojima je korišteno kristalno sjeme točno određene ukupne površine u sustavu, $A = 0,125 \text{ m}^2$. Promjena površinske koncentracije adsorbata (ioni magnezija), Γ , na različitim uzorcima kalcijeva karbonata izražena je kao funkcija ravnotežne koncentracije adsorbata u otopini, c_{eq} , u sustavu zasićene otopine kalcijeva karbonata pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (slika 4.42a). Oblik dobivenih izoterma tipičan je za Langmuirov model adsorpcije koji se može izraziti jednadžbom:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{max} K_{ad} c_{eq}}{1 + K_{ad} c_{eq}} \quad (4.5)$$

U jednadžbi Γ_{max} je maksimalna površinska koncentracija adsorbata (pri zasićenju), c_{eq} je koncentracija adsorbata u otopini u ravnoteži s krutom fazom, a K_{ad} je adsorpcijska konstanta. Linearizacijom jednadžbe dobivamo izraz:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max}} + \frac{1}{K \Gamma_{max} c_{eq}} \quad (4.6)$$

te na temelju dobivenih ovisnosti iz odsjeka na pravcu dobiva se maksimalna koncentracija adsorbata, a iz nagiba pravca konstanta adsorpcije iona magnezija (slika 4.42b).



Slika 4.42. Ovisnost površinske koncentracije iona magnezija, Γ , na različitim uzorcima kalcijeva karbonata u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji adsorbata u otopini, c_{eq} , u sustavu zasićene otopine kalcijeva karbonata pri 25 C (a). Ovisnost $1/\Gamma$ o $1/c_{eq}$, dobivenih linearizacijom jednadžbe 4.1 (b).

Dobiveni podaci, prikazani u tablici 4.4, pokazuju da konstanta adsorpcije iona magnezija ovisi o vrsti polimorfa i površini kalcijeva karbonata: $K_{ad}(\text{vaterit}) > K_{ad}(\text{romboedarski } \{104\} \text{ kalцит}) > K_{ad}(\text{pločasti } \{001\} \text{ kalцит}) > K_{ad}(\text{skalenoedarski } \{214\} \text{ kalцит}) > K_{ad}(\text{aragonit})$. Vrlo velika konstanta adsorpcije utvrđena je za sferične (poli)kristale vaterita. Mehanizam vezanja metalnih iona na površinu vaterita fizikalna je adsorpcija koja je iznimno velika zbog velike poroznosti sferične makrostrukture koja nastaje agregacijom monokristala vaterita.^{164,165}

Konstanta adsorpcije iona magnezija na površini aragonita značajnije je manja u odnosu na romboedarski kalцит. Interakcije iona magnezija s kristalima aragonita vrlo su slabe što se očituje i u slabom djelovanju tijekom rasta kristala aragonita; ioni magnezija u njih se ne ugrađuju i vrlo slabo se adsorbiraju na površine. Za razliku na kalцит se magnezij dobro adsorbira, ugrađuje i mijenja njegovu topljivost.¹⁶⁶

Rezultati pokazuju da je konstanta adsorpcije iona magnezija u slučaju romboedarskog kalcita veća nego u slučaju pločastog kalcita: $K_{ad}(\text{romboedarski kalцит}) = 5665,81 \pm 233,72 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ i $K_{ad}(\text{pločasti kalцит}) = 4838,55 \pm 112,74 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Odnos između adsorpcijske sposobnosti romboedarskog i pločastog kalcita u slučaju negativno nabijenih organskih molekula, kao što je kalcein, pokazuje dva puta veću adsorpcijsku sposobnost romboedarskog kalcita, dok je u slučaju pozitivno nabijenih molekula (kao što je heksametil pararosanilin klorida - kristal violet) pokazuje sličnu adsorpcijsku sposobnost romboedarskog i pločastog kalcita.¹⁶⁷ Rezultati dobiveni u slučaju adsorpcije iona magnezija potencijalno ukazuju na sličnu adsorpciju u slučaju pozitivno nabijenih ionskih vrsta, iako u obzir treba uzeti razliku između pozitivno nabijenih iona i molekula koje sadrže velike skupine koje mogu stvarati

dodatne jake vodikove veze i slabe međumolekulske interakcije. U odnosu na romboedarski kalcit skalenoedarski kalcit s ispoljenim {214} plohama pokazuje znatno manju adsorpcijsku konstantu iona magnezija. Dobiveni rezultat može se objasniti interakcijama iona magnezija s karbonatnim ionima. Gustoća iona karbonata na površini skalenoedarskog kalcita (2,49 iona / nm²) dvostruko je manja no u slučaju površine romboedarskog kalcita (5,05 iona / nm²), zbog čega je moguća adsorpcija manje količine iona magnezija na površini skalenoedarskog kalcita.⁹²

Tablica 4.4. Termodinamički parametri adsorpcije iona magnezija na površinu vaterita, aragonita i kalcita s različitim morfologijama: romboedarski kalcit, pločasti kalcit i skalenoedarski kalcit.

	$\Gamma_{\max} / \mu\text{mol m}^{-2}$	$K_{\text{ad}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
Vaterit	2,81 ± 0,02	37689,46 ± 664,58
Aragonit	3,68 ± 0,16	1901,55 ± 31,77
Romboedarski kalcit	3,23 ± 0,18	5665,81 ± 233,72
Pločasti kalcit	3,71 ± 0,08	4838,55 ± 112,74
Skalenoedarski kalcit	3,84 ± 0,24	2807,14 ± 136,93

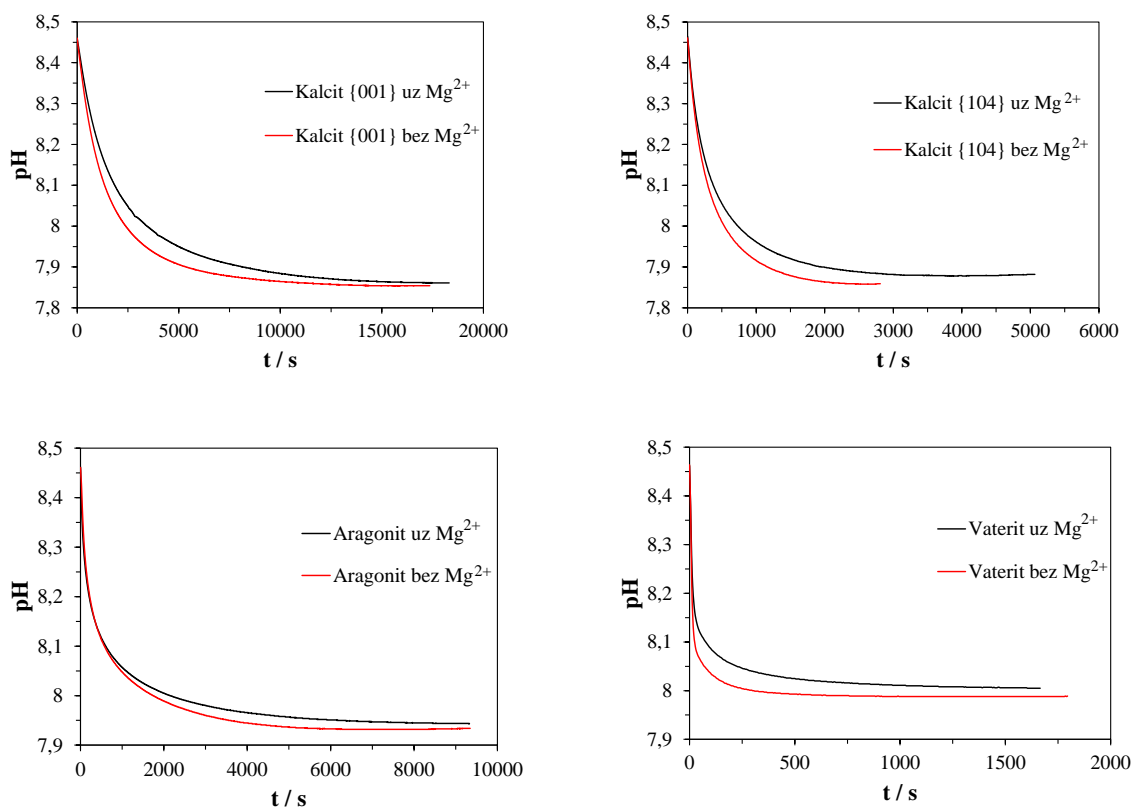
4.3.4 Djelovanje iona magnezija na rast kristala polimorfa kalcijeva karbonata u umjetnoj krškoj vodi

Eksperimenti rasta kristala kalcijeva karbonata u sklopu ove disertacije provedeni su u sustavu koji simulira najizraženije sedrenje pri prosječnoj temperaturi vode u ljetnim i jesenskim mjesecima (20 °C). Važna komponenta krške vode je magnezij, za kojeg je poznato iz literature da značajno djeluje na rast kalcijeva karbonata. Stoga su istraživanja djelovanja magnezija na mehanizam i brzinu rasta kristala kalcijeva karbonata provedena u umjetnoj krškoj vodi, koja sadrži 0,91 mmol dm⁻³ iona magnezija, te u sustavu u kojem magnezij nije dodan. Eksperimenti rasta kristala praćeni su potenciometrijski, nakon inokulacije otopine s kristalnim sjemenom kalcijeva karbonata, pri početnom pH = 8,46 (slika 4.43). Tijekom rasta kristala dolazi do naglog pada pH. U slučaju vaterita i aragonita rast kristala završava pri višem pH u odnosu na kristale kalcita zbog njihove veće topljivosti. Nagib krivulje u sustavima uz dodatak Mg²⁺ je manji što ukazuje na sporiji rast kristala.

Rast kristala kalcijeva karbonata u umjetnoj krškoj vodi iniciran je pri relativno niskoj početnoj prezasićenosti: $S_{\text{kalcit}} = 3,72$; $S_{\text{vaterit}} = 1,91$ i $S_{\text{aragonit}} = 3,14$, dok je u sustavu bez iona magnezija prezasićenost iznosila: $S_{\text{kalcit}} = 3,13$, $S_{\text{vaterit}} = 1,60$ i $S_{\text{aragonit}} = 2,64$. Pri navedenim uvjetima taloženje se odvija bez mogućnosti spontane nukleacije, što je potvrđeno preliminarnim pokusima u kojima je bez inokulacije kristalnim sjemenom otopina bila stabilna više od 5 sati. U provedenim pokusima masena koncentracija kristalnog sjemena kalcita iznosila je 0,250 g dm⁻³, vaterita 0,976 g dm⁻³ i aragonita 1,233 g dm⁻³.

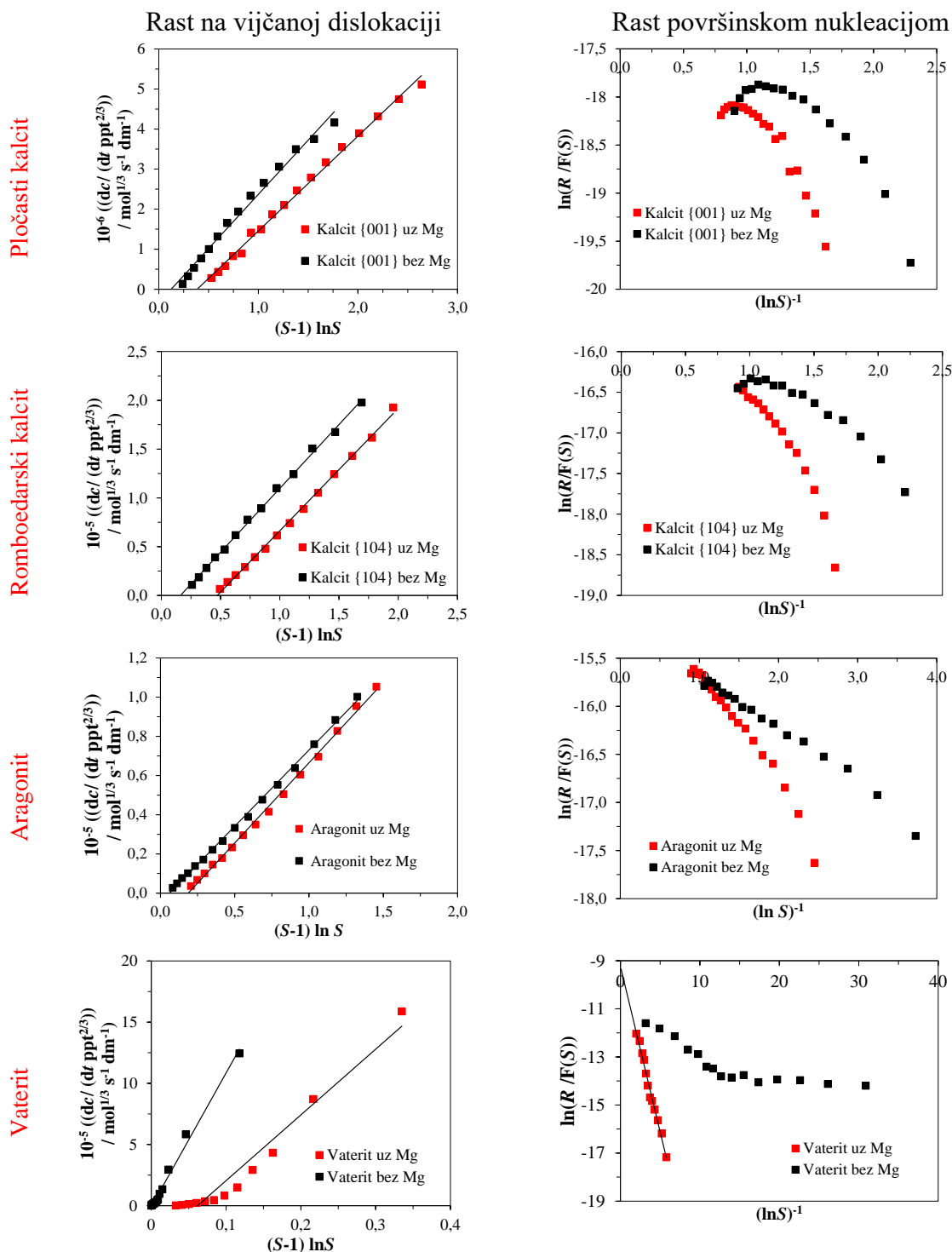
Kako bi se utvrdio kontrolni mehanizam rasta kristala kalcijeva karbonata, kinetički podaci su testirani s obzirom na različite kinetičke modele^{85,93,168} te je brzina rasta kristala $R = dc / (dt \cdot c_{\text{ppt}}^{2/3})$ izražena kao funkcija relativne prezasićenosti ($S - 1$). Slika 4.44 prikazuje grafičko testiranje mehanizma spiralnog rasta (jednadžba 4.1) i mehanizma rasta kontroliranog površinskom nukleacijom (jednadžba 4.2). Slaganje eksperimentalnih vrijednosti s linearnom ovisnosti brzine rasta o prezasićenosti, iskazane kao $(S - 1)\ln S$, pokazuje da je rast kristala romboedarskog i pločastog kalcita te aragonita kontroliran mehanizmom spiralnog rasta kako u umjetnoj krškoj vodi tako i u sustavu bez iona magnezija. Rezultati pokazuju da pri korištenim uvjetima ioni magnezija ne uzrokuju promjenu mehanizma rasta kristala kalcita i aragonita. Dobiveni rezultati slažu se s podacima o rastu kalcita i aragonita dostupnim u literaturi u kojima je dokazan rast na spiralnoj dislokaciji.^{169,170} Međutim, u slučaju rasta kristala vaterita ioni

magnezija uzrokuju promjenu mehanizma rasta iz spiralnog u rast kontroliran površinskom nukleacijom.



Slika 4.43. Promjena pH u vremenu tijekom eksperimenata rasta kristala pločastog {001} kalcita, romboedarskog {104} kalcita, aragonita i vaterita u umjetnoj krškoj vodi (uz Mg²⁺) i otopini bez iona magnezija (bez Mg²⁺).

Istraživanja opisana u literaturi pokazuju da u sustavima bez dodatka aditiva (čisti sustav s konstitucijskim ionima Ca²⁺ i CO₃²⁻) rast vaterita zbiva na spiralnoj dislokaciji, dok dodatak aditiva može uzrokovati promjenu mehanizma rasta kristala.¹⁷¹ Iz nagiba pravca, slika 4.44, određena je vrijednost konstante brzine rasta kristala kalcita, aragonita i vaterita u umjetnoj krškoj vodi i sustavu bez iona magnezija (tablica 4.5). Rezultati pokazuju da je konstanta brzine rasta kristala kalcita uz dodatak magnezija manja u odnosu na konstantu brzine rasta kristala u sustav bez iona magnezija. Moguća su dva mehanizma inhibicije rasta kalcita. Prvi mehanizam uzrokuju ioni magnezija koji inhibiraju rasta kristala kalcita zbog adsorpcije iona magnezija koji sprječava transport i integraciju iona Ca²⁺ u kristalnu ćeliju kalcita. Drugi mehanizam karakterizira promjena topljivosti kalcita zbog ugradnje iona Mg²⁺ i povezano smanjenje efektivne prezasićenosti zbog povećanja topljivosti kalcita.^{130,140,172}



Slika 4.44. Testiranje mehanizma rasta na vijčanoj dislokaciji i mehanizma površinske nukleacije za rast kristala pločastog {001} kalcita, romboedarskog {104} kalcita, aragonita i vaterita u umjetnoj krškoj vodi (uz Mg) i u otopini bez iona magnezija (bez Mg).

Usporedbom rasta pločastog kalcita s rastom romboedarskog kalcita vidljivo je da pločasti kalcit s izraženim {001} plohama u umjetnoj krškoj vodi raste znatno sporije ($k_{ln} = 2,368 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{1/3} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^{-1}$) od romboedarskog kalcita s izraženim {104} plohama ($k_{ln} = 1,255 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{1/3} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^{-1}$).

U slučaju aragonita, uočen je suprotan trend, odnosno konstanta brzine rasta kristala veća je uz dodatak iona magnezija što ukazuje na brži rast kristala aragonita u umjetnoj krškoj vodi. Dosadašnja istraživanja pokazuju da ioni magnezija ne uzrokuju inhibiciju rasta aragonita niti ugradnje u kristalnu strukturu aragonita.^{70,127,144,169,173}

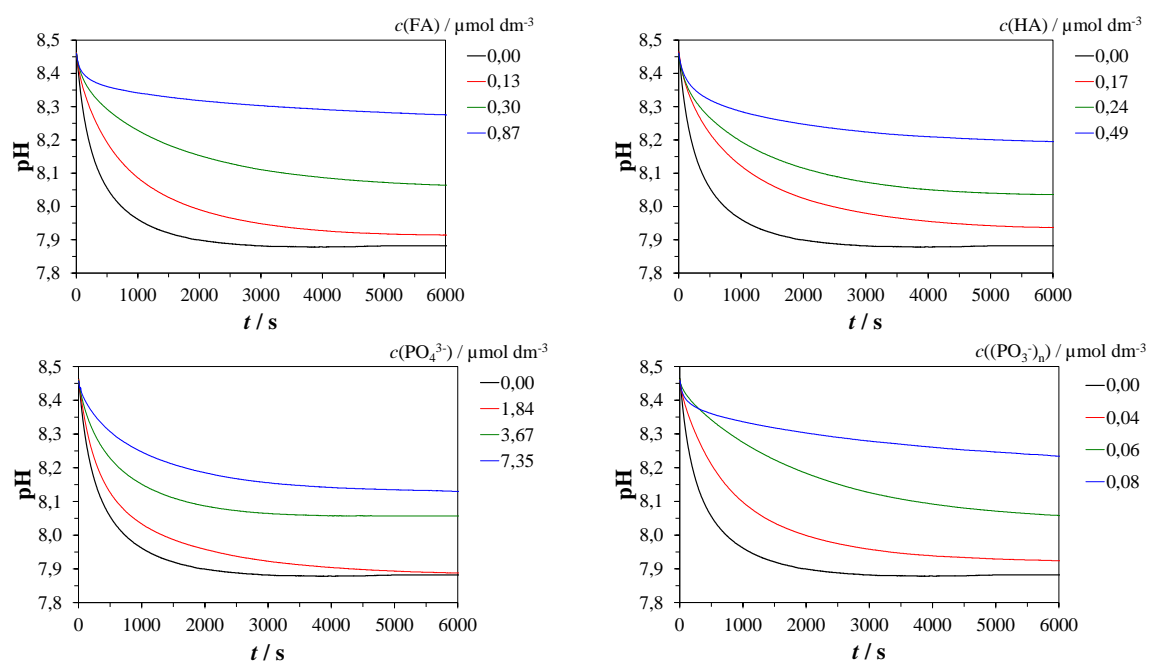
Tablica 4.5. Konstante brzine rasta kristalnog sjemena romboedarskog i pločastog kalcita, vaterita i aragonita na spiralnoj dislokaciji (k_{ln}) u taložnom sustavu u umjetnoj krškoj vodi te u sustavu bez Mg^{2+} iona.

	Bez Mg $k_{ln} / \text{mol}^{1/3} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^{-1}$	Umjetna krška voda $k_{ln} / \text{mol}^{1/3} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^{-1}$
Vaterit	$1,094 \cdot 10^{-3}$	—*
Romboedarski {140} kalcit	$1,309 \cdot 10^{-5}$	$1,255 \cdot 10^{-5}$
Aragonit	$7,781 \cdot 10^{-6}$	$8,182 \cdot 10^{-6}$
Pločasti {001} kalcit	$2,705 \cdot 10^{-6}$	$2,368 \cdot 10^{-6}$

*Tijekom rasta kristala vaterita uz dodatak magnezija dolazi do promjene mehanizma rasta iz spiralnog u polinuklearni pri kojem je brzina rasta $K_e = -1,3775$.

4.3.5 Rast kristalnog sjemena {104} kalcita uz dodatak aditiva

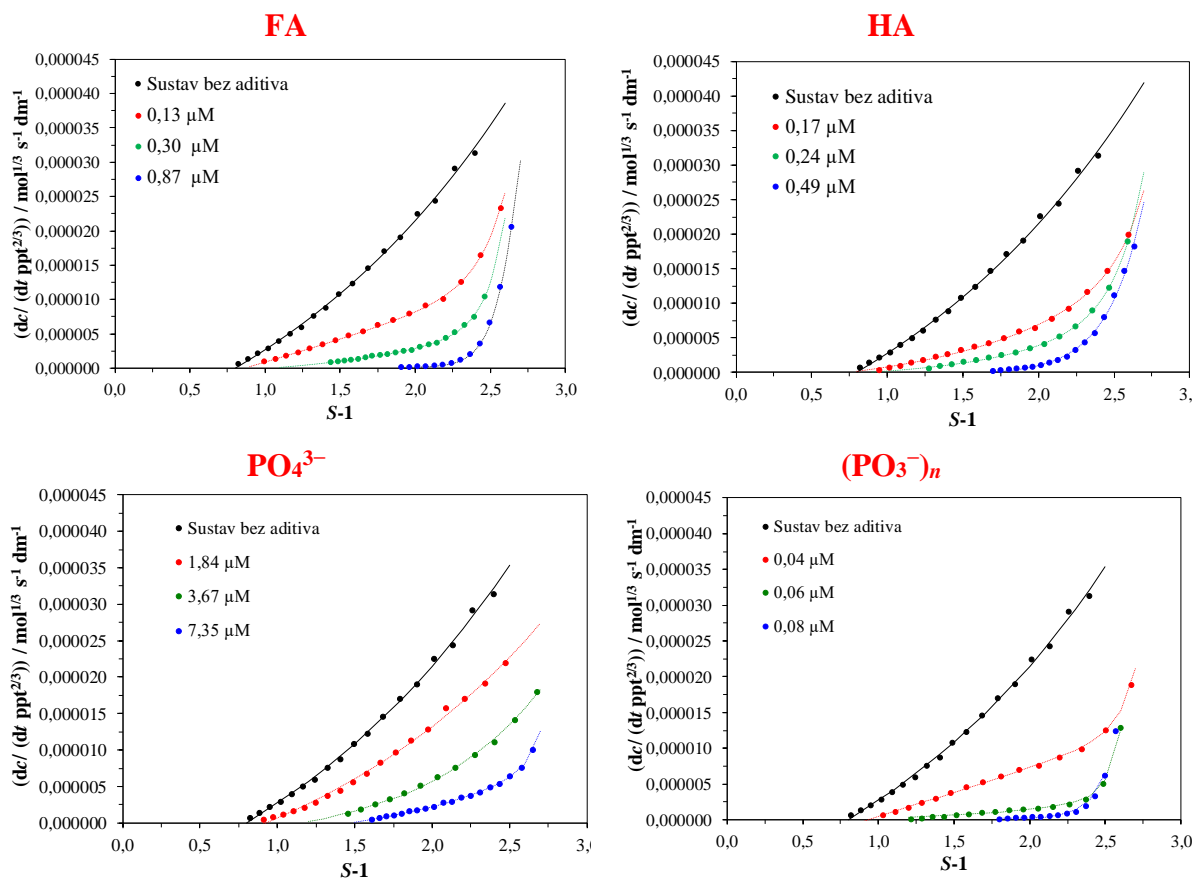
Sedrene barijere Plitvičkih jezera građene su od kalcita i magnezijskog kalcita dok aragonit i vaterit nisu pronađeni kao sastavni dio sedre, zbog čega je doseg interakcija okolišnih (HA, FA) i antropogenih (PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$ ioni) aditiva u umjetnoj krškoj vodi proučen na kristalnom sjemenu romboedarskog kalcita s izraženim {104} plohama (slika 4.28a). Kristalno sjeme ($\gamma = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$) je dodano u metastabilnu otopinu umjetne krške vode ($\text{pH} = 8,46$, $S_{\text{kalcit}} = 3,72$ i $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) te je napredovanje procesa praćeno potenciometrijski. Slika 4.45 prikazuje promjenu pH u vremenu nakon dodatka kristalnog sjemena u umjetnu kršku vodu. Pad pH najizraženiji je u sustavu bez aditiva, dok se uz dodatak aditiva rast usporava (inhibira) što je vidljivo iz smanjenja nagiba krivulja. Također, analizom napretka reakcije vidljivo je da dodatak aditiva uzrokuje zaustavljanje rasta (tzv. mrtva zona) pri višim ravnotežnim pH (slika 4.45).



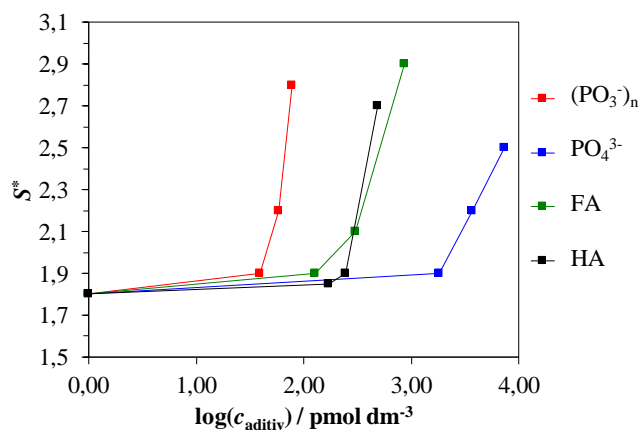
Slika 4.45. Potenciometrijske krivulje napredovanja rasta kristala romboedarskog kalcita u umjetnoj krškoj vodi pri različitim koncentracijama aditiva, $\text{pH}_{\text{početni}} = 8,46$ i $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(\text{PO}_3^-)_n$ – polifosfatni ioni.

Kako bi se dodatno proučio utjecaj aditiva na rast kristala i interakcije aditiva s površinom kalcita rađene su dodatne analize kinetičkih podataka brzine rasta. Na slici 4.46 vrijednosti linearne brzine rasta kristala romboedarskog kalcita prikazane su u ovisnosti o relativnoj prezasićenosti ($S - 1$), pri $\theta = 20$ °C, uz dodatak različitih koncentracija aditiva. Usporedbom kinetičkih krivulja sustava koji su sadržavali okolišne inhibitore taloženja uočeno je slično inhibicijsko djelovanje FA i HA. U slučaju antropogenih inhibitora, polifosfatni ioni uzrokuju snažniju inhibiciju pri vrlo niskim koncentracijama, dok PO_4^{3-} ioni uzrokuju inhibiciju rasta tek pri vrlo visokim koncentracijama.

Dobiveni rezultati pokazuju da dodatak aditiva zaustavlja rasta kristala kalcita pri kritičnim prezasićenostima, S^* . Uz povišenje koncentracije aditiva dolazi do povišenja kritične prezasićenosti bez obzira na vrstu aditiva (slika 4.47). Rezultati pokazuju da je kritična prezasićenost najveća uz dodatak $(\text{PO}_3^-)_n$ iona pri vrlo niskim koncentracijama aditiva, FA i HA pokazuju vrlo slične kritične prezasićenosti no pri većim koncentracijama ($c(\text{HA}) \approx 6 \cdot c((\text{PO}_3^-)_n)$), dok je u slučaju PO_4^{3-} iona inhibicija rasta puno slabija unatoč značajno višoj koncentraciji PO_4^{3-} iona ($c(\text{PO}_4^{3-}) \approx 94 \cdot c((\text{PO}_3^-)_n)$). U slučaju svih aditiva istraženih u ovom radu, dolazi do uspostavljanja mrtve zone rasta kristala što upućuje na jake interakcije između površine kalcita i dodanih aditiva. Dodatak aditiva uzrokuje inhibiciju rasta kristala {104} kalcita slijedom: $S^*((\text{PO}_3^-)_n) > S^*(\text{FA}) \approx S^*(\text{HA}) > S^*(\text{PO}_4^{3-})$.



Slika 4.46. Brzina rasta kristala romboedarskog kalcita kao funkcija relativne prezasićenosti pri $\theta = 20$ °C u umjetnoj krškoj vodi i masenoj koncentraciji kristalnog sjemena $\gamma(\text{kalcit}) = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$ te uz dodatak različitih koncentracija aditiva. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(PO_3^-)_n$ – polifosfatni ioni, μM – $\mu mol dm^{-3}$.

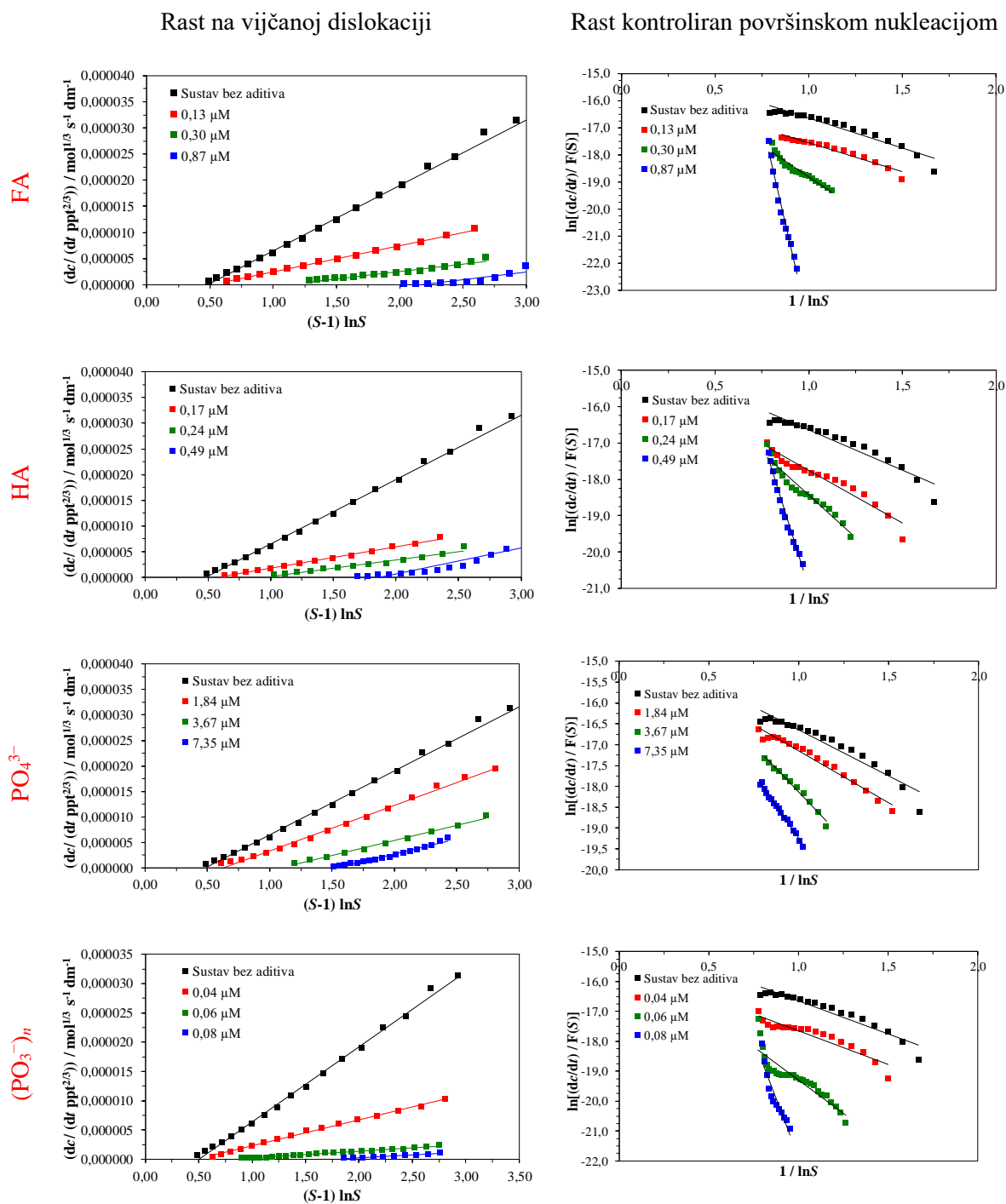


Slika 4.47. Promjena kritične prezasićenosti pri kojoj dolazi do pojave mrtve zone rasta kristala u ovisnosti o logaritamskoj koncentraciji aditiva dodanih tijekom rasta kristala u umjetnoj krškoj vodi. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(PO_3^-)_n$ – polifosfatni ioni.

Utvrđen je mehanizam i brzina rasta kristala kalcita. Brzina rasta kristala $R = dc / (dt \cdot c_{\text{ppt}}^{2/3})$ izražena je kao funkcija relativne prezasićenosti $(S - 1)$. Slika 4.48 prikazuje grafičko testiranje mehanizma spiralnog rasta (jednadžba 4.1) i mehanizma rasta kontroliranog površinskom nukleacijom (jednadžba 4.2). Prethodno je utvrđeno (poglavlje 4.3.4.) da se rast romboedarskog kalcita u umjetnoj krškoj vodi dominantno zbiva na spiralnoj dislokaciji, $k_{\text{ln}} = 1,255 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{1/3} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^{-1}$. Kako bi se odredila kinetika i mehanizam rasta kristala uz dodatak aditiva provedeno je grafičko testiranje rezultata kinetičkih mjerenja. Rezultati pokazuju da kristali romboedarskog kalcita rastu mehanizmom spiralnog rasta, no u slučaju FA, HA i PO_4^{3-} iona dodatak najviše koncentracije aditiva uzrokuje promjenu mehanizma rasta iz spiralnog u rast kontroliran površinskom nukleacijom. Iz nagiba pravca, sa slike 4.48, određena je vrijednost konstante brzine rasta kristala (tablica 4.6). Dobiveni rezultati pokazuju da $(\text{PO}_3^-)_n$ ioni, iako dodani u najmanjim početnim koncentracijama, uzrokuju najznačajnije smanjenje brzine rasta kristala, dok PO_4^{3-} ioni smanjenje brzine rasta uzrokuju tek pri vrlo visokim koncentracijama aditiva. Uz dodatak FA i HA smanjenje brzine rasta se međusobno značajno ne razlikuje pri sličnim početnim koncentracijama aditiva.

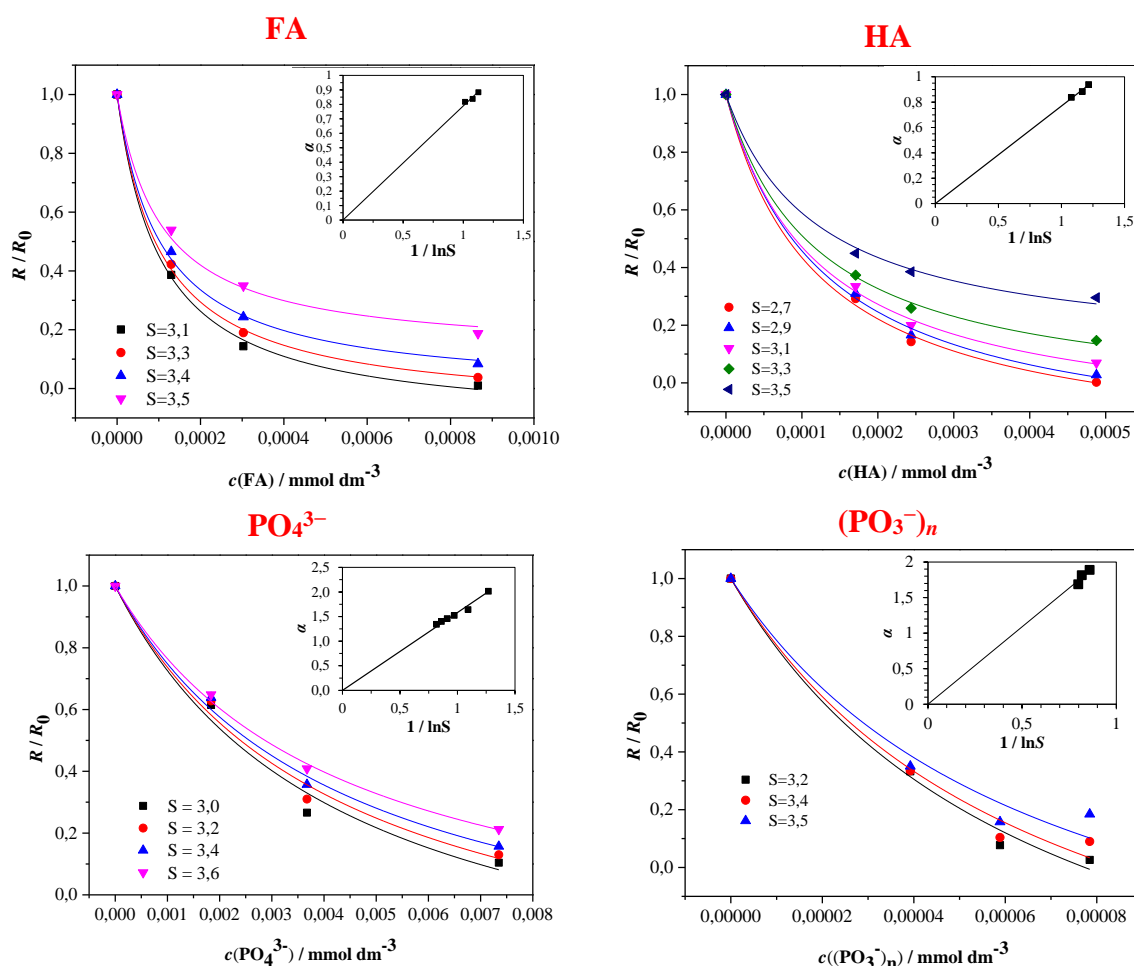
Tablica 4.6. Izračunate konstante brzine rasta kristalnog sjemena romboedarskog kalcita na spiralnoj dislokaciji (k_{ln}) i konstante brzine rasta mehanizmom površinske nukleacije (K_e) u umjetnoj krškoj vodi, pri $\theta = 20$ °C, uz dodatak različitih koncentracija aditiva. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(\text{PO}_3^-)_n$ – polifosfatni ioni.

	c / ppm	$c / \mu\text{mol dm}^{-3}$	Rast na spiralnoj dislokaciji $k_{\text{ln}} / \text{mol}^{1/3} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^{-1}$	Rast površinskom nukleacijom K_e
	0	0	$1,309 \cdot 10^{-5}$	
FA	0,3	0,129	$5,009 \cdot 10^{-6}$	
	0,7	0,303	$2,819 \cdot 10^{-6}$	
	2,0	0,866		-29,935
	0,7	0,171	$4,160 \cdot 10^{-6}$	
HA	1,0	0,244	$3,236 \cdot 10^{-6}$	
	2,0	0,488		-16,581
	0,25	1,837	$8,900 \cdot 10^{-6}$	
PO_4^{3-}	0,50	3,674	$5,925 \cdot 10^{-6}$	
	1,00	7,348		-6,232
$(\text{PO}_3^-)_n$	0,10	0,039	$4,422 \cdot 10^{-6}$	
	0,15	0,059	$1,161 \cdot 10^{-6}$	
	0,20	0,078	$1,036 \cdot 10^{-6}$	



Slika 4.48. Grafičko testiranje rasta romboedarskog kalcita na spiralnoj dislokaciji prema jednadžbi 4.1 i rasta kontroliranog površinskom nukleacijom prema jednadžbi 4.2, u umjetnoj krškoj vodi pri $\theta = 20$ °C i masenoj koncentraciji sjemena kalcita $\gamma(\text{kalcit}) = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$ te uz dodatak različitih koncentracija aditiva. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO₄³⁻ – fosfatni ioni i (PO₃⁻)_n – polifosfatni ioni, µM – µmol dm⁻³.

Mehanizam djelovanja nečistoća i njihova adsorpcija na površinu kristala analizirani su i prema modelu Kubote i Mullina.¹⁰⁴ Na slici 4.49 prikazana je promjena relativne brzine rasta kristala R/R_0 u ovisnosti o koncentraciji dodanih aditiva, pri čemu je R brzina rasta kristala uz dodatak aditiva, a R_0 brzina rasta kristala u sustavu bez aditiva pri identičnim prezasićenostima. Na temelju rezultata može se uočiti značajna razlika u ponašanju sustava, odnosno mehanizmu inhibicije rasta kristala. U slučaju FA i HA primijećeno je asimptotsko smanjivanje relativne brzine R/R_0 k vrijednosti različitoj od nule, dok u slučaju PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$ iona dolazi do strmijeg pada relativne brzine R/R_0 čija vrijednost konvergira prema 0. Treba napomenuti da je u slučaju $(\text{PO}_3^-)_n$ iona koncentraciji aditiva puno nižoj što ponovno ukazuje na najizraženije inhibicijsko djelovanje na rast kristala.



Slika 4.49. Relativna brzina rasta kristalnog sjemena kalcita u ovisnosti o koncentraciji dodanih aditiva pri $\theta = 20^\circ \text{C}$ i masenoj koncentraciji kristala romboedarskog kalcita $\gamma(\text{kalcit}) = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$ te prezasićenostima naznačenim na slici. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(\text{PO}_3^-)_n$ – polifosfatni ioni.

Korištenjem jednadžbe 2.50 dobiveni su rezultati koji omogućuju procjenu i usporedbu parametra inhibicijske djelotvornosti aditiva (α) i Langmuirove konstante adsorpcije aditiva na površinu kristala (K_{ad}). Vrijednosti Langmuirovih konstanti adsorpcija aditiva na površinu romboedarskog kalcita prikazane su u tablici 4.7. Rezultati pokazuju da je adsorpcija $(\text{PO}_3^-)_n$ iona najizraženija, $K_{ad} = 14,54 \pm 1,22 \text{ dm}^3 \mu\text{mol}^{-1}$, što je u skladu s dostupnom literaturom koja pokazuje da se $(\text{PO}_3^-)_n$ adsorbiraju na površinu kalcita te da su inhibicijske sposobnosti $(\text{PO}_3^-)_n$ veće od onih koje uzrokuju PO_4^{3-} ioni.^{18,82} Također, FA i HA pokazuju međusobno slične vrijednosti konstanti adsorpcije što ukazuje na njihovu sličnu adsorpciju, no treba napomenuti da blago povećanje konstante adsorpcije FA u odnosu na HA možemo objasniti strukturnim razlikama molekula. Hoch i suradnici su pokazali da molekule veće molekulske mase uzrokuju značajniju inhibiciju rasta zahvaljujući istovremenom vezanju na više aktivnih mjesta rasta.¹² Zbog istovremenog zauzimanja više aktivnih mjesta u slučaju HA dolazi do adsorpcije manjeg broja molekula na dostupnu površinu kristala. Ioni PO_4^{3-} pokazuju najmanju konstantu adsorpcije uslijed čega je njihov utjecaj na inhibiciju rasta kristala smanjen. Istraživanja pokazuju da PO_4^{3-} ioni inhibiraju rast kristala kalcita te da je inhibicija iona djelotvornija blizu ravnotežnog stanja ($S \approx 1$).^{75,76} Promjena parametra djelotvornosti aditiva, α , pri različitim prezasićenostima prikazan je na slici 4.50. Rezultati pokazuju da je u slučaju iona $(\text{PO}_3^-)_n$ $\alpha \gg 1$ što znači da se može očekivati potpuna inhibicija kristalizacije već pri vrlo niskim koncentracijama adsorbiranih molekula (ireverzibilna i jaka adsorpcija na površini kristala).^{97,104} U slučaju FA i HA vidljivo je da je parametar djelotvornosti aditiva $\alpha \approx 1$, što ukazuje da do potpune inhibicije dolazi tek kada je ostvarena potpuna prekrivenost aktivnih mjesta aditivima. Moguće je da u slučaju FA i HA udaljenost između aktivnih mjesta adsorpcije veća od kritičnog površinskog nukleusa, što omogućuje rast stuba oko adsorbiranih molekula.¹⁰⁴ Kako bi se dodatno potvrdio predloženi model eksperimentalno dobiveni parametar djelotvornosti, α , korišten je za izračun udaljenosti između aktivnih mjesta adsorpcije, L . Uzeto je u obzir da se djelotvornost aditiva pri provedenim uvjetima rasta kristala (konstantna prezasićenost i temperatura) može izraziti kao funkcija polumjera kritičnog površinskog nukleusa r_{2D}^* i prosječne udaljenosti L između aktivnih mjesta adsorpcije prema jednadžbi 2.45:^{97,103–105}

$$\alpha = \frac{r_{2D}^*}{L}$$

Odnos veličine kritičnog nukleusa i prezasićenosti otopine za dvodimenzijski nukleus (2.46). Na umetku Slike 4.48 prikazana je vrijednost faktora djelotvornosti, α , u ovisnosti o recipročnoj prezasićenosti, $1 / \ln S$. Faktor djelotvornosti povećava se linearno s $1 / \ln S$, a nagib dobivenog pravca odgovara $\gamma a^2 / k_B T \nu L$. Uz poznate vrijednosti γ i a (u slučaju CaCO_3 , $\nu = 2$, $\gamma = 35,4 \text{ pJ m}^{-1}$ i $a = 0,450 \text{ nm}$)¹⁷⁴, procijenjena je prosječna udaljenost između aktivnih mjesta adsorpcije uzduž uglova stuba, L (tablica 4.7). Prosječna udaljenost, L , povezana je s adsorpcijskom karakteristikom adsorbata i specifična je za pojedine kombinacije aditiva i površine kristala te rezultati pokazuju da su dobivene veličine slične prosječnoj veličini konstitucijskih jedinica kristala, a u slučaju PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$. U slučaju HA i FA udaljenost između aktivnih mjesta adsorpcije je $\approx 1,5$ puta veća od prosječne veličine konstitucijskih jedinica kristala. Minimalna vrijednost, L , može biti slična vrijednosti za prosječnu veličinu konstitucijskih jedinica kristala, a , ali može biti i veća te ovisi o jačini veze između aditiva i površine kristala. Također, na temelju udaljenosti između aktivnih mjesta, L i površinske prekrivenosti molekulama aditiva, θ_{imp} (Jednandžba 2.42) izračunata je udaljenost između adsorbiranih molekula, l (tablica 4.7):

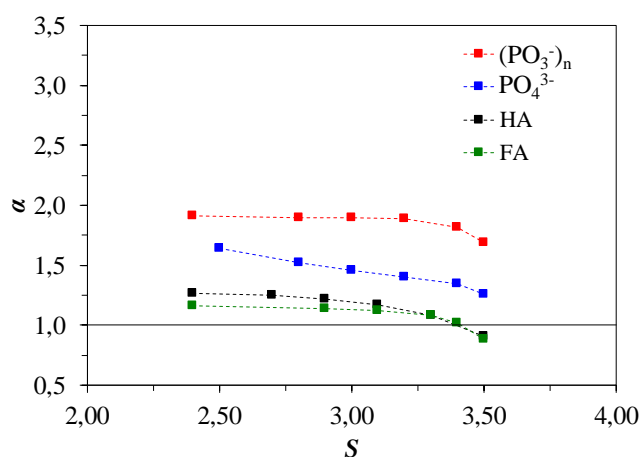
$$l = \frac{L}{\theta_{\text{imp}}} \quad (4.8)$$

Rezultati pokazuju da je udaljenost između adsorbiranih molekula najmanja u slučaju $(\text{PO}_3^-)_n$ iona, a najveća u slučaju PO_4^{3-} iona. Potrebno je naglasiti da koncentracije aditiva pri kojima su računane površinske prekrivenosti nisu iste te da se s povećanjem koncentracije udaljenost između adsorbiranih molekula smanjuje. Potpuna inhibicija rasta kristala pri određenim koncentracijama aditiva posljedica je ireverzibilne adsorpcije aditiva na plohe kristala. Rast kristala, koji raste lateralnim širenjem rastuće stuba, zaustavljen je kada je udaljenost adsorbiranih molekula manja od veličine kritičnog nukleusa. Međutim, ako je udaljenost između adsorbiranih molekula veća od veličine kritičnog nukleusa, stuba rastućeg kristala obavija se oko molekula nečistoća i ugrađuje ih u strukturu kristala što dovodi do usporavanja rasta i promjene morfologije kristala.⁹⁷

Tablica 4.7. Termodinamički parametri adsorpcije fulvinske kiseline –FA, huminske kiseline – HA, fosfatnih iona – PO_4^{3-} i polifosfatnih iona – $(\text{PO}_3^-)_n$ na površinu romboedarskog {104} kalcit dobiveni iz podataka kinetike rasta kristala. L je udaljenost između aktivnih mjesta adsorpcije, a l je udaljenost između adsorbiranih molekula. Za usporedbu L i l su dodatno prikazani kao funkcija prosječne veličine konstitucijskih jedinica kalcita ($a = 0,450$ nm).

	$K_{\text{ad}} / \text{dm}^3 \mu\text{mol}^{-1}$	L / nm	l^* / nm
FA	$9,49 \pm 0,46$	$0,71 (\equiv 1,6 \cdot a)$	$1,29 (\equiv 2,9 \cdot a)$
HA	$8,30 \pm 0,52$	$0,69 (\equiv 1,5 \cdot a)$	$1,18 (\equiv 2,6 \cdot a)$
PO_4^{3-}	$0,23 \pm 0,02$	$0,56 (\equiv 1,2 \cdot a)$	$1,88 (\equiv 4,2 \cdot a)$
$(\text{PO}_3^-)_n$	$14,54 \pm 1,22$	$0,41 (\equiv 0,9 \cdot a)$	$1,13 (\equiv 2,5 \cdot a)$

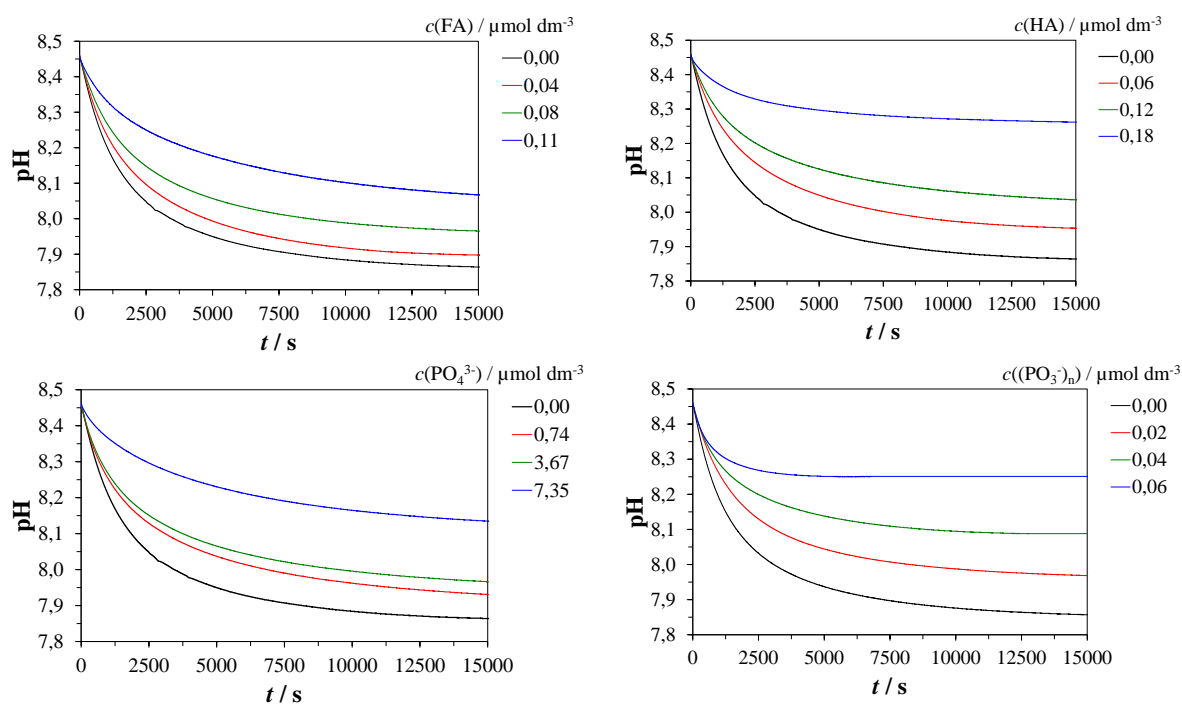
*vrijednosti su dane za koncentracije dodanih aditiva: $c(\text{FA}) = 0,13 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $c(\text{HA}) = 0,17 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $c(\text{PO}_4^{3-}) = 1,84 \mu\text{mol dm}^{-3}$ i $c((\text{PO}_3^-)_n) = 0,04 \mu\text{mol dm}^{-3}$.



Slika 4.50. Promjena djelotvornosti aditiva u ovisnosti prezasićenosti sustava. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(\text{PO}_3^-)_n$ – polifosfatni ioni.

4.3.6 Rast kristalnog sjemena {001} kalcita uz dodatak aditiva

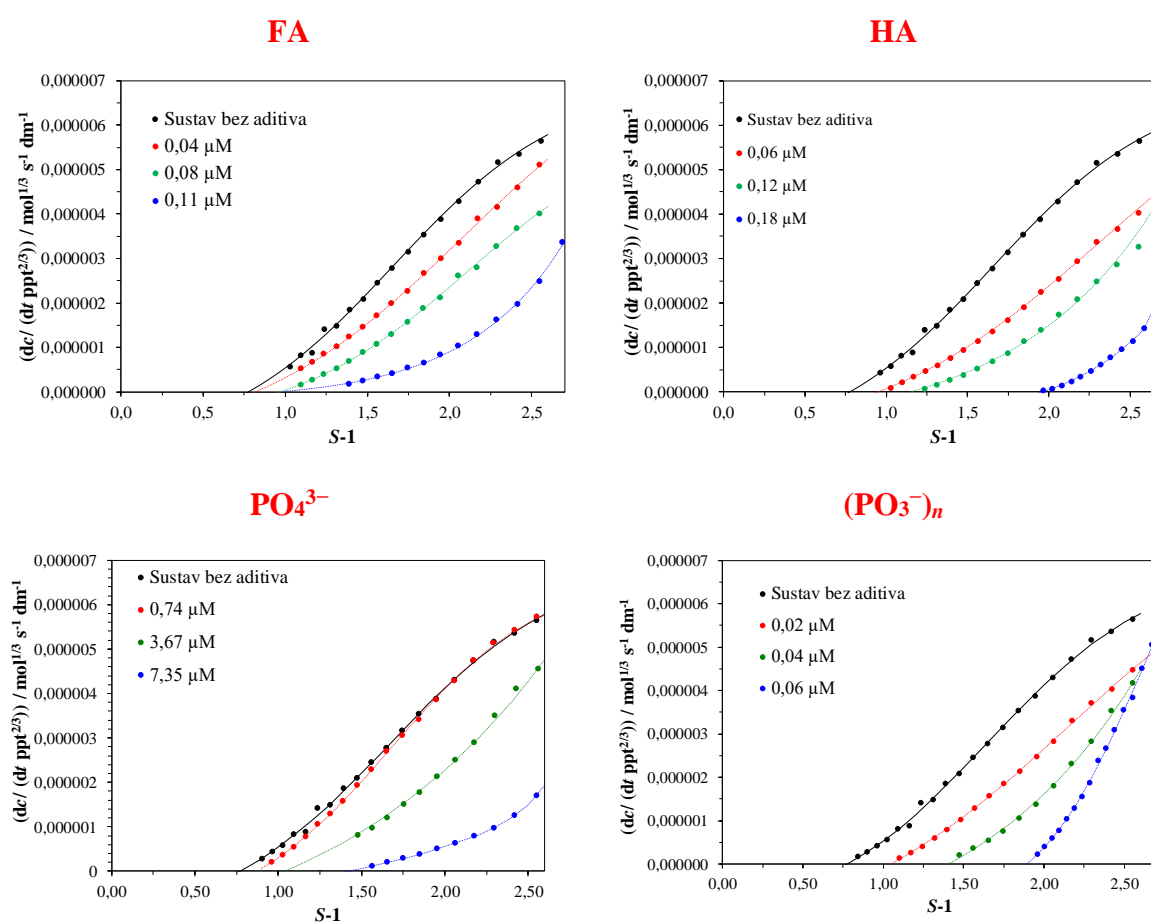
Sedru s Plitvičkih jezera karakterizira kalcit s promijenjenom romboedarskom morfologijom u kojoj dolazi do razvoja novih ploha. Adsorpcijska mjerenja pokazala su snažno vezanje iona magnezija na pločasti kalcit s ispoljenim {001} plohami. Također, (001) površina jedna je od najrelevantnijih ravnina tijekom rasta kristala kalcita.^{145–147} Na pripremljenom pločastom kristalnom sjemenu (slika 4.38) proučen je utjecaj aditiva na rast kristala kako bi se utvrdila razlika u djelovanju aditiva u odnosu na stabilne {104} plohe romboedarskog kalcita. Slika 4.51. prikazuje promjenu pH u vremenu nakon dodatka kristalnog sjemena u umjetnu kršku vodu. Nakon inokulacije otopine kristalnim sjemenom dolazi do pada pH koji je najstrmiji u sustavu bez aditiva te se uz dodatak aditiva rast usporava. Uz dodatak aditiva rast kristala zaustavlja se pri višim ravnotežnim pH nego u referentnom sustavu što ukazuje na inhibiciju rasta kristala (slika 4.51).



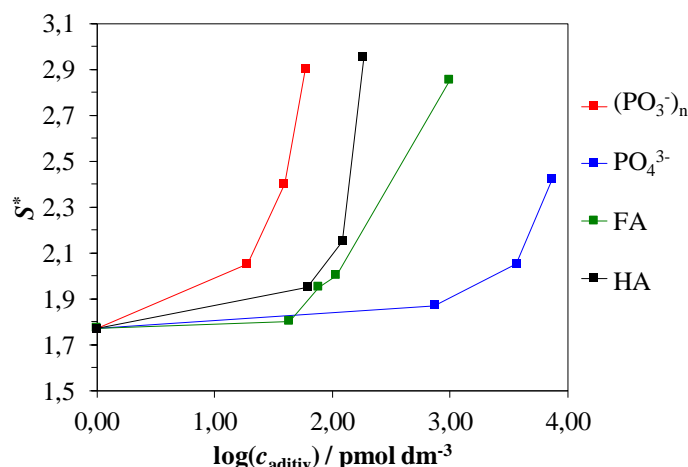
Slika 4.51. Potenciometrijske krivulje napredovanja rasta kristala pločastog kalcita u umjetnoj krškoj vodi pri različitim koncentracijama aditiva, $\text{pH}_{\text{početni}} = 8,46$ i $\theta = 20$ °C. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(\text{PO}_3^-)_n$ – polifosfatni ioni.

Kako bi dodatno proučili utjecaj aditiva i njihove interakcije s površinom kalcita provedene su dodatne analize kinetičkih podataka brzine rasta pločastog kalcita. Na slici 4.52 prikazane su

vrijednosti linearne brzine rasta kristala romboedarskog kalcita u ovisnosti o relativnoj prezasićenosti ($S - 1$) pri $\theta = 20$ °C uz dodatak različitih koncentracija aditiva. Dodatak vrlo malih koncentracija $(\text{PO}_3^-)_n$ iona uzrokuje naj snažniju inhibiciju rasta kristala pločastog kalcita, dok PO_4^{3-} ioni uzrokuju inhibiciju rasta tek pri vrlo visokim koncentracijama. Dobiveni rezultati pokazuju da dodatak aditiva uzrokuje prestanak rasta kristala kalcita pri kritičnim prezasićenostima, S^* . Uz povišenje koncentracije aditiva dolazi do povišenja kritične prezasićenosti, bez obzira na vrstu aditiva (slika 4.53). Usporedbom inhibicijskog djelovanja za sva četiri aditiva vidljivo je da $(\text{PO}_3^-)_n$ ioni, koji su dodani u najnižoj koncentraciji, uzrokuju naj snažniju inhibiciju rasta, potom HA, FA te PO_4^{3-} ioni koji uzrokuju naj slabiju inhibiciju.



Slika 4.52. Brzina rasta kristala pločastog kalcita kao funkcija relativne prezasićenosti u umjetnoj krškoj vodi pri $\theta = 20$ °C i masenoj koncentraciji kristalnog sjemena $\gamma(\text{kalcit}) = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$ te uz dodatak različitih koncentracija aditiva. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(\text{PO}_3^-)_n$ – polifosfatni ioni, μM – $\mu\text{mol dm}^{-3}$.



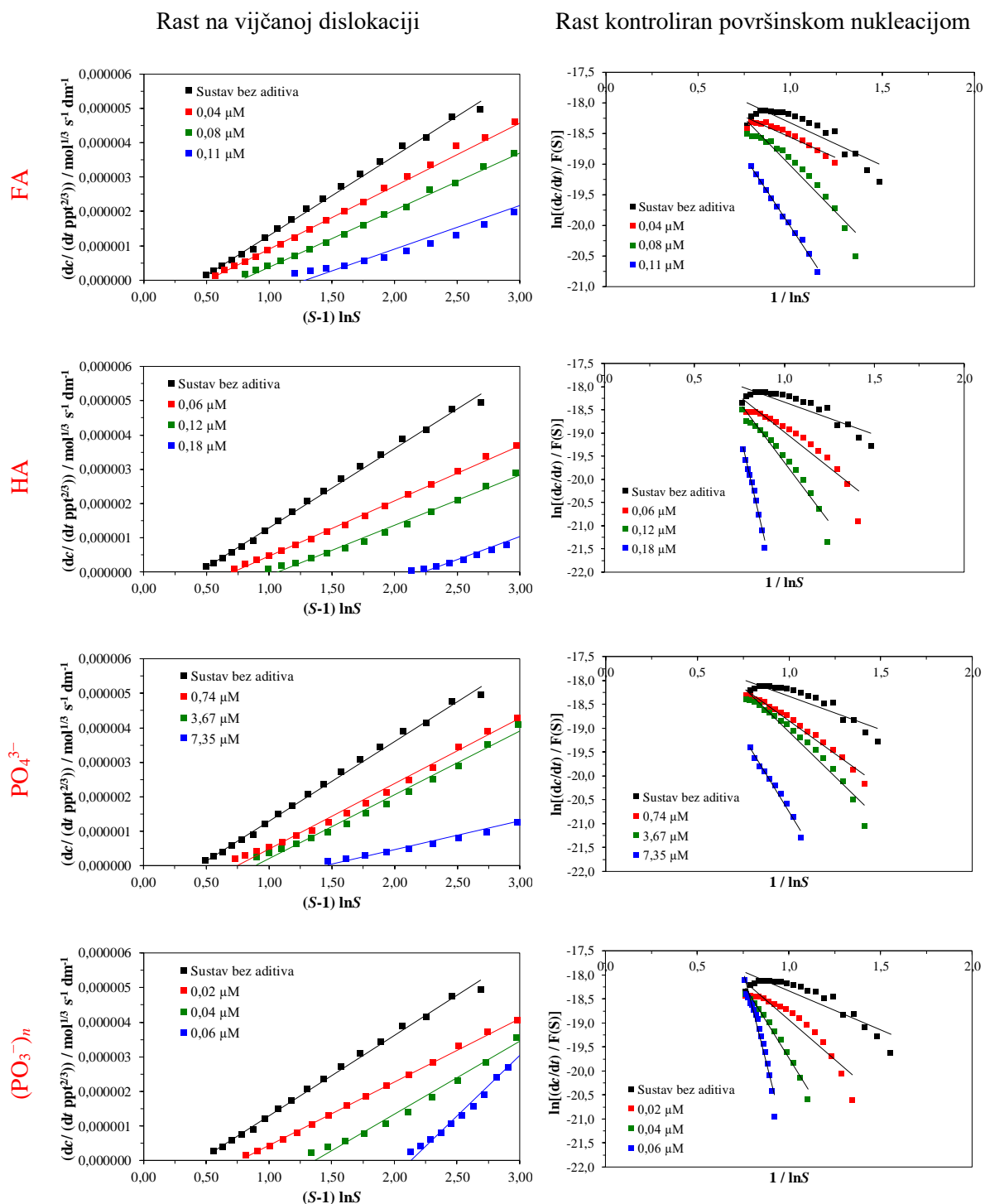
Slika 4.53. Promjena kritične prezasićenosti pri kojoj dolazi do pojave mrtve zone rasta kristala u ovisnosti o logaritamskoj koncentraciji aditiva dodanih tijekom rasta kristala u umjetnoj krškoj vodi. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(\text{PO}_3^-)_n$ – polifosfatni ioni.

Grafičkim testiranjem mehanizma spiralnog rasta (jednadžba 4.1) i mehanizma rasta kontroliranog površinskom nukleacijom (jednadžba 4.2) određen je dominantni mehanizam i brzina rasta kristala (slika 4.54). Mehanizam i brzina rasta kristala pločastog kalcita bez dodatka aditiva proučen je u poglavlju 4.3.4. Utvrđeno je da pločasti kalcit u umjetnoj krškoj vodi raste mehanizmom rasta na spiralnoj dislokaciji te ga karakterizira konstanta brzine rasta, $k_{\text{ln}} = 2,368 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{1/3} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^{-1}$. U sustavima uz dodatak aditiva rast kristala kontroliran je mehanizmom spiralnog rasta, no u slučaju svih aditiva dodatak najviše koncentracije (u slučaju $(\text{PO}_3^-)_n$ iona pri dvije najviše koncentracije, $c((\text{PO}_3^-)_n) = 0,038 \mu\text{mol dm}^{-3}$ i $c((\text{PO}_3^-)_n) = 0,059 \mu\text{mol dm}^{-3}$) uzrokuje promjenu mehanizma rasta iz spiralnog u rast kontroliran površinskom nukleacijom. Promjenu mehanizma iz rasta kontroliranog ugradnjom konstituirajućih iona u aktivna mjesta na spiralnoj dislokaciji u rast kontroliran površinskom nukleacijom pri najvišim koncentracijama aditiva moguće je objasniti time što se u realnim sustavima oba spomenuta procesa odvijaju paralelno, pri čemu je ukupna brzina rasta kristala jednaka zbroju brzina pojedinačnog procesa. Značajno usporavanje ili potpuna inhibicija jednog od mehanizma rasta rezultira time da ukupna brzina rasta ovisi o bržem, odnosno dominantnijem rastu. Moguće je pretpostaviti da adsorpcija okolišnih i antropogenih aditiva na ograničen broj aktivnih mjesta rasta na spiralnoj dislokaciji inhibira rast na spiralnoj dislokaciji pri čemu površinska nukleacija postaje dominantan mehanizam rasta i određuje ukupnu brzinu rasta kristala. Iz nagiba pravca, sa slike 4.54, određena je vrijednost konstante brzine rasta kristala (tablica 4.8). Dobiveni rezultati pokazuju da dodatak aditiva uzrokuje smanjenje brzine rasta kristala bez obzira na

vrstu dodanog aditiva. Smanjenje brzine rasta kristala najizraženije je uz dodatak $(\text{PO}_3^-)_n$ iona. Utjecaj PO_4^{3-} iona najslabiji je te je smanjenje brzine rasta kristala zabilježeno pri znatno većim koncentracijama u odnosu na ostala tri aditiva.

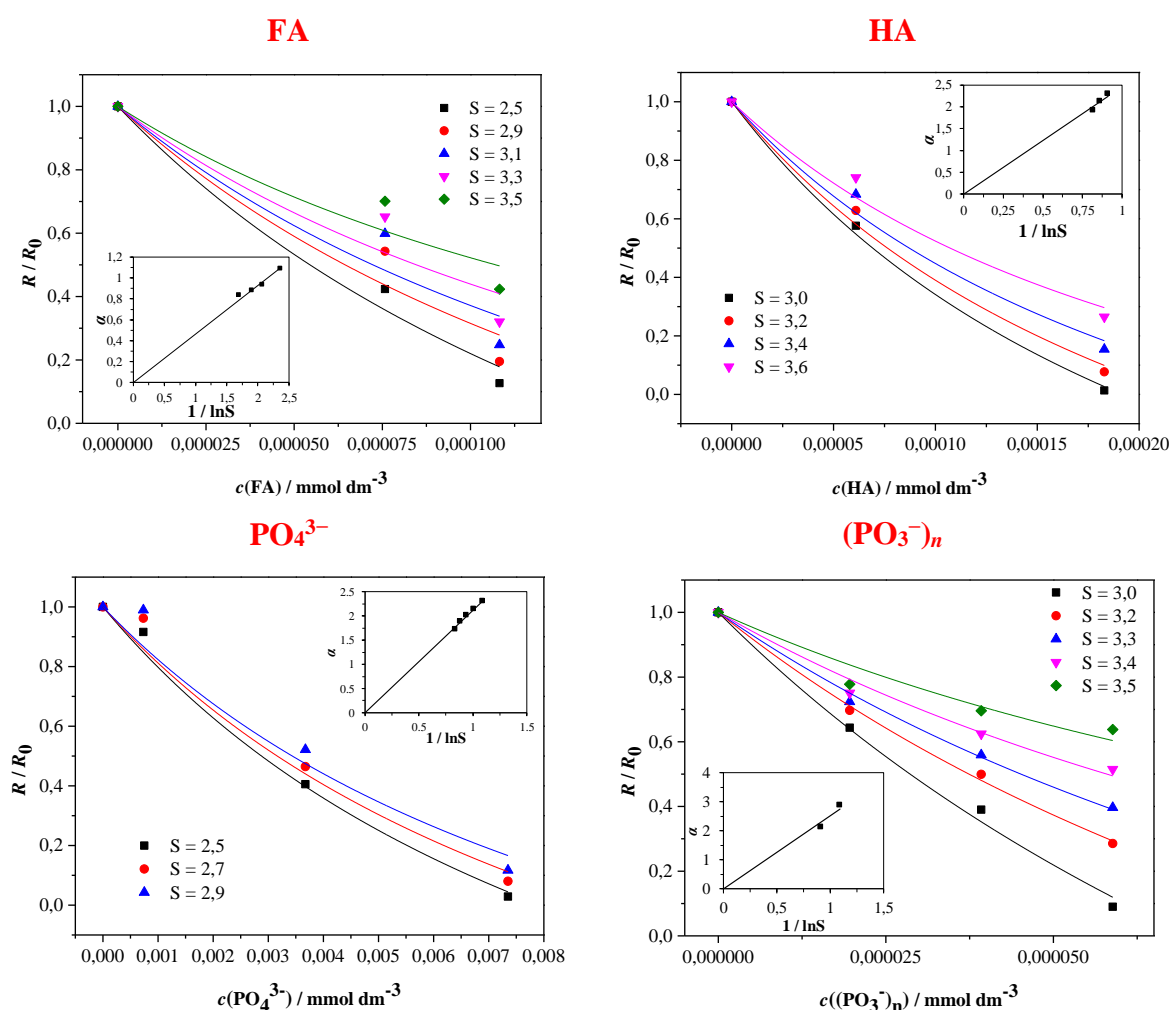
Tablica 4.8. Izračunate konstante brzine rasta kristalnog sjemena pločastog kalcita na spiralnoj dislokaciji (k_{ln}) i konstante brzine rasta mehanizmom površinske nukleacije (K_e) u umjetnoj krškoj vodi uz dodatak različitih koncentracija aditiva. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(\text{PO}_3^-)_n$ – polifosfatni ioni.

	c / ppm	$c / \mu\text{mol dm}^{-3}$	Rast na spiralnoj dislokaciji $k_{ln} / \text{mol}^{1/3} \text{s}^{-1} \text{dm}^{-1}$	Rast površinskom nukleacijom K_e
	0	0	$2,368 \cdot 10^{-6}$	
FA	0,100	0,043	$1,905 \cdot 10^{-6}$	
	0,175	0,076	$1,667 \cdot 10^{-6}$	
	0,250	0,108		-4,578
HA	0,25	0,061	$1,627 \cdot 10^{-6}$	
	0,50	0,122	$1,432 \cdot 10^{-6}$	
	0,75	0,183		-17,025
PO_4^{3-}	0,10	0,735	$1,791 \cdot 10^{-6}$	
	0,50	3,674	$1,744 \cdot 10^{-6}$	
	1,00	7,348		-6,541
$(\text{PO}_3^-)_n$	0,05	0,019	$1,843 \cdot 10^{-6}$	
	0,10	0,039		-5,500
	0,15	0,059		-13,561



Slika 4.54. Grafičko testiranje rasta pločastog kalcita na spiralnoj dislokaciji prema jednadžbi 4.1 i rasta kontroliranog površinskom nukleacijom prema jednadžbi 4.2, u umjetnoj krškoj vodi pri $\theta = 20^\circ\text{C}$ i masenoj koncentraciji sjemena kalcita $\gamma(\text{kalcit}) = 0,250\text{ g dm}^{-3}$ te uz dodatak različitih koncentracija aditiva. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO₄³⁻ – fosfatni ioni i (PO₃⁻)_n – polifosfatni ioni, μM – $\mu\text{mol dm}^{-3}$.

Mehanizam djelovanja aditiva i njihova adsorpcija na površinu pločastih kristala kalcita proučena je prema modelu Kubote i Mullina iz promjene brzine R / R_0 u ovisnosti o koncentraciji dodanih aditiva pri odabranim prezasićenostima naznačenim na slici 4.55. Na temelju rezultata može se uočiti da u slučaju svih aditiva dolazi do strmog pada relativne brzine R / R_0 koje konvergiraju prema vrijednosti 0. Obradom podataka dobiven je parametar inhibicijske djelotvornosti aditiva (α) i Langmuirova konstanta adsorpcije aditiva na površinu kristala (K_{ad}). Langmuirove konstante adsorpcije aditiva na površinu pločastog kalcita dane su u tablici 4.9. Vidljiva je mala razlika u adsorpcijskim konstantama FA i HA. Odnos adsorpcijskih konstanti aditiva na pločasti kalcit rastu kao i u slučaju romboedarskog kalcita: $K_{ad}((\text{PO}_3^-)_n) > K_{ad}(\text{FA}) \geq K_{ad}(\text{HA}) > K_{ad}(\text{PO}_4^{3-})$. Promjena parametra djelotvornosti aditiva pri različitim prezasićenostima prikazana je na slici 4.56. Rezultati pokazuju da je u slučaju svih aditiva $\alpha > 1$ što znači da se može očekivati potpuna inhibicija kristalizacije već pri vrlo niskim koncentracijama adsorbiranih molekula.^{103,104} Prosječne udaljenosti između aktivnih mjesta adsorpcije, L , pokazuju da su dobivene veličine slične prosječnoj veličini konstitucijskih jedinica kristala, a (tablica 4.9).



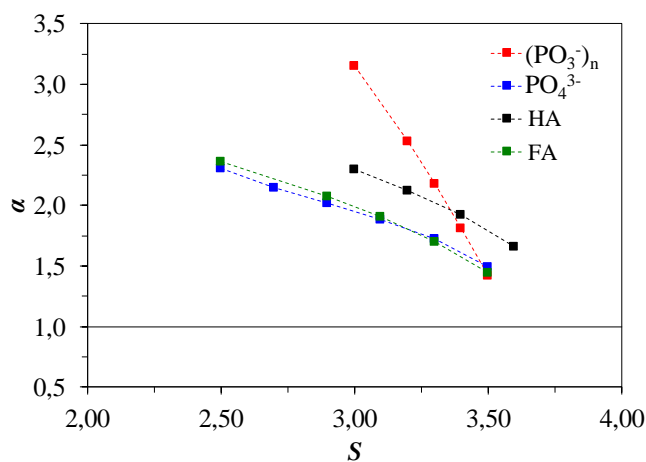
Slika 4.55. Relativna brzina rasta kristalnog sjemena kalcita u ovisnosti o koncentraciji dodanih aditiva pri $\theta = 20^\circ \text{C}$ i masenoj koncentraciji kristala romboedarskog kalcita $\gamma(\text{kalcit}) = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$ te prezasićenostima naznačenim na slici. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(\text{PO}_3^-)_n$ – polifosfatni ioni.

Tablica 4.9. Termodinamički parametri adsorpcije fulvinske kiseline –FA, huminske kiseline – HA, fosfatnih iona – PO_4^{3-} i polifosfatnih iona – $(\text{PO}_3^-)_n$ na površinu pločastog $\{001\}$ kalcita dobiveni iz podataka kinetike rasta kristala. L je udaljenost između aktivnih mjesta adsorpcije, a l je udaljenost između adsorbiranih molekula. Za usporedbu, L i l su dodatno prikazani kao funkcija prosječne veličine konstitucijskih jedinica kalcita ($a = 0,450 \text{ nm}$).

	$K_{\text{ad}} / \text{dm}^3 \mu\text{mol}^{-1}$	L / nm	l^* / nm
FA	$4,922 \pm 0,68$	$0,41 (\equiv 0,9 \cdot a)$	$1,18 (\equiv 2,6 \cdot a)$
HA	$4,024 \pm 0,75$	$0,36 (\equiv 0,8 \cdot a)$	$0,85 (\equiv 1,9 \cdot a)$
PO_4^{3-}	$0,096 \pm 0,02$	$0,42 (\equiv 0,9 \cdot a)$	$6,37 (\equiv 14,1 \cdot a)$
$(\text{PO}_3^-)_n$	$6,592 \pm 2,89$	$0,32 (\equiv 0,7 \cdot a)$	$1,56 (\equiv 3,5 \cdot a)$

* vrijednosti su dane za koncentracije dodanih aditiva: $c(\text{FA}) = 0,11 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $c(\text{HA}) = 0,18 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $c(\text{PO}_4^{3-}) = 0,74 \mu\text{mol dm}^{-3}$ i $c((\text{PO}_3^-)_n) = 0,04 \mu\text{mol dm}^{-3}$.

Na temelju jednadžbe 4.8 izračunata je udaljenost između adsorbiranih molekula, l (tablica 4.9). Rezultati pokazuju da je udaljenost adsorbiranih molekula najveća u slučaju PO_4^{3-} iona što dodatno objašnjava njihov najslabiji inhibicijski efekt. Udaljenost između adsorbiranih molekula HA, FA i $(\text{PO}_3^-)_n$ iona je puno manja uslijed čega je i njihov inhibicijski efekt izraženiji.

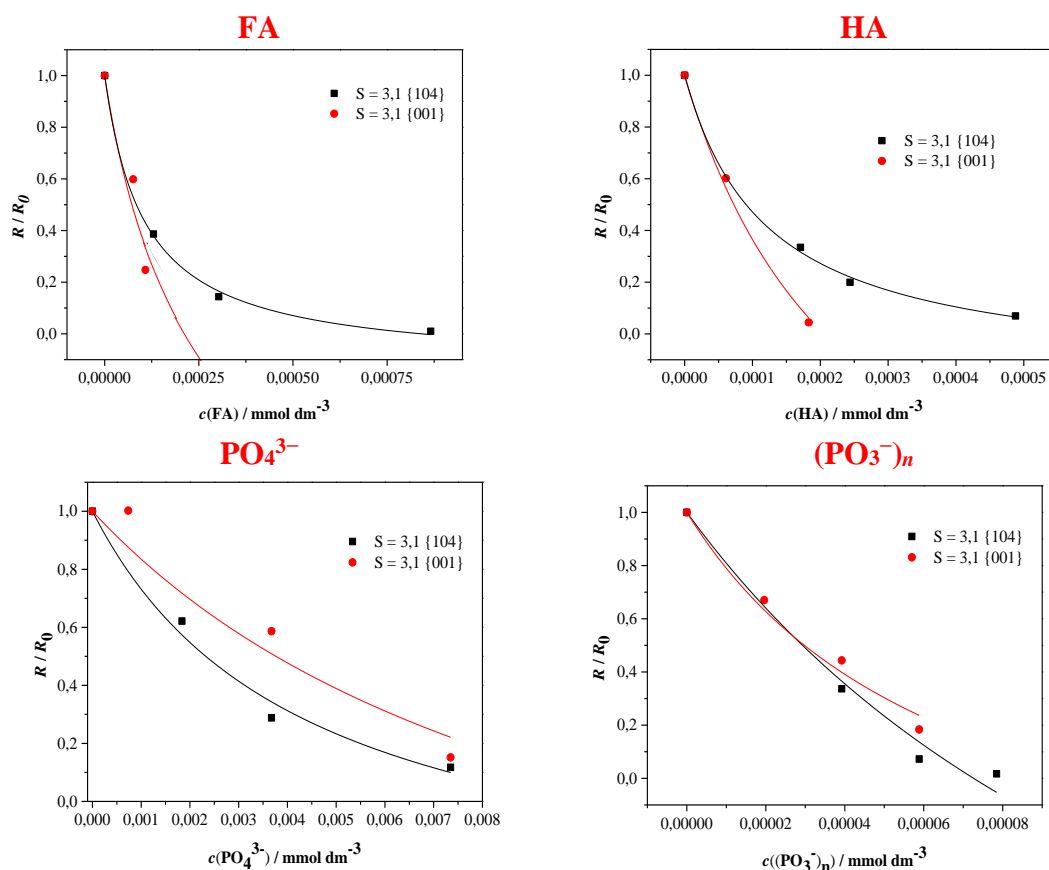


Slika 4.56. Promjena djelotvornosti aditiva u ovisnosti o prezasićenosti sustava. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(\text{PO}_3^-)_n$ – polifosfatni ioni.

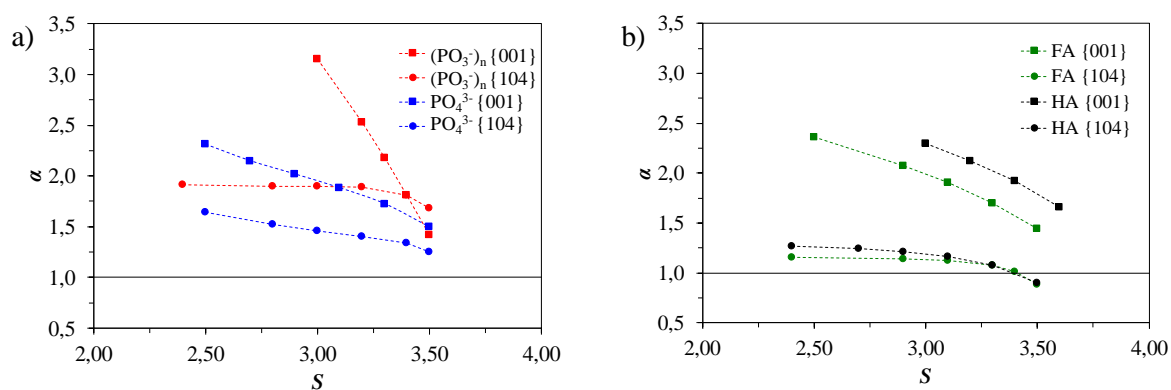
4.3.7 Usporedba djelovanja aditiva na rast kristala

Kako bi se utvrdio utjecaj aditiva na rast romboedarskog i pločastog kalcita uspoređena je brzina rasta kristala uz dodatak aditiva, R , u odnosu na brzinu rasta kristala u referentnom sustavu, R_0 pri prezasićenosti $S = 3,1$ prema modelu Kubote i Mullina (slika 4.57). U slučaju HA i FA vidljivo je da dodatak aditiva značajnije usporava / inhibira rast pločastog kalcita koji postaje u potpunosti inhibiran pri nižim koncentracijama aditiva. U slučaju PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$ iona nije uočena značajna razlika u inhibicijskom djelovanju aditiva na rast romboedarskog i pločastog kalcita. Obradom kinetičkih podataka određen je parametar inhibicijske djelotvornosti aditiva (α) na rast romboedarskog $\{104\}$ kalcita i pločastog $\{001\}$ kalcita (slika 4.58). U slučaju antropogenih molekula djelotvornost aditiva, $\alpha \gg 1$, pokazuje vrlo slično djelovanje na obje ispoljene površine te na temelju dobivenog rezultata nije moguće utvrditi značajnu razliku u djelovanju aditiva na (104) i (001) površinu (slika 4.58a). Međutim u slučaju okolišnih molekula (HA i FA) vidljiva je veća inhibicijska djelotvornost u slučaju (001) površine kalcita (slika 4.58b). Dosadašnja istraživanja provedena u jednostavnim sustavima (Ca^{2+} , CO_3^{2-} , Na^+ i Cl^- , $S \approx 3$) na romboedarskom sjemenu, korištenom i u ovoj doktorskoj disertaciji, pokazala su da se derivati salicilne kiseline¹⁷⁵ i aspartata¹⁷⁶ tijekom inhibicije rasta jače vežu na rubove i uglove stuba nego na (104) površine te inhibiraju njihov napredak i zaustavljaju rast kristala. (001) površina karakterizira uglove kristala kalcita i predstavlja jednu od najrelevantnijih ravnina rasta tijekom kristalizacije kalcita na koju se aditivi jače vežu.^{145–147} Izraženija inhibicija rasta $\{001\}$ kalcita u odnosu na $\{104\}$ kalcit, u slučaju FA i HA, ukazuje na jake interakcije između aditiva i (001) površina što je u skladu s dosadašnjim spoznajama rasta kristala kalcita.

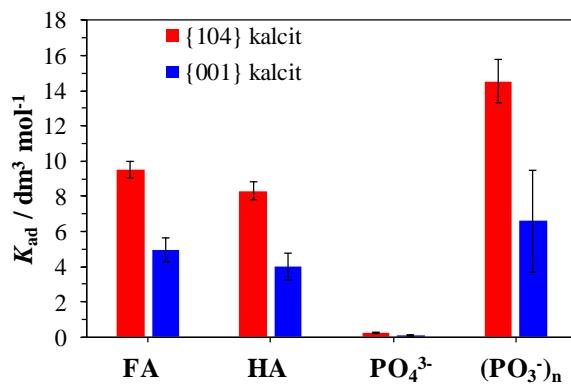
Određena je Langmuirova konstanta adsorpcije aditiva na površini kristala (slika 4.59). U slučaju pločastog kalcita dobivene su niže konstante adsorpcije za sve aditive. Inhibicija rasta romboedarskog i pločastog kalcita uz dodatak PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$ iona ne razlikje se značajno, dok u slučaju HA i FA inhibicija je izraženija u slučaju $\{001\}$ kalcita unatoč većoj konstanti adsorpcije aditiva na $\{104\}$ kalcit. Molekule HA i FA unatoč slabijoj adsorpcijskoj sposobnosti uzrokuju jaku inhibiciju $\{001\}$ plohe pri niskim koncentracijama.



Slika 4.57. Relativna brzina rasta kristalnog sjemena romboedarskog {104} i pločastog {001} kalcita u ovisnosti o koncentraciji dodanih aditiva pri $S = 3,1$ i masenoj koncentraciji kristala romboedarskog kalcita $\gamma(\text{kalcit}) = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$ prema modelu Kubote i Mullina. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(\text{PO}_3^-)_n$ – polifosfatni ioni.



Slika 4.58. Promjena djelotvornosti aditiva u ovisnosti o prezasićenosti sustava tijekom rasta kristala {104} kalcita i {001} kalcita: a) PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(\text{PO}_3^-)_n$ – polifosfatni ioni; b) FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina.



Slika 4.59. Langmuirova konstanta adsorpcije aditiva na površinu kristala romboedarskog {104} i pločastog {001} kalcita. FA – fulvinska kiselina, HA – huminska kiselina, PO_4^{3-} – fosfatni ioni i $(\text{PO}_3^-)_n$ – polifosfatni ioni.

§ 5. ZAKLJUČAK

U sklopu disertacije provedena su terenska mjerenja u Nacionalnom parku Plitvička jezera u periodu od srpnja 2019. do prosinca 2020. te je na temelju rezultata utvrđeno:

1. Temperatura i pH vode tijekom sezone rastu niz sliv Plitvičkih jezera i najviši su na jezeru Novakovića brod. Tijekom prolaska vode niz sliv Plitvičkih jezera uslijed prskanja i miješanja na sedrenim barijerama, dolazi do isplinjavanja ugljikova dioksida, porasta pH te povišenja prezasićenosti. Kontinuirana mjerenja pH i temperature od početka rujna do sredine prosinca 2020. godine pokazuju da oborine (direktan pad u vodu, slijevanje oborina s okolnih obronaka te iz podzemnih voda) uzrokuju oscilacije pH vode. Tijekom iste sezone izmjerene koncentracije kalcijevih i karbonatnih iona snižavaju se niz sliv Plitvičkih jezera kao posljedica mineralizacije kalcijeva karbonata i nastanka sedre. Na svim lokacijama tijekom ljetnih mjeseci, u odnosu na hladniji period godine, dolazi do značajnijeg smanjenja koncentracija kalcijevih i karbonatnih iona što ukazuje na izraženije sedrenje. Koncentracija magnezija na svim lokacijama se značajno ne mijenja tijekom godine. Mjerenje pH prije slapa i nakon pokazuje uočljiv porast pH i smanjenje iona kalcija i karbonata nakon slapa, što je posljedica isplinjavanja i taloženja sedre. Otopljeni organski ugljik izmjeren je u većoj koncentraciji na lokacijama rijeka Matica i jezero Prošće, a također su zabilježene i značajnije promjene njegovih vrijednosti tijekom cijelog perioda uzorkovanja. Najmanje promjene koncentracije otopljenog organskog ugljika tijekom sezonskih promjena zabilježene su na jezeru Kozjak i Novakovića brod. Krška voda na lokaciji Novakovića brod, zbog svojeg sastava i svojstava (najviši pH, najviša prezasićenost i najveći intenziteta sedrenja) najprikladnija je za provođenje modelnih pokusa taloženja i rasta kalcijeva karbonata.
2. Analizama uzoraka sedre nastale mineralizacijom na postavljenim staklenim pločicama niz sliv Plitvičkih jezera utvrđeno je da se intenzitet sedrenja povećava niz sliv te da je najintenzivnije sedrenje na posljednjim jezerima prije rijeke Korane (jezero Novakovića

brod). Mineralizacija sedre započinje na obraštaju dijatomeja i bakterija koje se prve lijepe na površine stakalaca, što je potvrđeno na lokacijama na kojima je sedrenje najsporije. Uzorci mineralizirane sedre dominantno se sastoje od kalcita, dok je na lokacijama na kojima je zabilježena značajna količina obraštaja biološkog podrijetla njime potaknut nastanak većih količina dolomita i magnezijevog kalcita. Uzorci sedre u kojima nije pronađen dolomit sadrže vrlo male količine ugrađenog magnezija ($w(\text{Mg}^{2+}) < 0,70 \%$). Ugradnja organskog ugljika smanjuje se niz sliv Plitvičkih jezera (najmanja ugradnja je na lokaciji Novakovića brod ($w(\text{C}) = 0,88 \pm 0,001 \%$) i korelira sa smanjenjem otopljenog organskog ugljika iz analizirane vode. Analiza morfologije prikupljene sedre sa stakalaca pokazuje postojanje kalcita romboedarske morfologije uz pojavljivanje zaobljenja koja se mogu pripisati nastanku novih ploha, različitih od $\{104\}$ plohe. Lokacija Novakovića brod, zbog najintenzivnije mineralizacije, sastava uzorka (pretežno kalcit) i najmanje ugradnje organske tvari, najpogodnija je za usporedbu s taloženjem u laboratorijskim uvjetima u umjetnoj krškoj vodi.

U svrhu laboratorijskog izučavanja rasta kristala kalcijeva karbonata u umjetnoj krškoj vodi korišteno je kristalno sjeme polimorfa: aragonita, vaterita i kalcita različitih morfologija (romboedarski $\{104\}$ i pločasti $\{001\}$). Kao romboedarsko sjeme korišteno je prethodno pripremljen i standardizirani uzorak, dok je kristalno sjeme pločastog kalcita s ispoljenim $\{001\}$ plohamo pripremljeno uz specifičan protokol:

1. Pločasti kristali kalcita pripremljeni su u sustavu uz primjenu sonifikacije i dodatak iona litija, $c(\text{Li}^+) > 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$. U sustavima s primijenjenim mehaničkim i magnetskim miješanjem potrebne su značajno veće koncentracije Li^+ (čak $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) kako bi se pripravili pločasti kristali. Pri nižim koncentracijama Li^+ dobiveni su romboedarski kristali kalcita s krnjim bridovima u smjesi s pločastim kristalima kalcita. Inicijalno u sustavu nastaje smjesa vaterita i kalcita, no po završetku procesa transformacije i starenja kristala u kojem nastaje kalcit (5 dana) najveća količina Li^+ ugrađena je u kristale pripravljene mehaničkim miješanjem, dok je najmanja ugradnja Li^+ u sustavu u kojem je primijenjena sonifikacija. Količina ugrađenog Li^+ povećava se s povećanjem broja romboedarskih kristala kalcita s krnjim rubovima.

2. Transformacija vaterita u kalcit ovisna je o koncentraciji Li^+ iona na način da se vrijeme transformacije povećava s povećanjem koncentracije Li^+ . Također, transformacija ovisi o načinu miješanja otopine: u sonificiranom i magnetski miješanom sustavu tragovi vaterita pronađeni su i nakon 5 dana pri $c(\text{Li}^+) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, a u sustavu uz primjenu mehaničkog miješanja proces transformacije završio je nakon dva dana. Analiza kinetike elementarnih procesa taloženja koje se odvijaju simultano tijekom transformacije u otopini ukazuje da ioni Li^+ ne utječu na procese rasta i otapanja kristala vaterita, dok značajno inhibiraju rast kristala kalcita čime posljedično inhibiraju ukupni proces transformacije vaterita u kalcit.
3. Optimalni eksperimentalni protokol za pripremu pravilnih pločastih kristala kalcita s izraženim $\{001\}$ plohama uključuje korištenje ekvimolarnih otopina CaCl_2 i NaHCO_3 ($c_i = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$) uz primjenu sonifikacije i dodatak LiCl , $c = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$. Tako dobiveni kristali ne sadrže makrostepenice na $\{001\}$ plohama i ujednačene su veličine.

Na temelju terenskih mjerenja predložen je laboratorijski model izrade umjetne krške vode koji se bazirao na sastavu vode s lokacije Novakovića brod. U umjetnoj krškoj vodi proučen je utjecaj okolišnih i antropogenih aditiva na spontano taloženje kalcijeva karbonata:

1. Spontanom taloženjem u umjetnoj krškoj vodi, bez dodatka aditiva, nastaje smjesa vaterita, kalcita i aragonita. Primijenjeno magnetsko miješanje potiče nastanak vaterita, dok ioni magnezija i povišenje temperature sustava potiču nastanak aragonita. Dodatak modelnih molekula: okolišnih (huminska, HA, i fulvinska, FA, kiselina) i antropogenih (fosfatni, PO_4^{3-} , i polifosfatni, $(\text{PO}_3^-)_n$, ioni) uzrokuje preferencijalno taloženje kalcita i inhibiciju nastanka vaterita i aragonita prema slijedu: $(\text{PO}_3^-)_n > (\text{FA} \approx \text{HA}) > \text{PO}_4^{3-}$. Niže temperature, uzrokuju nastanak manjih količina taloga te uz dodatak pojedinih aditiva (više koncentracije PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$) nastanak kalcijeva karbonata je u potpunosti inhibiran.
2. U referentnom sustavu uz prisustvo iona magnezija nastaju romboedarski kristali kalcita s krnjim bridovima. Dodatak aditiva uzrokuje dodatne izraženiije promjene morfologije

kristala kalcita: $(\text{PO}_3^-)_n > (\text{FA} \approx \text{HA}) > \text{PO}_4^{3-}$. Najizraženiju promjenu morfologije kristala kalcita uzrokuju $(\text{PO}_3^-)_n$ ioni te također najznačajnije povećanje veličine kristala.

3. Odabrane molekule ugrađuju se u kalcijev karbonat. S povišenjem temperature sustava dolazi do povećanja ugradnje FA i PO_4^{3-} iona, dok u slučaju HA dolazi do smanjenje ugradnje. U uzorke kalcijeva karbonata ugrađuje se više FA od iona PO_4^{3-} , neovisno o temperaturi sustava. Predloženi laboratorijski model taloženja predstavlja dobar način istraživanja prirodnih fenomena u laboratorijskim uvjetima. Sedra istaložena na lokaciji Novakovića brod i kalcijev karbonat dobiven spontanom taloženjem u laboratoriju pokazuju sličnost u promjenama morfologije te količinama ugrađenih organskih molekula i iona magnezija.

Na osnovi kinetičkih mjerenja rasta kristala iniciranog dodatkom odabranog kristalnog sjemena i usporedbom dobivenih kinetičkih podataka s modelima rasta kristala određen je mehanizam interakcija površina kalcijeva karbonata s ionima Mg^{2+} te s modelnim molekulama okolišnog (HA, FA) i antropogenog (PO_4^{3-} i $(\text{PO}_3^-)_n$) zagađenja:

1. Rast kristala romboedarskog {104} i pločastog {001} kalcita te aragonita kontroliran je mehanizmom ugradnje konstituirajućih iona u aktivna mjesta rasta na spiralnoj dislokaciji, kako u umjetnoj krškoj vodi tako i u sustavu bez iona Mg^{2+} . Analizom brzine rasta kristala u umjetnoj krškoj vodi uočeno je da Mg^{2+} ioni inhibiraju rast romboedarskog {104} i pločastog {001} kalcita, dok u slučaju kristala aragonita ne uzrokuju inhibiciju rasta kristala. Također, uočeno je da u umjetnoj krškoj vodi kristali {104} kalcita ($k_{\text{ln}} = 1,255 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{1/3} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^{-1}$) rastu 1,5 puta brže od pločastih {001} kristala kalcita ($k_{\text{ln}} = 8,182 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{1/3} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^{-1}$).
2. Rast kristala vaterita kontroliran je mehanizmom ugradnje konstituirajućih iona u aktivna mjesta rasta na spiralnoj dislokaciji, a prisustvo Mg^{2+} iona uzrokuje promjenu mehanizma u rast kontroliran površinskom nukleacijom.

3. Ravnotežnim adsorpcijskim mjerenjima utvrđene su Langmuirove konstante adsorpcije Mg^{2+} iona na različitim polimorfima i površinama kristala kalcijeva karbonata: $K_{ad}(\text{vaterit}) > K_{ad}(\text{romboedarski } \{104\} \text{ kalcit}) > K_{ad}(\text{pločasti } \{001\} \text{ kalcit}) > K_{ad}(\text{skalenoedarski } \{214\} \text{ kalcit}) > K_{ad}(\text{aragonit})$.
4. Analiza rasta kristala $\{104\}$ kalcita pri različitim temperaturama ($5\text{ }^\circ\text{C} \leq \theta \leq 25\text{ }^\circ\text{C}$) umjetne krške vode pokazala je da brzina rasta kristala ovisi o temperaturi. Istraživanje je pokazalo da je brzina rasta $\{104\}$ kristala pri $20\text{ }^\circ\text{C}$ ($k_{ln} = 1,255 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{1/3} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^{-1}$) približno 2,2 puta veća nego pri $5\text{ }^\circ\text{C}$ ($k_{ln} = 5,518 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{1/3} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^{-1}$) što objašnjava slabu mineralizaciju sedre na Plitvičkim jezerima tijekom hladnijih mjeseci.
5. Analiza rasta kristala $\{104\}$ kalcita i $\{001\}$ kalcita u umjetnoj krškoj vodi uz dodatak FA, HA, PO_4^{3-} i $(PO_3^-)_n$, pri $\theta = 20\text{ }^\circ\text{C}$, pokazuje da je ugradnja konstituirajućih iona u aktivna mjesta rasta na spiralnoj dislokaciji dominantan mehanizam rasta. Pri najvišim dodanim koncentracijama FA, HA i PO_4^{3-} dolazi do promjene mehanizma rasta na spiralnoj dislokaciji u mehanizam kontroliran površinskom nukleacijom na oba korištena kristalna sjemena. U slučaju $(PO_3^-)_n$ promjena mehanizma iz spiralnog u mehanizam kontroliran površinskom nukleacijom uočen je isključivo tijekom rasta $\{001\}$ kalcita.
6. Dodatak aditiva uzrokuje inhibiciju rasta kristala $\{104\}$ kalcita i pomak kritične prezasićenosti: $S^*((PO_3^-)_n) > S^*(FA) \approx S^*(HA) > S^*(PO_4^{3-})$. U slučaju $\{001\}$ kalcita taj efekt prati slijed: $S^*((PO_3^-)_n) > S^*(HA) > S^*(FA) > S^*(PO_4^{3-})$. Vidljivo je da $(PO_3^-)_n$ ioni uzrokuju najjaču inhibiciju, odnosno povišenje kritične prezasićenosti, a PO_4^{3-} ioni najslabiji efekt bez obzira na vrstu kristalnog sjemena. Inhibicijska djelotvornost aditiva u slučaju okolišnih molekula izraženija je u slučaju $\{001\}$ površine kalcita što može uzrokovati promjene morfologije rombodarskih kristala kalcita.
7. Kinetičkim mjerenjima određene su Langmuirove konstante adsorpcija aditiva na površinu $\{104\}$ i $\{001\}$ kalcita: $K_{ad}((PO_3^-)_n) > K_{ad}(FA) > K_{ad}(HA) > K_{ad}(PO_4^{3-})$.

Provedenim istraživanjem u sklopu ovog doktorata nadopunjene su postojeće spoznaje terenskih mjerenja u Nacionalnom parku Plitvička jezera. Istraživanja su pokazala utjecaj odabranih okolišnih i antropogenih inhibitora te da postoji opasnost za proces osedranja.

Okolišni inhibitori, kao što su HA i FA, čak i u niskim koncentracijama značajno mijenjaju morfologiju i inhibiraju rast kalcijeva karbonata te je preporuka kontinuirano daljnje praćenje kvalitete krške vode i koncentracije otopljenog organskog ugljika.

Antropogeni inhibitori, kao što su $(\text{PO}_3^-)_n$, značajnije inhibiraju rast kalcita. Iako prisustvo antropogenih zagađivala nije detektirano u uzorcima krške vode tijekom provedenog istraživanja, što ukazuje na izvrsnu aktivnu zaštitu od strane Javne ustanove NP Plitvička jezera, zbog uočenih efekata u sklopu ovog doktorata preporuka je daljnje kontinuirano praćenje njihovog prisustva i utjecaja.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

POPIS KRATICA

FA	fulvinska kiselina
HA	huminska kiselina
MAG	magnetsko miješanje
MEH	mehaničko miješanje
UZV	ultrazvučno miješanje

POPIS SIMBOLA

A	tvar; površina; apsorbancija
$A_{\alpha}B_{\beta}$	anorganska sol
A_{DH}	Debye-Hückelova konstanta
a	aktivitet; prosječna veličina konstitucijskih iona kristala
a^s	aktivitet otopljene tvari u ravnoteži
α	stupanj napredovanja reakcije; faktor djelotvornosti aditiva
c	koncentracija u otopini
c_i	početna (inicijalna) koncentracija
c_{ppt}	koncentracija istaloženog kalcijeva karbonata
c_{tot}	ukupna (totalna) koncentracija otopljene tvari
c_s	koncentracija otopljene tvari u ravnoteži ili tzv. topljivost
D	koeficijent difuzije; prosječna veličina kristalita
d	debljina hidratiziranog sloja oko kristala; visina plohe
E_a	energija aktivacije
F	Faradayeva konstanta; predeksponencijski faktor
f	geometrijski faktor
ϕ	volumni udio
ΔG	Gibbsova energija
I	Intenzitet

i	čestica, ion
I_c	ionska jakost otopine
J	gustoća tijeka materijala; brzina nukleacije
J'	brzina površinske nukleacije
j	tijek materijala
K	konstanta ravnoteže
K_{ad}	Langmuirova konstanta ravnoteže adsorpcije
K_{sp}^0	termodinamička konstanta ravnoteže otapanja ili "termodinamički produkt topljivosti"
K_{sp}	stehiometrijska konstanta ravnoteže otapanja ili "produkt topljivosti"
K_e	konstanta brzine rasta kristala mehanizmom površinske nukleacije
k_{in}	konstanta brzine rasta kristala mehanizmom spiralnog rasta
k_B	Boltzmannova konstanta
L	udaljenosti između aktivnih mjesta adsorpcije
λ	valna duljina
m	masa
M	molarna masa
n	količina tvari; kinetički red reakcije
r	polumjer
R	opća plinska konstanta; makroskopska brzina rasta kristala
R_0	makroskopska brzina rasta kristala u sustavu bez aditiva
S	stupanj zasićenja
s	specifična površina
T	apsolutna temperatura
t	vrijeme
V	volumen
V_m	molarni volumen
v_g	brzina linearnog rasta
v	brzina rasta kristala u sustavu s aditivom
v_0	brzina rasta kristala u sustavu bez aditiva
z	nabojni broj
w	maseni udio

x	udaljenost od centra
x_0	prosječna udaljenost između aktivnih mjesta rasta
y_0	prosječna udaljenost između dvije uzastopne stube
Γ	površinska koncentracija
Γ_{\max}	površinska koncentracija u zasićenju, odnosno monosloja
δ	debljina nepokretnog sloja oko kristala
γ	površinska energija brida; koeficijent aktiviteta; masena koncentracija
γ_{\pm}	srednji koeficijent aktiviteta
$\Delta \mu_v$	promjena Gibbsove energije po molarnom volumenu čvrste faze
ν	broj iona u molekuli
ν_{in}	frekvencija ugradnje iona
η	dinamički viskozitet
π	produkt aktiviteta iona
Θ	kut difrakcijske linije
θ	temperatura
ρ	masena koncentracija suspenzije; gustoća tvari (čestice)
ρ_0	gustoća otopine
σ	napetost površine; varijanca

§ 7. LITERATURNI IZVORI

- 1 T. Kovačević, Ur., *Plan upravljanja Nacionalnim parkom Plitvička jezera 2019-2028.*, Javna ustanova Nacionalni park Plitvička jezera, Zagreb, (2019).
- 2 A. Sironić, J. Barešić, N. Horvatinčić, A. Brozinčević, M. Vurnek i S. Kapelj, *Appl. Geochemistry* **78** (2017) 12–22.
- 3 H. Krnjak, Strukturno - geološki model područja nacionalnog parka Plitvička jezera, Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019., str. 1-49.
- 4 K. C. Emeis, H. H. Richnow i S. Kempe, *Sedimentology* **34** (1987) 595–609.
- 5 D. Srdoč, N. Horvatinčić, B. Obelić, I. Krajcar i A. Sliepčević, *Krš Jugoslavije* **11** (1985) 101–104.
- 6 N. Horvatinčić, J. L. Briansó, B. Obelić, J. Barešić i I. K. Bronić, *Water, Air Soil Pollut. Focus* **6** (2006) 475–485.
- 7 C. Steelink, *J. Chem. Educ.* **40** (1963) 379–384.
- 8 D. Kralj i N. Vdović, *Water Res.* **34** (2000) 179–184.
- 9 N. Vdović i D. Kralj, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **161** (2000) 499–505.
- 10 M. Kaštelan-Macan i M. Petrović, *Water Sci. Technol.* **32** (1995) 349–355.
- 11 M. M. Reddy, *J. Cryst. Growth* **352** (2012) 151–154.
- 12 A. R. Hoch, M. M. Reddy i G. R. Aiken, *Geochim. Cosmochim. Acta* **64** (2000) 61–72.
- 13 M. U. F. Kirschbaum, *Soil Biol. Biochem.* **27** (1995) 753–760.
- 14 M. U. F. Kirschbaum, *Soil Biol. Biochem.* **38** (2006) 2510–2518.
- 15 H. A. Mooney i Y. Luo, Ur., *Carbon dioxide and environmental stres*, Academic Press, London, UK, (1991).
- 16 Y. Pan, G. Deng, L. Wang, Y. Cao, W. Pang, Q. Wang, B. Li, B. Wang, J. Zhang i R. Xu, *Ecol. Indic.* **73** (2017) 274–283.
- 17 I. Mikac, Ž. Fiket, S. Terzić, J. Barešić, N. Mikac i M. Ahel, *Chemosphere* **84** (2011) 1140–1149.
- 18 Y.-P. Lin i P. C. Singer, *Water Res.* **39** (2005) 4835–4843.
- 19 R. Ketrane, B. Saidani, O. Gil, L. Leleyter i F. Baraud, *Desalination* **249** (2009) 1397–

- 1404.
- 20 S. Golubić, C. Violante, A. Plenković - Moraj i T. Grgasović, *Geol. Croat.* **61** (2008) 363–378.
- 21 <https://np-plitvicka-jezera.hr/o-parku/opcenito/> (preuzeto 07. travnja 2020. godine).
- 22 Državni zavod za statistiku, Stanovništvo prema starosti, spolu i tipu naselja, Popis 2011., shorturl.at/epKN2 (preuzeto 07. travnja. 2020.godine).
- 23 N. Kapetanović, B. Kordić, A. Vasiljević, Đ. Nad i N. Mišković, *Remote Sens.* **12** (2020) 3683–3704.
- 24 J. Prpić i D. Kosić, *Hrvat. vode* **27** (2019) 361–365.
- 25 N. Horvatinčić i R. Čalić, *Quat. Res.* **53** (2000) 185–195.
- 26 <https://np-plitvicka-jezera.hr/tjedan-sedre-sto-tvori-sedrenu-barijeru/> (preuzeto 07. travnja 2020. godine).
- 27 <https://np-plitvicka-jezera.hr/spiljski-vrt/>(preuzeto 04. travnja 2021. godine).
- 28 <https://whc.unesco.org/en/criteria/> (preuzeto 07.04.2020. godine).
- 29 B. Biondić, R. Biondić i H. Meaški, *Geol. Croat.* **63** (2010) 195–206.
- 30 S. Babinka, Multi-Tracer Study of Karst Waters and Lake Sediments in Croatia and Bosnia-Herzegovina: Plitvice Lakes National Park and Bihac Area, doktorski rad, Hochschulschriftenserver der ULB Bonn, Bonn, 2007.
- 31 A. Sironić, J. Barešić, N. Horvatinčić, A. Brozinčević, M. Vurnek i S. Kapelj, *Appl. Geochemistry* **78** (2017) 12–22.
- 32 R. Matoničkin Kepčija, I. Habdija, B. Primc-Habdija i M. Miliša, *Arch. fur Hydrobiol.* **166** (2006) 387–409.
- 33 D. Srdoč, N. Horvatinčić, B. Obelić, I. Krajcar i A. Sliepčević, *Carsus Iugosl.* **11** (1985) 101–204.
- 34 M. Miliša, I. Habdija, B. Primc-Habdija, I. Radanović i R. Matoničkin Kepčija, *Hydrobiologia* **553** (2006) 231–243.
- 35 K. Caput i A. Plenković - Moraj, *Biologia (Bratisl).* **55** (2000) 343–350.
- 36 S. Golubić, C. Violante, A. Plenković - Moraj i T. Grgasović, *Geol. Croat.* **61** (2008) 363–378.
- 37 shorturl.at/tV239 (preuzeto 06. travnja 2020. godine).
- 38 shorturl.at/lmORX (preuzeto 06. travnja 2020. godine).
- 39 Z. B. Klaić, J. Rubinić i S. Kapelj, *Geofizika* **35** (2018) 189–278.

- 40 H. Knjaz, Plitvička jezera - biserr pod povećalom UNESCO-a, Završni rad, Prirodosovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019., str 1-19.
- 41 M. Kos, Značajke upravljanja Nacionalnim parkom Plitvička jezera - održivi turizam u zaštićenom području, Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, 2019., str 1-24.
- 42 N. Magdić, *Godišnji program zaštite, održavanja, očuvanja, promicanja i korištenja Nacionalnog parka Plitvička jezera za 2020.*, Javna ustanova Nacionalni park Plitvička jezera, (2019).
- 43 M. Vurnek, A. Brozinčević, K. Čulinović i A. Novosel, u *National Parks - Management and Conservation*, ur. M. N. Suratman, IntechOpen, London, UK, (2018), str. 55–72.
- 44 N. Horvatinčić, J. Barešić, S. Babinka, B. Obelić, I. K. Bronić, P. Vreća i A. Suckow, *Radiocarbon* **50** (2008) 233–253.
- 45 Z. Kljaković-Gašpić, S. Herceg Romanić, T. Bituh, V. Kašuba, I. Brčić Karačonji, N. Brajenović, I. Franulović, J. Jurasović, D. Klinčić, N. Kopjar, G. Marović, M. Milić, T. Orct, A. Sekovanić i D. Želježić, *Environ. Monit. Assess.* **190** (2018) 694–721.
- 46 N. Horvatinčić, J. L. Briansó, B. Obelić, J. Barešić i I. Krajcar Bronić, *Water. Air. Soil Pollut.* **6** (2006) 475–485.
- 47 S. Božićević i B. Stilinović, *Hrvat. Vodoprivr.* **90** (2000) 5–9.
- 48 B. Stilinović, *Ekološki Glas.* **1** (1990) 2–9.
- 49 A. Katalinic, G. Zwicker, A. Brozincevic, D. Peros-pucar i J. Rubinic, *Balwois* (2008) 326–340.
- 50 S. Mann, *Biomineralization: principles and concepts in bioinorganic materials chemistry*, Oxford University Press on Demand, New York, (2001).
- 51 J. Perić, M. Vučak, R. Krstulović, L. Brečević i D. Kralj, *Thermochim. Acta* **277** (1996) 175–186.
- 52 S. R. Kamhi, *Acta Cryst.* **16** (1963) 770–772.
- 53 J. M. Astilleros, L. Fernández-Díaz i A. Putnis, *Chem. Geol.* **271** (2010) 52–58.
- 54 R. J. Reeder i S. A. Markgraf, *Am. Mineral.* **7** (1986) 795–804.
- 55 F. T. Mackrnzie, W. D. Bischoff, F. C. Bishop, M. Loijens, J. Schoonmaker i R. Wollost, u *Carbonates: Mineralogy and Chemistry, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, ur. R. J. Reeder, Mineralogical Society of America, Washington, (1983), str. 97–144.

- 56 D. Aquilano, F. Otálora, L. Pastero i J. M. García-Ruiz, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **62** (2016) 227–251.
- 57 E. N. Caspi, B. Pokroy, P. L. Lee, J. P. Quintana i E. Zolotoyabko, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **61** (2005) 129–132.
- 58 A. W. Xu, M. Antonietti, H. Cölfen i Y. P. Fang, *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 903–908.
- 59 E. M. Pouget, P. H. H. Bomans, A. Dey, P. M. Frederik, G. de With i N. A. J. M. Sommerdijk, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 11560–11565.
- 60 https://np-plitvicka-jezera.hr/wp-content/uploads/2019/12/REZULTATI_web_2019_hrv.pdf (preuzeto 10. travnja 2020. godine).
- 61 M. Drosos, A. Nebbioso, P. Mazzei, G. Vinci, R. Spaccini i A. Piccolo, *Sci. Total Environ.* **586** (2017) 807–816.
- 62 A. Piccolo, *Chem. Biol. Technol. Agric.* **3** (2016) 4–6.
- 63 J.-D. Mao, R. L. Johnson, J. Lehmann, D. C. Olk, E. G. Neves, M. L. Thompson i K. Schmidt -Rohr, *Environ. Sci. Technol.* **46** (2012) 9571–9576.
- 64 J. Lehmann i M. Kleber, *Nature* **528** (2015) 60–68.
- 65 P. Zuddas, K. Pachana i D. Faivre, *Chem. Geol.* **201** (2003) 91–101.
- 66 R. M. Mitterer i R. Cunningham, *Carbonate Cem.* (1985) 17–31.
- 67 E. Suess i D. Futterer, *Sedimentology* **19** (1972) 129–139.
- 68 J. W. Morse, *Mar. Chem.* **20** (1986) 91–112.
- 69 J. W. Morse, R. S. Arvidson i A. Lüttge, *Chem. Rev.* **107** (2007) 342–381.
- 70 G. Falini, S. Fermani, G. Tosi i E. Dinelli, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 2065–2072.
- 71 P. G. Klepetsanis, A. Kladi, T. Ostvold, C. G. Kontoyiannis, P. G. Koutsoukos, Z. Amjad i M. M. Reddy, u *Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies*, ur. Z. Amjad, Springer, Boston, MA, (2000), str. 123–137.
- 72 Z. Amjad, J. Pugh i M. M. Reddy, u *Water Soluble Polymers*, ur. Z. Amjad, Plenum Press, New York, (1998), str. 131–147.
- 73 A. Otsuki i R. G. Wetzel, *Limnol. Oceanogr.* **18** (1973) 490–493.
- 74 J. Kleiner, *Water Res.* **22** (1988) 1259–1265.
- 75 E. A. Burton i L. M. Walter, *Geochim. Cosmochim. Acta* **54** (1990) 797–808.
- 76 P. M. Dove i M. F. Hochella, *Geochim. Cosmochim. Acta* **57** (1993) 705–714.

- 77 A. Katsifaras i N. Spanos, *J. Cryst. Growth* **204** (1999) 183–190.
- 78 Y. Bin Hu, M. Wolthers, D. A. Wolf-Gladrow i G. Nehrke, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 1596–1601.
- 79 A. Otsuki i R. G. Wetzel, *Limnol. Oceanogr.* **17** (1972) 763–767.
- 80 M. A. Rivadeneyra, I. Perez-Garcia, V. Salmeron i A. Ramos-Cormenzana, *Soil Biol. Biochem.* **17** (1985) 171–172.
- 81 I. Perassi i L. Borgnino, *Geoderma* **232–234** (2014) 600–608.
- 82 Y. Boulahlib-Bendaoud, S. Ghizellaoui i M. Tlili, *Desalin. Water Treat.* **38** (2012) 382–388.
- 83 C. W. Davies, *Ion Association*, Butterworths, London, (1962).
- 84 A. E. Nielsen, *Croat. Chem. Acta* **42** (1970) 319–333.
- 85 L. Brečević i D. Kralj, *Kinetics and Mechanisms of Crystal Growth in Aqueous Systems*, Marcel Dekker, Inc., New York, (2000).
- 86 A. E. Nielsen, u *Treatise on Analytical Chemistry*, ur. I. M. Kolthoff, Wiley, New York, 2. izd., (1983), str. 269–347.
- 87 P. Bennema, *J. Cryst. Growth* **24–25** (1974) 76–83.
- 88 A. E. Nielsen, *Kinetics of precipitation*, Pergamon Press LTD., Glasgow, (1964).
- 89 L. Brečević i H. Furedi - Milhofer, *Industrial Crystallization*, Plenum Press, New York, (1976).
- 90 A. Nielsen, *Croat. Chem. Acta* **53** (1980) 255–279.
- 91 A. E. Nielsen i J. M. Toft, *J. Cryst. Growth* **67** (1984) 278–288.
- 92 M. Ukrainczyk, Interakcije salicilne kiseline i njenih derivata s kristalima kalcita različite strukture površine, Doktorski rad, Prirodoslovno - matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2012., str. 67-69.
- 93 A. E. Nielsen, *J. Cryst. Growth* **67** (1984) 289–310.
- 94 A. A. Noyes i W. R. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **19** (1897) 930–934.
- 95 Y. Hattori, Y. Haruna i M. Otsuka, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **102** (2013) 227–231.
- 96 P. W. Voorhees, *J. Stat. Phys.* **38** (1985) 231–252.
- 97 K. Sangwal, *Additives and crystallization processes: from fundamentals to applications*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England, (2007).
- 98 S. Mann, J. M. Didymus, N. P. Sanderson, B. R. Heywood i E. J. A. Samper, *J. Chem.*

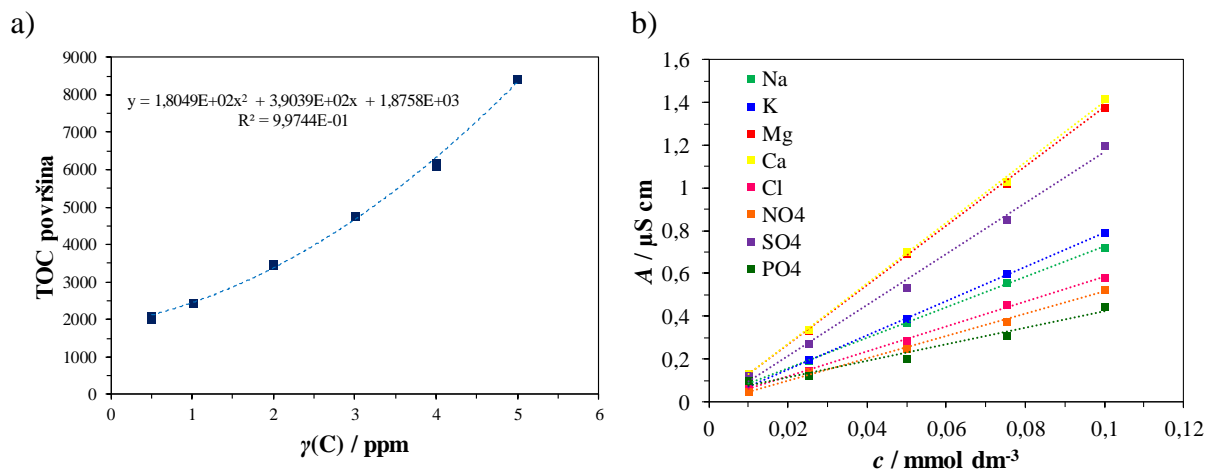
- Soc. Faraday Trans.* **86** (1990) 1873–1880.
- 99 R. J. Davey i J. W. Mullin, *J. Cryst. Growth* **26** (1974) 45–51.
- 100 F. Heberling, T. P. Trainor, J. Lützenkirchen, P. Eng, M. A. Denecke i D. Bosbach, *J. Colloid Interface Sci.* **354** (2011) 843–857.
- 101 B. Simon i R. Boistelle, *J. Cryst. Growth* **52** (1981) 779–788.
- 102 N. Cabrera i D. A. Vermilyea, *Growth and Perfection of Crystals*, Wiley, New York, (1958).
- 103 K. Sangwal, *J. Cryst. Growth* **203** (1999) 197–212.
- 104 N. Kubota i J. W. Mullin, *J. Cryst. Growth* **152** (1995) 203–208.
- 105 N. Kubota, M. Yokota i J. W. Mullin, *J. Cryst. Growth* **182** (1997) 86–94.
- 106 I. V. Perminova, F. H. Frimmel, A. V. Kudryavtsev, N. A. Kulikova, G. Abbt-Braun, S. Hesse i V. S. Petrosyan, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 2477–2485.
- 107 Y. P. Chin, G. Alken i E. O’Loughlin, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 1853–1858.
- 108 A. Altomare, M. C. Burla, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori i R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **34** (2001) 392–397.
- 109 E. J. Smith, W. Davison i J. Hamilton-Taylor, *Water Res.* **36** (2002) 1286–1296.
- 110 J. Kontrec, D. Kralj, L. Brečević, G. Falini, S. Fermani, V. Noethig-Laslo i K. Mirosavljević, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 4579–4585.
- 111 M. Ukrainczyk, J. Kontrec, V. Babić-Ivančić, L. Brečević i D. Kralj, *Powder Technol.* **171** (2007) 192–199.
- 112 B. Njegić Džakula, J. Kontrec, M. Ukrainczyk, S. Sviben i D. Kralj, *Cryst. Res. Technol.* **49** (2014) 244–256.
- 113 L. N. Plummer i E. Busenberg, *Geochim. Cosmochim. Acta* **46** (1982) 1011–1040.
- 114 R. M. Garrels i M. E. Thompson, *Am. J. Sci.* **260** (1962) 57–66.
- 115 R. M. Smith i A. E. Martell, *Critical stability constants: Second Supplement*, Plenum Press, New York, (1989).
- 116 H. N. S. Wiechers, P. Sturrock i G. V. R. Maras, *Water Res.* **9** (1975) 835–840.
- 117 Temperature Dependence of the pH of pure Water,
<https://chem.libretexts.org/@go/page/1293> (preuzeto 15. rujna 2020. godine).
- 118 M. P. Sartakov, N. V. Shpynova, I. D. Komissarov i Y. M. Deryabina, *Int. J. Green Pharm.* **11** (2017) S498–S501.
- 119 K. C. Emeis, H. H. Richnow i S. Kempe, *Sedimentology* **34** (1987) 595–609.

- 120 F. A. Andersen i L. Brečević, *Acta Chem. Scand.* **45** (1991) 1018–1024.
- 121 L. Alipour, M. Hamamoto, S. Nakashima, R. Harui, M. Furiki i O. Oku, *Appl. Spectrosc.* **70** (2016) 427–442.
- 122 R. De Angelis, S. Melino, P. Proposito, M. Casalboni, F. R. Lamastra, F. Nanni, L. Bruno i R. Congestri, *PLoS One* **11** (2016) e0165571.
- 123 V. J. Bruckman i K. Wriessnig, *Environ. Chem. Lett.* **11** (2013) 65–70.
- 124 M. Á. García-Del-Cura, M. E. Sanz-Montero, M. A. De-los-Ríos i C. Ascaso, *Sedimentology* **61** (2014) 41–55.
- 125 B. Jones, *Sediment. Geol.* **226** (2010) 94–109.
- 126 L. Pastero i D. Aquilano, *Cryst. Growth Des.* **8** (2008) 3451–3460.
- 127 S. Fermani, B. Njegić-Džakula, M. Reggi, G. Falini i D. Kralj, *CrystEngComm* **19** (2017) 2451–2455.
- 128 D. Ren, Q. Feng i X. Bourrat, *Micron* **42** (2011) 228–245.
- 129 L. Shaffer i R. von Wandruszka, *Adv. Environ. Chem.* **2015** (2015) 1–6.
- 130 K. J. Davis, P. M. Dove i J. J. De Yoreo, *Science (80-.)*. **290** (2004) 1134–1137.
- 131 J. Kontrec, D. Kralj, L. Brečević, G. Falini, S. Fermani, V. Nöthig-Laslo i K. Mirosavljević, *Eur. J. Inorg. Chem.* **10** (2004) 4579–4585.
- 132 M. Kitamura, *J. Colloid Interface Sci.* **236** (2001) 318–327.
- 133 C. Kosanović, S. Fermani, G. Falini i D. Kralj, *Crystals* **7** (2017) 1–15.
- 134 C. Kosanović, G. Falini i D. Kralj, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 269–277.
- 135 C. L. Chen, J. Qi, J. Tao, R. N. Zuckermann i J. J. Deyoreo, *Sci. Rep.* **4** (2014) 6266–6277.
- 136 M. F. Butler, N. Glaser, A. C. Weaver, M. Kirkland i M. Heppenstall-Butler, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 781–794.
- 137 R. G. Bates i S. F. Acree, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **30** (1943) 130–154.
- 138 J. O. Titiloye, S. C. Parker i S. Mann, *J. Cryst. Growth* **131** (1993) 533–545.
- 139 K. J. Davis, P. M. Dove, L. E. Wasylenki i J. J. De Yoreo, *Am. Mineral.* **89** (2004) 714–720.
- 140 U. Balthasar i M. Cusack, *Geology* **43** (2014) 99–102.
- 141 B. Pokroy, A. N. Fitch i E. Zolotoyabko, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2363–2368.
- 142 B. Pokroy, A. N. Fitch, P. L. Lee, J. P. Quintana, E. N. Caspi i E. Zolotoyabko, *J. Struct. Biol.* **153** (2006) 145–150.

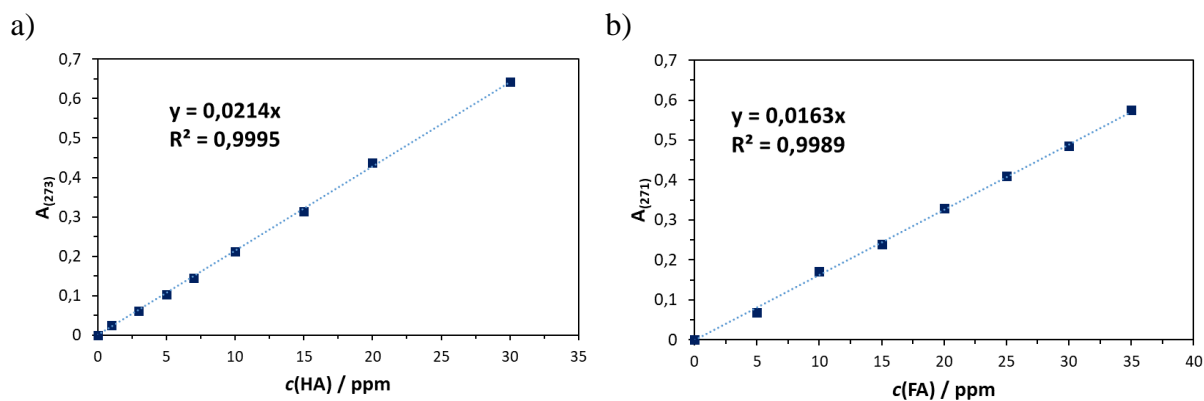
- 143 B. Pokroy, A. N. Fitch, F. Marin, M. Kapon, N. Adir i E. Zolotoyabko, *J. Struct. Biol.* **155** (2006) 96–103.
- 144 L. Fernández-Díaz, A. Putnis, M. Prieto i C. V. Putnis, *J. Sediment. Res.* **66** (1996) 482–491.
- 145 A. Berman, D. J. Ahn, A. Lio, M. Salmeron, A. Reichert i D. Charych, *Science* (80-.). **269** (1995) 515–518.
- 146 S. Weiner i L. Addadi, *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 689–702.
- 147 Z. Brkljača, Application of Computational Methods to the Structural and Functional Properties of Flexible Chiral Molecules, Doktorski rad, Naturwissenschaftlichen Fakultät, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, 2016.
- 148 A. Hess i G. Sanders, *Atlas of infrared spectra for the analysis of urinary concrements*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1988).
- 149 M. D. Luque De Castro i F. Priego-Capote, *Ultrason. Sonochem.* **14** (2007) 717–724.
- 150 D. Aquilano i L. Pastero, *Cryst. Res. Technol.* **48** (2013) 819–839.
- 151 D. Kralj, L. Brečević i A. E. Nielsen, *J. Cryst. Growth* **104** (1990) 793–800.
- 152 D. Kralj, L. Brečević i J. Kontrec, *J. Cryst. Growth* **177** (1997) 248–257.
- 153 D. Kralj, L. Brečević i A. E. Nielsen, *J. Cryst. Growth* **143** (1994) 269–276.
- 154 S. L. Hem, *Ultrasonics* **5** (1967) 202–207.
- 155 M. A. Patel, B. A. Bhanvase i S. H. Sonawane, *Ultrason. Sonochem.* **20** (2013) 906–913.
- 156 Y. Boyjoo, V. K. Pareek i J. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 14270–14288.
- 157 S. Rajam i S. Mann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **24** (1990) 1789–1791.
- 158 J. W. Shen, C. Li, N. F. A. Van Der Vegt i C. Peter, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 6904–6913.
- 159 K. J. Davis, P. M. Dove i J. J. De Yoreo, *Science*. **290** (2000) 1134–1137.
- 160 A. Mucci i J. W. Morse, *Geochim. Cosmochim. Acta* **48** (1984) 815–822.
- 161 J. J. De Yoreo i P. G. Vekilov, *Rev. Mineral. Geochemistry* **54** (2003) 57–93.
- 162 F. Kazmlerczak, M. B. Tomron i H. Nancollas, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 103–107.
- 163 I. Matoničkin i Z. Pavletić, *Acta Bot. Croat.* **21** (1962) 175–198.
- 164 R. Liu i B. Lian, *Sci. Total Environ.* **659** (2019) 122–130.
- 165 X. Song, Y. Cao, X. Bu i X. Luo, *Appl. Surf. Sci.* **536** (2021) 147958–147971.
- 166 R. A. Berner, *Geochim. Cosmochim. Acta* **39** (1975) 489–504.

- 167 N. Matijaković, G. Magnabosco, F. Scarpino, S. Fermani, G. Falini i D. Kralj, *Crystals* **9** (2019) 14–17.
- 168 B. Njegić-Džakula, L. Brečević, G. Falini i D. Kralj, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 2425–2434.
- 169 B. Njegić Džakula, S. Fermani, Z. Dubinsky, S. Goffredo, G. Falini i D. Kralj, *Chem. - A Eur. J.* **25** (2019) 10616–10624.
- 170 B. Njegić-Džakula, L. Brečević, G. Falini i D. Kralj, *Croat. Chem. Acta* **84** (2011) 301–314.
- 171 B. N. Džakula, G. Falini i D. Kralj, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 689–698.
- 172 Y. P. Lin i P. C. Singer, *J. Cryst. Growth* **312** (2009) 136–140.
- 173 A. Gutjahr, H. Dabringhaus i R. Lacmann, *J. Cryst. Growth* **158** (1996) 310–315.
- 174 S. Rosa i H. E. Lundager Madsen, *J. Cryst. Growth*.
- 175 M. Ukrainczyk, M. Gredičak, I. Jerić i D. Kralj, *J. Colloid Interface Sci.* **365** (2012) 296–307.
- 176 R. Stepić, L. Jurković, K. Klementyeva, M. Ukrainczyk, M. Gredičak, D. M. Smith, D. Kralj i A. S. Smith, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 2853–2859.

§ 8. DODATAK



Slika D1. Baždarni pravci: ovisnosti TOC površine o koncentraciji otopljenog ugljika (a) i površine ispod pika dobivenog kromatograma o koncentraciji aniona i kationa (b).



Slika D2. Baždarni pravci ovisnost apsorbancije o koncentraciji molekula pri pH 1,5 dobiveni UV-Vis spektroskopijom: a) huminske kiseline u rasponu koncentracija $0 \leq c(\text{HA}) \leq 30$ ppm, pri 273 nm; b) fulvinske kiseline u rasponu koncentracija $0 \leq c(\text{FA}) \leq 35$ ppm, pri 271 nm.

Tablica D1. Ionski sastav uzoraka krške vode iz rijeke Matice tijekom različitih sezonskih perioda u razdoblju od ljeta 2019. do zime 2020. godine

RIJEKA MATICA								
	$c(\text{Ca}^{2+})$ /mM	$c(\text{Mg}^{2+})$ /mM	$c(\text{Na}^+)$ /mM	$c(\text{Cl}^-)$ /mM	$c(\text{SO}_4^{2-})$ /mM	$c(\text{NO}_3^-)$ /mM	$c(\text{CO}_3^{2-})$ /mM	$c(\text{K}^+) /$ mM
ljeto 2019	1,1592	0,8867	0,0356	0,0530	0,0268	0,0629	3,99	0,00
jesen 2019	1,6336	0,9425	0,0287	0,0245	0,0269	0,0323	5,15	0,00
zima 2020	1,8000	0,9200	0,0510	0,0616	0,0391	0,0599	5,35	0,00
proljeće 2020	1,8380	0,8280	0,0534	0,0464	0,0323	0,0477	5,25	0,01
ljeto 2020	1,5450	0,8575	0,0465	0,0528	0,0347	0,0351	4,68	0,00
jesen 2020	1,7825	0,9275	0,0446	0,0512	0,0514	0,0592	5,29	0,01
zima 2020	1,9500	0,9060	0,0465	0,0338	0,0208	0,0338	5,71	0,01

Tablica D2. Ionski sastav uzoraka krške vode iz jezera Prošće tijekom različitih sezonskih perioda u razdoblju od ljeta 2019. do zime 2020. godine

JEZERO PROŠĆE								
	$c(\text{Ca}^{2+})$ /mM	$c(\text{Mg}^{2+})$ /mM	$c(\text{Na}^+)$ /mM	$c(\text{Cl}^-)$ /mM	$c(\text{SO}_4^{2-})$ /mM	$c(\text{NO}_3^-)$ /mM	$c(\text{CO}_3^{2-})$ /mM	$c(\text{K}^+) /$ mM
ljeto 2019	1,1595	0,8035	0,0359	0,0433	0,0283	0,0428	3,81	0,00
jesen 2019	1,2295	0,8765	0,0331	0,0384	0,0327	0,0320	4,11	0,00
zima 2020	1,6900	0,8120	0,0434	0,0532	0,0370	0,0473	4,90	0,00
proljeće 2020	1,6340	0,8840	0,0432	0,0408	0,0304	0,0401	4,89	0,01
ljeto 2020	1,4500	0,8475	0,0440	0,0512	0,0354	0,0363	4,42	0,00
jesen 2020	1,3575	0,8975	0,0410	0,0451	0,0364	0,0341	4,38	0,01
zima 2020	1,9480	0,9678	0,0475	0,0352	0,0257	0,0351	5,78	0,01

Tablica D3. Ionski sastav uzoraka krške vode iz jezera Kozjak tijekom različitih sezonskih perioda u razdoblju od ljeta 2019. do zime 2020. godine**JEZERO KOZJAK**

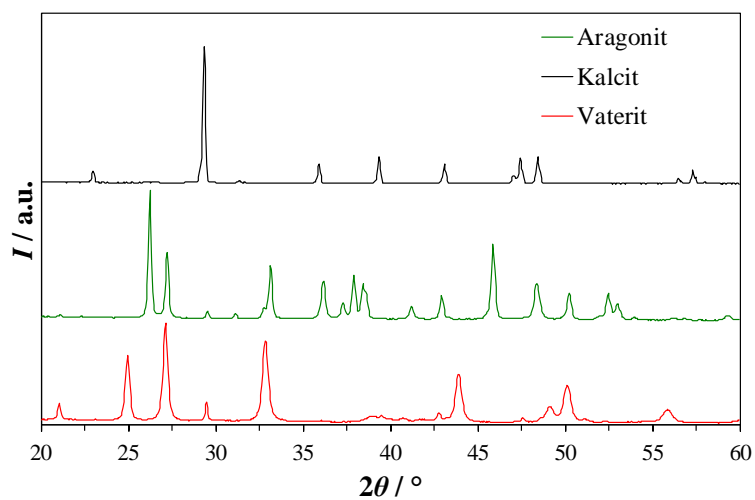
	$c(\text{Ca}^{2+})$ /mM	$c(\text{Mg}^{2+})$ /mM	$c(\text{Na}^+)$ /mM	$c(\text{Cl}^-)$ /mM	$c(\text{SO}_4^{2-})$ /mM	$c(\text{NO}_3^-)$ /mM	$c(\text{CO}_3^{2-})$ /mM	$c(\text{K}^+) /$ mM
ljeto 2019	1,0086	0,7686	0,0434	0,0649	0,0292	0,2434	3,44	0,00
jesen 2019	1,0526	0,8262	0,0318	0,0368	0,0349	0,0329	3,65	0,00
zima 2020	1,4740	0,8820	0,0406	0,0485	0,0361	0,0451	4,61	0,00
proljeće 2020	1,3600	0,9340	0,0406	0,0389	0,0339	0,0347	4,44	0,01
ljeto 2020	1,2275	0,9200	0,0475	0,0457	0,0377	0,0358	4,16	0,00
jesen 2020	1,2100	0,9275	0,0402	0,0394	0,0364	0,0261	4,37	0,01
zima 2020	1,5820	0,9320	0,0422	0,0390	0,0307	0,0319	4,93	0,01

Tablica D4. Ionski sastav uzoraka krške vode sa sedrene barijere prije jezera Novakovića brod tijekom različitih sezonskih perioda u razdoblju od ljeta 2019. do zime 2020. godine.**JEZERO NOVAKOVIĆA BROD**

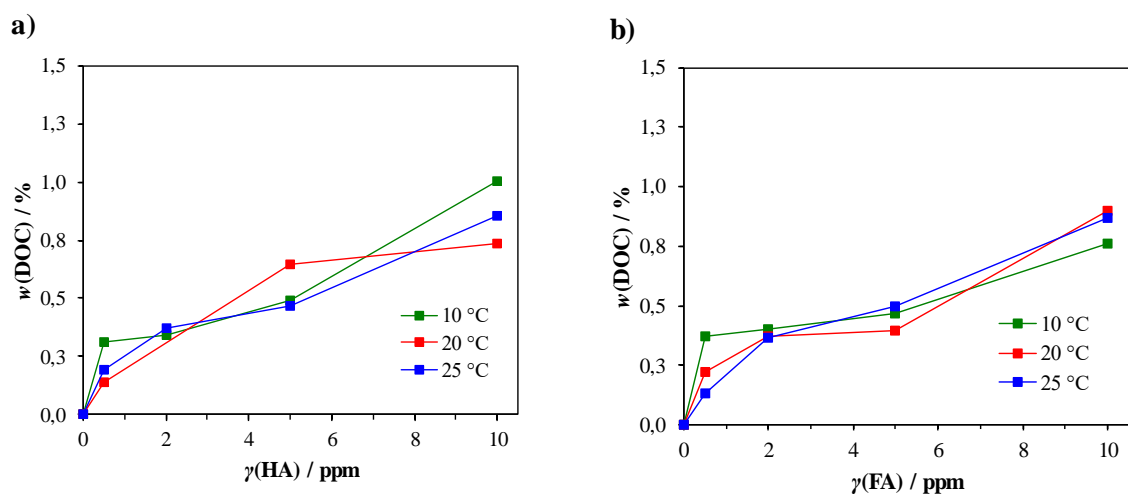
	$c(\text{Ca}^{2+})$ /mM	$c(\text{Mg}^{2+})$ /mM	$c(\text{Na}^+)$ /mM	$c(\text{Cl}^-)$ /mM	$c(\text{SO}_4^{2-})$ /mM	$c(\text{NO}_3^-)$ /mM	$c(\text{CO}_3^{2-})$ /mM	$c(\text{K}^+) /$ mM
ljeto 2019	0,9246	0,8180	0,0312	0,0159	0,0090	0,0141	3,44	0,00
jesen 2019	0,9435	0,8220	0,0353	0,0382	0,0334	0,0312	3,42	0,00
zima 2020	1,4820	0,8920	0,0423	0,0460	0,0359	0,0469	4,63	0,00
proljeće 2020	1,2880	0,9280	0,0453	0,0347	0,0260	0,0357	4,30	0,01
ljeto 2020	1,0925	0,8775	0,0488	0,0559	0,0379	0,0355	3,76	0,00
jesen 2020	1,0575	0,9125	0,0400	0,0425	0,0352	0,0253	3,78	0,01
zima 2020	1,5700	0,9380	0,0402	0,0370	0,0263	0,0326	4,93	0,01



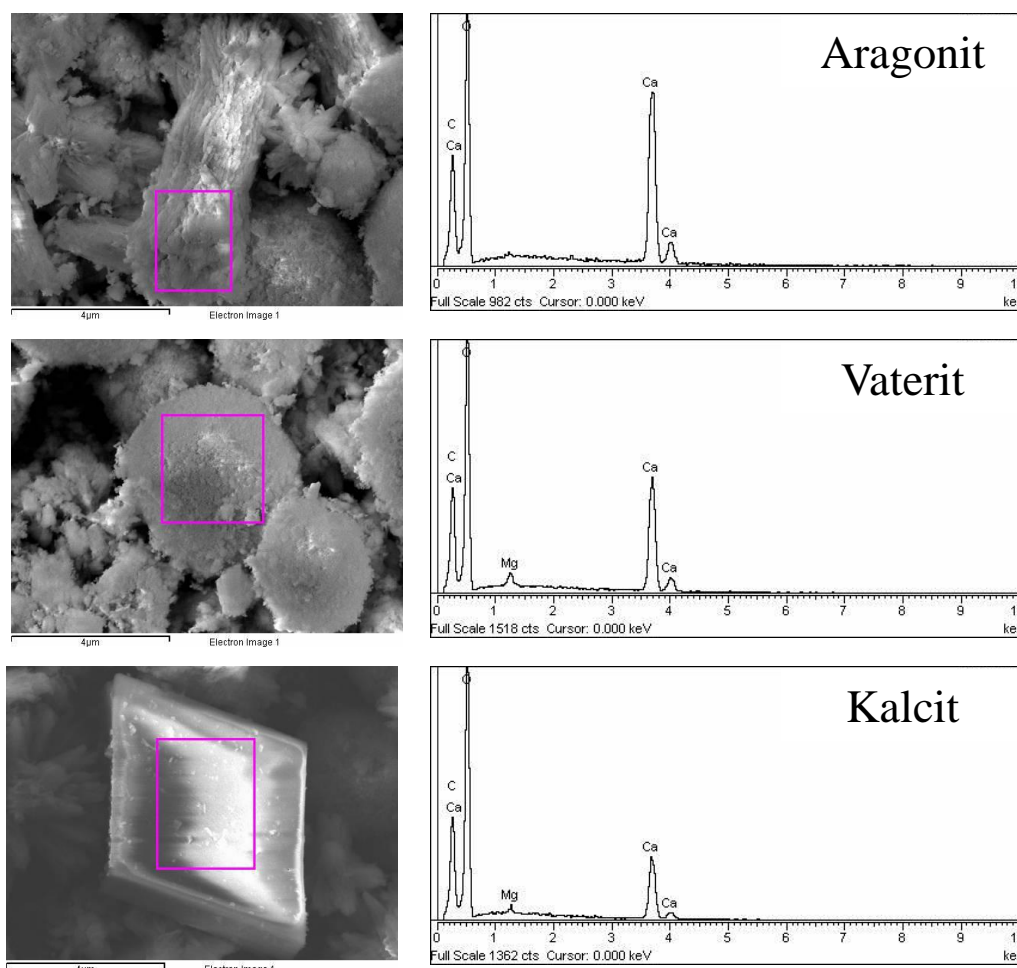
Slika D3. SEM mikrografija bakterija sa staklene pločice prikupljene na rijeci Matici. Skala iznosi $2\mu\text{m}$.



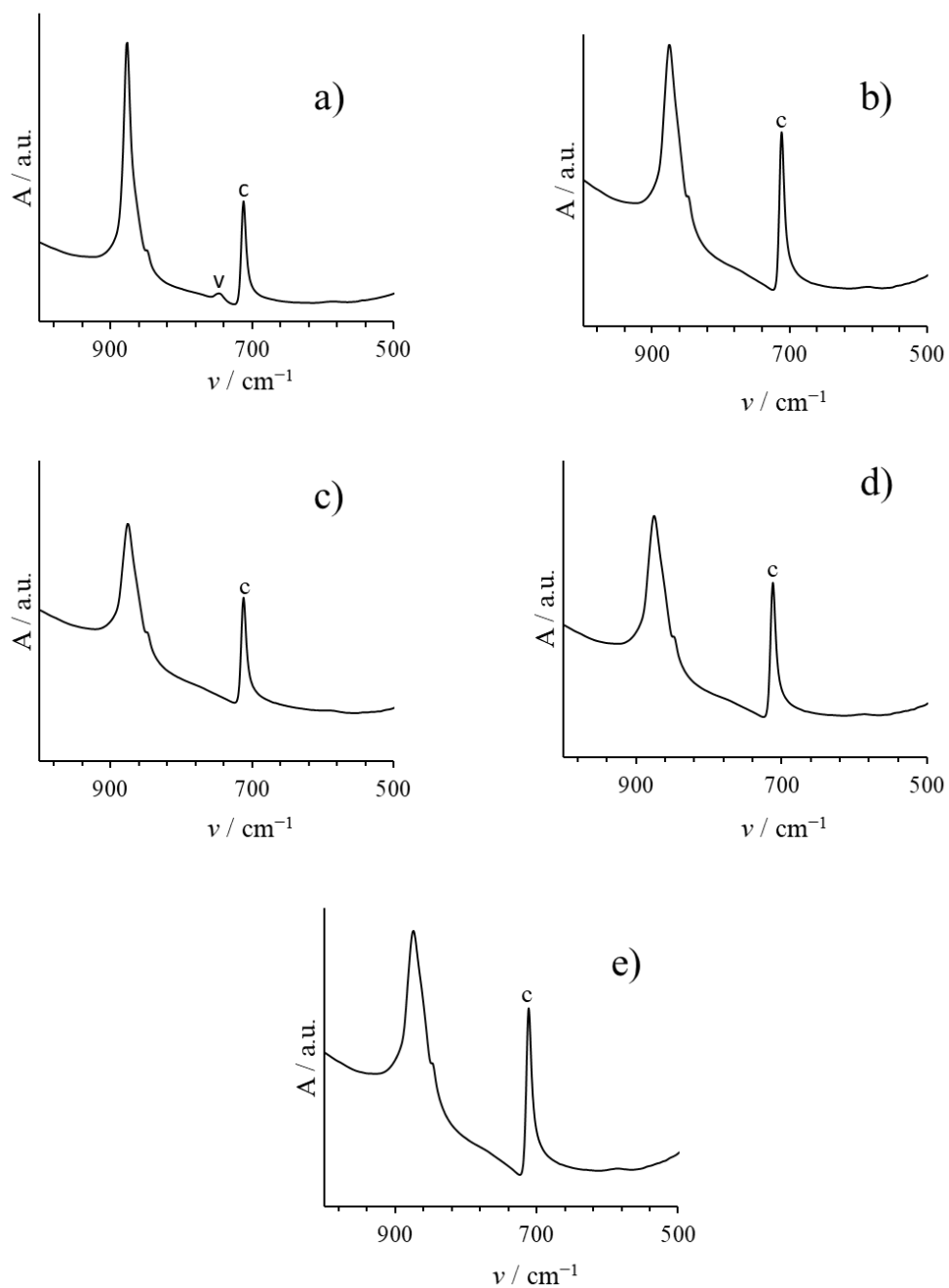
Slika D4. Rendgenski difraktogrami polikristalnih uzoraka vaterita, kalcita i aragonita pripremljenih za pokuse rasta kristala.



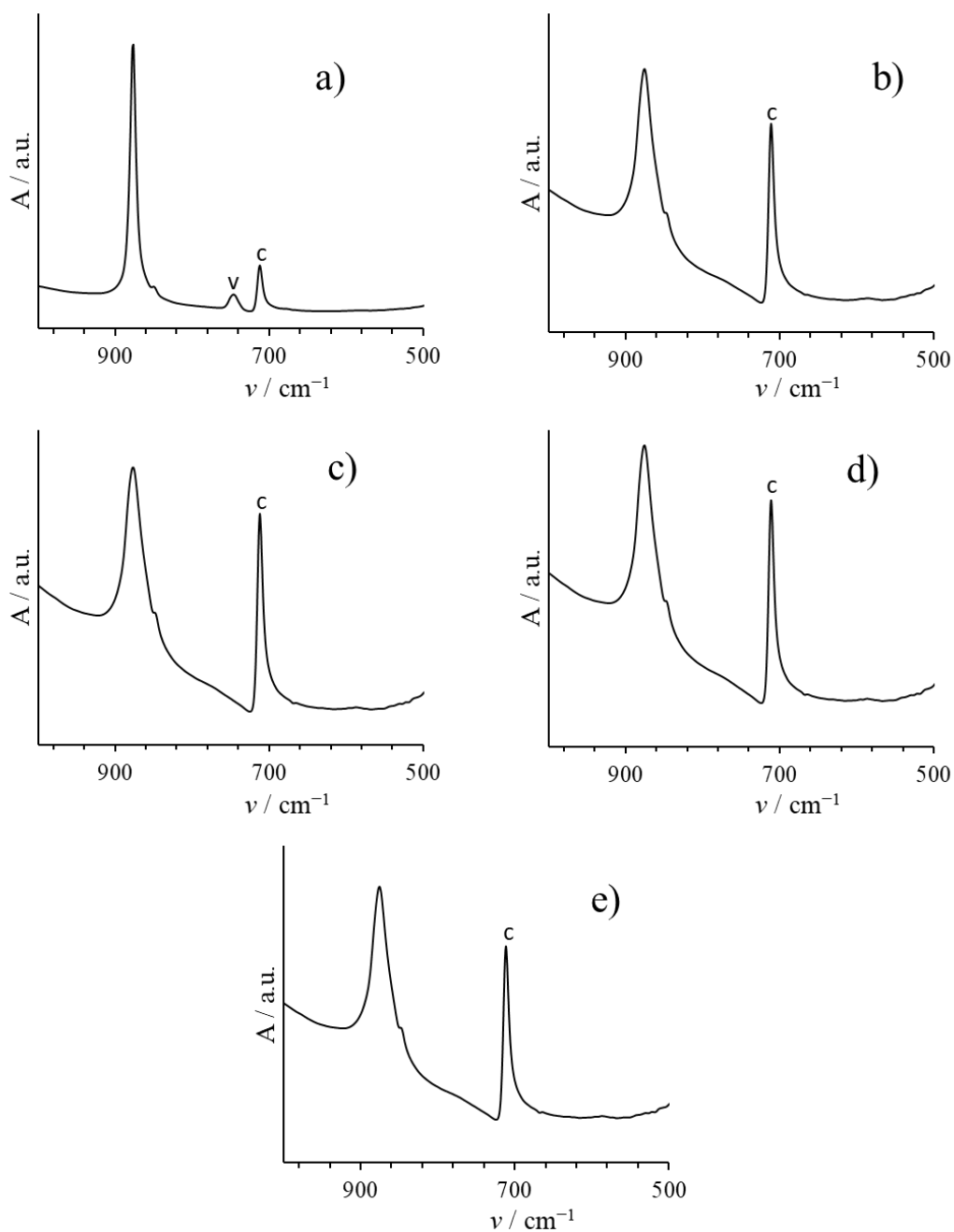
Slika D5. Maseni udio ugrađenog organskog ugljika, određenog TOC analizatorom, u uzorcima kalcijeva karbonata pripremljenih u umjetnoj krškoj vodi pri različitim temperaturama u ovisnosti o početnoj koncentraciji aditiva: a) huminska kiselina (HA); b) fulvinska kiselina (FA).



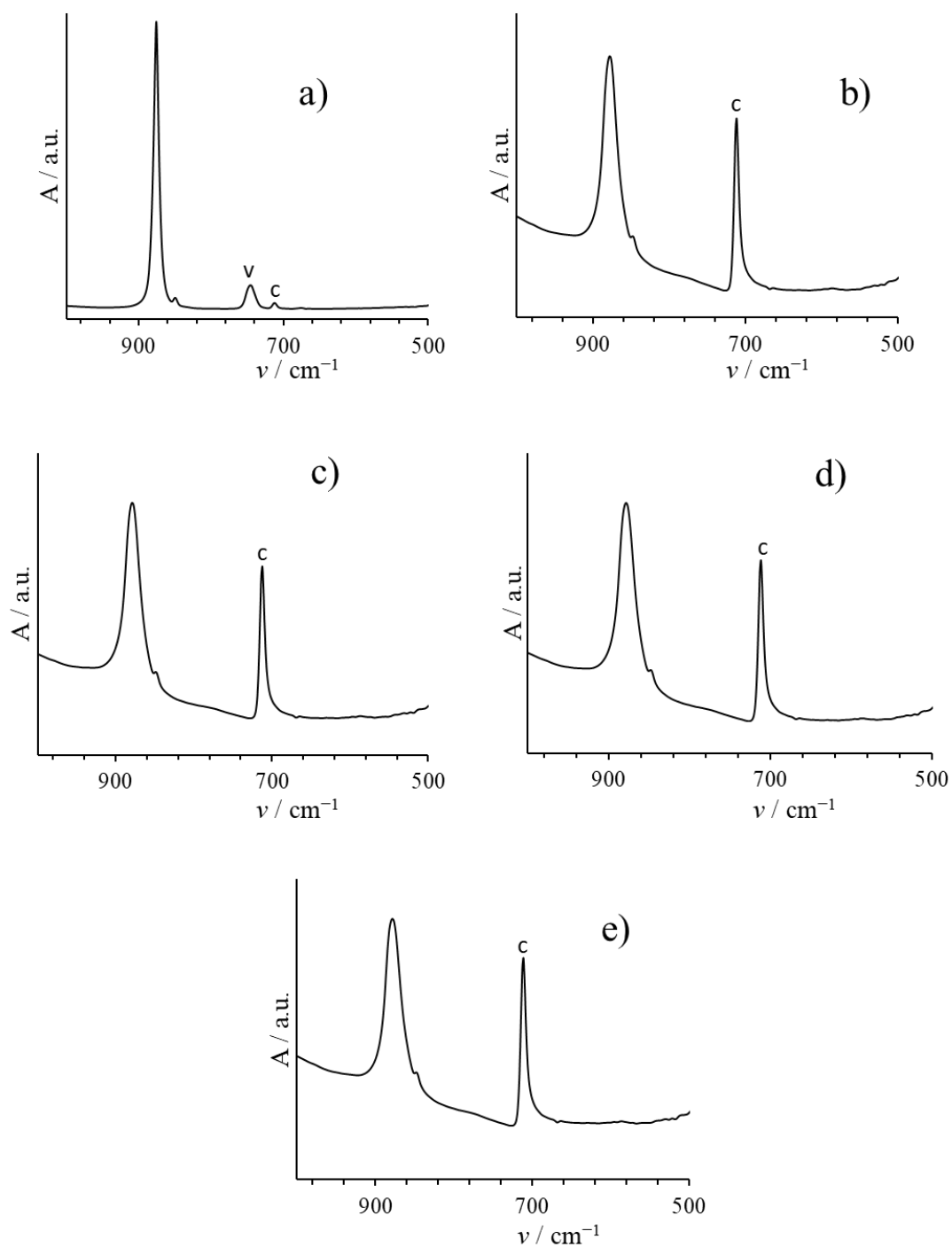
Slika D6. EDS spektri kristala aragonita, vaterita i kalcita pripremljenih spontanom taloženjem bez dodatka aditiva pri 25 °C.



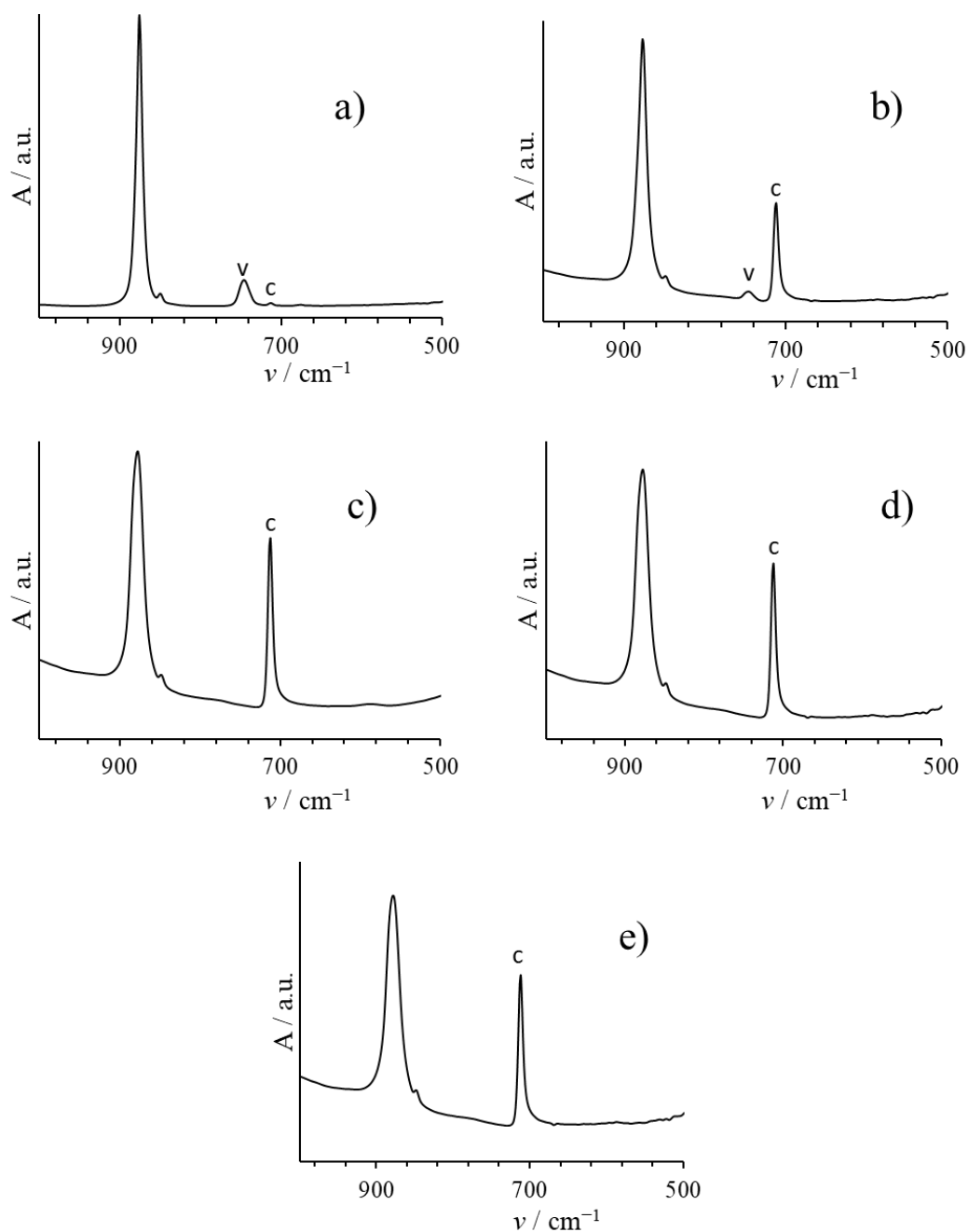
Slika D7. FTIR spektar uzorkaka prikupljenih iz sustava s ultrazvučnim miješanjem pri početnoj koncentraciji litija $c(\text{Li}^+) = 0,0 \text{ mol dm}^{-3}$ tijekom transformacijskog procesa : a) 10 min; b) 24 h; c) 48 h; d) 72h i e) 96h. # c – označava kalcit, v – vaterit.



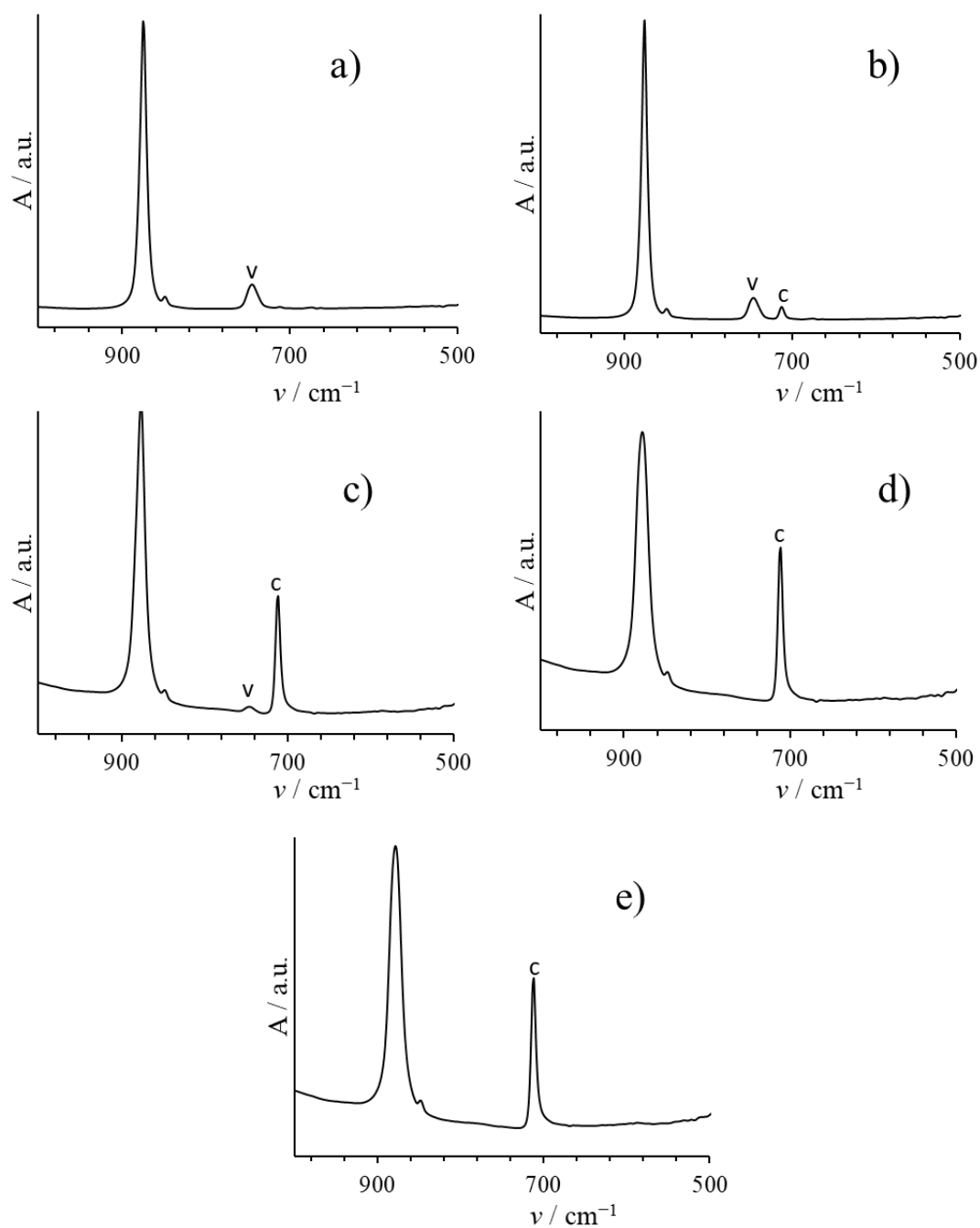
Slika D8. FTIR spektar uzorkaka prikupljenih iz sustava s ultrazvučnim miješanjem pri početnoj koncentraciji litija $c(\text{Li}^+) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ tijekom transformacijskog procesa : a) 10 min; b) 24 h; c) 48 h; d) 72h i e) 96h. # c – označava calcit, v – vaterit.



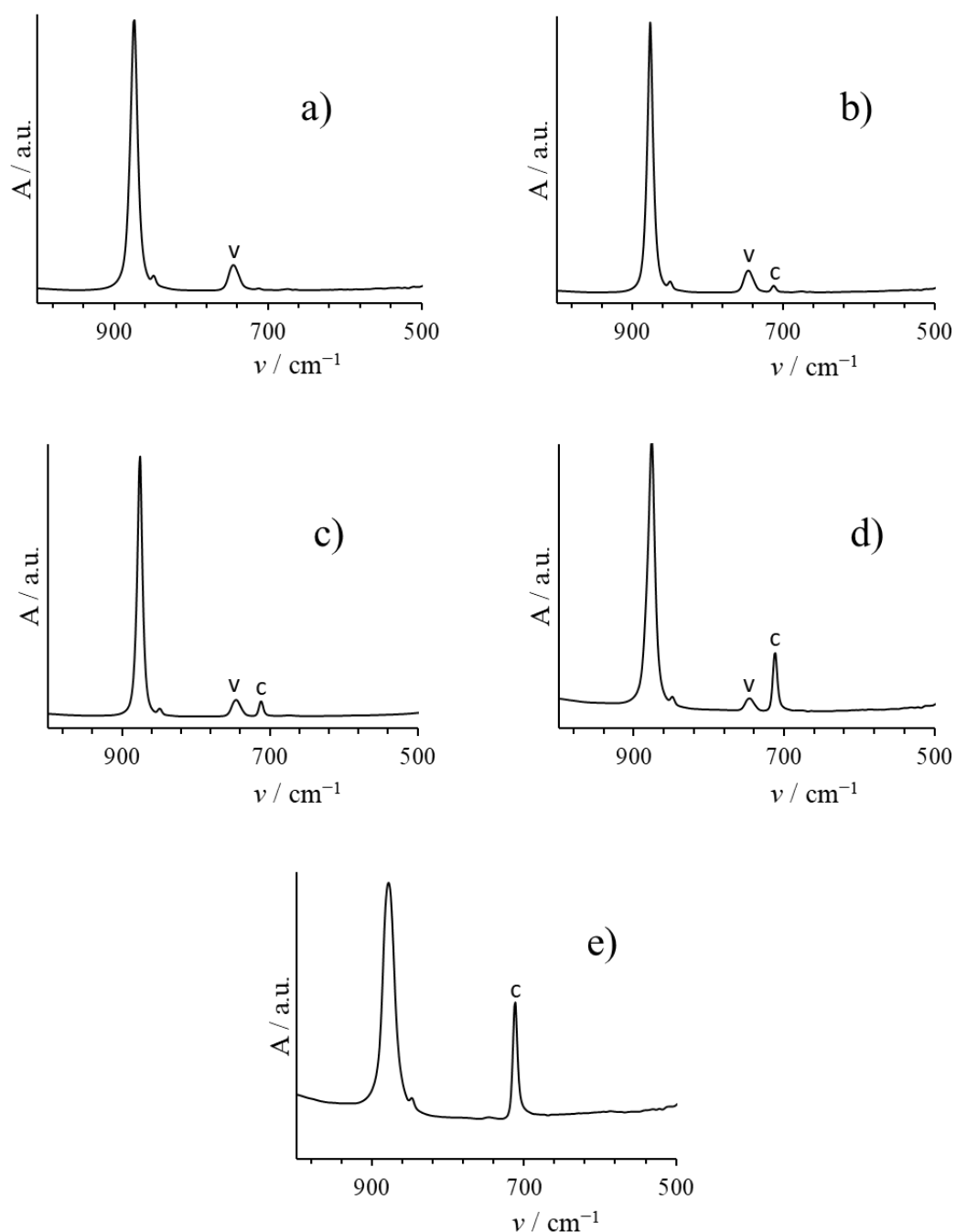
Slika D9. FTIR spektar uzorkaka prikupljenih iz sustava s ultrazvučnim miješanjem pri početnoj koncentraciji litija $c(\text{Li}^+) = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ tijekom transformacijskog procesa : a) 10 min; b) 24 h; c) 48 h; d) 72h i e) 96h. # c – označava kalcit, v – vaterit.



Slika D10. FTIR spektar uzorkaka prikupljenih iz sustava s ultrazvučnim miješanjem pri početnoj koncentraciji litija $c(\text{Li}^+) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ tijekom transformacijskog procesa : a) 10 min; b) 24 h; c) 48 h; d) 72h i e) 96h. # c – označava kalcit, v – vaterit.



Slika D11. FTIR spektar uzorkaka prikupljenih iz sustava s ultrazvučnim miješanjem pri početnoj koncentraciji litija $c(\text{Li}^+) = 0,7 \text{ mol dm}^{-3}$ tijekom transformacijskog procesa : a) 10 min; b) 24 h; c) 48 h; d) 72h i e) 96h. # c – označava kalcit, v – vaterit.



Slika D12. FTIR spektar uzorkaka prikupljenih iz sustava s ultrazvučnim miješanjem pri početnoj koncentraciji litija $c(\text{Li}^+) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ tijekom transformacijskog procesa : a) 10 min; b) 24 h; c) 48 h; d) 72h i e) 96h. # c – označava kalcit, v – vaterit.

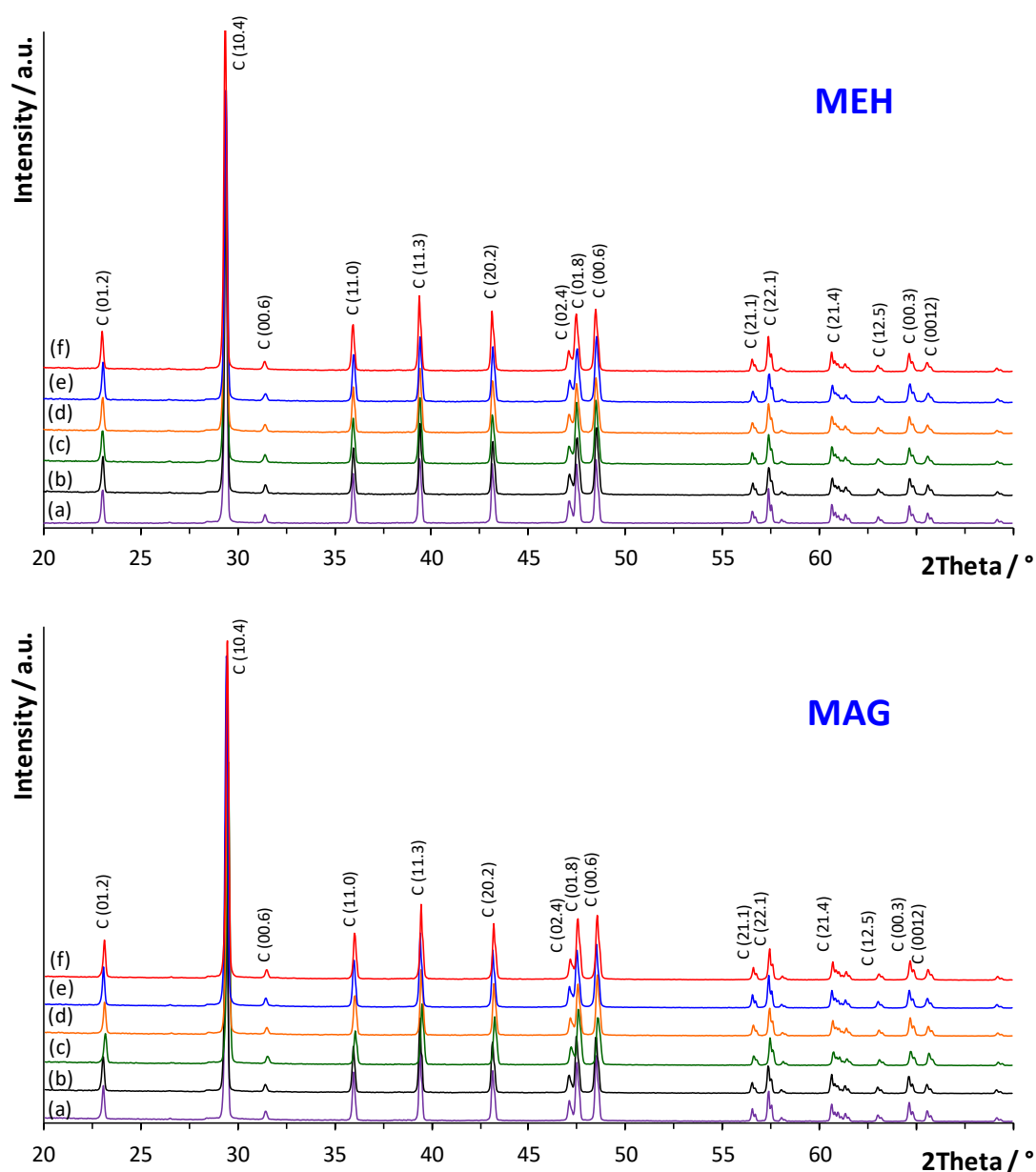
Tablica D5. Vibracije u IR spektru uzoraka prikupljenih iz sustava s tri različita miješanja.

<i>Valna duljina/ cm⁻¹</i>	<i>Odgovarajuća vibracija</i>
<i>Kalcit</i>	
1425	ν_3 , asimetrično C–O istezanje
876	ν_2 , CO ₃ deformacija izvan ravnine
713	ν_4 , O–C–O savijanje (deformacija u ravnini)
<i>Smjesa kalcita i vaterita</i>	
1485	ν_3 , asimetrično C–O istezanje
1423	ν_3 , asimetrično C–O istezanje
1088	ν_1 , asimetrično C–O istezanje
876	ν_2 , CO ₃ deformacija izvan ravnine
746	ν_4 , O–C–O savijanje (deformacija u ravnini)
713	ν_4 , O–C–O savijanje (deformacija u ravnini)

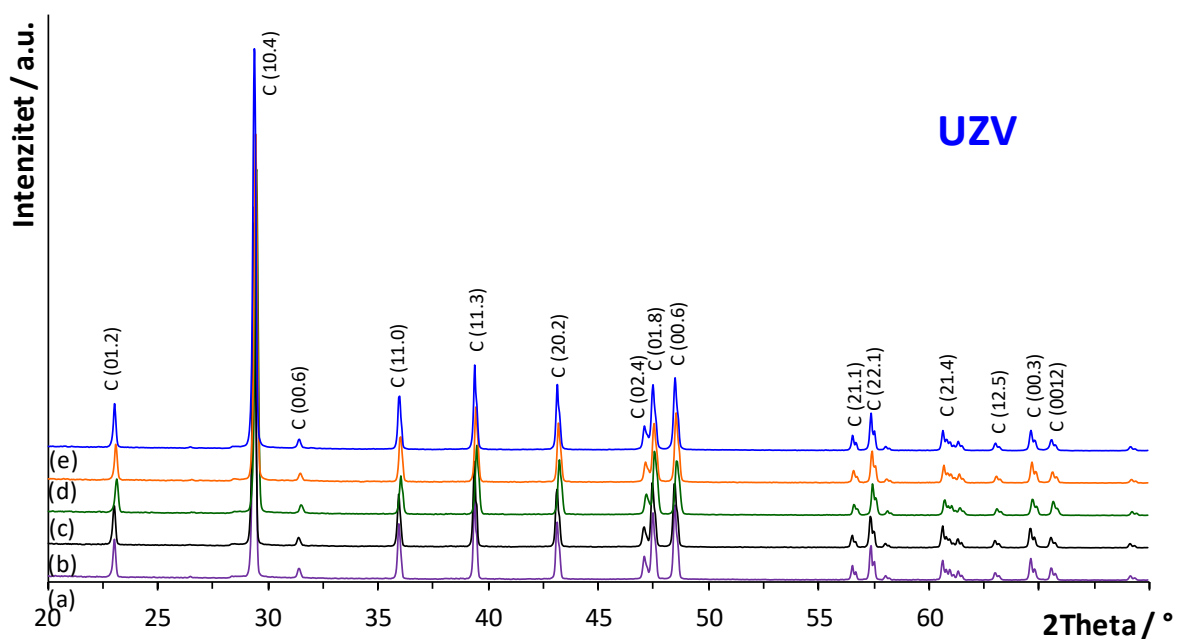
*Dodijela vibracija napravljena prema: F.A. Andersen, Lj. Brečević: Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate, *Acta Chim. Scand.* **45** (1991) 1018-1024.

Table D6. Polimorfni sastav uzoraka iz sustava sa sva tri miješanja. Mehančko i magnetsko miješanje provedeno je 1 sat, a ultrazvučno miješanje 10 minuta.

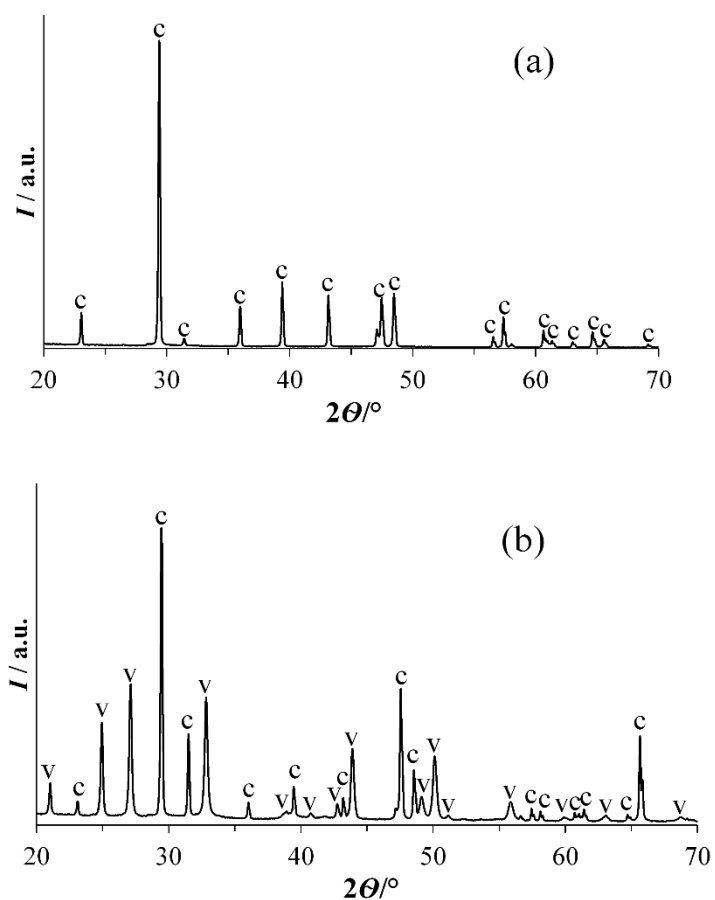
<i>c(Li) / mol dm⁻³</i>	<i>Miješanje</i>	<i>w(kalcit) / wt. %</i>
0,0	MAG	52,57 ± 3,25
	UZV	89,91 ± 10,96
	MEH	98,17 ± 2,56
0,1	MAG	3,73 ± 5,38
	UZV	62,51 ± 3,75
	MEH	98,96 ± 2,97
0,3	MAG	4,92 ± 4,37
	UZV	11,37 ± 2,37
	MEH	55,19 ± 3,10
0,5	MAG	2,35 ± 4,69
	UZV	4,8 ± 0,10
	MEH	54,21 ± 4,02
0,7	MAG	2,32 ± 3,26
	UZV	2,62 ± 0,19
	MEH	53,40 ± 0,25
1,0	MAG	1,64 ± 2,57
	UZV	2,45 ± 0,23
	MEH	20,11 ± 0,63



Slika D13. XRD difraktogram uzoraka pripremljenih mehaničkim (MEH) i magnetskim (MAG) miješanjem u sustavu $c_i(\text{CaCl}_2) = c_i(\text{NaHCO}_3) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, nakon 5 dana stajanja u matičnici, uz dodatak različitih početnih koncentracija litijevih iona: a) $c(\text{Li}^+) = 0,0 \text{ mol dm}^{-3}$, b) $c(\text{Li}^+) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, c) $c(\text{Li}^+) = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$, d) $c(\text{Li}^+) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, e) $c(\text{Li}^+) = 0,7 \text{ mol dm}^{-3}$ and f) $c(\text{Li}^+) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika D14. XRD difraktogram uzoraka pripremljenih ultrazvučnim (UZV) miješanjem u sustavu $c_i(\text{CaCl}_2) = c_i(\text{NaHCO}_3) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, nakon 5 dana stajanja u matičnici, uz dodatak različitih početnih koncentracija litijevih iona: a) $c(\text{Li}^+) = 0,0 \text{ mol dm}^{-3}$, b) $c(\text{Li}^+) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, c) $c(\text{Li}^+) = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$, d) $c(\text{Li}^+) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ i e) $c(\text{Li}^+) = 0,7 \text{ mol dm}^{-3}$.

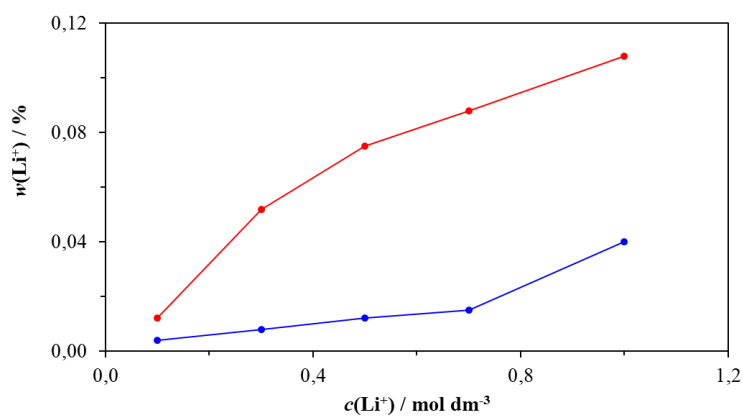


Slika D15. XRD difraktogram uzoraka pripremljenih ultrazvučnim (UZV) miješanjem u sustavu $c_i(\text{CaCl}_2) = c_i(\text{NaHCO}_3) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, nakon 5 dana stajanja u matičnici, uz dodatak različitih početnih koncentracija litijevih iona: a) $c(\text{Li}^+) = 0,0 \text{ mol dm}^{-3}$ čisti kalcit i b) $c(\text{Li}^+) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ smjesa kalcita i vaterita.

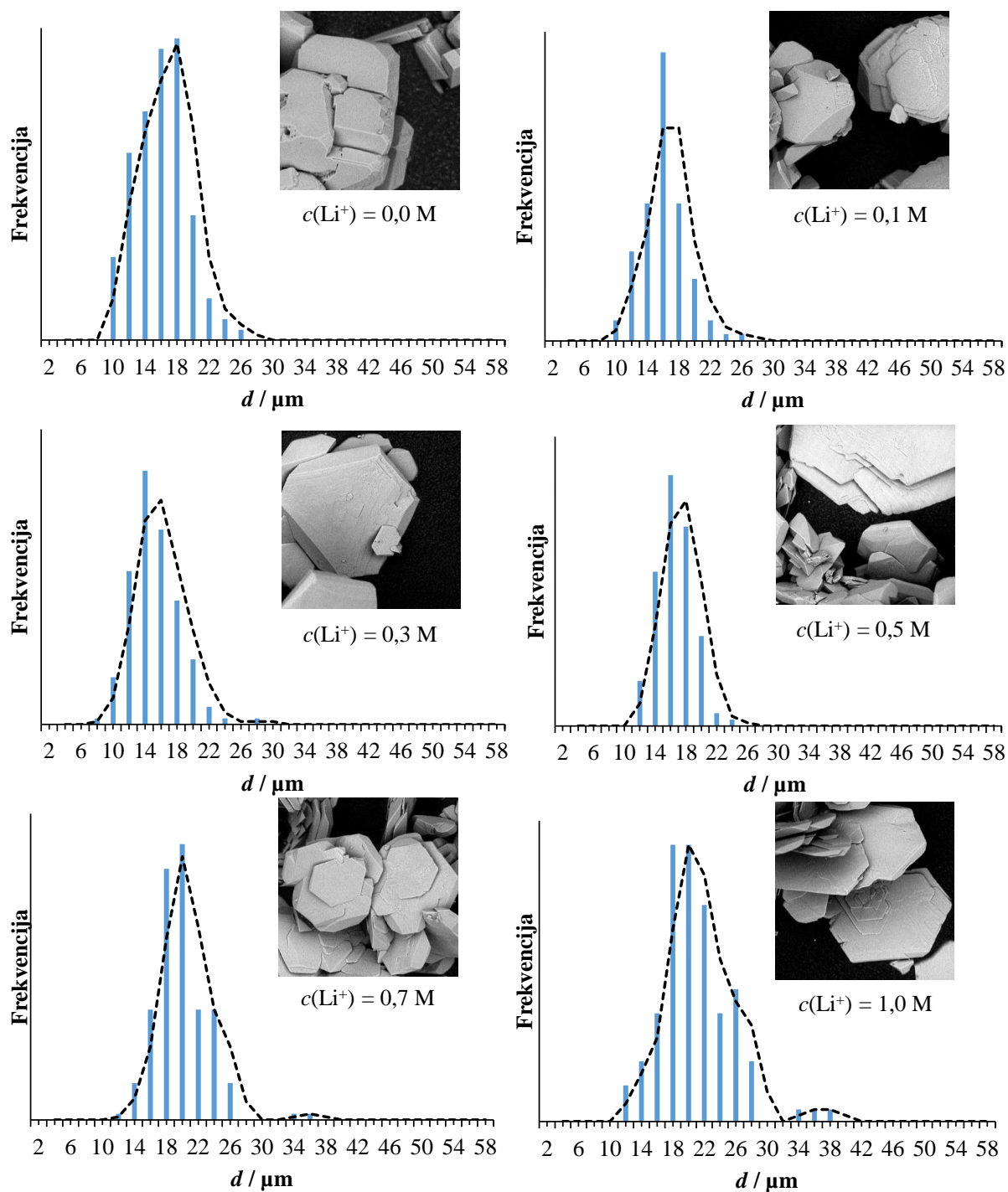
Tablica D7. Dodjela difrakcijskih maksimuma (XRD) za uzorke iz svih sustava miješanja i nakon 5 dana transformacije.

$2\theta / ^\circ$	(hkl)
<i>Kalcit</i>	
29.4	104
35.9	110
39.4	113
43.1	202
47.5	018
48.5	116
<i>Smjesa kalcita i vaterita</i>	
24.9	020
27.1	021
29.4	104
32.7	022
35.9	110
39.4	113
40.7	023
43.8	130
50.0	114
55.8	222

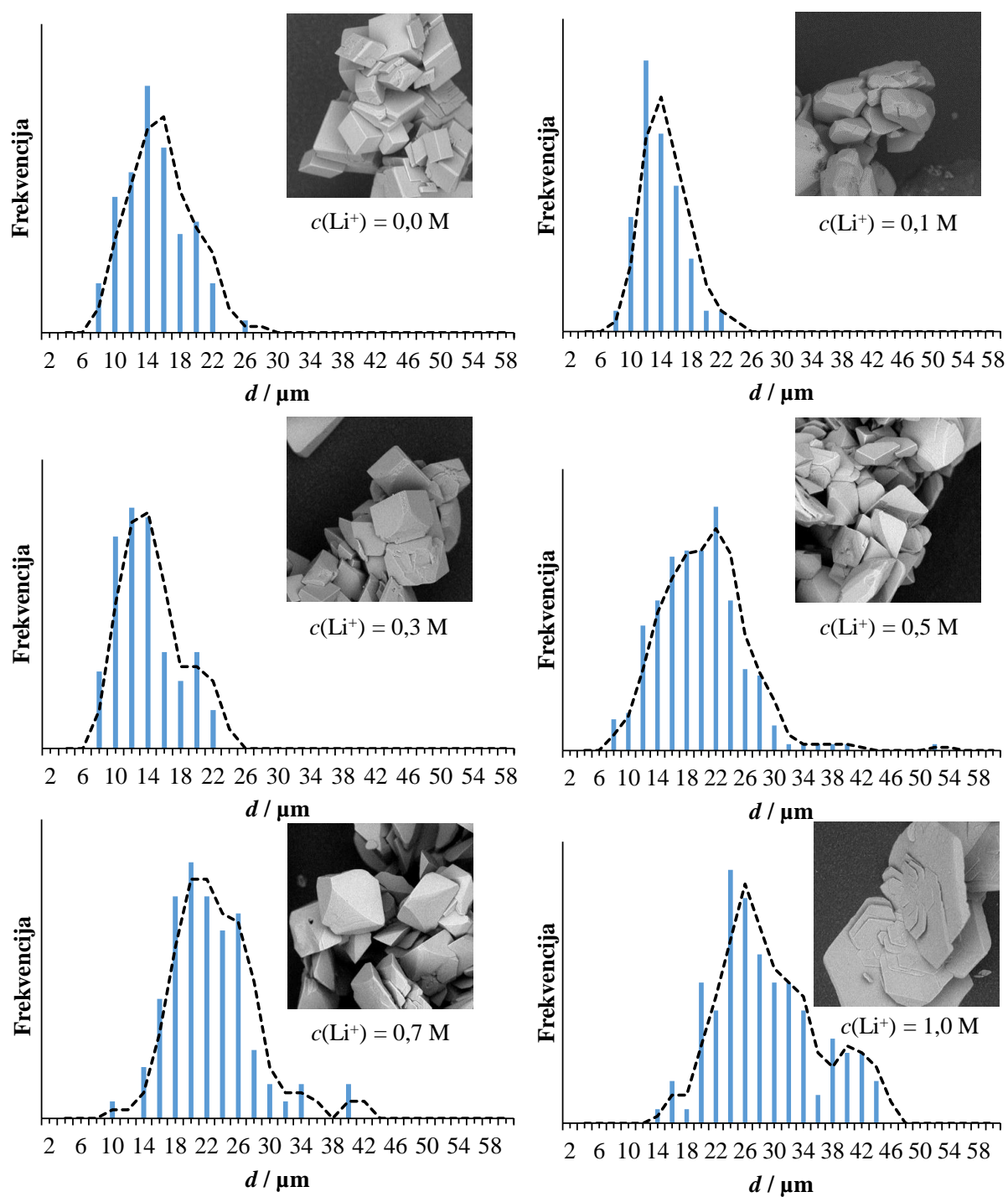
* difrakcijski maksimumi indeksirani prema JCPDS kartici br. 05-0586 (kalcit) i JCPDS kartici br: 33-0268 (vaterit)



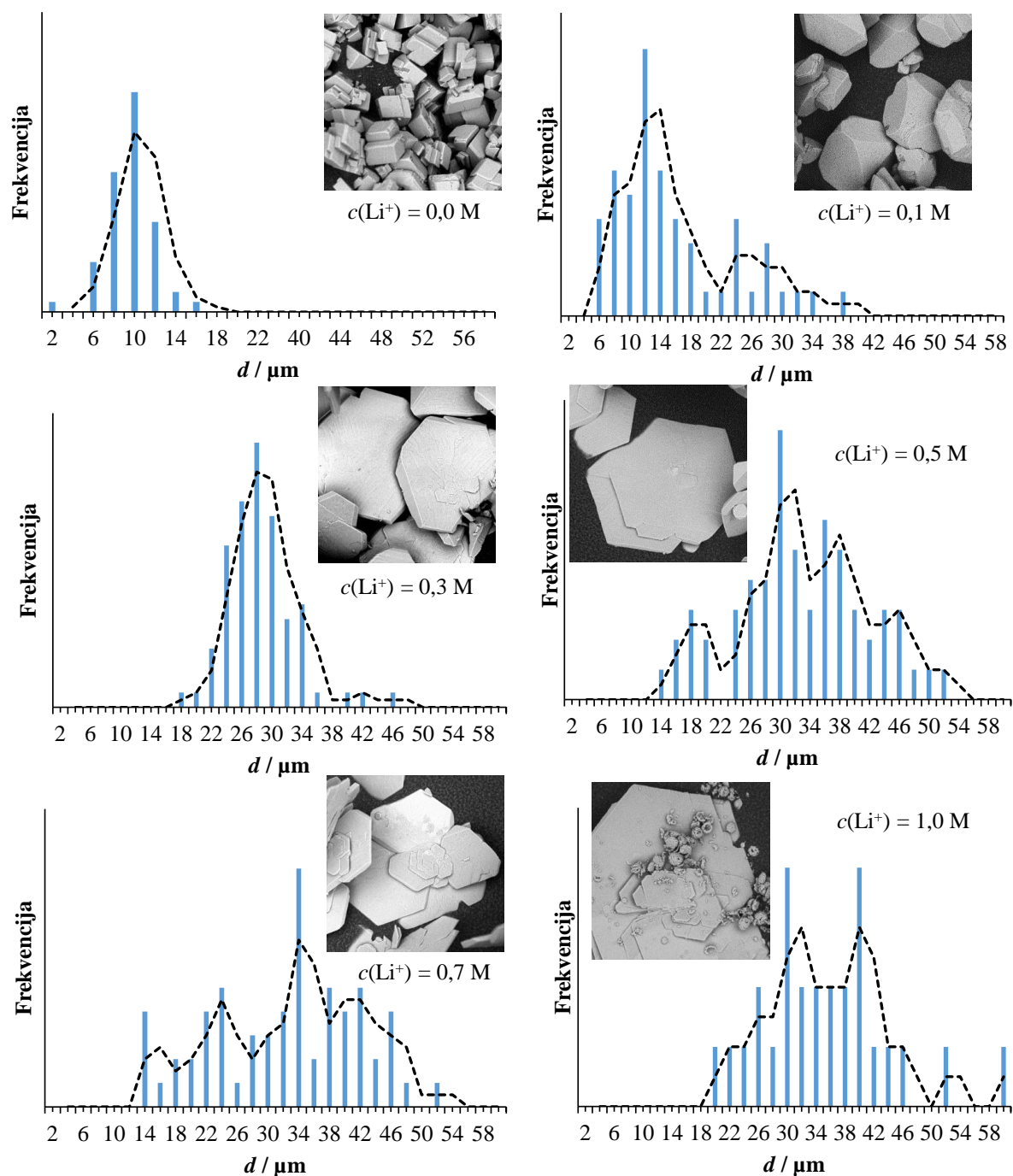
Slika D16. Maseni udio litija u uzorcima dobivenim ultrazvučnim miješanjem nakon 10 min (crvena linija) i nakon 5 dana stajanja u matičnici (plava linija) u ovisnosti o početnoj koncentraciji Li^+ u otopini.



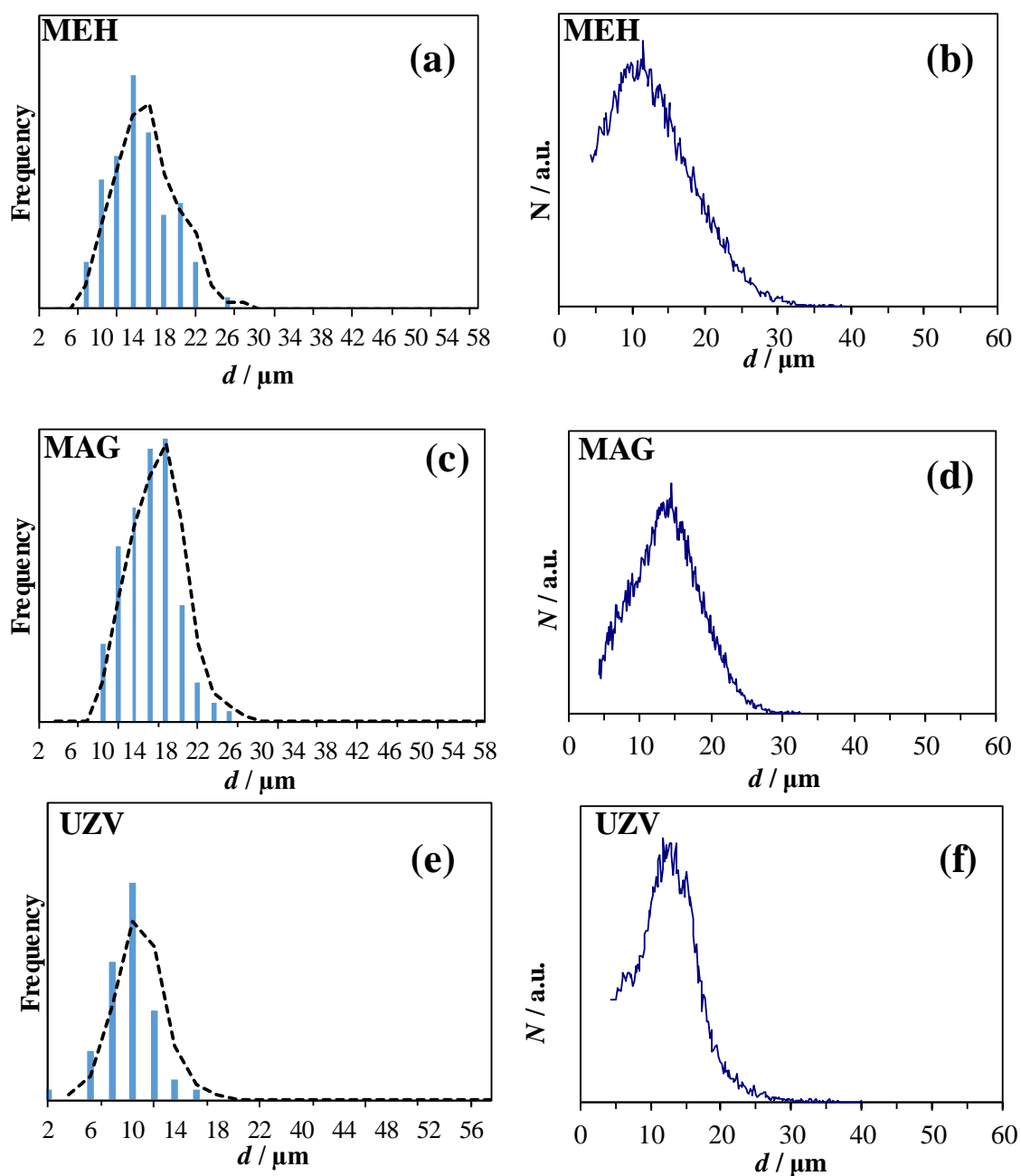
Slika D17. Raspodjela veličine čestica uzorka kalcijeva karbonata s različitom morfologijom dobivenih uz magnetsko miješanje i različite početne koncentracije litijevih iona (5 dan). M odgovara mol dm^{-3} .



Slika D18. Raspodjela veličine čestica uzorka kalcijeva karbonata s različitim morfoloijom dobivenih uz mehaničko miješanje i različite početne koncentracije litijevih iona (5 dan). M odgovara mol dm^{-3} .



Slika D19. Raspodjela veličine čestica uzorka kalcijeva karbonata s različitim morfoloijom dobivenih na ultrazvučnoj sondi uz različite početne koncentracije litijevih iona (5 dan). M odgovara mol dm^{-3} .



Slika D20. Raspodjela veličina čestica iz uzoraka kalcijevog karbonata pripremljenog uz sva tri miješanja i bez dodatka litija dobivenih ImageJ softverom na temelju SEM mikrografija: a), c), e) i Coulter Counter analize istih uzoraka: b), d), f). Podaci pokazuju da obje metode daju vrlo slične raspodjele veličina istih uzoraka. Načini miješanja su: MEH – mehaničko, MAG – magnetsko i UZV – ultrazvučno.

§ 9. ŽIVOTOPIS**Osobni podaci**

Ime i prezime	Nives Matijaković Mlinarić
Datum i mjesto rođenja	23.07.1991., Koprivnica, Hrvatska
Adresa	Bolnička cesta 34C, 10 090 Zagreb
E-mail	nivesmatijakovic@gmail.com

Obrazovanje

2017. – sada	Poslijediplomski studij, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
2010. – 2015.	Integrirani preddiplomski i diplomski studij biologije i kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu Naslov diplomskog rada: <i>Međumolekulske interakcije i dimenzionalnost kompleksnih spojeva kadmija(II) s amidnim derivatima piridina</i> , pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković
2006. – 2010.	Opća gimnazija, Koprivnica

Radno iskustvo

08.12.2016 - sada	Institut Ruđer Bošković, Zavod za kemiju materijala, Laboratorij za procese taloženja, asistent
08.12.2015. - 07.12.2016	Institut Ruđer Bošković, Zavod za fizičku kemiju, Grupa za računalne bioznanosti, suradnik na FP 7 ERC projektu „ <i>Biological Membranes in Action: A Unified Approach to Complexation, Scaffolding and Active Transport</i> “

Priznanja i nagrade

26. ožujak 2021.	Pečat izvrsnosti za Horizon 2020's Marie Skłodowska-Curie-IF-2020 projektni prijedlog „ <i>Antibacterial and antiviral properties of nano-coated surfaces</i> “
10. prosinac 2020.	Financiranje HAZU za provedbu projekta „ <i>Izrada modela taloženja sedre na Plitvičkim jezerima u uvjetima povećane koncentracije organske tvari i antropogenog zagađenja.</i> “
29. listopad 2020.	Micro alumni award Europskog instituta za inovacije i tehnologiju za provedbu projekta: „ <i>Can we clean the oceans and seas from microplastic by using calcium carbonate encapsulation?</i> “
28. listopad 2015.	Medalja Kemijskog odsjeka za izvrstan uspjeh na studiju

28. listopad 2015. Nagrada Kemijskog odsjeka za znanstveni rad studenta
18. listopad 2015. Rektorova nagrada 2014./2015. godine

Znanstveni radovi u časopisima, baza WoS

1. N. Matijaković Mlinarić, N. Penić, B. – M. Kukovec, M. Đaković, Chalcogen S··S Bonding in Supramolecular Assemblies of Cadmium(II) Coordination Polymers with Pyridine-Based Ligands, *Crystals* **11** (2021) 697 – 708.
2. N. Matijaković Mlinarić, J. Kontrec, B. Njegić Džakula, G. Falini, D. Kralj, Role of Hydrodynamics, Li⁺ Addition and Transformation Kinetics on the Formation of Plate-Like {001} Calcite Crystals, *Crystals* **11** (2021) 250 – 265.
3. M. Kotlar, N. Matijaković Mlinarić, V. Desnica, K. Marušić, Studying a 2 millennia old bronze kettle using easily accessible characterization techniques, *Heritage Science*, **9** (2021), 1-13.
4. T. Mihelj Josipović, M. Kovačević, S. Mateša, M. Kostešić, N. Matijaković, B. Radatović, D. M. Lyons, D. Kralj, M. Dutour Sikirić, The Influence of Different Classes of Amino Acids on Calcium Phosphates Seeded Growth, *Materials*, **13** (2020) 4798 – 4817.
5. M. Pisačić, I. Kodrin, N. Matijaković, N. Chatterjee, C. L. Oliver, B.-M. Kukovec, M. Đaković, Reversible Temperature-Stimulated Single-Crystal-to-Single-Crystal Conformational Polymorph Transformation in Cadmium(II) Coordination Trimer with a Water Vapor Sorption/Desorption Potential, *Crystal growth & design*, **20** (2020), 401 – 413.
6. V. Strasser, N. Matijaković, T. Mihelj Josipović, J. Kontrec, D. M. Lyons, D. Kralj, M. Dutour Sikirić, Factors affecting calcium phosphate mineralization within bulk alginate hydrogels, *Journal of Polymer Research*, **26** (2019) 262 – 273.
7. J. Katić, A. Šarić, I. Despotović, N. Matijaković, M. Petković, Ž. Petrović, Bioactive Coating on Titanium Dental Implants for Improved Anticorrosion Protection: A Combined Experimental and Theoretical Study, *Coatings*, **9** (2019) 612 – 626.
8. N. Matijaković, G. Magnabosco, F. Scarpino, S. Fermani, G. Falini, D. Kralj, Synthesis and Adsorbing Properties of Tabular (001) Calcite Crystals, *Crystals*, **9** (2018) 16-28.
9. K. Marušić, N. Matijaković, B. Mihaljević, Influence of Gamma Irradiation on a Fatty Acid Self-Assembling Coating of Copper, *Journal of The Electrochemical Society*, **165** (2018) 973 – 979.

Ostali znanstveni radovi

1. Ž. Petrović, J. Katić, A. Šarić, I. Despotović, N. Matijaković, M. Leskovic, D. Kralj, M. Petković, Influence of Biocompatible Coating on Titanium Surface Characteristics, *Innovations in Corrosion and Materials Science*, **10** (2020) 37 – 46.
2. S. Šafranko, D. Goman, F. Bolić, M. Sekulić, A. Stanković, N. Matijaković, I. Erceg, B. Marković, Mehanokemijska sinteza kalcijeva oksalata, *Kemija u industriji: časopis kemičara i tehnologa Hrvatske*, **67** (2018) 73 – 83.

Priopćenja znanstvenim skupovima

1. K. Marušić, N. Matijaković, D. Kralj, B. Mihaljević, Influence of the number of double bonds in fatty acids crosslinked on copper on its corrosion inhibition in atmospheric conditions, NUTECH-2020 International Conference on Development and Applications of Nuclear Technologies Conference Abstracts & Programme, 2020, Varšava: Instytut Chemii i Techniki Jadrowej, Poljska. (Poster)

2. N. Matijaković, D. Kralj, Djelovanje različitih prirodnih i antropogenih inhibitora na taloženje kalcijeva karbonata u umjetnoj krškoj vodi, 26. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera (26HSKIKI) s međunarodnim sudjelovanjem, 9. - 12. travanj 2019., Šibenik, Hrvatska. (Poster)
3. N. Matijaković, G. Magnabosco, F. Scarpino, S. Fermani, G. Falini, D. Kralj, Priprema i adsorpcijska svojstva pločastih {001} kristala kalcita, Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, 22. veljače 2019., Zagreb, Hrvatska. (Poster)
4. M. Đaković, N. Penić, N. Matijaković, Chalcogen bonding in supramolecular assemblies of coordination polymers of cadmium(II), IUPAC Workshop @ISXB-3, 9th to 10th June 2018, Greenville, SC, USA. (Poster)
5. K. Marušić; N. Matijaković, B. Mihaljević, Modification of self-assembled layer of elaidic acid on copper by gamma irradiation, 5. dan elektrokemije & 8th ise satellite student regional symposium on electrochemistry, 25th May 2018, Zagreb, Croatia. (Poster)
6. S. Šafranko; D. Goman; F. Bolić; M. Sekulić, A. Stanković, N. Matijaković; B. Marković,
7. New methods for biomaterial preparation: Mechanochemical synthesis of calcium oxalate monohydrate, 1st International Students` GREEN Conference, 17th to 18th May 2018, Osijek, Hrvatska. (Poster)
8. N. Matijaković, A. Puškarić, J. Bronić, D. Kralj, Mechanochemical synthesis of calcium carbonate polymorphs, Solid–State Science & Research, 28. – 30. lipnja 2017., Zagreb, Hrvatska. (Poster)
9. N. Matijaković, M. Reggi, G. Falini, D. Kralj, Synthesis of uniform plate-like {001} calcite crystal seed, 25. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera (25HSKIKI) s međunarodnim sudjelovanjem, 19. - 22. travanj 2017., Poreč, Hrvatska. (Poster)
10. N. Matijaković, N. Vučemilović Alagić, Z. Brkljača, M. Reggi, G. Falini, D. Kralj, Synthesis of calcite crystals with well developed {001} faces, Workshop innovative surfaces and materials, 28. - 31. kolovoza 2016., Primošten, Hrvatska. (Poster)
11. B. M. Kukovec, N. Penić, N. Matijaković, M. Đaković, The effect of weak interactions on the shape of cadmium(II) coordination polymers with pyridine-based hydrazines, Acta Crystallogr. A71, s434, The 29th European Crystallographic Meeting, 23.-28. kolovoza 2015., Rovinj, Hrvatska. (Poster)
12. Kodrin, B.-M. Kukovec, N. Matijaković, M. Đaković, Impact of the secondary amide substitution on polymerization in pyridine-based complexes of Cd(II), Erice International School of Crystallography, 48th Course, Engineering Crystallography: from Molecule to Crystal to Functional Form, 5.-14. lipnja 2015., Erice, Italija. (Poster)
13. N. Matijaković, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, M. Đaković, Hierarchy of intermolecular interactions in ternary complexes of cadmium(II), XXIV. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, 21.–24. travnja 2015., Zagreb. (Poster)
14. K. Marušić, N. Matijaković, B. Mihaljević, Crosslinking of self-assembled monolayers of fatty acids by ionising irradiation for corrosion protection of metals, 14th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, 25. -30. svibnja 2019, Siofok, Mađarska.
15. Nea Baus, Tamara Rinkovec, Nives Matijaković, Marijana Đaković, Istraživanja postojanosti supramolekulskih motiva u anorganskim sustavima, XI. Susret mladih kemijskih inženjera, 18.-19. veljače 2016., Zagreb, Hrvatska.
16. Nives Matijaković, Nikolina Penić, Polimerizacija halogenidnih i pseudohalogenidnih kompleksa kadmija(II) s izonijazidom i niazidom, 2. Simpozij studenata kemičara, 24. listopada 2015., Zagreb, Hrvatska.