Ispitivanje remedijacije živom onečišćenog okoliša primjenom prirodnog zeolita klinoptilolita

Jukić, Ivona

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:707222

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE REMEDIJACIJE ŽIVOM ONEČIŠĆENOG OKOLIŠA PRIMJENOM PRIRODNOG ZEOLITA KLINOPTILOLITA

ZAVRŠNI RAD

IVONA JUKIĆ
Matični broj: 1247

Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ISPITIVANJE REMEDIJACIJE ŽIVOM ONEČIŠĆENOG OKOLIŠA PRIMJENOM PRIRODNOG ZEOLITA KLINOPTILOLITA

ZAVRŠNI RAD

IVONA JUKIĆ
Matični broj: 1247

Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

INVESTIGATION OF REMEDIATION OF MERCURY CONTAMINATED ENVIRONMENT BY APPLICATION OF NATURAL ZEOLITE CLINOPTILOLITE

BACHELOR THESIS

IVONA JUKIĆ
Parent number: 1247

Split, October 2018

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Sveučilišni preddiplomski studij kemijske tehnologije: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehološkog fakulteta

Mentor: Doc. dr. sc. Ivona Nuić

ISPITIVANJE REMEDIJACIJE ŽIVOM ONEČIŠĆENOG OKOLIŠA PRIMJENOM PRIRODNOG ZEOLITA KLINOPTILOLITA

Ivona Jukić, matični broj: 1247

Sažetak: U ovom radu ispitana je mogućnost primjene prirodnog zeolita klinoptilolita veličine čestica 0,09 - 0,56 mm kao punila u propusnim reaktivnim barijerama za sanaciju živom onečišćenog okoliša. Eksperimenti su provedeni na uzorku onečišćenog tla veličine čestica 0,075 mm sa sadržajem žive od 1347 mg/kg, iz okolice rudnika Idrija u Sloveniji, drugog najvećeg nalazišta žive u svijetu. Ispiranje žive iz tla provedeno je u ultračistoj vodi početnih pHo vrijednosti od 4,11; 5,09 i 6,04 bez dodatka i uz dodatak prirodnog zeolita klinoptilolita, pri sobnoj temperaturi i uz miješanje pri brzini od ≈ 800 okr/min u trajanju od 24 h. Proces je praćen mjerenjem pH vrijednosti, električne provodnosti te koncentracije ukupno izlučene žive u definiranim vremenskim intervalima tijekom 24 h. Koncentracija ukupno izlučene žive u suspenzijama bez prisustva prirodnog zeolita bila je u rasponu od 12,8 do 42,2 µg/L, što je daleko iznad maksimalno dopuštene koncentracije od 1 µg/L žive u vodama za ljudsku potrošnju. Znatno manja koncentracija ukupne žive (od 1,9 do 20,3 µg/L) izlučila se uz prisustvo prirodnog zeolita za sve ispitane pHo vrijednosti, što ukazuje da je na zeolitu došlo do sorpcije ionskih specija žive i njihovog zadržavanja u strukturi zeolita. Udio uklanjanja α ukupno izlučene žive na prirodnom zeolitu pri danim uvjetima bio je od 33,0 do čak 90,5%, a najbolje uklanjanje postignuto je pri najnižoj početnoj pHo vrijednosti od 4,11. Prema dobivenim rezultatima prirodni zeolit bi se mogao primjeniti u sanaciji živom onečišćenog okoliša, ali je nužno provesti više stupnjeva uklanjanja kako bi se koncentracija ukupne žive smanjila do ispod maksimalno dopuštene vrijednosti u vodi za ljudsku potrošnju.

Ključne riječi: živom onečišćeni okoliš, sanacija, prirodni zeolit

Rad sadrži: 42 stranice, 15 slika, 9 tablica, 32 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivana Smoljko - član
3. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član, mentor

Datum obrane: 1. listopada 2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology in Split
Professional study of Chemical Technology: Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session No. 3

Supervisor: Ph. D. Ivona Nuić, Assistant professor

INVESTIGATION OF REMEDIATION OF MERCURY CONTAMINATED ENVIRONMENT BY APPLICATION OF NATURAL ZEOLITE CLINOPTILOLITE

Ivona Jukić, parent number: 1247

Abstract: This paper investigated the possibility of using the natural zeolite clinoptilolite of particle size 0.09 - 0.56 mm as filler in permeable reactive barriers for the remediation of mercury contaminated environment. The experiments were carried out on a sample of contaminated soil with a particle size of 0.075 mm and with mercury content of 1347 mg/kg, from the surrounding of Idrija mine in Slovenia, the second largest mercury mine in the world. Leaching of mercury from soil was carried out in ultrapure water of initial pH_o values of 4.11; 5.09 and 6.04 without and with addition of natural zeolite clinoptilolite, at room temperature, with stirring at ≈ 800 rpm for 24 h. The process was monitored by measuring the pH value, electrical conductivity, and concentration of total leached mercury at defined time intervals within 24 h. Concentration of the total leached mercury in suspensions without the presence of natural zeolite ranged from 12.8 to 42.2 μg/L, far above the maximum permissible concentration of mercury of 1 μg/L in waters for human consumption. A significantly lower concentration of total mercury (from 1.9 to 20.3 μg/L) was leached in the presence of natural zeolite for all examined pH_o values, indicating the zeolite sorption of ionic mercury species and their retention in the zeolite structure. The removal efficiency α of total leached mercury on natural zeolite at given experimental conditions was from 33.0 to 90.5%, and the best removal was achieved at the lowest initial pH_o value of 4.11. According to the obtained results, natural zeolite could be used in the remediation of mercury contaminated environment, but it is necessary to carry out several stages of removal to reduce the concentration of total mercury below the maximum permissible level in water for human consumption.

Keywords: mercury contaminated environment, remediation, natural zeolite

Thesis contains: 42 pages, 15 figures, 9 tables, 32 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Nediljka Vukojević Medvidović, Full professor - Chair person
2. Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant professor - Member
3. Ph. D. Ivona Nuić, Assistant professor - Member, supervisor

Defence date: October 1st 2018

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad izrađen je u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivone Nuić u razdoblju od veljače 2018. do listopada 2018. godine.

Rad je izveden u okviru bilateralnog znanstveno-istraživačkog hrvatsko-slovenskog projekta „Primjena prirodnog zeolita za remedijaciju živom onečišćenog tla“ (*eng*. Application of Natural Zeolite for Remediation of Mercury Contaminated Soil), koji je financiralo Ministarstvo znanosti i obrazovanja Republike Hrvatske u razdoblju od 2016. - 2018. godine.

Analiza koncentracije ukupne žive u tekućim uzorcima napravljena je u okviru *Erasmus + programa mobilnosti* za akademsku godinu 2017./2018. u Krakowu, Poljska, na Faculty of Energy and Fuels, Department of Coal Chemistry and Environmental Sciences, AGH University of Science and Technology, Akademia Górniczo-Hutnicza te ovom prilikom zahvaljujemo kolegi dr. sc. Mariuszu Macherzyńskom na pomoći, savjetima i suradnji.

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ivoni Nuić,
na velikom trudu uloženom pri osmišljavanju, izradi
i pisanju ovog Završnog rada.

Također se zahvaljujem članovima Povjerenstva na korisnim
savjetima i sugestijama pri pisanju rada.

Veliko hvala mojoj obitelji na financijskoj i moralnoj
podršci tijekom studiranja.

Ivona

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1) Ispitati izlučivanje (*eng.* Leaching) ukupne žive iz onečišćenog tla s područja rudnika Idrija u Sloveniji u ultračistoj vodi početnih pH vrijednosti u području od ≈ 4,00 do ≈ 6,00, uz omjer kruto/tekuće S/L=1/10, miješanjem suspenzije tla miješalom pri 800 okr/min u trajanju od 24 h.

2) Dodati živom onečišćenom tlu prirodni zeolit u omjeru S/L=1/100 te pri istim eksperimentalnim uvjetima provesti ispitivanje izlučivanja žive.

3) Tijekom eksperimenta mjeriti pH i električnu provodnost u suspenzijama tlo - ultračista voda te (tlo + prirodni zeolit) - ultračista voda i određivati koncentraciju ukupno izlučene žive u uzorcima uzorkovanim u odabranim vremenskim intervalima tijekom 24 h.

4) Na temelju dobivenih rezultata bez i uz dodatak prirodnog zeolita procijeniti učinkovitost prirodnog zeolita u uklanjanju ukupno izlučene žive te mogućnost njegove primjene u sanaciji živom onečišćenog okoliša.

SAŽETAK

U ovom radu ispitana je mogućnost primjene prirodnog zeolita klinoptilolita veličine čestica 0,09 - 0,56 mm kao punila u propusnim reaktivnim barijerama za sanaciju živom onečišćenog okoliša. Eksperimenti su provedeni na uzorku onečišćenog tla veličine čestica 0,075 mm sa sadržajem žive od 1347 mg/kg, iz okolice rudnika Idrija u Sloveniji, drugog najvećeg nalazišta žive u svijetu. Ispiranje žive iz tla provedeno je u ultračistoj vodi početnih pH_o vrijednosti od 4,11; 5,09 i 6,04 bez dodatka i uz dodatak prirodnog zeolita klinoptilolita, pri sobnoj temperaturi i uz miješanje pri brzini od ≈ 800 okr/min u trajanju od 24 h. Proces je praćen mjerenjem pH vrijednosti, električne provodnosti te koncentracije ukupno izlučene žive u definiranim vremenskim intervalima tijekom 24 h. Koncentracija ukupno izlučene žive u suspenzijama bez prisustva prirodnog zeolita bila je u rasponu od 12,8 do 42,2 µg/L, što je daleko iznad maksimalno dopuštene koncentracije od 1 µg/L žive u vodama za ljudsku potrošnju. Znatno manja koncentracija ukupne žive (od 1,9 do 20,3 µg/L) izlučila se uz prisustvo prirodnog zeolita za sve ispitane pH_o vrijednosti, što ukazuje da je na zeolitu došlo do sorpcije ionskih specija žive i njihovog zadržavanja u strukturi zeolita. Udio uklanjanja α ukupno izlučene žive na prirodnom zeolitu pri danim uvjetima bio je od 33,0 do čak 90,5%, a najbolje uklanjanje postignuto je pri najnižoj početnoj pH_o vrijednosti od 4,11. Prema dobivenim rezultatima prirodni zeolit bi se mogao primjeniti u sanaciji živom onečišćenog okoliša, ali je nužno provesti više stupnjeva uklanjanja kako bi se koncentracija ukupne žive smanjila do ispod maksimalno dopuštene vrijednosti u vodi za ljudsku potrošnju.

Ključne riječi: živom onečišćeni okoliš, sanacija/remedijacija, prirodni zeolit

SUMMARY

This paper investigated the possibility of using the natural zeolite clinoptilolite of particle size 0.09 - 0.56 mm as filler in permeable reactive barriers for the remediation of mercury contaminated environment. The experiments were carried out on a sample of contaminated soil with a particle size of 0.075 mm and with mercury content of 1347 mg/kg, from the surrounding of Idrija mine in Slovenia, the second largest mercury mine in the world. Leaching of mercury from soil was carried out in ultrapure water of initial pH_o values of 4.11; 5.09 and 6.04 without and with addition of natural zeolite clinoptilolite, at room temperature, with stirring at ≈ 800 rpm for 24 h. The process was monitored by measuring the pH value, electrical conductivity, and concentration of total leached mercury at defined time intervals within 24 h. Concentration of the total leached mercury in suspensions without the presence of natural zeolite ranged from 12.8 to 42.2 μg/L, far above the maximum permissible concentration of mercury of 1 μg/L in waters for human consumption. A significantly lower concentration of total mercury (from 1.9 to 20.3 μg/L) was leached in the presence of natural zeolite for all examined pH_o values, indicating the zeolite sorption of ionic mercury species and their retention in the zeolite structure. The removal efficiency α of total leached mercury on natural zeolite at given experimental conditions was from 33.0 to 90.5%, and the best removal was achieved at the lowest initial pH_o value of 4.11. According to the obtained results, natural zeolite could be used in the remediation of mercury contaminated environment, but it is necessary to carry out several stages of removal to reduce the concentration of total mercury below the maximum permissible level in water for human consumption.

Keywords: mercury contaminated environment, remediation, natural zeolite

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 3

1.1. ONEČIŠĆENJE TLA TEŠKIM METALIMA 4

1.1.1. Živa 5

1.2. PONAŠANJE METALA U TLU I UTJECAJ NA PODZEMNE VODE 6

1.2.1. Osjetljivost podzemnih voda na onečišćenje iz tla 9

1.3. METODE SANACIJE/REMEDIJACIJE ONEČIŠĆENOG TLA I PODZEMNIH VODA 10

1.3.1. Metoda »pumpanja i tretiranja« (*eng.* Pump and Treat, P&T) 12

1.3.2. Metoda solidifikacije/stabilizacije (*eng.* Solidification/Stabilization, S/S) - *In situ* 13

1.3.2.1. Primjenjivost metode S/S 14

1.3.3. Metoda propusnih reaktivnih barijera (*eng.* Permeable Reactive Barriers, PRB) 14

1.3.3.1. Primjenjivost metode PRB 16

1.4. PRIMJENA ZEOLITA KAO PUNILA U PRB 18

1.4.1. Primjena zeolita u uklanjanju teških metala iz otpadnih voda 20

2. EKSPERIMENTALNI DIO 21

2.1. UZORKOVANJE I PRIPREMA TLA ONEČIŠĆENOG ŽIVOM 22

2.2. PRIPREMA SREDSTVA ZA ISPIRANJE ŽIVE IZ ONEČIŠĆENOG TLA 22

2.3. ISPITIVANJE ISPIRANJA ŽIVE PRI RAZLIČITIM pH_o VRIJEDNOSTIMA ULTRAČISTE VODE 22

3. RASPRAVA 28

3.1. ANALIZA REZULTATA ISPIRANJA ŽIVE IZ ONEČIŠĆENOG TLA 29

3.1.1. Analiza rezultata ispiranja žive preko promjene pH vrijednosti i električne provodnosti 29

3.1.2. Analiza rezultata ispiranja žive preko koncentracije ukupno izlučene žive 31

4. ZAKLJUČAK 35

5. LITERATURA 38

UVOD

Razvojem ekonomije i društva te industrijskih aktivnosti sadržaj teških metala u tlu iz antropogenih izvora znatno je porastao. Jednom kada se tlo onečisti teškim metalima vrlo je teško sanirati ga i vratiti u prvobitno stanje. U prošlosti se onečišćenju tla nije davalo toliko važnosti kao onečišćenju zraka i voda i bilo ga je vrlo teško kontrolirati. Međutim, zbog visoke toksičnosti teških metala te njihova mogućeg ulaska u organizam apsorpcijom kroz kožu ili inhalacijom prašine te putem lanca ishrane, u razvijenim zemljama posljednjih je godina onečišćenje tla postalo ozbiljan problem čijem se rješavanju počelo posvećivati sve više pažnje.[1]

Povećana koncentracija teških metala u tlu potječe iz različitih izvora koji uključuju atmosfersku depoziciju, navodnjavanje vodom iz kanalizacije u sušnim područjima, odlaganje krutog otpada iz industrije, upotreba pesticida i gnojiva u poljoprivredi, rudarske aktivnosti itd. Najopasniji takav otpad je iz industrije i rudnika posebice ukoliko se nepropisno odloži jer se oborinskim vodama može infiltrirati u dublje slojeve tla do podzemnih voda.[1] Rudnik žive Idrija u Sloveniji bio je drugo najveće nalazište žive u svijetu do 1995. godine kada je prestala proizvodnja. Metode pečenja rude su davale mali prinos i dovodile do velikih gubitaka, a time i do onečišćenja živom okolnog tla i voda. Problem žive u okolišu još uvijek je prisutan. Naime, tlo u području Idrije, posebice na drevnim mjestima pečenja rude sadrži do čak 10 000 mg Hg/kg tla.[2] Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja[3], maksimalna dopuštena koncentracija žive u tlu iznosi 0,5 do 1,5 mg/kg, ovisno o vrsti tla. Budući da se radi o krškom području, živa se iz površinskih slojeva tla može oborinskim vodama infiltrirati u dublje slojeve te doći do podzemnih voda. Budući da se podzemne vode najčešće koriste za vodoopskrbu, živa prisutna u vodi predstavlja veliku opasnost za sve žive organizme. Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju[4] maksimalno dopuštena koncentracija žive i njenih spojeva u vodama koja je namjenjena za ljudsku potrošnju iznosi 1,00 µg/L kao i prema analognom zakonu Republike Slovenije[5] te prema Direktivi Vijeća Europske zajednice.[6] Razvijanjem svijesti o onečišćenom okolišu razvile su se brojne metode uklanjanja teških metala iz okoliša. Jedna od najperspektivnijih alternativnih tehnologija sanacije je obrada onečišćenih podzemnih voda primjenom propusnih reaktivnih barijera, gdje se kao punila koriste prirodni zeoliti čija je uloga zadržati štetne tvari ili ih pretvoriti u manje opasne tvari. Cilj ovog rada bio je procijeniti učinkovitost prirodnog zeolita u uklanjanju ukupno izlučene žive te mogućnost njegove primjene u sanaciji živom onečišćenog okoliša.

1. OPĆI DIO

1.1. ONEČIŠĆENJE TLA TEŠKIM METALIMA

Teški metali su svi metali s gustoćom već od 5 g/cm^3. Toksični su već pri niskim koncentracijama zbog čega se najčešće povezuju s onečišćenjem okoliša. U skupinu teških metala ubrajaju se kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu), živa (Hg), nikal (Ni), olovo (Pb), cink (Zn) itd.[7] U tlu su prisutni kao posljedica nakupljanja matičnog materijala iz litogenih izvora, a taj sadržaj se naziva geogeni sadržaj teških metala. Osim iz litogenih izvora, jedan dio od ukupno prisutne količine teških metala dolazi iz antropogenih izvora. U okoliš dospijevaju ispiranjem tla iz rudnika i poljoprivrede te kao rezultat urbanizacije i brojnih industrijskih procesa. Povećana količina teških metala u tlu, posebice u ruralnim sredinama potječe od poljoprivrednih aktivnosti. Značajan dio pesticida, fungicida i herbicida sadržavaju Cu, Zn, Fe, Mn pa i As, a pojedini teški metali kao Cd i Pb unose se u tlo kao nečistoće prisutne u mineralnim gnojivima.[8] Lokalna onečišćenja tla teškim metalima iz točkastih izvora, kao što su dimnjaci talionica ruda, ljevaonica teških metala i njihovih slitina, termoenergetska postrojenja, rafinerije nafte, kemijska industrija itd. mogu imati značajan utjecaj na tlo, vegetaciju, a ponekad i na zdravlje lokalnog stanovništva, što je česta pojava u zemljama u kojima ne postoji adekvatna kontrola industrijskih emisija i kakvoće tla.[8] Kada teški metali jedanput dospiju u okoliš u njemu se nakupljaju dugo vremena jer nisu biorazgradljivi. Posebnu opasnost predstavljaju za žive organizme jer se bioakumuliraju uzrokujući različite bolesti i poremećaje.[7] U tablici 1.1 prikazane su maksimalno dopuštene koncentracije teških metala u poljoprivrednom zemljištu na području Republike Hrvatske.

Tablica 1.1. Maksimalno dopuštene koncentracije teških metala u poljoprivrednom zemljištu[3]

Vrsta tla	**Granične vrijednosti, mg/kg suhe tvari**						
	Cd	**Cr**	**Cu**	**Hg**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
Pjeskovito tlo	0,0-0,5	0-40	0-60	0,0-0,5	0-30	0-50	0-60
Praškasto - ilovasto tlo	0,5-1,0	40-80	60-90	0,5-1,0	30-50	50-100	60-150
Glinasto tlo	1,0-2,0	80-120	90-120	1,0-1,5	50-75	100-150	150-200

Značajan izvor teških metala u tlu su rudarske aktivnosti. Rudnik Idrija u Sloveniji bio je drugo najveće nalazište žive na svijetu. Iako je proizvodnja u rudniku prestala 1995. godine i danas tlo na području rudnika Idrija na drevnim mjestima pečenja rude sadrži i do 10 000 mg Hg/kg. Razlog tome je što se u početku rada rudnika ruda pekla na hrpi, a kasnije u glinenim posudama u kojima se živina ruda miješala sa živim vapnom. Posude su se stavljale na utabana mjesta u zemlji, tj. na drva koja bi se palila. Nakon jednog dana pečenja i nekoliko dana hlađenja, posude su se razdvajale i živa se sakupljala s dna posuda. Ovakav način proizvodnje žive u rudniku Idrija rezultirao je ogromnom količinom otpada iz kojega se živa izlučivala u tlo, što je na kraju dovelo do njegova onečišćenja.[9] Živa dospjela u tlo može se oborinskim vodama infiltrirati u dublje slojeve tla i na taj način dospjeti u podzemne vode. Budući da se podzemne vode najčešće koriste za vodoopskrbu, živa prisutna u vodi predstavlja veliku opasnost za sve žive organizme.

1.1.1. Živa

Iako je živa vrlo malo zastupljena u Zemljinoj kori (< 0,1 ppm), nađena je koncentrirana u sulfidnim depozitima gdje je uglavnom prisutna u neškodljivom obliku kao ruda rumenica (*eng*. Cinnabar, HgS). Prirodnim se procesima u oceane i mora otpušta oko 500 tona žive godišnje, a procijenjeno je da se otprilike ista količina žive u okoliš emitira iz antropogenih izvora. Najveći antropogeni izvori žive su proizvodnja metala i cementa, papirna i kemijska industrija, izgaranje fosilnih goriva, ugljena i plina, spalionice otpada, prerada nafte, medicinski otpad te odlaganje baterija i fluorescentnih lampi. Topljiva živa se vrlo lako ugrađuje u vodene organizme i pronalazi svoj put u više članove hranidbenog lanca te u konačnici u ljudski organizam. Specifičnost trovanja živom je u tome što simptomi nisu odmah vidljivi. Metil-živa je posebno toksična jer lako prolazi kroz krvotok do mozga uzrokujući poremećaje koji se očituju kroz simptome utrnulosti, nespretnosti hoda te zamagljenosti vida.[10] Udisanje živinih para može izazvati trovanje koje se u početku očituje u blagom krvarenju zubnog mesa, suhoći usta i grla, a kasnije u slabosti pamćenja, glavoboljama, teškoćama pri disanju, bolovima u prsima, drhtavicom, smetnjama u probavi te teškim oštećenjima živčanog sustava.[11] Klinički testovi za utvrđivanje trovanja živom se temelje uglavnom na njihovoj koncentraciji u krvi. Najniža razina žive u krvi koju je moguće identificirati

je između 0,2 i 0,6 ppm, a ta razina se može doseći ukoliko je dnevni unos žive u organizam zdravog čovjeka između 0,3 i 1 mg.[11]

1.2. PONAŠANJE METALA U TLU I UTJECAJ NA VODE

Topljivost teških metala prisutnih u tlu određuje njihovu mobilnost, izlučivanje, biodostupnost i toksičnost, a najviše je pod utjecajem pH i sastava tla.[12] Tlo, kao čvrsta faza, sačinjeno je od mineralne frakcije i organske tvari. Za razliku od mineralnih tvari, organske tvari u tlu se puno brže i više transformiraju, a njihova ukupna količina u tlu se kreće od 0,5 do 10%. Organska tvar u tlu može se podijeliti na:

- **živu organsku tvar** - svi predstavnici flore i faune koji žive u tlu
- **mrtvu organsku tvar** - biljni i životinjski ostaci u tlu koji uslijed fizikalne, kemijske i mikrobiološke razgradnje stvaraju humus.

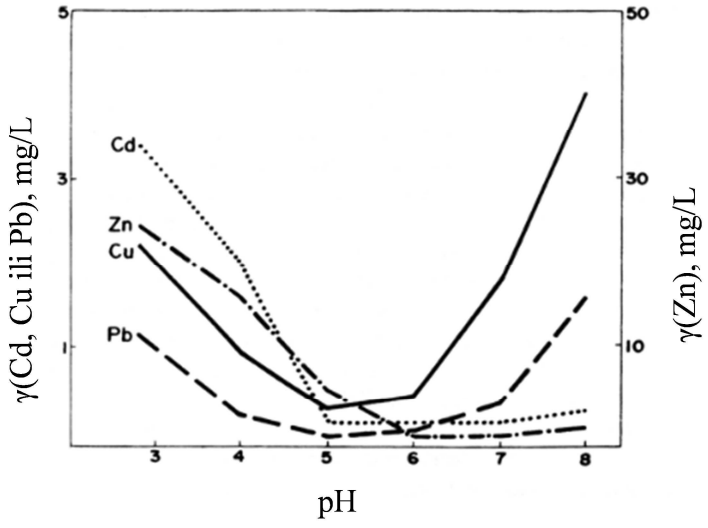
Humusne tvari su prirodne komponente tla koje nastaju kao produkti intezivnog raspadanja ostataka, resinteze i humifikacije. Dijele se na:

- ***nespecifične humusne tvari*** - čine 10 - 15% od ukupne količine humusnih tvari, a sastoje se od bjelančevina, aminokiselina, ugljikohidrata, polifenola, vitamina, smola, antibiotika itd.
- ***specifične humusne tvari*** - visokomolekularni kompleksni produkti humifikacije koloidnih dimenzija i tamnih boja nastali kondenzacijom i polimerizacijom koji čine 80 - 95% od ukupne količine humusnih tvari.

Specifične humusne tvari dalje se dijele na huminske kiseline, fulvinske kiseline i humine. Huminske i fulvinske kiseline nemaju definiranu kemijsku strukturu jer nisu pojedinačni spojevi nego mješavina različitih molekula sa sličnim kemijskim svojstvima.[13] Huminske kiseline i njihove soli teško su topljive u vodi te se ne ispiru iz tla. Zadržavaju se u gornjem dijelu profila tla te imaju povoljno djelovanje: sorbiraju i drže vodu, adsorbiraju ione i izmjenjuju ih, rezerve su biogenih elemenata u tlu, sadrže stimulatore rasta i antibiotike. Huminske kiseline su središnja grupa humusnih tvari koje

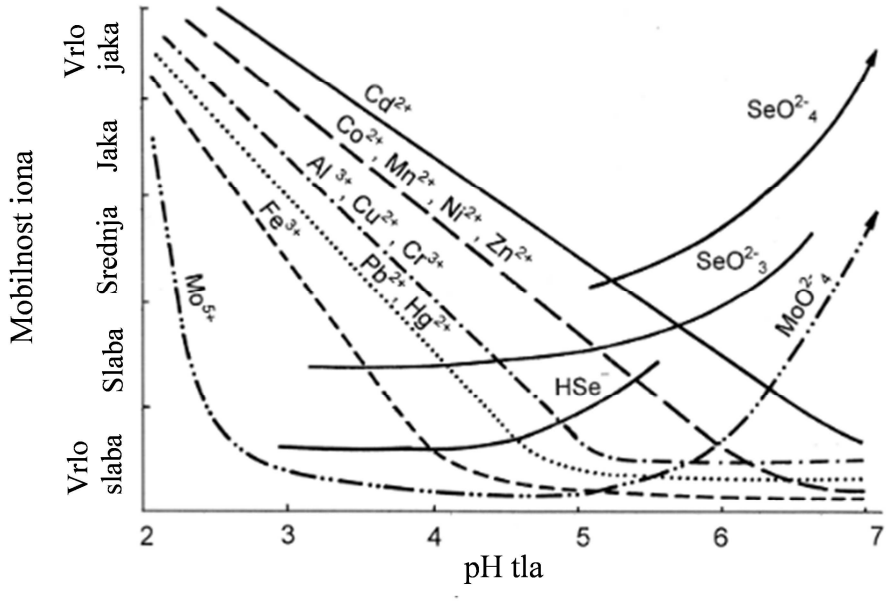
izravno utječu na sva važna svojstva i dinamiku plodnosti tla.[14] Za razliku od huminskih, fulvinske kiseline su topljive u vodi te imaju sposobnost reagirati s ionima metala, oksidima, hidroksidima i mineralima tvoreći metalo-organske komplekse različite kemijske i biološke stabilnosti. Nastali kompleksi metala mogu biti u vodi topljivi ili netopljivi ovisno o uvjetima u okolišu.[13] Humini su specifične huminske tvari koje se ne otapaju u tlu. Dosta su inertni za procese u tlu te su prilično inertne za procese koji se zbivaju u tlu. Sadržaj organskih tvari je vrlo često značajna varijabla u predviđanju topljivosti metala prisutnih u tlu. Čvrsta organska tvar (*eng*. Solid Organic Matter, SOM) ograničava slobodnu aktivnost metala, dok otopljena organska tvar (*eng*. Dissolved Organic Matter, DOM) potiče topljivost metala u onečišćenom tlu. To znači da povećana koncentracija otopljene organske tvari može povećati topljivost žive te njeno izlučivanje iz tla u površinske i/ili podzemne vode.[15] Iako poznavanje ukupne koncentracije metala u tlu ne daje dovoljno informacija o njegovoj mobilnosti, ipak ima veliku važnost prilikom uspoređivanja topljivosti metala u tlima sa sličnim pH i sadržajem organske tvari.[16] Poznavanjem koncentracije pojedinog oblika u kojem se metal nalazi preciznije bi se odredila njegova toksičnost i bioraspoloživost.[17]

Mobilnost metala u okolišu značajno ovisi o kemijskom obliku u kojem se metal nalazi kao i o mnogim procesima u tlu kao što su otapanje, sorpcija, stvaranje kompleksa, migracija, taloženje, difuzija (u minerale), vezanje s organskim tvarima, adsorpcija, desorpcija, ispravanje itd. Svi ovi procesi ovise o svojstvima tla od kojih su najvažniji pH tla i redoks potencijal (Eh), a topljivost metala se stoga često prikazuje u funkciji pH (slika 1.1).



Slika 1.1. Koncentracija teških metala u ravnotežnim otopinama tla podzol (pepeljuša, četinarsko tlo) u ovisnosti o pH.[18]

U uvjetima prirodnog tla, gdje je pH najčešće u rasponu od 5 do 7, a Eh od 400 do 200 mV koncentracija metala u vodenoj fazi tla je najmanja. Naime, u vodenoj fazi tla organski spojevi i voda su najzastupljeniji zbog čega su hidroliza i organsko kompleksiranje najčešće reakcije u otopinama tla. Ove reakcije su pH osjetljive i mogu se povezati s veličinom i nabojem kationa. Veći ionski potencijali obično ukazuju na veći stupanj hidratacije u otopini, čime se olakšava taloženje. Živa u tlu se najčešće snažno sorbira na organske tvari i/ili metalne okside koji je čine nepokretnom.[18] Također, metali se lako mogu istaložiti ili adsorbirati čak i pri malim promjenama ravnotežnih uvjeta, a u tlu se ravnotežna topljivost može razlikovati od mjesta do mjesta. Na slici 1.2 prikazana je mobilnost različitih iona prisutnih u mineralnom tlu u ovisnosti o pH tla.



Slika 1.2. Mobilnost iona metala u ovisnosti o pH tla.[18]

Ionske vrste u tlu su uglavnom najviše mobilne pri nižim pH vrijednostima i pri niskoj vrijednosti redoks potencijala. Povećanjem pH vrijednosti tla smanjuje se topljivost metala te je njihova koncentracija manja u otopinama neutralnog i alkalnog tla nego u otopini blago kiselog tla.[12] Primjerice, pri niskim pH vrijednostima povećana je pokretljivost Al, ali i većine mikroelemenata (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni itd.) i toksičih metala (Cd, Cr, Pb, Hg), dok se smanjuje raspoloživost fosfora i molibdena. Porast pH iznad 7 izaziva višak Ca i Mg, a manjak K i smanjenu rapoloživost pojedinih hranjivih elemenata (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, B) te manju topljivost štetnih teških metala.[19]

Poznato je da i druga svojstva tla kao kationski kapacitet izmjene, sadržaj karbonata, Fe i Mn oksida, minerala i fine granulometrijske frakcije značajno utječu na ponašanje metala u tlu. Neprestano povećanje vodikovih iona u površinskim slojevima tla uslijed acidifikacije zbog povećane emisije u atmosferu SO_x i NO_x spojeva dovodi do poremaćaja ravnoteže svih hranjivih tvari, a dalje i do uništavanja prirodnog puferskog kapaciteta tla. Uslijed nastalih promjena dolazi do povećane mobilnosti svih kationa pa tako i teških metala prisutnih u tlu čime postaju biodostupni te se mogu iz tla izlučiti u vodne sustave. Afinitet iona metala prema sorpciji na huminskim kiselinama iz tla pri pH = 3,7 ima sljedeći redoslijed: Hg > Fe > Pb > Cr > Cu > Zn > Cd > Mn > Co, dok je za stvaranje u vodi netopljivih kompleksa s fulvinskim kiselinama koji se mogu akumulirati u tlu i sedimentu sljedeći: Fe = Cr = Al > Pb = Cu >Hg > Zn = Ni = Co = Cd = Mn, pri pH = 6,0. To dakako ovisi o valenciji iona i hidratiziranom ionskom radijusu. Sorpcijski kapacitet huminskih kiselina raste porastom kiselosti.[13]

1.2.1. Osjetljivost podzemnih voda na onečišćenje iz tla

Onečišćujuće tvari prisutne u tlu mogu ugroziti površinske i podzemne vode koje su izvori pitke vode. Da bi se osigurala efikasna zaštita podzemnih voda, važno je prilikom izrade urbanističkih planova uzeti u obzir onečišćivače i aktivnosti koje mogu biti potencijalni rizik za podzemne vode kao što su: odlagališta otpada, postrojenja za preradu otpadnih voda, kanalizacija, industrijske i komercijalne zone, skladišta nafte, naftnih derivata i opasnih tvari, te mnoga druga žarišta onečišćenja. Ovakva postrojenja treba graditi na lokacijama na kojima se može izbjeći onečišćenje podzemnih voda.

Za zaštitu podzemnih voda koriste se *karte ranjivosti* koje imaju posebnu vrijednost pri donošenju odluka prilikom prostornog planiranja. Karte ranjivosti se intezivno koriste posljednjih 30-ak godina. Ove karte, u kombinaciji s kartama potencijalnih zagađujućih tvari podzemnih voda, pomažu pri identifikaciji mogućih rizika. Identifikacija i procjena rizika je potrebna za poduzimanje mjera protiv zagađenja postrojenja za vodoopskrbu. Određivanje rizika također ima veliku ulogu u zaštiti podzemnih voda.[20] Izrada karata ranjivosti podzemnih voda pomaže urbanistima u razvijanju svijesti o zaštiti podzemnih voda. Ocjenjivanje ranjivosti podzemnih voda na onečišćenje varira prostorno i po složenosti od jednostavnih, kvalitativnih te relativno jeftinih pristupa do rigoroznih, kvantitativnih i skupih procjenjivanja.[20]

1.3. METODE SANACIJE/REMEDIJACIJE ONEČIŠĆENOG TLA I PODZEMNIH VODA

Metode sanacije/remedijacije koje imaju za cilj pročišćavanje podzemnih voda i geološkog sloja, mogu se izvoditi na samom mjestu onečišćenja te su u praksi poznate kao *in situ* metode. S druge strane, crpljenje podzemnih voda ili ekskavacija (iskopavanje) geološkog sloja i njegovo prenošenje na bliža ili udaljenija mjesta od samog žarišta onečišćenja, gdje se vrši sanacija, podrazumijeva primjenu *ex situ* metoda. U praksi se češće primjenjuju *in situ* metode (tablica 1.2), jer su jednostavnije za izvođenje i znatno jeftinije.[20]

Tablica 1.2. Osnovne *in situ* metode sanacije/remedijacije podzemnih voda i geološkog sloja[20]

Metoda	**Vrsta obrade**				**Medij**		**Tehnološka funkcija**
Naziv metode	Fizikalno-kemijska	Biološka	Termička	Ostalo	Podzemna voda	Geološki sloj	Sudbina onečišćujućih tvari
Pumpanje i tretiranje (P&T)	+			+	+		Ekstrakcija
Ekstrakcija plinskih isparavanja iz zemlje	+					+	Ekstrakcija
Zračno raspršivanje i bioraspršivanje	+	+			+ +	+ +	Ekstrakcija Ekstrakcija
Zračno skidanje isparljivih onečišćujućih tvari u bunaru	+				+		Ekstrakcija
Bioventilacija		+				+	Degradacija
Termalno pospješivanje ekstrakcije plinskih isparavanja iz zemlje			+			+	Ekstrakcija
Ispiranje zemljišta	+					+	Ekstrakcija
Ispiranje/skidanje vrelom vodom ili parom	+		+		+		Ekstrakcija
Regeneracija slobodne – tekuće faze organskih onečišćujućih tvari iz podzemlja	+				+		Ekstrakcija

Nastavak tablice 1.2

Ekstrakcija dvije faze onečišćujuće tvari	+				+		Ekstrakcija
Pneumatsko i hidraulično pospješivanje ispucalosti	+					+	Ekstrakcija
Usmjereno bušenje - horizontalni bunari	+				+	+	Ekstrakcija
Propusne reaktivne barijere	+	+			+		Destrukcija
Fizički zidovi ili barijere (od žitkog mulja, složenih ploča i inovativne barijere)	+				+		Imobilizacija
Solidifikacija/ stabilizacija	+					+	Imobilizacija
Opća metoda bioremedijacije		+			+	+	Degradacija
Kemijska oksidacija	+				+		Degradacija
Primjena kometaboličkih procesa		+			+		Degradacija
Pospješivanje bioremedijacije dodavanjem nitrata		+			+		Degradacija
Pospješivanje bioremedijacije dodavanjem kisika sa zračnim raspršivanjem		+			+		Degradacija
Pospješivanje bioremedijacije dodavanjem vodikovog peroksida		+			+		Degradacija
Prirodno smanjenje zagađenja u hidrogeološkom sloju	+	+		+	+	+	Degradacija
Iskopavanje i odlaganje				+		+	Ekstrakcija / imobilizacija

Među velikim brojem postojećih „in situ“ metoda sanacije (tablica 1.2) najčešće primjenjivane metode su:

- Metoda pumpanja i tretiranja
- Metoda propusnih reaktivnih barijera
- Metoda solidifikacije/stabilizacije.

1.3.1. Metoda »pumpanja i tretiranja« (*eng.* Pump and Treat, P&T)

Metoda pumpanja i tretiranja nije u potpunosti *in situ* metoda jer se onečišćena podzemna voda pumpa i kasnije obično tretira na površini terena.[8] Međutim, zbog izravnog odstranjivanja onečišćujućih tvari na mjestu onečišćenja, ipak je uvrštena u *in situ* metode. Najčešće je primjenjivana tehnologija sanacije/remedijacije za pročišćavanje podzemnih voda u svijetu. Ova metoda podrazumijeva crpljenje onečišćenih podzemnih voda do površine terena, gdje se one dalje tretiraju, tj. pročišćavaju do željenog stupnja. Termin »P&T« u širem smislu uključuje bilo koji sustav crpljenja podzemnih voda ili injektiranja u podzemne vode, koji predstavlja dio strategije sanacije/remedijacije. Na ovaj način konvencionalna metoda se stalno poboljšava i usavršava uvođenjem inovacija, od kemijskog i biološkog unaprijeđenja pa do hidrauličkih fraktura. Poslije dva i pol desetljeća intezivne primjene u svijetu, sustav »P&T« i dalje ostaje temeljni sustav i za obnovu (regeneraciju) podzemnih voda te za sprječavanje širenja onečišćujućih tvari u podzemnoj vodi.[20] Kada se ekstrakcijskim bunarima onečišćena podzemna voda dopremi na površinu terena, obrada je relativno jednostavna, uz uvjet da se izabere i primjeni odgovarajući postupak za dati tip podzemne vode. U tablici 1.3 prikazane su najčešće tehnologije obrade podzemne vode onečišćene pojedinim organskim i anorganskim onečišćujućim tvarima.

Iskustva stečena dugogodišnjom obradom industrijskih otpadnih voda su, posebice na zapadu, uveliko iskorištena za razvijanje i primjenu u obradi onečišćenih podzemnih voda. Najčešće primjenjivane metode su fizikalno-kemijske metode obrade, posebno ili u kombinaciji, kao:[20]

- Zračno odstranjivanje (*eng*. Air stripping)
- Adsorpcija na aktivnom ugljenu
- Ionska izmjena
- Reverzna osmoza
- Kemijsko taloženje
- Kemijska oksidacija
- Koagulacija/flokulacija
- Filtracija
- UV oksidacija.

Tablica 1.3. Tehnologije obrade onečišćenih podzemnih voda *(US. EPA, 1991)*[20]

Tehnologija obrade / Onečišćujuće tvari	Neutralizacija	Taloženje	Taloženje/koagulacija	UV/Ozon	Kemijska oksidacija	Aktivni ugljen	Evaporacija	Gravitacijska separacija	Flotacija	Membranska separacija	Redukcija	Destilacija	Zračno skidanje	Skidanje parom	Ionska izmjena	Filtracija	Biološka	Elektrokemijska
Teški metali	x	√	√	x	x	o	x	x	x	o	√	√	x	√	√	√	x	√
Krom (VI^+)	x	√	x	x	x	√	x	x	x	o	√	x	x	o	√	x	x	√
Arsen	x	o	√	o	o	x	x	x	x	o	x	o	x	√	√	√	x	x
Živa	x	√	√	x	x	√	x	x	x	√	x	o	x	o	√	√	x	x
Cijanidi	x	x	x	√	√	x	x	x	x	x	√	x	x	√	√	x	o	o
Isparljive organske tvari	x	x	x	o	√	x	√	√	√	√	x	x	x	o	o	x	o	x
Ketoni (acetoni i sl.)	x	x	x	o	√	x	√	√	√	x	x	x	x	x	x	x	√	x
Raspršene organske tvari	x	o	o	√	√	x	√	x	√	√	o	o	o	√	√	x	√	x
Pesticidi	x	o	o	√	√	x	√	x	o	√	o	o	o	√	√	√	o	x
Poliklorirani bifenili	x	√	√	√	√	x	√	x	x	√	√	√	√	√	√	√	o	x
Dioksini	x	√	√	√	o	x	√	x	x	√	√	√	√	√	√	√	o	x
Ulja i masti	x	√	√	x	x	x	√	x	x	x	√	√	√	√	√	o	o	x
Legenda: √– primjenjiva, o – potencijalno primjenjiva, x – nije primjenjiva																		

1.3.2. Metoda solidifikacije/stabilizacije (*eng.* Solidification/Stabilization, S/S) - *In situ*

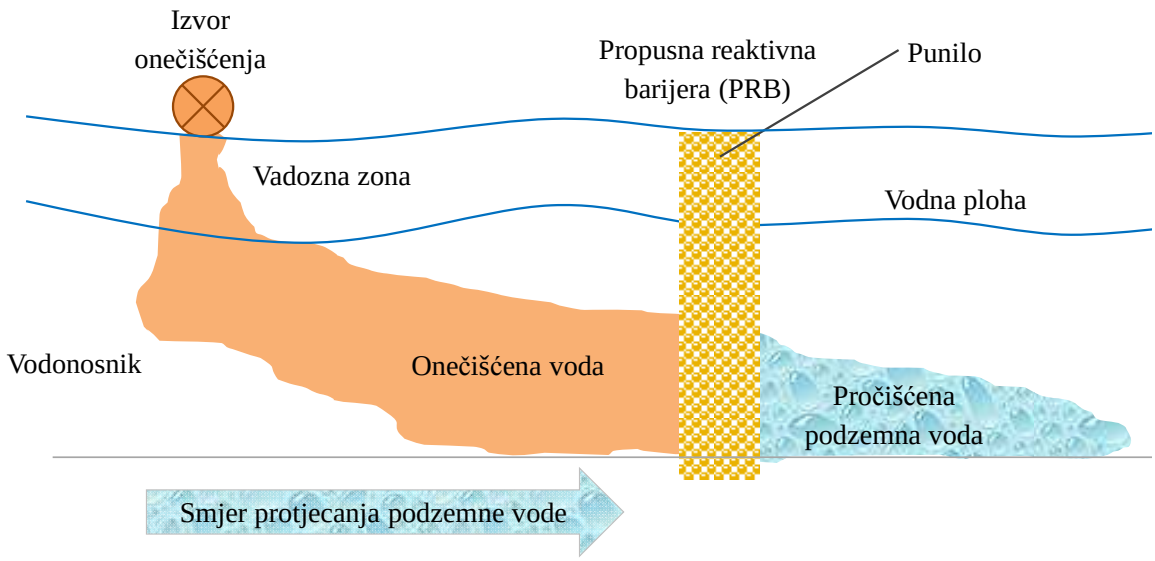
Solidifikacija/stabilizacija je metoda koja, fizikalno ili kemijski smanjuje pokretljivost štetnih i onečišćujućih tvari u okolišu. Za razliku od drugih metoda pročišćavanja, ova metoda teži tome da zarobi ili imobilizira onečišćujuće tvari u mediju u kojem se one već nalaze (tlo, pijesak, građevinski materijal) umjesto da ih uklanja kroz fizikalnu ili kemijsku obradu. Tehnika S/S može se koristiti samostalno ili u kombinaciji s drugim metodama odlaganja.[20]

1.3.2.1. Primjenjivost metode S/S

Ciljna grupa onečišćenja za S/S metodu su anorganske onečišćujuće tvari, uključujući i radionuklide. Tehnologija ima ograničenu uporabu za raspršene organske tvari i pesticide, a nije efikasna za isparljive organske tvari. S/S tehnologije su dobro istražene te mogu biti primjenjene za više vrsta otpada. Reagensi i aditivi koji se koriste za ovu metodu su široko dostupni i relativno jeftini industrijski proizvodi. Procesi S/S *in situ* pokazali su sposobnost smanjenja pokretljivosti onečišćujućih tvari za više od 95%.[20]

1.3.3. Metoda propusnih reaktivnih barijera (*eng*. Permeable Reactive Barriers, PRB)

Jedna od najperspektivnijih alternativnih tehnologija sanacije/remedijacije onečišćenih podzemnih voda je primjenom propusnih reaktivnih barijera. Propusna reaktivna barijera (slika 1.3) se obično gradi kopanjem dugačkog uskog kanala preko pravca kretanja onečišćene podzemne vode. Mora biti napravljena od hidraulički propuštajućeg materijala koji će „reagirati“ s onečišćenom podzemnom vodom.



Slika 1.3. Shematski prikaz propusne reaktivne barijere.[21]

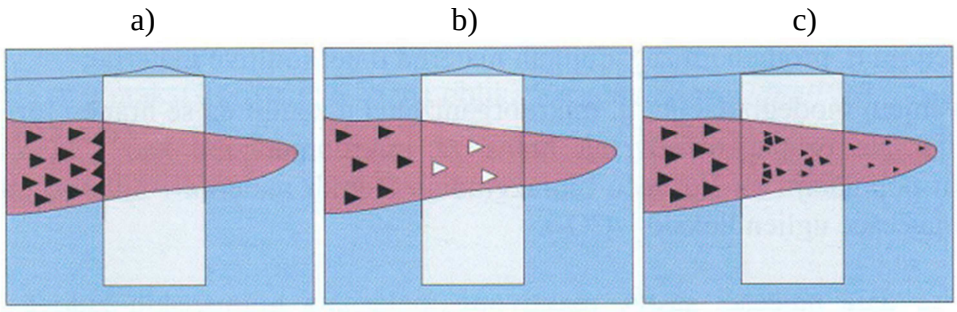
Kako bi se odredile dimenzije PRB kojima bi se postigao željeni stupanj obrade, potrebno je znati vrijeme zadržavanja i brzinu podzemne vode kroz barijeru. Na nekim se mjestima postavlja nepropusni zid - barijera kao dio lijevka koji usmjerava onečišćene podzemne vode do propusnog dijela zida, koji se obično s površine ne može vidjeti jer je prekriven zemljom. Materijal kojim se puni propusna reaktivna barijera ovisi o tipu onečišćujućih tvari u podzemnoj vodi. Pročišćavanje se odvija kroz nekoliko kemijskih i/ili bioloških procesa (slika 1.4) kao što su:[20]

- Sorpcija, tj. vezanje (slika 1.4 a) onečišćujućih tvari na površini zrna materijala (npr. ugljena ili zeolita)

- Taloženje (slika 1.4 b) onečišćujućih tvari otopljenih u podzemnoj vodi - onečišćujuća tvar je kao talog zarobljena u zidu (npr. vapno može istaložiti cink ili olovo istaloženo u podzemnoj vodi)

- Degradacija (slika 1.4 c), tj. pretvorba onečišćujućih tvari u ne štetne tvari

- Biodegradacija, tj. razgradnja štetnih tvari pomoću mikroorganizama i pretvorba u plinove (najčešće u CO_2).[20]



Slika 1.4. Shematski prikaz sorpcije, taloženja i razgradnje u propusnoj reaktivnoj barijeri.[20]

U tablici 1.4. prikazani su najčešći materijali u barijeri za uklanjanje organskih i anorganskih onečišćujućih tvari.

Tablica 1.4. Sastav reaktivne barijere za organske i anorganske onečišćujuće tvari[20]

Anorganske onečišćujuće tvari	
Reaktivni medij	**Onečišćujuće tvari**
Piljevina	Nitrati
Treset	Ni, Cr, Cd, U, Mo
Bentonit	Cs
Prirodni zeoliti	Pb, Cd, Hg
Modificirani zeoliti	As, Cr, Cd, Pb
Vapno	Kiseline rudničkih drenaža
Organske onečišćujuće tvari	
Željezo (II) porfirini	Poliklorirani etileni, benzeni
Škriljac	Trikloretan (TCE)
Mikroorganizmi	Trikloretan (TCE)
Spojevi koji otpuštaju kisik	Benzen, toluen
Modificirani zeoliti	Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen (BTEX), trikloroctena kiselina (TCA)
Površinski modifikacijski silikati	Perkloretilen (PCE), naftalen
Organobentoniti	Benzen, CCl_4, TCE, naftalen, 1,2-diklorbenzen

Prema podacima u tablici 1.4 može se primijetiti kako zeoliti (prirodni i/ili modificirani) nalaze primjenu u uklanjanju i anorganskih i organskih onečišćujućih tvari.

1.3.3.1. Primjenjivost metode PRB

Ciljana skupina onečišćenja za tretiranje pomoću propusne reaktivne barijere su isparljive i raspršene organske tvari te anorganske tvari. PRB tehnologija nudi niz prednosti u odnosu na konvencionalnu »P&T« metodu sanacije/remedijacije onečišćene podzemne vode kao što su:[20]

- Smanjena potreba za potrošnjom energije i radnom snagom te mala cijena kroz duži vremenski period
- Korištenje površine iznad PRB za različite namjene jer nema potrebe za postavljanjem površinskih objekata, struktura i operativnih jedinica
- Mogućnost obrade različitih vrsta onečišćujućih tvari

- Relativno lako dostupni reaktivni i adsorpcijski materijali
- Niži troškovi i brža obrada u usporedbi s drugim metodama itd.

Međutim PRB tehnologija ima i neke nedostatke: [20]

- Pasivni zidovi za obradu mogu s vremenom izgubiti svoj reaktivni kapacitet zahtjevajući zamjenu reaktivnog materijala u cijelosti ili u pojedinim dijelovima
- Sustav zahtijeva stalnu kontrolu pH jer porastom pH unutar zida smanjuje se brzina reakcije, a time i efikasnost zida
- Dubina i duljina barijere
- Cijena po volumenu medija za obradu
- Postkonstrukcijske modifikacije i izmjene, ako su neophodne, teške su i skupe za izvođenje, zbog čega je važno sve operacije predvidjeti i izvesti pravovremeno
- Biološka aktivnost može ograničiti propustljivost PRB
- Pojedine onečišćujuće tvari u podzemnoj vodi mogu biti nepodložne obradi s raspoloživim materijalom u barijeri.[20]

1.4. PRIMJENA ZEOLITA KAO PUNILA U PRB

Na temelju izvrsnih fizikalno-kemijskih svojstava (adsorpcija, ionska izmjena, selektivnost, kapacitet), zeoliti imaju izrazitu sposobnost zadržavanja štetnih kemijskih tvari i/ili pretvaranja u manje opasne tvari. Ekonomski su isplativi materijali pa se zbog brojnih prednosti koriste kao punila u propusnoj reaktivnoj barijeri.

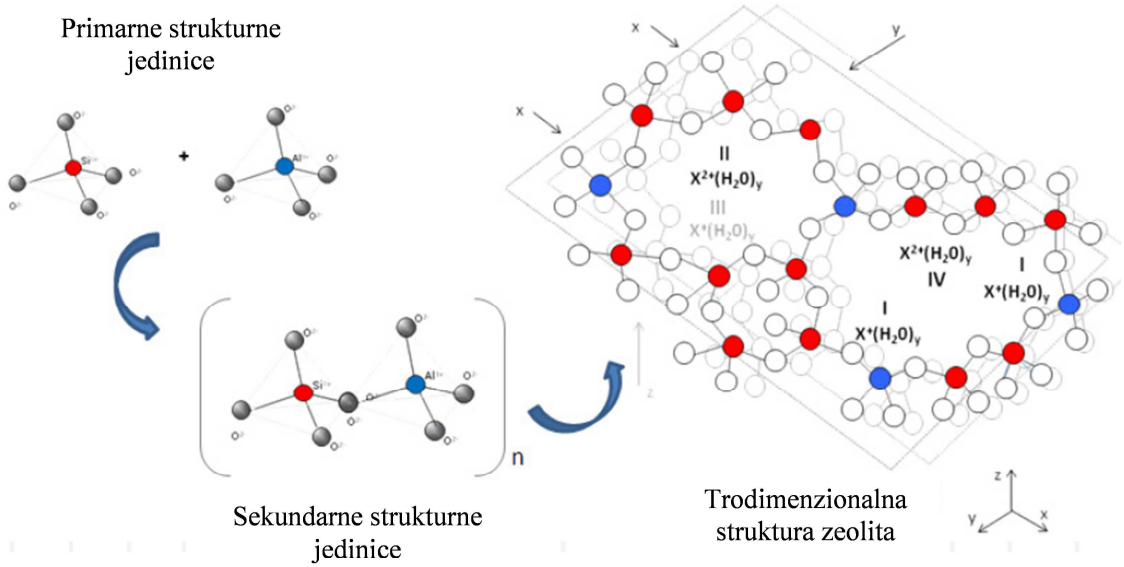
Zeoliti su prirodni ili sintetski hidratizirani mikroporozni alumosilikati s otvorenom trodimenzionalnom kristalnom strukturom sačinjenom od aluminijevih i silicijevih atoma spojenih preko zajedničkih kisikovih atoma. Riječ *zeolit* potječe od grčkih riječi *Zeo*, što znači „kipjeti“ i *Lithos* što znači „kamen“. Prirodni zeoliti nastajali su milijunima godina hidrotermalnom kristalizacijom, te djelovanjem vulkanskog pepela i slane i slatke vode. Zeolitni minerali pojavljuju se u okolišu bogatom vodom, pri temperaturama i tlakovima nižim od 250 ºC, odnosno 200 MPa.[22,23] Iako prirodni zeoliti imaju manju primjenu od sintetskih, pronalaženje velikih prirodnih depozita širom svijeta čini ih vrlo interesantnim za komercijalnu primjenu zbog jednostavne i ekonomski prihvatljive eksploatacije budući da se radi o površinskim kopovima. U prirodi je pronađeno gotovo 50 vrsta zeolitnih minerala (slika 1.5), međutim samo ih šest ima u znatnim količinama u sedimentnim naslagama, a to su: klinoptilolit, habazit, mordenit, erionit, hojlandit i filipsit. Klinoptilolit je prirodni zeolitni mineral koji ima najširu praktičnu primjenu, a nalazi se uglavnom u sedimentnim stijenama vulkanskog porijekla.



Slika 1.5. Zeolitni minerali zastupljeni u prirodi.[24,25]

Stijene bogate klinoptilolitom sadrže 60-90% klinoptilolita uz feldspate, gline, staklo i kvarc kao glavne mineralne nečistoće. Glavna nalazišta klinoptilolita rasprostranjena su diljem svijeta, posebno u Europi (Bugarska, Grčka, Mađarska, Italija, Rumunjska, Slovačka, Slovenija, Hrvatska, Turska i Srbija), zatim u Rusiji, Kini, Japanu, Australiji te u mnogim državama Amerike (Argentina, Kuba, Meksiko i SAD). U Hrvatskoj se naslage klinoptilolita nalaze u poroznim stijenama u Donjem Jesenju, a udio klinoptilolita je 50-60%[7].

Primarne strukturne jedinice $(SiO^4)^{4-}$ i $(AlO^4)^{5-}$ unutar strukture zeolita stvaraju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice (slika 1.6) čijom kombinacijom nastaju trodimenzionalne prostorno mrežaste strukture.[26] Šupljine i kanali u prirodnom zeolitu sadrže vodu (do 25% njihove mase). Površinski negativni naboj alumosilikatne strukture uzorkovan je izomorfnom zamjenom Si^{4+} s Al^{3+}, a kompenziran je hidratiziranim alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima koji se mogu izmijeniti s ionima iz otopine u kontaktu sa zeolitom. Priroda ionske veze ovih kationa i kristalne rešetke zeolita omogućava njihovu pokretljivost, zamjenu drugim ionima ili dehidrataciju bez razgradnje silikatnog kostura.[27]



Slika 1.6. Povezivanje strukturnih jedinica (primarnih i sekundarnih) u trodimenzionalnoj strukturi zeolita-klinoptilolita.[28]

1.4.1. Primjena zeolita u uklanjanju teških metala iz otpadnih voda

Prirodni zeoliti imaju niz prednosti pred drugim materijalima u uklanjanju kationa teškim metala iz otpadnih voda jer su lako dostupni, imaju veliki kapacitet izmjene iona te pokazuju izvrsnu selektivnost za različite katione pri niskim temperaturama što je popraćeno otpuštanjem netoksičnih izmjenjivih kationa (K, Na, Ca, Mg) u okoliš. Učinkovitost uklanjanja iona metala iz otpadnih voda ovisi o mnogim čimbenicima kao što su: koncentracija iona metala u otpadnim vodama, pH vrijednost sustava, prethodna kemijska ili toplinska modifikacija zeolita i količina vode koju treba pročistiti. Pored već spomenutih svojstava (selektivnost, kapacitet itd.) prirodni zeoliti imaju izvrsnu otpornost na kemijske, biološke, mehaničke i toplinske promjene.

Za uklanjanje iona teških metala iz vodenih otopina razvijene su i ispitane razne metode kao što su neutralizacija, kemijsko taloženje, oksidacija i redukcija. Za uklanjanje do vrlo niskih koncentracija koriste se procesi trećeg stupnja obrade voda kao adsorpcija, ionska izmjena i različite membranske tehnike (ultrafiltracija, reverzna osmoza, nanofiltracija), čija se djelovanja temelje na selektivnom propuštanju iona. Međutim, zbog visoke cijene ovih tehnika ograničena je njihova primjena. Upotreba prirodnih zeolita stoga ionsku izmjenu čini jednom od atraktivnijih metoda u obradi voda zbog njihove niske cijene, prihvatljivosti za okoliš te izvrsnih fizikalno-kemijskih svojstava.[7]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. UZORKOVANJE I PRIPREMA TLA ONEČIŠĆENOG ŽIVOM

Uzorkovanje tla onečišćenog živom s područja rudnika Idrija i njegovu pripremu napravile su kolege s Geološkog zavoda Slovenije u Ljubljani.[29] Uzorak tla korišten u ovome radu iskopan je s dubine do 40 cm i prema napravljenoj kemijskoj analizi sadržaj žive iznosi 1347 mg/kg.[9,29]

2.2. PRIPREMA SREDSTVA ZA ISPIRANJE ŽIVE IZ ONEČIŠĆENOG TLA

Kao sredstvo za ispiranje žive iz onečišćenog tla korištena je ultračista voda početnih pH_o vrijednosti u rasponu od ≈ 4,00 do ≈ 6,00, a pripravljena je dodavanjem u obrocima 1 M HNO_3. Vrijednosti pH ultračiste vode, volumen dodane 1 M HNO_3 kao i točne podešene početne pH_o vrijednosti prikazane su u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Podešavanje početnih pH vrijednosti ultračiste vode

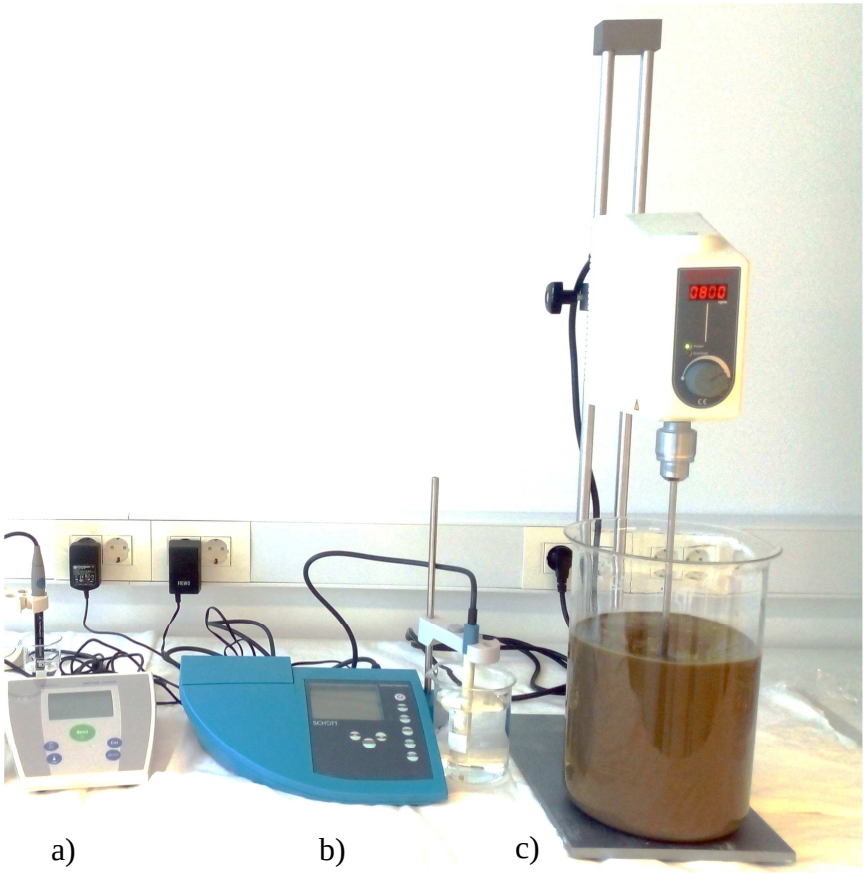
	pH ultračiste vode	V(HNO_3), mL	Podešeni pH_o ultračiste vode
I	5,84	2,1	4,11
II	5,96	0,2	5,09
III	6,04	0	6,04

Nakon priprave ultračiste vode za ispiranje različitih početnih pH_o vrijednosti pristupilo se eksperimentima ispiranja tla najprije bez dodatka, a poslije i uz dodatak tlu prirodnog zeolita veličine čestica 0,09 - 0,56 mm.

2.3. ISPITIVANJE ISPIRANJA ŽIVE PRI RAZLIČITIM pH_o VRIJEDNOSTIMA ULTRAČISTE VODE

Eksperimenti ispiranja žive iz onečišćenog tla veličine čestica 0,075 mm sa sadržajem žive od 1347 mg/kg s područja rudnika Idrija provedeni su miješanjem 300 g

onečišćenog tla s 3000 mL ultračiste vode (omjer čvrsto/tekuće, *eng*. Solid/Liquid ratio, S/L = 1/10) različitih početnih pH_o vrijednosti (pH_o= 4,11; 5,09 i 6,04) uz miješanje pri brzini od ≈ 800 okr/min pri sobnoj temperaturi (23 ± 2 °C) u trajanju od 24 h (slika 2.1 c).



a) b) c)

Slika 2.1. a) pH - metar, b) konduktometar i c) miješanje živom onečišćenog tla i ultračiste vode.

U točno definiranim vremenskim intervalima (1, 2, 3, 4, 5, 7 i 24 h) proces je praćen mjerenjem pH vrijednosti u suspenziji pH-metrom (slika 2.1 a) i električne provodnosti (κ) konduktometrom (slika 2.1 b). U svrhu praćenja koncentracije (γ) ukupno izlučene žive u vremenu, u definiranim vremenskim intervalima uzorkovano je po ≈ 30 mL suspenzije tlo - ultračista voda (ukupna količina uzorkovane suspenzije nije prešla 5% ukupnog volumena suspenzije). Suspenzija (slika 2.2 b) je cetrifugirana (slika 2.2 a) pri 4000 okr/min u trajanju od 15 min, supernatant je odvojen te još jednaput centrifugiran pri istim uvjetima, a zatim filtriran sustavom vakuum filtracije (slika 2.3) kroz membranski filter (veličina pora 0,45 µm).

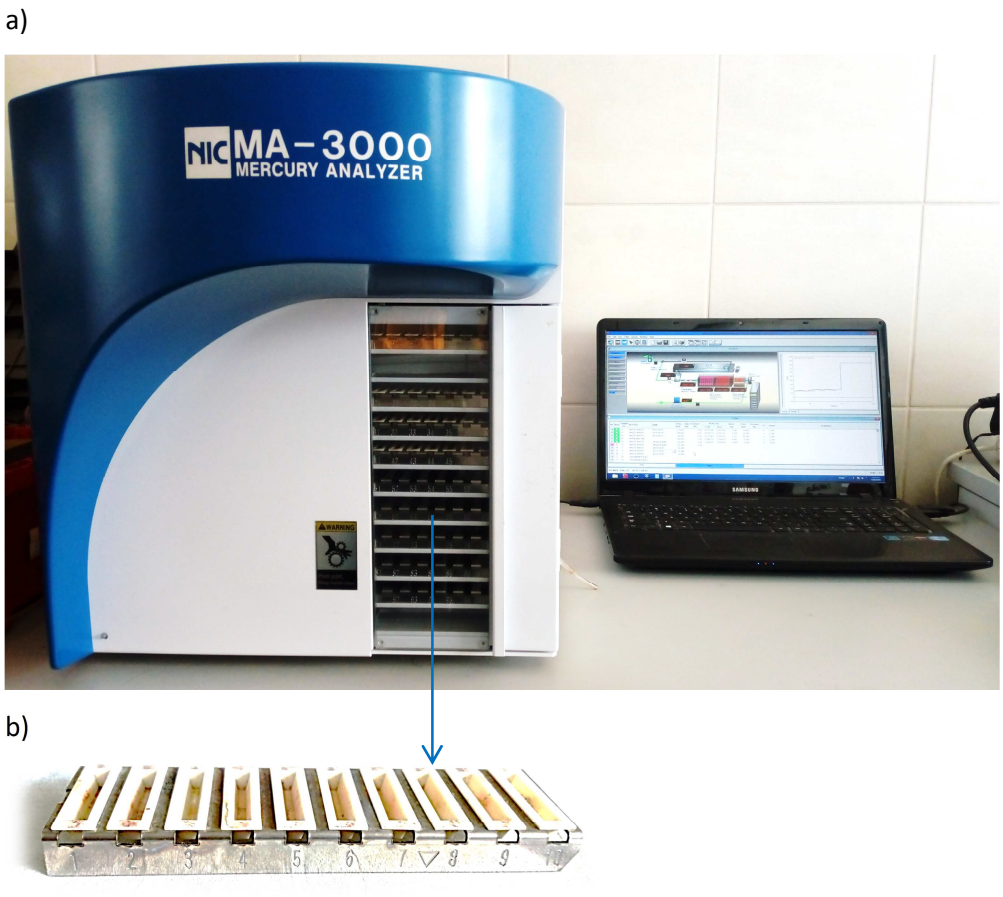


Slika 2.2. a) Centrifuga „Centric 322 A Technica“ i suspenzije tlo-ultračista voda b) prije centrifugiranja, c) nakon prvog i d) nakon drugog centrifugiranja.



Slika 2.3. Sustav za vakuum filtraciju.

U dobivenim tekućim uzorcima određena je koncentracija ukupno izlučene žive na analizatoru žive MA-3000 (slika 2.4).



Slika 2.4. a) Analizator žive MA-3000 i b) posudice za uzorke.

Nakon provedenih eksperimenata izlučivanja ukupne žive u ultračistoj vodi različitih pH_o, napravljeni su novi eksperimenti pri istim uvjetima, ali uz dodatak tlu 30 g prirodnog zeolita (PZ) veličine čestica 0,09 - 0,56 mm (slika 2.5), porijeklom iz nalazišta Zlatokop, Vranjska Banja (Srbija), uz omjer S/L = 1/100, u svrhu procjene mogućnosti njegove primjene za remedijaciju živom onečišćenog okoliša. Eksperimenti su također praćeni mjerenjem pH vrijednosti i električne provodnosti u suspenzijama (tlo + pririodni zeolit) - ultračista voda u točno definiranim vremenskim intervalima kao i određivanjem ukupne koncentracije izlučene žive u uzorkovanim suspenzijama nakon odvajanja krute od tekuće faze centrifugiranjem te vakuum filtracijom.



Slika 2.5. Prirodni zeolit klinoptilolit veličine čestica 0,09 - 0,56 mm.

U tablicama 2.2 - 2.4 prikazane su vrijednosti pH, električne provodnosti te koncentracije ukupno izlučene žive u tekućim uzorcima dobivenima tijekom ispiranja u sustavu tlo - ultračista voda te (tlo + prirodni zeolit) - ultračista voda, pri početnim pH_o vrijednostima ultračiste vode od 4,11; 5,09 i 6,04.

Tablica 2.2. Vrijednosti pH, električne provodnosti te koncentracije ukupno izlučene žive u tekućim uzorcima dobivenima ispiranjem tla u ultračistoj vodi pH_o = 4,11 bez (BZ) i uz dodatak tlu prirodnog zeolita(PZ).

	Onečišćeno tlo - ultračista voda			(Onečišćeno tlo + PZ) - ultračista voda		
t h	pH_{BZ} -	κ_{BZ} µS/cm	γ_{BZ}(Hg) µg/L	pH_{PZ} -	κ_{PZ} µS/cm	γ_{PZ}(Hg) µg/L
0	**4,11**	43,7	0	**4,11**	43,7	0
1	4,82	37,3	14,8	4,80	99,5	3,4
2	4,83	38,3	21,4	4,77	95,8	3,9
3	4,84	39,1	19,9	4,79	100,3	1,9
4	4,88	39,4	24,5	4,78	103,1	5,2
5	4,83	39,6	29,7	4,77	103,9	9,6
7	4,81	40,5	23,1	4,83	105,7	6,0
24	4,73	38,6	36,9	4,74	104,2	6,3

Tablica 2.3. Vrijednosti pH, električne provodnosti te koncentracije ukupno izlučene žive u tekućim uzorcima dobivenima ispiranjem tla u ultračistoj vodi pH_o = 5,09 bez (BZ) i uz dodatak tlu prirodnog zeolita (PZ).

	Onečišćeno tlo - ultračista voda			(Onečišćeno tlo + PZ) - ultračista voda		
t h	pH_{BZ} -	κ_{BZ} µS/cm	γ_{BZ}(Hg) µg/L	pH_{PZ} -	κ_{PZ} µS/cm	γ_{PZ}(Hg) µg/L
0	**5,09**	5,0	0	**5,09**	5,0	0
1	4,89	24,0	17,9	4,71	83,7	12,0
2	4,76	24,8	19,0	4,71	89,0	6,7
3	4,77	25,2	12,8*	4,75	90,6	14,7*
4	4,73	26,2	24,5	4,77	91,5	10,6
5	4,70	27,1	25,1	4,66	91,9	13,0
7	4,71	27,3	28,3	4,69	92,2	9,5
24	4,83	23,5	37,3	4,71	90,7	17,5
*Veća koncentracija ukupno izlučene žive nakon 3 h može se pripisati eksperimentalnoj pogrešci i činjenici da se radi o realnom uzorku tla.						

Tablica 2.4. Vrijednosti pH, električne provodnosti te koncentracije ukupno izlučene žive u tekućim uzorcima dobivenima ispiranjem tla u ultračistoj vodi pH_o = 6,04 bez (BZ) i uz dodatak tlu prirodnog zeolita(PZ).

	Onečišćeno tlo - ultračista voda			(Onečišćeno tlo + PZ) - ultračista voda		
t h	pH_{BZ} -	κ_{BZ} µS/cm	γ_{BZ}(Hg) µg/L	pH_{PZ} -	κ_{PZ} µS/cm	γ_{PZ}(Hg) µg/L
0	**6,04**	0,7	0	**6,04**	0,7	0
1	4,74	22,4	21,3	4,57	83,7	9,1
2	4,66	23,8	26,6	4,66	85,6	3,8
3	4,60	23,3	21,4	4,60	88,2	8,5
4	4,67	23,8	29,0	4,67	87,2	6,0
5	4,56	24,8	32,8	4,67	88,8	11,4
7	4,63	25,2	27,8	4,61	89,3	12,0
24	4,57	25,4	42,2	4,64	89,7	20,3

3. RASPRAVA

3.1. ANALIZA REZULTATA ISPIRANJA ŽIVE IZ ONEČIŠĆENOG TLA

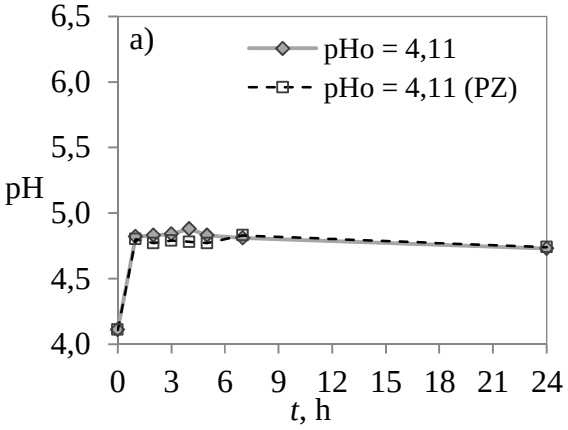
Proces ispiranja tla onečišćenog živom bez i uz prisustvo prirodnog zeolita praćen je mjerenjem pH vrijednosti, električne provodnosti te koncentracije ukupno izlučene žive u vremenskim intervalima tijekom 24 h.

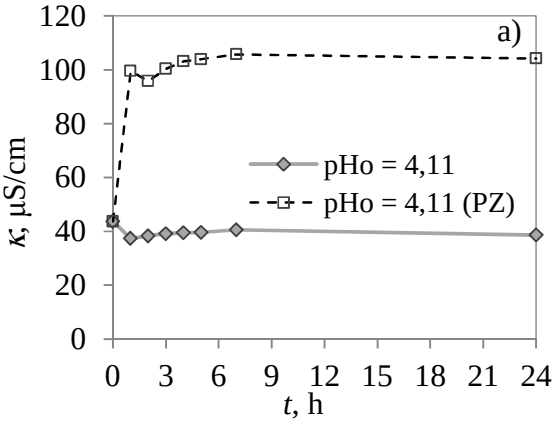
3.1.1. Analiza rezultata ispiranja žive preko promjene pH vrijednosti i električne provodnosti

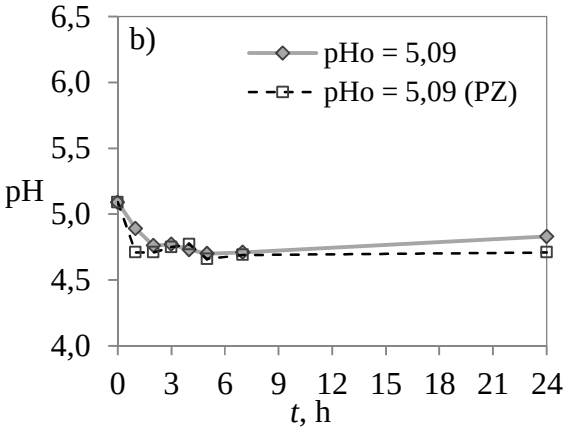
Promjene pH vrijednosti i električne provodnosti u suspenzijama tlo - ultračista voda te (tlo + prirodni zeolit) - ultračista voda tijekom ispiranja u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti (tablice 2.2 - 2.4) grafički su prikazane na slici 3.1. Sve suspenzije tlo - ultračista voda kao i (tlo + prirodni zeolit) - ultračista voda teže blago kiselom pH području (slika 3.1 a, b, c), što se može pripisati puferskom kapacitetu tla. Najveća promjena pH vrijednosti u svim suspenzijama događa se tijekom prva dva sata eksperimenta nakon čega postaje gotovo konstantna te se ravnotežni pH postiže za približno pet do šest sati od početka eksperimenta. Razlika u pH vrijednostima u slučaju suspenzija bez prisustva i uz prisustvo prirodnog zeolita gotovo je zanemariva. Pri najnižoj pH_o vrijednosti od 4,11 može se uočiti porast pH, dok je pri pH_o vrijednostima od 5,09 i 6,04 izmjeren pad pH vrijednosti. Razlog tome najvjerojatnije je reakcija hidrolize kao i izmjena u suspenziji prisutnih H_3O^+ i OH^- s ionskim vrstama iz tla te izmjenjivim kationima iz strukture zeolita, čime se ovisno o koncentraciji zaostalih H_3O^+ i OH^-, mijenja pH vrijednost suspenzija.[30]

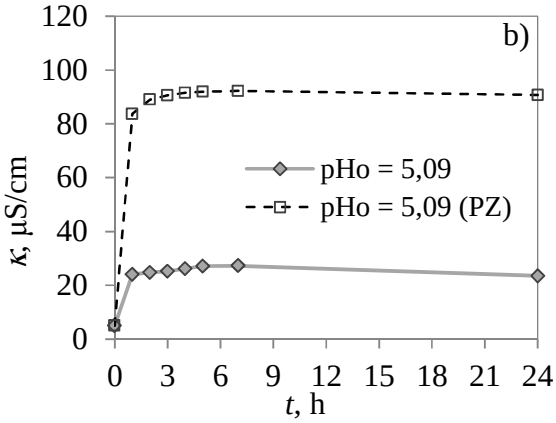
Kao i u slučaju pH vrijednosti, najveća promjena električne provodnosti u svim se suspenzijama događa tijekom prva dva sata, nakon čega ostaje gotovo konstantna do kraja eksperimenta. Električna provodnost smanjuje se porastom pH_o, a najveća vrijednost izmjerena je pri najnižem pH_o od 4,11 i u suspenzijama bez i uz prisustvo zeolita. To se može pripisati većoj početnoj koncentraciji H_3O^+ koji imaju izrazito visoku specifičnu električnu provodnost ($\lambda(H^+)$ = 349,8 $S \cdot cm^2/mol^2$) u odnosu na druge ionske vrste.[9,30,31] U suspenzijama tlo - ultračista voda uz prisustvo PZ električna provodnost značajno je veća od one izmjerene u suspenzijama bez zeolita. To je vjerojatno posljedica izmjene prisutnih H_3O^+ iz suspenzije s izmjenjivim kationima Na,

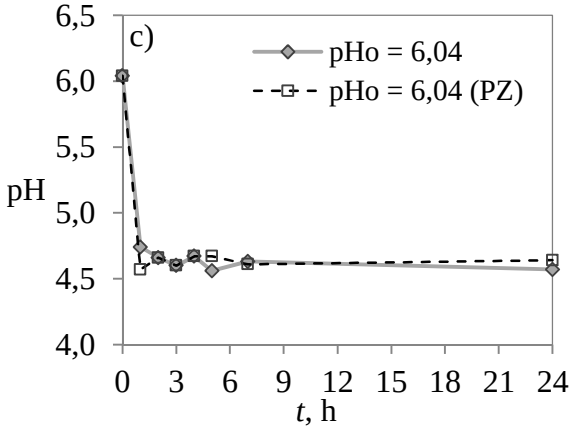
K, Ca i Mg iz strukture zeolita, što je najizraženije pri pH_o = 4,11 zbog povećane koncentracije H_3O^+. Nadalje, pri niskim početnim pH vrijednostima može se dogoditi i parcijalna degradacija strukture zeolita uz dealuminaciju.[32]

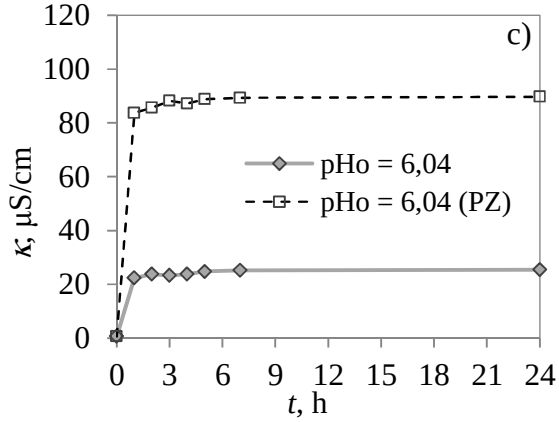












Slika 3.1. Promjena pH vrijednosti tijekom ispiranja tla bez i s dodatkom prirodnog zeolita (PZ) u ultračistoj vodi pH_o vrijednosti: a) 4,11; b) 5,09 i c) 6,04.

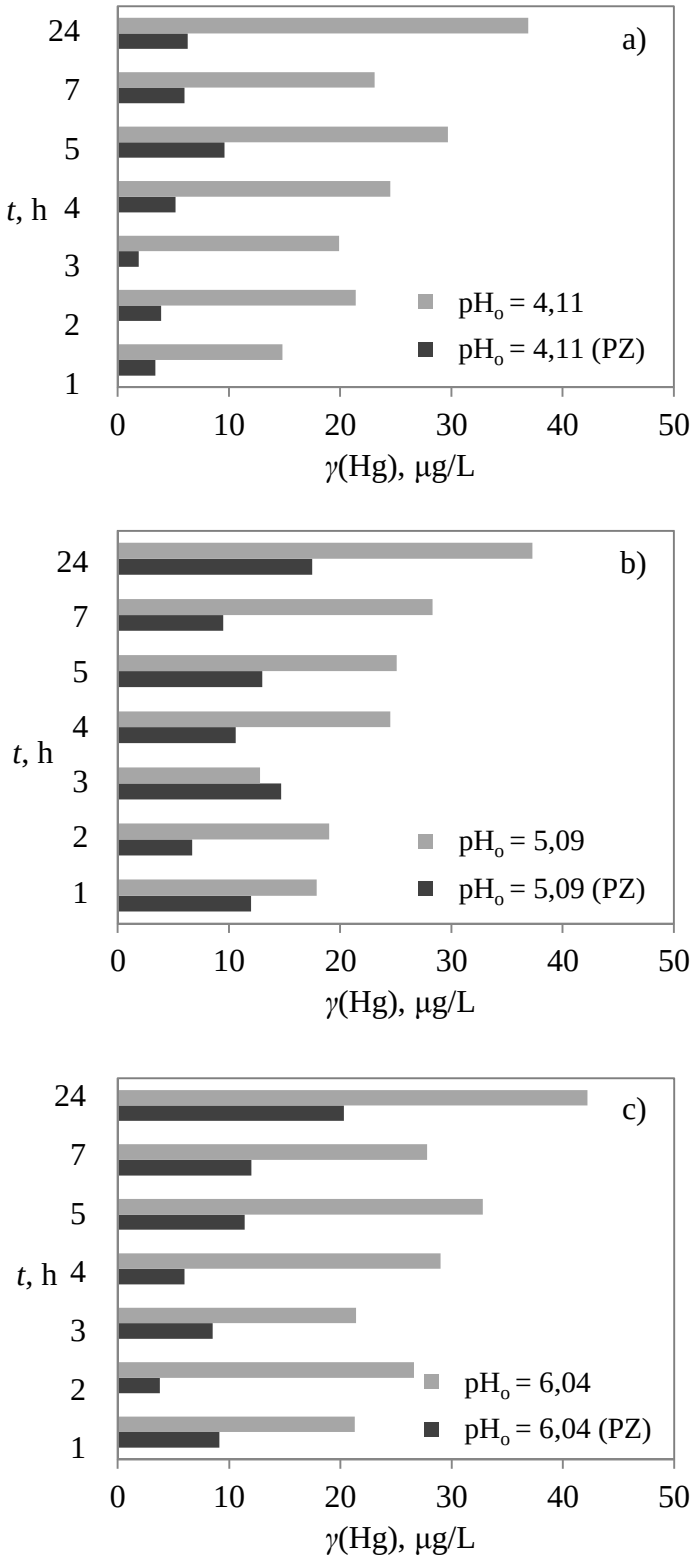
Slika 3.2. Promjena električne provodnosti tijekom ispiranja tla bez i s dodatkom prirodnog zeolita (PZ) u ultračistoj vodi pH_o vrijednosti: a) 4,11, b) 5,09 i c) 6,04.

3.1.2. Analiza rezultata ispiranja žive preko koncentracije ukupno izlučene žive

Koncentracija ukupno izlučene žive u vremenskim intervalima unutar 24 h bez i uz dodatak prirodnog zeolita (PZ) u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti (tablice 2.2 - 2.4) grafički su prikazane na slici 3.3. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da je u svim uzorcima izlučena koncentracija ukupne žive veća od maksimalno dopuštene vrijednosti u vodi za ljudsku potrošnju od 1 μg/L, prema zakonom propisanim vrijednostima u Hrvatskoj, Sloveniji te prema Direktivi Vijeća Europske zajednice.[4-6,9] Koncentracija ukupno izlučene žive u suspenzijama bez prisustva prirodnog zeolita kreće se u rasponu od 12,8 do 42,2 μg/L te neprestano varira tijekom 24 h za sve tri ispitane pH_o vrijednosti, dok se najveća količina izlučila nakon 24 h. Neprestan rast i pad koncentracije izlučene žive u vremenu tijekom 24 h uz intenzivno miješanje najvjerojatnije je posljedica promjene u mobilnosti žive i njenih specija, kako u tlu tako i u suspenziji tla.

Naime, u vodenoj fazi tla organski spojevi i voda su najzastupljeniji ligandi, stoga su hidroliza i organsko kompleksiranje najčešće reakcije. Raznolikost ionskih specija nekog elementa i njihov različiti afinitet prema organskim i anorganskim tvarima prisutnima u tlu utječe na njegovo ponašanje. Tla sa značajnim sadržajem koloidno-organskih i mineralnih tvari mogu imobilizirati metale jer ih prisutni silikati, fosfati, karbonati, oksidi i organske tvari zadržavaju.[16] Svaki se element vrlo lako može istaložiti i/ili adsorbirati čak i pri maloj promjeni ravnotežnih uvjeta, koji se u tlu mijenjaju ovisno o lokaciji. Mobilnost metala u okolišu značajno ovisi o kemijskom obliku i vezama te o mnogim procesima - otapanju, sorpciji, stvaranju kompleksa, migraciji, taloženju, difuziji (u minerale), vezanju s organskim tvarima, adsorpciji, desorpciji, ispravanju itd. Općenito, procesi sorpcije i desorpcije metala u tlu ovise o pH i oksidoredukcijskom potencijalu, finoj granulometrijskoj frakciji (< 0,02 mm), organskoj tvari, kapacitetu kationske izmjene, oksidima i hidroksidima uglavnom Fe, Mn i Al, karbonatima, glinama itd.[18] Živa se stoga najvjerojatnije otpušta iz jedne faze tla te veže za neku drugu fazu prisutnu u tlu, što uzrokuje variranje u koncentraciji ukupne žive u vodenoj fazi tijekom 24 h.

Manja koncentracija ukupne žive (od 1,9 do 20,3 μg/L) izlučila se uz prisustvo prirodnog zeolita za sve ispitane pH_o vrijednosti i u svim uzorcima tijekom 24 h (osim u uzorku pri pH_o = 5,09 nakon 3 h), što ukazuje da je na zeolitu došlo do sorpcije ionskih specija žive i njihovog zadržavanja u strukturi zeolita.



Slika 3.3. Koncentracija ukupno izlučene žive iz tla u vremenskim intervalima unutar 24 h bez i uz dodatak prirodnog zeolita (PZ) u ultračistoj vodi pH_o vrijednosti: a) 4,11, b) 5,09 i c) 6,04.

Udio uklanjanja α (%) ukupno izlučene žive u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti iz onečišćenog tla u prisustvu prirodnog zeolita izračunat prema jednadžbi (3-1) prikazan je u tablici 3.1 te na slici 3.4:

$$\alpha = \frac{\gamma_{BZ}(\mathrm{Hg}) - \gamma_{PZ}(\mathrm{Hg})}{\gamma_{BZ}(\mathrm{Hg})} \cdot 100 \qquad (3\text{-}1)$$

gdje je:

γ_{BZ}(Hg) - koncentracija ukupno izlučene žive u suspenziji bez prisustva prirodnog zeolita, μg/L

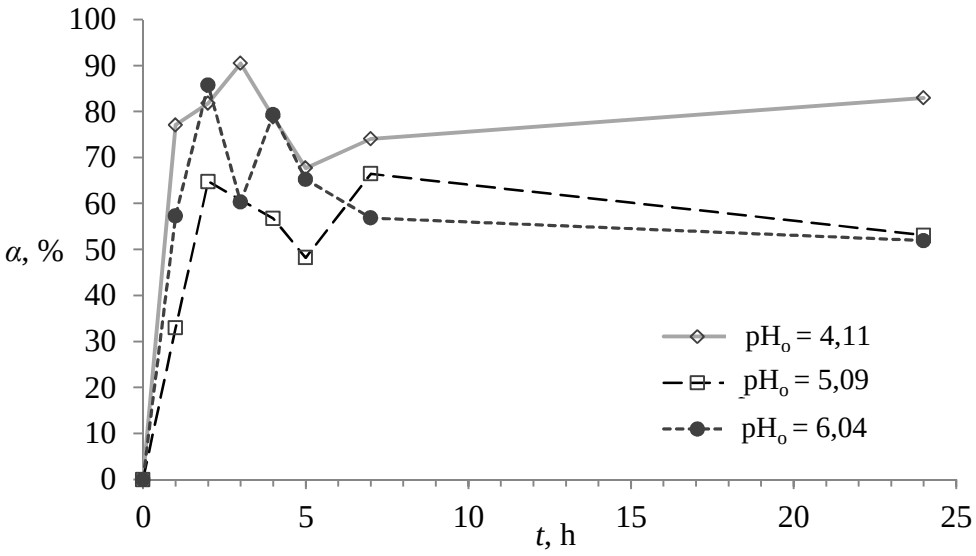
γ_{PZ}(Hg) - koncentracija ukupno izlučene žive u suspenziji uz prisustvo prirodnog zeolita, μg/L.

Tablica 3.1. Udio uklanjanja α ukupno izlučene žive u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti u prisustvu prirodnog zeolita.

	α, %		
t, h	pH_o = 4,11	pH_o = 5,09	pH_o = 6,04
1	77,0	33,0	57,3
2	81,8	64,7	85,7
3	90,5	-	60,3
4	78,8	56,7	79,3
5	67,7	48,2	65,2
7	74,0	66,4	56,8
24	82,9	53,1	51,9

Udio uklanjanja ukupno izlučene žive na prirodnom zeolitu pri danim uvjetima iznosi od 33,0 do čak 90,5%. Najbolje uklanjanje na prirodnom zeolitu postignuto je pri najnižoj početnoj pH vrijednosti od 4,11, gdje je α veći od 70% u šest od ukupno sedam uzoraka. Pri pH_o = 6,04 u svim suspenzijama je uklanjanje ukupno izlučene žive iznad 50%, dok je najslabije uklanjanje postignuto pri pH_o = 5,09. Također, prema slici 3.4

vidljivo je da se najviše ukupno izlučene žive na zeolitu uklonilo u prva tri sata od početka eksperimenta.



Slika 3.4. Udio uklanjanja α ukupne žive u ultračistoj vodi različitih početnih pH_o vrijednosti iz onečišćenog tla u prisustvu prirodnog zeolita.

Prema dobivenim rezultatima, prirodni zeolit bi se mogao primjeniti u sanaciji živom onečišćenih voda, ali je nužno provesti više stupnjeva uklanjanja kako bi se koncentracija ukupne žive smanjila do ispod maksimalno dopuštene vrijednosti u vodi za ljudsku potrošnju. Također, poznavanje koncentracije pojedinog oblika u kojem se živa nalazi dalo bi bolji uvid u njenu mobilnost u tlu i izlučivanje u vodu te bi se preciznije odredila njena toksičnost i bioraspoloživost. Međutim, iako ukupna koncentracija žive u tlu i vodi ne daje dovoljno informacija o njenoj mobilnosti i ponašanju pri različitim uvjetima, ipak ima veliku važnost prilikom uspoređivanja topljivosti žive i drugih metala u tlima sa sličnom vrijednosti pH i sadržajem organske tvari.

4. ZAKLJUČAK

Prema dobivenim rezultatima ispitivanja ispiranja žive iz onečišćenog tla s područja rudnika Idrija u Sloveniji, bez dodatka i uz dodatak prirodnog zeolita klinoptilolita veličine čestica 0,09 - 0,56 mm, može se zaključiti sljedeće:

1. Sve suspenzije tlo - ultračista voda kao i (tlo + prirodni zeolit) - ultračista voda teže blago kiselom pH području, što se može pripisati puferskom kapacitetu tla te zeolita. Najveća promjena pH vrijednosti u svim suspenzijama događa se tijekom prva dva sata eksperimenta nakon čega postaje konstantna.

2. Prisustvo zeolita u suspenzijama ne utječe znatno na pH vrijednost. Inicijalni pad ili porast pH vrijednosti u suspenzijama najvjerojatnije je posljedica reakcije hidrolize kao i izmjene u suspenziji prisutnih H_3O^+ i OH^- s ionskim vrstama iz tla te izmjenjivim kationima iz strukture zeolita, čime se ovisno o koncentraciji zaostalih H_3O^+ i OH^-, mijenja pH vrijednost suspenzija.

3. Prisustvo zeolita u suspenzijama znatno utječe na električnu provodnost. U suspenzijama s prirodnim zeolitom zabilježene su veće vrijednosti električne provodnosti. To se može pripisati izmjeni prisutnih H_3O^+ iz suspenzije s izmjenjivim kationima Na, K, Ca i Mg iz strukture zeolita, što je najizraženije za pH_o = 4,11 zbog povećane koncentracije H_3O^+.

4. Koncentracija ukupno izlučene žive u suspenzijama bez prisustva prirodnog zeolita kreće se u rasponu od 12,8 do 42,2 µg/L, što je iznad maksimalno dopuštene koncentracije od 1 µg/L žive za vode za ljudsku potrošnju.

5. Neprestan rast i pad koncentracije izlučene žive u vremenu tijekom 24 h uz intenzivno miješanje najvjerojatnije je posljedica promjene u mobilnosti žive i njenih specija, zbog koloidno-organskih i mineralnih tvari u tlu koje imobiliziraju ili otpuštaju živu. Živa se stoga najvjerojatnije otpušta iz jedne faze tla te veže za neku drugu fazu prisutnu u tlu, što uzrokuje variranje u koncentraciji ukupne žive u vodenoj fazi tijekom 24 h.

6. Manja koncentracija ukupne žive (od 1,9 do 20,3 µg/L) izlučila se uz prisustvo prirodnog zeolita za sve ispitane pH_o vrijednosti, što ukazuje na to da je na

zeolitu došlo do sorpcije ionskih specija žive i njihovog zadržavanja u strukturi zeolita.

7. Udio uklanjanja α ukupno izlučene žive na prirodnom zeolitu pri danim uvjetima iznosi od 33,0 do čak 90,5%, a najbolje uklanjanje postignuto je pri najnižoj početnoj pH vrijednosti od 4,11.

8. Prema dobivenim rezultatima prirodni zeolit bi se mogao primjeniti u sanaciji/remedijaciji živom onečišćenih voda, ali je nužno provesti više stupnjeva uklanjanja kako bi se koncentracija ukupne žive smanjila do ispod maksimalno dopuštene vrijednosti u vodi za ljudsku potrošnju.

9. Iako poznavanje ukupne koncentracije žive daje mogućnost procjene njenog ponašanja u tlu te izlučivanje u vode, određivanje koncentracije pojedinog oblika u kojem se živa nalazi dalo bi precizniji uvid u njenu toksičnost, bioraspoloživost te utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi.

5. LITERATURA

1. Su, C., Jiang, L., Zhang, W., *A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques*, Environmental Skeptics and Critics **3** (2) (2014) 24-38.

2. Teršič, T., Biester, H., Gosar, M., *Leaching of mercury from soils at extremely contaminated historical roasting sites (Idrija area, Slovenia),* Geoderma **226-227C** (2014) 213-222.

3. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14).

4. Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13, 141/13, 128/15).

5. Pravilnik o pitni vodi (Uradni list RS, št. 19/04, 35/04, 26/06, 92/06, 25/09 in 74/15).

6. Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption.

7. Nuić, I., *Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit - vodena otopina olovova i cinkova nitrata*, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.

8. Sofilić, T., *Onečišćenje i zaštita tla,* Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2014.

9. Jukić, I., *Procjena opasnosti živom onečišćenog tla na okoliš s područja rudnika Idrija - praćenje pH, električne vodljivosti i ukupne koncentracije izlučene žive*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2017.

10. Volesky, B., *Biosorption of heavy metals,* CRC Press, Inc., 2000 Corporate Blvd., N.W., Boca Raton, Florida, 1990, 10-12.

11. Tehnička enciklopedija 13, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 1997, 685-692.

12. Brümmer, G., Herms, U., *Influence of soil reaction and organic matter on the solubility of heavy metals in soils*, in Urlich, B. and Pankrath, J. (eds.) Effects of

accumulation of air pollutants in forest ecosystems, Reidel Publishing Company, 1983, 233-243.

13. Schnitzer, M , Kerndorff, H. *Reactions of fulvic acid with metal ions*, Water, Air, and Soil Pollution, **15** (1981) 97-108.

14. Gluhić, D., *Humusne tvari i primjena huminske kiseline u poljoprivredi*, Veleučilište Rijeka, Poljoprivredni odjel Poreč, 2017.

15. Almås, Å. R., McBride, M. B., Singh, B. R., *Solubility and lability of cadmium and zinc in two soils treated with organic matter*, Soil Science, **165** (3) (2000) 250-259, DOI: 10.1097/00010694-200003000-00007

16. McBride, M., Sauve, S., and Hendershot, W., 1997, *Solubility control of Cu, Zn, Cd and. Pb in contaminated soils*, European Journal of Soil Science **48** (2) (2005) 337 - 346, DOI: 10.1111/j.1365-2389.1997.tb00554.x

17. Merian, E., *Metals and their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance*, VCH, Weinheim, 1991.

18. Pendias, A. K., Pendias, H., *Trace Elements in Soils and Plants,* Third Edition, CRC Press, LLC2000 N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida, 2001.

19. Vukšić, N., Šperanda, M., *Raspodjela teških metala (Cd, Pb, Hg, As) i esencijalnih elemenata (Fe, Se) u šumskom tlu i biljnim zajednicama državnog otvorenog lovišta ˝Krndija II˝ xiv/23*, Prethodno priopćenje, Šumarski list, **3-4** (2016), 147-153.

20. Krešić, N., Vujasinović, S., Matić, I., *Remedijacija podzemnih voda i geosredine,* Rudarsko geološki fakultet, Beograd, 2006.

21. Milićević, I., *Ispitivanje prirodnog zeolita različitih veličina čestica za sanaciju živom onečišćenih voda*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2017.

22. Deer, W. A., Howie, R. A., Wise, W. S., Zussman, J., *Rock-Forming Minerals: Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites (2nd edition),* The Geological Society, London (2004) 493-593.

23. Weisenberger, T., Spurgin, S., *Zeolites in alkaline rocks of the Kaiserstuhl volcanic complex, SW Germany - New microprobe investigation and the relationship of zeolite mineralogy to the host rock,* Geologica Belgica **12** (1-2) (2009) 75-91.

24. https://prirodnoizdravo.com/mineral-zeolit-za-ljudsku-upotrebu-za-mrsavljenje-lice kao-lek/ (18. 8. 2018.)

25. https://www.zoldbolt.hu/magazin/zeolit-egy-sokoldalu-megoldas-az-elet-szinte-minden-teruleten (18. 8. 2018.)

26. Rožić, M., Bolanča, Z., Cerjan-Stefanović, Š., *Prirodni zeoliti* i *mogućnosti njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije,* Kemija u industriji **53** (2004) 449-458.

27. Vojnović, B., Margeta, K., Šiljeg, M., Cerjan Stefanović, Š., Bokić, Lj., *Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša* **55** (3) (2013) 209-218.

28. Margeta, K., Zabukovec Logar, N., Šiljeg, M., Farkaš, A., *Natural Zeolites in Water Treatment - How Effective is Their Use,* in Elshorbagy, W. and Chowdhury R. (eds.) Water Treatment, IntechOpen, 2013, http://dx.doi.org/10.5772/50738

29. Trupina, M., *Ispiranje ukupne žive iz onečišćenog tla s područja rudnika Idrija,* Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.

30. Trgo, M., *Izmjena Zn^{2+} iona na prirodnom zeolitu,* Magistarski rad, Zagreb, 1999.

31. Piljac, I., *Elektroanalitičke metode,* RMC, Zagreb, 1995, 384.

32. Ugrina, M., *Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina*, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2014.