Primjena prirodnog zeolita u obradi eluata dobivenog ispiranjem živom onečišćenog tla

Miličević, Blaženka

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:167:100525

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

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

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIMJENA PRIRODNOG ZEOLITA U OBRADI ELUATA DOBIVENOG ISPIRANJEM ŽIVOM ONEČIŠĆENOG TLA

ZAVRŠNI RAD

BLAŽENKA MILIČEVIĆ
Matični broj: 684

Split, lipanj 2017.

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

PRIMJENA PRIRODNOG ZEOLITA U OBRADI ELUATA DOBIVENOG ISPIRANJEM ŽIVOM ONEČIŠĆENOG TLA

ZAVRŠNI RAD

BLAŽENKA MILIČEVIĆ
Matični broj: 684

Split, lipanj 2017.

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

APPLICATION OF NATURAL ZEOLITE IN TREATMENT OF LEACHATE OBTAINED FROM MERCURY CONTAMINATED SOIL

BACHELOR THESIS

BLAŽENKA MILIČEVIĆ
Parent number: 684

Split, June 2017

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

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

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

Mentor: Dr. sc. Ivona Nuić, znanstveni suradnik

PRIMJENA PRIRODNOG ZEOLITA U OBRADI ELUATA DOBIVENOG ISPIRANJEM ŽIVOM ONEČIŠĆENOG TLA

Blaženka Miličević, matični broj: 684

Sažetak: Rudnik Idrija u Sloveniji bio je značajan antropogeni izvor žive. Iako je još 1995. godine proizvodnja u rudniku prestala, zbog neučinkovitog pečenja rude tlo u okolici Idrije je vrlo onečišćeno živom čija koncentracija doseže i do 10 000 mg Hg/kg. U tako krškom području živa se površinskim i oborinskim vodama može isprati u dublje slojeve tla te može doći do podzemnih voda. Budući da je živa jedan od najtoksičnijih metala, nužno je pronaći učinkovitu, a isplativu metodu za uklanjanje žive iz onečišćenih voda. U ovome radu ispitana je učinkovitost prirodnog zeolita klinoptilolita veličine čestica 0,6 - 0,8 mm u obradi eluata dobivenog ispiranjem živom onečišćenog tla s područja Idrije. Najveći učinak uklanjanja dobiven je u eluatima s najnižom koncentracijom ukupne žive, koja se smanjila do ispod maksimalno dopuštenih koncentracija. Najveća ravnotežna količina vezane ukupne žive po jedinici mase zeolita postignuta je u eluatima s najvećom koncentracijom ukupne žive te opada smanjenjem početne koncentracije. Prirodni zeolit klinoptilolit može se uspješno primjeniti u obradi voda onečišćenih živom, posebice u slučaju niskih početnih koncentracija ukupne žive. Međutim, u svrhu povećanja učinkovitosti prirodnog zeolita za uklanjanje ukupne žive nužno je poboljšati njegova površinska svojstva za adsorpciju različitih ionskih i organskih vrsta, što se najčešće postiže modifikacijom organskim surfaktantima.

Ključne riječi: prirodni zeolit, procjedna voda, živa, onečišćeno tlo

Rad sadrži: 38 stranica, 17 slika, 5 tablica, 36 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, znanstveni suradnik - član, mentor

Datum obrane: 14. lipnja 2017.

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
Undergraduate study of Chemical Technology: Chemical Engineering

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

APPLICATION OF NATURAL ZEOLITE IN TREATMENT OF LEACHATE OBTAINED FROM MERCURY CONTAMINATED SOIL

Blaženka Miličević, parent number: 684

Abstract: The Idrija mine in Slovenia was a significant anthropogenic source of mercury. Although the production in the mine stopped in 1995, the soil in surrounding of Idrija is highly polluted with mercury due to the inefficient ore roasting, so the concentration reaches even up to 10 000 mg Hg/kg. In such karst area, surface and rain waters can leach mercury from contaminated soil to deeper soil layers and then into groundwater. Since mercury is one of the most toxic metals, it is necessary to find an efficient, cost-effective method for its removal from contaminated waters. This paper investigated the efficiency of the natural zeolite clinoptilolite of particle size 0.6 - 0.8 mm in the treatment of the leachate obtained by leaching the mercury contaminated soil of Idrija district. The highest removal efficiency has been obtained in leachates with the lowest concentration of total mercury, which has been decreased to below the maximum permissible concentration. The highest equilibrium quantity of removed total mercury per unit of the zeolite mass has been achieved in the leachates with the highest concentration of total mercury, and decreased by decreasing in initial concentration. The natural zeolite clinoptilolite can be successfully applied for the treatment of mercury contaminated waters, especially in the case of low initial total mercury concentrations. However, in order to increase the efficiency of natural zeolite for total mercury removal, it is necessary to improve the surface properties of zeolite for adsorption of various ionic and organic species, which is most commonly achieved by modification with organic surfactants.

Keywords: Natural Zeolite, Leachate, Mercury, Contaminated Soil

Thesis contains: 38 pages, 17 figures, 5 tables, 36 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: June 14th 2017

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Tehnology in 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 svibnja 2016. do lipnja 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, poslijedoktorandici, na strpljenju, pomoći i vodstvu pri izradi ovog Završnog rada.
Veliko hvala mojoj obitelji na razumijevanju i podršci tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Obraditi eluat dobiven ispiranjem živom onečišćenog tla s područja rudnika Idrija u Sloveniji u vodi različitih pH vrijednosti šaržnim postupkom, u trajanju od 24 h, pri sobnoj temperaturi i pri brzini miješanja od 25 okr/min, primjenom granuliranog (d_p = 0,6 - 0,8 mm) prirodnog zeolita klinoptilolita.

2. Vezanje žive na zeolit pratiti mjerenjem pH vrijednosti i koncentracije ukupne žive zaostale u suspenziji nakon 24 h.

3. Na temelju dobivenih rezultata utvrditi učinkovitost prirodnog zeolita u uklanjanju ukupne Hg iz eluata dobivenog ispiranjem tla onečišćenog živom te izvesti zaključke o mogućnosti primjene prirodnog zeolita za remedijaciju živom onečišćenih voda.

SAŽETAK

Rudnik Idrija u Sloveniji bio je značajan antropogeni izvor žive. Iako je još 1995. godine proizvodnja u rudniku prestala, zbog neučinkovitog pečenja rude tlo u okolici Idrije je vrlo onečišćeno živom čija koncentracija doseže i do 10 000 mg Hg/kg. U tako krškom području živa se površinskim i oborinskim vodama može isprati u dublje slojeve tla te može doći do podzemnih voda. Budući da je živa jedan od najtoksičnijih metala, nužno je pronaći učinkovitu, a isplativu metodu za uklanjanje žive iz onečišćenih voda. U ovome radu ispitana je učinkovitost prirodnog zeolita klinoptilolita veličine čestica 0,6 - 0,8 mm u obradi eluata dobivenog ispiranjem živom onečišćenog tla s područja Idrije. Najveći učinak uklanjanja dobiven je u eluatima s najnižom koncentracijom ukupne žive, koja se smanjila do ispod maksimalno dopuštenih koncentracija. Najveća ravnotežna količina vezane ukupne žive po jedinici mase zeolita postignuta je u eluatima s najvećom koncentracijom ukupne žive te opada smanjenjem početne koncentracije. Prirodni zeolit klinoptilolit može se uspješno primjeniti u obradi voda onečišćenih živom, posebice u slučaju niskih početnih koncentracija ukupne žive. Međutim, u svrhu povećanja učinkovitosti prirodnog zeolita za uklanjanje ukupne žive nužno je poboljšati njegova površinska svojstva za adsorpciju različitih ionskih i organskih vrsta, što se najčešće postiže modifikacijom organskim surfaktantima.

Ključne riječi: prirodni zeolit, procjedna voda, živa, onečišćeno tlo

SUMMARY

The Idrija mine in Slovenia was a significant anthropogenic source of mercury. Although the production in the mine stopped in 1995, the soil in surrounding of Idrija is highly polluted with mercury due to the inefficient ore roasting, so the concentration reaches even up to 10 000 mg Hg/kg. In such karst area, surface and rain waters can leach mercury from contaminated soil to deeper soil layers and then into groundwater. Since mercury is one of the most toxic metals, it is necessary to find an efficient, cost-effective method for its removal from contaminated waters. This paper investigated the efficiency of the natural zeolite clinoptilolite of particle size 0.6 - 0.8 mm in the treatment of the leachate obtained by leaching the mercury contaminated soil of Idrija district. The highest removal efficiency has been obtained in leachates with the lowest concentration of total mercury, which has been decreased to below the maximum permissible concentration. The highest equilibrium quantity of removed total mercury per unit of the zeolite mass has been achieved in the leachates with the highest concentration of total mercury, and decreased by decreasing in initial concentration. The natural zeolite clinoptilolite can be successfully applied for the treatment of mercury contaminated waters, especially in the case of low initial total mercury concentrations. However, in order to increase the efficiency of natural zeolite for total mercury removal, it is necessary to improve the surface properties of zeolite for adsorption of various ionic and organic species, which is most commonly achieved by modification with organic surfactants.

Keywords: Natural Zeolite, Leachate, Mercury, Contaminated Soil

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 3

1.1.TEŠKI METALI U OKOLIŠU 4

1.1.1. Živa u okolišu 5

1.1.2. Prirodni i antropogeni izvori teških metala u tlu 6

1.1.2.1. Rudnik Idrija kao antropogeni izvor žive 12

1.1.3. Svojstva žive 14

1.1.4. Uklanjanje žive iz vodenih otopina 16

1.2. ZEOLITI 17

1.2.1. Porijeklo prirodnih zeolita 18

1.2.1.1. Zeolit klinoptilolit 18

1.2.2. Svojstva zeolita 20

1.2.2.1. Adsorpcijska svojstva zeolita 20

1.2.2.2. Ionskoizmjenjivačka svojstva zeolita 21

1.2.3. Uklanjanje iona metala iz vodenih otopina na prirodnom zeolitu 22

1.2.3.1. Šaržni postupak 22

1.2.3.2. Postupak u koloni 23

2. EKSPERIMENTALNI DIO 24

2.1. PRIPREMA UZORKA PRIRODNOG ZEOLITA 25

2.2. UKLANJANJE UKUPNE ŽIVE IZ ELUATA NA PRIRODNOM ZEOLITU 25

3. RASPRAVA 28

3.1. ANALIZA REZULTATA OBRADE ELUATA ONEČIŠĆENOG ŽIVOM NA PRIRODNOM ZEOLITU PREKO pH 29

3.2. ANALIZA REZULTATA OBRADE ELUATA ONEČIŠĆENOG ŽIVOM NA PRIRODNOM ZEOLITU PREKO KONCENTRACIJE UKUPNE ŽIVE 30

4. ZAKLJUČCI 32

5. LITERATURA 34

UVOD

Živa se smatra jednim od najtoksičnijih metala u okolišu zbog čega je i vrlo često istraživani onečišćivač. Sve živine specije su toksične, ali organski spojevi žive smatraju se toksičnijima od anorganskih, posebice metil-živa. Kemijski oblik žive kontrolira njenu biodostupnost, transport i utjecaj na ljudski organizam. Zbog sklonosti bioakumulaciji, kada jednom uđe u lanac ishrane, visoke koncentracije živinih spojeva akumuliraju se u živim organizmima. Tako npr. predatorske ribe mogu imati i do 10^6 puta veću koncentraciju žive od okolne vode, od čega čak do 95% može biti u obliku metil-žive. Najviše se žive u okoliš emitira iz antropogenih izvora kao što su industrija, promet, poljoprivredne aktivnosti, rudarstvo itd., a čak 2/3 od ukupno emitirane žive potječe od izgaranja ugljena i goriva. Biokemijska transformacija i visoka mobilnost živinih specija čine je globalnim onečišćivačem koji se može kroz atmosferu trasportirati tisućama kilometara daleko.[1] Rudnik Idrija u Sloveniji značajan je antropogeni izvor žive. Bio je drugo najveće nalazište žive u svijetu. Iako je 1995. godine proizvodnja u rudniku prestala, tlo u području rudnika vrlo je onečišćeno živom. Neučinkovito pečenje rude uzrokovalo je velike gubitke žive u okoliš pa tlo sadrži od 10 do čak 10 000 mg Hg/kg upravo na drevnim mjestima prženja rude. Tla sa sadržajem žive iznad 1,5 mg/kg prema zakonima Republike Hrvatske te od 0,8 - 10 mg/kg prema analognim zakonima Republike Slovenije i prema Direktivi Vijeća Europske zajednice smatraju se zagađenima.[2,3] Iz tla se živa oborinskim vodama može ispirati i procjeđivati u dublje slojeve sve do podzemnih voda. Maksimalno dopuštena koncentracija žive u vodama za piće iznosi svega 0,07 µg/L prema hrvatskim zakonima[4] dok prema analognim slovenskim zakonima kao i prema Direktivi Vijeća Europske zajednice iznosi 1 µg/L.[5,6] Zbog svega navedenog javlja se potreba za razvojem učinkovitih tehnologija nadzora i uklanjanja žive iz voda, bilo otpadnih ili pitkih. Poznate su brojne metode uklanjanja žive iz voda kao što su taloženje, koagulacija/flokulacija, ionska izmjena, reverzna osmoza te najčešće primjenjivana adsorpcija.[7] Adsorpcija žive na krutim adsorbentima smatra se najprikladnijim izborom zbog visoke učinkovitosti uklanjanja. Istraživanja su provedena na brojnim adsorbentima od kojih se najčešće koristio aktivni ugljen. Međutim, unatoč brojnim istraživanjima, još uvijek nedostaje učinkovitih, a ekonomsko prihvatljivih metoda za uklanjanje žive iz onečišćenih voda. U posljednje vrijeme istraživanja su usmjerena na primjenu prirodnih *low-cost*

materijala kao što je prirodni zeolit, alumosilikatni mineral porozne strukture. Njegova izvrsna fizikalno-kemijska svojstva, niski troškovi eksploatacije iz brojnih svjetskih nalazišta te neškodljivost za okoliš, osnovni su razlozi njegove široke upotrebe u obradi otpadnih voda. Prirodni zeolit klinoptilolit dokazano je učinkovit u uklanjanju teških metala iz otpadnih voda.[8-10]

Ovaj rad predstavlja preliminarno istraživanje koje bi trebalo dati uvid u mogućnost primjene prirodnog zeolita za remedijaciju živom onečišćenog tla i voda, a u svrhu smanjenja štetnog djelovanja žive na okoliš. Ispitivat će se učinkovitost prirodnog zeolita klinoptilolita u uklanjanju žive i njenih specija iz eluata dobivenog ispiranjem onečišćenog tla s područja rudnika Idrija u Sloveniji.

1. OPĆI DIO

1.1. TEŠKI METALI U OKOLIŠU

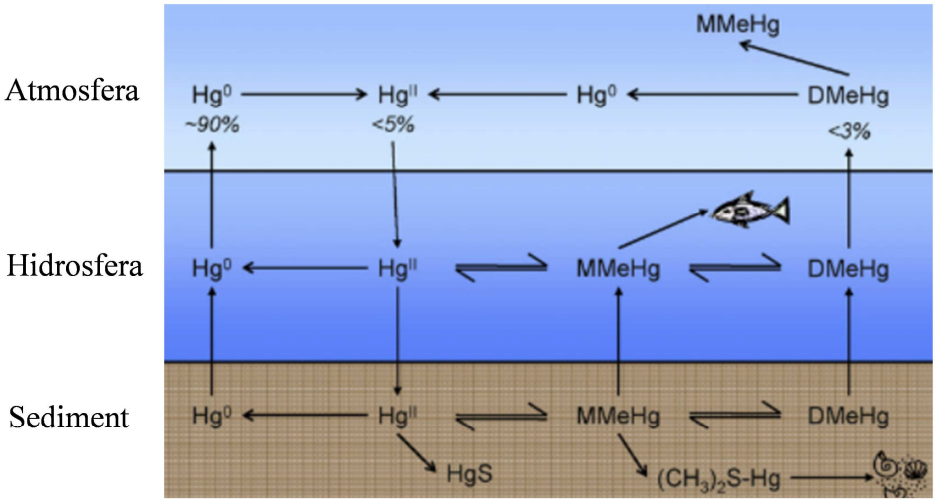
Izraz „teški metali” tijekom proteklih nekoliko desetljeća često se koristi za grupu metala i polumetala (metaloida) koji se dovode u vezu s onečišćenjem i potencijalnim toksičnim učinkom. Tako se u literaturi najčešće za teške metale navodi granica gustoće od 5 g/cm^3, pa se u grupu „teških metala” ne ubraja titan (Ti), ali ni aluminij (Al), koji je značajan s aspekta fitotoksičnosti.[11] Također se navodi da su „teški metali” elementi čija je atomska masa iznad 23 ili iznad 40, a atomski broj veći od 20. Zanimljivo je da sve navedene kategorizacije uključuju elemente bitno različitih bioloških i ekoloških važnosti, posebice s aspekta neophodnosti, korisnosti, toksičnosti, kako za biljke, tako i za životinjske organizme te čovjeka. Vrlo često se zajedno s „teškim metalima” proučava za sisavce esencijalni nemetal selen (Se) te za biljke esencijalni polumetal bor (B). Dakle, ovu grupu kemijskih elemenata, vrlo heterogenu s kemijskog, fiziološkog i ekološkog aspekta, najčešće u svijetu nazivaju „elementi u tragovima”, a definirana je kao grupa elemenata koji su u vrlo niskim koncentracijama prisutni u većini tala, biljaka i živih organizama.[12] U elemente u tragovima ubrajaju se nekorisni toksični metali kadmij (Cd), olovo (Pb), krom (Cr) i živa (Hg) te polumetal arsen (As). Međutim, bakar (Cu), cink (Zn), olovo, kadmij i živa su elementi u tragovima koji nas ekološki najviše zanimaju zbog čestih onečišćenja tla i voda te ulaska u lanac ishrane.[13] Velike količine otpada kao i intenzivna uporaba kemikalija u prošlosti su uzrokovali brojna onečišćenja tla, što i danas predstavlja probleme u okolišu i opasnost po vodene i kopnene ekosustave jer mogu uzrokovati značajne ekotoksikološke učinke.[14] Onečišćena tla predstavljaju značajan rizik za ljudsko zdravlje s obzirom da pojedine onečišćujuće tvari, poput teških metala, mogu dospjeti u pitke vode i hranu.[15] Izlaganje toksičnim elementima može imati negativan utjecaj na: razinu energije, reproduktivnu funkciju, rizik od svih vrsta tumora, neurološki razvoj, respiratornu funkciju, rad srca, jetre i imunološkog sustava, kognitivno i emocionalno zdravlje. Trovanje živom uzrokuje neurološku disfunkciju, nedostatke u psihomotornoj učinkovitosti, upalu sluznice usne šupljine, demenciju i autoimune bolesti. Trovanje arsenom uzrokuje poremećaje poput depresije s poremećajima vida, glavobolje i povišene tjelesne temperature. Prisutnost arsena u vodi može rezultirati rakom, dijabetesom te neurološkom disfunkcijom. Trovanje kadmijem uzrokuje oštećenje bubrega i pluća, gubitak koordinacije, utrnuće udova te gubitak sluha. Trovanje olovom

utječe na senzorne, vizualne, zvučne i koordinacijske funkcije, a također je povezano i s oštećenjem bubrega, mučninama, hiperaktivnošću i anoreksijom.

1.1.1. Živa u okolišu

Živa se najvećim dijelom u okoliš emitira iz antropogenih izvora (industrija, promet, poljoprivredne aktivnosti, rudarenje itd.). Čak 2/3 od ukupno emitirane žive potječe od izgaranja ugljena i komunalnog krutog otpada budući da se u njima živa pojavljuje kao element u tragovima (u ugljenu 0,1 - 0,3 mg Hg/kg; u krutom komunalnom otpadu 0,5 - 3,0 mg Hg/kg). Tijekom procesa izgaranja većina žive (do 98%) lako isparava zbog čega veliki dio nje prolazi kroz uređaje za kontrolu čestica. Elementarna živa i njezine soli u okoliš uglavnom dospjevaju emisijom iz industrije, dok organometalna živa potječe iz poljoprivrede uslijed primjene pesticida ili fungicida na bazi žive. Živa je prisutna u dimnim plinovima iz spalionica ugljena i komunalnog krutog otpada kao elementarna živa (Hg^o) ili u oksidiranom obliku kao živa(II) oksid (HgO), živa(II) klorid ($HgCl_2$) i živa(I) klorid (Hg_2Cl_2).[16] Temeljni problem onečišćenja okoliša živom je u tome što se njezini organometalni spojevi mogu nakupljati i metabolizirati u biosferi.[17] Emisija žive iz prirodnih i antropogenih izvora je uglavnom u obliku elementarne žive koja čini > 99% ukupne žive u atmosferi. Elementarna živa jedini je metal koji je pri sobnoj temperaturi u tekućem obliku. Visoko je isparljiva i relativno slabo topljiva u vodi. Anorganska živa u vodi može biti u oksidacijskom stanju +I i +II, a živa +II je više prisutna u okolišu. Hg^{II} se sastoji od Hg^{2+} slobodnih iona i Hg^{2+} kompleksa. Kloridi, hidroksidi, sulfidi, otopljena organska tvar (*eng*. Dissolved Organic Matter, DOM) i druge tvari su nađene u kompleksima sa živom. Organska živa u vodi može se podijeliti u dvije kategorije: kovalentno vezana organska živa (metil i dimetil-živa) i živini kompleksi s organskom tvari, npr. s huminskim tvarima. Vjeruje se kako suspendirana organska tvar ima vrlo važnu ulogu u tome hoće li živa u vodenim sustavima biti u otopljenom obliku ili u obliku čestica.[18] Sve živine specije vrlo su mobilne što se može vidjeti iz biogeokemijskog ciklusa žive u okolišu (slika 1.1). Većina anorganskih Hg^I tvari su slabo do umjereno topljive u vodi zbog čega se mogu većinom naći u tlu i sedimentu. Anorganska živa Hg^{II} stvara komplekse s anorganskim i/ili s organskim tvarima, kao što je otopljeni organski ugljik (*eng*.

Dissolved Organic Carbon, DOC), i to su npr. $[HgCl_x]^{2-x}$; HgS i $[Hg^{II}\text{-DOC}]^{2-x}$, u ovisnosti o lokalnom kemijskom okruženju.



Slika 1.1. Biogeokemijski ciklus žive u okolišu; MMeHg i DMeHg - monometil i dimetil-živa.[1]

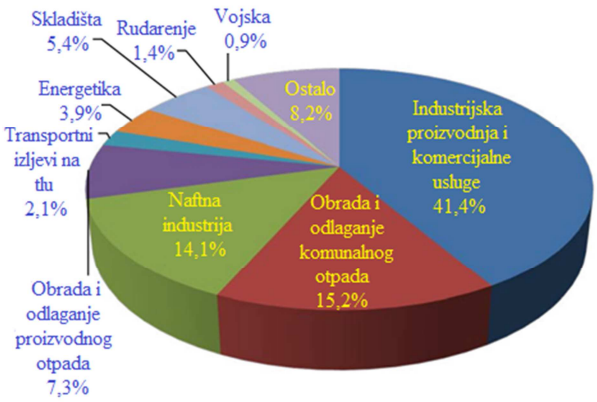
Vrijeme zadržavanja živinih specija u atmosferi vrlo je kratko, tj. svega nekoliko minuta, zbog visoke površinske aktivnosti i topljivosti u vodi. Više od 90% žive u površinskim vodama potječe upravo od depozicije iz atmosfere. Anorganska Hg^{II} prolazi kroz proces biometilacije, koji rezultira stvaranjem monometil žive (MMeHg; CH_3Hg^+) i dimetil-žive (DMeHg; $(CH_3)_2Hg$).[1] U prirodnim vodama prisutna su tri osnovna oblika žive: elementarna živa (Hg^o), anorganska živa Hg^{II} (Hg^{2+} i njeni kompleksi) te organska živa (MMeHg i njeni kompleksi te DMeHg). Metil-živa (MeHg) je najtoksičniji oblik žive jer iako prisutan u vodi u vrlo niskoj koncentraciji, bioakumulacijom u lanac ishrane se može znatno koncentrirati unutar većih vodenih organizama.

1.1.2. Prirodni i antropogeni izvori teških metala u tlu

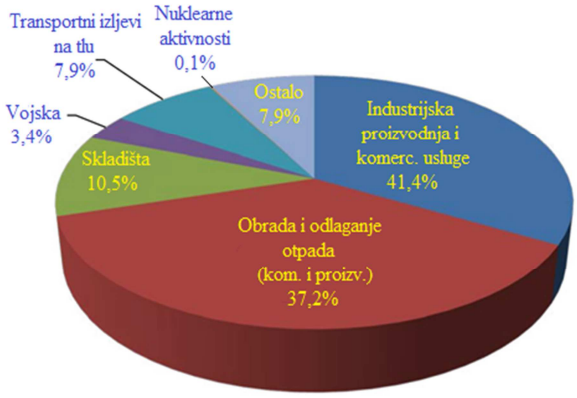
Prisutnost teških metala u tlu posljedica je prirodnih i antropogenih izvora. Prirodni su izvori pedogenetski procesi kojima tlo „nasljeđuje“ teške metale iz matičnog supstrata. U područjima s malim antropogenim utjecajem na atmosfersku depoziciju, teški metali u tlima su većinom porijeklom iz matičnog supstrata. U urbanim i poljoprivrednim područjima koncentracije teških metala u tlima veće su od

koncentracija u matičnim supstratima zbog kontinuiranog unosa u ekosustav. Geogeno porijeklo ekološki najinteresantnijih teških metala, bakra, cinka, kadmija i olova, najčešće je povezano sa sumpornim mineralima koji u okolišu relativno brzo oksidiraju te se kation metala odvaja od sumpora u ranoj fazi trošenja minerala. U kasnijim fazama pedogeneze su bakar, cink i kadmij češće u sastavu manganova oksida, a olovo u sastavu željezova oksida i hidroksida. U zemljinoj je kori prosječni udio magmatskih prema sedimentnim stijenama 95:5, a u površinskim slojevima su češće sedimentne stijene. Tla nastala na pješčenjacima i kiselim magmatskim stijenama (npr. granit) u pravilu sadrže manje esencijalnih elemenata i teških metala kao što su bakar, cink i kobalt (Co). Tla nastala na alkalnim magmatskim stijenama i sedimentnim škriljcima sadržavaju veće koncentracije teških metala bakra, cinka, mangana (Mn) i olova, a mogu sadržavati čak iznad 200 mg/kg kadmija.[13] Prirodni izvori žive u okolišu, pored matičnih stijena i vulkanskih erupcija su morski aerosoli i šumski požari te bakterijska razgradnja organskih živinih spojeva.[17,19] Emisije u okoliš obuhvaćaju znatne količine anorganskih i organskih plinovitih i krutih onečišćujućih tvari.

Antropogeni izvori uključuju urbanizaciju, industrijalizaciju, promet i poljoprivrednu proizvodnju. Teški metali u okoliš dijelom dospijevaju iz atmosfere kao posljedica transporta čestica onečišćujućih tvari i aerosola nastalih izgaranjem fosilnih goriva, kao i iz ostataka primjenjenih mineralnih goriva te sredstava za zaštitu bilja (herbicidi, pesticidi, fungicidi).[20] Tla u svim urbanim sredinama općenito su onečišćena olovom, cinkom, kadmijem, kromom, bakrom, vanadijem (V), niklom (Ni), manganom, željezom (Fe), molibdenom (Mo), arsenom i živom, a njihov izvor uz industrijsku proizvodnju i preradu metala su prometnice, vozila i drugi nespecifični urbani izvori.[21] Ako se izuzme onečišćenje poljoprivrednog tla koje je posljedica ostataka primijenjenih mineralnih gnojiva i sredstava za zaštitu bilja, onda se ostala onečišćena i/ili zagađena tla uglavnom nalaze u blizini odlagališta otpada, industrijskih postrojenja, energetskih postrojenja, rudnika, vojnih baza i sl. (slike 1.2 i 1.3). Iz slika 1.2 i 1.3 može se primjetiti da su onečišćene lokacije u 38 europskih zemalja uglavnom posljedica odlaganja komunalnog i proizvodnog otpada, što čini ≈ 37% od ukupne površine onečišćenog tla. Zatim slijede lokacije onečišćene djelovanjem industrijskog/komercijalnog sektora koje čine ≈ 33% od ukupne površine onečišćenog tla. Također se može uočiti da je u razdoblju od 2006. godine pa do 2011. - 2012. godine došlo do porasta onečišćenja tla uslijed obrade i odlaganja otpada za više od 100%.

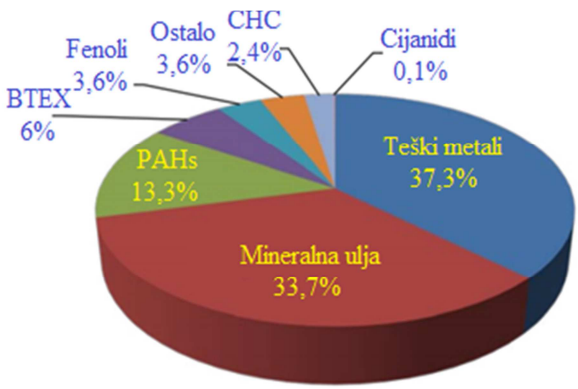


Slika 1.2. Udio pojedine djelatnosti u ukupnom onečišćenju tla u Europi u 2006. godini.[22]

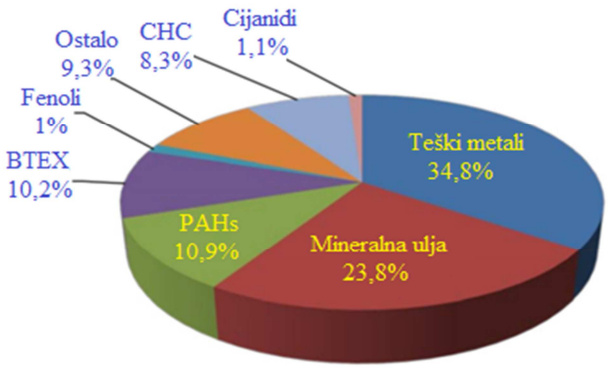


Slika 1.3. Udio pojedine djelatnosti u ukupnom onečišćenju tla u Europi (38 zemalja) od 2011. do 2012. godine.[22]

Onečišćujuće tvari koje se najčešće pojavljuju u tlu (slike 1.4 i 1.5) su teški metali, mineralna ulja, policiklički aromatski ugljikovodici (*eng*. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs), monoaromatski ugljikovodici poput benzena, toluena, etilbenzena i ksilena (*eng*. Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene, BTEX), fenoli, klorirani ugljikovodici (*eng*. Chlorinated Hydrocarbons, CHC) i dr.



Slika 1.4. Udio pojedine vrste onečišćujuće tvari u ukupnom onečišćenju tla u 2006. godini. [22]



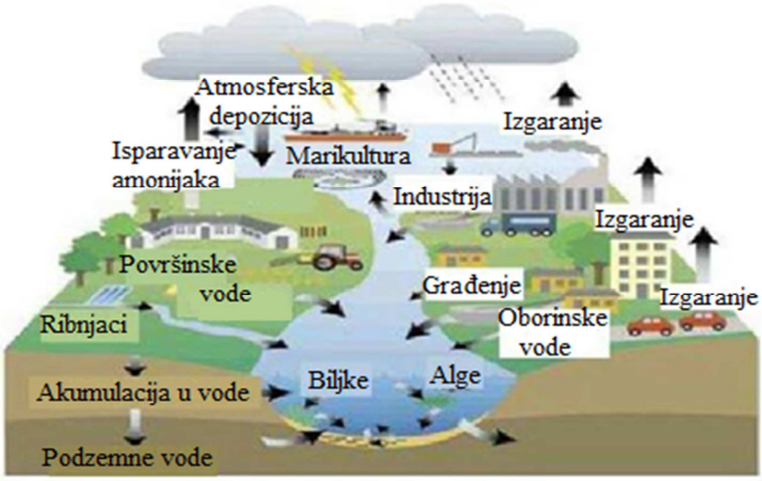
Slika 1.5. Udio pojedine vrste onečišćujuće tvari u ukupnom onečišćenju tla od 2011. do 2012. godine.[22]

Europska agencija za okoliš (*eng.* European Environmental Agency, EEA) ispitala je koliko pojedine djelatnosti utječu na ukupnu onečišćenost tla, pa je tako za 38 europskih zemalja ustanovljeno da je najveći izvor onečišćenja tla industrija metala, kemijska i naftna industrija te energetika.[22] U tablici 1.1 dat je pregled najčešćih onečišćujućih tvari i njihovih potencijalnih izvora.

Tablica 1.1. Pregled onečišćujućih tvari i njihovih izvora u okolišu[20]

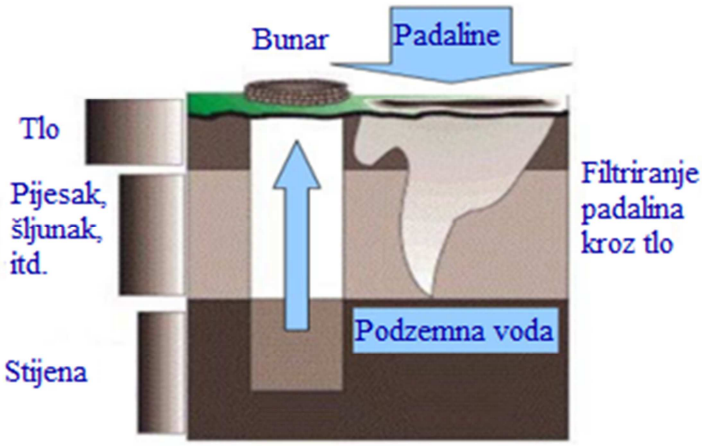
Potencijalni izvori onečišćenja	**Onečišćujuća tvar**											
	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn	F	PAH	PCB	PCDD/F	Ostalo
1. Blizina mogućih izvora onečišćenja												
1.1. Prometna infrastruktura												
Ceste	x	x					x		x			
Aerodromi	x	x		x			x		x			
Objekti na željeznici				x								
Sustavi ventilacije u tunelima	x	x					x		x			S
1.2. Energetika												
Termoelektrane	x	x	x				x		x		x	
Prostori plinare i deponija	x	x					x		x			
1.3. Odlagalište otpada												
Odlagališta inertnog i opasnog otpada	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Spaljivanje otpada (stara tehnologija)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Zbrinjavanje i recikl.život.lešina i otpada	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Obrada komunalnih otpadnih voda	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
1.4. Vojni poligoni	x			x		x	x					
1.5. Industrijska postrojenja												
Proizvodnja mineralnih gnojiva	x	x		x			x					S
Talionice ruda	x	x		x			x				x	
Naftne i plinske bušotine	x	x	x	x		x	x					Ba
Naftovodi i plinovodi	x	x	x	x			x					
Raf. nafte i plina, ljevaonice	x	x	x	x			x					
Talionice cinka		x										
Metalna industrija	x	x	x	x	x		x					
Ind.stakla i staklenih vlakana	x	x				x	x	x				
Ind.keramike, crjepova, opeke	x	x				x	x	x				
Ind.azbesta i azbestnih proizvoda												Azbest
Tvornice cementa	x					x		x			x	Tl
Tekstilna industrija			x	x								
Prerada plastike		x							x	x		
Tiskare	x	x	x	x			x					
Prostori s primjenom organskih otapala			x	x								
Bojanje u brodogradnji			x	x								
Pilane			x	x					x			
Mjesta prerade kože			x			x		x	x			
Tvornice boja i lakova	x	x	x	x		x	x		x	x		
1.6. Metalne zgrade, mostovi i ostali objekti	x	x	x				x		x	x		Fe
2. Tla u poljoprivrednoj proizvodnji												
Tla + mulj od pročišćivanja otpadnih voda	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	
Kućni vrtovi	x	x		x		x	x					
Tla vinograda	x	x		x								
Tla intenzivne poljoprivrede	x			x						x	Atrazin, simazin	
Tla + tekuća gnojiva (gnojovka i gnojnica)				x			x					
3. Rudarske djelatnosti												
Podzemno rudarstvo i srodne djelatnosti	x	x	x	x	x	x	x		x	x		
Površinski kopovi i kamenolomi	x	x	x	x	x	x	x		x	x		

Industrijska postrojenja, rudnici i odlagališta otpada, osim tijekom svoga djelovanja, mogu i nakon zatvaranja biti uzrok lokalnog onečišćenja, pa se danas sve više pozornosti poklanja i mjerama koje se poduzimaju nakon njihova prestanka rada. Onečišćujuće tvari emitirane u atmosferu iz različitih izvora mogu dospjeti i u vodu, uslijed hidrološkog ciklusa (slika 1.6).



Slika 1.6. Izvori onečišćenja voda.[23]

Tako u vodi mogu biti prisutne različite onečišćujuće tvari koje u nju dospjevaju iz atmosfere, ispuštanjem otpadnih voda iz kućanstava i industrije, procijeđivanjem oborinskih voda s neuređenih odlagališta otpada, s poljoprivrednih zemljišta, iz rudnika, s cesta itd.

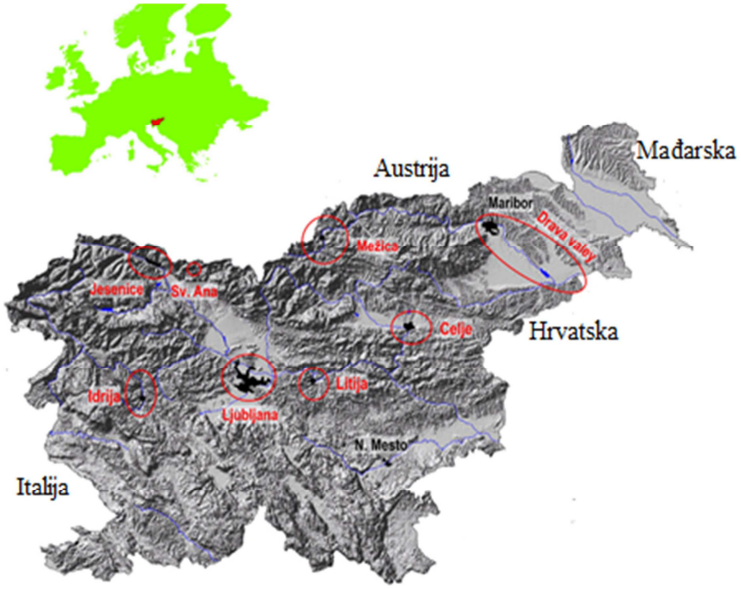


Slika 1.7. Shematski prikaz filtriranja oborinskih voda u sloju tla.[22]

Protjecanjem oborinskih voda kroz tlo može doći do ispiranja onečišćujućih tvari prisutnih u tlu do podzemnih voda (slika 1.7.). Budući da oko 65% pučanstva Europe koristi pitku vodu iz podzemnih izvora, vrlo je važna njihova kakvoća.[24] Filtracijsko djelovanje tla ovisi o njegovoj sposobnosti sorpcije (sposobnost tla da u sebe veže i zadržava različite tvari - ione, molekule, koloidne čestice, mikroorganizme itd.) koja je izravno povezana s njegovom teksturom. Međutim, u trenutku kada tlo postane zasićeno, ono može početi otpuštati štetne tvari te tako postati izvor emisije onečišćenja u podzemne vode.

1.1.2.1. Rudnik Idrija kao antropogeni izvor žive

Idrija, rudnik s najvećom tradicijom neprestanog rada na području Republike Slovenije nalazi se oko 40 km zapadno od Ljubljane, na jugoistočnim obroncima Julijskih Alpa (slika 1.8). S više od 13% svjetske proizvodnje žive, rudnik Idrija bio je drugi najveći rudnik u svijetu, nakon rudnika Almadén u Španjolskoj.



Slika 1.8. Položaj rudnika Idrija u Sloveniji[25]

Značajan je antropogeni izvor žive te iako je još 1995. godine proizvodnja u rudniku prestala, tlo u području rudnika vrlo je onečišćeno živom. Neučinkovito pečenje rude uzrokovalo je velike gubitke žive u okoliš te tlo sadrži od 10 do čak 10 000 mg Hg/kg

upravo na drevnim mjestima prženja rude. U 500 godina rudarenja pod gradom je iskopano 700 km tunela (slika 1.9) koji se protežu do dubine od 382 m.[26] Iskopano je više od 3 milijuna m^3 rude i jalovine od čega je dobiveno oko 147 000 t žive, a gotovo trećina je izgubljena u procesu. U Idriji, gdje je bila otkrivena 1490. godine, živa se od 1497. dobivala zagrijavanjem rude u zemljanim ćupovima destilacijom na dolje. Prve su peći sa zemljanim retortama (staklene ili metalne posude s dugim, suženim i nadolje svinutim vratom) uvedene 1557., a sa željeznim retortama tek 1675. godine.

Slika 1.9. Jedan od prolaza u rudniku Idrija[27]

Jamne peći na neprekinuti pogon izrađene prema projektu V. Špireka, idrijskog stručnjaka za peći, dopuštale su preradu samo bogate rude, jer su se morale puniti većim komadima rude radi slobodnog protoka zraka i plinova. Taj je nedostatak 1880. godine uklonio J. Čermak, rudarski savjetnik u Idriji. U peć je ugradio pregrade od šamotne opeke u obliku obrnutog slova V preko kojih se ruda krivudavo spuštala od vrha do dna peći i ostavljala dosta mjesta za protok vrućeg zraka i plinova. U Čermak-Špirekovim kaskadnim pećima mogla se prerađivati i siromašna ruda, pa su te peći 80-ih godina prošlog stoljeća uvedene u ostale europske rudnike žive. Kapacitet peći bio je ≈ 100 t rude na dan.[28] Rudarska priča nastavlja se u Antonijevom prolazu koji je pretvoren u muzej otkrivajući bogatu povijest rudarenja žive u Idriji.

1.1.3. Svojstva žive

Živa (*lat.* Hydrargyrum, Hg) se smatra jednim od najtoksičnijih metala u okolišu zbog čega je i jedan od najčešće istraživanih onečišćivača. Kemijski je element s atomskim brojem 80 i relativnom atomskom masom 200,59. Nalazi se u II. B podskupini periodnog sustava elemenata, zajedno s cinkom i kadmijem. Prirodna se živa sastoji od 7 izotopa: ^{196}Hg (0,146%), ^{198}Hg (10,02%), ^{199}Hg (16,84%), ^{200}Hg (23,13%), ^{201}Hg (13,22%), ^{202}Hg (29,80%) i ^{204}Hg (6,85%). Osim stabilnih, postoji i dvadesetak umjetnih, nestabilnih, radioaktivnih izotopa, među kojima najdulja vremena poluraspada imaju izotopi ^{194}Hg (130 dana), ^{197}Hg (65 sati) i ^{203}Hg (47 dana). Elektronska konfiguracija atoma žive je [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$.

Zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava kojima se u mnogo čemu razlikuje od ostalih metala, živa i njezini spojevi primjenjuju se od davnina u praksi i znanosti u različite svrhe. Živa je pri običnoj temperaturi jedini tekući (slika 1.10) i hlapljivi metal i najteža tekućina, otapa mnoge metale i s njima se legira. Kemijski je otporna poput plemenitih metala. U spojevima je većinom vezana kovalentno, a tvori i stabilne organo-živine spojeve s kovalentnom vezom živa-ugljik.

Slika 1.10. Živa.[29]

U elementarnom stanju živa je otrovna u obliku pare ili u obliku veoma sitnih kapljica. Živini spojevi topljivi u vodi veoma su otrovni, a netopljivi nisu. Otrovanje živom, merkurijalizam, obično je kronična bolest, posljedica trajne izloženosti živinim parama ili spojevima u laboratoriju ili u tehnološkom pogonu gdje se primjenjuje živa ili njezini spojevi. Ako živa dospije u krv iz pluća, iz probavnog sustava ili kroz kožu, nakuplja se u bubrezima, jetri, središnjem živčanom sustavu, u žlijezdama s unutrašnjim

izlučivanjem i u kostima. Već prema jačini, načinu i trajanju izloženosti, prvi su znaci trovanja živom različiti, uglavnom su to suhoća usta i grla, tegobe pri disanju, bol u prsima, drhtavica itd. Fizikalna svojstva žive data su u tablici 1.2.

Tablica 1.2. Fizikalna svojstva žive[28]

Svojstvo	**Vrijednost**
Kritična temperatura	-1480 °C
Kritični tlak	≈ 1150 bar
Kritična gustoća	4,60 kg/m^3
Talište	-38,87 °C
Vrelište	356,57 °C
Gustoća (25 °C)	13,534 kg/m^3
Toplina taljenja	2,367 kJ/mol
Toplina isparavanja (pri vrelištu)	59,455 kJ/mol
Specifični toplinski kapacitet, C_p (0 °C)	0,1397 kJ/kg·K
Toplinska provodnost (17 °C)	0,082 kJ/m·s·K
Koeficijent linearnog toplinskog istezanja (0…100)	1,826·10^{-4}/K
Električna otpornost (20 °C)	95,76·10^{8}Ωm
Magnetna susceptibilnost (25 °C)	-1,6·10^{-7}
Površinska napetost (25 °C)	4,84·10^{-3} N/cm
Viskoznost (20 °C)	1,554·10^{-3} Pa·s
Topljivost u: vodi (25 °C)	0,6 μg/100 g
benzenu (20 °C)	0,20 μg/100 g
n-heksanu (40 °C)	0,27 μg/100 g
metanolu (63 °C)	0,36 μg/100 g
dioksanu (25 °C)	0,70 μg/100 g

Topljivost žive u vodi mnogo je veća od topljivosti ostalih metala. Prisutnost zraka povećava topljivost do 700 puta, pa je ona onda jednaka topljivosti živina(II) oksida u vodi. Živa je vrlo topljiva i u organskim otapalima. Velika površinska napetost žive u usporedbi s vodom uzrok je razmjerno velikim kapima žive unatoč njezinoj velikoj gustoći. Nečistoj je živi površinska napetost mnogo manja. Kapljice žive se međusobno stapaju, ali se i stanje s veoma sitnim kapljicama može stabilizirati pa nastaje koloidna

živa. Ako se živa istrlja mašću ili prahom od krede ili šećera, rasprši se na kuglice promjera 0,002 mm. Živina je para bezbojna i monoatomna. Pri temperaturi od 850 K najmanji prosječni razmak živinih atoma malo je veći od onoga u tekućini i iznosi 0,325 nm pa molekula Hg_2 ima u pari vrlo malo, jer je energija disocijacije ≈ 12,5 kJ/mol. Živina para nije električno vodljiva, međutim u dovoljno se jakom električnom polju ionizira i postaje vodljiva, a pritom se živini atomi pobuđuju na intenzivnu emisiju ultraljubičastog zračenja.[28] Kemijska svojstva žive određena su elektronima zadnje i predzadnje ljuske. Ionizacijska je energija u usporedbi s drugim metalima razmjerno velika: 10,434 eV (I. ionizacijska energija), 18,751 eV (II. ionizacijska energija) i 34,2 eV (III. ionizacijska energija). U elektrokemijskom se nizu živa nalazi odmah iza vodika, što znači da se živa ne otapa u kiselinama uz razvijanje vodika. Sumporna kiselina, koncentirana i vruća, otapa živu uz razvijanje sumporova(IV) oksida prema reakciji (1-1):[30]

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

Od metala svoje skupine jedino živa tvori dva niza spojeva. U spojevima s oksidacijskim brojem +1 živa nije jednovalentna, nego dvovalentna, jer je živin atom s jednom valencijom povezan s drugim živinim atomom, a druga je valencija slobodna, pa nastaje ili ion $Hg\text{-}Hg^{2+}$ ili skupina -Hg-Hg-. Normirani elektrodni potencijali imaju pri 25 °C vrijednosti: $Hg^{2+}|Hg$ 0,854 V, $Hg_2^{2+}|Hg$ 0,7925 V, $2Hg^{2+}|Hg_2^{2+}$ 0,9075 V. Iz prvih dviju vrijednosti proizlazi da za reakciju disproporcioniranja vrijedi:

$$Hg_2^{2+} \rightarrow Hg + Hg^{2+} \; ; E° = -0{,}115 \; (25\ °C) \quad . \qquad (1\text{-}2)$$

1.1.4. Uklanjanje žive iz vodenih otopina

Zbog štetnog djelovanja žive i njenih spojeva te sklonosti bioakumulaciji, nužno je pronaći načine kako umanjiti njeno ispiranje iz onečišćenog tla, te ukoliko ipak dođe do ispiranja, kako je ukloniti iz vode. Najčešće metode uklanjanja žive iz voda (pitkih i otpadnih) su taloženje, koagulacija/flokulacija, ionska izmjena, reverzna osmoza te najčešće primjenjivana adsorpcija. Međutim, još uvijek nedostaje učinkovitih, a ujedno i isplativih metoda za uklanjanje žive iz onečišćenih voda. Aktivni ugljen jedan je od

najčešće korištenih adsorbenata za uklanjanje žive iz vodenih otopina, iako su se u istraživanjima koristili i drugi adsorbenti kao ljuska luka, ljuska kikirikija i oraha, mahuna kokosa i srž kokosa, otpad od gume itd. Također, u svrhu poboljšanja efikasnosti adsorpcije često se radi modifikacija adsorbenta. Dvije su osnovne metode pripreme aktivnog ugljena i to fizikalna te kemijska aktivacija. Fizikalna aktivacija uključuje karbonizaciju sirovine nakon koje slijedi aktivacija pri visokoj temperaturi u struji CO_2 ili u atmosferi vodene pare. Metoda kemijske aktivacije dosta je istraživana budući da ima niz prednosti pred fizikalnom aktivacijom.[7] Kemijska aktivacija uključuje najprije toplinsku obradu pri nižoj temperaturi, a potom fizikalnu aktivaciju u prisutnosti nekog kemijskog agensa, primjerice impregnacija aktivnog ugljena sumporom. Naime, uvođenje sumpora na površinu aktivnog ugljena značajno povećava kapacitet adsorpcije i dobiju se mnogo stabilniji produkti.[7,31]

Kapacitet adsorpcije nekog materijala ovisi o njegovoj prirodi kao i o prirodi i koncentraciji adsorbata te o pH vrijednosti otopine. Za shvaćanje mehanizma adsorpcije i utjecaja svojstava površine, puno važniji aspekt od same identifikacije funkcionalnih grupa na površini je određivanje točke nutlog naboja (*eng*. Point of Zero Charge, PZC) i/ili izoelektrične točke (*eng*. Isoelectric Point, IEP) adsorbenta. Izoelektrična točka odgovara vanjskoj površini adsorbenta, dok točka nultog naboja odgovara i vanjskoj i unutrašnjoj površini adsorbenta. Razlike između ovih dviju vrijednosti postaju vrlo važne, npr. kada su funkcionalne grupe koje sadrže kisik preferencijalno smještene na vanjskoj površini materijala. Adsorpcija kationa favorizirana je pri $pH > pH_{PZC}$, dok je adsorpcija aniona favorizirana pri $pH < pH_{PZC}$. Specifična adsorpcija kationa pomiče pH_{PZC} i pH_{IEP} prema nižim i višim vrijednostima, a specifična adsorpcija aniona pomiče ih u obrnutom smjeru.[32] Često primjenjivani sorbenti u obradi otpadnih voda su zeoliti. Njihova učinkovitost u uklanjanju teških metala iz voda je vrlo velika.[8-10]

1.2. ZEOLITI

Zeoliti su prirodni ili sintetički hidratizirani alumosilikatni minerali porozne strukture koji imaju izrazitu sposobnost izmjene alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina. Riječ *zeolit* potječe od grčkih riječi *Zeo* (kipjeti) i *Lithos* (kamen). Zeolit je pronašao švedski mineralog, kemičar i metalurg Axel Fredrik Cronstedt 1756. godine.

1.2.1. Porijeklo prirodnih zeolita

Prirodni zeoliti nastajali su tisućama i milijunima godina hidrotermalnom kristalizacijom te djelovanjem vulkanskog pepela i vode (slane i slatke). Zeolitni minerali pojavljuju se u okolišu koji je bogat vodom, pri temperaturama nižim od 250°C i tlakovima nižim od 200 MPa.[20] Iako prirodni zeoliti imaju manju primjenu od sintetskih, pronalaženje velikih prirodnih depozita širom svijeta čini ih vrlo interesantnima za komercijalnu primjenu zbog jednostavne i ekonomski prihvatljive eksploatacije budući da se radi o površinskim kopovima (slika 1.11).

Slika 1.11. St. Cloud rudnik zeolita klinoptilolita.[33]

U prirodi je pronađeno gotovo 50 vrsta zeolitnih minerala, ali samo ih šest (klinoptilolit, habazit, mordenit, erionit, heulandit i filipsit) ima u znatnim količinama u sedimentnim naslagama.

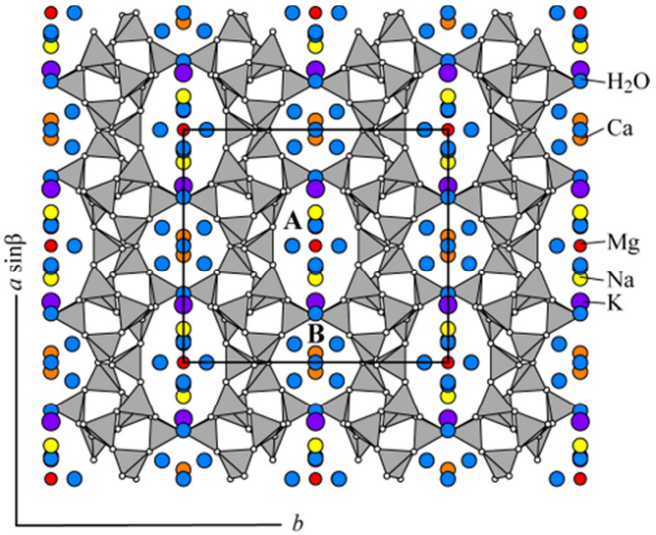
1.2.1.1. Zeolit klinoptilolit

Klinoptilolit je prirodni zeolitni mineral (slika 1.12) koji ima najširu praktičnu primjenu, a nalazi se uglavnom u sedimentnim stijenama vulkanskog porijekla. Klinoptilolitom bogate stijene sadrže 60-90% klinoptilolita uz glavne mineralne nečistoće feldspate, gline, staklo i kvarc. Glavna nalazišta klinoptilolita rasprostranjena su diljem svijeta, posebice u Europi (Bugarska, Grčka, Mađarska, Italija, Rumunjska,

Slovačka, Slovenija, Hrvatska, Turska i Srbija), zatim u Rusiji, Kini, Japanu, Australiji te u mnogim državama Amerike (Argentina, Kuba, Meksiko i SAD). U Hrvatskoj se naslage zeolita nalaze u poroznim stijenama u Donjem Jesenju, a udio klinoptilolita je 30 - 60%.

Slika 1.12. Prirodni zeolit klinoptilolit.[20]

Prirodni zeolitni mineral klinoptilolit član je heulanditne skupine zeolita, a pronalazi se u sedimentnim depozitima diljem svijeta. Heulandit i klinoptilolit su monoklinski zeolitni minerali s identičnom kristalnom strukturom, ali se razlikuju po vrsti i razmještaju izmjenjivih kationa te po Si/Al omjeru. Klinoptilolit je visoko silikatni član heulanditne skupine s omjerom Si/Al ≥ 4 dok je heulandit zeolitni mineral s omjerom Si/Al < 4.[20] Na slici 1.13 prikazana je prostorna struktura klinoptilolita s primarnim jedinicama SiO_4 i AlO_4 tetraedrima koji povezivanjem stvaraju poliedre, čijim daljnjim povezivanjem nastaje trodimenzionalna rešetka.



Slika 1.13. Prostorna struktura klinoptilolita sa smještajem izmjenjivih kationa.[20]

Formiraju se tri tipa kanala tako da se u istoj ravnini nalaze dva tipa kanala, a treći ih okomito presijeca. Paralelni kanali A (10-eročlani prsteni) i B (8-eročlani prsteni) okomito su presječeni kanalom C (8-eročlani prsteni), u kojima hidratizirani kationi (Na^+, K^+, Ca^{2+} i Mg^{2+}) koordiniraju s kisikovim atomima iz kristalne rešetke i s molekulama vode, o čemu ovisi njihova pokretljivost i položaj u strukturi klinoptilolita.[20]

1.2.2. Svojstva zeolita

Kristalna struktura, veličina i udio pora, udio vode te vrsta i broj izmjenjivih kationa na različitim lokacijama u strukturi od velikog su utjecaja na adsorpcijska, ionskoizmjenjivačka i katalitička svojstva zeolita. Adsorpciju i ionsku izmjenu često prati stvaranje ionskih kompleksa i moguća precipitacija na površini čestice zeolita. Na složenost procesa utječu i porozna struktura zeolita, mineraloška heterogenost, kristalne nepravilnosti, naboj na unutarnjoj i vanjskoj strani površine, prekinute veze, bridovi te ostale nepravilnosti površine. Na proces ionske izmjene mogu utjecati i ostali faktori kao veličina čestica, temperatura otopine, te vrsta i koncentracija iona.[20]

1.2.2.1. Adsorpcijska svojstva zeolita

Pri procesu adsorpcije dolazi do prijenosa tvari iz otopine na površinu adsorbenta, a da se pri tome istovremeno ne zbiva i prijenos tvari s adsorbenta u otopinu. Na ovaj se način osim ionskih vrsta mogu ukloniti i molekulske vrste koje adsorbent privlači Van der Walsovim silama. Adsorpcijska svojstva zeolita temelje se na Brønsted-Lewisovoj teoriji postojanja kiselih i baznih mjesta u mikroporoznoj strukturi. Naime, kisikov atom u Si-O-Al strukturi proton je akceptor te nosi njen negativan naboj i predstavlja potencijalno mjesto za adsorpciju pozitivno nabijenih iona. Može adsorbirati katione metala kao i organske molekule, zbog čega se zeolit u prirodi ponaša i kao bisorbent. Broj adsorpcijskih mjesta ovisi o Si/Al omjeru što znači da različite vrste zeolita imaju različita adsorpcijska svojstva. Za opis ravnoteže procesa adsorpcije u sustavu vodena otopina - zeolit, uspješno se primjenjuju empirijske adsorpcijske izoterme od kojih su najčešće Langmuirova adsorpcijska izoterma i Freundlichova adsorpcijska izoterma.[20]

1.2.2.2. Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita

Ionska izmjena je proces izmjene iona između zeolita kao krute faze i otopine elektrolita kao tekuće faze. Budući da su izmjenjivi kationi s alumosilikatnom strukturom vezani uglavnom slabijim elektrostatskim vezama, to uvjetuje njihovu pokretljivost i mogućnost zamjene s kationima iz otopine. Za kationsku izmjenu vrijedi da je sustav u ravnoteži i da je proces izmjene reverzibilan. Prijenos iona između vodene otopine i zeolita uvjetovan je održavanjem elektroneutralnosti, koncentracijom iona u obje faze te selektivnošću. Ravnotežna izmjena iona na kationskom izmjenjivaču zbiva se stehiometrijski prema jednadžbi (1-3):[20]

$$nI^{m+}_{(z)} + mM^{n+}_{(aq)} \leftrightarrow nI^{m+}_{(aq)} + mM^{n+}_{(z)} \qquad (1\text{-}3)$$

gdje je :

I^{m+} - izmjenjivi kation, tj. protuion na zeolitu (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+})

M^{n+} - kation u vodenoj otopini koji se izmjenjuje

m^+, n^+ - naboji iona koji se izmjenjuju

z - zeolit

aq - vodena otopina.

Ionska izmjena ovisi o temperaturi, pH vrijednosti i koncentraciji otopine, a posebice o hidratiziranom ionskom radijusu iona koji sudjeluju u izmjeni. Budući da je reakcija (1-3) reverzibilna, na nju se može primijeniti zakon o djelovanju masa, pri čemu se dobije izraz za termodinamičku konstantu ravnoteže (1-4):[20]

$$K_a = \frac{(a_{I^{m+}})^n_{aq} \cdot (a_{M^{n+}})^m_z}{(a_{I^{m+}})^n_z \cdot (a_{M^{n+}})^m_{aq}} \qquad (1\text{-}4)$$

gdje je:

K_a - termodinamička konstanta ravnoteže

$(a_{M^{n+}})^m_z$ i $(a_{I^{m+}})^n_z$ - aktiviteti kationa metala i izmjenjivih kationa na zeolitu, mmol/L

$(a_{M^{n+}})^m_{aq}$ i $(a_{I^{m+}})^n_{aq}$ - aktiviteti kationa metala i izmjenjivih kationa u otopini, mmol/L.

Vrijednost termodinamičke konstante ravnoteže uvijek je različita od jedinice, što znači da se jedan od iona čvršće veže na zeolitu, tj. njegov afinitet prema zeolitu je veći te ona može poslužiti kao mjera afiniteta pojedinih iona prema zeolitu.

1.2.3. Uklanjanje iona metala iz vodenih otopina na prirodnom zeolitu

Za uklanjanje iona metala iz vodenih otopina razvijene su i ispitane razne metode kao što su neutralizacija, kemijsko taloženje, oksidacija i redukcija. Za uklanjanje vrlo niskih koncentracija koriste se procesi trećeg stupnja obrade voda kao adsorpcija, ionska izmjena i različite membranske tehnike (ultrafiltracija, rezervna osmoza i nanofiltracija). Primjena ovih tehnika ograničena je njihovom visokom cijenom, međutim uporaba prirodnih zeolita adsorpciju i ionsku izmjenu čini atraktivnim metodama u obradi voda. Razlog tome je što su prirodni zeoliti široko rasprostranjeni u prirodi, lako dostupni, jeftini, učinkoviti i prihvatljivi za okoliš, te imaju izvrsna fizikalno-kemijska svojstva i veliki kapacitet izmjene iona. Uklanjanje iona metala iz vodenih otopina vrlo niskih koncentracija može se izvesti šaržnim postupkom i postupkom u koloni. Učinkovitost oba postupka ovisi o načinu aktivacije prirodnog zeolita, vrsti i koncentraciji iona koji se izmjenjuju te o uvjetima provedbe eksperimenta.[20]

1.2.3.1 Šaržni postupak

U šaržnom postupku određena se masa zeolita miješa s određenim volumenom otopine iona metala u zatvorenoj posudi dok se ne uspostavi ravnoteža. Nakon toga se zeolit odvaja gravitacijskim taloženjem, filtracijom i/ili centrifugiranjem ovisno o veličini čestica zeolita. Potrebno vrijeme kontakta zeolit-vodena otopina ovisi o veličini čestica zeolita, stoga, ukoliko se koristi zeolit veće granulacije, potrebno je dulje vrijeme kontakta nego pri primjeni praškastih zeolitnih tufova. Međutim, pri uporabi praškastog zeolita potreban je dugotrajniji postupak odjeljivanja filtracijom i centrifugiranjem. U šaržnom se postupku koncentracija iona metala u otopini s vremenom smanjuje što umanjuje djelotvornost ove izvedbe pa se ona koristi za obradu manje količine vode.[20]

1.2.3.2. Postupak u koloni

Postupak u koloni provodi se propuštanjem otopine iona kroz nepomični sloj zeolita određene visine, od vrha kolone prema dnu (*eng*. Down Flow). Vremenska promjena koncentracije iona metala u efluentu opisuje se krivuljom proboja. Postupak u koloni sastoji se od radnog ciklusa i ciklusa regeneracije. Tijekom radnog ciklusa ioni iz otopine vezuju se na zeolit, a nakon njegova iscrpljenja provodi se ciklus regeneracije. Time se zeolit priprema za sljedeći radni ciklus čime je omogućeno višestruko korištenje iste mase zeolita. Osim toga, regeneracijom se dobije koncentrirana otopina iona znatno manjeg volumena u odnosu na volumen obrađene vode. Iz tako koncentrirane otopine ioni se mogu vratiti u proces ili ukloniti klasičnim postupcima kemijskog taloženja. Uzastopnim ponavljanjem radnog ciklusa i ciklusa regeneracije postiže se bolje iskorištenje zeolita po jedinici mase.[20] Iako je postupak u koloni primjenjiviji u praksi, šaržnim je postupkom nužno prethodno utvrditi određene parametre koji će olakašati kasnije dizajniranje procesa u koloni.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPREMA UZORKA PRIRODNOG ZEOLITA

Prirodni zeolit (PZ) porijeklom iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji u Srbiji u laboratoriju je usitnjen u kugličnom mlinu te prosijan na uređaju "*Retsch AS 200 basic*" na veličinu čestica 0,6 - 0,8 mm (slika 2.1).

Slika 2.1. Uzorak prirodnog zeolita klinoptilolita veličine čestica 0,6 - 0,8 mm.*

U svrhu uklanjanja nečistoća, uzorak je ispran u ultračistoj vodi, a potom osušen u sušioniku pri 60 °C. Pripremljenom uzorku određen je kemijski i mineraloški sastav kojim je utvrđeno da je glavna mineraloška komponenta klinoptilolit s udjelom do 80%, a od izmjenjivih kationa u strukturi zeolita prevladava Ca^{2+}.[34]

2.2. UKLANJANJE UKUPNE ŽIVE IZ ELUATA VEZIVANJEM NA PRIRODNOM ZEOLITU

Eluati (*eng*. Leachates) onečišćeni živom dobiveni su prethodnim eksperimentom[35] ispiranja (*eng*. Leaching) živom onečišćenog tla u ultračistoj vodi različitih pH vrijednosti (od 1,75 do 13,01) šaržnom metodom prema normi DIN 38414 S4. Budući da je koncentracija ukupne žive u većini eluata bila iznad maksimalno dozvoljenih koncentracija (MDK)[2,3,6] nužna je obrada dobivenih eluata u cilju smanjenja koncentracije žive ispod MDK. U tu svrhu korišten je prirodni zeolit klinoptilolit koji se pokazao izvrsnim sorbentom u uklanjanju iona teških metala iz otpadnih voda.[8-10] Budući da su eluati odstajali 20-ak sati prije miješanja s prirodnim zeolitom, došlo je do male promjene u pH vrijednosti u odnosu na konačan pH izmjeren

*Uzorak zeolita snimio: D. Mustapić

po završetku *leachinga*.[35] Eksperimenti uklanjanja žive iz eluata izvedeni su miješanjem prirodnog zeolita veličine čestica 0,6 - 0,8 mm s eluatom u omjeru kruto/tekuće (*eng*. Solid/Liquid Ratio) od S/L = 1/100, šaržnom metodom u inkubatorskoj tresilici (slika 2.2) pri 25 °C uz minimalnu brzinu vrtnje od 25 okr/min, u trajanju od 24 h.

Slika 2.2. Inkubatorska tresilica „Heidolph Unimax 1010“.

Tijek procesa vezanja žive iz eluata na prirodnom zeolitu praćen je određivanjem pH vrijednosti na pH-metru (slika 2.3) u određenim vremenskim intervalima unutar 24 h.

Slika 2.3. pH metar „Mettler Toledo.

Odvajanje krute od tekuće faze provedeno je filtriranjem. U dobivenim eluatima nakon kontakta s prirodnim zeolitom koncentracija ukupne žive određena je metodom atomske

apsorpcijske spektrometrije na analizatoru žive (Advanced Mercury Analyser, AMA). U tablicama 2.1. i 2.2. prikazane su vrijednosti pH tijekom eksperimenta te koncentracije ukupne žive nakon kontakta s prirodnim zeolitom.

Tablica 2.1. Vrijednosti pH u eluatu tijekom kontakta s prirodnim zeolitom.

t, h	0	1	2	3	4	20	24
Uzorak	pH						
1	1,86	1,87	1,90	1,84	1,87	1,87	1,91
2	4,53	4,73	4,77	4,66	4,80	5,29	5,07
3	4,88	4,93	5,00	5,00	4,94	5,14	5,09
4	5,91	6,31	6,54	6,58	6,58	6,57	6,70
5	5,23	5,33	5,36	5,49	5,31	5,64	5,57
6	5,95	6,07	6,17	6,12	6,08	6,28	6,16
7	6,01	5,86	5,96	5,97	6,13	6,07	5,91
8	11,42	11,01	10,99	10,83	10,94	10,77	10,68

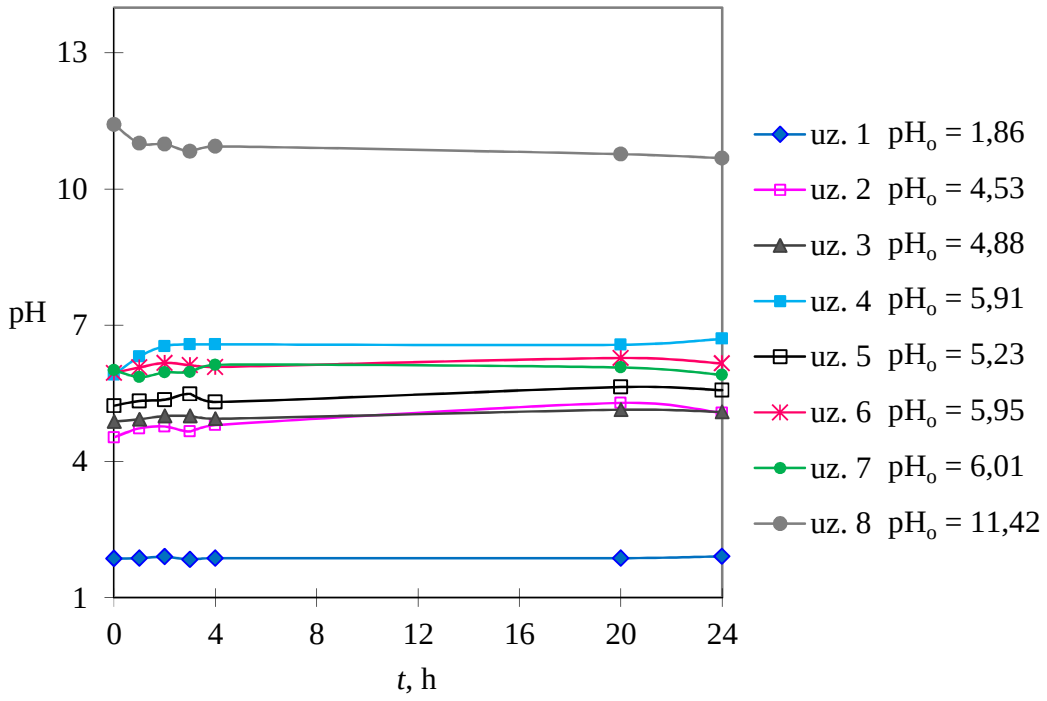
Tablica 2.2. Vrijednosti koncentracije ukupne žive u eluatima te nakon kontakta s prirodnim zeolitom.

Uzorak	Koncentracija ukupne žive			
	U eluatu[35]		Nakon kontakta s PZ	
	γ_o, mg/L	c_o, mmol/L	γ_e, mg/L	c_e, mmol/L
1	0,28858	0,001439	0,22528	0,001123
2	< 0,00030	< 0,000001	< 0,00030	< 0,000001
3	< 0,00030	< 0,000001	< 0,00030	< 0,000001
4	0,04486	0,000224	0,02194	0,000109
5	0,00208	0,000010	< 0,00030	< 0,000001
6	< 0,00030	< 0,000001	<0,00030	< 0,000001
7	0,00143	0,000007	< 0,00030	< 0,000001
8	24,83750	0,123822	23,61000	0,117703
	Granica detekcije = 0,0003 mg/L			

3. RASPRAVA

3.1. ANALIZA REZULTATA OBRADE ELUATA ONEČIŠĆENOG ŽIVOM NA PRIRODNOM ZEOLITU PREKO pH

Izmjerene pH vrijednosti u eluatima tijekom procesa vezivanja ukupne žive na prirodnom zeolitu prikazane su u tablici 2.1. kao i grafički na slici 3.1.



Slika 3.1. Promjena pH vrijednosti tijekom vezivanja ukupne žive na prirodnom zeolitu iz eluata različitih početnih pH vrijednosti.

Iz slike 3.1. može se primjetiti da pH vrijednost u uzorku 1 (pH_o = 1,86) ostaje gotovo konstantna za cijelo vrijeme trajanja eksperimenta. Pad pH u vremenu uočava se jedino za uzorak pH_o = 11,42. Za sve ostale uzorke može se uočiti porast pH vrijednosti koji se događa u prvih sat vremena kontakta eluata i uzorka zeolita da bi nakon otprilike tri sata pa do kraja eksperimenta pH vrijednost ostala konstantna. Eluati s početnim pH vrijednostima u području od 4,53 do 6,01 teže približno neutralnom pH području. Konstantnost pH vrijednosti nakon ≈ 3 sata od početka eksperimenta može se pripisati puferskom kapacitetu zeolita.

3.2. ANALIZA REZULTATA OBRADE ELUATA ONEČIŠĆENOG ŽIVOM NA PRIRODNOM ZEOLITU PREKO KONCENTRACIJE UKUPNE ŽIVE

Prema koncentraciji ukupne žive u eluatima (tablica 2.2), najviše se ukupne žive izlučilo pri vrlo kiselim (pH_o = 1,75) i pri vrlo lužnatim (pH_o = 13,01) uvjetima,[35] zbog otapanja ili čak razaranja strukture spojeva i/ili komponenata u tlu koje na sebe vežu Hg. Porast koncentracije izlučene ukupne Hg pri pH_o = 6,37, u odnosu na pH_o = 3,16 najvjerojatnije je rezultat kompeticije Hg^{2+} s H_3O^+ u blago kiselom području za adsorpcijska mjesta na organskim i anorganskim komponentama tla.[35] Na temelju vrijednosti koncentracije ukupne žive u eluatima nakon *leachinga* te nakon vezivanja na prirodnom zeolitu (tablica 2.2) izračunat je ravnotežni stupanj vezivanja α_e (%) ukupne žive na zeolitu te ravnotežna količina q_e vezane ukupne žive po jedinici mase zeolita prema izrazima:

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

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

gdje je:

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

γ_o - koncentracija ukupne žive u eluatima nakon *leachinga*, 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_e - ravnotežni stupanj vezivanja, %.

Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 3.1.

Može se uočiti da je najviši učinak uklanjanja, tj. najveći ravnotežni stupanj vezivanja, α_e, dobiven za uzorke 5 i 7, s najnižom početnom koncentracijom ukupne žive. Najveća ravnotežna količina q_e vezane ukupne žive po jedinici mase zeolita dobivena je za

uzorak 8 s najvećom početnom koncentracijom ukupne žive te se može primjetiti da q_e opada smanjenjem početne koncentracije.

Tablica 3.1. Ravnotežni stupanj vezivanja i ravnotežna količina vezane ukupne žive po gramu zeolita.

Uzorak	α_e, %	q_e, μg/g
1	21,93	6,33
2	-	-
3	-	-
4	51,09	2,29
5	100,00	0,21
6	-	-
7	100,00	0,14
8	4,94	122,75

U uzorcima 5 i 7 koncentracija ukupne žive smanjila se ispod MDK. Zaostale koncentracije ukupne žive u uzorcima 1, 4 i 8 nakon vezivanja na prirodnom zeolitu su iznad MDK vrijednosti za pitke vode. Razlog tome najvjerojatnije je činjenica da je živa većim dijelom prisutna u obliku kompleksa i kao takva se teško veže na zeolit. Naime, zbog negativnog naboja zeolitne strukture, prirodni zeolit najčešće ima slab ili gotovo nikakav afinitet prema anionima te nisku adsorpcijsku sposobnost prema organskim komponentama u vodenim otopinama. U svrhu poboljšanja hidrofilnih/hidrofobnih površinskih svojstava prirodnog zeolita za adsorpciju različitih ionskih i organskih vrsta, potrebno je provesti modifikaciju organskim surfaktantima.[36]

4. ZAKLJUČCI

Prema dobivenim rezultatima uklanjanja ukupne žive dobivene *leachingom* iz onečišćenog tla s područja oko rudnika Idrija u Sloveniji, na prirodnom zeolitu klinoptilolitu veličine čestica 0,6 - 0,8 mm, može se zaključiti sljedeće:

- Najveći ravnotežni stupanj vezivanja, α_e, postignut je u uzorcima s najnižom početnom koncentracijom ukupne žive.

- Najveća ravnotežna količina vezane ukupne žive po jedinici mase zeolita, q_e, dobivena je za uzorak s najvećom početnom koncentracijom ukupne žive. Također, q_e opada smanjenjem početne koncentracije ukupne žive.

- Obradom eluata onečišćenog živom na prirodnom zeolitu u uzorcima s najmanjom početnom koncentracijom smanjila se koncentracija ukupne žive do ispod maksimalno dopuštenih koncentracija za pitke vode.

- Prirodni zeolit klinoptilolit može se uspješno primjeniti za uklanjanje ukupne žive iz eluata dobivenog ispiranjem živom onečišćenog tla.

- U svrhu postizanja smanjenja koncentracije ukupne žive ispod maksimalno dopuštenih koncentracija u ostalim uzorcima s većom početnom koncentracijom ukupne žive, nužno je provesti modifikaciju prirodnog zeolita organskim surfaktantima u svrhu poboljšanja njegovih površinskih svojstava za adsorpciju različitih ionskih i organskih vrsta.

5. LITERATURA

1. K. Leopold, M. Foulkes, P. Worsfold, *Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters - A* review, Analytica Chimica Acta **663** (2010) 127-138.

2. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14).

3. Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (št. 68/1996).

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

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

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

7. M. Zabihi, A. Ahmadpour, A. Haghighi Asl, *Corrigendum to „Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell“*, Journal of Hazardous Materials **167** (2009) 230-236.

8. 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.

9. M. Ugrina, N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, *A study of kinetics and successive sorption/desorption of Zn and Cd uptake onto iron-modified zeolite,* Clay Minerals **50** (2015) 117-132.

10. I. Nuić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, *The application of the packed bed reactor theory to Pb and Zn uptake from the binary solution onto the fixed bed of natural zeolite,* Chemical Engineering Journal **295** (2016) 347–357.

11. J. H. Duffus, *„Heavy metals“-a meaningless term?,* Pure and Applied Chemistry **74**, 5 (2002) 793-807.

12. D. A. Phipps, *Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems*. In: Lepp NW, editor. Effect of heavy metal pollution on plants: effects of trace metals on plant function, London and New Jersey, Applied Science Publishers Ltd **1** (1981) 1–54.

13. Z. L. He, X. E. Yang, P. J. Stoffella. *Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment*, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology **19** (2005) 125-140.

14. K. Fent, *Ecotoxicological effects at contaminated sites*, Toxicology **205**, 3 (2004) 223-240.

15. V. Rajaganapathy, F. Xavier, D. Sreekumar, P. K. Mandal, *Heavy metal contamination in soil, water and fodder and their presence in livestock and products: a review*, Journal of Environmental Science and Technology **4** (2011) 234-249.

16. D. Karatza, A. Lancia, D. Musmarra, C. Zucchini, *Study of mercury absorption and desorption on sulfur imregnated carbon*, Experimental Thermal and Fluid Science **21** (2000) 150-155.

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

18. Q. Wang, D. Kim, D. D. Dionysiou, G. A. Sorial, D. Timberlake, *Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems - a literature review*, Environmental Pollution **131** (2004) 323-336.

19. S. M. Reichman, *The responses of plants to metal toxicity: A review focusing on copper, manganese and zinc*, Australian Minerals & Energy Environment Foundation (2002).

20. 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.

21. B. J. Alloway, *Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils*, Environmental Pollution **22** (2013) 11-50.

22. T. Sofilić, *Onečišćenje i zaštita tla*, Sveučilište u Zagrebu (2014).

23. http://ekospark.com/info/08_voda/zagadjenje_otpadne_vode/zagadjenje_otpadne_vode.html (21.7.2016.).

24. F. Bašić, *Oštećenje i zaštita tla*, 2. izdanje, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2009.

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

26. http://znanost.geek.hr/clanak/kako-rudarstvo-utjece-na-okolis/ (23.7.2016.).

27. http://www.rtvslo.si/kultura/drugo/rudnik-zivega-srebra-idrija-zapisan-na-unescov-seznam/286414 (23.7.2016.).

28. D. Štefanović, *Živa*, Tehnička enciklopedija, Zagreb (1994.) 685-692.

29. https://s-media-cache-ak0.pinimg.com/736x/d9/83/f0/d983f0b89ec113e85f9fd13a1f4e8fe6.jpg (15.6.2016.).

30. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija II dio, Školska knjiga, Zagreb (1995.).

31. W. Feng, E. Borguet, R. D. Vidić, *Sulfurization of a carbon surface for vapor phase mercury removal - II: Sulfur forms and mercury uptake*, Carbon **44** (2006) 2998-3004.

32. B. M. Babić, S. K. Milonjić, M. J. Polovina, S. Čupić, B. V. Kaluđerović, *Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueos solutions on an activated carbon cloth,* Carbon **40** (2002) 1109-1115.

33. https://www.flickr.com/photos/icr140/10603495346 (25.7.2016.).

34. I. Nuić, K. Sabljo, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, M. Ugrina, *Characterization of dynamic behaviour of Cd(II) and Zn(II) uptake from a binary solution onto the fixed zeolite bed*, Proceedings of the 6th Croatian-Slovenian-Serbian Symposium on Zeolites, University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, 2015.

35. M. Trupina, *Ispiranje ukupne žive iz onečišćenog tla s područja rudnika Idrija*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.

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