

Ispitivanje mogućnosti primjene Fe(III)-modificiranog zeolita za remedijaciju živom onečišćenog tla s područja rudnika Idrija u Sloveniji

Prančić, Iva

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:472452>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMJENE Fe(III)-MODIFICIRANOG
ZEOLITA ZA REMEDIJACIJU ŽIVOM ONEČIŠĆENOG TLA S
PODRUČJA RUDNIKA IDRIJA U SLOVENIJI**

ZAVRŠNI RAD

**IVA PRANČIĆ
Matični broj: 1422**

Split, rujan 2023.

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA
ZAŠTITA OKOLIŠA**

**ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMJENE Fe(III)-MODIFICIRANOG
ZEOLITA ZA REMEDIJACIJU ŽIVOM ONEČIŠĆENOG TLA S
PODRUČJA RUDNIKA IDRIJA U SLOVENIJI**

ZAVRŠNI RAD

**IVA PRANČIĆ
Matični broj: 1422**

Split, rujan 2023.

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

**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION**

**INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF
Fe(III)-MODIFIED ZEOLITE FOR THE REMEDIATION OF
MERCURY-CONTAMINATED SOIL FROM THE IDRIJA MINE
SITE IN SLOVENIA**

BACHELOR THESIS

IVA PRANČIĆ

Parent number: 1422

Split, September 2023

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij Kemijske tehnologije, smjer: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: Doc. dr. sc. Marin Ugrina

Komentor: Doc. dr. sc. Mateja Gosar

**ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMJENE Fe(III)-MODIFICIRANOG ZEOLITA ZA
REMEDIJACIJU ŽIVOM ONEČIŠĆENOG TLA S PODRUČJA RUDNIKA IDRİJA U
SLOVENIJI**

Iva Prančić, 1422

Sažetak: U ovom završnom radu provedeno je ispitivanje ispiranja živom zasićenih Fe(III)-modificiranih zeolita (FeZ) prema standardnoj DIN 38414 S4 normi i TCLP proceduri (engl. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*). U širokom rasponu pH, $3 \leq \text{pH}_0 \leq 11$ uočena je minimalna desorpcija Hg(II) iz živom zasićenih zeolita, dok je značajnija uočena pri $\text{pH}_0=2$ i $\text{pH}_0=12$. Budući da je količina desorbirane Hg(II) prema TCLP proceduri bila veća od propisanog kriterija (0,2 mg/L) FeZ se može primijeniti samo za *ex situ* remedijaciju. TCLP procedura primijenjena je na živom onečišćeno tlo s područja rudnika Idrije u Sloveniji s i bez dodatka FeZ kako bi se procijenila potencijalna toksičnost tla. Rezultati su pokazali da je tlo izrazito onečišćeno i predstavlja opasni otpad. Dodatak zeolita značajno je smanjio koncentraciju ukupno eluirane Hg. Utvrđeno je da je pri masi od 1,00 g koncentracija ukupno eluirane Hg smanjena ispod TCLP kriterija (0,2 mg/L).

Ključne riječi: prirodni zeolit; Fe(III)-modificirani zeolit, DIN norma, TCLP procedura, živom onečišćeno tlo, sorpcija

Rad sadrži: 43 stranice, 15 slika, 5 tablica, 32 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. Prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović - član, predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Damir Barbir - član
3. Doc. dr. sc. Marin Ugrina - mentor

Datum obrane:

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology in Split

Undergraduate Study of Chemical Technology, orientation: Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Supervisor: PhD Marin Ugrina, Assistant Professor

Co-supervisor: PhD Mateja Gosar, Assistant Professor

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF Fe(III)-MODIFIED ZEOLITE FOR THE REMEDIATION OF MERCURY-CONTAMINATED SOIL FROM THE IDRIJA MINE SITE IN SLOVENIA

Iva Prančić, 1422

Abstract: In this bachelor thesis, the leaching test of mercury-saturated Fe(III)-modified zeolites (FeZ) was carried out according to the standard DIN 38414 S4 norm and the TCLP procedure (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). In a wide pH range, $3 \leq \text{pH}_0 \leq 11$, minimal desorption of Hg(II) from mercury-saturated zeolites was observed, while a more significant one was observed at $\text{pH}_0=2$ and $\text{pH}_0=12$. Since the amount of desorbed Hg(II) according to the TCLP procedure was greater than the prescribed criterion (0.2 mg/L), FeZ can only be applied for *ex situ* remediation. The TCLP procedure was applied to mercury-contaminated soil from the Idrija mine site in Slovenia with and without the addition of FeZ in order to assess the potential toxicity of the soil. The results showed that the soil is extremely polluted and represents hazardous waste. The addition of zeolite significantly reduced the concentration of total eluted Hg. It was found that with a mass of 1.00 g, the concentration of total eluted Hg was reduced below the TCLP criteria (0.2 mg/L).

Keywords: natural zeolite; Fe(III)-modified zeolite, DIN norm, TCLP procedure, mercury-contaminated soil, sorption

Thesis contains: 43 pages, 15 figures, 5 tables, 32 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

1. PhH Nediljka Vukojević Medvidović, Full Professor - member, chair person
2. PhD Damir Barbir, Associate Professor - member
3. PhD Marin Ugrina, Assistant Professor - supervisor

Defence date:

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marina Ugrine i komentorstvom doc. dr. sc. Mateje Gosar u razdoblju od veljače do rujna 2023.

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

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Marinu Ugrini na stručnom vodstvu i neizmjernoj strpljivosti prilikom izrade ovog završnog rada, ali i svim prenesenim vještinama i znanju tijekom školovanja.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su me na ovom „putovanju“ bodrili i hrabрили te koji su mi svojim toplim riječima uljepšali brojne lijepe i one manje lijepe studentske dane.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti uzorak prirodnog zeolita.
2. Provesti kemijsku modifikaciju uzorka prirodnog zeolita s ciljem dobivanja Fe(III)-modificiranog zeolita.
3. Provesti zasićivanje Fe(III)-modificiranog zeolita s otopinom Hg(II) koncentracije 0,50 mmol/L i 9,93 mmol/L.
4. Provesti ispiranje živom zasićenih zeolita prema standardnoj DIN 38414 S4 normi i TCLP proceduri.
5. Provesti ispiranje živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri.
6. Provesti ispiranje živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri uz naknadnu i simultanu sorpciju na Fe(III)-modificiranom zeolitu.
7. Definirati primjenjivost Fe(III)-modificiranog zeolita za remedijaciju živom onečišćenog tla s područja rudnika Idrije u Sloveniji.

SAŽETAK

U ovom završnom radu provedeno je ispitivanje ispiranja živom zasićenih Fe(III)-modificiranih zeolita (FeZ) prema standardnoj DIN 38414 S4 normi i TCLP proceduri (engl. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*). U širokom rasponu pH, $3 \leq \text{pH}_0 \leq 11$ uočena je minimalna desorpcija Hg(II) iz živom zasićenih zeolita, dok je značajnija uočena pri $\text{pH}_0=2$ i $\text{pH}_0=12$. Budući da je količina desorbirane Hg(II) prema TCLP proceduri bila veća od propisanog kriterija (0,2 mg/L) FeZ se može primijeniti samo za *ex situ* remedijaciju. TCLP procedura primijenjena je na živom onečišćeno tlo s područja rudnika Idrije u Sloveniji s i bez dodatka FeZ kako bi se procijenila potencijalna toksičnost tla. Rezultati su pokazali da je tlo izrazito onečišćeno i predstavlja opasni otpad. Dodatak zeolita značajno je smanjio koncentraciju ukupno eluirane Hg. Utvrđeno je da je pri masi od 1,00 g koncentracija ukupno eluirane Hg smanjena ispod TCLP kriterija (0,2 mg/L).

Ključne riječi: prirodni zeolit; Fe(III)-modificirani zeolit, DIN norma, TCLP procedura, živom onečišćeno tlo, sorpcija

ABSTRACT

In this bachelor thesis, the leaching test of mercury-saturated Fe(III)-modified zeolites (FeZ) was carried out according to the standard DIN 38414 S4 norm and the TCLP procedure (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*). In a wide pH range, $3 \leq \text{pH}_0 \leq 11$, minimal desorption of Hg(II) from mercury-saturated zeolites was observed, while a more significant one was observed at $\text{pH}_0=2$ and $\text{pH}_0=12$. Since the amount of desorbed Hg(II) according to the TCLP procedure was greater than the prescribed criterion (0.2 mg/L), FeZ can only be applied for *ex situ* remediation. The TCLP procedure was applied to mercury-contaminated soil from the Idrija mine site in Slovenia with and without the addition of FeZ in order to assess the potential toxicity of the soil. The results showed that the soil is extremely polluted and represents hazardous waste. The addition of zeolite significantly reduced the concentration of total eluted Hg. It was found that with a mass of 1.00 g, the concentration of total eluted Hg was reduced below the TCLP criteria (0.2 mg/L).

Keywords: natural zeolite; Fe(III)-modified zeolite, DIN norm, TCLP procedure, mercury-contaminated soil, sorption

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Teški metali	3
1.2. Živa	4
1.3. Nalazišta žive	5
1.4. Uporaba i toksičnost žive	6
1.5. Remedijacija živom onečišćenog tla.....	8
1.5.1. Biološka remedijacija	9
1.5.2. Termička remedijacija	10
1.5.3. Kemijska remedijacija	10
1.5.3.1. Stabilizacija/solidifikacija tla.....	10
1.5.3.2. Ispiranje tla	10
1.5.3.3. Sorpcija/imobilizacija žive na sorbentima.....	11
1.6. Prirodni zeoliti.....	11
1.6.1. Adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva prirodnih zeolita.....	12
1.6.2. Kemijska modifikacija prirodnih zeolita s anorganskim solima	14
1.7. Metode ispiranja.....	14
1.7.1. Testovi ekstrakcije	15
1.7.1.1. Jednokratna ekstrakcija.....	15
1.7.1.2. Paralelna ekstrakcija	16
1.7.1.3. Slijedna ekstrakcija	16
1.7.1.4. „Build up“ ekstrakcija.....	16
1.7.2. Dinamički testovi.....	16
1.7.2.1. „Flow – around“ test	17
1.7.2.2. „Flow – through“ test.....	17
1.7.2.3. „Tank“ test	17
1.7.2.4. „Soxhlet“ test	17
2. EKSPERIMENTALNI DIO	18
2.1. Priprava uzoraka zeolita.....	19
2.1.1. Priprava uzoraka prirodnog zeolita.....	19
2.1.2. Priprava uzoraka Fe(III)-modificiranog zeolita.....	19
2.2. Zasićivanje Fe(III)-modificiranog zeolita	20

2.3.	Eksperimenti ispiranja zasićenih uzoraka Fe(III)-modificiranog zeolita.....	21
2.3.1.	Ispiranje zasićenih uzoraka Fe(III)-modificiranog zeolita prema standardnoj DIN metodi.....	21
2.3.2.	Ispiranje zasićenih uzoraka Fe(III)-modificiranog zeolita prema TCLP proceduri	21
2.4.	Eksperimenti sa živom onečišćenim tlom.....	22
2.4.1.	Priprema uzorka tla	22
2.4.2.	Eksperimenti ispiranja živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri ...	22
2.4.2.1.	Ispiranje živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri uz naknadnu sorpciju na Fe(III)-modificiranom zeolitu	22
2.4.2.2.	Simultano ispiranje živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri uz sorpciju na Fe(III)-modificiranom zeolitu	23
2.5.	Izračun karakterističnih parametara	23
3.	REZULTATI.....	25
4.	RASPRAVA	28
4.1.	Analiza rezultata ispiranja živom zasićenih zeolita prema DIN 38414 S4 normi.....	29
4.2.	Analiza rezultata ispiranja živom zasićenih zeolita prema TCLP proceduri ...	30
4.3.	Ispiranje žive iz živom onečišćenog tla uz naknadnu i simultanu sorpciju na Fe(III)-modificirani zeolit.....	31
5.	ZAKLJUČCI.....	36
6.	POPIS KRATICA I SIMBOLA	38
7.	LITERATURA.....	40

UVOD

Onečišćenje tla, površinskih i podzemnih tokova pitke vode, mora i oceana posljedica su industrijalizacije i rastućeg broja stanovništva čime su goruća pitanja zaštite okoliša i ljudskog zdravlja postala središte pozornosti svjetskih organizacija i vlada. Teški metali u koje se između ostalog ubrajaju Hg, Pb, As, i Cr^{3+} nisu biorazgradljivi i akumuliraju se u ljudskom organizmu uzrokujući brojne bolesti i poremećaje u rastu i razvoju.^{1,2} Njihovo uklanjanje iz okoliša provodi se različitim metodama poput membranske filtracije, reverzne osmoze, kemijskim taloženjem, ionskom izmjenom te adsorpcijom. Navedeni mehanizmi pokazali su se kao jako konkurentni i učinkoviti u uklanjanju teških metala, no visoki operativni troškovi i regeneracija ograničila je njihovu primjenu u industriji. Ekološki prihvatljivi i financijski dostupni materijali poput zeolita tako su postali dobar odabir u uklanjanju teških metala, organskih i radioaktivnih tvari, pročišćavanju otpadnih, površinskih i podzemnih voda, remedijaciji tla, mekšanju vode i dr.³ Primjena zeolita u *in situ* ili *ex situ* remedijaciji žive iz onečišćenog tla metodama stabilizacije ili imobilizacije mogla bi biti obećavajuća pogotovo uz provedbu odgovarajuće kemijske modifikacije zeolita s ciljem povećanja njegovih sorpcijskih svojstava. Poznato je da se zeoliti s vremenom zasite pri čemu gube sorpcijsku efikasnost, stoga je od iznimne važnosti poglavito kod primjene *in situ* remedijacije da je živa stabilizirana u strukturi zeolita. U tu svrhu potrebno je testirati primjenu zeolita metodama ispiranja kako bi se dobio uvid u mogućnost primjene u remedijacijske svrhe. Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost primjene Fe(III)-modificiranog zeolita za sanaciju živom onečišćenog tla. Provedeno je zasićivanje Fe(III)-modificiranog zeolita živom te ispiranje živom zasićenog Fe(III)-modificiranog zeolita prema DIN normi (standardni njemački test ispiranja) i TCLP (engl. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) proceduri. U konačnici je provedeno ispiranje živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri uz simultanu i naknadnu sorpciju na Fe(III)-modificiranog zeolitu što simulira *in situ* i *ex situ* remedijaciju.

1. OPĆI DIO

1.1. Teški metali

Zemljina kora prirodno je izvoriste teških metala čiju je primjenu čovječanstvo iskoristilo u gotovo svim domenama života. Porastom broja stanovništva, onečišćenje teškim metalima je izazvalo eksponencijalni rast bolesti i sindroma usko povezanih izloženošću teškim metalima čak i u vrlo malim koncentracijama. Teški metali u ekosustav dopijevaju putem prirodnih, ali i antropogenih aktivnosti. Najveći izvor onečišćenja teškim metalima su antropogene aktivnosti poput rudarstva, industrijske proizvodnje (tekstil, plastika, postrojenja za zaštitu drva i preradu papira), sagorijevanje fosilnih goriva te uporaba metala i spojeva koji sadrže metale u poljoprivredi i domaćinstvu. Prirodni izvori onečišćenja rezultat su erozije tla metalnim ionima, korozije metala, re-suspenzije sedimenta, vulkanskih erupcija te isparavanja metala iz vodnih izvora u tlo i podzemne vode.⁴⁻⁶

Teški metali također su poznati i kao elementi u tragovima budući da njihova koncentracija doseže vrijednost u rasponu od ppb do <10 ppm.⁴ Od poznatih 35 metala, njih 23 pripada skupini teških metala, a karakterizira ih visoka specifična težina, iznad 5 g/cm³ i atomska težina veća od 40,04 g/mol.^{5,6}

Teški metali poput kobalta (Co), bakra (Cu), željeza (Fe), mangana (Mn), molibdena (Mo), nikla (Ni), selena (Se) te cinka (Zn) imaju brojne važne fizikalne i biokemijske funkcije u živim organizmima te se nazivaju i esencijalnim metalima. Navedene metale tj. mikro nutrijente potrebno je hranom unositi u organizam u relativno malim količinama za normalnu funkciju tijela jer njihova povećana koncentracija može izazvati različite bolesti i/ili sindrome. Neesencijalni metali nemaju biološke funkcije u organizmima, a u ovu skupinu pripadaju antimon (Sb), barij (Ba), platina (Pt), srebro (Ag), kadmij (Cd), bizmut (Bi), uran (U), vanadij (V), olovo (Pb), krom (Cr), arsen (As) te živa (Hg).⁴⁻⁶

Znanstvenim istraživanjima utvrđen je utjecaj teških metala na stanične organele i dijelove stanica (stanična membrana, mitohondriji, lizosomi itd.). Njihova toksičnost može imati različite akutne i kronične učinke na ljudsko zdravlje poput teških oštećenja mozga, bubrega i pluća. Dugo izlaganje teškim metalima postupno dovodi do mišićnog, fizikalnog ili degenerativnog procesa slično bolestima poput Parkinsonove bolesti, multiple skleroze, Alzheimerove bolesti te različitih vrsta tumora.⁵

Nadalje, ioni teških metala reagiraju sa staničnim komponentama poput DNA i proteina uzrokujući oštećenja dijelova DNA i proteina što može uzrokovati karcinogenezu ili apoptozu. Neki od teških metala stvaraju slobodne radikale koji uzrokuju oksidativni stres i druga stanična oštećenja. Mehanizam stvaranja slobodnih radikala svojstven je za svaki teški metal.^{4,5}

Među teškim metalima, živa pripada skupini sistemskih toksikanata izazivajući oštećenja organa, čak i pri vrlo malim koncentracijama izloženosti te posljedično tome zauzima posebnu pozornost u javnom zdravstvu.⁴

1.2. Živa

Živa (lat. *Hydrargyrum*, Hg) trivijalnog naziva tekuće srebro (slika 1.1.) postojani je teški metal jedinstvenih fizikalno-kemijskih svojstava čija je uporaba poznata još od davnina (~ 1500 godina pr. Krista). Elementarna živa, pri sobnoj temperaturi tekućeg je stanja, velike površinske napetosti, stabilna na zraku, a otapa se samo u oksidirajućim kiselinama (dušična i sumporna). Tekuća živa otapa metale tvoreći legure-amalgame koji mogu biti čvrstog ili tekućeg stanja. Živa tvori dva niza spojeva, one s oksidacijskim brojem +I i +II. U prirodi se pojavljuje u elementarnom, anorganskom i organskom obliku. Najčešće anorganske soli žive su živin(II) sulfid (HgS), živin(II) oksid (HgO) i živin(II) klorid (HgCl₂), dok su organski spojevi žive: metil živa, dimetil živa, fenil živa, etil živa, itd.⁷⁻⁹



Slika 1.1. Elementarna živa.¹⁰

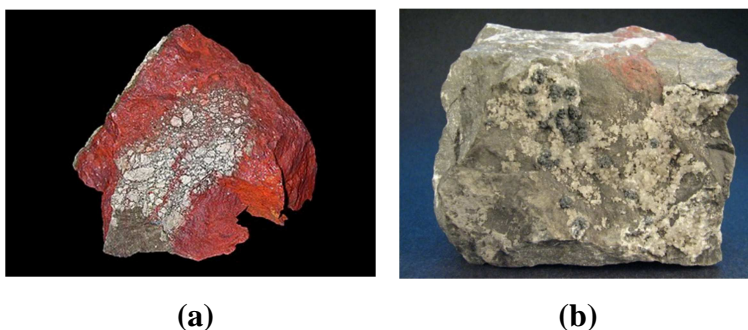
1.3. Nalazišta žive

Živa se s prosječnim udjelom od 0,083 ppm u Zemljinoj kori nalazi na 65. mjestu po zastupljenosti kemijskih elemenata.¹¹

Tektonski poremećaji uzrokovali su prodiranje žive u gornje slojeve Zemljine kore gdje se koncentrirala u malom broju ležišta u razmjernim koncentracijama.¹¹

Cinabarit ili rumenica, živin (II) sulfid (HgS), glavni je mineral žive kojeg je čovjek od davnina poznao, no nije ga znao koristiti. Ipak, Feničani su još u pretpovijesno doba iskorištavali cinabarit kao pigment otkrivši poznati rudnik cinabarita, Almadèn (arap. *Al-madin*, rudnik) u južnoj Španjolskoj.¹¹

Navedeni mineral prisutan je u prirodi u obje svoje modifikacije, u heksagonskoj crvene boje kao cinabarit (slika 1.2.a) i u kubičnoj modifikaciji (manje stabilna), crne boje kao metacinabarit (slika 1.2.b).¹¹



Slika 1.2. a) Mineral cinabarit¹², b) mineral metacinabarit.¹³

Ležišta metacinabarita zabilježena su na području SAD-a i bivšeg SSSR-a te se kao pratilac cinabarita pojavljuje u malim količinama u obliku praha ili prevlake crne boje.¹¹

Danas su poznata tri ležišta u Europi koja su davala više od 1000 t žive godišnje, a to su Almadèn u Španjolskoj, Idrija u Sloveniji te Monte Amiata u Italiji. S vremenom sva nalazišta karakterizira osiromašenje rude, primjerice u Almadènu se 1913. godine koristila ruda s 8,2 %, a 1968. godine sa samo 1,2 % žive.¹¹

Rudnik žive u Idriji (Slovenija) udaljen je oko 40 km zapadno od Ljubljane na jugoistočnim obroncima Julijskih Alpa (slika 1.3.). Riječ je o području složene tektonike s različitim stijenama (vapnenački-dolomiti, pješčenjaci, bituminozni škriljavci) prožetih cinabaritom i samorodnom živom. Potražnja rude 60-tih godina 20.

st. uzrokovala je povećanu proizvodnju, no s opadanjem potražnje rudnik se zatvorio zbog zaštite okoliša kao i manjeg udjela žive u rudi cinabarit (0,45% žive). Na slici 1.3. prikazan je rovokop u rudniku Idrija.¹¹



Slika 1.3. Rovokop u rudniku Idrija, Slovenija.¹⁴

1.4. Uporaba i toksičnost žive

Ljekovito i toksično djelovanje žive čovjeku je poznato još od davnina. Dok se u drevnoj Indiji i Kini navedena supstanca koristila kao lijek za brojne bolesti, s druge strane antički liječnici zazirali su od primjene žive i spojeva žive imajući u vidu njihovu kobnu djelotvornost. Primjerice, živin(II) oksid (HgO), koristio se u medicini kao lijek protiv sifilisa, živin(II) klorid (HgCl_2) kao sredstvo protiv začeca i dezinfekciju, a kalomel (Hg_2Cl_2) kao purgativ. Suvremena znanja i otkrića učvrstila su teorije o živinom toksičnom djelovanju pa se uporaba ovog teškog metala sve više napušta u Europi i ostatku svijeta. Shodno tomu, u stomatologiji se umjesto živinog amalgama koriste polimerni materijali kao ispune, izbjegava se sagorijevanje krutih goriva (ugljen, lignit, treset, drvo) koji ujedno predstavljaju i najveći izvor onečišćenja živom u Europi.⁸

Nažalost, posljednjih 500 godina uporaba žive i njezinih spojeva značajno se povećala te predstavlja dugotrajnu opasnost za globalno okruženje i ljudsko zdravlje. Smanjenje emisije žive u okolišu mogla bi potrajati godinama ili desetljećima. Premda je Europa uvelike postrožila proizvodnju i primjenu žive, njezina je prisutnost neizbježna u tlu, zraku i vodi. Toksičan učinak očituje se u spojevima žive(II) koji su otrovniji od spojeva žive(I) budući da su bolje topljivi u vodi i brže se apsorbiraju kroz

probavni trakt te su skloniji kompleksiranju. Prisutnost žive u vodi i sedimentu zabrinjava jer se ona lako unosi u organizme životinja koji predstavljaju inicijator akumulacije žive u ljudski organizam. Živa je element koji ima isključivo negativan biološki učinak na ljudsko zdravlje (pluća, bubrezi, središnji živčani sustav) izazivajući različite bolesti.^{7,8,11}

Merkurijalizam je kronična bolest, posljedica trajne izloženosti živinim parama ili živinim spojevima u laboratoriju ili tehnološkom pogonu gdje se primjenjuje. Metilživa (slika 1.4.a) snažan je neurotoksin na kojeg treba obratiti posebnu pažnju pri konzumaciji morskih sisavaca i riba koji predstavljaju jedini izvor metilžive u ljudskom organizmu. Važnost razreda u prehrambenom lancu ukazuje činjenica da veća riba grabežljivica sadrži više neurotoksina zbog svojstva bioakumulacije (sabljarka je npr. toksičnija od srdele). Organski spoj žive, dimetilživa (slika 1.4.b) drugi je primjer toksičnog spoja žive. Ima linearnu strukturu, vrlo brzo prolazi kroz moždane barijere. Izlaganje udisanjem, gutanjem ili apsorpcijom kroz kožu rezultira trovanjem. Također, različiti spojevi žive prodiru kroz placentu pa je za trudnice važno izbjegavati bilo kakvu izloženost i mogućnost teratogenih i reproduktivnih učinaka na fetus. Simptomi koji prethode kobnom trovanju su: suhoća usta i grla, tegobe pri disanju, bol u prsima, drhtavica, upala desni pa sve do gubitka pamćenja, oduzetosti i smrti. Nažalost, simptomi se prekasno pojavljuju, stoga adekvatno liječenje nije provedivo.^{7,15}



Slika 1.4. 3D model i strukturna formula; a) metilživinog kationa i b) dimetilžive.⁷

U zaljevu Minamata u Japanu, 1953. godine zabilježeno je tragično trovanje živom gdje se velik broj ljudi otrovao konzumacijom školjki i riba iz živom onečišćenog mora. Tvornica je u blizini Minamatskog zaljeva proizvodila acetaldehid gdje se kao katalizator koristio živin(II) sulfat, a otpadne vode su se direktno ispuštale u prirodni recipijent. Stanovništvo Minamate ne samo da je trovalo vlastiti organizam već su i fetusi postali dionici trovanja s različitim posljedicama degeneracije od rođenja.⁷ Na slici 1.5. prikazan je primjer Minamata oboljenja.



Slika 1.5. Posljedice Minamata bolesti.¹⁶

Sličan primjer trovanja živom dogodio se u Velikoj Britaniji u 20. st. poznat kao bolest akrodinija (tzv. ružičasta bolest). Kod djece bi uzrokovala promjenu boje na dlanovima i stopalima u ružičastu i/ili plavu boju. Popratni simptomi poput svrbeža i boli uzrokovali su jako znojenje i ljuštenje kože uz gubitak tjelesne težine, bronhitisa itd.⁷

U slučaju trovanja organizma teškim metalima, organizam se podvrgava kelatacijskoj terapiji. Ovom terapijom, Hg^{2+} ioni kao i alkilživini te arilživini kationi stvaraju kompleksne spojeve. U tijelo se unosi tvar koja će vezati Hg^{2+} ione odnosno ima svojstvo tiofilnosti. Kao protuotrov služe ligandi, spojevi koji vezujući katione metala stvaraju stabilne spojeve ili komplekse. Ligandi koji lako kelatiraju živu, ponajčešće sadrže tiolnu skupinu s kojima živa stvara jaku kovalentnu vezu formirajući kompleks koji se zatim urinom izlučuje iz organizma. Najpoznatiji primjer takvih liganada su d-penicilamin (metalkaptaza), dimerkaprol, dimerkaptopropan sulfonat i dimerkaptosukcinska kiselina.⁷

Živa ispuštena u ekosustav može se zadržati u atmosferi između 6 i 24 mjeseca te prijeći desetke tisuća kilometara prije ponovnog taloženja na zemljinoj kori. U takvom stanju predstavlja potencijalnu opasnost za zdravlje ljudi i potrebno ju je prevesti u manje toksičan oblik, a onečišćena područja na odgovarajući način sanirati.¹⁷

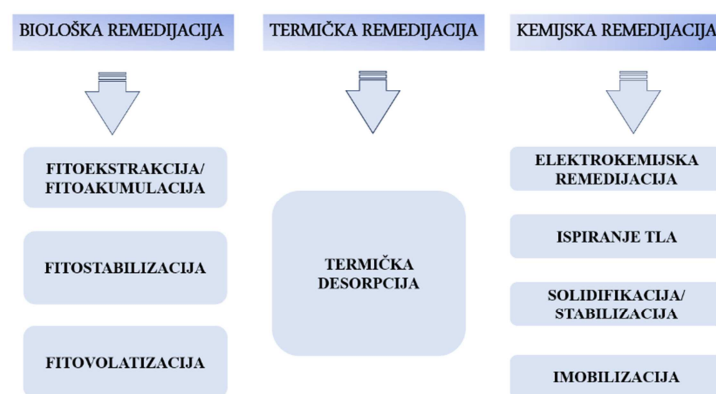
1.5. Remedijacija živom onečišćenog tla

Teške metale, između ostalog i živu, jednom kad dospiju u različite sfere ekosustava vrlo ih je teško u potpunosti ukloniti. Živa zauzima posebno mjesto zahvaljujući specifičnim fizikalnim i kemijskim svojstvima zbog kojih je postojana i nestabilna. Posljednjih godina veliki su naponi usmjereni na otkrivanje materijala i

metoda za učinkovitu remedijaciju tla onečišćenog živom. Dakle, ovisno o svojstvima tla i morfološkim karakteristikama žive u tlu, primijeniti će se odgovarajuća metoda remedijacije.¹⁸

Metode remedijacije ovisno o količini i vrsti onečišćenja dijele se na *in situ* koje se provode na mjestu onečišćenja i *ex situ* koje se provode premještanjem onečišćenog medija na mjesto predviđeno za remedijaciju. *In situ* metode imaju prednost pred *ex situ* budući da su češće jednostavnije u izvedbi i ekonomski isplativije.¹⁹

Remedijacija tla se može provesti biološkim, termičkim i kemijskim metodama kao što je prikazano na slici 1.6.



Slika 1.6. Metode remedijacije živom onečišćenog tla.²⁰

1.5.1. Biološka remedijacija

Biološka remedijacija podrazumijeva fitoekstrakciju/fitoakumulaciju, fitostabilizaciju i fitovolatilizaciju.

Fitoekstrakcija je proces apsorpcije žive i njene translokacije iz tla u nadzemne dijelove biljke preko korijena, nakon čega se ubiru i spaljuju.²¹ Može biti prirodna ili kemijski potpomognuta primjenom kemikalija za bolju topljivost žive.¹⁷

Fitostabilizacija je apsorpcija i imobilizacija žive iz tla u korijen biljke. Ovom metodom se sprječava migracija žive erozijom tla te ne postoji ponovna opasnost od oslobađanja žive i ostalih teških metala u atmosferu. Premda je ekonomski isplativa i ekološki prihvatljiva, njena primjena je ograničena dubinom zone korijena biljke.¹⁷

Fitovolatilizacija je metoda sanacije teških metala, posebno dizajnirana za živu zbog njene visoke hlapljivosti. Biljka korijenom prihvaća živu, transportira je kroz ksilem, potom transformirajući je u hlapljivi oblik otpušta u atmosferu. Zbog

neriješenog pitanja potencijalnog onečišćenja žive u atmosferi, primjena ove metode je ograničena.¹⁷

1.5.2. Termička remedijacija

Termičkom remedijacijom, onečišćeno tlo se sanira izravnim ili neizravnim zagrijavanjem, nakon čega se izdvaja živa zbog visokog stupnja isparljivosti. Provođi se pri povišenoj temperaturi i sniženom tlaku prilikom čega isparava elementarna živa i kondenzira u tekuću. Termička desorpcija odvija se u dva stupnja: zagrijavanje onečišćenog tla te obrada otpadnih plinova. Može se provoditi *in situ* i *ex situ*.¹⁸

1.5.3. Kemijska remedijacija

Najčešće primjenjivane metode kemijske remedijacije živom onečišćenog tla su stabilizacija/solidifikacija, ispiranje tla te sorpcija/imobilizacija na sorbentima.

1.5.3.1. Stabilizacija/solidifikacija tla

Solidifikacija predstavlja fizičko vezivanje ili stvaranje stabiliziranih masa te izazivanje kemijske reakcije (stabilizacija) dodavanjem kemijskih reagensa s ciljem smanjenja mobilnosti i bioraspoloživosti žive iz tla putem reakcija kompleksiranja, taloženja i adsorpcije.¹⁸ Ovom metodom nije moguće ukloniti živu u potpunosti iz tla već se smanjuje njena mobilnost/topljivost te koncentracija u tlu, odnosno smanjuje se brzina prijenosa žive u biljke, mikroorganizme i vodu.^{18,22}

Glavna primjenjiva stabilizirajuća sredstva su mineralni spojevi poput fosfata, pepela, vapna i alumosilikatnih minerala (cement, zeoliti, gline). Provedena istraživanja pokazala su da mješavina bentonita i diamonijevog hidrogenfosfata, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ mogu značajno smanjiti količinu žive u tlu.¹⁸

1.5.3.2. Ispiranje tla

Ispiranje tla je metoda fizičke separacije u kojem se voda i kemikalije koriste za smanjenje koncentracije žive u tlu. Metoda se temelji na vezanju živinih nečistoća na

fine čestice tla (glina i mulj) dok krupno zrnata zemlja ostaje relativno čista i ne zahtijeva daljnju obradu. Za ispiranje tla koriste se procesi poput hidroklasifikacije, atricijsko ispiranje te pjenasta flotacija. Ukoliko se za ispiranje tla koriste kemikalije riječ je o kemijskoj ekstrakciji. Primjena kiselina i lužina zasniva se na otapanju spojeva žive i/ili komponenata tla koje adsorbiraju živu, dok kelatni agensi mobiliziraju živu stvaranjem topljivih živinih kompleksa.²¹

1.5.3.3. Sorpcija/imobilizacija žive na sorbentima

Sorpcija/imobilizacija je najčešća *in situ* metoda koja smanjuje potencijal toksičnosti, mobilnosti i topljivost žive dodavanjem sredstva za stabilizaciju/imobilizaciju u onečišćenu vodu ili tlo.¹⁷

Sredstva koja se koriste za sorpciju/imobilizaciju dijele se na:¹⁷

1. Ligande koji sadrže sumpor
2. Reducirajuće agense
3. Sorbirajuće agense

Živa(II) je slaba kiselina i reagira sa slabim bazama poput reduciranih sumporovih liganada. Dodavanjem reduciranog sumpora u tlo onečišćeno živom, taloži se $HgS_{(s)}$ što predstavlja primjer metode stabilizacije tla i materijala onečišćenog živom. HgS je relativno netopljiv i manje isparljiva forma žive, pa je tako i potencijalna toksičnost žive manja.¹⁷

Aktivni ugljen jedan je od učinkovitijih sorbensa za uklanjanje žive, vezujući živu na svoju aktivnu površinu i onemogućujući joj daljnju desorpciju. Za razliku od aktivnog ugljena, niska tržišna vrijednost, velika rasprostranjenost te relativno velika sorpcijska sposobnost čine zeolite danas najtraženijim sorbensima u različitim primjenama sanacije tla i vode.²²

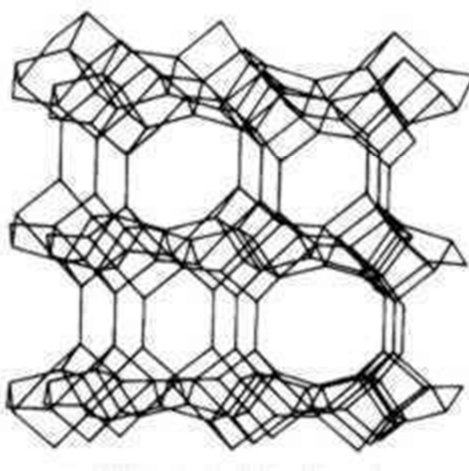
1.6. Prirodni zeoliti

Prirodni zeoliti su ekološki i ekonomski prihvatljivi hidratizirani alumosilikatni materijali s iznimnim sorpcijskim svojstvima.¹⁶ Većina prirodnih zeolita nastaje

alteracijom staklom bogate vulkanske stijene (sedra) sa slatkom vodom u jezerima ili morskom vodom.²

Prirodne zeolite karakterizira specifična umrežena struktura sa šupljinama koje su međusobno povezane kanalima različitog oblika i veličine.²² Primarne strukturne jedinice, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedri međusobno se povezuju preko zajedničkog atoma kisika i stvaraju sekundarne te tercijarne strukturne jedinice čijom kombinacijom nastaju prostorno-umrežene strukture zeolita. Izomorfnom zamjenom atoma Si^{4+} s atomom Al^{3+} u kristalnoj strukturi formira se negativan naboj na svakom atomu aluminijskog oksida koji se kompenzira hidratiziranim alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) koji se smještaju u šupljine i kanale strukture zeolita.^{1,23}

Do danas je poznato 40 vrsta prirodnih te preko 100 vrsta sintetičkih i modificiranih zeolita, a najrasprostranjeniji prirodni zeolit je klinoptilolit.²³ Na slici 1.7. je prikazana struktura prirodnog zeolita klinoptilolita.

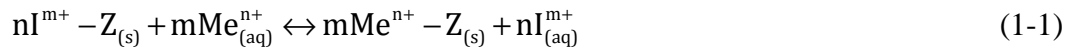


Slika 1.7. Struktura prirodnog zeolita klinoptilolita.²⁴

1.6.1. Adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva prirodnih zeolita

Zeoliti ekološki prihvatljivi i široko dostupni sorbenti, najvažniji su anorganski kationski izmjenjivači i adsorpcijski materijali. Upravo zbog svoje kristalne strukture pokazuju jedinstvena adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva. Brønsted-Lewisova teorija, na kojoj se zasnivaju adsorpcijska svojstva zeolita, objašnjava postojanje kiselih i bazičnih mjesta u zeolitnoj strukturi. Dakle, kisikov atom koji spaja Si i Al ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$) je proton akceptor posjedujući tako negativan naboj te potencijalno adsorpcijsko mjesto za pozitivne ione ili polarne organske molekule.²⁵

Ionska izmjena na zeolitu podrazumijeva reverzibilnu izmjenu zeolitnih izmjenjivih kationa s kationima iz okolnog medija u stehiometrijskom odnosu. Na alumosilikatnoj strukturi zeolita vezani su izmjenjivi kationi slabim elektrostatskim silama zbog čega su lako pokretljivi unutar i izvan zeolitne strukture što omogućava izmjenu s kationima iz otopine. Reakcija ionske izmjene na zeolitu može se prikazati jednadžbom (1-1).²⁵



gdje je:

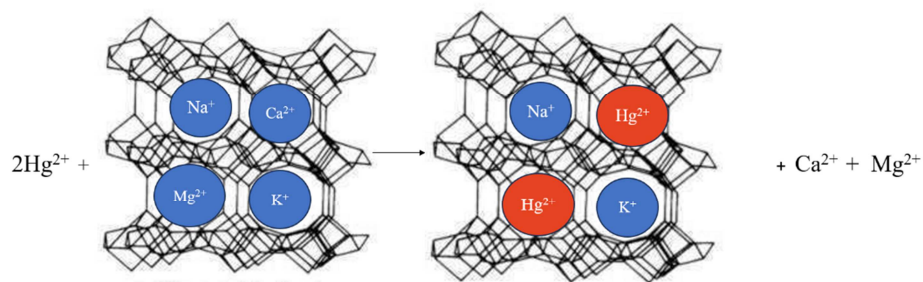
Z – matrica zeolita

I^{m+} - izmjenjivi kationi iz zeolitne strukture (Na, K, Ca, Mg) naboja m

Me^{n+} - metalni kation u vodenoj otopini naboja n

Proces ionske izmjene karakteriziraju kapacitet, selektivnost i brzina izmjene. Količina izmijenjenih iona ovisi o strukturnim značajkama i naziva se kapacitet ionske izmjene, a najčešće se izražava u mg/g ili mmol/g.³

Na slici 1.8. shematski je prikazana ionska izmjena iona Hg^{2+} s izmjenjivim ionima kationima iz zeolitne strukture (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}).



Slika 1.8. Ionska izmjena izmjenjivih zeolitnih kationa s Hg^{2+} ionima iz otopine.²⁴

Primjena prirodnih zeolita datira još od 19. stoljeća. Zahvaljujući njihovoj financijskoj isplativosti i dobroj selektivnosti njihova prvotna namjena bila je u postupcima pročišćavanja otpadnih voda onečišćenih/obogaćenih amonijakom i ionima teških metala (arsen, olovo, srebro). Međutim, otpadne vode također sadrže anione i organske tvari čije efikasno uklanjanje nije moguće putem prirodnih zeolita, stoga se

provode njihove kemijske modifikacije. Modifikacija prirodnih zeolita može se postići pojedinačnim ili kombiniranim postupkom poput zagrijavanja ili kemijskom modifikacijom (kislina, lužine, anorganske soli). Kemijska modifikacija provodi se s anorganskim solima ili organskim površinskim aktivnim tvarima koje se vežu na površinu čime se najčešće mijenja naboj površine zeolita.³

1.6.2. Kemijska modifikacija prirodnih zeolita s anorganskim solima

Prirodni zeoliti podvrgavaju se kemijskoj modifikaciji kako bi se poboljšala njihova sorpcijska učinkovitost, odnosno njihova adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva. Modifikacija se provodi nanošenjem sloja oksida na površinu zeolita, a najčešći primjeri anorganskih soli su $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, MnCl_2 te FeCl_3 . Željezove(III) soli pokazale su se iznimno učinkovitim u uklanjanju teških metala iz otpadnih voda. Ovisno o metodi modifikacije svaka od Fe-specija posjeduje različiti kemijski sastav zbog čega je njihova struktura varijabilna te nije jednoznačno određena. U modificiranoj zeolitnoj strukturi tako se mogu pronaći različito valentni željezovi ioni, oksidni i hidroksi kompleksi, polimerne oksidne specije te amorfni željezovi oksidni kompleksi (FeO_x). Važno je nadodati kako je pH kontrolirajući čimbenik o kojem ovisi vrsta metalnih specija i stupanj ionizacije aktivne grupe na površini. Na ovaj način modificirani zeoliti pokazuju značajan afinitet prema kationima.^{3,25}

1.7. Metode ispiranja

Posljednja tri desetljeća postupak stabilizacije/solidifikacije široko je rasprostranjena metoda koja se primjenjuje za zbrinjavanje opasnog otpada i remedijaciju kontaminiranog tla. Riječ je o postupku u kojem se anorganska veziva (vapno, cement) te prirodne bentonitne gline i zeoliti miješaju u otpad ili tlo transformirajući ga u novi, stabilni materijal. Za određivanje koncentracije i mobilnosti štetnih elemenata iz stabiliziranih materijala ili tla koriste se testovi ispiranja. Testovi se prilagođavaju realnim uvjetima s mogućnošću mijenjanja, premda laboratorijski uvjeti ne mogu nikada u potpunosti zamijeniti one stvarne.²⁶

Testovi ispiranja klasificiraju se na ekstrakcijske i dinamičke testove, a uzimaju u obzir vrstu uzorka, vrstu otopine za ispiranje, vrijeme kontakta i omjer kruto/tekuće.²⁶

1.7.1. Testovi ekstrakcije

Ekstrakcijski testovi najčešće koriste usitnjene uzorke zbog bržeg postizanja stanja ravnoteže te uz miješanje kako bi se ostvario što bolji kontakt između tekuće i čvrste faze. Testovi se provode kao jednokratna, slijedna, paralelna i „build up“ ekstrakcija.²⁶

1.7.1.1. Jednokratna ekstrakcija

Riječ je o kratkotrajnom testu (nekoliko sati ili dana) kojim se želi utvrditi topljivost i oslobađanje štetnih elemenata u definiranim uvjetima. Točno određena masa uzorka miješa se s određenim volumenom otopine za ispiranje u definiranom vremenskom periodu. Po završetku miješanja, čvrsta faza se odvaja dekantiranjem ili filtracijom od tekuće faze i potom se pristupa analizi fizikalnih i kemijskih svojstava tekuće faze.^{26,27}

TCLP procedura (engl. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*), najčešće je korišteni test jednokratne ekstrakcije.²⁵ Riječ je o brzom testu klasifikacije otpadnog materijala kao opasnog ili neopasnog, odnosno prikladnosti njegovog odlaganja na odlagalište komunalnog otpada. Usitnjeni uzorak se ekstrahira otopinom za ispiranje (octena kiselina, pH $2,88 \pm 0,05$ za vrlo alkalne uzorke te otopina octene kiseline i NaOH, pH $4,93 \pm 0,05$ za ostale otpadne materijale), u trajanju od $18 \text{ h} \pm 2 \text{ h}$ i omjer tekuće/kruto 20:1 uz mućkanje pri 30 o/min. Po završetku procesa, filtrirani uzorak analizira se odgovarajućom analitičkom metodom i usporedbom s maksimalno dopuštenim vrijednostima, klasificira kao opasan ili neopasan. Prema TCLP proceduri, otpadni materijal se razvrstava kao opasan ako koncentracija isprane Hg prelazi propisanu graničnu vrijednost od 0,2 mg/L.^{26,27}

DIN 38414 S4 (EN 12457-4), standardni je njemački test ispiranja. Ekstrakcija usitnjenog uzorka veličine do 10 mm provodi se u deioniziranoj vodi, 24 sata uz omjer tekuće/kruto 10:1. Završetkom procesa, odvaja se tekuća od krute faze i analizira koncentracija štetnih tvari odabranom analitičkom metodom.^{26,28}

1.7.1.2. Paralelna ekstrakcija

Kod paralelne ekstrakcije uzorci se podvrgavaju jednokratnoj seriji ekstrakcija kako bi se odredilo ispiranje eksploatiranih materijala uz mijenjanje nekog parametra primjerice vrijeme ili omjer tekuće/kruto.^{26,29}

1.7.1.3. Slijedna ekstrakcija

Usitnjeni uzorak u ovom testu podvrgava se seriji ispiranja uz različite uvjete. Agresivne otopine za ispiranje u slijednoj ekstrakciji koriste se za razumijevanje mehanizma vezanja onečišćenja na materijale za solidifikacij/stabilizaciju. Kruta faza odvaja se od tekuće i vraća ponovno u postupak. Ovaj test prethodno se koristio za ispitivanje respecijacije onečišćenja uslijed testa, no danas je isključivo istraživački alat zbog problema ponovljivosti.²⁶

1.7.1.4. „Build up“ ekstrakcija

U ovom testu više komadića usitnjenog uzorka (veća specifična površina) miješa se u istoj otopini za ispiranje čime se simuliraju uvjeti otopine zasićene koncentracijom prisutnih elemenata.

1.7.2. Dinamički testovi

Ne tako često primijenjeni poput ekstrakcijskih, dinamički testovi su skupi testovi koji daju informacije o kinetičkoj pokretljivosti štetnih elemenata. Postupak se sastoji od miješanja točno izvaganog uzorka u svježoj otopini za ispiranja koja se povremeno ili kontinuirano mijenja s ciljem postizanja velike koncentracijske razlike. Kada proces završi, sakuplja se korištena otopina za ispiranje i podvrgava analizi kemijskog sastava.^{26,29}

S obzirom na razlike u procesu, dinamički testovi dijele se na:^{26,29}

- „Flow - around“ test
- „Flow – through“ test
- „Tank“ test

- „Soxhlet“ test

1.7.2.1. „Flow – around“ test

U „flow – around“ testu, otopina za ispiranje protječe pokraj ili iznad površine monolitnih ili granuliranih uzoraka te se sakuplja u određenom volumenu. Ovim načinom oponašaju se realni uvjeti, ali zbog analitičkih mogućnosti primjena ovog testa je ograničena.^{26,29}

1.7.2.2. „Flow – through“ test

Riječ je od dvosmjernom testu (uz i niz kolonu) u kojem otopina za ispiranje kontinuirano protječe kroz čvrsti materijal. Kao otopina za ispiranje koristi se demineralizirana voda, a veličina čestica je do 4 mm. Nedostatak „flow – through“ testa su slabo propusni materijali koji mogu uzrokovati začepljenje pora pri prolasku otopine uz stjenku kolone.^{26,29}

1.7.2.3. „Tank“ test

„Tank“ test je primjer poludinamičkog testa koji zahtijeva značajno velike količine otopine za ispiranje u kojima se potapaju monolitni uzorci.^{26,29}

1.7.2.4. „Soxhlet“ test

Čvrsti uzorak u stalnom je kontaktu sa svježom otopinom koja omogućava neprestano ispiranje štetnih elemenata iz čvrstog uzorka.^{26,29}

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprava uzoraka zeolita

2.1.1. Priprava uzoraka prirodnog zeolita

Prirodni zeolit (PZ) klinoptilolit prikupljen je iz ležišta Zlatokop (Vranjska Banja, Srbija). Uzorak je samljeven i prosijan te je izdvojena frakcija veličine čestica od 0,6 do 0,8 mm. Uzorak je zatim ispran u ultračistoj vodi i osušen pri 60°C.

2.1.2. Priprava uzoraka Fe(III)-modificiranog zeolita

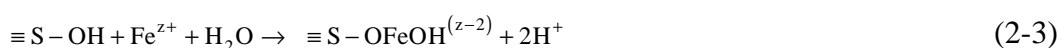
Fe(III)-modificirani zeolit (FeZ) pripremljen je obradom PZ prema prethodno objavljenom postupku.²⁹⁽³⁰⁾ Prvo je 20 g PZ miješano sa 100 mL svježe pripremljene otopine 0,1 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ u acetatnom puferu pri pH=3,6 tijekom 2 sata pri sobnoj temperaturi. Nakon filtriranja, uzorak je miješan jedan sat s 90 mL 1 mol/L otopine NaOH. Potom je filtriranom uzorku dodano 50 mL 4%-tne otopine NaNO_3 te je miješan pri 50°C jedan sat. Zatim je uzorak zeolita ispran u ultračistoj vodi do negativne reakcije na NO_3^- te miješan jedan sat s 50 mL 50%-tne otopine etanola pri 50°C. Nakon filtriranja, uzorak je osušen pri 40°C, a potom pohranjen u eksikator. 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.

Detaljna fizikalno-kemijska karakterizacija oba, PZ i FeZ (kemijski sastav, skenirajuća elektronska mikroskopija s energijsko disperzivnom rendgenskom analizom (SEM/EDS), rendgenska difrakcija (XRD), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), BET (Brunauer, Emmett i Teller), specifična površina, termogravimetrija i diferencijalna termogravimetrija (TG/DTG) provedena je i detaljno objašnjena u prethodno objavljenom radu.³⁰

Svrha procesa modifikacije bila je povećati sorpcijska mjesta zeolita sorpcijom Fe hidroksilnih specija na negativnu površinu zeolita, među kojima $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ dominira pri pH=3,6. Mehanizam vezanja Fe hidroksilnih specija može se opisati na sljedeći način.³¹



gdje je S atom Si ili Al, a Fe^{z+} Fe-hidroksilne specije.

Svrha dodatka NaOH bila je hidroksilirati sorbirane Fe specije budući da u alkalnom mediju dominira $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ specija. Na taj način se formiraju negativni Fe okso- i hidrokso-kompleksi čiji se naboj kompenzira natrijevim ionima. Dakle, osim zeolitnih -SiOH i -AlOH Brønstedovih kiselih mjesta, negativni površinski naboj se povećao zbog prisutnosti dodatnih -FeOH kiselih mjesta.

2.2. Zasićivanje Fe(III)-modificiranog zeolita

Sol, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, p.a. Kemika, korištena je za pripremu sintetskih vodenih otopina Hg(II) otapanjem u ultračistoj vodi. pH otopine podešen je dodavanjem nekoliko kapi 0,1 ili 1 mol/L HNO_3 na vrijednost pH=1,99 da se spriječi taloženje Hg(II) koje se odvija pri pH>2,4. Koncentracija Hg(II) prije i nakon provedenih eksperimenata određena je na plamenom atomskom apsorpcijskom spektrofotometru (PinAAcle 900F), AAS.

Na temelju preliminarnih eksperimenata, utvrđen je optimalni omjer kruto/tekuće = 10 g/L te djelotvorno koncentracijsko područje u rasponu 0,5 - 9,93 mmol/L. Stoga su

odabrane najniža i najviša koncentracija Hg(II), 0,5 mmol/L i 9,93 mmol/L pri čemu će se dobiti minimalno i maksimalno zasićeni uzorci FeZ s ionima Hg(II). Zasićivanje FeZ je provedeno miješanjem 20 g FeZ s 2 L pripremljene vodene otopine Hg(II) tijekom 24 sata, pri 550 o/min i sobnoj temperaturi. Nakon 24 h uzorci su filtrirani, isprani tri puta s ultračistom vodom, osušeni pri 40°C i označeni 0,5-FeZHg i 9,93-FeZHg. Količina sorbirane žive na 0,5-FeZHg iznosila je 0,042 mmol/g, a na 9,93-FeZHg 0,534 mmol/g.

2.3. Eksperimenti ispiranja zasićenih uzoraka Fe(III)-modificiranog zeolita

Sakupljeni zasićeni uzorci, 0,5-FeZHg i 9,93-FeZHg podvrgnuti su ispiranju prema dvjema metodama, standardnoj metodi ispiranja DIN 38414 S4²⁸ te TCLP²⁷ proceduri.

2.3.1. Ispiranje zasićenih uzoraka Fe(III)-modificiranog zeolita prema standardnoj DIN metodi

Ispiranje Hg(II) iz zasićenih uzoraka ispitano je prema standardnoj metodi ispiranja DIN 38414 S4 u ultračistoj vodi u širokom pH rasponu 2,00–12,05. pH vrijednost ultračiste vode namještena je malim dodatkom 0,1 mol/L HNO₃ ili 0,1 mol/L KOH. Masa od 1.000 g 0,5-FeZHg i 9,93-FeZHg miješana je s 10 mL ultračiste vode (S/L=100 g/L) različitih početnim pH vrijednostima tijekom 24 sata pri 25 o/min i 25°C. Nakon 24 sata suspenzije su filtrirane, a u filtratima je na AAS određena koncentracija isprane/eluirane Hg(II) te su izmjerene i konačne pH vrijednosti filtrata.

2.3.2. Ispiranje zasićenih uzoraka Fe(III)-modificiranog zeolita prema TCLP proceduri

Prema TCLP proceduri, masi od 2,5 g živom zasićenih zeolita (0,5-FeZHg i 9,93-FeZHg) dodano je 50 mL ekstrakcijskih otopina pH vrijednosti 2,88 i 4,93 (S/L = 1:20) te je miješano 20 h pri 30 o/min. Nakon vremena ispiranja, tekuća faza je odvojena, a zatim je koncentracija ukupno isprane topljive Hg određena na analizatoru žive (LECO AMA254 Mercury Analyzer).

2.4. Eksperimenti sa živom onečišćenim tlom

2.4.1. Priprema uzorka tla

Uzorak tla uzet je na području rudnika Idrija, na lokaciji Frbejžene trate. Uzorak je sušen pri 35°C do konstantne mase, zatim je usitnjen u keramičkom tarioniku, homogeniziran i prosijan kroz sito veličine pora 2 mm. Nakon toga je uzorak dodatno usitnjen u mlinu do finih zrna (< 0,075 mm) i pohranjen u polietilensku vrećicu. Ukupni sadržaj Hg u homogeniziranom uzorku tla izmjeren je nakon digestije u zlatotopci tijekom 3 sata pri 160°C metodom emisijske spektrometrije induktivno spregnute plazme (ICP-ES).

2.4.2. Eksperimenti ispiranja živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri

Prvo je provedeno ispiranje žive iz živom onečišćenog tla miješanjem 15 g tla s 300 mL ekstrakcijske otopine pH=2,88 i pH=4,93 tijekom 20 sati i pri 30 o/min prema TCLP proceduri. Nakon isteka vremena ispiranja, suspenzije su centrifugirane, tekuća faza je odvojena te je jedan dio uzet za analizu koncentracije ukupno isprane topljive Hg na analizatoru žive (LECO AMA254 Mercury Analyzera), a ostatak je korišten za naknadne eksperimente.

2.4.2.1. Ispiranje živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri uz naknadnu sorpciju na Fe(III)-modificiranom zeolitu

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

2.4.2.2. *Simultano ispiranje živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri uz sorpciju na Fe(III)-modificiranom zeolitu*

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

2.5. Izračun karakterističnih parametara

Količina sorbirane žive na zeolitu u ravnoteži, q_e (mmol/g) izračunata je primjenom jednadžbi (2-4):

$$q_e = (c_o - c_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (2-4)$$

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

Količina desorbirane žive, q_{des} (mmol/g) i postotak desorbirane žive iz živom zasićenog zeolita, α_{des} (%) izračunate su prema jednadžbama (2-5) i (2-6):

$$q_{des} = c_{des} \cdot \frac{V}{m} \quad (2-5)$$

$$\alpha_{des} = \frac{q_{des}}{q_e} \cdot 100 \quad (2-6)$$

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

Postotak eluirane Hg iz tla, $\alpha_{eluirano, tlo}$ (%) u uzorcima tla tretiranog zeolitom izračunata je prema jednadžbi. (2-7):

$$\alpha_{\text{eluirano, tlo}} = \frac{(c_{\text{Hg, tlo}} - c_{\text{Hg, tretirano tlo}})}{c_{\text{Hg, tlo}}} \cdot 100 \quad (2-7)$$

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

3. REZULTATI

Rezultati dobiveni ispiranjem uzoraka 0,5-FeZHg i 9,93-FeZHg prema DIN 38414 S4 normi prikazani su u tablicama 3.1. i 3.2.

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

pH _o	pH _e	c _{des} , mmol/L	q _{des} ×10 ³ , mmol/g	α _{des} , %
2,01	3,44	0,003	0,312	0,74
3,00	4,84	0	0	0
4,01	5,59	0	0	0
5,01	7,63	0	0	0
6,01	7,83	0	0	0
6,98	8,37	0	0	0
8,02	7,84	0	0	0
9,03	8,00	0	0	0
9,99	7,32	0	0	0
10,98	7,96	0	0	0
12,00	9,34	0,0044	0,445	1,05

Tablica 3.2. Rezultati ispiranja uzorka 9,93-FeZHg prema DIN 38414 S4 normi.

pH _o	pH _e	c _{des} , mmol/L	q _{des} ×10 ³ , mmol/g	α _{des} , %
2,00	2,36	0,708	35,396	6,63
3,02	3,43	0,062	3,118	0,58
4,01	4,41	0,055	2,727	0,51
5,03	4,55	0,038	1,918	0,36
6,02	4,78	0,018	0,908	0,17
7,04	4,75	0,008	0,383	0,07
8,09	4,62	0,007	0,358	0,07
9,09	4,68	0,013	0,636	0,12
10,09	4,75	0,023	1,155	0,22
11,08	4,31	0,050	2,444	0,46
12,05	5,81	0,495	24,742	4,63

Rezultati dobiveni ispiranjem uzoraka 0,5-FeZHg i 9,93-FeZHg prema TCLP proceduri prikazani su u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Rezultati ispiranja uzoraka 0,5-FeZHg i 9,93-FeZHg prema TCLP proceduri.

Oznaka uzorka	q_{\max} , mmol/g	$\gamma(\text{Hg})$, mg/L	α_{des} , %	$\gamma(\text{Hg})$, mg/L	α_{des} , %
		pH=2,88		pH=4,93	
FeZ-0,50 mM Hg	0,042	52,05	12,23	12,90	3,03
FeZ-9,93 mM Hg	0,534	2331,00	43,50	494,40	9,23

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

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

Dodatak zeolita, g	$\gamma(\text{Hg})$, mg/L	$\alpha_{\text{eluirano, tlo}}$, %	$\gamma(\text{Hg})$, mg/L	$\alpha_{\text{eluirano, tlo}}$, %
	$\text{pH}_0=2,88$		$\text{pH}_0=4,93$	
0	2,178	-	3,345	-
0,25	0,588	73,01	0,906	72,93
0,50	0,358	83,57	0,746	77,71
0,75	0,258	88,16	0,603	81,98
1,00	0,171	92,15	0,485	85,49

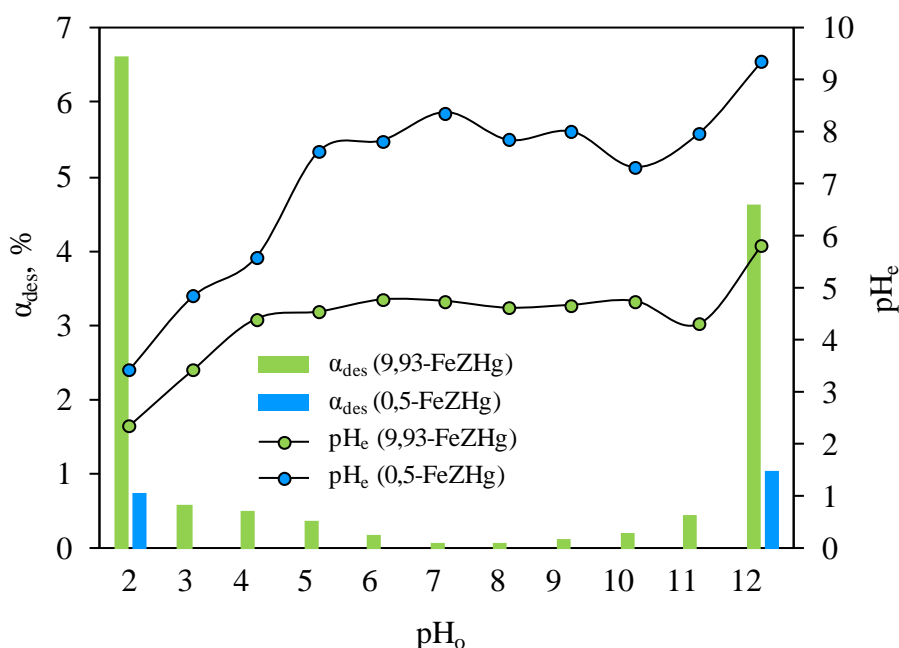
Tablica 3.5. Rezultati ispiranja živom onečišćenog tla prema TCLP proceduri pri $\text{pH}_0=2,88$ i $\text{pH}_0=4,93$ uz simultanu sorpciju na FeZ.

Dodatak zeolita, g	$\gamma(\text{Hg})$, mg/L	$\alpha_{\text{eluirano, tlo}}$, %	$\gamma(\text{Hg})$, mg/L	$\alpha_{\text{eluirano, tlo}}$, %
	$\text{pH}_0=2,88$		$\text{pH}_0=4,93$	
0	2,178	-	3,345	-
0,25	0,548	74,85	0,996	70,24
0,50	0,348	84,03	0,726	78,31
0,75	0,248	88,62	0,543	83,78
1,00	0,191	91,24	0,385	88,48

4. RASPRAVA

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

Ispiranje zasićenih 0,5-FeZHg i 9,93-FeZHg prema standardnoj DIN 38414 S4 normi provedeno je kako bi se utvrdila moguća primjena FeZ za *in situ* remedijaciju živom onečišćenog tla. Rezultati postotka desorbirane Hg(II), α_{des} iz zasićenih zeolita prikazani su na slici 4.1.



Slika 4.1. Postotak desorbirane Hg(II) iz zasićenih 0,5-FeZHg i 9,93-FeZHg te pH_e u ovisnosti o pH₀.

Rezultati prikazani na slici 4.1. pokazuju da u širokom pH rasponu, $3 \leq \text{pH}_0 \leq 11$, nije uočena desorpcija žive za 0,5-FeZHg, dok je za 9,93-FeZHg iznosila samo 0,07–0,58 %. Ovo ukazuje da je živa relativno čvrsto vezana za FeZ. Pri ekstremnim pH uvjetima, pH₀=2 i pH₀=12, iz oba zasićena FeZ dolazi do desorpcije žive i to 0,74 % i 1,05 % za 0,5-FeZHg, te 6,63 % i 4,63 % za 9,93-FeZHg. Općenito, teški metali se lakše desorbiraju u kiselim pH vrijednostima, dok pri alkalnim pH vrijednostima stvaraju netopljive hidrokside. U našem slučaju pri pH₀=2 dolazi do ispiranja zbog velike količine vodikovih iona koji istiskuju živu iz strukture zeolita. Razlog desorpcije žive pri ekstremno visokom pH₀=12 je cijepanje Si-O veza (desilikacija) i degradacije strukture zeolita što olakšava desorpciju žive.

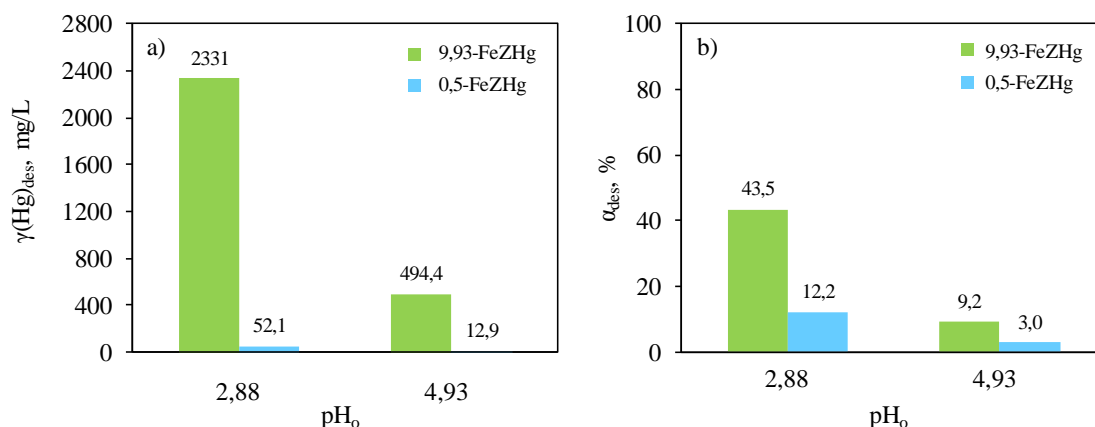
Porast i pad pH u sustavima 0,5-FeZHg i 9,93-FeZHg u ultračistoj vodi različitih pH vrijednosti posljedica je desorpcije Hg kao i puferskog djelovanja zeolita. Naime za 0,5-FeZHg uočen je porast pH_e u rasponu $2 \leq pH_o \leq 7$ te pad pH_e u rasponu $8 \leq pH_o \leq 12$ u odnosu na pH_o pri čemu u širem pH području pH_e teži vrijednosti 8. Za uzorak 9,93-FeZHg uočen je blagi porast pH_e u rasponu $2 \leq pH_o \leq 4$ te blagi pad pH_e u rasponu $5 \leq pH_o \leq 12$ u odnosu na pH_o pri čemu u širem pH području pH_e teži vrijednosti 5. Izraženije promjene pH_e za 0,5-FeZHg posljedica su protoniranja i deprotoniranja zeolitne strukture budući da zeolit nije maksimalno zasićen ionima žive, dok se za 9,93-FeZHg koji je potpuno zasićen promjena pH_e može se prvenstveno pripisati hidroksilaciji desorbiranih živinih specija, a potom i protoniranju i deprotoniranju zeolitne strukture.

Uspoređujući postotak desorbirane žive pri svim promatranim pH_o vrijednostima, uočava se da je veći za 9,93-FeZHg u odnosu na 0,5-FeZHg što je posljedica gotovo 13 puta veće količine vezane Hg(II) za 9,93-FeZHg nego za 0,5-FeZHg. Nadalje, količina desorbirane žive (tablica 3.1. i 3.2.) u odnosu na količinu vezane žive nije značajna pri $3 \leq pH_o \leq 11$ što sugerira da FeZ imaju sposobnost vezanja i zadržavanja žive u svojoj strukturi u širokom pH području. To ukazuje da bi se FeZ sukladno provedenom eksperimentu prema standardnoj DIN 38414 S4 normi mogao primijeniti za *in situ* remedijaciju živom onečišćenog tla.

4.2. Analiza rezultata ispiranja živom zasićenih zeolita prema TCLP proceduri

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

Rezultati koncentracija desorbirane Hg(II), $\gamma(Hg)_{des}$ i postotka desorbirane Hg(II) iz zasićenih 0,5-FeZHg i 9,93-FeZHg pri $pH_o=2,88$ i $pH_o=4,93$ prikazani su na slici 4.2.



Slika 4.2. a) Koncentracije desorbirane Hg(II), $\gamma(\text{Hg})_{\text{des}}$ i b) postotci desorbirane Hg(II) iz zasićenih 0,5-FeZHg i 9,93-FeZHg pri pH₀=2,88 i pH₀=4,93.

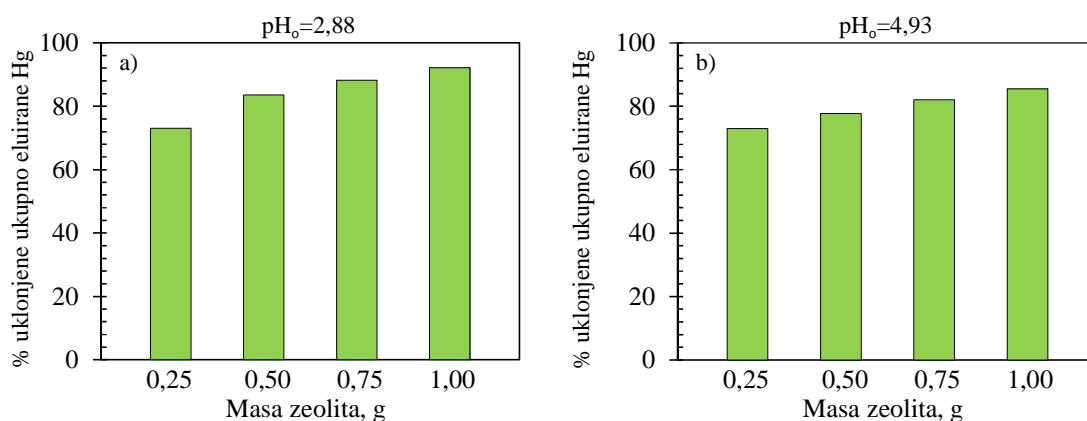
Rezultati ukazuju da je desorpcija izraženija pri pH₀=2,88 za oba 0,5-FeZHg i 9,93-FeZHg. Iz potpuno zasićenog uzorka, 9,93-FeZHg 43,5% vezane Hg(II) je desorbirano pri pH₀=2,88 dok je pri pH₀=4,93 ta vrijednost 9,2%. Iz minimalno zasićenog uzorka, 0,5-FeZHg desorbirano je 12,2% vezane Hg(II) pri pH₀=2,88, odnosno 3% pri pH₀=4,93. Postotak desorbirane Hg(II) iz 9,93-FeZHg pri pH₀=2,88 je 4,7 puta veći nego pri pH₀=4,93, dok je za 0,5-FeZHg taj odnos 4.

Sagledavajući vrijednosti koncentracija desorbirane Hg(II), uočava se da su za oba uzorka zeolita i pri obje analizirane pH vrijednosti koncentracije iznad kriterija propisanih TCLP procedurom. Rezultati jasno ukazuju da FeZ nije primjenjiv za *in situ* remedijaciju živom onečišćenog okoliša prema TCLP proceduri.

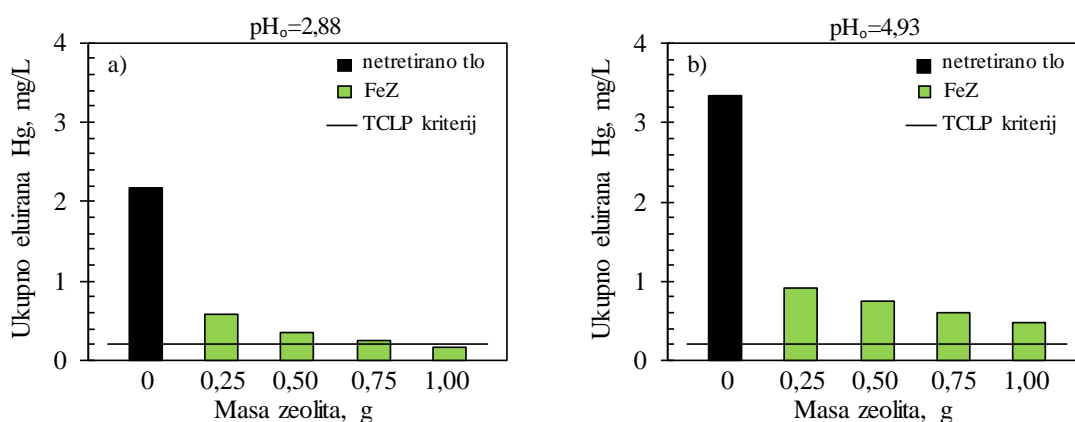
4.3. Ispiranje žive iz živom onečišćenog tla uz naknadnu i simultanu sorpciju na Fe(III)-modificirani zeolit

Prije provedbe često skupog i dugotrajnog postupka remedijacije tla, potrebno je poznavati količinu i oblik žive u tlu, kao i provesti laboratorijska ispitivanja na sintetskim otopinama i na stvarnom uzorku tla. U tu svrhu, prije provedbe TCLP procedure, određen je ukupni sadržaj Hg u uzorku tla sakupljenom na području rudnika Idrije u Sloveniji (lokacija Frbejšene trate) u iznosu od 1347 mg/kg. Ovo ukazuje da je područje rudnika Idrija izrazito onečišćeno te bi bilo poželjno primijeniti odgovarajući postupak remedijacije. Potom su provedeni eksperimenti ispiranja živom onečišćenog tla pri pH₀=2,88 i pH₀=4,93 prema TCLP proceduri, a dobiveni eluati su podvrgnuti

naknadnoj sorpciji s različitim masama FeZ. Slika 4.3. prikazuje postotak uklanjanja ukupno eluirane Hg nakon naknadne sorpcije s različitim masama FeZ pri $pH_0=2,88$ i $pH_0=4,93$. Usporedba koncentracija ukupno eluirane Hg iz tla pri $pH_0=2,88$ i $pH_0=4,93$ s ostatnim koncentracijama Hg nakon sorpcije na FeZ prikazana je na slici 4.4.



Slika 4.3. Postotak uklonjene ukupno eluirane Hg nakon naknadne sorpcije na FeZ pri a) $pH_0=2,88$ i b) $pH_0=4,93$.



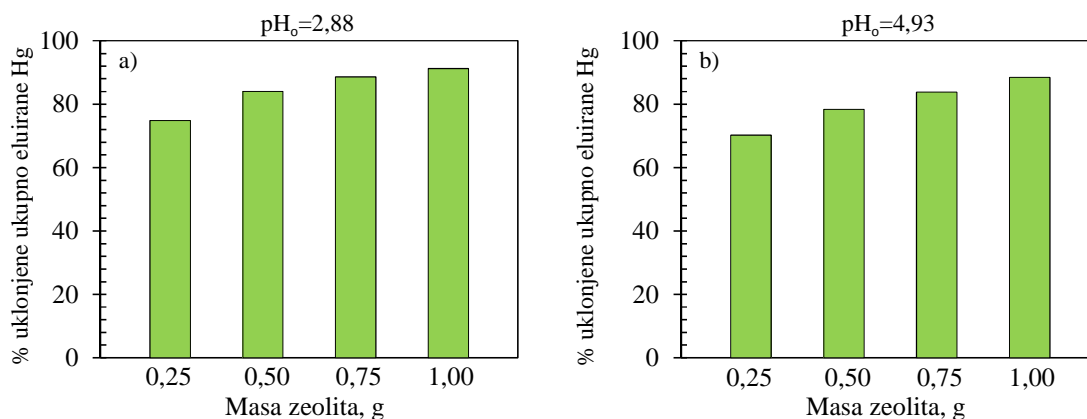
Slika 4.4. Usporedba koncentracija ukupno eluirane Hg prema TCLP proceduri pri a) $pH_0=2,88$ i b) $pH_0=4,93$ s koncentracijom ostatne Hg nakon naknadne sorpcije na FeZ.

Rezultati prikazani na slici 4.3. pokazuju da se učinkovitost uklanjanja povećava s povećanjem mase zeolita za obje pH vrijednosti te je u rasponu 73-92 %. Na slici 4.4. a) i b) uočena je viša koncentracija ukupno eluirane Hg iz tla pri $pH_0=4,93$ (3,345 mg/L) u usporedbi s $pH_0=2,88$ (2,178 mg/L). Dobiveni rezultat se razlikuje od očekivanog, budući da obično pri nižim pH, topljivost metala raste. Međutim, u uzorku tla prisutnost mineralnih komponenti kao i organskih tvari, posebice huminskih i fulvinskih kiselina

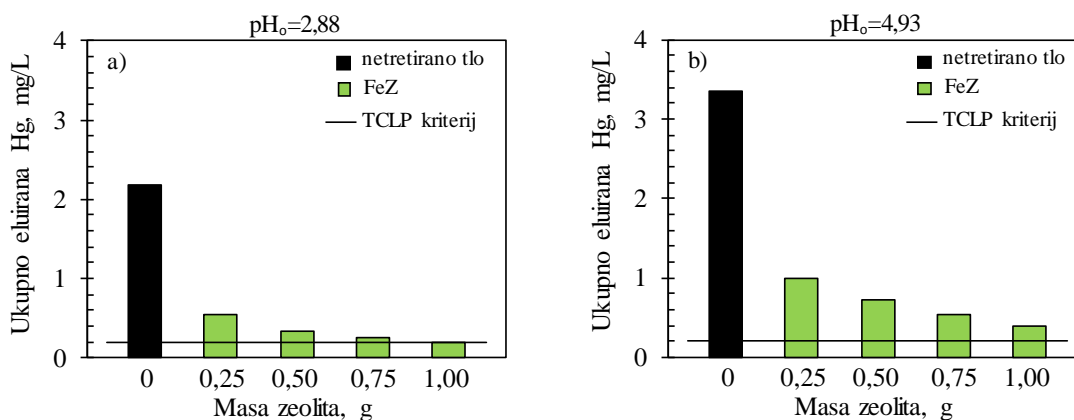
može utjecati na topljivost vezane Hg. Za razliku od fulvinskih kiselina koje su topljive u svim pH uvjetima, kod huminskih kiselina dolazi do koprecipitacije pri $\text{pH} < 3$, dok povećanje pH olakšava njihovo otapanje.^{32,33} Pri $\text{pH}_0 = 2,88$ trebalo bi također doći do otapanja eventualno prisutnih mineralnih komponenti tla. Međutim, veća koncentracija ukupno eluirane Hg pri $\text{pH}_0 = 4,93$ ukazuje da vjerojatno dominira otapanje Hg vezanih za huminske kiseline. Ovo nadalje sugerira da bi huminske kiseline trebale biti odgovornije za veće zadržavanje Hg u ovom tlu pri $\text{pH}_0 = 2,88$.

Koncentracija ukupno eluirane Hg iz tla pri obje pH vrijednosti je iznad propisane vrijednosti prema TCLP kriteriju za Hg, koji iznosi 0,2 mg/L (crna linija na slici 4.3.). Prema TCLP proceduri, analizirano tlo je iznimno opasan otpad koji treba adekvatno zbrinuti, odnosno spriječiti ispiranje toksične Hg, a time i širenje onečišćenja. S druge strane, nakon provedbe naknadne sorpcije, koja zapravo predstavlja *ex situ* remedijaciju, koncentracije ukupno eluirane Hg nisu prelazile 0,746 mg/L (slika 4.3.). S povećanjem mase zeolita uočava se pad koncentracije ostatne Hg. TCLP kriterij od 0,2 mg/L postignut je samo pri $\text{pH}_0 = 2,88$ s maksimalnim dodatkom zeolita od 1,00 g, dok pri $\text{pH}_0 = 4,93$ nije postignut. Ovo ukazuje da bi za eventualnu primjenu FeZ za *ex-situ* remedijaciju živom onečišćenog tla, masa FeZ od 1,00 g bila bi dovoljna pri $\text{pH}_0 = 2,88$, dok bi za $\text{pH}_0 = 4,93$ bile potrebne veće mase od 1.00 g da bi se postigao TCLP kriterij.

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



Slika 4.5. Postotak uklanjanja ukupno eluirane Hg iz tla uz simultani dodatak različitih masa FeZ pri: a) pH₀=2,88 i b) pH₀=4,93.



Slika 4.6. Rezultati TCLP procedure ukupno eluirane Hg iz tla bez i uz simultani dodatak različitih masa FeZ pri: a) pH₀=2,88 i b) pH₀=4,93.

Ukupno uklanjanje eluirane Hg povećava se s povećanjem mase FeZ i kreće se u rasponu 70–90% pri oba pH (slika 4.5.). U usporedbi s netretiranim uzorkom, kod obje pH vrijednosti pokretljivost ukupno eluirane Hg značajno je smanjena dodatkom FeZ (slika 4.6.). Pri obje pH vrijednosti koncentracije ukupno eluirane Hg uz dodatak FeZ nisu prelazile vrijednost 0,996 mg/L. Povećanjem mase FeZ, koncentracija ukupno eluirane Hg blago opada. U odnosu na TCLP kriterij (< 0,2 mg Hg/L), samo uzorak tla tretiran s 1,00 g FeZ pri pH₀=2,88 zadovoljava ovu vrijednost.

Uspoređujući rezultate dobivene naknadnom i simultanom sorpcijom na FeZ, uočava se nešto bolji postotak uklanjanja primjenom simultane sorpcije, odnosno remedijacije *in situ*.

U konačnici, rezultati naknadne i simultane sorpcije uz TCLP proceduru pokazali su da bi se FeZ mogao koristiti kao materijal za remedijaciju živom onečišćenog tla na području rudnika Idrija, Slovenija ali uz preporuku dodatka mase >1,00 g za što su potrebno provesti dodatna istraživanja. Oprečno ovome, rezultati TCLP procedure zasićenog 0,5-FeZHg što bi moglo približno odgovarati količini vezane Hg iz tla na FeZ ukazuju da se FeZ može isključivo koristiti za *ex situ* remedijaciju živom onečišćenog tla, a potom zasićeni zeolit je potrebno na odgovarajući način zbrinuti.

5. ZAKLJUČCI

Testom ispiranja zasićenih 0,5-FeZHg i 9,93-FeZHg prema standardnoj DIN 38414 S4 normi potvrdili su značajnije ispiranje Hg(II) u ekstremnim pH uvjetima, $\text{pH}_0=2$ i $\text{pH}_0=12$, što ukazuje na umjerenu sposobnost zeolita da zadrže Hg(II) u tim uvjetima. U širokom pH rasponu, $3 \leq \text{pH}_0 \leq 11$, količina isprane Hg(II) nije bila značajna što ukazuje da bi FeZ mogao biti učinkoviti materijali za vezanje i zadržavanje Hg(II) u svojoj strukturi. Suprotno ovome, TCLP procedura je potvrdila da dolazi do ispiranja Hg u oba uzorka zasićenih zeolita iznad propisanog kriterija ukazujući na eventualnu primjenu FeZ za *ex situ* remedijaciju.

Rezultati TCLP procedure s uzorkom živom onečišćenog tla jasno su pokazali da viši pH ($\text{pH}_0=4,93$) pogoduje ispiranju Hg iz onečišćenog tla. Štoviše, $\text{pH}_0=4,93$ odgovara stvarnom pH kišnice, što ukazuje da se ispiranje Hg u stvarnim uvjetima odvija kontinuirano. Stoga je nužna sanacija gornjeg sloja tla kako bi se ova pojava smanjila/spriječila. Rezultati naknadne i simultane sorpcije ukupno eluirane Hg iz tla na FeZ pokazali su da se kriterij TCLP procedure postiže samo uz dodatak od 1,00 g FeZ i to pri $\text{pH}_0=2,88$. Za $\text{pH}_0=4,93$ koji odgovara pH kišnice potreban je dodatak veći od 1.00 g. Uspoređujući rezultate dobivene naknadnom i simultanom sorpcijom na FeZ, uočava se nešto bolji postotak uklanjanja primjenom simultane sorpcije. U konačnici, rezultati ukazuju na eventualnu primjenu FeZ za *ex situ* remedijaciju živom onečišćenog tla uz odgovarajuće zbrinjavanje živom zasićenog zeolita.

6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

AAS	atomski apsorpcijski spektrofotometar
BET	Brunauer, Emmett i Teller izoterma
c_{des} (mmol/L)	koncentracija desorbirane žive zeolita
c_e (mmol/L)	ravnotežna koncentracija žive
$c_{Hg, tlo}$ (mg/L)	koncentracija ukupno eluirane Hg iz uzorka tla
$c_{Hg, tretirano tlo}$ (mg/L)	koncentracija ukupno eluirane Hg iz uzorka tla tretiranog zeolitom
c_o (mmol/L)	početna i ravnotežna koncentracija žive
FeZ	Fe(III)-modificirani zeolit
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
m (g)	masa zeolita
PZ	prirodni zeolit
q_{des} (mmol/g)	količina desorbirane žive iz zeolita
q_e (mmol/g)	Količina sorbirane žive na zeolitu u ravnoteži
SEM/EDS	skenirajuća elektronska mikroskopija s energijsko disperzivnom rendgenskom analizom
TCLP	engl. <i>Toxicity Characteristic Leaching Procedure</i>
TG/DTG	termogravimetrija i diferencijalna termogravimetrija
V (L)	volumen otopine
XRD	rendgenska difrakcija
α_{des} (%)	postotak desorbirane žive iz zeolita
$\alpha_{eluirano, tlo}$ (%)	postotak eluirane žive iz tla

7. LITERATURA

1. *Z. Yuna*, Review of the Natural, Modified, and Synthetic Zeolites for Heavy Metals Removal from Wastewater, *Environ.* **33** (2016) 443-454, doi: <https://doi.org/10.1089/ees.2015.0166>.
2. *S. Wang, Y. Peng*, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Engin. J.* **156** (2010) 11-24, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>.
3. *K. Margeta, N. Zabukovec Logar, M. Šiljeg, A. Farkaš*, Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use, *Water Treatment*, London, 2013, str. 82-112.
4. *P. B. Tchounwou, C. G Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton*, Heavy Metals Toxicity and the Environment, *Exp. Suppl.* **101** (2012) 133-164, doi: [10.1007/978-3-7643-8340-4_6](https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6).
5. *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, doi: [10.5772/intechopen.82511](https://doi.org/10.5772/intechopen.82511).
6. *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, doi: [10.2478/intox-2014-0009](https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009).
7. *G. Pavlović, S. Siketić*, Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva, *Sigurnost* **53** (2011) 17-28.
8. *R. A. Bernhoft*, Mercury Toxicity and Treatment: A Review of the Literature, *J Environ. Public Health*, (2012) 1-10, doi: <https://doi.org/10.1155/2012/460508>.
9. *G. Bjørklund, M. Dadar, J. Mutter, J. Aaseth*, The toxicology of mercury: Current research and emerging trends, *Environ. Resear.* **159** (2017) 545-554, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.08.051>.
10. URL: <https://www.britannica.com/science/mercury-chemical-element> (2. 8. 2023.).
11. *D. Grdenić*, *Živa*, Tehnička enciklopedija, Zagreb, 1987, str. 685-692.
12. URL: <https://hr.wikipedia.org/w/index.php?title=Cinabarit&oldid=6546487> (23. 6. 2023.).
13. URL: <http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/rudy/metacinabarit.html> (26. 6. 2023.).
14. URL: <https://www.rtvsllo.si/kultura/drugo/rudnik-zivega-srebra-idrija-zapisan-na-unescov-seznam/286414> (26. 6. 2023.).

15. URL: <https://epa.org.me/wp-content/uploads/2017/12/prirucnik-za-zivu.pdf>, (8. 7. 2022.).
16. URL: <https://healthtian.com/minamata-disease/> (27. 6. 2023.).
17. *J. Wang, X. Feng, C. W. N. Anderson, Y. Xing, L. Shang*, Remediation of mercury contaminated sites - A review, *J. Hazard. Mater.* **221-222** (2012) 1-18, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.035.
18. *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, doi: <https://doi.org/10.1039/D0RA01507E>.
19. *N. Krešić, S. Vujasinović, I. Matić*, Remedijacija podzemnih voda i geosredine, Rudarsko geološki fakultet, Beograd, 2006.
20. *I. Kisić*, Sanacija onečišćenog tla, Zagreb, Agronomski fakultet, 2012.
21. *J. Xu, A. G. Bravo, A. Lagerkvist, S. Bertilsson, R. Sjöblom, J. Kumpiene*, Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil, *Environ. Int.*, **74** (2015) 42–53.
22. *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, doi: 10.1016/j.envint.2019.105281.
23. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić*, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, *Sigurnost* **55** (2013) 209-218.
24. URL: https://www.researchgate.net/figure/Clinoptilolite-structure_fig15_280400520 (31. 7. 2023.).
25. *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.
26. *D. Barbir*, Studija utjecaja štetnih otpada na procese hidratacije i fizikalno-kemijska te mehanička svojstva cementnih kompozita, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, 2013.
27. DIN 38414 S4 German Standard Procedure for Water, Wastewater and Sediment Testing-SLUDGE and Sediment. Determination of Leachability; Institute Institut für Normung: Berlin, Germany, 1984.

28. USEPA. Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure; US Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2004.
29. *R. D. Spence, C. Shi*, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes, CRC Press, Boca Raton, 2005, str. 243-261.
30. *M. Ugrina, N. Vukojević Medvidović, A. Daković*, Characterization and environmental application of iron-modified zeolite from the Zlatokop deposit, *Desalin. Water Treat.* **53** (2015) 3557-3569, doi: <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.873743>.
31. *B. Doušová, T. Grygar, A. Martaus, L. Fuitová, D. Koloušek, V. Machovič*, Sorption of As^V on aluminosilicates treated with Fe^{II} nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* **302** (2006) 424-431, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.06.054>.
32. *J. Xu, D. B. Kleja, H. Biester, A. Lagerkvist, J. Kumpiene*, Influence of particle size distribution, organic carbon, pH and chlorides on washing of mercury contaminated soil, *Chemosphere* **109** (2014) 99-105, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.058>.
33. *Y. Yin, H. E. Allen, Y. Li, C. P. Huang, P. F. Sanders*, Adsorption of Mercury(II) by Soil: Effects of pH, Chloride, and Organic Matter, *J. Environ. Qual.* **25** (1996) 837-844, doi: <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500040027x>.