Ispitivanje prirodnog zeolita različitih veličina čestica za sanaciju živom onečišćenih voda

Milićević, Ivona

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:167:824016

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE PRIRODNOG ZEOLITA RAZLIČITIH VELIČINA ČESTICA ZA SANACIJU ŽIVOM ONEČIŠĆENIH VODA

ZAVRŠNI RAD

IVONA MILIĆEVIĆ
Matični broj: 1061

Split, srpanj 2017.

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

ISPITIVANJE PRIRODNOG ZEOLITA RAZLIČITIH VELIČINA ČESTICA ZA SANACIJU ŽIVOM ONEČIŠĆENIH VODA

ZAVRŠNI RAD

IVONA MILIĆEVIĆ
Matični broj: 1061

Split, srpanj 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

THE APPLICATION OF NATURAL ZEOLITE OF DIFFERENT PARTICLE SIZES FOR REMEDIATION OF MERCURY CONTAMINATED WATER BODIES

BACHELOR THESIS

IVONA MILIĆEVIĆ
Parent number: 1061

Split, July 2017

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: Dr. sc. Ivona Nuić, znanstveni suradnik

ISPITIVANJE PRIRODNOG ZEOLITA RAZLIČITIH VELIČINA ČESTICA ZA SANACIJU ŽIVOM ONEČIŠĆENIH VODA

Ivona Milićević, 1061

Sažetak: Rudnik Idrija u Sloveniji, kao drugi najveći rudnik žive u svijetu, bio je značajan antropogeni izvor žive. Zbog primitivne metode prerade živine rude, pečenja najprije u hrpama, a kasnije u glinenim posudama, vrlo velike količine žive izgubljene su u okoliš emisijom u atmosferu kao i odlaganjem ostataka od pečenja u korito rijeke Idrijce. Tlo na području Idrije, na drevnim mjestima pečenja rude, sadrži od 10 do čak 10000 mg Hg/kg. Budući da se Idrija nalazi u krškom području, površinske i oborinske vode mogu ispirati živu iz onečišćenog tla u dublje slojeve, a zatim i u podzemne vode. Za razvoj učinkovitih tehnologija za kontrolu žive te zaštitu/sanaciju vodnih tijela, postoji potreba za pronalaskom učinkovitog i ekonomičnog sorbenta za kontrolu mobilnosti žive u onečišćenom tlu u okolici Idrije. Ispitana je sposobnost sorpcije prirodnog zeolita klinoptilolita dviju veličina čestica za uklanjanje ukupne žive iz vode dobivene ispiranjem živom onečišćenog tla. Istraživanje je provedeno u realnom sustavu gdje se živa pojavljuje u različitim organskim i anorganskim specijama što uvelike utječe na sposobnost sorpcije prirodnog zeolita. U svim je uzorcima postignuto zadovoljavajuće uklanjanje ukupne žive na obje ispitane veličine čestica zeolita. Količina ukupne vezane žive kao i učinkovitost uklanjanja općenito je veća za zeolit s manjom veličinom čestica, vjerojatno zbog veće specifične površine. Količina vezane ukupne žive povećala se s povećanjem početne koncentracije ukupne izlučene žive. pH vrijednost ključni je čimbenik koji utječe na pokretljivost i topljivost živinih vrsta iz prirodnog sustava tla, kao i na uklanjanje žive iz tekuće faze. Dobiveni rezultati ukazuju na potencijal prirodnog zeolita klinoptilolita kao materijala za sanaciju živom onečišćenih podzemnih voda i tla.

Ključne riječi: rudnik Idrija, tlo onečišćeno živom, procjedna voda, prirodni zeolit, sanacija

Rad sadrži: 44 stranice, 24 slike, 5 tablica, 39 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Marina Trgo - član
2. Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović - predsjednik
3. Dr. sc. Ivona Nuić - član, mentor

Datum obrane: 11. srpnja 2017.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology in Split
Undergraduate study of Chemical Technology: Environmental Protection

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session No. 21

Supervisor: Ph. D. Ivona Nuić, Research Associate

THE APPLICATION OF NATURAL ZEOLITE OF DIFFERENT PARTICLE SIZES FOR REMEDIATION OF MERCURY CONTAMINATED WATER BODIES

Ivona Milićević, 1061

Abstract: The Idrija mine in Slovenia, as the second largest mercury mine in the world, was a significant anthropogenic source of mercury. Due to primitive ore processing methods such as burning in piles and later in clay retorts, very high amounts of mercury were lost into environment through the atmospheric emission as well as by dumping the residues into riverbed of Idrijca river. The soil in Idrija area contains from 10 to even 10,000 mg Hg/kg at ancient roasting sites. Since Idrija is situated in karst area, surface and rain waters can leach Hg from contaminated soil to deeper soil layers and then into groundwater. For developing effective mercury control technologies in protection/remediation of water bodies, there is a need for producing an efficient and cost-effective sorbent for controlling the mobility of mercury in contaminated soil of Idrija district. The sorption ability of natural zeolite clinoptilolite of two particle sizes for leached mercury has been investigated. The study has been performed in real system where mercury occurs in various organic and inorganic species, which greatly affects the sorption ability of natural zeolites. In all samples a satisfactory removal of total mercury on both examined particle sizes of zeolite sample was achieved. The quantity of total mercury bound as well as the removal efficiency in general is higher for the zeolite with lower particle size, probably due to higher specific area. The quantity of bound mercury increased with increase in initial concentration of total leached mercury. The pH value is a key factor that affects the mobility and solubility of mercury species from natural soil systems as well as removal of mercury from the liquid phase. It was established that natural zeolite clinoptilolite has a potential to be used as a material for remediation of mercury contaminated waters and soil.

Keywords: Idrija mine, mercury contaminated soil, leachate, natural zeolite, remediation

Thesis contains: 44 pages, 24 figures, 5 tables, 39 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Marina Trgo, Full Professor - Member
2. Ph. D. Nediljka Vukojević Medvidović - Associate Professor - Chair person
3. Ph. D. Ivona Nuić, Research Associate - Member, supervisor

Defence date: 11th July 2017

Printed and electronic (pdf format) version of thesis iz deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera 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 veljače 2017. do srpnja 2017. godine.

Ovaj rad izveden je u okviru bilateralnog znanstveno-istraživačkog hrvatsko-slovenskog projekta „Primjena prirodnog zeolita za remedijaciju živom onečišćenog tla“ (*eng*. Application of Natural Zeolite for Remediation of Mercury Contaminated Soil), koji financira Ministarstvo znanosti i obrazovanja Republike Hrvatske.

Zahvaljujem mentorici dr. sc. Ivoni Nuić na pomoći i savjetima prilikom izrade ovog Završnog rada.

Veliko hvala mojoj obitelji, mami, tati, Ani, Sanji, Moniki, Mariju, Dariju i Dorotei na bezgraničnoj podršci, pomoći i ohrabrenju.

Zahvaljujem Mariju na razumjevanju i nesebičnoj potpori u svakom trenutku.

Također hvala svim mojim prijateljima koji su cijelo vrijeme bili uz mene.

Bez svih vas vrijeme moga studiranja ne bi bilo ovako lijepo kao što jest i zbog toga vam iskreno i od srca hvala!

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Provesti vezanje ukupne žive iz eluata dobivenih ispiranjem živom onečišćenog tla s područja rudnika Idrija u Sloveniji, šaržnim postupkom na prirodnom zeolitu dviju veličina čestica, d_p = 0,6 - 0,8 mm te d_p < 0,04 mm.

2. Proces vezanja pratiti mjerenjem pH vrijednosti i električne vodljivosti u suspenzijama u određenim vremenskih intervalima unutar 24 h kao i određivanjem zaostale koncentracije ukupne žive u obrađenim eluatima.

3. Izračunati kapacitet sorpcije prirodnog zeolita dviju veličina čestica kao i učinkovitost uklanjanja ukupne žive iz onečišćene vode.

4. Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o mogućnosti primjene prirodnog zeolita kao materijala za punjenje propusnih reaktivnih barijera za sanaciju živom onečišćenih voda kao i o utjecaju veličine čestica zeolita na proces vezanja ukupne žive iz vode.

SAŽETAK

Rudnik Idrija u Sloveniji, kao drugi najveći rudnik žive u svijetu, bio je značajan antropogeni izvor žive. Zbog primitivne metode prerade živine rude, pečenja najprije u hrpama, a kasnije u glinenim posudama, vrlo velike količine žive izgubljene su u okoliš emisijom u atmosferu kao i odlaganjem ostataka od pečenja u korito rijeke Idrijce. Tlo na području Idrije sadrži od 10 do čak 10000 mg Hg/kg na drevnim mjestima pečenja rude. Budući da se Idrija nalazi u krškom području, površinske i oborinske vode mogu ispirati živu iz onečišćenog tla u dublje slojeve, a zatim i u podzemne vode. Za razvoj učinkovitih tehnologija za kontrolu žive te zaštitu/sanaciju vodnih tijela, postoji potreba za pronalaskom učinkovitog i ekonomičnog sorbenta za kontrolu mobilnosti žive u onečišćenom tlu u okolici Idrije. U ovom radu ispitana je sposobnost sorpcije prirodnog zeolita klinoptilolita dviju veličina čestica za uklanjanje ukupne žive iz vode dobivene ispiranjem živom onečišćenog tla. Istraživanje je provedeno u realnom sustavu gdje se živa pojavljuje u različitim organskim i anorganskim specijama što uvelike utječe na sposobnost sorpcije prirodnog zeolita. U svim je uzorcima postignuto zadovoljavajuće uklanjanje ukupne žive na obje ispitane veličine čestica zeolita. Količina ukupne vezane žive kao i učinkovitost uklanjanja općenito je veća za zeolit s manjom veličinom čestica, vjerojatno zbog veće specifične površine. Količina vezane ukupne žive povećala se s povećanjem početne koncentracije ukupne izlučene žive. pH vrijednost ključni je čimbenik koji utječe na pokretljivost i topljivost živinih vrsta iz prirodnog sustava tla, kao i na uklanjanje žive iz tekuće faze. Dobiveni rezultati ukazuju na potencijal prirodnog zeolita klinoptilolita kao materijala za sanaciju živom onečišćenih podzemnih voda i tla.

Ključne riječi: rudnik Idrija, tlo onečišćeno živom, procjedna voda, prirodni zeolit, sanacija

SUMMARY

The Idrija mine in Slovenia, as the second largest mercury mine in the world, was a significant anthropogenic source of mercury. Due to primitive ore processing methods such as burning in piles and later in clay retorts, very high amounts of mercury were lost into environment through the atmospheric emission as well as by dumping the residues into riverbed of Idrijca river. The soil in Idrija area contains from 10 to even 10,000 mg Hg/kg at ancient roasting sites. Since Idrija is situated in karst area, surface and rain waters can leach Hg from contaminated soil to deeper soil layers and then into groundwater. For developing effective mercury control technologies in protection/remediation of water bodies, there is a need for producing an efficient and cost-effective sorbent for controlling the mobility of mercury in contaminated soil of Idrija district. The sorption ability of natural zeolite clinoptilolite of two particle sizes for leached mercury has been investigated. The study has been performed in real system where mercury occurs in various organic and inorganic species, which greatly affects the sorption ability of natural zeolites. In all samples a satisfactory removal of total mercury on both examined particle sizes of zeolite sample was achieved. The quantity of total mercury bound as well as the removal efficiency in general is higher for the zeolite with lower particle size, probably due to higher specific area. The quantity of bound mercury increased with increase in initial concentration of total leached mercury. The pH value is a key factor that affects the mobility and solubility of mercury species from natural soil systems as well as removal of mercury from the liquid phase. It was established that natural zeolite clinoptilolite has a potential to be used as a material for remediation of mercury contaminated waters and soil.

Keywords: Idrija mine, mercury contaminated soil, leachate, natural zeolite, remediation

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 3

1.1. ŽIVA 4

1.1.1. Fizikalna svojstva žive 5

1.1.2. Kemijska svojstva žive 6

1.1.3. Spojevi žive i njihov utjecaj na čovjeka 7

1.2. IZVORI ŽIVE U BIOSFERI 10

1.2.1. Prirodni izvori žive 10

1.2.2. Antropogeni izvori žive 11

1.2.2.1. Rudnik Idrija kao antropogeni izvor žive 13

1.3. PONAŠANJE ŽIVE U TLU 15

1.3.1. Ispiranje žive iz onečišćenog tla 16

1.4. SANACIJA ONEČIŠĆENOG TLA I VODA 17

1.4.1. Propusne reaktivne barijere (PRB) 18

1.5. PRIRODNI ZEOLITI 19

1.5.1. Svojstva i struktura prirodnih zeolita 19

1.5.2. Primjena zeolita u uklanjanju teških metala iz otpadnih voda 21

2. EKSPERIMENTALNI DIO 23

2.1. PRIPREMA ELUATA ONEČIŠĆENIH ŽIVOM 24

2.2. PRIPREMA UZORKA PRIRODNOG ZEOLITA 24

2.3. OBRADA ELUATA ONEČIŠĆENIH ŽIVOM NA PRIRODNOM ZEOLITU ŠARŽNIM POSTUPKOM 25

3. RASPRAVA 30

3.1. ANALIZA REZULTATA OBRADE ELUATA DOBIVENIH ISPIRANJEM ŽIVOM ONEČIŠĆENOG TLA NA PRIRODNOM ZEOLITU DVIJU VELIČINA ČESTICA 31

3.1.1. Analiza rezultata obrade eluata preko mjerenja pH i električne vodljivosti 31

3.1.2. Analiza rezultata obrade eluata preko koncentracije ukupne žive 33

4. ZAKLJUČCI 37

5. LITERATURA 40

UVOD

Onečišćenje okoliša svaka je kvantitativna i kvalitativna promjena fizikalnih, kemijskih i bioloških karakteristika njegovih osnovnih sastavnica (zrak, voda, tlo), koja narušava zakonitosti u ekosustavu temeljene na mehanizmima samoregulacije. Onečišćenje se razlikuje od zagađenja okoliša. Granica između zagađenja i onečišćenja određena je graničnim vrijednostima ili najvećom mogućom dopuštenom koncentracijom neke tvari u zraku, vodama, tlu ili u nekim proizvodima.[1] Ako je štetna tvar prisutna u okolišu u koncentracijama većima od dopuštenih, ona se naziva zagađivalo i trajno narušava prirodnu ravnotežu ekosustava, za razliku od prisutnosti unutar dopuštenih koncentracija kada se smatra onečišćivalom. Među brojnim štetnim tvarima u okolišu, živa je prepoznata kao globalno onečišćivalo jer vrlo lako dospijeva u atmosferu, dugo se zadržava u okolišu te štetno djeluje na ljudsko zdravlje i ekosustav. U okolišu kruži kroz biogeokemijski ciklus, najprije isparavanjem u atmosferu, a nadalje u hidrosferu i biosferu. Tijekom biogeokemijskog kruženja žive dolazi do njene transformacije iz elementarnog oblika u anorganske i organske specije. Sve specije žive su toksične, no najveći problem u okolišu predstavljaju organske specije žive kao što su metil živa i dimetil živa, snažni neurotoksini.[2] Iako je živa prirodno prisutna u okolišu uslijed erozije tla i erupcija vulkana, ipak su njene značajnije koncentracije posljedica antropogenih izvora kao što su urbanizacija, industrija, poljoprivredne i rudarske aktivnosti te dobivanje žive iz živine rude. Rudnik Idrija u Sloveniji značajan je antropogeni izvor žive. U 500 godina rudarenja, zbog neučinkovitog i primitivnog načina pečenja rude, najprije u hrpama, a potom u nekvalitetnim glinenim posudama koje su uslijed visokih temperatura pucale, velike količine žive emitirane su u tlo i atmosferu. Iz toga razloga tlo u šumama u okolici Idrije još uvijek sadrži visoku koncentraciju žive (od 10 do čak 10000 mg Hg/kg tla) uslijed velikih gubitaka pri pečenju rude te odlaganja otpada zaostalog nakon pečenja.[3] Budući da se Idrija nalazi u krškom području, površinske i oborinske vode mogu ispirati živu iz onečišćenog tla u dublje slojeve, a zatim i u podzemne vode. Za razvoj učinkovitih tehnologija za kontrolu žive te zaštitu i sanaciju vodnih tijela, postoji potreba za pronalaskom učinkovitog i ekonomičnog sorbenta za kontrolu mobilnosti žive u onečišćenom tlu u okolici Idrije. Prirodni zeolit klinoptilolit izabran je za ovo istraživanje zbog dokazane iznimne učinkovitosti u uklanjanju teških metala iz otpadnih

voda,[4] kompatibilnosti s okolišem te relativno lakog rudarenja, što predstavlja odlične uvjete za njegovu širu upotrebu. U ovom radu ispitat će se sorpcijska učinkovitost prirodnog zeolita klinoptilolita dviju veličina čestica (0,6 - 0,8 mm te < 0,04 mm) pri uklanjanju ukupne žive iz vode dobivene ispiranjem živom onečišćenog tla. Ovo istraživanje trebalo bi dati uvid u mogućnost primjene prirodnog zeolita klinoptilolita kao materijala za punjenje propusnih reaktivnih barijera (*eng*. Permeable Reactive Barriers, PRB) u svrhu zaštite podzemnih voda od onečišćujućih tvari prisutnih u tlu.

1. OPĆI DIO

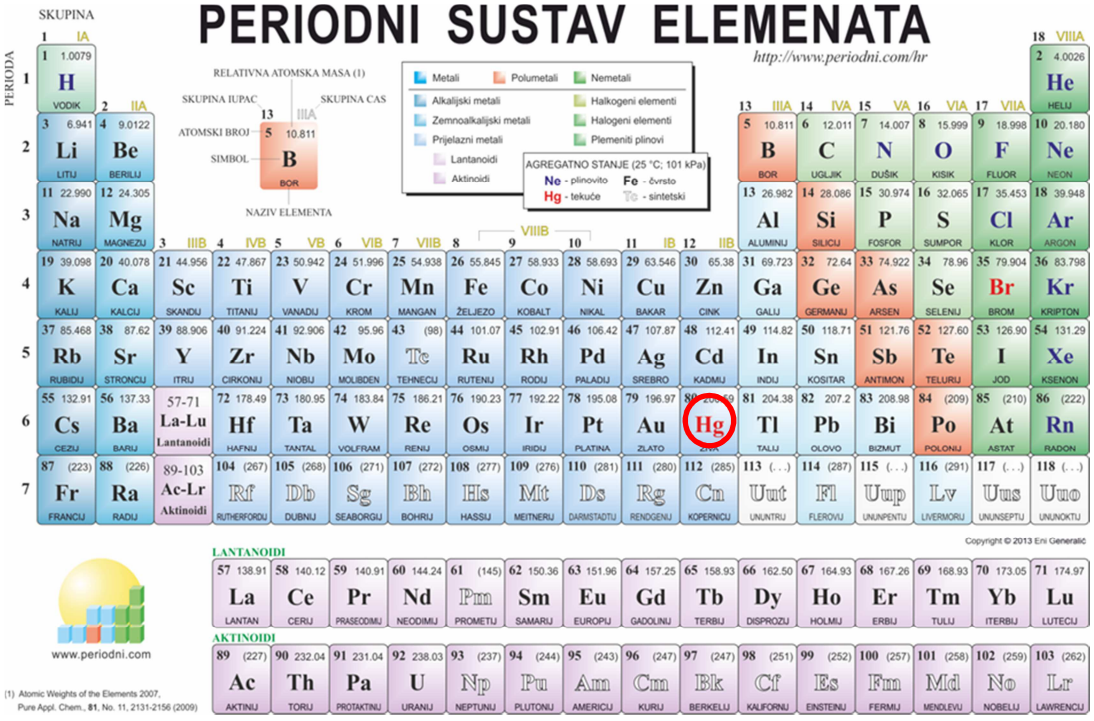
1.1. ŽIVA

Živa (lat. *Hydrargyrum*, Hg) je srebrnobijela sjajna metalna tekućina (slika 1.1) poznata još i kao tekuće srebro.[1]



Slika 1.1. Živa[5]

Pripada 12. skupini periodnog sustava elemenata (slika 1.2) atomskog broja 80 i relativne atomske mase 200,592. Elektronska konfiguracija atoma žive je [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$.



Slika 1.2. Položaj žive u periodnom sustavu elemenata[6]

Elementarna živa je pri sobnoj temperaturi jedini tekući i hlapljivi metal, a karakterizira je i velika napetost površine. U većini spojeva je jednovalentna ili dvovalentna, najteža je tekućina, otapa mnoge metale i s njima stvara legure - amalgame (osim sa željezom).

Živa se u prirodi pojavljuje samorodna, ali tvori i veliki broj spojeva. S prosječnim udjelom od 0,083 ppm u Zemljinoj kori nalazi se na 65. mjestu po zastupljenosti među kemijskim elementima.[1]

1.1.1. Fizikalna svojstva žive

Fizikalna svojstva žive navedena su u tablici 1.1.[7]

Tablica 1.1. Fizikalna svojstva žive pri 20 °C

Gustoća (g/cm^3)	13,546
Molarni volumen (cm^3/mol)	14,81
Električna provodnost (μΩcm)	95,8
Toplinska vodljivost (W/mK)	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

Topljivost žive u vodi nije znatna, ali se povećava prisutnošću zraka do 700 puta. Zbog velike površinske napetosti živa ne kvasi površinu krutih tvari. Pare žive su bezbojne i monoatomne, nisu električni vodljive, no ako je u blizini jakog električnog polja živa ionizira te postaje vodljiva, a potom se živini atomi pobuđuju na intenzivnu emisiju ultraljubičastog zračenja. Čvrsta živa je svjetlija od tekuće, nalikuje više kositru nego srebru. Pod tlakom se lako deformira, poput olova, a lom joj je zrnat.



Slika 1.3. Živin termometar[8]

Upotrebljava se kao katoda u elektrolizi, zbog velikog prenapona vodika na njoj i stvaranja amalgama s produktom. Sa živom se pune termometri (slika 1.3), barometri ili se izrađuju lampe koje isijavaju svjetlost bogatu ultraljubičastim zrakama.

1.1.2. Kemijska svojstva žive

Kemijska svojstva žive određena su elektronima zadnje i predzadnje ljuske. Živa se ne otapa u neoksidirajućim kiselinama, a otapa se samo u oksidirajućim kiselinama kao što su dušična (razrijeđena i koncentrirana) i sumporna (koncentrirana i vruća) uz razvijanje vodika. Vruća razrijeđena dušična kiselina, uz višak žive, oksidira živu do stupnja oksidacije +I:

$$6Hg_{(l)} + 8H^{+} + 2NO_3^{-} \rightarrow 3Hg_2^{2+} + 2NO_{(g)} + 4H_2O\ . \qquad (1\text{-}1)$$

Koncentrirana dušična kiselina, uz suvišak kiseline, oksidira živu do stupnja oksidacije +II:

$$Hg_{(l)} + 4H^{+} + 2NO_3^{-} \rightarrow Hg^{2+} + 2NO_{2(g)} + 2H_2O\ . \qquad (1\text{-}2)$$

Koncentrirana vruća sumporna kiselina oksidira živu do stupnja oksidacije +I ako je živa u suvišku:

$$2Hg_{(l)} + 2H^{+} + 2HSO_4^{-} \rightarrow Hg_2SO_{4(s)} + SO_{2(g)} + 2H_2O\ . \qquad (1\text{-}3)$$

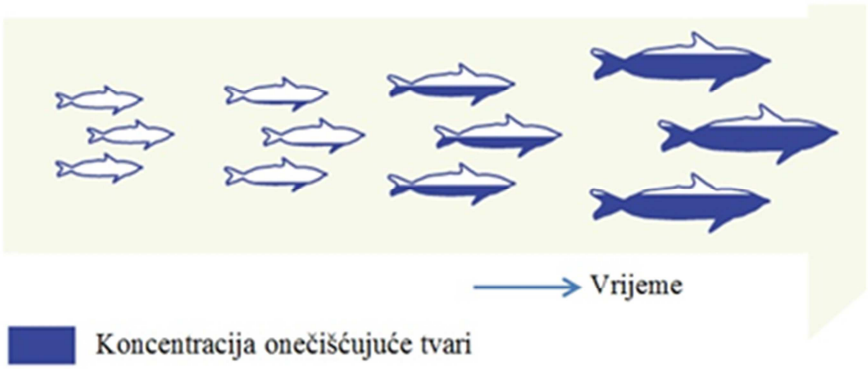
Uz suvišak kiseline, oksidacija ide do žive +II:

$$Hg_{(l)} + 3H^{+} + HSO_4^{-} \rightarrow Hg^{2+} + SO_{2(g)} + 2H_2O\ . \qquad (1\text{-}4)$$

1.1.3. Spojevi žive i njihov utjecaj na čovjeka

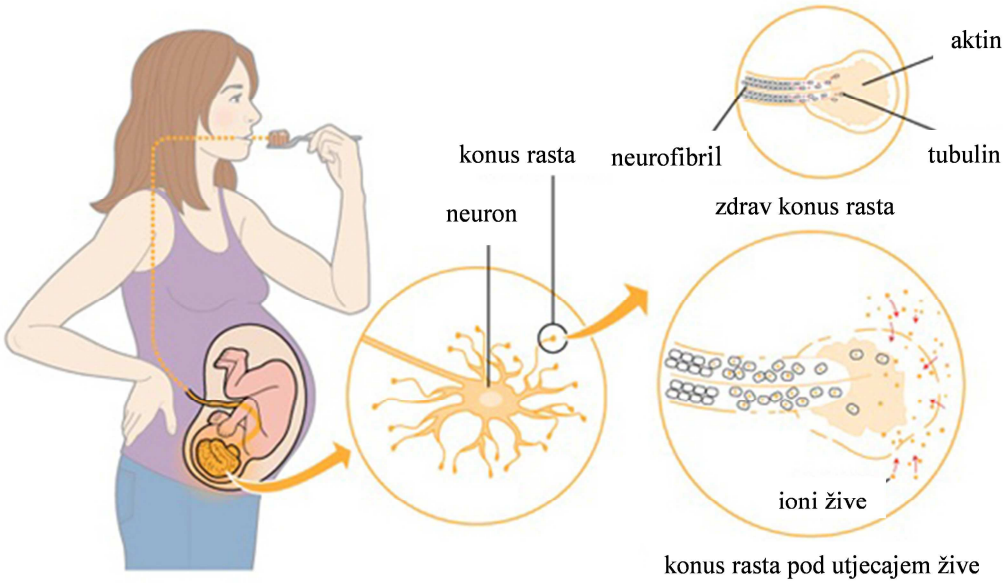
Spojevi žive, osim prema oksidacijskom stanju žive, mogu se podijeliti i prema vrsti na anorganske i organske živine spojeve. **Anorganski spojevi žive** uključuju živin(II) sulfid (HgS), živin(II) oksid (HgO) i živin(II) klorid ($HgCl_2$) i nazivaju se živinim solima. Mnogi anorganski spojevi su u obliku bijelih kristalića, osim HgO, koji je crven ili čak crn kada se podvrgne djelovanju svjetla. Određene soli žive, kao što je $HgCl_2$, dovoljno su hlapljive da odlaze kao plinovi u atmosferu. Ipak, njihova topljivost u vodi i kemijska reaktivnost dovode do mnogo bržeg uklanjanja iz atmosfere nego u slučaju elementarne žive. Kada živa reagira s ugljikom nastaju **organski živini spojevi** kao što su dimetil živa ($(CH_3)_2Hg$), metil živa (CH_3Hg), fenil živa (C_6H_5Hg), etil živa (C_2H_5Hg) i mnogi drugi. Najviše zastupljen organoživin spoj u okolišu je metil živa. Kao i anorganski spojevi žive, i metil živa i fenil živa postoje u obliku soli. Ako su u čistom stanju, onda su bijele kristalinične krute tvari, dok je dimetil živa bezbojna tekućina. Određeni mikroorganizmi i prirodni procesi mogu biogeokemijski transformirati živu u okolišu iz elementarne žive u organske i anorganske specije. Toksičnost organskih spojeva žive veća je u odnosu na toksičnost anorganskih živinih spojeva. Metil živa (MeHg) snažan je neurotoksin i najtoksičniji oblik žive. Lipofilna svojstva metil žive kao i sposobnost vezanja za proteine povećava njenu bioakumulaciju u organizmima. Kada živa dospije u okoliš, bilo iz prirodnih ili antropogenih izvora, procesi koji direktno ili indirektno utječu na metil živu i njenu degradaciju su ključni u kontroliranju mobilnosti i toksičnosti žive. Metil živa je u vodenom okolišu prvenstveno prisutna u ribama i morskim sisavcima. Riba i proizvodi od ribe su glavni, ako ne i jedini izvor metil žive prisutne u ljudskom tijelu. Visoke koncentracije pronađene su u velikim grabežljivim ribama kao što su morski psi, sabljarke, velike tune, u riječnim

ribama poput štuka, brancina, jegulja i u morskim sisavcima, tuljanima i kitovima. Svaki korak u prehrambenom lancu povećava koncentraciju metil žive u organizmu (slika 1.4). Koncentracija se povećava jer se metil živa brže akumulira u organizmu nego što se uspije izlučiti te je sorbira probavni trakt. Kompleksira se s aminokiselinom cisteinom i proteinima koji sadrže cistein.



Slika 1.4 Bioakumulacija žive[9]

Cistein sadrži sulfurhidrilne (tiolne) –SH skupine s kojima živa stvara jake kovalentne veze (tzv. tiofilnost) te proteini zaduženi za transport ovaj kompleks prepoznaju kao metionin. Zbog ove mimikrije živa lako prolazi tijelom te krvotokom dospijeva do mozga. Apsorbira se u posteljici te pohranjuje u mozgu fetusa u koncentracijama koje prelaze razinu u majčinoj krvi te tako može uzrokovati probleme u razvoju centralnog živčanog sustava (slika 1.5).[1]



Slika 1.5. Utjecaj žive na razvoj novorođenčadi[10]

Zbog prenatalne izloženosti živi novorođenčad može imati smanjen kvocijent inteligencije (*eng.* Intelligence Quotient, IQ), abnormalnu mišićnu masu te poremećaje u motoričkom razvoju.[2] Dimetil živa (DMeHg) je zapaljiva, bezbojna tekućina, organski spoj žive koji se ubraja u snažne neurotoksine kao i metil živa. Miris joj je slatkast, a udisanje količine potrebne da se miris osjeti smatra se značajnim izlaganjem. Molekula dimetil žive ima linearnu strukturu. Vrlo brzo prolazi kroz moždane barijere i sporo se eliminira iz organizma, odnosno ima izraženu tendenciju bioakumulacije. Simptomi trovanja se mogu pojaviti nakon duljeg vremena i to često prekasno da bi se otrovanje moglo pravilno tretirati. Zbog liofilnosti i stvaranja kompleksa s cisteinom prolazi lako iz krvi u moždane membrane. Živa je najbolji primjer kako ekološki i zdravstveni utjecaj nekog elementa ovisi o njegovom kemijskom obliku.[1]

U drevnoj Kini i Indiji živu i njezine spojeve upotrebljavali su za liječenje raznih bolesti, dok su antički liječnici zazirali od njezine primjene. Gutanje tekuće elementarne žive ne predstavlja rizik za zdravlje, no s udisanjem para je upravo suprotno. Budući da lako isparava, živine pare se mogu apsorbirati u plućima zbog čega koncentracija žive u zraku ne smije prelaziti 0,1 mg/m^3 zraka. Živine pare vrlo su otrovne i udisanjem mogu izazvati trovanje koje se u početku očituje kao lagano krvarenje zubnog mesa, a kasnije se pojavljuju problemi s pamćenjem, glavoboljama, smetnjama u probavi i na kraju teškim oštećenjima živčanog sustava. U čovjekovu organizmu, približno 80% inhaliranih živinih para apsorbira se respiratornim sustavom i njime dalje preko cirkulatornog sustava distribuira u tijelu. Živini spojevi topljivi u vodi su vrlo otrovni, a netopljivi spojevi nisu. Otrovanje živom, merkurijalizam, obično je kronična, profesionalna bolest, posljedica trajne izloženosti živinim parama ili živinim spojevima u laboratoriju ili tehnološkom pogonu gdje se živa primjenjuje.[1] Postoje različiti izvori žive s kojima se čovjek susreće, a da i ne zna da je izložen njenom štetnom djelovanju (slika 1.6). Stalna izloženost živi može izazvati trajna oštećenja živčanog sustava što se manifestira kroz različite simptome kao što su parestezija (spontano javljanje osjetnih doživljaja bez odgovarajućih vanjskih ili unutarnjih podražaja), ataksija (gubitak mišićne koordinacije), senzorni poremećaji, tremor, zamućeni vid, nerazgovijetan govor, slušne poteškoće, sljepoća, gluhoća i smrt.



Slika 1.6. Izvori žive kojima čovjek može biti izložen[13]

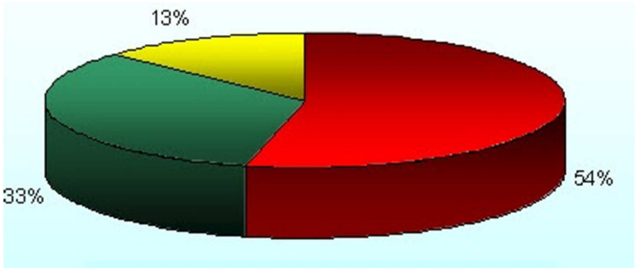
Osim neurotoksičnosti, živa u anorganskom i organskom obliku može imati i štetan utjecaj na bubrege, uzrokovati infarkt miokarda, imunološka oštećenja i loš krvni tlak. Zdravstveni problemi uzrokovani živom uvelike ovise o dozi kojoj je organizam izložen.[2]

1.2. IZVORI ŽIVE U BIOSFERI

Oko 30% godišnjih emisija žive u zrak dolazi iz antropogenih izvora, a 10% iz prirodnih geoloških izvora. Ostalih 60% dolazi od remisije prethodno ispuštene žive koja se desetljećima i stoljećima akumulirala u površinskim tlima i oceanima. Tako su emisije žive za 2016. godinu 1960 t, a remisije 4000 - 6300 t.[14]

1.2.1. Prirodni izvori žive

Živa koja je u biosferu dospjela iz prirodnih izvora (slika 1.7) rezultat je vulkanskih aktivnosti, erozije tla, oslobađanja iz Zemljine kore otplinjavanjem te bakterijske razgradnje organskih živinih spojeva.

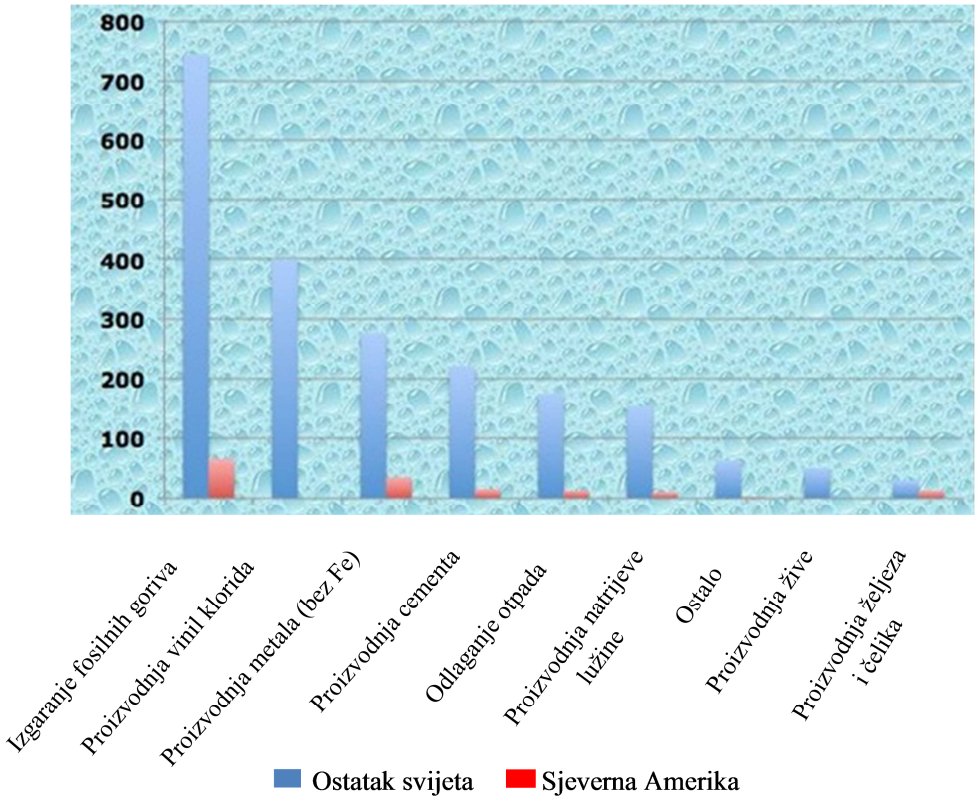


Slika 1.7. Prirodni izvori žive[15]

Pare iz geotermalnih izvora uobičajeno sadrže značajne količine žive.

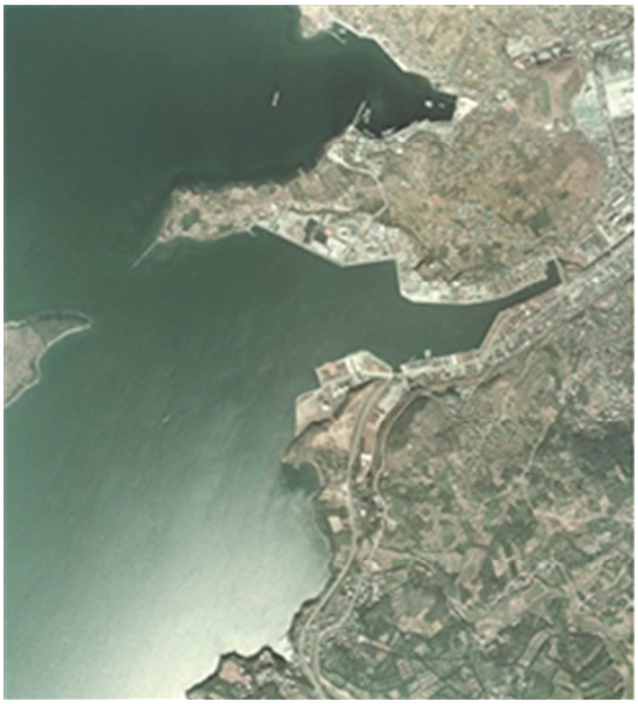
1.2.2. Antropogeni izvori žive

Antropogeni izvori žive (slika 1.8) u okolišu su izgaranje fosilnih goriva, prerađivanje nafte, plinovi i otpad nuklearnih reaktora, medicinski otpad, odlaganje baterija i fluorescentnih lampi, izgaranje ugljena i plina te spalionice otpada.



Slika 1.8. Antropogeni izvori žive u okolišu[16]

Živa se koristi u papirnoj i kemijskoj industriji te u proizvodnji boja. Veliki izvor žive u atmosferi su i termoelektrane pogonjene ugljenom. Određena količina žive dolazi i iz poljoprivrede uslijed primjene pesticida i fungicida. Glavni problem žive, kada je riječ o zaštiti okoliša, je njezina široka uporaba i to prije svega u industrijskoj proizvodnji. Globalno gledajući rudarenje zlata je najveći antropogeni izvor žive iza kojeg odmah slijedi izgaranje ugljena, a potom proizvodnja metala i cementa. U povijesti su poznata dva događaja koja su povezana s izloženosti čovjeka vrlo velikim koncentracijama metil žive. Zaljev Minamata (slika 1.9) u Japanu poznat je kao poprište velikog ekološkog onečišćenja metil živom 50-tih godina 20. st. Tvrtka ''Nippon Chisso'' branila je svim sredstvima postupak proizvodnje acetalaldehida i polivinil klorida (PVC) iako je bila svjesna činjenice da je takav postupak opasan za okoliš i ljude.



Slika1.9. Zaljev Minamata, Japan[17]

Živa se upotrebljavala kao membrana za odvajanje klora i natrijeve lužine. Tvrtka je dozvolila trajno zagađenje morske vode metil živom u koncentracijama većim od dopuštenih. Otrovni spojevi iz morske vode u Minamata zaljevu uneseni su konzumacijom ribe u ljudski organizam, što je uzrokovalo nakupljanje organo-živinih spojeva u mozgu. Bolesnici su gotovo izgubili vid, sluh i mogućnost govora, ali se dugo vremena nije znao točan uzrok trovanja. Konačno, 1968. godine, Japanska vlada je

otkrila izvor trovanja i Izvršni sud je proglasio ''Nippon Chisso'' tvrtku krivom te ocijenio odštete za obitelji umrlih i oboljelih. Službeno je priznato 2265 žrtava, od kojih je 1435 umrlo. Tek prije desetak godina koncentracija žive u zaljevu se spustila na dopuštenu vrijednost. Drugi slučaj jednog od najvećih trovanja metil živom u prošlosti bio je u Iraku 1960. godine, te opet 1971./72. godine zbog tretiranja pšenice fungicidima radi sprečavanja gljivičnih infekcija. U Hrvatskoj se živa koristila 50-tih i 60-tih godina 20. st. u bivšoj tvornici polivinil-klorida ''Jugovinil'' u Kaštel Sućurcu te se godinama taložila u Kaštelanskom zaljevu. Danas su takvi incidenti ipak rijetkost.[1]

1.2.2.1. Rudnik Idrija kao antropogeni izvor žive

Najveća nalazišta živine glavne rude cinabarita (HgS) u svijetu su Almadén u južnoj Španjolskoj i Idrija u Sloveniji. Idrija se nalazi na zapadu Slovenije u pokrajini Primorskoj i statističkoj regiji Goriškoj (slika 1.10). Grad se smjestio na gornjem toku rijeke Idrijce, podno planine Javornik, na nadmorskoj visina od 335 m.[18] Idrija danas vjerojatno ne bi postojala da u 15. stoljeću na ovom području nije otkriven vrlo bogat izvor žive. U Idriji se živina ruda počela iskapati u posljednjem desetljeću 15. stoljeća, a do 1508. godine pronađene su velike žile rudače, najveće na svijetu.

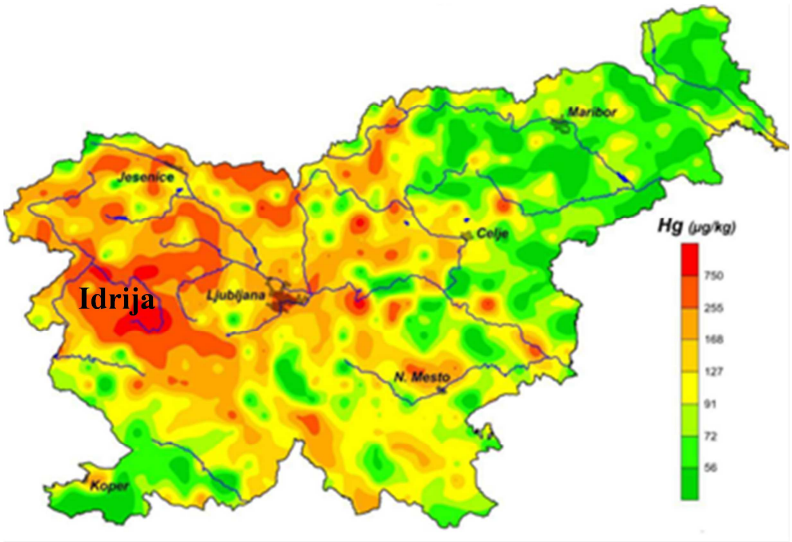


Slika 1.10. Zemljopisni položaj rudnika Idrija u Sloveniji[19]

Rudnik se počeo zatvarati 80-tih godina 20. stoljeća kada je vrijednost žive pala na burzi, zbog čega je uslijedilo masovno napuštanje industrije žive. Proizvodnja živa odvijala se prženjem rude cinabarita (HgS) u prisustvu kisika iz zraka pri visokoj temperaturi (T ≈ 600 °C) prema reakciji:

$$HgS + O_2 \longrightarrow Hg + SO_2 \quad , \qquad (1\text{-}5)$$

iz koje se elementarna živa izlučivala u obliku pare koja se potom kondenzirala hlađenjem. U prvom desetljeću rudarenja ruda se pržila u hrpama. Nakon toga se 150 godina pržila u zemljanim posudama u šumama u okolici Idrije. Prženje rude na hrpama i u takvim posudama rezultiralo je lošim iskorištenjem i znatnim gubicima jer je zbog visoke temperature trećina zemljanih posuda pucala. To je uzrokovalo ispuštanje velikih količina žive u okoliš. Koncentracije žive na mjestima prženja rude su još uvijek vrlo visoke.[20] Tlo u Sloveniji je niske gustoće, a geokemijske mape pokazuju veliki antropogeni utjecaj u okolini rudnika žive Idrija (slika 1.11). Područje oko rudnika Idrija je obogaćeno živom zbog mineraliziranih stijena te je proces rudarenja bio središte mnogih detaljnih istraživanja zadnjih desetljeća. Tijekom 500 godina proizvodnje žive u Idriji, oko 40000 t žive je otpušteno u okoliš. Izračunato je da se godišnje iz onečišćenih površina emitiralo oko 51 kg žive u bazen rijeke Idrijce (640 km^2) te se najmanje 17-34 kg žive godišnje otpuštalo u atmosferu zbog načina prženja rude. Emisija žive u Sloveniji je za 2001. godinu iznosila 1620 kg od čega je 900 kg odloženo kao otpad, 630 kg je otpušteno u zrak, a 90 kg u vodu. Danas postoji studija koja prati koncentraciju žive u površinskom tlu na području cijele Slovenije. Podaci se uspoređuju s onima iz cijele Europe. Glavna svrha studije je praćenje promjena u geokemijskom sastavu tla u cijeloj regiji, koje su uzrokovane antropogenim utjecajima.



Slika 1.11. Geokemijska karta prostorne raspodjele žive u tlu u Sloveniji[14]

Maksimalna koncentracija žive u tlu izmjerena je u dolini rijeke Idrijce, oko 35 km nizvodno od grada Idrije, kao posljedica nošenja sedimenta zagađenog živom rijekom Idrijcom i akumulacije u područjima sporog riječnog toka. Druga najveća koncentracija je izmjerena oko 3 km zapadno od grada Idrija na visini od 780 m na Rejčev Griču. Povećana koncentracija na ovom mjestu vjerojatno je posljedica atmosferskih emisija iz rudnika Idrija zbog neučinkovitog načina prženja rude. Koncentracija žive smanjuje se eksponencijalno kako raste udaljenost od Idrije.[14]

1.3. PONAŠANJE ŽIVE U TLU

Ponašanje žive u tlu kontrolirano je procesima adsorpcije i desorpcije i ovisi o stvaranju kompleksa žive s tvarima prisutnim u tlu ili vodi. Najvažniji ligandi u tekućoj fazi su OH^-, Cl^- i organski anioni. Budući da je topljivost $HgCl_2$ i $Hg(OH)_2$ velika, afinitet žive prema ovim ligandima povećava njenu mobilnost. Ovo posebice vrijedi za $HgCl_2$ gdje hidroliza Hg^{2+} može rezultirati adsorpcijom Hg na mineralne koloide. Pri uobičajenim uvjetima temperature i tlaka u tlu, živa može biti prisutna u tri oksidacijska stanja: Hg^0, Hg_2^{2+} i Hg^{2+}. Pri uobičajenim pH vrijednostima topljivost žive određuju $Hg(OH)_2$ i HgS. Kao i drugi metali, živa se u tlu može pojaviti u različitim oblicima kao otopljena (ionski oblik ili topljivi kompleks), nespecifično adsorbirana (vezana većinom uslijed elektrostatskih sila), specifično adsorbirana (jaka kovalentna veza zbog koordinacijskih sila), kelirana (vezana za organske tvari) i u obliku taloga (kao sulfid, karbonat, hidroksid, fosfat itd.). Živa se snažno veže za komponente tla te se u otopini tla nalaze niske koncentracije žive. Budući da su dominantne specije Hg(II) u otopini kompleksi, mehanizam sorpcije na čvrstu fazu nije samo ionska izmjena nego i stvaranje stabilnih netopljivih anorganskih ili organskih specija žive. Živa ima veliki afinitet za organske tvari u tlu i sedimentima posebice za funkcionalne grupe koje sadrže S, koji se često nalazi u organskim molekulama. To objašnjava akumulaciju žive u tlima bogatim organskom tvari. Snažan afinitet žive prema funkcionalnim grupama u tlu ovisi uglavnom o česticama organske tvari kao i o otopljenim organskim ligandima. Fizička svojstva organskog materijala u tlu najviše utječu na ponašanje, mobilnost i imobilizaciju žive u tlu.[21]

Adsorpcija teških metala na mineralne i organske tvari u tlu može se objasniti stvaranjem površinskih kompleksa. Adsorpcija na čvrstu površinu može se opisati na

isti način kao ravnotežne reakcije u otopini. Površinska kompleksacija uključuje mehanizam adsorpcije iona kao i molekula. Koji će se proces odvijati ovisi o svojstvima organske tvari (huminske i fulvinske tvari) i pH vrijednosti sustava. Oko 1/3 ukupnog kapaciteta vezanja humusa u tlu koristi se za izmjenu kationa, a ostatak kapaciteta služi za kompleksiranje s metalima. Organske tvari su važnije za adsorpciju Hg pri većim koncentracijama žive jer imaju veći kapacitet adsorpcije u odnosu na mineralne tvari.[21]

1.3.1. Ispiranje žive iz onečišćenog tla

Ispiranje (*eng*. Leaching) (slika 1.12) je prirodni proces prilikom kojega se topljive tvari ispiru iz tla. Štetne tvari koje tijekom toga procesa prelaze iz krute u tekuću fazu uzrokuju onečišćenje površinskih i podzemnih voda.[22]



Slika 1.12. Ispiranje štetnih tvari iz tla[23]

Na ispiranje žive iz onečišćenog tla utječu brojni faktori od kojih su najvažniji:

- veličina čestica tla
- organske tvari prisutne u tlu
- pH vrijednost
- kloridi.

Što se tiče utjecaja *veličine čestica*, fine čestice tla imaju veću specifičnu površinu i vežu više onečišćujućih tvari iz tla. Koncentracija žive u finim česticama tla je do pet puta veće nego u tlima koje imaju grublje čestice. *Organske tvari* iz tla utječu na distribuciju žive u tlu. Ukupni organski ugljik (*eng.* Total Organic Carbon, TOC) usko je povezan s koncentracijom žive budući da živa ima veliki afinitet prema funkcionalnim skupinama organske tvari u tlu (*eng.* Soil Organic Matter, SOM). Jaka veza postoji između topljivih oblika žive i otopljene organske tvari (*eng*. Dissolved Organic Matter, DOM). *pH vrijednost* je važan faktor koji kontrolira mobilnost žive u tlu mijenjajući njenu specijaciju. Živa se slabo otapa pri pH = 3, što se može objasniti taloženjem organske tvari u tlu pri toj pH vrijednosti. Naime, huminske kiseline (*eng.* Humic Acids, HA) su glavni sastojak organske tvari u tlu i netopljive su pri jako kiselim uvjetima. Zbog toga se živa vezana za huminske kiseline taloži zajedno s njima pri ovoj pH vrijednosti. Topljivost žive povećava se pri pH vrijednostima 5 i 7. Povećanje slobodne žive pri navedenim pH vrijednostima može biti uzrokovano kompeticijom Hg^{2+} i hidronijevih iona (H_3O^+) za adsorpcijska mjesta na česticama tla u kiselim uvjetima. U pH području 7 - 9 otapanje žive se smanjuje jer povećana pH vrijednost povećava količinu negativnih naboja na česticama tla što privlači i zadržava Hg(II) ione. Povećanje topljivosti žive u pH području 9 - 11 uzrokovano je kontinuiranim otapanjem huminskih kiselina koje vežu Hg. *Kloridi* su pogodni za stvaranje kompleksa sa živom i natječu se s OH^- ionima pa čak i organskim ligandima za vezanje žive. Kloridi se također natječu i s organskom tvari u tlu za stvaranje živinih kompleksa pri kiselim uvjetima. Očekuje se da će topljivost žive rasti pri nižim pH vrijednostima u procjednim vodama bogatim kloridima. No, da bi kloridi utjecali na mobilnost žive u tlu, potrebne su puno veće koncentracije klorida.[22] Na transport onečišćujuće tvari kroz tlo u podzemnu vodu utječu mnoge varijable kao što su svojstva onečišćujuće tvari, uvjeti tla i klimatski čimbenici.

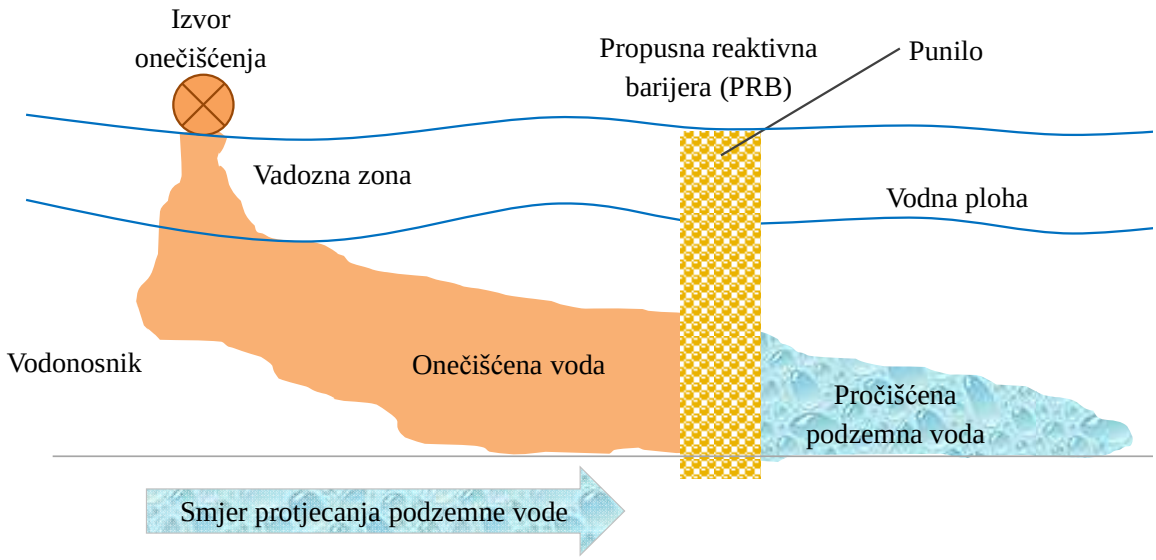
1.4. SANACIJA ONEČIŠĆENOG TLA I VODA

Onečišćenje podzemnih voda je najzahtjevniji i najskuplji ekološki problem koji ovisi o prirodi onečišćenja i regionalnoj hidrogeologiji. Iako su dostupne različite tehnologije za sanaciju onečišćenih podzemnih voda, ne postoji niti jedna koja bi mogla biti prikladna za sve vrste onečišćivača. Stoga je često potrebno primjeniti više različitih

tehnologija sanacije za učinkovito i isplativo rješavanje problema na onečišćenim mjestima.

1.4.1. Propusne reaktivne barijere (PRB)

Jedna od najperspektivnijih alternativnih tehnologija za uobičajene postupke sanacije je *in situ* obrađivanje onečišćenih podzemnih voda pomoću propusnih reaktivnih barijera (*eng*. Permeable Reactive Barriers, PRB). Osnovna ideja ove tehnologije prikazana je na slici 1.13.



Slika 1.13. Shematski prikaz propusne reaktivne barijere.

PRB je projektirana kao podzemna struktura smještena preko protoka podzemnih voda, nizvodno od onečišćenja. Mora biti konstruirana od hidraulički propuštajućeg materijala koji će „reagirati“ s onečišćenom podzemnom vodom. Budući da se onečišćena podzemna voda kreće kroz reaktivnu zonu barijere uslijed prirodnog hidrauličkog gradijenta, onečišćujuće tvari se ili zadržavaju u barijeri ili se otpuštaju nizvodno u manje toksičnom obliku transformacijom, fizikalno-kemijskim, kemijskim i/ili biološkim reakcijama uslijed procesa degradacije, taloženja ili sorpcije. Sanacija podzemnih voda obično uključuje kombinaciju ovih procesa. Mnogi reaktivni materijali se mogu koristiti kao punila u PRB. Postoji veliki broj materijala koji imobiliziraju onečišćujuće tvari sorpcijom, poput granuliranog aktivnog ugljena, zeolita, aktiviranog

aluminijeva oksida, silikagela, montmorilonita, kaolinita itd. Pravilan i učinkovit sorpcijski materijal za PRB mora imati visoki kapacitet sorpcije, visoku selektivnost za ciljne onečišćujuće tvari, visoku hidrauličku propusnost, dugoročnu učinkovitost, ne smije biti štetan za okoliš, mora biti dostupan po razumnim troškovima, netopljiv te se lako primjenjivati.[24-29] Zeoliti su prepoznati kao djelotvorni materijal za sanaciju voda onečišćenih teškim metalima[4] zbog svoje izvrsne sorpcijske sposobnosti, kompatibilnosti s okolinom i jednostavnosti primjene. Zbog slabe mogućnosti vezanja nepolarnih organskih tvari (npr. benzen, toluen, etilbenzen, ksilen, fenoli, pesticidi, herbicidi, boje…) i aniona (npr. nitrati, fosfati, arsenati, kromati, jodidi, perklorati…) hidrofilna/hidrofobna površinska svojstva zeolita, a time i afinitet prema navedenim vrstama mogu se poboljšati modifikacijom.[30,31] Zbog svega navedenog nužno je istražiti mogućnost primjene prirodnih zeolita kao punila u propusnim reaktivnim barijerama u svrhu zaštite podzemnih voda od onečišćujućih tvari prisutnih u tlu.

1.5. PRIRODNI ZEOLITI

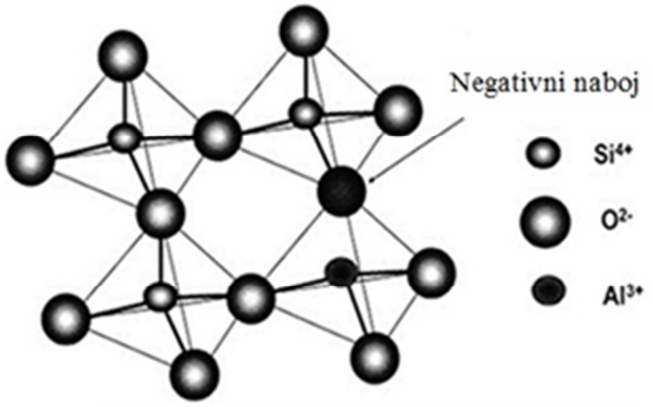
1.5.1. Svojstva i struktura prirodnih zeolita

Zeoliti su prirodni ili sintetički hidratizirani alumosilikatni minerali porozne strukture koji imaju sposobnost izmjene alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina. Prirodni zeoliti nastajali su milijunima godina hidrotermalnom kristalizacijom te djelovanjem vulkanskog pepela, slane i slatke vode (slika 1.14). Njihova nalazišta su rasprostranjena diljem svijeta.[32]



Slika 1.14. Nastajanje zeolita[33]

Vrlo su zanimljivi za komercijalnu primjenu zbog jednostavne i ekonomski prihvatljive eksploatacije. Zeoliti se sastoje od primarnih strukturnih jedinica SiO_4 i AlO_4 tetraedara (slika 1.15).



Slika 1.15. Struktura zeolita[34]

U centru svakog tetraedra je atom relativno male elektronegativnosti, četverovalentni Si ili trovalentni Al, a u kutovima su smještena četiri atoma kisika. Ono što strukturu zeolita čini posebnom jest postojanje strukturnih šupljina i pora međusobno povezanih kanalima točno određenog oblika i veličine. Kanali se ispresijecaju stvarajući dvodimenzionalne i trodimenzionalne sustave kanala koji omogućuju prolazak molekulama i ionima unutar strukture. Veličina pora je važno svojstvo zeolitnih minerala o kojem ovisi veličina molekula koje mogu proći kroz mikropore zeolita. Kristalna rešetka zeolita ima negativan naboj zbog izomorfne zamjene četverovalentnog silicija s trovalentnim aluminijem. Radi neutralizacije negativnog naboja u AlO_4 tetraedru, u strukturnu rešetku zeolita unutar šupljina i kanala ugrađuju se hidratizirani kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala poznati kao izmjenjivi kationi. Poroznost kristalne rešetke zeolita omogućuje pokretljivost hidratiziranih kationa i njihovu izmjenu s kationima iz vodenih otopina kao i reverzibilnu dehidrataciju bez značajnijih promjena u njegovoj strukturi. Adsorpciju i ionsku izmjenu često prati stvaranje ionskih kompleksa i moguće taloženje na površini zeolitne čestice. Na složenost procesa utječe i porozna struktura zeolita, naboj na unutarnjoj i vanjskoj strani površine, mineraloška heterogenost te kristalne nepravilnosti. Kisikov atom u Si-O-Al strukturi je proton akceptor te nosi njen negativan naboj i predstavlja potencijalno mjesto za adsorpciju pozitivno nabijenih iona. Pri procesu *adsorpcije* dolazi do prijenosa tvari (adsorbat) iz

otopine na površinu adsorbenta, a da se pri tome ne zbiva i prijenos tvari s adsorbenta u otopinu. Na ovaj način se mogu osim ionskih vrsta (kationi metala) izmijeniti i molekulske vrste (organske molekule) koje adsorbent privlači Van der Waalsovim silama. Broj adsorpcijskih mjesta ovisi o Si/Al omjeru što znači da različite vrste zeolita imaju različita adsorpcijska svojstva. Zeolit također ima i *ionoizmjenjivačka svojstva*. Proces izmjene iona iz strukture zeolita s ionima teških metala iz vodenih otopina odvija se reverzibilno i u stehiometrijskom odnosu pa se ne mijenja ukupan broj iona ni u otopini ni u izmjenjivaču. Osnovne veličine koje karakteriziraju ionoizmjenjivačka svojstva zeolita su kapacitet i selektivnost. *Kapacitet zeolita* predstavlja količinu iona koju zeolit može izmijeniti, a izražava se najčešće u mmol/g i može biti:

- *ukupni kapacitet* - ukupna količina iona koju jedinična količina izmjenjivača može izmijeniti

- *radni kapacitet* - dio ukupnog kapaciteta koji se iskorištava u primjeni pri određenim uvjetima.

Selektivnost je svojstvo izmjenjivača da različite ione iz otopine veže različitom jačinom. Ovisi o prirodi i sastavu iona u otopini. Selektivnost raste s porastom naboja, a ako su ioni istog naboja onda opada s povećanjem hidratiziranog radijusa iona.[32]

1.5.2. Primjena zeolita u uklanjanju teških metala iz otpadnih voda

Pririodni zeoliti se primjenjuju za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda do vrlo niskih koncentracija. Budući da su zeoliti široko rasprostranjeni u prirodi, lako dostupni, jeftini, učinkoviti i prihvatljivi za okoliš te imaju izvrsna fizikalno kemijska svojstva i veliki kapacitet izmjene iona, ionska izmjena postaje jedna od atraktivnijih u obradi voda. Može se provesti na dva načina:[32]

- šaržnim postupkom
- postupkom u koloni.

Šaržni postupak je diskontinuiran i koristi se za obradu manjih količina vode dok je postupak u koloni kontinuiran, ekonomski isplativiji i prikladan za obradu većih količina vode. Preliminarna ispitivanja najčešće započinju šaržnim postupkom jer je kratkotrajniji te omogućuje određivanje pojedinih parametara koji mogu poslužiti pri dizajniranju postupka u koloni. U šaržnom se postupku određena masa zeolita miješa s određenim volumenom otopine iona u zatvorenoj posudi dok se ne uspostavi ravnoteža. Nakon toga se zeolit odvaja filtracijom ili centrifugiranjem, ovisno o veličini njegovih čestica. Vrijeme koje je potrebno za kontakt zeolit - vodena otopina također ovisi o veličini čestica. Zeolit veće granulacije iziskuje dulje vrijeme kontakta, međutim pri uporabi praškastog zeolita potrebno je kraće vrijeme kontakta, ali je dugotrajnije vrijeme odjeljivanja faza.

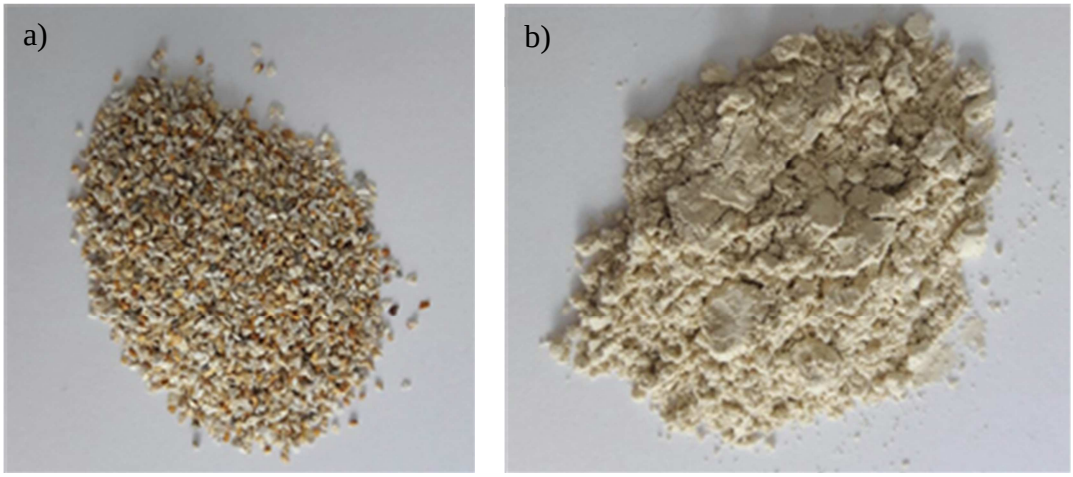
2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPREMA ELUATA ONEČIŠĆENIH ŽIVOM

Eluati onečišćeni živom dobiveni su ispiranjem tla veličine čestica < 0,075 mm sa sadržajem žive od 1347 mg Hg/kg s područja rudnika Idrija, u ultračistoj vodi različitih pH vrijednosti (pH_o = 3,00 - 10,04) šaržnom metodom prema standardu DIN 38414 S4. Koncentracija ukupne izlučene žive u dobivenim elauatima određena metodom atomske apsorpcijske spektrometrije na analizatoru žive (Advanced Mercury Analyser, AMA 254) bila je u rasponu c_o = 0,33 - 9,02 µg/l.

2.2. PRIPREMA UZORKA PRIRODNOG ZEOLITA

Prirodni zeolit porijeklom iz nalazišta Zlatokop u Srbiji sadrži do 80% klinoptilolita kao glavne mineraloške komponente. U laboratoriju je usitnjen u kugličnom mlinu te prosijan na uređaju "*Retsch AS200 basic*" na dvije veličine čestica, d_p = 0,6 - 0,8 mm i d_p < 0,04 mm (slika 2.1).



Slika 2.1. Prirodni zeolit veličine čestica d_p: a) 0,6 - 0,8 mm i b) < 0,04 mm

Uzorci zeolita su zatim isprani u ultračistoj vodi kako bi se uklonile moguće nečistoće, osušeni u sušioniku pri 60 ^oC te spremljeni u eksikator za daljnja ispitivanja.

2.3. OBRADA ELUATA ONEČIŠĆENIH ŽIVOM NA PRIRODNOM ZEOLITU ŠARŽNIM POSTUPKOM

Proces uklanjanja ukupne žive na prirodnom zeolitu proveden je miješanjem 1 g zeolita veličina čestica d_p = 0,6 - 0,8 mm te d_p < 0,04 mm s po 100 ml eluata dobivenog ispiranjem živom onečišćenog tla (omjer kruto/tekuće, *eng.* Solid/Liquid Ratio S/L = 1/100) u inkubatorskoj tresilici (slika 2.2) pri 25 °C uz minimalnu brzinu vrtnje od 25 okr/min. pH vrijednosti eluata onečišćenih živom neposredno prije kontakta sa zeolitom bile su u rasponu pH_S = 3,83 - 6,83.



Slika 2.2. Tresilica „Heidolph Unimax 1010“

Nakon miješanja u trajanju od 24 sata suspenzije su filtrirane i centrifugirane (slika 2.3) te je u njima određena koncentracija zaostale ukupne žive na analizatoru žive.



Slika 2.3. Centrifuga „CENTRIC 322A Technica“

Tijek eksperimenta također je praćen mjerenjem pH vrijednosti pomoću pH-metra (slika 2.4) te električne vodljivosti pomoću konduktometra (slika 2.5) u određenim vremenskim intervalima unutar 24 h.



Slika 2.4. pH metar „Mettler Toledo“



Slika 2.5. Konduktometar „SHOTT“.

Rezultati kontinuiranog mjerenja pH vrijednosti i električne vodljivosti tijekom kontakta eluata onečišćenih živom s prirodnim zeolitom dviju veličina čestica prikazani su u tablicama 2.1. i 2.2.

Tablica 2.1. Vrijednosti pH u eluatima onečišćenima živom u vremenskim intervalima unutar 24 h tijekom kontakta s prirodnim zeolitom dviju veličina čestica

t, h	0	1	3	4,75	6,5	22	24	0	1	3	4,75	6,5	22	24
Broj uzorka	pH													
	d_p = 0,6 -0,8 mm							d_p < 0,04 mm						
1	3,83	3,97	4,06	4,13	4,21	4,35	4,45	3,83	4,81	4,80	4,86	5,05	5,12	5,16
2	6,83	6,64	6,51	6,67	6,67	6,73	6,83	6,83	7,94	7,65	8,10	7,86	7,84	7,83
3	6,16	6,3	6,26	6,42	6,60	6,74	6,88	6,16	8,35	8,68	8,50	8,23	7,99	7,87
4	5,77	6,15	6,20	6,32	6,60	6,64	6,81	5,77	8,19	8,57	8,43	8,22	8,07	7,96
5	5,83	6,11	6,34	6,49	6,69	6,77	6,79	5,83	8,80	8,47	8,39	7,90	7,97	7,92
6	5,94	6,35	6,43	6,43	6,81	6,73	6,84	5,94	8,71	8,46	8,32	8,09	7,93	7,91
7	5,03	5,79	5,79	6,09	6,35	6,45	6,57	5,03	8,27	8,06	7,98	7,91	7,86	7,81
8	5,53	6,10	6,13	6,30	6,67	6,72	6,86	5,53	8,52	8,35	8,28	8,11	7,94	7,84

Tablica 2.2. Vrijednosti električne vodljivosti u eluatima onečišćenima živom u vremenskim intervalima unutar 24 h tijekom kontakta s prirodnim zeolitom dviju veličina čestica

t, h	0	1	3	4,75	6,5	22	24	0	1	3	4,75	6,5	22	24
Broj uzorka	Električna vodljivost													
	d_p = 0,6 -0,8 mm							d_p < 0,04 mm						
1	474,0	467,0	454,0	451,0	444,0	438,0	436,0	474,0	422,0	425,0	421,0	421,0	424,0	424,0
2	33,5	55,0	59,0	60,0	60,0	62,0	62,0	33,5	77,0	79,0	82,0	84,0	96,0	97,0
3	39,7	59,0	62,0	63,0	63,0	65,0	66,0	39,7	78,0	84,0	83,0	88,0	100,0	102,0
4	13,6	35,0	37,0	39,0	39,0	42,0	42,0	13,6	50,0	59,0	62,0	64,0	78,0	78,0
5	9,7	32,0	34,0	35,0	34,0	38,0	38,0	9,7	51,0	56,0	60,0	62,0	75,0	77,0
6	9,4	34,0	36,0	37,0	37,0	42,0	42,0	9,4	55,0	57,0	59,0	62,0	74,0	76,0
7	77,6	93,0	93,0	93,0	93,0	94,0	94,0	77,6	105,0	111,0	114,0	115,0	127,0	128,0
8	25,7	45,0	50,0	49,0	50,0	54,0	54,0	25,7	62,0	69,0	72,0	74,0	86,0	88,0

Rezultati uklanjanja žive iz eluata dobivenog ispiranjem živom onečišćenog tla na prirodnom zeolitu dviju veličina čestica praćeni preko koncentracije ukupne žive nakon kontakta sa zeolitom prikazani su u tablici 2.3.

Tablica 2.3. Vrijednosti koncentracije zaostale ukupne žive nakon obrade eluata dobivenih ispiranjem onečišćenog tla na prirodnom zeolitu dviju veličina čestica d_p

Broj uzorka	pH_o	pH_S	c_o(Hg), µg/l	c_e(Hg), µg/l	
				d_p = 0,6 - 0,8 mm	d_p < 0,04 mm
1	3,00	3,83	2,4	0,28	0,14
2	4,03	6,83	9,0	1,19	1,22
3	5,09	6,16	2,49	1,42	1,81
4	6,32	5,77	6,77	3,69	4,74
5	7,21	5,83	4,91	3,72	3,57
6	8,11	5,94	8,98	5,08	3,56
7	9,18	5,03	0,33	0,23	0,09
8	10,04	5,53	9,02	2,69	1,89

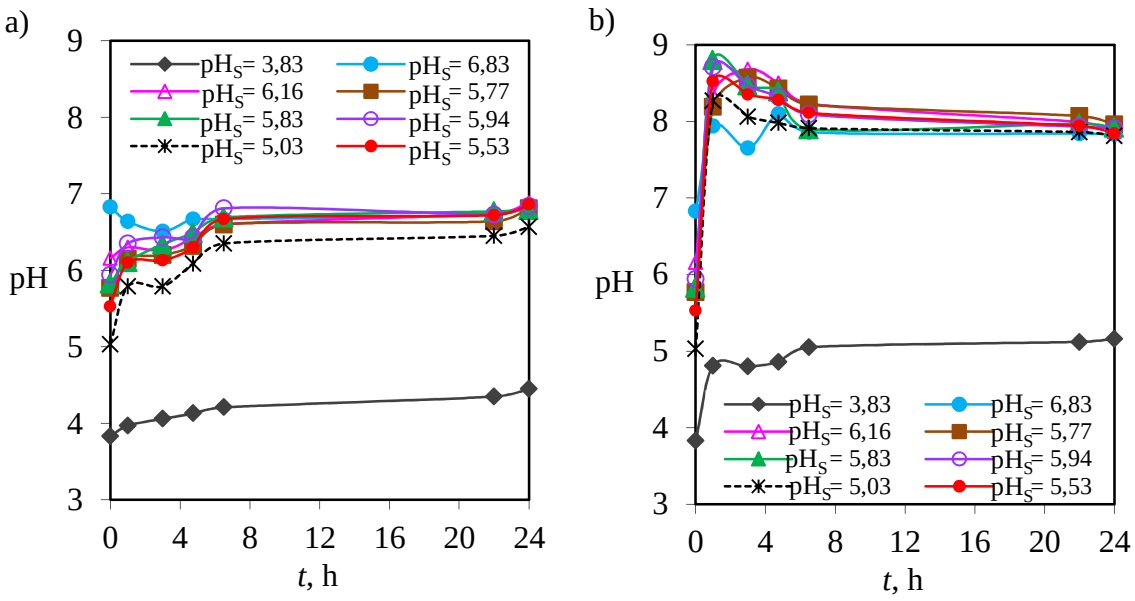
Napomena: pH_o - početna pH vrijednost u uzorcima ultračiste vode prije ispiranja živom onečišćenog tla, pH_S - početna pH vrijednost eluata dobivenih ispiranjem živom onečišćenog tla neposredno prije kontakta sa zeolitom, c_o(Hg) - početna koncentracija ukupne žive u eluatima dobivenima ispiranjem živom onečišćenog tla, c_e(Hg) - koncentracija zaostale ukupne žive u ravnoteži nakon kontakta sa zeolitom.

3. RASPRAVA

3.1. ANALIZA REZULTATA OBRADE ELUATA DOBIVENIH ISPIRANJEM ŽIVOM ONEČIŠĆENOG TLA NA PRIRODNOM ZEOLITU DVIJU VELIČINA ČESTICA

3.1.1. Analiza rezultata obrade eluata preko mjerenja pH i električne vodljivosti

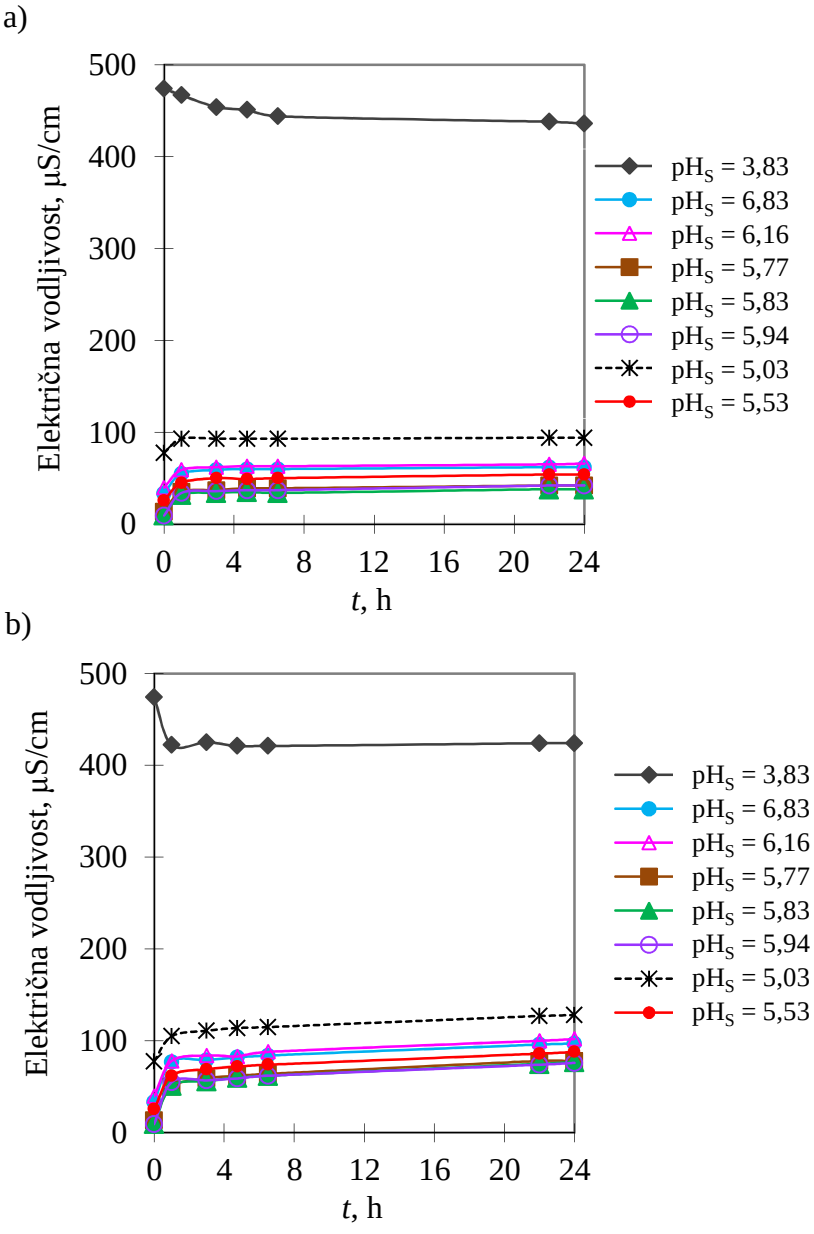
Eksperimentalni rezultati kontinuiranog mjerenja pH vrijednosti u suspenzijama tijekom obrade eluata na prirodnom zeolitu dviju veličina čestica dati u tablici 2.1 u poglavlju Rezultati prikazani su na slici 3.1.



Slika 3.1. Promjena pH vrijednosti tijekom obrade eluata onečišćenih živom na prirodnom zeolitu veličine čestica: a) d_p = 0,6 - 0,8 mm i b) d_p < 0,04 mm

Iz slike 3.1. može se primijetiti da prilikom vezanja specija žive na zeolit pH vrijednosti suspenzija pokazuju tendenciju prema neutralnom pH području za d_p = 0,6 - 0,8 mm, dok za d_p < 0,04 mm pokazuju tendenciju prema blago alkalnoj sredini. To je posljedica puferskog kapaciteta prirodnog zeolita uslijed njegove interakcije s eluatom onečišćenim živom. Navedeno jedino nije uočeno za najnižu početnu pH_S vrijednost od 3,83. Naime, pri najnižoj početnoj pH_S vrijednosti porast pH u suspenzijama nije toliko značajan zbog visoke koncentracije H^+.

Eksperimentalni rezultati kontinuiranog mjerenja električne vodljivosti tijekom obrade eluata na prirodnom zeolitu dviju veličina čestica dati u tablici 2.2 u poglavlju Rezultati prikazani su na slici 3.2. Na početku eksperimenta može se uočiti porast električne vodljivosti u svim uzorcima osim za najnižu početnu pH_S vrijednost od 3,83. Porast električne vodljivosti ukazuje na porast koncentracije ionskih vrsta u sustavu prirodni zeolit - eluat onečišćen živom.



Slika 3.2. Promjena električne vodljivosti tijekom obrade eluata onečišćenih živom na prirodnom zeolitu veličine čestica: a) d_p = 0,6 - 0,8 mm i b) d_p < 0,04 mm

Izrazito visoka električna vodljivost pri pH_S = 3,83 posljedica je visoke koncentracije H^+. Naime, specifična električna vodljivost H^+ pri 25 °C u odnosu na druge ionske vrste iznimno je visoka; $\lambda(H^+)$ = 349,8 $S \cdot cm^2/mol$.[35] Za sve uzorke može se uočiti promjena pH i električne vodljivosti u prvih ≈ 6 sati od početka eksperimenta, nakon čega vrijednosti ostaju nepromijenjene, za obje veličine čestica zeolita. Dobiveni rezultati pH vrijednosti i električne vodljivosti tijekom vezanja žive na prirodnom zeolitu ukazuju na to da organske i anorganske tvari prisutne u tlu određuju ponašanje te raspodjelu žive u tlu, a time i njeno ispiranje iz tla te oblik u kojem će se ona u vodi nalaziti.

3.1.2. Analiza rezultata obrade eluata preko koncentracije ukupne žive

Na temelju eksperimentalnih rezultata (tablica 2.3 u poglavlju Rezultati) koncentracije ukupne žive zaostale u eluatu nakon kontakta sa prirodnim zeolitom dviju veličina čestica u trajanju od 24 h te početne koncentracije ukupne žive u eluatu dobivenom ispiranjem živom onečišćenog tla, izračunati su kapacitet sorpcije, tj. količina q ukupne žive vezane po jedinici mase zeolita u ravnoteži te učinkovitost uklanjanja, tj. ravnotežni stupanj vezivanja α prema jednadžbama:

$$q = \left[(\gamma_o - \gamma_e) \cdot \frac{V}{m_Z} \right] \cdot 1000 \qquad (3\text{-}1)$$

$$\alpha = \frac{\gamma_o - \gamma_e}{\gamma_o} \cdot 100 \qquad (3\text{-}2)$$

gdje je:

q - ravnotežna količina vezane ukupne žive po jedinici mase zeolita, μg/g

γ_o - koncentracija ukupne žive u eluatima nakon ispiranje tla, mg/l

γ_e - ravnotežna koncentracija ukupne žive nakon vezivanja na zeolitu, mg/l

V - volumen eluata prije vezivanja, l

m_Z - masa zeolita, g

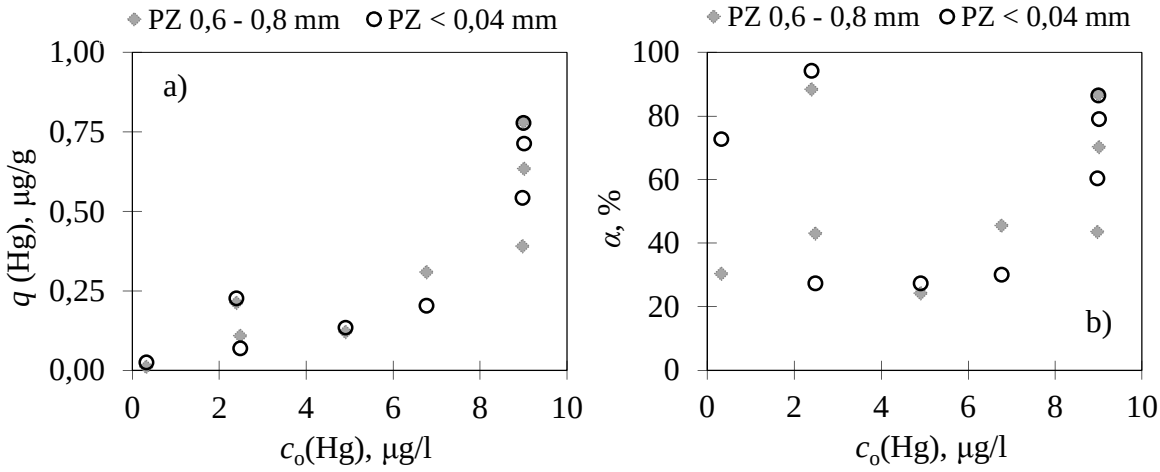
α - ravnotežni stupanj vezivanja, %.

Izračunate vrijednosti q i α za obje ispitane veličine čestica zeolita prikazane su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Kapacitet sorpcije te učinkovitost uklanjanja ukupne žive iz eluata dobivenih ispiranjem onečišćenog tla na različitim veličinama čestica zeolita

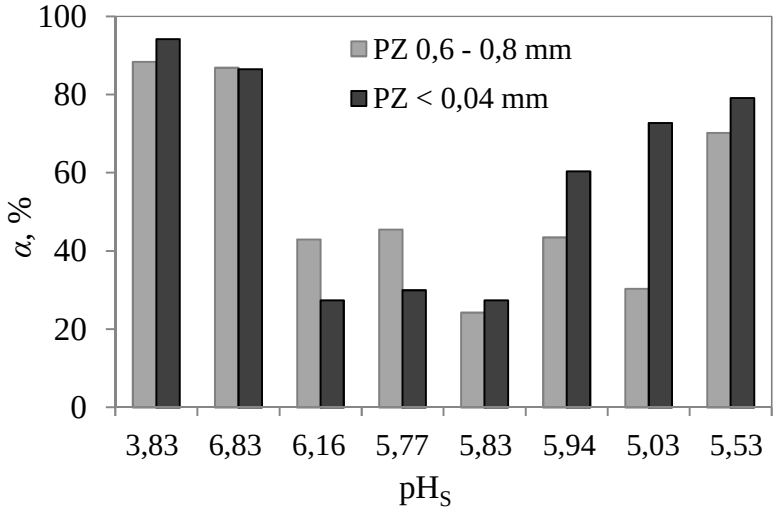
				q, µg/g		α, %	
				d_p, mm			
Broj uzorka	pH_o	pH_S	c_o(Hg), µg/l	0,6 - 0,8	< 0,04	0,6 - 0,8	< 0,04
1	3,00	3,83	2,4	0,212	0,226	88,3	94,2
2	4,03	6,83	9,0	0,781	0,778	86,8	86,4
3	5,09	6,16	2,49	0,107	0,068	43,0	27,3
4	6,32	5,77	6,77	0,308	0,203	45,5	30,0
5	7,21	5,83	4,91	0,119	0,134	24,2	27,3
6	8,11	5,94	8,98	0,390	0,542	43,4	60,4
7	9,18	5,03	0,33	0,010	0,024	30,3	72,7
8	10,04	5,53	9,02	0,633	0,713	70,2	79,0

Prema datim vrijednostima u tablici 3.1 uočljivo je da ne postoji poveznica između pH_o, pH_S i c_o(Hg). Vrijednosti pH_S i c_o(Hg) u ovisnosti o pH_o pokazuju nepravilan rast i pad što je najvjerojatnije posljedica karakteristika tla te prisutnosti žive u tlu u različitim oblicima. Na slici 3.3 data je grafička ovisnost izračunatih vrijednosti q i α o početnoj koncentraciji c_o(Hg) ukupne izlučene žive u eluatima dobivenim ispiranjem tla.



Slika 3.3. a) Kapacitet sorpcije i b) učinkovitost uklanjanja zeolita različitih veličina čestica u ovisnosti o početnoj koncentraciji ukupno izlučene žive u eluatima

Iz slike 3.3a može se uočiti da su najviše vrijednosti kapaciteta sorpcije postignute za najveće početne koncentracije ukupne žive u eluatima (uzorci 2, 6 i 8). Razlog tome je veća pokretačka sila procesa. Nešto veća količina ukupne žive vezala se na manjoj veličini čestica zeolita, što se može pripisati većoj specifičnoj površini zeolita. Najveća učinkovitost uklanjanja na slici 3.3b uočava se za uzorke 1, 2, 6, 7 i 8, u kojima je početna koncentracija ukupne izlučene žive bila 2,4; 9,0; 8,98; 0,33 te 9,02 μg/l, što znači za visoke i niske koncentracije ukupne izlučene žive u eluatu, što nije očekivano. Dobiveni rezultati ukazuju na to da neki drugi čimbenik također utječe na stupanj vezivanja ukupne žive na zeolitu. Da bi se dobio bolji uvid u objašnjenje ovih rezultata na slici 3.4 prikazana je učinkovitost uklanjanja u ovisnosti o početnim pH_S vrijednostima eluata onečišćenih živom neposredno prije kontakta sa zeolitom.



Slika 3.4. Učinkovitost uklanjanja u ovisnosti o početnim pHs vrijednostima

Prema slici 3.4 najviše vrijednosti učinkovitosti uklanjanja dobivene za uzorke 1, 2, 6, 7 i 8 najvjerojatnije su posljedica značajnih razlika u početnim pH_S vrijednostima eluata onečišćenih živom prije kontakta sa zeolitom, što može utjecati na broj slobodnih dostupnih mjesta za vezanje u strukturi zeolita. Također, ne smije se zanemariti ni utjecaj pH_o vrijednosti ultračiste vode prije ispiranja živom onečišćenog tla, koja značajno utječu ne samo na koncentraciju izlučene žive nego i na oblik u kojemu će se živa u eluatu nalaziti.

Ovo istraživanje provedeno je u realnom sustavu i živa se pri ispiranju iz tla u vodi pojavljuje u različitim organskim i anorganskim specijama[36], što uvelike utječe na

sorpcijsku sposobnost zeolita. Unatoč tome, u svim je uzorcima postignuto zadovoljavajuće uklanjanje ukupne žive. Međutim, u većini uzoraka zaostala koncentracija ukupne žive je iznad maksimalno dopuštenih koncentracija za pitke vode[37-39] Stoga, u svrhu povećanja afiniteta prirodnog zeolita prema organskim komponentama i anionskim vrstama nužno je provesti dodatna istraživanja koja bi se usmjerila na poboljšanje površinskih hidrofilnih/hidrofobnih svojstava prirodnog zeolita njegovom modifikacijom.

4. ZAKLJUČCI

Prema dobivenim rezultatima ispitivanja mogućnosti primjene prirodnog zeolita različitih veličina čestica za uklanjanje žive iz eluata dobivenih ispiranjem živom onečišćenog tla može se zaključiti sljedeće:

- Istraživanje je provedeno u realnom sustavu i živa se pojavljuje u različitim organskim i anorganskim specijama što uvelike utječe na sposobnost sorpcije prirodnog zeolita, no u svim uzorcima postignuto je zadovoljavajuće uklanjanje ukupne žive na obje ispitane veličine čestica zeolita.

- Vrlo visoka učinkovitost uklanjanja dobivena je i za niske i visoke početne koncentracije izlučene ukupne žive od 0,33; 2,4; 8,98; 9,0 i 9,02 µg/l. To se vjerojatno događa zbog značajnih razlika u početnim pH_S vrijednostima eluata onečišćenih živom prije kontakta sa zeolitom, što može utjecati na dostupna slobodna mjesta u strukturi zeolita. Također, vrlo veliki utjecaj ima i početna pH_o vrijednost pri ispiranju živom onečišćenog tla.

- pH vrijednost značajno utječe na mobilnost i topljivost živinih specija, na oblik u kojem će se živa nalaziti u tekućoj fazi, a time i na uklanjanje žive iz tekuće faze.

- Količina ukupno uklonjene žive kao i učinkovitost uklanjanja općenito je veća na zeolitu manje veličine čestica, najvjerojatnije zbog veće specifične površine.

- Količina ukupne žive vezane na zeolit raste s porastom početne koncentracije izlučene ukupne žive.

- Dobiveni rezultati ukazuju na potencijal prirodnog zeolita klinoptilolita kao materijala za punjenje propusnih reaktivnih barijera za sanaciju živom onečišćenih podzemnih voda kao i za pročišćavanje živom onečišćenog tla.

- U svrhu poboljšanja sorpcijskih svojstava prirodnog zeolita za uklanjanje iz vode ukupne žive izlučene ispiranjem živom onečišćenog tla s područja

rudnika Idrija u Sloveniji nužno je poboljšati hidrofilnost/hidrofobnost površine zeolita modifikacijom i time omogućiti vezanje različitih organskih specija žive kao i anionskih vrsta.

5. LITERATURA

1. G. Pavlović, S. Siketić, *Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva*, Sigurnost **53** (1) (2011) 17-28.

2. G. Liu, Y. Cal, N. O'Driscoll, *Environmental chemistry and toxicology of mercury*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012, 1-15.

3. T. Teršić, M. Gosar, H. Biester, *Environmental impact of ancient small-scale mercury ore processing at Pšenk on soil (Idrija area, Slovenia)*, Applied Chemistry **26** (2011) 1867-1876.

4. I. Nuić, M. Trgo, J. Perić, N. Vukojević Medvidović, *Analysis of breakthrough curves of Pb and Zn sorption from binary solutions on natural clinoptilolite*, Microporous and Mesoporous Materials **167** (2013) 55-61.

5. URL: http://www.ljepotaizdravlje.hr/zdravlje/zdravlje-novosti/vodic-do-zdravlja/ziva-u-kozmetickim-preparatima-obavezno-citajte-deklaracije (6.3.2017.)

6. URL: http://www.periodni.com/gallery/periodni_sustav_elemenata.png (29.3.2017.)

7. URL: http://www.periodni.com/hr/hg.html (7.3.2017.)

8. URL: http://rhzk.hr/wp-content/uploads/2012/04/termometar.jpg (29.3.2017.)

9. URL: http://mercurypolicy.scripts.mit.edu/blog/wp-content/uploads/2013/01/bioaccumulation_graphic.jpg (10.4.2017.)

10. URL: http://11735-presscdn-0-72.pagely.netdna-cdn.com/wp-content/uploads/step4.jpe (10.4.2017.)

11. URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=46686 (6.6.2017.)

12. URL: http://proleksis.lzmk.hr/9752/ (6.6.2017.)

13. URL: http://www.vce.org/mercury/problem.html (10.4.2017.)

14. M. Gosar, R. Šajn, T. Teršić, *Distribution pattern of mercury in the Slovenian soil: Geochemical mapping based on multiple geochemical datasets*, Journal of Geochemical Exploration **167** (2016) 38-48.

15. URL: http://www.mfe.govt.nz/publications/waste/mercury-inventory-new-zealand-2008-section-ii-%E2%80%93-mercury-contributors1-1 (10.4.2017.)

16. URL: https://wattsupwiththat.files.wordpress.com/2012/03/anthropogenic-mercury-emissions-na-and-row.jpg (10.4.2017.)

17.URL:https://hr.wikipedia.org/wiki/Nausikaja_iz_vjetrovite_doline#/media/File:Minamata_Bay_1974.jpg (29.3.2017.)

18. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Idrija (9.3.2017.)

19. URL: http://hr.toponavi.com/67517 (23.4.2017.)

20. T. Teršić, M. Gosar, H. Biester, *Distribution and speciation of mercury in soil in the area of an ancient mercury ore roasting site, Frbejžene trate (Idrija area, Slovenia)*, Journal of Geochemical Exploration **110** (2011) 136-145.

21. E. Schuster, *The behaviour of mercury in the soi with special emphasis on complexation and adsorption processsess – a review of the literature*, Water, Air, and Soil Pollution **56** (1991) 667-680.

22. J. Xu, D. B. Kleja, H. Biester, A. Lagerkvist, J. Kumpiene, *Influence of a particle size distribution, organic carbon, pH and chlorides on washing of mercury contaminated soil,* Chemosphere **109** (2014) 99-105.

23. URL: http://criticalzone.org/national/blogs/post/what-is-leaching/ (24.4.2017.)

24. K. E. Roehl, K. Czurda, T. Meggyes, F.-G. Simon, D. I. Stewart, *Permeable reactive barriers. Long-term performance of permeable reactive barriers.* Trace

metals and other contaminants in the environment, K. E. Roehl, T. Meggyes, F.-G. Simon, D .I. Stewart (eds.), Volume **7**, Elsevier B. V. 2005, Chapter 1.

25. R. Naidu, V. Birke, *Permeable Reactive Barrier: Sustainable Groundwater Remediation,* CRC Press Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742, 2015.

26. A. Gavaskar, N. Gupta, B. Sass, R. Janosy, J. Hicks, *Design guidance for application of permeable reactive barriers for groundwater remediation*. Air Force Research Laboratory, Tyndall Air Force Base, Florida, 2000.

27. T. Meggyes, U. Holzlohner, H. August, *A multidisciplinary approach to improving the safety and durability of landfill barriers. Contaminatedand derelict land,* Green 2. International Symposium on Geotechnics Related to the Environment, Kraków, 1997.

28. F. Obiri-Nyarko, S. J. Grajales-Mesa, G. Malina, *An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation*, Chemosphere **111** (2014) 243-259.

29. K. E. Roehl, P. Hettenloch, K. Czurda. *Permeable sorption barriers for in-situ remediation of polluted groundwater reactive materials and reaction mechanisms, The exploitation of natural resources and the consequences*, Green 3. International Symposium on Geotechnics Related to the European Environment, Berlin, 2000.

30. S.Wang, Y. Peng, *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*, Chemical Engineering Journal **156** (2010) 11-24.

31. V. J. Inglezakis, A. A. Zorpas (eds.), *Handbook of Natural Zeolites*, Bentham Science Publishers 2012, 185-213.

32. 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.

33. URL: https://www.theclaycure.co.uk/2016/05/22/zeolite-the-alchemy-of-water-air-fire-and-earth/ (10.4.2017.)

34. URL: http://www.gordeszeolite.com/zeolite--clinoptilolite- (10.4.2017.)

35. I. Piljac, *Elektroanalitičke metode*, RMC, Zagreb, 1995., 384.

36. I. Nuić, T. Teršič, M. Trgo, M. Miler, M. Ugrina, N. Vukojević Medvidović, M. Gosar, *Investigation of mercury leaching from the contaminated soil at roasting sites of Idrija area.* Book of Abstracts of the 4th International Symposium of Environmental Management - Towards Circular Economy. Z. Katančić, N. Koprivanac, A. Lončarić Božić, H. Kušić, Z. Hrnjak Murgić, (eds.), Zagreb, Croatia, (2016) 45-45.

37. Uredba o opasnim tvarima u vodama (NN 107/95, 150/2005, 137/2008).

38. Pravilnik o pitni vodi (Uradni list RS, št. 19/04, 35/04, 26/06, 92/06, 25/09 in 74/15).

39. Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption.