



M. Ugrina*

Sveučilište u Splitu
 Kemijsko-tehnološki fakultet
 Zavod za inženjerstvo okoliša
 Ruđera Boškovića 35, 21 000 Split

Znanstveni projekt Prirodni modificirani sorbenti kao materijali za remedijaciju živom onečišćenog okoliša

Znanstveni projekt "Prirodni modificirani sorbenti kao materijali za remedijaciju živom onečišćenog okoliša" (engl. *Natural modified sorbents as materials for remediation of mercury contaminated environment*) istraživački je bilateralni hrvatsko-slovenski projekt. U razdoblju od 1. siječnja 2020. godine do 31. prosinca 2021. godine projekt je financiran sredstvima Ministarstva znanosti i obrazovanja Republike Hrvatske i Slovenske agencije za znanstveno istraživanje u okviru istraživačkog programa Podzemne vode i geokemija (P1-0020). Uslijed nepovoljnih epidemioloških prilika, trajanje projekta produljeno je do 31. prosinca 2022. godine, što je ukupno tri godine. U realizaciji projekta sudjelovale su dvije institucije, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu (KTF) i Geološki zavod Slovenije (GeoZS). Projektni tim obuhvaćao je osam stručnjaka iz područja zaštite okoliša u kemijskom inženjerstvu, geologije i geokemije, iz čega je vidljiva multidisciplinarnost projekta. Voditelji projekta bili su doc. dr. sc. Marina Ugrina (KTF) i dr. sc. Teja Čeru (GeoZS). Hrvatski suradnici na projektu bili su: prof. dr. sc. Marina Trgo (KTF), doc. dr. sc. Ivona Nuić (KTF) i doktorandica Antonija Jurić, mag. chem. ing. (trenutačno zaposlena na Hrvatskom veterinarskom institutu, područnica Veterinarski zavod Split). Na projektu su sudjelovali i slovenski suradnici s Geološkog zavoda Slovenije: doc. dr. sc. Mateja Gosar, dr. sc. Miloš Miler i doktorand Martin Gaberšek.

Cjelokupni rezultati istraživanja prezentirani su u obliku triju objavljenih znanstvenih radova u časopisima indeksiranim u bazi podataka *Web of Science Core Collection*. Istraživači su rezultate prezentirali i široj javnosti putem sudjelovanja na nizu međunarodnih konferencija (*18th Ružička Days "Today Science – Tomorrow Industry"* 2020., u Vukovaru, Hrvatska; pozvanog predavanja na *9th Croatian-Slovenian-Serbian Symposium on Zeolites 2021* u Splitu, Hrvatska, koje je održao doc. dr. sc. Marin

Ugrina (KTF); *6th Eurasia Waste Management Symposium 2022* u Istanbulu, Turska, *2nd DIFENew International Student Conference – DISC 2022* u Novom Sadu, Srbija). U istraživanju bili su uključeni i studenti preddiplomskih i diplomskih studija KTF-a te je izrađeno i obranjeno pet završnih i dva diplomatska rada pod vodstvom doc. dr. sc. Marina Ugrine.

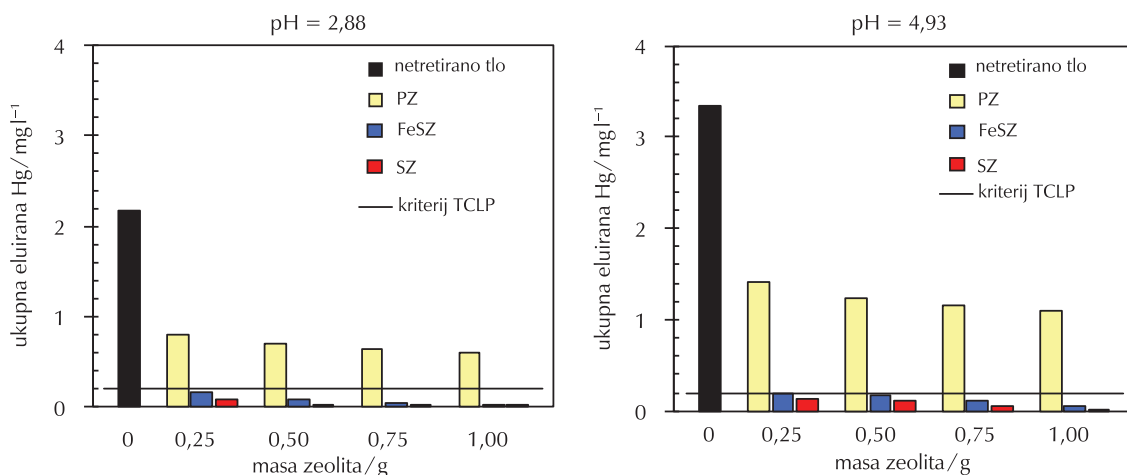
Projekt je imao cilj primjenu modificiranih oblika prirodnog zeolita klinoptilolita kao lako dostupnog te ekološki i ekonomski prihvatljivog sorbensa za remedijaciju živom onečišćenog tla na području rudnika Idrije u Sloveniji (slika 1), najvećeg rudnika žive nakon onoga u Almadenu u Španjolskoj. Naime, eksploatacija rude cinabarit, HgS, započela je u 15. stoljeću, a 1995. godine rudnik je zatvoren zbog niskog sadržaja žive u rudi te sve strožih zakonskih propisa za način eksploatacije minerala. Iako je

rudnik zatvoren, u okolnom tlu pronalazi se iznimno visok sadržaj žive od 10 do čak 10 000 mg kg⁻¹ tla ukazujući da je područje rudnika Idrije i danas visoko kontaminirano te predstavlja potencijalni rizik za cijeli ekosustav. Prema tome, višestruki negativan



Slika 1 – a) Posjet doc. dr. sc. Marina Ugrine i doc. dr. sc. Ivone Nuić rudniku Idrije, Slovenija; b) tunel unutar rudnika Idrije; c) crvene nakupine rude cinabarit (HgS); doc. dr. sc. Marin Ugrina – analiza žive

* Doc. dr. sc. Marin Ugrina
 e-pošta: mugrin@ktf-split.hr



Slika 2 – Rezultati koncentracije ukupno eluirane žive iz netretiranog i zeolitima tretiranog tla prema proceduri TCLP pri pH = 2,88 i pH = 4,93 (PZ – prirodni zeolit; FeSZ – željezov sulfid impregnirani zeolit; SZ – sumporom impregnirani zeolit)

utjecaj na ekosustav očituje se ponajprije u onečišćenju okolnog tla, a infiltracijom oborinske vode kroz tlo dolazi do brze migracije žive u površinske i podzemne vode koje su najvrjedniji prirodni resurs za vodoopskrbu. Procjena negativnog utjecaja na okoliš potvrdila je mogućnost ispiranja žive iz onečišćenog tla u narednom razdoblju od minimalno 100 godina. Stoga, cilj je spriječiti ili svesti na minimum migraciju žive primjenom *in situ* ili *ex situ* tehnika remedijacije tla.

Svrha ovog projekta bila je usmjerena na razvoj postupaka kemijske modifikacije prirodnog zeolita, impregnacijom sa sumporovim specijama te specijama željezova sulfida budući da su sulfidi i sulfidni minerali prirodni konstituenti hidrogeološkog sloja. Prema tome, dobiveni kemijski modificirani zeoliti mogu se svrstati u ekološki prihvatljive. Eksperimenti su pokazali superiornu selektivnost modificiranih zeolita prema ionima žive u odnosu na druge teške metale (Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Mn), što je posljedica iznimno visokog afiniteta žive prema sumporovim spojevima, opravdavajući postupak modifikacije koji je doprinio trostrukom povećanju učinkovitosti sorpcije žive nad prirodnim zeolitom. Nadalje, rezultati testova ispiranja žive iz živom zasićenih modificiranih zeolita ukazali su na to da se oni mogu upotrebljavati za *in situ* remedijaciju tla zbog iznimne sposobnosti zadržavanja vezane žive u strukturi modificiranih zeolita.

Rezultati istraživanja toksičnih svojstava realnog uzorka živom onečišćenog tla pri pH = 2,88 i pH = 4,93 prema proceduri TCLP (engl. *Toxic Properties Leaching Procedure*) ukazali su na to da je ukupna koncentracija eluirane žive iz tla pri obje pH vrijednosti bila iznad propisane vrijednosti prema kriteriju TCLP, koja iznosi 0,2 mg l⁻¹, što potvrđuje da tlo ima toksična svojstva za okoliš (slika 2). Tome u prilog ide i određeni ukupni sadržaj žive u uzorku tla u iznosu od 1347 mg kg⁻¹ koji je za 130 puta veći od slovenske zakonske regulative (10 mg kg⁻¹).

Rezultati procedure TCLP jasno su pokazali da viši pH koji odgovara stvarnom pH kišnice pogoduje ispiranju žive iz onečišćenog tla. Štoviše, ispiranje žive u realnim uvjetima odvija se kontinuirano, čime je nužna sanacija površinskog sloja tla da bi se ta pojava smanjila/spriječila tj. svela na minimum. Nadalje, rezultati su pokazali da su modificirani zeoliti obećavajući materijali za *in situ* remedijaciju živom onečišćenog tla, budući da se primjenom minimalne doze znatno smanjuje količina eluirane žive za 94 – 99 %, čime se postiže kriterij standardne procedure TCLP.

Zaključno, značajan aspekt ovog projekta sistematizacijom rezultata ukazao je na moguć doprinos u rješavanju realnog problema, smanjenju rizika od migracije iznimno toksične žive u ekosustav s područja rudnika Idrija u Sloveniji, primjenom ekonomski i ekološki prihvatljivih modificiranih sorbensa.