

# Površine minerala i procesi u okolišu

---

Juračić, Tea

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:232760>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Tea Juračić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# POVRŠINE MINERALA I PROCESI U OKOLIŠU

**Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Begović

Zagreb, 2021.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

1. kolovoza 2021.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

24. rujna 2021.

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Begović

Potpis:



# Sadržaj

<b>§ SAŽETAK.....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Minerali i okoliš.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Adsorpcija.....</b>	<b>3</b>
2.2.1. Električni dvosloj .....	4
2.2.2. Model površinske koordinacije .....	4
2.2.3. Model kristalne površine .....	5
<b>2.3. Otpuštanje iona s površine minerala .....</b>	<b>5</b>
<b>2.4. Zagađenje živom, uranijem i arsenom .....</b>	<b>6</b>
2.4.1. Živa .....	6
2.4.1.1. Anorganske živine soli .....	7
2.4.1.2. Organski živini spojevi .....	7
2.4.1.3. Kruženje žive u prirodi .....	7
2.4.2. Uranij.....	10
2.4.2.1. Uranij u prirodi.....	11
2.4.2.2. Fizikalno, kemijsko i biološko uklanjanje uranija .....	11
2.4.3. Arsen.....	12
2.4.3.1. Zagađenje voda arsenom.....	13
2.4.3.2. Arsen u istočnoj Hrvatskoj .....	14
<b>2.5. Kako riješiti problem zagađenja? .....</b>	<b>15</b>
<b>§ 3. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>XVIII</b>



## § Sažetak

Minerali su neobnovljivi prirodni resursi koji imaju vrlo veliku važnost u odvijanju procesa u okolišu i mnogim industrijama poput kemijske, energetske i građevinske. Proces u okolišu uključuju adsorpciju između dvije faze, najčešće vode, odnosno tekuće faze i površine minerala, to jest krute faze. Osim što se adsorbiraju tvari potrebne za rast, razvoj i funkcioniranje organizma, mogu se adsorbirati i štetne tvari. Elementi i njihovi spojevi poput žive, uranija i arsena postaju zagađivači kada se u prekomjernoj količini nalaze u okolišu te unose u organizam putem hrane i pića. Najčešće se akumuliraju u vodama koje se dalje koriste za navodnjavanje ili piće. Navedene se tvari nakupljaju djelovanjem vremenskih utjecaja na stijene i minerale, kao produkti kemijskih procesa te antropogenih aktivnosti. Cilj za smanjenjem i uklanjanjem opasnih i otrovnih tvari iz okoliša dovelo je do razvitka brojnih metoda pročišćavanja od kojih su neke fotokataliza, adsorpcija, ultrafiltracija, koagulacija i flokulacija.





## § 1. UVOD

Minerali su anorganski spojevi koji se nalaze u prirodi te imaju kristalnu strukturu. Njihova se struktura naizgled čini nepravilna, no metodama rendgenske kristalografije može se dokazati njihova pravilna unutarnja struktura. Najčešće su minerali kemijski spojevi, no mogu biti i elementi, a njihov kemijski sastav je konstantan. Neki minerali mogu pokazivati polimorfiju.<sup>1</sup> Polimorfija je postojanje nekog kemijskog spoja u dvije ili više modifikacija koje imaju istu kemijsku formulu, ali se razlikuju u kristalnoj strukturi zbog čega su im drukčija kemijska i fizikalna svojstva. U slučaju da je riječ o elementu, a ne kemijskom spoju, radi se o alotropiji. Polimorfija se može pronaći kod silicijeva dioksida koji postoji u obliku kvarca i kristobalita, a alotropija kod ugljika koji se pojavljuje kao grafit i dijamant. Minerali su sastavni dio stijena, a najvažniji minerali koji ih oblikuju su silikati i karbonati.<sup>1</sup>

Adsorpcija je proces u kojem se adsorbend veže na površinu adsorbensa, a može biti reverzibilan. Dolazi do promjene koncentracije tvari (nakupljanje tvari) na površini adsorbensa u usporedbi sa susjednim fazama.<sup>2</sup> Događa se na granici između dviju faza te ovisno o vrstama faza postoje različite vrste adsorpcije: tekućina–plin, tekućina–tekućina, krutina–tekućina i krutina–plin. Najjednostavniji je slučaj jednoslojne adsorpcije kada molekule adsorbenda zauzimaju dio površine adsorbensa, ali međusobno ne reagiraju, ne vežu se i ne disociraju. Takav sustav opisuje se Langmuirovom adsorpcijskom izotermom. Ona opisuje odnos koncentracije adsorbenda u otopini i na površini adsorbensa pri konstantnoj temperaturi. Adsorpcija u realnim sustavima može biti višeslojna stoga se koriste druge izoterme za opis navedenog procesa kao što je empirijska Freundlichova izoterma. Freundlichova izoterma koristi se kada adsorbirane molekule asociraju ili disociraju na površini adsorbensa.<sup>3</sup>

U ovome radu bit će prikazani mehanizmi adsorpcije i desorpcije na površinama minerala te važnost tog procesa pri vezanju različitih tvari, posebno onečišćivača i zagađivača poput žive, uranija, arsena i njihovih spojeva čije je štetno djelovanje na ljudski organizam opisano u nastavku. Mnogi prostori su i dalje onečišćeni toksičnim i kancerogenim elementima stoga je potrebno pronaći vrlo učinkovite i ekonomski prihvatljive metode za pročišćavanje okoliša od kojih su neke navedene i objašnjene.



## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Minerali i okoliš

Ekološki značajni minerali prisutni su u tlima, sedimentima, mineraliziranim dijelovima organizama, atmosferskim aerosolima, nalazištima minerala te u kritičnoj zoni. Kritična zona je prizemni te najslabiji sloj Zemlje. Sastoji se od minerala, vegetacije, tla i vode zbog čega se u tom sloju provode istraživanja navedenih sastojaka.<sup>4</sup>

Minerali su uz prirodne vode glavna spremišta kemijskih elemenata u prirodi koji mogu biti onečišćivači ili zagađivači. Onečišćivači su elementi, molekule ili kemijski spojevi čija je koncentracija viša od geološki normalne, no ne utječu na organizme i njihovo zdravlje. Zagađivači su elementi, molekule ili kemijski spojevi prisutni u dovoljnoj količini i toksičnosti da utječu na zdravlje bioloških organizama.<sup>5</sup>

Bioraspoloživost je stupanj aktivnosti ili količina zagađivača u molekularnom obliku dostupna za djelovanje u ljudima i drugim organizmima. Zagađivači kojima organizmi mogu biti izloženi, ali bez značajnog unosa nisu bioraspoloživi, a oni koji se unose te mogu biti štetni za zdravlje su bioraspoloživi.<sup>5</sup>

Ključnu ulogu u transformaciji minerala i stvaranju biominerala, kruženju elemenata i bioraspoloživosti imaju biološki organizmi. Bakterije i arheje reagiraju s organskim i anorganskim onečišćivačima i zagađivačima te ih transformiraju u više ili manje pokretne, odnosno biodostupne onečišćivače i zagađivače te više ili manje toksične oblike. Navedene transformacije uključuju promjenu oksidacijskog stanja metala, nastajanje površinskih kompleksa, taloženje čvrste faze koja sadrži zagađivače i drugo.<sup>5</sup>

### 2.2. Adsorpcija

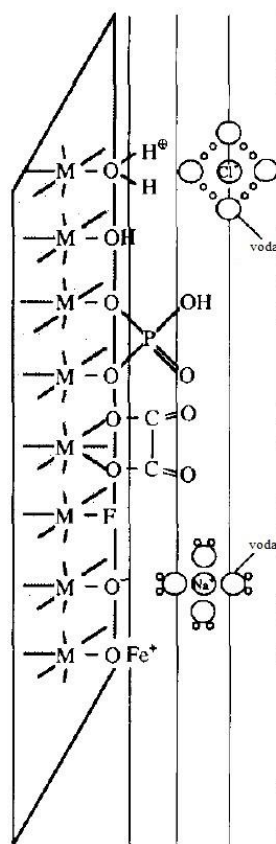
Površine minerala imaju vrlo važnu ulogu u procesima koji se odvijaju u okolišu. Najznačajniji procesi adsorpcije i prijenos kemijskih vrsta odvijaju se između površina minerala i vodenih otopina. Postoje nekoliko modela kojima se objašnjava interakcija na granici vodene otopine i mineralnih površina: električni dvosloj, model površinske koordinacije i model kristalne površine.<sup>6</sup>

### 2.2.1. Električni dvosloj

Temelj modela električnog dvosloja je odvajanje električnog naboja na granici faza mineral–voda te nastaje električni međupovršinski sloj. Jedan sloj čini površinski naboj minerala koji je fiksiran, a drugi sloj jednoliko je raspoređen te interagira sa nabijenom površinom. Stupanj adsorpcije i desorpcije ovise o površinskom naboju minerala.

### 2.2.2. Model površinske koordinacije

Osnova modela površinske koordinacije su funkcionalne skupine formirane na površini minerala te specifična adsorpcija koja se odvija kroz koordinacijske interakcije. Površinske funkcionalne skupine su kemijski reaktivne skupine pričvršćene na granici krute faze (minerala) te izložene tekućoj fazi (vodi). One mogu biti organskog i anorganskog podrijetla.<sup>7</sup> Promatra se nastali metalni kompleksni spoj koji se sastoji od metala s površine minerala i liganada poput vode, kisika i hidroksida. Slika 1. shematski prikazuje nastajanje koordinacijskih spojeva na metalnom oksidu. Navedeni je kompleks prekursor aktiviranog kompleksa u teoriji prijelaznog stanja.



Slika 1. Shematski prikaz nastanka površinskih kompleksa. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog navoda 6.

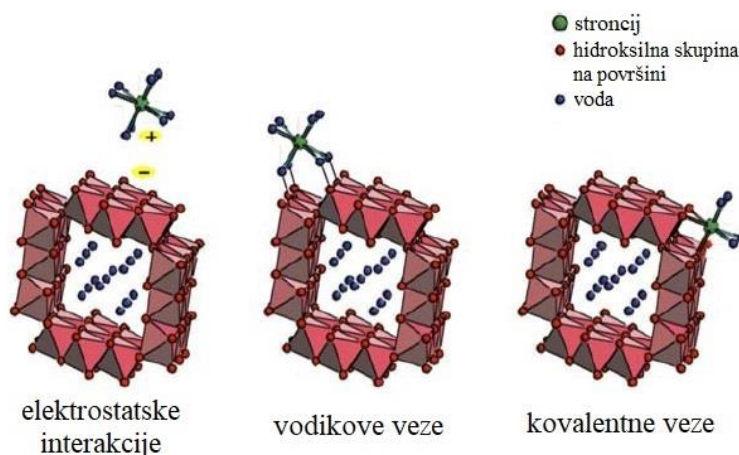
### 2.2.3. Model kristalne površine

Model kristalne površine temelji se na rastu i otapanju kristala čime se kontroliraju površinske reakcije. Tijekom rasta kristala, jedinice koje rastu ugrađuju se u kristalnu rešetku na mjestu rasta. Oni ioni koji su vezani na mjesto rasta stabilniji su od jednostavno adsorbiranih iona zbog većeg broja i čvršćih veza formiranih sa drugim površinskim atomima. Najčešće mjesto rasta je mjesto prijeloma gdje se površinski sloj lako napada. Postoji ravnoteža između ugrađivanja i odvajanja iona s reaktivnog mjesta što znači da se uklanjanjem iona ponovno regenerira reaktivno mjesto. Također, važnu ulogu ima vezanje kristalno nepoznatih supstrata, to jest nečistoća jer utječe na površinsku dinamiku, odnosno inhibira rast i otapanje kristala.<sup>6</sup>

Za potpuno razumijevanje interakcija na granici mineral–voda koriste se sva tri navedena modela koja se međusobno upotunjuju. Potrebno je poznavati kemijsku reaktivnost otopine i strukturno analizirati mineralnu površinu za dobivanje strukture površinskog kompleksa te opisivanje mehanizma adsorpcije.

## 2.3. Otpuštanje iona s površine minerala

Desorpcijom iona, najčešće metalnih kationa i oksaniona, dolazi do njihovog otpuštanja u vodu te daljnjeg trošenja u okolišu. Ovisno o načinu njihovog vezanja za površinu minerala, koji su prikazani na slici 2., različitom se količinom otpuštaju, sudjeluju u procesima i djeluju na okoliš. Slabo ili privremeno adsorbirane jedinice su one vezane vodikovim vezama ili elektrostatskim privlačnim silama te se mogu otpustiti u otopinu promjenom pH ili ionske jakosti otopine. Tvari vezane kovalentnim i ionskim vezama za površinu dugotrajno su vezane i potrebna je značajna promjena za njihovu desorpciju poput ekstremno niskih i visokih vrijednosti pH.<sup>8</sup>



Slika 2. Načini vezanja tvari za površinu minerala – slaba (elektrostatske interakcije i vodikove veze) i jaka (kovalentne veze) adsorpcija. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora 8.

Minerali su u prirodi uglavnom izloženi blagim kiselinama i lužinama te su procesi adsorpcije i desorpcije iona na površini minerala u ravnoteži.

U sljedećem su poglavlju prikazani primjeri kruženja elemenata zagađivača u prirodi, njihova povezanost s mineralima i adsorpcijom te značajnija zagađenja i ekološke katastrofe koje su navedeni elementi prouzročili.

## 2.4. Zagađenje živom, uranijem i arsenom

### 2.4.1. Živa

Živa je metal srebrnog sjaja s temperaturom taljenja  $-38,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ . To je metal s visokim tlakom para koji pri  $25^{\circ}\text{C}$  iznosi  $0,002\text{ mmHg}$  te se prosječno udvostručava pri svakom porastu temperature od  $10^{\circ}\text{C}$ . Upravo je to razlog toksičnosti žive, odnosno njezinih para. Udisanjem para one se nakupljaju u tijelu, a posebno u središnjem živčanom sustavu.

Udisanjem živa se apsorbira i prenosi tijelom pomoću krvi i crvenih krvnih stanica gdje se oksidira u živin(II) oksid. Odmah nakon adsorpcije tijelo izlučuje živu u tri osnovne faze. Prva je faza ona najbrža i može trajati od dva do 16 dana. Primarno živa se izlučuje pomoću bubrega i jetre gdje se trećina udisane žive sakuplja te se izbacuje iz organizma mokraćom ili žučom. Manja se količina izlučuje preko sline, gastrointestinalnog trakta, noktiju, kose, pluća i

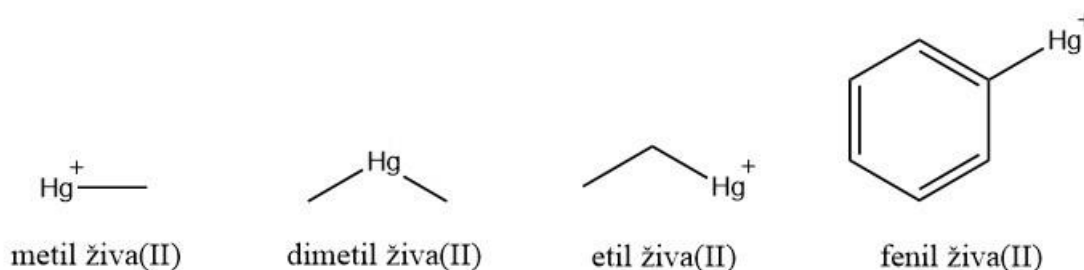
znojnih žlijezda. Sljedeća, druga faza nešto je sporija. Traje 30 – 60 dana i ovisi o nakupljanju žive u bubrezima te izlučivanju mokraćom. Najsporija treća faza odgovorna je za otprilike 15% ukupnog opterećenja živom. Živa taložena u mozgu može zaostati i više godina posebno pri dugotrajnoj izloženosti.<sup>9</sup>

#### 2.4.1.1. Anorganske živine soli

Anorganske soli žive prisutne su u prirodi i okarakterizirane su bojom, od bijelih živinih oksida do smeđih i crnih živinih sulfida. Vrlo su često korištene i u industriji, npr. u kremama i sapunima za posvjetljivanje kože, kao konzervansi u određenim lijekovima i u obliku amalgama za punjenje zubiju.<sup>10</sup> Najčešće se primjenjuje živin(I) klorid koji se još naziva kalomel, a posebnu primjenu ima u obliku referentne elektrode. Spojevi žive(I) male su topljivosti i stoga su manje toksični od spojeva žive(II). Anorganski spojevi žive nisu topljivi u mastima zbog čega samo u malim količinama prelaze moždanu barijeru. Najviše se nakupljaju u jetri i bubrezima gdje se izlučuju žuči i mokraćom.

#### 2.4.1.2. Organski živini spojevi

Organski spojevi žive dobro su topljivi u lipidima stoga je moguć prijelaz krvno-moždane barijere. Primarno se nakupljaju u mozgu zbog čega dolazi do neuroloških oštećenja. Mogu, također, poput anorganskih spojeva napasti i ostale sustave organizma (jetreni, bubrežni, respiratorni, imunološki), ali u manjoj količini.<sup>11</sup> Izloženost organskoj živi najčešća je kroz vodeni hranidbeni lanac, to jest konzumacijom riba i školjkaša. Dominantni spojevi u prirodi su metil živa, dimetil živa, etil živa i fenil živa (slika 3).



Slika 3. Najčešći oblici organske žive pronađeni u prirodi.

#### 2.4.1.3. Kruženje žive u prirodi

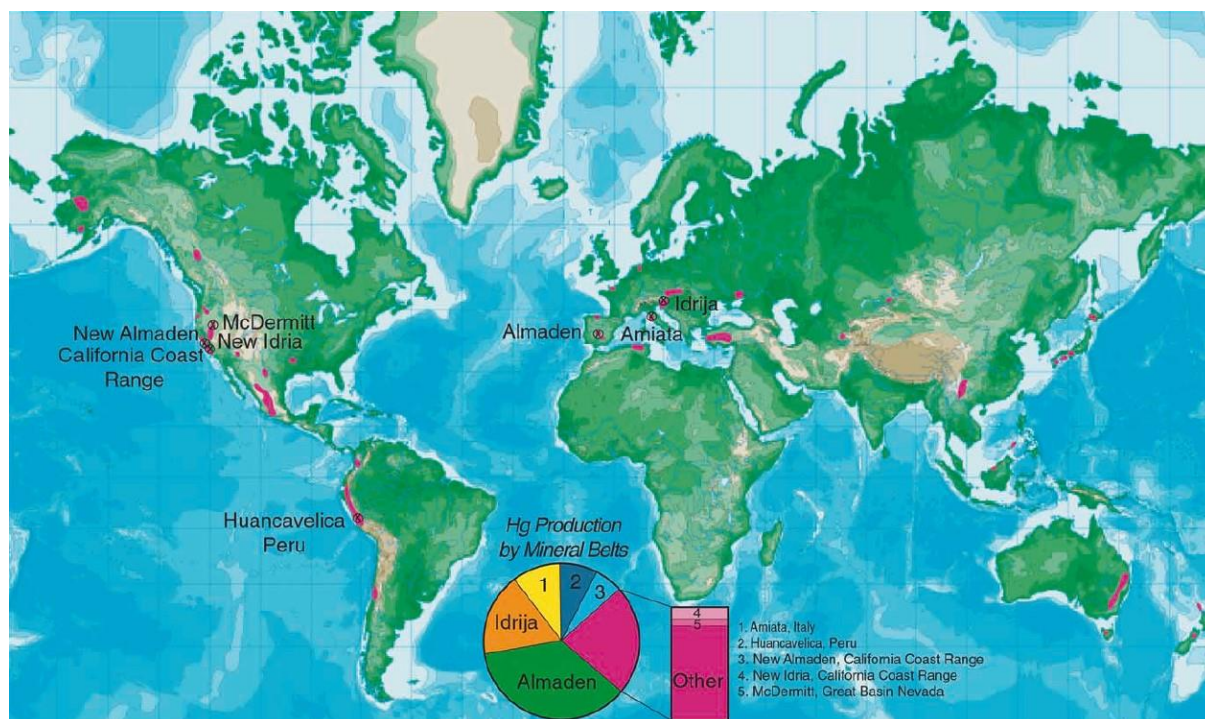
Živa postaje dio vodenih i atmosferskih sustava pod utjecajem prirodnih procesa i antropogenih aktivnosti. Može se u prirodi pronaći u elementarnom obliku te oksidacijskim stanjima živa(I)



i živa(II). Ovisno o okolini i pH vrijednosti veže se za različite anione i organske skupine te nastaju stabilni, no i otrovni spojevi.

Količinu žive u Zemljinoj kori vrlo je teško procijeniti. U stijenama bazalta i granita uzima se prosječan iznos oko  $80 \text{ g kg}^{-1}$ . Koncentracija žive u stijenama nije konstantna i može varirati između  $5$  i  $1000 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ , no najčešće stijene sadrže oko  $200 \text{ } \mu\text{g}$  žive po jednom kilogramu stijene. Smatra se da se živa pri visokim, magmatskim temperaturama reducira u metalni oblik uz oksidaciju željeza i reagira sa sumporom da bi nastao sulfid koji zaostaje hlađenjem. Živin(II) sulfid koji se još naziva i cinabarit najpoznatiji je te industrijski najvažniji živin mineral. Također, postoji mogućnost supstitucije metala u mineralima pa na taj način živa ulazi u sastav stijena. Pri različitim vremenskim uvjetima i reakcijama u okolišu, živini sulfidi prevode se u ionski oblik ili elementarnu živu te na taj način dospijevaju u vodene sustave i tla. Tla ne sadrže veće koncentracije od stijena osim u predjelima bogatim živom, a kopnene biljke ju ne nakupljaju. Koncentracije žive u vodi i tlu su male i gotovo nema štetan utjecaj na okoliš i organizme u njemu, a njezina adsorpcija na čvrstim površinama i za tlo te taloženje služe za održavanje koncentracije žive u oceanima na razini koja ne šteti organizmima te se mogu nesmetano razvijati i živjeti.<sup>12</sup>

Ljudskim utjecajem značajno je porasla količina žive u prirodi. Izgaranjem ugljena u posljednjih 150 godina za proizvodnju energije u atmosferu se godišnje uvodi 5000 tona žive.<sup>13</sup> Vrlo važan izvor zagađenja je otpad nastao rudarenjem na područjima bogatim živom koja su prikazana na slici 4.<sup>14</sup>



Slika 4. Područja na kojima je zastupljena velika količina žive i živinih minerala. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora 15.

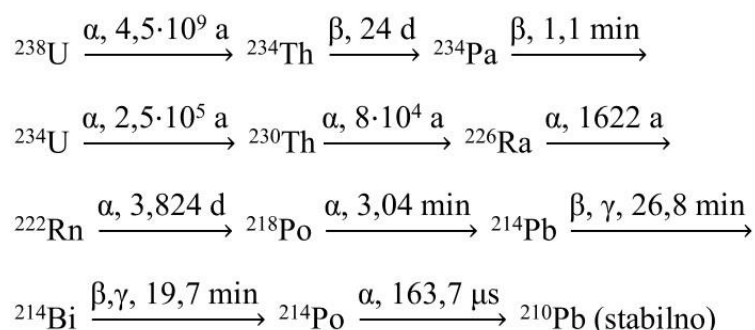
Onečišćenja živom nastaju direktnim eksploatiranjem žive i njenih ruda, ali i iskopavanjem drugih metala. Eksploatiranjem zlata u državi Mato Grosso (središnji Brazil) u području Amazone i Amazonske prašume u drugoj polovici 20. stoljeća korištena je elementarna živa za spajanje zlata tijekom procesa prerade rude te je oslobođena izrazito velika količina žive u vodu. Količine metala utvrđene su analizom tla i sedimenta. Početne vrijednosti određene su analizom uzvodno od mjesta rudarskog djelovanja. Određivao se stupanj onečišćenja na tri lokacije: u rijeci Bento Gomes, močvari Pantanal i rijeci Teles Pires. Rijeka Bento Gomes pokazuje visok stupanj onečišćenja kod nekih mjesta, no nakon što se rijeka ulije u močvaru Pantanal, koncentracije žive naglo padaju. Pretpostavlja se da je razlog tomu nakupljanje metala u sedimentima jezera te ono zadržava većinu sedimenata transportiranih rijekom. Koncentracije žive u rijeci Tales Pires veće su nego u rijeci Bento Gomes te je stupanj onečišćenja viši. Osim nakupljanja žive, nakupljaju se i metali poput bakra, olova, cinka, željeza i mangana.<sup>16</sup>

### 2.4.2. Uranij

Uranij je srebrno-sivi metal koji se nalazi u skupini aktinoida periodnog sustava elemenata. Slabo je radioaktivan zbog nestabilnosti vlastitih izotopa čije vrijeme poluraspada može varirati od 160 000 ( $^{233}\text{U}$ ) do 4,5 milijardi godina ( $^{238}\text{U}$ ). Najstabilniji uranijev izotop je  $^{238}\text{U}$  te ga se u takvom obliku najviše pronalazi u prirodi. Najveću primjenu pronalazi u nuklearnim elektranama gdje se koristi za pogon, najčešće u obliku izotopa  $^{235}\text{U}$  i  $^{236}\text{U}$ . Također,  $^{238}\text{U}$  koristi se za procjenu starosti najranijih magmatskih stijena i ostala radiometrijska datiranja te za stvaranje visokoenergetskih rendgenskih zraka.

Uraninit (uranijev smolinac) radioaktivni je mineral koji se sastoji od molekula uranijeva dioksida ( $\text{UO}_2$ ). Može biti crne, smeđe ili tamnosive boje, a njegova tvrdoća po Mohsovoj ljestvici iznosi između 5 i 6. Pojavljuje se u hidrotermalnim ležištima i u sedimentima.<sup>17</sup> Vrlo važnu ulogu imao je za otkriće radija.<sup>18</sup> Za ekstrakciju jednog grama radija iz rude uraninita potrebne su tri tone uranija što je uzrok velikoj količini otpada koja se smanjuje tako što se koristi za proizvodnju uranijevih glazura i pločica.

Uranij dospijeva u ljudski organizam hranom i pićem te udisanjem čestica aerosola i prašine koji sadrže uranij. Prosječan čovjek, koji ne obavlja poslove direktno vezane uz uranij, u tijelu ima oko 22 pg uranija. Dnevni unos hranom i vodom u nezagađenim područjima iznosi od 1 do 5  $\mu\text{g}$ , a u zagađenim predjelima 13 – 18  $\mu\text{g}$ . Uranij se apsorbira iz pluća ili crijeva te ulazi u krvotok gdje djeluje na crvene krve stanice. Može se lučiti urinom ili se taloži u tkivima, a najvećim dijelom u kostima i bubrezima. Utječe na kardiovaskularni i živčani sustav, jetru i mišiće, a najveću toksičnost ima u bubrezima. Vjerojatnost obolijevanja od raka uzrokovanog uranijem je vrlo mala, a povećava se udisanjem radona koji nastaje raspadom  $^{238}\text{U}$  iz stijena i u tlu. Reakcije kojima uranij-238 prelazi u radon-222 i ostale elemente prikazane su na slici 5.



Slika 5. Reakcije prevođenja uranija-238 u radon-222. Na strelicama su dane vrste raspada i vrijeme poluraspada. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora 19.

#### 2.4.2.1. Uranij u prirodi

Najvažnija oksidacijska stanja uranija u prirodi su uranij(IV) i uranij(VI). Spojevi uranija(IV) netopivi su kiselim uvjetima. Spojevi uranija(VI) sadrže uranilni kationa,  $UO_2^{2+}$  zbog čega su izrazito topljivi i pokretni, a topljive komplekse tvori sa hidroksidnim, oksalatnim i karbonatnim anionima. Uranilni se ion vrlo lako adsorbirana organske tvari i oksihidrokside željeza te taloži sa silikatnim, vanadatnim, fosfatnim i arsenatnim anionima. Redukcija uranija(VI) u uranij(IV) prisutna je u sustavima podzemnih voda i tlu. Reducens u vodenim sustavima najčešće je sumporovodik, a u tlu se redukcija odvija uz metan, humusni materijal i fosilne ostatke biljaka. Minerali uranija nastaju pri različitim kemijskim uvjetima stoga se iznimno razlikuju u strukturi i kemijskim svojstvima, a najveći dio čine minerali uranija(VI). Načini na koje se uranij povezuje, adsorbira na mineralnim površinama i kako nastaju složenije strukture odgovorni su za ponašanje i kruženje uranija u okolišu.

Izvori onečišćenja uranijem su pogoni za njegovu proizvodnju, rudnici, bojišta na kojima su se koristila oružja s osiromašenim uranijem, nuklearni otpadni materijal i istrošeno nuklearno gorivo (uranijev dioksid). Dodatnim istraživanjem uranija i njegovih svojstava razvijeni su mnogi sintetski spojevi uranija(VI) koji se koriste kao katalizatori i mezoporozni materijali, ali također stvaraju probleme jer su oblik onečišćenja. Potrebno je što bolje razumjeti mineralogiju uranija da bi se mogli osmisliti mehanizmi za usporavanje nastajanja radioaktivnog otpada i otpadnog uranija.<sup>20</sup>

#### 2.4.2.2. Fizikalno, kemijsko i biološko uklanjanje uranija

Fizikalne metode uklanjanja uranija prikladne su za mala vodena područja kontaminirana uranijem. Metode koje se koriste su taloženje, koagulacija, ekstrakcija, isparavanje, membransko odvajanje i adsorpcija. Ekstrakcijom se uklanjaju koncentracije uranija manje od  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ , ali proizvodi se mnogo otpada. Reverzna osmoza vode također je učinkovita metoda, no zbog velikih troškova nema veliku primjenu. Problem troškova postoji i u metodi isparavanja, koja je vrlo jednostavna i učinkovita, zato što nastaje velika količina mulja koja se treba ukloniti. Najčešće se koristi kombinacija metoda koagulacije i adsorpcije kojom se može ukloniti 99% onečišćenja. Adsorbendi koji se koriste su aktivni ugljen, smola, aktivirani silicijev dioksid i adsorbend od titana. Korištenjem hidroksiapatita može se adsorbirati 95% uranija. Koliko uranija se adsorbira na adsorbend ovisi o temperaturi, pH i vremenu odvijanja adsorpcije. Adsorpciji uranija pogoduje što veća količina adsorbenda, dulje vrijeme adsorpcije

te kiseline i neutralni medij. Uklanjanje uranija sintetičkim smolama iz podzemnih voda također je učinkoviti način smanjenja onečišćenja. Ovisno o vrsti smole koja se koristi kao ionski izmjenjivač, sadržaju aniona i pH vrijednosti uranij se selektivno adsorbira.

Kemijsko uklanjanje uranija ima visoku učinkovitost i niskih je troškova, no metode su još uvijek u eksperimentalnoj fazi. Uspješno je uklonjen fotokemijskom metodom iz otpadnih voda (98%). Smatra se da željezov disulfid (pirit) i manganov dioksid imaju potencijalnu ulogu za uklanjanje uranija iz zagađenih vodenih područja tako što sutaloži sa produktima korozije željeza.

Biološko uklanjanje uključuje metode bioremedijacije koje su prikladne za velika područja vode i tla zagađena niskim koncentracijama uranija. Metode bioremedijacije uključuju fitoremedijaciju i uklanjanje mikrobima. Fitoremedijacija se sastoji od skupa postupaka koji koriste biljke, njihove enzime i mikroorganizme iz korijenja za izolaciju, transport, detoksikaciju i mineralizaciju štetnih tvari iz tla.<sup>21</sup> Istraživanja pokazuju da mikroorganizmi (gljivice i bakterije) mogu utjecati i promijeniti pH i mjesta izvanstaničnog vezanja biljke pri čemu se mijenja bioraspodjelivost uranija te njegov prijenos u hranidbeni lanac. Primjer takve bakterije je *Pseudomonas* MGF-48. To je gram-negativna, pokretna, katalaza pozitivna i oksidaza negativna žuto pigmentirana bakterija. Ona vrlo brzo i učinkovito apsorbira uranij u rasponu od 50 do 200 mg L<sup>-1</sup>. Najveća količina unesenog uranija iznosila je 174 mg po gramu suhe mase bakterijske biomase.<sup>22</sup>

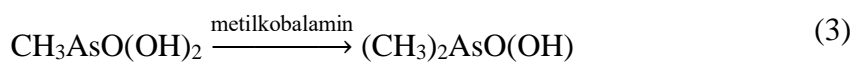
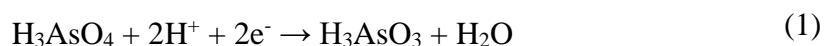
Ovisno o vrsti okoliša i njegovih uvjeta koriste se različite metode i kombinacije navedenih metoda za uspješno i temeljito uklanjanje uranija.

#### 2.4.3. Arsen

Arsen je kemijski element, metaloid s atomskim brojem 33. Elementarni arsen postoji u tri alotropske modifikacije: sivi, žuti i amorfni arsen. Sivi arsen metalnog je sjaja, nalazi se u prirodi, krt je i provodi električnu struju te se može pripremiti djelovanjem topline i svjetlosti na žuti arsen. Žuti arsen dobiva se naglim hlađenjem arsenovih para, mekan je i ne provodi električnu struju. Amorfni je arsen tvrd i crne boje te se dobiva kondenzacijom arsenovih para na temperaturi od 100 do 200°C. Arsen je sastavni dio mnogih minerala, a najčešće je u kombinaciji sa sumporom i drugim metalima. Dobiva se iz rude arsenopirita, FeAsS, zagrijavanjem bez pristupa zraka ili iz otpadnih ruda iskorištenih za dobivanje drugih elemenata gdje se prevodi u oksid te se dobiva redukcijom uz ugljik.<sup>23</sup>

Arsen i većina njegovih spojeva izrazito su otrovni te se koriste u proizvodnji pesticida, herbicida i insekticida. Arsenovi spojevi bitni su za rijetke vrste bakterija koje ih koriste kao respiratorne metabolite. Također, arsen u tragovima ima važnu dijetalnu ulogu kod nekih organizama, npr. hrčaka, koza, štakora i pilića, no ako su količine veće od nužnih dolazi do trovanja arsenom. Trovanje arsenom može biti akutno i kronično. Akutno trovanje nastaje gutanjem više od 100 mg arsena, a kronično gutanjem malih količina arsena tijekom duljeg vremenskog perioda. Osim što može doći do trovanja, arsen se također smatra kancerogenim.

Arsen se nalazi u Zemljinoj kori na razini od 2 do 5 ppm. Velike količine arsena unose se u okoliš primarno izgaranjem fosilnih goriva, posebice ugljena. Pojavljuje se i kao dio fosfatnih minerala te postaje dio okoliša sa spojevima fosfora. Sljedeći veliki izvor je nastajanje arsena kao nusprodukta prerade zlata, bakra i olova. Zbog prevelike količine arsena, koja premašuje potrebe, akumulira se kao otpadni materijal. Poput žive, bakterije mogu prevesti arsen u toksičnije i pokretljivije derivate metila sljedećim reakcijama:



Osim što utječe na organizme, arsen je najznačajniji zagađivač vodenih sustava.<sup>24</sup>

#### 2.4.3.1. Zagađenje voda arsenom

Jedan od najvećih problema zagađenja voda za piće je onečišćenje arsenom. Navedeno onečišćenje nastaje ne samo zbog nakupljana arsena utjecajem ljudske aktivnosti, već problem postoji u samim mineralima. Postoje mnoga istraživanja na molekularnoj razini arsenopirita koje pokazuju da značajne količine arsena zamjenjuju sumpor u piritu,  $\text{FeS}_2$ , te se lokalno grupiraju u strukturi piritu. Oksidacijom arsenopirita oslobađa se arsen(-III) koji se oksidira u arsen(V) u obliku arsenatnih oksoaniona:<sup>25</sup>



Nastali oksoanioni snažno se adsorbiraju na oksihidrokside i okside željeza(III) te nastaju koloidne čestice koje se lako kreću površinskim i podzemnim vodama.<sup>26</sup> Slika 6. prikazuje pojednostavljeni prikaz transporta arsena kroz nadzemne i podzemne vode.



Slika 6. Pojednostavljeni prikaz izmjene i transporta arsena od arsenopirita do vode namjenjene za piće. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora 26.

#### 2.4.3.2. Arsen u istočnoj Hrvatskoj

Provedeno je istraživanje<sup>27</sup> 2004. godine u kojem se proučavao odnos između koncentracija arsena u vodi za piće četiriju mjesta u istočnom dijelu Republike Hrvatske (gradovi Našice i Osijek te sela Andrijaševci i Čepin) i odgovarajuće koncentracije arsena u kosi stanovnika navedenih mjesta. Dobiveni rezultati su neočekivani i zastrašujući. Među mjestima postoje vidljive razlike u koncentracijama. Sela Čepin i Andrijaševci imali su vrijednosti arsena u vodi čak deset i više puta veće od dopuštene prema zakonima Republike Hrvatske, a Osijek četiri puta veću nego što je predložila Svjetska zdravstvena organizacija. Razina arsena u podzemnim vodama Našica je niska. Prosječne količine arsena u kosi mještana Našica i Osijeka bila je normalna, a Čepina i Andrijaševca slična onima koje su pronađene kod ljudi s povećanom izloženošću arsenu. Dio arsena u kosi potječe i iz vanjskih izvora (prašina, šamponi, voda za pranje, korištenje pesticida na bazi arsena), no u puno manjoj količini nego što je to iz vode za piće. Na temelju mnogih epidemioloških istraživanja očekivani štetni utjecaji na području Andrijaševca pri izrazito visokim koncentracijama arsena su karcinom mjehura i pluća, a nakon godina izloženosti pojavljuju se poremećaji kože, dijabetes i periferna vaskularna bolest. Dugotrajno korištenje onečišćene vode iz Osijeka povezano je s povećanjem broja osoba koji boluju od hipertenzije, kardiovaskularnih bolesti i moždanog udara. Također, povećan je rizik obolijevanja od raka. Osim istraživanih mjesta postoji još sela u istočnoj Hrvatskoj s

povećanom količinom arsena u vodi namijenjenoj za piće. Navedeni podaci govore da velik udio hrvatskog stanovništva kronično unosi veću količinu arsena u organizam koji štetno djeluje na njihovo zdravlje.

## 2.5. Kako riješiti problem zagađenja?

Onečišćenje okoliša velik je problem za suvremenog čovjeka. Osim što zagađivači štetno utječu na prirodu te su poremećeni procesi u okolišu, također imaju loš utjecaj na zdravlje svakog čovjeka. Upravo iz tog razloga potrebno je pronaći metode koje će sa visokim učinkom očistiti zagađena područja te će biti dostupna svima.

Pročišćavanje voda klasificira se u tri dijela: primarno, sekundarno i tercijarno pročišćavanje.

Primarno pročišćavanje odnosi se na uklanjanje krupnih i finih krutina poput papira, komada drveta i krpa koji mogu začepiti i oštetiti strojeve i crpke. Navedeni predmeti uklanjaju se rešetkama čeličnih šipki te se ručno ili mehanički s njih odstranjuju. Zatim se mogu zakopati, spaliti ili usitniti te vratiti u otpadne vode. Otpadna voda prolazi kroz stroj za usitnjavanje gdje se organski materijali smanjuju da se mogu učinkovito kasnije pročititi. Sljedeće se uklanjaju anorganske tvari poput mulja, pijeska i šljunka. Navedeni postupak taloženja tvari uklanja oko 60% krutina iz zagađene vode. Alternativni pristup pročišćavanju otpadnih voda je flotacija, proces u kojem se zrak uvodi u otpadnu vodu pod pritiskom te se krute tvari podižu na površinu gdje se onda uklanjaju.

Sekundarna obrada koristi aerobne biološke procese za razgradnju preostalog organskog materijala i usitnjenih krutina nakon čega se otpadne vode mogu dalje ispuštati u jezera i rijeke. Aerobne bakterije uz kisik prevode organske tvari u ugljikov dioksid, nitrati, fosfate, vodu i nove organske spojeve. Postoje dva načina na koji se mikroorganizmi dovode u kontakt s otpadnim vodama: upotrebom biološkog filtera u kojem mikroorganizam raste na čvrstoj podlozi i procesom aktivnog mulja u kojem se mikroorganizmi suspendiraju u efluent.

Tercijarno pročišćavanje otpadnih voda koristi rotacijska sita s vrlo finom mrežicom koja zadržava krutine promjera većeg od 0,045 mm. Jedan od oblika ovakvog pročišćavanja je korištenje stabilizacijskog ribnjaka na čijem dnu se anaerobnim procesima razgrađuju krute tvari, a na površini aerobno oksidiraju otopljene i koloidne organske tvari.<sup>28</sup>



Postoje još mnogi načini pročišćavanja od kojih su neki navedeni u nastavku: fotokataliza, kemijsko taloženje, elektrodijaliza, koagulacija i flokulacija, ultrafiltracija, povratna osmoza te adsorpcija.

Fotokatalitičko čišćenje otpadnih voda koristi se za prevođenje ionskih oblika u njihovo elementarno stanje, najčešće u metalnu krutinu. Zatim se talože na površini određenog poluvodiča ili se prevode u manje toksične topljive soli. Ako je moguća pretvorba u elementarno stanje, metal se može ponovno koristiti što je od velike ekonomske važnosti.<sup>29</sup>

Kemijsko taloženje temelji se na dodavanju kemijskih reagensa pomoću kojih talože onečišćivači. Za taloženje metala najčešće se koriste vapno, stipse, soli željeza i drugih organskih polimera.

Elektrodijaliza je proces u kojem se ioni transportiraju kroz polupropusnu membranu pod utjecajem električnog polja. Membrane mogu biti kationsko i anionsko selektivne. Kationsko selektivne membrane su negativno nabijeni polielektroliti koji propuštaju pozitivno nabijene ione, a odbijaju anione. Anionsko selektivne membrane pozitivno su nabijene, odbijaju katione, a omogućuju protok aniona.

Koagulacija je proces u kojem se sjedinjuju manje čestice u veće nakupine, koagulate, pri dodatku koagulanta.<sup>30</sup> Koagulanti su najčešće anorganske soli koje povećavaju ionsku jakost otopine. Flokulacija je proces pri kojem nastaju veće nakupine, flokule, koje lakše talože ili isplivavaju na površinu tekuće faze. Za razliku od koagulata i agregata, flokule su nakupine izgledom nalik pahuljama u kojima su čestice povezane slabije te se lako raspadaju.

Ultrafiltracija je postupak odvajanja pomoću membrana čije su pore veličine od 0,1 do 0,001 mikrona. Koristi se za uklanjanje polimernih molekula, tvari velike molekulske mase i koloida. Kroz membranu pod tlakom prolaze voda i tvari male molekulske mase. Osim veličine, na učinkovitost pročišćavanja mogu utjecati električni naboj te površinska kemija membrane i čestica.

Povratna osmoza je proces u kojem pročišćena voda pod pritiskom prelazi kroz membranu, a zaostaju nečistoće koje se ispiru u otpadnoj vodi. Koristi se za pročišćavanje otpadnih voda organskog podrijetla, od obrade metala, celuloze, petrokemijske, prehrambene, rudarske i tekstilne industrije, komunalnih, podzemnih i radioaktivnih otpadnih voda.

Adsorpcija je metoda koja se uglavnom koristi za uklanjanje iona metala iz industrijskih otpadnih voda. Najčešći adsorbent je aktivni ugljen. Ostali adsorbendi koji se koriste su

minerali gline, zeoliti, biomaterijali, pijesak obložen željeznim oksidom, modificirana vuna i pamuk te industrijski kruti otpad.<sup>31</sup>

## § 3. LITERATURNI IZVORI

1. J. Wright, *Environmental Chemistry*, Routledge, London, 2003., str. 162
2. A. Dąbrowski, *Adv. Colloid Interface Sci.* **93** (2011) 137
3. N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, S. Žalac, G. Horvat, J. požar, *Praktikum fizikalne kemije 2*, Interna skripta, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2009., str. 30-32
4. H. Lin, *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **14** (2010) 25
5. G. E. Brown Jr., G. Calas, *C. R. Geosci.* **343** (2011) 91-92
6. W. Stumm, *Colloids Surf., A* **120** (1997) 145-146
7. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0123485304005543> (datum pristupa 20. srpnja 2021.)
8. G. E. Brown Jr., G. Calas, *C. R. Geosci.* **343** (2011) 96
9. N. Langford, R. Ferner, *J. Hum. Hypertens.* **13** (1999) 651-653
10. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/40626> (datum pristupa 22. srpnja 2021.)
11. J. F. Risher, H. E. Murray, G. R. Prince, *Toxicol. Ind. Health* **18** (2002) 109
12. J. Gavis, J. F. Ferguson, *Water Res.* **6(9)** (1972) 1001-1002
13. [http://web.mit.edu/coal/The\\_Future\\_of\\_Coal.pdf](http://web.mit.edu/coal/The_Future_of_Coal.pdf) (datum pristupa 22. srpnja 2021.)
14. G. E. Brown Jr., G. Calas, *C. R. Geosci.* **343** (2011) 102-103
15. J. J. Rytuba, *Env. Geol.* **43** (2003) 327
16. S. Rodrigues Filho, J. E. L. Maddock, *J. Geochem. Explor.* **58** (1997) 231
17. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=63297> (datum pristupa 25. srpnja 2021.)
18. <https://www.atomicheritage.org/history/uranium-mining> (datum pristupa 25. srpnja 2021.)
19. D. M. Taylor, S. K. Taylor, *Rev. Environ. Health* **12(3)** (1997) 147-152
20. I. Grenthe, J. Drożdżynński, T. Fujino, E. C. Buck, T. E. Albrecht-Schmitt, S. F. Wolf, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer, Dordrecht, 2008., str. 257, 270
21. N. Milčić, Z. Findrik Blažević, M. Vuković Domanovac, *Kem. Ind.* **68(9-10)** (2019) 447
22. J. Li, Y. Zhang, *Procedia Environ. Sci.* **13** (2012) 1609-1612
23. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=4002> (datum pristupa 26. srpnja 2021.)

24. S. E. Manahan, *Fundamentals of Environmental Chemistry*, CRC Press, 2011., str. 399-400
25. S. Ahuja, *Arsenic Contamination of Groundwater: Mechanism, Analysis, and Remedation*, John Wiley & Sons, 2008., str. 6
26. G. E. Brown Jr., G. Calas, *C. R. Geosci.* **343** (2011) 104-105
27. S. Čavar, T. Klavec, R. Jurič Grubešić, M. Valek, *Sci. Total Environ.* **339** (2005) 277-281
28. J. Wright, *Environmental Chemistry*, Routledge, London, 2003., str. 318-320
29. M. I. Litter, *Adv. Chem. Eng.* **36** (2009) 59
30. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=32132> (datum pristupa 27. srpnja 2021.)
31. [http://ripublication.com/ijerd\\_spl/ijerdv4n1spl\\_08.pdf](http://ripublication.com/ijerd_spl/ijerdv4n1spl_08.pdf) (datum pristupa 27. srpnja 2021.)