Preliminarna obrada procjedne vode tla rudnika mežica prirodnim zeolitom

Bukvić, Antonia

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:970830

Rights / Prava: In copyright

Download date / Datum preuzimanja: **2022-10-05**

Repository / Repozitorij:

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

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRELIMINARNA OBRADA PROCJEDNE VODE TLA RUDNIKA MEŽICA PRIRODNIM ZEOLITOM

DIPLOMSKI RAD

ANTONIA BUKVIĆ

Matični broj: 223

Split, listopad 2019.

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

PRELIMINARNA OBRADA PROCJEDNE VODE TLA RUDNIKA MEŽICA PRIRODNIM ZEOLITOM

DIPLOMSKI RAD

ANTONIA BUKVIĆ

Matični broj: 223

Split, listopad 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

COURSE ENVIRONMENTAL PROTECTION

PRELIMINARY TREATMENT OF LEACHATE OF THE SOIL FROM MEŽICA MINE WITH NATURAL ZEOLITE

DIPLOMA THESIS

ANTONIA BUKVIĆ

Parent number: 223

Split, October 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer Zaštita okoliša
Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog Fakulteta održanoj 23. studenoga 2018.
Mentor: Prof. dr. sc. Marina Trgo
Pomoć pri izradi: Doc. dr. sc. Ivona Nuić

PRELIMINARNA OBRADA PROCJEDNE VODE TLA RUDNIKA MEŽICA PRIRODNIM ZEOLITOM

Antonia Bukvić, 223

Sažetak:

Rudnik Mežica u Sloveniji je značajan antropogeni izvor onečišćenja teškim metalima poput olova i cinka. U povijesti je rudnik bio važan u pogledu ekonomskog razvoja toga kraja zapošljavajući većinu lokalnog stanovništva u eksploataciji i preradi rude za dobivanje olova i cinka. Samo područje rudnika se nalazi u krajoliku bogatom prirodnim dobrima, s obiljem podzemnih i površinskih voda. Geološke karakteristike područja na kojem se rudnik nalazio su takve da se onečišćenje prilikom eksploatacije rude, tijekom i nakon završetka rada rudnika, u velikoj količini proširilo na okolna područja. Klimatski uvjeti i otjecanje površinskih voda uzrokovale su eroziju tla i migraciju onečišćenja teškim metalima u dolinu prema rijekama i podzemnim vodama. Stoga je nužno pronaći efikasnu i ekonomski isplativu metodu njihovog uklanjanja iz procjednih voda. U ovom radu je provedeno preliminarno ispitivanje obrade simulirane procjedne vode onečišćenog dobivenog s Geološkog zavoda Slovenije s prirodnim zeolitom. Ispiranjem tla dobivena je procjeadna voda koja sadrži cink, olovo i mangan pri čemu je najveća koncentracija cinka i mangana dobivena u kiselom mediju pri pH=3,06, što se pripisuje otapanju tla. Koncentracija olova je najviša u blago kiselom mediju i prekoračuje vrijednosti za ispust u vode u prirodi. Obradom dobivene procjedne vode prirodnim zeolitom ustanovljeno je potpuno uklanjanje olova za sve pH vrijednosti otopine. Cink se uklanja maksimalno do 46 %, dok koncentracija mangana raste.

Ključne riječi: procjedna voda tla, teški metali, prirodni zeolit

Rad sadrži: 32 stranice, 12 grafičkih prikaza, 7 tablica, 54 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Ivona Nuić – član, predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko - član
3. Prof. dr. sc. Marina Trgo - član, mentor

Datum obrane: 29. listopada 2019.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology in Split
Graduate study of Chemical Technology; Course: Enviromental Protection
Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 19 held on 23th November 2018.
Supervisor: Ph. D. Marina Trgo, Full Professor
Tehnical assistance: Ph. D. Ivona Nuić, Assistant professor

PRELIMINARY TREATMENT OF LEACHATE OF THE SOIL FROM MEŽICA MINE WITH NATURAL ZEOLITE

Antonia Bukvić, 223

Abstract:

The Mežica mine is important anthropogenic source of heavy metal pollution of environment, particularly lead and zinc. Through history mine was important from economic aspect and employed mostly local people in exploitation of raw materials for lead and zinc production. Mine area is located in surrounding rich with natural goods, with many underground and ground water streams. Geological characteristics of the mine area enable spreading of the pollution during exploitation and after closing of the mine activities. Climate conditions and surface water streams caused erosion and migration of pollutants, particularly lead and zinc, towards valley, rivers and underground waters. Due to all these reasons is necessary to find out effective method for their removal from wastewaters produced by soil leaching. In this thesis is examined preliminary treatment of the leachate of the contaminated soil using natural zeolite. Contaminated soil is supplied from Geological Survey of Slovenia. By leaching experiment in laboratory was produced wastewater containing zinc, lead and manganese. The highest concentration of zinc and manganese is obtained at pH 3.06, due to solubility of soil. Concentration of lead is highest in weak acid medium and higher than value allowed for discharge into natural waters. Treatment of produced leachate by natural zeolite enabled complete removal of lead for all examined pH values. Zinc is removed up to 46%, while manganese concentration increases during zeolite treatment.

Keywords: leachate, heavy metals, natural zeolite

Thesis contains: 32 pages, 12 figures, 7 tables, 54 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Ivona Nuić, assistant professor- member, chair person
2. Ph. D. Ivana Smoljko, associate professor - member
3. Ph. D. Marina Trgo, full professor – member, supervisor

Defence date: 29th October 2019

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

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

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

ZAHVALA

Zahvaljujem se ponajviše svojoj mentorici prof. dr. sc. Marini Trgo na nesebičnoj pomoći oko izrade ovog diplomskog rada sa brojnim savjetima i konstruktivnim kritikama. Zahvaljujem se i svima koji su mi bili podrška tijekom obrazovanja.

Antonia

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Odrediti koncentracije teških metala u simuliranoj procjednoj vodi tla dobivenoj u eksperimentalnom dijelu diplomskog rada autorice Ane Mišković metodom atomske apsorpcijske spektrometrije
- Dobivene koncentracije usporediti sa zakonom propisanim koncentracijama teških metala u otpadnim vodama, ispuštenim u prirodne vodotoke
- Uzorke simulirane procjedne vode uravnotežiti s prirodnim zeolitom iz nalazišta Vranjska Banja u Srbiji
- Odrediti koncentraciju teških metala nakon uravnoteženja i prema rezultatima izvesti zaključke o učinku obrade simulirane procjedne vode prirodnim zeolitom.

SAŽETAK

Rudnik Mežica u Sloveniji je značajan antropogeni izvor onečišćenja teškim metalima poput olova i cinka. U povijesti je rudnik bio važan u pogledu ekonomskog razvoja tog kraja zapošljavajući većinu lokalnog stanovništva u eksploataciji i preradi rude za dobivanje olova i cinka. Samo područje rudnika se nalazi u krajoliku bogatom prirodnim dobrima, s obiljem podzemnih i površinskih voda. Geološke karakteristike područja na kojem se rudnik nalazio su takve da se onečišćenje prilikom eksploatacije rude, tijekom i nakon završetka rada rudnika, u velikoj količini proširilo na okolna područja. Klimatski uvjeti i otjecanje površinskih voda uzrokovale su eroziju tla i migraciju onečišćenja teškim metalima u dolinu prema rijekama i podzemnim vodama. Stoga je nužno pronaći efikasnu i ekonomski isplativu metodu njihovog uklanjanja iz procjednih voda. U ovom radu je provedeno preliminarno ispitivanje obrade simulirane procjedne vode onečišćenog dobivenog s Geološkog zavoda Slovenije s prirodnim zeolitom. Ispiranjem tla dobivena je procjedna voda koja sadrži cink, olovo i mangan pri čemu je najveća koncentracija cinka i mangana dobivena u kiselom mediju pri pH=3,06, što se pripisuje otapanju tla. Koncentracija olova je najviša u blago kiselom mediju i prekoračuje vrijednosti za ispust u vode u prirodi. Obradom dobivene procjedne vode prirodnim zeolitom ustanovljeno je potpuno uklanjanje olova za sve pH vrijednosti otopine. Cink se uklanja maksimalno do 46%, dok koncentracija mangana raste.

Ključne riječi: procjedna voda tla, teški metali, prirodni zeolit

SUMMARY

The Mežica mine is important anthropogenic source of heavy metal pollution of environment, particularly lead and zinc. Through history mine was important from economic aspect and employed mostly local people in exploitation of raw materials for lead and zinc production. Mine area is located in surrounding rich with natural goods, with many underground and ground water streams. Geological characteristics of the mine area enable spreading of the pollution during exploitation and after closing of the mine activities. Climate conditions and surface water streams caused erosion and migration of pollutants, particularly lead and zinc, towards valley, rivers and underground waters. Due to all these reasons is necessary to find out effective method for their removal from wastewaters produced by soil leaching. In this thesis is examined preliminary treatment of the leachate of the contaminated soil using natural zeolite. Contaminated soil is supplied from Geological Survey of Slovenia. By leaching experiment in laboratory was produced wastewater containing zinc, lead and manganese. The highest concentration of zinc and manganese is obtained at pH 3.06, due to solubility of soil. Concentration of lead is highest in weak acid medium and higher than value allowed for discharge into natural waters. Treatment of produced leachate by natural zeolite enabled complete removal of lead for all examined pH values. Zinc is removed up to 46%, while manganese concentration increases during zeolite treatment.

Keywords: leachate, heavy metals, natural zeolite

Sadržaj

UVOD……1

1. OPĆI DIO……...2

1.1 ONEČIŠĆENJE TLA 2

1.2 TEŠKI METALI U TLU 3

1.3 ISPIRANJE TEŠKIH METALA IZ TLA U PODZEMNE VODE 4

1.4 RUDARSKA I METALURŠKA INDUSTRIJA KAO IZVOR ONEČIŠĆENJA TLA 5

1.4.1 Značajke i povijest rudnika Mežica u Sloveniji 6

1.4.2 Geološke karakteristike rudnika Mežica i njegov utjecaj na okoliš 7

1.5 FITOTOKSIČNI I EKOTOKSIČNI UČINCI TEŠKIH METALA 8

1.5.1 Olovo 8

1.5.2 Cink 10

1.6 METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ TLA I PROCJEDNIH VODA 11

1.7 PRIMJENA PRIRODNIH ZEOLITA U POSTUPCIMA OBRADE PROCJEDNIH VODA 12

1.7.1 Prirodni zeoliti 12

1.7.2 Svojstva zeolita 14

1.7.2.1 Adsorpcijska svojstva zeolita 14

1.7.2.2 Ionsko izmjenjivačka svojstva zeolita 14

1.7.2.3 Katalitička svojstva zeolita 16

1.7.3 Primjena zeolita 16

2. EKSPERIMENTALNI DIO……17

2.1 PRIPREMA UZORAKA 17

2.2 DOBIVANJE SIMULIRANE PROCJEDNE VODE ISPIRANJEM ONEČIŠĆENOG TLA 19

2.3 ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE TEŠKIH METALA METODOM ATOMSKE APSORPCIJSKE SPEKTROMETRIJE 19

2.4 OBRADA PROCJEDNE VODE S PRIRODNIM ZEOLITOM 22

3. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA……24

4. ZAKLJUČAK……..28

5. LITERATURA……29

UVOD

Posljedice industrijskog razvoja prethodna dva stoljeća vidljive su i danas te su kao takve predmet brojnih istraživanja i ulaganja u području zaštite okoliša. Jedna od takvih posljedica je onečišćenje tla teškim metalima na području nekadašnjeg rudnika Mežica u Sloveniji. Obzirom da su glavne eksploatirane rude sadržavale najvećim dijelom olovo i cink, tako je područje oko rudnika zagađeno upravo tim teškim metalima čije koncentracije prelaze maksimalno dozvoljene vrijenoti pa se kao takvo ne može koristiti u poljoprivredne svrhe. Upravo iz tog razloga u posljednjih nekoliko godina u Sloveniji se provodi istraživanje zagađenog tla i praćenje širenja onečišćenja na okolna područja. Najveća pažnja se posvećuje mapiranju puteva migracije onečišćenja, posljedicama ispiranja zagađenog tla oborinama kojima se teški metali prenose u podzemne vode i tako ugrožavaju zdravlje ljudi na širem području rudnika. Kao moguća rješenja nameću se tehnike remedijacije tla i procjednih voda, među kojima se primjenjuju biološka, kemijska, fizikalna i termalna remedijacija. U ovom radu je provedeno ispitivanje ispiranja onečišćenog tla pri različitim pH vrijednostima te obrada dobivene procjedne vode uporabom prirodnog zeolita. Prirodni zeoliti su pogodni za uporabu u remedijaciji onečišćenih voda i tala teškim metalima zbog sposobnosti izmjene iona i sporpcije. Sve su više u uporabi zahvaljujući njihovoj dostupnosti, ekonomskoj isplativosti i mogućnosti uporabe u prirodi bez potrebe za njihovim naknadnim zbrinjavanjem. Ovaj rad predstavlja preliminarno istraživanje učinkovitosti uklanjanja teških metala olova i cinka prirodnim zeolitom, i kao takav služi za daljnja ispitivanja te ukazuje na mogućnosti poboljšanja iskoristivosti uklanjanja onečišćenja iz procjednih voda zagađenog tla.

1. OPĆI DIO

1.1 ONEČIŠĆENJE TLA

Tlo je površinski sloj Zemljine kore koji pruža osnovu za rast biljaka, proizvodnju organskih tvari, proizvodnju hrane, stanište je brojnim organizmima i kao takvo predstavlja jednu od najvažnijih sastavnica života na Zemlji. U izravnom je kontaktu s atmosferom, hidrosferom i nastanjenim organizmima. Tlo ima neposredan učinak u kruženju tvari i energije. Ono sudjeluje u hidrološkom ciklusu, upija vodu te služi kao filtar i pufer koji obnavlja i čisti vodu. Međutim, tlo je samo po sebi prirodan resurs koji nije sasvim obnovljiv. Drugim riječima, ako tlo ne koristimo na racionalan način, ispuštanjem različitih onečišćujućih tvari, odlaganjem otpada, prekomjernim iskorištavanjem tla u poljoprivredi, urbanizacijom tla te općenito industrijalizacijom, dolazi do sve većeg onečišćenja i gubitka njegovih svojstava. Počevši od industrijske revolucije u 18. stoljeću pa do danas, kakvoća tla je bitno narušena što izravno utječe na kvalitetu života i zdravlje ljudi.[1]

Razlikujemo onečišćenje tla koje je uzrokovano jasno ograničenim izvorima (lokalni ili točkasti izvori onečišćenja) i ono koje je uzrokovano raspršenim izvorima. Onečišćenje tla koje je uzrokovano točkastim izvorima uglavnom je povezano s rudarstvom, industrijskim postrojenjima, odlagalištima otpada i ostalim postrojenjima tijekom njihovog djelovanja i nakon zatvaranja. Ta postrojenja predstavljaju rizik i za tlo i za vode. Industrija predstavlja najvećeg zagađivača, uzrok je lokalnog i globalnog onečišćenja, uslijed ispuštanja u okoliš velike količine kemijskog otpada i štetnih plinova koji dospijevaju najprije u atmosferu, a zatim putem padalina na tlo. Poljoprivreda je sve veći izvor nagomilavanja umjetnog gnojiva i pesticida u tlu. Nemarom i neznanjem poljoprivrednici koriste gnojiva i zaštitna sredstva u količinama većima, od dozvoljenih, koji se akumuliraju u tlu i vodama. Posljedica je povećanje koncentracije dušika, fosfora i kalija u tlu, dakle mijenja se kemijski sastav i kiselost, što utječe na plodnost tla.[2]

U rudarstvu je rizik od onečišćenja tla povezan s odlaganjem ili uklanjanjem jalovine, drenažom uslijed prerade sulfidne rude i korištenjem određenih kemijskih reagensa. Odlaganje otpada na odlagališta predstavlja potencijalno veliko onečišćenje

tla. Na odlagalištima može doći do izluživanja u okolno tlo i matični supstrat, a zatim i u površinske vode i/ili podzemne vode. Poseban su problem odlagališta otpada koja se koriste ili su se koristila u prošlosti a da se pritom nije pridržavalo minimuma tehničkih zahtjeva. Raspršeni izvori onečišćenja su vezani uz ispuštanje štetnih plinova u atmosferu, promet i poljoprivredu. Ispuštanjem plinova koji su kiseli onečišćivači (npr. SO_x i NO_x) dolazi do pojave kiselih kiša i samim time acidifikacije tla. Acidifikacija pridonosi ispiranju hranjivih tvari što dovodi do gubitka plodnosti tla, mogućih problema s eutrofikacijom i velike količine nitrata u vodi za piće. Osim toga, može biti štetna za korisne mikroorganizme u tlu, usporavajući njihovu biološku aktivnost.[3]

1.2 TEŠKI METALI U TLU

Od velikog broja onečišćujućih tvari koje ljudskom djelatnošću dospijevaju u okoliš, jednu od najvažnijih uloga imaju teški metali.[4] Do sada nijedno mjerodavno tijelo, kao što je Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC), nije definiralo izraz „teški metali“.[5] Elemente koji pripadaju grupi „teških metala“, razni su autori definirali različitim vrijednostima relativne gustoće.[6] U Republici Hrvatskoj, najčešće se kao granica navodi 5 g/cm^3. Neki od teških metala koje najčešće susrećemo su: olovo (Pb), živa (Hg), cink (Zn), krom (Cr), kadmij (Cd) , arsen (As), nikal (Ni), željezo (Fe) i dr.[7]

Osnovna podjela teških metala je na one koji se prirodno nalaze u ljudskom organizmu i potrebni su mu za rast i razvoj i nazivamo ih esencijalnim teškim metalima, i na neesencijalne teške metale koji već i pri niskim koncentracijama ozbiljno štete ljudskom zdravlju.

Esencijalnim elementima pripadaju selen, cink, kalcij i željezo, a neesencijalnim metali poput kadmija, arsena, olova i žive. Teški metali imaju tendenciju nakupljanja u okolišu te kruženja hranidbenim lancem. Onečišćenjem tla teški metali ispiranjem dospijevaju u oborinske i podzemne vode. Biljke upijaju vodu i na taj način bioakumuliraju teške metale. Životinje, hraneći se takvim biljkama, u sebi nakupljuju teške metale koji zatim dospijevaju u ljudski organizam prilikom konzumiranja hrane životinjskog i biljnog porijekla.[8] Pod pojmom onečišćenja tla teškim metalima podrazumijevamo udio teškog metala u tlu u onoj količini koja dovodi do poremećaja nekih od funkcija tla, posebno one najvažnije, a to je plodnost.[9]

Prisutnost teških metala u tlu je rezultat prirodnih procesa kojima tlo pridobiva teške metale iz matičnog supstrata, i antropogenih procesa kao što su urbanizacija, industrijski razvoj, rudarstvo, promet i poljoprivreda. Industrijskim razvojem i proizvodnjom te preradom metala dolazi do sve većeg onečišćenja okoliša i njihovog štetnog utjecaja na ekosustav. Iako je većina teških metala prirodno prisutna u Zemljinoj kori još od njezinog nastanka, upravo se ljudskim djelatnostima njihova koncentracija nekontrolirano povećava.[10]

1.3 ISPIRANJE TEŠKIH METALA IZ TLA U PODZEMNE VODE

Od velikog broja onečišćujućih tvari koje ugrožavaju tlo i narušavaju njegovu kvalitetu, svakako jednu od značajnih uloga imaju pojedini metali koji dolaze iz metalurške i metalo prerađivačke industrije. Djelatnosti rudarenja i taljenja metala smatraju se glavnim izvorima teških metala u okolišu. Pokazalo se da u sredinama gdje se odvijaju te aktivnosti postoje velike količine toksičnih metala u vodama, tlu, usjevima i povrću. Metali predstavljaju veliki problem zbog akumulacije u tlu, visoke toksičnosti, male mogućnosti njihove remedijacije prirodnim procesima, moguće migracije u vodene ekosustave i slično.[11,12] Uneseni u okoliš, metali putuju vodom, zrakom ili se transportiraju u dublje slojeve tla i podzemne vode i to tako dugo sve dok jednim dijelom ne prijeđu u netopljivi oblik i završe u sedimentu gdje mogu ostati dugo vremena. Upravo taj sediment predstavlja opasnost ponovne aktivacije i oslobađanja teških metala i njihovog ponovnog kruženja vodama, organizmima, tlom i zrakom. Protjecanjem oborinskih voda kroz tlo dolazi do ispiranja teških metala prisutnih u tlu do podzemnih voda.[13]

Topljivost metala u otopini tla ovisi o određenim karakteristikama tla kao što su pH, otopljenom organskom ugljiku, organskoj tvari, ukupnoj koncentraciji teških metala u tlu, temperaturi i svojstvima pojedinog teškog metala. Određeni spojevi u tlu kao što su silikati, fosfati, karbonati, oksidi i organske tvari mogu pridonijeti zadržavanju metala u tlu. Tlo samo po sebi djeluje kao prirodni filter koji ima sposobnosti sorpcije, tj. vezivanja i zadržavanja različitih tvari kao npr. molekula, iona, koloidnih čestica i mikroorganizama Međutim, u trenutku kada tlo prijeđe svoj kapacitet sorpcije, ono počinje otpuštati štetne tvari koje zatim postaju izvor onečišćenja podzemnih voda.[14-16] Oborinama se teški metali iz sedimenta distribuiraju u tlo. Voda koja sadrži

agrokemikalije s toksičnim koncentracijama metala prenosi ove metale iz sedimenata u tlo. Tijekom otjecanja uslijed erozije, voda može vezati teške metale i distribuirati ih u okoliš. U nekim slučajevima, za vrijeme obilne kiše, štetne tvari se ispiru u loše izvedene sustave odvodnje, a zatim i u obližnje rijeke.[12]

1.4 RUDARSKA I METALURŠKA INDUSTRIJA KAO IZVOR ONEČIŠĆENJA TLA

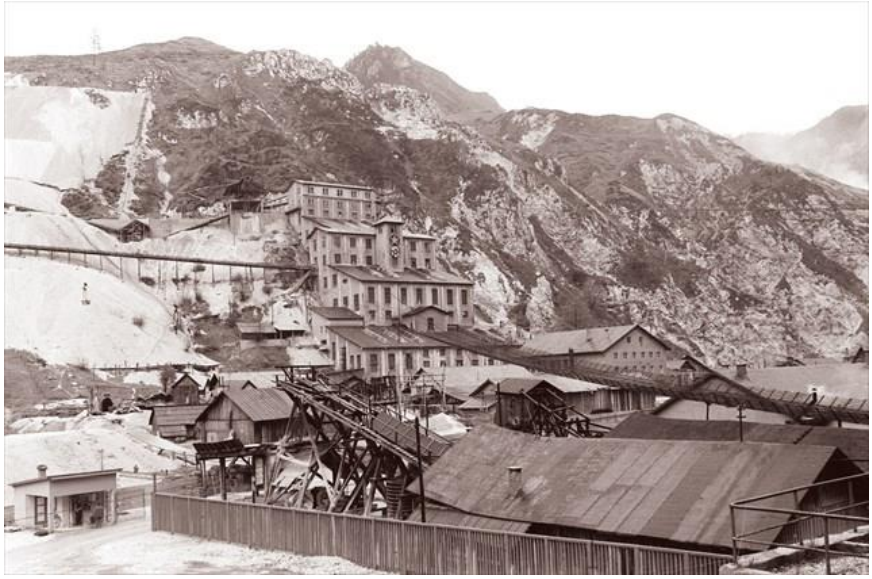
Rudarstvo obuhvaća eksploataciju različitih minerala, metala i drugih predmeta iz Zemljine površine. Većina metala poput bakra, srebra, zlata, mangana, željezne rudače vade se iz Zemlje rudarskim postupcima.[17]

Povijest industrijskog razvoja eksploatacije mineralnih sirovina i njihove prerade u metalurškim procesima obilježena je dužim ili kraćim razdobljima intenzivnog ugrožavanja i opterećenja okoliša. To je imalo za posljedicu neposredno ili posredno onečišćenje okoliša, što je rezultiralo ugrožavanjem zdravlja ljudi, pojedinih biljnih i životinjskih vrsta, vodnih sustava, oštećenjem materijalnih dobara i oštećenjem tla. Održivi razvoj civilizacije nije moguće zamisliti bez rudarstva iako je poznato da ova djelatnost ostavlja trajne štetne posljedice u okolišu poput zauzimanja prostora, promjene krajobraza, oštećenja tla, zraka i vode, emisije buke u okoliš, štetnih utjecaja na mikroklimu, floru, faunu itd. Prerada mineralnih sirovina i proizvodnja metala uzrokovale su značajno povećanje broja emisijskih izvora i relativno visoke koncentracije štetnih tvari u okolišu.

Neadekvatan način eksploatacije mineralnih sirovina uzrokovao je oštećenje tla, ostavljajući za sobom napuštene površinske kopove koji predstavljaju veliki ekološki i estetski problem.[4]

1.4.1 Značajke i povijest rudnika Mežica u Sloveniji

Mežica (Slika 1.) ili kako ga još nazivaju Žerjav, najveći je rudnik olova i cinka u Sloveniji s dugom poviješću rudarstva.



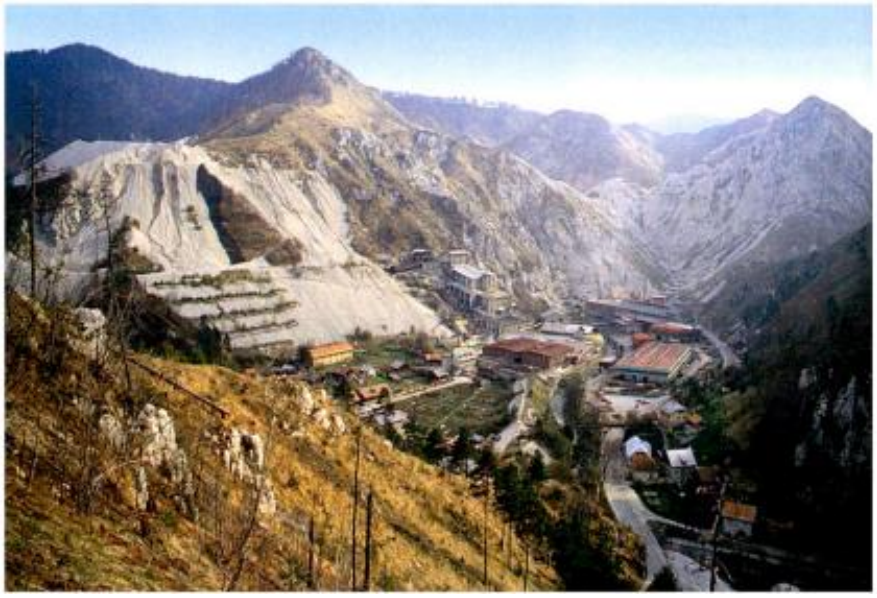
Slika 1. Rudnik olova i cinka Mežica[18]

Kroz stoljeća, rudari ispod planine Peco iskopali su labirint tunela, duljine do 800 km. Prvi pisani izvori o eksploataciji olovne rude na ovom području datiraju iz 1424. godine. Prvi zapis o iskopanom olovu pod Pecom nalazi se u zapisu Koruškog kneza Ernesta Železnog iz 1424. Godine 1665. izdana je prva dozvola za rudarske radove. Rudarstvo olovne i cinkove rude nastavljeno je slijedećih 330 godina s ponekim prekidima, a 1809. godine rudnik doživio je uspon kada je pripao napoleonskim ilirskim provincijama.[19]

Krajem 19. stoljeća austrijska tvrtka Bleiberger Bergwerks Union otkupila je sve manje rudnike na tom području i počela planirati rudarstvo. Početkom 20. stoljeća rudnik se počeo snažno razvijati, kada su se uz rudnik počele obavljati prateće aktivnosti (taljenje, taljenje i potapanje, elektrane). Stvorena je snažna tvrtka u kojoj je zaposleno više od 2000 radnika. U razdoblju nakon Prvog svjetskog rata proizvodnja je ubrzano rasla i dosegla 1 % svjetske proizvodnje olova. Rudnik je zatvoren 1994. godine iscrpljivanjem svih zaliha rude. Glavni minerali koji su se iskapali iz rudnika su bili galenit (ZnS), sfalerit (PbS) i vulfenit ($PbMoO_4$).[18]

1.4.2 Geološke karakteristike rudnika Mežica i njegov utjecaj na okoliš

Rudnik Mežica leži na alpskom terenu između vrhova Pece (2126 m) i Uršlja gora (1696 m). Rijeka Meža teče dolinama ovog područja pod planinom Olševo i prikuplja vodu s područja Olševa, Smreikova, Uršlja gora i i gorja Peco, u svom toku koji je dug 19,2 km. Mežička dolina je vrlo uska i nalazi se između strmih brda i planina, što uzrokuje zadržavanje plinova i čestica u dolini. Taljenje olovne rude smatralo se glavnim izvorom SO_2 i potencijalno toksičnih elemenata u Mežičkoj dolini. Najviše koncentracije SO_2 od 235 $\mu g/m^3$ u zraku izmjerene su 1977. u dijelu doline Meže te su na tom području uzrokovale kisele kiše koje su uništile dobar dio crnogorične šume, a degradirano područje oko rudnika je prikazano na Slici 2.



Slika 2. Degradirano područje oko rudnika Mežica[20]

Opseg oštećene šume u kasnim 1970-ima dostigao je 3200 ha, od čega je 280 ha u potpunosti iskrčeno. Posljedica krčenja šuma bila je erotzija tla. Najveća godišnja prosječna koncentracija Pb od 37 $\mu g/m^3$ u česticama u zraku u gornjoj Mežičkoj dolini izmjerena je 1972. g, što je uzrokovalo onečišćenje tla. Zagađeno područje oko talionica olova prekriva površinu od oko 23 km^2. Površinski sloj tla u Mežičoj dolini sadrži visoke srednje vrijednosti Pb (410 mg/kg) i Zn (400 mg/kg), dok je u poljoprivrednim tlima ta vrijednost dosta viša (Pb preko 2300 mg/kg i Zn preko 1500 mg/kg). Zbog izloženosti onečišćenim usjevima, tlu i prašini, stanovnici gornje Mežičke doline imali

su izuzetno visoku koncentraciju Pb u krvi, preko 400 μg/L. Godine 2007. srednja razina Pb u krvi djece bila je još uvijek iznad 110 μg/L i prelazila je maksimalnu dopuštenu vrijednost Pb u krvi, od 100 μg/L. Na širenje onečišćenja utjecali su specifičan topografski položaj te površinske i podzemne vode. Čestice teških metala su se širile otjecanjem s tla u podzemne vode. Erozija je također utjecala na širenje teških metala. Istraživanja o zagađenosti potoka i sedimenata u dolini rijeke Meže pokazala su prisutnost teških metala u dužini od oko 30 km nizvodno, uglavnom zbog strmog gradijenta vodotoka koji uzrokuje eroziju zagađenog sedimenata.[21]

1.5 FITOTOKSIČNI I EKOTOKSIČNI UČINCI TEŠKIH METALA

Biljke iz vode i tla mogu akumulirati metale koji su esencijalni za njihov rast (Fe, Mn, Cu, Zn, Mg, Mo, Ni) i neke teške metale (Pb, Cd, Hg, Cr, Co, Ag i Se) koji nemaju biološku ulogu u njihovim organizmima. Posljedica akumulacije teških metala u biljkama može biti povećana toksičnost, što je uzrok brojnim anomalijama. Očigledno je da su teški metali uzročnici fitotoksičnog učinka – slabljenja strukture i umiranja biljaka, iako je utvrđena i pojava da neke biljke akumuliraju teške metale u neobično visokim koncentracijama. Ovo svojstvo ima određeni broj biljaka i takve se biljke nazivaju hiperakumulatori teških metala. Do sada su poznate biljke-hiperakumulatori olova, kobalta, bakra, nikla, mangana, cinka te selena.[4]

S obzirom na to lanac onečišćenja okoliša iz antropogenih izvora teče gotovo uvijek u krugu atmosfera – tlo – biljka – životinja – čovjek i životinja je podložna utjecaju teških metala kao i drugih toksičnih tvari iz okoliša. Naime, zajedno s esencijalnim metalima životinje apsorbiraju i izvjesne količine teških metala i akumuliraju ih u gotovo svim tkivima, a najveće količine su pronađene u jetri i bubrezima životinja. Akutna i kronična izloženost životinja teškim metalima može rezultirati pojavom niza posljedica odnosno ovi metali mogu kod životinja izazvati trajne i nepovratne mutagene, teratogene i kancerogene učinke.[2]

1.5.1 Olovo

Olovo je poznato od davnih vremena, približno od 1000. godine prije Krista. Ime je dobilo od latinske riječi *Plumbum* što znači tekuće srebro. To je mekani, mutno sivi

metal (Slika 3.) koji potamni na zraku od stvorenog zaštitnog sloja oksida i karbonata. Otporan je na koroziju, a topljiv je samo u oksidirajućim kiselinama, kao što je dušična. Ne otapa se u destiliranoj vodi i u vodi koja ne sadržava otopljeni kisik, ali se zbog elektrokemijskih procesa otapa u prirodnim vodama (tzv. olovna korozija). Netopljiv je u sumpornoj kiselini do masenog udjela 80% zbog stvaranja netopljivog $PbSO_4$. Olovo je vrlo otrovan metal, naročito opasan zbog svog kumulativnog efekta. Spojevi su mu također otrovni, ako se unesu u organizam. Najčešće se pojavljuje u obliku sulfida kao mineral galenit (PbS), a rjeđe u obliku ceruzita ($PbCO_3$), anglezita ($PbSO_4$) i krokoita ($PbCrO_4$).[23]

Trovanju olovom izloženi su radnici u naftnoj industriji, rudnicima, ljevaonicama, u proizvodnji olovnih akumulatora, boja, keramike i stakla, jer dolaze u dodir s prašinom i parama koje sadrže olovo i njegove spojeve. Olovo i njegovi spojevi su vrlo otrovni su ako se unesu u organizam. Olovo se kompleksno veže na okso-skupine enzima i tako ometa gotovo sve korake sinteze hemoglobina i metabolizam porfirina, sprječava djelovanje adenozin-trifosfataze odgovorne za proizvodnju stanične energije, ometa i sintezu bjelančevina i vrlo štetno djeluje na središnji i periferni živčani sustav, izazivajući poremećaje krvi i mozga.

Olovo se iz organizma ne može izlučiti spontano, već se u njemu nagomilava. Zato otrovanje mogu uzrokovati i količine olova manje od dopuštenih, ako je izloženost izvoru trovanja dugotrajna.[24]

Slika 3. Olovo[25]

1.5.2 Cink

Cink je kemijski element 12. skupine periodnoga sustava elemenata, plavkasto bijela, sjajna kovina (Slika 4.). Pri sobnoj temperaturi je krhak i lomljiv. Pri temperaturi od 100 do 150 °C omekša i postane rastezljiv pa se lako kuje, valja u tanke ploče i izvlači u žicu. Iznad 200 °C postaje ponovo krhak i mrvi se u prah. Burno reagira s metalnim oksidima, a s kisikom i dušikom stvara velik broj kompleksnih spojeva. Amfoteran je, otapa se u kiselinama i jakim lužinama pa tvori soli. Nije korozivan, stoga je na zraku prilično stabilan, jer stvara zaštitni sloj oksida ili karbonata, koji ga štiti od daljnje oksidacije i čini ga vrlo otpornim na utjecaj vlage, neutralnih i slabo lužnatih otopina. Zbog velikog afiniteta prema kisiku, cink burno reagira s metalnim oksidima. Izlučuje većinu teških metala iz njihovih otopina pri čemu sam prelazi u otopinu.

U prirodi se ne nalazi u elementarnom stanju. U svim svojim spojevima cink ima oksidacijski broj +2. Cink kao kation (Zn^{2+}) stvara soli, a kao anion (ZnO_2^{2-}) cinkate. Spojevi cinka imaju tetraedarsku ili oktaedarsku koordonaciju. Stvara velik broj kompleksnih spojeva s atomima kisika i dušika kao najčešćim ligandima. Najčešće se dobiva iz sulfidne rude sfalerita (ZnS) i karbonata smitsonita ($ZnCO_3$) te iz industrijskih cinčanih otpadaka (cinkovi pepeli). Rude se prije prerade koncentriraju flotacijom (sulfidne rude) ili redukcijsko-oksidacijskim žarenjem (cinkovi pepeli), a potom slijedi suhi (pirometalurški) postupak ili mokri (hidrometalurški) postupak, tj. elektroliza.

Jedan je od esencijalnih elemenata za rast i razvoj ljudskog tijela te je sastavni dio velikog broja enzima. Međutim, u većim koncentracijama postaje toksičan. Cink pripada skupini elemenata koji su potencijalno najopasniji za biosferu. Neki od glavnih izvora onečišćenja cinkom su rudarske aktivnosti, industrija, uporaba gnojiva i pesticida u poljoprivredi te izgaranje ugljena.[26,27]

Slika 4. Cink[28]

1.6 METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ TLA I PROCJEDNIH VODA

Metode uklanjanja onečišćenja iz tla nazivamo remedijacijom tla. Postoje tri pristupa u određivanju ciljeva remedijacije; čišćenje tla do razine uvjeta lokalnog okoliša, čišćenje prema kriterijima nastanka i čišćenje u skladu s procjenama rizika i posebnostima određene lokacije. S obzirom na posebnost pojedine lokacije onečišćenja bira se najpogodnija tehnika remedijacije na način da ona bude ekonomski isplativa, učinkovita te da ne pridonosi degradaciji tla. Procjedne vode u procesima eksploatacije i prerade metala predstavljaju veliku opasnost za zdravlje ljudi koji takvu vodu izravno ili neizravno koriste. One nastaju kao posljedica ispiranja tla putem oborina. Voda prolazi kroz tlo s određenom pH vrijednošću i kao takva sa sobom nosi onečišćenja u podzemne vode. Upravo iz tog razloga je nužno praćenje koncentracije teških metala u tlu i ispiru u podzemne vode u područjima rudnika te njihovo uklanjanje. Uobičajene metode uklanjanja teških metala iz tla i procjednih i otpadnih voda koje se koriste se mogu podijeliti na *in situ*, *on situ* i *ex situ* metode remedijacije. *In situ* remedijacija se obavlja izravno na mjestu onečišćenja bez iskapanja tla. *On situ* remedijacija također se obavlja na mjestu onečišćenja, a razlika je u tome da se tlo iskapa, nakon čega se provodi pročišćavanje tla. *In situ* ili *on situ* tehnologije uklanjaju onečišćenja u tlu dodavanjem raznih aditiva, zatim otjecanjem, ispiranjem i korištenjem surfaktanata. *Ex situ* tehnologija se provodi iskapanjem onečišćenog tla, koje se nakon toga transportira na centralno odlagalište gdje se zatim provodi odgovarajući oblik remedijacije. Zbog

ekonomske isplativosti sanacije i sigurnosti za okoliš i zdravlje ljudi, najpogodnije su *in situ* ili *on situ* metode remedijacije.[29,30]

Tablica 1. Prikaz tehnologija remedijacije onečišćenog tla[31]

BIOLOŠKA	Bioremedijacija, bioventilacija, fitoremedijacija
KEMIJSKA	Elektrokemijska remedijacija, poplavljivanje, ispiranje i solidifikacija tla
FIZIKALNA	Prekrivanje (kapsuliranje), iskop i miješanje tla
TERMALNA	Spaljivanje, vitrifikacija i solarna – fotokemijska razgradnja tla

Fizikalno-kemijske metode koje se koriste za remedijaciju procjednih voda iz tla onečišćenog teškim metalima[29]:

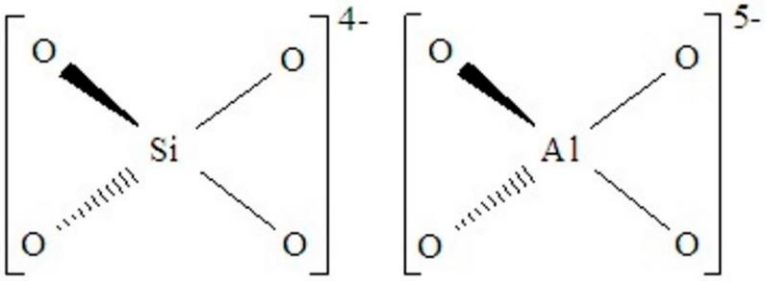
- Neutralizacija i kemijsko taloženje
- Oksidacija/redukcija i kemijsko taloženje
- Ionska izmjena
- Membranska separacija.

1.7 PRIMJENA PRIRODNIH ZEOLITA U POSTUPCIMA OBRADE PROCJEDNIH VODA

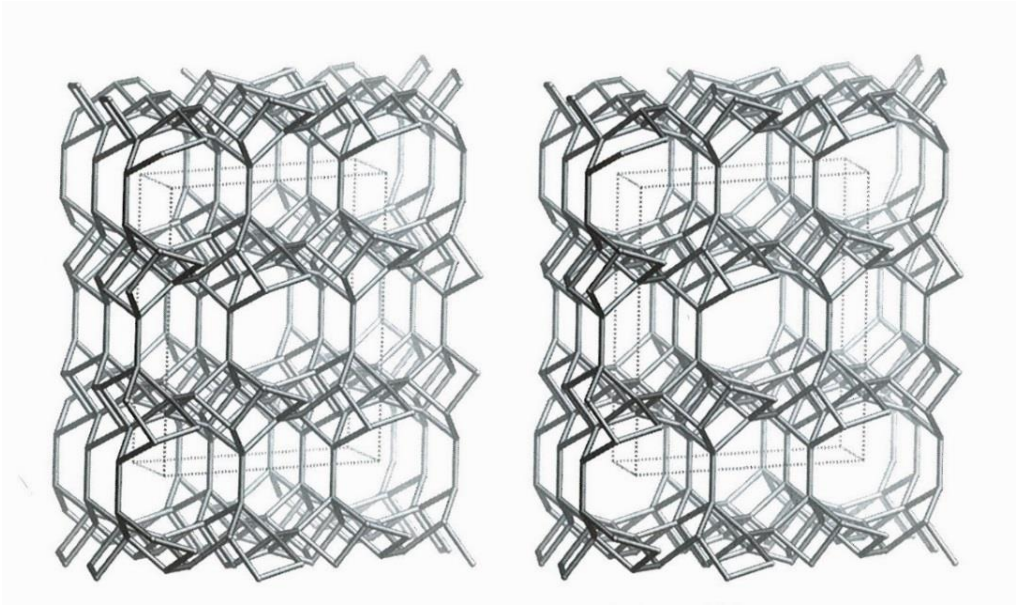
1.7.1 Prirodni zeoliti

Prirodni zeoliti su prirodni minerali kristalne strukture koji su po svom kemijskom sastavu alumosilikati. Nastali su pod određenim utjecajem tlaka i temperature, vulkanskog pepela i vode, još prije nekoliko milijuna godina. Do sada su utvrđene 194 vrste prirodnih zeolita. Njihov kemijski sastav i struktura ovise o njihovom mjestu nastanka. U usporedbi sa sintetskim zeolitima imaju veću otpornost na visoke temperature i kisele medije. Strukturno su veoma uređeni, građeni su u obliku $-SiO_4$ i $-AlO_4^-$ tetraedara (Slika 5.). U središtu tetraedra se nalazi silicijev ili aluminijev atom, a na rubovima po četiri atoma kisika koji se zatim spajaju s ostalim tetraedrima i tako tvore jedinstvenu trodimenzionalnu kristalnu strukturu prikazanu na Slici 6.

Šupljine prirodnih zeolita sadrže i vodu, koja čini 10 – 25 % njihove ukupne mase. Opća strukturna formula zeolita može se pisati kao: $M_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot x\ SiO_2 \cdot y\ H_2O$, gdje je n nabojni broj kationa M (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} i sl.), dok x i y ovise o tipu zeolita.[32-35]



Slika 5. Primarna struktura zeolita ($-SiO_4$ i $-AlO_4^-$ tetraedri)[36]



Slika 6. Trodimenzionalna truktura prirodnog zeolita klinoptilolita[37]

Kristalna struktura zeolita je specifična zbog točno određenih veličina pora u kojima se nalaze pokretni izmjenjivi alkalijski i zemnoalkalijski kationi i predstavlja strukturni parametar zeolita. Upravo ti kationi se u kontaktu s kationskim vrstama iz otpadne vode izmjenjuju; kationi iz zeolita odlaze u otpadnu vodu, dok se oni iz otpadne vode uklapaju u strukturu zeolita. Strukturno se zeoliti razlikuju prema veličini, udjelu i rasporedu kanala i pora, a kemijski prema omjeru Si/Al, udjelu vode, stupnju hidratacije te vrsti izmjenjivih kationa i prema tome imaju različite molekulske formule.

1.7.2 Svojstva zeolita

Zeoliti zahvaljujući svojoj strukturi i velikoj unutrašnjoj površini te veličini i raspodjeli pora imaju izvrsna adsorpcijska, ionsko izmjenjivačka i katalitička svojstva.

1.7.2.1 Adsorpcijska svojstva zeolita

Ideju o adsorpcijskim svojstvima zeolita dao je G. Friedel, uočivši da zeoliti adsorbiraju tekućine kao što su alkohol, koloroform, benzen, ugljikov disulfid i živa. Adsorpciju plinova pomoću dehidratiziranog zeolita proučavao je 1909. F. Grandjean. Uočio je da prirodni zeolit habazit adsorbira amonijak, vodik, ugljikov disulfid, sumporovodik, jod i brom. Kad se zagrije na veće temperature može adsorbirati i pare Hg. Za dehidratizirane kristale habazita uočeno je da brzo adsorbiraju i pare vode, metanola, etanola, i mravlje kiseline, međutim kada se podvrgnu acetonu, eteru ili benzenu praktično ne dolazi do adsorpcije. J.W. McBain je 1932. iz navedenih eksperimenata zaključio da pri adsorpciji promjeri pora imaju ključnu ulogu. Promjeri pora zeolita su reda veličine molekula, stoga određene molekule mogu ući u zeolitni skelet dok ostale ne mogu.[39,40] Kako bi opisao taj fenomen selektivne adsorpcije upotrijebio je izraz ″molekularno sito″. Također je utvrđeno da se na zeolit vrlo brzo adsorbiraju ugljikovodici kao što su propan, butan, pentan i heptan, pri temperaturi od 100 °C, dok s razgranatim ugljikovodicima to nije slučaj. Adsorpcijska svojstva zeolita se također temelje na postojanju negativnog naboja u zeolitnoj strukturi, odnosno kisikov atom u Si-O-Al skeletu je proton akceptor i sposoban je na sebe privući katione i organske molekule. Različite vrste zeolita imaju i različita adsorpcijska svojstva s obzirom na omjer aluminija i silicija.[32,38]

1.7.2.2 Ionsko izmjenjivačka svojstva zeolita

Kristalna rešetka zeolita ima negativan naboj zbog viška elektrona aluminijskog centra u tetraedru. Taj višak negativnog naboja kompenzira se prisutnošću izmjenjivih kationa Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} te na taj način zeoliti djeluju kao ionskih izmjenjivači.
Proces ionske izmjene je karakterističan za uklanjanje teških metala iz otpadne vode. To je reverzibilan proces prilikom čega se stvaraju slabe Van der Waalsove veze između

zeolita i metalnog iona. Kationi u zeolitnoj strukturi su mobilni, stoga se lako izmjenjuju s kationima iz otopine. Pritom je potrebno poznavati i njegov kapacitet, afinitet izmjene i selektivnost. Ravnoteža ionske izmjene može se prikazati jednadžbom (1):

$$n\ I^{m+} - Z + m\ Me^{n+} \leftrightarrow m\ Me^{n+} - Z + n\ I^{m+} \qquad (1)$$

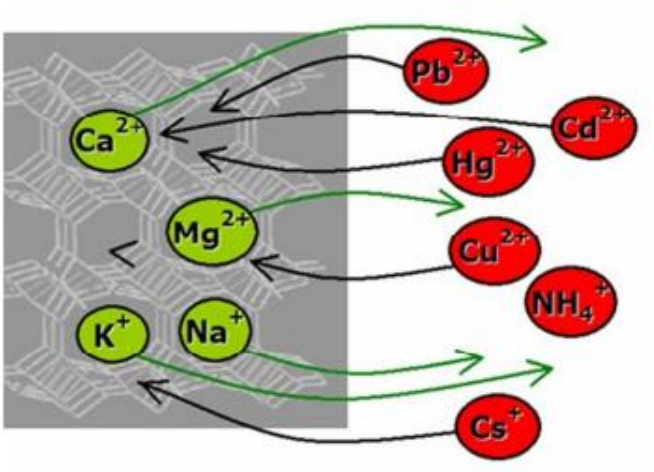
gdje je:

Z - matrica zeolita

I^{m+} - izmjenjivi kationi iz zeolitne strukture valencije m (Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+}, Mg^{2+})

Me^{n+} - metalni kation naboja n.

Na Slici 7. prikazan je princip ionske izmjene na temelju kojega se uklanjaju teški metali iz otopine izmjenom kationa iz strukture zeolita.



Slika 7. Ionska izmjena teških metala iz otopine sa strukturnim zeolitnim kationima[41]

Kapacitet izmjene je mjerilo sposobnosti izmjene iona, a označava količinu suprotno nabijenih iona koju izmjenjivač može izmijeniti po jedinici svoje mase ili volumena (mmol/g). Razlikuje se teorijski, ukupni i radni kapacitet zeolita. Teorijski kapacitet zeolita je onaj pri kojem bi se svi kationi prisutni u zeolitu izmjenili s kationima iz neke otopine. Ukupni kapacitet je ukupna količina iona koja se teorijski može izmijeniti po jedinici mase ili volumena izmjenjivača, a radni kapacitet označava mjeru stvarno iskoristivog kapaciteta, odnosno stvarno izmijenjene količine kationa.

Afinitet izmjene je sposobnost zeolita da izmjenjuje ione, a ovisi o njegovoj strukturi, smještaju i jakosti veze izmjenjivih kationa, odnosno njihovoj pokretljivosti.

Selektivnost je svojstvo prema kojem zeolit iz otopine veže različitom jačinom, različite ione, a ovisi o vrsti zeolita, prirodi izmjenjivih kationa (valencija, veličina, naboj, koncentracija), omjeru Si/Al i temperaturi.[18,38,40]

1.7.2.3 Katalitička svojstva zeolita

Zeoliti se zahvaljujući svojoj strukturi koja im pruža aktivnost, selektivnost i stabilnost, koriste kao katalizatori, odnosno „ubrzivači“ kemijskih reakcija. Katalitički su aktivni zbog postojanja kiselih mjesta u strukturi. Razlikujemo Brønstedove kisele centre koji djeluju kao proton donori i Lewisove kisele centre kao elektron akceptori. Priroda i lokacija kiselih aktivnih centara ovisi o strukturi zeolita i tipu prisutnog kationa.[42]

1.7.3 Primjena zeolita

Zeoliti imaju široku primjenu zahvaljujući svojim specifičnim svojstvima. Prilikom uporabe zeolita za različite namjene, potrebno je prije svega iz strukture zeolita ukloniti vodu, postupkom isušivanja, kako bi se oslobodilo mjesto u porama za izmjenu iona. Tako prerađeni zeolit se dalje može koristiti za obradu voda, u poljoprivredi, industriji, za uklanjanje teških metala iz zemljišta i procjednih voda, radionuklida, onečišćenog zraka i dr. Zeoliti nalaze primjenu u organskoj industriji, prije svega kao katalizatori pri procesima krekiranja sirove nafte, sinteze goriva i farmaceutika. U poljoprivredi su našli svoju primjenu kao poboljšivači tla, na način da upijaju i zadržavaju vodu, povećavaju rahlost tla i propusnost zraka. Također povećavaju i plodnost tla na način da polagano ispuštaju minerale potrebne za rast poljoprivrednih kultura. Zabilježena su značajna poboljšanja plodnosti i prinosa ratarskih kultura. Smanjuje zagađenje zemljišta na način da upija amonijak i njegove spojeve te sprječava konverziju dušika u nitrate čime štiti i podzemne te površinske procjedne vode. U stočarstvu se koriste kako bi se stoka koja se uzgaja na farmama zaštitila od raznih bolesti koje su prouzročene unošenjem hrane zaražene patogenim mikroorganizmima, prilikom čega dolazi do značajnog poboljšanja imuniteta i metabolizma i samim time bržeg rasta (Slika 8.)

Slika 8. Zeolit u prahu za uporabu u prehrani[44]

Velika pozornost je trenutno i na pozitivnim učincima zeolita na ljudsko zdravlje. Brojnim znanstvenim istraživanjima dokazan je antikancerogeni, antioksidativni, antifugalni i antibakterijski učinak zeolita. Najčešća primjena zeolita je ipak u tehnologiji obrade vode prilikom pripreme vode za piće te pročišćavanja podzemnih i otpadnih voda. Tehnologija obrade vode podrazumijeva dekarbonizaciju, omekšavanje, demineralizaciju, uklanjanje nitrita i uklanjanje organskih tvari te teških metala iz vode. Navedeni postupci se vrše na principu ionske izmjene ili adsorpcije na površini zeolita uz stvaranje kompleksa.[31,45-46]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 PRIPREMA UZORAKA

Uzorak tla iz rudnika cinka i olova u Mežici dobiven s Geološkog zavoda Slovenije u Ljubljani je prije eksperimenta čuvan u laboratoriju Zavoda za inženjerstvo okoliša na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu, pri sobnoj temperaturi (15 – 25 °C) u polietilenskim vrećicama. Kemijska analiza tla je napravljena na Geološkom zavodu Slovenije, a rezultati su prikazani u Tablici 2.

Tablica 2. Kemijska analiza tla

Kemijski element	**Koncentracija (ppm)**
Mo	9,12
Cu	66,42
Pb	7600,00
Zn	1090,80
Se	1,90
Ni	10,13
Co	1,10
Mn	205,00
Tl	19,86
As	63,50
U	1,20
Te	1,71
Nb	0,16
Sr	31,00
Cd	29,50
Li	1,80
B	3,00
Cr	6,20
V	11,00
Bi	2,89
Ba	45,20
Sn	25,70
Hg	350 ppb

Na početku eksperimenta izvagani su uzorci tla na analitičkoj vagi. Ukupna količina tla bila je $m \approx 27$ g. Daljnju analizu ispiranja tla pri različitim pH vrijednostima i praćenje kinetike ispiranja tla tijekom 24 h je opisan u diplomskom radu "Ispiranje tla s područja rudnika Mežica u ultračistoj vodi različitih pH vrijednosti" autorice Ane Mišković.

Ovaj eksperiment vezanja teških metala iz simulirane otpadne vode na prirodnom zeolitu je nastavak eksperimentalnog dijela navedenog diplomskog rada.

2.2 DOBIVANJE SIMULIRANE PROCJEDNE VODE ISPIRANJEM ONEČIŠĆENOG TLA

Ispiranje tla pri provedeno je kao eksperimentalni dio diplomskog rada[47] miješanjem 0,5g tla sa 50 mL ultračiste vode početnih pH vrijednosti od 3,06; 4,05; 5,06; 6,01 i 7,14, na laboratorijskoj tresilici pri brzini vrtnje od 25 okr/min tijekom 25 h. Ispiranje se provodilo u dva paralelna uzorka. Nakon ispiranja slijedilo je centrifugiranje i filtriranje otopine. Obje otopine (filtrati) su zatim pomiješane u jednu te je određena koncentracija Zn, Pb i Mn metodom atomske apsorpcijske spektrometrije, a rezultati su prikazani u Tablici 3.

2.3 ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE TEŠKIH METALA METODOM ATOMSKE APSORPCIJSKE SPEKTROMETRIJE

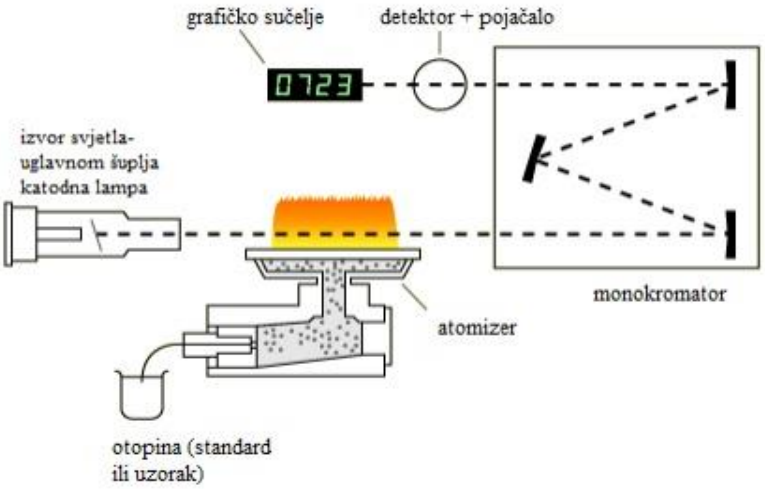
Atomska spektrometrija je skupni naziv za spektrometrijske tehnike kemijske analize temeljene na energetskim promjenama koje se događaju u atomima kao učinak apsorpcije ili emisije elektromagnetskog zračenja. Atomska apsorpcijska spektrometrija zasniva se na apsorpciji vidljivog ili ultraljubičastoga zračenja valnih duljina od 190 do 860 nm koje prolazi kroz sloj slobodnih atoma u nepobuđenom, osnovnom stanju. Slobodni atomi tvore tzv. atomsku paru, koja nastaje atomizacijom u plamenu ili elektrotermičkom atomizacijom pri temperaturi od 1000 do 3000 K. Kada elektromagnetsko zračenje, karakteristično za prijelaze elektrona u vanjskim atomskim orbitalama nekog elementa, prolazi kroz atomsku paru, dio će se zračenja određenih frekvencija apsorbirati, a to će dati prepoznatljiv spektar tog elementa. Širina apsorpcijskih linija strogo je određena energetskim razinama elektrona u atomu i iznosi oko 0,005 nm. Izvor zračenja obično je šuplja katoda, koja daje linijski spektar elementa od kojega je načinjena elektroda, odnosno njezina površina. Apsorpcijska atomska spektrometrija najšire je primjenjivana tehnika za kvantitativno određivanje metala u tragovima u širokom rasponu tvari (prašina, hrana, površinske vode).[48]

Atomski apsorpcijski spektrofotometar (AAS) (Slika 9.) je instrument čiji rad se temelji na principu atomske apsorpcijske spektroskopije te ima široku primjenu u mjerenju koncentracija iona metala u uzorcima vode.[49]

Slika 9. Uređaj za atomsku apsorpcijsku spektrometriju Perkin Elmer PinAAcle 900F AAS[50]

Princip rada atomskog apsorpcijskog spektrofotometra

Izvor svjetla je šuplja katoda koja emitirano svjetlo šalje u plamenik. U isto vrijeme se u plamenik uvodi otopina ispitivanog uzorka. Tijekom zagrijavanja dolazi najprije do uklanjanja otapala. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do taljenja i isparavanja uzoraka, a potom i do disocijacije molekula u atome koji imaju sposobnost apsorbiranja svjetlosti dajući rezonantnu liniju ovisno o svojoj koncentraciji. Na izlazu iz plamenika je postavljen monokromator, tj. poseban filtar koji služi da se iz rezonantne linije uklone nekarakteristična zračenja, obzirom na to da su nam u interesu samo karakteristična zračenja nekog atoma. Nastali električni signal se pojačava u električnom pojačalu i očitava na grafičkom sučelju (Slika 10.).



Slika 10. Princip rada atomskog apsorpcijskog spektrometra[51]

Opisana metoda je plamena tehnika, u kojoj bitnu ulogu ima temperatura. Kao plamen se najčešće koristi smjesa zrak/acetilen i N_2O/acetilen.[52]

Osnovni dijelovi svakog AAS uređaja su:

- emisijski dio - izvor svjetlosti
- apsorpcijski dio - atomizacija uzorka
- selektivni dio - usmjeravanje svijetlosti
- mjerni dio - detektor, sistem za pojačavanje signala i mjerni instrument

Tablica 3. Koncentracije teških metala određene atomskom apsorpcijskom spektrometrijom

Uzorak	pH	γ, Zn (mg/L)	γ, Pb (mg/L)	γ, Mn (mg/L)
1	3,06	0,820	0,389	0,151
2	4,05	0,214	0,744	0
3	5,06	0,196	0,279	0
4	6,01	0,250	0,318	0
5	7,14	0,194	0,197	0

2.4 OBRADA PROCJEDNE VODE S PRIRODNIM ZEOLITOM

Kemikalije:

1. 1 M HNO_3

Pribor i uređaji:

1. Analitička vaga
2. Sušionik
3. Uređaj za prosijavanje s laboratorijskim sitima
4. Uređaj za pripremu ultračiste vode
5. pH metar
6. Laboratorijska tresilica
7. Atomski apsorpcijski spektrometar, Perkin Elmer PinAAcle 900F AAS.

Eksperiment vezivanja teških metala iz simulirane procjedne vode je izveden s prirodnim zeolitom podrijetlom iz nalazišta Vranjska Banja u Srbiji. Zeolit je najprije prosijan na veličinu čestica od 0,56 do 1 mm, zatim prosušen u sušioniku pri 40 °C tijekom 4 sata. Uravnoteženje prirodnim zeolitom izvedeno je miješanjem 0,5 g zeolita sa 50 mL simulirane procjedne vode dobivene pri različitim pH vrijednostima u laboratorijskoj tresilici tijekom 24 sata pri brzini od 250 okr/min. Nakon 24 sata suspenzije su filtrirane kroz filtar papir te je u filtratima određena pH vrijednost pomoću pH-metra. U uzorcima je zatim analizirana koncentracije cinka, olova i mangana metodom atomske apsorpcijske spektrometrije, a dobiveni rezultati su prikazani u Tablici 4.

Prije same analize na atomskom apsorpcijskom spektrofotometru posuđe koje je dolazilo u kontakt s ispitivanim otopinama je prethodno oprano vodovodnom, zatim destiliranom i ultračistom vodom te 1 M HNO_3 i pohranjeno u polietilenske posude radi sprječavanja daljnje kontaminacije.

Tablica 4. Koncentracije teških metala u vodenim otopinama nakon vezanja na prirodnom zeolitu

Uzorak	pH	γ_e, Zn (mg/L)	γ_e, Pb (mg/L)	γ_e, Mn (mg/L)
1	4,80	0,814	0	0,251
2	5,54	0,150	0	0,069
3	5,51	0,111	0	0,058
4	5,42	0,135	0	0,051
5	4,56	0,126	0	0,072

3. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA

Usporedba koncentracije teških metala u uzorku tla rudnika Mežica i zakonom propisanih maksimalno dopuštenih koncentracija teških metala[53] prikazana je u Tablici 5.

Tablica 5. Usporedba maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) teških metala u poljoprivrednom zemljištu (mg/kg)[53] s koncentracijom teških metala u ispitivanom uzorku onečišćenog tla

Vrsta tla	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Hg**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
	mg/kg						
Pjeskovito tlo	0,0-0,5	0-40	0-60	0,0-0,5	0-30	0-50	0-60
Praškasto - ilovasto tlo	0,5-1,0	40-80	60-90	0,5-1,0	30-50	50-100	60-150
Glinasto tlo	1,0-2,0	80-120	90-120	1,0-1,5	50-75	100-150	150-200
Ispitivano tlo	**29,5**	**6,2**	**66,42**	**0,350**	**10,13**	**7600**	**1090,8**

Iz rezultata u Tablici 5. zaključuje se kako ispitivano tlo nije pogodno za korištenje u poljoprivredne svrhe, budući da koncentracije određenih teških metala premašuju maksimalno dopuštene koncentracije u poljoprivrednom zemljištu.

Analizom rezultata koncentracije teških metala prikazanih u Tablici 3. uočava se visoka koncentracija cinka i olova u simuliranoj procjednoj vodi. Najveća koncentracija cinka je vidljiva pri pH vrijednosti 3,06, što se može objasniti otapanjem tla u vrlo kiselom mediju. Pri istoj pH vrijednosti identificiran je Mn u procjednoj vodi, što također ukazuje na topljivost tla. Koncentracija olova je najveća pri pH vrijednosti 4,05, s padom koncentracije prema neutralnom mediju.

U Tablici 6. prikazane su granične vrijednosti[54] emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama sukladno važećem pravilniku u Republici Hrvatskoj.

Tablica 6. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama[54]

Metali	**Površinske vode, mg/L**	**Sustav javne odvodnje, mg/L**	**Ispuštanje u podzemne vode**
Pb	0,5	0,5	Ne
Zn	2	2	-
Mn	2,0	4,0	-

Usporedbom rezultata koncentracija teških metala u simuliranoj procjednoj vodi nakon ispiranja tla, s graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama, zaključuje se kako koncentracija olova premašuje granične koncentracije za sva tri tipa ispusta i da njegovo ispuštanje u podzemne vode nije dozvoljeno. Koncentracije cinka i mangana su unutar granica i samim time ne predstavljaju veliku opasnost prilikom ispusta, međutim njihova pojava je nepoželjna u podzemnim vodama.

Prilikom provedbe eksperimenta koji se odnosi na vezanje teških metala iz otopine na zeolit i analize rezultata (Tablica 4.) uočava se promjena pH vrijednosti procjedne vode kod svih uzoraka prije i nakon miješanja sa zeolitom. Navedeno zapažanje može se objasniti kemijskom reakcijom prirodnog zeolita i otopine na način da se izmjenjuju prirodno prisutni ioni kalcija iz zeolita sa ionima teških metala iz otopine. Ioni kalcija u vodi hidroliziraju te stvaraju vodikove ione koji povećavaju kiselost otopine i samim time smanjuju pH vrijednost.

Uspoređujući rezultate koncentracija teških metala prije i nakon vezanja na prirodni zeolit dolazimo do zaključka da se različiti teški metali različito vezuju na zeolit. Ova pojava može se povezati sa selektivnošću prirodnog zeolita prema različitim ionima teških metala kao i afinitetom iona teških metala prema zeolitu. Stupanj uklanjanja, α, olova i cinka je izračunat prema jednadžbi (2) a rezultati su prikazani u Tablici 7.

$$\alpha = ((\gamma_0 - \gamma_e)/\gamma_0) \cdot 100 \quad [\%] \qquad (2)$$

gdje je:

γ_0 - početna koncentracija metalnog iona u otopini, mg/L

γ_e - ravnotežna koncentracija metalnog iona u otopini, mg/L.

Tablica 7. Stupnjevi uklanjanja olova i cinka pri različitim pH vrijednostima

Uzorak	pH	α (Pb), %	α (Zn), %
1	3,06	100	0,73
2	4,05	100	29,91
3	5,06	100	43,37
4	6,01	100	46,00
5	7,14	100	35,05

Obradom simulirane procjedne otpadne vode s prirodnim zeolitom potpuno je uklanjeno olovo pri svim pH vrijednostima (Tablica 7.), dok je stupanj uklanjanja cinka najveći pri pH 6,01 i iznosi 46 %. Vidljivo je da je u ovom slučaju potpuno uklanjanje cinka provedeno neuspješno, dok se olovo vezalo na zeolit u potpunosti, što se može objasniti selektivnošću prirodnog zeolita kao i afinitetom prema zeolitu. Koncentracija mangana se pri svim pH vrijednostima nakon kontakta otopine sa zeolitom povećala (Tablica 4.), što se može protumačiti kao izmjenu iona mangana prisutnog u prirodnom zeolitu s ionima iz simulirane procjedne vode.

Količine vezanog cinka i olova po jedinici mase zeolita izračunane su prema izrazu 3, a prikazane su na Slikama 11. i 12.

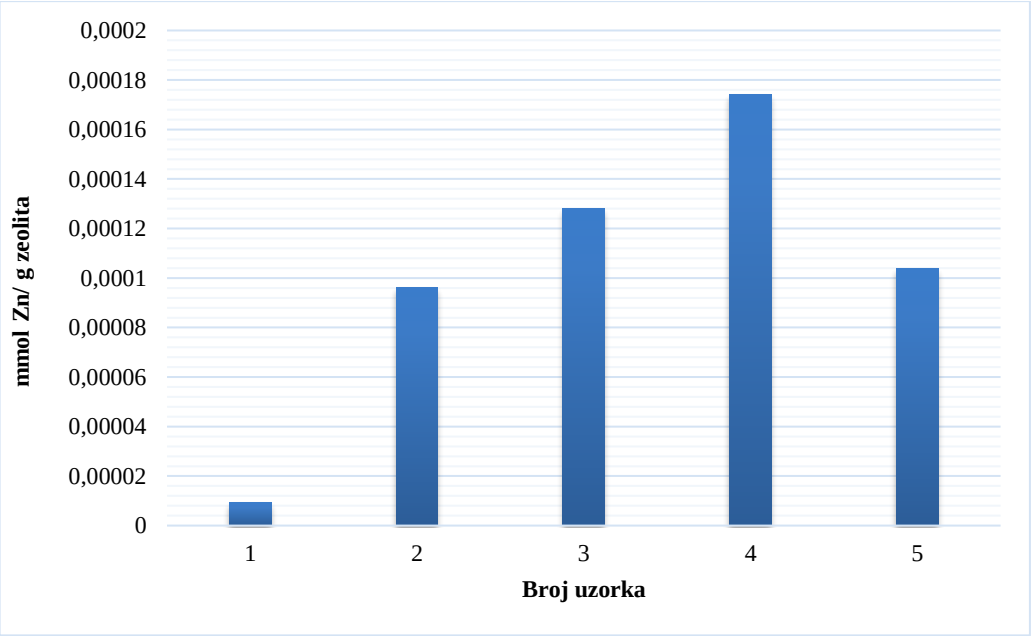
$$\text{mmol(Zn ili Pb)/g zeolita} = \frac{\gamma_o - \gamma_e}{M} * \frac{V}{m_z} \qquad (3)$$

gdje je:

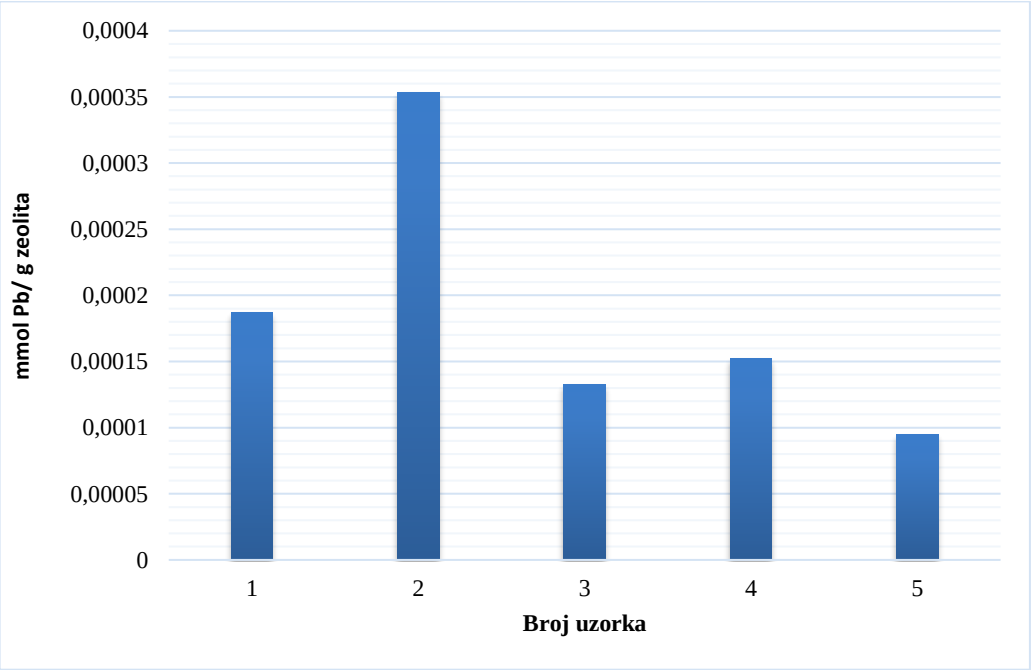
V - volumen simulirane procjedne vode, L

$m_{zeolita}$ - masa prirodnog zeolita, g

M - molarna masa cinka ili olova, mg/mmol.



Slika 11. Grafički prikaz količine vezanog cinka



Slika 12. Grafički prikaz količine vezanog olova

4. ZAKLJUČAK

- Uzorak tla s lokacije rudnika Mežica u Sloveniji onečišćen je teškim metalima te nije pogodan za poljoprivredu.
- Ispiranjem uzorka tla s ultračistom vodom različitih pH vrijednosti dobivena je simulirana procjedna otpadna voda koja sadrži cink, olovo i mangan. Koncentracije teških metala su najviše u kiselom mediju što se objašnjava blagim otapanjem tla.
- Koncentracije cinka i mangana su ispod vrijednosti dopuštenih za ispust u površinske vode i sustav javne odvodnje, ali njihov ispust u podzemne vode nije dopušten. Koncentracije olova su iznad vrijednosti za ispust u prirodne vode i sustav javne odvodnje te je nužna obrada ovakvih voda.
- Uravnoteženjem simulirane procjedne vode sa zeolitom iz nalazišta Vranjska Banja u Srbiji dobiveno je potpuno uklanjanje olova za sve ispitane pH vrijednosti. Uklanjanje cinka je djelomično a najviše postignuto uklanjanje je 46 %. Koncentracija mangana raste tijekom obrade sa zeolitom što se objašnjava izmjenom mangana iz strukture zeolita s metalima iz simulirane procjedne vode.
- S obzirom na učinkovito uklanjanje olova iz simulirane procjedne vode može se zaključiti da primjena zeolita ima veliki potencijal u obradi procjednih voda rudnika. Povećanje stupnja uklanjanja cinka se može postići postupkom vezanja na zeolitu u više stupnjeva.

5. LITERATURA

1. URL:http://www.unizd.hr/portals/4/nastavni_mat/2_godina/zastita_ok/zastita_okolisa-predavanje_8.pdf (14. 8. 2019.)
2. *D. Rimac*, Onečišćenje tla, Diplomski rad, Veleučilište u Karlovcu, Specijalistički diplomski stručni studij sigurnosti i zaštite, Karlovac, 2019.
3. URL:http://www.bioinstitut.hr/blog/stetne-tvari-povrsinskom-sloju-tla-16/ (14. 8. 2019.)
4. *T. Sofilić*, Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
5. *A. Baysal., N. Ozbek., S. Akman.*, Determination of Trace Metal sin Waste Water and Their Removal Process, Waste Water Treatment Technologies and Recent Analytical Developments, ed. Fernando Sebastian García Einschlag and Luciano Carlos, 2013, 146-171.
6. *Z. Lončarić, I. Kadar, Z. Jurković, V. Kovačević, B. Popović, K. Karalić,* Teški metali od polja do stola, 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture, Zbornik radova, 2012, 14-23.
7. URL:http://www.pbf.unizg.hr/content/download/10710/50098/version/1/file/EKemijske+tvari+i+trovanja+teski+metali.pdf (17. 8. 2019.)
8. *N. Vukšić, M. Šperanda,* Raspodjela teških metala (Cd, Pb, Hg, As) i esencijalnih elemenata (Fe, Se) u šumskom tlu i biljnim zajednicama državnog otvorenog lovišta ″Krndija II″ XIV/23, Šumarski list, **3–4,** (2016) 147–153.
9. *Kožul M.,* Fitoakumulacija teških metala iz tla korištenjem konoplje (*Cannabis sativa L.*). Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, 2018.
10. *M. Matičević,* Usporedba trostupanjske i jednostruke ekstrakcije toksičnih teških metala u poljoprivrednim tlima, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, 2016.
11. *Sofilić T.,* Onečišćenje i zaštita tla, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
12. *O. B. Akpor*, Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation, Advances in Bioscience and Bioengineering, (2014) 37-43.

13. *A. Lončarić Božić,* Obrada industrijskih otpadnih voda, II dio, FKIT, Zagreb, ppt,(2015)URL:https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/4_OIOV_14_1_2015.pdf (9. 7. 2019.)
14. *B. Miličević,* Primjena prirodnog zeolita u obradi eluata dobivenog ispiranjem živom onečišćenog tla, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
15. URL:https://repozitorij.fazos.hr/islandora/object/pfos:943/datastream/PDF/view (20. 8. 2019.)
16. URL: https://zir.nsk.hr/islandora/object/pfos:538/preview (22. 8. 2019.)
17. URL:https://geek.hr/znanost/clanak/kako-rudarstvo-utjece-na-okolis/#ixzz5tAkxRHyv (25. 8. 2019.)
18. URL:https://sl.wikipedia.org/wiki/Rudnik_Me%C5%BEica (26. 8. 2019.)
19. URL:https://www.geocaching.com/geocache/GC596YJ_opuscen-rudnik-svinca-in-cinka-mezica?guid=c4456274-f419-4d67-9c59-efa9fac2adc9 (26. 8. 2019.)
20. URL:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ldr.3198 (10. 9. 2019.)
21. *G. Žibret, M. Gosar, M. Miler, J. Alijagić,* Impacts of mining and smelting activities on environment and landscape degradation – Slovenian case studies, Land Degrad. Dev. **29** (2018) 4457-4470.
22. *N. Bilandžić, M. Sedak, M. Đokić,* Sadržaj kadmija, žive i olova u bubrežnom tkivu goveda i svinja, Meso **12**, 3 (2010) 162-165.
23. URL:https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=olovo (12. 9. 2019.)
24. URL:https://hr.wikipedia.org/wiki/Olovo_(element) (12. 9. 2019.)
25. URL:https://www.google.com/url?sa=i&source=images&cd=&ved=2ahUKEwiG44aeicfkAhURMewKHfsADJIQjRx6BAgBEAQ&url=https%3A%2F%2Fbs.wikipedia.org%2Fwiki%2FOlovo&psig=AOvVaw1dELpYyUOX3Q9OHWLmxV-U&ust=1568232963709674 (12. 9. 2019.)
26. URL:https://hr.wikipedia.org/wiki/Cink (14. 9. 2019.)
27. URL:http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zn/spojevi.html (14. 9. 2019.)
28. URL:https://www.google.com/url?sa=i&source=images&cd=&ved=2ahUKEwigl7LVicfkAhVDyqQKHRWWA0gQjRx6BAgBEAQ&url=https%3A%2F%2Fhr.wikipedia.org%2Fwiki%2FCink&psig=AOvVaw0tSeCZUxSp1coqIftnnDtC&ust=1568233072201944 (14. 9. 2019.)
29. *J. Perić, N. Vukojević Medvidović, I. Nuić,* Inženjerstvo otpadnih voda. Priručnik za laboratorijske vježbe, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2012.

30. *M. Blatarić*, Remedijacija tla, Završni rad, Međimursko veleučilište Čakovec, Stručni studij održivi razvoj, 2017.
31. *I. Kisić,* Biološke metode sanacije onečišćenih tala, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, 2014.
32. *P. Čerina*, UV stabilnost termokromne boje, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Tehničko-tehnološki fakultet, 2014.
33. URL:http://www.pbf.unizg.hr/content/download/10704/50081/version/1/file/eZeoliti+cudo+koje+dolazi+iz+prirode.pdf (17. 9. 2019.)
34. *M. Milinović,* Ispitivanje sorpcije bakra na prirodnom zeolitu, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2018.
35. URL:https://www.agroportal.hr/savjeti/13725 (18. 9. 2019.)
36. URL:https://www.google.com/url?sa=i&source=images&cd=&ved=2ahUKEwiJ_dfT5vvkAhXO_KQKHYEPDkcQjRx6BAgBEAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.mdpi.com%2F2073-4344%2F9%2F1%2F98%2Fhtm&psig=AOvVaw0Z8TIQKOVpyt8w3zTFpvwZ&ust=1570044675022549 (2. 10. 2019.)
37. *C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson*, Atlas of zeolite framework types, (2007) 156-157.
38. *I. Nuić*, Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit-vodena otopina olovova i cinkova nitrata, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.
39. *V. Kaučić,* The Structure of Zeolite and Aluminophosphate Molecular Sieves, National Instutute of Chemistry and University of Ljubljana, 1994.
40. URL:http://studentski.hr/system/materials/u/47b62a323b11227fe3fa8e68a4bc4c20563808e0.zip?1439380684 (20. 9. 2019.)
41. *A. Čović*, Vezivanje nikla na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit – utjecaj početne pH vrijednosti otopine, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.
42. *R. Petrović, N. Čegar, J. Penavin-Škundrić, D. Lazić,* Adsorpcija vodene pare na ZSM-5 zeolitu. Naučni rad. Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet, 2011.
43. URL:https://www.svijetzeolita.eu/zeolit-u-medicini/ (20. 9. 2019.)
44. URL:https://www.google.com/url?sa=i&source=images&cd=&ved=2ahUKEwi3j4WSr5zlAhVJJFAKHYUaDT0QjRx6BAgBEAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.fengcha.si%2Findex.php%2Fsuperhrana%2Fzeolit%2Fzeolit-v-

prahu.html&psig=AOvVaw0ptZPcdPT-x0gUR62k9XsG&ust=1571163549130060 (14. 10. 2019.)

45. *M. Petković*, Hibridni proces obrade procjedne vode s odlagališta otpada korištenjem zeolita, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2017.
46. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Crjan Stefanović, Lj. Bokić,* Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, Sigurnost **55** (2013) 209-218.
47. *A. Mišković*, Ispiranje tla s područja rudnika Mežica u ultračistoj vodi različitih pH vrijednosti, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2019.
48. URL:https://hr.wikipedia.org/wiki/Atomska_spektrometrija (25. 9. 2019.)
49. *I. Golubić*, Atomska apsorpcijska spektroskopija u analizi uzorka vode, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, 2017.
50. URL:https://www.google.com/url?sa=i&source=images&cd=&ved=2ahUKEwjamoWCupzlAhVOJ1AKHWd3CWwQjRx6BAgBEAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.directindustry.fr%2Fprod%2Fperkinelmer14711.html&psig=AOvVaw0q0R4aDZtCfws5hZ2Jir4k&ust=1571166517135401 (14. 10. 2019)
51. *I. Milas*, Primjena atomske apsorpcijske spektrometrije u analitici lijekova, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb, 2016.
52. *J. Đorđević, O. Maćej*, Atomska apsorpciona spektrofotometrija i njena primena u određivanju mineralnog sastava mleka, Poljoprivredni fakultet, Zemun, (1982), 237-238.
53. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. Narodne novine, broj 71/19.
54. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, Narodne novine, broj 80/13, 43/14, 27/15 i 3/16.