

# Ispitivanje mogućnosti primjene prirodnog zeolita za remedijaciju živom onečišćenog tla s područja rudnika Idrija u Sloveniji

---

Horvatić, Tea

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:167:501811>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-26**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMJENE PRIRODNOG ZEOLITA ZA  
REMEDIJACIJU ŽIVOM ONEČIŠĆENOG TLA S PODRUČJA  
RUDNIKA IDRIJA U SLOVENIJI**

**ZAVRŠNI RAD**

**TEA HORVATOVIĆ  
Matični broj: 1396**

**Split, rujan 2023.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA  
KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMJENE PRIRODNOG ZEOLITA ZA  
REMEDIJACIJU ŽIVOM ONEČIŠĆENOG TLA S PODRUČJA  
RUDNIKA IDRIJA U SLOVENIJI**

**ZAVRŠNI RAD**

**TEA HORVATOVIĆ  
Matični broj: 1396**

**Split, rujan 2023.**

**UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
CHEMICAL ENGINEERING**

**INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF  
NATURAL ZEOLITE FOR THE REMEDIATION OF MERCURY-  
CONTAMINATED SOIL FROM THE IDRIJA MINE SITE IN  
SLOVENIA**

**BACHELOR THESIS**

**TEA HORVATOVIĆ  
Parent number: 1396**

**Split, September 2023**

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij Kemijske tehnologije, smjer: Kemijsko inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Mentor:** Doc. dr. sc. Marin Ugrina

**Komentor:** Dr. sc. Teja Čeru

**ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMJENE PRIRODNOG ZEOLITA ZA REMEDIJACIJU  
ŽIVOM ONEČIŠĆENOG TLA S PODRUČJA RUDNIKA IDRİJA U SLOVENIJI**

Tea Horvatović, 1396

**Sažetak:** U ovom završnom radu provedeno je ispiranja živom zasićenih prirodnih zeolita (PZ) prema DIN 38414 S4 normi i TCLP proceduri (postupak ispiranja s karakteristikama toksičnosti, engl. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*). U širokom rasponu pH,  $3 \leq \text{pH}_0 \leq 11$  uočena je minimalna desorpcija Hg(II) iz živom zasićenih zeolita, dok je značajnija uočena pri  $\text{pH}_0=2$  i  $\text{pH}_0=12$ . Budući da je količina desorbirane Hg(II) prema TCLP proceduri bila veća od propisane granične vrijednosti prema TCLP proceduri (0,2 mg/L) PZ se ne može primijeniti za *in situ* remedijaciju. TCLP procedura primijenjena je na živom onečišćeno tlo s područja rudnika Idrija u Sloveniji s i bez dodatka PZ kako bi se procijenila potencijalna toksičnost tla. Rezultati su pokazali da je tlo izrazito onečišćeno i predstavlja potencijalnu opasnost za okoliš. Dodatak zeolita smanjio je koncentraciju ukupno eluirane Hg ali nisu postignute granične vrijednosti prema TCLP proceduri.

**Ključne riječi:** prirodni zeolit; DIN norma, TCLP procedura, živom onečišćeno tlo, sorpcija

**Rad sadrži:** 35 stranica, 14 slika, 6 tablica, 30 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:**

1. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član, predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko - član
3. Doc. dr. sc. Marin Ugrina - mentor

**Datum obrane:**

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology in Split**  
**Undergraduate Study of Chemical Technology, orientation:** Chemical Engineering

**Scientific area:** Technical Sciences  
**Scientific field:** Chemical Engineering  
**Supervisor:** PhD Marin Ugrina, Assistant Professor  
**Co-supervisor:** PhD Teja Čeru

### INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF NATURAL ZEOLITE FOR THE REMEDIATION OF MERCURY-CONTAMINATED SOIL FROM THE IDRİJA MINE SITE IN SLOVENIA

Tea Horvatović, 1396

**Abstract:** In this bachelor thesis, the leaching test of mercury-saturated natural zeolites (PZ) was carried out according to the DIN 38414 S4 norm and the TCLP procedure (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). In a wide pH range,  $3 \leq \text{pH}_0 \leq 11$ , minimal desorption of Hg(II) from mercury-saturated zeolites was observed, while a more significant one was observed at  $\text{pH}_0=2$  and  $\text{pH}_0=12$ . Since the amount of desorbed Hg(II) according to the TCLP procedure was greater than the prescribed criterion (0.2 mg/L), PZ can not be applied for *in situ* remediation. The TCLP procedure was applied to mercury-contaminated soil from the Idrija mine site in Slovenia with and without the addition of PZ in order to assess the potential toxicity of the soil. The results showed that the soil is extremely polluted and represents potential environmental hazard. The addition of zeolite reduced the concentration of total eluted Hg, but without reaching the TCLP criteria.

**Keywords:** natural zeolite; DIN norm, TCLP procedure, mercury-contaminated soil, sorption

**Thesis contains:** 35 pages, 14 figures, 6 tables, 30 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

1. PhD Ivona Nuić, Assistant Professor - member, chair person
2. PhD Ivana Smoljko, Associate Professor - member
3. PhD Marin Ugrina, Assistant Professor - supervisor

**Defence date:**

**Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marina Ugrine i komentorstvom dr. sc. Teje Čeru (Geološki zavod Slovenije, Ljubljana) u razdoblju od veljače do rujna 2023.*

Završni rad je izveden u sklopu međunarodnog bilateralnog hrvatsko-slovenskog znanstvenoistraživačkog projekta “*Natural modified sorbents as materials for remediation of mercury contaminated environment*“ 2020. – 2023. kojeg je financiralo Ministarstvo znanosti i obrazovanja Republike Hrvatske i Slovenska istraživačka agencija u okviru istraživačkog programa Groundwater and Geochemistry (P1-0020).

*Želim se zahvaliti profesorima Kemijsko-tehnološkog fakulteta na prenesenom znanju tijekom studiranja.*

*Želim se posebno zahvaliti svom mentoru doc. dr. sc. Marinu Ugrini na pomoći prilikom izrade ovog završnog rada.*

*Posebna zahvala ide mojim roditeljima, obitelji i prijateljima za svu podršku tijekom studiranja.*

*Hvala Vam svima.*

*Tea Horvatović*



## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

1. Pripremiti uzorak prirodnog zeolita.
2. Provesti zasićivanje prirodnog zeolita s otopinom Hg(II) koncentracije 0,50 mmol/L i 7,92 mmol/L.
3. Provesti ispiranje živom zasićenih zeolita prema DIN 38414 S4 normi i TCLP proceduri.
4. Provesti ispiranje živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri.
5. Provesti ispiranje živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri uz naknadnu i simultanu sorpciju na prirodnom zeolitu.
6. Definirati primjenjivost prirodnog zeolita za remedijaciju živom onečišćenog tla s područja rudnika Idrija u Sloveniji.

## SAŽETAK

U ovom završnom radu provedeno je ispiranja živom zasićenih prirodnih zeolita (PZ) prema DIN 38414 S4 normi i TCLP proceduri (postupak ispiranja s karakteristikama toksičnosti, engl. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*). U širokom rasponu pH,  $3 \leq \text{pH}_o \leq 11$  uočena je minimalna desorpcija Hg(II) iz živom zasićenih zeolita, dok je značajnija uočena pri  $\text{pH}_o=2$  i  $\text{pH}_o=12$ . Budući da je količina desorbirane Hg(II) prema TCLP proceduri bila veća od propisane granične vrijednosti prema TCLP proceduri (0,2 mg/L) PZ se ne može primijeniti za *in situ* remedijaciju. TCLP procedura primijenjena je na živom onečišćeno tlo s područja rudnika Idrija u Sloveniji s i bez dodatka PZ kako bi se procijenila potencijalna toksičnost tla. Rezultati su pokazali da je tlo izrazito onečišćeno i predstavlja potencijalnu opasnost za okoliš. Dodatak zeolita smanjio je koncentraciju ukupno eluirane Hg ali nisu postignute granične vrijednosti prema TCLP proceduri.

**Ključne riječi:** prirodni zeolit; DIN norma, TCLP procedura, živom onečišćeno tlo, sorpcija

## ABSTRACT

In this bachelor thesis, the leaching test of mercury-saturated natural zeolites (PZ) was carried out according to the DIN 38414 S4 norm and the TCLP procedure (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). In a wide pH range,  $3 \leq \text{pH}_0 \leq 11$ , minimal desorption of Hg(II) from mercury-saturated zeolites was observed, while a more significant one was observed at  $\text{pH}_0=2$  and  $\text{pH}_0=12$ . Since the amount of desorbed Hg(II) according to the TCLP procedure was greater than the prescribed criterion (0.2 mg/L), PZ can not be applied for *in situ* remediation. The TCLP procedure was applied to mercury-contaminated soil from the Idrija mine site in Slovenia with and without the addition of PZ in order to assess the potential toxicity of the soil. The results showed that the soil is extremely polluted and represents potential environmental hazard. The addition of zeolite reduced the concentration of total eluted Hg, but without reaching the TCLP criteria.

**Keywords:** natural zeolite; DIN norm, TCLP procedure, mercury-contaminated soil, sorption

# SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	2
1.1. Teški metali .....	3
1.2. Živa .....	3
1.3. Nalazišta žive .....	4
1.4. Toksičnost žive.....	5
1.5. Metode remedijacije živom onečišćenog okoliša .....	7
1.6. Zeoliti .....	8
1.6.1. Svojstva i primjena prirodnih zeolita.....	9
1.7. Metode ispiranja.....	10
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	13
2.1. Priprema uzorka prirodnog zeolita.....	14
2.2. Zasićivanje prirodnog zeolita.....	14
2.3. Eksperimenti ispiranja zasićenih uzoraka prirodnog zeolita.....	15
2.3.1. Ispiranje zasićenih uzoraka prirodnog zeolita prema standardnoj DIN 38414 S4 normi.....	15
2.3.2. Ispiranje zasićenih uzoraka prirodnog zeolita prema TCLP proceduri ....	15
2.4. Eksperimenti sa živom onečišćenim tlom.....	15
2.4.1. Priprema uzorka tla .....	15
2.4.2. Eksperimenti ispiranja živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri ...	16
2.4.2.1. Ispiranje živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri uz naknadnu sorpciju na prirodnom zeolitu .....	16
2.4.2.2. Simultano ispiranje živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri uz sorpciju na prirodnom zeolitu .....	16
2.5. Izračun karakterističnih parametara .....	17
3. REZULTATI .....	18

4.	RASPRAVA .....	21
4.1.	Analiza rezultata ispiranja živom zasićenih zeolita prema DIN 38414 S4 normi .....	22
4.2.	Analiza rezultata ispiranja živom zasićenih zeolita prema TCLP proceduri ...	23
4.3.	Ispiranje žive iz živom onečišćenog tla uz naknadnu i simultanu sorpciju na prirodni zeolit.....	24
5.	ZAKLJUČCI.....	28
6.	POPIS KRATICA I SIMBOLA .....	30
7.	LITERATURA .....	32

## UVOD

Posljednjih nekoliko desetljeća došlo je do razvoja industrije i velikog porasta broja stanovnika. Rezultat toga je sve veća onečišćenost prirodnih voda otpadnim vodama iz industrijskih procesa koje sadrže teške metale, ulja i ostale toksične tvari. Iako su teški metali prirodni sastojci Zemljine kore, pojedini od njih mogu izazvati ozbiljne zdravstvene probleme. Živa je jedan od teških metala s kojim se čovjek svakodnevno susreće. Vulkanske erupcije te bakterijske razgradnje organskih spojeva doprinose velikoj rasprostranjenosti žive u okolišu. Ljudskom aktivnošću kao što je izgaranje fosilnih goriva živa dospijeva u zrak i prirodne vode putem biogeokemijskog ciklusa te trajno ostaje u prirodi, pogotovo u sedimentu gdje se nalazi u iznimno toksičnom obliku. Živa bića unose je u svoj organizam, pogotovo ribe koje predstavljaju mogućnost prijenosa kroz lanac ishrane do čovjeka.<sup>1</sup> Znajući koje sve opasne posljedice živa može imati na zdravlje čovjeka, tražili su se načini kako smanjiti njeno toksično djelovanje sanacijom onečišćenih lokaliteta u okolišu. Metode poput stabilizacije ili imobilizacije su sve češće korištene u cilju remedijacije žive iz onečišćenog tla ili voda, a sve u svrhu poboljšanja čovjekove kvalitete života. Osim ovih metoda sve popularnije metode uklanjanja svih štetnih tvari pa tako i žive su metode adsorpcije i ionske izmjene primjenom lako dostupnih i relativno ekonomski isplativih materijala sa sposobnošću vezivanja štetnih tvari. Zeoliti pripadaju takvim materijalima te se sve više iskorištavaju u cilju remedijacije okoliša onečišćenog teškim metalima. S vremenom se i zeoliti zasite štetnim tvarima pri čemu gube učinkovitost ili se moraju na odgovarajući način zbrinjavati. Stoga se primjena bilo kojeg sorbenta mora testirati metodama ispiranja kako bi se dobio uvid u mogućnost primjene u remedijacijske svrhe.

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost primjene prirodnog zeolita za sanaciju živom onečišćenog tla. U tu svrhu provedeno je zasićivanje prirodnog zeolita živom te ispiranje živom zasićenog prirodnog zeolita prema DIN 38414 S4 normi i TCLP proceduri (postupak ispiranja s karakteristikama toksičnosti, engl. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*). U konačnici je provedeno ispiranje živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri uz simultanu i naknadnu sorpciju na prirodnom zeolitu čime je simulirana *in situ* i *ex situ* remedijacija.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Teški metali

Teški metali su elementi koje nalazimo u Zemljinoj kori, karakterizira ih velika molekulska masa, velika gustoća te toksičnost. Pojedini teški metali poput mangana, nikla, selena i cinka imaju važnu ulogu u organizmu čovjeka. Njihov nedostatak može dovesti do poremećaja rada metabolizma, dok su njihove povećane koncentracije toksične za organizam. Međutim, neki teški metali kao što su živa, olovo, kadmij i arsen toliko su toksični da i njihova mala količina uzrokuje velika oštećenja u ljudskom organizmu i predstavlja opasnost za zdravlje. U organizmima živih bića teški metali se prenose u tkiva vežući se za proteine i tako ometaju stanične funkcije.<sup>2</sup>

Široka rasprostranjenost ovih metala u okolišu iz prirodnih izvora najčešće je posljedica vulkanskih erupcija. Industrijski procesi obrade nafte, izgaranje ugljena, korištenje pesticida u poljoprivredi te ispuštanje neobrađenih otpadnih voda samo su neki od procesa kojima teški metali dospijevaju u zrak, tlo i podzemne vode kao posljedica ljudskih aktivnosti te tako dolaze u direktan kontakt s ljudima i životinjama.<sup>2</sup>

Svaki od ovih metala ima jedinstvena fizikalno-kemijska svojstva, a time i mehanizme toksičnog djelovanja. Stoga je potonje i bio razlog porasta zainteresiranosti za istraživanje njihova djelovanja i opasnosti za ljudsko zdravlje. Jedan od metala koji je sveprisutan i čija istraživanja i dalje otkrivaju nove činjenice i potencijalne opasnosti je živa.<sup>3</sup>

## 1.2. Živa

Živa je kemijski element dvanaeste skupine periodnog sustava elemenata, a naziva se i „tekuće srebro“ budući da je srebrno-bijele boje. Jedini je metal u tekućem stanju. Zbog svoje velike molekulske mase predstavlja najtežu tekućinu koja otapa mnoge metale i s njima tvori spojeve, amalgame. Ima 7 izotopa od kojih nijedan nije radioaktivan. Karakteristika joj je velika kemijska otpornost (pozitivan standardni redoks potencijal), a u spojevima većinom dolazi kao jednovalentna ili dvovalentna. Na zraku je stabilna, a u vodi je slabo topljiva.<sup>4</sup> U tablici 1.1. prikazana su fizikalna svojstva žive.



Tablica 1.1. Fizikalna svojstva žive.<sup>4</sup>

Svojstvo	Vrijednost
Talište	-38,87 °C
Vrelište	356,57 °C
Gustoća (25 °C)	13,534 g/cm <sup>3</sup>
Toplina taljenja	2,367 kJ/mol
Toplina isparavanja (pri vrelištu)	59,455 kJ/mol
Specifični toplinski kapacitet, C <sub>p</sub> (0 °C)	0,1397 J/g K
Toplinska provodnost (17 °C)	0,082 J/cm s K
Električna otpornost (20 °C)	95,76 × 10 <sup>8</sup> Ω m
Površinska napetost (25 °C)	4,84 × 10 <sup>-3</sup> N/cm
Topljivost u vodi (25 °C)	0,6 µg/100 g
Standardni elektrodni potencijal (E°/V) Hg <sup>2+</sup> /Hg	+0,854
Kritična temperatura	~1480 °C
Kritični tlak	~1150 bar
Kritična gustoća	4,60 g/cm <sup>3</sup>

Hlapljivost žive karakteristika je koja je razlikuje od ostalih teških metala. Zbog niske temperature tališta dolazi do hlapljena tekuće žive i pri sobnoj temperaturi, zbog čega i predstavlja opasnost. Živa ima veliku gustoću koja pri 25 °C iznosi 13,534 g/cm<sup>3</sup>, a karakterizira je i velika napetost površine.<sup>4</sup>

### 1.3. Nalazišta žive

Živa se pronalazi u nekoliko svjetskih rudnika najčešće u obliku minerala cinabarita ili rumenice, HgS. Glavna nalazišta žive u Europi su rudnici Almadén u Španjolskoj, Idrija u Sloveniji i Monte Amiata u Italiji.<sup>5,6</sup>

Najveće i najstarije nalazište žive u svijetu predstavlja rudnik Almadén smješten u Španjolskoj, gdje je eksploatirana 1/3 proizvedene žive u svijetu. Eksploatacija je započela u rimsko doba, a u 16. stoljeću je razvijena moderna tehnologija podzemnog iskapanja žive. Rudnik je prestao s radom 2000. godine, nakon čega je slijedila remedijacija živom onečišćenog okoliša, a znatne količine žive su i uskladištene.<sup>5</sup>

Drugi po redu najveći rudnik žive u Europi nalazi se u mjestu Idrija u Sloveniji. Otkriven je u 15. stoljeću i procjenjuje se da je eksploatirano oko 145 000 tona žive tijekom 500 godina kontinuiranog rada. Rudnik je poznat po neobičnim rudama i njihovim mineralnim svojstvima te po tehnikama prerađivanja rude. Tijekom rada smatra se da je više od

37 000 tona žive ispušteno u okoliš i zrak čime su okolne šume i rijeke trajno onečišćene. S radom je prestao 1995. godine, no radovi na sanaciji okoliša i zatvaranje rudnika su potrajali još godinama.<sup>6,7</sup> Na slici 1.1. prikazana je unutrašnjost rudnika Idrija u Sloveniji.

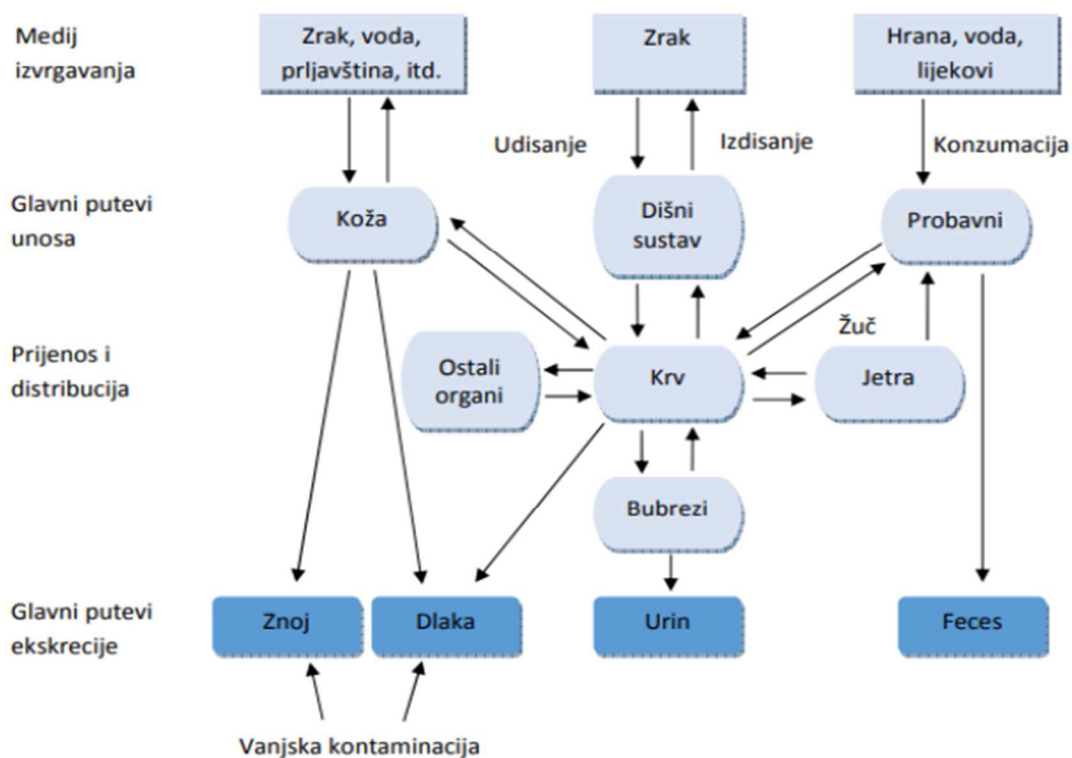


Slika 1.1. Tuneli unutar rudnika Idrija u Sloveniji.<sup>8</sup>

Monte Amiata je najveće vulkansko područje u središnjoj Italiji, a prije je bilo poznato po nalazištu i rudarenju žive. U 19. stoljeću proizvodnja žive na ovom području je naglo porasla i smatra se da je proizvedeno više od 100 000 tona žive. Rudnik je zatvoren 1980. godine.<sup>8</sup>

#### **1.4. Toksičnost žive**

Živa predstavlja jedan od najtoksičnijih teških metala. Njena toksičnost ovisi o kemijskom obliku. S obzirom na to da je anorganska živa, Hg(I) manje topljiva od Hg(II), manje je i toksična, dok su organski spojevi žive toksičniji od anorganskih. Najveći problem predstavljaju živine pare koje su izrazito opasne jer se lako apsorbiraju u plućima čovjeka, djeluju toksično na živčani sustav ostavljajući trajne posljedice. Od svih spojeva žive, metilživa je najzastupljeniji toksični oblik u živim bićima.<sup>4</sup> Na slici 1.2. prikazani su izvori i toksično djelovanje žive na ljudski organizam.



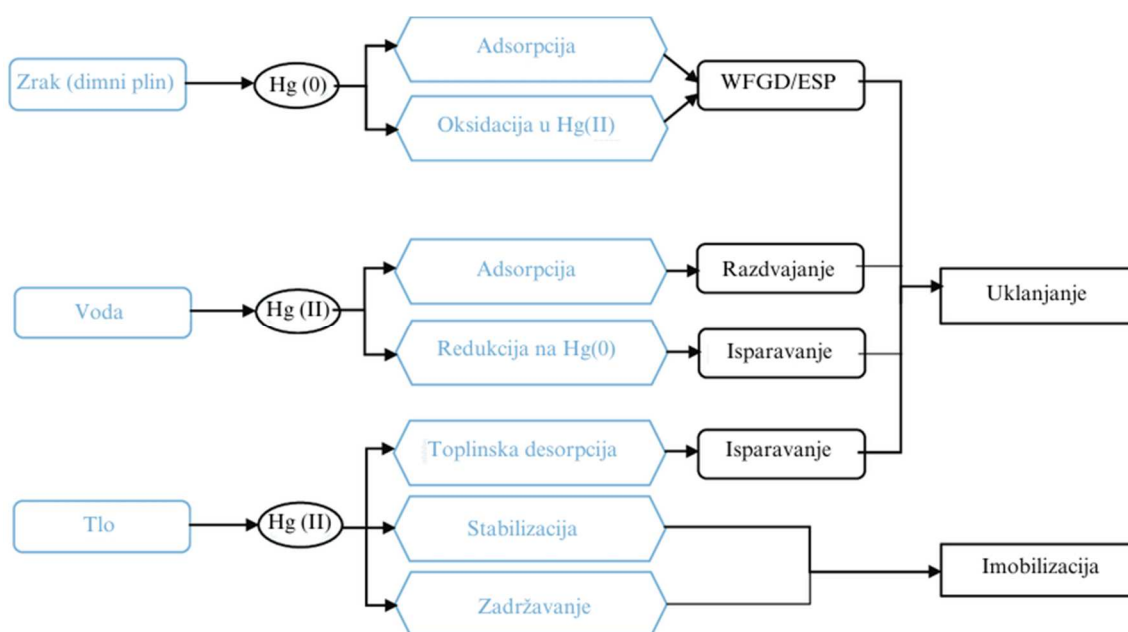
Slika 1.2. Izvori i toksično djelovanje žive na ljudski organizam.<sup>9</sup>

Ljudi i životinje u kontakt sa živim spojevima dolaze preko zraka, voda te hrane. Udisanjem zraka kontaminiranog živom ili apsorpcijom kroz kožu, živa putem krvi dopire u ostale organe čovjeka gdje može prouzrokovati ozbiljne probleme. Čovjekov organizam putem znoja, urina ili fecesa izbacuje štetne tvari pa tako i živu, ali ona se tijekom godina nakuplja što može prouzročiti bolest poznatu pod nazivom merkurijalizam.<sup>1</sup>

Godine proučavanja žive dovele su do porasta ekološke svijesti među ljudima pogotovo nakon katastrofe u Minamati (Japan). U tom području je došlo do trovanja ljudi koji su konzumirali ribu kontaminiranu živom iz obližnje tvornice polivinil klorida. U godinama dok je tvornica radila, djeca su se rađala s težim deformitetima, a bilo je i mnogo bolesnih odraslih osoba. To je danas poznato kao jedna od najgorih ekoloških katastrofa u svijetu. Iz tih razloga sve je veća zainteresiranost oko pronalaska pogodnijih elemenata koji će biti zamjena za živu te razvoj metoda remedijacije žive iz okoliša.<sup>10</sup>

## 1.5. Metode remedijacije živom onečišćenog okoliša

Pojam remedijacija predstavlja metode uklanjanja štetnih tvari najčešće iz tla te površinskih i podzemnih voda u svrhu poboljšanja stanja okoliša i zdravlja ljudi. *In situ* i *ex situ* su dvije metode izvedbe remedijacije koje se primjenjuju. *In situ* metoda podrazumijeva remedijaciju na mjestu onečišćenja dok *ex situ* metoda podrazumijeva obradu na mjestu izvan onečišćenja. Ciljevi metoda remedijacije žive su smanjenje koncentracije žive u tlu ili njeno prevođenje u manje toksične spojeve.<sup>11</sup> Na slici 1.3. prikazane su najčešće korištene metode remedijacije žive iz zraka, vode i tla.



Slika 1.3. Metode remedijacije žive.<sup>11</sup>

Ovisno o vrsti onečišćenja živom, njeno uklanjanje se temelji na adsorpciji, desorpciji, oksidaciji, redukciji i imobilizaciji. Iz zraka se živa uklanja adsorpcijom ili oksidacijom do Hg(II) gdje se potom uklanja metodama odsumporavanja dimnih plinova (engl. *Wet Flue Gas Desulfurization* WFGD) ili pomoću elektrostatskih filtera (engl. *Electrostatic Precipitator*, ESP). Iz vode se živa uklanja adsorpcijom na sorbentima ili redukcijom do elementarne žive, a potom procesom isparavanja. Za uklanjanje žive iz tla najčešće se primjenjuju metode remedijacije poput imobilizacije (stabilizacija i zadržavanje) te toplinske desorpcije.<sup>11</sup>

Adsorpcija i desorpcija su najčešće korištene metode i smatrane su vrlo efikasnim. Adsorpcija se češće koristi za uklanjanje plinovite žive iz zraka i anorganske žive prisutne

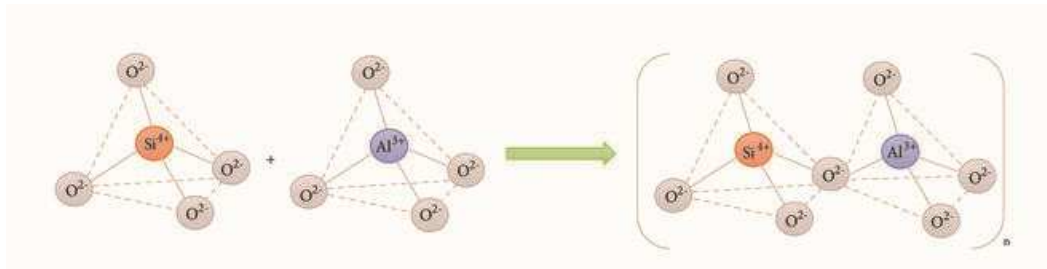
u vodi, dok se toplinska desorpcija u većoj mjeri koristi za sanaciju otpada ili tla koji sadrže živu. Procesi oksidacije i redukcije se koriste kako bi se živa prevela u manje opasnije živine spojeve. Oksidacijom elementarne žive do dvovalentne žive ( $\text{Hg}^{2+}$ ) dokazana je smanjena emisija živinih para, dok se procesom redukcije nastoji spriječiti nastanak metilžive.<sup>12</sup>

Proces imobilizacije (stabilizacija i zadržavanje) je najčešće korištena *in situ* metoda remedijacije. Cilj metode je smanjenje živine pokretljivosti i toksičnosti dodavanjem stabilizatora u živom onečišćeno tlo. Stabilizatori se mogu podijeliti u tri skupine: stabilizatori koji sadrže sumpor, redukcijska sredstva i adsorpcijska sredstva. Najpogodniji način za imobilizaciju žive je njeno prevođenje u živin(II) sulfid koji je najteže topljiv živin spoj.<sup>11</sup>

Proces stabilizacije je jedna od metoda uklanjanja žive iz tla. Predstavlja dodavanje kemijskih reagensa čiji je cilj stabilizirati živu prisutnu u tlu na način da se stvaraju kemijske reakcije sa živinim spojevima i tako smanjuje njihova pokretljivost. Najčešće se kao reagensi koriste tvari koje sadrže sumpor koji lako reagira sa živom stvarajući živin(II) sulfid. Za uklanjanje žive koriste se i alumosilikatni minerali poput zeolita i glina. Stabilizacijom se štetne tvari ne mogu u potpunosti ukloniti, ali se uvelike može smanjiti njihova koncentracija.<sup>11</sup>

## 1.6. Zeoliti

Zeoliti su prirodni ili sintetski hidratizirani alumosilikati porozne strukture, sastavljeni od trodimenzionalne mreže  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedara međusobno povezanih kisikovim atomima. Povezivanjem primarnih strukturnih jedinica zeolita,  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedara, formiraju se sekundarne jedinice koje međusobnim povezivanjem tvore trodimenzionalnu prostornu strukturu s porama i šupljinama koje su karakteristične za zeolite. Šupljine i kanali sadrže vodu koja može činiti i do 25 % njihove mase.<sup>13</sup> Na slici 1.4. prikazano je povezivanje primarnih strukturnih jedinica u sekundarnu strukturu zeolita.



Slika 1.4. Povezivanje primarnih strukturalnih jedinica u sekundarnu strukturu zeolita.<sup>14</sup>

Tijekom godina otkriveno je više od 50 prirodnih zeolita poput klinoptilolita, filipsita, analcima i stilbita. Klinoptilolit je najzastupljeniji prirodni zeolit, a karakterizira ga kristalna struktura s kanalima različitih veličina. Koristi se u različite svrhe posebice u zaštiti okoliša zbog svoje velike kemijske stabilnosti u različitim medijima i pri visokim temperaturama te izraženim sorpcijskim svojstvima.<sup>15</sup> Na slici 1.5. prikazan je mineral klinoptilolit.

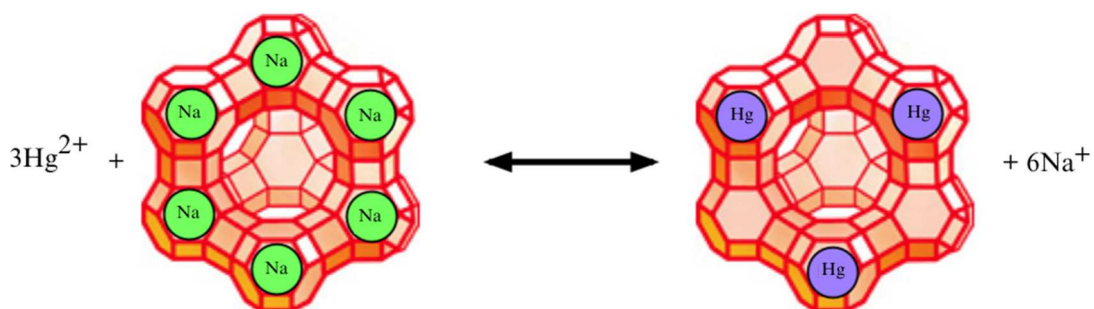


Slika 1.5. Mineral klinoptilolit.<sup>15</sup>

### 1.6.1. Svojstva i primjena prirodnih zeolita

Prirodni zeoliti imaju negativni naboj na svakom atomu aluminijske kao posljedica izomorfne izmjene atoma silicija s atomom aluminijske. Negativan naboj se kompenzira alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima koji se za zeolitnu strukturu vežu slabim elektrostatskim vezama.<sup>9</sup> Upravo se na ovome temelje dva glavna svojstva zeolita, a to su sposobnost ionske izmjene i adsorpcije. Ionska izmjena je reverzibilan proces izmjene izmjenjivih kationa prisutnih u zeolitu s kationima iz otopine. Adsorpcija je svojstvo vezivanja ionskih vrsta, najčešće pozitivnih na negativnu površinu zeolita. Zahvaljujući

svojoj otvorenoj poroznoj rešetki, dehidratizirani zeoliti pokazali su se kao dobri selektivni adsorbensi raznih tekućina kao što su kloroform i alkoholi. Zbog fenomena selektivne adsorpcije za ove zeolite se još koristi i naziv „molekulska sita“. Ovom svojstvu pogoduje lužnata sredina zbog otapanja zeolitne površine pri čemu dolazi do oslobađanja aniona koji s izmjenjivim kationima stvaraju komplekse. Ionoizmjenjivačkom svojstvu zeolita pogoduje blago kisela sredina i idealna je za uklanjanje teških metala. Iz tog razloga zeoliti predstavljaju glavne kationske izmjenjivače i često se koriste pri pročišćavanju otpadnih voda. Zeoliti u svoju strukturu vežu ione teških metala (Cd, Ni, Cu, Pb, Hg), nečistoće, ulja i ostale štetne tvari te na taj način poboljšavaju svojstva pročišćenih voda.<sup>13,16</sup> Koriste se još u poljoprivredi kao poboljšavača tla, a djelotvorni su i protiv suše. Koriste se čak i za adsorpciju CO<sub>2</sub> čija sve veća količina uzrokuje globalno zatopljenje te pri sušenju i obradi plinova. U medicini se koriste pri proizvodnji kozmetičkih pripravaka i farmaceutskih lijekova.<sup>17</sup> Na slici 1.6. prikazana je ionska izmjena iona Hg(II) sa zeolitnim kationima.



Slika 1.6. Ionska izmjena u strukturi zeolita.<sup>18</sup>

Zeoliti nisu toksični te se smatraju potpuno sigurnima za okoliš. Pokazuju otpornost na visoke temperature te zračenja. Tržišna cijena im je relativno niska uz laku dostupnost. Njihovim otkrićem pa sve do danas primjena se proširila u gotovo svim poljima svjetske industrije.<sup>16</sup>

## 1.7. Metode ispiranja

Sve veći globalni problem predstavlja onečišćenje tla teškim metalima iz antropogenih aktivnosti. S godinama su se razvijale razne metode remedijacije tla, a u nekima su se koristili i zeoliti. Zeoliti su se pokazali izvrsnima u uklanjanju štetnih tvari, no i kod njih s vremenom dođe do zasićenja pri čemu se smanjuju njihova sorpcijska

svojstva.<sup>19,20</sup> Stoga je neophodno ispitati mogućnost primjene zeolita za remedijaciju tla kao i način zbrinjavanja zasićenih zeolita.

Metodama ispiranja mjeri se otpuštanje/eluiranje onečišćavala iz krutog uzorka prolaskom tekuće faze kroz uzorak u kontroliranim uvjetima. Sredstvo za ispiranje može djelovati na način da teče kroz materijal koji je potrebno ispirati, pri čemu se omogućuje maksimalan kontakt između materijala i sredstva ili na način da teče oko kontaminiranog materijala i tako omogućuje minimalan kontakt između materijala i sredstva. Ispiranje je kompleksan proces zbog niza čimbenika koji utječu na njega i zato se za donošenje odluke o načinu korištenja ili zbrinjavanja materijala nikad ne koristi samo jedna metoda ispiranja. Metode ispiranja dijele se na ravnotežne i dinamičke testove.<sup>20,21</sup>

Ravnotežni testovi ispiranja postižu ravnotežu stabilnim otpuštanjem tvari iz određenog uzorka. Parametri koji utječu na ove testove su veličina čestica i brzina ispiranja. Za brže postizanje stabilnog ispiranja čestice moraju biti manje veličine uz turbulentno gibanje. Ispiranja mogu biti pojedinačna (jedan uzorak, jedan eluat) i paralelne šaržne (količina uzorka jednaka je količini eluata). U najčešće pojedinačne testove ispiranja ubraja se TCLP procedura (engl. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) i standardni njemački test ispiranja, DIN 38414 S4 normi.<sup>21</sup> Proces pojedinačnog ispiranja prikazan je na slici 1.7.



Slika 1.7. Pojedinačna ekstrakcija.<sup>22</sup>

Dinamičkim testovima postiže se stabilno stanje sustava. Ne koriste se često kao testovi ispiranja zbog dužeg trajanja reakcije te zbog cijene. Pomoću dinamičkih testova može se dobiti informacija o kinetici eluiranja štetnih tvari.<sup>23</sup> Dijele se u četiri skupine:<sup>24</sup>

- serijski testovi



- testovi u kojima sredstvo za ispiranje protječe oko uzorka
- testovi u kojem sredstvo za ispiranje protječe kroz uzorak
- testovi koji se temelje na propusnosti klora.

Parametri koji utječu na ravnotežne i dinamičke metode ispiranja su pH vrijednost, omjer krutog i tekućeg uzorka, veličina čestica i uvjeti u kojima se vrši ispitivanje. Metode ispiranja imaju široku primjenu. Koriste se pri klasifikaciji otpada, određivanju potencijalno opasnih štetnih tvari te pri obradi otpada koji se kasnije može sigurno odložiti na odlagalište.<sup>21</sup>

TCLP procedura je najčešće korištena metoda ispiranja. Koristi se u svrhu ispiranja zasićenih krutih uzoraka otpadnog materijala ili za utvrđivanje potencijalne opasnosti takvog otpadnog materijala. U ovoj metodi koriste se otopine za ispiranje koje se pripremaju s octenom kiselinom i/ili NaOH pri čemu se pripreme otopine pH=2,88 i pH=4,93. Za vrlo alkalne tvari upotrebljava se otopina pH=2,88, a za ostale otpadne tvari pH=4,93. TCLP procedura propisuje omjer kruto/tekuće od 1:20, vrijeme ispiranja od 18 h ± 2 h uz mućkanje pri 30 o/min. Po završetku vremena ispiranja, u eluatu se određuje koncentracija štetne tvari. Koncentracija tvari u eluatu koja se dobije TCLP procedurom uspoređuje se s propisanim vrijednostima. Za živu je propisana granica 0,2 mg/L. Ukoliko je koncentracija žive u eluatu veća od 0,2 mg/L, uzorak se smatra opasnim otpadom.<sup>21,23,25</sup>

DIN 38414 S4 norma je standardni test ispiranja koji služi za usklađivanje propisa između različitih zemalja. Za ispiranje se koristi destilirana voda u trajanju od 24 h. Nakon 24 h eluat se filtrira, potom se odredi pH i koncentracija štetne tvari.<sup>24,26</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Priprema uzorka prirodnog zeolita

Uzorak prirodnog zeolita klinoptilolita porijeklom iz nalazišta Zlatokop (Vranjska Banja, Srbija) samljeven je te je mokrim postupkom klasiranja izdvojena frakcija veličine čestica 0,6 – 0,8 mm. Potom je uzorak ispran u ultračistoj vodi s ciljem uklanjanja zaostalih nečistoća, osušen pri 60 °C i pohranjen u eksikator. Pripremljeni uzorak označen je oznakom PZ te je prikazan na slici 2.1.



Slika 2.1. Fotografija uzorka prirodnog zeolita klinoptilolita.

## 2.2. Zasićivanje prirodnog zeolita

Zasićivanje PZ provedeno je s otopinama Hg(II) početnih koncentracija 0,50 mmol/L i 7,92 mmol/L. Ove koncentracije su odabrane na temelju prethodno provedenih eksperimenata kako bi se dobili minimalno i maksimalno zasićeni uzorci PZ. Otopine Hg(II) pripremljene su otapanjem soli  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , p.a. Kemika, u ultračistoj vodi. pH otopine podešen je dodavanjem nekoliko kapi 0,1 ili 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  na vrijednost  $\text{pH}=1,98$  s ciljem sprječavanja taloženja Hg(II) koje se odvija pri  $\text{pH}>2,4$ . Zasićivanje PZ provedeno je miješanjem 20 g PZ s 2 L pripravljene otopine Hg(II) tijekom 24 h, pri 550 o/min i sobnoj temperaturi. Nakon 24 h uzorci su filtrirani, isprani tri puta s ultračistom vodom, osušeni pri 40 °C i označeni 0,5-PZHg i 7,92-PZHg. Koncentracija Hg(II) prije i nakon provedenih eksperimenata određena je na plamenom atomskom apsorpcijskom spektrofotometru, AAS (PinAAcle 900F). Količina sorbirane žive na 0,5-PZHg iznosila je 0,0387 mmol/g, a na 7,92-PZHg 0,2771 mmol/g.

## **2.3. Eksperimenti ispiranja zasićenih uzoraka prirodnog zeolita**

Sakupljeni zasićeni uzorci, 0,5-PZHg i 7,92-PZHg podvrgnuti su ispiranju prema dvjema metodama, standardnoj metodi ispiranja DIN 38414 S4<sup>26</sup> te TCLP<sup>25</sup> (engl. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) proceduri.

### **2.3.1. Ispiranje zasićenih uzoraka prirodnog zeolita prema standardnoj DIN 38414 S4 normi**

Ispiranje Hg(II) iz zasićenih uzoraka ispitano je prema standardnoj DIN 38414 S4 normi u ultračistoj vodi u širokom pH rasponu 2,00–12,05. pH vrijednost ultračiste vode podešena je dodatkom 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub> ili 0,1 mol/L KOH. Masa od 1,0 g 0,5-PZHg i 1,0 g 7,92-PZHg miješana je s 10 mL ultračiste vode (omjer kruto/tekuće = 100 g/L) različitih početnih pH vrijednosti tijekom 24 h pri 25 o/min i pri 25 °C. Nakon 24 h suspenzije su filtrirane, a u filtratima je na AAS-u određena koncentracija isprane/eluirane Hg(II) te su izmjerene i konačne pH vrijednosti filtrata.

### **2.3.2. Ispiranje zasićenih uzoraka prirodnog zeolita prema TCLP proceduri**

Prema TCLP proceduri, masi od 2,5 g živom zasićenih zeolita (0,5-PZHg i 7,92-PZHg) dodano je 50 mL ekstrakcijskih otopina pH vrijednosti 2,88 i 4,93 (omjer kruto/tekuće = 1:20) te je miješano 20 h pri 30 o/min. Nakon isteka vremena ispiranja, tekuća faza je odvojena, a zatim je koncentracija ukupno isprane topljive Hg određena na analizatoru žive (LECO AMA254 Mercury Analyzer).

## **2.4. Eksperimenti sa živom onečišćenim tlom**

### **2.4.1. Priprema uzorka tla**

Uzorak tla uzet je na području rudnika Idrija, na lokaciji Frbežene trate. Uzorak je sušen pri 35 °C do konstantne mase, zatim je usitnjen u keramičkom tarioniku, homogeniziran i prosijan kroz sito veličine pora 2 mm. Nakon toga je uzorak dodatno usitnjen u mlinu do finih zrna (< 0,075 mm) i pohranjen u polietilensku vrećicu. Ukupni

sadržaj Hg u homogeniziranom uzorku tla izmjeren je nakon digestije u zlatotopci tijekom 3 h pri 160 °C metodom emisijske spektrometrije induktivno spregnute plazme (ICP-ES).

#### **2.4.2. Eksperimenti ispiranja živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri**

Prvo je provedeno ispiranje žive iz živom onečišćenog tla miješanjem 15 g tla s 300 mL ekstrakcijske otopine pH=2,88 i pH=4,93 tijekom 20 h i pri 30 o/min prema TCLP proceduri. Nakon isteka vremena ispiranja, suspenzije su centrifugirane, tekuća faza je odvojena te je jedan dio uzet za analizu koncentracije ukupno isprane topljive Hg na analizatoru žive, a ostatak je korišten za naknadne eksperimente.

##### *2.4.2.1. Ispiranje živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri uz naknadnu sorpciju na prirodnom zeolitu*

Dva eluata dobivena iz eksperimenta opisanog u poglavlju 2.4.2. pri pH=2,88 i pH=4,93 podvrgnuti su sorpciji na PZ. Različitim mase PZ u rasponu od 0,25 do 1,00 g dodane su volumenu od 50 mL tekuće faze, eluatu dobivenom prema TCLP proceduri pri pH=2,88 i pH=4,93 te su miješane na inkubatorskoj tresilici 24 h na 230 o/min. Ovaj eksperiment predstavlja simulaciju *ex situ* remedijacije. Koncentracija žive u supernatantu nakon centrifugiranja suspenzije određena je na analizatoru žive.

##### *2.4.2.2. Simultano ispiranje živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri uz sorpciju na prirodnom zeolitu*

Simultano ispiranje prema TCLP proceduri i sorpcija provedeni su na način da je masa od 2,5 g živom onečišćenog tla ispirana s 50 mL ekstrakcijskih otopina pH=2,88 i/ili pH=4,93 (omjer kruto/tekuće = 1:20) uz dodatak mase PZ u rasponu od 0,25 do 1,00 g. Vrijeme provedbe eksperimenta bilo je 20 h pri 30 o/min i sobnoj temperaturi. Kao što je već spomenuto, koncentracija Hg u tekućoj fazi određena je na analizatoru žive. Ovaj eksperiment predstavlja simulaciju *in situ* remedijacije.

## 2.5. Izračun karakterističnih parametara

Količina sorbirane žive na zeolitu u ravnoteži,  $q_e$  (mmol/g) izračunata je prema jednadžbi (2-1):

$$q_e = (c_o - c_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (2-1)$$

gdje su  $c_o$  i  $c_e$  početna i ravnotežna koncentracija žive (mmol/L),  $V$  je volumen otopine (L), a  $m$  je masa zeolita (g).

Količina desorbirane žive,  $q_{des}$  (mmol/g) i postotak desorbirane žive iz živom zasićenog zeolita,  $\alpha_{des}$  (%) izračunate su prema jednadžbama (2-2) i (2-3):

$$q_{des} = c_{des} \cdot \frac{V}{m} \quad (2-2)$$

$$\alpha_{des} = \frac{q_{des}}{q_e} \cdot 100 \quad (2-3)$$

gdje je:  $c_{des}$  koncentracija desorbirane žive iz živom zasićenog zeolita (mmol/L).

Postotak eluirane Hg iz tla,  $\alpha_{eluirano, tlo}$  (%) u uzorcima tla tretiranog zeolitom izračunata je prema jednadžbi (2-5):

$$\alpha_{eluirano, tlo} = \frac{(c_{Hg, tlo} - c_{Hg, tretirano tlo})}{c_{Hg, tlo}} \cdot 100 \quad (2-5)$$

gdje je:  $c_{Hg, tlo}$  koncentracija ukupno eluirane Hg iz uzorka tla (mg/L), dok je  $c_{Hg, tretirano tlo}$  koncentracija ukupno eluirane Hg iz uzorka tla tretiranog zeolitom (mg/L).

### **3. REZULTATI**

Rezultati dobiveni ispiranjem uzorka 0,5-PZHg i 7,92-PZHg prema DIN 38414 S4 normi prikazani su u tablicama 3.1. i 3.2.

Tablica 3.1. Rezultati ispiranja uzorka 0,5-PZHg prema DIN 38414 S4 normi.

pH <sub>o</sub>	pH <sub>e</sub>	$c_{des}$ , mmol/L	$q_{des} \times 10^3$ , mmol/g	$\alpha_{des}$ , %
2,01	2,44	0,005	0,462	1,19
3,00	3,84	0	0	0
4,01	4,59	0	0	0
5,01	6,63	0	0	0
6,01	6,83	0	0	0
6,98	7,37	0	0	0
8,02	6,84	0	0	0
9,03	7,00	0	0	0
9,99	6,32	0	0	0
10,98	6,96	0	0	0
12,00	8,34	0,0054	0,54	1,40

Tablica 3.2. Rezultati ispiranja uzorka 7,92-PZHg prema DIN 38414 S4 normi.

pH <sub>o</sub>	pH <sub>e</sub>	$c_{des}$ , mmol/L	$q_{des} \times 10^3$ , mmol/g	$\alpha_{des}$ , %
2,00	2,46	0,407	20,328	7,34
3,02	3,36	0,062	3,083	1,11
4,01	3,96	0,043	2,171	0,78
5,03	4,13	0,040	1,984	0,72
6,02	4,36	0,033	1,634	0,59
7,04	4,26	0,027	1,354	0,49
8,09	4,39	0,016	0,799	0,29
9,09	4,35	0,019	0,928	0,33
10,09	4,35	0,025	1,243	0,45
11,08	4,01	0,041	2,027	0,73
12,05	6,13	0,292	14,582	5,26



Rezultati dobiveni ispiranjem uzoraka 0,5-PZHg i 7,92-PZHg prema TCLP proceduri prikazani su u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Rezultati ispiranja uzoraka 0,5-PZHg i 7,92-PZHg prema TCLP proceduri.

Oznaka uzorka	$q_{\max}$ , mmol/g	$\gamma(\text{Hg})$ , mg/L	$\alpha_{\text{des}}$ , %	$\gamma(\text{Hg})$ , mg/L	$\alpha_{\text{des}}$ , %
		pH=2,88		pH=4,93	
PZ-0,50 mM Hg	0,039	177,88	45,83	26,87	6,92
PZ-7,92 mM Hg	0,277	1272	45,55	374	13,39

Rezultati dobiveni ispiranjem živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri uz naknadnu i simultanu sorpciju na PZ prikazani su u tablici 3.4. i 3.5.

Tablica 3.4. Rezultati ispiranja živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri pri  $\text{pH}_0=2,88$  i  $\text{pH}_0=4,93$  uz naknadnu sorpciju na PZ.

Dodatak zeolita, g	$\gamma(\text{Hg})$ , mg/L	$\alpha_{\text{eluirano}}$ , tlo, %	$\gamma(\text{Hg})$ , mg/L	$\alpha_{\text{eluirano}}$ , tlo, %
	$\text{pH}_0=2,88$		$\text{pH}_0=4,93$	
0	2,178	-	3,345	-
0,25	0,898	58,76	1,490	55,45
0,50	0,748	65,65	1,300	61,13
0,75	0,698	67,94	1,120	66,51
1,00	0,659	69,74	1,051	68,59

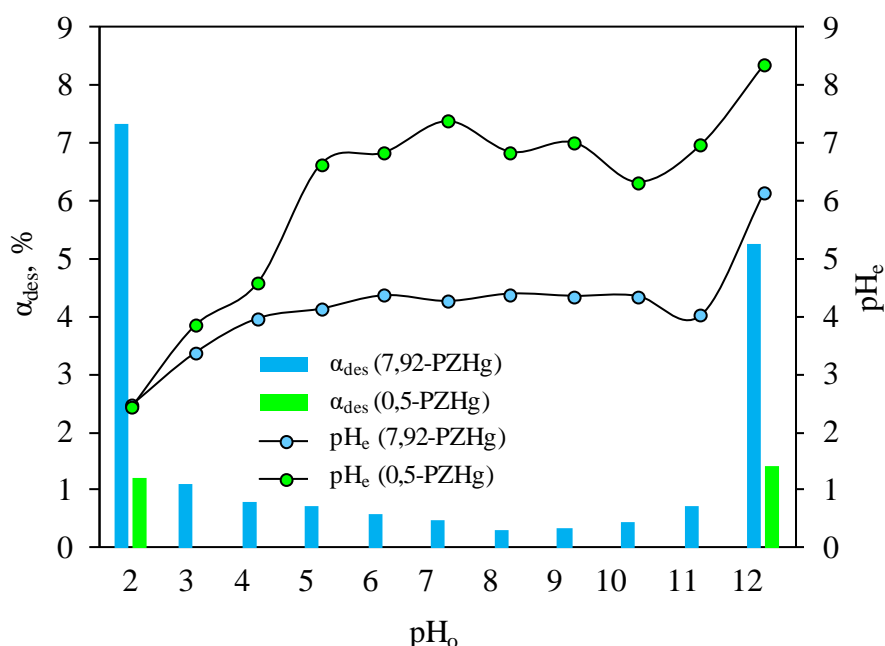
Tablica 3.5. Rezultati ispiranja živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri pri  $\text{pH}_0=2,88$  i  $\text{pH}_0=4,93$  uz simultanu sorpciju na PZ.

Dodatak zeolita, g	$\gamma(\text{Hg})$ , mg/L	$\alpha_{\text{eluirano}}$ , tlo, %	$\gamma(\text{Hg})$ , mg/L	$\alpha_{\text{eluirano}}$ , tlo, %
	$\text{pH}_0=2,88$		$\text{pH}_0=4,93$	
0	2,178	-	3,345	-
0,25	0,798	63,35	1,420	57,54
0,50	0,698	67,94	1,240	62,92
0,75	0,638	70,70	1,160	65,31
1,00	0,609	72,04	1,090	67,40

## **4. RASPRAVA**

#### 4.1. Analiza rezultata ispiranja živom zasićenih zeolita prema DIN 38414 S4 normi

Ispiranje zasićenih uzoraka 0,5-PZHg i 7,92-PZHg prema standardnoj DIN 38414 S4 normi provedeno je ultračistom vodom u rasponu  $\text{pH}_0=2-12$ . Svrha ispiranja bila je razjasniti jačinu sorpcije Hg(II) na PZ kako bi se utvrdila njegova moguća primjena za *in situ* remedijaciju živom onečišćenog tla. Rezultati ispiranja zasićenih 0,5-PZHg i 7,92-PZHg prema standardnoj DIN 38414 S4 normi prikazani su na slici 4.1.



Slika 4.1. Postotak desorbirane Hg(II) iz zasićenih 0,5-PZHg i 7,92-PZHg te  $\text{pH}_e$  u ovisnosti o  $\text{pH}_0$ .

Rezultati prikazani na slici 4.1. pokazuju da u širokom pH rasponu,  $3 \leq \text{pH}_0 \leq 11$ , nije uočena desorpcija žive iz uzoraka 0,5-PZHg, dok je za uzorak 7,92-PZHg iznosila 0,29–1,11 %. U izrazito kiselom,  $\text{pH}_0=2$  i lužnatom mediju,  $\text{pH}_0=12$ , iz oba zasićena zeolita dolazi do desorpcije žive i to 1,19 % i 1,40 % za 0,5-PZHg te 7,34 % i 5,26 % za 7,92-PZHg. Općenito, teški metali se lakše desorbiraju pri kiselim pH vrijednostima, dok pri alkalnim pH vrijednostima stvaraju netopljive hidrokside. U našem slučaju pri  $\text{pH}_0=2$  dolazi do ispiranja zbog velike količine vodikovih iona koji istiskuju živu iz strukture zeolita. Razlog desorpcije žive pri ekstremno visokom  $\text{pH}=12$  je desilikacija strukture zeolita koja uzrokuje cijepanje -Si-O veza što pogoduje lakšoj desorpciji žive.

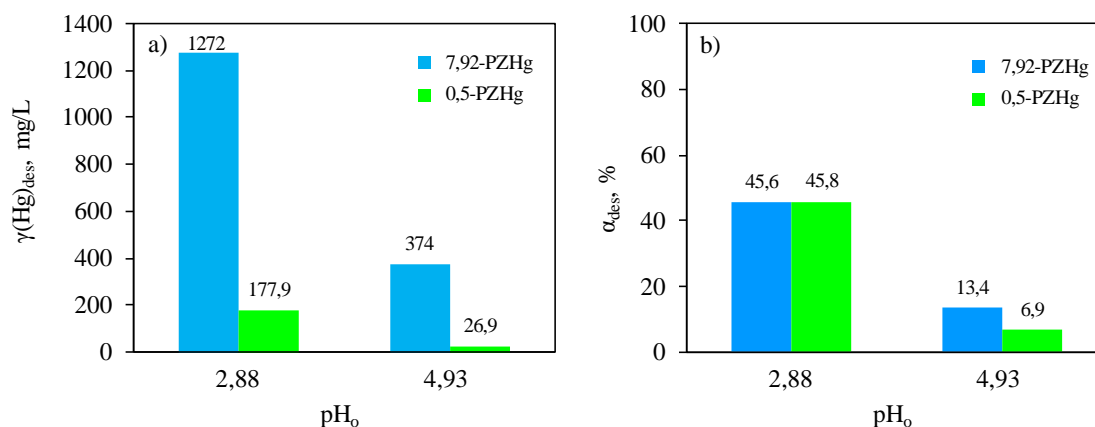
Porast i pad pH u sustavima 0,5-PZHg i 7,92-PZHg u ultračistoj vodi različitih pH vrijednosti posljedica je desorpcije Hg, kao i puferskog djelovanja zeolita (slika 4.1.). Naime za 0,5-PZHg uočen je porast  $pH_e$  u rasponu  $2 \leq pH_o \leq 7$  te pad  $pH_e$  u rasponu  $8 \leq pH_o \leq 12$  pri čemu u širem pH području  $pH_e$  teži vrijednosti 7. Za uzorak 7,92-PZHg uočen je blagi porast  $pH_e$  u rasponu  $2 \leq pH_o \leq 3$  te pad  $pH_e$  u rasponu  $4 \leq pH_o \leq 12$  pri čemu u širem pH području  $pH_e$  teži vrijednosti 4,5. Izraženije promjene pH za 0,5-PZHg posljedica su protoniranja i deprotoniranja zeolitne strukture budući da je zeolit minimalno zasićen ionima žive, dok se za 7,92-PZHg koji je potpuno zasićen promjena pH prvenstveno može pripisati hidroksilaciji desorbiranih živinih specija, a potom protoniranju i deprotoniranju zeolitne strukture.

Uspoređujući postotak desorbirane žive pri svim promatranim pH vrijednostima, uočava se da je veći za 7,92-PZHg u odnosu na 0,5-PZHg što je posljedica 7 puta veće količine vezane žive za 7,92-PZHg nego za 0,5-PZHg. Nadalje, količina desorbirane žive (tablica 3.1. i 3.2.) u odnosu na količinu vezane žive nije značajna pri  $3 \leq pH_o \leq 11$  što sugerira da PZ ima sposobnost zadržavanja žive u svojoj strukturi u širokom pH području. To ukazuje da bi se PZ sukladno provedenom eksperimentu prema DIN 38414 S4 normi mogao primijeniti za *in situ* remedijaciju živom onečišćenog tla.

## **4.2. Analiza rezultata ispiranja živom zasićenih zeolita prema TCLP proceduri**

Za razliku od DIN 38414 S4 norme koja ne propisuje granične vrijednosti desorbirane žive u eluatima nakon provedbe postupka ispiranja, TCLP metoda jasno daje smjernice propisujući maksimalnu graničnu vrijednost žive u eluatu od 0,2 mg/L. Iznad navedene vrijednosti analizirani uzorak koji sadrži živu klasificira se kao opasan.

Rezultati koncentracija desorbirane Hg(II),  $\gamma(Hg)_{des}$  i postotka desorbirane Hg(II) iz zasićenih 0,5-PZHg i 7,92-PZHg pri  $pH_o=2,88$  i  $pH_o=4,93$  prikazani su na slici 4.2.



Slika 4.2. a) Koncentracije desorbirane Hg(II) i b) postotci desorbirane Hg(II) iz zasićenih 0,5-PZHg i 7,92-PZHg pri pH<sub>0</sub>=2,88 i pH<sub>0</sub>=4,93.

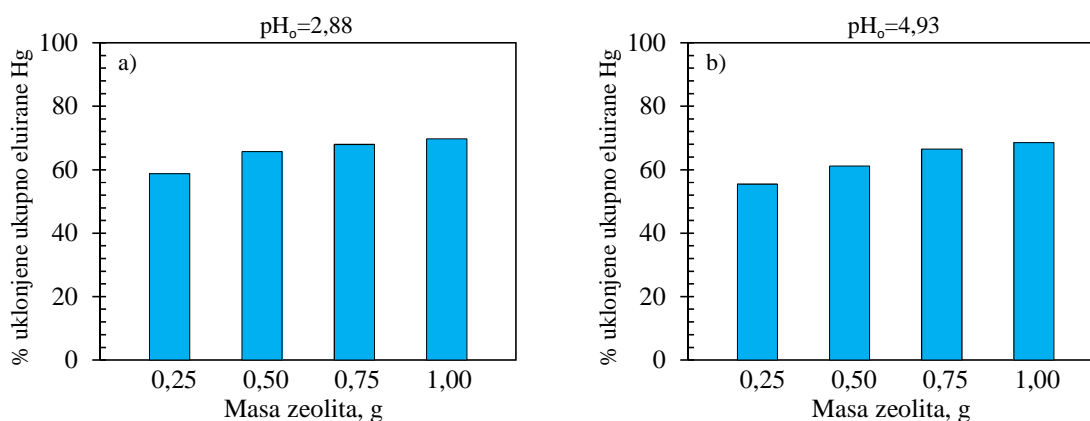
Rezultati ukazuju da je za oba uzorka desorpcija izraženija pri pH<sub>0</sub>=2,88. Iz potpuno zasićenog uzorka, 7,92-PZHg, 45,6% vezane Hg(II) je desorbirano pri pH<sub>0</sub>=2,88; dok je pri pH<sub>0</sub>=4,93 ta vrijednost 13,4%. Iz minimalno zasićenog uzorka, 0,5-PZHg desorbirano je 45,8 % vezane Hg(II) pri pH<sub>0</sub>=2,88, odnosno 6,9% pri pH<sub>0</sub>=4,93. Postotak desorbirane Hg(II) iz 7,92-PZHg pri pH<sub>0</sub>=2,88 je 3,4 puta veći nego pri pH<sub>0</sub>=4,93, dok je za 0,5-PZHg taj odnos 6,6.

Sagledavajući vrijednosti koncentracija desorbirane Hg(II), uočava se da su za oba uzorka zeolita i pri obje analizirane pH<sub>0</sub> vrijednosti koncentracije iznad propisane granične vrijednosti za živu prema TCLP proceduri. Rezultati jasno ukazuju da PZ nije primjenjiv za *in situ* remedijaciju živom onečišćenog okoliša prema TCLP proceduri.

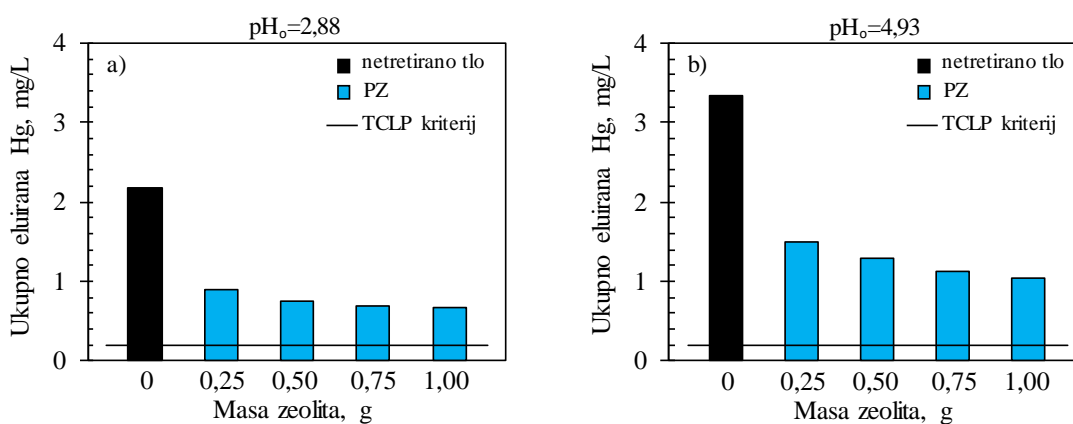
### 4.3. Ispiranje žive iz živom onečišćenog tla uz naknadnu i simultanu sorpciju na prirodni zeolit

Prije provedbe često skupog i dugotrajnog postupka remedijacije tla, potrebno je poznavati količinu i oblik žive u tlu, kao i provesti laboratorijska ispitivanja na sintetskim otopinama i na stvarnom uzorku tla. U tu svrhu, prije provedbe TCLP procedure, određen je ukupni sadržaj Hg u uzorku tla sakupljenom na području rudnika Idrija u Sloveniji (lokacija Frbejšene trate) u iznosu od 1347 mg/kg.<sup>27,28</sup> Navedena vrijednost ukazuje da je područje rudnika Idrija izrazito onečišćeno te bi bilo poželjno primijeniti odgovarajući postupak remedijacije. Potom su provedeni eksperimenti ispiranja živom onečišćenog tla pri pH<sub>0</sub>=2,88 i pH<sub>0</sub>=4,93 prema TCLP proceduri, a dobiveni eluati su podvrgnuti

naknadnoj sorpciji s različitim masama PZ. Slika 4.3. prikazuje postotak uklanjanja ukupno eluirane Hg nakon naknadne sorpcije s različitim masama PZ pri  $pH_o=2,88$  i  $pH_o=4,93$ . Usporedba koncentracija ukupno eluirane Hg iz tla pri  $pH_o=2,88$  i  $pH_o=4,93$  s ostatnim koncentracijama Hg nakon sorpcije na PZ prikazana je na slici 4.4.



Slika 4.3. Postotak uklonjene ukupno eluirane Hg nakon naknadne sorpcije na PZ pri a)  $pH_o=2,88$  i b)  $pH_o=4,93$ .



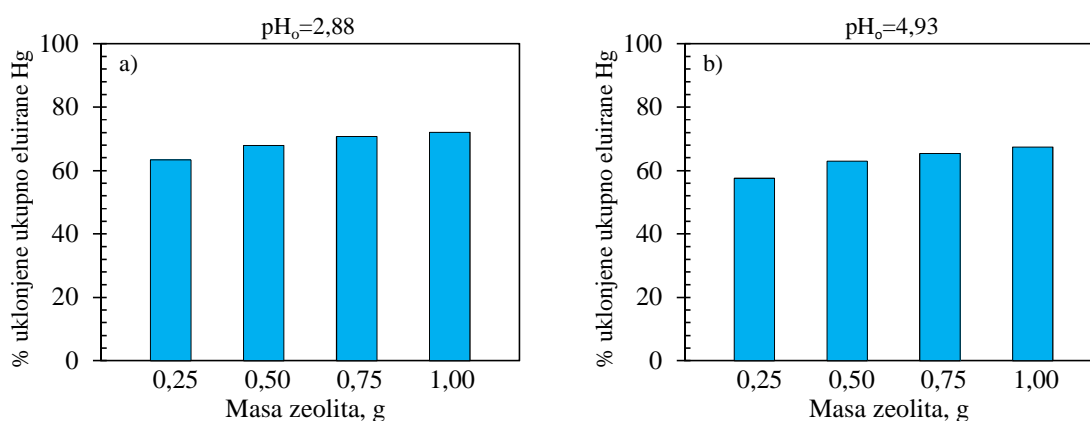
Slika 4.4. Usporedba koncentracija ukupno eluirane Hg prema TCLP proceduri pri a)  $pH_o=2,88$  i b)  $pH_o=4,93$  s koncentracijom ostatne Hg nakon naknadne sorpcije na PZ.

Rezultati prikazani na slici 4.3. pokazuju da se učinkovitost uklanjanja povećava s povećanjem mase zeolita za obje  $pH_o$  vrijednosti te je u rasponu 55-70 %. Na slici 4.4. a) i b) uočena je viša koncentracija ukupno eluirane Hg iz tla pri  $pH_o=4,93$  (3,345 mg/L) u usporedbi s  $pH_o=2,88$  (2,178 mg/L). Dobiveni rezultat se razlikuje od očekivanog, budući da obično pri nižim pH vrijednostima, topljivost metala raste. Međutim, u uzorku tla prisutnost mineralnih komponenti kao i organskih tvari, posebice huminskih i

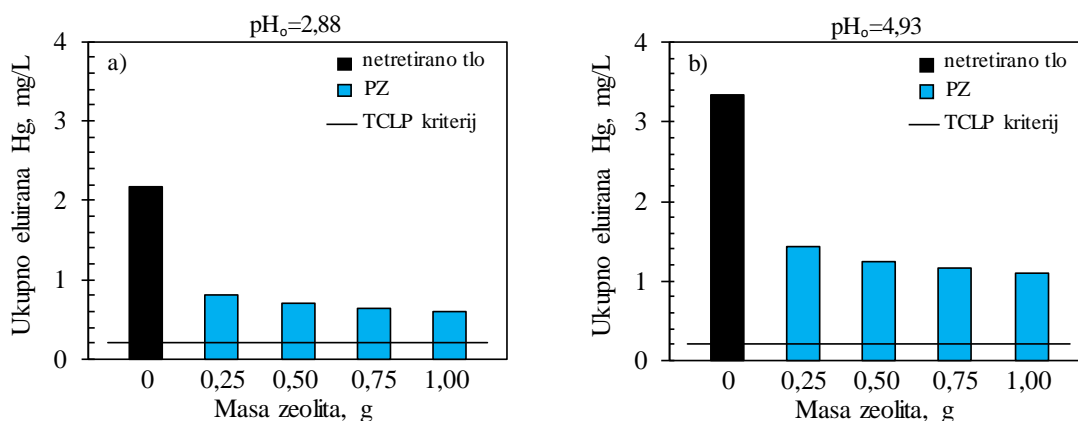
fulvinskih kiselina može utjecati na topljivost vezane Hg. Za razliku od fulvinskih kiselina koje su topljive u svim pH uvjetima, kod huminskih kiselina dolazi do koprecipitacije pri  $\text{pH} < 3$ , dok povećanje pH olakšava njihovo otapanje.<sup>29,30</sup> Pri  $\text{pH}_0 = 2,88$  trebalo bi također doći do otapanja eventualno prisutnih mineralnih komponenti tla. Međutim, veća koncentracija ukupno eluirane Hg pri  $\text{pH}_0 = 4,93$  ukazuje da vjerojatno dominira otapanje Hg vezane za huminske kiseline. Ovo nadalje sugerira da bi huminske kiseline trebale biti odgovornije za veće zadržavanje Hg u ispitivanom uzorku tla pri  $\text{pH}_0 = 2,88$ .

Koncentracija ukupno eluirane Hg iz tla pri obje  $\text{pH}_0$  vrijednosti iznad je propisane vrijednosti prema TCLP proceduri, koji za Hg iznosi 0,2 mg/L (crna linija na slici 4.3.). Prema TCLP proceduri, analizirano tlo je iznimno opasan otpad koji treba adekvatno zbrinuti, odnosno spriječiti ispiranje toksične Hg, a time i širenje onečišćenja. S druge strane, nakon provedbe naknadne sorpcije, koja zapravo predstavlja *ex situ* remedijaciju, koncentracije ukupno eluirane Hg nisu prelazile 0,898 mg/L pri  $\text{pH}_0 = 2,88$  i 1,490 mg/L pri  $\text{pH}_0 = 4,93$  (slika 4.3.). S povećanjem mase zeolita uočava se pad koncentracije ostatne Hg pri obje analizirane  $\text{pH}_0$  vrijednosti. TCLP kriterij od 0,2 mg/L nije postignut pri obje  $\text{pH}_0$  vrijednosti ukazujući da PZ nije primjenjiv za *ex-situ* remedijaciju živom onečišćenog tla.

Ispiranje Hg iz uzoraka tla uz simultani dodatak različitih masa PZ provedeno je s ciljem simulacije *in situ* remedijacije. Naime, TCLP testom praćena je pokretljivost Hg u tretiranim uzorcima tla s PZ pri  $\text{pH}_0 = 2,88$  i  $\text{pH}_0 = 4,93$ . Slika 4.5. prikazuje usporedbu postotka uklanjanja ukupno eluirane žive s dodatkom PZ pri  $\text{pH}_0 = 2,88$  i  $\text{pH}_0 = 4,93$ , a rezultati TCLP testa netretiranog i tretiranog tla uspoređeni su na slici 4.6.



Slika 4.5. Postotak uklanjanja ukupno eluirane Hg iz tla uz simultani dodatak različitih masa PZ pri: a)  $\text{pH}_0 = 2,88$  i b)  $\text{pH}_0 = 4,93$ .



Slika 4.6. Rezultati TCLP procedure ukupno eluirane Hg iz tla bez i uz simultani dodatak različitih masa PZ pri: a) pH<sub>0</sub>=2,88 i b) pH<sub>0</sub>=4,93.

Ukupno uklanjanje eluirane Hg povećava se s povećanjem mase PZ i kreće se u rasponu 55-72% pri oba pH<sub>0</sub>. U usporedbi s netretiranim uzorkom, pri obje ispitane pH<sub>0</sub> vrijednosti pokretljivost ukupno eluirane Hg smanjena je dodatkom PZ. Vrijednosti koncentracije ukupno eluirane Hg blago opadaju uz dodatak PZ i ne prelaze vrijednost 1,420 mg/L. Ipak propisane granične vrijednosti prema TCLP proceduri nisu postignute.

Iako su rezultati naknadne i simultane sorpcije uz TCLP proceduru pokazali djelotvornost PZ u sorpciji Hg(II), ostalne koncentracije Hg(II) su iznad propisane granične vrijednosti prema TCLP proceduri ukazujući da PZ ne može biti razmatran za remedijaciju živom onečišćenog tla. Stoga je preporuka provesti odgovarajuću modifikaciju PZ koji bi pokazivao izrazit afinitet i jačinu zadržavanja žive u svojoj strukturi.



## **5. ZAKLJUČCI**

Testovi ispiranja živom zasićenih uzoraka prirodnog zeolita, 0,5-PZHg i 7,92-PZHg prema DIN 38414 S4 normi potvrdili su značajnije ispiranje Hg(II) u ekstremnim pH uvjetima,  $pH_0=2$  i  $pH_0=12$ , što ukazuje na umjerenu sposobnost zeolita da zadrži Hg(II) u tim uvjetima. U širokom pH rasponu,  $3 \leq pH_0 \leq 11$ , količina eluirane Hg(II) nije bila značajna što ukazuje da bi PZ mogao biti učinkoviti materijali za vezanje i zadržavanje Hg(II) u svojoj strukturi. Suprotno ovome, TCLP procedura je potvrdila da dolazi do ispiranja Hg(II) iz oba uzorka zasićenih zeolita iznad propisanog kriterija ukazujući na nemogućnost njihove primjene za *in situ* remedijaciju živom onečišćenog tla.

Rezultati TCLP procedure s uzorkom živom onečišćenog tla jasno su pokazali da viši pH ( $pH_0=4,93$ ) pogoduje ispiranju Hg. Štoviše,  $pH_0=4,93$  odgovara stvarnom pH kišnice, što ukazuje da se ispiranje Hg u stvarnim uvjetima odvija kontinuirano. Stoga je nužna sanacija gornjeg sloja tla kako bi se ova pojava umanjila/spriječila. Rezultati naknadne i simultane sorpcije ukupno eluirane Hg iz tla na PZ ukazali su da se ne postiže propisana granična vrijednost prema TCLP proceduri. U konačnici, rezultati ukazuju da PZ nije primjenjiv za *in situ* i za *ex situ* remedijaciju živom onečišćenog tla, već je potrebno provesti njegovu modifikaciju u cilju dobivanja sorbenta izraženih svojstava i sorpcije i zadržavanja žive u svojoj strukturi.

## **6. POPIS KRATICA I SIMBOLA**

AAS	atomski apsorpcijski spektrofotometar
$c_{\text{des}}$ (mmol/L)	koncentracija desorbirane žive iz zeolita
$c_e$ (mmol/L)	ravnotežna koncentracija žive
$c_{\text{Hg, tlo}}$ (mg/L)	koncentracija ukupno eluirane Hg iz uzorka tla
$c_{\text{Hg, tretirano tlo}}$ (mg/L)	koncentracija ukupno eluirane Hg iz uzorka tla tretiranog zeolitom
$c_o$ (mmol/L)	početna koncentracija žive
$m$ (g)	masa zeolita
PZ	prirodni zeolit
$q_{\text{des}}$ (mmol/g)	količina desorbirane žive iz zeolita
$q_e$ (mmol/g)	količina sorbirane žive na zeolitu u ravnoteži
TCLP	Postupak ispiranja s karakteristikama toksičnosti, engl. <i>Toxicity Characteristic Leaching Procedure</i>
$V$ (L)	volumen otopine
$\alpha_{\text{des}}$ (%)	postotak desorbirane žive iz zeolita
$\alpha_{\text{eluirano, tlo}}$ (%)	postotak eluirane žive iz tla

## **7. LITERATURA**

1. *I. Gudelj*, Štetnost žive na okoliš i zdravlje ljudi, Hrvatske vode **28** (2020) 39-42.
2. *E. Azeh Godwill, P. Udoka Ferdinand, F. N. Nweke, M. N. Unachukwu*. Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans, IntechOpen, (2019) 1-14, doi: 10.5772/intechopen.82511.
3. *P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton*, Heavy Metal Toxicity and the Environment. U: Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. Experientia Supplementum, A. Luch, (urednik), Springer, Basel, **101** (2012) 133-164, doi: [https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6).
4. *G. Pavlović, S. Siketić*, Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva, Sigurnost, **53** (2011) 17-28.
5. *P. Higuera, J. M. Esbrí, R. Oyarzun, W. Llanos, A. Martínez-Coronado, J. Lillo, M. A. López-Berdonces, E. M. García-Noguero*, Industrial and natural sources of gaseous elemental mercury in the Almadén district (Spain): An updated report on this issue after the ceasing of mining and metallurgical activities in 2003 and major land reclamation works, Environ. Res. **125** (2013) 197-208, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.10.011>.
6. *T. Teršič, M. Gosar, H. Biester*, Environmental impact of ancient small-scale mercury ore processing at Pšenk on soil (Idrija area, Slovenia), Appl. Geochem. **26** (2011) 1867-1876, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.010>.
7. *T. Dizdarevič, B. Režun, U. Repinc*, Monitoring and assessment of mercury pollution in the Idrija mining area, U: Environmental influences of mercury ore processing - Case studies selected at Slovenian, Mexican, Hungarian group meeting in Idrija in July 2012, M. Gosar, T. Dizdarevič, M. Miler (ur.), Geological Survey of Slovenia & Idrija Mercury Mine, Ltd. Ljubljana, 2012, 1-6.
8. *O. Vaselli, P. Higuera, B. Nisi, J. M. Esbrí, J. Cabassi, A. Martínez-Coronado, F. Tassi, D. Rappuoli*, Distribution of gaseous Hg in the Mercury mining district of Mt. Amiata (Central Italy): A geochemical survey prior the reclamation project, Environ. Res. **125** (2013) 179-187, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.12.010>.
9. *D. Glavašević Arbutina*, Teški metali u organizmu, Doktorska disertacija, Sveučilište Josip Juraj Strossmayer u Osijeku, 2020.
10. *M. Harada*, Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution, Crit. Rev. Toxicol. **25** (1995) 1-24, doi: <https://doi.org/10.3109/10408449509089885>.

11. *J. Wang, X. Feng, C. W.N. Anderson, Y. Xing, L. Shang*, Remediation of mercury contaminated sites – A review, *J. Hazard. Mater.* **221–222** (2012) 1-18, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.035>.
12. *L. Wang, D. Hou, Y. Cao, Y. Sik Ok, F. M. G. Tack, J. Rinklebe, D. O'Connor*, Remediation of mercury contaminated soil, water, and air: A review of emerging materials and innovative technologies, *Environ. Int.* **134** (2020) 105281, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105281>.
13. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić Vojnović*, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, *Sigurnost* **55** (2013) 209-218.
14. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30643814/#&gid=article-figures&pid=figure-1-uid-0> (23. 7. 2023.).
15. *B. Bogdanov, D. Georgiev, K. Angelova, K. Yaneva*, Natural zeolites: Clinoptilolite review. U: International Science conference Economics and Society Development on the Base of Knowledge, Stara Zagora, 2009.
16. *S. Wang, Y. Peng*, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *J. Chem. Eng.* **156** (2010) 11-24, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>.
17. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan Stefanović*, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, *Kem. Ind.* **53** (2004) 449-458, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2003.009>.
18. *Y. Li, L. Li, J. Yu*, Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry, *Chem*, **3** (2017) 928-949, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.10.009>.
19. *D. Kerstens, B. Smeyers, J. Van Waeyenberg, Q. Zhang, J. Yu, B. F. Sels*, State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis, *Adv. Mater.* **32** (2020) 2-4, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202004690>.
20. *C. Belviso*, Zeolite for Potential Toxic Metal Uptake from Contaminated Soil: A Brief Review, *Processes* **8** (2020) 820, doi: <https://doi.org/10.3390/pr8070820>.
21. *R. D. Spence, C. Shi*, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes, CRC Press, Boca Raton, 2005, str. 243-261.
22. *D. Nakić, D. Vouk, S. Donatello, A. Anić Vučinić*, Environmental impact of sewage sludge ash assessed through leaching, *Eng. Rev.* **37** (2017) 222-234, doi: <https://hrcak.srce.hr/181515>.

23. *D. Barbir*, Studija utjecaja štetnih otpada na procese hidratacije i fizikalno-kemijska te mehanička svojstva cementnih kompozita, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2013.
24. *A. Al-Tabbaa, A Perera*, UK stabilization/solidification treatment and remediation - Part I: Binders, technologies, testing and research, *Land Contamination & Reclamation*, **14** (2006) 1-22, doi: 10.2462/09670513.703.
25. USEPA. Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure; US Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2004.
26. DIN 38414 S4 German Standard Procedure for Water, Wastewater and Sediment Testing-SLUDGE and Sediment. Determination of Leachability; Institute Institut für Normung: Berlin, Germany, 1984.
27. *M. Ugrina, T. Čeru, I. Nuić, M. Trgo, A. Daković*, Environmental-friendly modified natural zeolites as sorbents for in situ remediation of mercury-contaminated soil in Idrija region, Slovenia. U: Proceedings of the 9th Croatian-Slovenian-Serbian Symposium on Zeolites, I. Nuić, M. Mazaj, A. Daković (ur.). Zagreb, Hrvatska zeolitna udruga (HZU), 2021. str. 100-103.
28. *I. Nuić, M. Gosar, M. Ugrina, M. Trgo*, Assessment of Natural Zeolite Clinoptilolite for Remediation of Mercury-Contaminated Environment, *Processes*, **10** (2022) 4, doi: 10.3390/pr10040639.
29. *J. Xu, D. B. Kleja, H. Biester, A. Lagerkvist, J. Kumpiene*, Influence of particle size distribution, organic carbon, pH and chlorides on washing of mercury contaminated soil, *Chemosphere* **109** (2014) 99-105, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.058>.
30. *Y. Yin, H. E. Allen, Y. Li, C. P. Huang, P. F. Sanders*, Adsorption of Mercury(II) by Soil: Effects of pH, Chloride, and Organic Matter, *J. Environ. Qual.* **25** (1996) 837-844, doi: <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500040027x>.