

# Ispiranje tla s područja rudnika Međica u ultračistoj vodi različitih pH vrijednosti

---

**Mišković, Ana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*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:167:977193>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-29**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ISPIRANJE TLA S PODRUČJA RUDNIKA MEŽICA U  
ULTRAČISTOJ VODI RAZLIČITIH pH VRIJEDNOSTI**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANA MIŠKOVIĆ**

**Matični broj: 224**

**Split, listopad 2019.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: ZAŠTITA OKOLIŠA**

**ISPIRANJE TLA S PODRUČJA RUDNIKA MEŽICA U  
ULTRAČISTOJ VODI RAZLIČITIH pH VRIJEDNOSTI**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANA MIŠKOVIĆ**

**Matični broj: 224**

**Split, listopad 2019.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**

**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

**ORIENTATION: ENVIRONMENTAL PROTECTION**

**LEACHING OF THE SOIL FROM THE MEŽICA MINE IN  
ULTRAPURE WATER OF DIFFERENT pH VALUES**

**DIPLOMA THESIS**

**ANA MIŠKOVIĆ**

**Parent number: 224**

**Split, October 2019.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij kemijske tehnologije; smjer Zaštita okoliša

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog Fakulteta održanoj 23.11.2018. godine.

**Mentor:** Prof. dr. sc. Marina Trgo

### Ispiranje tla s područja rudnika Mežica u ultračistoj vodi različitih pH vrijednosti

Ana Mišković, 224

#### Sažetak:

Rad obrađuje problematiku onečišćenja tla iz bivšeg rudnika olova i cinka u Mežanskoj dolini u susjednoj Sloveniji. Tijekom dugogodišnje rudarske i industrijske djelatnosti u dolini rijeke Meže, tlo je postalo skladište otpadnih tvari rudnika koje sadrže teške metale. Djelovanjem oborina nastajale su i procjedne vode, pomoću kojih su se štetne tvari širile dalje u podzemne vode i tako zagađivale okoliš. U ovom radu je provedeno preliminarno istraživanje ispiranja kontaminiranog tla dobivenog s Geološkog zavoda Slovenije koji se bavi mapiranjem onečišćenja okoliša kao posljedica rudarenja. Rezultati su potvrdili kako onečišćeno tlo sadrži koncentracije teških metala veće od dozvoljenih koncentracija propisanih zakonom za poljoprivrednu proizvodnju. Naša ispitivanja su provedena ispiranjem onečišćenog tla u ultračistoj vodi pri različitim pH vrijednostima. Vremensko praćenje ispiranja olova, cinka i mangana je izvedeno pri pH = 4,6. U otopinama dobivenim ispiranjem određena je koncentracija prisutnih teških metala metodom atomske apsorpcijske spektrometrije. Rezultati su pokazali ispiranje cinka i olova u vrlo kratkom vremenu, dok se mangan ispire sporije ali kontinuirano. Koncentracije olova prelaze dopuštene vrijednosti za ispušt otpadnih voda u okoliš. Kako bi se spriječilo otpuštanje teških metala iz ovakvih izvora, bitno je provesti remedijaciju tla, koja uključuje razne fizikalne, biološke, kemijske i termalne procese.

**Ključne riječi:** onečišćenje tla, teški metali, ispiranje, remedijacija

**Rad sadrži:** 46 stranica, 17 slika, 10 tablica, 38 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivana Smoljko - član
3. Prof. dr. sc. Marina Trgo - član, mentor

**Datum obrane:** 7. listopada 2019.

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

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Graduate study of Chemical Technology; Course: Environmental Protection**

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 19 held on 23th November 2018.

**Supervisor:** Ph. D. Marina Trgo, Full Professor

**Leaching of the soil from the Mežica mine in ultrapure water of different pH values**

Ana Mišković, 224

**Abstract:**

The thesis deals with soil pollution surrounding mine of lead and zinc in Meža valley in neighbour country Slovenia. During long term mine and industrial activities in Meža valley, surrounding soil become storage place of waste materials containing heavy metals. The rain and other climate conditions which cause leaching have formed underground wastewaters which pollute environment. In this thesis is examined preliminary research of leaching of the contaminated soil given from the Geological Survey of Slovenia which examines mapping of the soil pollution from mine sources. Results have confirmed concentration of heavy metals higher than allowed for agricultural purposes. Our investigations include leaching of the soil in ultrapure water at different pH values. Monitoring of the leaching experiments are performed at pH=4.6. In produced leachates are determined heavy metals concentrations using atomic absorption spectrometry. Results have shown leaching of zinc and lead in very short contact time, while manganese releases slow and continuously. Lead concentrations were higher than allowed for discharge of these wastewaters into environment. In order to prevent leaching of contaminated soils is necessary to perform soil remediation using different available treatments such as physical, biological, chemical and thermal processes.

**Keywords:** soil pollution, heavy metals, leaching, remediation

**Thesis contains:** 46 pages, 17 figures, 10 tables, 38 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. Marina Trgo, Full Professor – member, supervisor

**Defence date:** 7th October 2019

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Marine Trgo, u razdoblju od veljače do listopada 2019. godine.*

*Uzorci tla i rezultati analize tla su dobiveni s Geološkog zavoda Slovenije u suradnji s dr. sc. Matejom Gosar.*



## **ZAHVALA**

*Od srca zahvaljujem svojoj mentorici dr.sc. Marini Trgo na ukazanom povjerenju, posvećenom vremenu, nesebičnoj pomoći i vrlo korisnim savjetima pri izradi ovog diplomskog rada.*

*Posebna zahvala mojoj obitelji, ponajviše mojim roditeljima i sestrama, na bezuvjetnoj ljubavi i podršci tijekom čitavog mog studiranja.*

*Također, veliko hvala mojim prijateljicama i kolegama na uzajmnom pomaganju i nezaboravnom druženju tijekom studiranja.*

*Na kraju, hvala svim mojim dragim osobama, koji su bili uz mene u svim teškim, ali i sretnim trenucima mog školovanja.*

*Ana*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Provesti ispiranje onečišćenog tla (engl. *Leaching*) u ultračistoj vodi pri različitim pH vrijednostima.
2. U otopini dobivenoj ispiranjem odrediti koncentracije olova, cinka i mangana metodom atomske apsorpcijske spektrometrije.
3. Dobivene koncentracije usporediti sa zakonom propisanim koncentracijama teških metala u otpadnim vodama, ispuštenim u prirodne vodotoke.
4. Za odabranu pH vrijednost provesti vremensko praćenje ispiranja olova, cinka i mangana te odrediti njihove koncentracije u otopini dobivenoj ispiranjem metodom atomske apsorpcijske spektrometrije.
5. Temljem dobivenih rezultata izvesti zaključke o utjecaju onečišćenog tla na okoliš.

## SAŽETAK

Rad obrađuje problematiku onečišćenja tla iz bivšeg rudnika olova i cinka u Mežanskoj dolini u susjednoj Sloveniji. Tijekom dugogodišnje rudarske i industrijske djelatnosti u dolini rijeke Meže, tlo je postalo skladište otpadnih tvari rudnika koje sadrže teške metale. Djelovanjem oborina nastajale su i procjedne vode, pomoću kojih su se štetne tvari širile dalje u podzemne vode i tako zagađivale okoliš. U ovom radu je provedeno preliminarno istraživanje ispiranja kontaminiranog tla dobivenog s Geološkog zavoda Slovenije koji se bavi mapiranjem onečišćenja okoliša kao posljedica rudarenja. Rezultati su potvrdili kako onečišćeno tlo sadrži koncentracije teških metala veće od onih propisanih zakonom za poljoprivrednu proizvodnju. Naša ispitivanja su provedena ispiranjem onečišćenog tla u ultračistoj vodi pri različitim pH vrijednostima. Vremensko praćenje ispiranja olova, cinka i mangana je izvedeno pri  $\text{pH} = 4,6$ . U otopinama dobivenim ispiranjem određena je koncentracija prisutnih teških metala metodom atomske apsorpcijske spektrometrije. Rezultati su pokazali ispiranje cinka i olova u vrlo kratkom vremenu, dok se mangan ispire sporije ali kontinuirano. Koncentracije olova prelaze dopuštene vrijednosti za ispust otpadnih voda u okoliš. Kako bi se spriječilo otpuštanje teških metala iz ovakvih izvora, bitno je provesti remedijaciju tla, koja uključuje razne fizikalne, biološke, kemijske i termalne procese.

**Ključne riječi:** onečišćenje tla, teški metali, ispiranje, remedijacija

## SUMMARY

The thesis deals with soil pollution surrounding mine of lead and zinc in Meža valley in neighbour country Slovenia. During long term mine and industrial activities in Meža valley, surrounding soil become storage place of waste materials containing heavy metals. The rain and other climate conditions which cause leaching have formed underground wastewaters which pollute environment. In this thesis is examined preliminary research of leaching of the contaminated soil given from the Geological Survey of Slovenia which examines mapping of the soil pollution from mine sources. Results have confirmed concentration of heavy metals higher than allowed for agricultural purposes. Our investigations include leaching of the soil in ultrapure water at different pH values. Monitoring of the leaching experiments are performed at pH=4.6. In produced leachates are determined heavy metals concentrations using atomic absorption spectrometry. Results have shown leaching of zinc and lead in very short contact time, while manganese releases slow and continuously. Lead concentrations were higher than allowed for discharge of these wastewaters into environment. In order to prevent leaching of contaminated soils is necessary to perform soil remediation using different available treatments such as physical, biological, chemical and thermal processes.

**Keywords:** soil pollution, heavy metals, leaching, remediation

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	<b>2</b>
1.1. 1.1. SVOJSTVA I KARAKTERISTIKE TLA.....	3
1.2. ONEČIŠĆENJE TLA.....	5
1.2.1. Onečišćenja iz rudarske industrije.....	6
1.3. TEŠKI METALI U TLU.....	7
1.3.1. Olovo (Pb).....	9
1.3.2. Cink (Zn).....	11
1.4. RUDNIK MEŽICA U SLOVENIJI.....	13
1.4.1. Utjecaj na dolinu rijeke Drave .....	17
1.5. MODELI MIGRACIJE ŠTETNIH TVARI U OKOLIŠU.....	18
1.5.1. Migracija štetnih tvari kroz hidrogeološki sloj .....	19
1.6. TEHNOLOGIJE REMEDIJACIJE OKOLIŠA.....	20
1.6.1. Tehnologije remedijacije tla.....	21
1.6.2. Utjecaj onečišćenja tla na vode u prirodi.....	26
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>28</b>
2.1. PRIPREMA UZORAKA TLA.....	29
2.2. ISPIRANJE TLA PRI RAZLIČITIM pH VRIJEDNOSTIMA.....	30
2.2.1. Atomska apsorpcijska spektromerija.....	31
2.3. VREMENSKO PRAĆENJE ISPIRANJA TLA.....	34
<b>3. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA</b> .....	<b>35</b>
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>40</b>
<b>5. LITERATURA</b> .....	<b>42</b>

## UVOD

Razni industrijski pogoni sa sobom nose negativne posljedice po okoliš i njegove sastavnice. Onečišćenja okoliša u posljednje vrijeme sve su češća, pa znanstvenici pokušavaju ublažiti posljedice ili pak spriječiti nastanak takvih onečišćenja. Primjer onečišćenja tla je bivši rudnik olova i cinka u susjednoj Sloveniji, u dolini rijeke Meže. Zemljište u okolici rudnika bilo je kontaminirano te se zbog visokog sadržaja teških metala u tlu nije moglo koristiti za poljoprivredu. Zbog izloženosti kontaminiranim usjevima, tlu i prašini, stanovnici gornje Mežanske doline imali su visoku koncentraciju Pb u krvi, dostižući vrijednost i preko  $400 \mu\text{g l}^{-1}$ . Osim toga, procjeđivanjem oborinskih voda nastale su procjedne vode, koje su migriranjem dospijevale do podzemnih voda, posebice do Dravske doline, koja je uz dosta izvora pitke vode, važno poljoprivredno područje. Zbog ozbiljnosti situacije, Geološki zavod Slovenije pokrenuo je istraživanja mapiranja onečišćenja kao podlogu za sanaciju onečišćenog područja Mežanske doline. Raznim fizikalnim, kemijskim, biološkim i termalnim metodama remedijacije okoliša, razina onečišćenja mogla bi se svesti na minimum. Jedno od mogućih rješenja za remedijaciju procjednih voda je upotreba zeolita, najčešće korištenih prirodnih minerala koji posjeduju sorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva. U ovom radu provedeno je ispitivanje ispiranja tla pri različitim pH vrijednostima kako bi se utvrdilo širenje teških metala iz tla u okoliš.

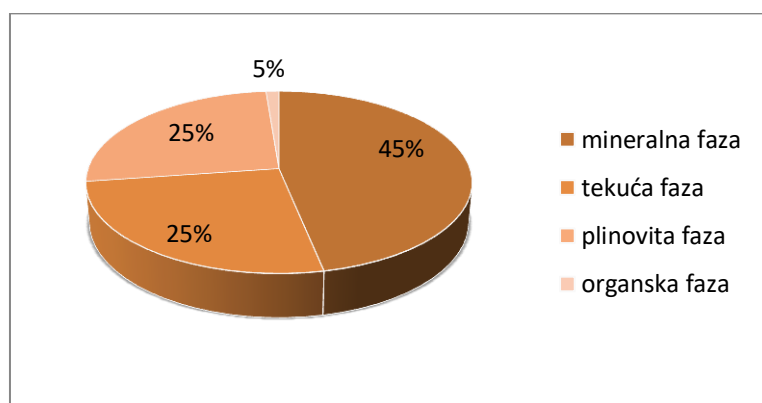
## ***1. OPĆI DIO***

## 1.1. SVOJSTVA I KARAKTERISTIKE TLA

Tlo je rastresiti, površinski dio Zemljine kore smješten između litosfere i atmosfere te čini jedinstveni višefazni sustav sastavljen od krute, čvrste i tekuće tvari. Unutar tih faza nalazi se pet osnovnih grupa tvari: minerali, organske tvari, živi organizmi, plinovi i voda. Ovisno o procesima koji se odvijaju u tlu, ono ima različite fizikalne, kemijske i biološke karakteristike.<sup>1,2</sup>

Kemijski sastav tla čini organska i anorganska tvar. Najveći dio sastavljen je od anorganske tvari, minerala koji sadrže preko 90 kemijskih elemenata. S druge strane, organske tvari zauzimaju u tlu dosta manji postotak i sadrže tek oko 15-16 elemenata, ali zbog svog vrijednog sastava, važnije su od anorganskih (Slika 1). Primjer tome je humus - razgrađena organska tvar bitna za plodnost tla.<sup>1</sup> Osim organske tvari, tla su izgrađena i od velikog broja živih organizama, a posebice veliko značenje imaju mikroorganizmi koji su odgovorni za biološke procese.<sup>1,2</sup>

Uloge tla su mnogobrojne. Među važnijim ulogama su proizvodno-gospodarska, akumulacijska i akceptorska, djeluje kao pufer, kao prirodni filter (čisti i obnavlja podzemnu vodu), klimatsko-regulacijska uloga te je prostor za naselje i infrastrukturu.<sup>3,4</sup> Značajke tla mogu biti: fizikalne (tekstura, poroznost, kapacitet za vodu i zrak), kemijske (reakcija tla, sadržaj humusa, kapacitet izmjene kationa, sadržaj makroelemenata i mikroelemenata, sadržaj teških metala) i biološke (broj i vrsta mikroorganizama).<sup>5</sup>



**Slika 1.** Prikaz pojedinih faza u tlu (%)<sup>4</sup>



U tlu se također nalaze makro i mikroelementi u različitim količinama. Makroelementi su prisutni u većem dijelu i tu spadaju: O, H, C, N, P, K, Ca, Mg i S, dok mikroelementi su elementi prisutni u malim količinama u tlu, kao što su: Fe, B, Zn, Cu, Mn, Mo, Ni i Cl.<sup>3,4</sup>

Među najvažnijim svojstima tla je pH vrijednost, koja ima bitan utjecaj na reakcije i tijek odvijanja procesa u tlu. pH vrijednost predstavlja negativan logaritam  $H^+$  iona u otopini tla ili u vodi.<sup>6</sup> pH vrijednost utječe na fizikalna, kemijska i biološka svojstva tla. Mjerenje se provodi elektrokemijski i to pomoću pH-metra.

pH vrijednost tla izravno utječe na kemijske procese u tlu, a samim tim i na biljke i njihovu ishranu. U otopini tla odvijaju se procesi disocijacije kiselina i njihovih soli, odnosno baza i njihovih soli, pri čemu se oslobađaju  $H^+$  i  $OH^-$  ioni. Prema tome, ovisno o koncentraciji navedenih iona, otopina tla može biti kiselina (ako dominiraju vodikovi ioni), neutralna (ako im je koncentracija izjednačena) ili lužnata (ako prevladavaju hidroksilni ioni)<sup>7</sup> (Tablica 1).

**Tablica 1.** Kategorije pH-vrijednosti tla<sup>8</sup>

<b>Kategorija pH reakcije tla</b>	<b>pH vrijednost</b>
Ekstremno kiselo	3,50-4,50
Vrlo jako kiselo	4,51-5,00
Jako kiselo	5,01-5,50
Umjereno kiselo	5,51-6,00
Slabo kiselo	6,01-6,50
Neutralno	6,51-7,30
Slabo alkalno	7,31-7,80
Jako alkalno	7,81-8,50
Ekstremno alkalno	8,51-9,00

## 1.2. ONEČIŠĆENJE TLA

U vremenu kada je se čovjek isključivo bavio poljoprivredom i od nje živio, predmete i potrebna pomagala tražio i izrađivao u prirodi, jedina onečišćenja su dolazila prirodnim putem kao što su vuklani, potresi, poplave i požari. Tijekom i iza industrijske revolucije, čovjek se više okreće k materijalnom bogatstvu, zaboravivši na ono prirodno. Razvoj industrije je sa sobom prije svega nosio zapošljavanje većeg broja ljudi, rast gospodarstva i općenito olakšan pristup k lagodnijem načinu života. Industrija u početku razvoja nije bila održiva, crpile su se prirodne sirovine, ispuštale u zrak, tlo i vode ogromne količine različitih otpadnih tvari (linearni ciklus). Danas, ljudi sve više shvaćaju problem linearne proizvodnje te se polako razvija princip kružnog ciklusa koji teži održivom razvoju i tehnologiji, pokušavajući maksimalno iskoristiti sirovinu, uz dobivanje proizvoda zadovoljavajuće kvalitete i minimalne količine otpada i štetnih tvari.<sup>7</sup>

Mnoge ljudske aktivnosti degradiraju i zagađuju tlo, pa zbog toga neka tla i njihove procjedne vode postanu štetne za okoliš i zdravlje ljudi. Što se tiče prirodnih onečišćenja, erozija je jedan od najvećih uzroka degradacije tla jer se osnovni sloj tla gubi u količinama mnogo većim nego što se može zamijeniti. Salinizacija i dezertifikacija glavni su uzroci degradacije tla u sušnim područjima. Salinizacija je proces nakupljanja soli, pri čemu dolazi do promjene fizikalnih i kemijskih svojstava tla i to na način da biljke gube sposobnost uzimanja vode. Dezertifikacija je uzrokovana kombinacijom klimatskih promjena i degradacije tla uzrokovane ljudskim djelovanjem, a posljedica je pretvaranje plodnog u pustinjsko tlo.<sup>9</sup>

Izvori onečišćenja tla mogu biti:<sup>7</sup>

- **poljodjelstvo** (organska i mineralna gnojiva i pesticidi),
- **urbana područja** (odlagalište otpada, trafostanice, energetska postrojenja, transport i grijanje),
- **industrija** (nuklearna, kemijska, rudarstvo, metalurgija),
- **atmosferska depozicija** (suha i mokra eroprecipitacija),
- **incidentne situacije** (ratovi, industrijske nesreće),
- **prirodne pojave** (vulkanske erupcije, poplave, potresi, požari, klizišta, olujni vjetrovi).

Prema dosadašnjim rezultatima istraživanja, industrija je vodeća grana u onečišćenju tla, a zatim slijede procesi odlaganja i obrade otpada, energetska postrojenja itd. Niz tehnoloških procesa koji se koriste u industriji zagađuju okoliš spojevima kao što su NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, teški metali poput Pb, Zn, Cu, Co, Hg, Mn, Mo, As, Ni i njihovi spojevi, fluoridi, radioaktivne tvari te razna organska onečišćenja (toluen, benzen, policiklički aromatski ugljikovodici).<sup>7</sup>

Pojam onečišćenja tla pojavio se najkasnije od svih ostalih pojmova onečišćenja npr. vode i zraka. Istraživanje različitih štetnih utjecaja na tlo počelo je u zadnjem desetljeću prošlog stoljeća, kada se u poljoprivredi sve više koristilo navodnjavanje, pesticidi i razna gnojiva. Tim istraživanjem potvrđeno je da je više od trećine tla oštećeno u Aziji i Africi te četvrtina u SAD-u. Sukladno tome, ogromna površina zemljišta je uništena, prvenstveno zbog ispaša, krčenja šuma i neprikladne poljoprivredne prakse. U Europi, tlo je najviše uništeno erozijom i to 16 % od ukupne površine, zatim uporabom pesticida, zakiseljavanjem, nitratima, fosfatima i zbijanjem tla.<sup>7</sup> U većini industrijskih zemalja postoji veliki broj kontaminiranih zemljišta. U Kini, na primjer, površina zemljišta oštećena rudarskim aktivnostima iznosi oko 3,2 milijuna ha (2004. godine) i oštećena površina se povećala za 46 700 ha godišnje. Europska agencija za okoliš procjenjuje da ima oko 3 milijuna kontaminiranih područja u Europi. Najveća i najviše pogođena područja nalaze se u sjeverozapadnoj Europi, od sjevera Francuske do Njemačke, u Belgiji i Nizozemskoj, budući da su to regije s razvijenom industrijom i velikom gustoćom stanovništva. Ostale regije uključuju sjevernu Italiju, Češku, Poljsku i Slovačku. Jedna od najugroženijih lokacija u Sloveniji je u Mežanskoj dolini, gdje je zemljište kontaminirano Pb i Zn iz rudnika. Tijekom dugogodišnje industrijske djelatnosti u dolini Meže tlo je bilo skladište oslobođenog Pb i Zn.<sup>10</sup>

### **1.2.1. Onečišćenja iz rudarske industrije**

Rudarstvo je grana industrije u kojoj se eksploatiraju mineralne sirovine iz Zemljine kore te je vrlo unosna industrijska grana koja je važna za ljudsku civilizaciju. S druge strane, višestruko utječe na okoliš. Zbog vađenja ruda, uništava se zemljište, pustoše šume i osiromašuju prirodne sirovine. Eksploatacija minerala degradira i

mijenja strukturu tla, a sami procesi proizvodnje u rudarstvu utječu na sastav tla odlaganjem otpadnih minerala koji zatim mogu onečistiti i podzemne vode.<sup>7</sup>

Sanacija zagađenog tla od onečišćenja teškim metalima nije jednostavna. Ispiranje tla kemijskim reagensima smatra se jednim od rijetkih, ali trajnih tretmana za uklanjanje teških metala iz onečišćenih tala. Za uklanjanje teških metala obično se koriste kemijski reagensi kao što su kiseline ili baze, najčešće klorovodična kiselina i etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA). Mnoga su istraživanja pokazala veću učinkovitost ispiranja tla uporabom HCl u usporedbi s drugim sredstvima za ispiranje, uključujući EDTA, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i HNO<sub>3</sub>. Jedan od važnih čimbenika koji utječe na učinkovitost ispiranja tla je vrijeme ekstrakcije s kemijskim reagensom. Za razumijevanje čimbenika i načina transporta metala iz tla potrebno su razne studije. Potrebno je poznavati termodinamički proračun procesa ispiranja, izračunavanjem različitih termodinamičkih i kinetičkih parametara.<sup>11</sup>

### 1.3. TEŠKI METALI U TLU

Do danas nije definiran izraz "teški metali" pa čak ga ni Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC) nije definirala. Većinom se taj izraz koristi za grupu metala i polumetala (metaloida) koji su uzročnici onečišćenja i koji mogu imati potencijalni toksični učinak. Elementi koji pripadaju grupi "teških metala", razni su autori definirali različitim vrijednostima relativne gustoće.<sup>12</sup> U svijetu, ova skupina kemijskih elemenata se naziva i "elementi u tragovima", a definirana je kao grupa elementa koji su u vrlo niskim koncentracijama prisutni u tlu, biljkama i živim organizmima.<sup>12</sup> Teški metali su metali s gustoćom većom od 5 g/cm<sup>3</sup>.<sup>13</sup> Dije se na esencijalne mikroelemente kao što su Cu, Ni, Zn, Fe, Mn i neesencijalne mikroelemente koji su po svojoj prirodi toksični kao što je Cd, Cr, As, Pb i Hg.<sup>17</sup> Mnogi teški metali, kao elementi u tragovima, su potrebni za razne funkcije u ljudskom organizmu, a njihov manjak dovodi do pojave ozbiljnih simptoma nedostatka.<sup>14</sup> Tako npr. elementi poput željeza, cinka, nikla, mangana, kroma, bakra i kobalta, esencijalni su za pravilno funkcioniranje organizma pa njihov nedostatak može biti štetan, ali s druge strane, štetna je i previsoka koncentracija tih elemenata u organizmu. Veće količine teških metala u našem organizmu mogu biti toksične.

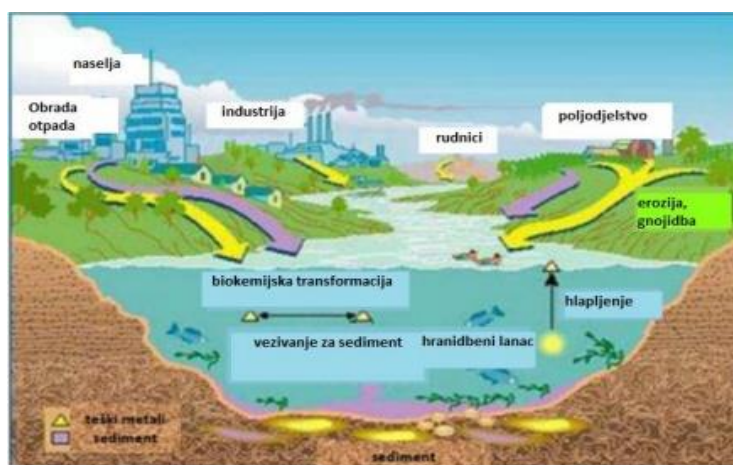
Što se tiče teških metala u okolišu, najzanimljiviji je segment vezan za tlo i sediment (Slika 2). Onečišćenje tla se razlikuje od onečišćenja voda, zbog toga što se teški metali u tlu zbog svog podrijetla zadržavaju puno duže nego u ostalim dijelovima biosfere.<sup>15</sup> Oni se mogu nakupljati u tlu i tako ga onečistiti, najčešće putem emisija iz industrijskih područja, rudarskih jalovina, s odlagališta otpada visokog metala, primjenom gnojiva, pesticida, iz kanalizacijskog mulja, izlivanjem petrokemije itd.<sup>16</sup> Najčešće se na kontaminiranim mjestima nalaze olovo (Pb), krom (Cr), arsen (As), cink (Zn), kadmij (Cd), bakar (Cu), živa (Hg) i nikal (Ni). Tlo po svojoj strukturi je glavni medij za nakupljanje teških metala koji se ispuštaju u okoliš. Za razliku od drugih organskih spojeva i kontaminanata koji se mogu oksidirati u ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>) mikrobiološkim djelovanjem, većina teških metala se ne mogu razgraditi (mikrobno ili kemijski) te zbog toga njihova ukupna koncentracija u tlu može ostati godinama.<sup>16</sup> Neki teški metali koji ostaju zarobljeni godinama u tlu u određenom agregatnom stanju, ne predstavljaju opasnost za okoliš i ljude. Naravno, sve je to određeno i ograničeno s koncentracijama i količinama prisutnih metala.

Općenito, teški metali su nerazgradljivi i postojani za razliku od organskih štetnih tvari. Zapravo, tlo ih imobilizira i na taj način se smanjuje njihova bioraspodivnost kroz procese taloženja, adsorpcije i redoks reakcija. Međutim, kada koncentracija teških metala premašuje kapacitet tla, teški metali se mobiliziraju, što rezultira ozbiljnim onečišćenjem poljoprivrednih proizvoda ili podzemnih voda.<sup>11</sup> Na primjer, teški metali smanjuju aktivnost mikroorganizama u tlu, čija je uloga razgradnja i mineralizacija organskih tvari. Također, metali unutar različitih organskih i anorganskih koloida prisutnih u tlu mogu smanjiti dostupnost hranjivih tvari živim organizmima, uključujući biljke. Nadalje, njihova prisutnost može dovesti do velike promjene u fiziološkim i biokemijskim procesima u tlu: može doći do usporenja rasta biljaka, a samim tim i naknadnih usjeva.<sup>11</sup>

Onečišćenje tla teškim metalima može predstavljati rizik i opasnost za ljude i ekosustave putem:<sup>16</sup>

- kontakta s kontaminiranim tlom,
- prehrambenog lanca,
- konzumacije kontaminirane podzemne vode,
- smanjenja kvalitete hrane,

- smanjenja iskoristivosti zemljišta za poljoprivrednu proizvodnju i
- problemi vezani s posjedovanjem zemljišta.



**Slika 2.** Izvori metala u okolišu<sup>18</sup>

### 1.3.1. Olovo (Pb)

Olovo (Slika 3) je metal koji pripada IV skupini i 6 periodi periodnog sustava elemenata i ima atomski broj 82, atomsku masu 207,2 g/mol, gustoću 11,4 g/cm<sup>3</sup>, točku taljenja 327,4 °C i točku vrenja 1725 °C.<sup>16</sup> Plavkasto-sivi je metal bez posebnog mirisa i okusa,<sup>12</sup> koji se obično nalazi kao mineral u kombinaciji s drugim elementima kao što su sumpor (PbS, PbSO<sub>4</sub>) ili ugljik (PbCO<sub>3</sub>). Postoji u organskom i anorganskom obliku, a u okolišu je to najčešće anorgansko olovo. Njegovi anorganski spojevi, poput olovo (II)-fosfata i olovo (II)-karbonata, obično sadrže olovo u dvovalentnom stanju (+2). Olovov sulfid (PbS) je najstabilniji čvrsti oblik u tlu i formira se u uvjetima redukcije, kada su prisutne povećane koncentracije sulfida. Mnogi spojevi Pb (II) i nekoliko Pb (IV) spojeva su dosta korisni. Dva najčešća su olovov dioksid i olovov sulfat, koji sudjeluju u reverzibilnoj reakciji tijekom punjenja i pražnjenja olovnog akumulatora. Osim anorganskih spojeva olova, postoji niz organometalnih spojeva kao što je tetraetil olovo. Toksičnosti i učinci takvih spojeva olova na okoliš posebno su značajni zbog nekadašnje uporabe i distribucije tetraetil-lida kao aditiva za benzin.<sup>16</sup>



**Slika 3.** Olovo<sup>19</sup>

Olovo je klasificiran kao toksični metal i za razliku od drugih metala u tragovima njegovi učinci se dosta više istražuju. Kao teški metal može uzrokovati ozbiljne ozljede mozga, živčanog sustava, crvenih krvnih stanica i bubrega. U ljudskom tijelu nema toliko važnu ulogu, ali može poremetiti i negativno djelovati na unos hrane ili vode. Tijekom godina se može akumulirati u pojedinim organizmima, pa samim tim i u čitavom prehrambenom lancu.<sup>16</sup>

Prisutan je u svim dijelovima našeg okoliša (u kopnenim vodama, moru, tlu i zraku). Glavni izvori olova u okolišu su ljudske aktivnosti poput rudarstva te proizvodnja i izgaranje fosilnih goriva.<sup>12</sup> Srednja koncentracija Pb za površinska tla u svijetu iznosi u prosjeku 32 mg/kg i kreće se od 10 do 67 mg/kg.<sup>16</sup> Na petom je mjestu u industrijskoj proizvodnji metala, iza Fe, Cu, Al i Zn. Najveća potrošnja olova opada za proizvodnju olovnih akumulatora, za pripremu tetraetil-olova, izradu olovnih cijevi i lima, za kanalizacijske instalacije u domaćinstvu. Olovo je vrlo dobro zaštitno sredstvo koje zaustavlja ionizirajuća zračenja (rengenske i gama-zrake). Također, velike količine olova se troše i za izradu oružja.<sup>20</sup>

Za proizvodnju olova se koriste primarne i sekundarne sirovine. Uglavnom se kao primarne sirovine koriste sulfidne rude koje sadrže mineral galenit. Danas, 95 % proizvodnje olova se dobiva iz galenitnih ruda. Istrošeni olovni akumulatori i različiti industrijski otpaci se koriste kao sekundarne sirovine.

### 1.3.2. Cink (Zn)

Cink je prijelazni metal sivo-plave boje koji pripada 4 periodi i 12 skupini periodnog sustava elemenata, atomskog broja 30, atomske mase 65,409 g/mol, gustoće 7,14 g/cm<sup>3</sup>, točka taljenja mu iznosi 419,5 °C, a točka vrenja 906 °C.<sup>16</sup> Naziv potječe od njemačke riječi "zinke" što znači zubac, zbog pojavljivanja cinkovog karbonata u rudama zupčastog oblika (Slika 4). U Zemljinoj kori njegova zastupljenost je dosta niska i iznosi 0,0076 %. Međutim, u usporedbi s ostalim teškim metalima, za cink možemo reći da je osrednje zastupljen u litosferi. U stijenama kore se otprilike nalazi oko 70 mg/kg, međutim ta koncentracija je u stalnom porastu zbog antropogenog djelovanja.<sup>16</sup>

Pripada skupini elemenata u tragovima koji su potencijalno najopasniji za biosferu. Glavni izvori onečišćenja su industrija i korištenje tekućeg gnojiva, kompostiranog materijala i uporaba gnojiva i pesticida u poljoprivredi. Većina cinka nastaje tijekom industrijskih aktivnosti u rudarstvu, prilikom izgaranja ugljena i otpada te prilikom prerade čelika. Također, sastavni je dio mnogih namirnica, a određene količine također su sadržane u pitkoj vodi.<sup>16</sup> Ta količina u pitkoj vodi se može znatno povećati ako je voda smještena u metalnim spremnicima, a osim toga koncentracije cinka mogu prijeći dozvoljene granične vrijednosti ukoliko se u blizini nalaze industrijski izvori ili mjesta toksičnog otpada.<sup>16</sup>



**Slika 4.** Cink<sup>22</sup>

S druge strane, u ljudskom tijelu cink ima ulogu u rastu, te je sastavni dio više od 200 enzima. Pripada skupini elemenata u tragovima koji je bitan za ljudsko zdravlje (esencijalni mikroelement) i njegov nedostatak može uzrokovati oštećenja ploda.



Najvažniji je biogeni mikroelement potreban za rast biljke u vrlo ranim fazama. Njegova uloga u biljkama je višestruka: potreban je za rast stanica, razvoj ugljikohidrata i bjelančevina i proizvodnju hormona rasta korijena.<sup>23</sup>

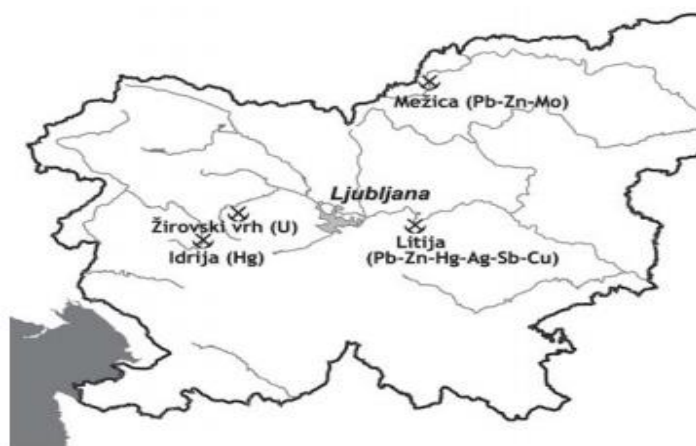
Na svjetskoj razini raste proizvodnja cinka što znači i da ga sve više završava na kraju u okolišu. Npr. voda je zagađena cinkom, zbog prisutnosti velikih količina u otpadnim vodama industrijskih postrojenja.<sup>16</sup> Može se akumulirati u nekim ribama koje žive u vodotocima zagađenim Zn te se na takav način otrovnost i zagađenje može širiti dalje kroz prehrambeni lanac. Osim riba, i biljke ga često mogu apsorbirati te negativno utječe na aktivnost bakterija i glista, čime se usporava razgradnja organske tvari.<sup>16</sup>

Cink se rijetko može pronaći kao samostalni metal u prirodi, već je obično u sastavu primarnih i sekundarnih minerala.<sup>6,24</sup> Danas postoji više od 80 minerala cinka, a glavne rude cinka su sfalerit (ZnS) i smitsonit (ZnCO<sub>3</sub>).<sup>16</sup> Sfalerit (Zn, Fe, S) je prirodni mineral koji sadrži 67 % cinka. Dostupnost cinka je veća u kiselim tlima i u tim uvjetima postoji opasnost od njegovog ispiranja. Na teškim glinovitim tlima najčešće se javlja nedostatak cinka. Prosječan sadržaj cinka u tlu je 5-20 mg/kg.<sup>24</sup> Dostupnost Zn biljkama veća je u tlima niže pH reakcije, a povećan sadržaj fosfora u tlu i niska temperatura snižavaju njegovu pristupačnost. U vodenoj fazi tla Zn ima vrlo malo, budući da se veže na adsorpcijski kompleks tla.<sup>6</sup>

Cinkov prah iz elektrolučne peći može se koristiti kao alternativni izvor za dobivanje cinka. Dvije uobičajene metode za dobivanje cinka su pirometalurgija i hidrometalurgija. Metoda pirometalurgije zahtjeva velike troškove energije i samim tim proces je izrazito skup. Također, ova metoda može pruzročiti teška i toksična onečišćenja zraka.<sup>21</sup> Metoda hidrometalurgije je jednostavnija tehnika. Važan proces u hidrometalurgiji je ispiranje, odnosno ekstrakcija metala iz izvora pomoću kiselina, lužina ili vode. Uglavnom, proces ispiranja se izvodi u kiseloj otopini kao što je sumporna kiselina, nitratna kiselina i klorna kiselina. Ipak, ova metoda je također štetna i skupa.

#### 1.4. RUDNIK MEŽICA U SLOVENIJI

Rudnik olova i cinka Mežica jedan je od najstarijih rudnika u Europi, s prvim pisanim referencama iz 1665. godine.<sup>25</sup> Podzemni rudnik Pb-Zn Mežica nalazi se u sjevernom dijelu Slovenije ispod planine Peco u Mežanskoj dolini (Slika 5).<sup>26,27</sup> Rudnik je smješten između strmih brežuljaka i planina na 480 m nadmorske visine i prostire se na površini od oko 64 km<sup>2</sup>. Od 19 milijuna tona rude Pb-Zn i 80 000 tona minerala vulfenita, proizvedeno je oko milijun tona Pb, pola milijuna tona Zn te manje količine molibdena. Kroz stoljeća, rudari ispod planine Peco iskopali su labirint tunela, duljine do 800 km te stvorili čitavu povijest rudarstva na tom području. Početkom 20. stoljeća rudnik se počeo još više razvijati te je stvorena snažna tvrtka s više od 2000 zaposlenih ljudi, uz razvijanje različitih aktivnosti (taljenje, taljenje i potapanje, elektrane). U vremenu nakon Prvog svjetskog rata proizvodnja je dosegla 1 % svjetske proizvodnje olova. Od 1917. do 1934. rudnik je imao vlastitu 13 km dugu željeznicu od Prevalja do Žerjava.<sup>26</sup> Rudnik je zatvoren 1994. godine, jer se proizvodnja više nije isplatila. Nakon zatvaranja rudnika, nastavljeno je samo recikliranje otpada koji sadrži Pb te proizvodnja rafiniranog Pb i Pb legura.<sup>27</sup> Rudnik je pretvoren u muzej, a unutar rudnika je izgrađena i biciklistička staza.<sup>25</sup>

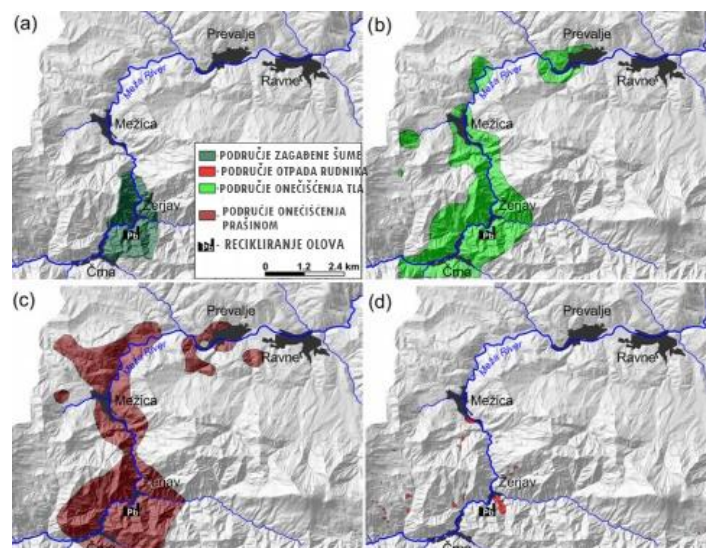


Slika 5. Položaj rudnika Mežica (Slovenija)<sup>28</sup>

U rudniku Mežica glavni minerali su bili galenit, sfalerite te olovni vulfenit:<sup>26</sup>

- Sfalerite (ZnS) – žuta, siva, smeđa do crna cinkova ruda koja se sastoji se od kristalnog cinkovog sulfida, ali često sadrži i različite količine željeza.
- Galenit (PbS) – olovna ruda sive koja oksidira na zraku i postaje nestabilna. Predstavlja glavnu rudu za proizvodnju olova, a također se od nje može dobiti srebro kao nusprodukt.
- Vulfenit (PbMoO<sub>4</sub>) – olovni-molibdatni mineral u obliku tankih kristalnih pločica, najčešće narančasto-crvene do žuto-narančaste boje. Zbog svoje male težine koristi se kao poludragi kamen.

Dosadašnje taljenje Pb-rude smatralo se glavnim izvorom SO<sub>2</sub> i drugih toksičnih elemenata (PTE - *Potentially toxic element*) u dolini Meže. Najviše koncentracije SO<sub>2</sub> u zraku izmjerene su 1977. godine u najgornjem dijelu doline Meže i iznosile su 235 µg/m<sup>3</sup>. Poslije toga slijedilo je postupno smanjivanje koncentracija ispod 20 µg/m<sup>3</sup> (2001). Velike emisije SO<sub>2</sub> direktno su utjecale na stvaranje kiselih kiša koje su bile ogroman problem za crnogorične šume (krčenje šuma). Kao posljedica toga, tlo iz iskrčenih područja bilo je potpuno erodirano. Iako je primarno taljenje Pb-rude napušteno, a emisije SO<sub>2</sub> su smanjene, oko 651 ha šuma (Slika 6a) i dalje je oštećeno (Tablica 2).



Slika 6. Onečišćena područja u Mežici<sup>27</sup>

Najveća godišnja prosječna koncentracija Pb u česticama u zraku u gornjoj Mežinskoj dolini mjerena je 1972. godine, a iznosila je i do  $37 \mu\text{g m}^{-3}$ , što je uzrokovalo kontaminaciju raznih dijelova okoliša. Studije su pokazale da je onečišćenje manje više ograničeno na dolinu i da se ne proteže na okolna brda, dok je zagađeno područje oko bivših Pb topionica, čime se pokriva površina od oko  $23 \text{ km}^2$  (Slika 6b). Površinski sloj tla u gornjoj Mežanskoj dolini sadrži visoke srednje vrijednosti Pb ( $410 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i Zn ( $400 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dok je u poljoprivrednim tlima ta vrijednost dosta viša (Pb preko  $2300 \text{ mg kg}^{-1}$  i Zn preko  $1500 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Zbog visokog sadržaja teških metala u tlu, tla se degradiraju, postaju manje plodna i neprikladna za uzgoj usjeva.<sup>27</sup> Zbog izloženosti kontaminiranim usjevima, tlu i prašini, stanovnici gornje Mežanske doline imali su izuzetno visoku koncentraciju Pb u krvi, dostižući vrijednost preko  $400 \mu\text{g l}^{-1}$ . Godine 2007. srednja razina Pb u krvi djece bila je još uvijek iznad  $110 \mu\text{g l}^{-1}$  i prelazila je maksimalnu dopuštenu vrijednost Pb u krvi, postavljena na  $100 \mu\text{g l}^{-1}$  (Službeni glasnik RS, 2007). Nedavna istraživanja snježnih naslaga, otkrila su da 85 % čestica koje nose PTE, proizlaze iz današnjeg recikliranja Pb. Međutim, oni predstavljaju samo oko 8,5 % svih čestice (neznatan utjecaj recikliranja na okoliš). Raspršeno je oko 7,4 milijuna  $\text{m}^3$  rudarskog otpada oko  $60 \text{ km}^2$  duž gornje Mežanske doline. Te količine otpada su se nakupljale u uskim dolinama, strmim padinama iznad potoka i u napuštenim rudnicima. Zbog topografije površine, geografskog smještaja i podzemnih voda ova onečišćenja su se smatrala vrlo ozbiljnim problemom. Nestabilne čestice teških metala raznim procesima su dospjevale u podzemne vode. Zbog topografije, raznim prirodnim procesima, kao što je erozija, moglo je doći do ponovnog pokretanja otpadnog materijala. Po karakteristikama, zarobljeni teški metali u tlu se kemijski stabilni. Međutim, njihovo ispiranje kroz tlo može uzrokovati mobilizacija PTE-ova u fluvijalno okruženje. Provedena su istraživanja potoka i sedimenata u dolini rijeke Meže koja su pokazala kontaminiranost u dužini od oko 30 km nizvodno, uglavnom zbog strmog vodotoka koji uzrokuje eroziju zagađenih sedimenata.

**Tablica 2.** Koncentracija teških metala u sedimentu rijeke Meže<sup>27</sup>

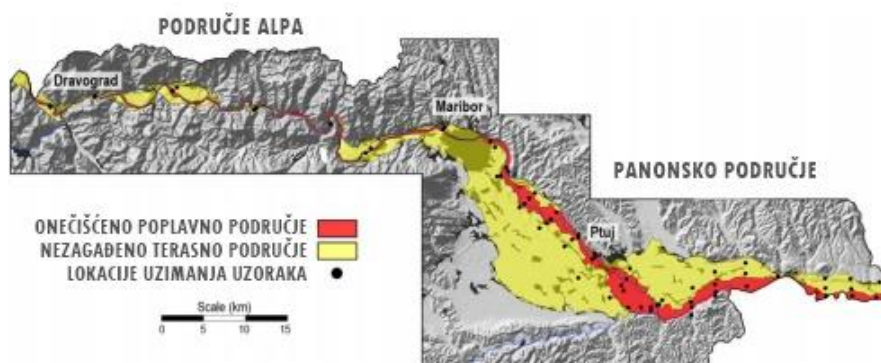
Teški metali	Koncentracija (mg/kg)
Pb	1 100
Zn	1 240
Cd	7
As	13
Mo	23

Između 1914. i 1979. godine u rijeku Mežu ispušteno je 150 000 tona flotacijske jalovine. Kao posljedica, voda u rijeci Meži sadržavala je preko 200 mg l<sup>-1</sup> Pb, čija je koncentracija potpuno uništila rijeku i čitav živi svijet u njoj. Nakon 1979. godine, taj trend je zaustavljen, a kvaliteta vode se počela poboljšavati.

Kao što je već napomenuto, tijekom dugogodišnje industrijske djelatnosti u dolini Meže tlo je bilo skladište oslobođenog Pb i Zn. Zbog toga je potrebno provoditi sanaciju tla. Odlaganje onečišćenog tla je skupa i jako ograničena metoda. Pokrivanje tla se primjenjuje na ograničenim područjima u dolini Meže, ali nije trajno rješenje, posebice za saniranje manjih zemljišta. Nekoliko metoda koje su se koristile za uklanjanje toksičnih metala iz tla također nisu bile uspješne: fitoekstrakcija i kemijski inducirana fitoekstrakcija s različitim biljkama te ekstrakcija tla anorganskim kiselinama. Tla u okolici rudnika uglavnom sadrže i visok udio organske tvari, gline i mulja tako da fizičko odvajanje kontaminiranog tla također nije izvedivo. Od metoda sanacije kao najučinkovitija se pokazala fitoekstrakcija, posebice biljka *Cannabis sativa*, koja je uklonila 0,6 % od ukupnog Pb u tlu u samo jednom ciklusu. Osim toga, metodom ispiranja tla s visokom koncentracijom HCl (mmol/kg suhog tla), uklonjeno je do 35 % i 7 % početnog Pb i Zn. Razne analize su pokazale da je EDTA najučinkovitija kiselina. Korištenjem navedene kiseline u više koraka ispiranja sa po tri doze od 40 mmol EDTA po kg suhog tla uklonjeno je 76,5 % Pb i 17,5 % Zn.<sup>10</sup> Ispiranje tla je jednostavan postupak u kojem EDTA i toksični metali tvore vodotopive komplekse (kelate). Kelati koji djelomično ostaju u ispranom tlu su vrlo stabilni spojevi koji se moraju naknadno ukloniti.

### 1.4.1. Utjecaj na dolinu rijeke Drave

Rijeka Drava (730 km) četvrta je najveća pritoka Dunava. Povijesno gledano, slivno područje Drave (42.240 km<sup>2</sup>) je važna rudarska regija. Industrija je doživjela značajan rast tijekom srednjeg vijeka, ostvarivši vrhunac razvoja sredinom prošlog stoljeća. Najvažniji rudnici Pb i Zn u širem alpskom području s objektima za proizvodnju metala nalaze se u slivnom području (od približno 100 do nekoliko stotina kilometara uzvodno): Cave del Predil i Salafossa u Italiji, Bleiberg u Austriji te Mežica u Sloveniji. Uz dosta izvora pitke vode, Dravska je dolina i važno poljoprivredno područje. Geokemijske promjene u tlu, rijekama i nadzemnim sedimentima kontinuirano se događaju tijekom protekla dva desetljeća uz područje Dravske doline (Slika 7). Pronađene su visoke razine PTE na području oko 88 km<sup>2</sup> poplavnih nizina, koje predstavljaju najveće kontaminirano područje u Sloveniji; područje veće od svih sličnih kontaminiranih područja zajedno. To ukazuje da se teški metali poput Zn, Pb i Cd šire dosta dalje od mjesta nastanka, nošenjem u obliku čestica i taloženjem na nekom drugom mjestu. Šajn i sur. (2011) otkrili su da se najviše Pb, Zn, i Cd na poplavnim područjima alpskog područja nalazi u dubljim horizontima tla, dok se manje koncentracije navedenih metala u tlima panonskog regije nalaze u gornjim horizontima tla. U gornjem dijelu riječnog toka (alpsko područje) nema dokaza o nedavnoj sedimentaciji grubog PTE. To znači da će tlo, geologija i položaj rijeke uveliko utjecati na širenje, tj. distribuciju kontaminirajuće štetne tvari.<sup>27</sup> Osim toga, distribucija teških metala će ovisiti o padalinama i eroziji rijeka, kao prirodnim procesima. Utjecaj takvih disperzija, onečišćenje može ići i do nekoliko stotina kilometara od izvora. Onečišćenje će se dalje širiti na vegetaciju, ribe, a samim tim će utjecati kroz prehrambeni lanac i na ljude.



Slika 7. Dolina rijeke Drave<sup>27</sup>

## 1.5. MODELI MIGRACIJE ŠTETNIH TVARI U OKOLIŠU

Štetna tvar koja se nalazi u tlu, raznim prirodnim procesima može se kretati prema podzemnim vodama. Migracija štetne tvari u tlu ovisi o njezinim fizikalno-kemijskim svojstvima (npr. topljivosti, viskoznosti, gustoći i sl.) te o karakteristikama tla (sastav, temperatura, klima, itd.). Organske štetne tvari slabo topljive u vodi NAPL (engl. *Non-Aqueous Phase Liquids*), prema gustoći se mogu podijeliti na:<sup>29</sup>

- **LNAPL** – (engl. *Light Non-Aqueous Phase Liquids*) – lake štetne tvari gustoće manje od gustoće vode, koje na površini vode stvaraju tanki sloj i migriraju horizontalno u smjeru protjecanja podzemne vode (npr. benzen, toluen, etilbenzen, mineralna ulja, sirova nafta).
- **DNAPL** (engl. *Dense Non-Aqueous Phase Liquids*) – teške štetne tvari gustoće veće od gustoće vode koje se miješaju s vodom i zajedno s njom putuju prema središtu podzemne vode (npr. kloroform, ugljikov tetraklorid, metil klorid, poliklorirani bifenili i halogenirani benzeni).

Faktori koji utječu na migraciju štetnih tvari u okolišu:<sup>29</sup>

- agregatno stanje štetnih tvari,
- prijelaz štetnih tvari u plinovito stanje,
- migracija štetnih tvari otjecanjem,
- migracija štetnih tvari zbog procesa otapanja,
- migracija štetnih tvari uslijed procjeđivanja (perkolacije) u tlo.

Prolaskom kroz sustav podzemnih voda, štetne tvari su podložne raznim geokemijskim, radiološkim i mikrobiološkim procesima. Na taj se način one mogu transformirati u manje ili više štetne tvari, koje mogu postati opasne za ljudsko zdravlje i ekosustav. Raznim drugim kemijskim reakcijama u podzemlju, nepokretne tvari mogu prijeći u pokretne i promijeniti sastav početnih tvari. Upravo iz tih razloga, važno je pratiti smjer kretanja podzemnih voda kako bi mogli pratiti migraciju štetne tvari.<sup>29</sup>

Na migraciju teških metala u tlu utječe mnogi čimbenici, među kojima se ističu pH vrijednost, sastav i vlažnost tla, sadržaj organskih i anorganskih tvari u tlu, te udio  $\text{CaCO}_3$  i aluminijskih i željezovih oksida. Teški metali će s prisutnim organskim

tvarima stvarati komplekse te će se na taj način povećavati apsorpcija metala. Oslobođanjem većih količina teških metala u kiseloj sredini dolazi do toksičnog djelovanja na biljke. Biljka će preko svog korijenova sustava "upijati" teške metale iz tla, dok će rjeđe to raditi s nadzemnim sustavom iz atmosfere. U biljkama će se na takav način pojavljivati Zn, Co, Mo, a u manjim količinama i Mn, Fe, Al, a najmanje Cr i Cu. Previsoke koncentracije teških metala u biljkama uzrokovat će anatomske, morfološke i fiziološke promjene.<sup>13</sup>

### 1.5.1. Migracija štetnih tvari kroz hidrogeološki sloj

Brzina i smjer prijenosa štetne tvari ovisi o anizotropnosti odnosno izotropnosti poroznog sloja i o vrsti poroznosti. Anizotropnost je svojstvo koje ovisi o smjeru toka podzemne vode, dok su kod izotropnosti jednaka u svim smjerovima. Uz sve navedene čimbenike koji utječu na migraciju štetnih tvari ta interakcija može biti putem advekcije (konvekcija), molekulske difuzije i disperzije.<sup>29</sup>

*Advekcija* je proces u kojoj tijekom kretanja podzemne vode dolazi i do kretanja štetne tvari (horizontalni prijenos u smjeru kretanja vode).<sup>29</sup> To je glavni mehanizam kretanja štetne tvari kroz zasićenu zonu koji je ovisan o kretanju podzemne vode. Ne ovisi o fizikalno-kemijskim karakteristikama štetne tvari, već o efektivnoj poroznosti, hidrauličkom gradijentu i koeficijentu filtracije.

*Difuzija* je proces u kojem zbog razlike koncentracija dolazi do kretanja štetne tvari iz područja veće u područje manje koncentracije. Za razliku od advekcije, difuzija ovisi o kemijskim karakteristikama štetne tvari i o poroznosti te ne ovisi o kretanju podzemne vode (kod relativnog mirovanja).

*Disperzija* može biti mehanička i hidrodinamička. Uglavnom se temelji na miješanju onečišćene podzemne vode sa neonečišćenom te prilikom miješanja štetne tvari sa neonečišćenom podzemnom vodom uslijed njihovih kretanja.

Uz navedena tri procesa, na migraciju tvari podzemnom vodom mogu utjecati i sorpcijski procesi (sličnosti sa ionskom izmjenom), tj. kemijske reakcije u kojima dio tvari "nestaje", kao što su ionska izmjena, kemijsko taloženje, radioaktivno raspadanje i drugi fizikalni, kemijski i bioloških procesi.<sup>29</sup>



Ispiranje je proces u kojem organske i anorganske tvari te radionuklidi, prelaze iz čvrste u tekuću fazu otapanjem ili desorpcijom prilikom djelovanja pH vrijednosti, redoks potencijala i biološke, odnosno mikrobiološke aktivnosti.<sup>13,29</sup> Proces ispiranja se odvija prilikom kontakta krute faze sa tekućom, kada dolazi do otapanja organskih i anorganskih tvari. Sorpcija metala u tlu najviše je pod utjecajem pH vrijednosti. S porastom pH vrijednosti raste udio hidroliziranih metala. Također o pH je ovisna i stabilnost metalnih kompleksa (veća topljivost s većim pH). Ali i pri pH oko vrijednosti 2 može se desiti da se topljivost povećava, a to je najvjerojatnije zbog otapanja gline.<sup>13</sup>

## 1.6. TEHNOLOGIJE REMEDIJACIJE OKOLIŠA

Remedijacija je mjera sanacije postojećeg onečišćenja okoliša u cilju snižavanja koncentracije onečišćujućih tvari do razine koja ne predstavlja opasnost za okoliš i zdravlje ljudi.<sup>29</sup> Onečišćena tla mogu se sanirati na tri načina pomoću raznih tehnologija:<sup>29,30</sup>

- smanjenjem koncentracije onečišćenja tla zbog mogućnosti korištenja tla u budućnosti,
- fizikalnim, mehaničkim, kemijskim, biološkim procesima (zaustavljanje daljnjeg onečišćenja tla),
- smanjenjem biološke dostupnosti organskih i anorganskih onečišćenja.

Odabir tehnologije sanacije najviše ovisi o:<sup>7,30</sup>

- vrsti i tipu onečišćenja,
- mjestu i površinskoj zahvaćenosti onečišćenja, npr. blizini površinskih i podzemnih voda,
- tipu tla (reakciji, teksturi i sadržaju organske tvari),
- vremenu izlaganja onečišćenju,
- budućem načinu korištenja tla,
- definiranim zakonskim propisima određene države.

Temeljem navedenih parametara, ovisno o vrsti i količini onečišćenja, primjenjuje se jedna od sljedećih metoda:<sup>7,30</sup>

- *in situ* - štetne (zagađujuće) tvari se uklanjaju iz okoliša na licu mjesta bez iskopavanja,
- *on situ* - zagađeno tlo se iskopava na licu mjesta, obrađuje i vraća na prvobitnu lokaciju,
- *ex situ* - zagađeno tlo se iskopava i transportira radi obrade na nekom drugom mjestu.

Najučinkovitija i najjeftinija tehnologija remedijacije tla jest preventiva, tj. izbjegavanje nastajanja štete, ali nažalost to se još uvijek ne primjenjuje onoliko koliko bi zapravo i trebalo.

### **1.6.1. Tehnologije remedijacije tla**

Općenito, podjela tehnologije remedijacije tla se temelji na metodama koju su pedobiološki prihvatljive, neprihvatljive ili dvojbene. Pedobiološki prihvatljive metode uključuju biološku remedijaciju koja po svojim karakteristikama ima pozitivan učinak na okoliš, dok su neprihvatljive metode uglavom termičke koje će uništiti štetne tvari, ali imati i negativni utjecaj na okolni biljni i životinjski svijet. Dvojbene metode uključuju razne kemijske i fizikalne tretmane, koji mogu ukloniti štetne tvari, ali također se ne isključuje mogućnost štetnog utjecaja na neku od sastavnica okoliša.<sup>29</sup>

**Tablica 3.** Pregled tehnologija sanacije/remedijacije tla<sup>7</sup> (izvorno: I. Kisić, doručeno prema F. Bašiću)

<b>BIOLOŠKA REMEDIJACIJA</b>	<b>KEMIJSKA REMEDIJACIJA</b>	<b>FIZIKALNA REMEDIJACIJA</b>	<b>TERMALNA REMEDIJACIJA</b>
Bioremedijacija tla	Elektrokemijska remedijacija	Prekrivanje/ kapsuliranje tla	Spaljivanje tla
Bioventilacija tla: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ubrizgavanje oksidirajućih reagensa u tlo</li> <li>• Dodavanje organskih tekućih goriva</li> </ul>	Poplavljivanje tla	Iskop tla	Vitrifikacija tla/postakljivanje tla
Fitoremedijacija tla: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Fitoekstrakcija/fitoakumulacija</li> <li>• Fitostabilizacija</li> <li>• Fitovolatizacija</li> </ul>	Ispiranje tla	Miješanje tla	Solarna-fotokemijska razgradnja
	Solidifikacija/stabilizacija tla		
	Prirodno slabljenje/smanjenje onečišćenja tla		

### **Fizikalna remedijacija tla**

- **Kapsuliranje** - prekrivanje onečišćenog tla s višeslojnim pokrovom, jedan je od najčešćih oblika remedijacije na manjim lokacijama.
- **Iskop tla** – zahvat u kojem dolazi do iskopa tla, njegove sanacije i vraćanja na prvobitnu lokaciju ili se pak odlaže na odgovarajuće odlagalište (u slučajevima jako zagađenih tala s radionuklidima ili toksičnim teškim metalima visokih koncentracija).
- **Miješanje tla** – proces miješanja onečišćenog tla s nekontaminiranim tлом i na taj način se postiže smanjenje koncentracije onečišćujuće tvari zbog razrjeđenja.<sup>29</sup>

## Kemijska remedijacija tla

- **Elektrokemijska remedijacija tla** je proces izdvajanja teških metala, organskih onečišćenja ili radionuklida iz tla djelovanjem slabe istosmjerne struje ili napona kroz mrežu katoda i anoda u onečišćenom tlu, a u svrhu pokretanja naponskog gradijenta. Ova metoda je novija metoda remedijacije i smatra se relativno jeftinom i održivom *in-situ* tehnikom posebice za uklanjanje teških metala iz tla.
- **Poplavljanje tla** – remedijacija onečišćenog tla uporabom različitih otopina (voda, kiselina, lužina, deterdženti i sl.). Tehnologija poplavljanja je *in-situ* metoda koja se može primijeniti na tla onečišćenih metalima ( $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{As}^{+3}$ ,  $\text{As}^{+5}$ , Pb, Cd), a nedostatak metode je taj što može doći do ispiranja upotrebljenih kemijskih sredstava.
- **Ispiranje tla** – *ex-situ* metoda koja se temelji na ispiranju onečišćujućih tvari tretiranjem sa različitim aditivima. Princip pranja tla temelji se na vezanju onečišćujuće tvari na finozrnate čestice tla (gline i muljevi), što dovodi do odvajanja onečišćene frakcije od čiste krupnozrnate frakcije tla (pijeska i šljunka).
- **Solidifikacija i stabilizacija tla** – imobilizacija onečišćujućih tvari u tlu upotrebom reagensa. Ovi procesi se uglavnom temelje na sorpciji, taloženju ili ugradnji štetnih tvari u kristalnu rešetku reagensa. Ovom metodom uspješno se može provoditi remedijacija tla onečišćenog teškim metalima, jer će u ovom procesu topljivi teški metali imobilizirati i vezati na reagens i na taj način će postati inertan. Stabilizacijom topljivi metali prijeći će u manje pokretljive i inertne oblike kao što su hidroksidi, sulfat, fosfati i silikati teških metala.
- **Prirodno slabljenje /smanjenje onečišćenosti tla** - *in-situ* metoda u kojoj se prirodnim procesima tijekom dužeg perioda provodi remedijacija onečišćenog tla, gdje s vremenom dolazi do smanjenja koncentracija štetnih tvari, uslijed prirodnih procesa samopročišćavanja.<sup>29</sup>

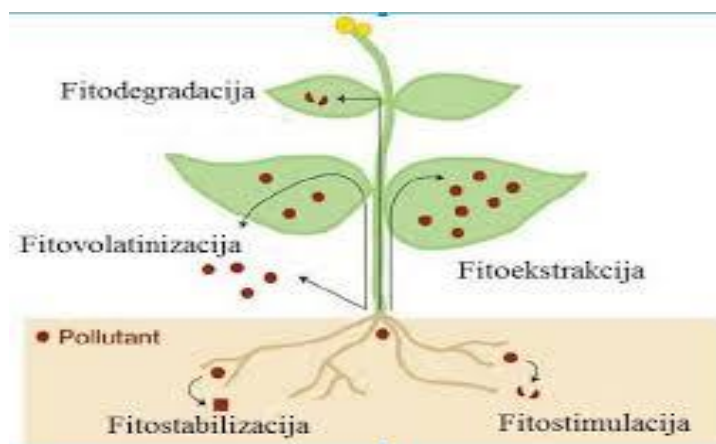
## Termalna (termička) remedijacija tla

- **Spaljivanje tla** - obrada tla pri visokim temperaturama (od 870 do 1190 °C), prilikom čega se odvija razgradnja onečišćujućih tvari sve do vode, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> i pepela.
- **Vitrifikacija (postakljivanje) tla** – postupak obrade tla pri temperaturama i do 2000 °C, pri čemu dolazi do taljenja tla i nastanka amorfne strukture poput stakla. Najčešće se primjenjuje u tlima onečišćenim anorganskim tvarima, a nedostatak metode je nastanak šljake kao nus produkt (koja se također može koristiti u industriji, pa se zato i ne bi trebao smatrati problemom).
- **Solarna-fotokemijska razgradnja** – temelji se na korištenju sunčeve energije, na način da dio tog spektra može razgraditi organske tvari izravnom termalnom razgradnjom ili fotokemijskom reakcijom.<sup>29</sup>

## Biološka remedijacija

- **Bioremedijacija tla** - postupak remedijacije u kojem se koriste mikroorganizmi unutar čijih se stanica odvija biološka degradacija kroz resorpciju neke onečišćujuće tvari.<sup>7</sup> Najčešće se na ovaj način razgrađuju ugljikovodici iz nafte, koji služe kao hrana i energija za rast i razvoj mikroorganizama, a zatim se razgrađuju do raznih spojeva (alkohola, fenola) pa sve do CO<sub>2</sub> i vode. Razne studije su pokazale da postoje određene bakterije koje imaju sposobnost uklanjanja štetnih tvari iz tla. Tako npr. Edward Raja Chellaiah u svom članku pod nazivom "Cadmium (heavy metals) bioremediation by *Pseudomonas aeruginosa*", objašnjava kako spomenuta bakterija ima pozitivan učinak pri uklanjanju kadmija i drugih teških metala iz kontaminiranog tla, vode ili sedimenta. *Pseudomonas aeruginosa* je jedna od najznačajnijih bakterija koja je prisutna na gotovo svim kontaminiranim mjestima (pustinjskim, poljoprivrednim, šumskim tlima, kanalizacijama, vodama, biljkama i ljudima), često je otporna na antibiotike, organska otapala i teške metale. Osim toga, potiče rast biljaka, proizvodnju biofilma i igra ključnu ulogu u procesu fitoekstrakcije.

- **Bioventilacija tla** – oblik *in-situ* bioremedijacije u kojem se injektiranjem zraka (kisika) ili metana kroz bušotine u zonu onečišćenog tla pojača isparavanje organskih onečišćujućih tvari.
- **Fitoremedijacija tla** je tzv. zelena tehnologija remedijacije onečišćenog tla i predstavlja metodu uporabe biljaka koje imaju mogućnost uklanjanja, razgradnje ili imobilizacije relativno velikog broja štetnih tvari, osobito metala<sup>7</sup> (Slika 8). Biljke mogu akumulirati one metale iz tla koji su esencijalni za njihov rast i razvoj uključujući Mn, Zn, Cu, Mg, Mo i Ni. Određene biljke imaju sposobnost akumulacije teških metala koji imaju nepoznatu biološku funkciju u biljkama kao što su Cd, Cr, Pb, Co, Ag, Se i Hg.<sup>20</sup> Međutim, postoji određena granična vrijednost za akumuliranje metala, jer pri većim koncentracijama ta pretjerana akumulacija može biti štetna po okoliš (toskičnost). S druge strane, postoje neke vrste biljaka koje mogu tolerirati povišene koncentracije teških metala te ih akumulirati u visokim koncentracijama. Te biljke se poznate pod nazivom hiperakumulatori, npr. nikla, kobalta, mangana, bakra, selena te olova i cinka.<sup>7</sup>



**Slika 8.** Vrste fitoremedijacije<sup>33</sup>

Vrijeme potrebno za sanaciju, odnosno remedijaciju onečišćenog tla, prvenstveno ovisi o vrsti i količini prisutne štetne tvari, npr. teških metala. Osim toga, ovisi i o sezoni uzgoja biljaka te o učinkovitosti uklanjanja metala. Raspon u koje se većinom odvija proces remedijacije se kreće između 1 i 20 godina.<sup>7</sup> U literaturi se spominje i 400-500 biljaka koje imaju sposobnost hiperakumulacije teških metala.

### 1.6.2. Utjecaj onečišćenja tla na vode u prirodi

Kao što je već i spomenuto, tlo je usko vezano s vodnim sustavom te se zbog toga razna onečišćenja mogu širiti u površinske ili pak podzemne vode. Remedijacija onečišćenih podzemnih voda ima slične metode kao i remedijacija onečišćenog tla. Podzemne vode zbog svoje osjetljivost, a i zbog toga što predstavljaju vrijedni izvor pitke vode, zahtjevaju poseban monitoring, osobito oko industrijskih područja i zona oko odlagališta otpada. Procjedne vode su smeđa do crna kompleksna obojenja koja nastaju procjeđivanjem oborinskih voda kroz razna onečišćena područja, npr. odlagališta otpada, industrija i slično. Takve vode većinom sadrže teške metale, anorganske i organske spojeve, ksenobiotke i mikroorganizme.<sup>37</sup> Procjedne vode procjeđivanjem migriraju u tlo, lako dopijevaju do podzemlja i podzemnih voda. Remedijacija zagađenih površinskih voda uglavnom se ne provodi, nego se ostavlja da se ona izvede prirodnim procesima samopročišćavanja. Međutim, ako se pak provodi remedijacija, ona se obično svodi na remedijaciju zagađenog sedimenta.<sup>29</sup>

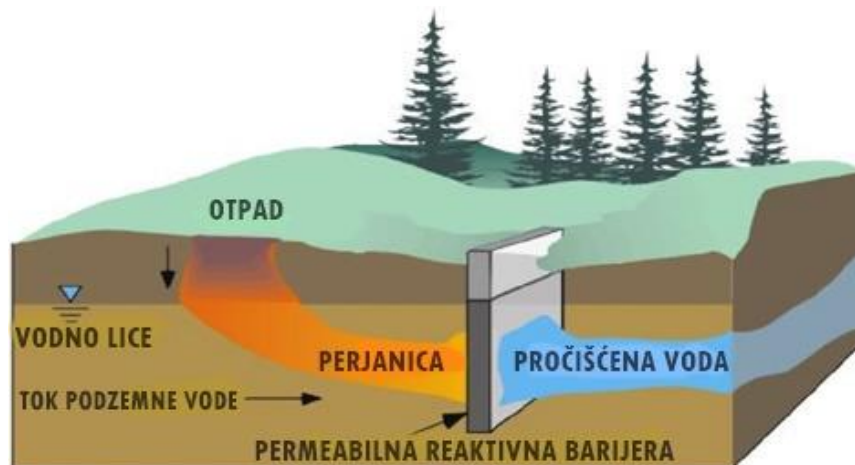
Općenito, remedijacija podzemnih voda uključuje već dvije spomenute metode:

- *in situ* – na mjestu onečišćenja se izvodi obrada voda,
- *ex situ* – crpljenje podzemnih voda i njihovo prenošenje na udaljenija mjesta gdje će se vršiti obrada.

**Tablica 4.** Tehnologije remedijacija podzemnih voda<sup>29</sup>

<b>Ex situ fizikalno / kemijski postupci</b>	<b>In situ fizikalno/kemijski postupci</b>	<b>Biološka remedijacija (bioremedijacija)</b>
Stripiranje	Prozračivanje	Pasivna bioremedijacija
Adsorpcija	Stripiranje zrakom u bunar	Potpomognuta remedijacija: - Biostimulacija - Bioaugmentacija
Oksidacija	Propusna reaktivna prepreka	Fitoremedijacija: - Rizosferna biodegradacija - Fitodegradacija - Fitostabilizacija - Fitohlapljenje - Rizosferna filtracija
Separacija	Oksidacija	Zooremedijacija

Jedan od najpoznatijih metoda je fizikalno kemijski postupak **permeabilne reaktivne barijere (PRB)** – postupak u kojem se vodopropusne prepreke postavljaju okomito na smjer protjecanja podzemne vode (Slika 9). Materijal koji se nalazi u barijeri zadržava štetne tvari, tj. otpadna tvar ovisno o kemijskom sastavu prepreke može se razgraditi, sorbirati ili precipitirati. U ovu metodu spadaju tri osnovna procesa: sorpcija, taloženje i degradacija (oksidacijsko-redukcijska reakcija). Sorpcija (fizikalna ili kemijska) definira se kao sposobnost neke čvrste tvari – *sorbenta* da na svojoj graničnoj površini veže (sorbira) otopljene tvari iz otopine – *sorbata*. Ovisno o vrsti onečišćujuće tvari, njenoj koncentraciji, stupnju onečišćenja te o vrsti procesa koji se odvija unutar barijere, materijali u barijeri (sorbent) mogu biti zeoliti, gline ili biomasa. Zeoliti su najčešće korišteni sorbenti, ekonomski dostupni alumosilikatni minerali koji u svojoj strukturi posjeduju ionoizmjenjive katione ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ).



**Slika 9.** Permeabilna reaktivna barijera<sup>32</sup>



## ***2. EKSPERIMENTALNI DIO***

## 2.1. PRIPREMA UZORAKA TLA

Uzorci tla iz rudnika olova i cinka Mežica, dobiveni od Geološkog zavoda Slovenije u Ljubljani, pohranjeni su u laboratoriju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu na Zavodu za Inženjerstvo okoliša, u polietilenskim vrećicama pri sobnoj temperaturi (15-25 °C). Kemijska analiza tla dobivena je od Geološkog zavoda u Ljubljani, a rezultati su prikazani u Tablici 5.

**Tablica 5.** Kemijska analiza tla

Kemijski element	Uzorak T1 (ppm)	Uzorak T2 (ppm)
Mo	9,1	34,8
Cu	66,4	838,9
Pb	7600	130100
Zn	1090,8	3587,6
Se	1,9	25
Ni	10,1	111
Co	1,1	4,7
Mn	205	371
Tl	19,8	61,3
As	63,5	708
U	1,2	0,7
Te	1,7	14,9
Nb	0,1	0,5
Sr	31	25,9
Cd	29,5	152,8
Li	1,8	2,6
B	3	11
Cr	6,2	35,5
V	11	54
Bi	2,8	55,8
Ba	45,2	150,7
Sn	25,7	700
Hg	350 ppb	2688 ppb

Pri izvođenju eksperimenta, raspolagalo se sa dvjema vrstama tala, čija je količina bila mala za veći opseg istraživanja. Radilo se otprilike o masi  $m_1 \approx 27$  g za tlo T1 i masi  $m_2 \approx 21$  g za tlo T2.

## 2.2. ISPIRANJE TLA PRI RAZLIČITIM pH VRIJEDNOSTIMA

Ispiranje tla pri različitim pH vrijednostima izvedeno je uzorkom tla T1 u ultračistoj vodi tijekom 24 sata. Kemikalije i pribor korišteni u eksperimentu su sljedeći:

### Kemikalije:

- 1 M  $\text{HNO}_3$
- 1 M KOH
- 0,1 M  $\text{KNO}_3$ .

### Pribor i uređaji:

- Analitička vaga
- pH metar (Slika 11)
- Laboratorijska tresilica (Slika 10)
- Laboratorijska centrifuga
- Atomiški Apsorpcijski Spektrometar, PinAAcle 900F Atomic Absorption Spectrometer.



Slika 10. Tresilica



Slika 11. pH metar

Ekspiriment je proveden miješanjem 0,5 g uzorka tla s 50 mL ultračiste vode vrijednosti pH 3,06; 4,05; 5,06; 6,01 i 7,14, koja je namještena dodatkom 1 M HNO<sub>3</sub> i 1 M KOH. Za svaku pH vrijednost izvedena su dva paralelna uzorka. Suspenzije su zatim miješane u laboratorijskoj tresilici uz minimalnu brzinu vrtnje od 25 okr/min pri sobnoj temperaturi tijekom 24 h. Nakon miješanja izmjerena je pH u svim suspenzijama, a vrijednosti pH prikazane su u Tablici 6. Sadržaj svake posudice je centrifugiran dva puta te filtriran i pohranjen u polietilenske posude. U dobivenim otopinama određena je koncentracija Pb, Zn i Mn tehnikom atomske apsorpcijske spektrometrije.

**Tablica 6.** Vrijednost pH na početku eksperimenta i nakon 24 h

Uzorak	pH vrijednost ultračiste vode	pH vrijednost suspenzije nakon 24 h	
		Uzorak 1	Uzorak 2
1	3,06	5,39	5,21
2	4,05	6,41	6,40
3	5,06	6,43	6,44
4	6,01	6,51	6,47
5	7,14	6,55	6,51

### 2.2.1. Atomska apsorpcijska spektromerija

Atomska apsorpcijska spektrometrija je tehnika kvantitativnog određivanja elemenata u niskim koncentracijama (Slika 12). Temelji se na određivanju koncentracije metala i metaloida u nekom uzorku. Ova tehnika nalazi primjenu u medicini, zaštiti okoliša, u industriji (prehrambenoj, petrokemijskoj, metalnoj i sl), u poljoprivredi, u analizi cementa, stakla, kozmetičkih proizvoda i slično.<sup>35</sup>



**Slika 12.** Atomski apsorpcijski spektrometar<sup>34</sup>

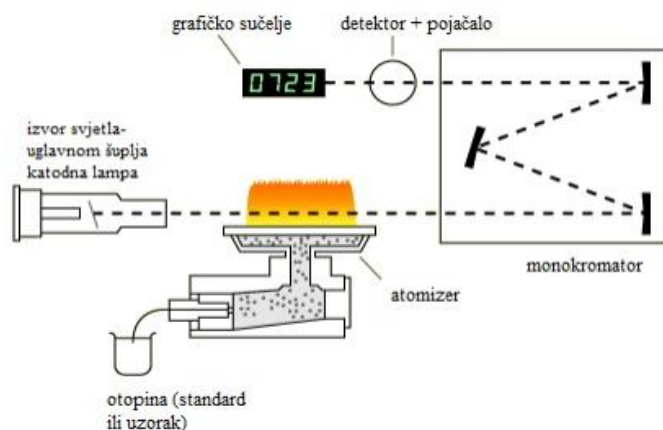
Atomska apsorpcijska spektrometrija je metoda kojom se pobuđivaju elektroni u vanjskoj ljusci atoma, odnosno prelaze iz višeg energetskeg nivoa na niži energetskegi nivo. Energija emitiranog ili apsorbiranog fotona karakteristična je za određeni element, pa sukladno tomu i energetske razlike navedenih prijelaza ovise o atomskoj strukturi elementa. Osnovno stanje je stanje koje ima najnižu energiju, a ujedno je to i najstabilnije elektronsko stanje. Kada se dovodi određena količina energije ona se apsorpira te elektron prelazi u manje stabilno pobuđeno stanje. Budući da je se postiglo nestabilno stanje, elektron će po prirodi težiti ka stabilnoj konfiguraciji te će emitirati energiju koja je ekvivalentna prethodno apsorbiranoj količini energije. Dakle, elektron se spontano vraća u osnovno stanje. S prijelazom elektrona direktno je povezana valna duljina emitirane energije. Atom, koji je u osnovnom stanju, prilikom atomske apsorpcije, apsorpira svjetlosnu energiju određene valne duljine te prelazi u pobuđeno stanje. Količina apsorbirane svjetlosne energije proporcionalna je broju atoma u nekom uzorku.<sup>35</sup> Atomski apsorpcijski spektrometar čine tri osnovna dijela:<sup>35</sup>

- izvor svjetlosti,
- ćelija s uzorkom,
- sustav za mjerenje svjetlosti određenih valnih duljina.

### **Princip rada**

Izvor svjetla je najčešće šuplja katodna lampa. Svjetlo iz nje prolazi kroz plamen, a otopina uzorka se dovodi s donje strane u plamen. Najprije se uzorak miješa s gorivom i oksidirajućim plinovima i u toj fazi metali su još uvijek prisutni u otopini u obliku finih aerosola. Zatim slijedi uklanjanje otapala, odnosno proces isparavanja

(desolvacije). Zagrijavanjem dolazi do taljenja a zatim i do isparavanja uzoraka te daljnim zagrijavanjem i do disocijacije molekula u atome koji imaju sposobnost apsorbaranja svjetlosti (Slika 13). Opisana metoda je plamena tehnika, u kojoj bitnu ulogu igra temperatura. Kao plamen se najčešće koristi smjesa zrak/acetilen i  $N_2O$ /acetilen<sup>35</sup>.



**Slika 13.** Princip rada atomskog apsorpcijskog spektrometra<sup>35</sup>

Rezultati mjerenja koncentracija Zn, Pb i Mn u eluatima dobivenim ispiranjem tla pri različitim pH vrijednostima su prikazani u Tablici 7.

**Tablica 7.** Koncentracije Zn, Pb i Mn nakon ispiranja pri različitim pH vrijednostima

pH	Uzorak	$\gamma$ (Zn) mg/L		$\gamma$ (Pb) mg/L		$\gamma$ (Mn) mg/L	
3,06	1	1,069	1,199	1,465	1,588	0,163	0,185
	2	1,330		1,710		0,206	
4,05	1	0,195	0,222	1,800	1,909	0	0
	2	0,249		2,017		0	
5,06	1	0,196	0,203	1,791	1,512	0	0
	2	0,209		1,233		0	
6,01	1	0,258	0,256	1,666	1,607	0	0
	2	0,253		1,547		0	
7,14	1	0,169	0,198	1,172	1,429	0	0
	2	0,226		1,686		0	

### 2.3. VREMENSKO PRAĆENJE ISPIRANJA TLA

Vremensko praćenje ispiranja tla je izvedeno s uzorkom tla T2 u ultračistoj vodi pri pH = 4,6. Eksperiment je izveden miješanjem 3 g tla i 30 mL ultračiste vode na laboratorijskoj tresilici pri sobnoj temperaturi. Ukupno je pripremljeno sedam suspenzija koje su miješane 1, 3, 5, 7, 9, 12 i 24 sata. Nakon svakog navedenog vremena miješanja pojedine suspenzije, određena je pH vrijednost. Zatim su suspenzije dva puta centrifugirane, potom filtrirane te je u filtratu određena pH vrijednost i koncentracije Pb, Zn i Mn.

**Tablica 8.** Vrijednosti pH u suspenziji i nakon centrifugiranja

Uzorak	pH početna (t = 0)	Vrijeme (t)	pH suspenzije	pH nakon centrifugiranja
1	4,6	1 h	6,71	6,41
2	4,6	3 h	6,70	6,54
3	4,6	5 h	6,67	6,59
4	4,6	7 h	6,79	6,70
5	4,6	9 h	6,64	6,65
6	4,6	12 h	6,63	6,61
7	4,6	24 h	6,64	6,75

Koncentracije teških metala su kao i kod prethodnog eksperimenta, određene tehnikom atomske apsorpcijske spektrometrije. Rezultati dobivenih koncentracija prikazani su u Tablici 9. Rezultati određivanja Zn su izvedeni uz razrjeđenje R = 10 dobivenih eluata.

**Tablica 9.** Koncentracije teških metala Pb, Zn i Mn tijekom ispiranja tla

Uzorak	$\gamma$ (Mn), mg/L	$\gamma$ (Pb), mg/L	$\gamma$ (Zn), mg/L
t = 1h	0,058	7,094	1,12
t = 3h	0,063	6,048	0,99
t = 5h	0,092	6,126	0,96
t = 7h	0,120	6,776	1,01
t = 9h	0,137	7,344	1,02
t = 12h	0,149	6,478	0,89
t = 24h	0,258	5,679	0,99

### ***3. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA***



Prema kemijskoj analizi tla dobivenoj sa Geološkog zavoda Slovenije u Ljubljani, može se zaključiti kako se ovo tlo ne može koristiti u poljoprivredne svrhe, prema zakonskim propisima maksimalno dopuštene količine (MDK) teških metala u poljoprivrednom zemljištu (Tablica 9). Budući da je izmjerena koncentracija daleko iznad maksimalno dozvoljene koncentracije, ovakvo onečišćeno tlo nije preporučeno za uporabu.

**Tablica 9.** Maksimalno dopuštene količine (MDK) teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata u poljoprivrednom zemljištu, izraženo u mg/kg<sup>36</sup>

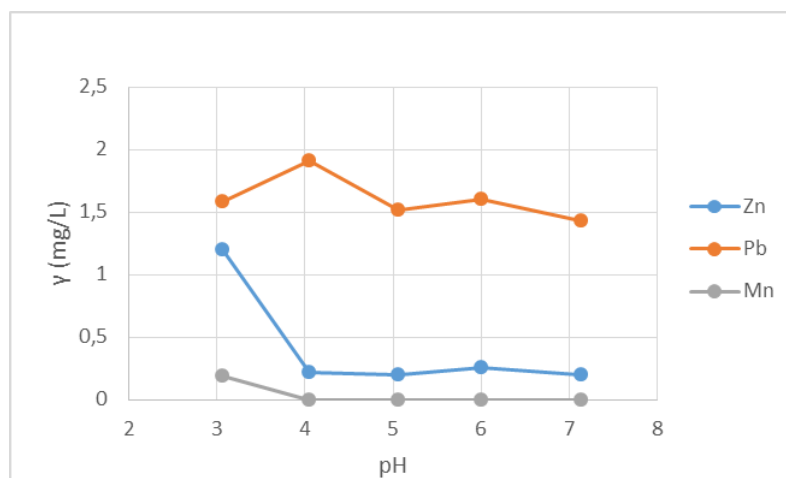
mg/kg	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
<b>Pjeskovito tlo</b>	0,0-0,5	0-40	0-60	0,0-0,5	0-30	0-50	0-60
<b>Praškasto - ilovasto tlo</b>	0,5-1,0	40-80	60-90	0,5-1,0	30-50	50-100	60-150
<b>Glinasto tlo</b>	1,0-2,0	80-120	90-120	1,0-1,5	50-75	100-150	150-200

Prema rezultatima ispiranja tla uzorka T1 prikazanim u Tablici 6, može se zaključiti da tijekom ispiranja u kiselom mediju dolazi do blage neutralizacije suspenzije, dok ispiranjem u blago kiselom mediju u suspenziji pH vrijednost poraste otprilike za 1 pH jedinicu. To se može objasniti puferskim karakteristikama tla.

Analizom koncentracija teških metala dobivenih ispiranjem tla T1 pri različitim pH vrijednostima, uočava se razlika izmjerenih koncentracija za paralelna određivanja pri istoj pH vrijednosti, što govori o heterogenosti dobivenog uzorka tla. To upućuje na veći broj potrebnih paralelnih ispitivanja u daljnjem istraživanju.

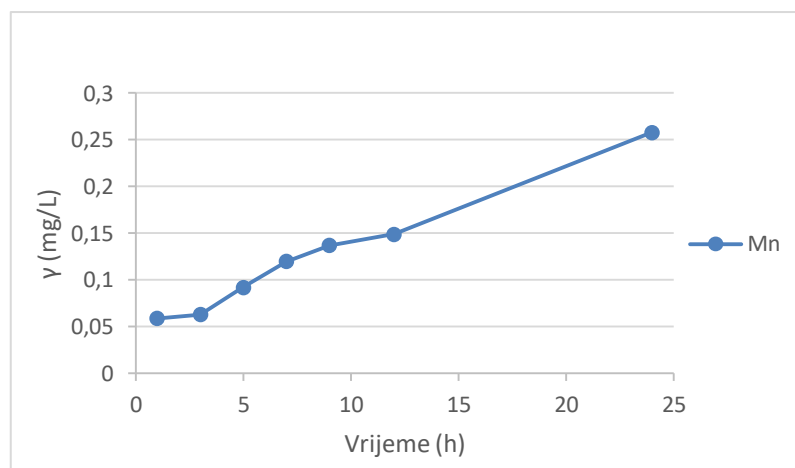
Analizom koncentracija Zn u eluatima (Tablica 7), uočava se ujednačena koncentracija pri pH vrijednosti iznad 4,05, što znači da pH nema značajan utjecaj na količinu eluiranog cinka. Povišena koncentracija cinka uočena je kod pH vrijednosti 3,06, što se može objasniti otapanjem tla. Samo pri navedenoj pH vrijednosti je identificiran Mn u eluatu, što također govori o topljivosti tla. Koncentracija olova je ujednačena za sve pH vrijednosti, blago pada prema neutralnom području, što znači da

eluiranje olova nije vezano za pH vrijednost tla. Grafički prikaz izmjerenih koncentracija teških metala u ovisnosti o pH vrijednostima prikazan je na Slici 14.

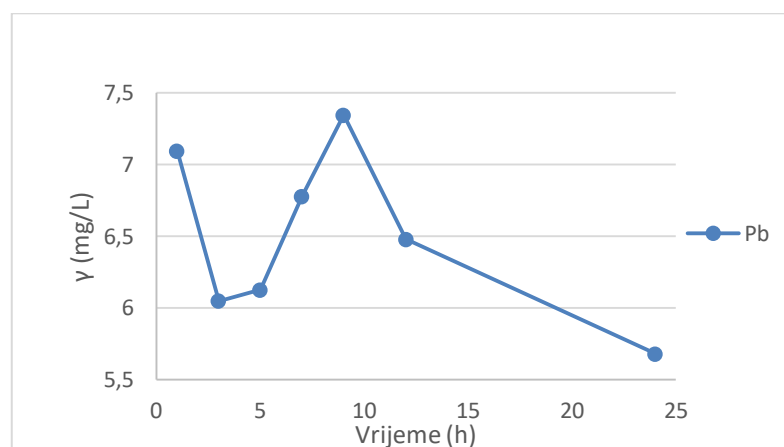


**Slika 14.** Ovisnost koncentracija Zn, Pb i Mn o pH vrijednostima

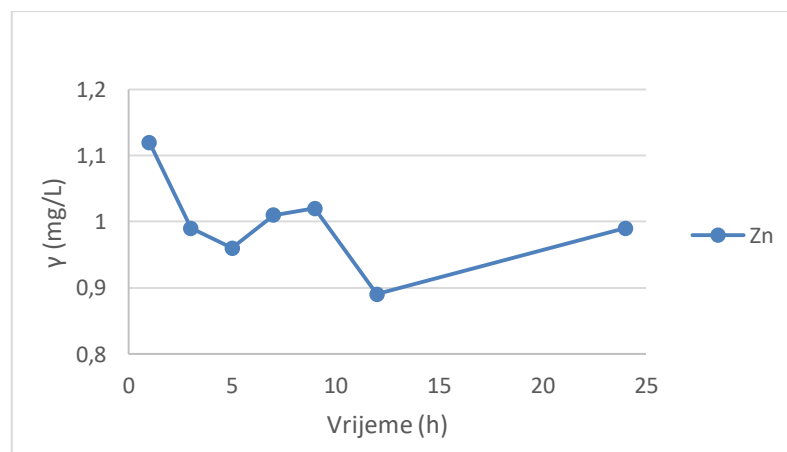
Vremensko praćenje eluiranja metalnih iona izvedeno na uzorku tla T2, pokazuje blagi porast pH vrijednosti s 4,6 na približno 6-7 te potvrđuje puferski efekt tla. Također, pH suspenzije i otopine nakon centrifugiranja ne pokazuju velike razlike. Monitoring koncentracije metala tijekom 24 h pokazuje porast koncentracije Mn od početka miješanja tijekom cijelog procesa do 24 sata. To upućuje na njegovo neprestajno otapanje i ispiranje tla u podzemne vode. Eluiranje Zn je uočeno u manjoj koncentraciji od Pb, ali je također evidentno od samog početka ispiranja. Brzina ispiranja ukazuje na potrebu vrlo brzog djelovanja kod onečišćenja podzemnih voda iz zagađenog tla. Vremensko praćenje ispitivanih koncentracija je prikazano na slikama 15, 16 i 17.



**Slika 15.** Grafički prikaz ovisnosti koncentracije Mn (mg/L) o vremenu (t)



**Slika 16.** Grafički prikaz ovisnosti koncentracije Pb (mg/L) o vremenu (t)



**Slika 17.** Grafički prikaz ovisnosti koncentracije Zn (mg/L) o vremenu (t)

Dobiveni rezultati uspoređeni su s maksimalno dopuštenim količinama teških metala u obrađenim otpadnim vodama koje se mogu ispustiti u površinske i podzemne vode te u sustav javne odvodnje u Republici Hrvatskoj. Usporedba ovih vrijednosti je prikazana u Tablici 10 te se može zaključiti da su koncentracije Zn i Mn eluiranih iz tla u oba ispitivana uzorka u koncentracijama koje su dopuštene za ispušt u površinske i podzemne vode i sustav javne odvodnje. Koncentracija olova je značajno veća od vrijednosti dopuštenih za ispušt u površinske vode i sustav javne odvodnje, dok ispušt u podzemne vode nije dopušten.

**Tablica 10.** Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama<sup>38</sup>

<b>Metali</b>	<b>Površinske vode (mg/L)</b>	<b>Sustav javne odvodnje (mg/L)</b>	<b>Ispuštanje u podzemne vode</b>
<b>Pb</b>	0,5	0,5	Ne
<b>Zn</b>	2	2	-
<b>Mn</b>	2,0	4,0	-

## ***4. ZAKLJUČAK***

Temeljem provedenih eksperimenata ispiranja tla i dobivenih rezultata koncentracija teških metala može se zaključiti:

- Eksperimenti ispiranja tla iz rudnika Mežica onečišćenog teškim metalima su se pokazali opravdanim i dokazali su da dolazi do eluiranja teških metala u okoliš.
- Ispitivanje eluiranja uzoraka tla T1 pri različitim pH vrijednostima pokazuje otapanje tla u kiselom mediju, a iznad  $\text{pH} = 4,06$  dolazi do ispiranja teških metala. Koncentracija Zn je ujednačena za sve pH vrijednosti, koncentracija Pb blago opada s porastom pH dok se Mn javlja samo u izrazito kiselom pH području.
- pH vrijednost prilikom ispiranja postiže blago kiselu vrijednost u rasponu od 6,7, što ukazuje na pufersku aktivnost tla.
- Vremensko praćenje ispiranja uzorka tla T2 pri  $\text{pH} = 4,6$ , pokazuje kontinuirano eluiranje Mn tijekom 24 h. Olovo i cink se već tijekom prvog sata ispiranja eluiraju u visokoj koncentraciji, što ukazuje na potrebu brzog djelovanja kod ispiranja ovog tla u okoliš.
- Temeljem kemijske analize uzoraka tla T1 i T2, može se zaključiti da nisu pogodni za poljoprivrednu proizvodnju. Također, njihov eluat daje visoku koncentraciju olova koja je višestruko veća od dopuštene vrijednosti za ispušt u površinske vode i sustav javne odvodnje, a ispušt u podzemne vode uopće nije dopušten. Koncentracije Mn i Zn su manje od pravilnikom propisanih vrijednosti za ispušt u sustav javne odvodnje i površinske vode, međutim njihova pojava nije preporučljiva.
- Dobiveni rezultati ukazuju na nužnost sprječavanja eluiranja olova iz onečišćenog tla, odnosno remedijaciju voda koje nastaju spontanom ispiranjem u prirodu.

## ***5. LITERATURA***

1.

2. *Pavčić N.*, Onečišćenje tla teškim metalima kao posljedica privremenog odlaganja čeličnog otpada namijenjenog obradi u čeličanama, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, srpanj 2017.
3. *Kraljić M.*, Analiza tla, Završni rad, Međimursko Sveučilište u Čakovcu, Čakovec, 2017.
4. *Kuveždić M.*, Uloga izmjenjivih kationa u očuvanju plodnosti tla, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku, Fakultet Agrobiotehničkih znanosti, Osijek 2019.
5. *Blagus M.*, Kemijska analiza tla Međimurske županije, Završni rad, Međimursko veleučilište u Čakovu, Održivi razvoj, Čakovec, 2016.
6. *Mutavdžić Pavlović D.*, Fizikalna i kemijska svojstva tla i njihovo određivanje, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
7. *Varga I.*, Utjecaj kalcizacije i gnojidbe fosforom na koncentraciju Zn i Cd u listu i zrnju soje, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek, 2010, 1-6.
8. *Sofilić T.*, Onečišćenje i zaštita tla, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
9. URL: [http://tlo-i-biljka.eu/Tekstovi/pH\\_tla.pdf](http://tlo-i-biljka.eu/Tekstovi/pH_tla.pdf) (pristupljeno: 6. srpnja 2019.).
10. *Needelman B.A.*, What Are Soils?, Nature Education Knowledge. **4** (3) (2013).
11. *Finzgar N., Jez E., Voglar D., Lestan D.*, Spatial distribution of metal contamination before and after remediation in the Meza Valley, Slovenia, Geoderma. **217-218** (2014) 135-143.
12. *Shoroug I. Alghanmi, Amani F. Al Sulami, Tahani A. El-Zayat, Basma G. Alhogb, Mohamed Abdel Salam*, Acid leaching of heavy metals from contaminated soil collectes from Jeddah, Saudi Arabia: kinetic and thermodynamics studies. **3** (3) (2015), 196-208.
13. *Andlar K.*, Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.



14. *Trupina M.*, Ispiranje ukupne žive iz onečišćenog tla s područja rudnika Idrija, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
15. URL: <http://www.poliklinika-harni.hr/Teski-metali.aspx> (pristupljeno: 4. srpnja 2019.).
16. *Lasat M. M.*, Phitoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms, *J Enviro Qual.* **31** (1) (2002) 109-120.
17. *Raymond A., Wuana and Felix E., Okieimen*, Review Article: Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology.* **2011** (402647), 20.
18. *Kerovec D.*, Određivanje koncentracije teških metala pomoću AAS-a i ICP-OES-a u uzorcima tla i biljke, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek 2010.
19. *Sofilić T.*, Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014, 17- 22.
20. URL: <http://www.thefringenews.com/toxic-metal-the-health-dangers-of-lead/> (pristupljeno: 24. kolovoza 2019.).
21. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/pb/spojevi.html> (pristupljeno: 4. srpnja 2019.).
22. *Kouassi' N'Guessan L.B., Yao K. M., Sangare. M., Trokourey A., Metongo B. S.*, The mobility of the trace metals copper, zinc, lead, cobalt and nickel in tropical estuarine sediments, Ebrie Lagoon, Cote d'Ivoire, *J Soils Sediments.* **19** (2) (2019) 929-944.
23. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc> (pristupljeno: 5. srpnja 2019.).
24. *Herman G.*, Utjecaj različitih supstrata obogaćenih otopinom cinka na translokaciju cinka u presadnice špinata, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku, Fakultet Agrobiotehničkih znanosti, Osijek, 2018.
25. *Jukić A.*, Utjecaj različitih supstrata obogaćenih otopinom cinka i selena na translokaciju cinka i selena u presadnice salate, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera, Fakultet Agrobiotehničkih znanosti, Osijek 2018.

26. URL: [https://sl.wikipedia.org/wiki/Rudnik\\_Me%C5%BEica](https://sl.wikipedia.org/wiki/Rudnik_Me%C5%BEica) (pristupljeno: 4. srpnja 2019).
27. URL: [https://www.geocaching.com/geocache/GC596YJ\\_opuscen-rudnik-svinca-in-cinka-mezica?guid=c4456274-f419-4d67-9c59-efa9fac2adc9](https://www.geocaching.com/geocache/GC596YJ_opuscen-rudnik-svinca-in-cinka-mezica?guid=c4456274-f419-4d67-9c59-efa9fac2adc9) (pristupljeno: 10. srpnja 2019.).
28. Žibret G., Gosar M., Miler M., Alijagić J., Impacts of mining and smelting activities on environment and landscape degradation – Slovenian case studies, *Land Degrad Dev.* **29** (2018) 4457-4470.
29. Gosar M., Environmental impacts of metal mining, *Geol S Slo.* **51** (4) (2004) 2097-2107.
30. Kisić I., Sanacija onečišćenog tla, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2012, str. 40-240.
31. Vojvodić V., Biološke metode sanacije onečišćenih tala, *Zaštita okoliša, Kem. Ind.* **63** (9-10) (2014) 366-367.
32. Raja Chellaiah E., Cadmium (heavy metals) bioremediation by *Pseudomonas aeruginosa*: a minireview, *Applied Water Science.* **8** (154) (2018) 1-10.
33. URL: <http://vertexenvironmental.ca/2015/09/08/the-birth-of-the-iron-wall/> (pristupljeno: 17. srpnja 2019.).
34. Dorđević G.I., Fitoremedijacioni potencijal biljne vrste *Lepidium sativum* L. u akumulacija cinka iz zemljišta, Master rad, Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Niš, 2018.
35. URL: <https://www.perkinelmer.com/product/pinaacle-900f-atomic-absorption-spectrometer-pinaacle900f> (pristupljeno: 19. srpnja 2019.).
36. Milas I., Primjena atomske apsorpcijske spektrometrije u analitici lijekova, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb, 2016.
37. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Narodne novine, broj 39/2013.

38. *Petrić M.*, Ispiranje zeolita zasićenog procjednom vodom s odlagališta otpada šaržnim postupkom, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
39. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, Narodne novine, broj 80/2013.