
Irena Gorjanc

Primena zeolita u prečišćavanju zemljišta povećane kiselosti

Ispitivane su upotrebne vrednosti zeolita u prečišćavanju zemljišta povećane kiselosti. Prace-njem promena hemijskih karakteristika zemljišta nakon tretmana zeolitom. U tu svrhu izveden je eksperiment kojim su određivane koncentracije teških metala i pH vrednost zemljišta pre i nakon tretmana zeolitom. Ogljed je trajao 4 dana. Metali su ekstrahovani rastvorom DTPA, zatim je ICP metodom određivan njihov sadržaj u zemljištu, kao i kiselost zemljišta. Eksperiment je pokazao blago povećanje pH-vrednosti uz smanjenje sadržaja Fe, As i Pb.

Uvod

Porozna mikrostruktura zeolitâ uslovljava njihovu sposobnost adsorpcije, mogućnost izmene jona, molekularnih sita i dr. (Kallo i Minachev 1988). U ovom istraživanju ispitivana je upotrebna vrednost zeolita u tretmanu zemljišta povećane kiselosti.

Uzorci zeolita uzeti su iz rudnika zeolitisanog tufa Igroš-Vidojević kod Brusa. Zeolitski tuf je inerstratifikovan u miocenskoj seriji laporovitih glina, podina, i pliocenskih smeđih glina, povlata. Tufovi su sekundarno menjani, devitri-fikovani i jako silifikovani. Stvaranje tufova vezuje se za subliminičke erupcije duž razlomnih zona, višefazno obnavljane tokom helveta i tor-tona. Najzastupljeniji mineral u uzorku zeolita, koji je korišćen, je 90-procentni klinoptilolit psefisko-psamitske strukture (Majstorović *et al.* 2010).

Eksploataciono polje Igroš-Vidojević sastoji se iz dva rudna tela. Rudno telo I (površine od oko 4000 m²) ograničeno je sa zapadne strane Barskim potokom, a sa istočne strane bezimenim potokom. Prosečna debljina zeolitskog tufa je 1.77 m sa generalnim pružanjem istok-zapad i sa srednjim statističkim padom prema severu od oko 4°. Rudno telo II se nalazi na površini od oko 17000 m². Zeolitski tuf je prosečne debljine 1.82 metra i pruža se pravcem sever-jug, na dužini od 260 m, srednjeg statističkog pada prema istoku od 10°.

Ranija istraživanja

U svom radu na temu „Rezultati geomeh-ničkih ispitivanja zeolitisanog tufa i pratećih stena ležišta Igroš kod Brusa”, J. Majstorović i saradnici (2010) su prikazali rezultate labora-torijskih geomehničkih ispitivanja zeolitisanog tufa i pratećih stena na lokalitetu Igroš-Vido-jević. Utvrđeno je da su peščari, tuf sa zeolitom i zeolitski tuf, kao i podinske gline, peskovito-laporovite i laporovite gline povoljnih fizičko-mehaničkih karakteristika (tvrđina, poroznost) za potrebe eksploatacije.

Geološki zavod Srbije je 2009. godine obavio analizu kvaliteta zeolita iz ležišta Igroš-Vido-jević, koja je obuhvatala kompletnu hemijsku analizu, sadržaj teških metala i drugih mikro-elemenata, kao i kapacitet katjonske izmene za kalijum, natrijum, kalcijum i magnezijum (tabele 1, 2 i 3).

Irena Gorjanc (1995), Rakovica (Beograd), Kakanjska 2/4, učenica 3. razreda Geološke i hidrometeorološke škole „Milutin Milanković” u Beogradu

MENTOR: Prof. dr Branka Žarković, Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu, katedra za agrohemiju i fiziologiju biljaka

Tabela 1. Kompletna hemijska analiza zeolita, sadržaj (%) (Geološki institut Srbije 2009)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Gubitak zagrevanjem na 120°C	Gubitak žarenjem na 1000°C
60.70	0.29	14.48	0.07	0.25	1.25	4.27	2.58	0.94	0.66	0.005	2.77	14.03

Tabela 2. Sadržaj teških metala i drugih mikroelemenata (u ppm) određen atomskom adsorpcionom spektrofotometrijom (Geološki institut Srbije 2009)

Cr	Co	Pb	Zn	Mn	Sb	Sn	Cd	Cu	Ti	As
72	21	35	47	180	108	20	0.2	23	880	0.94

Tabela 3. Kapacitet katjonske izmene i izmenljivi katjoni meq/100g (Geološki institut Srbije 2009)

Ukupno	K	Na	Ca	Mg
180	4.4	7.3	147.5	20.8

Laboratorija Geozavoda u Beogradu izvršila je ispitivanje ukupne radioaktivnosti zeolita. Konstatovano je da u uzorku nisu prisutni radionuklidi veštačkog porekla, odnosno da zeolit ne sadrži supstance koje bi mogle da štete okolini (Geološki institut Srbije 2009).

Materijal i metode

Uzorcima zeolita kojima je tretirano zemljište, prikupljeni su na lokalitetu Igroš-Vidojević, kod Brusa. Analize su rađene ICP metodom (Inductively coupled plasma – Indukovano-spregnuta plazma) (Hou i Jones 2000), kojom su određeni pristupačni oblici teških metala u zemljištu, prethodno ekstrahovani rastvorom DTPA (dietilenti-triamin-pentasilicetna kiselina). Sastav zemljišta i promena pH vrednosti uzoraka zemljišta određivani su pre i posle tretmana zeolitom.

Tip zemljišta korišćenog u eksperimentu je ranker. Ovaj tip zemljišta sadrži povišene koncentracije arsena i olova (tabela 4).

Tabela 4. Zemljište ranker – karakteristike zemljišta (prikazane su ukupne vrednosti u zemljištu, teški metali su ekstrahovani Carskom vodom (HNO₃ i HCl (1:3 v/v)), preuzeti podaci od Instituta za zemljište u Beogradu

Parametar	Zastupljenost
pH u KCL	4.4 ppm
pH u H ₂ O	5.4 ppm
K ₂ O	19.47 mg/100 g
P ₂ O ₅	0.6 mg/100 g
Humus	3.4%
As	290.85 ppm
Pb	10360 ppm
Cd	2.995 ppm
Co	15.905 ppm
Cr	37.015 ppm
Cu	82.45 ppm
Fe	25600 ppm
Mo	0.25 ppm
Ni	63.55 ppm
Zn	415.2 ppm

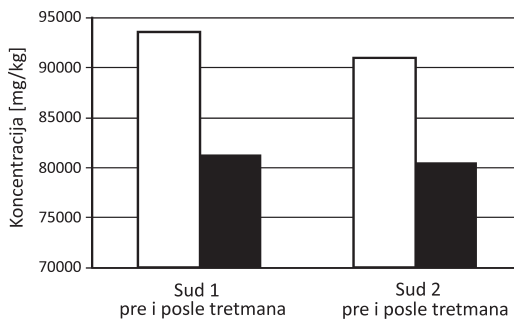
Uzorcima zemljišta su raspoređeni u tri suda perforiranog dna, po 200 g. U dva suda je dodato po 2 g zeolita granulacije 0-1 mm, a zemljište je dobro promešano. Treći sud je služio kao referentna proba – zemljištu bez zeolita dodato je

100 mL neutralne vode. Pre dodavanja zeolita u prvi sud dodato je 100 mL vode, pH 6, a u drugi 100 mL vode, pH 3.6 (pH vrednost vode regulisana je dodavanjem H_2SO_4 0.02 mol/dm^3). U kontrolni sud, dodato je 100 mL destilovane vode. Po dodavanju vode uzeti su uzorci zemljišta na kojima su ekstrahovani teški metali i urađena ICP analiza. Tek nakon toga dodat je zeolit. Posude sa zeolitom stajale su četiri dana kako bi se dalo vremena zeolitu da izreaguje sa teškim metalima u zemljištu. Po isteku ovog perioda, ponovo su uzeti uzorci zemljišta na kojima su ponovljene iste analize.

Rezultati i diskusija

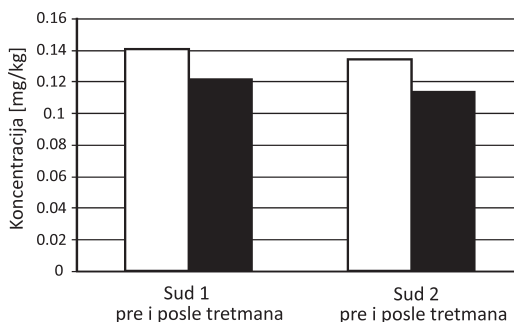
Rezultati ispitivanja zastupljenosti teških metala u uzorcima zemljišta pre i nakon tretmana zeolitom dati su u tabeli 5. Nakon četiri dana izlaganja uzoraka zemljišta dejstvu zeolita, zabeleženo je smanjenje koncentracije gvožđa i arsena, kao prirodnih zagađivača, u dva suda u odnosu na kontrolni (slike 1 i 2). Koncentracija olova smanjila u uzorku normalne kiselosti za 12% posle tretmana zeolitom. U drugom sudu, koncentracija olova smanjila se za 26% (slika 3).

Pretpostavlja se da je do smanjenja koncentracije ovih metala došlo usled katjonske izmene između zeolita i zemljišta. Kako kisela sredina omogućava veću migraciju teških metala, u sudu sa znatno sniženom pH smanjenje koncentracije bilo je izraženije.



Slika 1. Koncentracija gvožđa u uzorcima

Figure 1. Fe concentration in samples

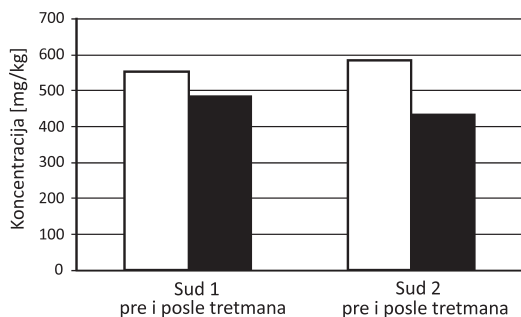


Slika 2. Koncentracija arsena u uzorcima

Figure 2. As concentration in samples

Tabela 5. Koncentracije teških metala

Element	Koncentracija (mg/kg)			
	Kontrola	Zemljište (pH = 3.6)	Kontrola + zeolit	Zemljište (pH = 3.6) + zeolit
As	0.141	0.134	0.122	0.114
Cd	1.821	1.833	1.823	1.851
Cr	0.0166	0.0126	0.0156	0.0200
Cu	6.53	5.80	6.07	5.75
Fe	93600	90950	81350	80550
Mn	251	243	284	316
Ni	3.38	3.46	3.30	3.26
Pb	553.5	585.5	488.0	435.8
Zn	26.5	26.6	28.7	25.4



Slika 3. Koncentracija olova u uzorcima

Figure 3. Pb concentration in samples

Tabela 6. Kiselost zemljišta (izražena po skali pH vrednosti)

	Pre tretmana zeolitom	Posle tretmana zeolitom
Sud 1	4.15	4.40
Sud 2	4.30	4.48

Došlo je do malog povećanja pH vrednosti samog zemljišta, u odnosu na kontrolni sud (tabela 6). Na grafiku uočava se da je pH vrednost u sudu sa zakiseljenom vodom veća od pH vrednosti zemljišta sa nezakiseljenom vodom. Supstrat zemljišta koji je korišten u analizama je izreagovao sa kiselinom i otpustio ispitivane metale u zemljišni rastvor. Time je adsorptivni koncept zemljišta ostao slobodan da primi neki drugi element, npr. vodonik. Vezivanjem vodonika smanjuje se količina vodonikovih jona u rastvoru, pa se smanjuje i kiselost.

Kako bi se tačno odredilo zbog čega se ovako promenila pH vrednost zemljišta potrebno je izučiti hemizam ovog zemljišta!

Zaključak

Rezultati ispitivanja hemijskih promena u zemljištu nakon tretmana zeolitom pokazali su da zeolit pozitivno utiče na zemljište u vidu smanjenja koncentracije teških metala i kiselosti. Smanjenje koncentracije u zemljištu prirodno prisutnih teških metala, ukazuje na potencijalnu

mogućnost korišćenja zeolita u procesu prečišćavanja i remedijacije zemljišta.

U daljim istraživanjima trebalo bi obuhvatiti veći broj elemenata koji bi u povećanim koncentracijama predstavljali zagađivače i tretirati zemljišta različitog tipa zeolitima različite granulacije, u različitim količinama, u dužem vremenskom periodu, kako bi se došlo do većeg broja podataka.

Zahvalnost. Elmiri Saljnikov dugujem zahvalnost zbog pomoći oko tumačenja rezultata. Posebnu zahvalnost dugujem svom mentoru prof. dr Branki Žarković sa Poljoprivrednog fakulteta, i Vesni Radovanović, dipl. hem, na stručnim savetima i pomoći.

Literatura

Dimitrijević M., Karamata S., Sikošek M., Veselinović D. 1976. *Osnovna geološka karta SFRJ – tumač za list Kruševac K34-19*. Beograd: Savezni geološki zavod

Geološki institut Srbije 2009. *Prirodni granulirani zeolit – izveštaj o izvršenim istraživanjima*. Geološki zavod Srbije, Rovinjska 12, Beograd

Hou X., Jones B. T. 2000. *Inductively Coupled Plasma / Optical Emission Spectrometry*. U *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (ur. R.A. Meyers). Wiley, str. 9468-85.

Kallo D., Minachev Kh. M. 1988. *Catalysis on Zeolites*. Budapest: Akadémiai Kiadó

Majstorović J., Mojić S., Volkov Husović T. 2010. *Rezultati geomehaničkih ispitivanja zeolitisanog tufa i pratećih stena ležišta Igroš kod Brusa*. U *IX međunarodna konferencija o površinskoj eksploataciji OMC 2010, Vrnjačka Banja, 20-23. oktobar 2010*. (ur. V. Pavlović). Jugoslovenski komitet za površinsku eksploataciju, str. 123-129.

Irena Gorjanc

Application of Zeolite in the Purification of Acid Soil

In this paper the effect of zeolite on acidic soil was examined. The increased acidity of soil further degrades local flora, by enhancing the root systems absorption of heavy metals. The experiment was conducted over a period of 4 days, to allow the zeolite samples to adsorb at least part of the heavy metal pollution. Metals were extracted from the soil samples using a DTPA solution and

their content was determined by the usage of the ICP-method. The experiment showed a drop in Fe, As and Pb concentration. In addition to these elements concentrations of Cd, Cr, Mn, Zn and Ni were determined. The overall results of this research suggest a positive effect of zeolite on the process of soil remediation. Due to the drop in concentration of natural contaminants over a period of 4 days, it can be expected that a prolonged exposure to zeolites would give even better results. Further studies should focus on testing a larger number of elements in different soil types, treatment of soil with different amounts of zeolite, different grain size and different time periods.

