

Ispiranje ukupne žive iz onečišćenog tla s područja rudnika Idrija

Trupina, Mateja

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:167:847727>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-20**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPIRANJE UKUPNE ŽIVE IZ ONEČIŠĆENOG TLA S PODRUČJA
RUDNIKA IDRIJA

ZAVRŠNI RAD

MATEJA TRUPINA
Matični broj: 1394

Split, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
STRUČNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

ISPIRANJE UKUPNE ŽIVE IZ ONEČIŠĆENOG TLA S PODRUČJA
RUDNIKA IDRIJA

ZAVRŠNI RAD

MATEJA TRUPINA

Matični broj: 1394

Split, rujan 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY
PROFESSIONAL STUDY OF CHEMICAL TEHNOLOGY
FOODTEHNOLOGY

LEACHING OF MERCURY FROM CONTAMINATED SOIL
FROM IDRIJA MINE AREA

BACHELOR THESIS

MATEJA TRUPINA

Parent number: 1394

Split, September 2016

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Stručni studij kemijske tehnologije: Prehrambena tehnologija

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: Dr. sc. Ivona Nuić
Pomoć pri izradi: Dr. sc. Ivona Nuić

ISPIRANJE UKUPNE ŽIVE IZ ONEČIŠĆENOG TLA S PODRUČJA RUDNIKA IDRİJA

Mateja Trupina, matični broj: 1394

Sažetak: Rudnik Idrija u Sloveniji bio je drugo najveće nalazište žive u svijetu. Iako je proizvodnja u rudniku prestala 1995. godine, tlo u području rudnika sadrži od 10 do čak 10 000 mg Hg/kg na drevnim mjestima prženja rude. Budući da je područje Idrije krško, oborinske i površinske vode mogu ispirati živu iz onečišćenog tla u dublje slojeve, odakle ona može dospjeti i u podzemne vode. U cilju procjene potencijalnog ispiranja Hg, eksperimenti su provedeni s uzorkom onečišćenog tla koje sadrži 1347 mg Hg/kg. Eksperimenti ispiranja provedeni su u ultračistoj vodi različitih pH vrijednosti u području od 1,75 do 13,01, primjenom standardne šaržne metode prema normi DIN 38414 S4. Ukupna koncentracija Hg u eluatima dobivenim u pH području od 3,16 do 10,97 je vrlo niska. Najviše je ukupne žive izlučeno u vrlo kiselom ($pH_o = 1,75$) i u izrazito alkalnom ($pH_o = 13,01$) području gdje je najvjerojatnije došlo do razaranja strukture organo-živinih kompleksa i na taj način do oslobađanja žive. Naime, kiseline i lužine otpuštaju Hg iz tla otapajući i/ili razarajući strukturu komponenata koje snažno privlače Hg. Kompleksiranje Hg s organskom tvari (uglavnom huminske i fulvinske kiseline) smatra se najdominantnijim procesom koji kontrolira njenu mobilnost u tlu. U kiselim uvjetima dolazi do otapanja fulvinskih kiselina kao i organo-mineralnih kompleksa stvorenih adsorpcijom otopljenog Hg (koja nosi huminske i fulvinske kiseline), na mineralne komponente tla. Povećana koncentracija izlučene Hg u alkalnim uvjetima najvjerojatnije je rezultat otapanja huminskih kiselina. Udio izlučene Hg u odnosu na njen sadržaj u tlu vrlo je malen (od 0,0001% do 1,84%), čak i u izrazito kiselom i alkalnom području, ukazujući na jaki afinitet Hg prema komponentama tla. Unatoč tome, i najniža detektirana koncentracija izlučene ukupne Hg prelazi maksimalno dozvoljenu koncentraciju za pitke vode, propisanu hrvatskim i slovenskim zakonima kao i Direktivom Vijeća Europske zajednice, ukazujući na nužnost daljnjeg monitoringa kakvoće tla kao i ispitivanja izlučivanja Hg iz onečišćenog tla na području rudnika Idrija.

Ključne riječi: živa, rudnik Idrija, onečišćeno tlo, ispiranje

Rad sadrži: 46 stranica, 19 slika, 7 tablica, 37 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: (27. rujna 2016.)

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Tehnology in Split
Professional study of Chemical tehnology: Food tehnology

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session No. 4

Supervisor: Ph. D. Ivona Nuić, Research Associate
Technical assistance: Ph. D. Ivona Nuić

LEACHING OF MERCURY FROM CONTAMINATED SOIL FROM IDRIJA MINE AREA

Mateja Trupina, parent number: 1394

Abstract: The Idrija mine in Slovenia was the second largest mercury deposit in the world. Although the production in the mine stopped in 1995, the soil in surrounding of Idrija contains from 10 to even 10,000 mg Hg/kg at ancient roasting sites. Since Idrija is karstic area, surface and rain waters can leach Hg from contaminated soil to deeper soil layers and then into groundwater. In order to estimate the potential leaching of Hg, the experiments were conducted on contaminated soil sample containing 1347 mg Hg/kg. The leaching experiments have been performed in ultrapure water of different pH values in the range from 1.75 to 13.01, using standard batch method according to DIN 38414 S4. The concentration of total Hg in leachates obtained for pH range from 3.16 to 10.97 was very low. The highest concentration of mercury has been obtained in leachates in highly acidic ($\text{pH}_0 = 1.75$) and in highly alkaline ($\text{pH}_0 = 13.01$) range, which is most likely caused by the destruction of the organo-mercury complexes and consequently the release of mercury. Namely, acids and alkalis release Hg from the soil by dissolving or destructing the components in the soil that strongly attracts Hg. The complexation of Hg with organic matter (mostly humic and fulvic acids) is considered to be the most dominant processes controlling its mobility in soil. The increased concentration of leached Hg in alkaline conditions is most likely a result of the dissolving of humic acids. In acidic conditions it can be attributed to the dissolution of fulvic acids as well as organo-mineral complexes created by adsorption of dissolved mercury (which carries the humic and fulvic acids) onto mineral components in the soil. The share of leached Hg compared to its content in the soil was very small (from 0.0001% to 1.84%), even in highly acidic and the alkaline range, indicating that Hg was firmly bound to the soil matrix and was hardly leached by water. Nevertheless, even the smallest detected concentration of leached Hg exceed the maximum permissible levels for drinking waters according to Croatian and Slovenian legislations, as well as to the Council Directive of European Community, indicating the necessity of further monitoring the soil quality, as well as studying the Hg leachability at this contaminated sites of Idrija district.

Key words: Mercury, Idrija Mine, Contaminated Soil, Leaching

Thesis contains: 46 pages, 19 figures, 7 tables, 37 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Marina Trgo, Full Professor - Chair person
2. Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant Professor - Member
3. Ph. D. Ivona Nuić, Research Associate - Member, supervisor

Defence date: (September 27th 2016)

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

Završni rad izrađen je u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom dr. sc. Ivone Nuić, poslijedoktorandice, u razdoblju od travnja 2016. do rujna 2016. godine.

Istraživanja u ovome radu provedena su u okviru bilateralnog znanstveno-istraživačkog hrvatsko-slovenskog projekta „Primjena prirodnog zeolita za remedijaciju živom onečišćenog tla“ (*engl.* Application of Natural Zeolite for Remediation of Mercury Contaminated Soil), koji financira Ministarstvo znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske.

*Zahvaljujemo kolegama s Geološkog zavoda Slovenije u Ljubljani
na uzorkovanju, pripremi i rezultatima kemijske analize tla onečišćenog živom.*

Zahvaljujem mentorici dr. sc. Ivoni Nuić, poslijedoktorandici, na strpljenju i trudu pri osmišljavanju, izradi i pisanju ovog Završnog rada.

Također se zahvaljujem članicama Povjerenstva na korisnim savjetima i sugestijama pri pisanju rada.

Veliko hvala mojoj obitelji na financijskoj i moralnoj podršci tijekom studiranja.

Mateja

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- 1) Na uzorku onečišćenog tla dobivenog s Geološkog zavoda Slovenije ispitati ispiranje (*engl.* Leaching) ukupne žive u ultračistoj vodi različitih pH vrijednosti standardnom šaržnom metodom ispiranja, prema DIN 38414 S4 normi.
- 2) Tijekom eksperimenta kontinuirano pratiti električnu vodljivosti i pH vrijednost u pripremljenim suspenzijama tlo-voda te odrediti koncentraciju ukupne žive u eluatima nakon *leachinga*.
- 3) Na temelju dobivenih rezultata nacrtati grafove te izvesti zaključke o utjecaju pH vrijednosti u okolišu na ispiranje žive te njen utjecaj na okolno tlo i podzemne vode.

SAŽETAK

Rudnik Idrija u Sloveniji bio je drugo najveće nalazište žive u svijetu. Iako je proizvodnja u rudniku prestala 1995. godine, tlo u području rudnika sadrži od 10 do čak 10 000 mg Hg/kg na drevnim mjestima prženja rude. Budući da je područje Idrije krško, oborinske i površinske vode mogu ispirati živu iz onečišćenog tla u dublje slojeve, odakle ona može dospjeti i u podzemne vode. U cilju procjene potencijalnog ispiranja Hg, eksperimenti su provedeni s uzorkom onečišćenog tla koje sadrži 1347 mg Hg/kg. Eksperimenti ispiranja provedeni su u ultračistoj vodi različitih pH vrijednosti u području od 1,75 do 13,01, primjenom standardne šaržne metode prema normi DIN 38414 S4. Ukupna koncentracija Hg u eluatima dobivenim u pH području od 3,16 do 10,97 je vrlo niska. Najviše je ukupne žive izlučeno u vrlo kiselom ($\text{pH}_0 = 1,75$) i u izrazito alkalnom ($\text{pH}_0 = 13,01$) području gdje je najvjerojatnije došlo do razaranja strukture organo-žvivinih kompleksa i na taj način do oslobađanja žive. Naime, kiseline i lužine otpuštaju Hg iz tla otapajući i/ili razarajući strukturu komponenata koje snažno privlače Hg. Kompleksiranje Hg s organskom tvari (uglavnom huminske i fulvinske kiseline) smatra se najdominantnijim procesom koji kontrolira njenu mobilnost u tlu. U kiselim uvjetima dolazi do otapanja fulvinskih kiselina kao i organo-mineralnih kompleksa stvorenih adsorpcijom otopljene Hg (koja nosi huminske i fulvinske kiseline), na mineralne komponente tla. Povećana koncentracija izlučene Hg u alkalnim uvjetima najvjerojatnije je rezultat otapanja huminskih kiselina. Udio izlučene Hg u odnosu na njen sadržaj u tlu vrlo je malen (od 0,0001% do 1,84%), čak i u izrazito kiselom i alkalnom području, ukazujući na jaki afinitet Hg prema komponentama tla. Unatoč tome, i najniža detektirana koncentracija izlučene ukupne Hg prelazi maksimalno dozvoljenu koncentraciju za pitke vode, propisanu hrvatskim i slovenskim zakonima kao i Direktivom Vijeća Europske zajednice, ukazujući na nužnost daljnjeg monitoringa kakvoće tla kao i ispitivanja izlučivanja Hg iz onečišćenog tla na području rudnika Idrija.

Ključne riječi: živa, rudnik Idrija, onečišćeno tlo, ispiranje.

SUMMARY

The Idrija mine in Slovenia was the second largest mercury deposit in the world. Although the production in the mine stopped in 1995, the soil in surrounding of Idrija contains from 10 to even 10,000 mg Hg/kg at ancient roasting sites. Since Idrija is karstic area, surface and rain waters can leach Hg from contaminated soil to deeper soil layers and then into groundwater. In order to estimate the potential leaching of Hg, the experiments were conducted on contaminated soil sample containing 1347 mg Hg/kg. The leaching experiments have been performed in ultrapure water of different pH values in the range from 1.75 to 13.01, using standard batch method according to DIN 38414 S4. The concentration of total Hg in leachates obtained for pH range from 3.16 to 10.97 was very low. The highest concentration of mercury has been obtained in leachates in highly acidic ($\text{pH}_0 = 1.75$) and in highly alkaline ($\text{pH}_0 = 13.01$) range, which is most likely caused by the destruction of the organo-mercury complexes and consequently the release of mercury. Namely, acids and alkalis release Hg from the soil by dissolving or destructing the components in the soil that strongly attracts Hg. The complexation of Hg with organic matter (mostly humic and fulvic acids) is considered to be the most dominant processes controlling its mobility in soil. The increased concentration of leached Hg in alkaline conditions is most likely a result of the dissolving of humic acids. In acidic conditions it can be attributed to the dissolution of fulvic acids as well as organo-mineral complexes created by adsorption of dissolved mercury (which carries the humic and fulvic acids) onto mineral components in the soil. The share of leached Hg compared to its content in the soil was very small (from 0.0001% to 1.84%), even in highly acidic and the alkaline range, indicating that Hg was firmly bound to the soil matrix and was hardly leached by water. Nevertheless, even the smallest detected concentration of leached Hg exceed the maximum permissible levels for drinking waters according to Croatian and Slovenian legislations, as well as to the Council Directive of European Community, indicating the necessity of further monitoring the soil quality, as well as studying the Hg leachability at this contaminated sites of Idrija district.

Keywords: Mercury, Idrija Mine, Contaminated Soil, Leaching Experiments

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. Teški metali u okolišu	4
1.1.1. Živa	5
1.1.1.1. Kemijska svojstva žive	7
1.1.1.2. Fiziološka svojstva žive	7
1.1.1.3. Spojevi žive	8
1.2. Izvori teških metala u okolišu	9
1.2.1. Teški metali iz prirodnih izvora	9
1.2.2. Teški metali iz poljoprivrednih aktivnosti	9
1.2.3. Teški metali iz industrijskih aktivnosti	10
1.2.4. Teški metali iz otpadnih voda kućanstava	10
1.2.5. Ostali izvori teških metala u okolišu	10
1.3. Izvori žive u okolišu	11
1.3.1. Rudnik Idrija kao antropogeni izvor žive	12
1.3.2. Migracija žive u tlu i njena topljivost	15
1.3.2.1. Utjecaj tvari prisutnih u tlu na migraciju i ispiranje žive	18
1.4. Huminske tvari u tlu	20
1.4.1. Humini u tlu	20
1.4.2. Huminske kiseline u tlu	20
1.4.3. Fulvinske kiseline u tlu	21
1.4.4. Humati u tlu	21
1.5. Metode ispiranja (<i>engl. Leaching tests</i>)	21
2. EKSPERIMENTALNI DIO	26
2.1. Uzorkovanje i priprema tla onečišćenog živom	27
2.2. Priprema vode za ispiranje različitih pH vrijednosti	29
2.3. Ispitivanje ispiranja ukupne žive pri različitim pH vrijednostima	30

2.4. Ispitivanje utjecaja miješanja na ispiranje ukupne žive	33
3. RASPRAVA	34
3.1. Analiza rezultata kemijskog sastava tla	35
3.2. Analiza rezultata ispiranja ukupne žive iz onečišćenog tla	35
3.2.1. Analiza rezultata ispiranja žive preko promjene pH vrijednosti	36
3.2.2. Analiza rezultata ispiranja žive preko promjene električne vodljivosti	37
3.2.3. Analiza rezultata ispiranja žive preko koncentracije ukupne žive u eluatu	37
3.2.4. Analiza rezultata utjecaja miješanja na ispiranje žive	38
4. ZAKLJUČAK	39
5. LITERATURA	42

UVOD

Onečišćenje okoliša svaka je kvantitativna i kvalitativna promjena fizikalnih, kemijskih i bioloških karakteristika osnovnih sastavnica okoliša (zrak, voda, tlo), što narušava zakonitosti u ekosustavu. Ekosustav se sastoji od biocenoze i biotopa^A. Granica između zagađenja i onečišćenja određena je graničnim vrijednostima ili maksimalnom dozvoljenom koncentracijom neke tvari u zraku, vodama, tlu ili u nekim proizvodima.¹ No, sve do razvoja industrije ljudska aktivnost nije imala značajniji utjecaj na okoliš. Početkom same urbanizacije i industrijalizacije počela se razvijati znanost o okolišu. Promjene koje je industrijska revolucija donijela dovele su do pogoršanja zdravstvenih, gospodarskih i socijalnih uvjeta.

Glavne skupine polutanata^B koje onečišćuju okoliš su: organski polutanti (pesticidi, policiklički aromatski ugljikovodici - PAH, poliklorirani bifenili - PCB), organometalni spojevi (od kojih su najznačajniji organoživini spojevi), radioaktivni izotopi (alfa, beta i gama emiteri), plinovi (ozon (O₃), ugljikov monoksid (CO), ugljikov dioksid (CO₂), sumporov dioksid (SO₂), freoni - CFC, dušikovi oksidi (tzv. NO_x)) te teški metali (kadmij, olovo, živa, krom i dr.).¹ Izvori teških metala uključuju rudarstvo, industriju nafte, nuklearne elektrane, industriju obrade metala, plastičnih masa, tekstila i papira. Oksidacijsko stanje elemenata, vrsta spojeva (organski ili anorganski) u kojima su prisutni kao i uvjeti u okolišu (pH, temperatura itd.) glavni su čimbenici koji određuju njihovo ponašanje, migraciju i toksičnost. Rudnik Idrija u Sloveniji bio je drugo najveće nalazište žive u svijetu. Iako je u rudniku proizvodnja prestala 1995. godine, problem žive u okolišu još uvijek je prisutan jer tlo u području rudnika Idrija sadrži od 10 do čak 10 000 mg Hg/kg tla na drevnim područjima pečenja rude. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, maksimalna dozvoljena koncentracija žive u tlu iznosi do 1,5 mg/kg, ovisno o tipu tla, a prema analognim zakonima Republike Slovenije granična vrijednost za živu i njene spojeve u tlu iznosi od 0,8 do 10,0 mg Hg/kg suhog tla.² Živa se oborinskim vodama može infiltrirati u dublje slojeve tla te doći do podzemnih voda, posebice jer se radi o krškom području.³ Maksimalno dozvoljena koncentracija žive i njenih spojeva u površinskim i ostalim

^A Stanište ili biotop (stojbina, životni okoliš) je jedinstvena funkcionalna jedinica ekološkog sustava, određena zemljopisnim, biotičkim i abiotičkim svojstvima. Svako životno stanište naseljeno je određenom kombinacijom biljnih i životinjskih vrsta - životnom zajednicom (biocenoza).

^B Polutant je tvar koja u većim koncentracijama od dopuštene uzrokuje štetne posljedice na čovjeka, životinje, vegetaciju ili materijale.

(prijelaznim i priobalnim) vodama prema Uredbi o opasnim tvarima u vodama iznosi 0,07 µg/L, dok prema analognom zakonu Republike Slovenije kao i prema Direktivi Vijeća Europske zajednice iznosi 1 µg/L.⁴ Zbog svega navedenog nužna je procjena mogućeg štetnog utjecaja žive iz tla na podzemne vode, a time u konačnici i na zdravlje ljudi. Eksperimenti ispiranja (*engl.* Leaching) u laboratoriju su nužni kako bi se simulirala mobilnost žive i njeno izlučivanje iz tla. U ovome radu ispitat će se ispiranje žive iz onečišćenog tla u ultračistoj vodi različitih pH vrijednosti primjenom standardne šaržne metode ispiranja (*engl.* Leaching tests) prema normi DIN 38414 S4. Provedeni eksperimenti trebali bi dati saznanja o topljivim živinim specijama te vjerojatnosti i opsegu njihova ispiranja iz tla u vodu. Rezultati bi trebali dati uvid u ponašanje žive u okolišu pri različitim pH vrijednostima što predstavlja osnovu rješenja smanjenja opterećenja podzemnih voda štetnom tvari, te posljedično i štetnog djelovanja na biljne i životinjske vrste te na čovjeka.

1. OPĆI DIO

1.1. TEŠKI METALI U OKOLIŠU

Teški metali su značajni onečišćivači i njihova toksičnost negativno utječe na okoliš i samu evoluciju. Termin „teški metali“ se odnosi na metale koji imaju relativno veliku gustoću (5 g/cm^3) i koji su toksični čak i pri malim koncentracijama, kao što su Hg, Pb, Cd, Ni, Co, Fe, Zn, Cr, As, Ag itd.⁵ Razvojem industrije čovjek je uvelike povećao njihov sadržaj u biosferi. Najveći sadržaj teških metala se može pronaći u tlu i vodnim sustavima, a relativno manji udio u obliku pare ili čestica u atmosferi. Teški metali su poznati čovječanstvu od davnina:

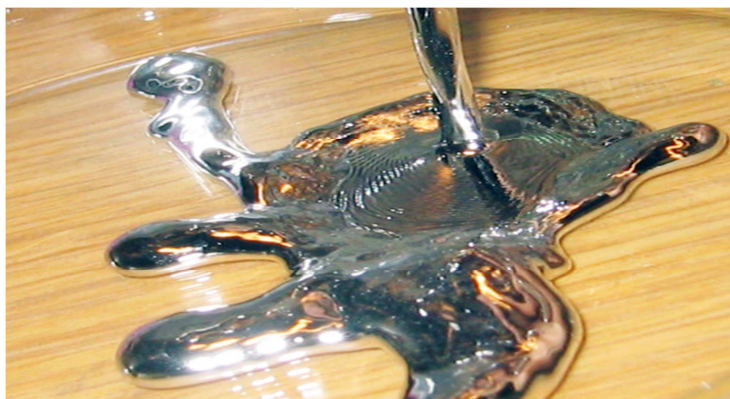
- Olovo se koristilo 2000. god. p.n.e. pri dobivanju srebra
- Arsen se koristio za ukrašavanje egipatskih grobnica
- Živa se od davnina spominjala kao lijek ili kao otrov; u drevnoj Kini i Indiji živu i njezine spojeve upotrebljavali su za liječenje raznih bolesti, a prije otkrića antibiotika živa se upotrebljavala kao lijek protiv sifilisa u obliku HgO sirupa.^{1,5,6}

Prema Paulingu^C, četiri petine svih elemenata na našoj planeti su tzv. esencijalni metali, koji su funkcionalni sastojci živih struktura, bez kojih nema života, a to su Cu, Zn, Fe, Mn i Mo.⁵ U živim organizmima ulaze u sastav nekih enzima i sudjeluju u redoks reakcijama. Ag, Hg, Ni, Pb i Cu su neesencijalni elementi koji su već pri malim koncentracijama toksični. Teški metali se međusobno razlikuju po fizikalnim i kemijskim svojstvima, kao i po afinitetu prema organskim strukturama. Imaju zajedničko svojstvo stvaranja stabilnih kompleksa s različitim ligandima. Teški metali predstavljaju značajnu sirovinu za brojne industrijske grane, neki od njih su neophodni za žive organizme, mogu djelovati povoljno na produktivnost poljoprivrede, međutim većina od njih je često značajan zagađivač životne sredine. Budući da nisu biorazgradljivi, akumuliraju se u živim organizmima i tako ulaze u lanac ishrane te uzrokuju različite poremećaje i bolesti.⁵

^CLinus Carl Pauling (Portland, 28. veljače 1901. - Big Sur, 19. kolovoza 1994.), američki kemičar, fizičar, borac za mir i nobelovac, počasni član HAZU.

1.1.1. Živa

Živa (slika 1.1), je prijelazni element 12. skupine periodnog sustava elemenata atomskog broja 80 i relativne atomske mase 200,592.⁷



Slika 1.1. Živa.⁸

Elektronska konfiguracija žive je $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^2$ (slika 1.2).⁷



Slika 1.2. Položaj žive u periodnom sustavu.⁹

Ime je dobila od latinske riječi *Hydrargyrum* što znači tekuće srebro.⁷ To je sjajni, srebrno-bijeli metal. Elementarna živa pri sobnoj temperaturi je jedini tekući i hlapljivi metal, a karakterizira je i velika napetost površine. Stabilna je na zraku, ne reagira s lužinama i većinom kiselina, otapa se samo u oksidirajućim kiselinama.¹ Tekuća živa otapa mnoge metale tvoreći amalgame^D u kojima ima stupanj oksidacije +1, osim u amalgamu sa željezom u kojem ima stupanj oksidacije +2. Ovisno o količini otopljenog metala, amalgami (slika 1.3) mogu biti tekući ili čvrsti.⁷

^DAmalgami su legure metala sa živom, mogu biti čvrste ili tekuće, ovisno o masenom udjelu otopljenog metala.



Slika 1.3. Amalgamske plombe.¹⁰

Živine pare vrlo su otrovne. Lako se resorbiraju čak i preko nepokrivenih dijelova kože. Imaju kronični kumulativni efekt. Organski spojevi žive, kao što je metil-živa, su također jaki otrovi. Živa se u prirodi pojavljuje samorodna ili u mineralu cinabaritu (HgS), ali tvori i veliki broj spojeva.⁷ S prosječnom koncentracijom od 0,083 ppm u Zemljinoj kori nalazi se na 65. mjestu po zastupljenosti među kemijskim elementima.¹

Tablica 1.1. Fizikalna i toplinska svojstva žive.⁷

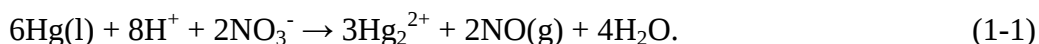
Fizikalna svojstva		
Gustoća, g/dm ³	13546	293 K
Molarni volumen, cm ³ /mol	14,81	293 K
Električna otpornost, μΩcm	95,8	20 °C
Toplinska svojstva		
Toplinska vodljivost, W/m K	8,34	
Temperatura taljenja, °C	-38,83	
Temperatura vrenja, °C	356,73	
Toplina taljenja, kJ/mol	2,331	
Toplina isparavanja, kJ/mol	59,11	
Toplina atomiziranja, kJ/mol	64,463	

Ima sedam izotopa od kojih se izotop živa-202 javlja u izotopskoj smjesi s 30% udjela, a živa-200 s 23%, a niti jedan nije radioaktivan.¹ U većini spojeva je jednovalentna ili dvovalentna, najteža je tekućina, kemijski je otporna gotovo poput plemenitih metala

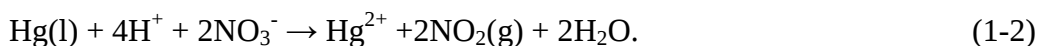
(ima pozitivan standardni elektrodni potencijal). Talište žive je -38,83 °C, a vrelište 356,7 °C, gustoća joj je 13,546 g/cm³ pri 25 °C. Ima veću električnu otpornost od svih metala osim bizmuta (tablica 1.1). Topljivost u vodi nije znatna, ali se povećava prisutnošću zraka do 700 puta. Pare žive su bezbojne i monoatomne i nisu električni vodljive. Čvrsta živa je svjetlija od tekuće, nalikuje više kositru nego srebru. Pod tlakom se lako deformira poput olova, a lom joj je zrnat.¹

1.1.1.1. Kemijska svojstva žive

Kemijska svojstva žive određena su elektronima zadnje i predzadnje ljuske. Od metala svoje skupine jedino živa tvori dva niza spojeva, one s oksidacijskim brojevima +1 i +2. Živa se otapa samo u oksidirajućim kiselinama kao što su dušična (razrijeđena i koncentrirana) i sumporna (koncentrirana i vruća). Vruća razrijeđena dušična kiselina, uz višak žive, oksidira živu do stupnja oksidacije +1.¹



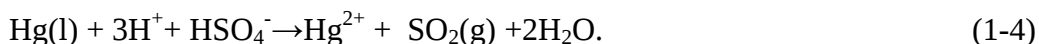
Koncentrirana dušična kiselina, uz višak kiseline, oksidira živu do stupnja oksidacije +2:



Koncentrirana vruća sumporna kiselina oksidira živu do stupnja oksidacije +1 ako je živa u višku:



S viškom kiseline, oksidacija ide do žive(II):



1.1.1.2. Fiziološka svojstva žive

U elementarnom stanju živa je u obliku pare ili veoma sitnih kapljica. Otrovanje živom, merkurijalizam¹, je kronična i profesionalna bolest koja nastaje kao posljedica trajne izloženosti živinim parama ili živinim spojevima u laboratoriju i tehnološkom pogonu gdje se primjenjuje. Ako živa dospije u krv iz pluća, probavnog trakta ili kroz

kožu, nakuplja se u bubrezima, jetri, središnjem živčanom sustavu, žlijezdama s unutrašnjim izlučivanjem i u kostima. Prvi znaci trovanja živom su suhoća usta i grla, tegobe pri disanju, bol u prsima, drhtavica, razdražljivost, upala desni, nepreciznost u pokretima ruku i prstiju te probavne tegobe. Isti su i znaci trovanja živinim spojevima, osobito onim hlapljivim ili lako topljivim u vodi ili mastima. Brzo prodiru u živčani sustav i mozak, posebice alkilživini spojevi, uzrokuju psihoze, smetnje u govoru i vidu. Neki organoživini spojevi nadražuju kožu i uzrokuju pojavu mjehurića, gubitak pamćenja, grčeve, oduzetost i smrt. Znaci trovanja živom u krvi javljaju se pri koncentraciji 3-11 μg na 100 ml, a najveća dopuštena koncentracija organoživinih spojeva u zraku je 0,01 mg/m^3 . Molekule bjelančevina u organizmu živu vežu preko tiolne skupine (-SH), ali je vežu i slobodne molekule cisteina¹. Nakon trovanja živinim parama, živa se u početku razmjerno brzo izlučuje iz organizma urinom, a zatim sve sporije.

1.1.1.3. Spojevi žive

Spojevi žive, osim prema oksidacijskom stanju žive, mogu se podijeliti na:

- a) anorganske
- b) organske.

Anorganski spojevi žive uključuju živin(II) sulfid (HgS), živin(II) oksid(HgO) i živin(II) klorid (HgCl_2). Ti spojevi nazivaju se živinim solima. Mnogi anorganski spojevi su u obliku bijelog praha kristalića¹, osim HgO , koji je crven ili crn ako se podvrgne djelovanju svjetla. Određene soli žive, kao što je HgCl_2 , dovoljno su hlapljive te mogu otići kao plinovi u atmosferu. Ipak, njihova topljivost u vodi i kemijska reaktivnost dovode do mnogo bržeg uklanjanja iz atmosfere nego u slučaju elementarne žive. Živini spojevi s ugljikom nazivaju se oranoživinim spojevima (dimetilživa, fenilživa, metil živa). Spojevi koji sadrže živu u oksidacijskom stanju +I manje su toksični od živinih (+2) spojeva, jer su slabije topljivi. *Živin (II) klorid (HgCl_2)*, poznat pod imenom sublimat, dobiva se reakcijom žive s klorom u suvišku ili zagrijavanjem živina(II) sulfata s natrijevim kloridom.¹ Tali se pri temperaturi 277 °C, a gustoća mu je 5,44 g/cm^3 . Živin(II) klorid je linearna troatomna molekula (Cl-Hg-Cl) koja ima tendenciju sublimiranja. Upotrebljava se u tvorbi živinih amalgama s metalima kao što je aluminij, a služi i kao katalizator pri sintezi drugih živinih spojeva. Jako je otrovan

spoj, koji se prije upotrebljavao kao baktericid i fungicid, ali se danas njegova primjena zbog velike otrovnosti sve više izbjegava.

Toksičnost **organskih** spojeva žive znatno je veća u usporedbi s onom anorganskih. *Metilživa* je snažan neurotoksin^E, te se s njom treba rukovati pažljivo. Može nastati iz raznih oblika žive djelovanjem bakterija. Metilživu nalazimo prvenstveno u ribama i morskim sisavcima (morskim psima, sabljarkama, velikim tunama, tuljanima, kitovima itd.).¹¹ Brzo se akumulira u organizmu, a apsorbira je probavni trakt. Veže se na proteine koji sadrže cistein preko –SH skupine, te s njima stvara kovalentne veze, tzv. tiofilnost. *Dimetilživa* je zapaljiva, bezbojnatekućina, snažan neurotoksin, slatkastog mirisa. I najmanja prolivena kap ovog spoja može osloboditi toksičnu koncentraciju pare, a apsorpcija 0,001 ml dimetilžive predstavlja fatalnu dozu.¹ Molekula dimetilžive ima linearnu strukturu. Simptomi trovanja se mogu pojaviti nakon duljeg vremena, a ponekad i prekasno da bi se otrovanje moglo pravilno liječiti. Zbog liofilnosti i stvaranja kompleksa s cisteinom, prelazi lako iz krvi u moždane membrane te ima tendenciju akumuliranja zbog čega se vrlo teško uklanja iz organizma.¹

1.2. IZVORI TEŠKIH METALA U OKOLIŠU

Emisija teških metala u okoliš potječe iz prirodnih i antropogenih izvora. Od antropogenih izvora najznačajnije su industrijske i poljoprivredne aktivnosti.

1.2.1. Teški metali iz prirodnih izvora

Prirodni izvori teških metala su geološke stijene u kojima koncentracija teških metala ovisi o vrsti stijena i vremenskim uvjetima. Vulkani emitiraju veliku količinu Al, Zn, Mn, Pb, Ni, Cu i Hg zajedno s toksičnim i štetnim plinovima.⁵

1.2.2. Teški metali iz poljoprivrednih aktivnosti

Organska i anorganska gnojiva su najvažniji izvor teških metala uključujući uporabu pesticida. Konstantna uporaba fosfatne prihrane, tj. gnojiva kroz duže vrijeme

^ENeurotoksin je termin izveden iz starogrčkih riječi: νεύρων (nevron) „žila“ i τοξικόν (toksikón) „toksin“. Neurotoksini su štetne tvari koje mogu negativno utjecati na funkciju tkiva u razvoju.

doprinosi akumulaciji teških metala u tlu. Onečišćenje tla teškim metalima ovisi o količini gnojiva, koje sadrži različite koncentracije elemenata, i o karakteristikama tla. Pesticidi na bazi metala, koji se koriste za kontroliranje bolesti voća i povrća, su također izvori onečišćenja tla teškim metalima. Kontinuirano navodnjavanje može dovesti do akumulacije teških metala u tlo.¹²

1.2.3. Teški metali iz industrijskih aktivnosti

Izvori teških metala uključuju različite industrije kao što su rudarstvo; industrija nafte; nuklearne elektrane; industrija obrade metala, plastičnih masa, tekstila i papira. Visoke temperature u procesu obrade metala u operacijama lijevanja i taljenja uzrokuju emitiranje metala u obliku finih čestica. Onečišćenja iz rudarstva ovise o vrsti rude koja se iskopava, obrađuje i na samom kraju reciklira kao otpad. U nekim slučajevima i nakon prestanka iskopa rude emitirani metali i dalje postoje u okolišu. Rudarske aktivnosti su značajni izvori As, Cd, Fe i Hg.⁵

1.2.4. Teški metali iz otpadnih voda kućanstava

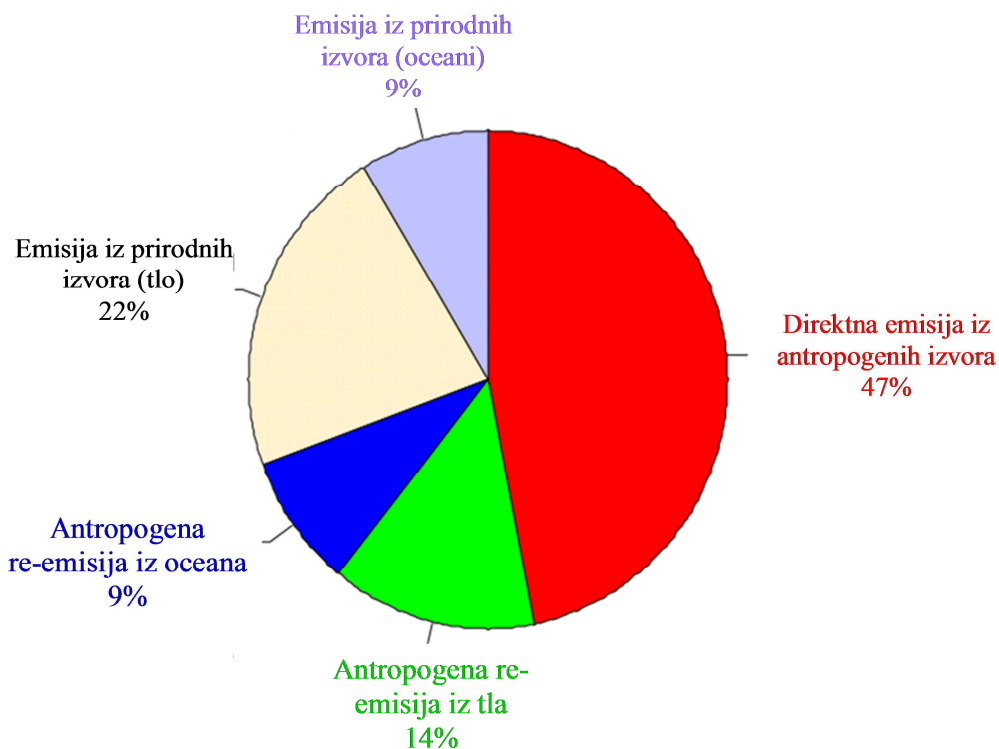
Uporaba detergenata u kućanstvima predstavlja mogući izvor onečišćenja teškim metalima jer u tragovima mogu sadržavati Fe, Mn, Cr, Co, Zn.⁵ Njihovo ispuštanje u prirodne vodotoke bez prethodne obrade može dovesti do povećanja sadržaja teških metala u rijekama, jezerima itd.

1.2.5. Ostali izvori teških metala u okolišu

Drugi izvori onečišćenja uključuju spalionice otpada, odlagališta otpada i promet (automobili, zrakoplovi itd.). Oborinske vode ispiru otpad s odlagališta, odakle se teški metali, uz ostale tvari, procjeđuju kroz slojeve tla do podzemnih voda. Gume automobila emitiraju Ni i Zn, katalizatori emitiraju Al, a dizel motori su izvor Cu i Cd.⁵ Živa u okoliš može dospjeti proizvodnjom kozmetičkih proizvoda i tijekom procesa proizvodnje NaOH, Cd se oslobađa kao nusproizvod tijekom proizvodnje cinka, Pb tijekom taljenja ili iskopavanja u rudnicima, automobilskim ispušnim ventilima, pri izgaranju naftnih goriva koja su tretirana tetraetil olovom.⁵ Čestice teških metala dospjele u atmosferu uslijed hidrološkog ciklusa dopijevaju u konačnici u vode i tlo.

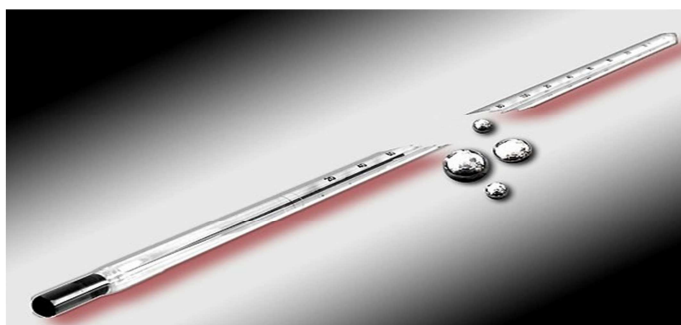
1.3. IZVORI ŽIVE U OKOLIŠU

Živa u okoliš dospijeva iz različitih izvora (slika 1.4). Prirodni izvori žive u biosferi su rezultati erupcije vulkana, erozije tla i bakterijske razgradnje organskih živinih spojeva.¹³ Razlaganjem stijena i minerala u oceane se unose male količine žive.



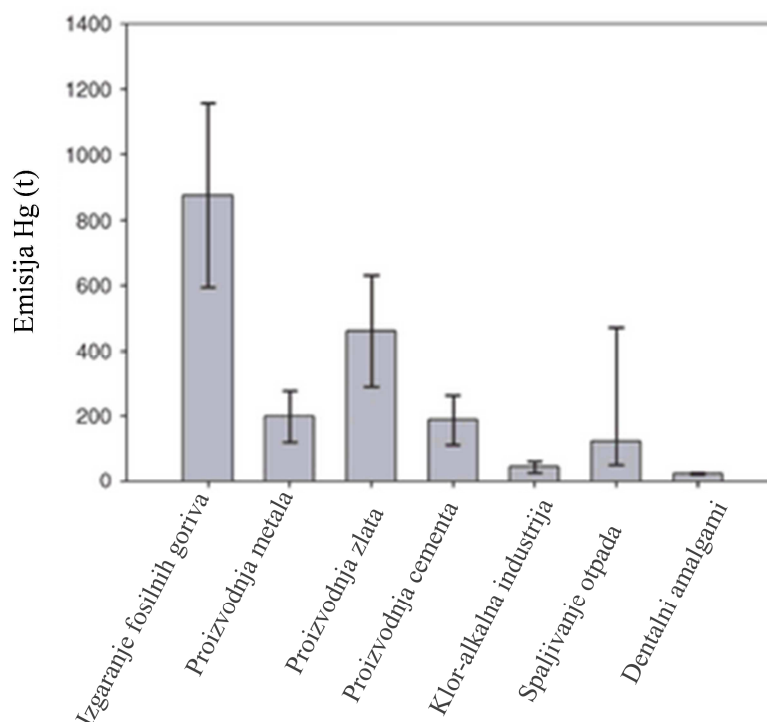
Slika 1.4. Emisija ukupne žive iz različitih izvora.¹⁴

Glavni problem žive, u smislu onečišćenja okoliša je njezina široka uporaba i to prije svega u industrijskoj proizvodnji. Sa živom se pune termometri (slika 1.5), barometri, izrađuju lampe koje isijavaju svijetlost bogatu ultraljubičastim zrakama, koristi se kao katalizator u proizvodnji plastike te u poljoprivredi u obliku fungicida.



Slika 1.5. Termometar.¹⁵

Antropogeni izvori žive (slika 1.6) su procesi poput izgaranja fosilnih goriva, prerađivanje nafte, plinovi i otpad iz nuklearnih reaktora, medicinski otpad, baterije i fluorescentne lampe.⁵



Slika 1.6. Godišnja emisija ukupne žive (u tonama) iz glavnih antropogenih izvora.¹⁶

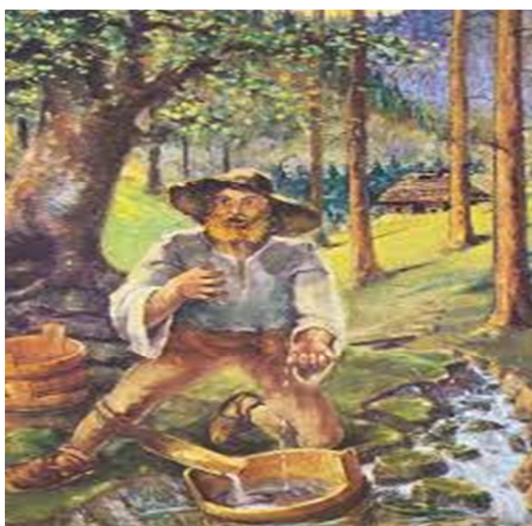
1.3.1. Rudnik Idrija kao antropogeni izvor žive

Najvažnija nalazišta živine glavne rude cinabarita (HgS), jesu Almaden u južnoj Španjolskoj i Idrija u Sloveniji, rudnik koji je više godina zatvoren, a ubrajao se među najveća nalazišta žive u svijetu. Idrija je grad i središte istoimene općine u zapadnoj Sloveniji (slika 1.7). Grad Idrija svoje postojanje duguje rudnicima žive koja je bila otkrivena još u XV. st.¹⁷ Povijest Idrije seže iz posljednjeg desetljeća toga stoljeća.



Slika 1.7. Položaj rudnika Idrija u Sloveniji.¹⁸

Legenda kaže da je autohtona živa pronađena pod mlazom hladne vode (slika 1.8).^F



Slika 1.8. Pronalazak rude.¹⁹

Istraživanja su pokazala da su u tlu prisutna dva oblika žive: cinabarit-rumenica, tj. živa(II)sulfid (HgS) i nespecifična vrsta živinih spojeva za koje se pretpostavlja da su biodostupni.¹⁷ Nakon 1508. godine, otkrićem bogate žutocrveno rude (slika 1.9) na dubini od 42 m rudarstvo je uvelike procvjetalo.

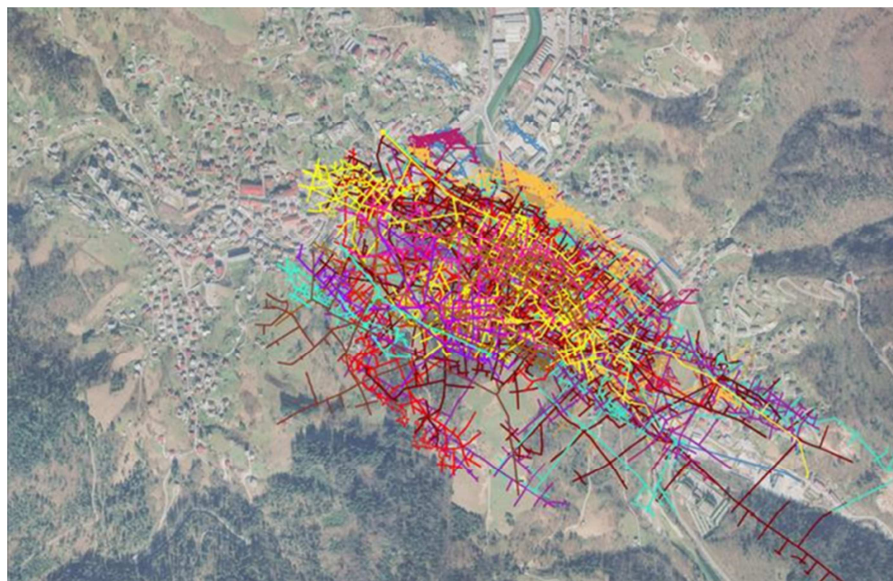
^FLegenda kaže da je farmer Škafar 1490. na području Idrije otkrio autohtonu živu, na izvoru dok je točio vodu. Kanta je bila tako teška da je nije mogao pomaknuti.



Slika 1.9. Komad živine rude.²⁰

Zahvaljujući ulaganju u znanje i tehničku opremu, rudnik je bio među najbolje opremljenim rudnicima u Unutarnjoj Austriji (Štajerska, Koruška, Kranjska i Austrijsko primorje). S više od 13% svjetske proizvodnje, rudnik Idrija postao je drugi najveći rudnik na svijetu. Nakon Prvog svjetskog rata rudnik Idrija pripao je Italiji, a ponovno je doživio procvat nakon Drugog svjetskog rata, kada je u potpunosti moderniziran. Cijeli period svoga postojanja djelovao je na ekonomski i društveni život u gradu i okolici. U prvom razdoblju rada rudnika, ruda se talila na hrpi, a kasnije u glinenim posudama na mjestima oko Idrije. Ova primitivna metoda koristila se od 1490. do 1510. godine, a čak pola količine žive koja se proizvodila se izgubila. Takav način taljenja rezultirao je ogromnom količinom otpada iz kojega se živa izlučivala u tlo, što je na kraju dovelo do njegove kontaminacije.¹⁷ Ostaci od prženja rude najvećim su se dijelom odlagali u korita rijeka Idrijca i Soča-Isonzo uzrokujući onečišćenje te prisutnost žive u koncentraciji većoj od dopuštene. Zbog toga je uvedena nova metoda - taljenje rude u glinenim posudama, na različitim lokacijama u šumama oko Idrije, do kojih se iskopana ruda prevozila. Ovaj način taljenja doveo je do sječe šuma jer su drva služila kao gorivo. Ovom metodom se 1,5 kg živine rude miješalo sa živim vapnom u malim glinenim posudama začepljenih mahovinom. Posude su se stavljale na utabana mjesta u zemlji (na drva koja bi se palila), okružena kamenjem i prekrivena pijeskom. Kako je toplina rasla, živa se iz gornjeg dijela posude oslobađala i akumulirala u donji. Nakon jednog dana pečenja i nekoliko dana hlađenja, posude su se razdvajale i živa se kupila s dna posuda. Većina glinenih posuda je zbog visoke temperature pucala. Velika količina popucalih posuda još uvijek se može naći na lokacijama Pšenka i Frbejžene. Obje metode pečenja rude davale su mali prinos i dovele do velikih gubitaka, a time i do onečišćenja živom okolnog tla i voda. Ustanovilo se da se u razdoblju od 1490. do 1995. ukupno iskopalo najmanje 144 828 t žive te je procijenjeno da je u okoliš

emitirano oko 37 136 t žive. U 500 godina rudarstva iskopano je 700 km tunela (slika 1.10) koji se protežu do dubine od 382 m.¹⁷



Slika 1.10. Podzemni tuneli Idrije.²¹

Dosadašnja saznanja o rudniku Idrija pokazala su da su jedini izvori onečišćenja rudnik, topionice i otpadni materijal. Sve stroži ekološki zahtjevi, visoki troškovi te povećanje dubine kopanja i niski sadržaj žive u rudi, 1977. godine doveli su do zatvaranja rudnika, a posljednja rotacijska peć za taljenje rude ugašena je u rujnu 1995. godine.¹⁷ Unatoč činjenici da je rudnik davno prestao s radom, okolne šume i tlo Idrije su i dalje značajno zagađeni obzirom da se u tlu može naći od 10 do čak 10 000 mg Hg/kg. Ispiranje žive iz tla u vodne ekosustave predstavlja veliku opasnost, posebice jer se radi o uglavnom krškom području. U takvim područjima kiše i površinske vode mogu ispirati živu iz onečišćenog tla u dublje slojeve zemlje i u podzemne vode.

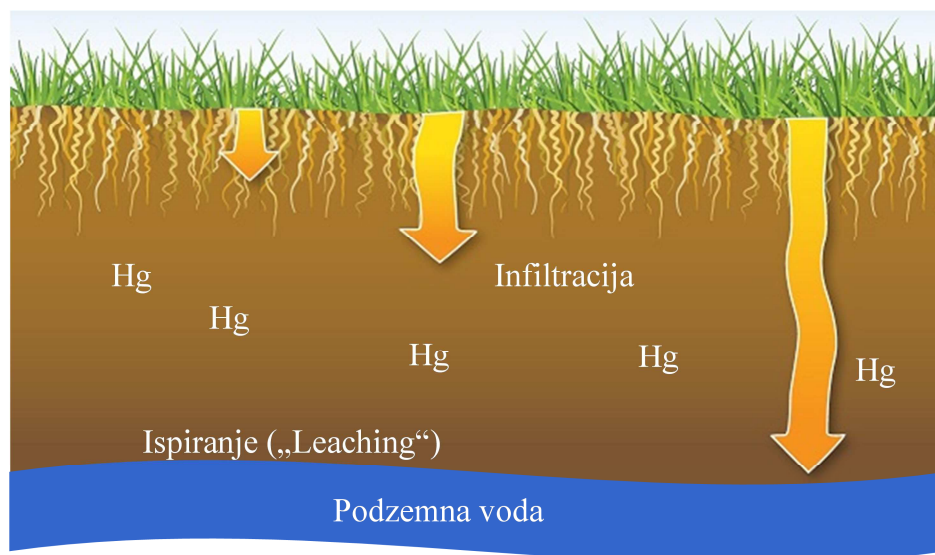
1.3.2. Migracija žive u tlu i njena topljivost

Najbitniji faktori koji utječu na pokretljivost žive i drugih teških metala u tlu su pH vrijednost tla, sadržaj organskih i mineralnih tvari u tlu, mehanički sastav i vlažnost tla te sadržaj CaCO_3 i oksida željeza i aluminija.¹² Prisustvo organske tvari u tlu povećava apsorpciju metala u tlo zbog stvaranja kompleksa. Najvažnije kemijske grupe za koje se metali vezuju su tiolna ($-\text{SH}$), fosforna ($-\text{P}(\text{O})(\text{OH}_2)$), imino ($=\text{NH}$), amino

(-NH₂), karboksilna (-COOH) i fenolna (-C₆H₅). U kiseloj sredini se oslobađaju u tlo veće količine teških metala, koji onda mogu toksično djelovati na biljke. Podizanjem pH vrijednosti do oko 6,5 smanjuje se njihovo izlučivanje. Teške metale iz tla biljke dobivaju preko korijenova sustava, a manjim dijelom nadzemnim organima (stabljika i listovi) iz atmosfere. U biljkama se najintenzivnije nakupljaju Zn, Mo, Co, a u manjoj mjeri i Mn, Al, Fe, a najmanje Cu i Cr.¹² Visoke koncentracije teških metala uzrokuju anatomske, morfološke i fiziološke promjene u biljkama. Teški metali utječu na:

- o metabolizam fitokroma i na kraju na sam rast biljke
- o smanjenje intenziteta fotosinteze
- o na vodni režim, smanjenjem usvajanja vode i transportom vode na nadzemne organe.⁵

Saznanja o živi i njenim spojevima važna su za predviđanje njene migracije (slika 1.11) u sustavu tla. Migracija žive u tlu na području oko rudnika Idrija pod utjecajem je uglavnom emisija iz atmosfere, mehaničke disperzije čestica (nošenje vjetrom) i ispiranja (*engl.* Leaching) vodom odloženog otpada iz rudnika. Pri normalnim uvjetima u okolišu (vrijednosti pH i redoks potencijala) topljivost žive najviše je pod utjecajem Hg(OH)₂, Hg⁰ i HgS.



Slika 1.11. Ispiranje („Leaching“) žive iz tla.

Cinibarit (slika 1.12), sulfidni mineral (HgS), je teško topljiv, slabije isparljiv te se puno manje ispire iz tla u odnosu na druge živine spojeve, ali se može otapati u prisustvu organskih tvari uslijed površinskog kompleksiranja.



Slika 1.12. Cinabarit (rumenica).²²

U oksidirajućoj okolini, najtopljiviji anorganski spojevi žive su HgCl_2 pri niskom pH, HgClOH pri neutralnom pH i $\text{Hg}(\text{OH})_2$ pri visokom pH. Živa u tlu može biti prisutna u tri oksidacijska stanja - kao Hg^0 (i nje je najmanje), te u obliku iona kao živa(I) (Hg_2^{2+}), te u oksidirajućim uvjetima posebice pri niskom pH kao živa(II) (Hg^{2+}).²³ Spojevi žive(I) su nestabilni i brzo oksidiraju u spojeve žive(II), koji potom mogu biti adsorbirani na mineralima gline, oksidima ili organskoj tvari u tlu, ovisno o pH vrijednosti. Živa(II) je najčešće oksidacijsko stanje žive i kao takva se najčešće nalazi u prirodi. Distribucija $\text{Hg}(\text{II})$ u ovisnosti je o topljivosti $\text{Hg}(\text{OH})_2$. $\text{Hg}(\text{II})$ hidrolizira u pH području od 2 do 6, pri čemu je konačan oblik žive topljivi $\text{Hg}(\text{OH})_2$ pri $\text{pH} = 6$. Taloženje $\text{Hg}(\text{OH})_2$ se javlja jedino ukoliko koncentracija $\text{Hg}(\text{II})$ prelazi vrijednost $107 \mu\text{g/g}$.²³

U vodnim sustavima, hidroksidi, sulfidi i kloridi mogu kontrolirati topljivost žive te oblik u kojemu će ona biti prisutna u tlu, a njena migracija može biti pod utjecajem procesa u tekućoj fazi (taloženje, otapanje krutina, stvaranje kompleksa itd.) i procesima vezanima za interakciju sa čvrstim medijem (npr. sorpcija). Spojevi žive u otopini su podijeljeni na lako reducirajuću (reaktivnu) topljivu živu, živu vezanu u komplekse i ukupno topljivu živu.

1.3.2.1. Utjecaj tvari prisutnih u tlu na migraciju i ispiranje žive

Organske tvari u tlu (*engl.* Soil Organic Matter - SOM) mogu utjecati na distribuciju žive, koja prema njima ima izraziti afinitet. Ponekad dolazi do kompeticije organskih tvari s mineralnim česticama u tlu (npr. Fe, Mn i Al hidroksidi). Vrsta funkcionalne grupe organske tvari zna biti važnija za vezanje žive od njihove količine. Očekuje se da će se Hg(II) preferencijalno vezati na tiolnu skupinu i druge grupe koje sadrže sumpor, a prisutne su u tlu samo u tragovima.²⁴

Ispiranje je proces u kojem radionuklidi, organske i anorganske komponente prelaze iz krute faze u tekuću otapanjem ili desorpcijom uslijed utjecaja pH vrijednosti, redoks potencijala i (mikro)biološke aktivnosti. Proces ispiranja ovisi o nekoliko fizikalnih i kemijskih faktora, a odvija se kada je god tekuća faza u kontaktu sa čvrstim materijalom, pri čemu dolazi do otapanja anorganskih i organskih tvari.²⁵ Procesi ispiranja mogu uključivati taloženje/otapanje, difuziju i sorpciju. Od fizikalnih parametara najvažniji su veličina, oblik i poroznost čestica tla, homogenost mineralne faze, temperatura te brzina protoka tekuće faze. Najvažniji od kemijskih parametara su pH, redoks potencijal, kontrolni mehanizam (kinetika ili ravnoteža) te procesi sorpcije i kompleksiranja. U tlu, sorpcija metala je direktno i indirektno pod utjecajem pH vrijednosti. Udio hidroliziranih metalnih vrsta raste s porastom pH. Adsorpcijska mjesta u tlu i sedimentu su ovisna o pH jer se broj negativnih mjesta za sorpciju kationa smanjuje sa smanjenjem pH. U alkalnim uvjetima metali u tragovima se mogu taložiti kao oksidi, hidroksidi, karbonati i fosfati. Stabilnost metalnih kompleksa u tlu također je ovisna o pH te se očekuje veća topljivost s porastom pH vrijednosti. Međutim, pri nižim pH vrijednostima ($\text{pH} \approx 2$) topljivost metala također može porasti, a razlog tome najvjerojatnije je otapanje gline.²⁶ S praktičnog stajališta, istraživanje ispuštanja teških metala iz tla pri alkalnim uvjetima može se iskoristiti za procjenu posljedica zaluživanja tla (*engl.* Liming) dodatkom vapna, što je inače mjera koja se često preporučuje za imobilizaciju teških metala u onečišćenom tlu.

Ispuštanje teških metala iz tla i sedimenta u velikoj je mjeri određeno oslobađanjem organske tvari. Organski ugljik može vezati metale i organska zagađivala, dok ih otopljeni organski ugljik (*engl.* Dissolved Organic Carbon - DOC) može mobilizirati. Otopljeni organski ugljik predstavlja sve organske tvari u otopini kao što su šećeri, organske kiseline, aminokiseline, lignin, huminske i fulvinske kiseline.

Međutim, u sustavu tla, huminske i fulvinske kiseline kontroliraju vezanje teških metala. Fulvinske kiseline su topljive u kiselim i alkalnim uvjetima, dok su huminske kiseline topljive jedino u alkalnim uvjetima. U pravilu, topljivost DOC-a raste s porastom pH.²⁶

Udio organske tvari u tlu igra važnu ulogu u dugom vremenu zadržavanja žive u sustavu tla. Organska tvar ima veliki kapacitet kompleksiranja i vezanja žive te s njom stvara vrlo stabilne organske komplekse.²³ Dosadašnje analize Hg specija u tlu s područja Idrije pokazale su da se više od 90% topljive žive pojavljuje u nereaktivnim organskim kompleksima, potvrđujući preferencijalno vezanje Hg na organsku tvar. Količina reaktivne lako reducirajuće Hg u pravilu je vrlo mala te čini od 0,69 do 1,6% ukupno topljive Hg.³

Iako slobodna živa (Hg^{2+}) ili njeni anorganski spojevi (npr. sulfidi, kloridi ili hidroksidi) mogu pridonijeti mobilnosti žive u mineralnim tlima, kompleksiranje Hg s organskom tvari je najvjerojatnije najdominantniji proces koji kontrolira njenu mobilnost u tlu. Mobilnost, ali i zadržavanje žive i njenih spojeva jako ovisi o sastavu tla, a topljivost žive je najveća u tlu s visokim sadržajem organske tvari i malim sadržajem komponenata gline.^{27,28} Međutim, čak i kada je količina organske tvari u tlu velika, komponente gline mogu spriječiti mobilnost žive zbog adsorpcije otopljene žive koja nosi huminske i fulvinske kiseline. Jedan od mehanizama stvaranja takvih organo-mineralnih kompleksa je adsorpcija pozitivno nabijenog kationa metala organskih kompleksa na negativno nabijenu površinu minerala gline, što dovodi do imobilizacije metala.²⁷

Ukupna količina minerala gline u tlu vrlo je važna jer su oni osnovne anorganske komponente sorpcije u tlu. Organske tvari su druga glavna komponenta krute frakcije tla. Organske tvari u tlu mogu se podijeliti na nehuminske i huminske tvari. Nehuminske organske tvari uključuju one s još uvijek prepoznatljivim kemijskim svojstvima (npr. polisaharidi, proteini, nukleinske kiseline, lipidi itd.), dok se huminske tvari smatraju transformiranim materijalima koji su izgubili kemijske karakteristike svojih prekursora.²⁹ Huminske tvari čine oko 85-95% od ukupnog organskog ugljika u tlu i sa stajališta sorpcijskih svojstava tla su od velike važnosti.

pH vrijednost jedan je od ključnih parametara koji određuje mobilnost metala u tlu, sedimentu i otpadnim materijalima, a eksperimenti ispiranja omogućuju uvid u promjenu topljivosti živinih spojeva u slučaju *in situ* promjene pH. Također daju bolji

uvid u procjenu utjecaja na okoliš onečišćujućih tvari iz tla nego analiza elementarnog sastava tla.^{25,26} Potencijalni puferski kapacitet uzorka tla i njegova osjetljivost na promjene pH uslijed vanjskih utjecaja (zakiseljavanje ili zaluživanje) daje dodatna saznanja o ponašanju štetnih tvari u tlu.

1.4. HUMINSKE TVARI U TLU

Huminske tvari su komponente humusa velike molekulske mase primarno sastavljene od C, O, H, N i S u složenim ugljikovim lancima.^{29,30} Imaju vrlo važnu ulogu u plodnosti tla i ishrani biljaka. Mogu se podijeliti u tri glavne frakcije:

- a) humin
- b) huminske kiseline
- c) fulvinske kiseline
- d) humati.

1.4.1. Humini u tlu

Humini nisu topljivi u alkalnim (visoki pH) ni kiselim (niski pH) uvjetima. Također su netopljivi u vodi pri bilo kojoj pH vrijednosti. Huminski kompleksi smatraju se makromolekulskim organskim tvarima. Humini u tlu su najotporniji na raspadanje od svih huminskih tvari. Oni su ključne komponente plodnosti tla jer poboljšavaju njegovu plodnost, strukturu te kapacitet zadržavanja vode, održavaju stabilnost tla i omogućuju tlu da funkcionira kao kationski izmjenjivač.

1.4.2. Huminske kiseline u tlu

Huminske kiseline sastoje se od slabih alifatskih (ugljikovi lanci) i aromatskih (ugljikovi prsteni) organskih kiselina koje su netopljive u vodi pri kiselim uvjetima, ali su topljive pri alkalnim uvjetima. Sadrže frakciju huminskih tvari koja se taloži iz vodenih otopina pri $\text{pH} < 2$. Huminske kiseline vežu minerale gline pri čemu stvaraju soli s anorganskim mineralima u tragovima te funkcioniraju kao ionoizmjenjivački i metal-kompleksirajući sustavi.

1.4.3. Fulvinske kiseline u tlu

Fulvinske kiseline se sastoje od slabih alifatskih i aromatskih organskih kiselina koje su topljive u vodi pri svim pH uvjetima (kisel, neutralni i alkalni). Manje su molekulske mase od huminskih kiselina, a imaju mnogo karboksilnih ($-\text{COOH}$) i hidroksilnih ($-\text{COH}$) grupa zbog čega su kemijski reaktivnije. Kapacitet izmjene fulvinskih kiselina je više nego dvostruko veći od kapaciteta izmjene huminskih kiselina, zbog ukupnog broja prisutnih karboksilnih grupa. Zbog male veličine, fulvinske kiseline vrlo lako mogu ući u biljku kroz korijen, stabljiku i lišće te prenijeti minerale u tragovima s površine biljke u njena tkiva. Glavni su sastojak visokokvalitetnih listnih gnojiva, koji jednom kada se primjene na biljci, omogućuju prijenos minerala u tragovima direktno do metaboličkih mjesta u stanicama biljke povećavajući produktivni kapacitet biljke. Fulvinske kiseline su kompatibilne s biljkama i nisu toksične kada se primjenjuju u relativno niskim koncentracijama.

1.4.4. Humati u tlu

Humati su metalne (mineralne) soli huminskih i fulvinskih kiselina čije se stvaranje temelji na sposobnosti karboksilnih i hidroksilnih grupa da disociraju (otpuštaju) vodikov ion, pri čemu nastaju negativno nabijeni anioni (COO^- ili CO^-) koji se mogu vezati na pozitivni kation metala (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} itd.).

1.5. METODE ISPIRANJA (*engl. Leaching tests*)

Metode ispiranja provode se u svrhu ispitivanja prijenosa tvari iz krutog materijala u tekućinu (*engl. Leachant*)^G, pri čemu nastaje eluat (*engl. Leachate*) određenog sastava. Iako se najčešće primjenjuju za ispitivanje ispiranja teških metala iz tla, sedimenata i otpadnog materijala, također se primjenjuju u svrhu ispitivanja ispiranja organske tvari. Koriste se i u medicinskim istraživanjima npr. za simulaciju uvjeta u probavnom sustavu.²⁶ Postoje brojni testovi ispitivanja ispiranja onečišćujuće tvari iz krutog materijala, a njihova primjena ovisi o: identifikaciji onečišćujuće tvari

^G Obično se koristi ultračista voda, no može i podzemna voda kao i kiselina.

koja se ispire (*engl.* Leachable Constituent), klasifikaciji otpada, kontroli kvalitete obrade otpada, procjeni koncentracijskog polja, parametrima za modeliranje i procjeni rizika. U ovisnosti o svojstvima onečišćenog krutog materijala i uvjetima u okolišu, sredstvo za ispiranje može protjecati kroz materijal ili oko njega. Sposobnost materijala da izlučuje onečišćujuću tvar ovisi o fizikalnim i kemijskim svojstvima i materijala i tekuće faze s kojom je u kontaktu.³¹

Postoji niz faktora koji mogu utjecati na brzinu izlučivanja onečišćujuće tvari iz čvrstog materijala, a mogu se podijeliti na fizikalne, kemijske i biološke.²⁵ Tipični fizikalni faktori koji utječu na *leaching* najviše ovise o kontaktu krute i tekuće faze kao i o uvjetima pod kojima je materijal podvrgnut *leachingu*, a to su:

- veličina čestica, budući da je izlučivanje dijelom vezano za površinu koja je izložena *leachingu*
- homogenost ili heterogenost mineralne faze krutog materijala
- vrijeme kontakta
- protok sredstva za ispiranje
- temperatura tijekom ispiranja
- poroznost krutog materijala
- geometrijski oblik i veličina čestica materijala iz kojega je *leaching* dominantno kontroliran procesom difuzije
- propusnost krutog materijala tijekom ispiranja i pri vanjskim uvjetima
- hidrogeološki uvjeti.

Tipični kemijski i biološki faktori koji utječu na *leaching* su:

- ravnotežna ili kinetička kontrola otpuštanja
- potencijalna ispirljivost (*engl.* Leachability) onečišćujućih tvari
- pH materijala i/ili okoline
- kompleksiranje s anorganskim ili organskim spojevima
- redoks potencijal materijala i/ili okoline
- procesi sorpcije
- biološki generirani čimbenici koji mogu utjecati na pH, redoks potencijal i kompleksiranje s organskom tvari.

Jedan od najvažnijih kemijskih faktora svakako je **pH**. Kompleksiranje onečišćujuće tvari s anorganskim ili organskim spojevima izrazito ovisi o pH. Promjena oksidacijsko-redukcijskog potencijala (redoks potencijal) gotovo uvijek rezultira promjenom pH vrijednosti. Procesi ponovnog taloženja kao i sorpcijski procesi kojima se početno otopljeni sastojci vraćaju u krutu fazu, također su ovisni o pH. Sve navedeno vodi k zaključku da je otpuštanje onečišćujuće tvari iz krutog materijala kao funkcija pH vrlo česta karakteristika *leachinga*.²⁵ Mnogi metali pokazuju značajno povećanje topljivosti i pri niskim i visokim pH vrijednostima, npr. Pb i Zn. Pojedini metali pokazuju najveću topljivost u neutralnom području, npr. oksoanioni kao vandat ion (VO_4^{3-}) ili molibdat ion (MoO_4^{2-}), ili njihova topljivost uopće ne ovisi o pH (npr. Na^+ i Cl^-). U otvorenim sustavima pH može biti znatno pod utjecajem CO_2 iz zraka. Međutim, pH može biti i pod utjecajem bioloških faktora, tj. biološke razgradnje organske tvari uslijed koje se oslobađa CO_2 .

Osim pH na topljivost znatno utječe i **kompleksiranje**. U prisutnosti specifičnog kompleksirajućeg agensa, onečišćujuća tvar, koja bi inače ostala netopljiva pod određenim uvjetima, u tekućoj fazi može postati mobilna i dostići vrlo visoku koncentraciju. U sustavima koji sadrže razgradljivu organsku tvar, kompleksiranje metala s otopljenim organskim ugljikom (DOC) je također dobro poznata. DOC može nastati biološkom, ali i kemijskom razgradnjom, tj. otpuštanjem DOC-a iz materijala koji sadrži organsku tvar, kada je izložen alkalnim uvjetima.

Redoks potencijal u sustavu je važan jer nedostatak kisika dovodi do stvaranja različitih kemijskih faza različite topljivosti u usporedbi s oksidiranim uvjetima (npr. stvaranje netopljivih metalnih sulfida). U eksperimentima ispiranja, primjena redoks potencijala je često zanemarena.

Na *leaching* također veliki utjecaj imaju i **proces** **sorpcije**. Čvrsta mineralna faza u materijalu ima sorpcijska svojstva i sposobna je vezati otopljenu onečišćujuću tvar na površinu putem brojnih sorpcijskih reakcija. Veze mogu biti od vrlo slabih do prilično jakih. Jake veze upućuju na vrlo malu vjerojatnost da tvar koja se vezala bude ponovno otpuštena, osim ako se uvjeti pH, redoks potencijala i kompleksiranja u eluatu znatno promjene. Sorpcijski procesi i naboj na površini sorpcijskih mjesta su ovisni o pH. U pravilu, za sustav tla, sorpcija na željezov i manganov oksid te na organsku tvar kontrolira otpuštanje onečišćujuće tvari. Sadržaj željeza, kapacitet kationske izmjene i sadržaj organske tvari su stoga ključni parametri u karakterizaciji tla.²⁵ Najvažnije varijable koje bi se trebale utvrditi za pojedini eksperiment ispiranja su: priprema

čvrstog uzorka, sastav sredstva za ispiranje (pH, redoks potencijal), metoda kontakta, omjer kruto/tekuće (*engl.* Solid/Liquid Ratio, S/L), vrijeme kontakta, temperatura te metoda odvajanja eluata od tla.³¹

Eksperimenti ispiranja razlikuju se prema:

- Pripremi uzorka - ovisno o obliku materijala kao i o izabranoj metodi testiranja, materijal može zahtijevati određenu pripremu, npr. sušenje, ustinjavanje, pranje površine, konzerviranje itd.
- Sredstvu za ispiranje - odabir sredstva za ispiranje ovisi o primjeni, a najčešće se koristi voda, zatim kiseline, procjedna voda s odlagališta otpada te podzemna voda. U pravilu se pH vrijednost sredstva za ispiranje i eluata uvijek kontrolira i trebali bi se kontinuirano mjeriti
- Načinu kontakta krute i tekuće faze - u ovisnosti o obliku u kojem se materijal nalazi te o izabranoj metodi ispiranja, uvjeti koji mogu utjecati na prijenos tvari su miješanje, brzina i smjer protjecanja sredstva za ispiranje i kontakt s atmosferskim uvjetima
- Omjeru kruto/tekuće - određuje se kao volumen sredstva za ispiranje prema masi suhog uzorka
- Obnovljivosti sredstva za ispiranje - pojedine metode zahtijevaju kontinuirani dotok uvijek svježeg sredstva da bi se održala pokretačka sila za ispiranje
- Vremenu kontakta - utječe na količinu tvari koja će se isprati iz uzorka. U šaržnim postupcima vrijeme kontakta je propisano, a u dinamičkim testovima (postupak u koloni) ono je funkcija protoka
- Temperaturi - eksperimenti se obično provode pri sobnoj temperaturi, iako promjena temperature može biti specificirana. Svojstva materijala i mehanizmi ispiranja ovisni su o temperaturi

- Odvajanju krute od tekuće faze - za što bolje odvajanje krutog materijala od eluata koji se analizira, primjenjuje se filtracija ili centrifugiranje, ovisno o veličini čestica samog materijala
- Analizi eluata - parametar od interesa pri analizi eluata svakako je pH vrijednost, bez koje je nemoguće objasniti dobivene rezultate, a također i koncentracija onečišćujućih tvari (teški metali, radionuklidi, organske tvari, različiti nutrijenti, kationi i anioni, ukupni ugljik i dr.).

Pažnju također treba posvetiti skladištenju i pripremi uzoraka za analizu te kalibriranju uređaja za provedbu analize, jer to omogućuje dobre rezultate kao i usporedbu rezultata dobivenih različitim metodama. Iako postoji nekoliko metoda za ispitivanje ispiranja, sve se temelje na istim principima s razlikom u određenim uvjetima procesa. Metode ispiranja se mogu podijeliti na **metode ekstrakcije** (*engl.* Extraction Tests) ili na **dinamičke metode**. Metode ekstrakcije najčešće su provođene metode ispitivanja i uključuju sve eksperimente u kojima su, uz miješanje, u kontaktu točno propisano vrijeme određeni volumen sredstva za ispiranje i određena masa materijala. Dinamičke metode se primjenjuju rjeđe od ekstrakcijskih, a uključuju sve eksperimente u kojima se sredstvo za ispiranje propušta kontinuirano pri određenom protoku kroz materijal ili oko njega zadržavajući pri tome cjelovitost materijala. DIN 38414 S4 (DIN-NORMEN, 1984) je njemačka standardna šaržna metoda ispiranja.^{32,33} Kao tekuća faza koristi se destilirana ili ultračista voda u omjeru kruto/tekuće, $S/L = 1/10$, a za vrijeme eksperimenta uzorci su podvrgnuti laganom miješanju u trajanju od 24 h.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. UZORKOVANJE I PRIPREMA TLA ONEČIŠĆENOG ŽIVOM

Uzorkovanje tla onečišćenog živom s područja rudnika Idrija i njegova priprema napravljeni su na Geološkom zavodu Slovenije u Ljubljani. Uzeti uzorci tla pohranjeni su u laboratoriju u polietilenskim vrećama pri sobnoj temperaturi (15 - 25 °C) prije daljnje obrade.³⁴ Uzorak tla najprije je osušen na zraku te nježno usitnjen u keramičkom tarioniku, a zatim prosijan kroz sito veličine pora 2 mm. Nakon toga uzorak je u ahatnom mlinu usitnjen i homogeniziran do veličine finog zrna (< 0,075 mm). Pripremljeni uzorak tla prikazan je na slici 2.1.



Slika 2.1. Uzorak tla onečišćenog živom.

Rezultati kemijske analize tla dobiveni su od Geološkog zavoda Slovenije. Kemijska analiza je napravljena simultanom multielementnom analizom koncentracije 53 elementa u istom uzorku, metodom induktivno spregnute plazma spektrometrije (*engl.* Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - ICP-MS), nakon digestije 15 g uzorka pomoću zlatotopke, tj. carske vode (*lat.* aqua regia - vodena otopina klorovodične i dušične kiseline, omjera $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1:1$) pri temperaturi od 95 °C. Budući da je koncentracija žive bila veća od granica detekcije ove metode, uzorci su dodatno analizirani metodom induktivno spregnute plazma emisijske spektrometrije (*engl.* Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry - ICP-ES). Svaka analiza ponovljena je tri puta, a rezultati kemijske analize prikazani su u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Kemijski sastav tla onečišćenog živom

Analit	Uzorak			Mjerna jedinica	Koncentracija, količina		
	1	2	3		Min.	Max.	Sr. vrij.
Hg*	> 5000	> 5000	> 5000	ppb	-	-	-
Hg**	0,141	0,129	0,134	%	0,129	0,141	0,135
Hg**	1410,00	1290,00	1340,00	ppm	1290,00	1410,00	1347,00
Mo	5,40	6,22	4,07	ppm	4,07	6,22	5,23
Cu	19,01	18,70	18,37	ppm	18,37	19,01	18,69
Pb	35,04	43,43	41,13	ppm	35,04	43,43	39,87
Zn	66,30	65,80	63,70	ppm	63,70	66,30	65,27
Ag	57,00	118,00	64,00	ppb	57,00	118,00	79,67
Ni	22,10	21,90	21,30	ppm	21,30	22,10	21,77
Co	12,10	11,90	11,20	ppm	11,20	12,10	11,73
Mn	1075,00	1087,00	1062,00	ppm	1,062,00	1087,00	1074,67
As	23,70	24,90	22,20	ppm	22,20	24,90	23,60
U	2,70	2,50	2,80	ppm	2,50	2,80	2,67
Au	< 0,20	< 0,20	< 0,20	ppb	-	-	-
Th	5,90	6,10	5,00	ppm	5,00	6,10	5,67
Sr	6,80	6,60	6,50	ppm	6,50	6,80	6,63
Cd	0,49	0,43	0,89	ppm	0,43	0,89	0,60
Sb	3,05	0,65	< 0,02	ppm	0,65	3,05	1,85
Bi	0,15	< 0,02	< 0,02	ppm	-	0,15	0,15
V	48,00	48,00	47,00	ppm	47,00	48,00	47,67
La	29,40	30,50	31,20	ppm	29,40	31,20	30,37
Cr	24,80	25,00	23,80	ppm	23,80	25,00	24,53
Ba	61,00	60,70	59,70	ppm	59,70	61,00	60,47
B	3,00	2,00	1,00	ppm	1,00	3,00	2,00
Na	0,008	0,002	0,010	%	0,002	0,010	0,0066
K	0,24	0,24	0,21	%	0,21	0,24	0,23
Ca	0,07	0,07	0,07	%	0,07	0,07	0,07
Mg	0,49	0,59	0,56	%	0,49	0,59	0,55
Fe	2,51	2,53	2,48	%	2,48	2,53	2,51
P	0,033	0,032	0,033	%	0,032	0,033	0,033
S	0,04	0,04	0,04	%	0,04	0,04	0,04

Al	2,25	2,27	2,15	%	2,15	2,27	2,22
Ti	0,002	< 0,001	0,002	%	-	0,002	0,002
W	< 0,10	0,30	< 0,10	ppm	-	0,30	0,30
Sc	3,70	7,30	3,90	ppm	3,70	7,30	4,97
Tl	0,50	0,65	0,37	ppm	0,37	0,65	0,51
Se	7,20	8,90	7,00	ppm	7,00	8,90	7,70
Te	< 0,02	1,44	< 0,02	ppm	-	1,44	1,44
Ga	7,50	4,60	4,10	ppm	4,10	7,50	5,40
Cs	2,58	2,66	2,34	ppm	2,34	2,66	2,53
Ge	< 0,10	0,40	< 0,1	ppm	-	0,40	0,40
Hf	0,11	< 0,02	0,45	ppm	0,11	0,45	0,28
Nb	0,18	< 0,02	< 0,02	ppm	-	0,18	0,18
Rb	2,68	29,50	25,80	ppm	25,80	29,50	27,37
Sn	< 0,10	0,20	1,00	ppm	0,20	1,00	0,60
Ta	< 0,05	< 0,05	< 0,05	ppm	-	-	-
Zr	5,00	5,60	5,00	ppm	5,00	5,60	5,20
Y	18,02	18,66	19,92	ppm	18,02	19,92	18,87
Ce	74,90	77,60	72,80	ppm	72,80	77,60	75,10
In	< 0,02	< 0,02	< 0,02	ppm	-	-	-
Re	< 1,00	< 1,00	28,00	ppb	-	28,00	28,00
Be	3,10	< 0,10	6,10	ppm	3,10	6,10	4,60
Li	58,80	69,70	61,60	ppm	58,80	69,70	63,37
Pd	< 10,00	< 10,00	32,00	ppb	-	32,00	32,00
Pt	< 2,00	< 2,00	< 2,00	ppb	-	-	-

2.2. PRIPREMA VODE ZA ISPIRANJE RAZLIČITIH pH VRIJEDNOSTI

Kao sredstvo za ispiranje žive iz tla korištena je ultračista voda različitih pH vrijednosti (tablica 2.2), a pripremljena je dodavanjem 1 M HNO₃ i 1 M KOH.

Tablica 2.2. Oznake vode za ispiranje

Uzorak	1	2	3	4	5	6	7	8
pH ₀	1,75	3,16	5,15	6,37	7,10	9,26	10,97	13,01

Mjerenje pH vrijednosti vršeno je pH-metrom (slika 2.2), a mjerenje električne vodljivosti konduktometrom (slika 2.3).



Slika 2.2. pH metar „Mettler Toledo.



Slika 2.3. Konduktometar „SHOTT“.

Nakon pripreme tla onečišćenog živom i vode za ispiranje različitih pH vrijednosti u rasponu približno od 1 do 13, pristupilo se eksperimentima ispiranja.

2.3. ISPITIVANJE ISPIRANJA UKUPNE ŽIVE PRI RAZLIČITIM pH VRIJEDNOSTIMA

Eksperimenti ispiranja žive iz onečišćenog tla provedeni su miješanjem 10 g tla sa 100 ml ultračiste vode ($S/L = 1/10$) različitih početnih pH vrijednosti. Uzorci su miješani u inkubatorskoj tresilici (slika 2.4) pri $\approx 25^\circ\text{C}$ uz minimalnu brzinu vrtnje od 25 okr/min.



Slika 2.4. Tresilica „Heidolph Unimax 1010“.



Slika 2.5. Centrifuga „CENTRIC 322A Technica“.

Tijek procesa ispiranja žive iz tla praćen je određivanjem pH vrijednosti suspenzija u određenim vremenskim intervalima unutar 24 h kao i mjerenjem konačne pH vrijednosti u eluatu. Također je konduktometrijski određena i električna vodljivost u početnom i konačnom uzorku. Odvajanje krute od tekuće faze provedeno je centrifugiranjem (slika 2.5) u trajanju od 15 minuta pri 3500 okr/min, a potom filtriranjem kroz membranski filter veličine pora 0,45 μm . U dobivenim eluatima koncentracija ukupne žive određena je metodom atomske apsorpcijske spektrometrije na analizatoru žive AMA 254 (*engl. Advanced Mercury Analyser*).

U tablicama 2.3. - 2.5. prikazane su vrijednosti pH, električne vodljivosti, te koncentracije ukupne žive dobivene tijekom eksperimenta ispiranja u sustavu tlo - voda.

Tablica 2.3. Vrijednosti pH u suspenzijama tijekom ispiranja tla

<i>t</i> , h	0	1	2	3,5	5	6,5	24
Uzorak	pH						
1	1,75	1,79	1,78	1,75	1,91	1,81	1,85
2	3,16	4,00	3,79	3,95	4,13	4,13	4,21
3	5,15	4,54	4,46	4,47	4,50	4,44	4,47
4	6,37	5,81	5,69	5,66	5,56	6,10	5,63
5	7,10	4,70	4,59	4,65	4,63	4,54	4,60
6	9,26	5,03	4,96	4,97	4,91	4,71	4,96
7	10,97	5,18	5,22	5,21	5,17	5,07	5,11
8	13,01	12,29	12,34	12,30	12,23	12,20	12,08

Tablica 2.4. Vrijednosti električne vodljivosti u suspenzijama na početku i na kraju eksperimenta ispiranja tla

Uzorak	Električna vodljivost, mS/cm	
	početna	konačna
1	35,6	28,7
2	0,442	0,444
3	0,711	0,688
4	0,0095	0,0124
5	0,379	0,372
6	0,0887	0,0878
7	0,0857	0,0858
8	3,19	2,57

Tablica 2.5. Vrijednosti koncentracije ukupne žive u eluatima na kraju eksperimenta ispiranja tla

Uzorak	pH ₀	Koncentracija ukupne žive		Udio izlučene ukupne Hg, %
		γ, mg/L	c, mmol/L	
1	1,75	0,288580	0,001439	0,021429
2	3,16	< 0,000300*	< 0,000001	-
3	5,15	< 0,000300*	< 0,000001	-
4	6,37	0,04486	0,000224	0,003336
5	7,19	0,002081	0,000010	0,000149
6	9,26	< 0,000300*	< 0,000001	-
7	10,97	0,001430	0,000007	0,000104
8	13,01	24,837500	0,123822	1,843906
*Granica detekcije = 0,0003 mg Hg/kg				

2.4. ISPITIVANJE UTJECAJA MIJEŠANJA NA ISPIRANJE UKUPNE ŽIVE

U svrhu ispitivanja utjecaja miješanja na ispiranje ukupne žive iz onečišćenog tla pripremljeno je ukupno šest suspenzija ultračiste vode ($\text{pH} = 5,99$) i uzorka tla u S/L omjeru 1/10. Tri uzorka stavljena su u inkubatorsku tresilicu pri $\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ na miješanje uz brzinu vrtnje od 25 okr/min u trajanju od 24 h, a preostala tri izvan tresilice bez miješanja, uz iste uvjete eksperimenta. Po isteku 24 h uzorci su centrifugirani i filtrirani te je u dobivenim eluatima određena koncentracija izlučene ukupne žive. U tablici 2.6. prikazane su dobivene vrijednosti koncentracije ukupne žive.

Tablica 2.6. Vrijednosti koncentracije ukupne žive u eluatima na kraju eksperimenta ispiranja tla pri različitim uvjetima miješanja

Uzorak	pH_0	Brzina miješanja, okr/min	Koncentracija ukupne žive	
			γ , mg/L	c , mmol/L
1	5,99	25	0,00755	$3,764 \cdot 10^{-5}$
2	5,99		0,00472	$2,353 \cdot 10^{-5}$
3	5,99		0,00618	$3,081 \cdot 10^{-5}$
4	5,99	0	0,01133	$5,648 \cdot 10^{-5}$
5	5,99		0,00622	$3,101 \cdot 10^{-5}$
6	5,99		0,01118	$5,574 \cdot 10^{-5}$

3. RASPRAVA

3.1. ANALIZA REZULTATA KEMIJSKOG SASTAVA TLA

Kemijskom analizom dobiven je uvid u elementarni sastav onečišćenog tla. Sadržaj ukupne žive od 1347 mg/kg upućuje na izrazito onečišćeno tlo budući da je izmjerena koncentracija daleko iznad maksimalno dozvoljene koncentracije žive u tlu.² Ovako visoka koncentracija žive rezultat je neučinkovitog pečenja rude tijekom kojega je dolazilo do razlijevanja žive i njene emisije u atmosferu, uz naknadno taloženje u okolnom tlu. Od ostalih elemenata u znatnijoj koncentraciji u tlu prisutni su Mn, a potom Ce, Zn, Li, Ba, V, Pb, La, Rb, Cr i As. Ostali elementi prisutni su u tragovima.

3.2. ANALIZA REZULTATA ISPIRANJA UKUPNE ŽIVE IZ ONEČIŠĆENOG TLA

Proces ispiranja (*leaching*) tla onečišćenog živom praćen je mjerenjem pH vrijednosti i električne vodljivosti u suspenzijama tlo - voda tijekom 24 h kao i koncentracije ukupne žive u dobivenim eluatima (slika 3.1) na kraju procesa.



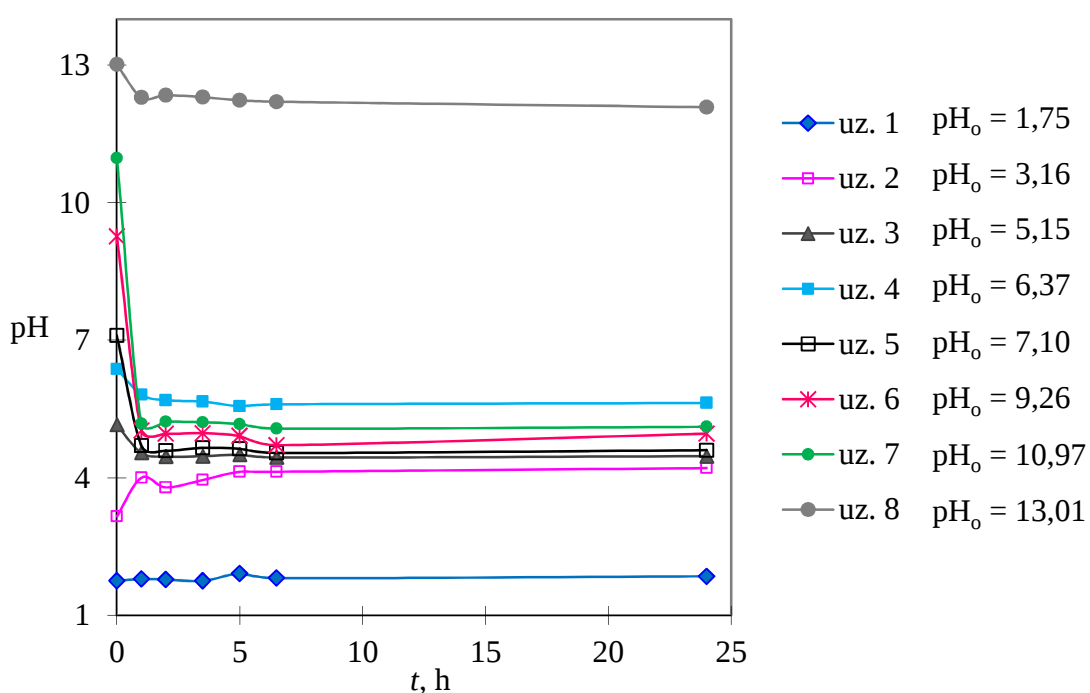
Slika 3.1. Eluati dobiveni nakon eksperimenta ispiranja tla u ultračistoj vodi različitih pH vrijednosti.

U dobivenim eluatima na slici 3.1. može se primjetiti obojenje i zamućenje u prvom (pH = 1,75), četvrtom (pH = 6,37) i u osmom - posljednjem uzorku (pH = 13,01) koji je potpuno zamućen i izrazito crn. Znatnija promjena boje pri tako niskoj i visokoj pH vrijednosti može se pripisati otapanju huminskih (topljive jedino u alkalnim uvjetima) i fulvinskih (topljive u kiselim i alkalnim uvjetima) kiselina te razaranju strukture

njihovih kompleksa sa živom. Pri visokom pH od 13,01 došlo je i do taloženja što objašnjava crnu boju i zamućenje eluata.

3.2.1. Analiza rezultata ispiranja žive preko promjene pH vrijednosti

Promjena pH vrijednosti suspenzija tijekom eksperimenta ispiranja tla u uzorcima vode različitih početnih pH vrijednosti prikazana u tablici 2.3., grafički je prikazana na slici 3.2.



Slika 3.2. Promjena pH vrijednosti tijekom eksperimenta ispiranja tla u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti.

Za uzorak $\text{pH}_0 = 1,75$ ne dolazi do značajnijeg porasta pH vrijednosti s vremenom i pH je gotovo konstantan za čitavo vrijeme trajanja eksperimenta. Porast pH u vremenu uočava se jedino za uzorak $\text{pH}_0 = 3,16$. Porast se događa u prvih sat vremena kontakta vode i uzorka tla da bi nakon pet sati pa do kraja eksperimenta pH vrijednost ostala konstantna. Za sve ostale uzorke dolazi do smanjenja pH vrijednosti koji je najizraženiji u prvih sat vremena procesa ispiranja u sustavu tlo - voda, nakon čega postaje konstantan. Može se uočiti da suspenzije s početnim pH vrijednostima od 3,16 do 10,97

teže približno neutralnom pH području. Konstantnost pH vrijednosti nakon ≈ 5 h od početka eksperimenta može se pripisati puferskom kapacitetu tla.

3.2.2. Analiza rezultata ispiranja žive preko promjene električne vodljivosti

Prema rezultatima (tablica 2.4) mjerenja električne vodljivosti u suspenzijama na početku i nakon procesa ispiranja tla vidljiva je najveća vodljivost u uzorku 1 s početnom vrijednosti $\text{pH}_0 = 1,75$, a potom u uzorku 8 s $\text{pH}_0 = 13,01$. Razlog tome je visoka koncentracija H_3O^+ , odnosno OH^- iona. U ostalim je uzorcima električna vodljivost vrlo mala, a njena promjena gotovo zanemariva. Jedino u blago kiselom području ($\text{pH}_0 = 6,37$) dolazi do porasta električne vodljivosti koji se može povezati s porastom koncentracije žive, a najvjerojatnije je posljedica kompeticije Hg^{2+} s H_3O^+ za adsorpcijska mjesta na organskim i anorganskim komponentama tla.

3.2.3. Analiza rezultata ispiranja žive preko koncentracije ukupne žive u eluatu

Prema koncentraciji ukupne žive u eluatima (tablica 2.5) najviše se ukupne žive izlučilo u uzorcima 1 i 8. U pravilu, kiseline i lužine otpuštaju Hg iz tla otapajući ili čak razarajući strukturu spojeva i/ili komponenata u tlu koje na sebe vežu Hg. Velika koncentracija izlučene Hg u uzorku 8, pri početnoj pH vrijednosti 13,01 najvjerojatnije je posljedica povećanja topljivosti DOC-a s porastom pH, jer se kompleksiranje Hg s organskom tvari smatra najdominantnijim procesom koji kontrolira njenu mobilnost u tlu. U alkalnim uvjetima dolazi do otapanja huminskih kiselina koje sa živom stvaraju komplekse, ali i do taloženja Hg. Znatnija koncentracija izlučene Hg u uzorku 1 pri početnoj pH vrijednosti 1,75 može se pripisati otapanju fulvinskih kiselina koje su na sebe imale vezanu Hg. Međutim, pri nižim pH vrijednostima ($\text{pH} \approx 2$) topljivosti Hg mogu pridonijeti i mineralne komponente u tlu uslijed otapanja organo-mineralnih kompleksa. Naime, mineralne komponente u tlu mogu imobilizirati Hg adsorpcijom otopljene žive koja nosi huminske i fulvinske kiseline.

Najmanje Hg (ispod granica detekcije) eluirano je pri pH vrijednostima od 3,16, 5,15 i 9,26. Niska koncentracija izlučene Hg pri $\text{pH}_0 = 3,16$ može se objasniti njenom jakim vezom s organskim tvarima u tlu, prije svega huminskim kiselinama koje su netopljive u vrlo kiselim uvjetima.²⁴ Osim toga, pri navedenom pH može se očekivati i

adsorpcija Hg(II) na mineralne čestice u tlu. Prema dostupnoj literaturi, značajna adsorpcija Hg(II) utvrđena je na hidratiziranom MnO₂ u pH području od 2,5 do 3 pri čemu je formiranje Mn-hidroksidnih kompleksa glavni razlog adsorpcije Hg u pH području < 4.³⁵ Porast koncentracije izlučene Hg pri pH₀ = 6,37, u odnosu na pH₀ = 3,16 najvjerojatnije je rezultat otapanja huminskih kiselina koje su zadržavale Hg pri niskim pH vrijednostima. Također, u blago kiselom području odvija se kompeticija Hg²⁺ s H₃O⁺ što dovodi do porasta koncentracije ukupne Hg u tekućoj fazi. Pri višim pH vrijednostima (7,19; 9,26 i 10,97) zabilježena je vrlo niska koncentracija izlučene Hg zbog njene snažne veze s prisutnom organskom tvari.^{36,37}

Koncentracija ukupne izlučene žive veća je od maksimalno dozvoljene koncentracije⁴, osim u uzorcima početnih pH vrijednosti 3,16; 5,15 i 9,26, u kojima je bila ispod granica detekcije. Prema rezultatima u tablici 2.5. može se uočiti da je Hg izlučena u vrlo malom udjelu (0,0001 - 1,84%) u odnosu na njen sadržaj u uzorku onečišćenog tla, čak i u izrazito kiselom i alkalnom području, gdje je došlo do razaranja strukture organo-mineralnih tvari.

3.2.4. Analiza rezultata utjecaja miješanja na ispiranje žive

Prema rezultatima (tablica 2.6) mjerenja koncentracije ukupne žive izlučene u ultračistoj vodi (pH = 5,99) pri različitim uvjetima miješanja, sve dobivene vrijednosti su iznad maksimalno dozvoljenih koncentracija propisanih zakonom.⁴ Usporedbom dobivenih rezultata bez miješanja i pri brzini miješanja od 25 okr/min utvrđeno je da miješanje nema značajan utjecaj na koncentraciju izlučene Hg iz tla.

4. ZAKLJUČAK

Prema dobivenim rezultatima ispitivanja ispiranja ukupne žive iz onečišćenog tla s područja oko rudnika Idrija u Sloveniji, može se zaključiti sljedeće:

1. Sadržaj žive od 1347 mg/kg u početnom uzorku tla ukazuje na iznimno zagađeno tlo u području oko rudnika Idrija u Sloveniji.
2. Provedenim eksperimentima ispiranja u skladu s DIN 38414 S4 normom, u ultračistoj vodi različitih pH vrijednosti u području od 1,75 do 13,01 utvrđeno je da pH vrijednost ima veliki utjecaj na stabilnost živinih kompleksa s organo-mineralnim komponentama u tlu.
3. Ukupna koncentracija Hg u eluatima dobivenim u pH području od 3,16 do 10,97 je vrlo niska. Najviše je ukupne žive izlučeno u vrlo kiselom ($pH_o = 1,75$) i u izrazito alkalnom ($pH_o = 13,01$) području gdje je najvjerojatnije došlo do razaranja strukture organo-živinih kompleksa i na taj način do oslobađanja žive.
4. Iz izračunatih udjela ukupne izlučene žive u odnosu na njen sadržaj u početnom uzorku tla, živa je izlučena u vrlo malom udjelu (0,0001 - 1,84%) čak i u izrazito kiselom i alkalnom području.
5. Unatoč vrlo niskoj koncentraciji izlučene žive u ultračistoj vodi, sve izmjerene vrijednosti su iznad maksimalno dozvoljenih koncentracija, osim u uzorcima početnih pH vrijednosti 3,16; 5,15 i 9,26 u kojima je koncentracija bila ispod granica detekcije.
6. Mjerenje pH vrijednosti u suspenzijama tijekom eksperimenta ispiranja ukazuje da suspenzije s početnim pH vrijednostima od 3,16 do 10,97 teže približno neutralnom pH području. Konstantnost pH vrijednosti nakon ≈ 5 h od početka eksperimenta može se pripisati puferskom kapacitetu tla.
7. Najveća je električna vodljivost izmjerena u uzorku s $pH_o = 1,75$, a potom u uzorku s $pH_o = 13,01$. Razlog tome je visoka koncentracija H_3O^+ ,

odnosno OH^- iona. U ostalim je uzorcima električna vodljivost vrlo mala, a njena promjena zanemariva. Jedino je u blago kiselom području ($\text{pH}_0 = 6,37$) došlo do porasta električne vodljivosti zbog porasta koncentracije žive, što je najvjerojatnije posljedica kompeticije Hg^{2+} s H_3O^+ za adsorpcijska mjesta na organskim i anorganskim komponentama tla.

8. Usporedbom dobivenih rezultata ispiranja onečišćenog tla u ultračistoj vodi bez miješanja i pri brzini miješanja od 25 okr/min utvrđeno je da miješanje nema značajan utjecaj na koncentraciju izlučene Hg iz tla.

9. Čak i najniža detektirana koncentracija izlučene ukupne Hg prelazi maksimalno dozvoljenu koncentraciju za pitke vode propisanu hrvatskim i slovenskim zakonima kao i Direktivom Vijeća Europske zajednice, zbog čega je nužan daljnji monitoring kakvoće tla kao i ispitivanje izlučivanja Hg iz onečišćenog tla na području oko rudnika Idrija.

5. LITERATURA

1. G. Pavlović, S. Siketić, *Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva*, Sigurnost **53** (1) (2011) 17-28.
2. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14); Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (št. 68/1996).
3. T. Teršič, H. Biester, M. Gosar, *Leaching of mercury from soils at extremely contaminated historical roasting sites (Idrija area, Slovenia)*, Geoderma **226-227C** (2014) 213-222.
4. Uredba o opasnim tvarima u vodama (NN 107/95, 150/2005, 137/2008); Pravilnik o pitni vodi (Uradni list RS, št. 19/04, 35/04, 26/06, 92/06, 25/09 in 74/15); Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption.
5. P. C. Nagajyoti, K. D. Lee, T. V. M. Sreekanth, *Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review*, Environ. Chem. Lett. **8** (2010) 199-216.
6. URL:<http://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=arsen> (15.6.2016.)
7. URL:<http://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=%C5%BEiva> (15.6.2016)
8. URL:<http://morganas-cat.tumblr.com/post/4437831580/kwik-nagenoeg-nul> (15.6.2016.)
9. URL: <http://www.periodni.com/hr/hg.html> (15.6.2016.)
10. URL:<http://www.prirodniliijek.info/2016/01/08/otrov-u-ustima-crna-amalgamska-plomba-sadrzi-cak-54-zive/> (20.7.2016.)
11. N. Mikac, V. Roje, N. Cukrov, D. Foucher, *Mercury in aquatic sediments and soils from Croatia*, Archives of Industrial Hygiene and Toxicology, **57** (2006) 325-332.

12. J. Kiurski-Milošević, *Model procene kvaliteta podzemne vode sa povećanim sadržajem arsena primenom fazi logike*, Doktorski rad, Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka u Novom Sadu, 2015.
13. URL:http://www.arl.noaa.gov/documents/reports/GLRI_FY2013_Atmos_Mercury_Final_Report.pdf (20.7.2016.)
14. C. H. Lamborg, W. F. Fitzgerald, L. O'Donnell, T. Torgersen, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66** (7) (2002) 1105-1118.
15. URL:<http://www.olx.ba/artikal/20371915/toplomjer-ziva/> (20.7.2016)
16. URL:http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Mercury/Documents/Publications/Technical_background_report.pdf (20.7.2016)
17. T. Teršić, M. Gosar, H. Biester, *Environmental impact of ancient small-scale mercury ore processing at Pšenk on soil (Idrija area, Slovenia)*, *Applied Geochemistry* **26** (2011) 1867-1876.
18. URL:<http://www.rudnikikulture.com/listing/rudnik-idrija> (20.7.2016.)
19. URL:<http://www.dedi.si/dediscina/220-idrijski-rudnik-zivega-srebra> (20.7.2016.)
20. URL:<http://services.dedi.si/DEDIServer/res/media/image/1982/MAXIMUM/700?1272963373> (13.8.2016.)
21. URL:<http://services.dedi.si/DEDIServer/res/media/image/1159/MAXIMUM/700?1272964028> (13.8.2016.)
22. URL:<http://dicionarioportugues.org/pt/cinabre>

23. E. Schuster, *The behaviour of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - a review of the literature*, Water, Air, and Soil Pollution **56** (1991) 667-680.
24. 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.
25. .H. A. Van der Sloot, L. Heasman, Ph. Quevauviller, *Harmonization of leaching/extraction tests*, Studies in Environmental Science **70** (1998) 13-39.
26. V. Cappuyns, R. Swennen, *The application of pH_{stat} leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials*, Journal of Hazardous Materials **158** (2008) 185-195.
27. H. Biester, G. Müller, H.F. Schöler, *Estimating distribution and retention of mercury in three different soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants: part I*, The Science of the Total Environment **284** (2002) 177-189.
28. H. Biester, G. Müller, H.F. Schöler, *Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants*, The Science of the Total Environment **284** (2002) 191-203.
29. C. Saiz-Jimenez, *The chemical structure of humic substances - Recent advances*, Humic substances in terrestrial ecosystems, A. Piccolo (ed.) , Elsevier Science B. V., Amsterdam (1996) 1-44.
30. F. Andreux, *Humus in world soils*, Humic substances in terrestrial ecosystems, A. Piccolo (ed.) , Elsevier Science B. V., Amsterdam (1996) 45-100.
31. M. J. Quina, J. C. M. Bordado, R. M. Quinta-Ferreira, *The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues*, Waste Management **29** (2009) 2483-2493.

32. E. Alvarez-Ayuso, A. García-Sánchez, *Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc*, *The Science of the Total Environment* **305** (2003) 1-12.
33. G. Kocasoy, Z. M. Murat, *Comparison of the characteristics of the leachate and the eluates obtained by different methods*, *Journal of Environmental Science and Health Part A* **44** (2009) 605-614.
34. T. Teršić, M. Gosar, H. Biester, *Distribution and speciation of mercury in soil in the area of an ancient mercury ore roasting site, Frbežene trate (Idrija area, Slovenia)*, *Journal of Geochemical Exploration* **110** (2011) 136-145.
35. R. A. Lockwood, K. Y. Chen, *Adsorption of mercury(II) by hydrous manganese oxides*, *Environmental Science and Technology* **7** (11) (1973) 1028-1034.
36. E. Semu, B. R. Singh, A. R. Selmer-Olsen, *Adsorption of mercury compounds by tropical soils II. Effect of soil: Solution ratio, ionic strength, pH, and organic matter*, *Water, Air, and Soil Pollution* **32** (1987) 1-10.
37. H. Farrah, W. F. Pickering, *The sorption of mercury species by clay minerals*, *Water, Air, and Soil Pollution* **9** (1978) 23-31.