

Sorpcija Hg (II) na Fe (III) - modificiranom zeolitu klinoptilolitu - određivanje mehanizma sorpcije

Kuliš, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:424096>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-27**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

SORPCIJA Hg(II) NA Fe(III)-MODIFICIRANOM ZEOLITU
KLINOPTILOLITU - ODREĐIVANJE MEHANIZMA SORPCIJE

ZAVRŠNI RAD

IVANA KULIŠ
Matični broj: 1402

Split, rujan 2022.

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

SORPCIJA Hg(II) NA Fe(III)-MODIFICIRANOM ZEOLITU
KLINOPTILOLITU - ODREĐIVANJE MEHANIZMA SORPCIJE

ZAVRŠNI RAD

IVANA KULIŠ
Matični broj: 1402

Split, rujan 2022.

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

**Hg(II) SORPTION ON THE Fe(III)-MODIFIED ZEOLITE
CLINOPTILOLITE - DETERMINATION OF SORPTION MECHANISM**

BACHELOR THESIS

IVANA KULIŠ

Parent number: 1402

Split, September 2022

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij Kemijske tehnologije, smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta od 25. ožujka 2022.

Mentor: Doc. dr. sc. Marin Ugrina

SORPCIJA Hg(II) NA Fe(III)-MODIFICIRANOM ZEOLITU KLINOPTILOLITU - ODREĐIVANJE MEHANIZMA SORPCIJE

Ivana Kuliš, broj indeksa 1402

Sažetak: Provedena je kemijska modifikacija prirodnog zeolita s otopinom Fe(III) iona te su ispitana sorpcijska svojstva polaznog uzorka prirodnog zeolita klinoptilolita te dobivenog Fe(III)-modificiranog zeolita prema ionima Hg(II) pri unaprijed definiranim optimalnim uvjetima, $pH_0 = 2$ i omjeru kruto/tekuće 10 g/L. Sorpcijski kapacitet Fe(III)-modificiranog zeolita prema Hg(II) ionima iznosi 0,54 mmol/g što je dvostruko više u usporedbi s prirodnim zeolitom (0,28 mmol/g). Sorpcijski mehanizam Hg(II) na Fe(III)-modificiranom zeolitu uključuje prvenstveno ionsku izmjenu popraćenu površinskim kompleksiranjem i koprecipitacijom, što je potvrđeno određivanjem koncentracije izmjenjivih zeolitnih kationa kao i SEM-EDS analizom živom zasićenog Fe(III)-modificiranog zeolita.

Ključne riječi: prirodni zeolit klinoptilolit, Fe(III)-modificirani zeolit, živa, sorpcija, sorpcijski mehanizam

Rad sadrži: 40 stranica, 17 slika, 5 tablica, 30 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 14. rujna 2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology in Split

Undergraduate Study of Chemical Technology, orientation: Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session No. 25
on March 25th 2022

Mentor: PhD Marin Ugrina, Assistant Professor

Hg(II) SORPTION ON THE Fe(III)-MODIFIED ZEOLITE CLINOPTILOLITE - DETERMINATION OF SORPTION MECHANISM

Ivana Kuliš, indeks number 1402

Abstract: Chemical modification of natural zeolite with a solution of Fe(III) ions was carried out, and the sorption properties of the starting sample natural zeolite clinoptilolite as well as obtained Fe(III)-modified zeolite towards Hg(II) ions were tested at predefined optimal conditions, $pH_o = 2$ and solid/liquid ratio 10 g/L. The sorption capacity of the Fe(III)-modified zeolite towards Hg(II) ions is 0.54 mmol/g, which is twice as much compared to the natural zeolite (0.28 mmol/g). The sorption mechanism of Hg(II) on the Fe(III)-modified zeolite includes primarily ion exchange accompanied by surface complexation and co-precipitation, which was confirmed by determining the aconcentration of exchangeable zeolite cations as well as by SEM-EDS analysis of mercury-saturated Fe(III)-modified zeolite.

Keywords: natural zeolite clinoptilolite, Fe(III)-modified zeolite, mercury, sorption, sorption mechanism

Thesis contains: 40 pages, 17 figures, 5 tables, 30 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: September 14th 2022

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marina Ugrine u razdoblju od veljače do rujna 2022. godine.

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 financira Ministarstvo znanosti i obrazovanja Republike Hrvatske i Slovenska istraživačka agencija u okviru istraživačkog programa Groundwater and Geochemistry (P1-0020).

Zahvaljujemo dr. sc. Martinu Gaberšku na SEM-EDS analizama koje su provedene na Geološkom zavodu Slovenije, Ljubljana.

Zahvale

Zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Marinu Ugrini na stručnoj pomoći, uloženom trudu i strpljenju prilikom izrade ovog završnog rada. Također hvala svim profesorima, asistentima i laborantima Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu na prenesenom znanju.

Od srca hvala prijateljima koji su mi uljepšavali studentske dane jer bez njih ovaj put ne bi bio isti. Najveće hvala mojoj obitelji na ljubavi, razumijevanju i velikoj podršci tijekom cijelog studiranja.

Ivana

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti uzorak prirodnog zeolita.
2. Provesti kemijsku modifikaciju uzorka prirodnog zeolita s ciljem dobivanja Fe(III)-modificiranog zeolita.
3. Ispitati utjecaj koncentracije na sorpciju Hg(II) na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu.
4. Usporediti sorpcijske kapacitete prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita.
5. Definirati sorpcijski mehanizam Hg(II) na Fe(III)-modificiranom zeolitu.

SAŽETAK

Provedena je kemijska modifikacija prirodnog zeolita s otopinom Fe(III) iona te su ispitana sorpcijska svojstva polaznog uzorka prirodnog zeolita klinoptilolita te dobivenog Fe(III)-modificiranog zeolita prema ionima Hg(II) pri unaprijed definiranim optimalnim uvjetima, $\text{pH}_0 = 2$ i omjeru kruto/tekuće 10 g/L. Sorpcijski kapacitet Fe(III)-modificiranog zeolita prema Hg(II) ionima iznosi 0,54 mmol/g što je dvostruko više u usporedbi s prirodnim zeolitom (0,28 mmol/g). Sorpcijski mehanizam Hg(II) na Fe(III)-modificiranom zeolitu uključuje prvenstveno ionsku izmjenu popraćenu površinskim kompleksiranjem i koprecipitacijom, što je potvrđeno određivanjem koncentracije izmjenjivih zeolitnih kationa kao i SEM-EDS analizom živom zasićenog Fe(III)-modificiranog zeolita.

Ključne riječi: prirodni zeolit klinoptilolit, Fe(III)-modificirani zeolit, živa, sorpcija, sorpcijski mehanizam

ABSTRACT

Chemical modification of natural zeolite with a solution of Fe(III) ions was carried out, and the sorption properties of the starting sample natural zeolite clinoptilolite as well as obtained Fe(III)-modified zeolite towards Hg(II) ions were tested at predefined optimal conditions, $\text{pH}_0 = 2$ and solid/liquid ratio 10 g/L. The sorption capacity of the Fe(III)-modified zeolite towards Hg(II) ions is 0.54 mmol/g, which is twice as much compared to the natural zeolite (0.28 mmol/g). The sorption mechanism of Hg(II) on the Fe(III)-modified zeolite includes primarily ion exchange accompanied by surface complexation and co-precipitation, which was confirmed by determining the concentration of exchangeable zeolite cations as well as by SEM-EDS analysis of mercury-saturated Fe(III)-modified zeolite.

Keywords: natural zeolite clinoptilolite, Fe(III)-modified zeolite, mercury, sorption, sorption mechanism

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Teški metali.....	3
1.2. Živa.....	3
1.3. Kruženje žive u prirodi	5
1.4. Nalazišta žive	6
1.5. Uporaba žive	8
1.6. Toksično djelovanje žive	8
1.7. Remedijacija živom onečišćenog tla	10
1.7.1. Biološke metode	11
1.7.1.1. Fitoremedijacija.....	11
1.7.1.2. Bioremedijacija.....	12
1.7.2. Toplinska obrada	13
1.7.3. Ispiranje tla.....	13
1.7.4. Stabilizacija/solidifikacija	14
1.7.5. Sorpcija/imobilizacija na sorbentima	15
1.8. Zeoliti.....	15
1.8.1. Struktura prirodnih zeolita	16
1.9. Kemijske modifikacije zeolita	17
1.9.1. Modifikacija kiselinama/lužinama	17
1.9.2. Modifikacija organskim površinski aktivnim tvarima.....	18
1.9.3. Modifikacija anorganskim solima	18
2. EKSPERIMENTALNI DIO	20
2.1. Priprava uzoraka zeolita	21
2.1.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita	21
2.1.2. Priprava uzorka Fe(III)-modificiranog zeolita	21
2.2. Ispitivanje utjecaja početne koncentracije na sorpciju Hg(II) na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit	22
2.3. Karakterizacija živom zasićenog Fe(III)-modificiranog zeolita	23

3. REZULTATI.....	24
4. RASPRAVA	27
4.1. Utjecaj početne koncentracije na sorpciju Hg(II) na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit.....	28
4.2. Određivanje koncentracija izmjenjivih strukturnih zeolitnih kationa nakon sorpcije Hg(II) na Fe(III)-modificiranom zeolitu.....	30
4.3. Karakterizacija živom zasićenog željezo-modificiranog prirodnog zeolita	31
5. ZAKLJUČAK	35
6. LITERATURA.....	37

UVOD

Onečišćenja živom i njezinim spojevima predstavljaju značajan rizik i postaju sve veća prijetnja zdravlju ljudi i ekosustavima. Stoga se danas poduzimaju različite radnje smanjenja svakodnevne uporabe žive i daljnje emisije. Živa se u prirodi pronalazi u različitim oblicima, elementarna, u spojevima te u transformiranim oblicima poput metil-žive koja predstavlja njen najtoksičniji oblik. Izvori žive mogu biti prirodni i antropogeni, dok su potonji dominantniji. Oslobođena živa se nakuplja u okolišu i kruži u svim dijelovima biosfere kroz biogeokemijski ciklus. S ciljem uklanjanja žive i sprječavanja njene migracije iz površinskih slojeva tla u dublje, primjenjuju se različite *in situ* i *ex situ* metode remedijacije. Postoji veliki broj sorbenasa koji vezuju živu te se danas istražuju dostupni prirodni i sintetički materijali. Među njima zeoliti se izdvajaju zbog lake dostupnosti, ekonomske isplativosti te dobrih sorpcijskih svojstava za katione, poput iona teških metala. Modifikacijom zeoliti dobivaju na važnosti i primjeni zbog porasta sorpcijskog kapaciteta. Modifikacije mogu biti fizikalne i kemijske, od kojih se ističu kemijske obradom s kiselinama/lužinama, organskim površinskim aktivnim tvarima i s anorganskim solima. U ovom radu definirat će se mehanizam sorpcije Hg(II) na Fe(III)-modificiranom zeolitu.

1. OPĆI DIO

1.1. Teški metali

Teški metali su elementi koji imaju veću gustoću u usporedbi s vodom. Među 35 postojećih metala, njih 23 posjeduju visoku specifičnu gustoću, iznad 5 g/cm^3 s atomskom težinom većom od 40,04. Nalaze se po cijeloj Zemlji, uključujući atmosferu, litosferu, hidrosferu, a također se mogu akumulirati i u biološkim organizmima uključujući biljke i životinje.^{1,2}

Iako su teški metali prirodni elementi koji se nalaze u cijeloj Zemljinoj kori, većina onečišćenja okoliša i izloženost ljudi njima proizlazi iz antropogenih aktivnosti. Smatraju se sistemskim otrovima koji uzrokuju oštećenje više organa, čak i pri nižim razinama izloženosti. Ljudska izloženost dramatično je porasla kao rezultat eksponencijalnog povećanja njihove uporabe u industrijskim, poljoprivrednim, kućnim i tehnološkim primjenama. Njihova toksičnost ovisi o nekoliko čimbenika, uključujući dozu, put izloženosti i kemijske vrste, kao i dob, spol, genetiku i nutritivni status izloženih osoba. Neki od teških metala kao što su bakar, kobalt, željezo, nikal, molibden, krom, selen, mangan i cink imaju funkcionalne uloge koje su bitne za razne fiziološke i biokemijske aktivnosti u tijelu u odgovarajućim količinama, ali u velikim dozama mogu uzrokovati akutne ili kronične toksičnosti.^{1,2}

Teški metali se smatraju značajnim onečišćivačima okoliša, a njihova toksičnost posljednjih godina predstavlja problem sve većeg značaja.³ U pet najtoksičnijih teških metala pripada živa, kadmij, arsen, krom i olovo, među kojima se živa posebice izdvaja.

1.2. Živa

Živa je teški metal koji pripada nizu prijelaznih elemenata periodnog sustava. Jedinstvena je po tome što se u prirodi nalazi u tri oblika (elementarna, anorganska i organska), pri čemu svaki ima svoj profil toksičnosti. Pri sobnoj temperaturi elementarna živa postoji kao tekućina koja ima visok tlak pare i hlapi u okoliš u obliku živinih para. Živa također postoji i kao kation s oksidacijskim stanjima +1 ili +2.¹

Živine pare nisu električno vodljive, ali u blizini jakog električnog polja živa ionizira te postaje vodljiva, a atomi se pobuđuju i emitiraju intenzivno ultraljubičasto zračenje.⁴

Karakterizira ju velika napetost površine što je uzrok velikim kapima žive. S metalima stvara legure te je kemijski otporna poput plemenitih metala. Talište joj je pri $-38,87\text{ }^{\circ}\text{C}$, a vrelište pri $356,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Čvrsta živa svjetlija je od tekuće, lako se deformira pod tlakom, a lom joj je zrnat.⁴ Na slici 1.1. prikazana je elementarna živa.



Slika 1.1. Elementarna živa.⁵

Topljivost žive u vodi znatno je veća od topljivosti ostalih metala, a dobro je topljiva i u organskim otapalima. Za razliku od cinka i kadmija, ne otapa se u neoksidirajućim kiselinama već se otapa samo u oksidirajućim kiselinama, dušičnoj (razrijeđenoj i koncentriranoj) i sumpornoj kiselini (koncentriranoj i vrućoj).^{4,6}

Spojevi žive dijele se na:

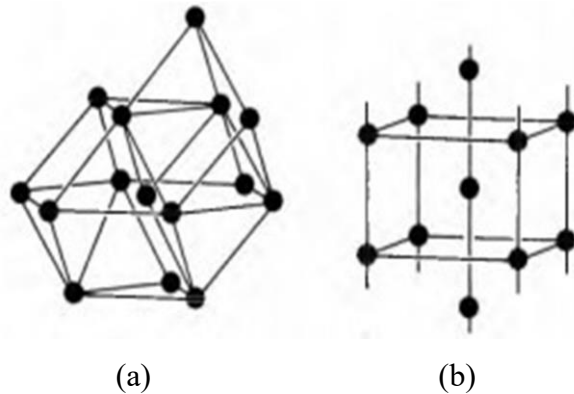
- anorganske i
- organometalne.

Anorganski spojevi žive uključuju živin(II) sulfid (HgS), živin(II) klorid (HgCl_2) i živin(II) oksid (HgO), a javljaju se u obliku bijelih kristalića. Živin(II) oksid (HgO) je crven ili crn ako se podvrgne svjetlu.⁴

Metil-živa zauzima posebno mjesto među organometalnim živinim spojevima sagledavajući izloženosti faune i ljudske populacije. Nastaje kao rezultat metilacije anorganskih oblika žive mikroorganizmima koji se nalaze u tlu i vodi.^{1,4}

Postoje dvije modifikacije čvrste žive (slika 1.2.):⁶

- α -Hg stabilna pri temperaturi od ledišta do $195,15\text{ }^{\circ}\text{C}$
- β -Hg stabilna pri temperaturi nižoj od $195,15\text{ }^{\circ}\text{C}$.



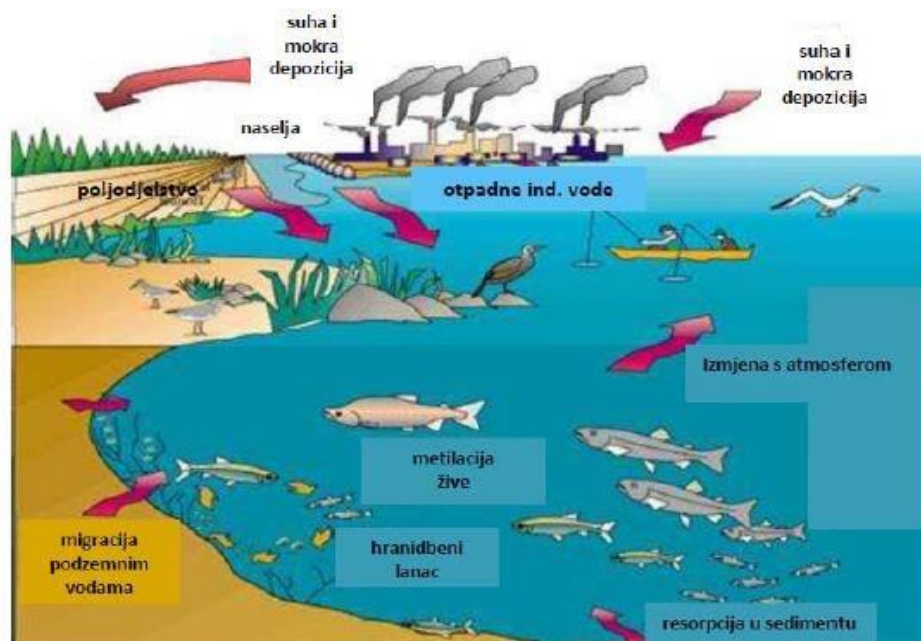
Slika 1.2. Kristalna struktura čvrste žive: (a) α -modifikacija, (b) β -modifikacija.⁶

Brzina isparavanja žive s čiste površine raste s porastom temperature, stoga se u zatvorenoj prostoriji brzo premaši najveća dopuštena vrijednost koncentracije živinih para u zraku od $0,1 \text{ mg/m}^3$. Zbog toga se živa čuva u zatvorenoj posudi, prekriva se zaštitnim slojem vode ili parafinskim uljem, a prostorije se dobro provjetravaju.⁶

1.3. Kruženje žive u prirodi

Izvori žive koji se javljaju u prirodi su vulkanske erupcije, trošenje stijena i geotermalne aktivnosti. Ovi izvori uzrokuju emitiranje podzemne žive u atmosferu ili ispuštanje u oceane. Oko 60 % žive u atmosferi je zbog ponovne emisije i remobilizacije. Prirodni izvori čine oko 10 % od trenutno emitirane žive.⁷ Također se tome još pridodaje i otpuštanje žive ljudskim djelovanjem kroz izgaranje ugljena i plina te spaljivanje otpada gdje živa potječe iz fluorescentnih svjetiljki i baterija.⁴ Antropogene aktivnosti čine još 30 % emisije žive u atmosferu iz industrijskih aktivnosti gdje se ispuštanje žive ponekad naziva “nenamjerna“ emisija.⁷

Živa ispuštena u okoliš ući će u jedan ili više medija, uključujući zrak, tlo i vodu. U atmosferu dolazi u obliku živinih para te se veže na čestice prašine. Oksidira iz parne faze u stanja +1 i +2. Tako oksidirana prenosi se vjetrom na udaljenija područja, a putem oborina dopijeva na površinu tla i ulazi u hidrogeološki sloj. Kada uđe u vodni okoliš, prirodni mikrobn procesi uzrokuju njenu transformaciju odnosno metilaciju u metil-živu, toksičniji i bioakumulativniji organski oblik žive. Metil-živa zatim ulazi u hranidbeni lanac te dolazi do toksičnog djelovanja na ljude.^{1,7} Kruženje žive u prirodi prikazano je na slici 1.3.



Slika 1.3. Onečišćenje okoliša živom.⁸

1.4. Nalazišta žive

Geokemijska pokretljivost žive uzrok je njejoj raširenosti u Zemljinoj kori. U velikim ležištima od ukupnog udjela žive nalazi se samo 0,02 %. Prodiranje žive iz donjih u gornje slojeve Zemljine kore uzrokovali su tektonski poremećaji te se zbog toga živa nalazi u gornjim slojevima. Metamorfoza hidrotermalnim procesima imala je glavnu ulogu u odlaganju žive. Živinu rudu sačinjava mineral cinabarit (HgS) (slika 1.4.), u kojemu se često nalaze primjese poput pirita, arsena, minerala sumpora, antimona te jalovine. Cinabarit može postojati u zrcima ili slojevima, grudama, u zemljastim nakupinama te u različitim stijenama (dolomitima, vapnencima, kvarcitima, pješčenjacima i dr.).⁶



Slika 1.4. Mineral cinabarit.⁹

Postoje dva velika ležišta žive, a to su Almadén (Španjolska) i Monte Amiata (Italija). Također se ističu ležišta u SAD-u, Meksiku, Rusiji, Alžiru, Kini i Sloveniji. U SAD-u su najbogatija ležišta u Kaliforniji, a najznačajnija su New Idria (San Carlos na južnim padinama planine Mt. Diablo) te New Almadén (San Jose). U Meksiku se nalazi više od 200 nalazišta žive.⁶

Najveće svjetsko nalazište je Almadén u Španjolskoj koje je imalo najveću eksploataciju žive na svijetu. Ono se iskorištavalo još prije Krista, a osobito za vrijeme Arapa u srednjem vijeku. Glavni mineral u rudi je čisti i nečisti cinabarit. Čisti cinabarit je crven, a nečisti smeđ i crn od primjesa. U zemljanom cinabaritu među šupljinama ima elementarne žive.^{6,10} U Sloveniji (Idrija) nalazi se jedan od poznatijih rudnika žive.

Rudnik Idrija (slika 1.5.) smješten je 40 km zapadno od Ljubljane. Proizvodnja je rasla šezdesetih godina 20. st., međutim zbog pada potražnje 1977. godine rudnik je bio zatvoren, a 1983. godine je reaktiviran. To je područje složene tektonike s različitim stijenama, bituminoznim škriljalcima prožetih cinabaritom, pješčenjaka i samorodnom živom.⁶



Slika 1.5. Rudnik Idrija.¹¹

Tijekom 500 godina rudarenja, ispod grada su iskopani rovovi dužine 700 km. Rudnik Idrija je dužine približno 1500 m, širine 400-600 m, a dubine 450 m. Cijena žive bila je visoka sredinom 20. stoljeća, što je omogućilo brži razvoj grada i regije zbog velikog profita. Do pada cijene žive i zatvaranja rudnika došlo je zbog visokih troškova rudarenja i strožih ekoloških zahtjeva. Posljednja rotacijska peć ugašena je 1995. godine. U donjim dijelovima rudnika nalazi se voda, a gornji dijelovi su zalijevani betonom zbog geološke nestabilnosti.¹²

1.5. Uporaba žive

Živa i njeni spojevi primjenjuju se od davnina u znanosti i praksi za različite namjene zahvaljujući njenim kemijskim i fizikalnim svojstvima zbog kojih se ona razlikuje od ostalih metala. Živa se upotrebljava u elektrotehnici (prekidači, termostati, baterije), elektrokemiji i kemijskoj tehnologiji, također je sastavni dio laboratorijskih mjernih instrumenata, koristila se i u izradi ogledala, preparativnoj kemiji, dok se legirana s metalima kao amalgam primjenjivala u stomatologiji. Živin(II) sulfid, glavni živin mineral cinabarit, susrećemo kao pigment cinober, živin(II) oksid sastojak je galvanskih baterija, kalomel (Hg_2Cl_2) je bio lijek i kozmetičko sredstvo, sublimat (HgCl_2) baktericid, fulminat [$\text{Hg}(\text{CNO})_2$] inicijalni eksploziv, dok su se organoživini spojevi koristili kao lijekovi i pesticidi. Industrijska potražnja za živom dostigla je vrhunac 1964. i počela je naglo opadati između 1980. i 1994. godine što je bio rezultat zabrane aditiva žive u bojama, pesticidima i smanjenja njezinog korištenja u baterijama. Danas se u potpunosti nastoji izbaciti živa zbog velike toksičnosti.^{1,6}

1.6. Toksično djelovanje žive

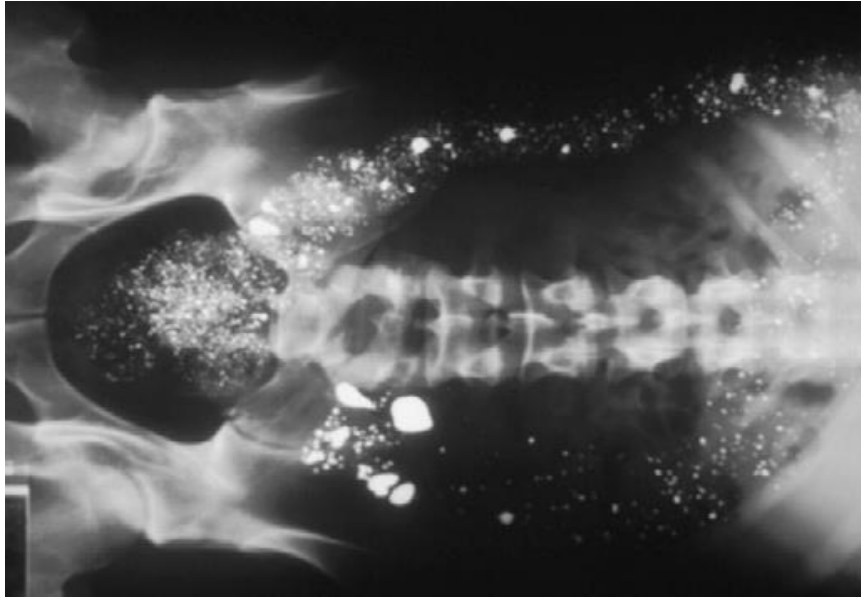
Različiti kemijski spojevi istog elementa nisu jednako toksični. Glavni čimbenici koji će odrediti različito ponašanje u organizmu, a time i toksičnost su oksidacijsko stanje elementa u spojevima i vrsta spoja (anorganski ili organski). Najčešće su spojevi otrovniji od elementa, a primjer koji to ilustrira su živa i njezini spojevi.⁴

Živa je široko rasprostranjeni otrov za okoliš i onečišćivalo koje izaziva teške promjene u tjelesnim tkivima i uzrokuje širok raspon štetnih učinaka na zdravlje. Ljudi i životinje izloženi su raznim kemijskim oblicima žive u okolišu. Budući da je živa sveprisutna u okolišu, ljudi, biljke i životinje nisu u mogućnosti izbjeći izloženost nekom obliku žive. Živa je prisutna u većini namirnica i pića u rasponu od 1 do 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Trovanje živom naziva se akrodinija ili ružičasta bolest.^{1,3}

Pare elementarne žive su vrlo lipofilne, apsorbiraju se kroz pluća i tkiva koja oblažu usta. Nakon što živa uđe u krv, brzo prolazi kroz stanične membrane koje uključuju i krvno-moždanu barijeru i placentnu barijeru. Nakon što uđe u ćeliju, Hg^0 se oksidira u Hg^{2+} te postaje reaktivnija.¹ Trovanje živom u krvi je pri koncentraciji od 3 do 11 μg na 100 mL, dok je najveća dopuštena koncentracija organoživinih spojeva 0,01 mg/m^3 .⁴

Glavni izvori kronične, niske razine izloženosti živi su zubni amalgami i konzumacija ribe. Dvije vrste koje se najviše apsorbiraju su elementarna živa (Hg) i metil-živa (MeHg). Zubni amalgami sadrže preko 50 % elementarne žive.¹ Poluživot anorganske Hg u ljudskom mozgu je od nekoliko godina do nekoliko desetljeća.¹³

Na slici 1.6. prikazan je abdomenski radiogram bolesnika koji je namjerno progutao oko 28 grama elementarne žive.



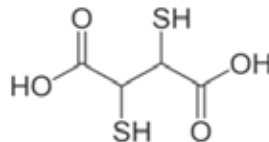
Slika 1.6. Abdomenski radiogram bolesnika koji je namjerno progutao elementarnu živu (živa se ocrtava duž debelog crijeva).¹⁴

Živa i njezini spojevi utječu i na živčani sustav. Povećana izloženost živi može promijeniti moždane funkcije i dovesti do drhtanja, sramežljivosti, razdražljivosti, problema s pamćenjem i promjena u sluhu ili vidu. Kratkotrajna izloženost parama žive može dovesti do povraćanja, mučnine, osipa na koži, proljeva, oštećenja pluća, visokog krvnog tlaka itd., dok kratkotrajna izloženost organskom trovanju živom može dovesti do depresije, drhtanja, glavobolje, umora, problema s pamćenjem, gubitka kose itd. Također, izloženost trudnica živi može utjecati na fetus i potomstvo tako da uzrokuje mentalnu retardaciju, cerebralne simptome, zadržavanje primitivnih refleksa, malformacije i druge abnormalnosti.²

U cilju intoksikacije ljudskog organizma nakon trovanja živom, razvili su se protuotrovi odnosno antidoti koji neutraliziraju djelovanje otrova na način da podižu opće stanje organizma interakcijom s otrovom. Prilikom trovanja živom (i drugim teškim metalima) kelatacijska terapija se provodi na osnovi sklonosti iona Hg^{2+} kao i

arilživinih i alkilživinih kationa da stvaranju kompleksnih spojeva. Terapija se zasniva na unošenju u organizam tvari koje će vezati Hg^{2+} ion, a na temelju kemizma to su spojevi koji zadovoljavaju kriterij tiofilnosti. Protuotrovi, u ovom slučaju su ligandi, vežu se za katione metala (kao kliješta raka) dajući komplekse ili koordinacijske spojeve koji se izlučuju urinom. Molekule koje se primjenjuju u kelatacijskoj terapiji sadrže tiolne skupine te živa s tim skupinama stvara jaku kovalentnu vezu, dok se nastali kompleks izlučuje iz organizma urinom što za posljedicu ima nefrološke učinke i oštećenja bubrega. Kelatacijska terapija se provodi infuzijom ili hemodijalizom.⁴

Dimerkaptosukcinska kiselina jedna je od poznatijih liganada koji lako kelatira živu. Sadrži dvije karboksilne i tiolne skupine te se veže preko tiolnih skupina na metal (slika 1.7.).⁴



Slika 1.7. Dimerkaptosukcinska kiselina.⁴

S razvojem industrijalizacije i urbanizacije, tlo kontaminirano živom postalo je problem. Živa u tlo može ući kroz mnoge putove te postojati u tlu u različitim oblicima, uzrokujući ozbiljna onečišćenja tla. Stoga se danas posvećuje pažnja razvoju i odabiru različitih metoda sanacije tla.¹⁵

1.7. Remedijacija živom onečišćenog tla

Remedijacija je mjera sanacije onečišćenog okoliša (zrak, tlo, voda) s ciljem snižavanja visokih koncentracija onečišćujućih tvari na prihvatljive razine koje ne predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje i okoliš. Postoje različite metode remedijacije ovisno o količini i vrsti onečišćenja, a to su:¹⁶

- na mjestu onečišćenja (*in situ* metode)
- premještanjem onečišćenog medija na mjesto predviđeno za remedijaciju (*ex situ* metode).

In situ metode u praksi se češće primjenjuju jer su jednostavnije i ekonomski isplativije.¹⁶

Glavne metode koje se primjenjuju za remedijaciju živom onečišćenog tla su:¹⁷

- a) biološke metode: fitoremedijacija
bioremedijacija
- b) toplinska obrada
- c) ispiranje tla
- d) stabilizacija/solidifikacija
- e) sorpcija/imobilizacija na sorbentima.

1.7.1. Biološke metode

1.7.1.1. Fitoremedijacija

Fitoremedijacija obuhvaća fitostabilizaciju, fitovolatilizaciju i fitoekstrakciju koristeći odgovarajuće biljke za uklanjanje žive iz onečišćenog tla. Koristi se kao završni korak dekontaminacije u kombinaciji s drugim metodama remedijacije. Fitoremedijacija je široko prihvaćena ekološki najprihvatljivija i estetski najatraktivnija opcija obrade tla. Ne zahtijeva kemikalije koje su štetne za okoliš, niti skupu toplinsku obradu kao ni transport velikih razmjera i skupu opremu.¹⁷

Fitostabilizacija imobilizira živu iz tla kroz adsorpciju i akumulaciju žive u korijenju biljaka, odnosno kroz taloženje žive u zoni korijena. Metoda sprječava migraciju žive erozijom i deflacijom tla. Primjerice, pokazalo se da neke vrste vrbe mogu akumulirati bioraspoločivu živu u korijenskom sustavu čime se koncentracija bioraspoločive žive u rizosferi smanjuje.¹⁷ Također ne postoji ni rizik od ponovnog oslobađanja žive u atmosferu kroz stomate lišća.¹⁵ Ova metoda je ograničena na dubinu zone korijena biljke, a mjesto sanacije treba biti adekvatno kako bi se očuvalo aktivan rast biljaka.¹⁸

Fitoekstrakcija je proces preuzimanja/adsorpcije i translokacije žive korijenjem biljke u nadzemne dijelove (npr. izdanke) koji se mogu potom ubirati i spaliti.¹⁷ Može biti prirodno ili kemijski potpomognuto. Prirodna fitoekstrakcija uključuje korištenje prirodnog hiperakumulatora koji ima jaku sposobnost akumulacije metala, a kemijski potpomognuta fitoekstrakcija zahtijeva primjenu kemikalija koje mogu pospješiti topljivost žive. Kemikalije koje se koriste su amonijev tiosulfat i kalijev jodid.¹⁸

Fitovolatilizacija je strategija sanacije jedinstvena za živu zbog visoke hlapljivosti žive. Živa se uzima korjenjem biljke, transportira kroz ksilem, transformira u hlapljive oblike i konačno otpušta u atmosferu iz staničnih tkiva. Emisija žive iz tkiva lista tada je pod jakim utjecajem parametara okoline kao što su intenzitet svjetlosti i temperatura zraka. Prednost fitovolatilizacije je ta što se živa iz tla uklanja bez žetve i zbrinjavanja.¹⁷ Međutim potencijalni rizik od onečišćenja atmosfere živom nije riješen. Stoga, isparavanje biljke nije široko korišteno u praktičnoj primjeni.¹⁵

Biljne vrste ključni su čimbenici koji određuju uspjeh fitoremedijacije. Biljke za potrebe fitoremedijacije moraju imati ekstenzivne korijenske sustave koji su otporni na toksičnost žive, a nadzemna biomasa ne bi trebala biti dostupna kao hrana životinjama. Potrebno je uzeti u obzir i stopu preživljavanja biljaka koje se koriste i prilagodljivost biljke okruženju koje je specifično za određeno mjesto. Obzirom da niti jedna biljna vrsta nije živin hiperakumulator, biljne vrste s relativno visokom biomasom i fiziološkim mehanizmima ključni su čimbenici u fitoekstrakciji.^{17,18}

1.7.1.2. Bioremedijacija

Bioremedijacija se sastoji od isparavanja i biosorpcije. Princip isparavanja uključuje korištenje bakterija koje su otporne na živu. One nose operone za transport, vezanje i detoksikaciju Hg(II) i organskih vrsta žive u elementarnu živu te se time sprječava akumulacija u prehrambenom lancu. Mrtva mikrobna biomasa iz gljivica, bakterija i algi koristi se za biosorpciju žive stvarajući manje toksične i manje topljive oblike žive. Iako je poznat širok raspon mikroorganizama koji su sposobni razgraditi organske spojeve žive u tlu, identificiran je niz izazova, kao što je slaba bioraspoloživost žive, prisutnost toksičnih spojeva koji bi mogli spriječiti aktivnost živinih tolerantnih mikroba, nedovoljan biokemijski potencijal za biorazgradnju te neadekvatna opskrba hranjivim tvarima. Stoga se istraživa genetski inženjering obrade tla onečišćenog živom kako bi bio učinkovitiji zbog korištenja genetski modificiranih mikroorganizama.¹⁷

1.7.2. Toplinska obrada

Toplinska obrada temelji se na hlapljivosti žive iz tla pri povišenim temperaturama od 320 do 700 °C. Visoke temperature se primjenjuju sa smanjenim tlakom kako bi isparila elementarna živa i njeni spojevi, a potom kondenzirala u tekuću živu. Ovo je jedna od vrlo rijetkih metoda koja je učinkovita za visoke koncentracije žive. Kako bi se smanjila velika potrošnja energije uzrokovana postizanjem visokih temperatura, toplinska obrada se provodi duže vrijeme na nižoj temperaturi. Također se može poboljšati kemikalijama koje mogu reagirati s teško hlapljivim vrstama žive. Pokazalo se da limunska kiselina i FeCl_3 omogućuju smanjenje temperature zagrijavanja.^{17,19}

Neki od nedostataka ove metode su:¹⁷

- visoki troškovi zbog visoke temperature koja se primjenjuje, zbog čega se proces izvodi pod sniženim tlakom kako bi se snizilo vrelište žive i njezinih spojeva
- stvara se otpadni plin koji sadrži opasne tvari te zahtijeva naknadnu obradu.

1.7.3. Ispiranje tla

Ispiranje tla je proces fizičke separacije u kojem se voda koristi za smanjenje koncentracije žive u tlu. Temelji se na konceptu vezanja većine onečišćivala za fine (glina i mulj), a ne grube čestice (pijesak i šljunak) tla. Živa vezana za fine čestice se koncentrira za daljnju obradu, dok se krupnozrnato tlo ostavlja relativno čistim i ne zahtijeva dodatnu obradu. Eluat od ispiranja se ponovno koristi u procesu ili se odbacuje.¹⁷

Prednosti ove metode su:¹⁷

- količina tla koju treba dalje obraditi ili odbaciti je znatno manja
- sustavi za obradu su jednostavno modularni, dostupni za sanaciju na mjestu
- operativni troškovi su niski.

Međutim, neizvediva je u slučajevima:¹⁷

- kada je živa snažno vezana za čestice tla zbog netopljivih huminskih tvari
- kada je prisutna u svim frakcijama čestica onečišćenog tla
- kada tlo sadrži više mulja 30–50 %

- kada razlike u gustoći i površinskim svojstvima između nosača žive i čistih čestica nisu značajne.

Ispiranje tla u kojem se koriste kemikalije za uklanjanje žive iz tla naziva se kemijska ekstrakcija, a može se koristiti u kombinaciji s metodom ispiranja tla. Ovom metodom živa se otapa u kiselinama, lužinama ili kelirajućim sredstvima. Primjena kiselina i lužina se temelji na otapanju živinih spojeva i/ili komponenti tla koje apsorbiraju živu, dok kelirajuća sredstva mobiliziraju živu stvaranjem topljivih živinih kompleksa. Kemikalije koje se dodaju su HCl, HNO₃, EDTA i Na₂S₂O₃. Ova metoda jedna je od rijetkih kojom se trajno uklanja živa iz tla te učinkovitost može biti čak i do 99 %.^{17,19}

Glavna prednost kemijske ekstrakcije u odnosu na ispiranje tla je mogućnost uklanjanja adsorbirane žive koja nije topljiva u vodi.¹⁷

Neke od prepreka primjene kemijske ekstrakcije su :¹⁷

- povećani troškovi obrade zbog uporabe kemikalija
- neprikladnost obrađenog tla za ponovnu vegetaciju
- inhibiranje ekstrakcije žive zbog visoke razine organskih tvari koje mogu snažno zadržati živu u tlu.

1.7.4. Stabilizacija/solidifikacija

Stabilizacija je proces konverzije žive u kemijske oblike koje karakterizira stabilnost i netopljivost u širokom rasponu pH i redoks uvjeta u tlu. To se postiže dodavanjem kemijskih reagenasa koji čine komplekse sa živom. Solidifikacija je inkapsulacija stabiliziranih živinih oblika u čvrstu izdržljivu matricu. Smanjuje se dostupnost žive za biološki unos, kao i otpuštanje žive u površinske ili podzemne vode. To je jedna od najčešće korištenih metoda zbog kompatibilnosti sa širokim spektrom onečišćivala i vrsta tla. Glavna stabilizirajuća sredstva koja se primjenjuju su mineralni spojevi odnosno fosfati, pepeo, vapno i alumosilikati.^{15,17}

Temeljni nedostatak stabilizacije je nemogućnost uklanjanja žive iz kontaminiranog medija, već se samo smanjuje njena mobilnost/topljivost, a prednosti su niska cijena i jednostavnost provođenja metode.^{15,19}

1.7.5. Sorpcija/imobilizacija na sorbentima

Sorpcija predstavlja skup reakcija između štetne tvari i poroznog materijala. Može biti samo fizički kontakt tvari (adsorpcija) ili povezana kemijskom reakcijom (kemisorpcija). Kemijski sastav sorbirane štetne tvari se ne mijenja kao ni njena ukupna masa.

U tlo se dodaju sorpcijski/imobilizacijski materijali koji vežu živu u svoju strukturu zbog poroznosti i velike adsorpcijske površine.¹⁹ To su redukcijska sredstva, ligandi sa sumporom i sorpcijski materijali od kojih se ističu prirodni materijali poput zeolita.¹⁸

1.8. Zeoliti

Zeoliti se u prirodi mogu pronaći u velikim količinama, a posebice u slanim alkalnim jezerima i tlima, vulkanskim sedimentnim stijenama, dubokim morskim sedimentima i hidrotermalnim sustavima. To je alumosilikatna skupina minerala koja je nastala međudjelovanjem vulkanskog stakla, vode i pepela pri različitim uvjetima temperature i tlaka višefaznim reakcijama otapanja i taloženja u lužnatim uvjetima.²⁰

Povijest zeolita započinje 1756. godine kada je otkriven prvi prirodni zeolitni mineral stilbit. Obzirom da je mineral bubrio pri visokim temperaturama dobio je ime zeolit od grčkih riječi *zein*, što znači vriti ili kipjeti i *lithos*, što znači stijena. U prirodi je pronađeno oko 50 zeolitnih minerala, a od toga ih je šest prisutno u znatnim količinama i to klinoptilolit, habazit, erionit, mordenit, heulandit i filipsit.²⁰

Najrasprostranjeniji prirodni zeolit je klinoptilolit, a prikazan je na slici 1.8.

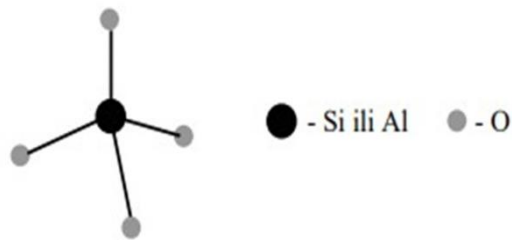


Slika 1.8. Prirodni mineral klinoptilolit.²¹

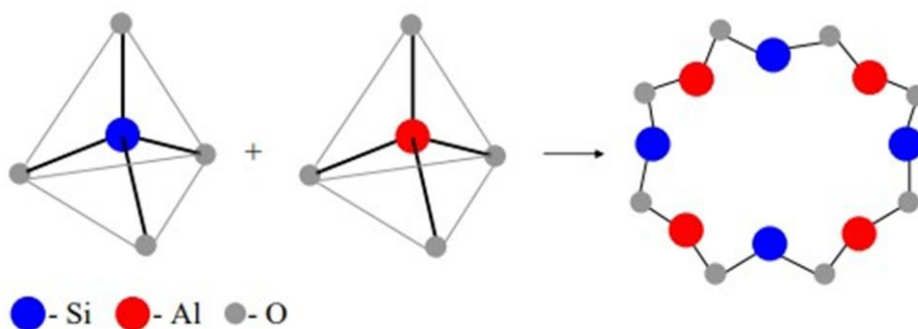
Najbogatija nalazišta klinoptilolita s udjelom od 60-90 % su sedimentne stijene vulkanskog porijekla. Klinoptilolit je rasprostranjen po cijelom svijetu, posebice u istočnoj Europi, Kini, Japanu, Australiji, Rusiji te mnogim državama Amerike. U Hrvatskoj su dvije ekonomski zanimljive lokacije za eksploataciju smještene u sjevernom dijelu zemlje.²⁰

1.8.1. Struktura prirodnih zeolita

Zeoliti su alumosilikatne, mikroporozne kristalinične čvrste tvari. Prostorno-mrežna struktura sastavljena je od SiO_4 i AlO_4 tetraedara (slika 1.9.) koji su spojeni preko zajedničkog atoma kisika. Međusobnim povezivanjem strukturnih jedinica, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedara, stvaraju se sekundarne i tercijarne strukturne jedinice te njihovom daljnjom kombinacijom nastaju prostorno mrežne strukture zeolita (slika 1.10.).²⁰



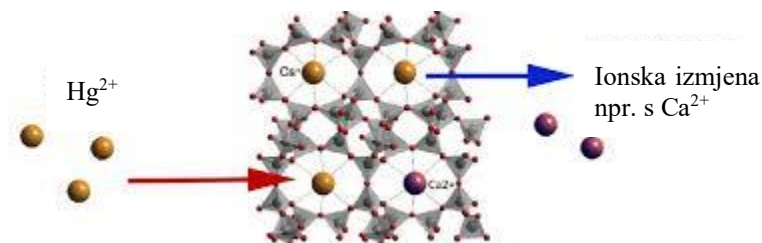
Slika 1.9. Strukturna jedinica zeolita.²⁰



Slika 1.10. Međusobno povezivanje primarnih strukturnih jedinica.²⁰

Naboj kristalne strukture je negativan, zbog izomorfne zamjene Si^{4+} s Al^{3+} te se on kompenzira izmjenjivim alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}). Izmjenjivi kationi su smješteni u šupljinama i kanalima zeolita te su vezani za zeolitnu rešetku slabim elektrostatskim privlačnim silama što ih čini pokretljivima na

temelju čega se zasnivaju adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva zeolita. Ionska izmjena na zeolitima je reverzibilan proces gdje se izmjenjuju kationi iz zeolita s kationima iz okoline (otopine) u stehiometrijskom odnosu (slika 1.11.).²⁰



Slika 1.11. Vezivanje i oslobađanje kationa u zeolitnoj strukturi.²²

Adsorpcijska svojstva zeolita temeljena su na Brønsted-Lewisovoj teoriji postojanja baznih i kiselih mjesta u zeolitnoj strukturi. Atom kisika u $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$ je proton akceptor i ima negativan naboj te predstavlja potencijalno adsorpcijsko mjesto za polarne organske molekule ili pozitivne ione.²⁰

Da bi se poboljšala sorpcijska svojstva zeolita izvode se fizikalne i kemijske modifikacije.

1.9. Kemijske modifikacije zeolita

Kemijske modifikacije zeolita izvode se lužinama, kiselinama, anionskim i kationskim površinskim aktivnim tvarima te anorganskim solima.²⁰

1.9.1. Modifikacija kiselinama/lužinama

Djelovanjem kiseline uklanjaju se nečistoće koje blokiraju pore i dolazi do dealuminacije strukture što uzrokuje povećanje pora zeolita, veću sposobnost sorpcije kao i veću površinu.²⁰

Za razliku od kiselina, lužine uzrokuju desilikaciju, budući da se silicij otapa u lužinama, pri čemu dolazi do povećanja negativnog naboja strukture čime se povećava broj potencijalnih sorpcijskih mjesta.²⁰

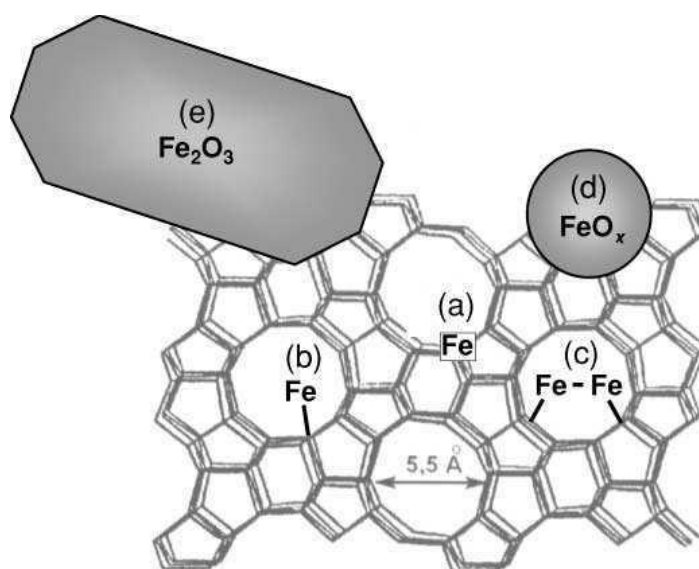
1.9.2. Modifikacija organskim površinski aktivnim tvarima

Zeoliti ne pokazuju afinitet prema anionima i organskim molekulama, stoga se provodi modifikacija zeolita pomoću ionskih površinski aktivnih organskih tvari (PAOT).²⁰

Vezivanje PAOT odvija se na međupovršini zeolit/otopina gdje dolazi do izmjene PAOT s izmjenjivim kationima (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}). Dodatak PAOT mijenja naboj čestice iz negativnog u pozitivan, odnosno nastaje hidrofobna čestica.²⁰

1.9.3. Modifikacija anorganskim solima

Zeolit se prevodi u homoionski oblik s $CaCl_2$ i $NaCl$. Modifikacije prevlačenjem ili nanošenjem oksida na površinu zeolita provode se anorganskim solima poput $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$ i $MnCl_2$. Oksidi aluminijska, mangana i željeza imaju veliku specifičnu površinu i afinitet prema ionima metala, stoga se ovi oksidi na pogodan način imobiliziraju na fiksnu podlogu, tj. na zeolit kao nosač. Modifikacijom se mijenjaju svojstva prirodnih zeolita, a kapacitet modificiranih zeolita je veći u odnosu na prirodne zeolite. Posebnu pozornost zauzima modifikacija zeolita sa željezovim(III) solima (slika 1.12.).²⁰



Slika 1.12. Vezivanje željeza u strukturi zeolita.²⁰

Na različitim mjestima u strukturi zeolita mogu se pronaći različiti oblici željeza:²⁰

- a) u strukturnim mjestima zeolita
- b) u kanalima zeolita na mjestima kationa
- c) na površini zeolita stvaranjem kompleksa
- d) u kanalima zeolita sorpcijom nanočestica željezovih oksida (FeO_3)
- e) na površini zeolita skupljanjem velikih čestica Fe_2O_3 .

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprava uzoraka zeolita

2.1.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita

Uzorak prirodnog zeolita porijeklom iz nalazišta Zlatokop (Vranjska Banja, Srbija) usitnjen je te je mokrim postupkom klasiranja pripravljena frakcija veličine čestica 0,6 - 0,8 mm. Uzorak je ispran u ultračistoj vodi u cilju uklanjanja zaostalih onečišćenja, osušen pri 60 °C i pohranjen u eksikatoru. Ovako pripremljen uzorak označen je s PZ.

2.1.2. Priprava uzorka Fe(III)-modificiranog zeolita

Modifikacija uzorka prirodnog zeolita, PZ, izvedena je miješanjem 20,0 g PZ sa 100 mL svježe pripremljenom otopinom 0,1 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ u acetatnom puferu pri pH = 3,6 tijekom 2 sata pri sobnoj temperaturi. Uzorak je filtriran te miješan još 1 sat s 90 mL 1 mol/L otopine NaOH. Nakon filtriranja uzorku je dodano 50 mL 4 %-tne otopine NaNO_3 te je miješan pri 50 °C 1 sat. Zatim je uzorak zeolita ispran u ultračistoj vodi (do negativne reakcije na NO_3^-) te miješan još jedan sat s 50 mL 50 % otopine etanola pri 50 °C. Nakon filtriranja, uzorak je osušen pri 40 °C, a potom pohranjen u eksikator i označen s FeZ. Na slici 2.1. prikazana je usporedba prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita.



Slika 2.1. Usporedba (a) prirodnog i (b) Fe(III)-modificiranog zeolita.

Sa slike 2.1. se uočava promjena boje modificiranog uzorka kao posljedica formiranja negativnih Fe(III)-oksohidroksi specija na površini zeolita. Time je ukupan negativan naboj zeolitne rešetke porastao, a kompenziran je izmjenjivim natrijevim ionima.²³

2.2. Ispitivanje utjecaja početne koncentracije na sorpciju Hg(II) na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit

Ispitivanje utjecaja početne koncentracije Hg(II) na količinu sorbirane Hg(II) po gramu PZ i FeZ provedeno je pri optimalnom $\text{pH} \approx 2,00$ i $\text{S/L} = 10 \text{ g/L}$, određenom na temelju prethodno objavljenih rezultata.^{24,25}

Korištene kemikalije, $0,1 \text{ mol/L Hg(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, i 1 mol/L HNO_3 bile su analitičke čistoće. Iz soli $\text{Hg(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pripravljena je otopina Hg(II) koncentracije $12,258 \text{ mmol/L}$ u ultračistoj vodi, a otopine nižih koncentracija pripravljene su razrjeđivanjem početne otopine. Početne koncentracije otopina za sorpciju Hg(II) na PZ i FeZ bile su u rasponu $0,461\text{--}12,258 \text{ mmol/L}$, a početni pH pripremljenih otopina bio je $1,99 < \text{pH}_0 < 2,01$. Početne koncentracije Hg(II) određene su metodom plamene atomske apsorpcijske spektrofotometrije na uređaju PinAAcle 900F (AAS).

Izvedba eksperimenta: Masa od 1 g PZ ili FeZ miješana je sa 100 mL otopine Hg(II) različitih početnih koncentracija na inkubatorskoj tresilici tijekom 24 sata , pri $230 \text{ okretaja u minuti}$ i $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Nakon uravnoteženja, suspenzije su filtrirane, a u filtratima su određene ravnotežne koncentracije Hg(II) na AAS uređaju te je izmjeren i ravnotežni pH (pH_e). Također, u svim filtratima ionskom kromatografijom (Metrohm 761 Compact IC) određena je koncentracija oslobođenih izmjenjivih kationa (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}).

Količina sorbirane Hg(II) na PZ ili FeZ u ravnoteži, q_e (mmol/g), kao i učinkovitost sorpcije u ravnoteži izražena u postotku, α_e (%), izračunate su koristeći jednačbe (2-1) i (2-2):

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

$$\alpha_e = \frac{(c_o - c_e)}{c_o} \cdot 100 \quad (2-2)$$

gdje je: c_o i c_e – početna i ravnotežna koncentracija Hg(II), V je volumen otopine (L), a m je masa zeolita (g).

Kako bi se sa sigurnošću tvrdilo da je sorpcija jedini mehanizam vezanja Hg(II) na FeZ, iznimno je važno tijekom eksperimenta spriječiti taloženje žive u suspenziji. Stoga su za sve c_0 izračunate pH vrijednosti, pH_{ppt} pri kojima dolazi do taloženja Hg(II), prema jednadžbi (2-3):²⁶

$$\text{pH}_{\text{ppt}} = 14 - \log \sqrt{\frac{c_0 [\text{Hg}(\text{II})]}{K_{\text{pt}} [\text{Hg}(\text{OH})_2]}} \quad (2-3)$$

gdje je: $c_0[\text{Hg}(\text{II})]$ početna koncentracija žive, a K_{pt} je konstanta produkta topljivosti $\text{Hg}(\text{OH})_2$, ($K_{\text{pt}}[\text{Hg}(\text{OH})_2] = 3,9 \cdot 10^{-26}$).²⁷

2.3. Karakterizacija živom zasićenog Fe(III)-modificiranog zeolita

Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) s analizom energetske disperzivnih rendgenskih zraka (engl. *Energy Dispersive X-ray spectrometry*, EDS) korištena je za dobivanje uvida u površinsku morfologiju i polukvantitativni površinski kemijski sastav živom zasićenog Fe(III)-modificiranog zeolita (FeZHg). Način povratno raspršenih elektrona (engl. *Backscattered Electron Mode*, BSE) korišten je za dobivanje informacija o distribuciji i razlikovanju novonastalih faza na površini čestice zeolita zasićenog s ionima Hg(II) budući da su novonastale Hg faze svjetlije od zeolita u BSE načinu rada.

3. REZULTATI

Rezultati određivanja koncentracija Hg(II) prije i nakon sorpcije na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu, izmjereni pH_o i pH_e , izračunate vrijednosti količine sorbirane Hg(II) na PZ i FeZ kao i učinkovitosti sorpcije prema formuli (2-1) i (2-2) te pH_{ppt} prema formuli (2-3) prikazane su u tablicama 3.1. i 3.2.

Tablica 3.1. Rezultati c_o , c_e , pH_o , pH_e , q_e , α_e , i pH_{ppt} za PZ.

c_o , mmol/L	c_e , mmol/L	pH_o	pH_e	q_e , mmol/g	α_e , %	pH_{ppt}
0,461	0,110	2,00	2,28	0,035	76,23	2,92
0,998	0,297	2,00	2,26	0,070	70,26	2,75
1,948	0,769	2,00	2,23	0,118	60,51	2,61
3,003	1,371	1,99	2,22	0,163	54,35	2,51
4,063	2,144	1,99	2,21	0,192	47,24	2,45
5,150	2,891	1,99	2,20	0,226	43,86	2,40
6,135	3,739	2,00	2,18	0,240	39,06	2,36
8,286	5,584	1,99	2,13	0,270	32,61	2,29
10,105	7,308	2,01	2,15	0,280	27,68	2,25
12,258	9,442	2,00	2,09	0,282	22,97	2,21

Tablica 3.2. Rezultati c_o , c_e , pH_o , pH_e , q_e , α_e , i pH_{ppt} za FeZ.

c_o , mmol/L	c_e , mmol/L	pH_o	pH_e	q_e , mmol/g	α_e , %	pH_{ppt}
0,461	0,035	2,00	2,65	0,043	92,43	2,92
0,998	0,075	2,00	2,62	0,092	92,47	2,75
1,948	0,334	2,00	2,55	0,161	82,88	2,61
3,003	0,592	1,99	2,46	0,241	80,28	2,51
4,063	0,922	1,99	2,39	0,314	77,30	2,45
5,150	1,319	1,99	2,34	0,383	74,39	2,40
6,135	1,845	2,00	2,28	0,429	69,93	2,36
8,286	3,270	1,99	2,23	0,502	60,53	2,29
10,105	4,741	2,01	2,21	0,536	53,08	2,25
12,258	6,875	2,00	2,17	0,538	43,92	2,21

Rezultati određivanja količine izmjenjivih strukturnih zeolitnih kationa nakon sorpcije Hg(II) na FeZ prikazani su u tablici 3.3.

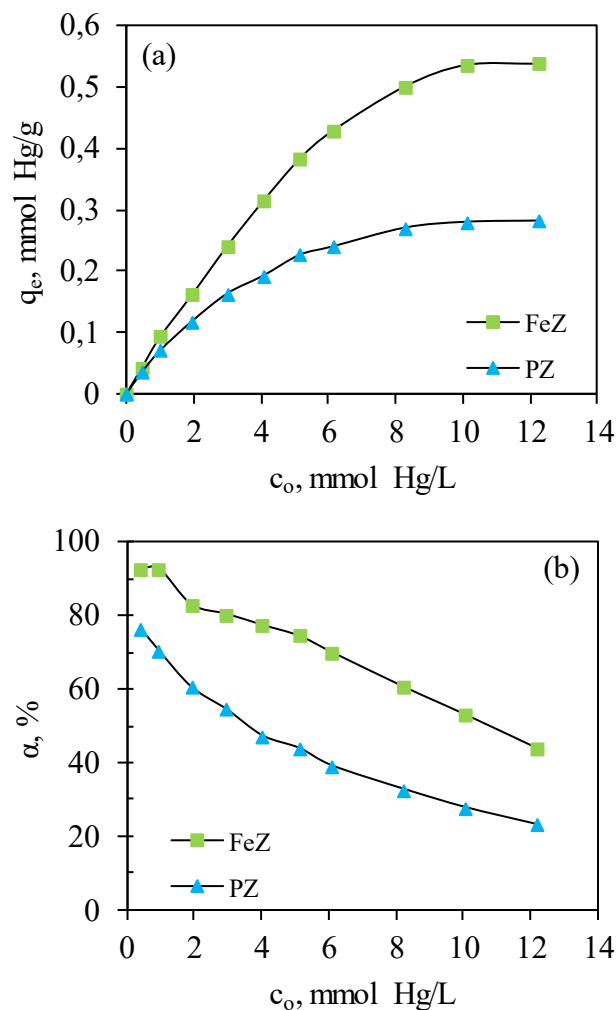
Tablica 3.3. Koncentracije izmjenjivih Na⁺, K⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺ zeolitnih kationa nakon sorpcije Hg(II) na FeZ za različite c₀.

c ₀ , mmol/L	c(Na ⁺), mmol/L	c(K ⁺), mmol/L	c(Ca ²⁺), mmol/L	c(Mg ²⁺), mmol/L
0,461	146,251	3,869	30,677	10,328
0,998	158,599	3,814	29,318	10,039
1,948	162,368	4,331	42,275	10,503
3,003	177,055	7,512	49,433	11,282
4,063	180,751	7,076	57,339	11,677
5,150	191,064	8,208	65,964	12,455
6,135	193,679	9,06	72,836	12,878
8,286	201,06	10,731	84,321	13,152
10,105	219,219	11,936	89,919	12,997
12,258	220,002	12,026	90,012	13,028

4. RASPRAVA

4.1. Utjecaj početne koncentracije na sorpciju Hg(II) na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit

Ispitivanje utjecaja početne koncentracije Hg(II) omogućuje određivanje koncentracijskog raspona onečišćenja u kojem zeolit pokazuje učinkovitu sorpcijsku sposobnost za zadane eksperimentalne uvjete. Utjecaj početne koncentracije Hg(II) na količinu sorbirane Hg(II) po gramu prirodnog zeolita, PZ i Fe(III)-modificiranog zeolita, FeZ, kao i na učinkovitost sorpcije prikazan je na slici 4.1. a i b.



Slika 4.1. (a) Količina sorbirane Hg(II) po gramu PZ i FeZ u funkciji c_0 ;
(b) učinkovitost sorpcije Hg(II) na PZ i FeZ u funkciji c_0 .

Uočava se gotovo linearan porast q_e s porastom početne koncentracije do 6 mmol/L za FeZ, dok je porast q_e za PZ postepen u cijelom rasponu ispitivanih početnih koncentracija. Također se može primijetiti da za $c_0 > 8$ mmol Hg/L za PZ i $c_0 >$

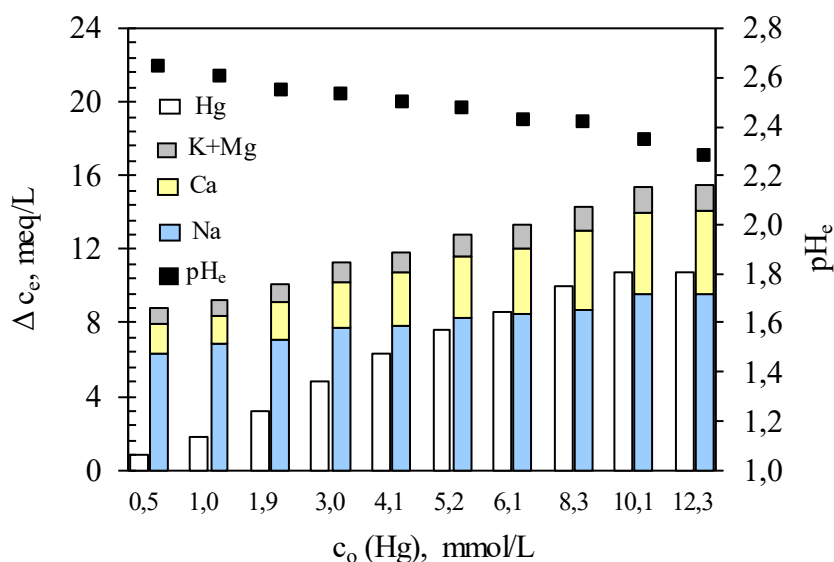
10 mmol Hg/L za FeZ nema daljnjeg povećanja q_e s povećanjem početne koncentracije Hg(II) jer su sva dostupna sorpcijska mjesta zasićena. Ovo ukazuje da je PZ učinkovit za koncentracije Hg(II) do 8 mmol/L dok je FeZ do 10 mmol/L. Prema slici 4.1. a, maksimalna količina sorbirane Hg(II) postignuta je kada je uspostavljen plato, a iznosi 0,28 mmol Hg/g za PZ i 0,54 mmol Hg/g za FeZ.

Ako se sagleda učinkovitost sorpcije na slici 4.1. b, može se uočiti trend pada s povećanjem početne koncentracije Hg(II), tj. najveće učinkovitosti sorpcije od 76 % za PZ i 92 % za FeZ dobivene su za najnižu početnu koncentraciju od 0,461 mmol Hg/L. Značajnija učinkovitost sorpcije uočena je za FeZ, posebice za niske koncentracije Hg(II), što ga čini obećavajućim sorbentom za sanaciju okoliša onečišćenog živom.

Naime, gotovo dvostruko veći kapacitet sorpcije Hg(II) na FeZ u odnosu na PZ posljedica je modifikacije koja je uzrokovala povećanje ukupnog negativnog površinskog naboja čestice zeolita, što je kompenzirano prisutnošću izmjenjivih alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa među kojima dominira natrij.²³

4.2. Određivanje koncentracija izmjenjivih strukturnih zeolitnih kationa nakon sorpcije Hg(II) na Fe(III)-modificiranom zeolitu

Na slici 4.2. prikazan je odnos između Hg(II) iona koji ulaze u strukturu FeZ i izmjenjivih FeZ kationa (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) koji izlaze iz njegove strukture u funkciji početne koncentracije Hg(II).



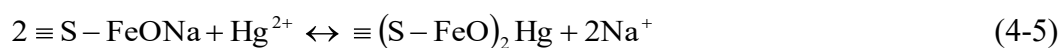
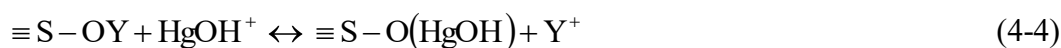
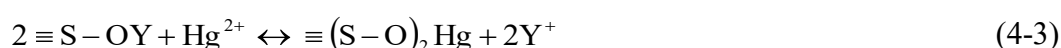
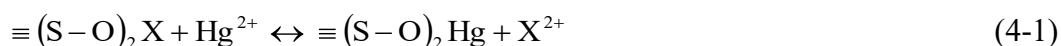
Slika 4.2. Odnos između sorbiranih iona Hg(II) i oslobođenih izmjenjivih FeZ kationa u funkciji početne koncentracije Hg(II).

Sa slike 4.2., uočava se nestehiometrijski odnos između oslobođenih izmjenjivih kationa i sorbirane Hg(II). To se može pripisati vrlo niskim početnim pH_0 vrijednostima ($1,99 < \text{pH}_0 < 2,01$) otopina Hg(II) s izrazito visokom koncentracijom H^+ iona, koji se lako izmjenjuju s kationima iz strukture zeolita.

Nestehiometrijski odnos je izraženiji pri nižim početnim koncentracijama Hg(II) što ukazuje na kompeticiju Hg(II) s H^+ ionima. U prilog ovome služe i rezultati pH_e mjerenja koji su pokazali porast pH_e u odnosu na pH_0 , pri čemu je taj porast manje izražen s porastom početne koncentracije Hg(II), odnosno kompeticijski efekt slabi s porastom početne koncentracije Hg(II). Također pri uvjetima provedbe eksperimenta, sve izmjerene pH_e su bile niže od izračunate vrijednosti pH_{ptt} (tablica 3.2.) čime se sa sigurnošću može isključiti taloženje Hg(II) u suspenziji.

Među izmjenjivim kationima dominira natrij čija je koncentracija gotovo ujednačena pri svim početnim koncentracijama, dok količina oslobođenog kalcija raste s

porastom početne koncentracije kako raste i količina sorbirane Hg(II). Budući da natrijev ion ima manji hidratizirani radijus nego kalcijev ion, porast koncentracije izmjenjivog kalcija može se pripisati sorpciji Hg(II) na teže dostupnim izmjenjivim mjestima. Stoga bi ionska izmjena dominantno natrijevih, a potom i kalcijevih, magnezijevih i kalijevih iona iz strukture FeZ mogla biti glavni mehanizam sorpcije Hg(II) specija na FeZ što se može opisati reakcijama (4-1)-(4-6):²⁸

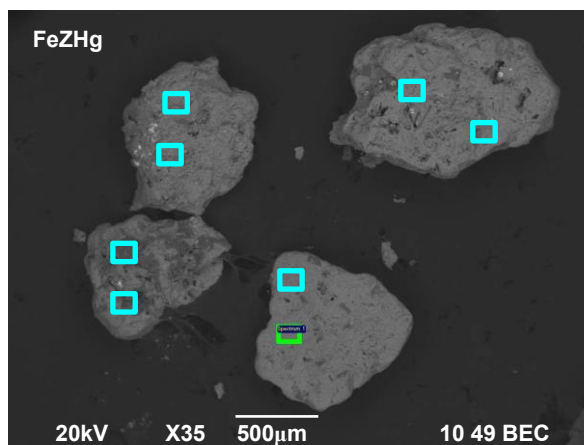


gdje je S atom Si, Al, Fe; X ion Ca^{2+} ili Mg^{2+} , a Y ion Na^+ ili K^+ .

Predložene reakcije ionske izmjene prikazane jednadžbama (4-1)-(4-6) koje se odvijaju na FeZ pri pH = 2, gdje dominira Hg^{2+} specija uz manji doprinos HgOH^+ specije, ukazuju na formiranje mono ili bidentantnih kompleksa. Potvrda je li mehanizam ionske izmjene jedini odgovoran za sorpciju Hg(II) na FeZ može se dobiti SEM/EDS analizom površine FeZHg kako slijedi u nastavku.

4.3. Karakterizacija živom zasićenog željezo-modificiranog prirodnog zeolita

Snimka povratno raspršenih elektrona, BSE s osam označenih površina na FeZHg prikazana je na slici 4.3., dok su maseni postoci detektiranih elemenata na označenim površinama navedeni u tablici 4.1 kao i usporedba srednjih masenih postotaka za FeZ dobivenih na osam analiziranih površina.



Slika 4.3. BSE snimka FeZHg s označenim površinama (Spectra, Sp) za EDS analizu.

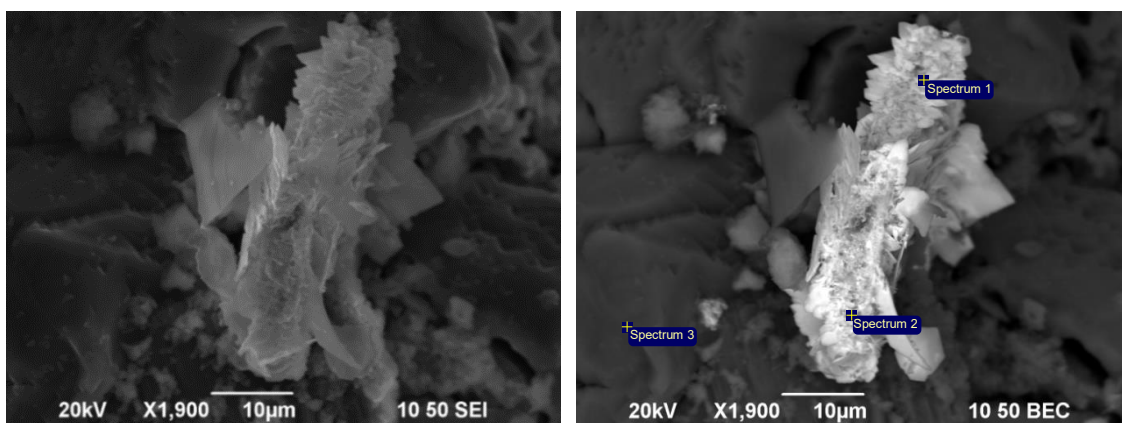
Tablica 4.1. Vrijednosti masenih postotaka detektiranih elemenata na osam označenih površina (Spectra, Sp) za FeZHg te usporedba vrijednosti srednjih masenih postotaka za FeZ dobivenih na osam analiziranih površina.

Element	O	Si	Al	Na	K	Ca	Mg	Fe	Hg
FeZHg									
Sp 1	48,92	27,84	4,95	0,37	0,60	0,75	0,38	1,87	14,32
Sp 2	53,39	25,95	4,91	0,33	0,48	0,56	0,46	0,55	13,37
Sp 3	48,62	28,10	5,62	-	0,66	0,66	0,43	0,77	15,15
Sp 4	44,68	30,42	5,65	-	0,76	0,75	0,33	0,81	16,59
Sp 5	48,98	25,98	4,59	-	0,62	0,46	0,39	5,02	13,60
Sp 6	49,14	21,18	3,46	-	0,44	0,36	0,30	15,11	9,72
Sp 7	54,86	24,37	4,14	1,30	0,33	1,61	-	0,80	12,60
Sp 8	48,26	31,67	5,29	-	0,48	0,82	0,32	1,35	11,83
Srednja vrijednost	49,61	26,94	4,83	0,25	0,55	0,75	0,33	3,29	13,40
FeZ									
Srednja vrijednost	56,36	21,89	5,23	2,12	1,55	9,75	0,70	2,25	/

Rezultati pokazuju gotovo ujednačen elementarni sastav na svim promatranim spektrima osim za željezo i natrij, čije vrijednosti fluktuiraju ovisno o promatranom području, što je posljedica modifikacije. Zanimljivo je napomenuti da se srednji maseni postotak Na na površini FeZHg smanjio za 8,5 puta u odnosu na srednji maseni postotak natrija na površini FeZ, što je u skladu s rezultatima praćenja koncentracije izmjenjivih kationa tijekom sorpcije (slika 4.2.). Ovi rezultati potvrđuju da je ionska izmjena Na^+ s Hg(II) specijama i H^+ ionima uključena u proces sorpcije Hg(II) na FeZ. Sorpcija Hg(II)

na FeZ potvrđena je i rezultatima masenih postotaka Hg(II), čije su vrijednosti vrlo slične na svim promatranim spektrima.

Neravnomjerno raspoređeni bijeli aglomerati uočeni na slici 4.3., ukazuju na stvaranje nove faze na površini FeZ. Kako bi se proširila analiza, provedeno je SEM snimanje pri uvećanju od 1900× (slika 4.4. lijevo). Također je provedena EDS analiza na tri odabrane točke, dvije unutar i jednoj izvan aglomerata (slika 4.4. desno), a maseni postoci detektiranih elemenata navedeni su u tablici 4.2.



Slika 4.4. SEM sekundarna elektronska slika (lijevo) i odgovarajuća povratno raspršena elektronska slika s tri označene točke za FeZHg (desno).

Tablica 4.2. Vrijednosti masenih postotaka detektiranih elemenata na tri označene točke (Spectra, Sp) za FeZHg.

Spectrum	O	Si	Al	K	Ca	Mg	Fe	Hg
Sp 1	25,79	5,32	1,01	-	-	-	2,49	64,73
Sp 2	23,37	4,26	0,96	-	-	-	1,85	69,56
Sp 3	49,51	20,97	2,72	0,36	0,28	0,48	10,74	12,93

Rezultati pokazuju da se formirani aglomerati sastoje uglavnom od žive i kisika. Analizirana točka izvan aglomerata također sadrži živu, ali u manjem masenom postotku. To ukazuje da se živa sorbira po cijeloj površini čestice, pri čemu su neka mjesta na površini energetski učinkovitija, tj. djeluju kao aktivni centri za stvaranje i rast kristala vjerojatno u obliku HgO ili Hg(OH)₂. Kada se postignu uvjeti zasićenja, Hg(OH)₂ se može istaložiti ili transformirati u HgO oblik.^{29,30} Nastali aglomerati su nepravilnog oblika jer se proces sorpcije odvijao u uvjetima dobrog miješanja.

Uzimajući u obzir sve navedeno, može se zaključiti da mehanizam sorpcije Hg(II) na oba zeolita uključuje prvenstveno ionsku izmjenu i površinsko kompleksiranje praćeno koprecipitacijom različitih živinih faza poput oksida i hidroksida. Iako je potvrđeno da ne može doći do taloženja u otopini, gledano na mikrorazini, pH na površini i unutar zeolitne čestice može se razlikovati od okolnog pH zbog otpuštanja izmjenjivih kationa iz strukture zeolita, što može dovesti do stvaranja precipitata na površini zeolita.

5. ZAKLJUČAK

- U ovom završnom radu provedena je usporedba sorpcije Hg(II) specija na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu te je definiran mehanizam sorpcije Hg(II) specija na Fe(III)-modificiranom zeolitu.
- Utvrđeno je da je količina sorbirane Hg(II) na Fe(III)-modificiranom zeolitu dvostruko veća nego na prirodnom zeolitu (0,28 mmol Hg/g u odnosu na 0,54 mmol Hg/g).
- Sorpcija Hg(II) na Fe(III)-modificiranom zeolitu popraćena je kompeticijom s H^+ ionima zbog niskih pH vrijednosti početnih otopina Hg(II) u saponu $1,99 < pH_0 < 2,01$.
- Mehanizam sorpcije Hg(II) pripisuje se poglavito ionskoj izmjeni uz površinsku kompleksaciju te koprecipitaciju.

6. LITERATURA

1. *P. B. Tchounwou, C. G Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton*, Heavy Metals Toxicity and the Environment, *Exp Suppl.* **101** (2012) 133-164.
2. *G. A. Engwa, P. U. Ferdinand, F. N. Nwalo, M. N. Unachukwu*, Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans, In: *Poising in the modern world*, O. Karcioğlu, IntechOpen, 2019.
3. *M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew, K. N. Beeregowda*, Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, *Interdiscip. Toxicol.* **7** (2014) 60-72.
4. *G. Pavlović, S. Siketić*, Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva, *Sigurnost* **53** (2011) 17-28.
5. URL: <https://onlinehemija.wordpress.com/2019/03/03/ziva/> (14. 5. 2022.).
6. *D. Grdenić*, *Živa, Tehnička enciklopedija*, Zagreb, 1987, str. 685-692.
7. *P. Agamuthu*, Mercury-the real story, *Waste. Manag. Resear.* **31** (2013) 233-234.
8. URL:<http://docplayer.rs/203517607-Metode-uklanjanja-te%C5%A1kih-metala-iz-otpadnih-voda.html> (18. 6. 2022.).
9. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Cinabarit> (15. 5. 2022.).
10. *B. Šebečić*, Povijest rudnika žive u Almadenskom području-Španjolska, *Rud.-geol.-naft. zb.*, **20** (2008) 101-108.
11. URL: <https://www.svjetskiputnik.hr/vikend-izlet-u-idriju-najstariji-rudarski-grad-u-sloveniji/> (4. 6. 2022.).
12. *M. Gosar, R. Šajn, T. Teršič*, Distribution pattern of mercury in the Slovenian soil: Geochemical mapping based on multiple geochemical datasets, *J. Geochem. Explor.* **167** (2016) 38-48.
13. *G. Bjørklund, M. Dadar, J. Mutter, J. Aaseth*, The toxicology of mercury: Current research and emerging trends, *Environ. Resear.* **159** (2017) 545-554.
14. URL: <https://epa.org.me/wp-content/uploads/2017/12/prirucnik-za-zivu.pdf>, (26. 8.2022.).
15. *D. Teng, K. Mao, W. Ali, G. Xu, G. Huang, N. K. Niazi, X. Feng, H. Zhang*, Describing the toxicity and sources and the remediation technologies for mercury-contaminated soil, *RSC Adv.* **10** (2020) 23221-23232.
16. *N. Krešić, S. Vujasinović, I. Matić*, Remedijacija podzemnih voda i geosredine, Rudarsko geološki fakultet, Beograd, 2006.

17. *J. Xu, A. G. Bravo, A. Lagerkvist, S. Bertilsson, R. Sjöblom, J. Kumpiene*, Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil, *Environ. Inter.* **74** (2015) 42-53.
18. *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.
19. *L. Wang, D. Hou, Y. Cao, Y. S. 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. Inter.* **134** (2020) 105281.
20. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
21. URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Klinoptilolith> (15. 7. 2022.).
22. *T. Josipović*, Učinak dodatka prehrani zeolita klinoptilolita na broj somatskih stanica, zdravlje vimena i kemijski sastav mlijeka u krava holštajnske pasmine, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Veterinarski fakultet, Zagreb, 2019.
23. *Ugrina, M.; Vukojević Medvidović, N.; Daković, A.* Characterization and environmental application of iron-modified zeolite from the Zlatokop deposit, *Desalin. Water Treat.* **53** (2015) 3557-3569.
24. *I. Barišić*, Sorpcija Hg(II) na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit - utjecaj omjera kruto/tekuće, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2021.
25. *K. Čaleta*, Sorpcija Hg(II) na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit - utjecaj pH, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2021.
26. *M. Minčeva, R. Fajagar, L. Markovska, V. Meshko*, Comparative study of Zn²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon. *Equilibrium and adsorption, Sep. Sci. Technol.* **43** (2008) 2117-2143.
27. *J. F. Blais, Z. Djedidi, R. Ben Cheikh, R. D. Tyagi, G. Mercier*, Metals Precipitation from Effluents: Review, *Pract. Period. Hazard., Toxic, Radioact. Waste Manag.* **12** (2008) 135-149.
28. *W. Stumm, J.J. Morgan*, Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1996; pp. 533-573.

29. *K. J. Powell, P. L. Brown, R. H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, S. Sjöberg, H. Wanner*, Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands part 1: The Hg^{2+} – Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} aqueous systems, *Pure Appl. Chem.* **77** (2005) 739-800.
30. *L. Chai, Q. Wang, Y. Wang, Q. Li, Z. Yang, Y. Shu*, Thermodynamic study on reaction path of Hg(II) with S(II) in solution, *J. Cent. South Univ. Technol.* **17** (2010) 289-294.