Procjena opasnosti živom onečišćenog tla na okoliš s područja rudnika Idrija - praćenje pH, električne vodljivosti i ukupne koncentracije izlučene žive

Jukić, 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:167:608584

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

PROCJENA OPASNOSTI ŽIVOM ONEČIŠĆENOG TLA NA OKOLIŠ S PODRUČJA RUDNIKA IDRIJA - PRAĆENJE pH, ELEKRIČNE VODLJIVOSTI I UKUPNE KONCENTRACIJE IZLUČENE ŽIVE

ZAVRŠNI RAD

IVONA JUKIĆ
Matični broj: 1415

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
STRUČNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKA TEHNOLOGIJA I MATERIJALI

PROCJENA OPASNOSTI ŽIVOM ONEČIŠĆENOG TLA NA OKOLIŠ S PODRUČJA RUDNIKA IDRIJA - PRAĆENJE pH, ELEKTRIČNE VODLJIVOSTI I UKUPNE KONCENTRACIJE IZLUČENE ŽIVE

ZAVRŠNI RAD

IVONA JUKIĆ
Matični broj: 1415

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
PROFESSIONAL STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL TECHNOLOGY AND MATERIALS

ENVIRONMENTAL HAZARD ASSESSMENT OF MERCURY-CONTAMINATED SOIL OF THE IDRIJA DISTRICT - MONITORING OF pH, ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND TOTAL LEACHED MERCURY CONCENTRATION

BACHELOR THESIS

IVONA JUKIĆ
Parentnumber: 1415

Split, September 2017

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Stručni studij kemijske tehnologije: Kemijska tehnologija i materijali

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

PROCJENA OPASNOSTI ŽIVOM ONEČIŠĆENOG TLA NA OKOLIŠ S PODRUČJA RUDNIKA IDRIJA - PRAĆENJE pH, ELEKTRIČNE VODLJIVOSTI I UKUPNE KONCENTRACIJE IZLUČENE ŽIVE

Ivona Jukić, matični broj: 1415

Sažetak: Rudnik Idrija u Sloveniji bio je drugi najveći rudnik žive na svijetu i značajan antropogeni izvor žive. Tlo u okolici rudnika još uvijek sadrži od 10 do čak 10 000 mg Hg/kg na drevnim mjestima pečenja rude. Budući da je Idrija krško područje postoji opasnost od infiltracije žive oborinskim vodama u dublje slojeve tla te u konačnici i u podzemne vode. Kako bi se procijenio utjecaj žive na okoliš u području rudnika Idrija i šire, potrebno je ispitati njeno potencijalno ispiranje iz tla. Eksperimenti ispiranja žive iz onečišćenog tla sa sadržajem žive od 1347 mg Hg/kg provedeni su standardnom šaržnom metodom prema normi DIN 38414 S4 u ultračistoj vodi različitih početnih pH_o vrijednosti u rasponu od 3,00 do 11,46 tijekom 24 h. Ukupna koncentracija izlučene žive nakon 24 h bila je vrlo niska i iznosila od 0,33 do 17,43 μg/L, što ukazuje na vrlo visoki afinitet žive prema organskim i anorganskim tvarima u tlu. Međutim, gotovo sve izmjerene koncentracije bile su iznad maksimalno dopuštene koncentracije za vode za ljudsku potrošnju prema hrvatskim i slovenskim zakonima, kao i prema Direktivi Vijeća Europske zajednice. Praćenjem ukupne koncentracije otopljene žive u odabranim vremenskim intervalima tijekom 24 h dobivene su značajno veće koncentracije ukupno izlučene žive od 102,86 do čak 488,02 μg/L, i to nakon 2,5 do 7,0 sati od početka eksperimenta. Dobiveni rezultati ukazuju na nužnost daljnjeg praćenja kakvoće tla na drevnim mjestima pečenja rude u okolici Idrije, detaljnijeg istraživanja izlučivanja žive u prvih nekoliko sati ispiranja tla te određivanja oblika u kojemu se živa nalazi u tlu i vodi.

Ključne riječi: živa, rudnik Idrija, onečišćeno tlo, kinetika ispiranja

Rad sadrži: 41 stranica, 27 slika, 5 tablica, 21 literaturna referenca

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Dr. sc. Franko Burčul, docent - predsjednik
2. Dr. sc. Marin Ugrina, znanstveni suradnik - član
3. Dr. sc. Ivona Nuić, znanstveni suradnik - član, mentor

Datum obrane: 28. rujna 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 Technology in Split
Professional study of Chemical Technology: Chemical Technology and Materials

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

ENVIRONMENTAL HAZARD ASSESSMENT OF MERCURY-CONTAMINATED SOIL OF THE IDRIJA DISTRICT - MONITORING OF pH, ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND TOTAL LEACHED MERCURY CONCENTRATION

Ivona Jukić,parent number: 1415

Abstract: The Idrija mine in Slovenia was the second largest mercury mine in the world and significant anthropogenic source of mercury. The soil in surrounding the mine still contains from 10 to even 10.000 mg Hg/kg at ancient roasting sites. Since Idrija is karst area there is dangerous of mercury infiltration by rain water into deeper soil layers and thus into groundwater. In order to assess the impact of mercury onto environment in Idrija district and beyond, it is necessary to examine its potentially leaching from the soil. Leaching experiments of mercury contaminated soil with 1347 mg Hg/kg were performed by standard batch method according to DIN 38414 S4 in ultrapure water of different initial pH_o values in the range of 3.00 to 11.46 for 24 h. The total leached mercury concentration after 24 h was very low and ranged from 0.33 to 17.43 μg/L, indicating very high affinity of mercury toward organic and inorganic substances in the soil. However, almost all measured concentrations were above the maximum permissible levels for waters for human consumption according to Croatian and Slovenian legislations as well as to the Directive of the European Community Council. By monitoring the total leached mercury concentration in time intervals within 24 h, the concentrations were significantly higher, and after 2.5 to 7.0 hours from the beginning of the experiment ranged from 102.86 to even 488.02 μg/L. The obtained results indicate the need for further monitoring of the soil quality at ancient roasting sites of the Idrija district. A more detail study of mercury leaching in the first few hours of the experiment is necessary with determination of the form in which the mercury is present in the soil and the water.

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

Thesis contains: 41 pages, 27 figures, 5 tables, 21 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Franko Burčul, Assistant Professor - Chair person
2. Ph. D. Marin Ugrina, Research Associate - Member
3. Ph. D. Ivona Nuić, Research Associate - Member, supervisor

Defence date: September 28th 2017

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology 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 veljače 2017. do rujna 2017. godine.

Istraživanja u ovome radu provedena su 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.

Zahvaljujemo kolegama s Geološkog zavoda Slovenije u Ljubljani
na uzorkovanju i pripremi tla onečišćenog živom kao i na SEM/EDS analizi uzorka tla.

Zahvaljujem mentorici dr. sc. Ivoni Nuić, poslijedoktorandici

na velikom trudu uloženom pri osmišljavanju, izradi

i pisanju ovog Završnog rada.

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

Veliko hvala mojoj obitelji na financijskoj i moralnoj

podršci tijekom studiranja.

Ivona

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1) Na uzorku onečišćenog tla s područja rudnika Idrija u Sloveniji ispitati ispiranje (*eng*. Leaching) ukupne žive u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti u području od ≈ 3,00 do ≈ 12,00 standardnom šaržnom metodom ispiranja prema DIN 38414 S4 normi.

2) Tijekom eksperimenta u odabranim vremenskim intervalima pratiti pH vrijednost, električnu vodljivost i koncentraciju ukupno izlučene žive u pripremljenim suspenzijama tlo - ultračista voda te odrediti koncentraciju ukupno izlučene žive u eluatima nakon ispiranja u trajanju od 24 h.

3) Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o utjecaju pH vrijednosti u okolišu na ispiranje žive te njen utjecaj na okolno tlo, površinske i podzemne vode.

SAŽETAK

Rudnik Idrija u Sloveniji bio je drugi najveći rudnik žive na svijetu i značajan antropogeni izvor žive. Tlo u okolici rudnika još uvijek sadrži od 10 do čak 10 000 mg Hg/kg na drevnim mjestima pečenja rude. Budući da je Idrija krško područje postoji opasnost od infiltracije žive oborinskim vodama u dublje slojeve tla te u konačnici i u podzemne vode. Kako bi se procijenio utjecaj žive na okoliš u području rudnika Idrija i šire, potrebno je ispitati njeno potencijalno ispiranje iz tla. Eksperimenti ispiranja žive iz onečišćenog tla sa sadržajem žive od 1347 mg Hg/kg provedeni su standardnom šaržnom metodom prema normi DIN 38414 S4 u ultračistoj vodi različitih početnih pH_o vrijednosti u rasponu od 3,00 do 11,46 tijekom 24 h. Ukupna koncentracija izlučene žive nakon 24 h bila je vrlo niska i iznosila od 0,33 do 17,43 μg/L, što ukazuje na vrlo visoki afinitet žive prema organskim i anorganskim tvarima u tlu. Međutim, gotovo sve izmjerene koncentracije bile su iznad maksimalno dopuštene koncentracije za vode za ljudsku potrošnju prema hrvatskim i slovenskim zakonima, kao i prema Direktivi Vijeća Europske zajednice. Praćenjem ukupne koncentracije otopljene žive u odabranim vremenskim intervalima tijekom 24 h dobivene su značajno veće koncentracije ukupno izlučene žive od 102,86 do čak 488,02 μg/L, i to nakon 2,5 do 7,0 sati od početka eksperimenta. Dobiveni rezultati ukazuju na nužnost daljnjeg praćenja kakvoće tla na drevnim mjestima pečenja rude u okolici Idrije, detaljnijeg istraživanja izlučivanja žive u prvih nekoliko sati ispiranja tla te određivanja oblika u kojemu se živa nalazi u tlu i vodi.

Ključne riječi: živa, rudnik Idrija, onečišćeno tlo, kinetika ispiranja

SUMMARY

The Idrija mine in Slovenia was the second largest mercury mine in the world and significant anthropogenic source of mercury. The soil in surrounding the mine still contains from 10 to even 10.000 mg Hg/kg at ancient roasting sites. Since Idrija is karst area there is dangerous of mercury infiltration by rain water into deeper soil layers and thus into groundwater. In order to assess the impact of mercury onto environment in Idrija district and beyond, it is necessary to examine its potentially leaching from the soil. Leaching experiments of mercury contaminated soil with 1347 mg Hg/kg were performed by standard batch method according to DIN 38414 S4 in ultrapure water of different initial pH_o values in the range of 3.00 to 11.46 for 24 h. The total leached mercury concentration after 24 h was very low and ranged from 0.33 to 17.43 μg/L, indicating very high affinity of mercury toward organic and inorganic substances in the soil. However, almost all measured concentrations were above the maximum permissible levels for waters for human consumption according to Croatian and Slovenian legislations as well as to the Directive of the European Community Council. By monitoring the total leached mercury concentration in time intervals within 24 h, the concentrations were significantly higher, and after 2.5 to 7.0 hours from the beginning of the experiment ranged from 102.86 to even 488.02 μg/L. The obtained results indicate the need for further monitoring of the soil quality at ancient roasting sites of the Idrija district. A more detail study of mercury leaching in the first few hours of the experiment is necessary with determination of the form in which the mercury is present in the soil and the water.

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

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 3

1.1. ŽIVA I NJEZINA SVOJSTVA 4

1.2. PROIZVODNJA ŽIVE U SVIJETU 6

1.2.1. Živina ruda 7

1.2.2. Način proizvodnje žive 7

1.2.3. Peći za pečenje rude 11

1.2.3.1. Peći s izravnim zagrijavanjem 11

1.2.3.2. Peći s neizravnim zagrijavanjem 13

1.3. RUDNICI ŽIVE 14

1.3.1. Rudnik Idrija u Sloveniji 14

1.3.1.1. Povijest rudnika Idrija 15

1.3.1.2. Način proizvodnje žive u rudniku Idrija 18

1.4. ISPIRANJE ŽIVE IZ TLA 19

2. EKSPERIMENTALNI DIO 22

2.1. UZORKOVANJE I PRIPREMA TLA ONEČIŠĆENOG ŽIVOM 23

2.2. PRIPREMA SREDSTVA ZA ISPIRANJE ŽIVE IZ TLA 27

2.3. ISPITIVANJE ISPIRANJA ŽIVE PRI RAZLIČITIM pH_o VRIJEDNOSTIMA ULTRAČISTE VODE 27

3. RASPRAVA 31

3.1. ANALIZA REZULTATA ISPIRANJA ŽIVE IZ ONEČIŠĆENOG TLA 32

3.1.1. Analiza rezultata ispiranja žive preko promjene pH vrijednosti 32

3.1.2. Analiza rezultata ispiranja žive preko promjene električne vodljivosti 33

3.1.3. Analiza rezultata ispiranja žive preko promjene koncentracije ukupne žive 34

4. ZAKLJUČAK 36

5. LITERATURA 39

UVOD

Onečišćenje okoliša svaka je kvantitativna i kvalitativna promjena fizikalnih, kemijskih i bioloških karakteristika osnovnih sastavnica okoliša (zrak, voda, tlo), što narušava zakonitosti u ekosustavu koje su temeljene na mehanizmima samoregulacije.[1] Glavne skupine onečišćivala su: anorganske tvari (teški metali kao kadmij, olovo, polumetal arsen, živa, krom i njegovi spojevi itd.), organske tvari (pesticidi, policiklički aromatski ugljikovodici, poliklorirani bifenili), organometalni spojevi, radioaktivni izotopi te plinovi (O_3, CO, CO_2, SO_2, freoni, NO_x itd.). Oksidacijsko stanje elemenata, vrsta spojeva (organski ili anorganski) u kojima su prisutni kao i uvjeti u okolišu (pH, temperatura itd.) glavni su čimbenici koji određuju njihovo ponašanje, migraciju i toksičnost.[1] Znanost o okolišu izrazito je interdisciplinarna i izučava utjecaj čovjeka na okoliš njegovom gospodarskom, poglavito industrijskom aktivnošću, kao i mjere i aktivnosti kojima je cilj sprječavanje onečišćenja i zagađenja okoliša. Razumljivo je da ljudska aktivnost tijekom povijesti nije značajno utjecala na okoliš sve do razvoja industrije. Stoga se znanost o okolišu počela razvijati nakon industrijske revolucije koja je za posljedicu imala značajan, do tada neviđen utjecaj čovjeka na promjene u okolišu (tlo, voda, zrak) i živa bića u njemu. Te promjene postupno su utjecale na pogoršanje zdravstvenih, gospodarstvenih i drugih uvjeta života.

Rudnik Idrija u Sloveniji bio je drugo najveće nalazište žive u svijetu, a metode pečenja rude davale su mali prinos i dovodile do velikih gubitaka, a time i do onečišćenja živom okolnog tla i voda. Iako je proizvodnja u rudniku prestala 1995. godine, problem žive u okolišu još uvijek je prisutan. Tlo u području Idrije, posebice na drevnim mjestima pečenja rude sadrži do čak 10 000 mg Hg/kg tla.[2] Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja[3], maksimalna dopuštena koncentracija žive u tlu iznosi od 0,5 do 1,5 mg/kg, ovisno o vrsti tla, a prema analognim zakonima Republike Slovenije[4] granična vrijednost za živu i njene spojeve u tlu iznosi od 0,8 do 10,0 mg Hg/kg suhog tla. Budući da se radi o krškom području, živa se iz površinskih slojeva tla može oborinskim vodama infiltrirati u dublje slojeve te doći do podzemnih voda. Budući da se podzemne vode najčešće koriste za vodoopskrbu, živa prisutna u vodi predstavlja veliku opasnost za sve žive organizme. Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju[5] maksimalno dopuštena koncentracija žive i njenih spojeva u vodama koja je namjenjena za ljudsku

potrošnju iznosi 1,00 μg/L kao i prema analognom zakonu Republike Slovenije[6] te prema Direktivi Vijeća Europske zajednice[7]. Zbog toksičnog djelovanja žive u okolišu te njene sklonosti bioakumulaciji, nužno je procijeniti količinu žive koja se izlučuje iz onečišćenog tla. Na njeno izlučivanje iz tla utječu brojni fizikalni, kemijski i biološki faktori, a najznačajniji je pH budući da utječe na pokretljivost žive u tlu kao i na oblik u kojemu će se ona nalaziti. U ovome radu ispitat će se ispiranje žive iz tla s područja Idrije sa sadržajem žive od 1347 mg Hg/kg tla u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti primjenom standardne šaržne metode ispiranja prema normi DIN 38414 S4. Za vrijeme testova ispiranja u trajanju od 24 h pratit će se u određenim vremenskim intervalima promjene pH, električne vodljivosti i koncentracije izlučene žive u suspenzijama tlo - ultračista voda. Na temelju dobivenih rezultata dobit će se uvid u stanje dubljih slojeva tla te će se procijeniti moguća migracija žive do podzemnih voda, u svrhu pronalaženja odgovarajućih rješenja za sanaciju, odnosno remedijaciju živom onečišćenog tla i vodnih tijela.

1. OPĆI DIO

1.1. ŽIVA I NJEZINA SVOJSTVA

Živa (*lat*. Hydrargyrum, Hg) je sveprisutna u okolišu u različitim oblicima (elementarna živa, oksidi, soli, organometalni spojevi). Smatra se da je živa otkrivena 1500. godine p.n.e., a prvi zapisi o njoj potječu iz 315. godine p.n.e., kada Teofrast opisuje obradu „španjolskog cinobera“ uz dobivanje žive. Grci su živu nazivali *hydor argirus* - vodeno srebro, a Rimljani *argentum vivum* - živo srebro. Alkemičari vežu živu uz planet Merkur (grčki bog Merkur - brz i pokretan) odakle potječe njeno ime u pojedinim jezicima (*eng*. Mercury).[8] Elementarna živa jedan je od dvaju elemenata (uz brom) i jedini metal koji se na sobnoj temperaturi nalazi u tekućem stanju (slika 1.1).



Slika 1.1. Živa pri sobnoj temperaturi[9]

Talište žive je pri temperaturi od -38,87 °C, a vrelište pri 356,57 °C. Srebrno-bijele je boje, sjajne površine, velike gustoće (13,534 g/cm^3), a od svih metala, isključujući bizmut, najslabije provodi električnu energiju. Ima sedam izotopa (maseni brojevi: 196, 198, 199, 200, 201, 202, 204) od kojih se živa-202 javlja u izotopskoj smjesi s 29,8% udjela, a živa-200 s 23% udjela, te niti jedan nije radioaktivan.[1] Elektronska konfiguracija žive je [Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^2. Živa ima veliku napetost površine pa ne kvasi površinu krutih tvari. Čuva se u zatvorenoj posudi ili prekrivena zaštitnim slojem vode. Može se raspršiti u kapljice koje se međusobno lako stapaju, ali se može i stabilizirati u stanje s vrlo sitnim kapljicama (koloidna živa). U uskim cijevima ima konveksnu

zakrivljenost površine s izrazitom kapilarnom depresijom[*]. Njezina topljivost u vodi je veća od topljivosti ostalih metala, a topljiva je i u organskim otapalima. Živine pare su bezbojne i monoatomske, razmjerno visokog parcijalnog tlaka. U jakom električnom polju se ionizira, postaje električki vodljiva i pritom se njezini atomi pobuđuju na intezivnu emisiju ultraljubičastoga zračenja (električni izboj). Na suhom zraku se ne mjenja, a na vlažnom se postupno prevlači tankim oksidnim slojem. U većini spojeva je jednovalentna ili dvovalentna. Najteža je tekućina, otapa mnoge metale i s njima stvara legure - amalgame[**], kemijski je otporna gotovo poput plemenitih metala (ima pozitivan standardni elektrodni potencijal). Primjenjuje se kao kontaktni materijal pri proizvodnji ispravljača, lampi sa svjetlećim lukom te za termometre, barometre, tahometre i termostate, zatim za postizanje visokog vakuuma, za elektrode, zubne plombe te kao katalizator. Uz talij, sa živom se može mjeriti temperatura do -580 °C. Prije se primjenjivala za proizvodnju ogledala (Sn-amalgami) i za pozlaćivanje.[8] Prema položaju u elektrokemijskom nizu elemenata, za razliku od metala iste skupine, cinka i kadmija, živa se ne otapa u neoksidirajućim kiselinama uz razvijanje vodika. Ne otapa se u klorovodičnoj i razrijeđenoj sumpornoj kiselini, ali se otapa u oksidirajućim kiselinama (dušičnoj, zlatotopci) te u prisutnosti oksidansa.[10] 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 višak 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 višku:

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

S viškom kiseline, oksidacija ide do žive +II:

[*]Kapilarna depresija je pojava spuštanja razine tekućina uz rub uskih cijevi (kapilara) uzrokovana silama adhezije i kohezije.

[**]Amalgami su legure metala sa živom, ovisno o masenom udjelu otopljenog metala mogu biti čvrste ili tekuće.

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

Živa se od davnina spominjala kao lijek ili kao otrov. Dok su u drevnoj Kini i Indiji živu i njezine spojeve upotrebljavali za liječenje raznih bolesti, antički su liječnici zazirali od njezine primjene. Prije otkrića antibiotika živa se upotrebljavala kao lijek protiv sifilisa u formi HgO sirupa. Gutanje tekuće elementarne žive ne predstavlja rizik za zdravlje, ali živine pare vrlo su otrovne. Udisanje živinih para može izazvati trovanje koje se u početku očituje u blagom krvarenju zubnog mesa, suhoći usta i grla, a kasnije u slabosti pamćenja, glavoboljama, teškoćama pri disanju, bolovima u prsima, drhtavicom, smetnjama u probavi i na kraju teškim oštećenjima živčanog sustava. Budući da lako isparava koncentracija žive u zraku ne smije prelaziti 0,1 mg/m^3 zraka.[1] U nekim zemljama, primjerice u Velikoj Britaniji, dopušta se najviše 0,05 mg/m^3 živinih para u zraku uz osmosatno radno vrijeme. Približno 80% inhaliranih živinih para apsorbira se respiratornim sustavom i njime dalje preko cirkulatornog sustava distribuira u tijelu čovjeka. Otrovanje živom, merkurijalizam, obično je kronična, profesionalna bolest, posljedica trajne izloženosti živinim parama ili živinim spojevima u laboratoriju ili tehnološkom pogonu gdje se primjenjuje. Ako živa dospije u krv iz pluća, probavnog trakta ili kroz kožu, nakuplja se u bubrezima, jetri, središnjem živčanom sustavu, žlijezdama s unutrašnjim izlučivanjem i u kostima.[1] Organoživini spojevi, osobito oni hlapljivi ili lako topljivi u vodi ili masti, veoma su otrovni. Brzo prodiru u živčani sustav i mozak, osobito alkilživini spojevi, uzrokuju psihoze, smetnje u govoru i vidu. Neki organoživini spojevi nadražuju kožu i uzrokuju pojavu mjehurića. Općenito, doza i manja od 0,5 grama topljivih živinih spojeva može biti kobna pri trovanju putem probavnog sustava.[11]

1.2. PROIZVODNJA ŽIVE U SVIJETU

U svijetu se godišnje proizvede ≈ 6000 t žive, iako je proizvodnja žive znatno varirala u pojedinim periodima. Jedan od razloga smanjenja potrebe za živom je smanjena uporaba žive kao sredstva za zaštitu bilja.[8] Najveći svjetski proizvođači žive su zemlje bivšeg SSSR-a, Španjolska, Slovenija, Kina, Alžir, SAD i Meksiko.[11] Živa se prodaje u bocama koje su napravljene od lijevanog željeza i sadrže oko 34,5 kg žive.

Boce su željezne zato što se željezo ne otapa u živi, dok se u njoj lako otapaju olovo, kositar, cink, kadmij, aluminij, zlato, bakar i srebro.

1.2.1. Živina ruda

Mineral cinabarit (HgS) na slici 1.2 je glavna živina ruda, s teorijski 86,2% žive. Pratitelji cinabarita su slobodna živa, pirit, neki minerali sumpora, arsena i antimona, slobodni sumpor, bitumen te jalovina. Živine rude su obično siromašne živom, a bogatima se smatraju rude s preko 3% žive. Najbogatije su u Almadénu (Španjolska) s 2,55 - 15% žive, u Monte Amiatau (Italija) s 0,5 - 0,7% žive te u Idriji s 0,5% žive.



Slika 1.2. Komad živine rude

Cinabarit se nalazi u zrncima ili tankim slojevima, u zemljastim nakupinama, rjeđe grudama te u različitim stijenama (vapnencima, dolomitima, kvarcitima, pješčenjacima, i dr.).[11]

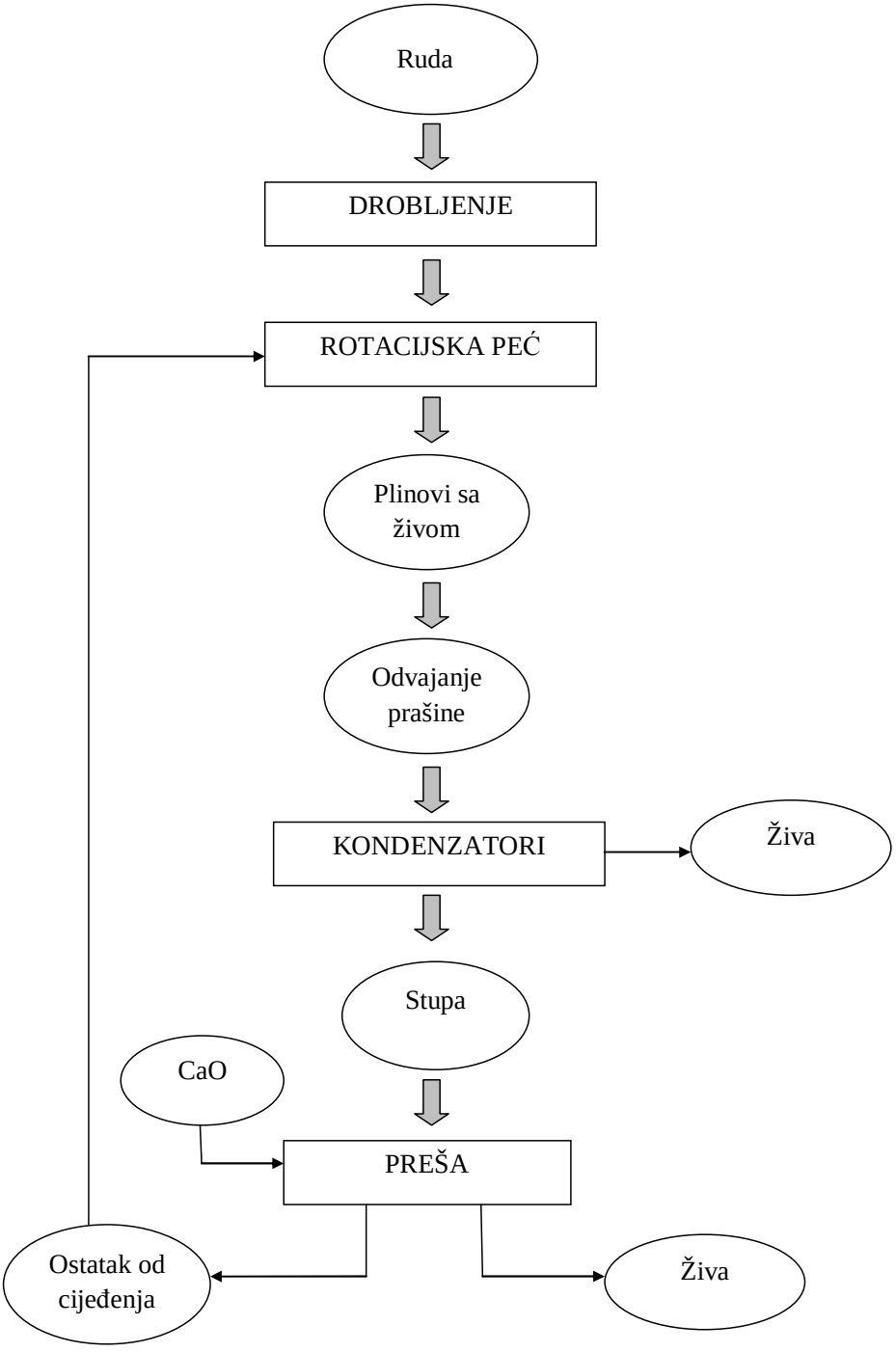
1.2.2. Način proizvodnje žive

Glavna značajka ruda iz postojećih rudnika je njihova siromašnost živom. Zbog toga je pirometalurški postupak* najekonomičniji način njihove prerade. Proizvodnja žive iz cinabaritne rude sastoji se od nakoliko faza:[8,11]

- priprema rude

*Pirometalurški postupak obuhvaća pečenje rude i kondenzaciju živinih para.

- pečenje rude u peći
- čišćenje plinova od prašine
- kondenzacija živinih para
- obrada kondenzata.



Slika 1.3. Shema prerade živine rude

Priprema rude sastoji se u drobljenju rude. Uz drobljenje, ruda se i mehanički obogaćuje. Rudu je potrebno drobiti radi potpunijeg izdvajanja hlapljivog cinabarita te radi automatskog neprekidnog punjenja peći. Cinabarit je krt, mrvi se i pri lomljenju rude se odvaja od jalovine i svrstava zajedno sa sitnijim komadićima zdrobljene rude. Zdrobljena ruda se prosijava (ili ispire vodom), a prah (ili mulj) i sitna frakcija se odvojeno prerađuju.[11]

Pečenje se temelji na direktnom pečenju rude pri čemu dolazi do sagorijevanja sumpora i oslobađanja žive prema reakciji:

$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2 \qquad \Delta H = -189{,}66\ kJ/mol \qquad (1\text{-}5)$$

Da bi se živa izdvojila pečenje rude treba provoditi pri temperaturi 350-400 °C, tj. višoj od živina vrelišta ($\geq$ 356,57 °C). Međutim, da bi sav cinabarit zarobljen u unutrašnjosti rude sublimirao, rudu je potrebno ugrijati do 580 ºC, tj. do temperature njegove sublimacije. Pri toj se temperaturi smanjuje krupnoća rude i reakcija postaje homogena te sav HgS prelazi u plinovito stanje i miješa se s ostalim plinovima:

$$HgS_{(s)} \rightarrow HgS_{(g)} \qquad (1\text{-}6)$$

Povoljnije je voditi proces pri temperaturi višoj od 737 ºC pri kojoj cinabarit disocira na živine i sumporne pare pa izgara sumpor, a ne cinabarit:

$$HgS_{(g)} \rightarrow Hg_{(g)} + S_{(g)} \qquad (1\text{-}7)$$

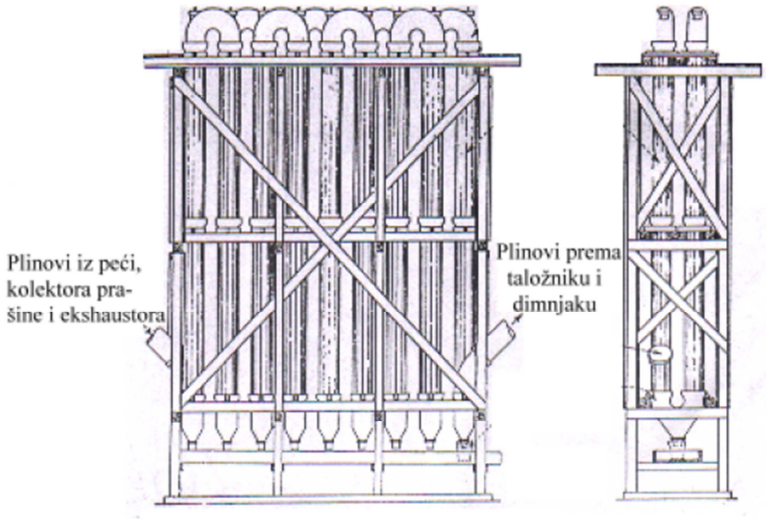
Nastale pare sumpora odmah reagiraju s kiskom iz zraka:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \qquad (1\text{-}8)$$

Pri tim uvjetima ne može doći do ponovne oksidacije žive i nastajanja HgO, jer se HgO raspada već pri 450 °C. Oksidacija zrakom povoljnija je za siromašniju rudu. Pri tome su radnici manje izloženi djelovanju otrovnog plina, jer su živine pare više razrjeđene sa SO_2, sa suviškom zraka i s plinovima od loženja.[8]

Uklanjanje prašine nošene plinovima iz peći ima u proizvodnji žive posebnu važnost. Naime, prašina što dospije u kondenzator sprječava sitne kapljice žive koje nastaju hlađenjem njezinih para da se sjedine u tekućinu pa one s kondenziranom vodom stvaraju gusti sivo-crni mulj koji se taloži u kondenzatoru. Udio žive u mulju je 20 - 85%. Iz plinova što izlaze iz peći prašina se uklanja mehanički u ciklonu ili elektrostatički u elektrofilteru, a ponekad se upotrebljavaju oba uređaja u seriji. Udio prašine u plinovima od sagorijevanja iznosi 0,2 - 6% od količine prerađene rude ili 30 - 40 g/m^3. Cikloni u kojima se ukloni više od 94% prašine su toplinski izolirani jer se plinovi sa živinim parama hlade tek u kondenzatoru.

Kondenzacija živinih para je najteži dio cijelog procesa, a potpuna kondenzacija se nikada ne postiže. Dio žive taloži se kao tekući metal, a dio kao stupa.[*] Plin očišćen od prašine, koji sadrži živine pare, kisik, SO_2 i CO_2, ulazi u kondenzator. Kondenzatori se grade u obliku vertikalnih cijevi s koljenima, da plin može ići u više odvojenih putova (slika 1.4).[8] Kondenzatori moraju biti otporni prema koroziji i trebaju imati dobru toplinsku vodljivost. Zbog malog volumnog udjela živinih para u plinu, najčešće manjeg od 0,1%, potrebna je iznimna učinkovitost kondenzatora. Plin treba prvo usporiti na brzinu ne veću od 0,75 m/s, ohladiti se s 300 - 350 ºC na 20 - 30 ºC i oblikom kondenzatora omogućiti što više sudara živinih kapljica radi njihova stapanja u tekućinu.



Slika 1.4.Čermakovi keramički kondenzatori za živu[8]

[*]Stupa - tamni mulj sastavljen od fine raspršene žive s ostalim produktima destilacije i sublimacije te ostalim sastojcima iz peći i rude.

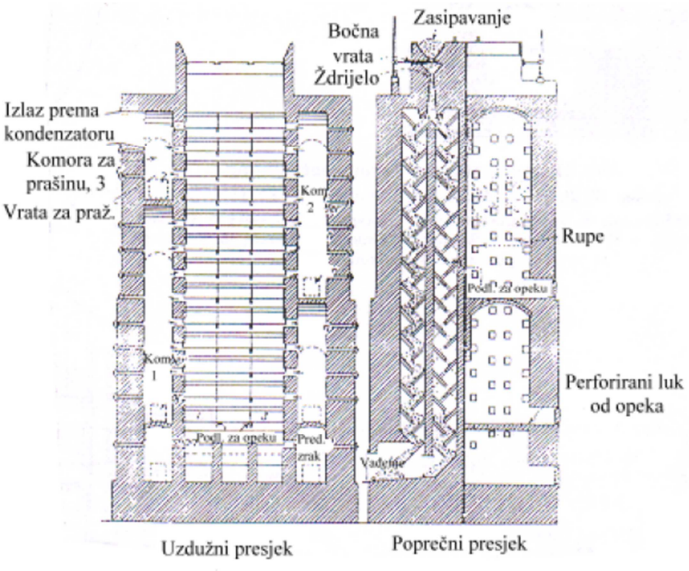
Kondenzat se ispušta na dnu cijevi i sakuplja pod vodom u žlijeb koji je zajednički jednom nizu cijevi. Živa otječe željeznom cijevi u sabirnik odakle se puni u željezne boce.[11] Plin što izlazi iz kondenzatora sadrži živu u količini proporcionalnoj tlaku njezinih para pri određenoj temperaturi. Uz porast temperature s 20 ºC na 30 ºC udio živinih para raste 2,2 puta. Zbog toga se kondenzator hladi vodom, a na njega se nastavljaju skruberi u kojima raspršena hladna voda oduzme plinu do 60% preostalih živinih para, što osim gospodarskog ima i ekološki učinak.

1.2.3. Peći za pečenje rude

Pečenje živine rude odvija se u pećima s izravnim i neizravnim zagrijavanjem.

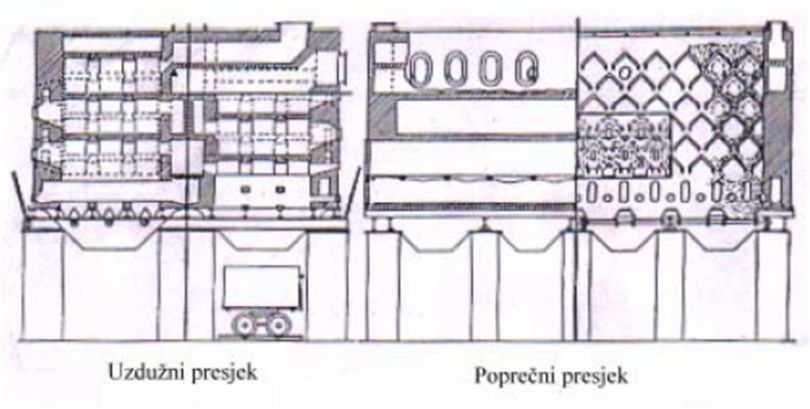
1.2.3.1. Peći s izravnim zagrijavanjem

Peći s izravnim zagrijavanjem izrađene su od čelika s unutrašnjom vatrostalnom oblogom. Obično su promjera 1 - 1,5 m, duljine 10 - 20 m s nagibom 3,5 - 5º i brzinom vrtnje od 0,67 - 2 okretaja u minuti.[11] Loženje je izravno, plamenom plina, loživog ulja ili mazuta. Negdje se rudi dodaje ugljen ili koks. Dnevni kapacitet peći je od 40 do 125 t. Najprije su se primjenjivale šahtne peći (Scottova presipna i Čermak-Spirekova peć), a danas se primjenjuju rotacijske i etažne peći. Konstrukcija Scottove presipne peći (slika 1.5) smatrala se najboljom za tu vrstu peći (New Almadén 1875.).



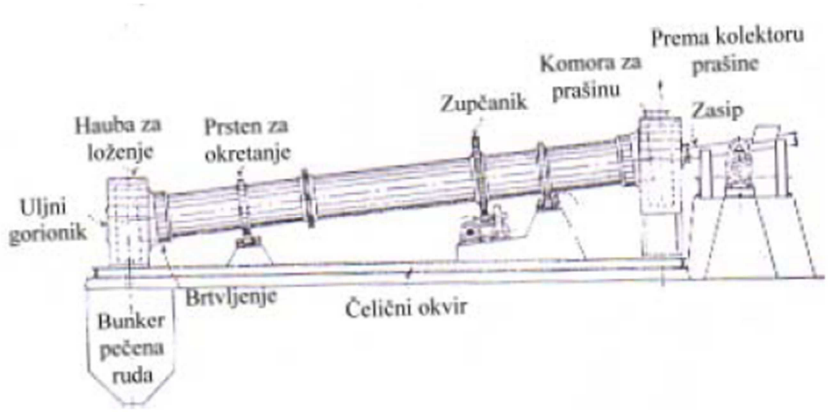
Slika 1.5.Scottova presipna peć[8]

Imala je ugrađene sedlaste strehe po kojima se ruda spuštala kroz peć.[8] Čermak-Spirekova peć (slika 1.6) izgrađena je u Idriji 1886. godine. Prerađivala je sitnu rudu, a takvu preradu omogućavale su ugrađene kose strehe, preko kojih je ruda klizila kroz peć.



Slika 1.6.Čermak-Spirekova peć za živu[8]

Streha je bilo u više redova, pri čemu su gornji redovi bili izgrađeni od lijevanog željeza, a srednji od prvoklasnog šamota.Po nekoliko redova streha činilo je odgovarajuću zonu u peći gdje su se odvijale glavne reakcije (zona sušenja, zona pečenja, zona sagorijevanja i zona hlađenja).[8] Rotacijska peć (slika 1.7) primjenjuje se od 1913. godine. Peć je nagnuta pod kutem od 3,5 - 5°, promjera je 1 - 1,5 m, duljine 10 - 20 m, a okreće se brzinom od 0,67 - 2 okretaja u minuti. Temperatura na povišenom dijelu peći je 320 - 400 °C. Ruda prolazi kroz peć odozgo nadolje, a u protustruji dolazi gorivo.



Slika 1.7. Rotcijska peć za dobivanje žive[8]

Peći imaju veliki kapacitet i brzina procesa je velika. U procesu nastaje dosta prašine, ali problem je riješen uvođenjem boljeg brtvljenja, tj. uvođenjem modernih uređaja za

odvođenje prašine iz plinova prije njihova ulaska u kondenzatore. Iskorištenje žive u rotacijskim pećima je 95% iz rude koja sadrži 0,3% žive. Rudi se po potrebi dodaje vapnenac, drveni ugljen ili koks. Etažne peći se uz rotacijske smatraju također pogodnima. Prednost im je što prerađuju sitniju rudu nego rotacijske peći, imaju bolje iskorištenje topline, ali proizvode i više prašine.[8]

1.2.3.2. Peći s neizravnim zagrijavanjem

U pećima s neizravnim zagrijavanjem tzv. retortama prerađivala se bogata ruda, a zbog visoke cijene prerade danas se primjenjuju još samo ponegdje za preradu određenih međuprodukata, koncentrata i stupe. Pečenje se provodi bez pristupa zraka, a plinovi loženja ne dolaze u dodir s destilacijskim plinovima pa je u njima koncentracija žive veća, manji im je volumen i za njihovo kondenziranje potrebni su manji kondenzatori. Retorte mogu biti željezne, glinene, šamotne, keramičke ili od silicijeva karbida. Ako su željezne mora se dodati 10 - 20% CaO, da se spriječi reakcija HgS sa željezom, pri čemu nastaje krti FeS:

$$HgS + Fe \rightarrow FeS + Hg \qquad (1\text{-}9)$$

Dodatkom vapna ne dolazi do te reakcije, nego se odvija sljedeća reakcija:

$$4HgS + 4CaO \rightarrow 4Hg + 3CaS + CaSO_4 \qquad (1\text{-}10)$$

Uz sve mjere predostrožnosti trajnost retorti je samo pola godine. U retorti se mora postići temperatura do 800 °C neizravnim zagrijavanjem pa je potrošnja goriva veća nego u drugim pećima. Retorte mogu biti postavljene koso ili vodoravno. Mana vodoravnih retorti je ručno vađenje izgorjelih sastojaka 2 - 3 puta dnevno pri čemu se radnici izlažu otrovnim plinovima.[8]

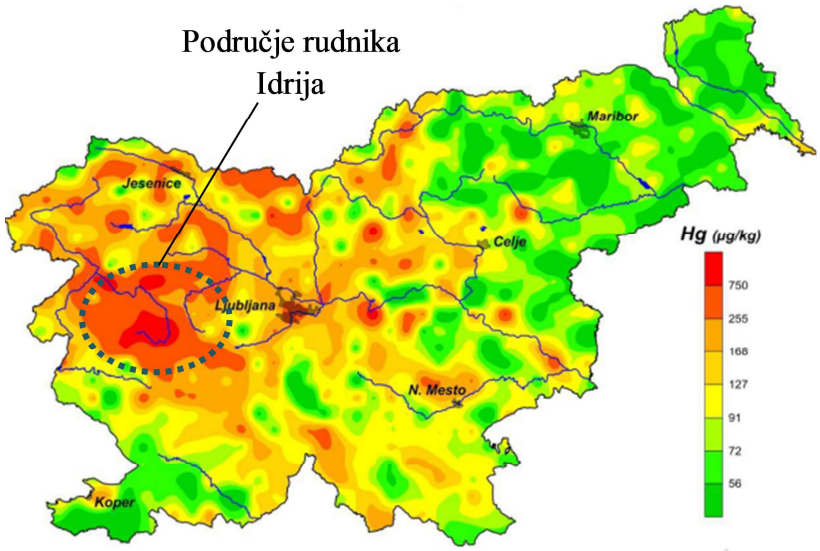
1.3. RUDNICI ŽIVE

Geokemijska pokretljivost žive je uzrok njezinoj raširenosti u Zemljinoj kori. Samo se u malom broju ležišta živa izlučila u većoj količini te od ukupnog udjela žive u Zemljinoj kori samo se 0,02% nalazi u velikim ležištima. Tektonski poremećaji su uzrokovali prodiranje žive iz donjih slojeva u gornje pa se živa pojavljuje u gornjim slojevima bez obzira na njihov postanak. Većina ležišta u naborima gornjih slojeva je erozijom došla na vidjelo.[11] Rudnici žive u svijetu su vrlo stari. Rudnik Šuplja stena pod Avalom poznata je još iz kamenog doba, ali je počela s radom tek 1968. godine. Najpoznatija dva velika ležišta žive su Almadén u Španjolskoj i Idrija u Sloveniji. Postoje još nalazišta žive u Italiji, SAD-u, Meksiku, Kini i Alžiru te manje poznata nalazišta u Turskoj, Filipinima, Peruu, Čileu i Kolumbiji. Iz tih ležišta potječe oko dvije trećine ukupne svjetske proizvodnje žive.[11] U Kaliforniji su poznata nalazišta New Almadén i New Idria.[8] **Almadén** u Španjolskoj, najveće nalazište s najvećom proizvodnjom žive na svijetu, iskorištavalo se još prije Krista, za vrijeme Rimljana, a osobito u srednjem vijeku za vrijeme Arapa. Rudno područje se nalazi na obroncima planine Sierra Morena, na nadmorskoj visini od 700 m u pokrajini Nova Kastilija. Sastoji se od sedimentnih stijena naboranih erupcijom granita, dijabaza i porfira. Unatoč redovitoj proizvodnji zalihe žive su velike te se procjenjuju na ≈ pet milijuna tona.[11] **Monte Amiata** u Italiji (južna Toskana) je isto jedno od većih nalazišta žive u svijetu. Ruda se pojavljuje u sedimentima (pješčenjaci, lapor, vapnenac), a sadrži tamnocrveni i kristaličan cinabarit. U **SAD-u** postoji više ležišta živine rude (Kalifornija, Oregon, Nevada, Teksas, Arizona, Utah, Washington, Idah, Arkansas i Aljaska), ali većinom s malim zalihama. Najbogatija ležišta su u Kaliforniji gdje rudnici daju oko polovicu ukupne proizvodnje žive u SAD-u. U **Meksiku** je poznato više od 200 nalazišta živine rude. Najviše žive dao je rudnik Guerrero gdje se našao cinabarit s metacinabaritom u vapnenačkim i dolomitnim kršnicima zajedno s različitim mineralima. U Sloveniji je poznato nalazište i rudnik žive **Idrija**.

1.3.1. Rudnik Idrija u Sloveniji

Rudno ležište Idrija je drugo najveće ležište na svijetu u pogledu koncentracije žive, veći je jedino Almadén u Španjolskoj. Premda rudno ležište Idrija nije „div“ među

ležištima žive, steklo je međunarodni ugled i profesionalni značaj prvenstveno zbog uvjeta u kojima je nastalo, njegovih izuzetno bogatih i neobičnih ruda, geokemijskih i mineraloških spojeva te izvanredne preobrazbe u svoje iznimno kompleksno stanje.[13] U 500 godina rudarstva, ispod grada su iskopani rovovi dužine 700 km. Ondje se nakupilo više od tri milijuna m^3 rude, od čega se dobilo 147 000 t plemenitih metala, a gotovo trećina izgubljena je tijekom procesa proizvodnje. Rudnik Idrija nalazi se neposredno ispod grada Idrija (slika 1.8) i proteže se u smjeru SZ-JI. Dužine je ≈ 1500 m, širine 400 - 600 m i dubine 450 m.



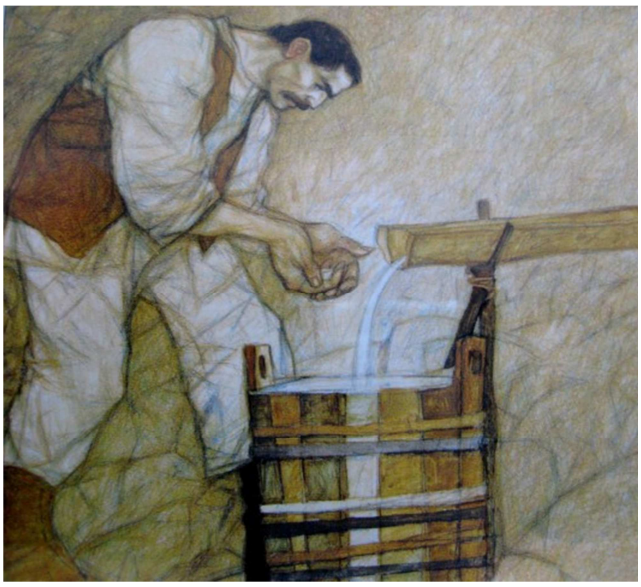
Slika 1.8. Geokemijska karta prostorne distribucije žive u Sloveniji[12]

Pronađeno je ukupno 158 nalazišta rude od kojih 141 sadrži cinabarit. Živa u prirodnom stanjuprevladava u preostalih 17 nalazišta.[13]

1.3.1.1. Povijest rudnika Idrija

Povijest rudnika Idrija datira iz posljednjeg desetljeća 15. stoljeća. Legenda kaže da je autohtona živa pronađena kada je farmer po imenu Škafar 1490. godine na području Idrije točio vodu na izvoru. Kanta je bila toliko teška da ju nije mogao pomaknuti (slika 1.9). Rudnik Idrija počeo je s radom 1497. godine. Nakon 1508. godine, rudarstvo bogate cinabaritne rude na dubini od 42 m uvelike se proširilo. Još je više raslo nakon 1575. godine, kada je cijeli rudnik s pripadajućom imovinom kupio nadvojvoda Karl. Zahvaljujući ulaganjima u znanje i tehničku opremu, rudnik je bio

jedan od najbolje opremljenih u austrijskim pokrajinama (Styria, Koruška, Carniola i austrijska obala). Krajem 19. stoljeća stvorio je trećinu profita svih rudarskih postrojenja u Austriji.



Slika 1.9. Pronalazak rude[14]

Nakon Prvog svjetskog rata Idrija i rudnik pripadali su Italiji. Rudnik je ponovo doživio procvat nakon Drugog svjetskog rata, kada je bio u potpunosti moderniziran (slike 1.10 i 1.11).



Slika 1.10. Željeznica u Antonijevom prolazu u rudniku Idrija[15]



Slika 1.11. Odvoz rude iz rudnika[15]

U šezdesetim godinama cijena žive bila je prilično visoka, što je omogućilo ogroman profit, a time i brzi razvoj grada Idrije i regije. Međutim, sve stroži ekološki zahtjevi i visoki troškovi rudarstva, uslijed povećanja dubine kopanja rude i niskog sadržaja žive doveli su do pada cijene žive i u konačnici do zatvaranja rudnika.[15] Posljednja rotacijska peć ugašena je u rujnu 1995. godine. Donji dijelovi rudnika ispunjeni su vodom (slika 1.12), a gornji dijelovi koji su geološki nestabilni utvrđeni su i zalijevani betonom.



Slika 1.12. Potopljeni dio rudnika[15]

Idrija je 2012. godine upisana na UNESCO-v popis mjesta svjetske baštine u Europi pod nazivom "Baština žive", zajedno sa španjolskim rudarskim gradom Almadénom.

1.3.1.2. Način proizvodnje žive u rudniku Idrija

Cijeli period svoga postojanja rudnik Idrija djelovao je na ekonomski i društveni život u gradu i okolici. U prvom razdoblju rada rudnika ruda se pekla na hrpi, a kasnije u glinenim posudama, na različitim lokacijama u šumama oko Idrije, do kojih se iskopana ruda prevozila. Masa od 1,5 kg živine rude miješala se sa živim vapnom u malim glinenim posudama začepljenim mahovinom. Posude su se stavljale na utabana mjesta u zemlji (na drva koja bi se palila), okružena kamenjem i prekrivena pijeskom. Kako je toplina rasla, živa se iz gornjeg dijela posude oslobađala i akumulirala u donji. Nakon jednog dana pečenja i nekoliko dana hlađenja, posude su se razdvajale i živa se sakupljala s dna posuda. Ovaj način taljenja doveo je do sječe šuma jer su drva služila kao gorivo. Također, ovakav način taljenja rezultirao je ogromnom količinom otpada iz kojega se živa izlučivala u tlo, što je na kraju dovelo do njegova onečišćenja. Većina glinenih posuda je zbog visoke temperature pucala. Ostaci od pečenja rude najvećim su se dijelom odlagali u korita rijeka Idrijca i Soča-Isonzo (slika 1.13) uzrokujući onečišćenje te prisutnost žive u koncentraciji većoj od dopuštene.[16]



Slika 1.13. Mehanizmi emisije žive u Idriji kroz povijest[19]

Velika količina popucalih posuda još uvijek se može naći na lokacijama Pšenka i Frbejžene (slika 1.14).

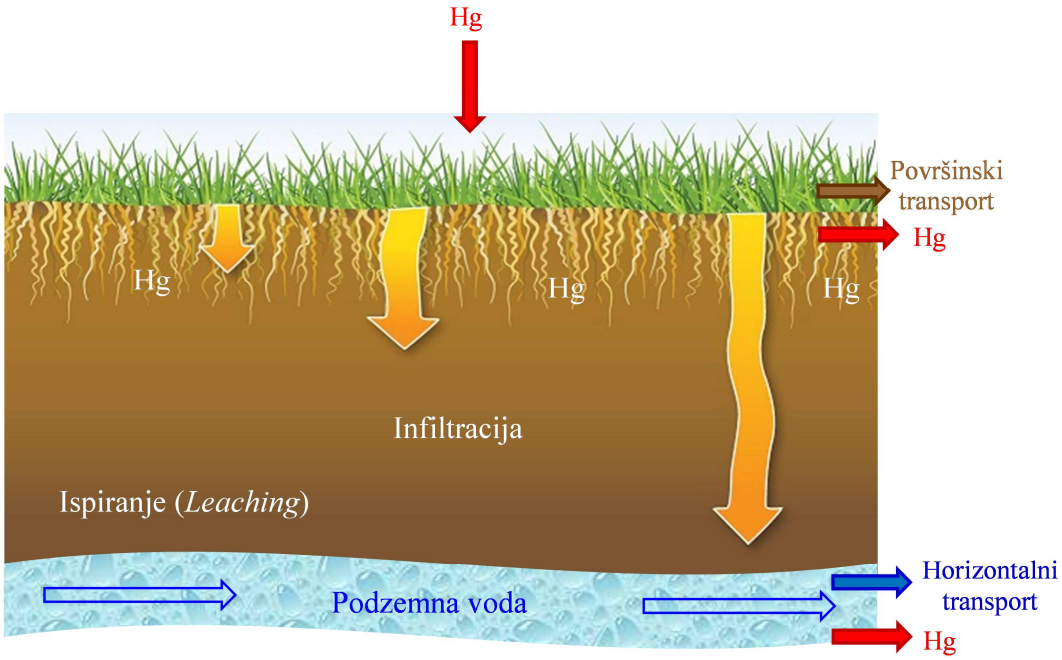


Slika 1.14. Otpadni materijal nakon pečenja rude u glinenim posudama[19]

Obje metode pečenja rude davale su mali prinos i dovele do velikih gubitaka, a time i do onečišćenja živom okolnog tla i voda. Ustanovilo se da se u razdoblju od 1490. do 1995. godine ukupno iskopalo najmanje 144 828 t žive te je procijenjeno da je u okoliš emitirano oko 37 136 t žive.[16]

1.4. ISPIRANJE ŽIVE IZ TLA

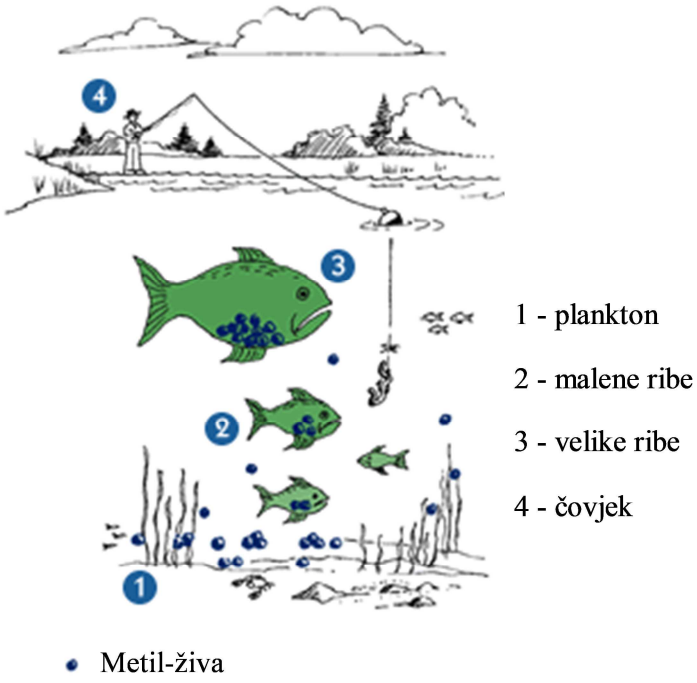
Živa dospjela u tlo može se oborinskim vodama ispirati i procijeđivati (slika 1.15) u dublje slojeve tla i na taj način dospjeti u podzemne vode.



Slika 1.15. Ispiranje žive iz onečišćenog tla

Budući da se podzemne vode najčešće koriste za vodoopskrbu, živa prisutna u vodi predstavlja veliku opasnost za sve žive organizme. Naime, kao i ostali teški metali, živa

kada jednom dospije u okoliš, u njemu se zadržava budući da nije sklona biorazgradnji te se bioakumulira (slika 1.16).



Slika 1.16. Bioakumulacija žive u lanac ishrane[21]

U svrhu određivanja količine štetne tvari koja će se iz onečišćenog tla infiltrirati u dublje slojeve te u konačnici izlučiti u vodu, primjenjuju se metode ispiranja. Provode se u svrhu ispitivanja prijenosa tvari iz krutog materijala u tekućinu pri čemu nastaje eluat određenog sastava. Iako se najčešće primjenjuju za ispitivanje ispiranja teških metala iz tla, sedimenata i otpadnog materijala, također se primjenjuju u svrhu ispitivanja ispiranja organske tvari.[16] Niz je faktora koji utječu na brzinu izlučivanja onečišćujuće tvari iz čvrstog materijala, a to su fizikalni, kemijski i biološki faktori. Tipični fizikalni faktori koji utječu na ispiranje najviše ovise o kontaktu krute i tekuće faze kao i o uvjetima pod kojima je materijal podvrgnut ispiranju, a to su:

- veličina čestica
- homogenost ili heterogenost mineralne faze krutog materijala
- vrijeme kontakta
- protok sredstva za ispiranje
- temperatura tijekom ispiranja
- poroznost krutog materijala

- geometrijski oblik i veličina čestica materijala iz kojega je ispiranje dominantno kontrolirano procesom difuzije
- propusnost krutog materijala tijekom ispiranja i pri vanjskim uvjetima
- hidrogeološki uvjeti.

Tipični kemijski i biološki faktori koji utječu na ispiranje su:

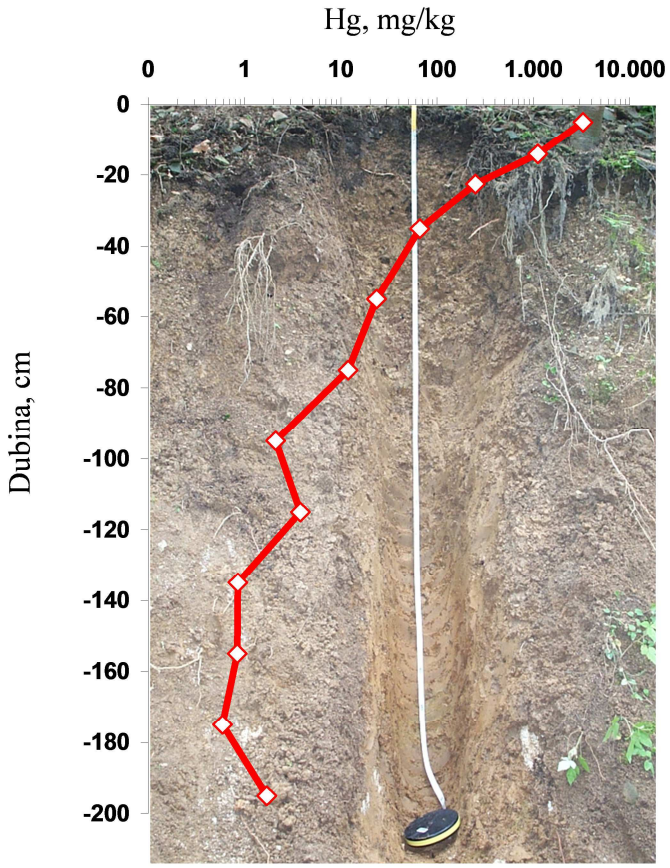
- potencijalna ispirljivost onečišćujućih tvari
- pH materijala i/ili okoliša
- kompleksiranje s anorganskim ili organskim spojevima
- redoks potencijal materijala i/ili medija
- procesi sorpcije
- biološki generirani čimbenici koji mogu utjecati na pH, redoks potencijal i kompleksiranje s organskom tvari.

Jedan od najvažnijih kemijskih faktora svakako je pH. Organske tvari u tlu također uvelike utječu na raspodjelu žive. Udio organskih tvari u tlu igra važnu ulogu u dugom vremenu zadržavanja žive ususstavu tla. Organska tvar ima veliki kapacitet kompleksiranja i vezanja žive te s njom stvara vrlo stabilne organske komplekse. Dosadašnje analize Hg specija u tlu spodručja Idrije pokazale su da se više od 90% topljive žive pojavljuje u nereaktivnim organskim kompleksima, potvrđujući preferencijalno vezanje Hg na organsku tvar. Količina reaktivne lako reducirajuće Hg u pravilu je vrlo mala te čini od 0,69 do 1,6% ukupno topljive Hg. Iako slobodna živa (Hg^{2+}) ili njeni anorganski spojevi (npr. sulfidi, kloridi ili hidroksidi) mogu pridonijeti mobilnosti žive u mineralnim tlima, kompleksiranje Hg s organskom tvari je najvjerojatnije najdominantniji proces koji kontrolira njenu mobilnost u tlu. Mobilnost, ali i zadržavanje žive i njenih spojeva znatno ovisi o sastavu tla, a topljivost žive je najveća u tlu s visokim sadržajem organske tvari i malim sadržajem komponenata glina. Međutim, čak i kada je količina organske tvari u tlu velika, komponente glina mogu spriječiti mobilnost žive zbog adsorpcije otopljene žive koja nosi huminske i fulvinske kiseline.[16-18]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. UZORKOVANJE I PRIPREMA TLA ONEČIŠĆENOG ŽIVOM

Uzorkovanje tla onečišćenog živom s područja rudnika Idrija i njegovu pripremu napravile su kolege s Geološkog zavoda Slovenije u Ljubljani. Uzorak tla onečišćen živom korišten u ovome radu iskopan je s dubine do 40 cm (slika 2.1) i prema napravljenoj kemijskoj analizi sadrži 1347 mg Hg/kg tla.



Slika 2.1. Profil uzorkovanja tla s područja Idrije[20]

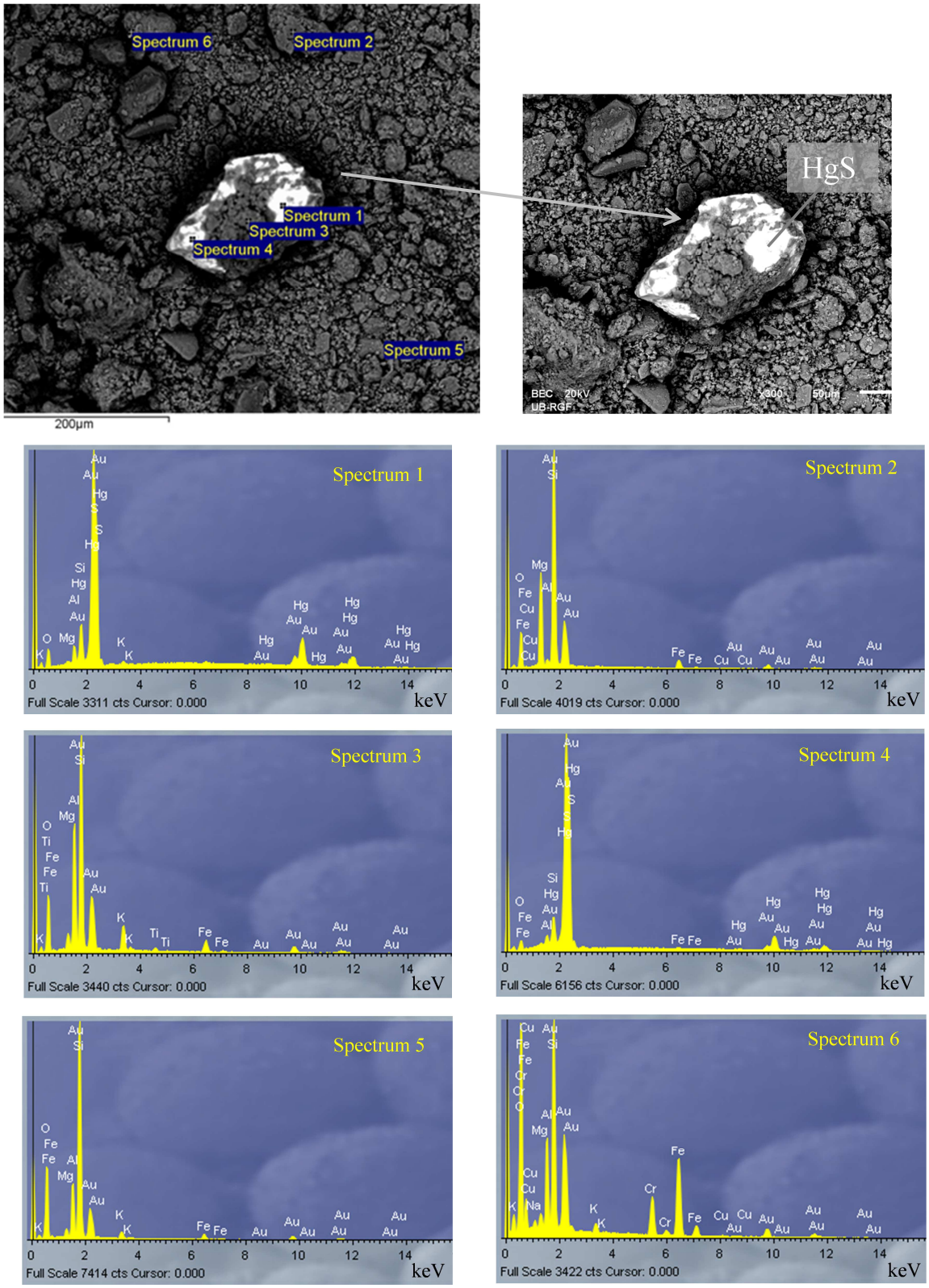
Uzeti uzorak tla pohranjen je u laboratoriju u polietilenskim vrećama te skladišten pri sobnoj temperaturi (15 - 25 °C) prije daljnje obrade. Uzorak tla najprije je osušen na zraku te usitnjen u keramičkom tarioniku, a zatim prosijan kroz sito veličine pora 2 mm. Nakon toga je uzorak u ahatnom mlinu usitnjen i homogeniziran do veličine finog zrna < 0,075 mm (slika 2.2).



Slika 2.2. Pripremljeni uzorak tlaveličine čestica 0,075 mm

Čestice uzorka tla analizirane su na Geološkom zavodu Slovenije pretražnom elektronskom mikroskopijom (*eng*. Scanning Electron Microscopy, SEM) i energijsko-disperzivnom spektrometrijom (*eng*. Energy Dispersive Spectrometry, EDS). SEM snimanjem čestica dobiven je uvid u morfologiju površine čestice, a EDS analizom na odabranoj površini čestice uvid u semi-kvantitativni elementarni sastav. Snimanje je izvedeno na odabranim mjestima (Spectrumi) na površini čestice. Na SEM snimci čestica tla prikazanoj na slici 2.3 vide se faze različitog kemijskog sastava i uočava se kemijska slojevitost uzorka. Rezultati EDS analize prikazani su u tablici 2.1.

Iz prikazanih rezultata u tablici 2.1 vidljivo je da bijela područja na SEM snimci sadrže visoki udio žive te predstavljaju živinu rudu HgS.



Slika 2.3. SEM snimka čestica tla onečišćenog živom i pripadajući EDS spektri

Tablica 2.1. Rezultati semi-kvantitativne EDS analize čestica tla onečišćenog živom

Odabrana područja na površini čestica	Analizirani element, mas%												
	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ti	Cr	Fe	Cu	Hg	
Spectrum 1	17,59	0,00	0,44	1,84	2,55	9,00	0,74	0,00	0,00	0,00	0,00	67,84	100,00
Spectrum 2	35,87	0,00	18,76	1,11	36,63	0,00	0,00	0,00	0,00	6,69	0,94	0,00	100,00
Spectrum 3	44,13	0,00	1,99	15,17	26,68	0,00	5,11	0,83	0,00	6,09	0,00	0,00	100,00
Spectrum 4	9,43	0,00	0,00	1,16	1,66	12,07	0,00	0,00	0,00	0,68	0,00	74,99	100,00
Spectrum 5	55,98	0,00	1,48	7,50	30,19	0,00	1,62	0,00	0,00	3,23	0,00	0,00	100,00
Spectrum 6	48,06	0,74	1,23	6,55	13,24	0,00	0,83	0,00	7,28	21,53	0,53	0,00	100,00

2.2. PRIPREMA SREDSTVA ZA ISPIRANJE ŽIVE IZ TLA

Kao sredstvo za ispiranje žive iz onečišćenog tla korištena je ultračista voda različitih početnih pH vrijednosti u rasponu od 3,00 do 11,46, a pripremljena je dodavanjem 1 M HNO_3 i/ili 1 M KOH. pH vrijednosti ultračiste vode prikazane su u tablici 2.2.

Tablica 2.2. Početne pH vrijednosti ultračiste vode

Ultračista voda	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH_o	3,00	4,03	5,09	6,32	7,21	8,11	9,18	10,04	11,46

Nakon pripreme tla onečišćenog živom i ultračiste vode za ispiranje različitih početnih pH vrijednosti pristupilo se eksperimentima ispiranja.

2.3. ISPITIVANJE ISPIRANJA ŽIVE PRI RAZLIČITIM pH_o VRIJEDNOSTIMA ULTRAČISTE VODE

Eksperimenti ispiranja žive iz onečišćenog tla veličine čestica 0,075 mm sa sadržajem žive od 1347 mg Hg/kg tla s područja rudnika Idrija provedeni su standardnom šaržnom metodom prema normi DIN 38414 S4 miješanjem 20 g tla s 200 ml ultračiste vode (omjer čvrsto/tekuće, *eng*. Solid/Liquid ratio,S/L = 1/10) različitih početnih pH vrijednosti (pH_o= 3,00 - 11,46). Uzorci su miješani u trajanju od 24 h u inkubatorskoj tresilici (slika 2.4) pri sobnoj temperaturi (23 ± 2 °C) uz minimalnu brzinu vrtnje od 25 okr/min.



Slika 2.4. Tresilica „Heidolph Unimax 1010“

U odabranim vremenskim intervalima tijekom 24 h proces je praćen mjerenjem pH vrijednosti pH-metrom (slika 2.5) i električne vodljivosti konduktometrom (slika 2.6) te je uzorkovan mali volumen (≈ 1,5 mL) suspenzije tlo - ultračista voda u svrhu praćenja koncentracije ukupno izlučene žive u vremenu.



Slika 2.5. pH-metar „MettlerToledo“



Slika 2.6. Konduktometar „SHOTT“

Odvajanje čvrste od tekuće faze provedeno je cetrifugiranjem (slika 2.7), a zatim filtriranjem kroz membranski filter (veličina pora 0,45 µm).



Slika 2.7. Centrifuga „CENTRIC 322A Technica“

U dobivenim eluatima koncentracija ukupno izlučene žive određena je metodom atomske apsorpcijske spektrometrije na analizatoru žive AMA 254 (*eng.* Advanced Mercury Analyser).

U tablicama 2.3 - 2.5 prikazane su vrijednosti pH, električne vodljivosti te koncentracije ukupno izlučene žive izmjerene tijekom eksperimenta ispiranja u sustavu tlo - ultračista voda.

Tablica 2.3. Vrijednosti pH u suspenzijama tlo - ultračista voda tijekom ispiranja tla

t, h	0,0	1,0	2,5	4,0	5,5	7,0	21,0	24,0
Suspenzija tlo - ultračista voda	pH							
1	3,00	3,38	3,41	3,40	3,52	3,64	3,70	3,75
2	4,03	5,07	5,02	5,00	5,16	5,15	4,96	5,09
3	5,09	5,04	5,03	4,99	5,12	5,11	5,08	5,12
4	6,32	5,33	5,32	5,34	5,38	5,44	5,41	5,41
5	7,21	5,45	5,40	5,46	5,51	5,46	5,58	5,61
6	8,11	5,33	5,44	5,50	5,52	5,56	5,48	5,55
7	9,18	4,98	4,89	4,99	4,99	5,00	4,77	4,89
8	10,04	5,24	5,21	5,30	5,25	5,22	5,12	5,25
9	11,46	7,01	6,97	7,11	6,82	6,94	6,41	6,51

Tablica 2.4. Vrijednosti električne vodljivosti u suspenzijama tlo - ultračista voda tijekom ispiranja tla

t, h	0,0	1,0	2,5	4,0	5,5	7,0	21,0	24,0
Suspenzija tlo - ultračista voda	κ, μS/cm							
1	1269,0	668,0	670,0	391,0	550,0	531,0	521,0	481,0
2	59,2	31,1	27,2	30,8	30,2	29,7	31,9	28,1
3	38,7	42,5	44,4	42,2	43,1	41,5	43,6	44,0
4	8,5	14,5	14,2	14,4	14,8	15,1	17,1	15,3
5	5,5	10,8	10,8	10,8	10,9	11,2	11,4	11,6
6	4,7	10,1	9,9	10,0	10,1	10,4	10,4	10,9
7	86,6	79,3	76,3	81,0	81,7	82,2	85,5	84,9
8	38,5	27,2	26,8	26,9	27,1	27,2	30,5	29,0
9	400,0	16,4	16,0	16,5	17,9	19,2	20,6	20,8

Tablica 2.5. Vrijednosti koncentracije ukupne žive u eluatima tijekom ispiranja tla

t, h	1,0	2,5	4,0	5,5	7,0	21,0	24,0
Eluat	γ(Hg), μg/L						
1	24,852	21,706	10,978	18,747	5,364	1,224	2,400
2	26,255	488,021	67,464	234,696	74,623	58,639	9,000
3	50,912	413,205	63,271	53,418	127,161	5,081	2,490
4	149,267	136,972	88,545	7,585	146,065	4,552	6,770
5	24,593	26,696	16,163	117,782	19,502	7,437	4,910
6	126,054	41,804	5,112	31,595	46,560	6,305	8,980
7	57,583	0,252	0,250	1,741	0,804	0,000	0,330
8	8,248	0,781	0,369	1,084	3,253	5,559	9,020
9	70,896	71,586	102,864	225,384	200,423	14,205	17,430

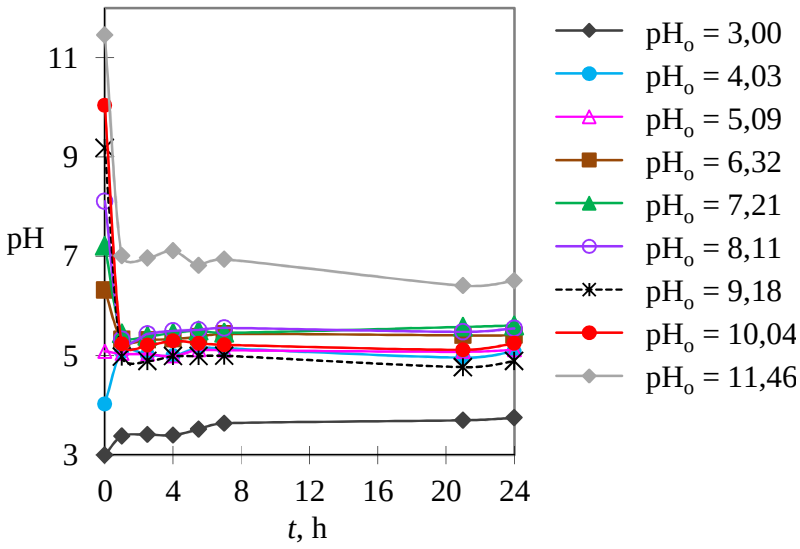
3. RASPRAVA

3.1. ANALIZA REZULTATA ISPIRANJA ŽIVE IZ ONEČIŠĆENOG TLA

Proces ispiranja tla onečišćenog živom praćen je mjerenjem pH vrijednosti, električne vodljivosti te koncentracije ukupno izlučene žive u vremenskim intervalima tijekom 24 h.

3.1.1. Analiza rezultata ispiranja žive preko promjene pH vrijednosti

Promjene pH vrijednosti u suspenzijama tlo - ultračista voda tijekom eksperimenta ispiranja tla u uzorcima ultračiste vode različitih početnih pH vrijednosti (tablica 2.3) grafički su prikazane na slici 3.1.



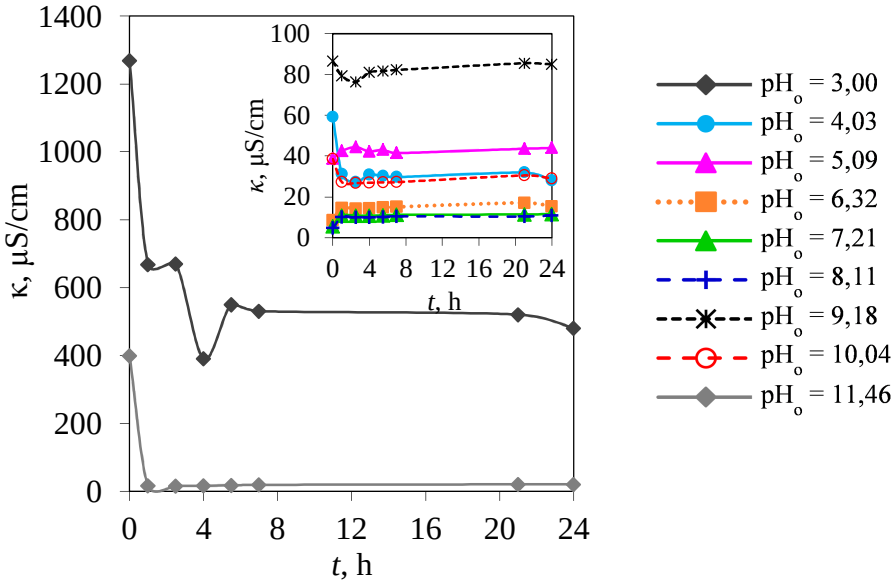
Slika 3.1. Promjene pH vrijednosti tijekom eksperimenta ispiranja tla u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti

Iz slike 3.1 može se uočiti najveća promjena pH vrijednosti tijekom prva dva sata eksperimenta. Suspenzije tlo - ultračista voda s početnim pH vrijednostima od 4,03 do 11,46 teže blago kiselom do neutralnom pH području. Pri pH$_o$ = 3,00 ne dolazi do značajnijeg porasta pH vrijednosti tijekom 24 h što je posljedica visoke koncentracije H_3O^+. Porast pH u vremenu uočava se jedino pri pH$_o$ = 4,03 i to u prvih sat - dva vremena kontakta uzorka tla i ultračiste vode nakon čega poprima konstantnu

vrijednost. Konstantnost pH vrijednosti nakon ≈ 5 sati od početka eksperimenta može se pripisati puferskom kapacitetu tla koji je najmanje izražen za najnižu pH vrijednost. Za sve ostale suspenzije tlo - ultračista voda dolazi do smanjenja pH vrijednosti u prvih sat vremena procesa ispiranja nakon čega pH postaje konstantan.

3.1.2. Analiza rezultata ispiranja žive preko promjene električne vodljivosti

Promjene električne vodljivosti u suspenzijama tlo - ultračista voda tijekom eksperimenta ispiranja (tablica 2.4) grafički su prikazane na slici 3.2.

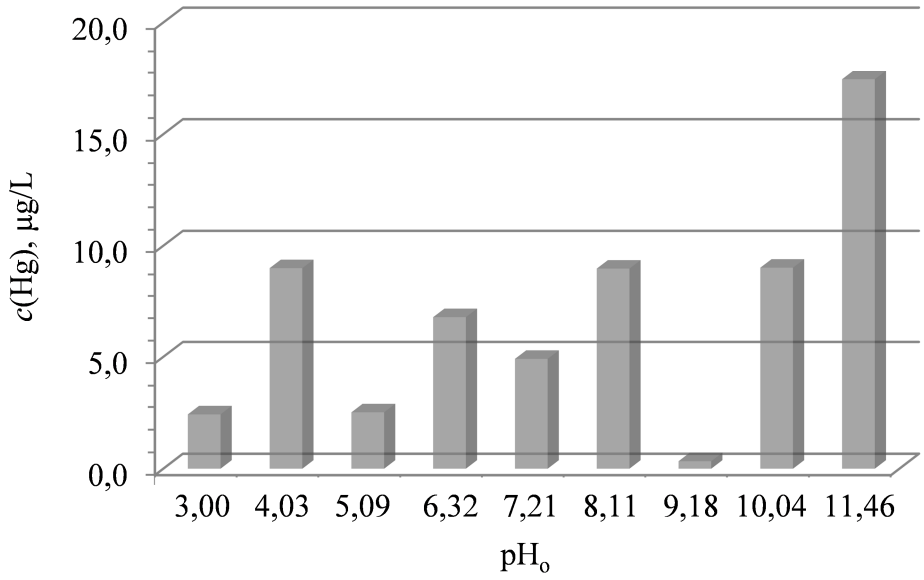


Slika 3.2. Promjene električne vodljivosti tijekom eksperimenta ispiranja tla u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti

Prema rezultatima (tablica 2.4 i slika 3.2) mjerenja električne vodljivosti u suspenzijama tijekom vremena unutar 24 h vidljiva je najveća vodljivost pri pH_o = 3,00, a zatim pri pH_o = 11,46. Razlog tome je visoka koncentracija H_3O^+, odnosno OH^-. Naime, specifična električna vodljivost H_3O^+ pri 25 °C u odnosu na druge ionske vrste iznimno je visoka; $\lambda(H^+)$ = 349,8 S·cm^2/mol.[21] U ostalim je uzorcima električna vodljivost vrlo mala, a njena promjena gotovo zanemariva.

3.1.3. Analiza rezultata ispiranja žive preko promjene koncentracije ukupne žive

Koncentracija ukupno izlučene žive u suspenzijama tlo - ultračista voda tijekom eksperimenta ispiranja (tablica 2.5) grafički su prikazane na slikama 3.3 i 3.4.

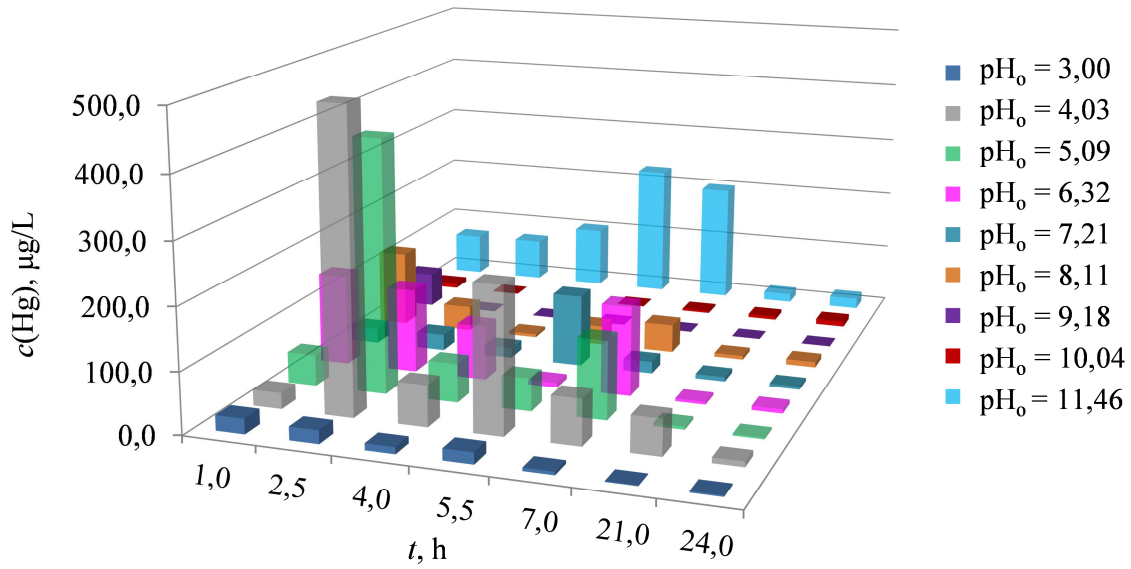


Slika 3.3. Koncentracija ukupno izlučene žive nakon 24 h ispiranja tla u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti

Prema koncentracijama ukupno izlučene žive na slici 3.3 uočava se da se vrlo mala koncentracija od 0,33 do 17,43 µg/L žive izlučila iz onečišćenog tla nakon 24 h. To upućuje na vrlo snažan afinitet žive prema organskim i anorganskim tvarima prisutnima u tlu. Najveća koncentracija ukupne žive izlučila se pri najvećoj pH_o vrijednosti od 11,46 budući da se u alkalnim uvjetima huminske tvari otapaju i na taj način oslobađaju živu u vodu. Međutim, iako su koncentracije ukupno izlučene žive za ispitano pH_o područje vrlo male ipak su iznad maksimalno dopuštene koncentracije od 1 µg/L žive za vode za ljudsku potrošnju, i prema hrvatskim i slovenskim zakonima kao i prema Direktivi Vijeća Europske zajednice, osim za pH_o = 9,18.

Koncentracija ukupno izlučene žive pratila se i u odabranim vremenskim intervalima tijekom 24 h. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 3.4. Može se uočiti da je koncentracija ukupno izlučene žive u odabranim vremenskim intervalima tijekom 24 h značajno veća te nakon 2,5; 4,0; 5,5 te 7,0 h od početka eksperimenta iznosi od 102,86

do čak 488,02 µg/L, u usporedbi s koncentracijom ukupno izlučene žive nakon 24 h. Također, tako visoke koncentracije ukupno izlučene žive dobivene su za pH_o vrijednosti 4,03; 5,09; 6,32 te 7,21 za koje je vrlo vjerojatno da će se pojaviti u prirodi u usporedbi s pH_o = 11,46.



Slika 3.4. Koncentracija ukupno izlučene žive u odabranim vremenskim intervalima tijekom 24 h

Eksperimentalni rezultati ne ukazuju na međusobnu povezanost koncentracije izlučene žive u suspenzijama tlo - ultračista voda s izmjerenim vrijednostima pH i električne vodljivosti. Živa se najvjerojatnije otpušta iz jedne faze tla te veže za neku drugu fazu prisutnu u tlu.

Dobiveni rezultati ukazuju na potrebu za detaljnijim istraživanjem izlučivanja žive u prvih nekoliko sati ispiranja u ultračistoj vodi živom onečišćenog tla. Daljnja istraživanja bi trebalo usmjeriti na utvrđivanje oblika u kojem se živa nalazi u vodi (vezana za organsku i/ili anorgansku tvar) pri različitim pH vrijednostima što bi pomoglo u boljoj interpretaciji dobivenih rezultata. U svakome slučaju nužno je daljnje praćenje kvalitete tla na drevnim mjestima pečenja rude u okolici rudnika Idrija u Sloveniji.

4. ZAKLJUČAK

Prema dobivenim rezultatima ispitivanja ispiranja žive iz onečišćenog tla s područja rudnika Idrija u Sloveniji praćenjem pH, električne vodljivosti i koncentracije ukupno izlučene žive u suspenzijama tlo - ultračista voda tijekom 24 h može se zaključiti sljedeće:

1. Sve suspenzije tlo - ultračista voda teže blago kiselom do neutralnom pH području. Najveća promjena pH vrijednosti u svim suspenzijama događa se tijekom prva dva sata eksperimenta nakon čega postaje konstantna. To se može pripisati puferskom kapacitetu tla, koji je najmanje izražen pri pH_o= 3,00 zbog visoke koncentracije H_3O^+.

2. Najveća vodljivost izmjerena je pri pH_o = 3,00 i pH_o = 11,46 zbog visoke koncentracije H_3O^+, odnosno OH^-. Pri ostalim pH vrijednostima električna vodljivost je vrlo mala, a njena promjena gotovo zanemariva.

3. Male koncentracije ukupno izlučene žive od 0,33 do 17,43 µg/L nakon 24 h upućuju na vrlo snažan afinitet žive prema organskim i anorganskim tvarima u tlu. Međutim, koncentracije ukupno izlučene žive su u gotovo svim eluatima iznad maksimalno dopuštene koncentracije od 1 µg/L žive za vode za ljudsku potrošnju. Najveća koncentracija ukupno izlučene žive nakon 24 h uočena je pri pH_o = 11,46 budući da se u alkalnim uvjetima huminske tvari otapaju i na taj način oslobađaju živu u vodu.

4. Koncentracija ukupno izlučene žive u odabranim vremenskim intervalima tijekom 24 h značajno je veća i nakon 2,5; 4,0; 5,5 te 7,0 h od početka eksperimenta iznosi od 102,86 do čak 488,02 µg/L u usporedbi s koncentracijom ukupno izlučene žive nakon 24 h. Visoke koncentracije ukupne žive dobivene su za pH_o vrijednosti 4,03; 5,09; 6,32 te 7,21, za koje je vjerojatnije da će se pojaviti u prirodi nego pH vrijednost 11,46.

5. Dobiveni rezultati ukazuju da se živa najvjerojatnije otpušta iz jedne faze tla te veže za neku drugu fazu prisutnu u tlu. Nužno je provesti detaljnija istraživanja izlučivanja žive u prvih nekoliko sati ispiranja u ultračistoj vodi živom

onečišćenog tla, koja bi trebalo usmjeriti na utvrđivanje oblika u kojemu se živa nalazi u tlu te izlučuje u vodu.

5. LITERATURA

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

2. T. Teršič, H. Biester, M. Gosar, *Leaching of mercury from soils at extremely contaminated historical roasting sites (Idrija area, Slovenia),* Geoderma **226-227C** (2014) 213-222.

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

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

5. Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13, 141/13, 128/15).

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

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

8. Z. Lenhard, *Metalurgija obojenih metala I.*, Metalurški fakultet Sisak, 66-73, (2008).

9. URL:http://www.ljepotaizdravlje.hr/zdravlje/zdravlje-novosti/vodic-do-zdravlja/ziva-u-kozmetickim-preparatima-obavezno-citajte-deklaracije (15.3.2017.)

10. URL:http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=67759 (28.8.2017.)

11. Tehnička enciklopedija 13, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 685-692, (1997).

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

13. M. Gosar, T. Dizdarevič, M. Miler, *Environmental influences of mercury ore processing, Case studies selected at Slovenian, Mexican, Hungarian group meeting in Idrija in July 2012,* Geological Survey of Slovenia & Idrija Mercury Mine, Ltd.-in liquidation, 1-47 (2012).

14. URL: http://www.rtvslo.si/slike/photo/206026/ (28.8.2017.)

15. URL:http://www.dedi.si/dediscina/220-idrijski-rudnik-zivega-srebra (1.9.2017.)

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

17. H. Biester, G. Müller, H. F. Schöler, *Estimating distribution and retention of mercury in three different soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants: part I*, The Science of the Total Environment **284** (2002) 177-189.

18. H. Biester, G. Müller, H. F. Schöler, *Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants*, The Science of the Total Environment **284** (2002) 191-203.

19. M. Gosar, J. Čar, *Influence of mercury ore roasting sites from 16 th and 17 th century on the mercury dispersion in surroundings of Idrija*, Gologija **49**/1 (2006) 91-101.

20. URL: http://freaknco.blogspot.hr/2016/09/various-types-of-poison-as-reference_16html?m=1 (15.7.2017.)

21. I. Piljac, *Elektroanalitičke metode*, RMC, Zagreb, 384 (1995).