



УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ  
АГРОНОМСКИ ФАКУЛТЕТ У ЧАЧКУ

Мр Мирко С. Грубишић

“ЕФИКАСНОСТ ЗЕОЛИТА И АПАТИТА  
У МОБИЛНОСТИ ШТЕТНИХ ТЕШКИХ МЕТАЛА  
У ЗЕМЉИШТИМА И БИЉКАМА”

Докторска дисертација

*Чачак, 2017. година*



UNIVERSITY OF KRAGUJEVAC  
FACULTY OF AGRONOMY IN CACAK

MSc Mirko S. Grubisic

"EFFICIENCY ZEOLITE AND APATITE  
IN MOBILITY HARMFUL HEAVY METALS  
IN SOIL AND PLANTS "

Doctoral Dissertation

*Čačak, 2017.*

Идентификациона страница докторске дисертације

<b>I. Аутор</b>
Име и презиме: Мирко Грубишић
Датум и место рођења: 03.12.1970. године, Нови Сад, Република Србија
Садашње запослење: Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина
<b>II. Докторска дисертација</b>
Наслов: Ефикасност зеолита и апатита у мобилности тешких метала у земљиштима и биљкама
Број поглавља: 8
Број страница: 172
Број табела: 88
Број графикана: 61
Број библиографских података: 267
Установа и место где је рад израђен: Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд
Научна област (УДК): Тешки метали у земљишту и биљкама, зеолити и апатити, 631.416.8.4/ .9:[549.67+549.753.1](043.3)
Ментор: Проф. др Љиљана Бошковић Ракочевић, редовни професор Агрономског факултета у Чачку Универзитета у Крагујевцу
<b>III. Оцена и одбрана</b>
Датум пријаве теме: 21.12.2009.
Број одлуке и датум прихватања теме докторске дисертације: 847/8 од 12.05.2010.
Комисија за оцену подобности теме и кандидата:
1. Проф. др Љиљана Бошковић Ракочевић, ванредни професор, Агрономски факултет у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, ужа научна област: Агрохемија 2. Проф. др Драги Стевановић, редовни професор, Пољопривредни факултет у Земуну, Универзитет у Београду, ужа научна област: Агрохемија 3. Др Мирјана Стојановић, виши научни сарадник Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина Београд, научна област: Техничко-технолошке науке-наука о материјалима; 4. Др Радош Павловић, ванредни професор, Агрономски факултет у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, ужа научна област: Повртарство 5. Др Милена Ђурић, ванредни професор, Агрономски факултет у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, ужа научна област: Физиологија биљака
Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације:
1. Проф. др Милена Ђурић, редовни професор, Агрономски факултет у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, ужа научна област: Физиологија биљака; 2. Др Мирјана Стојановић, научни саветник, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд, научна област: Техничко-технолошке науке-наука о материјалима; 3. Проф. др Горан Дугалић, редовни професор, Агрономски факултет у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, ужа научна област: Педологија; 4. Проф. др Александар Пауновић, редовни професор, Агрономски факултет у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, ужа научна област: Ратарство и крмно биље;
Датум одбране дисертације:

**Ментор:**

*Проф. др Љиљана Бошковић-Ракочевић*, редовни професор,  
Агрономски факултет у Чачку

**Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације:**

1. \_\_\_\_\_

Проф. др Милена Ђурић,  
редовни професор Агрономског факултета у Чачку  
Универзитета у Крагујевцу,  
ужа научна област Физиологија биљака

2.

\_\_\_\_\_

Др Мирјана Стојановић,  
научни саветник Института за технологију  
нуклеарних и других минералних сировина у  
Београду,  
научна област Техничко-технолошке науке-наука о  
материјалима

3. \_\_\_\_\_

Проф. др Горан Дугалић,  
редовни професор Агрономског факултета у Чачку  
Универзитета у Крагујевцу,  
ужа научна област Педологија

4. \_\_\_\_\_

Проф. др Александар Пауновић,  
редовни професор Агрономског факултета у Чачку  
Универзитета у Крагујевцу,  
ужа научна област Ратарство и крмно биље

**Датум одбране:** \_\_\_\_\_

# ЕФИКАСНОСТ ЗЕОЛИТА И АПАТИТА У МОБИЛНОСТИ ШТЕТНИХ ТЕШКИХ МЕТАЛА У ЗЕМЉИШТИМА И БИЉКАМА

## РЕЗИМЕ

Познавања мобилности тешких метала Pb, Cd, Zn и радионуклида U предствала један од циљева заштите, уређења и рационалног коришћења пољопривредног земљишта са аспекта производње здравствено безбедне хране. Циљ истраживања дисертације је проучавање ефикасности природних минералних сировина на бази зеолита и апатита са домаћих налазишта у мобилности тешких метала и радионуклида у земљиштима различитих физико-хемијских карактеристика (псеудоглеј и чернозем) користећи тест културе слачицу (*Sinapis Alba L.*) и сунцокрет (*Helianthus annuus L.*). Афинитет, ефикасност, механизми адсорпције зеолита и преципитације апатита утврђени су у систему колона са константним притиском, при различитим рН вредностима (5.00, 7.00) основног контаминираног раствора (Pb, Cd, Zn, U) 300 mg l<sup>-1</sup> у временским интервалима 30, 60, 90, 120, 180 минута. У свим варијантама дошло је до значајних промена рН вредности филтрата. Највише промене рН вредности филтрата, минимална колебања у временском интервалу, при рН=5.00, забележили су основни раствори Pb (7.69-7.87) и U (7.77-7.93) кроз колону са апатитом и нешто нижим променама за Cd и Zn. Промене рН вредности основних контаминираних раствора, рН =5.00, забележене су и након пропуштања кроз колоне са зеолитом али знатно мањег интензитета са трендом промена U>Pb>Cd>Zn. Тренд промена између апатита и зеолита наступиле су и код основног контаминираног раствора рН =7.00. Зеолит и апатит процесима адсорпције/преципитације успешно су имобилисали Pb, при рН вредности основног раствора 5.00 и 7.00. У колонама апатит је боље имобилисао U, зеолит је бољи за имобилизацију Cd, док су за Zn показали веома сличан афинитет. Зеолит и апатит додати у количини од 20 g kg<sup>-1</sup> земљишта смањују садржај воднорастворљивих и лакоприступачних облика Pb, Cd и Zn у неконтаминираном и контаминираном земљишту. Контаминација псеудоглеја и чернозема са Pb и U је негативно утицала на морфолошко-физиолошке особине сунцокрета, док је утицај за Cd и Zn зависио од типа земљишта. Повећано присуство Pb и U на чернозему негативно је утицало на слачицу, Cd и U у псеудоглеју су утицали стимулативно, док је утицај осталих тешких метала и радионуклида на масу корена и надземну масу различит и зависи од типа земљишта. Доступност Pb и Cd биљкама је већа у псеудоглејном земљишту, највећим делом се акумулира у корену, са малом транслокацијом у надземне делове за Pb и добром за Cd и већим афинитетом код слачице. Цинк је веома мобилан у псеудоглејном земљишту, садржај Zn у корену је нижи од садржаја у надземним деловима и код сунцокрета и слачице. Мобилност урана је већа у чернозему, при чему највећи део остаје у корену биљке. Употребом зеолита, посебно апатита смањен је садржај мобилних форми токсичних метала и радионуклида у земљишту, доступност биљкама, као и садржај у корену и надземној маси сунцокрета и слачице.

**К л њ у ч н е р е ч и :** земљиште, зеолит, апатит, тешки метали, сунцокрет, слачица

**Научна област:** Биотехничке науке

**Ужа научна област:** Тешки метали у земљишту и биљкама, зеолити и апатити

**УДК:** 631.416.8.4/.9:[549.67+549.753.1](043.3)

# EFFICIENCY ZEOLITE AND APATITE IN MOBILITY HARMFUL HEAVY METALS IN SOIL AND PLANTS

## SUMMARY

Knowledge of the mobility of heavy metals Pb, Cd, Zn and radionuclides U represents one of the goals of protection, regulation and rational use of agricultural soils from the aspect of production of safe food. The aim of the research thesis is the study of the efficiency of natural mineral materials based on zeolite and apatite from domestic deposits in the mobility of heavy metals and radionuclides in the soils of the different physico-chemical characteristics (pseudogley and chernozem) using a test culture mustard (*Sinapis alba* L.) and sunflower (*Helianthus annuus* L.). Affinity, efficiency, zeolite adsorption mechanisms and apatite adsorption precipitation were determined in a constant-pressure column system at 300 mg l<sup>-1</sup> for different pH values (5.00, 7.00) of the basic contaminated solution (Pb, Cd, Zn, U) at time intervals 30, 60, 90, 120, 180 minutes. In all variants, significant changes in the pH of the filtrate occurred. The most significant changes in the pH of the filtrate, minimal fluctuations in the time interval, at pH = 5.00, recorded the basic solutions of Pb (7.69-7.87) and U (7.77-7.93) through the column with apatite and somewhat lower changes for Cd and Zn. Changes in the pH of the basic contaminated solutions, pH=5.00, were also recorded after leaking through the zeolite columns but with significantly lower intensity with the trend of changes U > Pb > Cd > Zn. The trend of changes between apatite and zeolite also occurred in the basic contaminated solution pH=7.00. Zeolite and apatite adsorption/precipitation processes successfully immobilized Pb at pH of the basic solution 5.00 and 7.00. In colonies, apatite better immobilized U, zeolite is better for immobilisation of Cd, while for Zn, they showed a very similar affinity. Zeolite and apatite are added in an amount of 20 g kg<sup>-1</sup> soil to reduce the content of water-soluble and easily accessible forms of Pb, Cd and Zn in uncontaminated and contaminated soil. Contamination of pseudogley and chernozems with Pb and U negatively influenced the morpho-physiological characteristics of sunflower, while the influence of Cd and Zn was dependent on the soil type. The increased presence of Pb and U in chernozems had a negative impact on the mustard, Cd and U in pseudogley were influenced by stimulus, while the influence of other heavy metals and radionuclides on the root mass and above ground mass varies and depends on the type of soil. The availability of Pb and Cd plants is higher in pseudogley soil, mostly accumulating at the root, with a small translocation into the above-ground parts for Pb and good for Cd and greater affinity in the mustard. Zinc is very mobile in pseudogley soil, the content of Zn at the root is lower than the content in the above-ground parts and sunflower and mushrooms. Uranium mobility is higher in chernozem, with most of it remaining at the root of the plant. The use of zeolite, especially apatite, reduced the content of mobile forms of toxic metals and radionuclides in soil, availability to plants, as well as the content at the root and above ground mass of sunflower and mustard.

**Key words:** soils, zeolite, apatite, heavy metals, sunflower, mustard

**Scientific field:** Biotechnical sciences:

**Research Area:** Heavy metals in soil and plants, zeolites and apatites

UDC: 631.416.8.4/.9:[549.67+549.753.1](043.3)

# САДРЖАЈ

1. УВОД .....	1
2. ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА .....	4
3. ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ .....	6
4. РАДНА ХИПОТЕЗА .....	31
5. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДЕ РАДА .....	32
5.1. Теренска истраживања .....	32
5.2. Лабораторијска истраживања .....	33
5.2.1. Оглед у колонама .....	33
5.2.2. Оглед у судовима .....	40
5.2.3. Вегетациони оглед .....	41
5.2.4. Аналитичка истраживања .....	42
5.2.5. Статистичка обрада података .....	44
6. РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА И ДИСКУСИЈА .....	45
6.1. Особине минералних сировина .....	45
6.1.1. Особине зеолита коришћеног у експерименту .....	45
6.1.2. Особине апатита коришћеног у експерименту .....	47
6.2. Особине земљишта .....	48
6.2.1. Особине чернозема .....	48
6.2.2. Особине псеудоглеја .....	51
6.3. Ефикасност минералних сировина у имобилизацији Pb, Cd, Zn, U у колонама .....	55
6.3.1. Утицај минералних сировина на промене рН вредности раствора у колонама .....	55
6.3.1.1. Статистичка обрада података промена рН вредности раствора у колонама .....	61
6.3.2. Утицај минералних сировина на динамику имобилизације Pb, Cd, Zn, U .....	70
6.3.2.1. Корелациона зависност рН вредности раствора и усвајање токсичних метала .....	74

6.3.3.	Рендгенска (XRD)-анализа филтера-праха зеолита из контаминираних колона са Pb, Cd, Zn, U .....	83
6.3.4.	Утицај минералних сировина на облике и мобилност тешких метала у земљишту .....	94
6.3.5.	Морфолошко-физиолошке особине биљака .....	101
6.3.5.1.	Морфолошко-физиолошке особине сунцокрета .....	101
6.3.5.2.	Морфолошко-физиолошке особине слачице .....	110
6.3.6.	Садржај тешких метала у биљкама гајеним на псеудоглеју и чернозему .....	118
6.3.7.	Статистичка обрада података садржаја токсичних елемената у псеудоглеју и чернозему и утицаја минералних сировина на мобилност .....	131
7.	ЗАКЉУЧАК.....	146
8.	ЛИТЕРАТУРА.....	150
	ПРИЛОЗИ (фотографије) .....	173



# 1. УВОД

Загађивање човекове средине и мере за њихово санирање представља једну од највећих брига данашњег човечанства. Досадашње активности човека биле су усмерене ка научним и техничким достигнућима како би се унапредила производња на свим нивоима (индустрија, пољопривреда) не обазирјући се на животну средину. Последице таквог дугогодишњег понашања, данас се одражавају на квалитет три основна ресурса животне средине а то су земљиште, вода и ваздух.

Процеси делимичног оштећења, уништења земљишта и вода представљају данас велики проблем многих земаља у свету, посебно ако се има у виду њихова директна улога у производњи хране. Томе су нарочито допринели, нагли развој технологије и индустрије, све већи број становништва, потребе за новим и већим количинама сировина, повећање потреба у храни, употреба нуклеарног горива као и муниције са различитим радиоактивним пуњењем (посебно осиромашени уран). Како су земљиште и вода најважнији природни ресурс не само у производњи хране већ као средина с којом је човек у сталном контакту, јавља се као веома озбиљан проблем, и за стручне, и за друштвено-политичке организације, како сачувати ове незаменљиве природне ресурсе.

Концепти *"НАССП"* (Hazard Analysis Critical Control Point) и *"GAP"* (Good Agricultural Practices) постављају све строжије услове и правила за производњу здравствено безбедне хране, тако да се предвиђа да Србија после 2020. године неће моћи да извози ниједан пољопривредни производ без уверења о квалитету земљишта као *"критичног места"* у примарној пољопривредној производњи.

Право на здраву природну средину и друга еколошка права су истовремено и лична и економско-социјална права сваког човека. Угрожавањем природе-природне средине угрожава се и човек, па на тај начин еколошки проблеми постају хетерогени: природни, биолошки, друштвени, економски, политички и културни, са чиме се на различите начине сусрећу и сиромашна и богата друштва. За разлику од осталих права, еколошка права су одређена негативном дефиницијом – забранама, која обавезују друштвену заједницу да обезбеди услове за њихово остваривање. Обавеза свакога ко користи природне ресурсе: земљиште, воду и ваздух је да то чини на начин којим се не угрожава природна средина. Еколошка свест и слобода услов су да човек буде слободан у природи и да јој допринесе да буде здрава, сигурна и хумана.

Стога, заштита и унапређење животне средине, посебно очување и заштита пољопривредног земљишта, постао је данас један од најзначајнијих проблема савременог света. Овај проблем, без обзира на чињеницу да се у појединим

земљама појављује у различитим видовима и у различитом степену угрожености, одавно је престао бити локални, национални или регионални. Последњих деценија 20. века постао је светски (глобални) проблем, пошто се локално или „шире“ загађење животне средине не може у потпуности контролисати и ограничити.

Пољопривредно земљиште може бити угрожено инцидентално, као резултат неке свесне радње (рат, намерно изазивање хаварије или неке експлозије) или акцидентално, тј. ненамерно (случајно) изазивањем еколошке или биолошке катастрофе, као резултат грешака у технологијама, у управљању постројењима и/или у природним феноменима, а које, са друге стране, могу значајно утицати на животну средину.

У савременој конвенционалној пољопривредној производњи, у циљу постизања што већих приноса и све већег коришћења и дефинисања економске плодности земљишта, инцидентално се све више користе минерална ђубрива недекларисаног и неконтролисаног порекла и разна хемијска средства: хербициди, пестициди, хормони, антибиотици и др. Као други ненамерни, акцидентални загађивачи земљишта јесу еколошке катастрофе које настају у технолошким процесима, а чије су последице далеко јаче али само у локалним размерама.

Контаминација земљишта, посебно пољопривредног земљишта представља изузетну опасност због места које пољопривредни производи имају у ланцу исхране. С тим у вези разматрани су поједини проблеми контаминације земљишта, гајених биљака и транслокације токсичних метала и радионуклида у „агро-еко-систему“ земљиште-биљка. С тим у вези указано је на бројне хемијске и физичке особине земљишта од којих зависи њихова мобилност. У циљу благовремене идентификације и предузимања одређених заштитних мера неопходно је познавање педогенетских фактора и процеса који су утицали на стварање земљишта, тренутно стање хемизма земљишта, као и методологију испитивања земљишта у случају контаминираниости тешким металима и радионуклидима.

Потреба за решавањем наведених проблема, довела је до развоја много нових технолошких поступака који се користе у циљу смањења контаминираниости угрожених и контаминираних земљишта. Тешки метали (Pb, Zn, Cd) и радионуклид (U) представљају најчешћу групу загађујућих материја присутних у земљишту и води. Тешки метали су хемијско токсични, а уранијум, као радионуклид, двоструко токсичан, хемијски и радиолошки, нису разградљиви и имају тенденцију да се акумулирају у живим организмима путем ланца исхране. За разлику од биоразградљивих загађујућих материја органског порекла, тешки метали и радионуклиди се не разграђују природним процесима већ се напротив акумулирају у медијумима посредством живих организама. На овај начин земљиште и седименти постају потенцијални извор загађења за биљке, животиње и људе.

Тренутне санације и ремедијације земљишта контаминирана токсичним металима и радионуклидима класичним методама захтева инвестиције које само у Сједињеним Америчким Државама (САД) премашују сто милијарди долара. Зато је број научних истраживања у овој области велики у последњих неколико година, са једним „основним“ циљем, проналажење јефтинијих-економски исплативих

иновативних ремедиационих технологија које спречавају мобилност наведених елемената.

У бројним извештајима UN, EPA, FAO, EPR неколико индустријских и рударских области у Србији сматра се “црним тачкама” зато што су у употреби застареле технологије које својим радом директо утичу пре свега на околна пољопривредна земљишта и водотокове.

До недавно земљишта и воде била су угрожена на суженим малим просторима, тако да у складу с тим улагани су велики напори да се токсични метали и радионуклиди из њих уклоне класичном методом “ex-situ”. У ове методе спадају солидификација, витрификација, испирање земљишта, излуживање из земљишта и раздвајање честица на основу различитих густина и величина. Ове методе су скупе и не дају увек добре резултате, јер је тешко мобилисати јоне метала и радионуклида из земљишта, услед променљивих растворљивих једињења у којима се налазе и променљивих сорпционих особина при променљивим метеоролошким условима. Често се санирање са одређеног простора своди на уклањање целокупне количине контаминираног земљишта и транспортовање на простор предвиђен за депоновање, депоније опасног отпада.

Због повећања контаминације земљишта, подземних и површинских вода са различитим степеном, приступило се процесу потпомогнуте природне ремедијације. Ове “in-situ” технологије имобилизације токсичних елемената, заснивају се на коришћењу релативно јефтиних и доступних природних материјала за превођење загађујућих материја у мање растворне фазе и једињења, спречавајући њихову мобилност кроз сложен систем земљишта. Коришћењем ових метода постиже се стварање стабилних комплекса загађујућих супстанци спречавајући њихову доступност биљкама и укључивање у ланац исхране.

Овај приступ показао се погодним за имобилизацију токсичних метала и радионуклида присутних у земљиштима и водама у широким вредностима концентрације од „ppb“ до „%“. Ова метода поштује и примењује основне принципе природних геохемијских процеса спречавајући биодоступност токсичних метала и радионуклида.

## 2. ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА

Познавање мобилности тешких метала и могућности спречавања њиховог укључивања у ланац исхране, посебно радионуклида има велики значај са еколошког аспекта заштите, агрохемисјких карактеристика, као и коришћења пољопривредног земљишта. Бројна су негативна деловања повећаног садржаја токсичних елемената на биљке (смањење пораста корена и надземне масе, немогућност коришћења биомасе и семена за прераду и исхрану домаћих животиња) и земљиште (ограничен степен коришћења у пољопривредној производњи) уколико се нађу у средини где је њихово присуство непожељно. Мобилност штетних елемената зависи од њиховог хемијског састава, као и од физичко-хемијских особина медијума (земљиште, седимент, вода) у коме се налазе.

Истраживања у овој докторској дисертацији имају за циљ праћење ефикасности два типа минералних сировина-адсорбента, хемијски реактивних материјала (зеолит и апатит) у функцији мобилности токсичних елемената (Pb, Cd, Zn) као и радионуклида (U) у земљиштима различитих физичко-хемијских карактеристика. Ефикасност минералних сировина кроз процесе адсорпције/преципитације у земљиштима (псеудоглеј, чернозем) верификовала се помоћу тест култура-биљака-хиперакумулатора (сунцокрет, слачица) преко садржаја наведених токсичних метала и радионуклида у корену и надземној маси.

Проучавања природних минералних сировина на бази зеолита и апатита у функцији мобилности токсичних елемената, радионуклида и органских загађивача у индустрији, рударству и заштити животне средине у последњих неколико година представља актуелну тему за научнике.

Имајући у виду широку практичну примену зеолита и апатита у другим областима, основни циљ ових истраживања је могућност коришћења ових домаћих минералних сировина како у редовној пољопривредној производњи тако и на угроженим-контаминираним локалитетима, посебно са повишеним садржајем кадмијума, олова, цинка, урана, утврђивање физичко-хемијских особина полазних минералних сировина, степена, динамике и карактера њиховог коришћења.

Осим ефекта минералних сировина као адсорбената, хемијски реактивних материјала на имобилизацију тешких метала, циљ докторске дисертације је утврђивање утицаја сваког појединачног токсичног метала и радионуклида на тест културе-хиперакумулаторе, сунцокрет и слачицу, кроз морфофизиолошке промене (висина биљке, маса надземне масе, маса корена) и степена њихове акумулације у корену и надземној маси, са и без присуства минералних сировина.

Испитивање, непосредно праћење ефикасности и брзине наведених материјала-минералних сировина на воднорастворљиве и лакоприступачне облике Pb, Cd, Zn у чернозему и псеудоглеју.

Испитивање ефикасности минералних сировина, динамика и степен засићења у лабораторијским условима у систему колона при различитим рН условима средине.

Крајњи циљ докторске дисертације је дефинисање оптималних параметара технологија ремедијације земљишта високе ефикасности коришћењем минералних сировина зеолита и апатита са домаћих рудних лежишта, биљака фитоаккумулятора, као појединачне или комбиноване технологије у спречавању мобилности токсичних метала и радионуклида.

### 3. ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ

*Познавање садржаја тешких метала* у земљишту и порекло ових метала су приоритетни циљеви заштите и уређења земљишта. Европска комисија је 2002. године објавила "Тематску стратегију за заштиту земљишта" (ЕС, 2002) која је успоставила основу и смернице за одржавање или побољшање квалитета земљишта. Недавно су разне групе израдиле извјештаје о стању земљишта и препорукама за креирање политике заштите земљишта на нивоу ЕУ. Извештај *Van-Camp et al. (2004)*, као део техничке групе која ради на "Контаминацији и управљању земљиштем" утврдила је потребу за мерењем концентрације тешких метала у земљишту и идентификовањем процеса контаминације. Анализа концентрација тешких метала у пољопривредним земљиштима је стога кључна за креирање стратегија усмерених ка смањењу инпута тешких метала у земљиште и гарант одржавања или чак побољшања квалитета земљишта.

*Blum (2002)* наводи на озбиљност проблема одрживог развоја и мера за контролу контаминираниости земљишта као основни циљ будуће пољопривредне производње.

Брз развој, од традиционалне до интензивне пољопривреде која је започела у Европи педесетих година прошлог века, промовисала је Заједничка пољопривредна политика (САР) и резултирала повећаном употребом ђубрива и пестицида. Сходно томе, садржај неких загађујућих материја, као што су тешки метали, порастао је у односу на њихове предходне вредности. Референтне вредности за максимално дозвољени садржај тешких метала у земљишту дефинисани су од стране *Kabata-Pendias and Pendias (2001)* за Cd (5 mg kg<sup>-1</sup>), Co (50 mg kg<sup>-1</sup>), Cr (100 mg kg<sup>-1</sup>), Cu (100 mg kg<sup>-1</sup>), Ni (100 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (100 mg kg<sup>-1</sup>) и Zn (300 mg kg<sup>-1</sup>), као и *Директивом 86/278 / ЕЕС (СЕС, 1986)* за пољопривредна земљишта са рН > 7 за Cd (3 mg kg<sup>-1</sup>), Cu (140 mg kg<sup>-1</sup>), Ni (75 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (300 mg kg<sup>-1</sup>) и Zn (300 mg kg<sup>-1</sup>).

Доступност токсичних елемената-приступачни облици су у потпуној корелацији са његовом концентрацијом у земљишном раствору, тј. са укупним садржајем у земљишту, (*Kabata-Pendias and Brummer, 1992; Kabata-Pendias and Pendias, 1992*). Међутим њихов садржај се може смањити ако се изврши адсорпција или таложење у земљишном раствору.

Обим и проблеми контаминације метала у агрикултурним подручјима показују следећи примери: У Бугарској је истраживањима утврђено да је 19.360 ha загађено од тешких метала, а 1913 ha загађено радионуклидима. У Пољској је 0,5% укупне површине земље загађено од тешких метала и/или других загађивача. У Француској се процењује да је до 800 000 локација потенцијално

контаминирано, док за читаву западну Европу та бројка може бити до 1 200 000 ha (NATO/CCMC 2002).

Анализе извршене у САД указују да је за ремедијацију свих рударских површина, пољопривредних земљишта и индустријских површина потребно око сто милијарди долара са сталним трендом повећања нових површина, (Singh et al., 2009).

У појединим подручјима „Малавија“ због геохемијских услова постоји озбиљан проблем квалитета пијаћих вода, јер садржај токсичних метала превазилази дозвољену количину коју је прописала Светска Здравствена Организација (WHO, 2004), где је за Pb 0.01 mg l<sup>-1</sup>, Cd 0.003 mg l<sup>-1</sup> и Cr 0.05 mg l<sup>-1</sup>.

Још једна негативна антропогена активност која се сваке године одвија на пољопривредним земљиштима јесте употреба фосфатних минералних ђубрива неодговарајућег квалитета, често са повећаним садржајем Cd, Pb, Fe и U (Alloway, 1995 и Harrison, 1996). Антропогени ефекти укључују и друге неадекватне пољопривредне активности, контаминирани атмосферске падавине, путна мрежа, отпад из индустрије.

Сама редукација приступачних облика штетних елемената за биљке је битна за оптимизирање пољопривредне производње посебно на угроженим, урбаним и индустријским реонима (Ponizovsky and Tsadilas, 2003).

Тотална ремедијација контаминираних земљишних површина није могућа. Стога, алтернатива је стабилизација „in-situ“ ради превенције миграције токсичних метала и радионуклида тј. одласка у подземне воде и биоекосистем.

Коришћење минералних сировина у технологији имобилизације токсичних метала и радионуклида представља значајну технологију у ремедијацији следећих контаминираних медијума: отпадне воде, седименти и земљишта као и пољопривредним земљиштима (Conca, 1997; Knox et al., 2000). Велика емисија загађивача, као што су Pb, Cd, Zn, Cu и др., долази из производних процеса пирометалургије (Boisson et al., 1999). Тешки метали су веома опасни за живе организме због своје стабилности, токсичности и тенденције акумулације у природи.

Пре поступка „in-situ“ ремедијације неопходно је спровођење поступка у лабораторијским условима као би се тачно одредили минерални додаци, одредила успешност методе и дефинисали други критеријуми тј. кинетика и равнотежа метала. Пробом у лабораторијским условима утврђује се тачан степен везивања и испирања метала на различитим адсорбентима, тј. токсиколошка карактеризација процедуре испирања (TCLP) што је по стандарду US EPA од 1986, (Guo et al., 2006).

После пробе, може се на основу једначине бр. 1 и 2 оценити ефикасност (K) и способност (Cap) различитих материјала за имобилизацију и апликацију на отвореном у пољским условима (Jang et al., 1998):

$$K = 1 - C_e / C_i \quad (1)$$

$$Cap = (C_i - C_e) / V / W \quad (2)$$

где је :

K = ефикасност имобилизације;

Cap = способност имобилизације;

$C_e$  = однос изменљиве концентрације појединачног метала у имобилисаном земљишту ( $\text{mg l}^{-1}$ );

$C_i$  = почетни концентрација метала пре имобилизације ( $\text{mg l}^{-1}$ );

$V$  = волумен метала ( $\text{mg l}^{-1}$ );

$W$  = тежина адитива -додатка (g).

Високе вредност  $K$  и  $C_{ap}$  представљају савршену ефикасност и способност имобилизације, што доказује каснију успешну употребу у реалним условима на терену. После проверавања ефикасности у лабораторијским условима потребно је потражити оптимални однос (земљиште/минерални додатак) за практичну примену. Ово свакако диктира и одговарајуће поштовање економских параметара, а то је ефикасност уз ниску цену коштања што је понекад од пресудног значаја за примену наведених материјала за ремедијацију. Након тога следи друга фаза а то је биолошка процена, где се вегетационим огледима доказују ефекти примене наведених ремедиационих материјала. У току ове фазе потребно је описати ефекте на биљци (маса, висина, морфологија, и др). Потом одредити које су то биљке које су отпорне за дате услове тј. биљке хиперакумулатори, како све то утиче на земљишне организме и на микроорганизме. Трећа фаза је праћење физичко-хемијских промена у контаминираном земљишту у неком дефинисаном периоду.

Испитивање адсорбента/преципитатора у условима колона битно је и за дефинисање параметара за формирање полупропустљивих реактивних баријера (ПРБ). У хидрологији, традиционалне хидрауличне баријере обухватају непропустљиве зидове, изграђен од бентонита, апатита, зеолита и других глинених минерала, калцијум карбоната или других хемијских производа, гелова, или било којих других елемената. Баријере могу бити комбиноване и изграђене од неколико различитих типова материјала. Полупропустљиве реактивне баријере за хемијска чишћења састоје се од водопропустљиве грађе са специфичном хемијском способношћу реаговања са једном или више хемијских механизма као што је адсорпција, размена јона, оксидација-редукција или таложење. Материјали коришћени на плану ПРБ морају бити ефикасни, јефтине и расположиви у великим количинама, са могућношћу примене у воденим басенима и земљишту, као најчешће контаминираним медијумима (*Gerania, 2007; Grubišić i sar., 2011; Pantaru et al., 2009; Conca & Wright, 2006*).

*Meena et al. (2008)* истичу значај рН вредности средине, јер је максимално уклањање металних јона из отпадних вода на биосорбенту (пиљевина) за Pb при рН 6 и Cd при рН 4, тако да је за оптималну адсорпцију неопходно подешавање параметара рН средине.

Коришћење природних минерала-минералних сировина у ремедиационој технологији базиран је на потпуно признатим, природним, хемијским и геохемијским принципима и правилима, еколошко безбедни и економско исплативи. У последњих неколико година највећи број проучаваних минерала и минералних сировина за спречавање мобилности токсичних метала и радионуклида јесу различити типови апатита из групе фосфата и зеолити из групе клиноптилолита.

**Материјали органски и неоргански** коришћени за ремедијацију морају бити ефикасни, јефтине и расположиви у тонама и применљиви у различитим срединама-медијумима. Материјали који су до сада најчешће испитивани били су:



оксиди гвожђа, зеолити, апатити, MgO, карбонати, шкољке, компост, тресет, брашно од памучног семена и креч (Conca, 1997).

Међу природним материјалима који се веома успешно користе за уклањање великог броја токсичних метала из пијаћих и отпадних вода су: монтморионит (Brigatti et al., 1995; Aboiroux et al., 1996; Zeng and Jiang, 2005), алофани (Okada et al., 2005), сепиолити (Brigatti et al., 1996), смектити (Arpa et al., 2000), каолинити (Srivastava et al., 2005), бентонити (Donat et al., 2005), илити (Elzinga & Sparks, 2001; Echeverria et al., 2005) и вермикулити (Brigatti et al., 2005).

Примена минералних сировина у ремедиационој технологији не захтева специјалне машине и може бити аплицирана на различитим положајима терена (равнице, нагиби), стварати пропустљиве реактивне баријере или мешати са контаминираном земљом или расипати по површини. Осим тога, може се успешно употребити у комбинацији са другим материјалима.

Да се успешно може извршити имобилизација Pb, Zn, Cu, Cd из контаминираног земљишта помоћу микронизираног коштано брашна (90-500 микрона) у односу 1:50 (коштано брашно : земљиште), потврђује Hodson et al. (2000). Експеримент је изведен при различитим рН вредностима земљишта (2.7 до 7.1) у систему колона. Осим успешне имобилизације токсичних-тешких метала, контаминирани раствор из колона (филтрат) имао је и повећану рН вредност у односу на почетни раствор.

Аутори Brown et al. (1996), Pierzynski & Schwab (1993), као и многи други испитивали су ефикасност органских додатака за имобилизацију Pb, Cd и Zn у контаминираним земљиштима користећи отпадни муљ, компост, стајско ђубриво и тресет.

Shuman (1999) указује да органска материја успешно адсорбује токсичне метале процесом физичке и хемијске адсорпције.

Поједини аутори истичу и брзину кинетике као важан фактор у имобилизацији токсичних метала од стране минералних адсорбената. Реакцију између апатита и токсичних метала описују као веома брзу, (Koepenkastrup and De Carlo, 1988), Chen et al., 1997a, 1997b), и као такав поступак је ефикасан-тренутан.

Abdel-Sabour (2007), описује могућност примене Са-фитата (Ca-IP6) и Na-фитата (Na12-IP6) у брзини таложења и мобилности U, Ni, Al, Pb, Ba, Co, Mn и Zn, у комбинацији са хидрокси апатитом дефинишући значај везе металних лиганда. Додатком 10 g kg<sup>-1</sup> Na-фитата повећана је растворљивост U, Pb, Cu, док је додатком Са-фитата у истој количини смањена растворљивост U, Ni, Al, Pb, Ba, Co, Mn и Zn.

Растворљивост U смањена са 2242 на 76 µg kg<sup>-1</sup> и Ni са 58 на 9.6 mg kg<sup>-1</sup>, додатком Са-фитата.

Велики број минералних додатака који се користи за имобилизацију токсичних метала имају функцију да променом рН вредности утичу на покретљивост метала. Међутим само повећање рН вредности неће увек дати позитивне ефекте. Повећањем рН вредности долази до повећања садржаја органске материје и промене микробиолошке активности средине (Hayens & Naidu, 1998).

Адсорпција, јонска измена и таложење су механизми превођења растворљивих и потенцијално покретљивих форми токсичних метала у геохемијске стабилне фазе, редуцирајући и смањујући усвајање токсичних метала

од стране биљака. За овакве процесе у земљишту могу се успешно користити кречни материјали, фосфати, зеолити, бентонити, глине, оксиди Fe и Mn и органска материја (*Kuo and McNeal, 1984, Mench et al, 1994, Phillips, 1998, Thomson et al., 2003*). Ефекти наведених материјала за ремедијацију земљишта имају за функцију повећање капацитета катјонске измене или таложење као нове чврсте фазе (*Czupyrna et al., 1989*).

Осим природних минералних сировина, државе, које немају природне резерве, опредељују се за синтетичке или вештачке материјале попут хидрокси апатита-Апатита II или вештачког-синтетичког зеолита. Апатит II као реактивни материјал, за ремедијацију различитих медија од токсичних метала и радионуклида, такође представља један јефтин материјал у односу на друге технологије. Његова предност у односу на природне апатите је успешност брзине формирања различитих стабилних фосфатних фаза од метала и радионуклида. Ефикасност Апатита II успешно је испитана са следећим токсичним металима и радионуклидима: олово, уранијум, плутонијум, цинк, бакар, кадмијум, никал, алуминијум, баријум, цезијум, стронцијум, торијум, церијум, и други лантаниди и актиниди (*Calabretta et al., 2001; Ma, 1996; Middelburg & Comans, 1991*).

Колика је успешност Апатит II као реактивног материјала указују испитивања *Conca (1997)*, који истиче да је коефицијент адсорпције за уран у отпадним водама скоро 100.000 за U и изнад 1.000.000 за Pu.

Коришћење синтетичког апатита-Апатита II као ремедијационог материјала за уклањање Pb из земљишта кошта 23 долара по тони (*Calabretta et al., 2001*). Уколико се Апатит II користи као полупропустљива реактивна баријера, цена ремедијације сваких 1.000.000 галона воде (3785011.35 литара) контаминираних са малим концентрацијама Pb, Cd и Zn износи 40 \$. Иако је наведени материјал јако ефикасан и релативно јефтин (500 \$ по тони), његова цена је и даље лимитирајући фактор јер постоје јефтине минералне сировине. Цене ремедијације са Апатитом II сличне су и за радионуклиде U и Pu, око 25 \$ по тони контаминираних земље или око 50 \$ за чишћење 1.000.000 галона воде од U и Pu концентрацији од 1 mg kg<sup>-1</sup>.

*Thomson et al. (2003)*, описују коришћење и испитивање ефикасности органо-минералних адсорбента (природни апатит, синтетички апатит, трикалцијум фосфат, коштаног брашно, активирани магнетит) у имобилизацији As, Se, Sr, Cs, Tc, U, Pu, закључујући да синтетички апатит (Апатит II) има највећу ефикасност за наведене токсичне елементе.

У раду *Boisson et al. (1999)* описани су ефекти три различите концентрације хидрокси апатита-ХА (0.5, 1 и 5 % тежински) за ремедијацију Zn, Pb, Cu, Cd и As на земљиштима која се налазе у Белгији. Тест биљке биле су кукуруз (*Zea Mays cv. Volga*) и пасуљ (*Phaseolus vulgaris cv. Lumburgse vroege*). Земљиште по текстурној класи коришћено у огледу било је песковито а запремина саксија за оглед била је 1 kg контаминираних земље. Као контрола тј. референтно „нулто земљиште“, узето је земљиште које није контаминирано са другог локалитета. Садржај токсичних елемената у контаминираним земљиштима износио је за Cu 132, Zn 972, Pb 435, Cd 6, As 36, g kg<sup>-1</sup>. Најбољи резултати раста тест култура постигнути су после додавања 1% ХА. Додавањем 5% ХА изазвало је нове инхибиције раста у обе биљне врсте као и смањење усвајања неких хранљивих елемената. У листовима кукуруза запажено је постепено смањење контаминената (Zn, Pb, Cu, Cd) са

повећањем ХА. Закључак је био да употреба ХА као технике санације може бити ефикасна, али треба приступити са пажњом.

Осим минералних адсорбентата *Melamed et al. (2003)* за ремедијацију и имобилизацију земљишта контаминираним Рб у пилот огледу користили су фосфорну киселину. Моларни однос Р/Рб при третману био је 4.0. Варијанте извора фосфора биле су: (Т1) 100 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , (Т2) 50%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 50 %  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , (Т3) 50 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ + 50 % апатита. Огледно поље имало је просечан садржај Рб 1.16%. Узорци земљишта након 220 дана после третмана са фосфорном киселином претрпели су значајне промене рН вредности земљишта јер су вредности смањене са почетних 6.45 до 5.05 у Т1, 5.22 у Т2, и 5.71 у Т3 третману. Фосфорна киселина у свим облицима третмана (Т1, Т2, Т3) врло ефикасно (до 60 %) је трансформисала Рб, смањила доступност лако мобилних форми за биљке.

*Технологија стабилизације метала помоћу апатита* је таложење нове фазе тј. стварање нове стабилне фазе или измена са калцијумом и стварање калцијум апатита. На овај начин могу се стабилизovati бројни метали и радионуклиди: Рб, Zn, Cu, Cd, Ni, U, Ba, Cs, Sr, Pt, Th и остали лантаноиди и актиноиди. За технологију ремедијације не могу се сви апатити користити у ремедијацији, морају да буду потпуно карбонатисани, да не садрже изменљиви флуор у хидроксил позицији, имају мало или нимало пратећих токсичних елемената у структури, високу унутрашњу порозност (*Ma et al., 1993*).

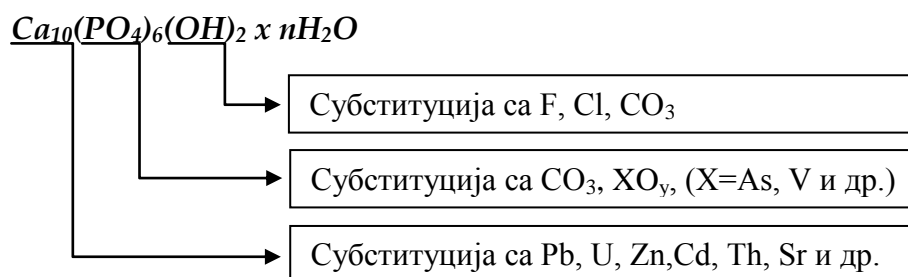
Око 300 минерала апатита је познато управо са карактеристикама које су типичне за овај минерал, а то су изменљиви калцијум, фосфат и хидроксид у кристалној структури (*Deer et al., 1978* и *Skinner 1987, 1989*).

Реакције између апатита и токсичних метала је брза (*Ma et al., 1993; Wright et al., 1995*), и самим тим поступак имобилизације је тренутно ефикасан. Апатит се може успешно користити у комбинацији са осталим адитивима или минералним адсорбентима за имобилизацију токсичних метала и радионуклида (*Chen et al., 1997 a,b*).

Апатити представљају веома ефикасне материјале за уклањање растворљивог уранијума и у течној фази. Испитивања су изведена помоћу колоне где је помоћу EDXS утврђено формирање уранил-фосфата, тј. минерала аутинита ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ ). На основу површине колоне, концентрације уранил јона и додатог апатита утврђено је да се око 144 mg уранијума имобилише са 1 g апатита (*Flury & Harash, 2000*).

Метали усвојени од стране минерала апатита имају велику стабилност и трајност у односу на друге хемијске стабилизујуће форме. Структура апатита стабилна је у широком распону рН вредности од 2 до 12, као и температурна стабилност до чак 1000°C, што даје и потврђује његов дуг геолошки период стабилности, милиони година (*Wright et al., 1990*). Колико су минерали апатита стабилни најбоље потврђује геолошка периода од стотину милиона година која је прошла а успела је да очува апатите у фосилним зубима и костима и седименте фосфорита у дугом геолошком периоду (*Nriagu, 1974; Kovach & Zartman, 1981; Keto & Jacobsen, 1987*). Осим тога нађени су и депозити биогеног апатита у морској води где је концентрација појединих метала и радионуклида стара неколико милиона година, затворена унутар структуре апатита недозвољавајући десорпцију, растварање или измену без обзира на спољне утицаје као што су рН, температура, геолошке или тектонске промене, ерозије и земљотреси (*Wright et al., 1987a, 1987b*).

Посебно ефикасан облик апатита за употребу у стабилизацији токсичних метала је Апатит II ТМ. Апатит II функционише тако што се фосфатни јон у фази раствора исталожи у метал фосфатно чврсто једињење и индукује таложење метала у друге фазе попут карбоната, оксида, хидроксида. Материјал такође изазива јаку и стабилну адсорпцију на постојећим површинама, нанокристал у структури Апатита II обезбеђују места у језгру за токсичне метале (шема 1).



Шема 1. – Супституција у структури Апатита II

*Knox et al. (2000b)*, истичу да је само после једне седмице, апатит сигнификантно редуковао у раствору концентрацију Pb, Eu, U, Co и Ba стварајући стабилне талогне фосфата. Коефицијент акумулације апатита (Кд) за Eu, Pb, и U био је преко 200 000 mL g<sup>-1</sup>. Највеће вредности коефицијента „Кд“ забележену су за Eu, Pb, затим мање за U > Co > Ba.

*Caio et al. (2004)* истичу да су сорпциони капацитети апатита за Pb, Cu и Zn, 138, 114 и 83,2 mmol kg<sup>-1</sup> апатита. Десорпција Cu и Zn осетљива је на промене рН вредности, повећава се са опадањем рН вредности док је десорпција Pb стабилна чак и у јакој киселини TCLP (рН 2.93). Висока стабилност Pb је због формирања стабилног, нерастворног флуоропироморфита (Pb<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>).

Од свих фактора, рН раствора, се сматра као најважнија, “главна променљива” јер контролише јонску измену, растварање/таложење, редукцију/оксидацију, адсорпцију и реакције комплексизације (*McBride, 1994*).

*Knox et al. (2002)* истичу да рН није остала константна између контроле и оба минерална додатка, рН у контроли била је 3.84, у варијанти са апатиом била је 4.89 а са филипситом 4.26. Овако повећање рН вредности додавањем апатита је вероватно резултат алкалија, као наговештај релативно високог садржаја калцијум-карбоната у апатитима.

*Chlopecka & Adriano (1997a)*, испитивали су ефикасност апатита при различитим рН вредностима раствора, од рН 3 до 12, утврдивши зависност редукције контаминената. Ефикасност апатита била је за Pb 62.3-99.9 %, за Cd 20.0-97.9 %, за Zn 28.6-98.7% у зависности од наведених рН вредности. Доза адсорбена-апатита била је 4 g kg<sup>-1</sup> земљишта, тест култура је била кукуруз.

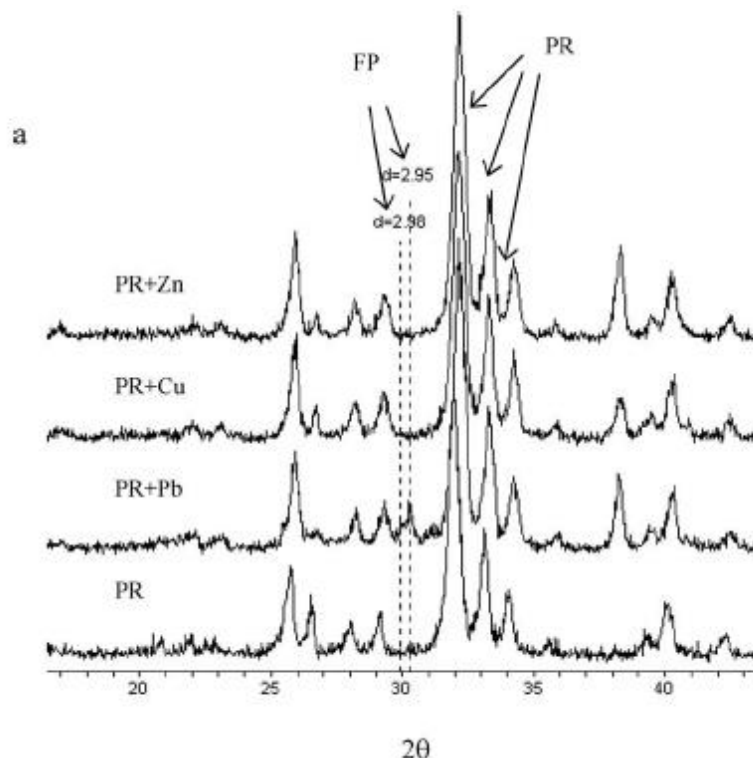
Аутори *Singh et al. (2001)*, истичу да је однос везаног Pb и замењеног Ca у односу 1:1 тачније 0.92 (Ca отпушен/Pb везан), док је за Cu 0.65 а за Zn 0.41. Код реакције апатита са раствором контаминираним Pb забележено је повећање Ca и P у раствору након пропуштања кроз колону.

Ефекти јона Ca, Mg и K из минералних сировина и утицај на интезитет ремедијације токсичних метала, истраживани су и од стране *Elrashidi & O'Connor (1982)* и *Harter (1992)*.

Додавање хидрокси апатита у земљишту контаминирано Pb у количини чак и од 0.5 %, зачајно повећава рН вредност земљишта. Повећање рН вредности

је повезано са процесима имобилизације тј. процесима јонске измене и површинске комплексације (Boisson *et al.*, 1999).

Формирање новог минерала флуоро-пироморфита доказано је анализама рентгенске дифракције (XRD) и скенирајућом микроскопском анализом (SEM). XRD анализа показује флуороморфитне пикове на 2.95 Å и 2.98 Å после реакције Pb са апатитом (Cao *et al.*, 2004), а XRD анализа за Cu и Zn није показала формирање новог минерала, што је у корелацији са предходним истраживањима Xu *et al.* (1994a, 1994b), граф. 1.



Граф 1. - XRD анализа фосфатне стене након реакције са Pb, Cu и Zn, Xu *et al.* (1994a, 1994b)

Knox *et al.* (2003), истичу да је за сва три метала (Pb, Cd, Zn), у свим варијантама анализе, разменљива фракција била значајно смањена у филипситима који су додати земљишту. Највећа прерасподела-промена Cd у филипсит-третираном земљишту била је у смањењу у разменљивој фракцији (апроксимативно 10%) и пратеће повећање у Fe-Mn оксидној фракцији. Додавани филипсити смањују разменљиво Pb и Fe-Mn оксидну фракцију између 20 и 30 %, док је повећање резидуалне фракције више за 10 %. Као и у случају апатита који је додат земљишту, дошло је до мале промене у дистрибуцији Zn између третираног и нетретираног земљишта. Оксидна фракција Fe-Mn је у мањем опсегу разменљиве фракције, смањена је за мање од 10%, док се карбонатна фракција увећала отприлике за 5%. Покретљивост Pb, Cd, и Zn је доста зависила од pH вредности земљишта.

Ma *et al.* (1994) проучавајући апатите, утврдили су неки слабији вид преципитације (аморфне фазе) са токсичним металом Zn, док Xu *et al.* (1994 a) истичу да је могућа копреципитација Zn са Ca. Помоћу XRD анализе апатита утврђено је да није дошло до формирања новог минерала за контаминенте Cu и Zn, што је у корелацији са предходно наведеним истраживањима.

*Laperche et al. (1997)* потврђују успешност коришћења апатита у сорпцији Pb, Cd и Zn у растворима и контаминираним земљиштима, указујући на ефикасност овог материјала за Pb и осредњу ефикасност за Cd и Zn. Око 100 % Pb било је удаљено из раствора, тј. око 151 mg Pb везано је од стране 1 g апатита, за Cd ефикасност је била око 49 %, а за Zn око 29 %, тј. 73 и 41 mg контаминента по граму апатита.

Фосфатно-индукована стабилизација позната је за широки број метала, нарочито уранијум (U), плутонијум (Pu) и олово (Pb), на месту постанка или „*ex situ*”. Неке форме апатита имају стабилне карактеристике због неизменљивог флуора, високог степена замене CO<sub>3</sub>, слабе иницијалне концентрације токсичних метала, екстремно слабе кристалности нанокристала као и високе микропорозности неопходне за оптималне перформансе. Само неколико апатита у свету имају широку и разноврсну способност хемијског реаговања, док највећи део нису добри за употребу у технологији ремедијације токсичних метала и радионуклида. Стога, за најбоље ремедиационе резултате, природни апатити треба да: 1) имају што више изменљивог карбоната, 2) немају флуора у изменљивом облику, 3) имају у траговима штетних метала у почетној структури, 4) слабо су кристални или једнако аморфни, и 5) имају високу унутрашњу порозност (*Conca, 1997*).

Постојање дуготрајне стабилност метала у апатитима (*Altschuler et al., 1967; Kovach & Zartman, 1981; Shaw & Wasserburg, 1985; Keto & Jacobsen, 1987*), с једне стране и особине да примена не зависи много од различитости физичко-хемијских особина земљишта, хидрологије, места примене (подземно, потповршинско и површинско), не утичу на ефикасност примене апатита у ремедијацији али постоје ограничени ефекти примене (*Davis et al., 1992; Ruby et al., 1994*).

Колика је растворљивост метално-фосфатног комплекса, најбоље се може видети из чињенице да је 17 до 20 пута мања од кварца који има log Ksp=-4.0 а апатит -76.5 (табела 1).

Табела 1. - Растворљивост неких метал-фосфатних фаза

Минерална фаза	Отпорност (log Ksp)	Минерална фаза	Отпорност (log Ksp)
$Pb_5(PO_4)_3(OH, Cl)$	-76.5	$Am(PO_4)$	-24.8
$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10 H_2O$	-49.0	$Pu(HPO_4)_2$	-24.4
$Sr_5(PO_4)_3(OH)$	-51.3	$UO_2HPO_4$	-10.7
$Zn_3(PO_4)_2$	-35.3	Кварц ( $SiO_2$ )	-4.0
$Cd_3(PO_4)_2$	-32.6	Со ( $NaCl$ )	0.0

(*Conca & Wright, 2004, Geranio, 2007*)

Комбинујући са његовом термодинамичком стабилношћу, брзом кинетиком таложења, метално-фосфатна фаза имобилизације метала је потпуно могућа док је механизам транспорта онемогућен.

*Seaman et al. (2000)* указују на успешност и оправданост примене “*in-situ*” стабилизационе технологије помоћу PO<sub>4</sub> јона из апатита за имобилизацију тешких метала, механизмом стварања нерастворног метално-фосфатног талоба.

Проточним калориметријским анализама утврђено је да је реакција адсорпције Pb и Cu на апатитима била егзотермна, док је за Zn ендотермна.

Захваљујући овом уређају могуће је директно квантификовати брзину сорпције на површину органоминералне сировине, што је изузетно битно (*Echeverria et al., 1998*).

Постоје четири могућа механизма за задржавање токсичних метала на фосфатима и то су : (1) процеси јонске измене на површини апатита (*Middelburg & Comans, 1991*); (2) површинска комплексација (*Xu et al., 1994a*); (3) таложење и формирање мешовитих метал-фосфата (*Ma et al., 1995*); и (4) замена Са у апатитима од стране других метала, рекристализација-копреципитација (*Chen et al., 1997a; Suzuki et al., 1981*). Ова четири механизма мање више делују истовремено и тешко их је раздвојити.

Последњи механизам, копреципитација карактеристична је за  $Cd^{2+}$  и делимично за  $Zn^{2+}$  (*Xu et al., 1994a*). Овај механизам постоји услед чињенице да јонски радијус  $Cd^{2+}$  (0.097 nm) је ближи оном који има  $Ca^{2+}$  (0.094 nm) од радијуса  $Zn^{2+}$  (0.074 nm), тако да је изоморфна замена  $Ca^{2+}$  чешћа са  $Cd^{2+}$ .

Изоморфна замена  $Cu^{2+}$  (јонски радијус 0.069 nm) са  $Ca^{2+}$  је мање повољна од  $Cd^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  (*Sery et al., 1996*).

Хидратисани алумосиликатни минерали „зеолити са високим капацитетом катјонске измене“ имају следећи афинитет према токсичним металима  $Pb > Cu > Cd > Zn$  (*Blanchard et al., 1984*).

*Oste et al. (2002)* испитивали су ефекат седам типова зеолита природних и синтетичких (морденитски тип, фујаситни, зеолит X, зеолит P, два зеолита типа А и природни клиноптилолитски) на имобилизацију токсичних метала. Констатовали су да материјали за имобилизацију морају имати висок капацитет катјонске измене, да не утичу на кварање структуре земљишта, њене фертилности као и да не утичу на екосистем.

*Alther (2001)* проучавао је адсорпцију тешких метала са различитим адсорбентима (бентонит, органски модификован бентонит, клиноптилолит и хидрокси-апатит). Капацитет катјонске измене стандардних адсорбената кретао се око 70 meq 100<sup>-1</sup> g за бентонит до 600 meq 100<sup>-1</sup> g за синтетичке зеолите. Због наведене разлике, бентониту је модификацијом са органским кватернарним амонијачним катјонима, повећан капацитет катјонске измене. Овако модификован бентонитске глине имају већу ефикасност за адсорпцију пре свега неполарних органских полутаната као што су уља, полициклични ароматични угљоводоници, хлор, бензен и др (*Alther, 2002*).

Неколико аутора (*Chelishchev, 1995* и *Mumpton, 1984*), описују способност зеолита за смањење покретљивости Cs, Sr, Cu, Cd, Pb, и Zn.

*Cioffi et al. (1998)* указују да је могуће користити зеолите засићене тешким металима као адитиве за цемент и сличне материјале, без негативних ефеката на животну средину и механичке особине конкретних производа.

Минерали из групе зеолита су широко распрострањени у природи јер их има велики број (преко 80 минерала) и трошкови њихове експлоатације су мали. Изменљиви катјони из структуре зеолита (K, Ca, Na и Mg) нису токсични, што чини природне зеолите посебно погодним за терцијални третман у процесу пречишћавања вода (*Colella, 1999*).

Премештање и усвајање токсичних метала од стране глинених минерала контролисано је параметрима који се јављају на површини самих глина. Промене карактеришу и укључују величину површинског наелектрисања и капацитет катјонске измене која има два дела, наиме константно негативно

наелектрисање доводи до изоморфних замена унутар октаедарског и тетраедарског слоја силиката и рН промена, као и дисоцијације хидроксилне групе (*Adhikari & Singh, 2003*).

Синтетички зеолити дају много боље резултате у имобилизацији токсичних метала од природних зеолита, (*Czupryna et al., 1989*).

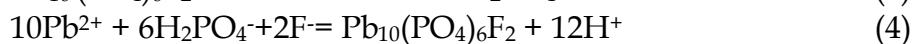
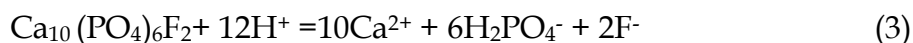
Зеолити у контакту са контаминентима формирају оксиде, метал-карбонате и комплексе који смањују растворљивост метала а самим тим и садржај токсичних метала у поврху (*Indianara et al., 2009*).

Међутим, зеолити нису ефикасан адсорбенти за елементе са већим редним бројем као што су Np, Th, Pu, I (*Vaniman & Bish, 1995*).

Моделирањем адсорпције олова при различитим типовима зеолита (шабазит, клиноптилолит) и активним угљем, а користећи Langmuir-ову и Freundlich-ову исотерму ради одређивања способности апсорбента у воденој средини, *Payne & Abdel-Fattah (2004)* утврдили су да активни угаљ најбоље одговара Лангмуровој изотерми, а тип шабазита и клиноптиолита најбоље одговара Фреундлиховој изотерми. Примена шабазита најбоља је на рН вредностима између 4 и 11, клиноптилолита између 3 и 11, док је активни угаљ најефикаснији на рН изнад 7. Повећањем температуре побољшане су перформансе адсорпције зеолита, а јонска адсорпција активног угаља према олову остала је температурно независана. Изотерме су изведене коришћењем различитог тежинског односа адсорбента (0.0500, 0.1000, 0.1500, 0.3000, или 0.5000 g) у волумену од 100.00 ml раствора са 50 mg L<sup>-1</sup> олова, Pb (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Алтернативне и успешне методе за имобилизацију Pb су свакако примена зеолита. Неки зеолити као нпр. клиноптилолити стабилни су у киселој средини рН до 2 (*Ming & Mumpton, 1989*). Висок афинитет зеолита за токсичне метале утврдио је *Barrer (1978)*, доказујући јаку везаност Pb унутар кристала зеолита, смањујући доступност тј. присуство приступачних облика олова биљкама. На основу обрачуна о максималном капацитету зеолита утврђено је да додатком 1 % зеолита задржава се 3.6 mmol Pb kg<sup>-1</sup> или 750 mg kg<sup>-1</sup> земљишта. Адсорпција Pb од стране зеолита, доводила је до повећања премештања Ca, док су Na и K премештани у мањој мери у раствору.

Хемијска реакција стабилизације олова (*Cao et al., 2004*) приказана је једначинама 3 и 4:



*Wei-Yu et al. (2009)* истичу да је мешовити третман, комбинација зеолита и хуминских киселина, утицала на статистички значајно веће (P<0.01) смањење Pb на вештачко контаминираним земљиштима у односу на третман само зеолитом.

Упоредно испитивање адсорпција Pb од стране земљишта типа Алфисол (Ап хоризонт, рН вредност 5.67, СЕС 7.39 cmol kg<sup>-1</sup>) и зеолита (70.1 % SiO<sub>2</sub>, 11.4 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.78 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.13 % TiO<sub>2</sub>, 2.95 % CaO, 0.37 %, MgO, 0.70 % Na<sub>2</sub>O, 3.30 % K<sub>2</sub>O, рН вредност 7.65, СЕС 118 cmol kg<sup>-1</sup>), урадили су *Ponizovsky & Tsadilas (2003)*. Установљено је да зеолит боље адсорбује Pb 20 до 30 пута од земљишта типа Алфисол. Адсорпција зеолита није у многоструко зависила од рН вредности (мењана је на рН 3, 4, 5) као код земљишта типа Алфисол.



У близини индустријско-металрушке зоне „Баие Маре“ и „Златан“ у Румунији, ремедијација контаминираног земљишта са Pb, Cu, Zn, Cd извршена је органо-минералним комплексом на бази зеолита (*Damian & Damian, 2007*). Зеолит који је коришћен за ремедијацију био је гранулације између 0.05-2.0 mm а тест култура била је трава љуљ (*Lolium perenne*). Оглед је био постављен на два типа земљишта: еутрични камбисол (гајњача) зона „Баиа Маре“ и алувијално земљиште зона „Златан“. Оба подручја карактеришу са као јако деградирана и еродирана без вегетације. Органо минерална смеша (ОМС) за ремедијацију била је састављена од 2/3 свеже органске материје и 1/3 зеолита. Овакав материјал је добро измиксан и стављан у пластичне вреће због ферментације, и као такав представља одличан адсорбент метала и медијум за раст биљака. Варијанте огледа биле су следеће: 1. Оригиналнo земљиште са локалитета, 2. Земљиште + ОМС (17 %), 3. Земљиште + ОМС (17 %)+кречњак, 4. Земљиште + кречњак. Промене у хемијском саставу додатком органо-зеолита, одразиле су се на побољшање хемијског састава земљишта и повећање вредности следећих параметара: рН вредност (код гајњаче са 4.4 на 5.6, садржај хумуса (са 0.33 на 1.52 %), садржај приступачног Al (са 0.35 на 0.65 mg kg<sup>-1</sup>), капацитет катјонске измене (са 31.33 на 39.92 meq 100<sup>-1</sup> g) као и садржај макро елемената N (са 0.048 на 0.10 %), P (са 10 на 580 mg kg<sup>-1</sup>), K (са 85 на 720 mg kg<sup>-1</sup>). Најбољи раст биљака обезбедиле су варијанте са ОМС и кречњаком (варијанта 3). Испитивана је десорпција Pb, Cu, Zn при различитим рН вредностима раствора (рН 3, 5, 7, 9). Процент десорпције при наведеним рН вредностима за Pb износи 7, 12, 2 и 0 %, Cu 35, 23, 8 и 2 %, Zn 55, 28, 12 и 4 %.

*Medvidovic et al. (2006)* указују да се Pb може веома успешно уклонити из воденог раствора путем процеса јоноизмењивачких колона на бази природног клиноптилолитског зеолита уз могућност регенерације засићеног зеолита са NaNO<sub>3</sub> што омогућава коришћења зеолита неколико пута. Зеолит репариран осам пута имао је укупни капацитет уклањања Pb од 850 mg g<sup>-1</sup> зеолита.

Аутори *Knox et al. (2000b)*, стабилизацију Cd радили су додавањем кречњака, фосфата, природних и синтетичких зеолита, апатита II, глауконита, Fe-оксида, истичући предност оваквих материјала (цену материјала, расположивост за примену на великим површинама) и предложили су убацивање ових материјала у стандардну пољопривредну праксу без икаквог нарушавања технологије коришћења земљишта.

*Alther (2005)* у серији колона тестирао је ефикасност четири адсорбента (глина, мешавина глина-антрацит, хидрокси апатит, зеолит) за следеће токсичне метале Ni, Cr, Cu, Cd и Zn. За сваки материјал одређена је његова маса и коефицијент филтрације воде (KF) у таквом систему где је пречник колоне био 7.62 cm и дужине 76.2 cm. За антрацит маса је била 2.9 kg и KF 160 ml min<sup>-1</sup>, глину 2.9 kg у 156 ml min<sup>-1</sup>, зеолит 2.6 kg у 72 ml min<sup>-1</sup>, хидрокси апатит 2.9 kg у 160 ml min<sup>-1</sup>. У воденом раствору садржај токсичних метала био је 60 mg l<sup>-1</sup> Cd, 150 mg l<sup>-1</sup> Cr, 120 mg l<sup>-1</sup> Cu, 60 mg l<sup>-1</sup> Ni, 60 mg l<sup>-1</sup> Zn. Антрацит је имао најмању моћ адсорпције, органски модификована глина је нешто боља са следећим низом афинитета Cd > Cr > Cu > Zn > Ni. Зеолити имају бољу моћ адсорпције са следећим афинитетом Cu > Cr > Zn > Cd > Ni, док највећу адсорпцију има апатит са следећим низом Cu > Cr > Cd > Zn > Ni због велике унутрашње порозности и поларне специфичне површине. У овом мулти функционалном огледу утврђено је да сваки адсорбент показује различите афинитете према токсичним металима,

међутим најбоље адсорбовани метали били су Cu и Cr док је најслабије био адсорбован Ni.

Испитујући зеолите за имобилизацију Cd ( $20 \text{ mg kg}^{-1}$ ) у земљишту где су тест културе биле: зелена салата (*Lactuca sativa* L.), овас (*Avena sativa* L.) и трава (*Lolium perenne* L.), *Gworek et al. (1998)* дошли су до закључка да је увођењем зеолита од само 2 % смањило садржај Cd у корену од 19.4-81.4 % и надземној маси за 43.8-55.5 %.

У јоноизмењивачкој адсорпцији Pb, Cu, Cd, Ni на зеолитима, клиноптилолитског типа, *Sprynskyy et al., (2006)*, описали су да процес тече у три фазе: процес почиње брзом адсорпцијом зеолита на површини микрокрстала, наставља се процесом инверзије десорпције који траје кратко време у дифузионом слоју да би се у трећој фази завршило умереном апсорпцијом у унутрашњости микрокрстала.

*Zendelska et al. (2014)* указују да је кинетика адсорпције Zn од стране зеолита (5 g) на собној температури  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , при рН 3.5, брза тј. да се у првих 20 минута приближно 78 % Zn  $^{2+}$  адсорбује из раствора при концентрацији основног раствора цинк сулфата ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) од 5, 25, 50, 200,  $400 \text{ mg l}^{-1}$ . Ефикасност зеолита на крају огледа при концентрацији Zn  $5 \text{ mg l}^{-1}$  је 94 %, при  $25 \text{ mg l}^{-1}$  Zn је 89.32 %, при  $50 \text{ mg l}^{-1}$  Zn је 72.52 %, при  $200 \text{ mg l}^{-1}$  Zn је 26.62 %, при  $400 \text{ mg l}^{-1}$  Zn је 26.69 %. Закључили су да је адсорпција јона Zn из раствора помоћу природног зеолита још ефикаснија на нешто вишим рН вредностима, при већем уделу адсорбента и при нижим концентрацијама Zn у раствору.

*Seaman et al. (2001)* испитивали су ефикасност три минералне сировине-додатка и то хидроксиапатита, илита и зеолита како појединачно, тако и у комбинацији за редукацију миграције  $^{137}\text{Cs}$  и U у контаминираним земљиштима. Количина минералног додатка била је  $50 \text{ g kg}^{-1}$  контаминираниог земљишта. Најбоље резултате у редукацији U дала је комбинација сва три материјала (хидроксиапатит, илит и зеолит). Утврђено је да је ефикасност хидроксиапатита иста првог часа као и тридесетог дана након примене наведеног материјала, указујући да је процес брз и тренутан.

Природни зеолити често се користе као јако ефикасни и ефективни адсорбенти за радионуклиде пре свега за Cs, Sr и U. Међутим, нови синтетички материјали Апатити II ( $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6-x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_x$  где је  $x < 1$ ) показали су се као бољи и ефикаснији имобилизатори за токсичне метале и радионуклиде тј. реаговање са бројним металним јонима и радионуклидима, а све због његове аморфне структуре са високим уделом унутрашње микропорозности која је различита од осталих апатита, потпуно карбонатном структуром без флуора у хидроксилној позицији, малим или потпуно без учешћа тешких елемената у структури.

Мултибариерни системи састављени од већег броја минералних додатака-неоргански јоноизмењивачи јако добро спречавају миграцију радионуклида из нуклеарног отпада у животној средини (*Krizová-Jedináková, 1998*).

Радова о структурним променама које се јављају у клиноптилолиту након размене с тешким металима (Pb, Cd, Zn) техником рендгенографске дифракције (XRD) пружају значајне информације, не само за квантитативну процену зеолитних фаза, већ и информације о сорбентној структури и микроструктури, као што су параметри решетке, просечна величина кристала

и микропора (*Castaldi et al., 2008*). Квантитативном анализом коришћени зеолит од наведених аутора углавном се састојао, од минерала клиноптилолита (63 %) текто-алумо-силиката N, K и Ca са моноклиничном структуром, анортита (25 %) који је моноклинични Ca-алумо-силикат са присуством биотита и кварца. Параметри кристалне ћелије за клиноптилолит су следећи  $a = 17.67 \text{ \AA}$ ,  $b = 17.94 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.41 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.23^\circ$ .

После упоређивања атомских координата атома након контаминације зеолита са Pb, *Woolfson, 1997* је закључио, да су највероватније локације које се подвргавају променама алуминијумски и силицијумским катиони, тако да су катјони  $Pb^{2+}$  извршили замену са атомима алуминијума у кристалној решетки током реакције јонске размене. Супституција са силицијумовим атомима изгледа више дифузно. Овај механизам може бити оперативан чак и у узорцима са Cd и Zn али услед мањег броја електрона укључених у размену, ефекти су мање евидентни.

Два елемента Pb и Cd, посебно се истичу као озбиљни токсични елементи са повећаним присуством у ланцу исхране, те као такви представљају озбиљан ризик за здравље људи.

Концентрација Pb и Cd у биљкама, зависи од њиховог укупног и лакоприступачног садржаја у земљишту, особина земљишта, биљних карактеристика, старости и технологије гајења (*Adriano, 1986*).

*Укупан садржај Pb* у неконтаминираним земљиштима веома варира, чак и током године али "нормалан" садржај креће се од 10 до 200 mg kg<sup>-1</sup> (*Davies, 1988*).

Интензивно коришћење отпадних вода за наводњавање, канализационог муља, пестицида и емисија из возила, рударства, топионица и брзи развој индустрије, без ефективне контроле резултирале су велике акумулације олова у пољопривредном земљишту (*Brennan & Shelley, 1999*), што озбиљно утиче на квалитет јестивог поврћа гајеног на таквим контаминираним површинама а самим тим и на здравље људи (*Li et al., 2002*).

*Angelova et al. (2010)* су утврдили да је суперфосфат ( $Ca(H_2PO_4)_2 \times H_2O$ ), а посебно монокалијум фосфат ( $KH_2PO_4$ ) ефикасни у фитостабилизацији земљишта загађеног Pb, јер смањује његове мобилне форме. Међутим, додавање суперфосфата није прикладно, јер повећава садржај Zn и Cd у надземним деловима биљке, док се монокалијум фосфат може успешно користити. Могући разлог за ово је додатно увођење ових елемената у земљиште путем суперфосфата јер у свом саставу не садржи Pb а садржи Zn и Cd, 163.5 односно 9.55 mg kg<sup>-1</sup>.

*Davies & Roberts (1978)* наводе постојање високог садржаја Pb и Cd у „Халкун Моунтаин“ рударском подручју у УСА, где се садржај Pb креће од 1000 до 10.000 mg kg<sup>-1</sup> земљишта, док је садржај Cd преко 100 mg kg<sup>-1</sup> земљишта.

Једна од познатих и често коришћених метода-мера за смањивање доступности биљкама Pb је калцизација, уношење калцијум карбоната тј. повећање pH вредности земљишта (*Tsadilas, 2000*).

Остале методе за имобилизацију Pb су ђубрење органским ђубривима или фосфатизација. Нарочито је битно да се редукација може извршити додавањем хидрокси-апатита [ $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ] (*Ma, 1996*), или додавањем монокалцијум фосфата [ $Ca(H_2PO_4)_2 \times 2H_2O$ ] (*Kalbasi et al., 1995*) или са динатријум-хидроген фосфатом [ $Na_2HPO_4$ ], (*Rabinovitz, 1993*).

Постоје три начина на које олово може негативно да утиче на екосистеме. Популација микроорганизама у земљишту може бити уништена када је

концентрација олова преко  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  јер се успорава брзина разградње органске материје. Популација биљка и микроорганизама може бити нарушена-промењена уколико се концентрација олова креће од  $500\text{-}1000 \text{ mg kg}^{-1}$ , што омогућава да толерантне популације истих или различитих врста заузму своје место. На овај начин променила би се врста екосистема садашњости, тј. то ће променити врсту екосистема садашњости. На све живе организме повишена атмосферска концентрација Pb кроз падање кише може спречити нормалне биохемијске процесе, *Greene (1993)*.

**Концентрација Cd** у неконтаминираним пољопривредним земљиштима креће се у распону од  $0.1$  до  $1.0 \text{ mg kg}^{-1}$  (*Page et al., 1987*).

У Јапану је  $5.970 \text{ ha}$  пољопривредног земљишта у 53 подручја контаминирано Cd (*Asami, 1991*). Око 9.5 % пиринчаних поља у Јапану је мање или више контаминирано Cd, што представља озбиљан проблем јер је садржај виши него код осталих земаља у свету.

У земљишту Cd је прилично мобилан и налази се као органски везан, изменљив и водно растворљив (*Chlopecka et al., 1996*). За разлику од Cd, Pb је генерално мање мобилан, везан је за силикате, у контаминираним земљиштима везан је са оксидима Fe-Mn и органском фракцијом (*Chlopecka, 1996*).

У раду *Knox-a & Adrian-a (2002)*, испитивана је могућност смањивања покретних фракција Cd и претварање у стабилне форме додавањем 5 адсорбента: кречњак, апатит, природни зеолит, оксиди Fe, производ Н-вино (алкално стабилизован отпад). Кадмијум је додаван у земљиште типа „ултисол-лесивирано земљиште“ у две концентрације 20 и  $40 \text{ mg kg}^{-1}$  земљишта (40 % као  $\text{CdSO}_4$ , 25 % као  $\text{CdCO}_3$ , 20 %  $\text{CdO}$ , и 15 % као  $\text{CdCl}_2$ ). Адсорбенти су додавани у количини од  $25 \text{ g kg}^{-1}$  земљишта. Подаци указују да се фактор БФ ((изменљиви/укупан)  $\times 100$ ) смањује додавањем адсорбента. Фактор РФ ((резидијум/укупан)  $\times 100$ ), додавањем апатита и оксида Fe повећава се са 17 на 33 или 26. Вредности БФ показују да је доступан Cd у биљкама у контроли много већи него у осталим варијантама тј. биљка га је много више усвојила. Истраживања указују да Fe-оксид, апатит, зеолит и кречњак значајно смањују мобилност Cd у земљишту посебно њихових мобилних форми. Значајна је редукција Cd захваљујући додатим минералним сировинама што се одразило и на квалитет гајених култура.

Истраживања *Bošković-Rakočević et al. (2014)*, спроведена су како би се проценио квалитет земљишта на 14 локација у близини Крагујевца, и утврдио степен контаминираниости земљишта (Fe, Mn, Cu, Zn, Cd и Pb) и садржај тешких метала у плодова шљиве (*Prunus domestica L.*) и проценили потенцијални ризици по људско здравље. Концентрације тешких метала у земљишту су биле испод максимално дозвољене концентрације. У свим воћњацима вредности трансфер фактора (ТФ) за Cd биле су 0, јер у листовима и плодовима није било присуства овог метала због малог садржаја у земљишту ( $0.08\text{-}0.40 \text{ mg kg}^{-1}$ ). ТФ за Pb у листовима кретао се од 0.51 до 3.83, што указује на високу дозу усвајања и транслокације овог метала у листове. Међутим, код плодова, ТФ за Pb је био 0, није откривено присуство овог метала у плодовима, што је од изузетне важности узимајући у обзир употребу и важност овог воћа у људској исхрани. Вредности ТФ фактора за Cd и Pb не показују потенцијални здравствени ризик за људе који конзумирају ово воће. ТФ за Mn је био  $<1$  у листовима и плодовима ( $0.07\text{-}0.32$  и  $0.007\text{-}0.030$ , респективно). ТФ вредности за остале метале су биле у ширем

распону, за Cu 1.18-6.53 (лист) и 0.33-1.69 (плод), за Fe (лист од 0.71 до 3.33, плод од 0.30 до 1.51), за Zn (лист 0.43- 6.55, плод 0.04-0.09). Вредности трансфер фактора за Mn и Zn у плодовима су ниске, па не представља потенцијални здравствени ризик. Што се тиче Fe и Cu, вредности трансфер фактора су високе (0.30-1.51 и 0.33-1.69), што указује на висок потенцијални здравствени ризик, због чега се шљиве могу сматрати акумулатором великих количина Fe и Cu у овом агроеколошком подручју.

Концентрација Cd у биљкама варира у зависности од врсте, старости, типа ткива, мобилности Cd у земљишту. Такође и други фактори утичу на мобилност и доступност Cd, као што су рН вредност земљишта, укупан садржај Cd у земљишту, извор Cd, садржај органске материје, тип земљишта (*Adriano, 2001; Kabata & Pendias, 2001*).

Токсични метал Cd обично се транслоцира кроз целу биљку, док се Pb обично акумулира у корену (*Kabata-Pendias & Pendias, 1992*).

*Ciešliński et al., (1996)* додавањем Cd у земљишту (15, 30 и 60 mg Cd kg<sup>-1</sup> земљишта) у облику CdCO<sub>4</sub> значајно се повећао садржај Cd у корену и надземном делу јагоде за све три сорте при обе рН вредности (5.1 и 6.8) земљишта, с тим да је акумулација већа на рН 5.1. Иако је корен акумулирао више Cd од свих испитаних биљних делова (корен, лист, плод) повећана примена тешког метала Cd више смањује тежину листова од тежине корена. Концентрације Cd у листовима биљака јагоде узгајаних у неконтaминирaном земљишту су повећане и кретале су се од 0.6 до 0.70 mg kg<sup>-1</sup> суве масе, што превазилази опсег 0.05-0.20 mg Cd kg<sup>-1</sup> које су МДК-вредности за биљке (*Kabata-Pendias & Pendias, 1992*), указујући на то да јагоде могу такође акумулирати релативно високе концентрације Cd у листовима чак и када се узгајају у неконтaминирaном земљишту. Апликација Cd од 15 mg kg<sup>-1</sup> у земљишту повећала је концентрацију Cd у листу јагоде, повећана доза Cd од 30 и 60 mg kg<sup>-1</sup> земљишта није линеарно повећала садржај Cd у листу као што је случај у корену јагоде. Садржај Cd у лишћу јагоде гајене у земљишту са рН 5.1 и 6.8 крећу се од 5.8 до 10.2 mg kg<sup>-1</sup> - и од 1.5 до 3.7 mg kg<sup>-1</sup>, респективно.

*Pandey et al. (2011)* истичу да су све концентрације метала Cd негативно утицале на дужину корена, површину листова и биомасу *Albizia procera*, па је третман са 1 ppm узроковано смањење од 29.8% у дужини корена, 15.02 % у дужини листова и 32.2% у биомаси. Максимално смањење је изазвано са 10 ppm Cd које је утицало на смањење дужине корена за 50.8%, 37.7% у дужини листова само 0.12% биомасе у поређењу са контролом.

Способност собне биљке геранијума (*Pelargonium sp. 'Frensham'*) за усвајање Cd и Ni утврђивана је у вештачком систему „контaминирaно земљиште-биљка“ са различитим концентрацијама (0, 250, 500, 750 и 1000 mg L<sup>-1</sup>) Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O и Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, при рН вредности земљишта 6.0-6.5, током 14-дневног огледа (*Arduini et al., 1996*). Биљка је акумулирала је 750 mg kg<sup>-1</sup> Cd у надземној маси и 27043 mg kg<sup>-1</sup> Cd у корену. Такође, геранијум изложен повећаном садржају Ni акумулирао је нешто већи садржај у односу на Cd, 1190 mg kg<sup>-1</sup> Ni у надземном делу биљке и 21100 mg kg<sup>-1</sup> Ni у корену. Акумулација Cd у биљци увећавала се пропорционално додатом садржају у земљишту (250, 500, 750 mg L<sup>-1</sup>), а затим је опала при највишем третману од 1000 mg L<sup>-1</sup> како у корену тако и у надземној маси, тј. корен при ниским концентрацијама Cd акумулирао је 1716 mg kg<sup>-1</sup> Cd, при изложености 500 mg L<sup>-1</sup> Cd резултирала је три пута већу акумулацију, а највећа акумулација у корену (27043 mg kg<sup>-1</sup> Cd) забележена је при средњем

третману ( $750 \text{ mg L}^{-1}$ ) са Cd. У надземној маси биљке, усвајање и акумулација Cd пратили су тренд сличан као у корену. На ниским нивоима изложености Cd (250 и  $500$ ), количина метала која се акумулира респективно је износила  $42$  и  $128 \text{ mg kg}^{-1}$ . Највећа акумулација Cd од  $778 \text{ mg kg}^{-1}$  детектована је при третману од  $750 \text{ mg L}^{-1}$  Cd, а на супрот томе, акумулација Cd се рапидно смањила ( $456 \text{ mg kg}^{-1}$ ) при изложености биљке највишој концентрацији Cd. Садржај кадмијума у корену и надземној маси значајно се повећао у складу са повећањем Cd у земљишту, изузев највише концентрације, при чему се количина акумулације токсичног метала смањила. Показало се да је транспорт Cd у надземној маси директно пропорционалан концентрацији Cd у медијуму гајења за већину биљних врста (Greger & Lindberg, 1986), тако да праг токсичности није прекорачен чак и код повишених количина Cd, а метаболична контрола усвајања Cd није изгубљена. Ови налази указују на учешће активних и пасивних транспортних механизма за усвајање Cd.

Moyo & Chimbira (2009) у огледу са зеленом салатом (*Lactuca sativa*) су испитивали је појединачни утицај Pb ( $100$ ,  $200$  и  $400 \text{ mg kg}^{-1}$ ) и Cd ( $3$ ,  $6$  и  $12 \text{ mg kg}^{-1}$ ) као и њихов заједнички утицај, на принос и усвајање тешких метала. Резултати показују да појединачни третман са Pb има значајне ефекте на принос ( $> 80\%$  редукује), као и на биолошку расположивост Pb и Cd. Снажна позитивна веза ( $r=0.70$ ) је примећена између биодоступног Cd из земљишта и његовог усвајања од стране тест културе у појединачним третманима. Јака негативна веза забележена је између биолошки расположивог Pb из земљишта и приноса зелене салате ( $r= -0.8$ ), као и између усвојеног Pb од стране зелене салате и приноса ( $r= -0.576$ ).

Mahmoodabadia et al. (2009) су утврдили ефикасност три различите дозе зеолита ( $0$ ,  $2$  и  $5 \text{ g kg}^{-1}$ ) у смањењу мобилности Cd ( $0$ ,  $10$  и  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ), као и усвојивости од стране тест културе соје (*Glicine mak L.*). Токсични метал Cd, утицао је на значајно смањење надземне масе биљке као и корена јер је концентрација Cd у биљним деловима значајно повећана. Поред тога, Cd је утицао на смањење броја нодула и суве масе надземне масе, као и садржаја N, K и Mn. С друге стране, апликација зеолита значајно је утицала на повећање броја нодула и масе надземног дела биљке као и садржаја N, P, K као и концентрације Mn и Cu у корену

Концентрације тешких метала Zn ( $1100 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cu ( $703 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Pb ( $386 \text{ mg kg}^{-1}$ ) и Cd ( $5.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) у земљиштима у јужној Кини, премашиле су максимално дозвољене концентрације за земљишта јер према Кинеском стандарду за животну средину (NEPAC, 1995) припада II степен за pH 6.5: Cu  $\leq 50 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Zn  $\leq 200 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Pb  $\leq 250 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Cd  $\leq 0.3 \text{ mg kg}^{-1}$  што је довело до нагомилавања Cd и Pb у зрну пиринча, и концентрације Cd, Pb и Zn у осталом поврћу (*Brassica juncea* (слачица), *Brassica oleracea* (броколи), *Brassica chinensis* (купус пек чој), *Brassica rapa* (репа), *Brassica napus* (уљана репица), *Lactuca sativa var. romana* Gars (уљана репица), *Lactuca sativa var. longifolia* Lam (зелена салата), *Lycopersicon esculentum* (парадајз), *Capsicum annuum* (паприка), *Solanum melongena* (плави патлиџан), *Nelumbo nucifera* (лотус), *Raphanus sativus* (ротква), *Daucus carota* (мрква)) гајеном у околини. Биоакумулациони фактори за тешке метале показали су тренд у редоследу: Cd  $>$  Zn  $>$  Cu  $>$  Pb, (Ping et al., 2009).

У загађеним подручјима Corşa Mică (*Eutric Regosol*, *Luvic Phaeozem*), Zlatna (*Luvic Phaeozem*, *Eutric Cambisol*, *Eutric Fluvisol*) и Baia Mare (*Albic Luvisol*, *Haplic Luvisol*, *Luvic Phaeozem*) на претежно киселим, са малим подручјима неутралним и

врло мало алкалним земљиштима, где средње вредности укупног и мобилног садржаја тешких метала (Cd, Cu, Pb, Zn) у већини узорака премашују максимално дозвољене границе испитиван је садржај тешких метала у биљкама (зелена салата, копар, першун, орах, лук, парадајз, краставац, шаргарепа, ротква и кромпир). Укупан садржај тешких метала је 2.3 пута за Cd, 1.7 пута за Cu, 2.6 пута за Pb и 2.1 пута за Zn већи од максимално дозвољеног садржаја, као и садржај мобилних форми за Cd 4.2 пута, Cu 10.5 пута, Pb 7.2 пута и Zn 4.5 пута. Највећи део укупног садржаја Cd (63%), представља изменљиву и потенцијално изменљиву фракцију повезану са колоидним комплексом и органском материјом, фракција повезана са Fe и Mn оксидима чини у просеку 21%, а остатак Cd из кристалне структуре минерала (16%). У случају Pb, минимални садржај у укупном садржају чини изменљива фракција (13%), органска материја и остатак представљају 37%, односно (24%), а фракција повезана са Fe и Mn оксидима 26 % од укупног садржаја олова. Олово је везано органском материјом, много више од кадмијума. Иако је проценатно учешће изменљиве и потенцијално растворљиве фракција Cd већа у односу на Pb, као и његова токсичност, токсичност Pb није занемарљива јер је апсолутни садржај Pb (40-493 mg kg<sup>-1</sup>) много већи односу на Cd (0.30-14.20 mg kg<sup>-1</sup>) у земљишту (*Lăcătușu & Lăcătușu, 2008*).

*Angelova et al. (2010)* испитујући утицај минералних (суперфосфат, монокалијум фосфат) и органских ђубрива (глистењак, сапропел) као додаток земљишту типа Флувисол од 5 % за смањење садржаја Pb, Cd, Zn у тест култури "тритикале" констатовали су различите варијанте ефикасности, а где предност ипак дају органским ђубривима. Садржај Pb у корену опао је за 59% са минералним ђубривом, 61% са глистењаком и 25 % са сапропелом у односу на контролну варијанту. Садржај Cd у корену смањен је за 50% са минералним и 49 % са глистењаком и 38 % са сапропелом, док је садржај Zn према варијантама третмана смањен за 58 %, 49 % и 35 %. Иста ефикасност ђубрива, а посебно органских (сапропела), забележена је и при утврђивању садржаја тешких метала (Pb, Zn, Cd) у листовима тритикалеа. Садржај Pb, и Zn у семену остаје иста када се користе минерална ђубрива, а значајно опада (22-75 %) када се користе органска ђубрива, док се садржај Cd смањује драстично у оба третмана.

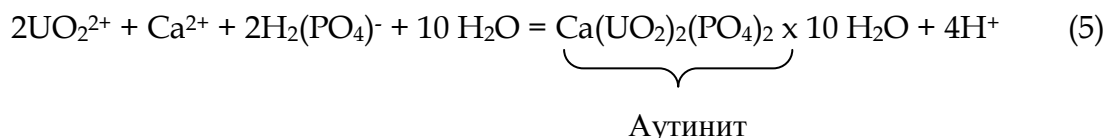
Генерално, садржај лакоприступачних форми метала и његова усвојивост од стране биљака је у корелацији са његовима укупним садржајем, садржајем његових осталих форми у земљишту, а у зависности од утицаја бројних геохемијских фактора као и интеракције земљиште-корен (*Kabata-Pendias & Bruumner, 1992*).

У близини Републике Србије, до сада највећа еколошка катастрофа, емитовањем велике количине радионуклида (јода-131, церијума-141, 144, плутонијума-238, 239, 240, цезијума-134, 137 и стронцијума-89, 90,) догодила се 26 априла 1986. године кваром Чернобилске нуклеарне централе (*Anspaugh et al., 1988*).

*Abdel-Sabour (2007)* истиче последице критичног нивоа присутности радионуклида у природи на екосистем, агро-екосистем и здравље људи. Указује на могуће последице ратова на простору Косова-Јужна Србија и Ирака употребом осиромашеног уранијума и токсичних метала из радиоактивне муниције која је коришћена од стране НАТО алијансе. Упозорава, да се што пре треба почети са ремедијацијом наведених подручја јер се последице неће одразити на популацију у непосредној близини већ и на ширем простору. Због тога предлаже

перманентни мониторинг контаминената на датом подручју са предлогом ремедиационих технологија.

У отпадним водама уранијум се налази првенствено као U(VI). Облици U јако зависе од рН вредности средине, концентрације растворених карбоната, као и од осталих хемијских особина воде и супстрата. Уопште,  $UO_2^{2+}$  доминира у води испод рН 6,  $UO_2OH^+$  и  $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$  у води уравнотеженој са атмосферским  $CO_2$  тј. између рН 6 и 7, и  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$  и  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  најчешће у води изнад рН 7, и у карбонатно богатим водама изнад рН 6, (једначина 5).



Изузетно је ниска растворљивост формиране метал-фосфатне фазе,  $K_{sp} = 10^{-49}$  за аутуните и  $K_{sp} = 10^{-24}$  за  $Pu(HPO_4)_2$ .

Специфична радиоактивност осиромашеног U је 360,000 (pCi g<sup>-1</sup>). Дозвољена граница за U у пијаћој води је 35 pCi L<sup>-1</sup>, отприлике 52 ppb за неосирамашени U или око 97 ppb за осиромашени U (*Abdelouas et al, 1999*). Изотопска анализа U у води и земљишту може бити корисна за одређивање односа 234, 235 U/238 U, који може указати на извор U, као природан (од распадања услед атомосферских деловања на еруптивне стене и рудно тело) или антропогени (од индустријског деловања, израда или руковање са осиромашеним U).

Истраживања *Entry et al. (1996)*, показују да се Cs-137 и изотоп Sr-90 лако и веома брзо усвајају од стране земљишта нарочито после кише.

Велики број радионуклида усвајају се као остали катјони тзв. метаболички аналози, тако нпр. Cs-137 се усваја слично као K, а изотоп Sr-90 понаша се слично као Ca. Отуда се они могу врло лако усвајати од стране многих биљака и на тај начин лако унети у храну, ланац исхране биљка-животиња-човек (*Killham, 1995*). Битно је истаћи велике количине усвајања Ca и K од стране биљака као биогених елемената, тј. могућности усвајања радионуклида Cs и Sr уколико се нађу у земљишту.

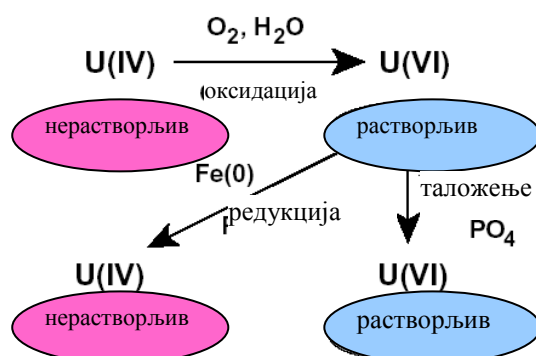
Адсорбовање U у земљишту и воденим срединама обично се смањује са повећањем концентрација карбоната у раствору, јер се формирају негативно изменљиви комплекси уранијум-карбоната (*Abdelouas et al., 1999*). За разлику од многих других контаминирајућих материја посебно токсичних метала, U није лако имобилисати само неутралисањем киселе средине.

Земљишта са финим-ситним честицама глине, имају снажан афинитет за адсорпцију радионуклида, због велике специфичне површине минерала глине (*Dushenkov et al., 1999; Negri & Hinchman, 2000*).

Постоје два јефтина начина за имобилизацију уранијума и то: процесом редукације и употребом јефтиних реактивних материјала. Први начин је редукација U(VI) у U(IV), која је постојана форма уранијума у аеробној средини. Редуковани уранијум формира високо нерастворљиве оксиде и хидроксиде. *Sherony & Harsh, (1998)* истичу да су мало познати механизми око односа, опсега реакције и његовог потенцијала за дужи период имобилизације. Други начин за имобилизацију је стварање нерастворних U(VI)-фосфата. Оксидисани U(VI) не мора да формира нерастворне оксиде или хидроксиде као U(IV), али зато се формира нерастворна



фосфатна “тврда” фаза као што је аутинит (шема 2). Када U(VI) реагује са апатитом, формира се и серија растворљивих фосфата укључујући мета-аутинит.



Шема 2. - Резиме различитих редокс реакција који се могу користити за имобилизацију уранијума (*Flury & Harash, 2000*).

Скоро сви постојећи или затворени рудници уранијума, као и његово повећано присуство у животној средини попримило је велики значај након доношења савезних закона у САД (*UMTRCA, 1978*). Након тога појавиле су се бројне технологије за ремедијацију таквих површина „*ex*” и „*in*” *situ*.

Генерално, адсорпција уранијума као и таложeње јако зависи од састава, рН и температуре течне фазе.

Сличне особине по способности мобилности и токсичности имају уранијум и хром. У подземни водама већа је мобилност U(VI) као и Cr(VI) у односу на U(IV) и Cr(III) (*Bargar & Brown, 2000*).

Апатити се успешно употребљавају за „*in situ*” ремедијацију контаминираних земљишта, демонстрирајући успешну имобилизацију широког броја токсичних метала, не само Pb, него и других метала и неких радионуклида, где су фосфатни минерали додати контаминированој средини (*Arey et al., 1999; Seaman et al., 2001*). Успешност „*in situ*” имобилизационе технике се обично процењује на основу: (а) серије метала, (б) динамике екстракције, и (ц) раста биљака.

Због својих екстремно дугих времена полураспада изотопи урана представљају стартне тачке великих природних радиоактивних низова. На челу уран–радијумског низа је <sup>238</sup>U који се завршава стабилним <sup>206</sup>Pb, а један од потомака у овом низу је и <sup>234</sup>U. На челу уран–актинијумског низа је <sup>235</sup>U који се завршава стабилним <sup>207</sup>Pb, (*Faure, 1977*).

Уран U<sup>4+</sup>-типичан катјон, са јонским карактером веза у кисеоничним једињењима; под оксидационим условима прелази у шестовалентан облик. Са становишта заштите животне средине U<sup>4+</sup> јон се споро укључује у ланац исхране јер је нерастворан и немобилан. Уран U<sup>6+</sup> – ковалентно се везује са два атома кисеоника, образујући уранил јон (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>), који због својих размера (6.44Å) искључује сваку замену са другим катјонима у награђеним комплексима при хемијским процесима урана. Јон UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> је растворан и гради комплексе који се лако транспортују у земљишту (*De Vivo et al., 1984*).

У поређењу са осталим катјонима, уран је класификован као средње покретљив у оксидационим условима, преко целог опсега рН, а непокретљив у редукционим условима (*Rose et al., 1979*).

Биљке усвајају све елементе из спољашње средине уколико су за њих у приступачном облику, без обзира на њихов значај у растењу и развићу. Због тога биљке усвајају и велики број токсичних метала и радионуклида. Радиоактивне елементе у спољашњој средини, биљке усвајају, транслоцирају, укључују у метаболизам и акумулирају исто тако као и неактивне изотопе истих елемената.

Садржај токсичних метала у биљкама је у синергизму са доступним формама метала, тј. усвајање од стране биљака је у корелацији са њиховим садржајем у земљишту, као и њиховим формама у земљишту, бројним геохемијским факторима, интеракцији корен-земљиште (*Thornton, 1981; Chlopecka & Adriano, 1996*).

У раду *Chlopecke i Adriana (1997a)*, испитиван је ефекат зеолита, хидрокси апатита и оксида Fe у имобилизацији Cd и Pb. Тест културе биле су кукуруз и јечам гајен у посудама које су биле тежине 7 kg. Додатком 50 g kg<sup>-1</sup> оксида Fe смањено се садржај доступних форми Cd и Pb у испитиваним биљкама. Количина од 15 g kg<sup>-1</sup> зеолита и апатита је такође позитивно утицала на раст и садржај токсичних метала у биљкама.

Оглед „in-situ” имобилизације поставили су и *Cheng & Hseu (2002)* на два типа земљишта приближне рН вредности, а различитог механичког састава, садржаја органске материје (79.5 и 26.5 g kg<sup>-1</sup>). Оглед је изведен у саксијама тежине 700 g, где је додавано: 1 % бентонита, 1 % зеолита, 5 % ПХС (земљиште где доминира каолинит), 5 % ПХС + 1% МО (магнезијум оксид), 1 % магнезијум оксид. Оглед је изведен на тест култури кинеског купуса (*Brassica Chinensus L.*). Влажност земљишта је одржавана близу 60 % ретенционог водног капацитета у трајању од 45 дана. Урађена је секвенцијална екстракција тешких метала (изменљиви, карбонатни, Fe-Mn-оксид, органски, остатак) у оба типа земљишта. Констатовали су постојање значајних промена и разлика у висини и садржају суве материје у биљкама након третмана. Зеолит је боље редуцирао Pb него Cd, тј. смањено је садржај у биљци. Мерењем рН вредности земљишта након огледа у свим третманима дошло је до повећања рН вредности у односу на нетретирано контаминирано земљиште. Вредности су се највише промениле у третману ПХС и ПХС + МО. Сви наведени третмани нису утицали на промену органски везаног Cd и Pb у оба типа земљишта. Додавањем ПХС и ПХС+МО значајно су промењене, смањене изменљиве форме Pb и Cd у оба типа земљишта.

Смањење концентрације Zn у биљном ткиву (51 % са варијантом 25 g kg<sup>-1</sup> апатита, и 64 % са 50 g kg<sup>-1</sup> апатита) било је веће него за Cd (50 % са 25 g kg<sup>-1</sup> апатита, 59 % на 50 g kg<sup>-1</sup> апатита) за обе дозе примене апатита. Максимално смањење концентрације Pb било је у листу кукуруза, 41 % за нижу дозу и 44 % за већу дозу третмана апатитом. Уопште, смањење концентрације метала у корену кукуруза било је између 10 и 20 % ниже него у листовима кукуруза. Сличан образац био је направљен и за филипсите, међутим смањење концентрације метала у ткиву биљака било је мање изражено него у поређење са апатитом. Коришћењем филипсита дошло је до већег повећања садржаја Ca и P у листовима зоба. На пример, концентрација P у лишћу зоба увећан је са 2181 mg kg<sup>-1</sup> у контроли на 2424 mg kg<sup>-1</sup> за другу дозу филипсита (50 g kg<sup>-1</sup> земљишта). Садржај Ca у листу увећан је са 2865 mg kg<sup>-1</sup> у контроли на 3535 mg kg<sup>-1</sup> за другу дозу филипсита (*Knox et al., 2003*).

*Chlopecka & Adriano (1997a, 1997b)* дају опште карактеристике земљишта пре огледа: рН у H<sub>2</sub>O 5.4, садржај честица глине <0.02 mm 21.5 %, органске

материје 2.48 %, СЕС 3.5 cmol kg<sup>-1</sup>. Контаминација Cd и Pb је извршена са пепелом из термоелектране у количини од 0.5, 1.5, 3.0, 4.0, 8.5, 40, 80, 100, 200, 400 mg kg<sup>-1</sup> сувог земљишта. Количина зеолита, апатита и оксида Fe додавана је у количини од 1.5 %, 4 % и 15 % тежинских. Летећи пепео био је следећег састава: рН 8.0, садржај Cd, Pb, Zn и Fe био је 0.11 %, 3.72 %, 28.7 % и 14.1 %. Тест култура, кукуруз „Pioneer 316”, 12 семенки по саксији. После 3 недеље гајења остављено је само 2 биљке које су гајене до старости биљке од 90 дана. Биљке кукуруза након трајања огледа разврстане су за анализе, посебно корен, стари листови, млади листови, зрно. Друга тест култура била је јечам, гајен такође 90 дана. Урађена је секвенцијална екстракција тешких метала у земљишту и издвојене фракције (изменљив, карбонатни, Fe-Mn оксиди, органски, остатак). Највећи садржај Cd и Pb је везан са карбонатима и Fe-Mn оксидима, од 85.2 до 77.3 % од укупног садржаја. Садржај лакобилних форми Cd и Pb је веома мали, 9.5 и 10.2 % у односу на укупан садржај. Додавање ових материјала утицало је на промену изменљивог, карбонатног и Fe Mn оксида, тј. на њихово смањивање у односу на контаминирано земљиште. Највеће промене, тј. ефекти наведених материјала наступиле су употребом већих доза пепела, тако да је редукација изменљивог Pb била следећа: 46 % са оксидом Fe, 40 % са апатитом, 31 % са зеолитом. Висок садржај токсичних метала забележен је у корену, потом у старијим листовима, потом у млађим, а најмање у зрну.

Wang et al. (2008) утврдили су да примена суперфосфата као ђубрива за имобилизацију токсичних метала (Pb, Cd, Zn) у дозама (50 300 и 500 g m<sup>-2</sup>) има негативан утицај на смањење мобилности и садржаја Cd и Zn у купусу, за разлику од Pb, па се коришћење суперфосфата за имобилизацију Cd и Zn сматра сложеним процесом, да се мора приступити пажљиво, јер нема ефекта за разлику од природних фосфатних стена и калцијум магнезијум фосфата.

Биљка усваја токсичне метале из земљишног раствора, тако да садржај метала у корену рефлектује концентрацију тог метала у земљишном раствору (Alloway, 1995). Оглед постављен на земљишту пореклом из старог рудника у Белгији са хидрокси апатитом (ХА) за имобилизацију Zn, Cd, Pb и Cu, указује на успешност примене наведеног материјала у свим дозама третмана 0.5, 1 и 5 % са тест културом кукуруза. У листу кукуруза садржај Zn у нетретираном земљишту био је 1770.0 mg kg<sup>-1</sup>, док је у наведеним третманима, садржај био 690.0 mg kg<sup>-1</sup>, 267.0, и 65.4 mg kg<sup>-1</sup>. Садржај Cd се кретао од 19.2 mg kg<sup>-1</sup> у нетретираном земљишту, преко 1.6 mg kg<sup>-1</sup> (ХА 0.5 %), 0.9 mg kg<sup>-1</sup> (ХА 1.0 %), 0.1 mg kg<sup>-1</sup> (ХА 5 %). Садржај Zn смањен је и у корену са 9880.0 mg kg<sup>-1</sup> за варијанту нетретираног земљишта до 250.5 mg kg<sup>-1</sup> за варијанту са 5 % ХА. Садржај Pb са 402.5 mg kg<sup>-1</sup> у корену кукуруза смањен је према дози третмана (0.5, 1 и 5 %) на 99.7, 94.4 и 76.7 mg kg<sup>-1</sup>.

Апатити адсорбују више Co, Pb, Eu, и UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> од зеолита (тип филипсит), што је за резултат имало да дистрибуциони коефицијенти (Кд вредности) буду 200.000 ml g<sup>-1</sup>. Филипсити јесу ефикаснији од апатита у адсорпцији растворљивог Ba<sup>2+</sup> (Knox et al., 2002). У огледу су биле две апликационе дозе (25 и 50 g kg<sup>-1</sup>) филипсита и апатита и две биљне врсте, кукуруз (*Zea mays* L.) и зоб (*Avena sativa* L.). Везани токсични елементи и радионуклиди имали су утицај на усвајање неких есенцијалних елемената (Ca, Fe, и Mg). Филипсити су редуковали Fe, а апатити P и Fe концентришући их у ткиво зоба, међутим, ниво ових елемената у лишћу зоба није прешао МДК вредности. Раст обе тест културе (кукуруз и зоб) био је под утицајем високе концентрације контаминираног

земљишта. У земљишту нетретираном минералним додацима, принос биљака био је веома низак. Пораст у нетретираном земљишту од шест седмица старог кукуруза био је 0.94 g лисне масе по саксији, а зрелог зоба био је 1.7 g по саксији. Биљке у оваквом третману нису изгледале здраво (биљке су имале ситно жуто лишће и лоше развијен хабитус). Додатком апатита и филипсита у земљиште, значајно се променио хабитус биљке, повећала се лисна маса тест култура (6.3 g кукуруза и 5.9 g зоба по саксији). Не постоје значајне разлике у приносу биомасе посматран између доза 25 и 50 g kg<sup>-1</sup> апатита или филипсита. Концентрација Cd у лишћу кукуруза смањена је са 11.8 mg kg<sup>-1</sup> у нетретираном земљишту на 5.8 mg kg<sup>-1</sup> са 25 g апатита и 4.8 mg kg<sup>-1</sup> Cd у варијанти са 50 g kg<sup>-1</sup> апатита.

*Shahandeh & Hossner (2002)* испитивали су акумулацију уранијума у културама сунцокрета и слачице у различитим условима средине земљишта где је рН вредност била од 4.7 до 8.1. Уран је додаван у количини од 100 до 600 mg U(VI) kg<sup>-1</sup> преко уранил нитрата (UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> × 6 H<sub>2</sub>O), оглед је трајао 8 недеља. Висока концентрација уранијума од 102 mg kg<sup>-1</sup> забележена је у стаблу и 6200 mg kg<sup>-1</sup> U у корену биљака. Биљке које су расле на карбонатном земљишту акумулирале су много више урана у стаблу и корену. Ниже акумулације урана у биљци забележене су при гајењу на глиновитим земљиштима са вишим садржајем Fe, Mn и органске материје. Закључено је да акумулација урана много зависи од физичко-хемијских особина земљишта, тј. од типа земљишта.

Различите биљке, пољопривредне и ратарске културе, украсне и дивље биљке и дрвенасте културе представљају одличне хиперакумулаторе токсичних метала и радионуклида. Велики број култура успешно је тестиран како у лабораторијским тако и у производним условима као потенцијални механизми за чишћење супстрата загађеним тешким металима, *Prasad & Freitas, (2003)*. У бројним радовима различитих аутора показано је да неке биљне врсте могу да се користе за фитоекстракцију тешких метала из контаминираних земљишта и воде (*Rai et al., 1995; Salt et al., 1998; Sharma & Gaur, 1995; Cheng & Hseu., 2002*).

У лабораторијским експериментима *Lee & Yang (2010)* испитујући ефикасност уклањања уранијума са ниским садржаја у подземним водама процесом ризофилтрације су утврдили, да су сунцокрет и пасуљ веома ефикасни, преко 80 % уранијума уклонили у року од 24 часа. Пасуљ је имао нижу ефикасност од сунцокрета који је у корену акумулирао и до 500 mg kg<sup>-1</sup>. Максимално уклањање уранијума преко 90 % тј. највећа доступност за обе биљке била је при киселој рН вредности раствора (рН 3-5) што је потврђено SEM и EDC анализама.

Биљке имају важну улогу при уклањању тешких метала, јер оне не усвајају само потребне нутријенте из контаминираних земљишта и вода, већ могу да апсорбују и акумулирају бројне токсичне елементе. Постоје три обрасца за усвајање тешких метала од стране биљака: а) стварно искључивање при коме се металима не дозвољава улазак у биљке, (б) искључивање, при коме се метали нагомилавају у корену, а транслокација изостаје и (ц) акумулација при којој се метали нагомилавају у надземним биљним деловима (*Kamal et al., 2004*).

Један од битних показатеља успешности спречавања мобилности радионуклида је израчунавање фактора акумулације и представља однос концентрације радионуклида у сувој биљци ткиво/концентрацију радионуклида у супстрату. Уранијум има фактор акумулације од 0.01 до 0.0001 за корен (*Smits-Pilon, 2000*), вредности су сличне за Pu (0.0001). Цезијум-137 има

фактор акумулације у опсегу од 0.01 до 1.0 за корен, што указује да  $^{137}\text{Cs}$  већином остаје у корену (Negri & Hinchman, 2000).

*Puschenreiter et al. (2005)* дају преглед једноставних, али ефикасних контрамера за смањење преноса тешких метала у јестиве делове усева. Пошто се врсте и сорте житарица у великој мери разликују по узимању тешких метала, одабир биљака са ниским факторима преноса, биоакумулације, (нпр. махунарке, житарице) може знатно смањити концентрацију метала у јестивим деловима. На земљиштима са повећаним садржајем тешких метала треба избегавати гајење усева са већим капацитетом усвајања тешких метала, нпр. спанаћ или зелена салата. Даље, ефикасне методе за смањење преноса метала у ланац исхране обухвата гајење и култивацију индустријских или биоенергетских усева.

Узгој индустријских биљака се сматра вредном опцијом за пољопривредно коришћење загађеног земљишта. *Zheljazkov & Nielsen (1996)* су утврдили да се лаванда, може успешно гајити у подручјима загађеним тешким металима без икаквог ризика од есенцијалне контаминације уља.

Тест културе гајене за процену ефикасности извршене ремедијације органо-минералним додацима, могу се и појединачно користити за уклањање токсичних метала и радионуклида из различитих медијума. Технологија која подразумева коришћење тачно дефинисаних биљака фитоаккумуляатора зове се фиторемедијација. Фиторемедијација је више еколошка и заштитна алтернатива, са бројним предностима и манама. Прво, транслокација радионуклида помоћу биљака може узети више времена од осталих технологија. За  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  усвајање и чишћење простора може потрајати од 5 до 20 година за потпуну ремедијацију (*Entry et al. 1997, 1999*). Друго, цена коштања фиторемедијације за радионуклиде и њихово потпуно уклањање из земљишта и воде износи, за земљиште од 25 до 100 \$ по тони и воду од 0.60 до 6 \$ за 1000 галона (*Glass, 2000*). Треће, фиторемедијација радионуклида може повећати ризик за заштиту животне средине, потребно је имати у виду да у периоду извођења фиторемедијације морају се обезбедити површине због ограниченог брања и коришћења, а у ширем простору потребно је контролисати размножавање биљака ветром као и опрашивање инсектима (*Entry et al., 1997*).

Прецизна идентификација услова излагања уљане репице, сунцокрета и пшенице на акумулацију  $\text{U}$  у корену и транслокације у лист, утврђена је од стране *Laurettea et al., 2012* констатујући три модела. По првом моделу  $\text{U}$  се масивно адсорбује на површину корена биљке и/или акумулира коренима биљака и слабо премешта у надземне делове. Овај модел одговара при ниској рН вредности (рН 4) и без лиганда. У овом стању присутан  $\text{U}$  је углавном  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)$ . Додавање карбоната, који се сматра јаким лигандом  $\text{U}$ , не мења дистрибуцију  $\text{U}$  у биљкама ако се ниско одржава рН у медијуму. Овај сценарио такође валидан је за  $\text{CaUO}_4$ , при рН 7, јер преципитира када је рН изнад 6.8, уран преципитира као  $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)$ , који није растворљив, са мањим пропорцијама  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{UO}_2\text{-EDTA}$ . У другом моделу, усвајање  $\text{U}$  од стране корена је умерено, а њена транслокација је занемарљива. Овај сценарио одговара биљкама када се излаже у присуству фосфата. У овим условима,  $\text{U}$  преципитује као  $(\text{UO}_2)^{3+}$   $(\text{PO}_4)^{2-}$ , па додавање фосфата може на тај начин смањити способност биљке да акумулира  $\text{U}$  што је у сагласности са резултатима *Mission et al. (2009)* и *Ebbs et al. (1998)* који указују да фосфат повећава адсорбцију  $\text{U}$  на површини корена, али спречава његову апсорпцију. По трећем моделу, кореном адсорбован  $\text{U}$  се ефикасно

преноси у надземне органе. Појављује се када је U налази у медијум који садржи карбонат у неутралном рН или цитрату са киселим и неутралним рН. Овај модел одговара условима када у коренима биљака није утврђено присуство U а утврђен је у листу где је углавном повезан са ћелијским зидовима и мембранама. Цитрат је ефикасан агенс за мобилизацију U адсорбованог на чврстим честицама, а препознат је и за убрзавање процеса фиторемедијације тј. средство које убрзава векторизацију урана у биљкама.

Статистичком обрадом „ANOVA testom“, *Knox et al. (2002)* су констатовали да је Cd, Pb, и Zn значајно изменило састав унутар секвенцијалне фракције додавањем минералних сировина, посебно апатита. Ови резултати су доследни са „Tukey“ вишеструким тестом, који указују да додавањем обе дозе апатита или филипсита (25 и 50 g kg<sup>-1</sup>) у земљишту значајно (P < 0.005) мења дистрибуцију ових метала у фракционом саставу. Додавањем апатита у две дозе смањује се разменљива фракција за 12 и 14 % и увећава се фракција везана са Fe-Mn оксидима за 10 и 13% у зависности да ли је у питању мања или већа доза.

Тестом „Newman-Keuels“ статистички је потврђена значајност додавања хидроксиapatита у свим количинама на пораст корена и листа гајених култура на контаминираним земљиштем (*Boisson et al. 1999*).

## 4. РАДНА ХИПОТЕЗА

Полазећи од предходно постављеног циља истраживања и резултата других цитираних аутора, очекује се да ће постојање структурних и физичко-хемијских разлика природних минералних сировина, испољити значајан утицај на степен адсорпције-преципитације тешких метала (Pb, Cd, Zn) и радионуклида (U) у систему колона, лабораторијским и вегетационим условима.

Систем колона са минералним сировинама утицаће на промене рН вредности основног контаминираниог (рН 5.00 и 7.00) раствора као и на ефикасност адсорпције/преципитације контаминената у времену.

На основу ранијих, пре свега страних истраживања а оскудних или непостојећих комплексних података за домаће минералне сировине на бази зеолита и апатита, очекује се да ће утицај природних минералних сировина имати исти или бољи ефекат на мобилност токсичних елемената кроз систем земљиште-биљка.

Очекивано је да разлике физичко-хемијских особина земљишта (механички састав, рН вредност, садржај хумуса, минеролошки састав) утичу на степен мобилности и адсорпције токсичних метала и радионуклида.

Предпоставља се постојање разлика утицаја између зеолита и апатита на степен акумулације тешких метала и радионуклида у корену и надземној маси сунцокрета и слачице.

По питању корелационих односа појединачног утицаја токсичних елемената на сунцокрет и слачицу очекује се позитивна корелација утицаја на масу кореновог система и надземне масе, висину биљке, као и друге запажене морфофизиолошке особине.

Очекује се да ће се афинитет тест биљака-хиперакумулатора сунцокрета и слачице међусобно разликовати према олову, кадмијуму, цинку и урану.

Предпоставља се да минералне сировине у комбинацији са фитоаккумуляторима сунцокретом и слачицом у будућности могу бити добра технолошка пракса за смањење миграције токсичних елемената и радионуклида у земљишту.

## 5. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДЕ РАДА

### 5.1. Теренска истраживања

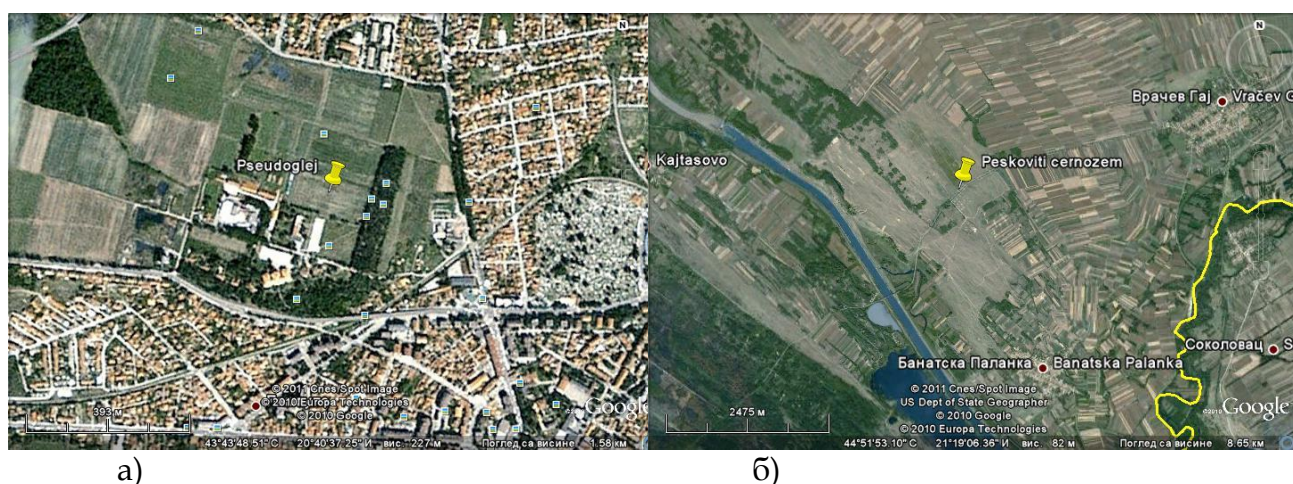
Пре избора локалитета за узорковање земљишта за ова истраживања, извршена су детаљна доступна литературна упознавања са педолошким и агрохемијским карактеристикама земљишта, затим рекогносцирање терена након чега је одабран локалитет са кога су колекционисани узорци земљишта за лабораторијска испитивања и вегетациони оглед.

Узимање узорака земљишта, како за физичко-хемијске анализе, лабораторијске огледе, тако и за гајење биљака у полуконтролисаним условима обављено је на две локације, на два типа земљишта и то: псеудоглеј и чернозем (слика 1).

Земљиште типа псеудоглеј узорковано је на локацији Општине Краљево (н.в. 237 m, N 43°43'51.6" и E 020°40'36.7"), где по типској припадности и распрострањености ово земљиште заузима значајно место.

Земљиште типа чернозем узорковано је на локацији Општине Бела Црква (н.в. 96 m, N 44°52'14.7" и E 021°18'57.2").

Позиционирање узетих узорака земљишта извршено је ГПС уређајем GARMIN Etrex Legend.



Слика 1. – Сателитски снимак места узимања узорака земљишта, а) псеудоглеј, б) чернозем

На оба типа земљишта отворени су полупрофили у хумусно-акумулативном хоризонту (Ah). Из отворених земљишних полупрофила, који су предходно морфолошки проучени, узети су узорци земљишта из Ah-хоризонта у



поремећеном стању за физичко-хемијске анализе и вегетациони оглед. За водно-физичке особине узети су узорци земљишта у непоремећеном стању, цилиндрима Копецког запремине  $100 \text{ cm}^3$ , такође у Ah-хоризонту, дубине (0-30 cm).

Узорци земљишта су узети при влажности која одговара пољском водном капацитету (ПВК).

Са наведених локалитета и дефинисаних типова земљишта (псеудogleј, чернозем) узети су узорци земљишта у поремећеном стању само из хумусно-аккумулятивног хоризонта, у количини од 450 kg, за извођење вегетационог огледа у лабораторијским и полуконтролисаним условима.

Теренска истраживања и узорковање изведена су у складу са, методама рада Друштва за проучавање земљишта (ЈДПЗ, 1967).

## 5.2. Лабораторијска истраживања

### 5.2.1. Оглед у колонама

У оквиру лабораторијских истраживања, први део огледа обухвата праћење ефикасности минералних сировина-адсорбента на бази зеолита и преципитатора-апатита у мобилности токсичних метала и радионуклида (Pb, Cd, Zn и U).

*Зеолити* у последњих 20 година представљају минералне сировине које се интензивно проучавају у многим земљама света, посебно у регионима где постоје налазишта ових минералних сировина. Изведена су многобројна испитивања физичко-хемијских, кристалографских особина природних зеолита и зеолитских сировина, као и готових производа. Испитивана је њихова ефикасност коришћења, образложена могућност примене природних зеолита у многобројним областима, у индустрији, пољопривреди и заштити животне средине.

Зеолити су природни или синтетизовани минерали, по дефиницији кристални, хидратисани алумосиликати алкалних и земноалкалних катјона који поседују бесконачну тродимензионалну кристалну структуру. Шведски минеролог *F. Axel Crönsted* открио их је 1756. године и дао им име према грчким речима "zein" и "litos", што значи "камен који кључа". Према свом постанку, разноврсности хемијског састава, структурним карактеристикама систематизовани су у 13 композитних серија, у оквиру којих је до сада дефинисано 82 минерала.

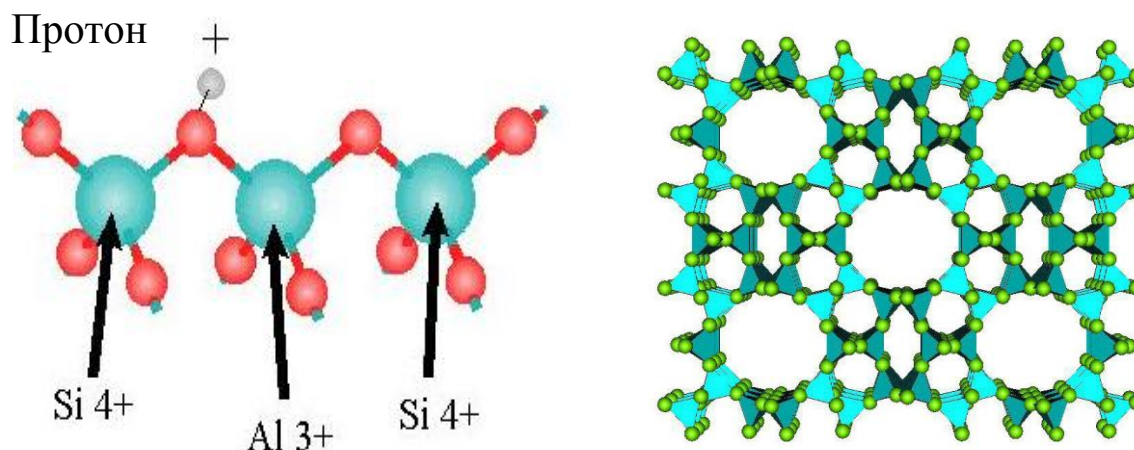
Од више различитих дефиниција најприхватљивија је следећа:

*„Зеолити су тектоалумосиликати у којима (Si, Al)O<sub>4</sub> тетраедри изграђују костур или скелет, стварајући шупљине у којима се налазе велики катјони и молекули воде, који имају значајан степен покретљивости што допушта катјонску изменљивост и реверзибилну дехидратацију“*

Код зеолита су суседни тетраедри повезани атомима кисеоника, док су атоми силицијума или алуминијума смештени у центру тетраедра. Код зеолита је један део атома четворовалентног силицијума ( $\text{Si}^{4+}$ ) супституисан-заменен атомима тровалентног алуминијума ( $\text{Al}^{3+}$ ), што резултира негативним наелектрисањем структуре. Ово негативно наелектрисање компензовано је

присутвом изменљивих катјона алкалних и земноалкалних метала, најчешће  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , а ређе  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sr}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Катјони у каналима се лако измењују за разлику од силицијума (Si) и алуминијума (Al) из структуре минерала, који се измењују само у изузетним условима.

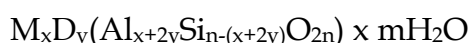
Својства зеолита зависе у основи од морфологије скелета самог минерала. На шеми 6 шематски и у простору, приказана је кристална структура зеолита.



Шема 6. - Кристална структура зеолита, (*Price L. G., web page*)

Зеолитски скелет садржи канале и шупљине различитих облика. Шупљине најчешће имају полиедарску форму у оквиру којих се образују довољно велики „канални“ различитих димензија у зависности од групе, типа зеолита. Канали понекад могу да представљају и до 50 % укупне запремине зеолитског минерала.

Општи кристалохемијски састав зеолита се може представити следећом хемијском формулом (*Gottardi et al., 1985*):



где део у заградама представља структурне атоме, а део изван заграда представља изменљиве катјоне и молекуле воде. М и D представљају ознаке за једновалентне и двовалентне катјоне алкалних и земноалкалних метала, код природних зеолита. Код синтетичких зеолита М и D могу бити други катјони, који су и вишевалентног стања.

Атомски односи  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  у кристалној решетки могу бити променљиви, при чему од тог односа зависи наелектрисање мреже, а самим тим и број катјона М и D.

Тетраедри  $\text{SiO}_4^{4-}$  и  $\text{AlO}_4^{5-}$ , представљају основне или примарне изграђивачке јединице кристалне структуре зеолита, повезују се у различите геометријске форме, тзв. секундарне изграђивачке јединице.

Велике шупљине и улазни канали зеолитског минерала су попуњени молекулима воде, који граде хидратационе сфере око изменљивих катјона. Уколико се вода уклони, обично термички загревањем зеолита на повишеним температурама, молекули чији је пречник довољно мали да може проћи кроз улазни канал минерала адсорбује се на унутрашњој површини дехидрованих шупљина. Молекули

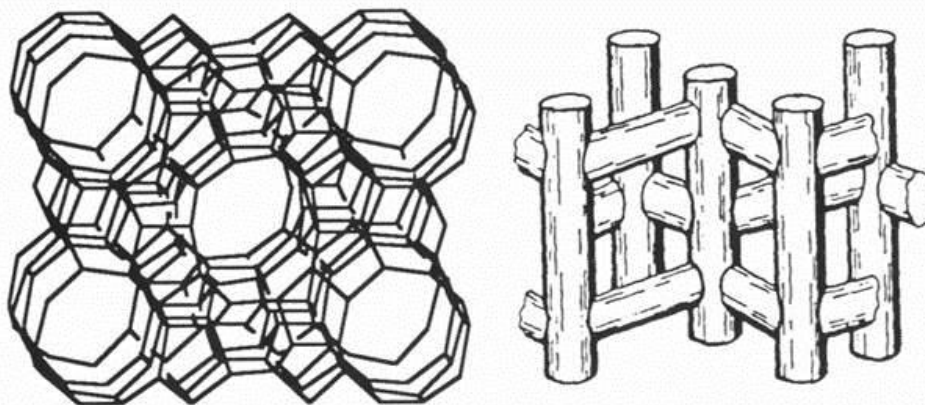
пречника већег од улазног канала, који не могу да продру у шупљину минерала пролазе неадсорбовани преко честица зеолита. На овај начин се врши раздвајање молекула по систему “молекулског сита”-карактеристичне особине за зеолите.

Загревањем до 350°C највећи део молекула воде напушта решетку, с тим што је могућа реверзибилна реакција. Дехидратисана зеолитска фаза може да реадсорбује не само воду већ гасове, пару и течност, ако су њихови молекули поларни и ако су одговарајуће величине.

Један од најраспрострањенијих природних зеолита који је интензивно испитиван и примењиван је клиноптилолит, који спада у групу зеолита хејландитског типа.

Хемијска формула клиноптилолита је  $(\text{Na}, \text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \times 24\text{H}_2\text{O}$ , из које се може видети да  $(\text{Si}+\text{Al})/\text{O}$  однос у зеолитима износи 1:2.

На шеми 7 је приказана мрежа клиноптилолита-хејландита где су секундарне изграђивачке јединице прстенови.



Шема 7. – Мрежа клиноптилолита са каналима сачињеним од прстенова, (*Nagrokienea Dzigita, Girskasb G., 2016*)

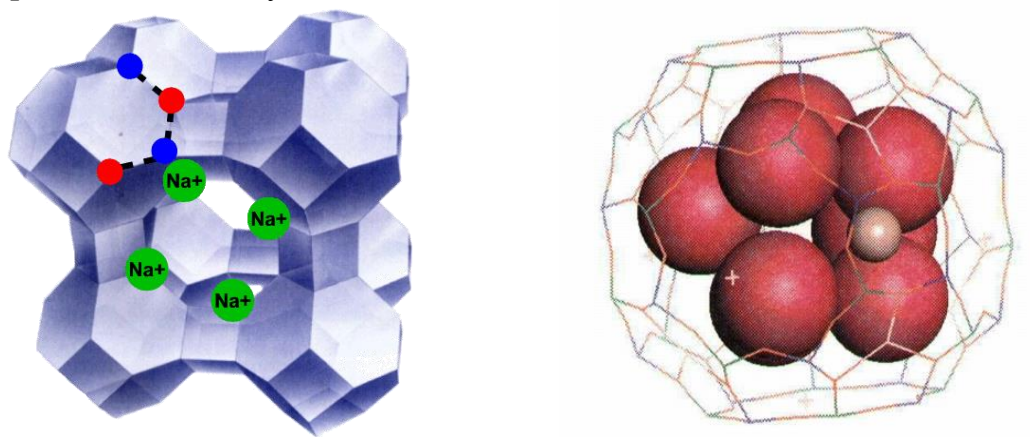
Ови прстенови формирају тродимензионалну кристалну структуру са димензијама канала од 0.41 до 0.72 nm.

Унутар канала су смештени хидратисани изменљиви катјони. Збир еквивалентних позитивних наелектрисања изменљивих катјона једнак је броју негативних наелектрисања мреже и изражава се капацитетом катјонске измене (СЕС) и  $\text{mmol M}^+ 100^{-1} \text{ g}$ . Вредности СЕС клиноптилолита варирају зависно од лежишта сировине и крећу се и до  $220 \text{ mmol M}^+ 100^{-1} \text{ g}$ .

На основу приказаних карактеристика зеолита, њихових физичко-хемијских особина, могућности коришћења зеолита за ремедијацију контаминираниог земљишта су многоструке, а засноване су захваљујући адсорпционим или адсорпционим и молекуларно мрежастим особинама зеолита.

У адсорпционим технологијама највише се користе природни зеолити из групе клиноптилолита, морденита и шабазита. Јоноизмењивачка својства испољавају се у способности да чврсте фазе замене својим јонима, који се налазе у раствору или у гасној смеси, без нарушавања кристалне структуре минерала (шема 8). Извлачење катјона из течне фазе природних зеолита може се остварити не само путем њихове замене, тј. лично по катјонском механизму у унутар кристалном простору, већ и

путем сорпције на површини тврде фазе у макро порама. Оба ова процеса иду истовремено и њихова улога и односи зависе од многих фактора.



Шема 8. – Изменљиви катјони у структури зеолита, (Szostak, 1992)

У катјонско измењеним процесима могу да учествују само катјони који су према својим размерама (пречнику) способни да продру унутар кристалних микропора и канала зеолита.

Ефективност сорпције органских или неорганских једињења природним зеолитима зависи од: физичко-хемијских параметара сорбената, облика зеолита, састава изменљивих катјона, обима и распореда макропора, размера честица чврсте фазе, састава течне фазе, присуства и концентрације конкуришућих јона као и многих других параметара.

Приказани су општи низови јона по селективности према термодинамичким параметрима за високосиликатне природне зеолите из групе морденита и клиноптилолита:

- За мордените, Cs, Ag, Rb, K, NH<sub>4</sub>, Na, Ba, Sr, Zr, Ca, Cd, Cu, Zn
- За клиноптилолите: Cs, Rb, K, NH<sub>4</sub>, Pb, Ag, Ba, Na, Sr, Ca, Cd, Cu

У овим низовима селективности конкуришући јони су распоређени у поредку умањивања измењене запремине и силе повезивања, која се образује из катјонске измене из водених раствора.

На својства измењених јона природних зеолита утиче секундарна порозност, измене у катјонском саставу. Као резултат тога зеолитска сировина са једнаким садржајем зеолита, али из различитих налазишта, може суштински да се разликује по особинама измењених јона у овом или другом процесу.

Зато „прогнозирање“ степена ефикасности зеолитске сировине у некаквом конкретном правцу коришћења према постојећим подацима представља доста сложен задатак. Ради решавања тог питања неопходно и сврсисходно је извођење лабораторијских испитивања зеолитске сировине конкретног налазишта у условима технолошког поступка примене.

Технологија измене јона са искоришћавањем зеолита за заштиту животне средине може се применити за извлачење разних штетних компоненти из животних, пољопривредних и индустријских средина: јона амонијака, разних гасова, токсичних метала, стронцијума, гвожђа, површински активних материјала, пестицида, хлороорганских једињења, флотацијских реагенса итд.

У циљу заштите животне средине и пољопривредног земљишта природни зеолити могу да раде као полуфункционални сорбенти, извлачући истовремено неколико штетних компонената који се налазе како у јонској тако и у нејонској форми.

Процеси адсорпције, јонске измене и таложење јесу добри механизми превосења растворљивих и потенцијално покретљивих форми токсичних метала у геохемијске стабилне фазе, редуцирајући и смањујући могућност њихове миграције и укључивање у даљи ланац исхране, посебно биљка-животиња-човек.

Осим природних минералних сировина на бази зеолита државе које немају природне резерве опредељују се за синтетичке или вештачке зеолите и друге материјале.

Зеолити као материјали могу се успешно употребити у ремедиационим технологијама и у комбинацији са другим материјалима, минералним или органским сировинама тако да се механизми деловања у специфичним случајевима могу убрзати и проширити.

**Фосфати** чине велики број минерала, поједини су ретке творевине, а као најзначајнији представници најчешће се спомињу следећи: Апатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}, \dots)$ , Пироморфит  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ , Монацит  $(\text{Ce}, \text{La}, \dots)\text{PO}_4$  и др.

Фосфати се у највећој мери користе у индустрији за производњу минералних ђубрива око 85%, у сточарству око 5 % као додатак сточној храни, док осталих 10 % користи се у хемијској индустрији: у производњи детерџената, пестицида, безалкохолних пића, дрвне грађе, зубне пасте, сапуна, козметичких препарата, текстилних боја и др.

Највећи светски произвођач фосфата су САД, са око 45.000.000 t руде годишње, што представља око 30% од укупне светске производње која се креће од 133 до 151 милиона тона годишње.

Апатити представљају основне фосфатне минерале, чија је општа формула  $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ , при чему М, Х и Y могу бити следећи елементи М (Ca, Sr, Mg, Ba, Cd, Pb, A и други), Х (P, As, Si, Ge, S и други), Y (OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и други). Они се међусобно разликују по физичким, хемијским и кристалографским особинама.

Пораст употребе апатита као минерала, а такође и производа добијених од фосфата, сврставају овај минерал као стратешки важну сировину јер њихов значај и примена расту из дана у дан.

Пошто апатит представља најраспрострањенији минерал и његова примена је најзначајнија. Његова главна примена тј. употреба је у производњи минералних фосфатних ђубрива.

Минерал апатита кристалише хексагонално, а од степена развијености појединих пљосни зависи величина зрна: обично је стубаста а може бити и плочаста. Често се налази у виду неправилних маса и у зрнастим агрегатима. Цепљивост апатита је непотпуна по бази, тврдина по "Moss"-овој скали је 5, али спада у крте минерале са неравним преломом. Специфична маса креће се од 3.15 до 3.22 g cm<sup>-3</sup>. Сјајност апатита је стакласта, на преломима масна. Боја минерала у природи може бити веома различита, од безбојне до жутозелене, зелене, плавозелене, љубичасте, ружичасте и др.

На подручју Србије геолошким истраживањем током 1959. године, у подручју Босилеграда откривена су лежишта фосфата а нешто касније и утврђене рудне резерве. Прва истраживања из 1966. г. указивала су да су резерве 38 милиона тона, 1974. г. 68 милиона тона, а последња извршена процена указује на око 72 милиона

тона са средњим садржајем  $P_2O_5$  од 9.26%. Међутим, рачуна се да постоје резерве од преко 100 милиона тона руде фосфата са средњим садржајем  $P_2O_5$  око 7 %.

Осим у пољопривредној производњи и индустрији, апатити се успешно користе за уклањање Pb из контаминираних медијума јер формира високо нерастворљиве Pb-фосфатне минерале (*Maneck et al., 2000*).

Минерали апатити специфични су управо због своје веома слабе растворљивости. У табели 5 дате су вредности логаритма растворљивости различитих апатита на 25 °C (*Chow, 2001; MINTEQA2-Software, 1994*).

Табела 5. - Вредности растворљивости неких апатита

Хемијска једначина	log Ksp (25 °C)
$Ca_5(PO_4)_3OH \Leftrightarrow 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^-$	-58,2
$Ca_5(PO_4)_3Cl \Leftrightarrow 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + Cl^-$	-57,8
$Ca_5(PO_4)_3F \Leftrightarrow 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + F^-$	-58,9
$Pb_5(PO_4)_3OH \Leftrightarrow 5Pb^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^-$	-76,8
$Pb_5(PO_4)_3Cl \Leftrightarrow 5Pb^{2+} + 3PO_4^{3-} + Cl^-$	-84,4
$Pb_5(PO_4)_3F \Leftrightarrow 5Pb^{2+} + 3PO_4^{3-} + F^-$	-71,63

Експеримент је изведен у стакленим колонама пречника 4 cm, са контролисаним константним протоком-коэффициентом филтрације.

Маса клиноптилолитског зеолита-адсорбента у колони, била је 30 g, гранулације 0.8-2.0 mm.

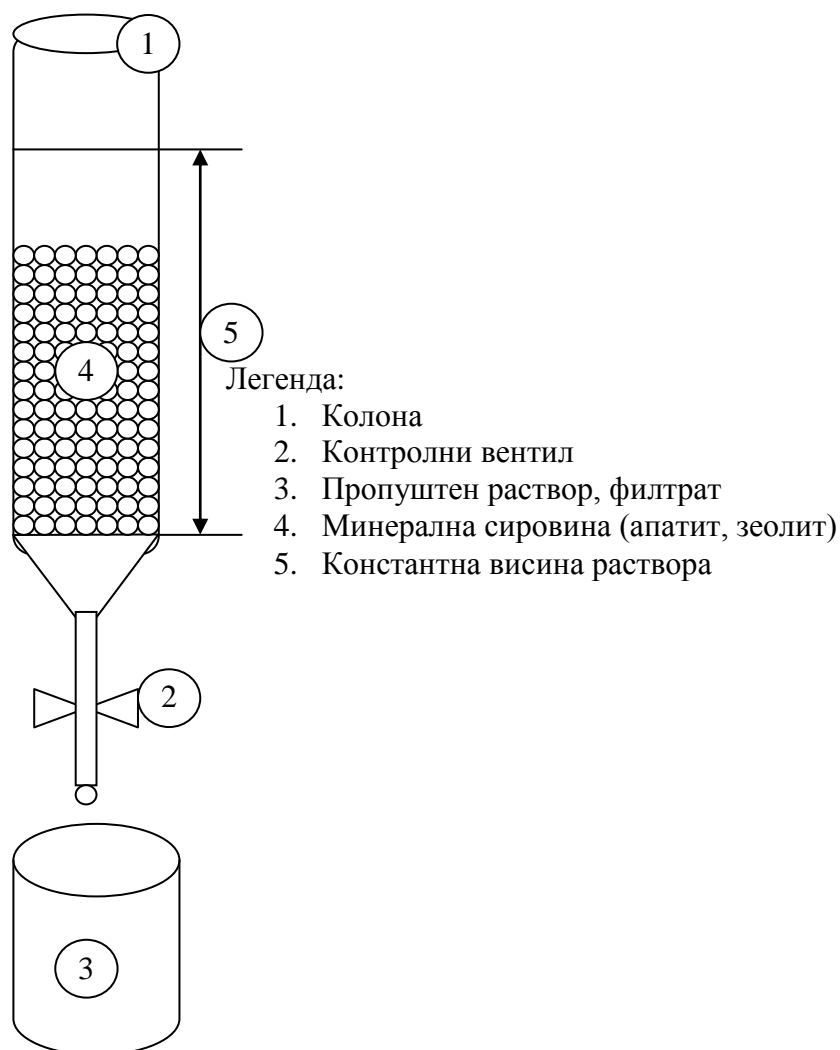
Маса другог минералног додатка-преципитатора апатита, била је исто 30 g, гранулација <100 микрона. Због малог коэффицијента филтрације оваквог микронизираниог материјала, маса апатита је измешана са 300 g пречишћеног и ижареног кварцног песка (однос 1:10).

На овај начин извршена је потпуна контрола коэффицијента филтрације са константним притиском која је за оба минерална адсорбента износила 200 ml h<sup>-1</sup> (шема 3).

Садржај токсичних метала (Pb, Cd, Zn) и радионуклида (U) у раствору који је пропуштан кроз систем колоне био је за све токсичне елементе исти, основни 300 mg l<sup>-1</sup>. Раствори токсичних метала Pb, Cd, Zn припремљени су из ацетатног облика, док је раствор радионуклида урана припремљен из уранил нитрата. Основни раствор кадмијума био је кадмијум ацетат са 3 молекула воде [Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> × 3H<sub>2</sub>O], раствор олова био је олово ацетат са три молекула воде [Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> × 3H<sub>2</sub>O], расвор цинка био је цинк ацетат са два молекула воде [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> × 2H<sub>2</sub>O] и урана као уранил нитрат [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> × 6H<sub>2</sub>O].

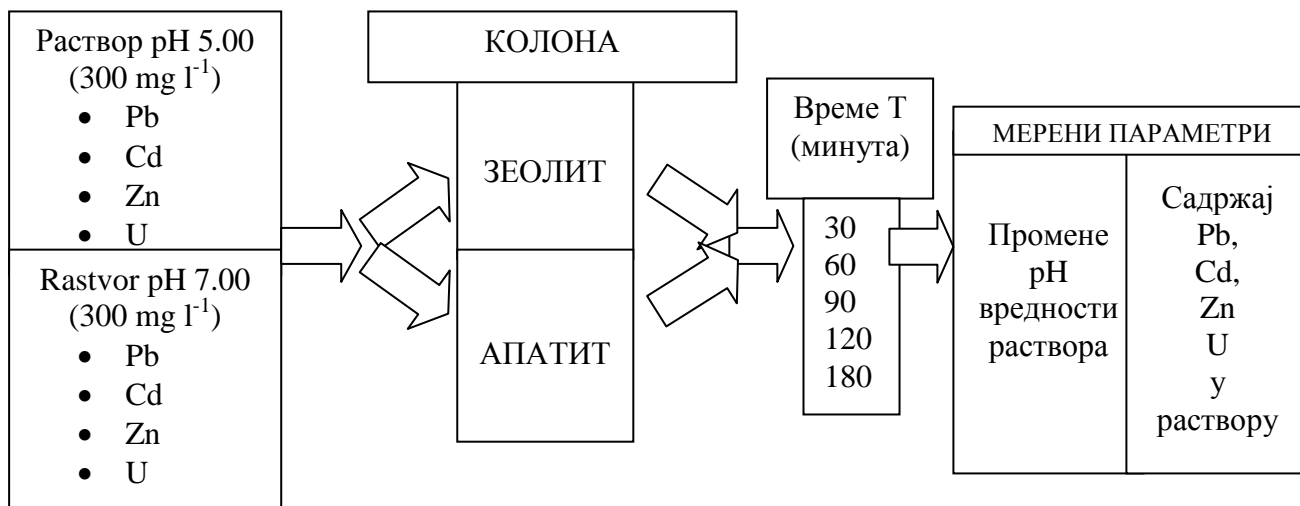
Основни раствор за све наведене токсичне метале и радионуклид дотеривани су на две различите рН вредности и то рН 5.00 и рН 7.00. Тако припремљени раствори, пропуштани су кроз систем колоне са минералним додатком (зеолит, апатит), а временски термини за прикупљање раствора били су 30, 60, 90, 120 и 180 минута. На тај начин за 5 временских интервала а на основу

коэффициента филтрације прикупљено је 4 x 100 ml и 1 x 200 ml раствора за хемијске анализе (шема 4).



Шема 3. – Шематски приказ система колоне са константним притиском

Шематски приказано, систем колоне за испитивање ефикасности минералних сировина за адсорбовање и преципитацију токсичних метала и радионуклида изгледа овако:



Шема 4. – Шематски приказ огледа у колонама са зеолитом и апатитом

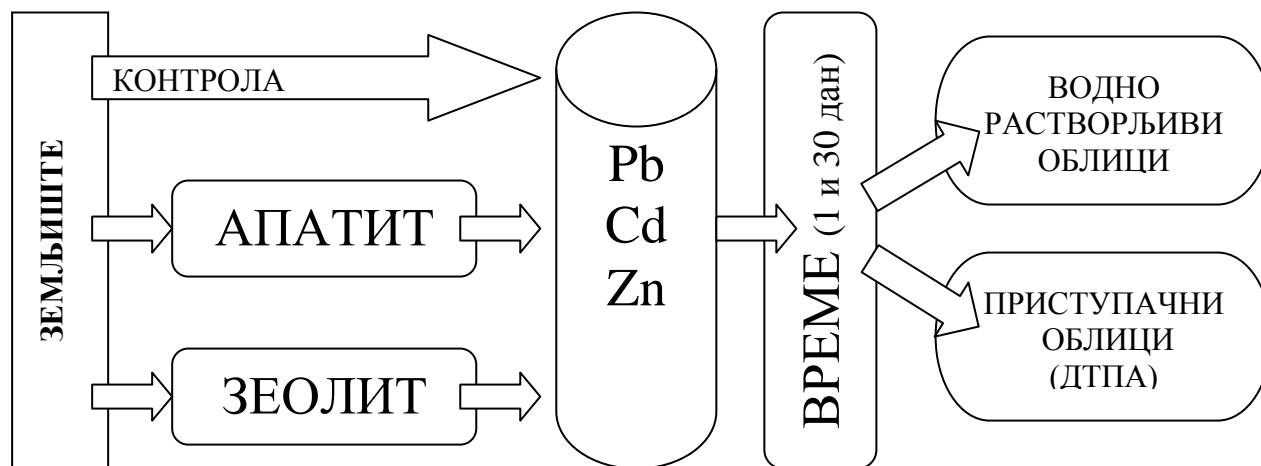
Технолошка припрема минералних сировина (одабир минералне руде, дробљење, млевење, просејавање, испирање) зеолита и апатита урађена је у Институту за технологију нуклеарних и других минералних сировина (ИТНМС) у Београду.

### 5.2.2. Оглед у судовима

Други део огледа такође је изведен у лабораторијским условима, у систему земљиште-адсорбент/преципитатор. У стаклене чаше додато је предходно припремљено земљиште (очишћено и просејано кроз сито 1 mm) које је помешано са минералним адсорбентима у масеном односу 194 g земљишта и 6 g минералног додатка. Као контрола ефикасности адсорбентата у систему са земљиштем биле су варијанте без коришћења минералних додатака (зеолит, апатит), тј. 200 g земљишта. Оваквим односом земљиште-адсорбент/преципитатор симулирани су услови који ће бити изведени са тест културама (вегетациони оглед), а самим тим и неке природне односе који се користе за ремедијацију контаминираниог земљишта ( $20 \text{ g kg}^{-1}$ ).

У тако припремљеним стакленим чашама додавано је по 50 ml раствора у коме је додато 2 ml основног контаминираниог раствора Pb, Zn, Cd. Концентрација основног раствора била је  $\text{Pb}=50 \text{ mg cm}^{-3}$ ,  $\text{Zn}=30 \text{ mg cm}^{-3}$ ,  $\text{Cd}=1 \text{ mg cm}^{-3}$ .

У тако припремљеним узорцима земљишта првог и тридесетог дана одређивани су водно растворљиви и приступачни облици додаваних токсичних метала (Pb, Zn, Cd), као и укупни садржај (шема 5).



Шема 5. – Шематски приказ огледа у систему земљиште-минерална сировина

На тај начин утврђена је брзина као и количина везаних токсичних метала од стране додатих минералних сировина на бази зеолита и апатита, код земљишта типа псеудоглеј и чернозем који се значајно разликују како по садржају и типу глине који садрже, тако и по различитом хемијском саставу.



### 5.2.3. Вегетациони оглед

Након узимања узорака из Ah-хоризонта, узорци су допремљени у Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина у Београду, где је извршена припрема земљишта. Земљиште у количини од 450 kg очишћено је од коренових длачица, камена и осталих примеса, дефинисано је стање тренутне влажности како би се одмеравање превело на ваздушно суво стање.

Припремљени и одмерени узорци земљишта (псеудоглеј, чернозем) у потребној количини (kg) за извођење огледа контаминирани су солима Cd, Pb, Zn и U у следећим дозама Cd=10 mg kg<sup>-1</sup>, Pb=500 mg kg<sup>-1</sup>, Zn=300 mg kg<sup>-1</sup> и U=300 mg kg<sup>-1</sup>. Облици соли за Cd, Pb и Zn били су ацетатни, док је U био у облику уранил нитрата (<sup>238</sup>U). Број понављања у огледу по третману је 3.

Ефикасност минералних сировина на бази зеолита и апатита праћен је додавањем у дози од 20 g kg<sup>-1</sup> земљишта.

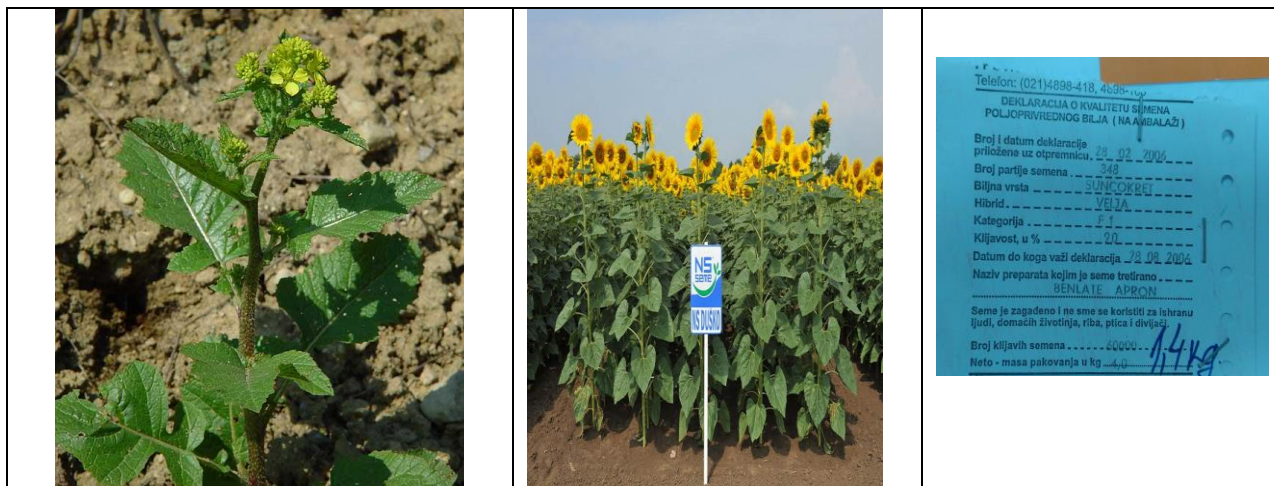
Морфолошке промене на биљкама, мобилност кроз биљку и ефикасност усвајања токсичних метала и радионуклида праћени су од стране две тест културе (слачица, сунцокрет) које важе за хиперакумулаторе испитиваних токсичних метала и радионуклида.

Слачица (*Sinapis Alba L.*), фамилија *Brassicaceae*, домаћи хибрид, клијавости >90 %, семе из Института за лековито биље „Јосиф Панчић“ из Београда. Слачица се још у народу зове горушица, муштарда. Једногодишња је биљка, добро развијеног вретенастог корена. Стабљика је усправна висине до 1 m, ваљкаста и граната. Листови на дршкама су дубоко усечени са великим вршним режњем. Цветови су жути у густим цвастима, а семе је жуто, љутог укуса. Пореклом је из Медитерана, космополитска је врста, расте по њивама, поред путева и гаји се.

Слачица нема велике захтеве према земљишту, мада не подноси кисела земљишта. Ова биљна врста производи и релативно велику количину биомасе, која може да се добије кроз 2 кошења годишње (30 t ha<sup>-1</sup>). Слачица се добро развија и као хидропонијска култура, тако да може да се користи и за уклањање полутаната и из водене средине.

Сунцокрет (*Helianthus annuus L.*), фамилија главочика *Asteraceae*, хибрид Веља, категорија Ф1, клијавости > 90 %, декларисано је од стране Института за ратарство и повртарство из Новог Сада (слика 2). Сунцокрет је једногодишња биљка која нарасте и до 2.5 m висине. Стабло је различитог степена разграности, листови крупни, прости, груби, храпави, са дугом дршком, наспрамни или наизменични. На врху стабла налазе се цветови, груписани у цваст по називу „главица“. Главица цваст сунцокрета састоји се од основе и ложе цваст на којој се формирају цветови. Код сунцокрета се на главици цваст формирају две врсте цветова, и то језичасти и цвастни (трубасти) цветови. Језичасти цветови су неплодни, док су цветови у унутрашњем делу основе главице трубасти плодни. Плод-семенка је обрнуто јајаста с јаком и масном језгром. Коренов систем сунцокрета је вретенастог облика, тзв. Осовински корен, који је веома добро развијен и разгранат, продире дубоко у земљиште. Главни корен достиже дубину од 2-3 m, а некада бочне жиле продиру и дубље. Међутим, главна маса (55-70 % од укупне масе корена) се развија у орничном слоју. Иако, добро развијен и разгранат на коренов систем отпада само 11-14 % од укупне масе биљке. Коренов

систем има способности да упија воду и штетне материје, па се сунцокрет често користи за исушивање мочварног и чишћење загађеног земљишта (отпадних вода, тешких метала и радиоактивних материја). Биљке ове фамилије су изузетно погодне за фиторемедијацију. Сунцокрет успешно уклања олово, бакар, уран, стронцијум, цезијум, кобалт и цинк из воде и земљишта. Сунцокрет ствара велику количину биомасе  $100 \text{ t ha}^{-1}$ , отпоран је на сушу и корове.



Слика 2. – Слацица и сунцокрет коришћени у огледу, декларација

Оглед је изведен у пластичним саксијама где је количина неконтаминаног и контаминаног земљишта (псеудоглеј, чернозем) износила 3 kg. Број понављања по култури био је 3 што укупно износи 27 саксија за сваку варијанту (контрола, контаминант).

Број посејаних биљака у саксији био је 15, да би након ницања број смањен на 5 биљака.

У току праћења вегетационог огледа влага је одржавана константно око пољског водног капацитета, уз примену неопходних мера заштите биљака.

Вегетациони оглед је трајао 50 дана.

Вегетациони оглед у полуконтролисаним условима (стакленик) изведен је у стакленику ЈП Градско Зеленило, Београд, радна јединица Земун.

#### 5.2.4. Аналитичка истраживања

За лабораторијска проучавања узорка земљишта примениће се следеће методе:

а) за Физичке особине:

- механички састав земљишта, пипет методом, а припрема узорака за ту анализу Е варијантом пирофосфатне методе М. Живковић-а (1966);
- запреминска (волумна) маса, цилиндрима Копецк-ог од  $100 \text{ cm}^3$ , (Дугалић & Гајић, 2005);
- специфична маса, са ксилолом, методом Albert-Bogs-а (Дугалић & Гајић, 2005);

- *хигроскопска влажност*, сушењем земљишних узорака на 105°C до константне масе;

b) *Хемијске особине:*

- *активна киселост земљишта*, pH у H<sub>2</sub>O, однос 1:2.5 (земљиште:вода) потенциометријски са стакленом електродом;
  - *разменљива киселост*, pH у 1M KCl, однос 1:2.5 (земљиште:раствор KCl) потенциометријски са стакленом електродом (*Pantović i sar. ,1989*);
  - *садржај хумуса*, бихроматном методом (по Тјурину у модификацији Симакове), (*Hemijske metode ispitivanja zemljišta (1966)*);
  - *СЕС вредност* одређиван је стандардном методом јонске измене са амонијум-хлоридом (*Hemijske metode ispitivanja zemljišta (1966)*);
  - *Укупан садржај токсичних метала Cd, Zn, Pb* у HF, HClO<sub>4</sub>, урађен је AAS, Perkin Elmer Analyst 730, (*Perkin Elmer-Analytical Methods, 1996*).
  - *Приступачни облици токсичних метала Cd, Zn, Pb* у ДТРА, урађен је AAS, Perkin Elmer Analyst 730, (*Westerman, 1990*).
  - *Садржај U*, методом фотоелектричне флуорометрије на уређају Jarrel Ash Division 26-00, (Лимит детекције: 0.003 µgU/пилули, Линеарни опсег: 0.05-0.5µgU/пилули, Линеарност:P>0.999), 170, (*Stojanović i Martinović, 1993*).
- c) *Термогравиметријска анализа (DTA/TGA)*, апарат Netzsch STA 409EP. Узорци су анализирани на рендгенском дифрактометру са закривљеним графитним монохроматором и сцинтилационим бројачем. Интезитети дифрактованог CuKα рендгенског зрачења (λ=1.54178Å) мерени су на собној температури у интервалима 0.02° 2θ и времену од 0,25s, а у опсегу од 5° до 70° 2θ. Рендгенска цев је била оптерећена са напоном од 40kV и струји 30mA, док су прорези за усмеравање примарног и дифрактованог снопа били 1° и 0.1mm.
- d) *Рентгенска дифракциона анализа земљишта (XRD)*, дифрактометар Philips, model Pw 1710.
- e) *Рендгенски дијаграм праха зеолита* снимљени су на рендгенском дифрактометру за прах Simens D500, уз коришћење Cu Kα<sub>1</sub> зрачења у опсегу од 4–70° 2θ (са кораком 0.02° и временском константом 1s). За идентификацију коришћене су JCPDS базе података. За обраду рендгенских дијаграма праха коришћен је програм Powder Cell 2.4. (Krausand & Nolze, 1996).

За лабораторијска проучавања биљног материјала примениће се следеће методе истраживања и то :

- a) *Укупан садржај токсичних метала Cd, Zn, Pb ураћен је ААС, Perkin Elmer Analyst 730. Узорци претходно су растворени методом дигестије азот-перхлорне киселине (Hseu, 2004), а неорганске супстанце су директно одређене из раствора.*
- b) *Садржај U, методом фотоелектричне флуорометрије на уређају Jarrel Ash Division 26-00, (Лимит детекције: 0.003  $\mu\text{gU}$ /пилули, Линеарни опсег: 0.05-0.5 $\mu\text{gU}$ /пилули, Линеарност:  $P > 0.999$ ), (Stojanović и Martinović, 1993).*

Лабораторијска истраживања и рад са контаминираним узорцима су у складу са практикумом: Хемијске методе испитивања земљишта, ЈДПЗ, Београд, 1966; Методе истраживања и одређивања физичких својстава земљишта, ЈДПЗ, Београд, 1997; стандардима 68 ЕРА (Environmental Protection Agency) из 1991. и 1993. г., опис и узорковање загађеног земљишта.

Физичко-механичке, хемијске, рентгенске и термогравиметријске анализе земљишта ураћене су у акредитованим лабораторијама (Лабораторија за Агрохемију, Лабораторија за хемијска испитивања, Лабораторија за физичку хемију и материјале, Лабораторија за геологију) Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина (ИТНМС) у Београду.

### **5.2.5. Статистичка обрада података**

Добијени експериментални подаци обрађени су у статистичком пакету IBM, SPSS v. 21.

Испитивање корелационе зависности између рН вредности основних раствора и усвајања токсичних метала је измерена "Pearson"-овим коефицијентом корелације", а добијени коефицијенти тестирани на прагу значајности 5%.

Анализа варијансе ANOVA и LSD тест за промена рН-вредности раствора у колонама, садржаја токсичних елемената у псеудоглеју и чернозему и утицаја минералних сировина на мобилност Pb, Cd, Zn и U.

## 6. РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА И ДИСКУСИЈА

### 6.1. Особине минералних сировина

Највећи број проучаваних природних минералних сировина за спречавање мобилности токсичних метала, радионуклида и органских загађивача јесу зеолити и апатити којих у природи има јако пуно типова, који се међусобно разликују по хемијском саставу и ефикасности деловања у области заштите и очувања пољопривредног земљишта, као и њихове друге употребе.

Још једна предност примене зеолита и апатита у ремедиационим технологијама је њихова сама апликација на медијумима (земљиште, отпадна вода, седимент) јер не захтева специјализоване машине, могу бити аплицирани на различитим положајима (равница, нагиб), стварати пропустљиве реактивне баријере (ПРБ), или мешати са контаминираним земљиштем или расипати по површини.

Рад са оваквим минералним сировинама-материјалом потпуно је безбедан за раднике који непосредно раде са њим, не угрожавајући им здравље. Употребом оваквих материјала не угрожава се животна средина, нити ремети спољни изглед третиране површине-средине.

#### 6.1.1. Особине зеолита коришћеног у експерименту

Квантитативним хемијским анализама одређен је састав полазног узорка клиноптилолитског-зеолита коришћеног за постављање огледа како у лабораторијским тако и у вегетационим условима (табела 2).

Табела 2. - Хемијски састав клиноптилолитског зеолита коришћеног у огледима

Укупан садржај оксида у зеолиту (%)							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
64.60	12.40	1.84	4.02	0.80	0.91	0.82	14.0

Хемијски састав а посебно однос Si/Al=5.21 код зеолита који је коришћен у огледу даје битне структурне и хемијске особине какве имају клиноптилолитски зеолити чији се однос углавном креће од 4.0 до 5.5 (*Tsitsishvili et al., 1992*).

У полазном узорку зеолита утврђен је укупан садржај токсичних метала (Cd, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr, Cu, Sb), табела 3. Садржај уранијум јона (U) у зеолиту није констатован.

Табела 3. - Укупни садржај тешких метала у зеолиту

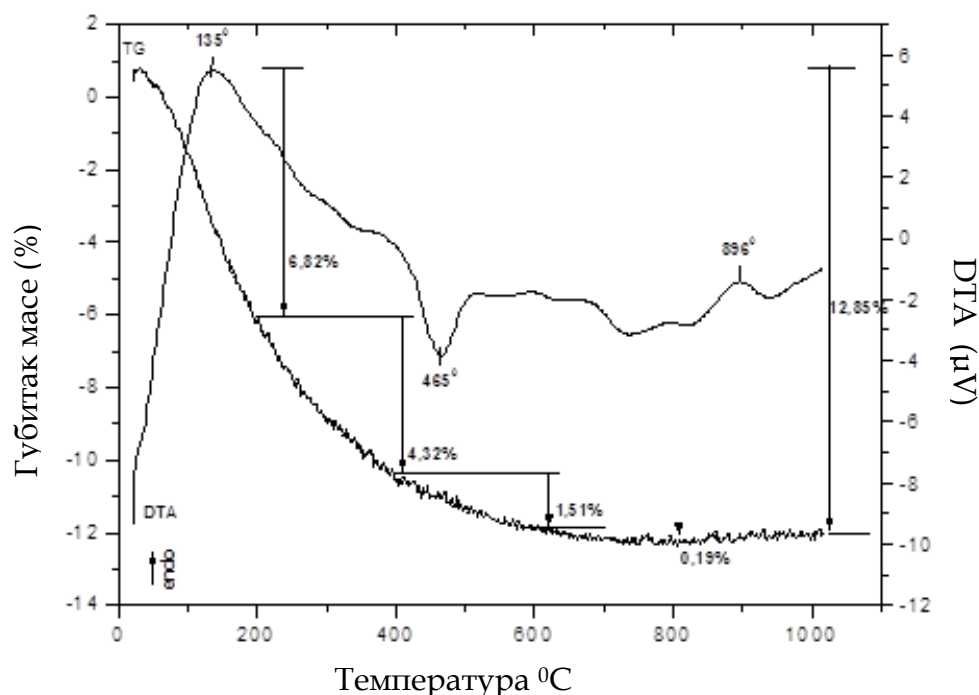
Укупан садржај тешких метала у зеолиту (mg kg <sup>-1</sup> )							
Cd	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Cu	Sb
2	30	40	88	15	5	10	< 25

Испитивани зеолит припада калцијумском типу зеолита, јер Ca<sup>2+</sup> чини доминантни катјон (66%) у адсорптивном комплексу који износи 142 MmolM<sup>+</sup> 100<sup>-1</sup> g.

Табела 4. - Садржај изменљивих катјона

Изменљиви катјони (MmolM <sup>+</sup> 100 <sup>-1</sup> g)					
Зеолит	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	CEC
	94.0	10.7	20.9	16.4	142

DTA анализом (граф. 2), узорак зеолита је термички третиран у распону од 25°C до 1000°C, при брзини загревања од 5°C min<sup>-1</sup>, у статичној атмосфери ваздуха. Као референтни узорак коришћен је Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Граф. 2 - Термичка анализа (DTA, DTD и TG) полазног узорка зеолита

Клиноптилолите, уопште, карактерише велики, нагли губитак масе на TG дијаграму у температурној области до 300 °C, при даљем загревању губитак масе је знатно спорији.

Промена масе потиче од отпуштања воде везане за различите катјонске центре у каналима зеолита (дехидратације) која је праћена ендотермним максимумима на DTA дијаграмима и споре дехидроксијације која се одиграва на

вишим температурама која је праћена постепеним губитком масе без појаве ефеката на ДТА дијаграмима.

На ДТА дијаграму запажа се егзотермни максимум на 465 °С, који потиче од оксидације пирита, који је као нечистоћа присутан у полазном узорку зеолита. Наиме, установљено је да узорак Са-клиноптилолита садржи и пирит, којег због ниског садржаја није било могуће идентификовати ренгенском дифракцијом.

Ендотермни пик на 896 °С потиче од карбоната који су присутни у узорку.

Рендгенски и семиквантитативни рендгенски дијаграм праха зеолита приказан је у поглављу 6.3.3, табела 27.

### 6.1.2. Особине апатита коришћеног у експерименту

Састав полазног узорка, квантитативна хемијска анализа апатита коришћеног за постављање огледа како у лабораторијским тако и у вегетационим условима приказан је у табели 6.

Табела 6. - Хемијска анализа апатита (%)

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
9.72	57.29	3.39	3.57	0.45	15.04	0.32	0.16	2.76

Због праћења стања, биланса токсичних метала у експерименталним огледима ураћен је и укупан садржај испитиваних (Pb, Zn, Cd i U) и осталих тешких метала у полазном узорку апатита (табела 7).

Табела 7. - Садржај тешких метала у апатиту (mg kg<sup>-1</sup>)

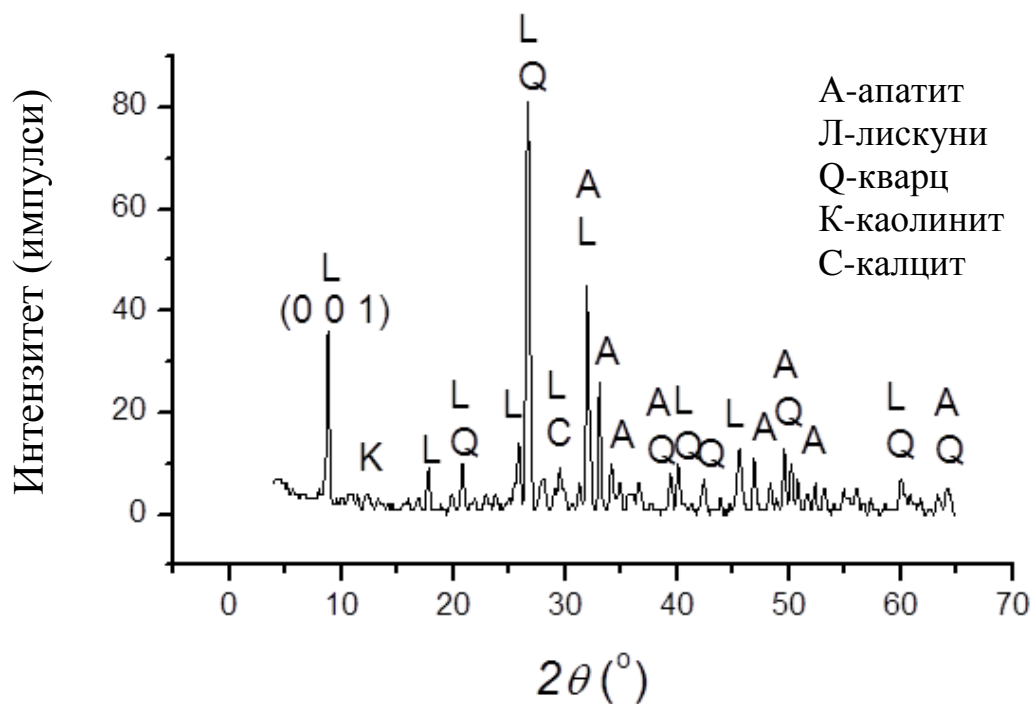
Cu	Mo	Zn	Mn	F	Pb	Cd	Ni	As	U
19	20	89	465	0.237	12	4	27	8	6

Рендгенска анализа методом рендгенске дифракције на поликристалном узорку (праху) полазног узорка апатита приказана је на граф. 3.

Минералoшки састав метаморфисаних апатитских пешчара са подручја Босилеграда коришћен у огледима је следећи: кварц, серицит, апатит, карбонат, биотит са хлоритом, ситнозрни епидот, турмалин, лимонит и хематит.

Кварц је процентуално најзаступљенији минерал у стени, величина зрна је од 15 до 450 микрона. Апатит је настао прекристализацијом цементне фосфатне материје првобитних пешчара, у асоцијацији је са серицитом, али је много чешће оконтурен карбонатним превлакама.

Апатит и кварц су најдоминантнији минерали, лискуни су мање заступљени, а занемарљиво мало су присутни калцит и каолинит. Од минерала лискуна утврђено је присуство мусковита и биотита у готово истоветном односу.



Граф. 3. – Дифрактограм праха полазног узорка апатита

На основу добијених резултата апатити са подручја Босилеграда имају могућност вишеструког коришћења: као млевени полупроизвод за фертилизацију и ремедијацију земљишта, као концентрат (прерадом, флотирањем и концентровањем), као извор лако растворљивог и приступачног фосфорног ђубрива за пољопривреду.

Употреба млевеног апатита оваквих карактеристика оправдана је због јако ниског удела штетних-токсичних елемената, посебно и урана и флуора који су далеко нижи од садржаја у свим увозним фосфатима, што са аспекта заштите и очувања земљишта задовољава и најстроже стандарде.

## 6.2. Особине земљишта

### 6.2.1. Особине чернозема

Чернозем припада реду аутоморфних земљишта, класи хумусно-акумулативних земљишта са А-С грађом профила. Чернозем се образује у специфичним климатским, вегетацијским, геолошким-матични супстрат, рељефским и хидролошким условима. Узорковани чернозем са локалитета Делиблатске пешчаре, потез “Девојачко брдо”, Бела Црква образован је на песковитом лесу и према дубини хумусно акумулативног хоризонта спада у плитке форме (мање од 40 cm). Матични супстрат се карактерише повољним хемијско минеролошким саставом јер у фракцији песка и праха има фелдспата, док у фракцији глине има доста илита.

По међународној WRB (World Reference Base) класификацији припада групи “*Phaeozem-a*”, (FAO, 2001) а задржано је и име “*Chernozems*”.



Узорци чернозема узети су из површинског хумусно-акумулативног Ah-хоризонта дубине до 30 cm. По структури хоризоната овај чернозем је Ah<sub>hp</sub>-B<sub>ca</sub>-C типа (слика 3).



Слика 3. – Земљиште типа чернозем, локација Делиблатска пешчара

Чернозем са локалитета Делиблатске пешчаре садржи 57.10 % фракције 0.2-0.02 mm, 25.5 % фракције 0.02-0.002 mm и 17.40 % честица мањих од 0.002 mm. Укупног физичког песка има 57.10 % што овом земљишту даје специфичну припадност, висок садржај макропора и добру пропусност за воду.

Основне агрохемијске особине земљишта типа чернозем наведене су у табели 8.

Табела 8. - Хемијске особине чернозема

Хоризинт	Дубина (cm)	pH		ЕС (µS)	Хумус (%)	СЕС (meq 100 <sup>-1</sup> g)	CaCO <sub>3</sub> (%)
		H <sub>2</sub> O	KCl				
Ah	0-30	7.05	6.41	51.76	2.36	14.8	0.25

Чернозем спада у слабо хумозна земљишта (2.36 %), а по вредности активне киселости припада класи неутралних земљишта, (pH у H<sub>2</sub>O, 7.05), док је разменљива киселост у класи слабо киселих земљишта, (pH у KCl, 6.41). Капацитет катјонске измене (СЕС) земљишта је мали и износи 14.8 meq 100<sup>-1</sup> g, што са производног стања не представља оптималне вредности за пољопривредну производњу.

Карбоната има, али у малом проценту (0,25 %) у површинском хумусно акумулативном хоризонту.

Урађене хемијске анализе чернозема, укупни садржај токсичних метала и радионуклида, указују да не постоји контаминираност наведеног земљишта (табела 9).

Табела 9 - Укупан садржај појединих биогених и токсичних елемената у земљишту

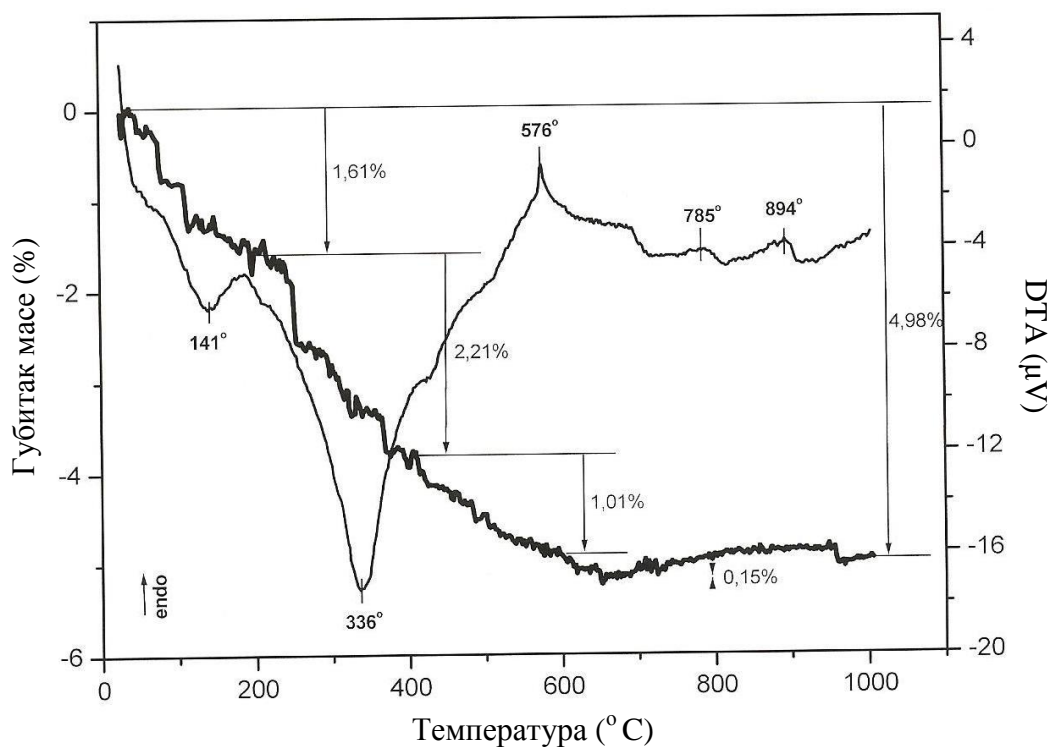
Узорак	Ca (%)	Mg (%)	Fe (%)	Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	U (mg kg <sup>-1</sup> )
Чернозем (0-30 cm)	0.52	0.472	2.23	23	560	6	2	51	0.81

За потребе ових истраживања, осим укупног садржаја токсичних метала, урађен је и садржај воднорастворљивих и лакоприступачних облика наведених тешких метала Pb, Zn, Cd, (табела 10).

Табела 10 - Садржај воднорастворљивих и лакоприступачних облика тешких метала Pb, Cd, Zn (mg l<sup>-1</sup>)

Узорак	Токсични елементи (mg l <sup>-1</sup> )					
	Pb		Cd		Zn	
	H <sub>2</sub> O	DTPA	H <sub>2</sub> O	DTPA	H <sub>2</sub> O	DTPA
Чернозем (0-30 cm)	0.2	0.54	0.14	0.54	0.16	0.44

Термогравиметријска анализа и диференцијално термичка анализа (DTA/TG) приказана је на графикону 4.



Граф. 3. - DTA/TGA дијаграм узорка чернозема

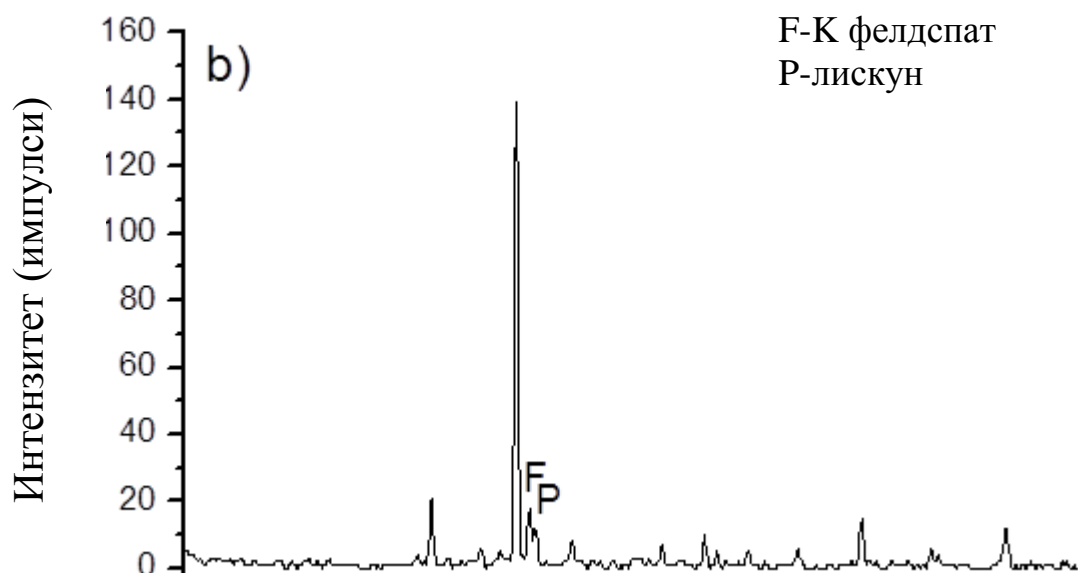
Ендотермни пик на 576 °C карактерише кварц тј. прелаз из алфа у бета облик кварца. Кварц је основна компонента.

Егзотермни пикови на око 330°C и ендотермни изнад 800 °C могуће је да потичу од примеса у овом случају органске материје која изазива егзотермни пик на око 336 °C.

Присуство карбоната и/или глинених минерала, забележено је на пиковима око 800 °C односно 900 °C.

Ендотермни пик на око 100-140 °C представља губитак адсорпционе слабо везане воде.

За одређивање и праћење фазног састава узорка земљишта чернозема урађена је рендгенска дифракциона анализа, (граф. 5).



Граф. 5 - Дифрактограм праха узорка земљишта типа чернозем

Минерални састав узорка чернозема су кварц, калијумови фелдспати и плагиокласи. Најзаступљенији минерал је кварц док су остали минерали значајно мање заступљени.

### 6.2.2. Особине псеудоглеја

Псеудоглеј (епиглеј) припада реду хидроморфних земљишта, класи неразвијених хидроморфних земљишта са грађом профила Ah-Eg-Btg-C типа.

По међународној WRB (World Reference Base) класификацији припада групи "Stagnic Gleysol, Albeluvisol, Stagnic Luvisol", (FAO, 2001).

Псеудоглеј се образује у веома специфичним условима рељефа и матичног супстрата у подручјима умерено топле, семихумидне до хумидне климе где нема отицања сувишних вода по површини нити процеђивања у дубље хоризонте земљишта. Смењивање сушних, и влажних периода где се образује горња подземна вода у току године, представља услов за образовање псеудоглеја као главну карактеристику овог типа земљишта.

Земљиште типа псеудоглеј коришћено за извођење експерименталног лабораторијског и вегетационог огледа узето је са подручја Чачанско-краљевачке котлине. Узорци псеудоглеја узети су из површинског хумусно акумулативног хоризонта (Ah) дубине до 30 cm, (слика 4).



Слика 4. – Псеудоглеј, узимањење узорка земљишта

Механичком анализом утврђено је да псеудоглеј садржи 2.22 % честица > 0.2 mm, 30.70 % фракција од 0.2 до 0.02 mm, 39.82 % фракција од 0.02 до 0.002 mm и 27.26 % честица мањих од 0.002 mm. Укупне фракције физичке глине (<0.002-0.02 mm) има 67.08 % што овом земљишту даје специфичну припадност и особине. То се, заједно са неповољном (нестабилном) структуром одражава на стање порозности (низак садржај средње и крупно-капиларних пора, а поготову пора аерације), као и на водно ваздушни режим поготову у годинама с неповољним распоредом падавина.

Агрохемијске особине испитиваног земљишта типа псеудоглеј приказане су у табели 10.

Табела 10. - Агрохемијске особине земљишта типа псеудоглеј

Хоризонт	Дубина (cm)	pH		ЕС (µS)	Хумус (%)	СЕС (meq 100 <sup>-1</sup> g)
		H <sub>2</sub> O	KCl			
Ah	0-30	5.55	4.50	71.12	2.12	16.2

Псеудоглеј је слабо хумозно земљиште (2.12 %), а по вредностима активне киселости (pH у H<sub>2</sub>O) припада класи киселих земљишта (pH 5.55). Вредности разменљиве киселости, по класификацији Thrun-а, припадају IV класи земљишта тј. кисела земљишта.

Капацитет катјонске измене (СЕС) земљишта је мали и зноси 16.2 meq 100<sup>-1</sup>g, али нешто већи од чернозема.

Урађене хемијске анализе псеудоглеја, укупни садржај токсичних метала и радионуклида, указују да не постоји контаминираност наведеног земљишта (табела 11).

Табела 11. - Укупан садржај биогених, токсичних метала и радионуклида у псеудоглеју

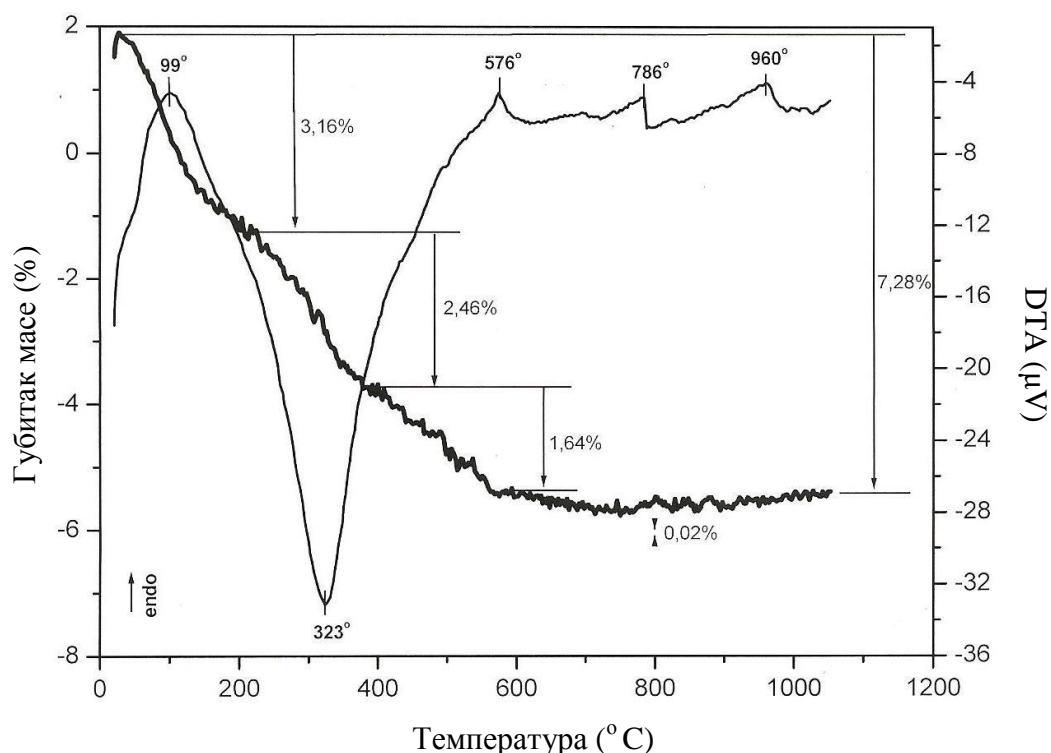
Узорак	Ca (%)	Mg (%)	Fe (%)	Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	U (mg kg <sup>-1</sup> )
Псеудоглеј	0.28	0.448	3.32	31	880	38	2	81	1.82

За потребе ових истраживања, осим укупног садржаја токсичних метала урађен је и садржај воднорастворљивих и лакоприступачних облика наведених тешких метала Pb, Zn, Cd, (табела 12).

Табела 12. - Садржај воднорастворљивих и лакоприступачних облика тешких метала

Узорак	Токсични елементи (mg l <sup>-1</sup> )					
	Pb		Cd		Zn	
	H <sub>2</sub> O	DTPA	H <sub>2</sub> O	DTPA	H <sub>2</sub> O	DTPA
Псеудоглеј	0.1	2.2	0.16	0.22	0.10	0.98

Термогравиметријска анализа и диференцијалнотермичка анализа (DTA/TG) приказана је на графикону 6.



Граф. 6 - DTA/TGA дијаграм узорка псеудоглејног земљишта

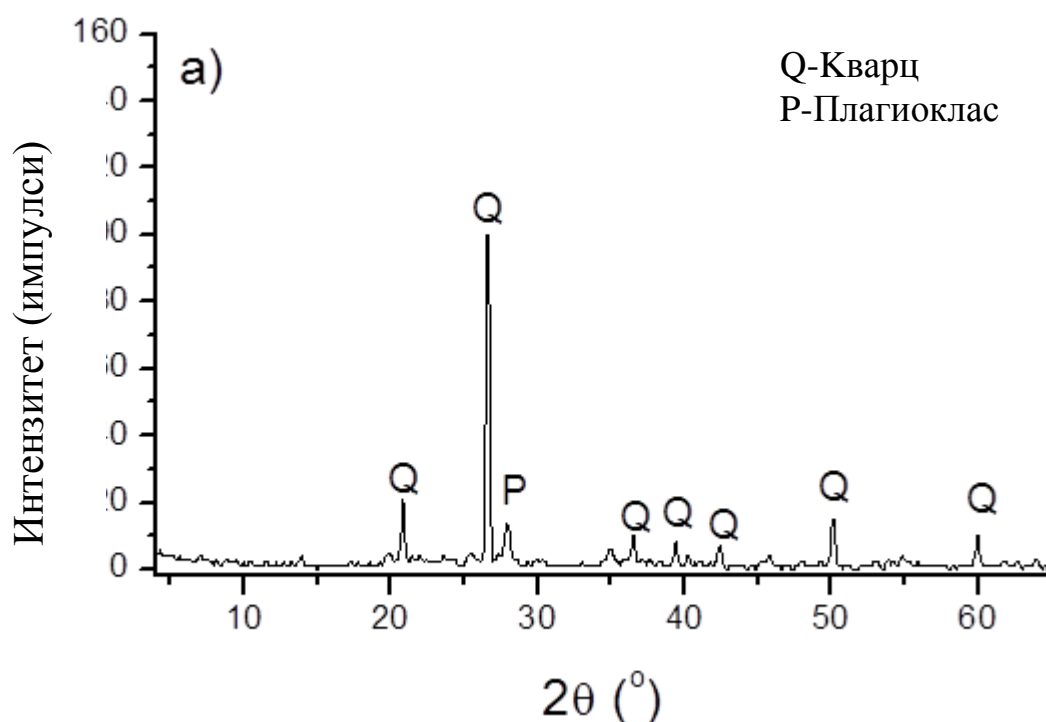
Ендотермни пик на 576 °C карактерише кварц тј. прелаз из алфа у бета облик кварца. Кварц је основна компонента.

Егзотермни пикови на око 320 °С и ендотермни изнад 790 °С могуће је да потичу од примеса у овом случају органске материје која изазива егзотермни пик на око 323 °С.

Присуство карбоната и/или глинених минерала, забележено је на пиковима око 800, односно 900°С.

Ендотермни пик на око 99°С представља губитак адсорпционе слабо везане воде.

Рендгенска дифракциона анализа коришћена је за одређивање и праћење фазног састава узорака земљишта псеудоглеја (граф. 7). Минерални састав узорка псеудоглеј је: кварц и плагиоклас. Најзаступљенији минерал је кварц док су остали минерали значајно мање заступљени.



Граф. 7. - Дифрактограм праха узорака земљишта типа псеудоглеј

### 6.3. Ефикасност минералних сировина у имобилизацији Pb, Cd, Zn, U у колонама

#### 6.3.1. Утицај минералних сировина на промене рН вредности раствора у колонама

У конструисаном систему колона са минералним сировинама-материјалима (зеолит, апатит), процесима јонске измене и преципитације смањен је садржај контаминената Pb, Zn, Cd и U у филтрату у односу на основни раствор. Према наводима *Jain & Ram, (1997)* неколико фактора утичу на ове процесе као што су: минерални састав супстрата-сировине-филтера, коефицијент филтрације, порозност и величина пора, рН вредност основног раствора, садржај контаминената.

Овим првим делом лабораторијских истраживања у систему колона утврђене су промене рН вредности основних раствора контаминената Pb, Cd, Zn, U (рН=5.00 и рН =7.00) након филтрирања кроз колоне са зеолитом и апатитом.

Праћење промена основног раствора извршено је у 5 временских интервала (t1-t5), с тим да су прва четири интервала (t1-t4) била у размаку од 30 минута а t5 интервал трајао је 60 минута.

Испитивања у оваквим условима рН средине (рН 5.00 и рН 7.00) представља сличан модел који се јавља у испитиваним земљиштима типа псеудоглеј и чернозем јер владају слични услови активне киселости (кисело, неутрално), што је предмет другог дела истраживања.

У табели 13 и графикону 8 приказана је промена основних-полазних рН=5.00 токсичних раствора Pb, Zn, Cd, U приликом проласка кроз колоне са зеолитом и апатитом.

Табела 13. - Промене рН вредности основног раствора (рН 5.00) са токсичним металима након пропуштања кроз колоне са апатитом и зеолитом

Р. број.	Контаминент	АПАТИТ					ЗЕОЛИТ				
		Време (min.)					Време (min.)				
		t1	t2	t3	t4	t5	t1	t2	t3	t4	t5
		30	60	90	120	180	30	60	90	120	180
1	Pb	7.69	7.87	7.80	7.75	7.75	6.80	6.14	5.80	5.65	5.45
2	Cd	7.11	6.87	6.45	6.26	6.15	6.65	5.61	5.33	5.25	5.17
3	Zn	7.28	7.07	6.86	6.77	6.68	5.86	5.37	5.22	5.18	5.15
4	U	7.79	7.93	7.90	7.87	7.77	6.81	6.56	6.06	6.01	5.85

У свим варијантама, дошло је до значајних промена основног контаминираниог расвора (рН 5.00), указујући на процесе јонске измене извршене у зеолиту и апатиту.

Највише рН вредности излазног раствора из колоне (филтрата), при рН=5.00, забележили су основни раствори Pb и U кроз колону напуњену апатитом у свим временским интервалима, (t1-t5).

Минимална колебања вредности рН филтрата (0.16), при рН =5.00, имају контаминирани раствори U пропуштени кроз колону са апатитом, варираћи у уском дијапазону, 7.77-7.93. Нешто шире колебање рН вредности филтрата (0.18) кроз колону са апатитом забележено је у раствору Pb, 7.69-7.87, током временског интервала од 180 минута.

Овакве промене рН вредности указују на закључак да су реакције апатита са контаминираним раствором Pb и U и киселој средини, веома брзе и стабилне, захваљујући довољној количини присутних изменљивих карбоната.

Што се тиче промена рН вредности основних раствора (рН=5.00) контаминираних Zn, Cd, кроз колону напуњену апатитом, вредности бележе такође промене рН вредности раствора али нешто слабијег интензитета током целог трајања експеримента од 180 минута. Основни контаминирани раствори Cd и Zn (рН =5.00) пропуштени кроз колону са апатитом, имају ниже рН вредности филтрата и бележе линеарно, благо смањење рН вредности филтрата код Zn (7.28-6.68) и нешто брже Cd (7.11-6.15) током временског периода (t1-t5) од 180 минута.

У раду *Knox et al. (2003)*, рН раствор земљишта није остао константан поредећи контролу и два минерална додатка (филипсит, апатит). Вредност рН раствора земљишта у контролној варијанти била је 3.84 ( $\pm 0.01$ ), у варијанти са апатитом била је 4.89 ( $\pm 0.05$ ) и за филипсит била је 4.26 ( $\pm 0.05$ ). Повећање рН вредности са минералним сировинама је вероватно резултат деловања алкалија од апатита, као наговештај релативно високог садржаја калцијум карбоната.

Добијени резултати, при рН=5.00, указују да су коришћени апатити доброг квалитета и да могу имати широку и разноврсну примену, због брзине и способности реаговања, јер највећи део фосфата-apatита нису добри за ремедијацију земљишта. За добре резултате, минерална сировина из групе апатита треба да: 1) има што више изменљивог карбоната, 2) нема флуора у изменљивом облику, 3) има у траговима штетне метале у почетној структури, 4) буде лоше кристалан или једнако аморфан и 5) има високу унутрашњу порозност (*Consa, 1997*).

Промене рН вредности основних контаминираних (Pb, Zn, Cd, U) раствора, рН =5.00, забележене су и након пропуштања кроз колоне које су биле напуњене zeолитом али знатно мањег интензитета.

Распон новонасталих промена рН вредности основног раствора након пропуштања кроз колоне са zeолитом крећу се од рН =5.15 за филтрат Zn у временском периоду t5 до рН =6.81 за филтрат U у временском периоду t1.

Највеће осцилације рН вредности филтрата у временском интервалу t1-t5 на zeолитима, при рН=5.00 основног раствора, забележио је контаминирани раствор Cd (6.65-5.17), који се смањило за 1.48 рН јединица. Слична тенденција забележена је исто код раствора Cd (7.11-6.15) који је пропуштан кроз колону са апатитом, где је промена рН била нешто нижа, 0.96 рН јединица.

Новонастале промене рН вредности основног контаминираниог раствора (рН=5.00), након пропуштања кроз колоне са zeолитом, имају исти распоред утицаја контаминената (U, Pb, Zn, Cd,) као код апатита. Највеће промене рН вредности, између основног раствора и раствора филтрата, наступиле су код раствора са U, потом

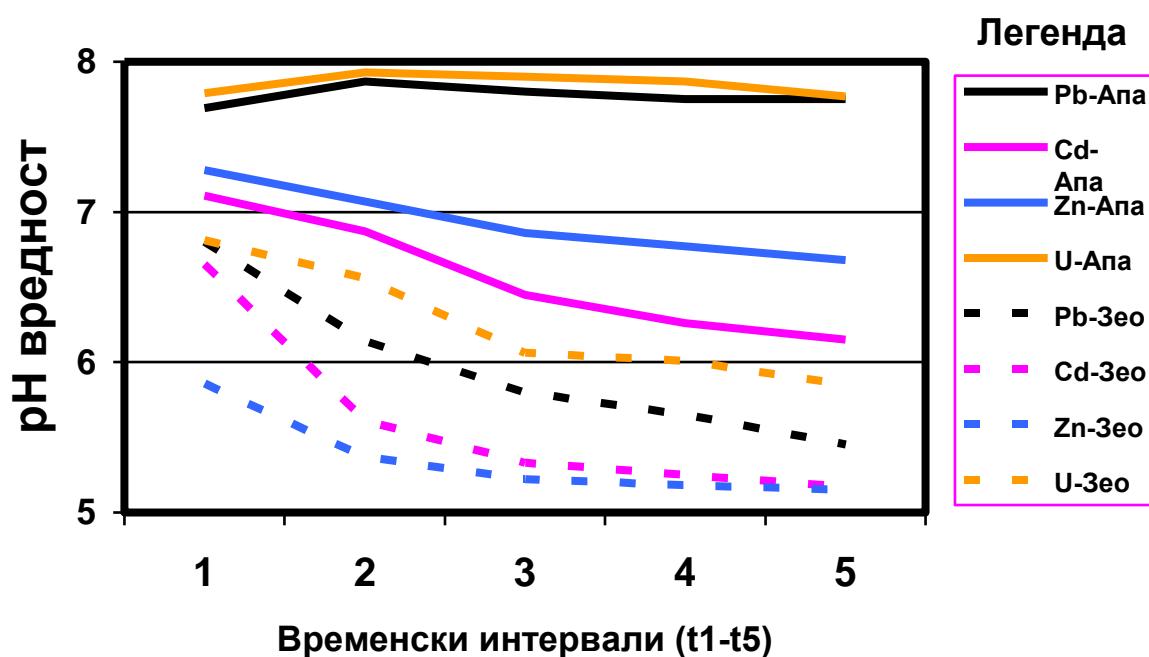


Pb a најмање код Cd и Zn. Ово указује на могућност постојања велике сличности између апатита и зеолита у афинитету према појединим токсичним елементима, без обзира на различитост хемизма њиховог деловања (адсорпција/преципитација).

Приказана разлика рН вредности почетног раствора и раствора филтрата, динамика промена између минералних сировина (апатит, зеолит) након третирања, наступила је због састава, динамике примања и количине адсорптивних катјона који могу да утичу на овакве промене. Познато је да највећи афинитет апатита је за оловом и ураном уколико се нађу као контаминенти, јер стварају стабилне комплексе, преципитате. Апатит у свом адсорптивном комплексу има нешто већи садржај калцијума, натријума и магнезијума који су утцали на новонастале промене рН вредности.

Добијени резултати, јасно укажују на афинитет појединих минералних сировина према токсичним металима, као и степену и брзини могуће успешности успостављања динамичке равнотеже процеса адсорпције или преципитације.

На графикону 7. јасно се види постојање униформности и стабилности рН филтрата са Pb и U кроз колону са апатитом.



Граф. 8.- Промене рН вредности основног раствора рН =5.00 након пропуштања кроз колоне са зеолитом и апатитом

Такав тренд униформности, није успостављен за контаминенте Zn и Cd (рН=5.00) пропуштањем кроз колоне са апатитом. Још већа осцилирања у временском периоду (t1-t5) од 180 минута, а ниже разлике у односу на основни раствор рН =5.00 забележена су у колонама са зеолитом, с тим да су највећа повећања рН вредности филтрата у односу на основни раствор забележена у прва два временска интервала (t1-t2), у првих 60 минута.

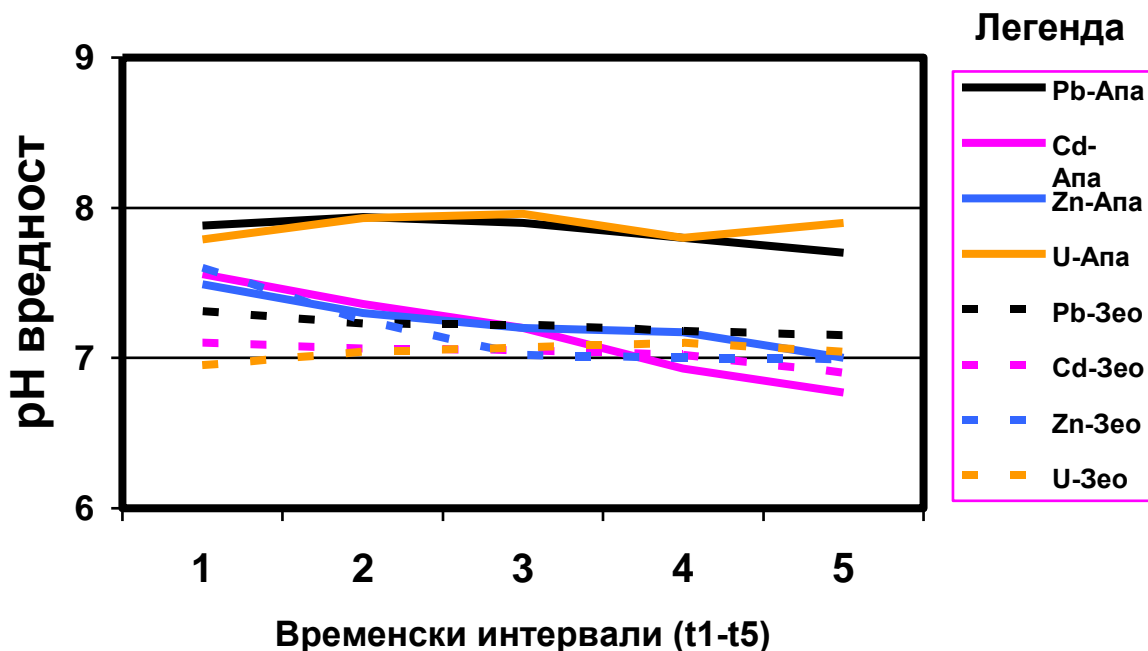
До промена рН вредности филтрата раствора са Pb, Zn, Cd и U дошло је и при пропуштању основног контаминираниог раствора чија је рН вредност била 7.00 кроз колоне са зеолитом и апатитом, (табела 14, граф. 9).

Новонастале промене при рН вредности 7.00 су знатно мањег колебања у односу на основни раствор рН =5.00, а варирања се крећу од 6.77 до 7.96.

Табела 14. - Промене рН вредности основног раствора (рН 7.00) са токсичним металима након пропуштања кроз колоне са апатитом и зеолитом

Р. број.	Контаминент	АПАТИТ					ЗЕОЛИТ				
		Време (мин)					Време (мин)				
		t1	t2	t3	t4	t5	t1	t2	t3	t4	t5
		30	60	90	120	180	30	60	90	120	180
1	Pb	7.88	7.94	7.90	7.80	7.70	7.31	7.23	7.22	7.18	7.15
2	Cd	7.56	7.36	7.20	6.93	6.77	7.10	7.06	7.05	7.02	6.90
3	Zn	7.49	7.30	7.20	7.17	7.00	7.60	7.25	7.02	7.00	6.99
4	U	7.79	7.93	7.96	7.80	7.90	6.95	7.04	7.07	7.10	7.04

Исти тренд са раствором рН =7.00, односно највеће промене рН вредности, наступиле су као и код основног контаминираниог раствора рН =5.00 у филтрату Pb и U добијеног кроз колону са апатитом. Вредности рН филтрата су доста уједначене код колоне са апатитом за пропуштене контаминирание растворе са Pb (7.70-7.94) и U (7.79-7.96).



Граф. 9. - Промене рН вредности раствора код апатита и зеолита, након третирања са токсичним раствором рН 7.00

Добијени филтрат кроз апатите за Cd и Zn имају сличан линеарни пад рН вредности у времену t1-t5, за Cd са 7.56 на 6.77 и за Zn са 7.49 на 7.00. Као и код основног контаминираног раствора рН =5.00, и у условима средине рН =7.00, најшири однос филтрата током времена t1-t5 забележен је код раствора Cd (0.79) и Zn (0.49).

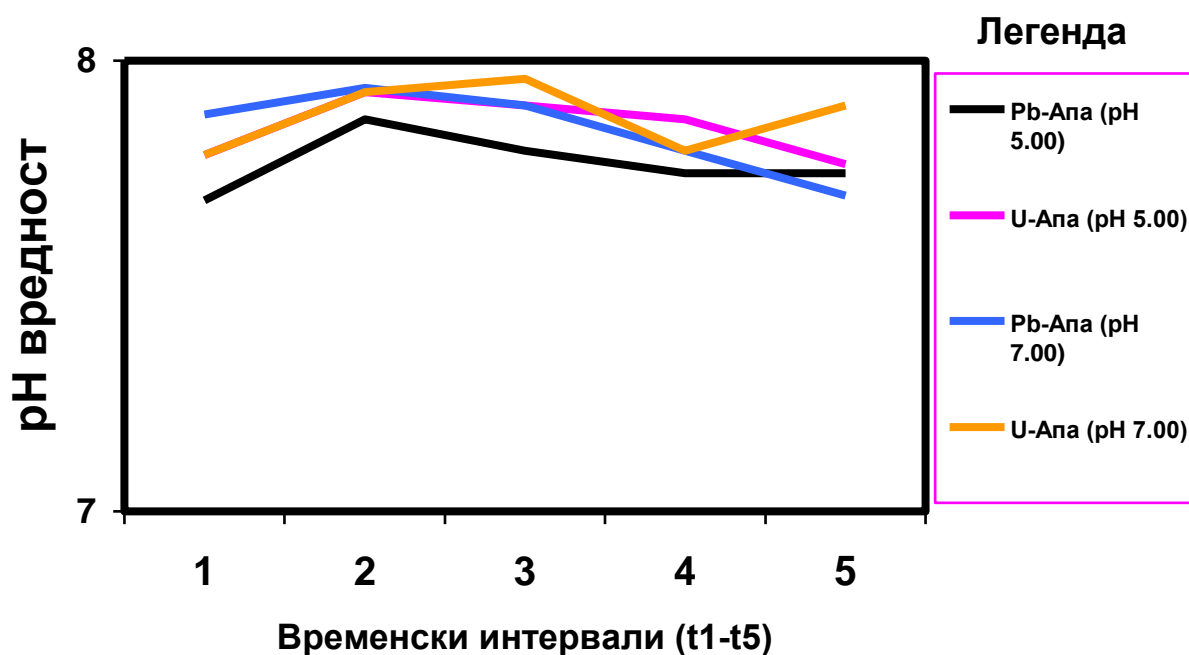
*Matusik et al. (2012)* утврдили су да хидрокси апатит утиче на смањење садржаја Cd у раствору при различитим рН вредностима основног раствора 3, 5 и 7 и доводи до повећања рН вредности основних раствора респективно на 6.07, 6.90 и 7.21. У експерименту са природним апатитом почетне рН вредности су промењене нешто мање на 3.59, 6.45 и 6.90. Овакве промене рН вредности раствора могу се објаснити утицајем H<sup>+</sup> јона у формирању различитих фосфатно-анионских врста: HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>1-</sup> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>0</sup> (*Maneck et al., 2000*).

Зеолит-адсорбент, као филтер у колонама, утицао је на промене рН вредности основних контаминираних раствора (Pb, Zn, Cd, U) рН=7.00, али са знатно мањим утицајем у односу на исте услове где је филтерска испуна био апатит.

Зеолит као адсорбент у колони имао је већи утицај на филтрата када је полазни контаминирани раствор са токсичним металима (Pb, Zn, Cd, U) био киселе реакције, рН =5.00.

Нагле промене филтрата пропуштеног кроз зеолите и тренд опадања рН вредности са временом (t1-t5) имали су раствори са Pb (7.31-7.23-7.22-7.18-7.15) и Zn (7.60-7.25-7.02-7.00-6.99).

На графикону 9 јасно се види да промена рН вредности основног контаминираног раствора (рН =5.00, рН =7.00) није значајно утицала на промену рН вредности филтрата добијеног кроз апатите за контаминенте U и Pb.

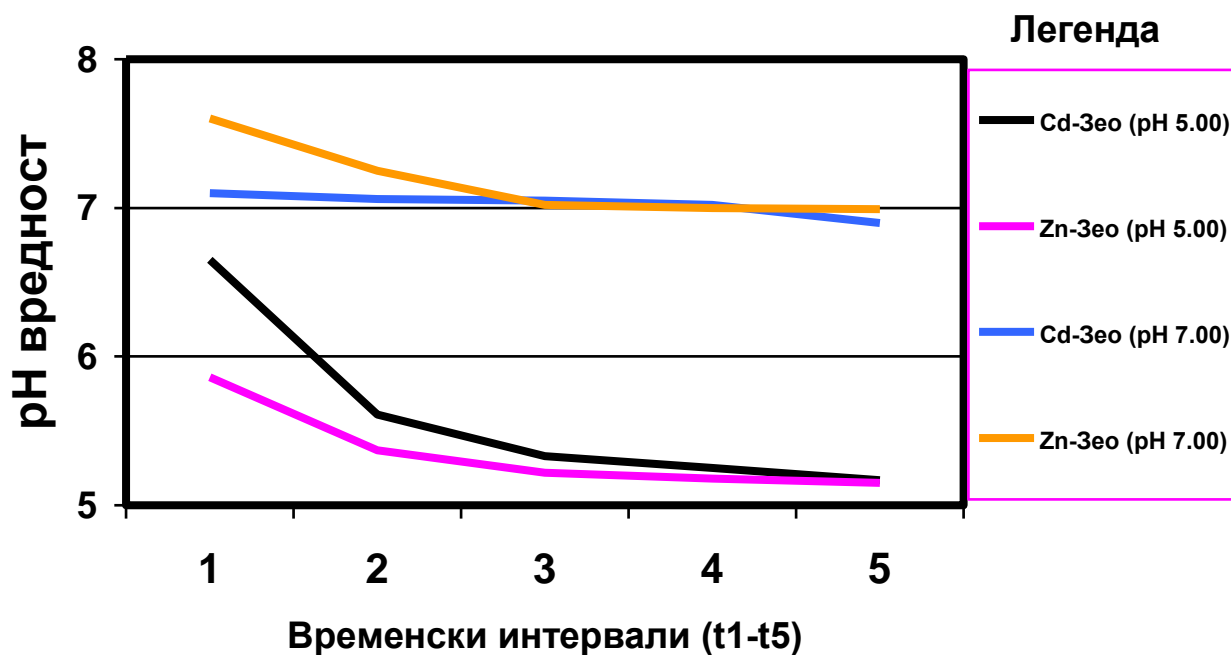


Граф. 10. – Утицај рН вредности основног контаминираног раствора, рН 5.00 и 7.00, на промене рН вредности филтрата кроз колоне са апатитом за U и Pb

Повећање рН вредности раствора током процеса адсорпције Pb, Cu, Ni, Co, Zn на зеолитима указује, да је уносом токсичних метала зеолит подвргнут механизмима јонске измене и да максимални ниво размене прати редослед  $Pb^{2+}$  (2530 mmol g<sup>-1</sup>) >  $Cu^{2+}$  (2081 mmol g<sup>-1</sup>) >  $Ni^{2+}$  (1532 mmol g<sup>-1</sup>) >  $Co^{2+}$  (1242 mmol g<sup>-1</sup>) >  $Zn^{2+}$  (1154 mmol g<sup>-1</sup>) (Qui & Zheng, 2009).

Мерењем промена рН вредности раствора може се веома успешно пратити циклични процес засићења зеолита, што успешно може да укаже на тачку засићења и завршетка процеса регенерације што је веома важно за практичну примену. Експеримент у колонама показао је да се најбоља ефикасност добија уколико је почетна концентрација олова од 1.026 mmol l<sup>-1</sup> и проток од 2 ml min.<sup>-1</sup> (Vukojevic & Medvidovic, 2006).

Филтрат добијен из колоне са зеолитом за основне контаминирание растворе Cd и Zn јако зависи од рН вредности основног раствора, овакве разлике, зависност Zn и Cd од рН средине у којој се налазе, указује да ће и адсорпционе особине зеолите према Cd и Zn доста зависити од рН средине (граф. 11).



Граф. 11. – Утицај рН вредности основног контаминираниог раствора, рН 5.00 и 7.00, на промене рН вредности филтрата кроз колоне са зеолитом за Cd и Zn

### 6.3.1.1. Статистичка обрада података промена рН-вредности раствора у колонама

За тестирање разлике новонасталих промена рН вредности основних раствора (рН 5.00 и 7.00) између минералних додатака (апатит и зеолит) у различитим временским интервалима (т1-т5) коришћен је метод двофакторске анализе варијансе са поновљеним мерењем, чији су резултати приказани у табели 15 и 16.

Резултати теста ANOVA, у табели 15 показују да минералне сировине, апатит и зеолит, статистички веома значајно утичу на промену рН вредности основног контаминираног (Pb, Cd, Zn, U) раствора рН =5.00 у филтратима  $U > Cd \geq Pb$  ( $p < 0.01$ ), док код филтрата Zn утицај минералних сировина није статистички ( $3.65^{ns}$ ) значајно утицао на промену рН вредности ( $p > 0.05$ ).

Разлика у променама рН вредности у анализираним временским интервалима бележи статистичку значајност код свих филтрата (Pb, Cd, Zn и U).

Табела 15. - Резултати анализе варијансе двофакторијалног огледа (рН =5.00)

Извори варијације	рН =5.00							
	Раствор Pb		Раствор Cd		Раствор Zn		Раствор U	
	F-тест	p-level	F-тест	p-level	F-тест	p-level	F-тест	p-level
Минералне сировине (апатит и зеолит)	1330.24**	0.000	1469.0**	0.000	3.65 <sup>ns</sup>	0.129	13884**	0.000
Време	238.78**	0.000	78.19**	0.000	53.19**	0.000	1548**	0.000
Интеракција	277.47**	0.000	3.50*	0.031	2.02 <sup>ns</sup>	0.139	1498**	0.000

<sup>ns</sup> статистички нема значајности;  $p < 0.05$  статистички значајне разлике;  $p < 0.01$  статистички врло значајне разлике

Анализом табеле 16 може се рећи да посматране минералне сировине (апатит и зеолит) статистички веома значајно утичу на промену рН вредности основног контаминираног (Pb, Cd, Zn, U) раствора рН =7.00 у филтратима Pb и Cd ( $p < 0,01$ ) и значајно у филтрату U и Zn ( $p < 0.05$ ).

Разлике у промени рН вредности у посматраним временским интервалима бележе статистичку значајност код филтрата: Pb, Cd и Zn ( $p < 0.01$ ), али код филтрата U разлика рН вредности основног раствора у истим временским интервалима није статистички значајна ( $p > 0.05$ ).

Табела 16. Резултати анализе варијансе двофакторијалног огледа (рН =7.00)

Извори варијације	рН =7.00							
	Раствор Pb		Раствор Cd		Раствор Zn		Раствор U	
	F-тест	p-level	F-тест	p-level	F-тест	p-level	F-тест	p-level
Минералне сировине (апатити и зеолит)	642.0**	0.000	217.0**	0.000	6.50*	0.044	4.80*	0.046
Време (т)	6.3**	0.003	544.0**	0.000	98.3**	0.000	4.80*	0.750
Интеракција	2.1 <sup>ns</sup>	0.135	226.0**	0.000	6.7**	0.002	9.63 <sup>ns</sup>	0.049

<sup>ns</sup> статистички нема значајности;  $p < 0.05$  статистички значајне разлике;  $p < 0.01$  статистички врло значајне разлике

Резултати “Post hoc” анализе применом “LSD теста” на нивоу значајности 5% за рН вредности 5.00 и 7.00 су приказани појединачно, за све растворе токсичних метала и радионуклида, редом од табеле 17 до 24.

### ФИЛТРАТ ОЛОВА (Pb)

#### а) Основни раствор Pb рН =5.00

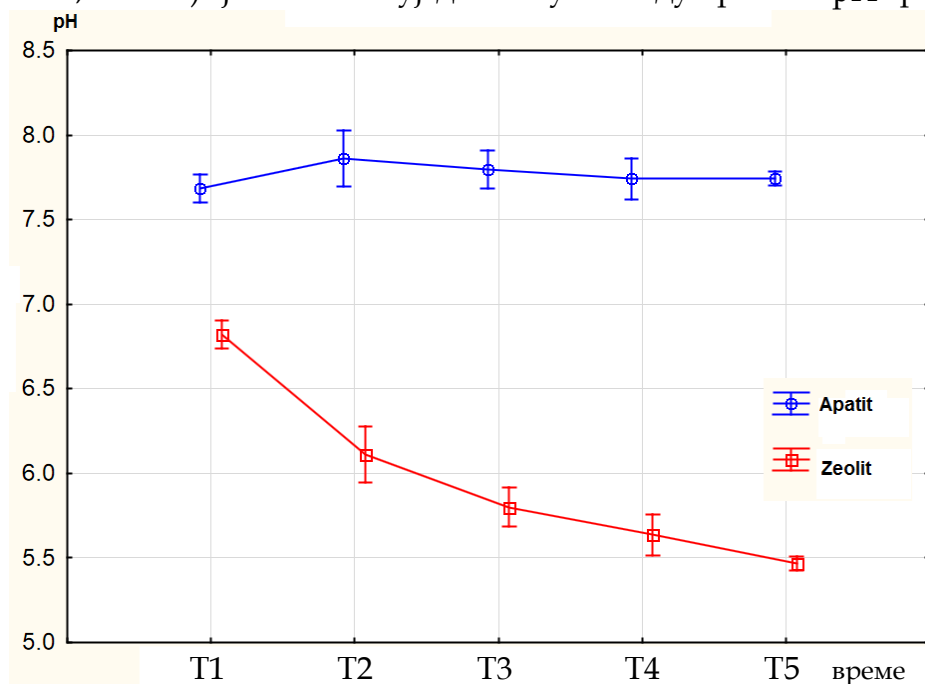
LSD тест показује да се при рН вредности у основном раствору Pb, рН=5.00, филтрат Pb кроз апатит и зеолит, статистички значајно разликује, и да филтрат кроз апатит има значајно више рН вредности раствора у односу на филтрат кроз зеолит. Такође, промене рН вредности раствора у филтрату Pb између свих временских интервала се статистички значајно разликује (табела 17).

Табела 17. - Статистичка значајност разлике рН вредности основног раствора Pb рН =5.00 и филтрата Pb, између минералних сировина и временских интервала

Колона	Филтрат олова (Pb) рН =5.00					Просек
	рН вредност					
	T1 (30 мин.)	T2 (60 мин.)	T3 (90 мин.)	T4 (120 мин.)	T5 (180 мин.)	
Апатит	7.69	7.87	7.80	7.75	7.75	7.76 <sup>a</sup>
Зеолит	6.80	6.14	5.80	5.65	5.45	5.97 <sup>b</sup>
Просек	7.21 <sup>a</sup>	6.99 <sup>b</sup>	6.80 <sup>c</sup>	6.69 <sup>d</sup>	6.61 <sup>e</sup>	

\*различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајне разлике за ниво 5%

Илустрација кретања промене рН вредности филтрата Pb на граф. 12 показује, да је у другом временском интервалу била највећа дисперзија рН вредности, док је у последњем временском интервалу утицај минералних сировина слабији (зеолит, апатит) тј. био веома уједначен у погледу промена рН вредности.



Граф. 12. - Промена рН вредности филтрата након пропуштања основног раствора Pb, рН =5.00, кроз колоне са зеолитом и апатитом

## b) Основни раствор Pb pH =7.00

Као и при основном раствору Pb pH=5.00, и код основног раствора Pb pH=7.00, постоји статистички значајна разлика pH вредности између филтрата зеолита и апатита, при чему се бележе више pH вредности филтрата кроз апатит него кроз зеолит.

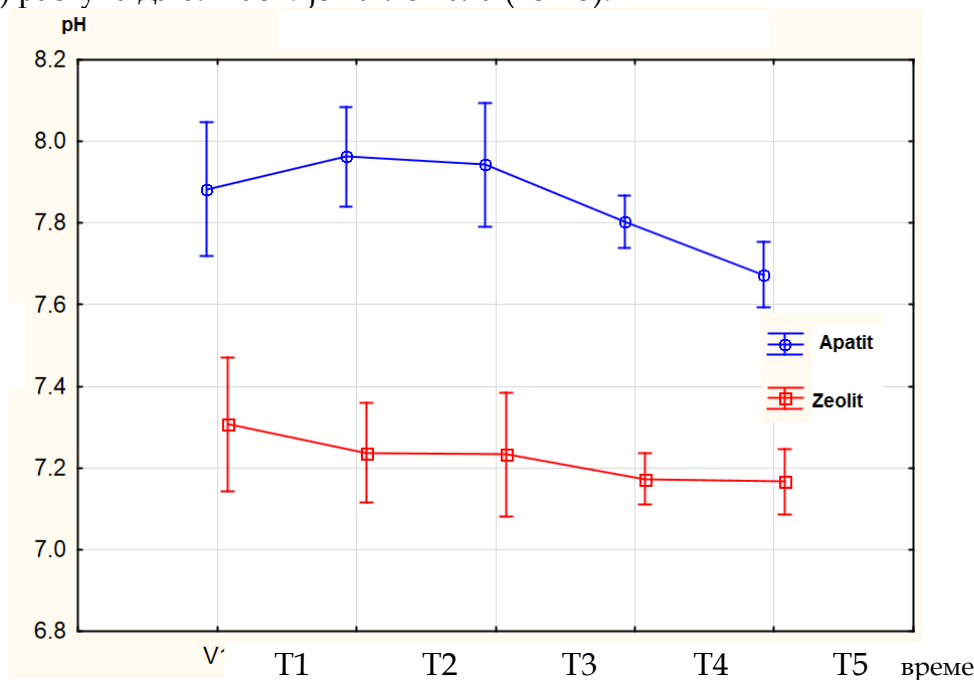
Промене pH вредности посматране у временским размацама се статистички значајно не разликује у прва три временска интервала, као и у четвртом (t4=120 минута) и петом (t5=180 минута) временског интервалу.

Табела 18. - Статистичка значајност разлике pH вредности основног раствора Pb pH =7.00 и филтрата Pb, између минералних сировина и временских интервала

Колона	Филтрат олова (Pb) pH =7.00					Просек
	pH вредност					
	T1 (30 мин.)	T2 (60 мин.)	T3 (90 мин.)	T4 (120 мин.)	T5 (180 мин.)	
Апатит	7.88	7.94	7.90	7.80	7.70	7.85 <sup>a</sup>
Зеолит	7.31	7.23	7.22	7.18	7.15	7.22 <sup>b</sup>
Просек	7.59 <sup>a</sup>	7.60 <sup>a</sup>	7.59 <sup>a</sup>	7.49 <sup>b</sup>	7.42 <sup>b</sup>	

\*различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајне разлике за ниво 5%

Графички приказ, (граф. 13) кретања промене pH вредности филтрата Pb, показује, да pH вредност филтрата кроз зеолит има благи, уједначен, опадајући карактер тј. без дисперзија pH вредности, док је у филтрату кроз апатит интеракција (t1-T3) растућа да би касније нагло пала (T3-T5).



Граф. 13. - Промена pH вредности филтрата након пропуштања основног раствора Pb pH =7.00 кроз колоне са зеолитом и апатитом

## ФИЛТРАТ КАДМИЈУМА (Cd)

### а) Основни раствор Cd pH =5.00

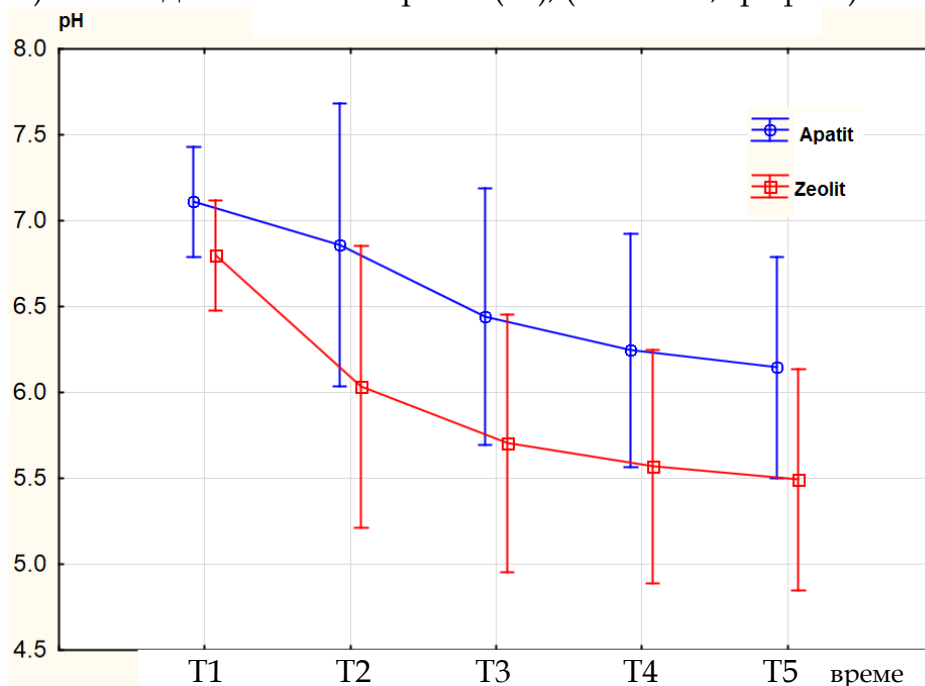
LSD тест, у табели 19. показује да при pH вредности основног раствора Cd, pH=5.00, разлике филтрата Cd кроз апатит и зеолит нису статистички значајне ( $p>0.05$ ), и да филтрат кроз апатит има значајно више pH вредности у односу на филтрат кроз зеолит. Међутим, разлике вредности pH филтрата Cd у временским интервалима бележи статистичку значајност ( $p<0.05$ ).

Табела 19. - Статистичка значајност разлике pH вредности основног раствора Cd pH=5.00 и филтрата Cd, између минералних сировина и временских интервала

Колона	Филтрат кадмијума (Cd) pH =5.00					Просек
	pH вредност					
	T1 (30 мин.)	T2 (60 мин.)	T3 (90 мин.)	T4 (120 мин.)	T5 (180 мин.)	
Апатит	7.11	6.87	6.45	6.26	6.15	6.56 <sup>a</sup>
Зеолит	6.65	5.61	5.33	5.25	5.17	5.92 <sup>a</sup>
Просек	6.96 <sup>a</sup>	6.45 <sup>b</sup>	6.07 <sup>c</sup>	5.91 <sup>d</sup>	5.82 <sup>d</sup>	

\*различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајне разлике за ниво 5%

Такође, највеће pH вредности бележе се после првих 30 минута (време=T1), и како време одмиче у свакој следећој итерацији pH вредност се смањује (табела 19), па је она статистички значајно различита између свих временских интервала изузев четвртог (T4) и последњег петог интервала (T5), (табела 19, граф. 14).



Граф. 14. - Промена pH вредности филтрата након проустања основног раствора Cd pH =5.00 кроз колоне са зеолитом и апатитом



## б) Основни раствор Cd рН =7.00

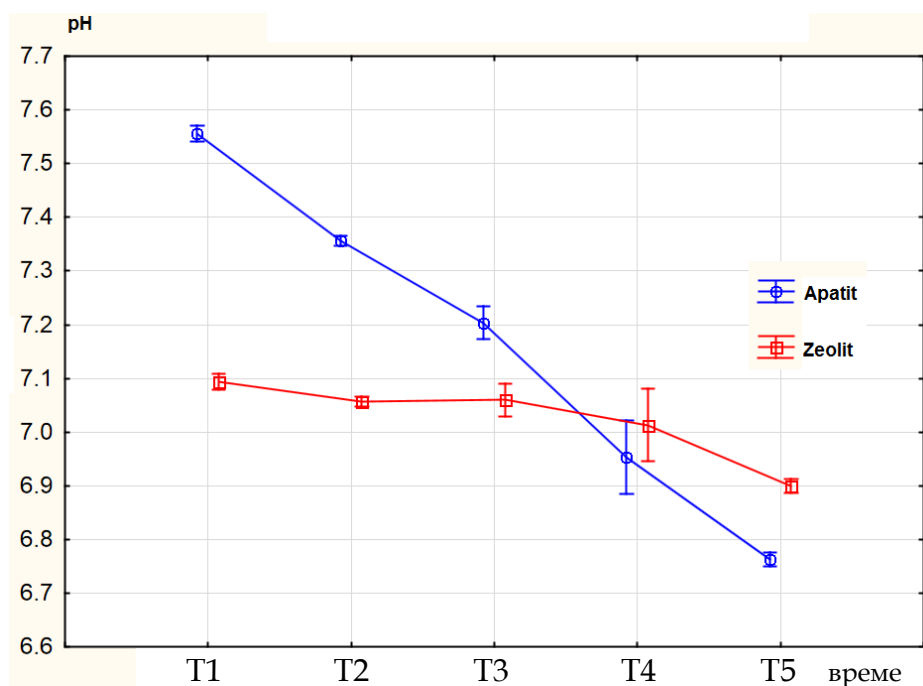
За разлику од резултата основног раствора Cd, рН=5.00, код раствора при рН=7.00 настала је статистички значајна промена рН вредности између филтрата зеолита и апатита као и постојање значајних разлика између свих временских интервала (Т1-Т5), (табела 20.).

Табела 20. - Статистичка значајност разлике рН вредности основног раствора Cd рН =7.00 и филтрата Cd, између минералних сировина и временских интервала

Колона	Филтрат кадмијума (Cd) рН =7.00					Просек
	рН вредност					
	T1 (30 мин.)	T2 (60 мин.)	T3 (90 мин.)	T4 (120 мин.)	T5 (180 мин.)	
Апатит	7.56	7.36	7.20	6.93	6.77	7.17 <sup>a</sup>
Зеолит	7.10	7.06	7.05	7.02	6.90	7.02 <sup>b</sup>
Просек	7.32 <sup>a</sup>	7.21 <sup>b</sup>	7.13 <sup>c</sup>	6.98 <sup>d</sup>	6.83 <sup>e</sup>	

\*различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајне разлике за ниво 5%

Илустрација кретања промене рН вредности филтрата Cd на граф. 15 показује, велику дисперзију рН вредности филтрата кроз апатит и веома уједначен опадајући код филтрата кроз зеолит у временском интервалу од 180 мин. Иако је рН вредност филтрата кроз апатит од почетка знатно изнад рН филтрата кроз зеолит, после 90 мин. вредности кроз апатит постају ниже од филтрата зеолита.



Граф. 15. - Промена рН вредности филтрата након пропусања основног раствора Cd рН =7.00 кроз колоне са зеолитом и апатитом

## ФИЛТРАТ ЦИНКА (Zn)

### а) Основни раствор Zn рН =5.00

LSD тест, у табели 21. показује да при рН вредности основног раствора Zn, рН=5.00, разлике филтрата Zn кроз апатит и зеолит нису статистички значајне ( $p>0.05$ ), и да филтрат кроз апатит има значајно више рН вредности у односу на зеолит.

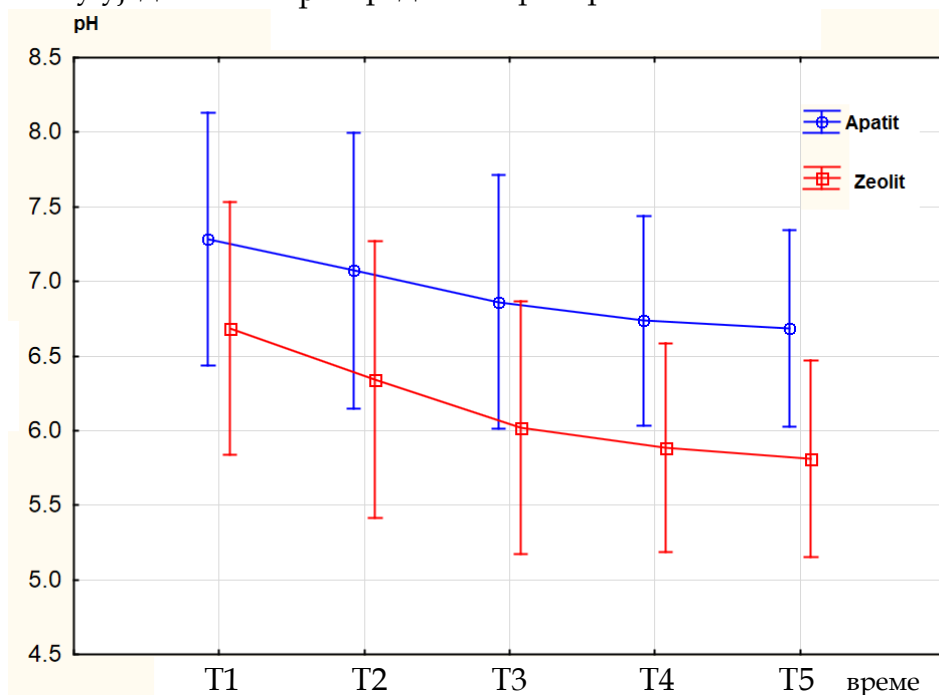
Разлике нивоа рН вредности између анализираних временских интервала (Т1-Т5) статистички су значајне.

Табела 21. - Статистичка значајност разлике рН вредности основног раствора Zn рН =5.00 и филтрата Zn, између минералних сировина и временских интервала

Колона	Филтрат цинка (Zn) рН =5.00					Просек
	рН вредност					
	T1 (30 мин.)	T2 (60 мин.)	T3 (90 мин.)	T4 (120 мин.)	T5 (180 мин.)	
Апатит	7.28	7.07	6.86	6.77	6.68	6.93 <sup>a</sup>
Зеолит	7.02	6.83	6.31	6.20	6.15	6.15 <sup>a</sup>
Просек	6.98 <sup>a</sup>	6.72 <sup>b</sup>	6.44 <sup>c</sup>	6.31 <sup>d</sup>	6.25 <sup>e</sup>	

\*различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајне разлике за ниво 5%

Илустрација кретања промене рН вредности филтрата Zn на граф. 16 показује, велику уједначеност рН вредности филтрата апатита и зеолита.



Граф. 16. - Промена рН вредности филтрата након пропуштања основног раствора Zn рН =5.00 кроз колоне са зеолитом и апатитом

## б) Основни раствор Zn рН =7.00

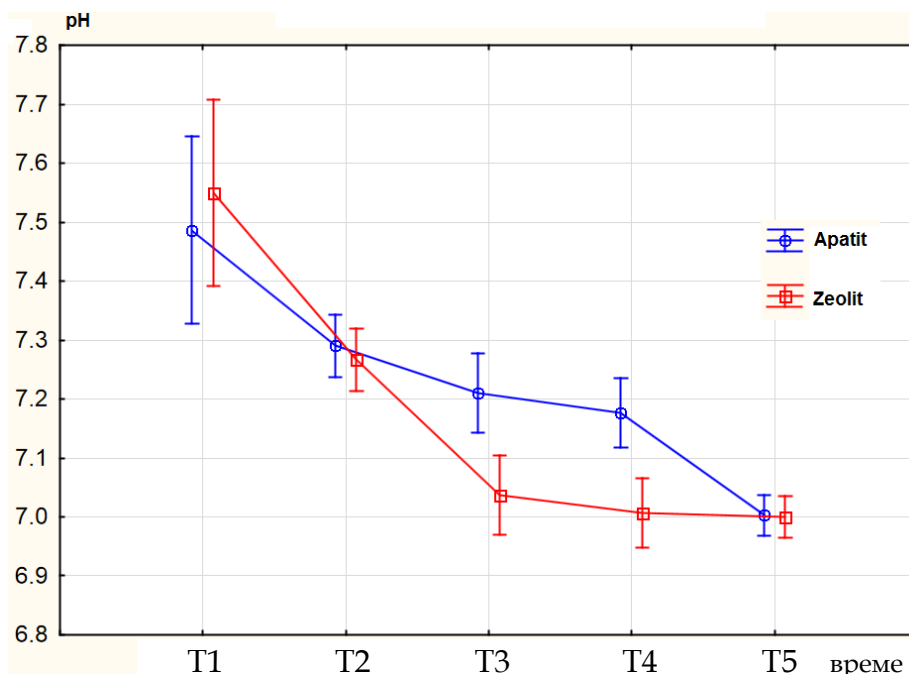
За разлику од резултата основног раствора Zn, рН=5.00, код раствора при рН=7.00 настала је статистички значајна разлика рН вредности између филтрата апатита и зеолита, као и постојање значајних разлика између временских интервала, изузев између Т3 и Т4 временског интервала (табела 22).

Табела 22. - Статистичка значајност разлике рН вредности основног раствора Zn, рН =7.00 и филтрата Zn, између минералних сировина и временских интервала

Колона	Филтрат цинка (Zn) рН =7.00					Просек
	рН вредност					
	T1 (30 мин.)	T2 (60 мин.)	T3 (90 мин.)	T4 (120 мин.)	T5 (180 мин.)	
Апатит	7.49	7.30	7.20	7.17	7.00	7.23 <sup>a</sup>
Зеолит	7.60	7.25	7.02	7.00	6.99	7.17 <sup>b</sup>
Просек	7.52 <sup>a</sup>	7.28 <sup>b</sup>	7.12 <sup>c</sup>	7.09 <sup>c</sup>	7.00 <sup>d</sup>	

\*различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајне разлике за ниво 5%

Илустрација кретања промене рН вредности филтрата Zn, на граф. 17, показује велику дисперзију рН вредности филтрата кроз апатит и кроз зеолит. После 30 мин. је измерена највиша рН вредност оба филтрата, а са продужењем временског интервала рН вредности се статистички значајно смањују. Уочава се и тенденција наглог пада рН вредности оба филтрата у првих 90 мин.



Граф. 17. - Промена рН вредности филтрата након пропуштања основног раствора Zn, рН =7.00, кроз колоне са зеолитом и апатитом

## ФИЛТРАТ УРАНИЈУМА (U)

### а) Основни раствор U рН =5.00

LSD тест у табели 23. показује да при рН вредности основног раствора U, рН=5.00, вредности филтрата кроз апатит се статистички значајно разликује од филтрата кроз зеолит као и да филтрат кроз апатит има значајно више рН вредности у односу на зеолит.

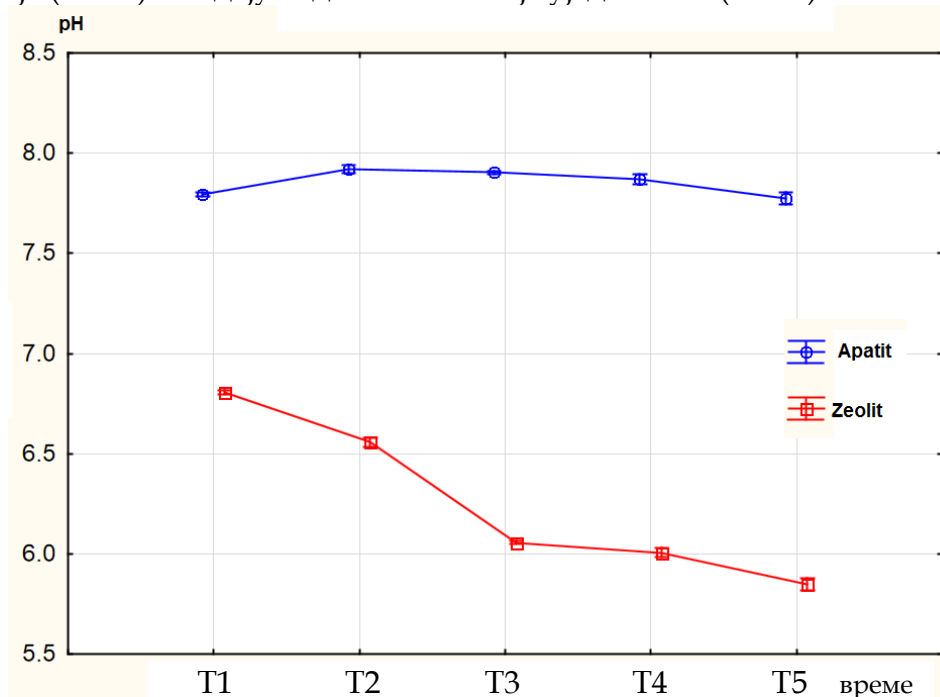
Такође, рН вредности филтрата са U, између свих временских интервала се статистички значајно разликују (табела 23).

Табела 23. - Статистичка значајност разлике рН вредности основног раствора U рН =5.00 и филтрата U, између минералних сировина и временских интервала

Колона	Филтрат уранијума (U) рН =5.00					Просек
	рН вредност					
	T1 (30 мин.)	T2 (60 мин.)	T3 (90 мин.)	T4 (120 мин.)	T5 (180 мин.)	
Апатит	7.79	7.93	7.90	7.87	7.77	7.85 <sup>a</sup>
Зеолит	6.81	6.56	6.06	6.01	5.85	6.25 <sup>b</sup>
Просек	7.30 <sup>a</sup>	7.24 <sup>b</sup>	6.98 <sup>c</sup>	6.94 <sup>d</sup>	6.81 <sup>e</sup>	

\*различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајне разлике за ниво 5%

Графички приказ, (граф. 18) кретања промене рН вредности филтрата U, показује, да рН вредност филтрата кроз апатит има благи, уједначен, опадајући карактер тј. без великих дисперзија рН вредности, док је у филтрату кроз зеолит интеракција (Т1-Т3) опадајућа да би се касније уједначила (Т3-Т5).



Граф. 18. - Промена рН вредности филтрата након пропуштања основног раствора U рН =5.00 кроз колоне са зеолитом и апатитом

## б) Основни раствор U рН =7.00

Готово идентичан закључак се може донети као и при основном раствору U рН=5.00, и код основног раствора U рН=7.00, да постоји статистички значајна разлика рН вредности између филтрата апатита и зеолита као и да филтрат кроз апатит има значајно више рН вредности у односу на зеолит

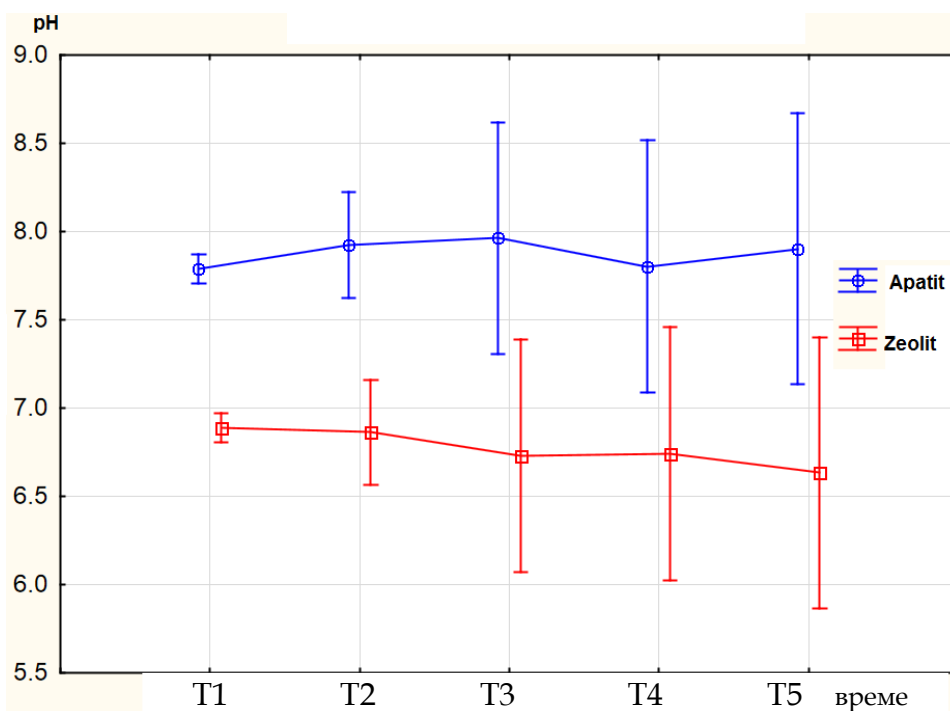
Иако се између временских интервала не уочавају велике апсолутне разлике рН вредности ипак оне бележе статистичку значајност (табела 24).

Табела 24. - Статистичка значајност разлике рН вредности основног раствора U рН =7.00 и филтрата U, између минералних сировина и временских интервала

Колона	Филтрат уранијума (U) рН =7.00					Просек
	рН вредност					
	T1 (30 мин.)	T2 (60 мин.)	T3 (90 мин.)	T4 (120 мин.)	T5 (180 мин.)	
Апатит	7.79	7.93	7.96	7.80	7.90	7.88 <sup>a</sup>
Зеолит	6.81	6.56	6.06	6.01	5.85	6.77 <sup>b</sup>
Просек	7.34 <sup>a</sup>	7.39 <sup>b</sup>	7.35 <sup>c</sup>	7.27 <sup>d</sup>	7.27 <sup>e</sup>	

\*различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајне разлике за ниво 5%

Графичка илустрација промена-варијабилност рН вредности основног раствора U, рН =7.00, након пропуштања кроз апатит и зеолит у временском периоду од 180 минута показује, велику уједначеност рН вредности филтрата кроз апатит и зеолит, граф.19.



Граф. 19. - Промена рН вредности филтрата након пропуштања основног раствора U рН =7.00 кроз колоне са зеолитом и апатитом

### 6.3.2. Утицај минералних сировина на динамику имобилизације Pb, Cd, Zn, U

Лабораторијским истраживањима у систему колоне утврђен је афинитет минералних адсорбента-преципитатора у смањивању мобилности тешких метала (Pb, Cd, Zn) и радионуклида (U) у основном контаминираним раствору. Афинитет алумосиликатних минералних сировина апатита и зеолита, испитиван је при различитим рН вредностима (рН =5.00 и рН =7.00) основног контаминираним раствора.

У табели 25. и графикону 20. приказана је динамика адсорпције/преципитације контаминираним раствора Pb, Cd, Zn, U, концентрације 300 mg l<sup>-1</sup>, од стране зеолита и апатита при рН вредностима основног раствора рН =5.00.

Табела 25. - Динамика адсорпције/преципитације токсичних метала и радионуклида у времену, основни контаминирани раствор 300 mg l<sup>-1</sup> рН 5.00

Р. број.	Контаминент	АПАТИТ					ЗЕОЛИТ				
		Време (мин)					Време (мин)				
		30	60	90	120	180	30	60	90	120	180
1	Pb (mg l <sup>-1</sup> )	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.5	0.3	0.3	< 0.1	< 0.1
2	Cd (mg l <sup>-1</sup> )	0	35.4	93.0	96.0	154.0	0	0	0.97	21.2	46.2
3	Zn (mg l <sup>-1</sup> )	15.0	43.75	97.5	121.25	167.5	16.25	53.75	97.50	121.25	135.0
4	U (mg l <sup>-1</sup> )	25.27	24.02	24.11	29.22	25.32	3.72	28.21	79.1	95.25	139.1

Зеолит и апатит процесима адсорпције/преципитације могу успешно да мобилишу Pb при рН вредности основног раствора рН =5.00, (табела 25). Још у првом временском интервалу (30 мин) зеолит и апатит, посебно апатит, отклонили су целокупан садржај Pb у раствору, тачније 100 ml раствора Pb-ацетата концентрације 300 mg l<sup>-1</sup> имобилисано је са 30 g минералне сировине. Основни раствор Pb (300 mg l<sup>-1</sup>) ни после 180 минута филтрирања кроз колоне са зеолитом и апатитом није идентификован у филтрату, није постигнуто zasiћење минералних сировина.

Максимално изменљиви ниво Pb на зеолите клиноптилолитског типа, варира у широком опсегу у зависности од типа зеолита, тако да Na-клиноптилолит је изменио 2.23-2.3 meq g<sup>-1</sup>, а природан зеолит 1.96-2.07 meq g<sup>-1</sup> (Faghihian et al., 1999).

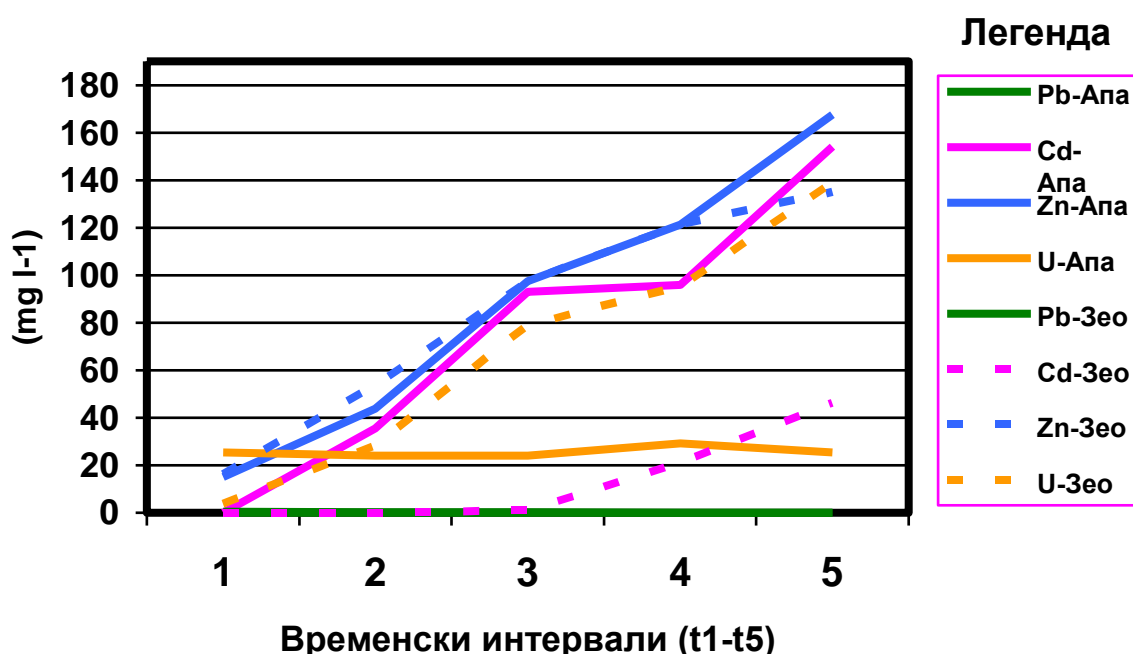
Katsou et al. (2011) су испитивали динамику десорпције природног зеолита контаминираним са Pb и Zn указујући да је вештачки изазвана кинетика десорпције наведених токсичних метала спорија од њихове адсорпције. Јони који су лако адсорбовани теже их је десорбовати, иако фаза десорпције тече у две фазе дифузионог процеса, а адсорбује у три.

Уранијум јон је боље имобилисан од стране апатита него од стране зеолита током трајања огледа од 180 минута у киселој средини основног раствора, рН=5.00.

Садржај U, у филтрату добијен из колоне са апатитом је уједначен, брз, без значајних осцилација ( $24.02-29.22 \text{ mg l}^{-1}$ ) током филтрирања у временском интервалу од 180 минута, формирајући стабилне металне комплексе.

Зеолит је у првој фази, првом временском интервалу  $t_1=30$  минута, успешније од апатита уклонио U из основног раствора  $300 \text{ mg l}^{-1}$  уранил нитрата, јер је садржај U у филтрату из колоне са зеолитом био мањи ( $3.72 \text{ mg l}^{-1}$ ) у односу на колону са апатитом ( $25.27 \text{ mg l}^{-1}$ ). Током трајања огледа са U, у филтрату пропуштеном кроз колону са зеолитом, вредности контаминента временом ( $t_1-t_5$ ) линеарно расту  $3.72-28.21-79.1-95.25-139.1 \text{ mg l}^{-1}$ , што указује да је процес адсорпције нешто спорији.

Формирани нови метални комплекси Pb и U у апатитима, имају велику трајност, јер је структура апатита постојана у широком распону како рН вредности (2-12) тако и у погледу температурне стабилности до  $1000^\circ\text{C}$  (Wright, 1990).



Граф. 20. – Графикон динамике адсорпције/преципитације токсичних метала и радионуклида садржаја  $300 \text{ mg l}^{-1}$  у период од 180 минута, при рН 5.00

Зеолит се показао бољим за имобилизацију Cd у односу на апатит у свим временским интервалима ( $t_1-t_5$ ) огледа у колонама. У прва два временска интервала  $t_1$  и  $t_2$  није забележено присуство Cd у филтрату добијеном после пропуштања раствора Cd-ацетата рН =5.00, кроз колону са зеолитом, што је од изузетног значаја.

Ефикасност и механизми стабилизације Cd концентрације Cd(II)=4.80 mM од стране синтетичких хидроксиapatита (НАР) и природног флуороapatита (FAP) испитивана је при рН опсегу 3.00, 5.00, 7.00 у различитим временским интервалима (2-1440 сати) од стране *Matusik et al., 2012*. Процент уклањање Cd у експерименту са НАР при рН 3.00, 5.00 и 7.00 био је 20.6%, 21.0% и 24.5% а у

реакцијама са  $FAP$  вредности ефикасности је била знатно мања 15.2%, 17.0% и 14.9%. Уношење  $Cd$  резултирало је формирање  $Cd$ -фосфата и/или  $Ca$ - $Cd$ -фосфатног раствора чврсте фазе на површини апатита. Брзина ослобађања фосфатних јона код хидрокси-apatита је била много бржа.

Минералне сировине, zeolit и апатит, показали су веома сличан афинитет на имобилизацију  $Zn$  у условима киселе реакције основног раствора  $pH = 5.00$ , током временског интервала  $t_1$ - $t_5$ . Апатит је нешто ефикаснији у првим фазама огледа за 8.33 % за време  $t_1$  и 22.9 % за  $t_2$  временски интервал, да би у  $t_3$  и  $t_4$  временском интервалу ефикасност била подједнака, а у  $t_5$  интервалу zeolit је био нешто ефикаснији.

Zeolit је показао изузетно добру редукцију метала у контаминираној води пропуштаној кроз систем колона, тако да је мобилност  $Pb$  смањена за 90 %,  $Cd$  (87 %),  $Zn$  (78 %),  $Cr$  (75 %) и  $Cu$  (72 %), *Farm (2002)*.

*Dursun (2008)* је утврдио да вредност  $pH$  раствора утиче на капацитет адсорпције zeolita-клинoпгилoлитa према  $Pb(II)$ , тако да је максимална ефикасност уклањања 87 %, постигнута управо на  $pH 5.00$ , што је слично вредностима добијеним у овим истраживањима.

Алумосиликатне минералне сировине, апатит и zeolit, представљају изузетно добре имобилизаторе (адсорбенте/преципитаторе) за јоне  $Pb$ , независно од  $pH$  вредности средине елемента у којој се налази (неутрална, кисела) током целог временског периода трајања огледа од 0 до 180 мин, што указује да је процес веома брз и да није дошло до засићења минералних сировина у колонама.

У табели 26. и графикону 21 приказана је динамика адсорпције-преципитације контаминираних раствора  $Pb$ ,  $Cd$ ,  $Zn$ ,  $U$ , концентрације  $300 \text{ mg l}^{-1}$  од стране zeolita и апатита при  $pH$  вредностима основног раствора 7.00.

Табела 26. - Динамика адсорпције-преципитације токсичних метала и радионуклида у времену, основни раствор са контаминентима  $300 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $pH 7.00$

Р. број.	Контаминент	АПАТИТ					ЗЕОЛИТ				
		Време (мин)					Време (мин)				
		30	60	90	120	180	30	60	90	120	180
1	$Pb \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.7	0.5	0.3	0.3	0.3
2	$Cd \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$	0	15.2	59.6	63.6	167.5	0	0	0.6	9.3	30.0
3	$Zn \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$	3.4	7.1	12.5	17.5	27.5	5.7	40.0	62.5	70.0	87.5
4	$U \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$	101.93	92.41	23.48	12.98	182.27	76.66	82.50	98.33	107.47	145.33

Zeolit и апатит и при неутралној ( $pH = 7.00$ ) хемијској реакцији основног раствора, веома су успешни у смањењу мобилности  $Pb$ , односно потпуној имобилизацији током времена ( $t_1$ - $t_5$ ) трајања огледа (180 мин) што је слично резултатима *Vukojević-Medvidović et al. (2006)* који су утврдили да је највећа ефикасност zeolita у колонама постигнута при гранулацији 0.6-0.8 mm и при почетној концентрацији од  $2125 \text{ mg l}^{-1}$   $Pb$  и протоку од  $2 \text{ ml min}^{-1}$ .

Модификацијом zeolita са  $Fe(III)$  повећан је афинитет zeolita за 1.8 пута према  $Pb$  и  $Cr(VI)$ , без сигнификантних знакова десорпције што ову



модификацију чини успешном. Овако модификован зеолит има изменљиви капацитет од  $49.68 \text{ mg Pb g}^{-1}$  зеолита (Seunghak et al., 2004).

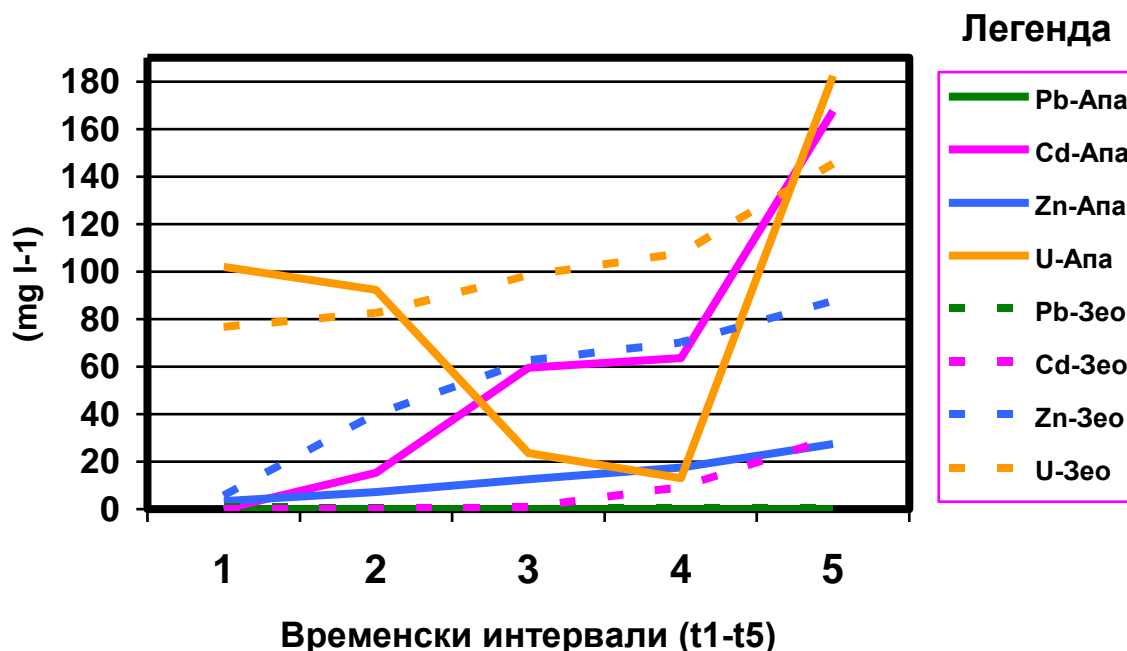
Иста динамика имобилизације Cd од стране зеолита и апатита забележена је и при неутралној реакцији основног раствора контаминента. Зеолит је веома добар и ефикасан адсорбент за Cd, посебно у прва три временска интервала t1, t2, t3, јер је његово присуство у филтрату потпуно елиминисано. Ефикасност апатита у имобилизацији Cd је знатно мања, у односу на зеолит. Садржај Cd у филтрату из колоне са апатитом линеарно расте,  $0-15.2-59.6-63.6-167.5 \text{ mg l}^{-1}$ .

Зеолит, при неутралној хемијској реакцији ( $\text{pH} = 7.00$ ) полазног раствора контаминента Cd има већу адсорпциону способност у односу када је основни раствор контаминента Cd био  $\text{pH} = 5.00$ , за 61.6 % у t3, 228 % за t4 и 54% за t5 временски интервал прикупљеног филтрата.

Неки аутори указују да зеолити фаворизују формирање оксида, метал карбонатних талога и комплекса, који на тај начин смањују растворљивост тешких метала, што се дешава при неутралној рН вредности (Hamidpour et al., 2010, Turan et al., 2011).

Основни неутрални раствор ( $\text{pH} = 7.00$ ) са Zn након пропуштања кроз колоне са апатитом и зеолитом добро је имобилисан, садржај у филтрату је знатно нижи него у условима са киселим ( $\text{pH} = 5.00$ ) основним раствором. Ово се посебно односи на апатит који је знатно ефикаснији у имобилизацији Zn при неутралним условима рН средине него у киселој средини реакције рН вредности.

Апатит је знатно ефикаснији од зеолита у мобилности Zn, посебно у временским интервалима t2-t5, тј. у другом филтрату након 30 минута па до краја огледа од 180 минута.



Граф. 21 – Графикон динамике адсорпције-преципитације токсичних метала и радионуклида садржаја  $300 \text{ mg l}^{-1}$  у период од 180 минута при  $\text{pH} 7.00$

*Wingenfelder et al. (2005)* испитивали су уклањање Fe, Pb, Cd, Zn из рударских отпадних вода природним зеолитима констатујући, да је Pb ефикасно уклоњено из неутралне и киселе средине раствора, а да је адсорпција Zn и Cd знатно смањена при ниским рН вредностима раствора и високим концентрацијама Fe, што је потврђено и у овим истраживањима.

Ефикасност зеолита и апатита у имобилизацији U који се налази у неутралној рН средини (7.00) је знатно смањена у односу на добијене вредности када се уранијум јон налазио у киселој средини, рН =5.00.

Колона са апатитом имала је знатно већи ефекат на садржај U у филтрату, у свим временским интервалима када је рН вредност полазног раствора U била рН=5.00. И при рН =7.00 вредности садржаја U у филтрату постепено се смањују до временског интервала  $t_4$  (након 120 минута), при чему је нагло смањење садржаја U на прелазу временског интервала  $t_2$ - $t_3$  (92.41-23.48 mg l<sup>-1</sup>). До засићења колоне са апатитом дошло је након  $t_5$  интервала, јер је садржај U у филтрату нагло скочио са 12.98 на 182.27 mg l<sup>-1</sup>. Имобилизација, процес преципитације јона U је у условима неутралне реакције веома успорена, било је потребно време од 60 минута ( $t_2$ ) да се јони Ca из апатита покрену и створе стабилне комплексе.

Кинетика адсорпције Pb, Zn, Cu, Cd и Cr на зеолитима одлично је прилагођена псеудо моделима првог и другог реда, што указује на хемијску адсорпцију, тзв. дифузни модел (*Nguyen et al., 2015*). Оваква адсорпција одвијала се у две или више различитих фаза: брза спољна површинска адсорпција и постепена адсорпција контролисана површинском дифузијом и дифузијом унутар честица. Зеолит је у огледу где је праћена динамика и хемизам адсорпције показао афинитет за Pb, Cd, Cu и мањи за Zn, Cr, што је слично добијеним резултатима.

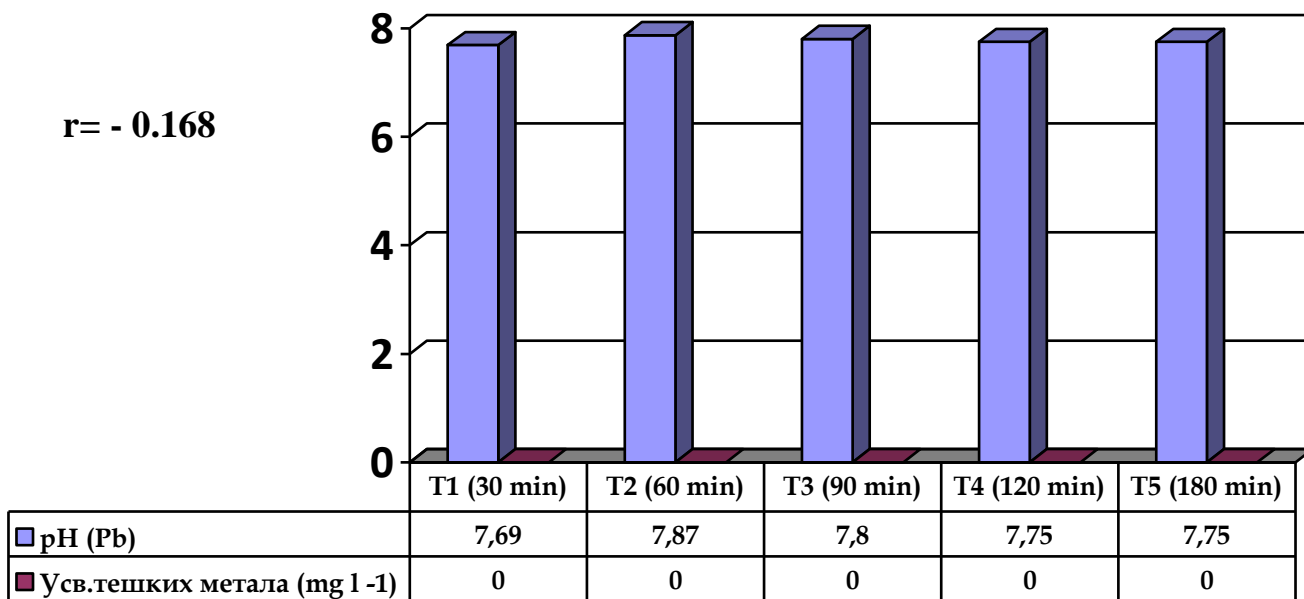
Ефикасност зеолита у имобилизацији уранијум јона у неутралној реакцији рН средине је слаб, вредности садржаја U у филтрату линеарно расту са дужином трајања огледа од 76.66 ( $t_1$ ) на 145.33 mg l<sup>-1</sup> ( $t_5$ ).

Минералне сировине фосфорити, посебно апатити доброг квалитета и специфичне кристало-хемијске структуре, показује велики афинитет према Pb и U јер процесом преципитације смањују садржај ових контаминената у води и земљишту (*Themistoklis et al., 2005*).

### **6.3.2.1. Корелациона зависност рН вредности раствора и усвајање токсичних метала**

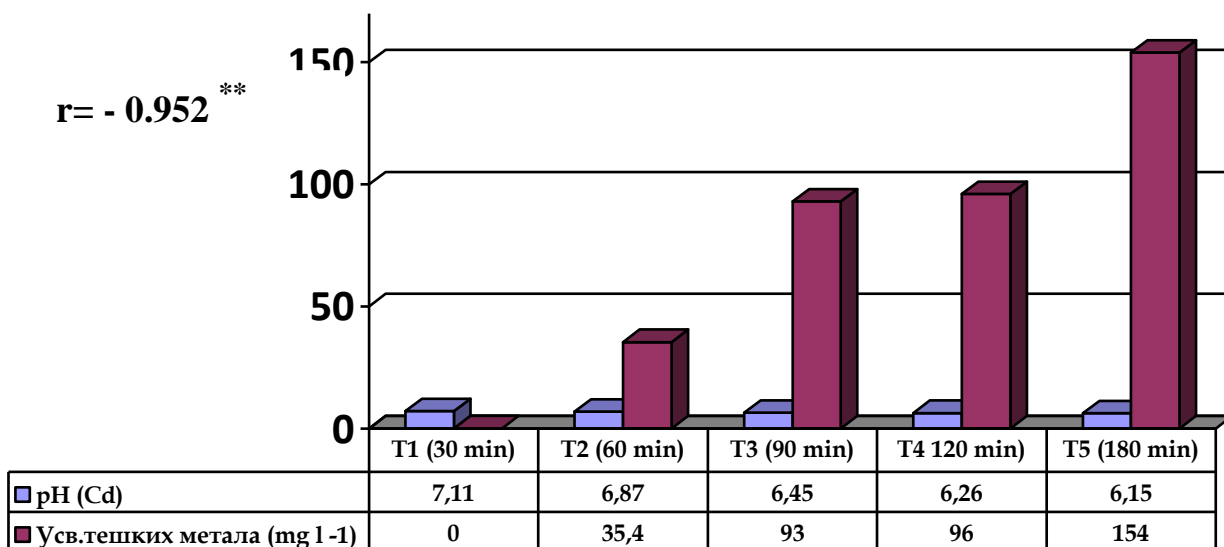
#### **Утицај апатита на корелациону зависност рН вредности раствора и усвајање токсичних метала**

Пеарсоновим коефицијентом корелације (граф. 22) утврђено је да не постоји статистички значајна корелација између рН вредности основног раствора рН =5.00 и садржаја Pb у филтрату са апатитом ( $r=-0.168^{ns}$ ).



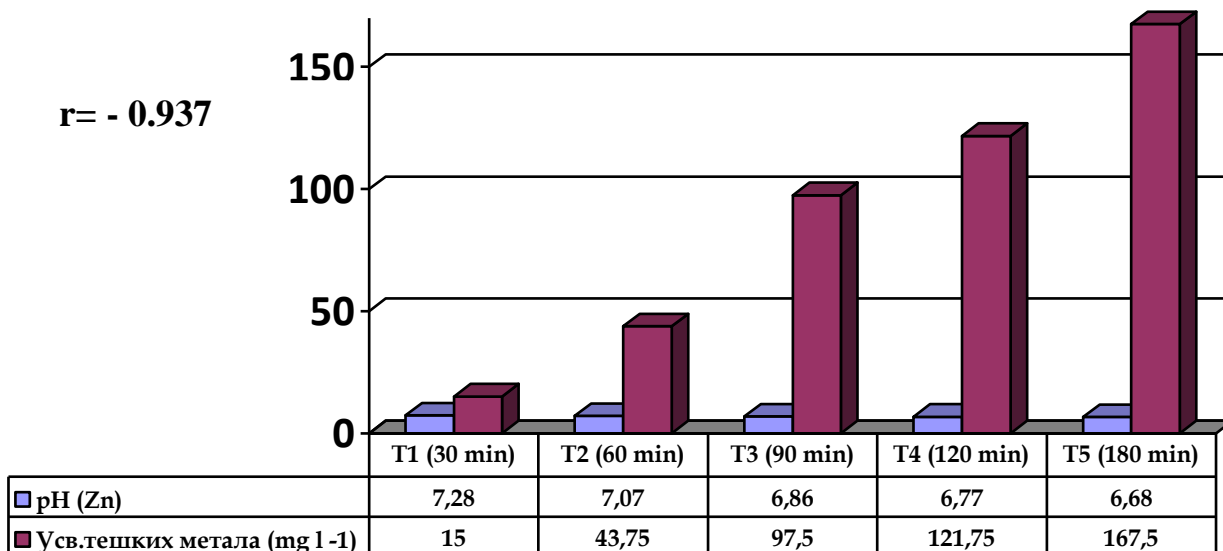
Граф. 22. – Утицај раствора олова (Pb), рН=5.00, на промену рН вредности и садржај Pb у филтрату у временским интервалима т1-т5

Корелациона анализа између рН вредности основног раствора Cd, рН =5.00 и садржаја Cd у филтрату са апатитом показује да постоји негативна, веома јака и статистички значајна зависност ( $r=-0.952^{**}$ ). Наиме, са порастом временских интервала у експерименту смањује се рН вредност Cd филтрата а истовремено повећава садржај тешког метала у филтрату (граф. 23).



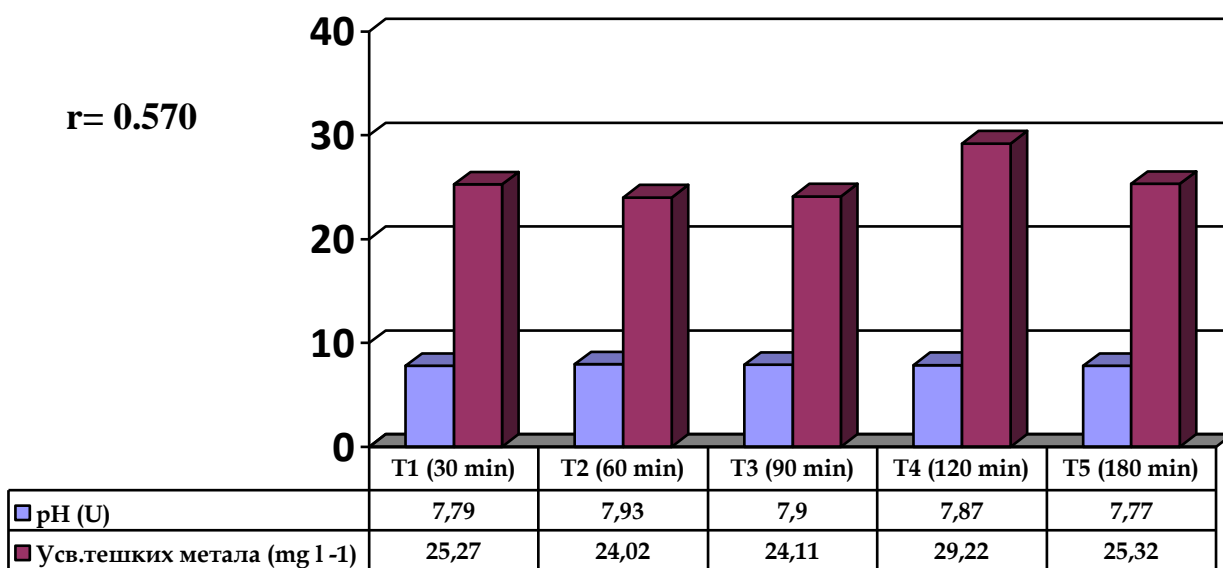
Граф. 23. – Утицај раствора кадмијума (Cd), рН=5.00, на промену рН вредности и садржај Cd у филтрату у временским интервалима т1-т5

Корелациони коефицијент између рН вредности основног раствора Zn, рН=5.00 и садржаја Zn у филтрату показује да, постоји негативна, веома јака и статистички значајна зависност ( $r=-0.937^{**}$ ), што је слично као код Cd (граф. 24).



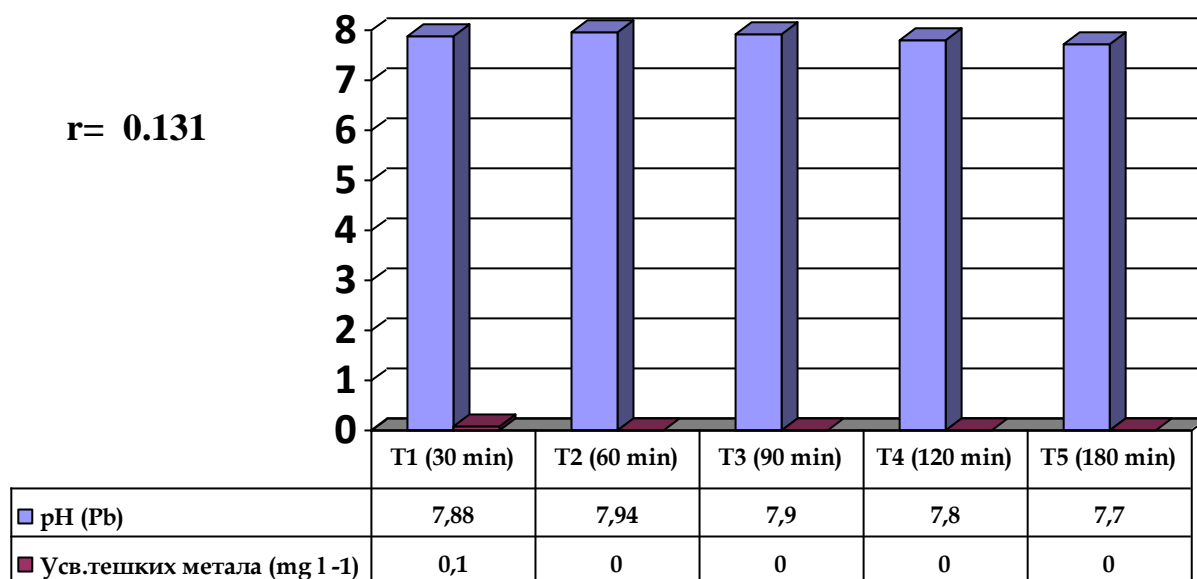
Граф. 24. – Утицај раствора цинка (Zn), pH=5.00, на промену pH вредности и садржај Zn у филтрату у временским интервалима т1-т5

Зависност између pH вредности основног раствора U, pH=5.00 и садржаја U у филтрату (граф. 24) је позитивна, средња и статистички значајна ( $r=0.570^*$ ).



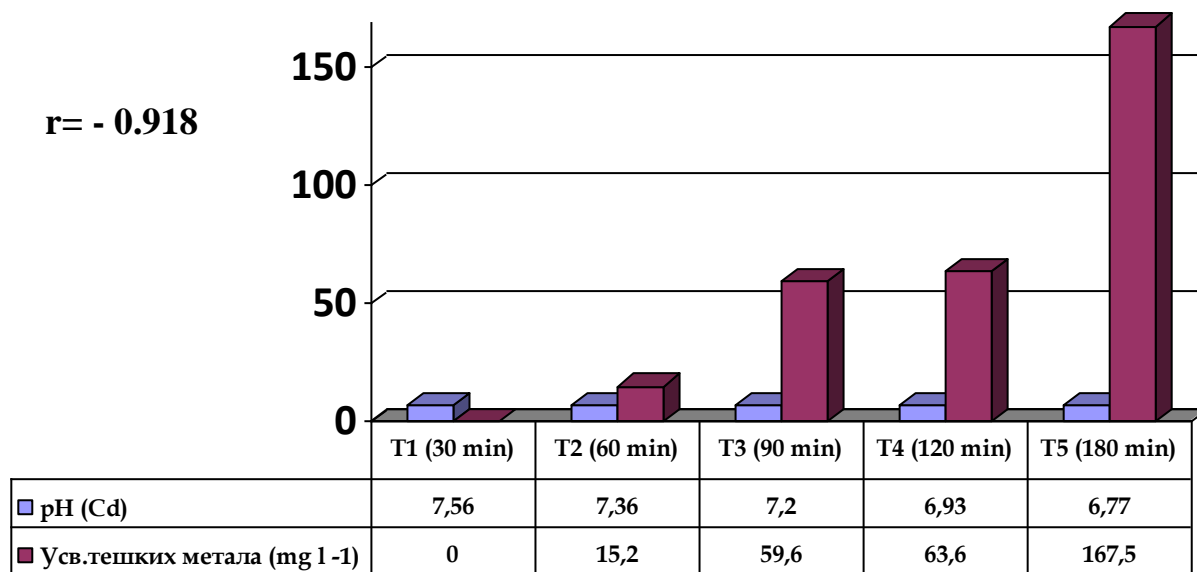
Граф. 25. – Утицај раствора урана (U), pH=5.00, на промену pH вредности и садржај U у филтрату у временским интервалима т1-т5

И код основног раствора Pb pH =7.00, као и код pH =5.00 ( $r=0.168^{ns}$ ), се показало да нема статистички значајне корелације између pH вредности основног раствора и садржаја Pb у филтрату апатита ( $r=0.131^{ns}$ ), граф. 26.



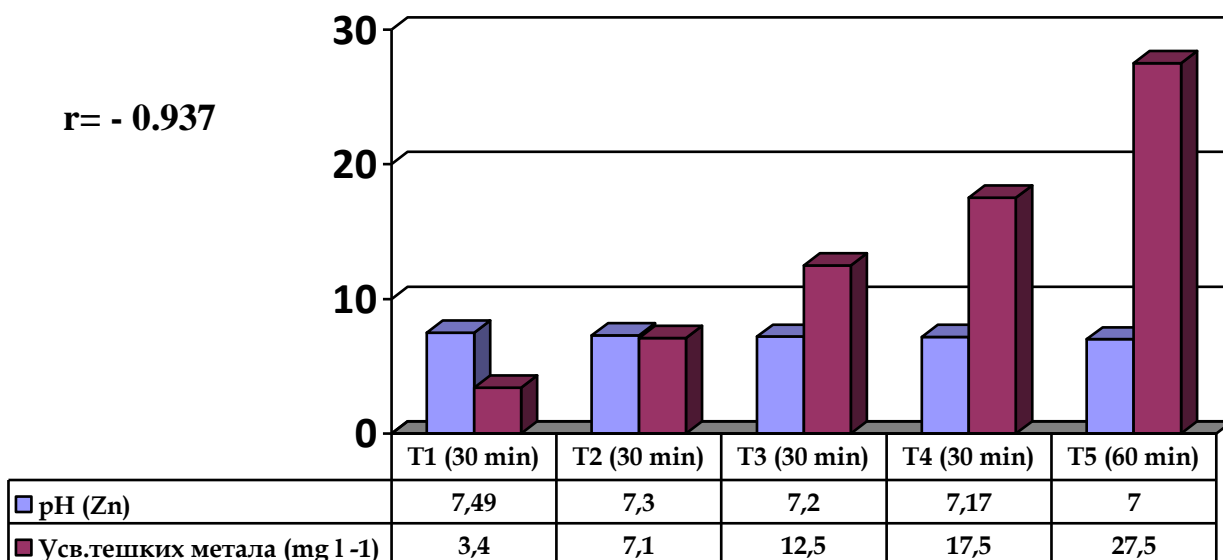
Граф. 26. – Утицај раствора олова (Pb), pH=7.00, на промену pH вредности и садржај Pb у филтрату у временским интервалима t1-t5

Зависност између промене pH вредности основног раствора Cd, pH=7.00 и садржаја Cd је негативна, веома јака и статистички значајна ( $r=-0.918^{**}$ ), што је слична вредности као код pH=5.00, (граф. 27).



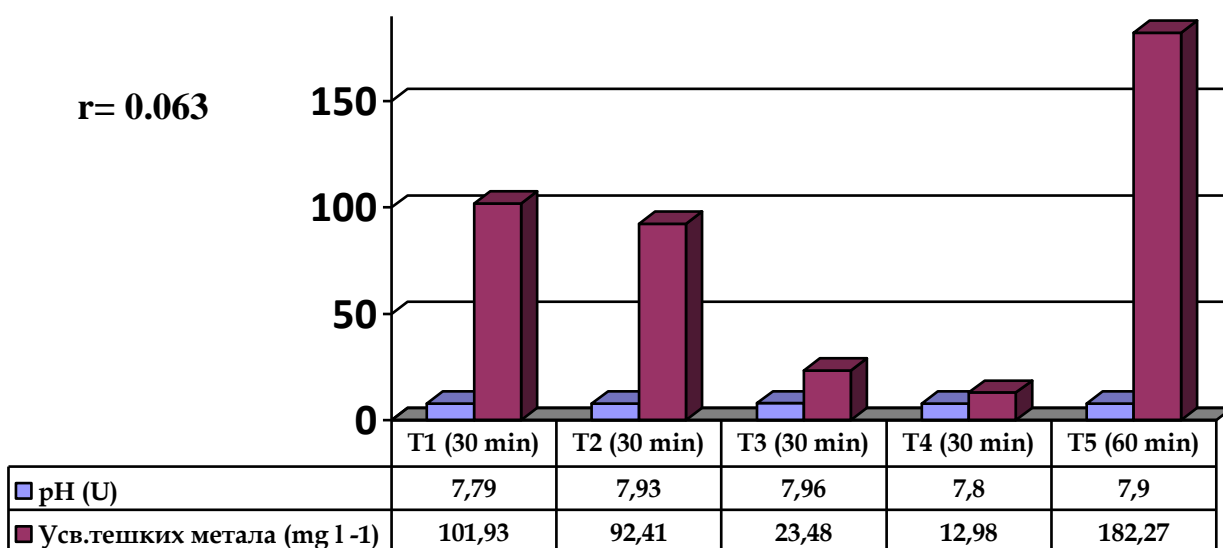
Граф. 27. – Утицај раствора кадмијума (Cd), pH=7.00, на промену pH вредности и садржај Cd у филтрату у временским интервалима t1-t5

Корелационом анализом је утврђено да постоји зависност између pH вредности основног раствора Zn, pH=7.00 и садржаја Zn у филтрату апатита (граф.28). Корелациона зависност је негативна, веома јака и статистички значајна ( $r=-0.937^{**}$ ) као и код основног раствора Zn, pH=5.00.



Граф. 28. – Утицај раствора цинка (Zn), pH =7.00, на промену pH вредности и садржај Zn у филтрату у временским интервалима t1-t5

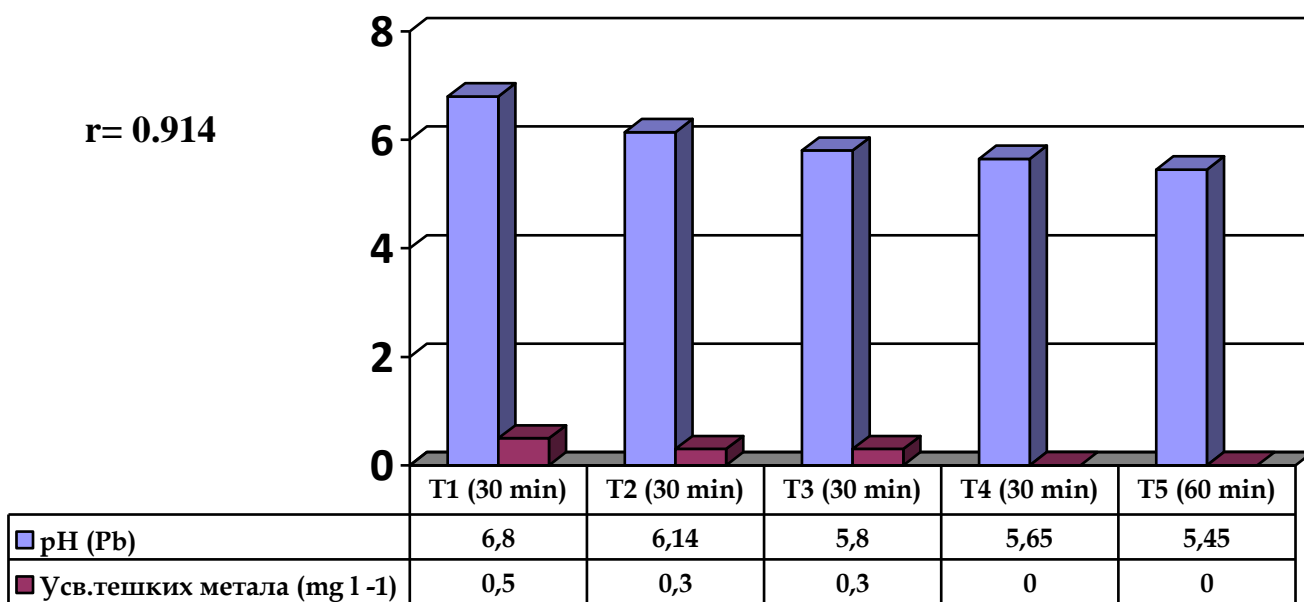
Између основног раствора U и садржаја U у филтрату апатита, постоји веома слаба и статистички незначајна корелација, ( $r=0.063^{ns}$ ), граф. 29.



Граф. 29. – Утицај раствора урана (U), pH =7.00, на промену pH вредности и садржај U у филтрату у временским интервалима t1-t5

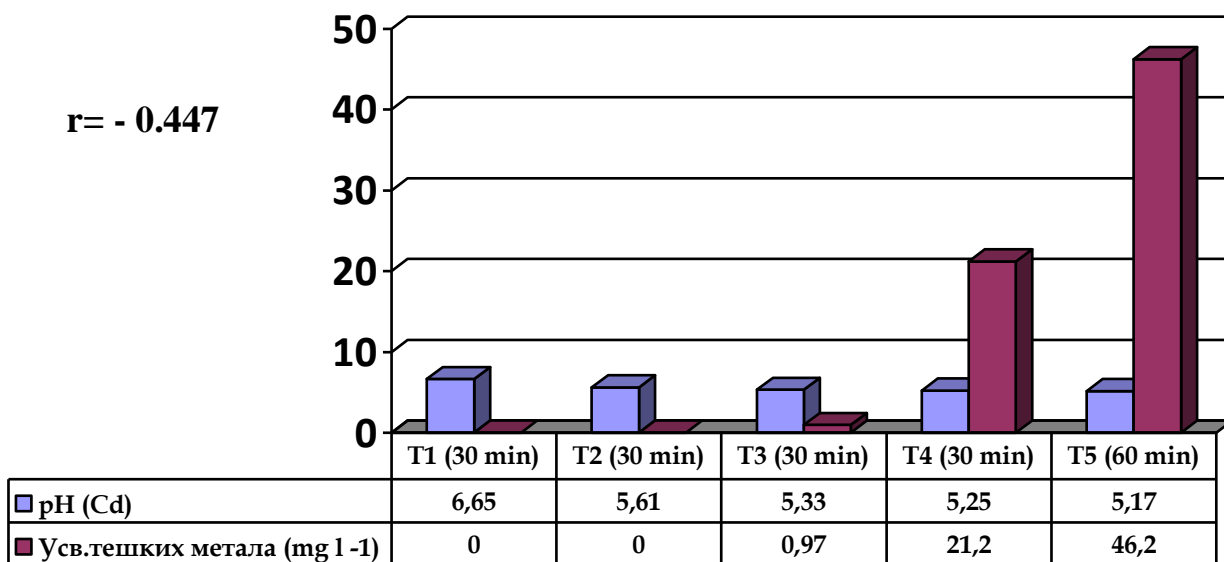
### Утицај зеолита на корелациону зависност pH вредности раствора и усвајање токсичних метала

Корелациона анализа исказана Пеарсоновим коефицијентом корелације показује да између pH вредности основног раствора Pb, pH=5.00 и садржаја Pb у филтрату (граф. 3) је позитивна, веома јака и статистички веома значајна, ( $r=0.914^{**}$ ).



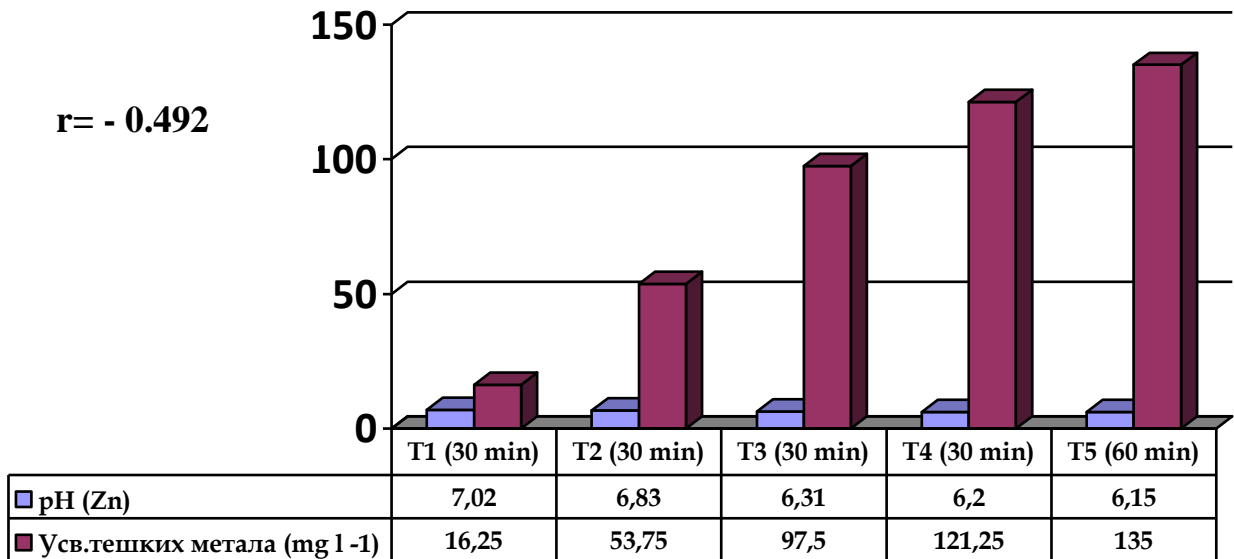
Граф. 30. – Утицај раствора олова (Pb), pH=5.00, на промену pH вредности и садржај Pb у филтрату у временским интервалима т1-т5

Корелациона анализа је показала да постоји негативна, слаба и статистички незначајна зависност између основног раствора Cd, pH=5.00 и садржаја Cd у филтрату са зеолитом ( $r = -0,447^{ns}$ ), граф. 31.



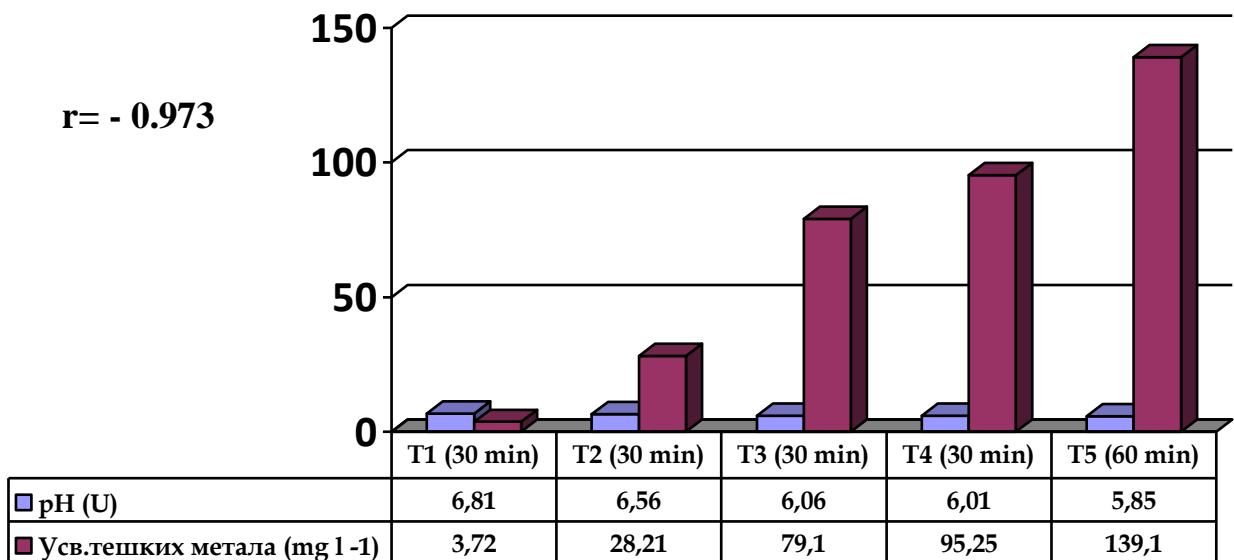
Граф. 31. – Утицај раствора кадмијума (Cd), pH=5.00, на промену pH вредности и садржај Cd у филтрату у временским интервалима т1-т5

Зависност између основног раствора Zn pH=5.00 и садржаја Zn у филтрату са зеолитом је слаба негативна и није статистички значајна ( $r = -0.492^{ns}$ ), граф. 32.



Граф. 32. – Утицај раствора цинка (Zn), pH=5.00, на промену pH вредности и садржај Zn у филтрату у временским интервалима т1-т5

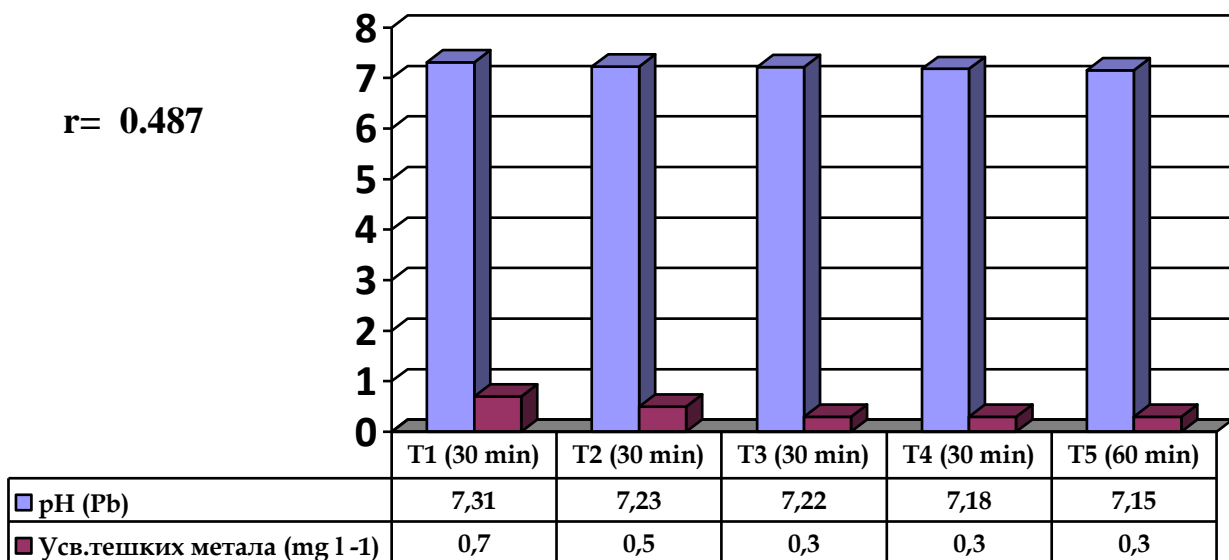
Између основног раствора U pH=5.00 и садржаја U у филтрату са зеолитом измерена је статистички веома значајна негативна и врло јака зависност ( $r=-0.973^{**}$ ), граф. 33.



Граф. 33. – Утицај раствора урана (U), pH=5.00, на промену pH вредности и садржај U у филтрату у временским интервалима т1-т5

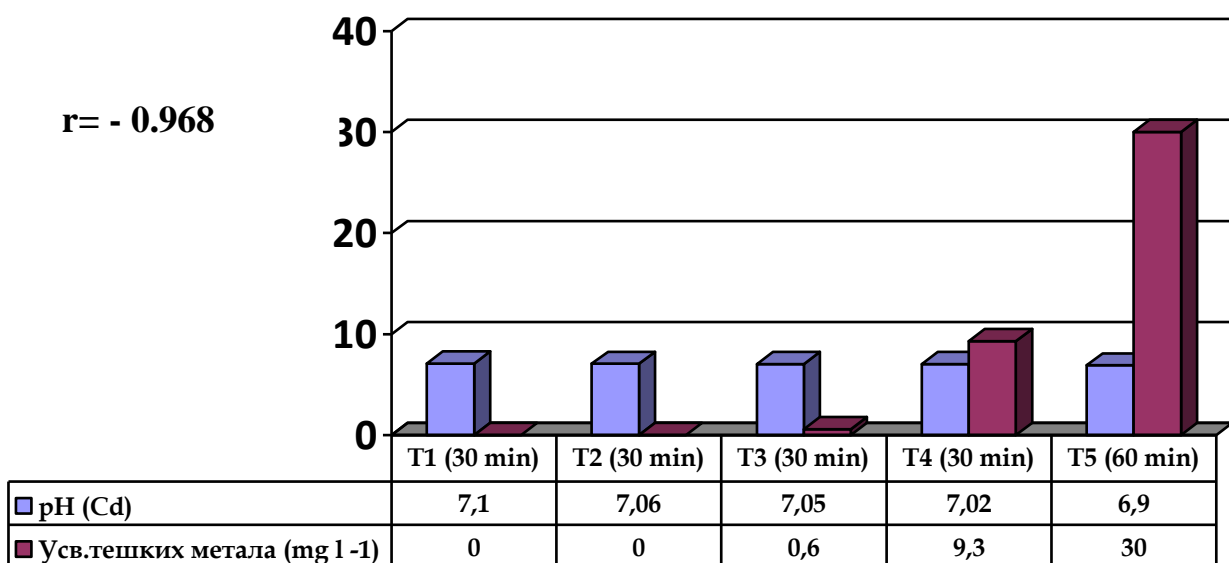
Корелациона анализа дефинисана ПEARсоновим коефицијентом корелације показује да између основног раствора Pb, pH=7.00 и садржаја олова у филтрату са зеолитом статистички није значајна ( $r=0.487^{ns}$ ), граф. 34.





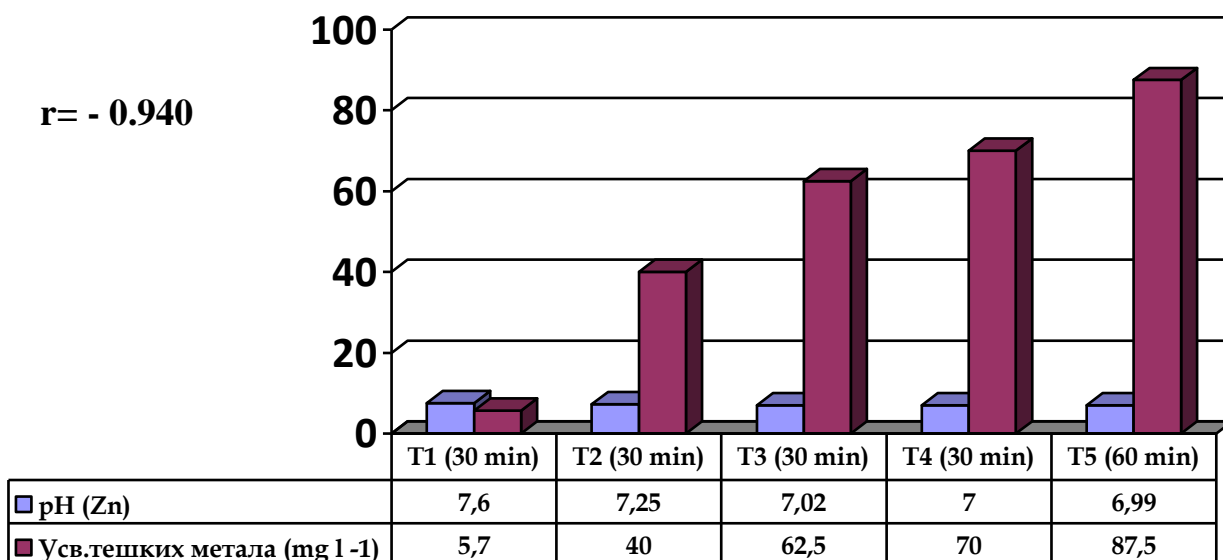
Граф. 34. – Утицај раствора олова (Pb), pH=7.00, на промену pH вредности и садржај Pb у филтрату у временским интервалима t1-t5

Зависност између основног раствора Cd, pH =7 и садржаја Cd у филтрату са зеолитом је негативна, веома јака и статистички врло значајна ( $r=-0.968^{**}$ ), граф. 35.



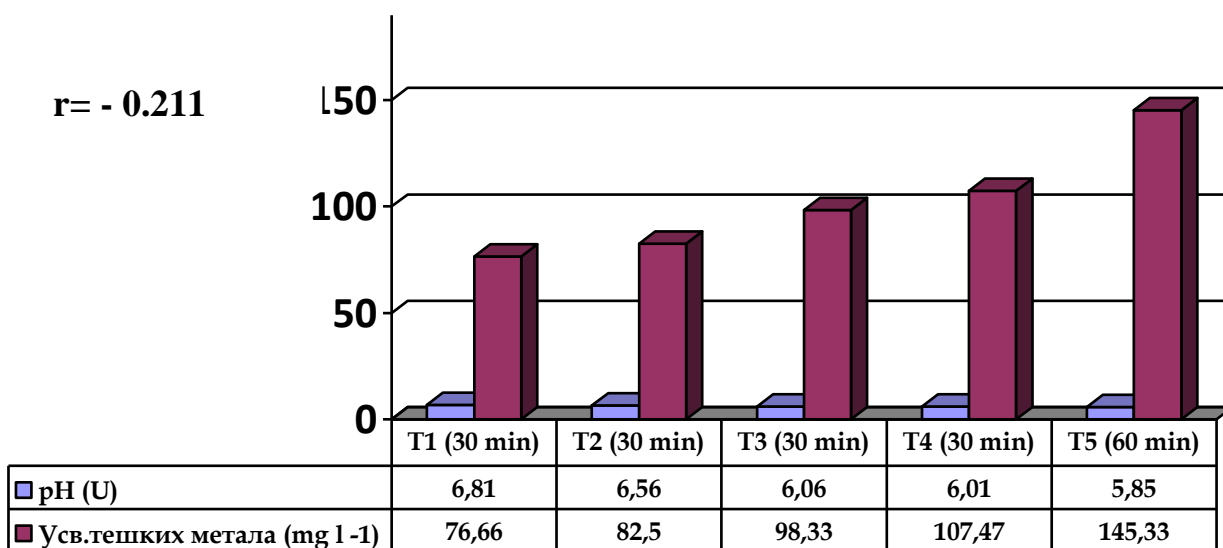
Граф. 35. – Утицај раствора кадмијума (Cd), pH=7.00, на промену pH вредности и садржај Cd у филтрату у временским интервалима t1-t5

Такође, и у овом експерименту се показало да постоји негативна, веома јака и статистички значајна корелација између pH вредности основног раствора Zn, (pH 7.00) и садржаја Zn у филтрату зеолита ( $r=-0.940^{**}$ ), граф. 36.



Граф. 36. - Утицај раствора цинка (Zn), pH=7.00, на промену pH вредности и садржај Zn у филтрату у временским интервалима т1-т5

Корелационом анализом је утврђено да не постоји зависност ( $r=-0,211^{ns}$ ) између pH вредности основног раствора U pH=7.00 и садржаја U у филтрату зеолита, граф. 36.



Графикон 36. - Утицај раствора урана (U), pH=7.00, на промену pH вредности и садржај U у филтрату у временским интервалима т1-т5

### 6.3.3. Рендгенска (XRD)-анализа филтера-праха зеолита из контаминираних колона са Pb, Cd, Zn и U

XRD анализа урађена је само за узорке зеолита из колона кроз које су пропуштани контаминирани раствори Pb, Zn, Cd и U, за различите рН вредности (рН 5.00 и 7.00).

У узорцима полазног и јонски третираног зеолита одређиван је квалитативан и семиквантитативан минерални састав.

Због лакшег посматрања добијених резултата кристалне решетке зеолита, приказујемо јонски радијус (pm) испитиваних токсичних елемената у зависности од набоја:

- Pb- 74 (+2).
- Zn 119 (+2), 77.5 (+4).
- Cd 95 (+2).
- U 102.5 (+3), 85 (+4), 78 (+5), 73 (+6).

XRD анализом је дефинисано да је коришћена минерална сировина из групе зеолита тј. зеолитски туф, са доминантним садржајем минерала клиноптилолита из групе зеолитских минерала (граф. 37). Поред садржаја клиноптилолита  $(\text{Na,K,Ca})_2\text{-3Al}_3(\text{Al,Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}(\text{OH})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , у узорку је констатовано и присуство минерала: фелдспата-анортита ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), биотита ( $\text{K}(\text{Mg, Fe}^{2+})_3(\text{AlSiO}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2)$ ) и кварца ( $\text{SiO}_2$ ) % што је карактеристично за овај тип зеолита како истиче *Castaldi et al., 2008*, утврђујући минерални састав са следећим карактеристикама: клиноптилолит 63 %, анортит 25%, кварц 7 % и биотит 5%.

Присутне фазе у узорцима зеолита утврђене су ознакама картица: фелдспат (\*)-JCPDS картица број 86-1706, кварц (♦) JCPDS картица број 89-8934, клиноптилолит (●) JCPDS картица број 89-7539, биотит (\*) JCPDS картица број 83-1366.

У свим наведеним третманима, клиноптилолит је реаговао на присуство у раствору наведених елемената Pb, Cd, Zn, U при различитим рН вредностима (рН=5.00 и рН =7.00), изражено кроз сорптивна својства тј. минеролошка фаза клиноптилолита укључена је у процес адсорпције Pb, Cd, Zn, U мењајући параметре кристалне решетке.

Наведене промене растојања међушљосни  $d$  (Å), интензитет најјачих рефлексација (I), Милеров индекс hkl оријентације у кристалу, вредности за параметре дужине јединичних ћелија као и углова између решетака према наводима *Guiner (1963)*, повезано је са истовременим ефектима смањења величине микрокрстала и повећаним поремећајем кристалне решетке.

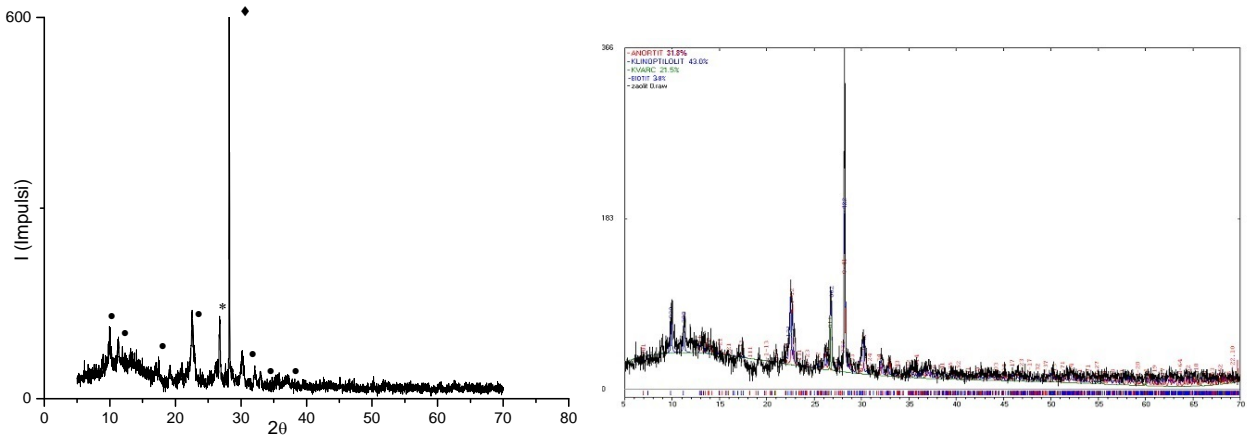
Рад *Castaldi et al., 2008* указује на мале промене моноклиничне структуре клиноптилолита инкорпорацијом  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  као и појаву изоморфних супституционих појава где су  $3+$  јони (Al) клиноптилолитске структуре замењени изменљивим  $\text{Pb}^{2+}$  катјонима током реакције јонске размене док је за  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  ова изоморфна замена мање евидентна.

## Полазни узорак зеолита (0)

На основу XRD дијаграма праха полазног узорка клиноптилолитског зеолита (граф. 38) присутне су следеће минералне фазе: клиноптилолит (43 %), фелдспат-анортит (31.8 %), биотит (3.8 %) и кварц (21.4 %).

Минерал клиноптилолит показује низак степен кристаличности. На рендгенском дијаграму праха у опсегу угла  $2\theta$  од 4 до  $15^\circ$  присутни су и минерали групе глина.

Семиквантитативан састав фаза дат је у приближним вредностима на основу софтверског програма „Powder Cell“, *Krausand & Nolze (1996)*.



Граф. 38. - Рендгенски и семиквантитативни дијаграм праха полазног узорка зеолита

Вредности представљене у табели 27 за углове  $2\theta$  ( $^\circ$ ), растојања међуплосни  $d$  ( $\text{\AA}$ ), интензитет најјачих рефлексација ( $I$ ), Милеров индекс  $hkl$  оријентације у кристалу као и вредности за параметре дужине јединичних ћелија  $a=17.614 \text{ \AA}$ ,  $b=17.954 \text{ \AA}$ ,  $c=7.373 \text{ \AA}$  и угла између решетака ( $a$ ,  $c$ )  $\beta=116.158^\circ$ , типични су за овај тип минерала, клиноптилолита, што потврђују и резултати *Castaldi et al., 2008* и *Mansouri et al., 2013*.

Полазни узорак зеолита-клиноптилолита представља типичну хексагоналну кристалну структуру са развијеним системом микропора и канала, где два паралелна канала ( $a$ ,  $b$ ) лежу на осу  $c$  ( $a=b \neq c$ ), (*Wallard, 2017; Kaduk J. A. & Faber J., 1995*).

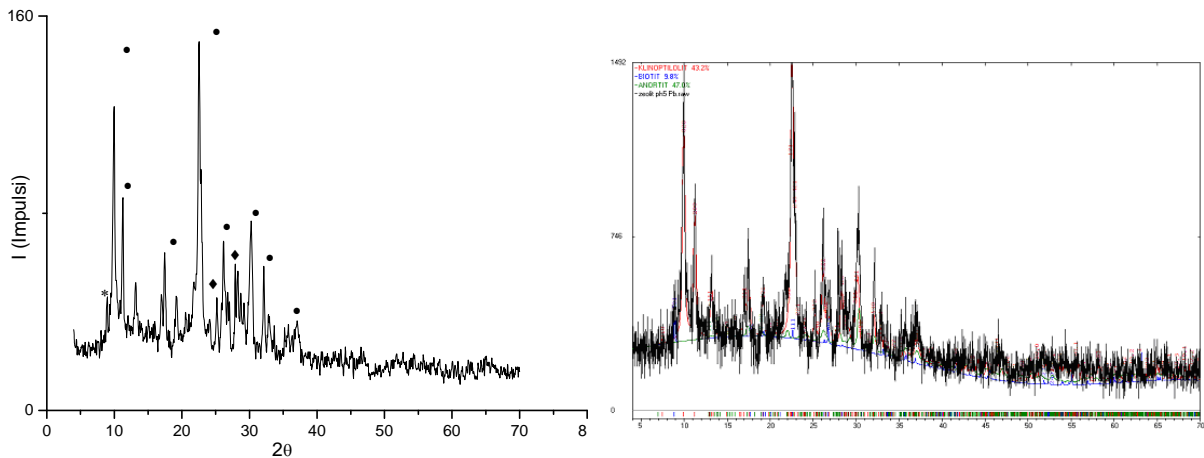
Табела 27. - XRD анализа параметара кристалне ћелије клиноптилолита

$hkl$	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I$ (релативн)
2 0 0	11.185	7.904	100
-2 0 1	13.117	6.744	40
1 3 0	15.822	5.596	20
3 3 0	22.463	3.954	50
2 4 0	22.766	3.903	13
1 5 0	25.417	3.501	13
-2 2 2	26.119	3.409	12
0 0 2	26.925	3.308	11
$a = 17.614 \text{ \AA}$ (4); $b = 17.954 \text{ \AA}$ (4); $c = 7.373 \text{ \AA}$ (3); $\beta = 116.158^\circ$ (3); $V = 2092.941 \text{ \AA}^3$			

### Узорак: зеолит + Pb (pH 5.00)

На основу рендгенског и семиквантитативног дијаграма праха зеолита третираног са јонима Pb на pH=5.00 у односу на почетни узорак зеолита дошло је до промена у садржају минералних фаза, садржај минерала фелдспата-анортита и биотита је повећан (граф. 39).

Минерал клиноптилолит показује низак степен кристаличности, док су фазе фелдспата-анортита и биотита доста аморфне у узорку.



Граф. 39. - Рендгенски и семиквантитативни дијаграм праха зеолита третираног са јонима Pb на pH 5.00.

Вредности представљене у табели 28 у односу на почетни узорак зеолита указују да је дошло до малих промена растојања међуљосни  $d$  (Å) као и вредности за параметре дужине јединичних ћелија  $a=17.610$  Å,  $b=17.890$  Å,  $c=7.385$  Å и углова између решетке ( $a, c$ )  $\beta = 116.12^\circ$ . Исте промене на зеолитима нетретираним/третираним са  $Pb^{2+}$  ( $17.672/17.728$  Å),  $b$  ( $17.940/17.983$  Å),  $c$  ( $7.414/7.424$  Å),  $\beta$  ( $116.23/116.27^\circ$ ) утврдили су *Castaldi et al., 2008*.

Дошло је и до малог смањења запремине ћелије са  $V=2092.941$  Å<sup>3</sup> код почетног узорка зеолита на  $V=2089.044$  Å<sup>3</sup> контаминиран Pb на pH 5.00.

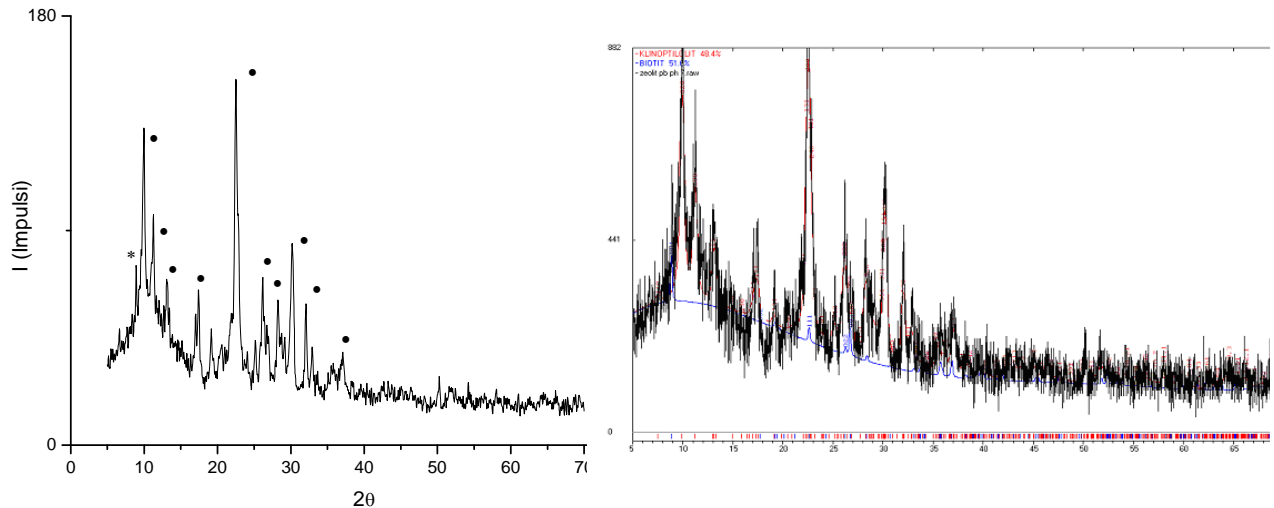
Табела 28. - XRD анализа параметара кристалне ћелије клиноптилолита настале деформацијом након додавања Pb на pH 5.00

h k l	2θ (°)	d (Å)	I (relativni)
2 0 0	11.183	7.950	55
-2 0 1	13.105	6.750	20
1 3 0	15.871	5.579	10
3 3 0	22.496	3.949	100
2 4 0	22.826	3.892	25
1 5 0	25.504	3.489	10
-2 2 2	26.105	3.410	40
0 0 2	26.896	3.312	15
a = 17.610 Å (4); b = 17.890 Å (4); c = 7.385 Å (3); β = 116.12° (3); V = 2089.044 Å <sup>3</sup>			

### Узорак: зеолит + Pb (pH 7.00)

На основу рендгенског и семиквантитативног дијаграма праха зеолита третираног са јонима Pb на pH=5.00 у односу на почетни узорак зеолита дошло је до промена у садржају минералних фаза, садржај минерала клиноптилолита и биотита је повећан (граф. 40).

Минерал клиноптилолит показује низак степен кристаличности, док су фазе биотита доста аморфизоване у узорку.



Граф. 40. - Рендгенски и семиквантитативни дијаграм праха зеолита третираног са јонима Pb на pH 7.00.

Вредности представљене у табели 29 у односу на почетни узорак зеолита, указују да је дошло до малих промена растојања међуплосни  $d$  (Å) као и вредности за параметре дужине јединичних ћелија  $a=17.757$  Å,  $b=17.934$  Å,  $c=7.396$  Å и углова између решетке ( $a, c$ )  $\beta = 115.90^\circ$  али израженије у односу на третирани узорак зеолита са Pb на pH 5.00.

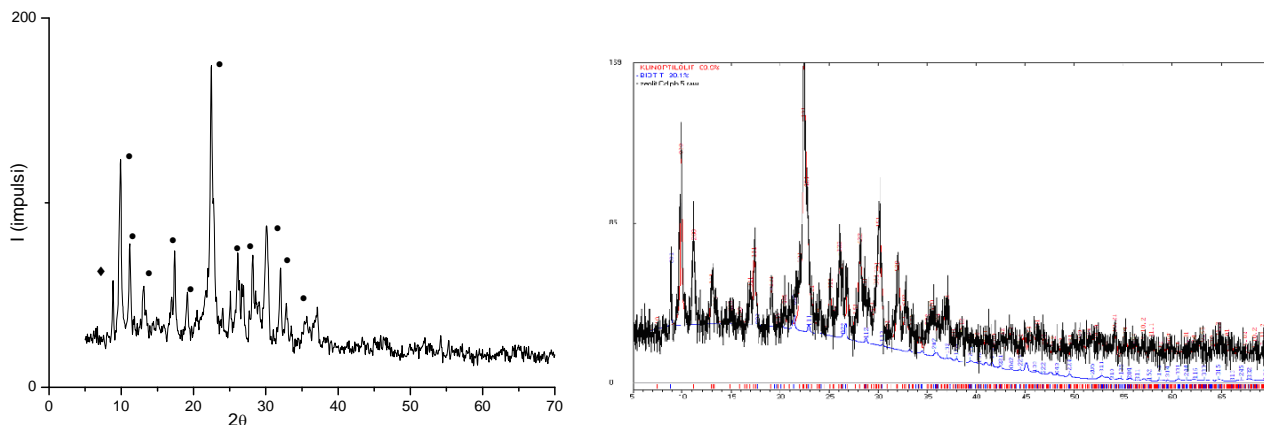
Дошло је и до малог повећања запремине ћелије са  $V=2092.941$  Å<sup>3</sup> код почетног узорка зеолита на  $V=2094.087$  Å<sup>3</sup> контаминиран Pb на pH 7.00.

Табела 29. - XRD анализа параметара кристалне ћелије клиноптилолита настале деформацијом након додавања Pb на pH 7.00

h k l	2θ (°)	d (Å)	I (relativni)
2 0 0	11.185	7.904	51
-2 0 1	13.121	6.742	23
1 3 0	15.686	5.580	10
3 3 0	22.496	3.949	100
2 4 0	22.823	3.893	15
1 5 0	25.499	3.490	10
-2 2 2	26.061	3.416	40
0 0 2	26.779	3.332	20
a = 17.757 Å (4); b = 17.934 Å (4); c = 7.396 Å (3); β = 115.90° (3); V = 2094.87 Å <sup>3</sup>			

### Узорак: зеолит + Cd (pH 5.00)

На основу рендгенског и семиквантитативног дијаграма праха зеолита третираног са јонима Cd на pH=5.00 у односу на почетни узорак зеолита дошло је до промена у садржају минералних фаза, садржај минерала клиноптилолита и биотита је повећан (граф. 41).



Граф. 41. - Рендгенски и семиквантитативни дијаграм праха зеолита третираног са јонима Cd на pH 5.00.

Вредности представљене у табели 30 у односу на почетни узорак зеолита указују да је дошло до малих промена растојања међуљосни  $d$  (Å) као и вредности за параметре дужине јединичних ћелија  $a=17.676$  Å,  $b=17.942$  Å,  $c=7.402$  Å и угла између решетке ( $a, c$ )  $\beta = 116.176^\circ$  али већим у односу на Pb при pH 5.00.

Исте промене на зеолитима, нетретираним/третираним са  $Cd^{2+}$ ,  $a(17.672/17.685$  Å),  $b(17.940/17.917$  Å),  $c(7.414/7.413$  Å),  $\beta(116.23/116.27^\circ)$  утврдили су *Castaldi et al., 2008* али нешто мањег интензитета промена него што је варијанта са зеолит+Pb<sup>2+</sup>.

Дошло је и до повећања запремине ћелије са  $V=2092.941$  Å<sup>3</sup> код почетног узорка зеолита на  $V=2107.08$  Å<sup>3</sup> контаминиран Cd на pH 5.00.

Табела 30. - XRD анализа параметара кристалне ћелије клиноптилолита настале деформацијом након додавања Cd на pH 5.00

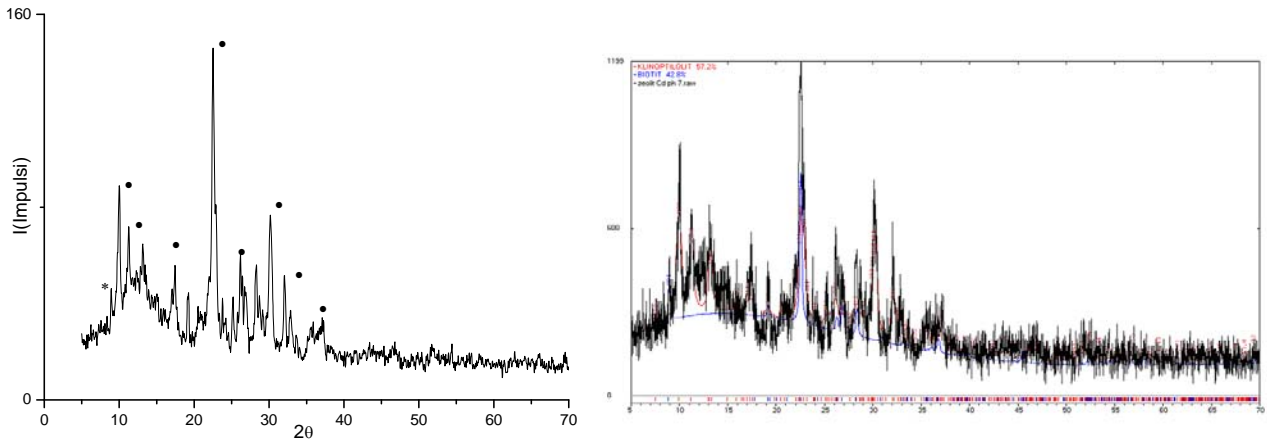
h k l	$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	I (relativni)
2 0 0	11.146	7.931	35
-2 0 1	13.064	6.771	16
1 3 0	15.823	5.596	10
3 3 0	22.424	3.961	100
2 4 0	22.756	3.904	40
1 5 0	25.427	3.500	10
-2 2 2	26.029	3.420	40
0 0 2	26.818	3.321	30

$a = 17.676$  Å (4);  $b = 17.942$  Å (4);  $c = 7.402$  Å (3);  $\beta = 116.176^\circ$  (3);  $V = 2107.088$  Å<sup>3</sup>

### Узорак: зеолит + Cd (pH 7.00)

На основу рендгенског и семиквантитативног дијаграма праха зеолита третираног са јонима Cd на pH=7.00 у односу на почетни узорак зеолита, дошло је до промена у садржају минералних фаза, садржај минерала клиноптилолита и биотита је повећан а у односу на узорак са Cd на pH=5.00 садржај клиноптилолита је смањен (граф. 42).

У овом узорку минерал клиноптилолит показује низак степен кристаличности, јер је у значајној мери присутна аморфна фаза.



Граф. 42. - Рендгенски и семиквантитативни дијаграм праха зеолита третираног са јонима Cd на pH 7.00.

Вредности представљене у табели 31 у односу на почетни узорак зеолита, указују да је дошло до малих промена растојања међуплосни  $d$  (Å) као и вредности за параметре дужине јединичних ћелија  $a=17.701$  Å,  $b=17.985$  Å,  $c=7.416$  Å и угла између решетке (a, c)  $\beta = 116.047^\circ$  али израженије у односу на третирани узорак зеолита са Cd на pH 5.00.

Дошло је и до повећања запремине ћелије са  $V=2092.941$  Å<sup>3</sup> код почетног узорка зеолита на  $V=2121.399$  Å<sup>3</sup> контаминиран Cd на pH 7.00 што уједно представља и највећу промену као и повећање запремине ћелије (V) у зеолиту.

Табела 31. - XRD анализа параметара кристалне ћелије клиноптилолита настале деформацијом након додавања Cd на pH 7.00

h k l	2θ (°)	d (Å)	I (relativni)
2 0 0	11.118	7.951	31
-2 0 1	13.050	6.778	16
1 3 0	15.785	5.609	10
3 3 0	22.369	3.971	100
2 4 0	22.701	3.914	22
1 5 0	25.366	3.508	10
-2 2 2	25.975	3.427	30
0 0 2	26.736	3.331	30

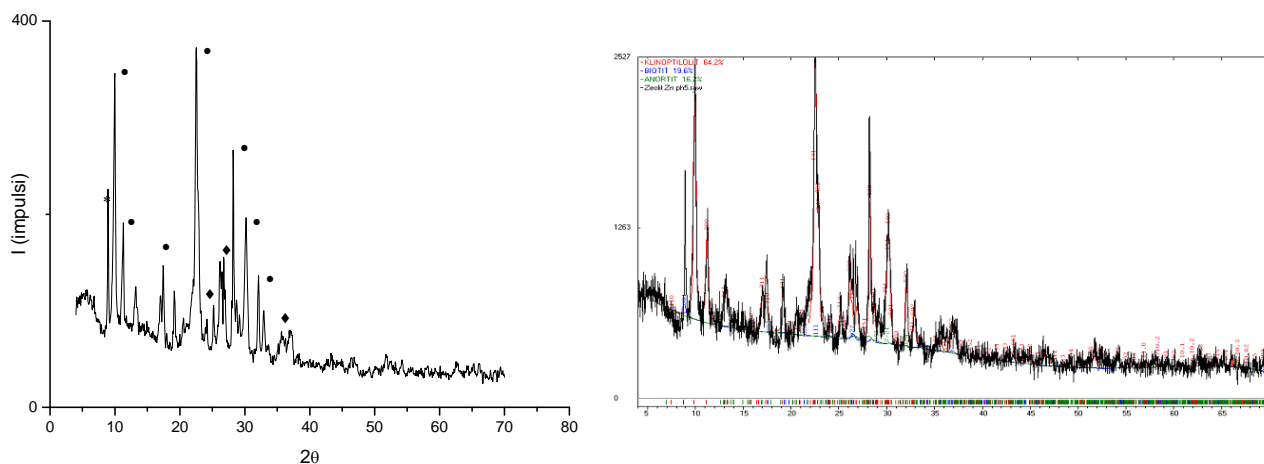
$a = 17.701$  Å (4);  $b = 17.985$  Å (4);  $c = 7.416$  Å (3);  $\beta = 116.047^\circ$  (3);  $V = 2121.399$  Å<sup>3</sup>



### Узорак: зеолит + Zn (pH 5.00)

На основу рендгенског и семиквантитативног дијаграма праха зеолита третираног са јонима Zn на pH=5.00 у односу на почетни узорак зеолита дошло је до промена у садржају минералних фаза, садржај минерала клиноптилолита и биотита је повећан а садржај анортита смањен (граф. 43).

Минерал клиноптилолит показује низак степен кристаличности, док су фазе фелдспата-анортита и биотита доста аморфне у узорку.



Граф. 43. - Рендгенски и семиквантитативни дијаграм праха зеолита третираног са јонима Zn на pH 5.00.

Вредности представљене у табели 32 у односу на почетни узорак зеолита указују да је дошло до малих промена растојања међуплосни  $d$  (Å) као и вредности за параметре дужине јединичних ћелија  $a=17.650$  Å,  $b=17.910$  Å,  $c=7.398$  Å и углова између решетке ( $a, c$ )  $\beta = 116.23^\circ$ . Исте промене на зеолитима нетретираним/третираним са  $Zn^{2+}$  ( $17.672/17.685$  Å),  $b$  ( $17.940/17.9951$  Å),  $c$  ( $7.414/7.414$  Å),  $\beta$  ( $116.23/116.24^\circ$ ) утврдили су *Castaldi et al., 2008*.

Дошло је и до малог повећања запремине ћелије са  $V=2092.941$  Å<sup>3</sup> код почетног узорка зеолита на  $V=2097.98$  Å<sup>3</sup> контаминиран Zn на pH 5.00.

Табела 32. - XRD анализа параметара кристалне ћелије клиноптилолита настале деформацијом након додавања Zn на pH 5.00

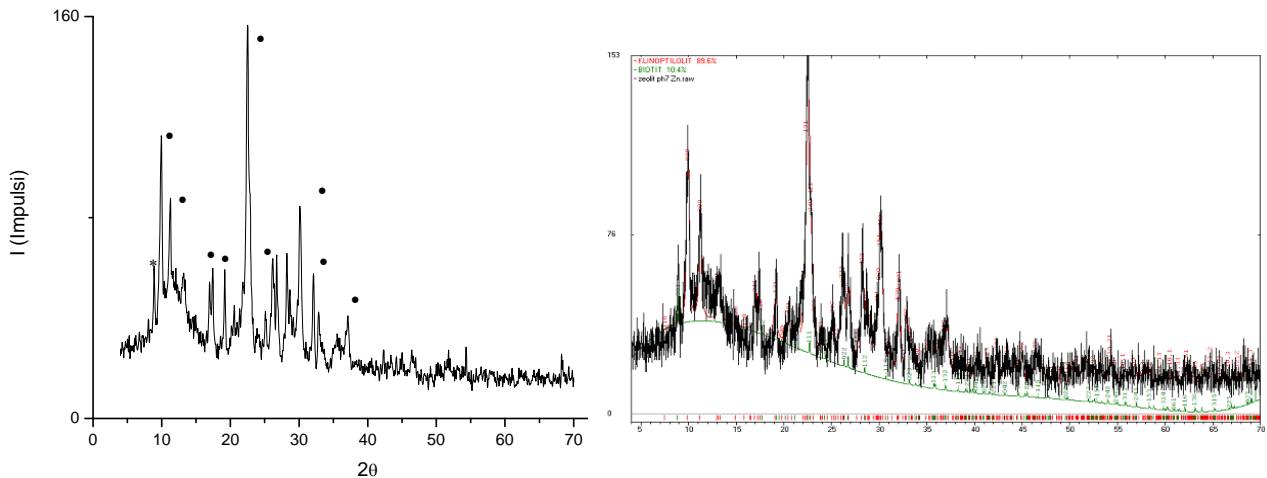
h k l	2θ (°)	d (Å)	I (relativni)
2 0 0	11.168	7.916	40
-2 0 1	13.072	6.767	16
1 3 0	15.852	5.586	10
3 3 0	22.468	3.954	90
2 4 0	22.799	3.897	23
1 5 0	25.474	3.493	10
-2 2 2	26.048	3.418	25
0 0 2	26.847	3.318	15

$a = 17.650$  Å (4);  $b = 17.910$  Å (4);  $c = 7.398$  Å (3);  $\beta = 116.23^\circ$  (3);  $V = 2097.98$  Å<sup>3</sup>

### Узорак: зеолит + Zn (pH 7.00)

На основу рендгенског и семиквантитативног дијаграма праха зеолита третираног са јонима Zn на pH=7.00 у односу на почетни узорак зеолита, дошло је до промена у садржају минералних фаза, садржај минерала клиноптилолита и биотита је повећан а у односу на узорак са Zn на pH=5.00 садржај клиноптилолита је повећан (граф. 44).

У овом узорку минерал клиноптилолит показује низак степен кристаличности као и у предходним узорцима.



Граф. 44. - Рендгенски и семиквантитативни дијаграм праха зеолита третираног са јонима Zn на pH 7.00.

Вредности представљене у табели 33 у односу на почетни узорак зеолита, указују да је дошло до малих промена растојања међуљосни  $d$  (Å) као и вредности за параметре дужине јединичних ћелија  $a=17.650$  Å,  $b=17.940$  Å,  $c=7.408$  Å и углова између решетке ( $a, c$ )  $\beta = 115.99^\circ$  али израженије у односу на третирани узорак зеолита са Pb на pH 5.00.

Дошло је и до малог смањења запремине ћелије са  $V=2092.941$  Å<sup>3</sup> код почетног узорка зеолита на  $V=2018.68$  Å<sup>3</sup> контаминиран Zn на pH 7.00.

Табела 33. - XRD анализа параметара кристалне ћелије клиноптилолита настале деформацијом након додавања Zn на pH 7.00

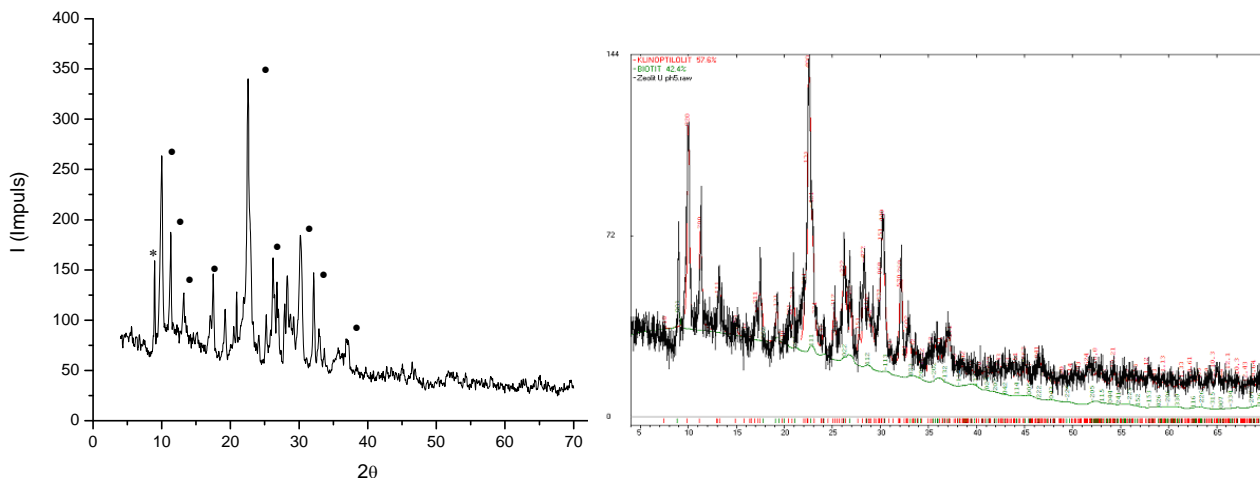
h k l	2θ (°)	d (Å)	I (relativni)
2 0 0	11.145	7.932	47
-2 0 1	13.076	6.765	10
1 3 0	15.825	5.595	5
3 3 0	22.425	3.961	100
2 4 0	22.758	3.904	30
1 5 0	25.431	3.499	16
-2 2 2	26.008	3.423	80
0 0 2	26.752	3.329	35

$a = 17.650$  Å (4);  $b = 17.940$  Å (4);  $c = 7.408$  Å (3);  $\beta = 115.99^\circ$  (3);  $V = 2018.68$  Å<sup>3</sup>

### Узорак: зеолит + U (pH 5.00)

На основу рендгенског и семиквантитативног дијаграма праха зеолита третираног са јонима U на pH=7.00 у односу на почетни узорак зеолита, дошло је до промена у садржају минералних фаза, садржај минерала клиноптилолита и биотита је повећан (граф. 45).

У овом узорку минерал клиноптилолит показује низак степен кристаличности као и у предходним узорцима.



Граф. 45. - Рендгенски и семиквантитативни дијаграм праха зеолита третираног са јонима U на pH 5.00.

Вредности представљене у табели 34 у односу на почетни узорак зеолита указују да је дошло до малих промена растојања међуплосни  $d$  (Å) као и вредности за параметре дужине јединичних ћелија  $a=17.662$  Å,  $b=17.926$  Å,  $c=7.411$  Å и углова између решетке ( $a, c$ )  $\beta = 116.00^\circ$ .

Дошло је и до малог повећања запремине ћелије са  $V=2092.941$  Å<sup>3</sup> код почетног узорка зеолита на  $V=2108.97$  Å<sup>3</sup> контаминиран U на pH 5.00.

Табела 34. - XRD анализа параметара кристалне ћелије клиноптилолита настале деформацијом након додавања U на pH 5.00

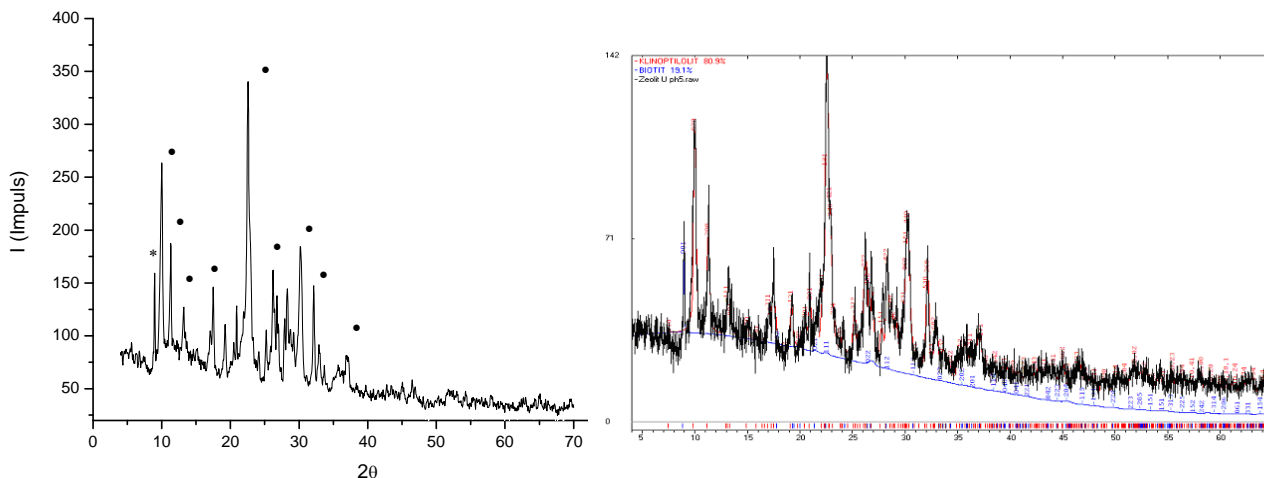
h k l	2θ (°)	d (Å)	I (relativni)
2 0 0	11.139	7.936	60
-2 0 1	13.069	6.768	42
1 3 0	15.835	5.592	10
3 3 0	22.426	3.961	100
2 4 0	22.769	3.902	75
1 5 0	25.449	3.497	10
-2 2 2	26.003	3.423	20
0 0 2	26.746	3.330	26

$a = 17.662$  Å (4);  $b = 17.926$  Å (4);  $c = 7.411$  Å (3);  $\beta = 116.00^\circ$  (3);  $V = 2108.97$  Å<sup>3</sup>

### Узорак: зеолит + U (pH 7.00)

На основу рендгенског и семиквантитативног дијаграма праха зеолита третираног са јонима U на pH=7.00 у односу на почетни узорак зеолита, дошло је до промена у садржају минералних фаза, садржај минерала клиноптилолита и биотита је повећан а у односу на узорак са U на pH=5.00 садржај клиноптилолита је повећан (граф. 46).

У овом узорку минерал клиноптилолит показује низак степен кристаличности као и у предходним узорцима.



Граф. 46. - Рендгенски и семиквантитативни дијаграм праха зеолита третираног са јонима U на pH 7.00.

Вредности представљене у табели 35 у односу на почетни узорак зеолита, указују да је дошло до малих промена растојања међуљосни  $d$  (Å) као и вредности за параметре дужине јединичних ћелија  $a=17.660$  Å,  $b=17.912$  Å,  $c=7.407$  Å и углова између решетке ( $a, c$ )  $\beta = 116.025^\circ$  али слабије изражене у односу на третирани узорак зеолита са U на pH 5.00.

Дошло је и до малог повећања запремине ћелије са  $V=2092.941$  Å<sup>3</sup> код почетног узорка зеолита на  $V=2015.51$  Å<sup>3</sup> контаминиран U на pH 7.00.

Табела 35. - XRD анализа параметара кристалне ћелије клиноптилолита настале деформацијом након додавања U на pH 7.00

h k l	2θ (°)	d (Å)	I (relativni)
2 0 0	11.142	7.934	60
-2 0 1	13.073	6.766	45
1 3 0	15.846	5.558	10
3 3 0	22.437	3.959	100
2 4 0	22.784	3.899	32
1 5 0	25.469	3.494	5
-2 2 2	26.020	3.421	23
0 0 2	26.766	3.224	30

$a = 17.660$  Å (4);  $b = 17.912$  Å (4);  $c = 7.407$  Å (3);  $\beta = 116.025^\circ$  (3);  $V = 2105.51$  Å<sup>3</sup>

У приложеним дифрактограмима R $\ddot{o}$ -анализе може се уочити минимална промена у параметрима ћелије, што се огледа у промени међуслојног растојања  $d$ , дужини јединичних ћелија ( $a, b, c$ ) и запремине елементарне ћелије  $V$ . Највеће промену су при третману зеолита са раствором Cd при рН вредности раствора 7.00, потом следе промене под утицајем U, Pb а најмање промене су под утицајем Zn.

Резултати XRD-анализе потпуно су у сагласности са добијеним резултатима афинитета зеолита према токсичним елементима при рН=5.00 (табела 25) са следећим редоследом Cd>Pb>U>Zn и нешто другачијим при рН=7.00 (табела 26) Cd>Pb>Zn>U.

Све уочене и наведене промене су у складу са сорптивним својствима клиноптилолита, што код минерала са ниским степеном кристалитета после третмана одређеним растворима, може довести до уређења и ћелију минерала ускладити са идеалним односом за дати минерал.

Да би се наведени тешки метали Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> потпуно уградили у унутрашње кавезе и канале клиноптилолита неопходно је да наведени тешки метали буду делимично или потпуно дехидрирани према наводома *Mon et al., (2005)*.

Програмом „MAUD“ који су *Lutterotti & Gialanella (1998)*, користили на крају нумеричког процес, сугеришу да микрокристали клиноптилолита загађених узорака су у просеку проширени између 900 и 1100Å°, док је густина поремећаја решетке атестирани на вредности од 1-2 дефекта на сваких 1000 решетки преко нормалног кристалографског правца.

Како је XRD анализом констатовано и присуство одређене количине минерала из групе глина, може се предпоставити да су и они учествовали у значајној мери на адсорпцију тешких метала (Pb, Cd, Zn) и радионуклида (U) присутних у основном раствору, којима су узорци зеолита третирани-коришћени као филтерска испуна.

Могући разлог детерминисања повећање садржаја клиноптилолита лежи у зависности од количине адсорбованих јона и интезивирању пикова самог минерала.

#### 6.3.4. Утицај минералних сировина на облике и мобилност тешких метала у земљишту

Други део лабораторијског експеримента односи се на испитивање способности имобилизације токсичних метала, њихових воднорастворљивих и лакоприступачних облика (ДТРА) у земљишту, помоћу алумосиликатних минералних сировина (зеолит, апатит), табела 36.

Овај део експеримента представља наставак испитивања ефикасности минералних сировина адсорбента/преципитатора у систему земљиште-токсични елемент.

Табела 36. - Садржај воднорастворљивих и лакоприступачних облика токсичних метала у земљишту, 24 часа након контаминације са Pb, Cd, Zn

Тип земљишта	Варијанта	Токсични елементи, (ТЕ), (mg kg <sup>-1</sup> )					
		Pb		Cd		Zn	
		H <sub>2</sub> O	ДТРА	H <sub>2</sub> O	ДТРА	H <sub>2</sub> O	ДТРА
Чернозем	Контрола (К)	0.2	1.2	0.07	0.44	0.16	0.60
	К+Апатит	0.2	0.6	0.08	0.22	0.14	0.38
	К +Зеолит	0.2	0.9	0.08	0.24	0.08	0.33
	К+ТЕ	1.5	146	0.20	1.12	0.87	47.7
	К+Апатит+ТЕ	1.4	110	0.18	0.95	0.12	29.5
	К+ Зеолит+ТЕ	1.2	96	0.14	0.95	0.24	32.1
Псеудоглеј	Контрола (К)	0.1	2.2	0.08	0.26	0.10	1.24
	К+Апатит	0.05	1.8	0.08	0.22	0.08	0.98
	К +Зеолит	0.1	2.1	0.06	0.21	0.08	0.94
	К+ТЕ	1.0	195.0	0.16	2.70	0.82	121.0
	К+Апатит+ТЕ	0.4	69.7	0.15	1.40	0.36	59.8
	К+ Зеолит+ТЕ	0.8	79.2	0.15	2.10	0.56	85.8

У табели 36. приказани су мобилни облици токсичних метала Pb, Cd, Zn лакоприступачни биљкама, воднорастворљив и лакоприступачан-екстрахован помоћу раствора ДТРА, јер је за процену фитотоксичног дејства метала неопходно утврдити његове приступачне облике биљкама током времена, а не само укупну концентрацију тешких метала (*Remon et al., 2005, Vega et al., 2004*).

Да би се утврдило у којој мери приступачни ДТРА облици Pb, Cd, Zn учествују у укупном садржају ових елемената у земљишту, израчунато је њихово процентуално учешће (табела 37).

Табела 37. – Процент заступљености лакоприступачних облика тешких метала у укупном садржају у земљишту

Тип земљишта	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )			Cd (mg kg <sup>-1</sup> )			Zn (mg kg <sup>-1</sup> )		
	Укупно	ДТРА	% ДТРА	Укупно	ДТРА	% ДТРА	Укупно	ДТРА	% ДТРА
Чернозем	6	1.2	20	2	0.44	22	51	0.60	1.2
Псеудоглеј	38	2.2	5.8	2	0.26	13	81	1.24	1.5

На основу приказаних резултата може се видети да је код чернозема веће учешће ДТРА-Pb и ДТРА-Cd у укупном садржају, док је код Zn тај проценат незнатно већи код псеудоглеја.

Анализирајући по елементима уочава се да је код Cd највеће учешће ДТРА-Cd у укупном садржају (22 %-чернозем, 13 %-псеудоглеј), затим код Pb (20 %- чернозем, 5.8 %-псеудоглеј) а најмање код Zn (1.2 %- чернозем, 1.5 %-псеудоглеј) што су сличне вредности утврђене у другим истраживањима.

У студији *Pinga et al. (2009)* која обухвата неколико локација у близини рудника Дабаосхан, Кина, од укупно утврђеног садржаја метала приступачног облика биљкама (ДТРА) има Cd (11-23%), затим Pb (2.8-25%), Zn (6.3-14%) и Cu (3.7-17%).

Студија *Singh et al. (1998)* указује да су тешки метали Cd и Cu најмобилнији у земљишту, јер је садржај лакоприступачних форми биљкама у односу на укупни садржај следећи: Cd (38%) > Cu (28%) ≥ Zn (26%) > Pb (13%), али са констатацијом да се екстракција са ДТРА може разликовати између метала због садржаја у структури примарних минерала, тако да количине лакоприступачних метала екстрахованих са ДТРА не представљају апсолутно количину метала у земљишту које биљке могу усвојити, али представљају добре параметре, тј. потенцијално биолошке количине (*Wang G, et al. 2006*).

*Ervio (1991)* је установио да је рН вредност земљишта најважнији фактор за катјонске облике тешких метала и да повећањем рН вредности земљишта повећава се садржај изменљивог Cd у земљишту, који је био доступнији биљкама (*Wang X. T., 1991*), док други аутори (*Tichy et al., 1997, Chen et al., 2000*) истичу да је при рН 5.5 постигнута највећа доступност Cd за биљке.

Зеолит и апатит утицали су на смањење садржаја воднорастворљивих и лакоприступачних облика Pb, Cd и Zn и у неконтраминираним и контраминираним земљишту, без обзира на земљишне услове (рН, механички састав, минералоски састав, хемијски састав), што је од изузетне важности за пољопривредну праксу када су у питању Pb и Cd или повишен садржај Zn као микро нутријента.

Иста количина додатих токсичних елемената (Pb, Cd, Zn) у псеудоглеју и чернозему различито се одразила на садржај лакоприступачних облика истих елемената, тако је садржај лакоприступачног Pb 146.0 mg kg<sup>-1</sup> у чернозему, док је у псеудоглеју 195.0 mg kg<sup>-1</sup>.

Садржај лакоприступачног Cd у контраминираним земљишту, зависи од рН вредности, на псеудоглеју садржај је виши, и износи 2.70 mg kg<sup>-1</sup>, док је

на чернозему 1.12 mg kg<sup>-1</sup>. Исто правило забележено је и са садржајем лакоприступачног Zn, у псеудоглеју садржај је 121.0 mg kg<sup>-1</sup> док је у чернозему 47.7 mg kg<sup>-1</sup>, као и за лакоприступачни облик Pb (у псеудоглеју садржај је 195.0 mg kg<sup>-1</sup> док је у чернозему 146.0 mg kg<sup>-1</sup>).

Садржај лакоприступачних облика токсичних метала Pb, Cd, Zn знатно је већи у киселој рН средини псеудоглејног земљишта (рН у H<sub>2</sub>O, 5.55) него у земљишту неутралне рН реакције (рН у H<sub>2</sub>O, 7.05) код чернозема.

У загађеним подручјима Румуније „Копса Мица, Златна и Баиа Маре“ највећи део укупног садржаја Cd 63%, представља изменљиву и потенцијално изменљиву фракцију, а у случају Pb изменљиву фракцију чини 13%. Иако је проценатно учешће изменљиве фракција Cd већа у односу на Pb као и његова токсичност, токсичност Pb није занемарљива јер је апсолутни садржај Pb (40-493 mg kg<sup>-1</sup>) много већи односу на Cd (0.30-14.20 mg kg<sup>-1</sup>) у земљишту (*Lăcătușu & Lăcătușu, 2008*).

У табели 38. представљен је утицај зеолита и апатита у смањењу мобилности воднорастворљивих и лакоприступачних облика Pb, Cd и Zn у земљиштима након третмана са додатим јонима тешких метала.

Табела 38. – Процентуална успешност зеолита и апатита у смањењу мобилности воднорастворљивих и лакоприступачних облика токсичних метала, 24 часа након контаминације са Pb, Cd, Zn

Тип земљишта	Варијанта	Токсични елементи (ТЕ)					
		Pb		Cd		Zn	
		H <sub>2</sub> O	ДТРА	H <sub>2</sub> O	ДТРА	H <sub>2</sub> O	ДТРА
Чернозем	+ТЕ	100	100	100	100	100	100
	+ Апатит+ТЕ	+7.1 %	+32.7 %	+11.1	+17.9	+625	+61.7
	+ Зеолит+ТЕ	+25 %	+52.1 %	+42.8	+17.9	+262	+48.6
Псеудоглеј	+ТЕ	100	100	100	100	100	100
	+ Апатит+ТЕ	+250	+179.8	+6.66	+92.8	+127.7	+102.3
	+ Зеолит+ТЕ	+25	+146.2	+6.66	+28.6	+46.4	+41.0

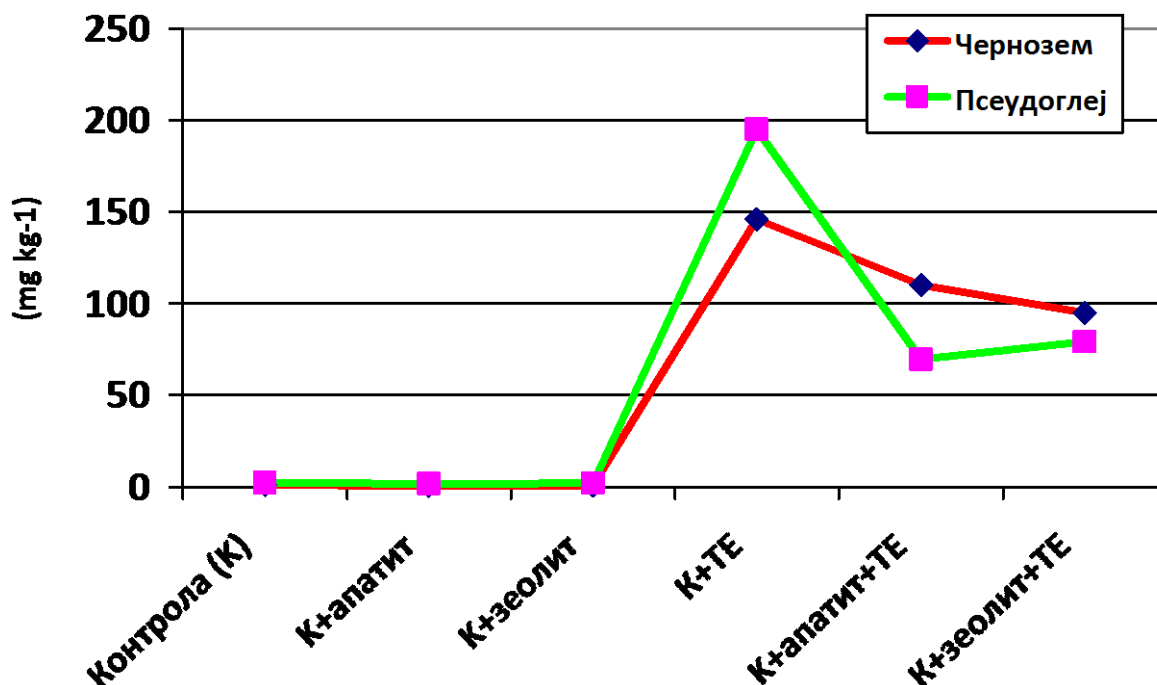
Највеће побољшање, односно смањење лакоприступачних облика тешких метала забележено је при коришћењу апатита у псеудоглејном земљишту контаминирано Pb и то за 179.8 %. У чернозему дошло је смањења садржаја лакоприступачног облика истог елемента (Pb) али за 32.7 %. Добијени резултати су у сагласности са предходним проучавањима *Knox & Adriana (2002)* који су утврдили да апатит значајно смањује мобилност тешких метала у земљишту, што се одржава и на квалитет гајених биљака.



Добијени резултати још једном потврђују чињеницу да мобилност лакоприступачног Pb јако, можда и искључиво зависи од рН средине у којој се налази, без обзира на механички састав (садржај глине) и капацитет катјонске измене (СЕС) који је већи код псеудогленог земљишта у односу на чернозем (*Chlopecka & Adriano, 1997a*).

На графикону 47. приказан је позитиван ефекат зеолита и апатита у смањењу садржаја лакоприступачних облика Pb који је посебно изражен додавањем Pb у облику ацетата. Додавање Pb у земљиштима у количини од 500 mg kg<sup>-1</sup> утицало је да се садржај лакоприступачног Pb у чернозему са 1.2 mg kg<sup>-1</sup> повећа на 146 mg kg<sup>-1</sup>, а у киселом земљишту типа псеудоглеј са 2.2 mg kg<sup>-1</sup> повећа на 195 mg kg<sup>-1</sup>.

Ефекти зеолита на мобилност лакоприступачних облика тешких метала и зависност од услова рН средине посебно су изражени за лакоприступачни облик Pb, где је ефикасност у неутралној средини 52.1 %, а у киселој средини ефикасност је знатно већа 146.2 % (табела 38).



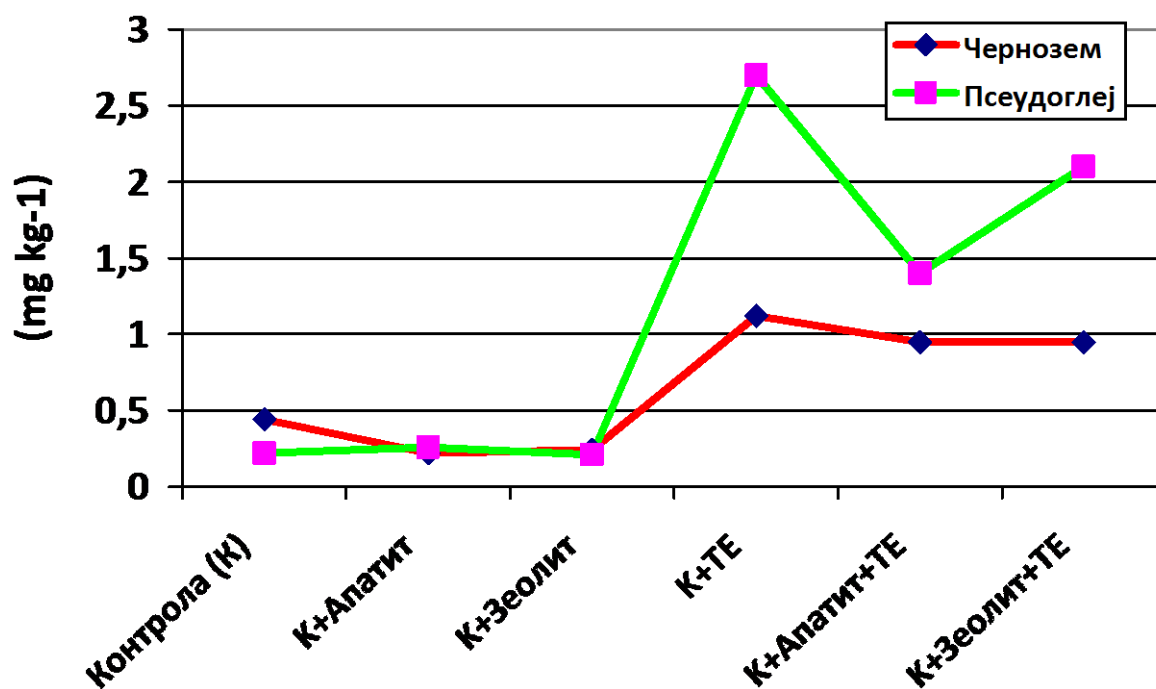
Граф. 47. – Садржај лакоприступачног (DTPA) Pb у чернозему и псеудоглеју са и без додавања апатита и зеолита, након 24 часа

Осим утицаја рН вредности земљишног раствора на мобилност токсичних метала, могу да утичу и други фактори, као што су садржај и састав фракције минерала глине, као и садржај органске материје у земљишту (*Golia et al., 2008*).

*Indianara et al. (2009)* указују да коришћење зеолита, у комбинацији са хуминским киселинама, у дози од 5, 10, 20 g kg<sup>-1</sup> контаминираног земљишта Pb, утиче на смањење секвенцијалних мобилних фракција изменљивих, карбонатних и Fe-Mn оксидних облика олова у земљишту, док је благо повећање забележено код воднорастворљивог облика.

Минералне сировине зеолит и апатит, у псеудоглеју и чернозему, нису значајно утицале на смањење воднорастворљивих облика Cd у варијанти без додавања раствора Cd-ацетата, вредности су веома изједначене и мале, зато што се

ради о вредностима ниског степена детекције. Лакоприступачни облици Cd смањени су у неконтаминираним земљишту у варијантама коришћења зеолита и апатита, и то на чернозему са  $0.44 \text{ mg kg}^{-1}$  на  $0.22 \text{ mg kg}^{-1}$  за апатит и  $0.24 \text{ mg kg}^{-1}$  за зеолит (граф. 48), што је предходно утврђено код *Knox & Adriana (2002)*.



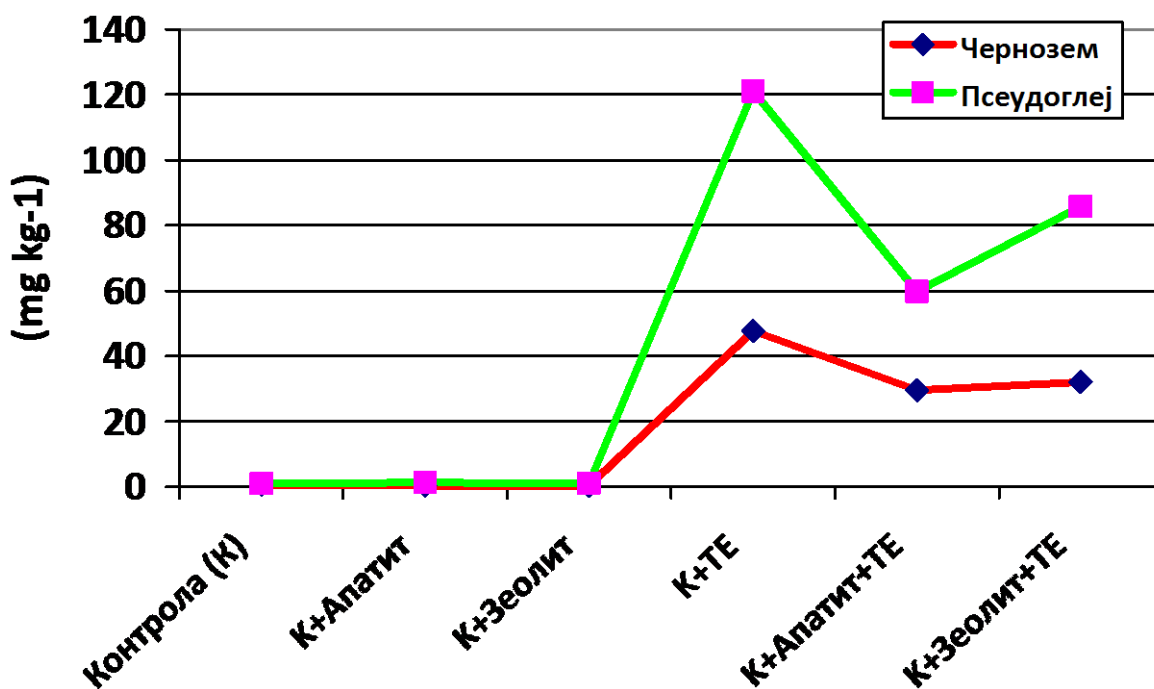
Граф. 48. – Садржај лакоприступачног (DTPA) Cd у чернозему и псеудоглеју са и без додавања апатита и зеолита, након 24 часа

Утицај и ефикасност зеолита и апатита показао се оправданим у варијантама где је извршена контаминација земљишта са раствором Cd-ацетата, јер је садржај DTPA форми Cd смањен у оба типа земљишта, а посебно код псеудоглеја где је и забележен већи садржај лакоприступачне форме након контаминације  $2.70 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Количина Cd-ацетата додата у земљиште је ниска  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  јер смо се руководили чињеницом да су граничне вредност садржаја Cd у земљишту  $0.8 \text{ mg kg}^{-1}$  а ремедиационе вредности је  $12 \text{ mg kg}^{-1}$  (*Сл. Гласник 2010, Уредба РС, 88/2010*).

*Gimeno-García (1993)* је објавио да је садржај Cd у земљиштима повећан због употребе фосфатних ђубрива и других агрохемикалија који се користе у биљним културама и да се садржај Cd у земљиштима у околини Валенсији креће у широком дијапазону  $2\text{-}156 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Вредности садржаја лакоприступачног Zn у оба типа неконтаминираних земљишта су веома слична, а након контаминирања са  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  Zn-ацетата садржај лакоприступачних форми се битно разликује. Садржај лакоприступачног Zn у контаминираним чернозему износи  $47.7 \text{ mg kg}^{-1}$ , а знатно већи код псеудоглеја  $121.0 \text{ mg kg}^{-1}$ , указујући на значај и неопходност познавања хемијских и физичких особина земљишта за успешну ремедијацију контаминираних земљишта.



Граф. 49. – Садржај лакоприступачног (DTPA) Zn у чернозему и псеудоглеју са и без додавања апатита и зеолита, након 24 часа

Апатит, посебно зеолит, смањили су садржај воднорастворљивог Zn у неконтаминираним земљиштима, посебно у чернозему.

Минералне сировине на бази зеолита а посебно апатита, статистички значајно су утицале на смањење биљкама лакоприступачних форми Zn у оба типа земљишта након контаминације са 300 mg kg<sup>-1</sup> Zn-ацетата. Већи утицај имају зеолит и апатит додати контаминираним земљиштима типа псеудоглеј у односу на чернозем, јер су вредности смањене за 102.3 % утицајем апатита и 41.0 % дејством зеолита (табела 38).

Исту ефикасност апатита и још два комерцијална Р ђубрива: калцијум магнезијум фосфата (КМФ) и суперфосфата у смањењу биорасположивости Pb, Zn и Cd у контаминираним земљиштима у Кини утврдили су *Wang et al. (2008)*. Утврђено је, да додавањем апатита и КМФ значајно је смањен садржај воднорастворљивих и приступачних облика Pb (22.0% -81.4%), Cd (1.5% -30.7%) и Zn (11.7% -75.3%). Смањен садржај приступачних облика токсичних метала доводи и до смањења усвајања Pb (16.0% -58.0%), Cd (16.5% -66.9%) и Zn (1.2% -73.2%) од стране купуса (*Brassica chinensis L.*). Примена од 300 g m<sup>-2</sup> дала је најбоље резултате у смањењу воднорастворљивих и приступачних облика Pb, Zn и Cd, и то са 666 до 137 mg kg<sup>-1</sup>, од 31.2 до 8.71 mg kg<sup>-1</sup>, и од 1.69 до 1.36 mg kg<sup>-1</sup> респективно, што је слично резултатима у овим истраживањима.

Садржај воднорастворљивих и форми екстрахованих раствором DTPA тешких метала Pb, Zn, Cd из земљишта након 720 сати од постављања огледа (табела 39), значајно се не разликују по варијантама третмана (зеолит, апатит), као ни по условима средине-типима земљишта псеудоглеј-чернозем, од третмана након 24 часа.

Резултати у табели 39. указују да су хемијски процеси адсорпције и преципитације који утичу на воднорастворљиве и лакоприступачне (ДТРА) облике Pb, Cd, Zn тренутни и брзи, а што су предходно утврдили *Ma et al. (1993)* и *Wright et al. (1990)*.

Створени облици и везе између минералних сировина и облика тешких метала, посебно они лакоприступачних биљкама су веома чврсте и стабилне, јер није дошло до отпуштања адсорбованих или стабилизваних јона Pb, Cd, Zn у раствор.

Констатоване су веома мале разлике у хемијским анализама доступних облика тешких метала, (H<sub>2</sub>O и ДТРА), између 24-часовног и 720-часовног (30 дана) огледа указујући да се наведени процеси дешавају у првих 24 часа.

Природни и синтетички апатити имају параболичку фазу распада тј. фаза распада је убрзана током првих неколико сати, што је у вези са присуством финих честица или нехомогености на површини апатита (*Berner, 1981*). До сличних закључака дошли су *Smith et al. (1977)* који су закључили да је после 24 сата брзина ослобађање фосфата смањена.

Табела 39. - Садржај воднорастворљивих и лакоприступачних облика токсичних метала у земљишту, 720 сати након контаминације са Pb, Cd, Zn

Тип земљишта	Варијанта	Токсични елементи, (TE) (mg kg <sup>-1</sup> )					
		Pb		Cd		Zn	
		H <sub>2</sub> O	ДТРА	H <sub>2</sub> O	ДТРА	H <sub>2</sub> O	ДТРА
Чернозем	Контрола (К)	0.2	1.0	0.08	0.42	0.16	0.62
	К+Апатит	0.2	0.6	0.08	0.21	0.15	0.40
	К +Зеолит	0.2	0.9	0.08	0.22	0.09	0.35
	К+ТЕ	1.4	142	0.20	1.12	0.84	47.0
	К+Апатит+ТЕ	1.2	105	0.18	0.92	0.12	29.7
	К+ Зеолит+ТЕ	1.2	94	0.15	0.95	0.20	31.8
Псеудоглеј	Контрола (К)	0.1	2.2	0.08	0.24	0.10	1.20
	К+Апатит	0.1	1.9	0.08	0.22	0.08	1.02
	К +Зеолит	0.1	2.3	0.07	0.19	0.08	0.96
	К+ТЕ	1.0	192.0	0.17	2.70	0.83	120.0
	К+Апатит+ТЕ	0.4	69.7	0.15	1.45	0.32	59.2
	К+ Зеолит+ТЕ	0.8	79.0	0.15	2.10	0.57	85.0

Веома мала разлика у облицима токсичних метала за 720 часовно трајање огледа статистички је незначајно, указујући да није дошло до повећања воднорастворљивих и лакоприступачних облика токсичних метала дајући на значају јачину адсорпције/преципитације коју су извршили зеолит и апатит.

Осим зеолита и апатита, на овакве вредности и облике токсичних метала утицале су и физичко-механичке (садржај глине), и хемијске (садржај хумуса, оксида Fe, Mn и др.) особине земљишта (псеудоглеј, чернозем) које се међусобно битно разликују (*Golia et al., 2008; Williams et al., 1973; Bošković-Rakočević et al., 2014*).

### 6.3.5. Морфолошко-физиолошке особине биљака

С обзиром да је фиторемедијација базирана на биљкама, њена ефикасност ће зависити од особина самих биљака. Две најважније карактеристике, које биљка погодна за фиторемедијацију треба да поседује, су могућност брзог стварање велике биомасе и могућност усвајања метала у великим количинама (*Kumar et al., 1995; Cunningham & Ow, 1996; Blaylock et al., 1997*).

Остале особине које биљка треба да задовољи приказане су на слици 5.



Сл. 5. – Особине биљака које се користе за фиторемедијацију

Сунцокрет и слачица нису коришћене као фитоаккумулятори токсичних метала већ као толерантне тест културе за испитивање ефикасности минералних сировина адсорбената/преципитатора на бази зеолита и апатита.

#### 6.3.5.1. Морфолошко-физиолошке особине сунцокрета

Сунцокрет је показао како велику, тако и различиту толерантност према тешким металима Pb, Zn, Cd и радионуклиду U на морфолошко-физиолошке промене као што су висина биљке, маса надземних делова (цваст, лист, стабло), масу корена као и проценат никлих биљака.

Минералне сировине на бази апатита и зеолита стимулативно су утицале на висину сунцокрета, његову масу цвасти, масу листа и стабла, масу корена, као и проценат никлих биљака у условима гајења на псеудоглејном земљишту (табела 40, граф. 50).

Табела 40. – Висина биљке, маса надземног дела и корена, проценат никлих биљака

Р. бр.	Третман	Висина биљке (cm)	Маса надземног дела (g)			Маса корена (g)	(% Никлих биљака)
			Цваст	Лист + Стабло	Укупно		
<b>С У Н Ц О К Р Е Т</b>							
1	Контрола (К)	85	0.77	29.30	30.07	3.55	89
2	К.+ Зеолит	91	0.69	30.38	31.07	4.25	89
3	К.+ Апатит	90	0.75	31.70	32.45	3.88	94
4	К. + Pb	80	0.93	25.40	26.33	3.33	72
5	К. + Pb + Зеолит	83	1.46	32.21	33.67	5.14	94
6	К. + Pb + Апатит	78	1.05	27.73	28.78	5.55	94
7	К.+ Cd	68	1.45	32.25	33.90	7.75	94
8	К.+ Cd + Зеолит	65	1.24	32.61	33.85	7.07	94
9	К.+ Cd + Апатит	69	1.25	34.30	35.55	7.28	94
10	К. + Zn	32	0.16	7.75	7.91	1.38	89
11	К.+ Zn + Зеолит	66	0.62	22.04	22.66	4.78	100
12	К.+ Zn + Апатит	58	0.53	18.26	18.79	3.38	100
13	К.+ U	70	1.37	24.75	26.12	2.50	94
14	К.+ U + Зеолит	62	0.38	19.57	19.95	2.05	100
15	К. + U + Апатит	71	2.08	30.27	32.35	3.37	94

Сунцокрет, гајен на псеудоглејном земљишту у полуконтролисаним условима, у варијанти са додатком зеолита и апатита повећао је надземну вегетативну масу (суву) за 3.32 % код зеолита и 7.91 % код апатита, што представља значајну разлику, с обзиром да је количина додатих минералних сировина износила 20 g kg<sup>-1</sup> земљишта. Исти позитивни ефекти применом зеолита и апатита забележени су и на раст и развој кореновог система, који се повећао додавањем зеолита за 19.72 % и апатита за 9.29 %.

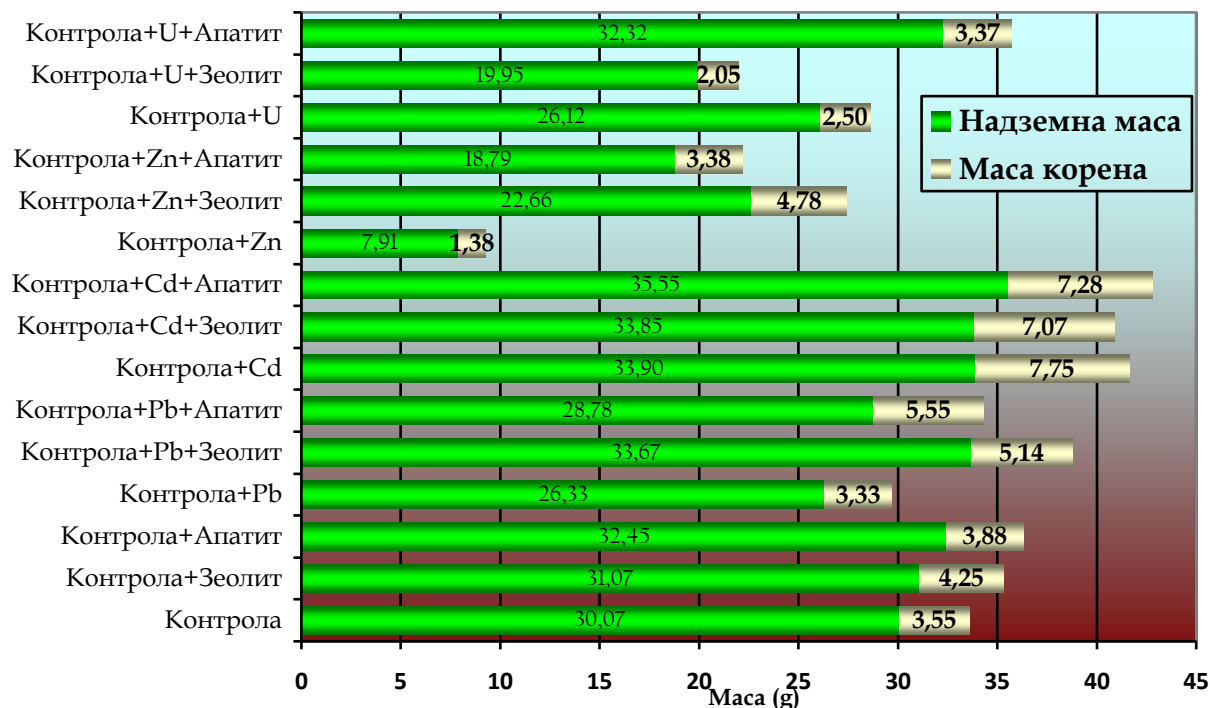
Додавање токсичних метала Pb, Zn и U у земљиште утицало је негативно на раст и развој надземне масе биљке сунцокрета гајене на псеудоглејном земљишту (и то за 14.20 % за Pb, 280.10 % за Zn и 15.12 % за U) у односу на контролу.

Највећи негативан утицај на раст и развој сунцокрета имао је Zn, што се токсично и негативно одразило и на масу корена и надземног дела биљке (граф. 51). Типични симптоми токсичности Zn присутни су, јер је дошло до смањеног пораста биљака, смањеног раста младих листова, с обзиром да Zn обавља важне функције у метаболизму биљака јер улази у састав ензима и утиче на образовање ауксина. Неповољан утицај Zn на биљке запажа се веома често посебно на киселим и интензивно наводњаваним земљиштима (*Stanković et al., 2010; Tsonev et al., 2005; Bailey et al., 1999; Borga et al., 1996*).

Токсичност Zn је јако изражена и видљива на надземној маси сунцокрета, што је у сагласности са истраживањима *Chaney (1993)* и *Marschner (1995)* који нарочито истичу симптоме токсичности Zn на листу, када је садржају у листу > 300 mg Zn kg<sup>-1</sup> иако неки усеви показују симптоме токсичности на листу и при

садржају  $<100 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ . Прагови токсичности могу бити веома променљиви чак и у оквиру исте врсте јер смањење приноса од 50% може бити узроковано при садржају Zn од 36 до  $1013 \text{ mg kg}^{-1}$  у сувој маси биљке (Davies, 1993).

Симптоми токсичности Zn укључују смањене приносе и закаснили раст, хлорозу изазвану недостатком Fe кроз смањење синтезе хлорофила и деградацију хлоропласта и интерференцију са узимањем P (Mg и Mn), (Foy et al., 1978, Chaney, 1993).



Граф. 50. – Маса корена и надземног дела сунцокрета гајеног на псеудоглејном земљишту

Према наводима *Kastori-ja (1990)* штетни ефекти Zn на биљкама очекују се при концентрацији у земљишту изнад  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , тако да је додатих  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  очекивано имало негативан утицај на биљке.

Додавање Pb у земљиште, статистички значајно је утицало на смањење раста корена (3.33 g), надземне масе (26.33 g) као и % никлих биљака (72 %) у односу на неконтаминирано земљиште, где је маса корена износила 3.55 g, надземна маса 30.07 g и % никлих биљака 89 %. До истих резултата дошао је *Pandey & Tripathi (2011)*, указујући да је повећано присуство Pb од 10 ppm утицало на смањење дужине корена за 50 %, дужине листова за 32.4 % као и биомасу за 32.4 % у односу на контролу, што представља статистички значајан утицај ( $p < 0.001$ ).

Додавање зеолита и апатита као адсорбента за тешке метале Pb и Zn, позитивно је утицало на раст и развој сунцокрета на киселом земљишту типа псеудоглеј у односу на варијанту где није извршен третман са минералном сировином. Маса надземног дела сунцокрета је са 26.33 g у варијанти контаминације земљишта са Pb повећала се на 33.67 g при третману са зеолитом, а маса корена се са 3.33 g повећала на 5.14 g.

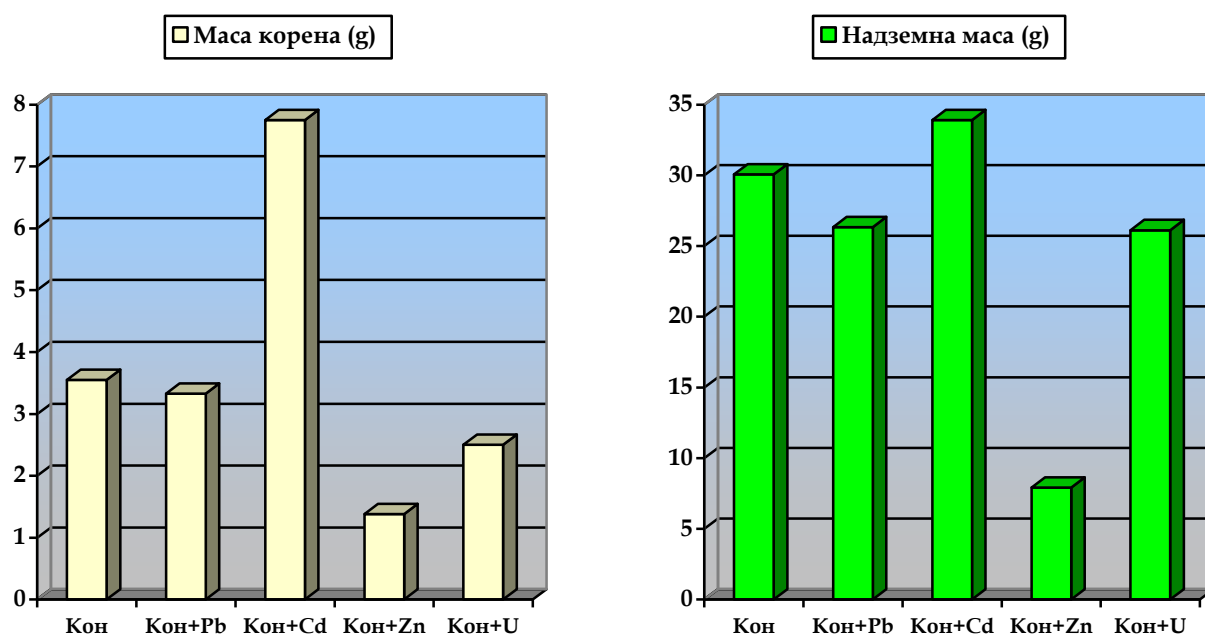
Добијени подаци о позитивном утицају додавања зеолита и апатита као адсорбента за Pb и Zn на масу корена и надземног дела могу се тумачити и њиховим ефектом деловања на смањење садржаја Pb и Zn у корену и надземном делу

сунцокрета, што указује да су ови елементи адсорбовани, односно исталожени на овим минералним сировинама у земљишту.

Додавање Cd у земљиште статистички значајно је утицало на повећање масе корена (7.75 g), масу цвасти (1.45 g), листа и стабла (32.25 g), док је негативно утицао на висину биљке сунцокрета (68 cm) у односу на неконтаминирано земљиште, где је маса корена износила 3.55 g, маса цвасти 0.77 g и маса листа и стабла 29.30 g. Добијени резултати су у сагласности са истраживањима *Kaznina & Titova (2014)*, у огледу са травама, указујући да при малим концентрацијама Cd, промене у биљци нису биле штетне, шта више поједини физиолошки процеси су интензивирани што се позитивно одразило на биљку.

Други аутори истичу да повећан садржај Cd у зони кореновог система првенствено инхибира раст корена, смањује њихову дужину и број бочних коренова, корен одумире а биомаса се смањује (*Vassilev et al., 1995; Titov et al., 1996; Pandey & Tripathi, 2011*) и да степен деловања зависи од концентрације, трајања излагања и толерантности врсте.

Кадмијум при повећаним концентрацијама негативно утиче на морфолошко-физиолошке особине биљака, и то пропорционално према садржају, тако да при концентрацији од 100 mg l<sup>-1</sup> Cd смањује се надземна маса за 15.8 % и корен за 27.1 % док је при 200 mg l<sup>-1</sup> Cd утицај је јачи и износи 33.7 % за надземну масу и 46.6 % за корен слачице (*Ahmad et al., 2011*).



Граф. 51. – Утицај тешких метала и радионуклида на масу корена и надземног дела сунцокрета гајеног на псеудоглејном земљишту

У раду *Nedjimia & Daoub (2009)* раст културе *Atriplex halimus*-лобода узгајана у хидропонским условима са варијантама 0, 50, 100, 200 и 400 mM CdCl<sub>2</sub> значајно је зависио од третмана. Применом највеће концентрације од 400 mM CdCl<sub>2</sub>, дошло је до смањења свежје масе листа за 81 % и масе корена за 74 % у односу на контролну варијанту. Новонастало смањење биомасе са повећањем концентрацијом Cd настало је због вредности стопе транспирације и коренске хидрауличке проводљивости.



Додавање минералних сировина, посебно апатита у контаминираним псеудоглејном земљишту са Cd, имало је додатно позитиван ефекат на испитиване особине сунцокрета.

Уранијум јон у псеудоглејном земљишту је стимулативно утицао на пораст генеративних органа гајене биљке, јер је маса цвасти сунцокрета са 0.77 g у контролној варијанти повећана на 1.37 g, (77.92 %), а у комбинацији са додатим апатитом вредности масе цвасти су далеко веће (2.07 g), тј. утврђено је повећање за 170.12 %.

Процент никлих биљака сунцокрета је повећана контаминирањем псеудоглеја са U, посебно у варијанти урана и зеолита где је никло 100 % биљака.

Додавање апатита псеудоглејном контаминираним земљишту са U, стимулативно је утицало на повећање масе корена (3.37 g) и надземног дела (32.35 g), у односу на масу корена (2.50 g) и масу надземног дела (26.12 g) контаминираним земљишта са U.

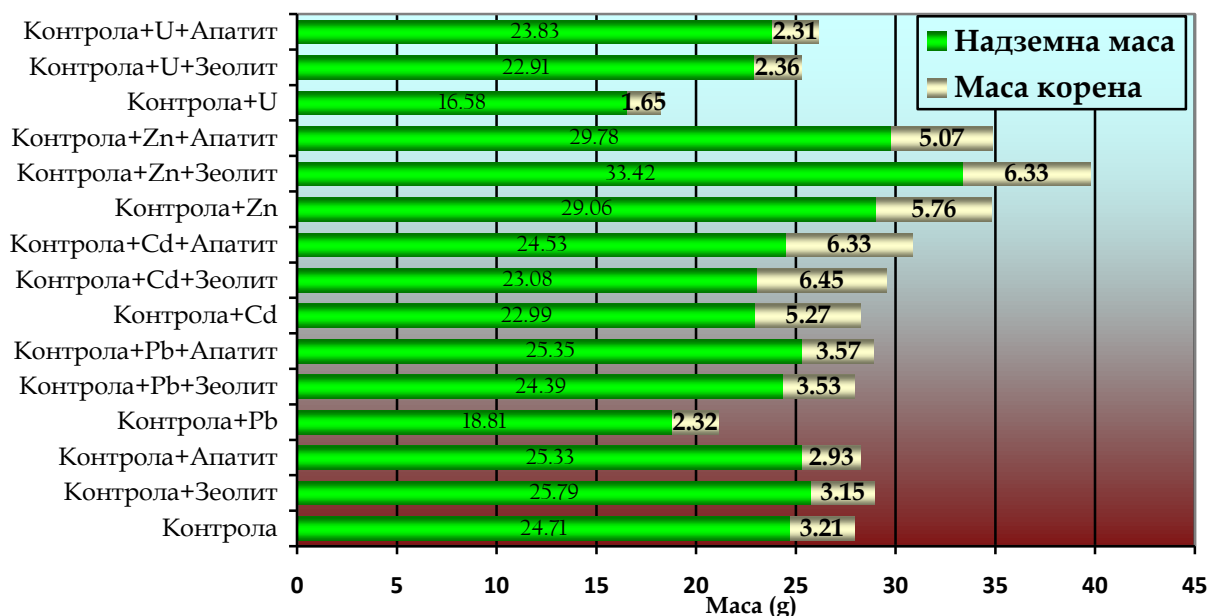
Утицај додатих тешких метала и радионуклида на особине сунцокрета гајеног на земљишту неутралне рН реакције, чернозем, значајно се разликују у односу на земљиште киселе хемијске реакције (табела 41, граф. 52).

Табела 41. – Висина биљке, маса надземног дела и корена, проценат никлих биљака

Р. бр.	Третман	Висина биљке (cm)	Маса надземног дела (g)			Маса корена (g)	(% Никлих биљака)
			Цваст	Лист + стабло	Укупно		
<b>С У Н Ц О К Р Е Т</b>							
1	Контрола (К.)	65	0.47	24.24	24.71	3.21	72
2	К.+ Зеолит	74	0.53	25.26	25.79	3.15	94
3	К.+ Апатит	78	0.67	24.86	25.33	2.93	89
4	К. + Pb	80	0.85	17.96	18.81	2.32	83
5	К. + Pb + Зеолит	86	1.20	23.19	24.39	3.53	83
6	К. + Pb + Апатит	89	1.20	24.15	25.35	3.57	83
7	К.+ Cd	62	0.65	22.34	22.99	5.27	83
8	К.+ Cd + Зеолит	59	0.58	22.50	23.08	6.45	89
9	К.+ Cd + Апатит	62	0.75	23.78	24.53	6.33	94
10	К. + Zn	59	0.80	28.26	29.06	5.76	72
11	К.+ Zn + Зеолит	65	0.84	32.58	33.42	6.33	94
12	К.+ Zn + Апатит	60	0.80	28.98	29.78	5.07	94
13	К.+ U	52	0.45	16.13	16.58	1.65	78
14	К.+ U + Зеолит	67	0.61	22.30	22.91	2.36	94
15	К. + U + Апатит	70	0.47	23.36	23.83	2.31	89

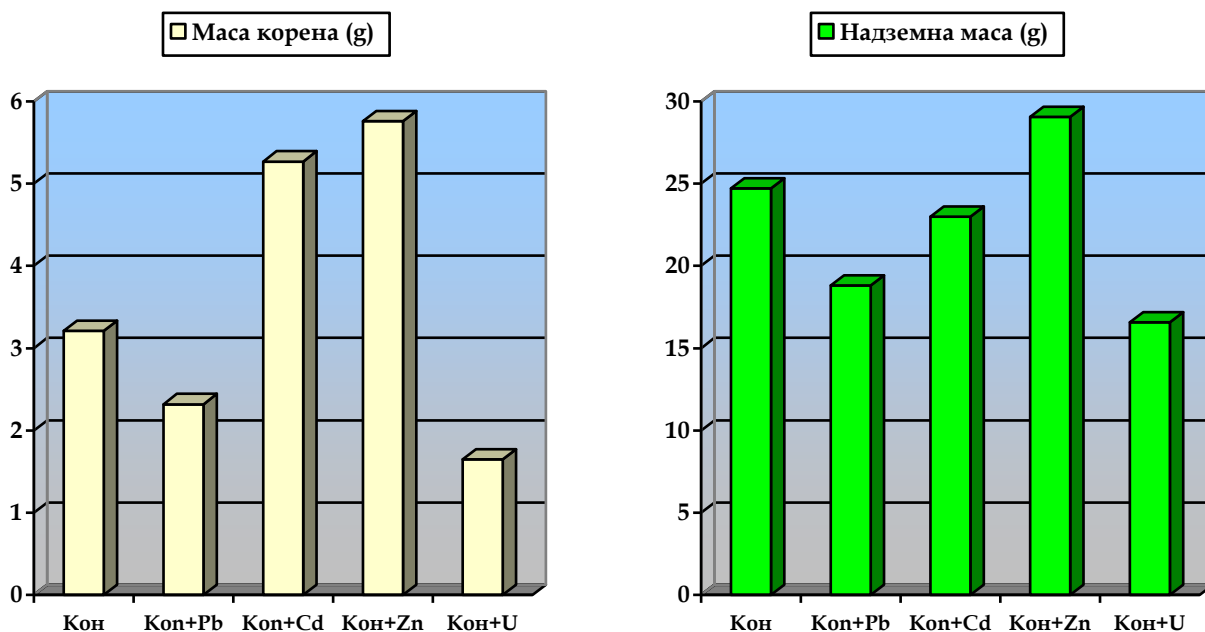
Минералне сировине зеолит и апатит стимулативно су деловале на сунцокрет гајен на чернозему, посебно на % никлих биљака, раст и развој надземне масе у свим варијантама.

Токсични елемент Рb испољио је негативан утицај на масу надземног дела (34.97 %) и корена (38.36 %) сунцокрета гајеног на чернозему у односу на контролу, и у односу на псеудоглејно земљиште где је негативан ефекат Рb био 15.35 % за надземну масу и 6.61 % за масу корена.



Граф. 52. – Маса корена и надземног дела сунцокрета гајеног на чернозему

Иако је мобилност Рb мања у земљиштима неутралне рН вредности, што се смањује и могућност усвајања од стране биљке, у овим истраживањима је механички састав чернозема, односно мањи садржај глине, утицао да негативни ефекат Рb буде већи на земљишту неутралне рН реакције.



Граф. 53. – Утицај тешких метала и радионуклида на масу корена и надземног дела сунцокрета гајеног на чернозему.

Анализом графика 53, можемо видети да је кадмијум додат чернозему испољио позитиван утицај на масу корена за 64.17 % а негативан утицај на надземну масу за 7.48 % сунцокрета, за разлику од псеудоглеја где је његово додавање испољило позитиван ефекат и за корен и надземну масу.

Цинк додат чернозему, за разлику од псеудоглеја, има позитиван утицај на повећање масе корена за 79.44 % и надземне масе сунцокрета за 17.60 %.

Према наводима *Kang & Ju (2015)*, морфолошко-физиолошке промене биљака (дужина и ширина листа, укупан број листова, број угинулих листова, број нових листова) под утицајем Zn, зависи од концентрације 100, 250, 500 mg kg<sup>-1</sup>.

Додавање уранијум јона у чернозему од 300 mg kg<sup>-1</sup> има негативан утицај на висину биљке, масу надземног дела и корена сунцокрета што је у сагласности са истраживањима *Misson et al., (2009)*, који истиче да веће концентрације (50 и 500 μM U) инхибирају раст корена и надземне масе. Концентрација од 50 μM U инхибирала је раст корена за 40 % и надземну масу за 25 %, док је 500 μM U инхибирало раст корена за 69 % и надземну масу за 38.5 % за само 5 дана третмана. Ниске концентрације од 2 μM U имале су стимулативан ефекат у првих 5 дана, примарни коренчићи су дужи за 49 % а лист за 24 %.

Негативнији утицај U на чернозему у односу на псеудоглеј може се тумачити резултатима *Vandehova et al., (2007)*, који су закључили да висока рН вредност земљишта (>6.9), низак садржај аморфног Fe, органске материје, глине, P, капацитета катјонске измене, повећавају садржај лакодоступне фракције U биљкама.

Додате минералне сировине на бази зеолита и апатита имају позитиван ефекат на све испитиване особине сунцокрета гајеног на чернозему, у варијантама са или без уношења Pb, Cd, Zn, U. Позитиван утицај апатита и зеолита-филипсита на морфолошко-физиолошке особине зоба и кукуруза добили су *Knox et al. (2002)* без обзира да ли се ради о неконтаминираним или контаминираним земљишту као и *Cheng & Hseu (2002)*, *Seaman et al. (2001)*, *Alther et al. (2005)*. Једино применом апатита је дошло до смањења масе корена сунцокрета у присуству Zn за 11.36 %. Највећи позитиван ефекат зеолита и апатита су испољили у третманима са додатим U и Pb, који су имали и најнегативнији појединачни утицај на сунцокрет гајен на чернозему.

Ефикасност апатита и афинитет у имобилизацији штетних контаминената Pb и U предходно је приказана у радовима *Laparche et al. (1997)*, *Cao et al. (2004)*, *Chlopecka & Adriano (2004)*, *Conca (1997)*, као и за зеолит у радовима *Barrer (1978)*, *Chelishchev (1995)*.

Појединачна ефикасност минералних сировина, зеолита и апатита, је веома слична између себе по утицају на сунцокрет гајен на контаминираним чернозему. Нешто веће разлике у ефектима између зеолита и апатита, констатоване су при додавању зеолита на чернозему контаминираним Zn за надземну масу (зеолит 33.42 g, апатит 29.78 g) и за масу корена сунцокрета (зеолит 6.33 g, апатит 5.07 g).

Резултати двофакторске анализе варијансе за надземну масу културе сунцокрета приказани су у табели 42.

Табела 42. - ANOVA надземне масе и масе корена сунцокрета

Извори варијације	MS	F	F таблично ( $\alpha=0.01$ )	LSD таблично	
				$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>					
Минералне сировине	75.42	43.45**	2.35	2.00	2.66
Тип земљишта	182.61	105.21**	7.08		
<b>МАСА КОРЕНА</b>					
Минералне сировине	25.64	33.00**	2.35	2.00	2.66
Тип земљишта	149.77	56.50**	7.08		

\*\* - статистички веома значајна разлика

Тестом двофакторске анализе варијансе утврђена је статистичка значајност разлика остварене масе корена и надземне масе сунцокрета у условима примене различитих минералних сировина на псеудоглеју и чернозему. Оба анализирана фактора, минералне сировине и тип земљишта, статистички веома значајно утичу на промену масе корена и надземне масе сунцокрета.

На основу појединачног LSD теста (табела 43) запажа се да нема статистички значајне разлике надземне масе сунцокрета у условима додавања зеолита (контрола+зеолит), K+Cd (контрола+Cd) и K+Cd+зеолит (контрола+Cd+зеолит),  $p < 0.05$ . Такође, нема статистички значајне разлике ни између надземне масе K+Zn+зеолит и K+U+апатит, али ни између K+U и K+U+зеолит. Разлике надземних маса у свим осталим варијантама су статистички значајне  $p > 0.05$ .

Табела 43. - Значајност LSD теста остварене масе надземног дела и масе корена сунцокрета

Фактор	Контрола (K)	K. +Зеолит	K. +Апатит	K. +Pb	K. +Pb +Зеолит	K. +Pb+Апатит	K. +Cd	K. +Cd +Зеолит	K. +Cd +Апатит	K. +Zn	K. +Zn +Зеолит	K. +Zn +Апатит	K. +U	K. +U+Зеолит	K. +U +Апатит
Надземна маса	d	a	e	f	g	h	a	a	i	j	b	k	c	c	b
Корен	b	c	d	a	e	f	g	h	j	k	l	a	m	n	a

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p = 0.05$

Анализирајући остварену надземну масу сунцокрета посебно на сваком типу земљишта (псеудоглеју и чернозему) може се рећи да је утицај посматраних минералних додатака био статистички веома значајан ( $F=56.13^{**}$ ), табела 44.

Табела 44. - Једнофакторска ANOVA на оба типа земљишта

Тип земљишта	MS	F тест
НАДЗЕМНА МАСА		
Псеудоглеј	170.35	56.13**
Чернозем	49.86	11.43**
МАСА КОРЕНА		
Псеудоглеј	109.67	22.09**
Чернозем	84.65	20.59**

\*\* - статистички веома значајна разлика

На псеудоглеју није измерена статистички значајна разлика надземне масе сунцокрета једино између К+апатит и К+U+апатит, даље између К+Pb+апатит и К+U затим између К+Cd+зеолит и К+Pb+зеолит, као и К+Cd+зеолит К+Cd ( $p < 0,05$ ), све остале измерене разлике су статистички значајне (табела 45).

Интересантно је да на другом типу земљишта, чернозему само између два пара комбинација минералних додатака није измерена статистичка значајност разлике надземне масе сунцокрета и то између: К+апатит и К+Pb+апатит, као и између К+Cd и К+U+зеолит. Разлике остварене надземне масе сунцокрета у свим осталим варијантама минералних сировина је статистички значајна (табела 45).

Табела 45. -Значајност LSD теста остварене масе надземног дела и масе корена сунцокрета на испитиваним типовима земљишта

Фактор	Контрола (К)	К. +Зеолит	К. +Апатит	К. +Pb	К. +Pb +Зеолит	К. +Pb+Апатит	К. +Cd	К. +Cd +Зеолит	К. +Cd +Апатит	К. +Zn	К. +Zn +Зеолит	К. +Zn +Апатит	К. +U	К. +U+Зеолит	К. +U +Апатит
	Надземна маса														
Псеудоглеј	e	f	a	g	c	b	d	cd	h	i	j	k	b	l	a
Чернозем	c	d	a	e	f	a	b	g	h	i	j	k	l	b	м
Корен															
Псеудоглеј	b	c	a	d	e	f	g	h	i	j	к	a	l	м	a
Чернозем	d	e	f	a	b	b	g	c	c	h	c	i	j	a	a

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$ .

Сличне закључке можемо извести и за остварену масу корена под дејством ова два фактора: додате минералне сировине и тип земљишта. Наиме, оба испитивана фактора испољавају веома значајан утицај на промену масе корена сунцокрета (табела 42), за минералне сировине  $F=33.00^{**}$  и тип земљишта  $F=56.50^{**}$ . Чак се може закључити, на основу поједначаног LSD теста, да је та значајност много израженија него код надземне масе сунцокрета. Наиме, измерене разлике у маси корена нису статистички значајне само између К+Pb, К+Zn+апатит и К+U+апатит, све остале су значајне (табела 43).

Посматрајући законитости утицаја испитиваних минералних сировина, појединачно на сваком типу земљишта применом једнофакторске анализе варијансе (табела 45), запажа се да оба типа земљишта испољавају своје законитости. Пре свега, и псеудоглеј и чернозем статистички значајно доприносе промени масе корена сунцокрета, али на овим типовима земљишта испитиване минералне сировине се различито рефлектују на остварење нивоа масе корена сунцокрета. Тако на псеудоглеју само разлика масе корена између К+апатит, К+Zn+апатит, као и К+U+апатит је приближно на истом нивоу, те измерене њихове разлике не бележе статистичку значајност ( $p < 0,05$ ), све остале комбинације минералних сировина доприносе различитим нивоима масе корена које су статистички значајно различите ( $p > 0,01$ ), табела 45. Међутим, на чернозему се бележи да више комбинација минералних сировина детерминишу ниво масе корена које се статистички значајно не разликују. Најпре, маса корена сунцокрета измерена на подлози К+Pb, К+Zn+апатит и К+Pb и К+U+апатит, као и К+Pb+зеолит и К+Pb+апатит, затим К+Cd+ зеолит, К+Cd+апатит и К+Zn+зеолит (табела 45).

#### 6.3.5.2. Морфофизиолошке особине слачице

Појединачни утицаји примене тешких метала (Pb, Cd, Zn) и радионуклида (U) на особине слачице гајене на псеудоглејном земљишту значајно се разликују у односу на њихов утицај на сунцокрет. Примена Pb, Cd и U испоља је негативан ефекат на надземну масу сунцокрета, док је код слачице утицај ових елемената имао позитиван ефекат на биомасу.

Утицај додатог Zn на надземну масу слачице, гајену на псеудоглејном земљишту, бележи минимално смањење (0.01 g) и нешто ширу разлику и већи утицај на масу корена (0.22 g) у односу на неконтаминирану варијанту.

Слачица гајена на псеудоглејном земљишту у варијанти са додатком апатита повећала је надземну вегетативну масу на 8.63 g, у односу на третман без апатита (7.78 g), што представља повећање од 10.92 %, (табела 46, граф. 54). Исти позитивни ефекат примене апатита и повећање од 16 % забележени су и на раст и развој кореновог система слачице, јер је у контролној варијанти маса корена од 0.50 g повећана на 0.58 g применом апатита, (граф. 55).

Додавање зеолита псеудоглејном земљишту имало је благи негативан утицај на надземну масу (1.04 %) и нешто већи утицај на масу корена (11.11 %) слачице, што није био случај при гајењу сунцокрета на истом типу земљишта.

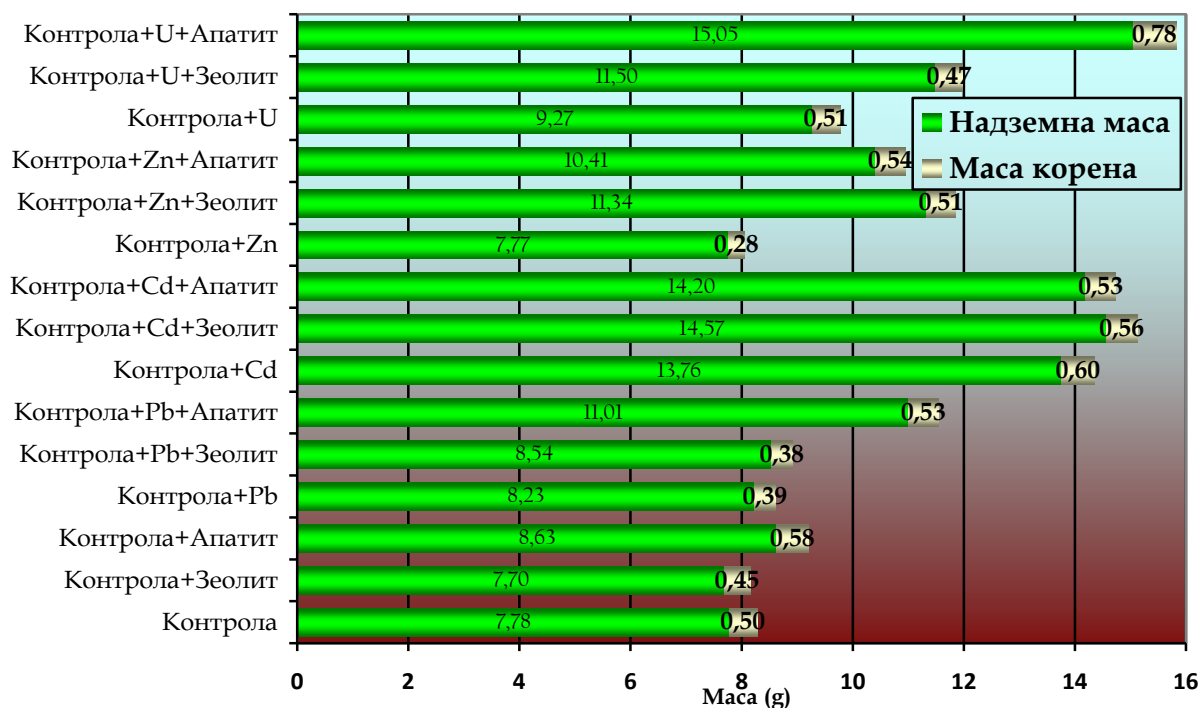
Токсични елемент Cd је као и код сунцокрета гајеног на киселом контаминираним псеудоглејном земљишту и код слачице стимулативно деловао на све мерене морфофизиолошке особине у односу на контролу (% никлих биљака, масу цвасти, масу листа и стабла, масу корена).

Негативан утицај Zn, на морфофизиолошке особине слачице гајене на псеудоглеју, незнатан је за надземну масу (0.01 g) и нешто виши за масу корена, али далеко мањи од утицаја на сунцокрет гајен под истим условима.

Минералне сировине на бази апатита и зеолита стимулативно су утицале на надземну масу слачице гајене на псеудоглеју, у свим контаминираним варијантама са Pb, Cd, Zn, U.

Табела 46. – Висина биљке, маса надземног дела и корена, проценат никлих биљака

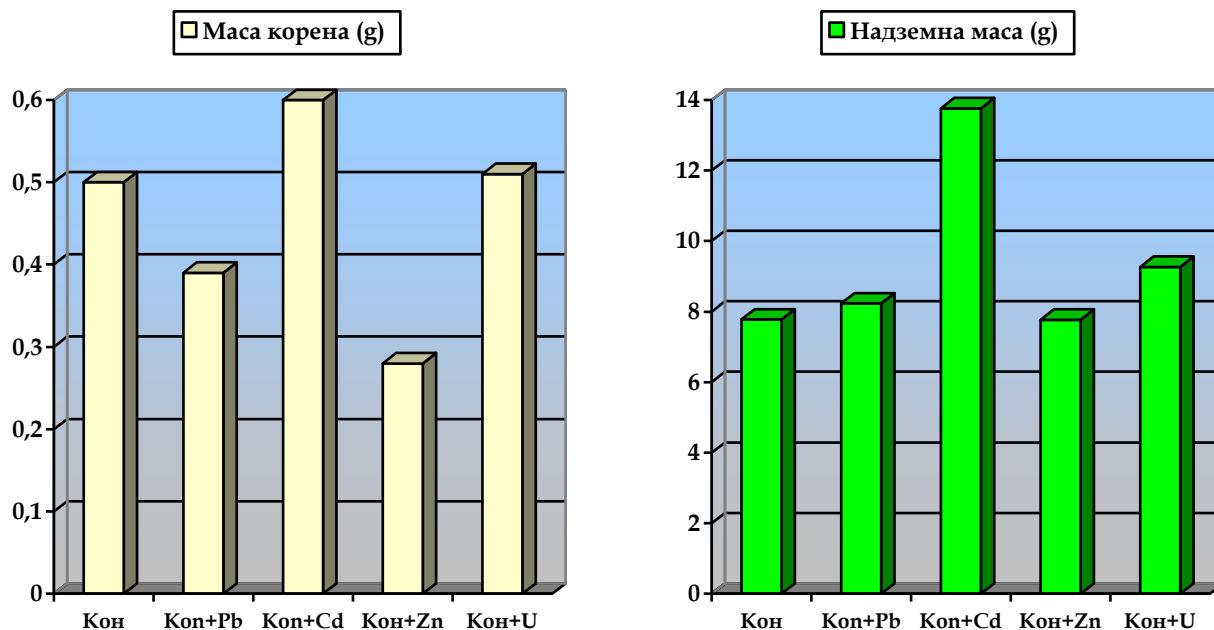
Р. бр.	Третман	Висина биљке (cm)	Маса надземног дела (g)			Маса корена (g)	(%) никлих биљака
			Цваст	Лист + стабло	Укупно		
<b>С Л А Ч И Ц А</b>							
1	Контрола (К)	53	3.00	4.78	7.78	0.50	89
2	К.+ Зеолит	54	3.04	4.66	7.70	0.45	89
3	К.+ Апатит	59	4.05	4.58	8.63	0.58	89
4	К. + Pb	51	3.98	4.25	8.23	0.39	78
5	К. + Pb + Зеолит	50	4.12	4.42	8.54	0.38	89
6	К. + Pb + Апатит	54	6.02	5.00	11.01	0.53	78
7	К.+ Cd	55	7.98	5.78	13.76	0.60	78
8	К.+ Cd + Зеолит	58	8.13	6.44	14.57	0.56	78
9	К.+ Cd +Апатит	56	8.08	6.12	14.20	0.53	78
10	К. + Zn	43	3.17	4.60	7.77	0.28	83
11	К.+ Zn + Зеолит	47	6.73	4.61	11.34	0.51	72
12	К.+ Zn + Апатит	45	5.88	4.53	10.41	0.54	72
13	К.+ U	51	5.64	3.63	9.27	0.51	94
14	К.+ U + Зеолит	51	6.92	4.58	11.50	0.47	89
15	К. + U + Апатит	52	9.68	5.37	15.05	0.78	94



Граф. 54. – Маса корена и надземног дела слачице гајене на псеудоглејном земљишту

Маса корена слачице значајно је смањена у варијанти са Zn, док је додавањем зеолита и апатита умањен негативан ефекат.

Највећи утицај зеолита и апатита на контаминираном псеудоглејном земљишту са слачицом био је у варијанти са додатим Zn, јер се употребом зеолита маса надземног дела повећала за 45.95 % и корена за 82.15%. Применом апатита надземна маса је повећана за 33.98 % и корена 92.86 %, у односу на контаминирану варијанту без употребе минералних сировина.



Граф. 55. – Утицај тешких метала и радионуклида на масу корена и надземног дела слачице гајене на псеудоглејном земљишту

Највећи позитиван утицај минералних додатка, на надземну масу слачице гајене на псеудоглејном земљишту, имао је апатит у варијанти контаминације земљишта са U. Додавање апатита у псеудоглејно контаминирано земљиште са U, повећало је већ стимулативно дејство урана на масу цвасти, масу листа и стабла и масу корена. Надземна маса корена употребом апатита је повећана са 9.27 g у варијанти са U, на 15.05 g, као и маса корена са 0.51 g у варијанти са U, на 0.78 g.

Као и сунцокрет, и слачица гајена под истим условима контаминације тешким металима и радионуклидом (Pb, Cd, Zn, U), а на различитим типовима земљишта, имала је различите промене особина у зависности од рН вредности, као и других физичко-хемијских особина земљишта по којима се разликују псеудоглеј и чернозем, (табела 47).

Утицај U и Pb на морфофизиолошке особине слачице (маса корена и надземна маса) исти је, негативан, као и код сунцокрета гајеног на истим земљишним условима, чернозем.

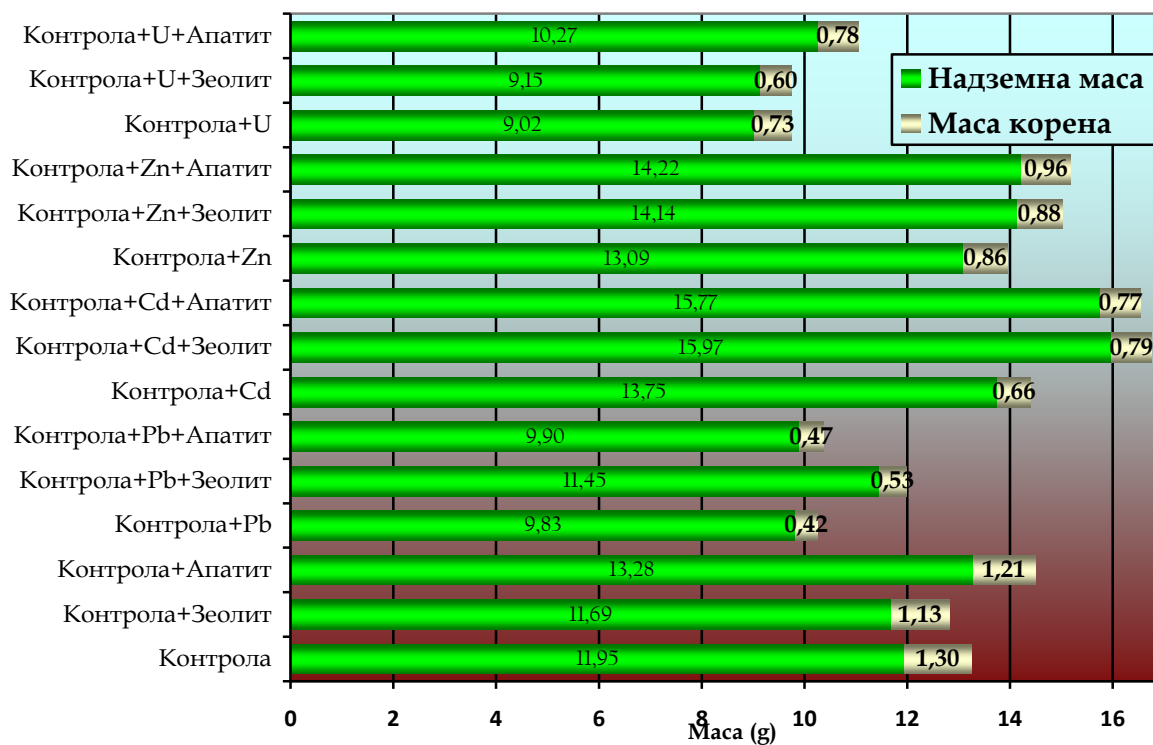
Повезаност утицаја тешких метала Cd и Zn на појединачне морфофизиолошке особине и промене слачице и сунцокрета, гајене под истим земљишним условима, нема подударности већ је индивидуалан.

Утицај Cd и Zn на слачицу гајену на чернозему имао је позитиван и значајан утицај на масу цвасти (7.86 g за Cd и 7.02 g за Zn) и укупну надземну масу биљке, респективно (13.75 g за Cd и 13.09 g за Zn) у односу на контролу где је маса цвасти 4.58 g и маса надземне масе 11.95 g (табела 47, граф. 55).



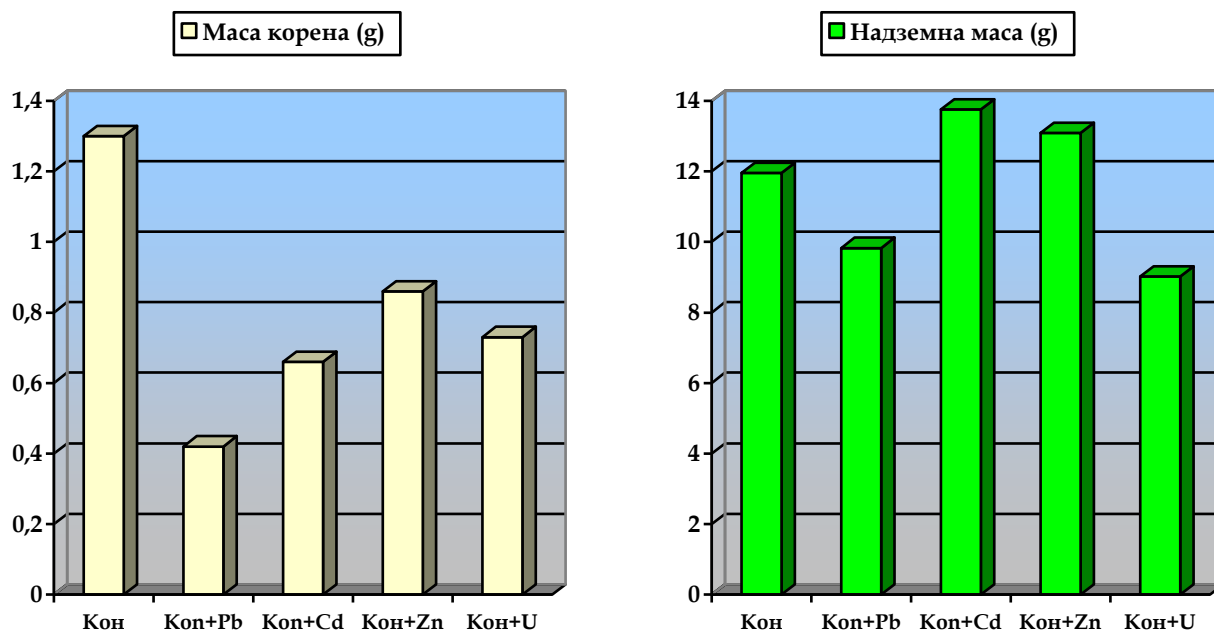
Табела 47. – Висина биљке, маса надземног дела и корена, проценат никлих биљака

Р. бр.	Третман	Висина биљке (cm)	Маса надземног дела (g)			Маса корена (g)	(% никлих биљака)
			Цваст	Лист + стабло	Укупно		
<b>С Л А Ч И Ц А</b>							
1	Контрола (К)	60	4.58	7.37	11.95	1.30	72
2	К.+ Зеолит	62	4.43	7.17	11.69	1.13	83
3	К.+ Апатит	63	4.31	8.97	13.28	1.21	78
4	К. + Pb	59	5.03	4.80	9.83	0.42	94
5	К. + Pb + Зеолит	65	4.98	6.47	11.45	0.53	89
6	К. + Pb + Апатит	59	4.90	5,00	9.90	0.47	83
7	К.+ Cd	49	7.86	5.89	13.75	0.66	67
8	К.+ Cd + Зеолит	52	7.79	8.18	15.97	0.79	78
9	К.+ Cd +Апатит	63	7.88	7.89	15.77	0.77	89
10	К. + Zn	45	7.02	6.07	13.09	0.86	100
11	К.+ Zn + Зеолит	49	8.32	5.82	14.14	0.88	67
12	К+ Zn + Апатит	51	7.66	6.56	14.22	0.96	89
13	К.+ U	54	4.92	4.10	9.02	0.73	89
14	К.+ U + Зеолит	46	5.59	3.56	9.15	0.60	94
15	К + U + Апатит	43	6.02	4.25	10.27	0.78	89



Граф. 56. – Маса корена и надземног дела слачице гајене на чернозему

Тешки метали Pb, Cd, Zn и радионуклид U негативно су утицали на масу корена слачице гајене на чернозему, процентуално смањење по елементима износило је за Pb 209.53 %, за Cd 96.97 %, за Zn 51.16 % и за U 78.08 %, (граф. 57).



Граф. 57. – Утицај тешких метала и радионуклида на масу корена и надземног дела слачице гајене на чернозему

Додавање U у чернозему од  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  негативно је утицало и на пораст надземне масе слачице за 32.48 %, док је на псеудоглејном земљишту утицај уранијум јона био стимулативан, што је у сагласности са *Stojanović (1999)*, где се наводи стимулативно дејство урана у количинама од 10, 25, 50 и  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  и фитотоксично дејство од  $250\text{-}1000 \text{ mg kg}^{-1}$  на корен кукуруза, као и веће стимулативно дејство на псеудоглеју (29.9 %) у односу на чернозем (15.24 %).

Већа покретљивост уранијума је у земљиштима киселе рН реакције средине, већа је и доступност за биљке, па уколико се налази у мањим количинама делује стимулативно на раст и развој биљке.

*Stojanović et al. (2010)* истичу да повећање концентрације урана у земљишту инхибира раст биљака, смањује клијавост семена и проценат преживљавања због хемијских и радиотоксичних особина радионуклида. Са повећањем садржаја уранијума у земљишту, повећава се и његов фитотоксичан ефекат према следећим морфолошко-физиолошким особинама: висина биљке > клијавост семена > преживљавање биљака. Фитотоксични ефекат повећава се са повећањем садржаја урана, најизраженији је при концентрацији од  $1000 \text{ mg U kg}^{-1}$ .

Минералне сировине, зеолит и апатит имале су позитиван утицај на масу надземног дела слачице гајене у неутралној рН средини (7.07) чернозема у свим контаминираним варијантама са Pb, Cd, Zn U, с тим да је зеолит ефикаснији код Pb и Cd а апатит код Zn и U.

Најмањи позитиван утицај зеолита на масу надземног дела слачице гајене у чернозему био је при додавању U (1.44 %) а највећи са Cd (16.14 %).

Најмањи позитиван утицај апатита на масу надземног дела слачице гајене у чернозему био је при контаминирању земљишта са Pb (0.71 %) а највећи такође са Cd (14.69 %).

Позитиван утицај зеолита на масу корена слачице гајене на чернозему био је при контаминирању земљишта са Pb, Cd и Zn, док је код U утицај био негативан јер је само присуство уранил јона деловало стимулативно на развој корена.

За разлику од зеолита, апатит је стимулативно деловао на развој масе корена слачице гајене на чернозему у свим третманима. Већи утицај апатита у односу на зеолит на масу корена слачице на чернозему био је при контаминирању земљишта са Zn и U а мањи код Pb и Cd.

На основу наведених резултата о појединачном утицају Pb, Cd, Zn и U на масу корена и надземног дела и код слачице и код сунцокрета, можемо видети да је најизраженији негативни ефекат испољило додавање Zn. Ова појава се може тумачити механизмом задржавања ових метала на фосфатима, односно њиховом копреципитацијом (*Xu et al., 1994a*). Наиме, јонски радијус  $Cd^{2+}$  (0.097 nm) и  $Pb^{2+}$  је ближи оном који има Ca (0.094 nm) од радијуса  $Zn^{2+}$  (0.074 nm), тако да је изоморфна замена  $Ca^{2+}$  чешћа са  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ . Код зеолита, испољен је следећи афинитет према токсичним металима  $Pb > Cu > Cs > Zn$  (*Blanchard et al., 1984*), тако да је и у овом случају најслабије адсорбован Zn, па је и његов негативан ефекат најизраженији.

Резултати двофакторске анализе варијансе који прате значајност утицаја надземне масе и масе корена слачице на псеудоглеју и чернозему су приказани у табели 48.

Табела 48. - ANOVA надземне масе и масе корена слачице

Извори варијације	MS	F	F таблично ( $\alpha=0.01$ )	LSD таблично	
				$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>					
Минералне сировине	25.05	1080.0**	2.35	2.00	2.66
Тип земљишта	57.77	2490.8**	7.08		
<b>МАСА КОРЕНА</b>					
Минералне сировине	0.133	24.818**	2.35	2.00	2.66
Тип земљишта	2.001	371.333**	7.08		

\*\* - статистички веома значајна разлика

Тип земљишта (псеудоглеј и чернозем) је испољио статистички веома значајан утицај на формирање надземне масе слачице ( $F=2490.8^{**}$ ). Такође, коришћење минералних сировина на неконтиминираним и контаминираним земљишту токсичним металима и радионуклидима су статистички веома значајно утицали на промену нивоа надземне масе слачице ( $F=1080.0^{**}$ ).

Поједнични LSD тест је показао да се остварена надземна маса слачице у контролној варијанти и K+Pb+зеолит статистички значајно не разликује, као ни маса између K+Pb+апатит и K+Zn, али и са K+U+зеолит. Такође не бележи се ни статистички значајна разлика између надземне масе K+Zn+зеолит и K+U+апатит, али и у условима K+Pb и K+U. Све остале измерене разлике надземне масе слачице су статистички значајне или веома значајне (табела 49).

Табела 49. - Значајност LSD теста остварене масе надземног дела и масе корена слачице

Фактор	Контрола (К)	К. + Зеолит	К. + Апатит	К. + Рb	К. + Рb + Зеолит	К. + Рb + Апатит	К. + Cd	К. + Cd + Зеолит	К. + Cd + Апатит	К. + Zn	К. + Zn + Зеолит	К. + Zn + Апатит	К. + U	К. + U + Зеолит	К. + U + Апатит
Надземна маса	a	f	g	e	a	bc	h	i	j	b	d	к	e	c	d
Корен	a	b	a	c	cd	def	g	g	g	fg	e	be	e	d	b

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$

Анализирајући остварену надземну масу слачице посебно на сваком типу земљишта (псеудоглеју и чернозему) применом једнофакторске анализе варијансе (табела 50) може се рећи да је утицај посматраних минералних додатака статистички веома значајан на промену нивоа надземне масе слачице (на оба испитивана типа земљишта (псеудоглеју  $F=1104.0^{**}$  и на чернозему  $F=593.2^{**}$ ).

Табела 50. - Једнофакторска ANOVA на оба типа земљишта

Тип земљишта	MS	F тест
НАДЗЕМНА МАСА		
Псеудоглеј	21.378	1104.0 <sup>**</sup>
Чернозем	16.041	593.2 <sup>**</sup>
МАСА КОРЕНА		
Псеудоглеј	0.039	18.326 <sup>**</sup>
Чернозем	0.204	23.592 <sup>**</sup>

<sup>\*\*</sup> - статистички веома значајна разлика

На псеудоглеју је уочено да се надземна маса слачице статистички значајно не разликује између контроле и К+зеолита, као и К+ Zn, затим нема статистички значајне разлике између К+апатит и К+Рb+зеолит, затим између масе добијене на К+Zn+зеолит и К+U+зеолит ( $p>0,05$ ). Остале разлике измерених надземних маса слачице бележе статистичку значајност (табела 51.)

На чернозему, надземна маса се није статистички разликовала између контроле и К+зеолит, затим К+зеолит и К+Рb+зеолит, даље између К+апатит и К+Zn, такође између К+Рb и К+Рb+апатит, затим К+Cd+зеолит и К+Cd+апатит, такође између К+Zn+зеолит и К+Zn+апатит, и најзад маса се није разликовала између К+U и К+U+зеолит ( $p>0,05$ ). Остале разлике дефинисаних надземних маса слачице се значајно разликују (табела 51).

Маса корена слачице ја такође показала зависност од испитиваних фактора, типа земљишта (псеудоглеј и чернозем) и испитиваних минералних састојака ( $F=24.818^{**}$  и  $F=371.333^{**}$ ), табела 48. У табели 49 је приказано између којих минералних додатака има или нема статистички значајне разлике у погледу нивоа остварене масе корена слачице.

Табела 51. - Значајност LSD теста остварене масе надземног дела и масе корена слачице

Фактор	Контрола (К)	К. +Зеолит	К. +Апатит	К. +Рб	К. +Рб +Зеолит	К. +Рб+Апатит	К. +Cd	К. +Cd +Зеолит	К. +Cd +Апатит	К. +Zn	К. +Zn +Зеолит	К. +Zn +Апатит	К. +U	К. +U+Зеолит	К. +U +Апатит
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>															
Псеудоглеј	a	a	b	d	b	e	f	g	h	a	c	i	j	k	c
Чернозем	a	ab	c	d	b	d	h	e	e	c	f	f	g	g	i
<b>МАСА КОРЕНА</b>															
Псеудоглеј	a	ab	c	b	b	ac	c	ac	ac	c	ac	ac	ac	a	d
Чернозем	a	b	ab	g	fg	fg	cd	cd	cd	ce	cd	c	de	f	de

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$

На основу резултата једнофакторске анализе варијансе који су илустровани у табели 50, јасно је да је на оба типа земљишта уочена статистички веома значајна разлика у погледу остварене масе корена слачице ( $F_{\text{израчунато}}=18.326^{**}$  за псеудоглеј и  $F_{\text{израчунато}}=23.592^{**}$  за чернозем).

Појединачни LSD тест је детаљније описао између којих минералних сировина постоји статистички значајна разлика у оствареној маси корена како на псеудоглеју, тако и на чернозему. Резултати тог теста су илустровани у табели 51.

Једино се измерена маса корена код К+U+апатит значајно разликује од свих осталих маса.

Земљиште типа чернозем је утицало на промене масе корена слачице. Највећа маса корена је измерена у условима контроле без и са минералним додацима, међутим са додавањем тешких метала она опада. Нешто мања маса корена је измерена при додавању Zn (статистички значајно мала), потом Cd, а најмања вредност масе уочена је при додавању Рб у варијанти без и са минералним додацима. Измерена маса корена слачице у контролним условима се значајно не мења додавањем апатита, те та разлика није статистички значајна, а у односу на све остале разлике масе корена бележи се статистичка значајност. Додавањем зеолита контроли маса корена је нешто нижа и она се значајно не разликује од масе коју смо добили додавањем апатита, а од осталих измерених маса је статистички значајно већа. Статистички значајне разлике нема ни у маси корена слачице у варијантама К+Рб, К+Рб+зеолит и К+Рб+апатит.

### 6.3.6. Садржај тешких метала у биљкама гајеним на псеудоглеју и чернозему

У табели 52. приказан је укупан садржај тешких метала (Pb, Cd, Zn) у корену и надземном делу сунцокрета и слачице гајене на неконтаминираним земљишту. Вредности садржаја радионуклида U корену и надземној маси сунцокрета и слачице нису приказане у табели јер су испод границе детекције.

Укупан садржај испитиваних токсичних метала у корену и надземној маси сунцокрета и слачице међусобно се разликује у зависности од типа земљишта на којем су гајене као и од додатих минералних сировина (зеолит, апатит).

Табела 52. - Укупан садржај токсичних метала у корену и надземној маси сунцокрета и слачице на чернозему и псеудоглеју са и без минералних додатака

Редни број	Тип земљишта	Третман	УКУПАН САДРЖАЈ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛА (mg kg <sup>-1</sup> )					
			Корен			Надземна маса		
			Pb	Cd	Zn	Pb	Cd	Zn
<b>С У Н Ц О К Р Е Т</b>								
1	Псеудоглеј	Контрола	10	1	58.5	4	0.8	273
2		К.+зеолит	12	1.5	80	4	0.8	450
3		К.+апатит	10	1	55	2.0	0.3	205
4	Чернозем	Контрола	10	1	46	4	0.8	317
5		К.+зеолит	7.50	1	33.73	2	0.8	310
6		К.+апатит	10	1	40	2.0	0.1	283
<b>С Л А Ч И Ц А</b>								
7	Псеудоглеј	Контрола	21.8	3.5	65.33	2.5	0.1	184
8		К.+зеолит	17.60	4.7	66.90	2.5	0.1	118
9		К.+апатит	12.3	4.1	75.16	2.5	0.1	87
10	Чернозем	Контрола	9.04	2.5	30.39	2.5	0.1	69
11		К.+зеолит	9.29	2.60	37.15	2,0	0.1	146
12		К.+апатит	11.0	3.0	33.12	2.0	0.1	212

Сунцокрет, у односу на слачицу, у надземној маси знатно више акумулира Cd, Zn, без обзира на услове гајења (тип земљишта, додата минерална сировина). Ова разлика у фитоаккумуляцији токсичних метала посебно је изражена код Zn без обзира на различите земљишне услове гајења.

Сунцокрет акумулира више Zn у корену биљке гајене на псеудоглеју (58.5 mg kg<sup>-1</sup>) у односу на чернозем (46,0 mg kg<sup>-1</sup>). Знатно мање Zn (273 mg kg<sup>-1</sup>) је утврђено у надземној маси сунцокрета на псеудоглејном у односу на неутрално

земљиште типа чернозем ( $317 \text{ mg kg}^{-1}$ ), што указује да је код сунцокрета Zn задржан у корену биљке. Слацица знатно више у корену акумулира Pb, Zn, Cd у киселој средини, псеудоглејном земљишту, у односу на сунцокрет гајен под истим условима. Осим тога, слацица гајена у киселој средини акумулира знато више тешких метала у корену у односу на биљке гајене при неуталној рН средини на земљишту типа чернозем.

Акумулација Pb у надземној маси сунцокрета већа је у односу на слацицу на псеудоглеју, и доста изједначена на чернозему у варијанти са зеолитом и апатитом.

Даљом анализом табеле 52. може се уочити да је код сунцокрета и код слацице већи садржај тешких метала Pb и Cd утврђен у корену у односу на надземни део, што указује да у корену постоје одређени механизми који смањују транслокацију ових елемената у надземни део (*Bošković-Rakočević et al., 2014*). До сличних закључака предходно су дошли *Kabata-Pendias & Pendias (1992)* који су утврдили да трансфер фактор земљиште-биљка, биоакумулациони коефицијент, изражен као однос концентрације елемената у биљци подељен са њиховом укупном концентрацијом у земљишту, може бити индикатор акумулације тешких метала у биљкама.

*Lubben (1993)* је показао велике разлике у транслокацији Cd, Zn, Ni, Cu, Pb и Cr из земљишта до различитих биљних делова. Најнижи трансферни коефицијенти за Cd пронађени су у зрну кукуруза, пасуља, овса и пшенице, док су највише вредности нађене за листове спанаћа и зелене салате и корен различитих биљака, што указује да узгајање ових врста треба избегавати на контаминираним земљиштима. Ниски коефицијенти преноса Zn су утврђени за шаргарепу и у зрну кукуруза и грашка, док су највећи пронађени за листове спанаћа и корена репе. Коефицијенти преноса за Cu, Cr и Pb у испитиваним биљкама су слични.

За разлику од Pb и Cd транслокација Zn у надземне делове сунцокрета и слацице без обзира на услове средине, кисело-неутрално, је јако изражена, јер је садржај Zn далеко већи у надземним деловима него у корену.

Минералне сировине, зеолит и апатит, у неконтаминираним земљиштима веома су различито деловале на садржај токсичних метала у корену и надземној маси сунцокрета и слацице, без неке јасне правилности.

У табели 53. приказани су резултати садржаја Pb и Cd у корену и надземној маси суцокрета и слацице гајене на псеудоглеју и чернозему, након третирања наведених земљишта са  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  раствора Pb-ацетата.

Садржај Pb у корену и надземном делу биљке сунцокрета и слацице, без обзира на тип земљишта и додате минералне сировине, значајно се повећао у варијанти третмана земљишта са  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  Pb у односу на нетретирано земљиште-контролу, табела 53. До сличних резултата дошли су и *Roberts et al. (1974)* који су у условима загађења оловом, како преко земљишта тако и преко ваздуха утврдили повећан садржај Pb у листовима салате, тј. садржај Pb од 0.15 % у сувој маси као и у корену.

Олово као токсични елемент има изузетно малу мобилност кроз биљку, највећим делом, око 98 %, се задржао у зони кореновог система и сунцокрета и слацице, чиме су потврђена истраживања *Kabata Pendias & Pendias (1992)* да се Pb акумулира у корену, па му је и фитотоксичност ниска (*Adriano, 1986*).

Транслокација Рb кроз биљку, од корена до надземних делова, веома је ограничена и како је још *Zimdahl (1975)* констатовао, само око 3 % Рb присутног у корену премешта се у стабло или према наводима *Erste et al. (1992)* садржај Рb у семену сунцокрета је 18 пута нижа него у листу. Мада нема података који сведоче о томе да је Рb животно неопходан за пораст било које врсте биљака, једино је утврђено да  $Pb(NO_3)_2$ -соли при ниским концентрацијама стимулативно делују на пораст биљака.

Табела 53. – Укупан садржај Рb и Cd у корену и надземној маси сунцокрета и слачице на чернозему и псеудоглеју у варијанти третмана земљишта са Рb

Редни број	Тип земљишта	Третман	УКУПАН САДРЖАЈ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛА ( $mg\ kg^{-1}$ )			
			Корен		Надземна маса	
			Рb	Cd	Рb	Cd
<b>С У Н Ц О К Р Е Т</b>						
1	Псеудоглеј	+ Рb	510	3.7	45	0.7
2		+ Рb + зеолит	428	3.8	40	1.3
3		+ Рb + апатит	247	0.7	28	0.6
4	Чернозем	+ Рb	403	3.7	34	0.7
5		+ Рb + зеолит	283	0.6	30	0.8
6		+ Рb + апатит	232	3.5	25	0.8
<b>С Л А Ч И Ц А</b>						
7	Псеудоглеј	+ Рb	491	12.3	49	3
8		+ Рb + зеолит	346	11.0	42	2.8
9		+ Рb + апатит	330	7.9	45	3.5
10	Чернозем	+ Рb	364	7.6	45	2.8
11		+ Рb + зеолит	335	18.6	40	3.0
12		+ Рb + апатит	274	5.3	40	2.8

*Peterson (1983)* такође истиче малу мобилност Рb, чак и да је садржај Рb у надземним деловима легуминоза веома сличан између контаминираних и неконтаминираних земљишта, као и да повишен садржај Рb у надземном делу биљке није утицао на значајне морфолошке разлике и на вегетативну масу надземног дела биљке.

*KrishnaRaj et al. (2000)*, сугеришу да лигнификација ћелијских зидова и формирање комплекса метал-лигнина могу бити један од примарних механизма који ограничавају транслокацију олова и премештање у надземне делове.

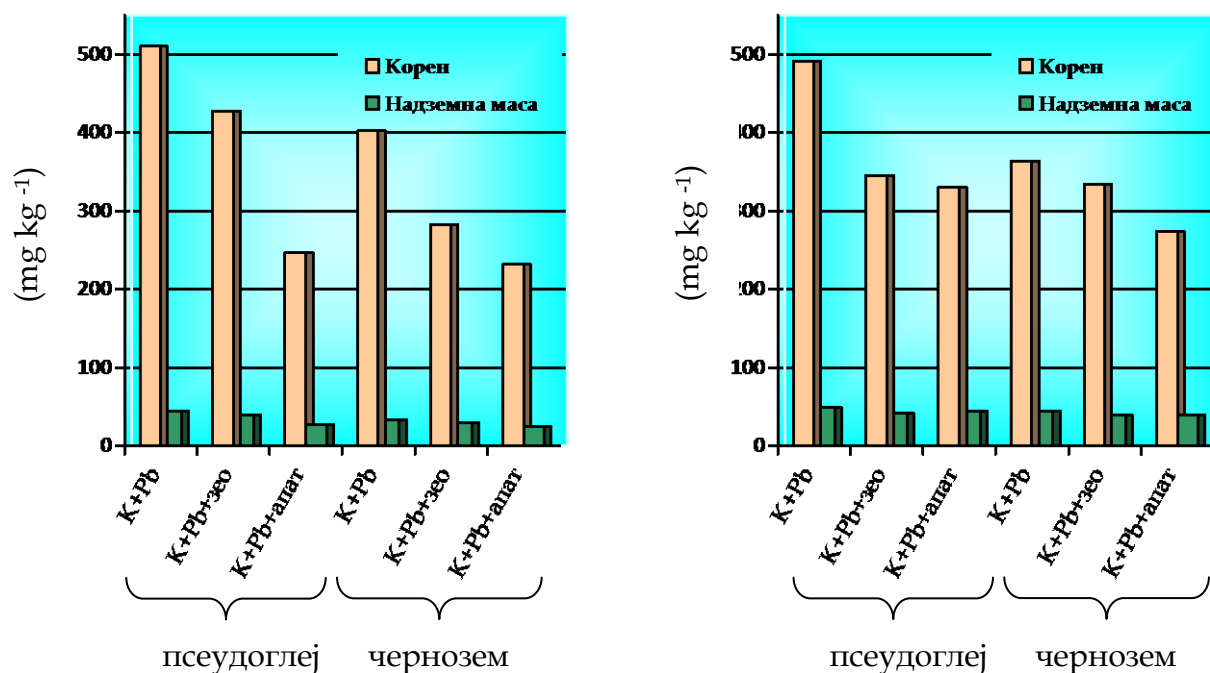
У корену и надземним деловима сунцокрета и слачице већи је садржај Рb код биљака које су се гајиле на киселом псеудоглејном земљишту, него у чернозему. Садржај Рb у корену биљака гајених на псеудоглејном земљишту у односу на чернозем већи је за 26.55 % код сунцокрета и 34.89 % код слачице, што указује да је мобилност Рb знатно већа у киселој средини земљишног супстрата. Нешто нижа разлика, између утицаја псеудоглеја и чернозема, на мобилност Рb утврђена је и у надземним деловима слачице и сунцокрета, пропорционално



према садржају у корену око 10 %, што је у сагласности са радом *Kumar et al., (1995)* да се у већини биљака 90% укупног Pb акумулирало у корену.

Растворљивост Pb може се снизити применом мере калцизације земљишта, јер ће се при високим рН вредностима Pb у земљишту везати у облику хидроксида, фосфата, карбоната или органских комплекса (*Kitagishi & Yamane, 1981*).

Минералне сировине утицале су на смањење садржаја Pb и његову мобилност у корену и надземној маси сунцокрета и слачице, без обзира на земљишне услове, тако да је њихово коришћење оправдало ефекат примене (граф. 58).



Граф. 58. – Укупан садржај Pb (mg kg<sup>-1</sup>) у корену и надземној маси сунцокрета (лево) и слачице (десно) у различитим третманима

Утицај апатита на мобилност Pb је већи у односу на зеолит. Процес преципитације Pb као механизма имобилизације токсичног метала са апатитом показао се бржим и јачим у односу на адсорпциони процес код зеолита (*Alter, 2005*).

Апатит је за 21,98 % код сунцокрета и 22.26 % код слачице гајених на чернозему био ефикаснији од зеолита у смањењу усвајања Pb у корену биљака. Ефикасност апатита додатог киселом земљишту у смањењу усвајања Pb у корену, у односу на зеолит, варира од 4,85 % код слачице до 73.28 % у сунцокрету.

*Laperche et al. (1997)* констатовали су да у одсуству апатита (хидроксиapatита и природног апатита) на контаминираном земљишту садржај Pb у листовима је био 170 mg Pb kg<sup>-1</sup> суве масе сирка, а са додатком апатита концентрације Pb се смањила до 3 mg kg<sup>-1</sup>. XRD и SEM анализа показала је да апатити реагују са Pb у контаминираном земљишту и да формирају пироморфите, а такође је приметна и акумулација Pb у корену и формирање пироморфита на површини корена.

Међутим, уколико се биљкама не обезбеде довољне количине Р оне могу изазвати распад пироморфита и Рb може бити ослобођено и доступно за биљке. Тако, да би се спречио распад пироморфита, посебно на рекултивисаним површинама, неопходно је одржавати ниво Р у земљишту, тј. довољно доступно за биљке како би се Рb из апатита учинило слабо мобилним (Laperche et al., 1997).

Утицај зеолита и апатита на смањење садржаја олова у надземној маси сунцокрета и слачице такође је дао позитивне резултате и оправдао своје коришћење, без обзира на услове средине, чиме је потврђено да интеракција између токсичних метала и адсорбента зависи од више фактора, специфичне површине адсорбента, површине контакта, рН вредности и концентрације јона (McBride, 1994; Cao et al., 2004; Babel & Kurniawan, 2003).

Примена минералних сировина на контаминираном земљишту са Рb није значајно променило садржај Cd у корену и надземној маси као елемента који је у синергизму са Рb.

У табели 54. приказани су резултати утицаја додатог Cd у количини од 10 mg kg<sup>-1</sup> у земљиште на садржај Cd и Рb у корену и надземној маси сунцокрета и слачице, као и ефикасност минералних сировина у смањењу мобилности ових елемената.

Табела 54. – Укупан садржај Cd и Рb у корену и надземној маси сунцокрета и слачице на чернозему и псеудоглеју у варијанти третмана земљишта са Cd

Редни број	Тип земљишта	Третман	УКУПАН САДРЖАЈ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛА (mg kg <sup>-1</sup> )			
			Корен		Надземна маса	
			Cd	Pb	Cd	Pb
<b>С У Н Ц О К Р Е Т</b>						
1	Псеудоглеј	+ Cd	92.5	15.0	26.0	2.5
2		+ Cd + зеолит	80.0	12.5	21.75	2.5
3		+ Cd + апатит	72.75	10	15.75	2.5
4	Чернозем	+ Cd	95.25	10	9.5	2.5
5		+ Cd + зеолит	86.0	5	8.25	< 2
6		+ Cd + апатит	86.0	5	7.75	<2
<b>С Л А Ч И Ц А</b>						
7	Псеудоглеј	+ Cd	206.63	15.75	50.25	<2
8		+ Cd + зеолит	163.00	2,5	43.25	<2
9		+ Cd + апатит	167.45	2,5	40.50	2.5
10	Чернозем	+ Cd	102.0	7.05	39.25	2.5
11		+ Cd + зеолит	70.63	3.90	29.0	2.5
12		+ Cd + апатит	86.06	2.0	28.0	2.5

Садржај Cd у корену и надземном делу сунцокрета зависи од рН вредности средине. Нешто је ужи однос у садржају Cd у корену сунцокрета између псеудоглеја (15.0 mg kg<sup>-1</sup>) и чернозема (10.0 mg kg<sup>-1</sup>), док је транслокација Cd у

надземне делове знатно виша у киселој ( $26.0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) него у неутралној средини ( $9.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Добијени резултати су у сагласности са *Kabata-Pendias & Pendias (1992)*, *Chlopecka et al. (1996)* указујући да је Cd веома мобилан и да се веома успешно транслоцира кроз целу биљку, док се Pb обично акумулира у корену.

До сличних резултата дошли су *Murillo et al. (1999)* указујући на велику мобилност Cd кроз целу биљку јер су највеће вредности утврђене у вршним деловима биљке, петелци ( $441 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), листу ( $367 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) и семену ( $241 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), док је у стабљници садржај био знатно нижи.

*Soli's-Domínguez et al. (2007)* утврдили су да је нормална концентрација Cd у ткиву сувих листова у опсегу  $0,05\text{-}0,2 \text{ mg g}^{-1}$  а да се садржај од 5 до  $30 \text{ mg g}^{-1}$  може сматрати прекомерним или токсичним за већину биљака. Међутим, биљке хиперакумулатори могу акумулирати изнад  $100 \text{ mg g}^{-1}$  Cd, фитотоксични ниво иде и до  $700 \text{ mg g}^{-1}$  Cd у сувој маси листа (*Gupta & Gupta, 1998, Adriano, 1986*).

Минералне сировине при гајењу сунцокрета на контаминираним земљиштима позитивно су утицале, смањиле садржај Cd у корену и надземној маси биљака (граф. 59). Апатит је имао већи ефекат од зеолита у смањењу Cd код сунцокрета, у киселој средини садржај Cd у корену контаминираног земљишта је био  $92.5 \text{ mg kg}^{-1}$  у надземном делу  $26,0 \text{ mg kg}^{-1}$  а при употреби апатита садржај у корену је смањен на  $72.75 \text{ mg kg}^{-1}$  и надземном делу на  $15.75 \text{ mg kg}^{-1}$ . Ефикасност зеолита у односу на апатит је мања, разлика садржај Cd у псеудоглејном земљишту за корен је 9.96 % и надземну масу 38.09 %, док је на чернозему ефикасност за корен иста а у надземном делу 6.45 %.

Доступност Pb сунцокрету гајеном на контаминираном земљишту са Cd, зависи од услова гајења, већа је у надземном делу сунцокрета гајеном на псеудоглејном земљишту у односу на чернозем

Мобилност Cd и његова доступност слачици зависи од земљишних услова, садржај у корену и надземном делу значајно је већи у псеудоглејном земљишту, табела 54.

Слачица је акумулирала више Cd у корену ( $206.63 \text{ mg kg}^{-1}$ ) и надземној маси ( $50.25 \text{ mg kg}^{-1}$ ) у киселој средини рН раствора псеудоглеја него сунцокрет, који је акумулирао у корену  $92,5 \text{ mg kg}^{-1}$  и у надземном делу  $26,0 \text{ mg kg}^{-1}$ . Употребом зеолита садржај Cd у корену смањен је за 26.77 % ( $163.00 \text{ mg kg}^{-1}$ ) и нешто нижа ефикасност 23.40 % ( $167.45 \text{ mg kg}^{-1}$ ) забележена је додавањем апатита.

Наши резултати се слажу са *Gadapati & Macfie (2006)*, *Nouairi et al. (2006)*, јер се око 75% Cd задржава у корену биљке.

*Chandra et al. (2009)* истичу да је акумулација и дистрибуција Cd у слачици имала следећа правила тј. редослед акумулације у деловима биљака био је следећи лист>млади лист>семе и корен приближно исто.

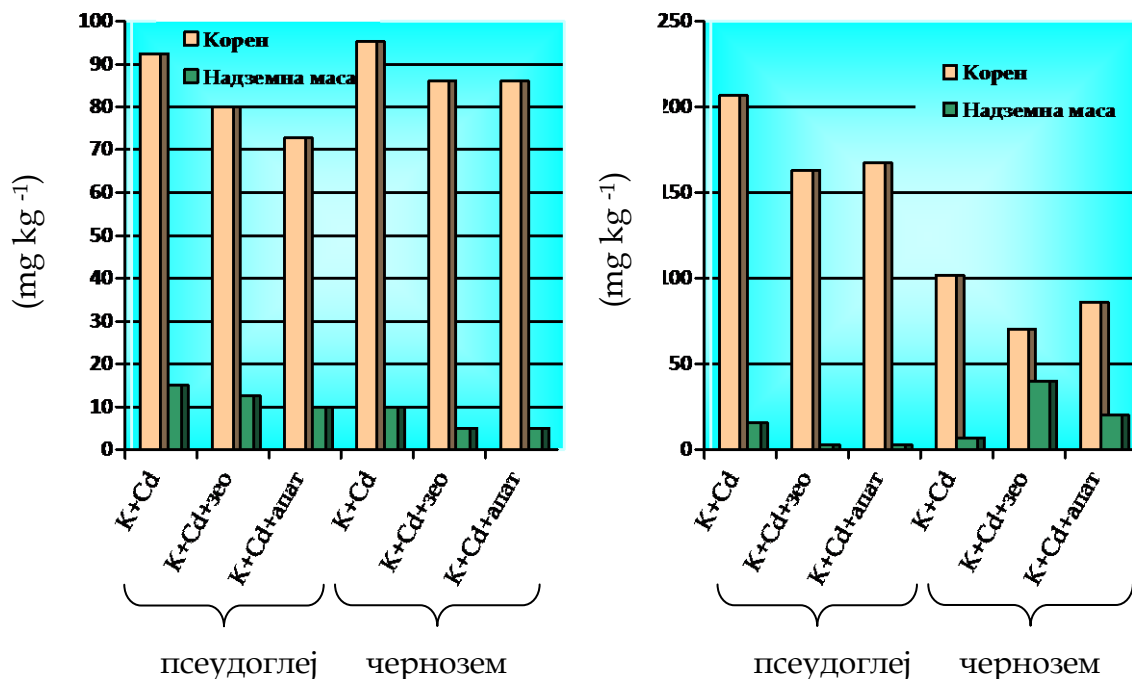
Утицај зеолита и апатита, на смањење садржаја кадмијума у корену и надземној маси слачице, такође је дао позитивне резултате и оправдало своје коришћење у контаминираним земљиштима.

Садржај Cd у корену слачице смањен је под утицајем зеолита за 15.62 % у киселој средини, нешто мањи је ефекат у неутралној средини 10.76 %, док је ефикасност апатита била знатно већа у киселој средини псеудоглеја 27.15 %, него у неутралној средини чернозема 10.76 %.

Највећу ефикасност у смањењу мобилности, и садржају Cd у корену слачице имао је зеолит (44.41 %), коришћен у контаминираној средини

неутралне рН реакције земљишта, јер је смањио садржај са  $102.0 \text{ mg kg}^{-1}$  на  $70.63 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Апатит коришћен за имобилизацију Cd у зони корена знатно је ефикаснији у земљиштима киселе хемијске реакције, код сунцокрета је 27.15 % а код слачице 23.40 %, док је код земљишта неутралне рН реакције ефикасност нижа и износе 10.76 %, односно 18.52 % по тест културама сунцокрет, слачица.



Граф. 59. – Укупан садржај Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) у корену и надземној маси сунцокрета (лево) и слачице (десно) у различитим третманима

До сличних резултата дошли су *Ciešliński et al., (1996)* који су утврдили да додавањем Cd у земљиште значајно се повећао његов садржај у корену и у надземном делу јагода при обе рН вредности земљишта (5.1 и 6.8), с тим да је акумулација већа на рН 5.1.

Већи садржај Cd који се налази у корену биљака хиперакумулатора зависи од најмање две компоненте, односно: усвајања и/или транслокације. Усвајање Cd од стране корена повезано је са порастом ћелијског зида (*Vasquez et al., 1992*) и преципитацијом металних оксалата у међуцелуларним просторима корена (*VanBalen et al., 1980*). Алтернативно, везивање Cd на пептиде ниске молекулске масе и протеине (*Weigel & Jager, 1980*) такође је предложено да се укључи у начине усвајање метала Cd од стране корена биљке.

Апатит је ефикаснији од зеолита у смањењу транслокације Cd у надземне делове тест култура сунцокрета и слачице, без обзира на земљишне услове средине где се користио, односно различите рН-вредности.

Постоји неколико механизма којима се објашњава капацитет корена да акумулирају веће количине Cd. Један од тих је имобилизација Cd у ендоцелуларном делу комплексајом органских киселина, као што су малат и оксалат (*Lutts et al., 2004*).

Контаминација земљишта са Cd условила је и повећану мобилност и усвајање Pb од стране сунцокрета и слачице, посебно у корену биљака гајених у киселој земљишној средини због међусобног стимулативног дејства.

*Chlopecka i Adrijano (1997)* су показали да и нижа доза апатита од само 4 g kg<sup>-1</sup> земљишта може значајно смањити апсорпцију Cd и Pb од стране тест културе кукуруза.

У табели 55. приказан је садржај тешких метала у корену и надземном делу сунцокрета и слачице гајене на псеудоглеју и чернозему након контаминације земљишта са Zn.

Табела 55. – Укупан садржај Zn, Cd, у корену и надземној маси сунцокрета и слачице на чернозему и псеудоглеју у варијанти третмана земљишта са Zn

Редни број	Тип земљишта	Третман	УКУПАН САДРЖАЈ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛА (mg kg <sup>-1</sup> )			
			Корен		Надземна маса	
			Zn	Cd	Zn	Cd
<b>С У Н Ц О К Р Е Т</b>						
1	Псеудоглеј	+ Zn	952	1.5	1800	0.75
2		+ Zn + зеолит	711	1.1	1590	1.25
3		+ Zn + апатит	490	0.5	1080	1.00
4	Чернозем	+ Zn	454	0.6	970	1.0
5		+ Zn + зеолит	350	0.5	880	1.0
6		+ Zn + апатит	274	0.5	710	0.75
<b>С Л А Ч И Ц А</b>						
7	Псеудоглеј	+ Zn	1280	6.7	1930	1.0
8		+ Zn + зеолит	1030	6.3	1310	1.0
9		+ Zn + апатит	877	5.5	1040	1.0
10	Чернозем	+ Zn	407	2.7	860	0.75
11		+ Zn + зеолит	385	2.9	710	0.75
12		+ Zn + апатит	307	3.2	670	0.75

У земљишту типа псеудоглеј, који је контаминиран са Zn, утврђена је већа мобилност тешког метала и већи њихов садржај у корену и надземном делу сунцокрета и слачице, у односу на земљиште неутралне рН реакције. Мобилност Zn у зависности од рН вредности земљишта је веома изражена, статистички значајна, како у корену тако и у надземном делу биљке. Садржај Zn у корену сунцокрета гајеном на контаминираним псеудоглејним земљишту износио је 952 mg kg<sup>-1</sup> а у неутралном чернозему 454 mg kg<sup>-1</sup>, док је тај садржај у надземној маси 1800 mg kg<sup>-1</sup>, односно 970 mg kg<sup>-1</sup>.

Применом минералних сировина, посебно апатита, смањен је садржај Zn и у корену и у надземном делу биљке код оба типа земљишта.

Највећи садржај Zn забележен је код слачице у корену (1280 mg kg<sup>-1</sup>), и у надземној делу биљке (1930 mg kg<sup>-1</sup>) на киселом псеудоглејном земљишту. На чернозему садржај Zn је био значајно нижи и у корену (407 mg kg<sup>-1</sup>) и у надземном делу (860 mg kg<sup>-1</sup>). Употребом зеолита, а посебно апатита, смањен је садржај Zn у корену (1030 mg kg<sup>-1</sup> са зеолитом и 877 mg kg<sup>-1</sup> са апатитом). Смањење садржаја Zn у надземном делу је још израженије, и за зеолит

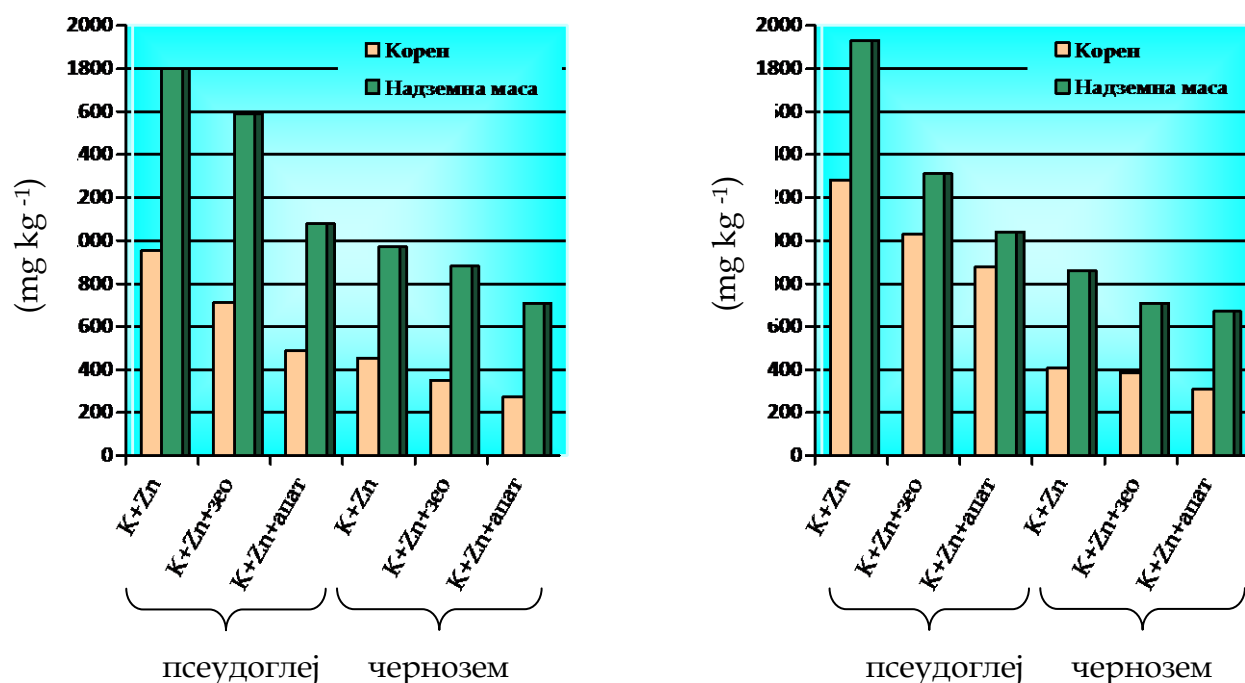
износи 47.33 % тј. са 1930 mg kg<sup>-1</sup> на 1310 mg kg<sup>-1</sup>, а за апатит 85.58 % односно са 1930 mg kg<sup>-1</sup> на 1040 mg kg<sup>-1</sup>.

Високе вредности садржаја Zn и у корену и у надземном делу сунцокрета и слачице након примене зеолита и апатита могу се тумачити и slabим афинитетом зеолита према Zn (*Blanchard et al., 1984*) као и слабијом преципитацијом и копреципитацијом Zn са апатитом (*Xu et al., 1994a*).

Висок садржај Zn у надземном делу обе гајене културе упућује на закључак да је дошло до његове транслокације из корена, иако је у неким истраживањима покретљивост Zn у биљкама, окарактерисана као осредња, добијени резултати указују да је садржај Zn у свим варијантама третмана већи у надземном делу него у корену биљке (граф. 60).

Да је вредност трансфер фактора за Zn висока у својим истраживањима утврдили су *Bošković-Rakočević et al. (2014)*.

Наши резултати нису у сагласности са резултатима *Gu et al. (2005)* који истичу већу мобилност Cd у односу на Zn, због његовог бољег везивања са ензимима када два метала истовремено улазе у биљне ћелије, пошто Zn и Cd утичу на метаболизам нуклеинске киселине на исти начин. Сходно томе, Cd се лакше од Zn транспортује из земљишта у надземне делове биљке, па је за очекивати и његов већи садржај што није утврђено у нашим истраживањима.



Граф. 60. – Укупан садржај Zn (mg kg<sup>-1</sup>) у корену и надземној маси сунцокрета (лево) и слачице (десно) у различитим третманима

Употребу апатита у сорпцији и десорпцији раствора Pb, Cd и Zn у воденим срединама и контаминираним земљиштима испитивао је *Laperche et al. (1997)* и утврдио да је апатит врло ефикасан материјал у задржавању Pb и умерено ефикасан у задржавању Cd и Zn. Око 100 % Pb је успешно уклоњено, док је 49 % Cd, односно 29% за Zn адсорбовано, што је слична тенденција која је утврђена и у овим истраживањима (Pb>Cd>Zn).

Утицај апатита на смањење мобилности Zn је већи у односу на зеолит у свим варијантама примене, без обзира на услове рН средине, биљну врсту, и део биљке. Процес преципитације Zn као механизма имобилизације токсичног метала са апатитом показао се бржим и јачим у односу на адсорпциони процес код зеолита.

Апатит је за 35,99 % код сунцокрета и 26.85 % код слачице гајених на чернозему, био ефикаснији од зеолита у смањењу акумулације Zn у корену биљака. Ефикасност апатита додатог на киселом земљишту у смањењу усвајања Zn од стране корена, у односу на зеолит је је још израженије, код сунцокрета је 60.13 %, а код слачице само 21.68 %.

Ефикасност апатита у односу на зеолит у смањењу мобилности Zn је још израженија у надземној маси, посебно на псеудоглејном земљишту, где за сунцокрет износи 53.46 % и слачицу 38.25 %. Код чернозема ефикасност апатита је нешто нижа и износи 26.39 % за сунцокрет и 7.23 % код слачице.

О примени апатита са циљем преципитације Zn, постоје различита мишљења. *Ma et al (1994)* су проучавајући апатите утврдили неки слабији вид преципитације са Zn, док су *Xu et al. (1994a)* истакли да је применом апатита могућа копреципитација Zn са Ca, што је потврђено XRD анализом апатита.

До сличних закључака, да је дејство апатита боље изражено у киселој средини, дошао је *Alloway (1995)*. У његовим истраживањима, применом апатита, редукован је садржај Zn, и у корену и у надземном делу (листовима) кукуруза, у односу на нетретирано земљиште. *Chlopecka & Adrijano (1997a)* су утврдили да је ефикасност апатита за Zn била од 28.6-98.7 %, зависно од рН вредности земљишта. *McBride (1994)* истиче да, од свих фактора, рН средине се сматра као најважнијим код примене апатита, јер он контролише јонску измену, растварање/ таложење, адсорпцију и реакције комплексизације.

*Zendelska et al. (2014)* су проучавајући ефекат примене зеолита на адсорпцију Zn закључили да је адсорпција Zn ефикаснија на вишим рН вредностима, што је потврђено у овим истраживањима.

Из табеле 55. може се видети да садржај Zn и у корену и у надземном делу код обе биљке био нижи на чернозему у односу на псеудоглеј, када је коришћен зеолит као адсорбент Zn.

Смањивањем доступности Zn биљкама из земљишта, смањивала се и мобилност и његов садржај у надземним деловима биљака применом минералних сировина, што је од изузетног значаја, јер су и сунцокрет и слачица индустријске биљке које на овај начин веома зависе од квалитета земљишта и садржаја тешких метала на земљиштима на којима се гаје.

Биљке поседују различите механизме за изолацију или стабилизацију токсичних елемената, и на тај начин могу спречити њихову транслокацију у њихове надземне делове. Корен може произвести биогеохемијске услове који резултирају преципитацију/копреципитацију загађивача на корену или у медијуму где се налази (*Pivetz, 2001*). Да ли се преципитат формира управо на површини корена, или се прво производи у раствору а потом се депонује на површину корена помоћу филтрационих ефеката који врше сами корени где свакако ефективна површина корена има кључну улогу у формирању преципитата, питање је које постављају многи аутори (*Pivetz, 2001, Tomé et al., 2008*).

У табели 56. приказан је садржај радионуклида U у корену и надземном делу сунцокрета и слачице гајене на псеудоглеју и чернозему након контаминације земљишта са U.

У земљишту неутралне рН реакције типа чернозем, које је контаминирано U, утврђена је већа покретљивост овог радионуклида до корена и надземног дела и сунцокрета и слачице, него код земљишта киселе рН реакције. Мобилност U у зависности од рН вредности земљишта је веома изражена, статистички значајна, како у корену тако и у надземном делу биљке, поготову ако се узме у обзир да у полазним земљишним узорцима није утврђено присуство урана. Испољена разлика може се видети у садржају U утврђеном у корену сунцокрета 1175.59 mg kg<sup>-1</sup> и у корену слачице 728.32 mg kg<sup>-1</sup> гајеним на контаминираном чернозему, док је у корену сунцокрета утврђено 310.35 mg kg<sup>-1</sup> и слачице 84.51 mg kg<sup>-1</sup> на псеудоглејном земљишту.

Табела 56. – Укупан садржај U у корену и надземној маси сунцокрета и слачице на чернозему и псеудоглеју у варијанти третмана земљишта

Редни број	Тип земљишта	Третман	УКУПАН САДРЖАЈ U (mg kg <sup>-1</sup> )	
			Корен	Надземна маса
<b>С У Н Ц О К Р Е Т</b>				
1	Псеудоглеј	+ U	310.35	1.54
2		+ U + зеолит	199.49	0.88
3		+ U + апатит	125.61	1.24
4	Чернозем	+ U	1175.59	23.66
5		+ U + зеолит	686.26	14.80
6		+ U + апатит	772.61	13.12
<b>С Л А Ч И Ц А</b>				
7	Псеудоглеј	+ U	84.51	5.98
8		+ U + зеолит	77.21	3.61
9		+ U + апатит	18.40	2.46
10	Чернозем	+ U	728.32	17.43
11		+ U + зеолит	496.62	7.55
12		+ U + апатит	484.20	8.40

Добијени резултати веће мобилности U у чернозему у односу на псеудоглејно земљиште, резултат су разлике у механичком саставу, мањем садржају фракције глине у чернозему (17.40 %) и псеудоглеју (27.27 %) као и садржају физичке глине, које има мање на чернозему (42.90 %) у односу на псеудоглеј (7.08 %).

Према *Dushenkov et al. (1999)* и *Negri and Hinchman (2000)*, земљишта са финим-ситним честицама глине имају снажан афинитет за адсорпцију радионуклида, због велике специфичне површине минерала глине.

*Abdelouas et al. (1999)*, указују да, за разлику од многих других контаминирајућих материја, посебно тешких метала, U није лако имобилисати



само неутралисањем киселе средине, посебно ако су присутни карбонати, јер се формирају негативно изменљиви комплекси уранијум-карбоната.

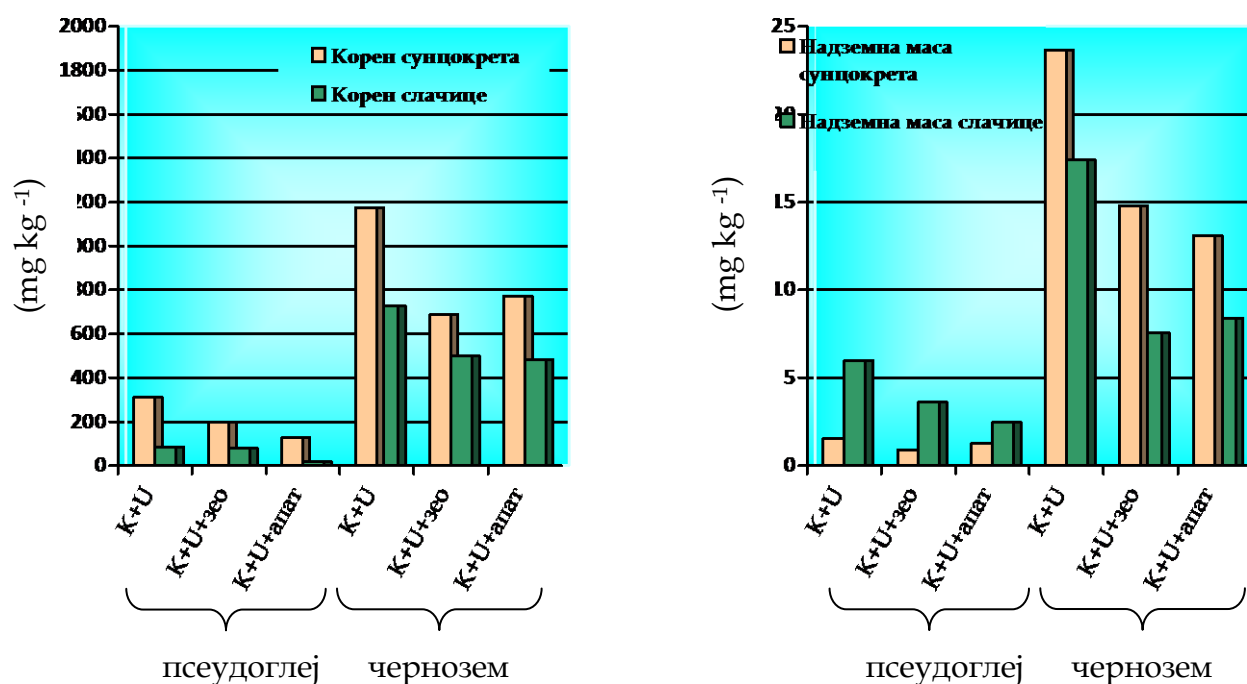
*Stojanović (1999)* NMR анализом у корену и надземном делу кукуруза квалитативно је детектовала уран, као уранил јон  $(\text{UO}_2)^{2+}$ , што је и било за очекивази, с обзиром да је уранил јон мобилан у земљишту и као такав доступан биљкама (*DeVivo et al., 1984*).

Радионуклиди у биосфери следе метаболичке и биохемијске путеве као њихови стабилни хемијски аналози, што је битно за механизме транспорта, дистрибуције и нагомилавања у појединим фазама система биљка-земљиште, унутар саме биљке и у појединим фазама развоја и раста биљке. Мањи део уранил јона обогаћује надземне делове биљака вероватно као протеински комплекс. Смањење акумулације урана у биљкама кроз повећање удела заменљивог Са у земљишту, се може постићи адекватним агротехничким мерама (калцизацијом киселих земљишта).

Додавањем зеолита и апатита смањена је мобилност U у земљишту јер је садржај у корену и надземној маси код обе културе значајно смањен.

Ефикасност апатита као преципитатора U показала се потпуно оправданим на земљиштима киселе хемијске рекације типа псеудоглеј јер је садржај у корену тест култура сунцокрета и слачице значајно смањен како у односу на почетне вредности тако и у односу на адсорбент зеолит (граф. 61).

И код чернозема је применом апатита смањен садржај U у корену слачице и надземном делу сунцокрета у односу на примену зеолита. Добијени резултати о позитивном ефекту примене апатита у имобилизацији урана потврђује предходна проучавања *Arey et al. (1999)* и *Saeman et al. (2001)*.



Граф. 61. – Укупан садржај U ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) у корену сунцокрета и слачице (лево) и надземној маси (десно) у различитим третманима

Уранијум јони у контаминираним земљиштима највећим делом су остали у корену сунцокрета и слачице, јер је веома мали део U из корена прешао у надземни део биљке.

*Tomé et al. (2008)* истучу да у хидропонијском огледу уранијум је готово искључиво био фиксиран за корен сунцокрета (47.8 %) и веома малим делом за надземну масу (0.08 %), док је остатак остао у раствору (0.45 %) или се исталочио (51.7 %), што је добро са пољопривредног аспекта јер се надземна биомаса може искористити.

*Stojanović et al. (2010)* су утврдили да је садржај уранијума у корену кукуруза био просечно десет пута већи у односу на надземну масу. Међутим, кукуруз узгајан на псеудоглеју имао је знатно већи садржај урана у корену и надземној маси биљака од оних гајених на чернозему, тако да су и фитотоксични ефекти уранијума у биљкама узгајаним на псеудоглеју већи у односу на чернозем, што је супротно оствареним резултатима у овим истраживањима.

Садржај U у надземном делу тест култура пропорционалан је садржају у корену, тако да је садржај уранил јона већи у биљкама гајеним на земљишту типа чернозем него на псеудоглеју. Нешто већи садржај U и шири однос између услова гајења према земљишним условима (чернозем/псеудоглеј) забележен је у надземном делу сунцокрета (23.66/1.54 mg kg<sup>-1</sup>) у односу на слачицу гајену под истим условима (17.43/5.98 mg kg<sup>-1</sup>).

*Chandra et al. (2009)* истиче значај контроле свих фаза у производњи хране јер и наводњавање водом лошег квалитета може довести до повећаног садржаја Cu, Cd, Cr, Zn, Ni, Fe, Mn, Pb и U у пшеници и слачици, и то знатно више од дозвољене границе коју је је *FAO/BXO (1984)* одредио за наведене елементе 3.00, 0.21, 0.02, 27.4, 1.63, 20.0, 2.00 и 0.43 (mg kg<sup>-1</sup> суве тежине), па се наведене културе не смеју узимати као храна за људе.

Према *Laurettea et al. (2012)* који су детаљно описали моделе акумулације U у корену и транслокације у лист, у нашим истраживањима на псеудоглејном земљишту важи други модел усвајања U од стране биљака јер се обавља у присуству фосфата где се уран преципитује као (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Код земљишта важи први модел, где се U снажно адсорбује на површину корена биљке и/или акумулира коренима биљака и слабо премешта у надземне делове, јер при рН 7 уран преципитира као (UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) који није растворљив.

### 6.3.7. Статистичка обрада података садржаја токсичних елемената у псеудоглеју и чернозему и утицаја минералних сировина на мобилност

Укупан садржај Pb у корену и надземним деловима сунцокрета и слачице пре и после третмана са Pb на псеудоглеју и чернозему

#### Сунцокрет

Садржај Pb у надземној маси сунцокрета на псеудоглеју и чернозему се статистички значајно разликује ( $F=333.0^{**}$ ). На псеудоглејном земљишту је измерен статистички значајно већи садржај Pb у надземној маси сунцокрета, у односу на чернозем.

На основу теста ANOVA, табела 57, бележи се статистички значајан утицај минералних сировина (апатит, зеолит) на садржај Pb у надземној маси сунцокрета ( $F=354.6^{**}$ ).

Табела 57. - ANOVA надземне масе и масе корена сунцокрета

Извори варијације	MS	F	F таблично ( $\alpha=0.01$ )	LSD таблично	
				$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>					
Минералне сировине	1799.8	354.6*	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	169.0	333.0*	7.82		
<b>МАСА КОРЕНА</b>					
Минералне сировине	2369.8	162.7**	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	1847.3	126.8**	7.82		

\*- статистички значајна разлика, \*\*- статистички веома значајна разлика

Статистичка анализа LSD теста (табела 58) показује, да се садржај Pb у надземној маси сунцокрета значајно мења и разликује између додатих минералних сировина, додавање зеолита и апатита контаминираном земљишту са Pb статистички је значајно. Највећи садржај Pb у надземној маси сунцокрета је измерен у контаминираној варијанти.

Табела 58. - Значајност LSD теста у садржају Pb у надземној маси и маси корена сунцокрета

Фактор	Контрола (К)	К+зеолит	К+апатит	К+Pb	К+Pb+зеолит	К+Pb+апатит
Надземна маса	a	b	b	d	e	f
Корен	a	a	a	c	d	e

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$

Анализирајући посебно промену садржаја Pb на сваком типу земљишта уочава се да у оба случају постоји статистички значајно повећање Pb у надземној маси сунцокрета, стим што је на псеудоглеју нешто веће повећање (табела 59).

Табела 59. - Једнофакторска ANOVA на оба типа земљишта

Тип земљишта	MS	F <sub>израчунато</sub>	LSD <sub>таблично</sub>	
			$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>				
Псеудоглеј	115.41	226.29**	2.179	3.055
Чернозем	682.10	1350.0**		
<b>МАСА КОРЕНА</b>				
Псеудоглеј	154.67	102.09**	2.179	3.055
Чернозем	88.451	63.31**		

\*\* - статистички веома значајна разлика

На псеудоглејом земљишту нема разлике у садржају Pb у надземној маси само између контроле и K+зеолит (табела 60), у свим осталим варијантама та је разлика статистички значајна.

На чернозему додавањем зеолита и апатита садржај Pb се смањило, па је садржај ниже него и у самој контроли. Додавањем Pb у варијанти и са зеолитом и са апатитом, садржај Pb у надземној маси се веома значајно повећао у односу на контролу.

Табела 60. - Значајност LSD теста у садржају Pb у надземној маси и маси корена сунцокрета на испитиваним типовима земљишта

Фактор	Контрола (К)	K+зеолит	K+апатит	K+Pb	K+Pb+зеолит	K+Pb+апатит
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>						
Псеудоглеј	a	a	b	c	d	e
Чернозем	b	a	a	c	d	e
<b>МАСА КОРЕНА</b>						
Псеудоглеј	a	a	a	b	c	d
Чернозем	a	b	a	c	d	e

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$ .

Резултати садржаја Pb у корену сунцокрета су слични као и у надземној маси. Пре свега оба анализирани фактора, минералне сировине и тип земљишта статистички значајно утичу на повећање садржаја Pb у корену сунцокрета (минерални додаци  $F=162.7^{**}$  и тип земљишта  $F=126.8^{**}$ ).

Оба типа земљишта су показала да се садржај Pb мења у корену сунцокрета у зависности од додавања минералних сировина. Такође, и различити минерални додаци доприносе већу или мању промену концентрације Pb у корену.

Оно што је евидентно, као и код надземне масе, да додавање само апатита или зеолита не доприноси значајној промени садржаја олова у корену, те разлике нису статистички значајне. Додавањем Pb, без и са зеолитом или апатитом значајно се повећава његова концентрација у корену слачице (табела 58).

Појединачно сваки тип земљишта је имао донекле своје специфичности које су се одразиле на различите садржаје Pb у различитим условима додавања минералних сировина (табела 59).

На псеудоглејном земљишту садржај Pb у корену није се разликовао између контроле, K+зеолита и K+апатита, а код чернозема између контроле и K+апатит. Додавањем Pb у земљиште значајно се повећавао садржај и у корену сунцокрета (табела 60).

## Слачица

Садржај Pb у надземној маси слачице је испољио веома значајне промене и на различитим типовима земљишта и при различитим минералним додацима. Ти утицаји су били статистички веома значајни за минералне сировине  $F=60.27^{**}$  и тип земљишта  $F=70.59^{**}$ , табела 61. Дакле, оба фактора су испољила веома значајно дејство на промену садржаја Pb у надземној маси слачице.

Табела 61. - ANOVA надземне масе и масе корена слачице

Извори варијације	MS	F	F таблично ( $\alpha=0.01$ )	LSD таблично	
				$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
НАДЗЕМНА МАСА					
Минералне сировине	307.39	60.27**	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	36.00	70.59**	7.82		
МАСА КОРЕНА					
Минералне сировине	221.89	43.68**	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	117.04	22.99**	7.82		

\*\* - статистички веома значајна разлика

Анализирајући резултате појединачног LSD теста (табела 62) недвосмислено се уочава да додавање зеолита и апатита контроли садржај Pb се значајно не мења, али са додавањем Pb контроли значајно се повећава садржај у надземној маси слачице. Највећа концентracија је измерена у условима контрола + Pb.

Табела 62. - Значајност LSD теста у садржају Pb у надземној маси и маси корена слачице

Фактор	Контрола (К)	К+зеолит	К+апатит	К+Pb	К+Pb+зеолит	К+Pb+апатит
Надземна маса	a	a	a	c	d	e
Корен	a	b	c	d	e	f

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$

Анализирајући динамику промене Pb на сваком типу земљишта изоловано применом једнофакторске анализе варијансе (табела 63) запажа се да је у псеудоглеју нешто већи садржај Pb у свим варијантима у односу на чернозем. Међутим, на оба типа земљишта тај садржај се статистички значајно мења додавањем Pb, као и у варијанти са апатитом и зеолитом (код псеудоглеја  $F=32.66^{**}$ , а код чернозема  $F=27.73^{**}$ ).

Табела 63. - Једнофакторска ANOVA на оба типа земљишта

Тип земљишта	MS	F израчунато	LSD таблично	
			$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
НАДЗЕМНА МАСА				
Псеудоглеј	166.60	32.66**	2.179	3.055
Чернозем	141.43	27.73**		
МАСА КОРЕНА				
Псеудоглеј	133.86	25.99**	2.179	3.055
Чернозем	91.58	18.20**		

\*\* - статистички веома значајна разлика

Садржај Pb у надземној маси слачице није се значајно разликовао ни код псеудоглеја, ни код чернозема између контроле, K+зеолита и K+апатита. Међутим са додавањем Pb, у варијанти са зеолитом или апатитом садржај се значајно повећавао. Његова концентрација је највише измерена у варијанти контаминације земљишта са Pb на оба типа земљишта. На чернозему бележи се исти садржај Pb и код K+Pb+зеолит и K+ Pb+апатит, те нема статистички значајне разлике (табела 64).

Табела 64. - Значајност LSD теста у садржају Pb у надземној маси и маси корена слачице на испитиваним типовима земљишта

Фактор	Контрола (К)	К+зеолит	К+апатит	К+Pb	К+Pb+зеолит	К+Pb+апатит
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>						
Псеудоглеј	a	a	a	b	c	d
Чернозем	a	a	a	b	c	c
<b>МАСА КОРЕНА</b>						
Псеудоглеј	a	б	c	d	e	f
Чернозем	a	a	b	c	d	e

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0,05$ .

Анализирајући садржај Pb у корену слачице, запажа се слична тенденција као и код надземне масе слачице. Оба испитивана фактора, тип земљишта и минерални додаци статистички значајно утичу на садржај Pb у корену слачице, (минералне сировине  $F=43.68^{**}$  и тип земљишта  $F=22.99^{**}$ ).

Све измерене разлике садржаја Pb између испитиваних третмана су се статистички значајно разликовале (табела 62). Најмањи садржај је измерен у контроли+апатит, затим контрола+зеолит, а највећи у условима контрола + Pb.

На псеудоглеју све измерене разлике у садржају Pb између анализираних варијанти се међусобно статистички значајно разликују,  $p<0.01$  (табела 64), док на чернозему садржај Pb измерен у контролној варијанти и контроли+зеолит се статистички значајно не разликују. Остале разлике бележе статистичку значајност.

#### Укупан садржај Cd у корену и надземним деловима сунцокрета и слачице пре и после третмана са Cd на псеудоглеју и чернозему

##### Сунцокрет

Статистичка значајност садржаја Cd у надземој маси и корену сунцокрета на псеудоглеју и чернозему је приказан у табели 65.

Утицај оба испитивана фактора је испољио веома значајно дејство на промену концентрације Cd у надземној маси сунцокрета (минералне сировине  $F=106.09^{**}$ , тип земљишта  $F=100.10^{**}$ ).

Табела 65. - ANOVA надземне масе и масе корена сунцокрета

Извори варијације	MS	F	F таблично ( $\alpha=0.01$ )	LSD таблично	
				$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>					
Минералне сировине	386.59	106.09**	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	364.81	100.10**	7.82		
<b>МАСА КОРЕНА</b>					
Минералне сировине	129.38	24.35**	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	115.56	21.75**	7.82		

\*\* - статистички веома значајна разлика

У табели 66. приказана је статистичка значајност разлике садржаја Cd у контролној варијанти, али и у варијанти када је додаван само зеолит или апатит, као и Cd. Појединачним LSD тестом измерено је да те разлике у садржају Cd у надземној маси сунцокрета нема између контроле и зеолита и апатита, али има када се дода Cd. Највећи садржај Cd је измерен у варијанти контрола+ Cd и то на оба типа земљишта.

Табела 66. - Значајност LSD теста у садржају Cd у надземној маси и маси корена сунцокрета

Фактор	Контрола (К)	К+зеолит	К+апатит	К+Cd	К+Cd+зеолит	К+Cd+апатит
Надземна маса	a	a	a	b	c	d
Корен	a	a	a	b	c	d

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$

Уколико се варијанти контроли+Cd дода зеолит или апатит, садржај Cd се смањује, то је својствено за оба испитивана типа земљишта.

Табела 67. - Једнофакторска ANOVA на оба типа земљишта

Тип земљишта	MS	F израчунато	LSD таблично	
			$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>				
Псеудоглеј	411.381	60.28**	2.179	3.055
Чернозем	57.815	12.50**		
<b>МАСА КОРЕНА</b>				
Псеудоглеј	59.64	27.26**	2.179	3.055
Чернозем	702.3	83.16**		

\*\* - статистички веома значајна разлика

На основу израчунатих вредности LSD теста (табела 68) уочава се да се на псеудоглеју између контроле и додавања зеолита и апатита значајно не мења разлика садржаја Cd. Додавањем Cd у земљиште у варијанти без и са зеолитом или апатитом, разлика у садржају Cd постаје статистички значајна а највећа је у варијанти К+ Cd.

На чернозему нема разлике само између контроле и К+зеолит, у свим другим условима те разлике се статистички значајно разликују било у плусу или

минусу. У варијанти контрола+апатит је најмањи а у варијанти К+ Cd је највећи садржај Cd у надземној маси.

Табела 68. - Значајност LSD теста у садржају Cd у надземној маси и маси корена сунцокрета на испитиваним типовима земљишта

Фактор	Контрола (К)	К+зеолит	К+апатит	К+Cd	К+Cd+зеолит	К+Cd+апатит
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>						
Псеудоглеј	a	a	a	b	c	d
Чернозем	a	a	b	c	d	e
<b>МАСА КОРЕНА</b>						
Псеудоглеј	a	a	a	b	c	d
Чернозем	a	a	a	b	c	d

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$ .

Анализа садржаја Cd у корену сунцокрета је показала да значајно зависи од типа земљишта, али и од минералних додатака. Оба фактора су испољила статистичку значајност (минералне сировине  $F=24.35^{**}$ , тип земљишта  $F=21.75^{**}$ ), табела 65. Потпуно иста ситуација се бележи код садржаја Cd у корену, као и у надземној маси. У варијанти контрола, К+зеолит и К+апатит нема разлике у садржају Cd, док је највећа концентрација измерена када се контроли дода Cd, нешто мањи садржај је када се дода зеолит и још мањи ако се контроли и Cd дода апатит. Та тенденција се испољила на оба типа земљишта.

На чернозему је измерена нешто већа концентрација Cd у корену сунцокрета у односу на псеудоглеј, табела 67.

У табели 68 је приказано између којих испитиваних третмана има разлике у садржају Cd у корену сунцокрета. Закључак је готово идентичан као и код надземне масе сунцокрета. Додавање апатита и зеолита неконтаминираним земљишту нема статистичку значајност.

#### Слачица

Садржај Cd у надземној маси и корену слачице гајене на псеудоглеју и чернозему значајно се разликују како између испитиваних типова земљишта, тако и између различитих минералних додатака (табела 69).

Табела 69. - ANOVA надземне масе и масе корена слачице

Извори варијације	MS	F	F таблично ( $\alpha=0.01$ )	LSD таблично	
				$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>					
Минералне сировине	271.22	64.95 <sup>**</sup>	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	356.27	85.318 <sup>**</sup>	7.82		
<b>МАСА КОРЕНА</b>					
Минералне сировине	309.66	179.69 <sup>**</sup>	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	199.64	115.85 <sup>**</sup>	7.82		

<sup>\*\*</sup>- статистички веома значајна разлика



Статистичка значајност разлике измереног садржаја Cd измерене појединачним LSD тестом приказана је у табели 70.

Садржај Cd није се разликовао у надземној маси слачице у контролној варијанти и у варијанти K+зеолит, K+апатит, и на основу теста се добија да нема разлике у садржају Cd у надземној маси слачице у наведеним варијантама али има додавањем Cd контроли, као и у варијанти са K+Cd+зеолит и K+Cd+апатит.

Табела 70. - Значајност LSD теста у садржају Cd у надземној маси и маси корена слачице

Фактор	Контрола (К)	К+зеолит	К+апатит	К+Cd	К+Cd+зеолит	К+Cd+апатит
Надземна маса	a	a	a	b	c	d
Корен	b	a	a	c	d	e

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$

Статистичка анализа за сваки тип земљишта посебно употребом једнофакторске анализе варијансе приказан је у табели 71. Типови земљишта статистички веома значајно утичу на садржај Cd у надземној маси и маси корена слачице.

Табела 71. - Једнофакторска ANOVA на оба типа земљишта

Тип земљишта	MS	F <sub>израчунато</sub>	LSD <sub>таблично</sub>	
			$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>				
Псеудоглеј	181.79	106.93**	2.179	3.055
Чернозем	967.18	116.04**		
<b>МАСА КОРЕНА</b>				
Псеудоглеј	282.31	163.91**	2.179	3.055
Чернозем	657.49	381.34**		

\*\* - статистички веома значајна разлика

У оба типа земљишта се значајно мења садржај Cd у надземној маси додавањем Cd тако и у варијанти са зеолитом или апатитом (табела 72).

Табела 72. - Значајност LSD теста у садржају Cd у надземној маси и маси корена слачице на испитиваним типовима земљишта

Фактор	Контрола (К)	К+зеолит	К+апатит	К+Cd	К+Cd+зеолит	К+Cd+апатит
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>						
Псеудоглеј	a	a	a	b	c	d
Чернозем	a	a	a	b	c	d
<b>МАСА КОРЕНА</b>						
Псеудоглеј	a	b	ab	c	d	e
Чернозем	a	a	a	b	c	d

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$ .

Усвајање Cd у корену слачице готово има исту тенденцију као и надземна маса слачице. Најпре, оба испитивана фактора су показала статистички значајан утицај на промену Cd у корену слачице, минералне сировине  $F=179.69^{**}$  и тип земљишта  $F=115.85^{**}$  (табела 69).

Додавање зеолита и апатита контроли, садржај Cd у корену слачице се није значајно разликовао (табела 70). Разлике садржаја Cd у свим остали комбинацијама се статистички значајно разликују.

Анализирана је и промена садржаја Cd посебно за сваки тип земљишта применом теста једнофакторске ANOVA (табела 71). Садржај Cd се значајно разликује и мења у зависности од типа земљишта и од додатих минералних сировина.

У псеудоглеју садржај Cd се не разликује у условима K+апатит са K+зеолит и са контролом, док у свим осталим варијантама измерена разлика је статистички веома значајна.

На чернозему нема разлике у садржају Cd у корену слачице у контроли и при додавању зеолита и апатита. Са додавањем Cd значајно се повећава садржај Cd у корену и те разлике су статистички веома значајне (табела 72).

### Укупан садржај Zn у корену и надземним деловима сунцокрета и слачице пре и после третмана са Zn на псеудоглеју и чернозему

#### Сунцокрет

Утицај типа земљишта и минералних сировина је статистички значајан на промену садржаја Zn у надземној маси сунцокрета (минералне сировине  $F=159.0^{**}$ , тип земљишта  $F=97.0^{**}$ ), табела 73.

Табела 73. ANOVA надземне масе и масе корена сунцокрета

Извори варијације	MS	F	F таблично ( $\alpha=0.01$ )	LSD таблично	
				$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>					
Минералне сировине	1511	159.0**	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	926	97.0**	7.82		
<b>МАСА КОРЕНА</b>					
Минералне сировине	487	146.0**	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	330	99.0**	7.82		

\*\* - статистички веома значајна разлика

Анализирајући разлику оствареног садржаја Zn у надземној маси сунцокрета између свих третмана уочава се статистички значајна разлика (табела 74).

Табела 74. - Значајност LSD теста у садржају Zn у надземној маси и маси корена сунцокрета

Фактор	Контрола (K)	K+зеолит	K+апатит	K+Zn	K+Zn+зеолит	K+Zn+апатит
Надземна маса	a	b	c	d	e	f
Корен	a	b	c	d	e	f

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$

Анализирајући промену садржаја Zn на сваком типу земљишта посебно, констатује се да постоје разлике у концентрацији овог метала у надземној маси сунцокрета између испитиваних минералних додатака. Утицај минералних сировина, на кретање нивоа Zn је статистички веома значајан (табела 75).

Табела 75. - Једнофакторска ANOVA на оба типа земљишта

Тип земљишта	MS	F <sub>израчунато</sub>	LSD <sub>таблично</sub>	
			$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>				
Псеудоглеј	144.0	82.0**	2.179	3.055
Чернозем	293.0	196.0**		
<b>МАСА КОРЕНА</b>				
Псеудоглеј	448.0	93.0**	2.179	3.055
Чернозем	102.0	55.0**		

\*\* - статистички веома значајна разлика

Појединачна анализа и мерење разлике између свих третмана се статистички значајно разликују и на псеудоглеју и на чернозему (табела 76).

Табела 76. - Значајност LSD теста у садржају Zn у надземној маси и маси корена сунцокрета на испитиваним типовима земљишта

Фактор	Контрола (К)	К+зеолит	К+апатит	К+Zn	К+Zn+зеолит	К+Zn+апатит
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>						
Псеудоглеј	a	b	c	d	e	f
Чернозем	a	b	c	d	e	f
<b>МАСА КОРЕНА</b>						
Псеудоглеј	a	a	c	d	e	f
Чернозем	a	b	c	d	e	f

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$ .

Промена и кретање садржаја Zn у корену сунцокрета готово да има исту или сличну тенденцију као и у надземној маси сунцокрета. Наиме, оба испитивана фактора су испољила статистички значајан утицај на промену концентрације Zn у корену сунцокрета (минералне сировине  $F=146.0^{**}$ , тип земљишта  $F=99.0^{**}$ ), табела 73.

Разлике садржаја Zn се међусобно разликују у свим варијантама што је потврђено LSD тестом (табела 74).

Највећи садржај Zn у корену сунцокрета на псеудоглеју је измерен у условима додавања Zn, а најмања у присуству К+зеолит, што је и потврђено једнофакторским тестом ANOVA да постоји статистичка значајност (табела 75). На псеудоглејном земљишту се једино није уочила значајна разлика у садржају Zn између контроле и контроле+апатита, све остале разлике су статистички значајне (табела 76).

На чернозему све разлике садржаја Zn у корену су статистички значајне.

## Слачица

ANOVA анализом је утврђено да су оба фактора испољила веома значајан утицај на промену садржаја Zn у надземној маси слачице ( $F=90.0^{**}$  минералне сировине,  $F=50.2^{**}$  тип земљишта).

Кретање садржаја Zn је веома различито а у зависности од типа земљишта. На псеудоглеју најмањи садржај Zn у надземној маси је измерен у условима K+апатит, а на чернозему у контроли. Највећа концентрација Zn у надземној маси слачице, на оба типа земљишта, измерена у условима K+Zn.

Табела 77. - ANOVA надземне масе и масе корена слачице

Извори варијације	MS	F	F таблично ( $\alpha=0.01$ )	LSD таблично	
				$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>					
Минералне сировине	181.03	90.0 <sup>**</sup>	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	100.0	50.2 <sup>**</sup>	7.82		
<b>МАСА КОРЕНА</b>					
Минералне сировине	829.0	97.0 <sup>**</sup>	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	1203.0	140.0 <sup>**</sup>	7.82		

<sup>\*\*</sup> - статистички веома значајна разлика

Све измерене разлике у садржају Zn у надземној маси слачице се статистички значајно разликују (табела 78).

Табела 78. - Значајност LSD теста у садржају Zn у надземној маси и маси корена слачице

Фактор	Контрола (K)	K+зеолит	K+апатит	K+Zn	K+Zn+зеолит	K+Zn+апатит
Надземна маса	a	b	c	d	e	f
Корен	a	b	c	d	e	f

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$

Анализа једнофакторске варијансе је потврдила да се на оба типа земљишта мења садржај Zn у надземној маси слачице у зависности од промене минералних додатака и да су те разлике на оба типа земљишта статистички значајне (табела 80).

Табела 79. - Једнофакторска ANOVA на оба типа земљишта

Тип земљишта	MS	F <sub>израчунато</sub>	LSD <sub>таблично</sub>	
			$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>				
Псеудоглеј	176.7	71.0 <sup>**</sup>	2.179	3.055
Чернозем	346.9	23.0 <sup>**</sup>		
<b>МАСА КОРЕНА</b>				
Псеудоглеј	937.7	132.0 <sup>**</sup>	2.179	3.055
Чернозем	102.9	102.0 <sup>**</sup>		

<sup>\*\*</sup> - статистички веома значајна разлика

Табела 80. - Значајност LSD теста у садржају Zn у надземној маси и маси корена слачице на испитиваним типовима земљишта

Фактор	Контрола (К)	К+зеолит	К+апатит	К+Zn	К+Zn+зеолит	К+Zn+апатит
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>						
Псеудоглеј	a	b	c	d	e	f
Чернозем	a	b	c	d	e	f
<b>МАСА КОРЕНА</b>						
Псеудоглеј	a	b	c	d	e	f
Чернозем	a	b	c	d	e	f

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$ .

Готово идентични закључак се може извести и када је у питање садржај Zn у корену слачице. Оба испитивана фактора имају веома јак утицај на промену садржаја Zn у корену слачице (минералне сировине  $F=97.0^{**}$  и тип земљишта  $F=140.0^{**}$ ). Све су разлике садржаја Zn статистички значајне (табела 78).

Тест једнофакторске анализе (табела 79) је само потврдио да сваки тип земљишта условљава различит садржај Zn при различитим условима минералних сировина, међутим све разлике су и у овом случају статистички значајне (табела 80).

### Укупан садржај U у корену и надземним деловима сунцокрета и слачице пре и после третмана са U на псеудоглеју и чернозему

#### Сунцокрет

Садржај U у надземној маси сунцокрета на псеудоглеју и чернозему се статистички значајно разликује како између типова земљишта, тако и између додатих минералних сировина. Другим речима, показало се да оба фактора статистички веома значајно детерминишу ниво U у надземној маси сунцокрета (минералне сировине  $F=22.0^{**}$ , тип земљишта  $F=73.0^{**}$ ), табела 81.

Табела 81. - ANOVA надземне масе и масе корена сунцокрета

Извори варијације	MS	F	F таблично ( $\alpha=0.01$ )	LSD таблично	
				$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>					
Минералне сировине	173.6	22.0 <sup>**</sup>	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	574.1	73.0 <sup>**</sup>	7.82		
<b>МАСА КОРЕНА</b>					
Минералне сировине	605.1	284.0 <sup>**</sup>	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	999.1	469.0 <sup>**</sup>	7.82		

\*\* - статистички веома значајна разлика

У контроли, као и при додавању зеолита и апатита садржаја U није било, али са додавањем истог контроли или К+зеолиту или К+апатиту садржај уранијума се статистички значајно повећао у надземној маси сунцокрета (табела 82). Највећа концентрација у надземној маси сунцокрета је издвојена када се контроли додао U. Додавање U у варијанти са зеолитом и апатитом је

статистички значајно, повећао се садржај U али знатно мање него у варијанти без минералних сировина.

Табела 82. - Значајност LSD теста у садржају U у надземној маси и маси корена сунцокрета

Фактор	Контрола (К)	К+зеолит	К+апатит	К+U	К+U+зеолит	К+U+апатит
Надземна маса	a	a	a	b	c	d
Корен	a	a	a	b	c	d

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$

Анализирајући мобилност U на сваком типу земљишта одвојено (табела 83), може се закључити да и псеудоглеј и чернозем готово идентично реагују на додавање уранијума.

Додавањем U статистички се значајно мења садржај истог у надземној масу сунцокрета без разлика између типова земљишта.

Табела 83. - Једнофакторска ANOVA на оба типа земљишта

Тип земљишта	MS	F <sub>израчунато</sub>	LSD <sub>таблично</sub>	
			$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>				
Псеудоглеј	1470	194.0**	2.179	3.055
Чернозем	304.4	19.3**		
<b>МАСА КОРЕНА</b>				
Псеудоглеј	506	151.0**	2.179	3.055
Чернозем	776	87.0**		

\*\* - статистички веома значајна разлика

Када се контроли додао U и на псеудоглеју и на чернозему садржај U у надземној маси сунцокрета се веома значајно повећао. Значајно повећање садржаја U у надземној маси је и у варијанти са зеолитом и апатитом али готово упола мање него у варијанти K+U. На оба типа земљишта већи садржај U је у варијанти K+U+апатит у односу на K+U+зеолит, међутим измерене разлике у садржају U између њих нису испољиле статистичку значајност (табела 84).

Табела 84. - Значајност LSD теста у садржају U у надземној маси и маси корена сунцокрета на испитиваним типовима земљишта

Фактор	Контрола (К)	К+зеолит	К+апатит	К+U	К+U+зеолит	К+U+апатит
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>						
Псеудоглеј	a	a	a	b	c	c
Чернозем	a	a	a	b	c	c
<b>МАСА КОРЕНА</b>						
Псеудоглеј	a	a	a	b	c	d
Чернозем	a	a	a	b	c	d

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$ .

Испољене промене садржаја U у корену сунцокрета су сличне, као и код надземне масе. Оба испитивана фактора статистички значајно детерминишу ниво U у маси корена (минералне сировине  $F=284.0^{**}$ , тип земљишта  $F=469.0^{**}$ ), табела 81.

У варијантама контроле, К+зеолит, као и К+апатит није измерен садржај U у корену сунцокрета. Додавањем U, без или у присуству зеолита и апатита статистички се значајно мењао, тј. повећао садржај U у корену. Стога се оне статистички значајно разликују како између себе тако и у односу на варијанту контролу+U. Највећа концентрација U је детерминисана у условима К+U, док су у присуству зеолита и апатита те концентрације биле готово упола мање (табела 82).

Једнофакторска анализа варијансе (табела 83) показује, да је у оба типа земљишта слична тенденција кретања U у корену сунцокрета, те су и исте статистички значајности (табела 84).

### Слачица

Минералне сировине и тип земљишта значајно су утицали на садржај U у надземној маси слачице (минералне сировине  $F=489.7^{**}$ , тип земљишта  $F=489.07^{**}$ ). Оба типа земљишта у великој мери детерминишу промену садржаја U у надземној маси слачице, али и минерални додаци у значајној мери доприносе промени садржаја истог.

Табела 85. - ANOVA надземне масе и масе корена слачице

Извори варијације	MS	F	F таблично ( $\alpha=0.01$ )	LSD таблично	
				$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>					
Минералне сировине	124.77	489.7 <sup>**</sup>	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	124.48	489.07 <sup>**</sup>	7.82		
<b>МАСА КОРЕНА</b>					
Минералне сировине	194.31	564.0 <sup>**</sup>	3.90	2.064	2.797
Тип земљишта	584.45	1698.0 <sup>**</sup>	7.82		

\* - статистички веома значајна разлика

Кретање садржаја U у надземној маси слачице се идентично понаша као и код претходне биљке, сунцокрета. У условима контроле, као и додавањем

зеолита и апатита није уочено присуство урана у надземној маси, али са додавањем истог контроли као и у варијанти К+У+зеолит и К+У+апатит садржај се значајно повећао у надземној маси слачице. Највећи садржај У измерен је у условима К+У, а знатно мањи у присуству зеолита и апатита, чија се разлика у садржају У није статистички разликовала (табела 86).

Табела 86. - Значајност LSD теста у садржају У у надземној маси и маси корена слачице

Фактор	Контрола (К)	К+зеолит	К+апатит	К+У	К+У+зеолит	К+У+апатит
Надземна маса	a	a	a	b	c	d
Корен	a	a	a	b	c	d

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$

Тест једнофакторске анализе (табела 87), је потврдио претходну констатацију да се додавањем У у оба типа земљишта значајно повећао садржај У у надземној маси, стим што је у присуству зеолита и апатита садржај смањен (табела 88.).

Табела 87. - Једнофакторска ANOVA на оба типа земљишта

Тип земљишта	MS	F <sub>израчунато</sub>	LSD <sub>таблично</sub>	
			$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>				
Псеудоглеј	14.145	27.82**	2.179	3.055
Чернозем	147.40	149.89**		
<b>МАСА КОРЕНА</b>				
Псеудоглеј	482.0	394.0**	2.179	3.055
Чернозем	315.0	458.0**		

\*\* - статистички веома значајна разлика

Надземна маса слачице је потпуно исто реаговала на присуство У, на оба типа земљишта, као и сунцокрет, табела 88. У варијантама контрола, почетним варијантама када се производња одвијала у условима контроле, К+зеолит и К+апатит није утврђен садржај У у надземној маси слачице, додавањем У претходним варијантама новонастале разлике су статистички веома значајне.

Табела 88. - Значајност LSD теста у садржају У у надземној маси и маси корена слачице на испитиваним типовима земљишта

Фактор	Контрола (К)	К+зеолит	К+апатит	К+У	К+У+зеолит	К+У+апатит
<b>НАДЗЕМНА МАСА</b>						
Псеудоглеј	a	a	a	b	c	c
Чернозем	a	a	a	b	c	d
<b>МАСА КОРЕНА</b>						
Псеудоглеј	a	a	a	b	c	d
Чернозем	a	a	a	b	c	d

Напомена: Различите словне ознаке показују између којих третмана постоји статистички значајна разлика на нивоу  $p=0.05$ .



Садржај U у корену слачице је такође испољио велику зависност од типа земљишта и минералних додатака (минералне сировине  $F=564.0^{**}$ , тип земљишта  $F=1698.0^{**}$ ), табела 85. Као и надземна маса слачице, тако и корен има исте реакције на кретање U са његовим додавањем како контроли, тако и у варијанти са зеолитом или апатитом (табела 86).

Највећа концентрација U је измерена у условима контрола+U, а нешто мања у присуству зеолита и још мања додавањем апатита. Статистичка значајност дефинисаних разлика у садржају U на оба типа земљишта приказана је у табели 88, где се јасно уочава да се све дефинисане разлике садржаја урана статистички значајно разликују, изузев код контроле, K+зеолит и K+апатит јер ту урана није ни било.

## 7. ЗАКЉУЧАК

На основу резултата испитивања утицаја минералних сировина на бази зеолита и апатита на мобилност тешких метала (Pb, Cd, Zn) и радионуклида U у различитим типовима земљишта могу се извести следећи закључци:

- Зеолит припада групи клиноптилолита са односом  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  од 5.21, ниским садржајем тешких метала Cd  $2 \text{ mg kg}^{-1}$ , Pb  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ , Zn  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ , Mn  $88 \text{ mg kg}^{-1}$ , Ni  $15 \text{ mg kg}^{-1}$ , Cr  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ , Cu  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , Sb  $< 25 \text{ mg kg}^{-1}$ , високим капацитетом катјонске измене  $142 \text{ MmolM}^+ 100 \text{ g}^{-1}$ , где  $\text{Ca}^{2+}$  чини доминантни катјон са 66 %.
- Апатит из групе фосфата карактерише се следећим хемијским саставом 9.72%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 57.29%  $\text{SiO}_2$ , 3.39%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3.57%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.45%  $\text{TiO}_2$ , 15.04%  $\text{CaO}$ , 0.32%  $\text{MgO}$ , 0.16%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2.76%  $\text{K}_2\text{O}$ , ниским садржајем Pb ( $12 \text{ mg kg}^{-1}$ ), As ( $8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) и U ( $6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), као и осталих тешких метала F ( $0.237 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cd ( $4 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Zn ( $89 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cu ( $19 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Ni ( $27 \text{ mg kg}^{-1}$ ), и Mn ( $465 \text{ mg kg}^{-1}$ ).
- Минералне сировине на бази апатита и зеолита статистички веома значајно утичу на промену рН вредности основног контаминираног раствора рН=5.00 у филтратима Pb, U и Cd, као и при рН 7.00 вредности основног раствора Pb и Cd и статистички значајно у филтрату U. Највеће промене рН вредности и највише рН вредности филтрата уз минимална колебања у временском интервалу од 180 минута, при рН=5.00, забележили су основни раствори Pb и U кроз колону напуњену апатитом. Основни раствори Zn а посебно Cd имају ниже рН вредности филтрата кроз апатит као и велика варирања у 180 минута. Промене рН вредности основних контаминираних (Pb, Zn, Cd, U) раствора рН=5.00, забележене су и након пропуштања кроз колоне са зеолитом али знатно мањег интензитета, при чему остаје исти распоред утицаја основних раствора контаминената  $U > \text{Pb} > \text{Zn} \geq \text{Cd}$  на промене рН вредности као код апатита. Основни контаминирани раствор са Pb, Cd, Zn, U, рН=7.00, под утицајем апатита у колонама, има исти тренд промена рН вредности филтрата као при рН=5.00. Више рН вредности филтрата, ниже осцилације у временском периоду од 180 минута добијене су из колоне са зеолитом при рН=7.00, него при рН=5.00, али ниже у односу на филтрат кроз апатит.
- Добијени резултати садржаја Pb, Cd, Zn и U у филтрату указују на различит афинитет зеолита и апатита према штетним тешким металима и радионуклиду, као и степену и брзини могуће успешности успостављања динамичке равнотеже процеса адсорпције или преципитације у киселој и у

неутралној средини. Зеолит и апатит процесима адсорпције/преципитације могу успешно да имобилишу Pb при рН вредности 5.00 и 7.00 основног раствора, јер је садржај Pb у филтрату  $<0.5 \text{ mg l}^{-1}$  у свим интервалима мерења од 180 минута. Кадмијум је процесима адсорпције брже и успешније имобилисан од стране зеолита него од стране апатита, без обзира на рН услове средине у колонама. Садржај Cd у филтрату добијеном кроз колону са апатитом за обе рН вредности средине након истека 180 минута је висок. Минералне сировине, зеолит и апатит, показиле су веома сличан афинитет на имобилизацију Zn у условима и киселе и нетралне средине основног раствора при чему је садржај у филтрату знатно нижи него у условима рН=5.00. Уранијум јон је боље имобилисан применом апатита него зеолита без обзира на рН вредност основног раствора. Зеолит, као и апатит, је у имобилизацији U ефикаснији у киселој средини.

- XRD-анализом зеолита је утврђено да процес адсорпције Pb, Cd, Zn и U није укључивао само површинске ћелије зеолита, већ су једним малим делом ушли у кавезе и канале порозне структуре клиноптилолита. Хидратизовани облици ових катјона нису могли комплетно дифузирати у микропоре клиноптилолита због свог јонског радијуса. Инкорпорација Pb, Cd, Zn и U у оквир зеолита због тога је само благо променила параметре решетке.
- У лабораторијским условима, 24 часа након контаминације земљишта са тешким металима, утврђено је да су зеолит и апатит утицали на смањење садржаја воднорастворљивих и лакоприступачних облика Pb, Cd и Zn у контаминираним и неконтаминираним земљишту без обзира на земљишне услове. Код Cd је утврђено највеће учешће ДТРА-облика у укупном садржају (22 %-чернозем, 13 %-псеудоглеј), затим код Pb (20 %-чернозем, 5.8 %-псеудоглеј), а најмање код Zn (1.2 %-чернозем, 1.5 %-псеудоглеј). Садржај воднорастворљивих и лакоприступачних форми тешких метала Pb, Zn, Cd у земљишту након 30 дана од контаминације, значајно се не разликују од третмана након 24 часа, указујући да се наведени процеси брзи и дешавају у првих 24 часа.
- Додавање тешких метала Pb, Cd, Zn и радионуклида U у земљиште различито је утицало на морфофизиолошке особине сунцокрета и слачице.

Олово додат псеудоглејном земљишту статистички је значајно утицало на смањење раста корена, надземне масе и проценат никлих биљака сунцокрета у односу на неконтаминирано земљиште. На чернозему негативан ефекат Pb је био израженији. Слачица у присуству Pb, на киселом земљишту повећава надземну масу а смањује масу корена, док се маса корена и надземна маса смањује на чернозему у односу на контролу. Морфофизиолошке особине слачице показале су већу толерантност према повећаном садржају Pb у земљишту у односу на сунцокрет.

Кадмијум додат псеудоглејном земљишту је статистички значајно утицао на повећање масе корена и надземне масе сунцокрета, док је негативно утицао на висину биљке, у односу на неконтаминирано земљиште. Кадмијум додат чернозему испољио је позитиван утицај на масу корена, а негативан на

надземну масу сунцокрета. Код слачице је додавање Cd у псеудоглејно земљиште и чернозем стимулативно деловало на све мерене морфофизиолошке особине.

Највећи негативан утицај на раст и развој сунцокрета на псеудоглејном земљишту имао је Zn, што се токсично одразило и на масу корена и надземног дела биљке у односу на контролну варијанту. На чернозему, за разлику од псеудоглеја, Zn има позитиван утицај на повећање масе корена и надземне масе сунцокрета. Негативан утицај Zn на морфофизиолошке особине слачице гајене на псеудоглеју је далеко мањи од утицаја на сунцокрет, док је на чернозему утицај Zn био позитиван за повећање надземне масе и негативан за корен. Слачица је толерантија на повећан садржај Zn у земљишту у односу на сунцокрет.

Толерантност сунцокрета и слачице према U у различитим земљишним условима је слична.

Додате минералне сировине на бази зеолита и апатита у варијантама са или без уношења Pb, Cd, Zn, U имају позитиван ефекат на све испитиване особине сунцокрета гајеног на чернозему. На псеудоглејном земљишту утицај зеолита је био негативан на масу корена у варијанти са Zn и U, и апатита са Zn.

Додавање зеолита у псеудоглејно земљиште негативно утиче на масу корена и надземну масу слачице у контролној варијанти, као и у варијантама са додатим Pb, Cd и U. Додавање апатита у псеудоглејно земљиште са додатим Cd негативно утиче на масу корена слачице. Утицај зеолита и апатита на морфофизиолошке особине слачице је потпуно исти на чернозему и псеудоглејном земљишту.

- Олово у контаминираним псеудоглеју и чернозему се акумулира у корену сунцокрета и слачице, а малим делом се транслоцира до надземног дела биљке. Садржај Pb у корену биљака гајеним на псеудоглејном земљишту је већи у односу на чернозем, указујући да је мобилност Pb знатно већа у киселој средини. Зеолит и апатит утицали су на смањење садржаја Pb и његову мобилност у корену и надземној маси сунцокрета и слачице, без обзира на земљишне услове. Утицај апатита је већи у односу на зеолит, тако да се процес преципитације показао бржим и јачим у односу на адсорпциони процес код зеолита.
- Садржај Cd у корену сунцокрета и слачице не зависи од типа земљишта, док је транслокација Cd у надземне делове знатно већа у киселој него у неутралној средини. Минералне сировине на бази зеолита и апатита су утицале на смањење мобилности и доступности Cd биљкама сунцокрета и слачице без обзира на тип земљишта. Апатит је ефикаснији од зеолита у имобилизацији овог тешког метала.
- На земљишту типа псеудоглеј контаминираним Zn, утврђено је веће усвајање овог метала од стране корена и премештање до надземног дела сунцокрета и слачице него код земљишта неутралне рН реакције. Процес преципитације Zn као механизма имобилизације токсичног метала са апатитом показао се

бржим и јачим у односу на адсорпциони процес код зеолита, посебно на псеудоглејном земљишту.

- Уранијум јон у земљишту неутралне рН реакције типа чернозем, има већу мобилност и усвајање од стране корена и надземног дела и сунцокрета и слачице него код земљишта киселе реакције земљишта. Уранијум јон је у контаминираним земљиштима највећим делом остао у корену код обе биљне врсте. Додавањем зеолита и апатита значајно је смањена мобилност U у земљишту, ефикасност апатита као преципитатора U показала се потпуно оправданим на земљишту киселе хемијске реакције, док је на чернозему имобилизација била мања.
- Истраживања у овој докторској дисертацији су показала да се зеолити и апатити, механизмима адсорпције и преципитације, као минералне сировине могу успешно користити за смањење мобилности Pb, Cd, Zn и U у земљишту типа псеудоглеј и чернозем. Висок сорпциони капацитет зеолита и стабилизације са апатитом за испитиване тешке метале и радионуклид, кратко време постизања равнотеже ефикасности, степена стабилизације, представља једноставан, јефтин и успешан поступак примене ових материјала из домаћих лежишта у технологији имобилизације штетних елемената у земљишту.

## 8. ЛИТЕРАТУРА

1. Abdelouas A., Lutze W., Nuttall H.E. (1999): Uranium Concentration in the Subsurface: Characterization and Remediation. *Minerology, Geochemistry and the Environment*, Chapter 9, Vol. 38: 433-473.
2. Abdel-Sabour M. F. (2007): Remediation and bioremediation of uranium contaminated soils. *Electronic journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 6, (5): 2009-2023.
3. Adhikari T. and Singh M.V. (2003): Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. *Geoderma*, 114: 81-92.
4. Adriano D.C. (2001): Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals. 2nd ed. Springer, New York, NY: 867.
5. Adriano D. C. (1986): Trace elements in the terrestrial environment. New York, Springer-Verlag: 533.
6. Ahmad P., Nabib G., Ashraf M. (2011): Cadmium-induced oxidative damage in mustard [*Brassica juncea* (L.) Czern.& Coss.] plants can be alleviated by salicylic acid. *South African Journal of Botany*, Vol. 77: 36-44
7. Angelova V. R., Ivanov K. I., Krustev S. V. (2010): Effect Of Phosphorous, Organic And Spropel Amendments On Lead, Zinc And Cadmium Uptake By Triticale From Industrially Polluted Soils. *Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy*, Vol. 13: 253-265.
8. Anspaugh L. R., Catlin R. J., Goldman M. (1988): The global impact of the Chernobyl reactor accident. *Science*, Vol. 242: 1513-1519.
9. Arduini I., Gotbold D. and Onnis A. (1996): Cadmium and copper uptake and distribution in Mediterranean tree seedlings. *Physiologia Plantarum*, Vol. 97: 111-117.

10. Arey J. S., Seaman J. C, Bertsch P. M. (1999): Immobilization of U (VI) in contaminated sediments by apatite addition. *Environmental Science and Technology*, Vol. 33 (2): 337-342.
11. Arpa C., Say R., Satiroglu N., Bektas S., Yurum Y. and Genc O. (2000): Heavy metal removal from aquatic systems by Northern Anatolian smectites. *Turkish Journal of Chemistry*. 24: 209-215.
12. Alloway B. J (1995): *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional: London (2nd edn.), Springer Science & Business Media :368.
13. Alther G. R. (2001): Organoclays remove organics and metals from water. In. *Proceedings, Soil, Sediments and Groundwater*, Amherst, University of Massachusetts.
14. Alther G. R. (2005): Evaluation of Two Organoclays, Clinoptilolite and Hydroxy-Apatite as Sorbents for Heavy Metal Removal from Water. *Contaminated Soils, Sediments and Water: Science in the Real World, PART VIII Remediation*, Chapter 29: 457-466.
15. Alther G. R., (2002): Using Organoclays to enhance carbon filtration. *Waste Management*, Vol. 22: 507-513.
16. Altschuler Z.S., Berman Z.V. and Cuttita F. (1967): Rare Earths in Phosphorites Geochemistry and Potential Recovery. U.S. Geological Survey Professional Paper, Paper 66-3, Denver: 35.
17. Asami T. (1991): Cadmium pollution of soils and human health in Japan. In: *Human and animal health in relation to circulation processes of selenium and cadmium* (editor Lag J), The Norwegian Academy of Science and Letters: 115-125.
18. Auboiroux M., Baillif P., Touray J.C. and Bergaya F. (1996): Fixation of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  by a Ca-montmorillonite in brines and dilute solutions: preliminary results. *Applied clay science*, Vol. 11, No 2-4: 117-126.
19. Babel S., Kurniawan T.A. (2003): Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 97, No 1-3: 219-243.
20. Bailey H.C., Elphick J.R., Potter A., Chao E., Konasewich D., Zak J.B. (1999): Causes of toxicity in stormwater runoff from sawmills. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 18, No 7: 1485-1491.
21. Barrer R. M. (1978): *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves* Academic Press, New York: 497.

22. Bargar J. R., & Brown G. E. (2000): Impact of Recent Research on Environmental Remediation and Technologies, Molecular Environmental Science Group Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (<http://www-ssrl.slac.stanford.edu/mes/hlights.html>): 1-11.
23. Berner R.A. (1981): Kinetics of weathering and diagenesis. In Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, Vol. 8: 111-134.
24. Boisson J., Ruttens A., Mencha M., Vangronsveld J. (1999): Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation. Environmental Pollution, Vol. 104, No 2: 225-233.
25. Borgå P., Elowson T., Liukko K. (1996): Environmental loads from water-sprinkled softwood timber. 1. Characteristics of an open and a recycling watering system. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 15, No 6: 856-867
26. Bošković-Rakočević Lj., Milivojević J., Milošević T., Paunović G. (2014): Heavy Metal Content of Soils and Plum Orchards in an Uncontaminated Area. Water, Air, & Soil Pollution, Vol. 225: 2199.
27. Bošković-Rakočević Lj., Pavlović R., Bogdanović D. (2014): Effect Of Fertilization On Available Cadmium Level In Soil And Lettuce. Acta Agriculturae Serbica, Vol. XIX, No 37: 3-14
28. Blaylock M.J., Salt D.E., Dushenkov S., Zakharova O., Gussman C., Kapulnik Y., Ensley B.D. and Raskin I. (1997): Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soilapplied chelating agents. Environmental Science and Technology, Vol. 31, No 3: 860- 865.
29. Brennan M.A., Shelley M.L. (1999): A model of the uptake, translocation, and accumulation of lead (Pb) by maize for the purpose of phytoextraction. Ecological Engineering, Vol. 12: 271-297.
30. Brown S. L., Chaney R. L., Lloyd C. A., Angle J. S. and Ryan J. A. (1996): Relative uptake of cadmium by garden vegetables and fruits grown on long-term biosolid-amended soils. Environmental Science & Technology, Vol 30, No 12: 3508-3511.
31. Brigatti M. F., Corradine F., Franchini G. C., Mazzoni S., Medici L. and Poppil L. (1995): Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-waters: exchange of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  from aqueous solutions. Applied Clay Science, Vol 9: 383-395.



32. Brigatti M. F., Medici L. and Poppil L. (1996): Sepiolite and industrial wastewater purification: removal of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, Vol. 11: 43-54.
33. Brigatti M. F., Colonna S., Malferrari D., Medici L. and Poppil L. (2005): Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS, and EXAFS study. *Applied Clay Science*, Vol. 28: 1-8.
34. Blanchard G., Maunaye M. and Martin G. (1984): Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites. *Water Research*, Vol. 18, No 2: 1501-1507.
35. Blum W. E. (2002): Environmental protection through sustainable soil management, a holistic approach. *Sustainable Land Management - Environmental Protection A Soil Physical Approach*, Ed. Pagliai and Jones. *Advances in Geoecology*, Vol 35: 1-8.
36. Cao X., Ma. L. Q., Rhue D. R., Appel C. S. (2004): Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. *Environmental Pollution*, Vol. 131: 435-444.
37. Calabretta M., Hansen B., Harvey G. and Morel D. (2001): Treatment of Metals-Impacted Groundwater with a Semi-Passive Organic Apatite System. Presented at GeoDestiny-Resources for the Future, 107<sup>th</sup> Annual Meeting of the Northwest Mining Association, Spoken, WA. ([http://www.pimsnw.com/files/pu\\_uapatite1.pdf](http://www.pimsnw.com/files/pu_uapatite1.pdf)).
38. Castaldi P., Santona L., Enzo S., Melis P. (2008): Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  cations. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 156: 428-434.
39. CEC (1986): Council Directive of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. *Official Journal of the European Communities* L181: 6-12.
40. Cieśliński G., Neilsen G. H., Hogue E. J. (1996): Effect of soil cadmium application and pH on growth and cadmium accumulation in roots, leaves and fruit of strawberry plants (*Fragaria × ananassa* Duch.). *Plant and Soil*, Vol. 180, No 2: 267-276
41. Cioffi R., Maffucci L., Martone G., Santoro L. (1998): Feasibility of manufacturing building materials by recycling a waste from ion exchange process. *Environmental Technology*, Vol. 19, No 11: 1145-1150.
42. Colella C. (1999): Environmental Applications of Natural Zeolitic Materials Based on Their Ion Exchange Properties. *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, Volume 362: 207-224.

43. Conca J. L. (1997): Phosphate-Induced Metal Stabilization (PIMS). Final Report to the U. S. Environmental Protection Agency #68D60023, Res. Triangle Park, NC (<http://www.pimsnw.com/papers/apatite.html>).
44. Conca J.L., Wright J. (2006): An- Apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd. *Applied Geochemistry*, Vol. 21: 2188-2200.
45. Connors K.A. (1990): *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, ISBN: 978-0-471-72020-1: 496.
46. Chandra R., Bharagava R.N., Yadav S., Mohan D. (2009): Accumulation and distribution of toxic metals in wheat (*Triticum aestivum* L.) and Indian mustard (*Brassica campestris* L.) irrigated with distillery and tannery effluents. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162: 1514–1521.
47. Chaney R.L. (1993): Zinc phytotoxicity. *Zinc in soil and plants*. Dordrecht, the Netherlands: Kluwer Academic Publisher: 135–150.
48. Chelishchev N. F. (1995): Use of natural zeolites at Chernobyl. In: Ming D.W., Mumpton F.A [ed.] *Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use*, Brockport, New York: International Committee on Natural Zeolites: 525-532.
49. Chlopecka A. and Adriano D.C. (1996): Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: Bioavailability and chemical form of zinc. *Environmental Science & Technology*, Vol. 30, No 11: 3294-3303.
50. Chlopecka, A. and Adriano D.C. (1997a): Influence of zeolite, apatite, and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. *Science of the Total Environment*, Vol. 207, No 2-3: 195–206.
51. Chlopecka A. and Adriano D.C. (1997b): Zinc uptake by plants on amended polluted soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, Vol. 43: 1031–1036.
52. Chlopecka A., Bacon J. R., Wilson M. J. and Kay J. (1996): Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from Southwest Poland. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 25, No 1: 69-79.
53. Chlopecka A. (1996): Assessment of forms of Cd, Zn, and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in Southwest Poland. *Science of the Total Environment*, Vol 188, No 2-3: 253-262.
54. Chen H.B., Wright Z.V., Conca Z.L. and Peurrung L.M. (1997a): Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite. *Environmental Science and Technology*, Vol. 31, No 3: 624-631.

55. Chen H.B., Wright Z.V., Conca Z.L. and Peurrung L.M. (1997b): Evaluation of Heavy Metal Remediation Using Mineral Apatite. *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 98, No 1-2: 57-78.
56. Cheng C.F. and Hseu Z.Y. (2002): In-situ immobilization of cadmium and lead by different amendments in two contaminated soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 140, 73-84.
57. Chow L.C. (2001): Solubility of Calcium Phosphates, *Monographs in Oral Science*, Karger, Vol. 18: 94-111.
58. Clemens S. (2006): Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie*, Vol. 88, No 11: 1707-1719.
59. Cunningham S.D. and Ow D.W. (1996): Promises and prospects of phytoremediation. *Plant Physiology*, Vol. 110, No. 3: 715-719.
60. Czupyrna G., Levy R. D., MacLean A. I. and Gold H. (1989): *In Situ Immobilization of Heavy-Metal-Contaminated Soils*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, U.S.A: 153.
61. Damian F. and Damian G. (2007): Detoxification of Heavy Metal Contaminated Soils. *American Journal of Environmental Sciences*, Vol. 3 (4): 193-198.
62. Dan V. T., Krishnaraj S., Saxena P. K. (2002): Cadmium and nickel uptake and accumulation in scented Geranium (*Pelargonium* sp. 'Frensham'). *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 137, Vol. 1-4: 355-364.
63. Davies B.E., Roberts L.J. (1978): The distribution of heavy metal contaminated soils in north-east Clwyd, Wales. *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 9, No 4: 507-518.
64. Davies B.E. (1988): Lead in soil: Its sources and typical concentration. In *Lead in Soil: Issues and Guidelines* (B. E. Davies and B. G. Wixson, eds.), Science Reviews Ltd., Northwood: 65-72
65. Davis A., Ruby M. V. and Bergstrom P. D. (1992): Bioavailability of arsenic and lead in soils from the Butte, Montana, Mining District. *Environmental Science and Technology*, Vol. 26, No 3: 461-468.
66. Davies B.E. (1993): Radish as an indicator plant for derelict land - uptake of zinc at toxic concentrations. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, Vol. 24: 1883-1895.
67. Deer W.A., Howie R.A. and Zussman Z. (1978): *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Longman Group Ltd., London: 528.

68. DeVivo B., Ippolito F, Capaldi G, Simpson P.R (1984): Uranium geochemistry, mineralogy, geology, exploration and resources, Stephen Austin, Hertford, England, DOI 10.1007/978-94-009-6060-2: 201.
69. Donat R., Akdogan A., Erdem E. and Cetisli H. (2005): Thermodynamics of Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 286: 43-52.
70. Dugalić G., Gajić B. (2005): *Pedologija praktikum*, Čačak: 1-175.
71. Dushenkov S., Mikheev A., Prokhnevsky A., Ruchko M. and Orochinsky B. (1999): Phytoremediation of Radiocesium-Contaminated Soil in the Vicinity of Chernobyl, Ukraine. *Environmental Science and Technology*, Vol. 33, No. 3: 469-475.
72. Dursun S., Asuman P., Emin A.M. (2008): Lead Pollution Removal from Water via Clinoptilolite Fixed Bed Column. *Blacksea International Environmental Symposium, BIES 08*, (sdursun@selcuk.edu.tr): 1-11.
73. Ebbs S.D., Brady D.J., Kochian L.V. (1998): Role of uranium speciation in the uptake and translocation of uranium by plants. *Journal of Experimental Botany*, Vol. 49, No 324: 1183-1190
74. EC (2002): Communication of 16 April 2002 from the Commission to the council, the European Parliament, the Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: towards a thematic strategy for soil protection. *European Commission, Brussels, Belgium*: 39.
75. Echeverria J.C., Morera M.T., Mazkiaran C., Garrido J.J. (1998): Competitive sorption of heavy metal by soils, Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution*, Vol. 101, 275-284.
76. Echeverria J. C., Zerranz I., Estella J. and Garrido J.J. (2005): Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of lead on illite. *Applied Clay Science*, Vol. 30: 103-115.
77. Elrashidi M. A., O'Connor, G. A., (1982): Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 46, 1153-1158.
78. Elzinga E.J. and Sparks D.L. (2001): Reaction condition effects on nickel sorption mechanism in illite-suspension. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 65: 94-101.
79. Entry J. A., Vance N. C., Hamilton M. A., Zabowski D., Watrud L. S., Adriano D. C. (1996): Phytoremediation of soil contaminated with low concentrations of radionuclides. *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 88, No 1: 167-176.

80. Entry J. A., Watrud L. S., Manasse R. S. and Vance N. C. (1997): Phytoremediation and reclamation of soils contaminated with radionuclides. Chapter 22 of Phytoremediation of soil and water contaminants. In: Kruger EL, Anderson TA, Coats, JR (eds), New York: American Chemical Society: 299–306.
81. Entry J.A., Watrud L.S. and Reeves M. (1999): Accumulation of <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr from Contaminated Soil by Three Grass Species Inoculated With Mycorrhizal Fungi. *Environmental Pollution*, Vol. 104: 449-457.
82. EPA (1991): Environmental Protection Agency. Description and Sampling of Contaminated Soils. EPA 625/12-91-002, Office, Washington, D.C.
83. EPA (1993): Environmental Protection Agency. Description and Sampling of Contaminated Soils: A Field Pocket Guide, EPA/625/12-91/00.
84. Ervio R. (1991): Acid-induced leaching of elements from cultivated soils. *Annales Agriculturae Fenniae*, Vol. 30: 331–344.
85. Ernst W.H.O., Verkleij J.A.C., Schat H. (1992): Metal tolerance in plants. *Acta Botanica Neerlandica*, Vol. 41:229-248.
86. Faghihian H, Ghannadi Marageh M, Kazemian H. (1999): The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> from municipal wastewater. *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 50: 655–660.
87. FAO/WHO (1984): Contaminants. In *Codex Alimentarius*. Codex Alimentarius Commission, Rome. Vol. XVII, Edition 1: 208.
88. FAO (2001): <http://www.fao.org/soils-portal/soil-survey/soil-classification/en/>, Lecture notes on the major soils of the world.
89. Farm C. (2002): Metal sorption to natural filter substrates for storm water treatment – column studies. *The Science of the Total Environment*, Vol. 298, No 1-3: 17–24.
90. Faure G. (1977): Principles of isotope geology. John Wiley and Sons, New York: 589.
91. Flury M. & Harash J. B. (2000): Remediation of uranium contaminated mine waste, Project, State of Washington Water Research Center Report WRR-04. U.S. Geological Survey Grant No. 1434-HQ96GR02704, Revision 8, Period March 1999 to February 2000: 25.
92. Foy C.D., Chaney R.L., White M.C. (1978): The physiology of metal toxicity in plants. *Annual Review of Plant Physiology*, Vol. 29: 511–566.

93. Gadapati W.R., Macfie S.M. (2006): Phytochelatins are only partially correlated with Cd-stress in two species of Brassica. *Plant Science*, Vol. 170, No 3: 471–480.
94. Gerania L. (2007): Review of Zero Valent Iron and Apatite as reactive materials for Permeable Reactive Barrier. Term Paper SS 07/08, major in Biogeochemistry and Pollutant Dynamics Department of Environmental Sciences, ETH Zurich: 16.
95. Gimeno-García E. (1993): Impacto de la Actividad Agrícola y Especiación Química de Metales Pesados en un Suelo de Arrozal del Parque Natural de la Albufera (Valencia), Doctoral Thesis Valencia, Spain: University of Valencia: 175.
96. Gottardi G., Galli E. (1985): *Natural zeolites*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg New York: 1-34.
97. Glass D.J. (2000): Economic Potential of Phytoremediation, in *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean-Up the Environment*", B. Ensley and I. Raskin, eds., John Wiley & Sons: 15-31.
98. Greene D. (1993): Effects of lead on the environment, This article is extracted from the interim report ("Revising Australian Guidelines for Lead", July 1993) to the NHMRC, of the RMIT (Royal Melbourne Institute of Technology) consultancy team, for which Deni Greene is the senior researcher. The final report is due out at the end of July '93:1-5.
99. Greger M. and Lindberg M. (1986): Effects of Cd and EDTA on young sugar beets (*Beta vulgaris*). I. Cadmium uptake and sugar accumulation. *Plant physiology*, Vol. 66: 69–74.
100. Grubišić M., Bošković Rakočević LJ., Stojanović M., Mihajlović M., Milojković J., Hojka Z. (2011): Polupropustljive barijere na bazi zeolita i apatita za sprečavanje kontaminacije zemljišta i podzemnih voda. III Savetovanje Stanje i perspektive deponija pepela, šljake i jalovine u termoelektranama i rudnicima: 226-235.
101. Gu J.G., Lin Q.Q., Hu R., Zhuge Y.P., Zhou Q.X. (2005): Translocation behavior of heavy metals in soil-plant system: a case study from Qingchengzi lead-zinc mine in Liaoning Province. *Journal of Agro-Environment Science*, Vol. 24: 634–637.
102. Guo G, Zhou Q, Ma LQ. (2006): Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol. 116, No 1: 513–528.
103. Gworek B., Borowiak M., Kwapisz J. (1998): Effect of zeolite-bearing rocks upon inactivation of cadmium in soils, *Roczniki Gleboznawcze. Soil Science Annual*), t.xlix nr. 1/2 warszawa: 71-78.

104. Hamidpour M., Afyuni M., Kalbasi M., Khoshgoftarmanes A.H., Inglezakis V.J. (2010): Mobility and plant-availability of Cd(II) and Pb(II) adsorbed on zeolite and bentonite. *Applied Clay Science*, Vol. 48: 342–348.
105. Hayens R. J. and Naidu R. (1998): Influence of lime, fertilizer and manure applications on soil organic matter content and soil physical conditions. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, Vol. 51, No 2: 123-137.
106. Harrison R.M (1996): *Pollution: Causes, Effects and Control* (3rd edn.). Royal Society of Chemistry: Cambridge: 578.
107. Harter R. D. (1992): Competitive sorption of cobalt, copper, and nickel ions by a calcium saturated soil. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 56: 444-449.
108. Hemijske metode ispitivanja zemljišta (1966): Priručnik za ispitivanje zemljišta, knjiga 1, Beograd-Zemun: 1-279.
109. Hodson M. E., Valsami-Jones E., and Cotter-Howells J. D., (2000): Bone meal addition as a remediation treatment for metal contaminated soil. *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, No 16: 3501–3507.
110. Hseu Z. Y. (2004): Evaluating Heavy Metal contents in nine composts using four digestion methods. *Bioresource Technology*, Vol. 95: 53-59.
111. Indianara C.O., Maria A.S.D.B., Edson A.S., João H.D., Pedro A.A., Osxaldo C.M.L. (2009): A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161: 1404–1412.
112. Jain C.K., Ram D. (1997): Adsorption of lead and zinc on bed sediments of river Kali. *Water Research*, Vol. 31, No 1: 154 –162.
113. Jang A., Choi Y. S., Kim I. S. (1998): Batch and column tests for the development of an immobilization technology for toxic heavy metals in contaminated soils of closed mines. *Water Science and Technology*, Vol. 37, No 8: 81–88.
114. Kabata-Pendias A. and Pendias H. (2001): *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, FL: 413
115. Kabata-Pendias A., Bruummer G. W. (1992): Ecological consequences of As, Cd, Hg, and Pb enrichment in European soils. In: Hutchinson T.C., Meema K., Gordon K. (Eds.), *Global Perspectives on Lead, Mercury, and Cadmium Cycling in Environment*. Wiley Eastern, New Delhi: 107– 114.
116. Kabata-Pendias A., Pendias H. (1992): *Trace Elements in Soils and Plants* CRC Press, London: 365.

117. Kaduk J.A. & Faber J. (1995): Crystal structure of zeolite y as a function of ion exchange. *The Rigaku Journal*, Vol. 12, No 2: 14-34.
118. Kamal M., Ghalya A.E., Mahmouda N., Cote R. (2004): Phytoaccumulation of heavy metals by aquatic plants. *Environment International*, Vol. 29: 1029-1039.
119. Kang K. C., Ju, J.H. (2015): Morphological Responses of Korean Native Plant *Hosta longipes* to Heavy Metals Cd, Pb, and Zn. *Journal of Environmental Science International*, Vol. 24, No 12: 1583-1590.
120. Kalbasi M., Peryea F.J., Lindsay W.L., Drake S. R. (1995): Measurement of divalent lead activity in lead arsenate contaminated soils, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 59: 1274-1280.
121. Katsou E, Malamis S, Tzanoudaki M, Haralambous KJ, Loizidou M. (2011): Regeneration of natural zeolite polluted by lead and zinc in wastewater treatment systems. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 189, No 3: 773-786.
122. Kastori R. (1990): Neophodni mikroelementi, Naučna knjiga, Beograd: 265.
123. Kaznina N.M., Titov A.F. (2014): The Influence of Cadmium on Physiological Processes and Productivity of Poaceae Plants. *Biology Bulletin Reviews*, Vol. 4, No. 4: 335-348.
124. Keto L. S. and Jacobsen S.B. (1987): Nd and Sr isotopic variations of Early Paleozoic oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 84: 27-41.
125. Knox, A. S., Seaman, J. C., Mench, M. J., Vergronsveld, J. (2000): Remediation of Metal- and Radionuclides-Contaminated Soils by In Situ Stabilization Techniques. *Environmental Restoration of Metals-Contaminated Soils*, CRC press, Boca Raton: 21-60
126. Knox A. S., Adriano D. C. (2002): Evaluation of Sequestering Agents for Cadmium Contaminated Soils. *Environmental Science and Technology*. Uzochukwu G.A., Schimmel K., Reddy G.B., Chang S., Kabadi V. (Eds). Battelle Press, Richland: 205-213.
127. Knox A.S., Seaman J. C., Adriano D.C., Pierzynski G. (2000b): Chemophytostabilization of Metals in Contaminated Soils. In: *Bioremediation of Contaminated Soils* (D.L. Wise et al. Editors), Marcel Dekker, Inc, New York, NY: 811-836.
128. Knox A. S., Kaplan D. I., Adriano D.C. and Hinton T.G. (2003): Evaluation of Rock Phosphate and Phillipsite as Sequestering Agents for Metals and Radionuclides. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 32: 515-525.



129. Koeppenkastrop D. and De Carlo E. J. (1990): Sorption of rare earth elements from seawater onto synthetic mineral phases. *Chemical Geology*, Vol. 95: 251-263.
130. Kovach Z. and Zartman R.W. (1981): U-Th-Pb dating of conodonts. *Geological Society of America. Abstr. With Programs* 13: 285.
131. Killham K. (1995): Ecology of polluted soils. *Soil Ecology*. Cambridge University Press: 175-181.
132. Kitagishi K., Yamane I. (1981): Heavy Metal Pollution in Soils of Japan, Japan Science Society Press, Tokyo: 302.
133. Kumar P.B.A.N., Motto H., Raskin I. (1995): Rhizofiltration: The Use of Plants to Remove Heavy Metals from Aqueous Streams. *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, No 5: 1239-1245.
134. Kumar P., Dushenkov V., Motto, H., and Raskin I. (1995): Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils. *Environmental Science & Technology*, Vol. 29: 1232-1238.
135. Kuo S., McNeal B. L. (1984): Effects of pH and Phosphate on Cadmium Sorption by a Hydrous Ferric Oxide. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 48: 1040-1044.
136. Krausand W. Nolze G. (1996): POWDER CELL-a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns). *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 29: 301-303.
137. KrishnaRaj S., Dan T. V., Saxena P. K. (2000): A fragrant solution to soil remediation. *International Journal of Phytoremediation*, Vol. 2, No 2: 117-132.
138. Krizová J.V. (1998): Migration of radionuclides in the environment. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 229: 13-18.
139. Lăcătușu R. & Lăcătușu A. R. (2008): Vegetable and fruits quality within heavy metals polluted areas in Romania. *Carpath Journal of Earth and Environmental Sciences*, Vol. 3, No. 2: 115-129.
140. Laperche V, Logan T.J., Gaddam P., Traina S.J. (1997): Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil. *Environmental-Science-and-Technology*, Vol. 31, No 10: 2745-2753.
141. Laurettea J., Laruea C., Marietb C., Brissetc F., Khodjad H., Bourguignone J., Carrièreaf M. (2012): Influence of uranium speciation on its accumulation and translocation in three plant species: Oilseed rape, sunflower and wheat. *Environmental and Experimental Botany*, Vol. 77: 96-107.

142. Lee M., Yang M. (2010): Rhizofiltration using sunflower (*Helianthus annuus* L.) and bean (*Phaseolus vulgaris* L. var. *vulgaris*) to remediate uranium contaminated groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 173: 589-596.
143. Li G.P., Xi Y.Y., Liu Z.C. (2002): Studies on the contents of harmful heavy metals Pb and Cd in seven common edible vegetables in Taiyuan. *Journal of Shanxi Agricultural University*, Vol. 30: 70-72.
144. Lübben S. (1993): Vergleichende Untersuchungen zur Schwermetallaufnahme verschiedener Kulturpflanzen aus klärschlammgedüngten Böden und deren Progno-se durch Bodenextraktion. [Ph.D. Thesis.] University of Göttingen: 156.
145. Lutterotti L., Gialanella S. (1998): X-ray diffraction characterization of heavily deformed metallic specimens. *Acta Materialia*, Vol. 46, No 1: 101-110.
146. Lutts S., Lefe`vre I., De`lperere´e C., Kivits S., Dechamps C., Robledo A., Correal E. (2004): Heavy metal accumulation by the halophyte species Mediterranean Saltbush. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 33: 1271-1279.
147. Ma Q. L., Traina S. J., Logan T. J. and Ryan J. A. (1993): In situ Pb immobilization by apatite. *Environmental Science & Technology*, Vol. 27: 1803-1810.
148. Ma Q. Y., Traina S. J., Logan T. J., Ryan J. A. (1994): Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology*, Vol. 28: 1219-1228.
149. Ma Q. Y., Logan T. J., Traina S. J. (1995): Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks, *Environmental Science & Technology*, Vol. 29: 1118-1126.
150. Ma L. Q. (1996): Factors influencing the effectiveness and stability of aqueous lead immobilization by hydroxy-apatite, *Journal of Environmental Quality*, Vol. 25: 1420-1429.
151. Marschner H. (1995): Mineral nutrition of higher plants, 2nd edn. London, UK: Academic Press: 889.
152. Meena A.K., Kadirvelu K., Mishraa G.K., Rajagopal C., Nagar P.N. (2008): Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 150: 619-625.
153. Mahmoodabadia M.R., Ronaghia A., Khayyatb M., and Hadarbadic Gh. (2009): Effects of zeolite and cadmium on growth and chemical composition of soybean (*Glycine max* L.). *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, Vol. 10: 515-521.

154. Manecki M., Maurice P.A., Traina S.J. (2000): Kinetics of aqueous Pb<sup>2+</sup> reaction with apatites. *Soil Science*, Vol. 165: 920-942.
155. Mansouri N., Rikhtegar N., Panahi H.A., Atabi F., Shahraki B.K. (2013): Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - clinoptilolite - as a sorbent. *Environment Protection Engineering*, Vol. 39, No. 1: 139-152.
156. Matusik J., Bajda T., Manecki M. (2012): Aqueous cadmium removal by hydroxylapatite and fluoroapatite. *Geology, Geophysics & Environment*, Vol. 38, No. 4, 427-438.
157. McBride M.B. (1994): *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press: New York: 416.
158. Middelburg J.J., Comans R.N.J. (1991): Sorption of cadmium on hydroxyapatite. *Chemical Geology*, Vol. 90: 45-53.
159. Ming D. W., Mumpton F. A. (1989): *Zeolites in Soils. Minerals in Soil Environments*, Second Edition. J. B. Dixon, and S. B. Weed (eds.), Soil Science Society of America, Madison, WI: 873 - 912
160. MINTEQA2 Mac (1994): *Aqueous Geochemistry for the Macintosh*. Geochem Software Inc., Reston, VA.
161. Misson J., Henner P., Morello M., Floriani M., Wu T.D., Guerquin-Kern J.L., Février L. (2009): Use of phosphate to avoid uranium toxicity in *Arabidopsis thaliana* leads to alterations of morphological and physiological responses regulated by phosphate availability, *Environmental and Experimental Botany*, Vol. 67: 353-362
162. Melamed R., Cao X., Chen M., Ma L.Q. (2003): Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *The Science of the Total Environment*, Vol. 305: 117-127.
163. Mench M. J., Didier V. L., Loffler M., Gomez A. and Masson P. (1994): A Mimicked In Situ Remediation Study of Metal-contaminated Soils with Emphasis on Cadmium and Lead. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 23: 58-63.
164. Metodika terenskog ispitivanja zemljišta i izrada pedoloških karata (1967): Priručnik za ispitivanje zemljišta, knjiga 4, JDPZ Beograd-Zemun: 192.
165. Metode istraživanja fizičkih svojstava zemljišta (1971): Priručnik za ispitivanje zemljišta, knjiga 5, JDPZ Beograd-Zemun: 213.

166. Mon J., Deng Y., Flury M., Harsh J.B. (2005): Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite and allophane. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 86, No 1-3: 277–286.
167. Moyo D.Z. and Chimbira C. (2009): The Effect of Single and Mixed Treatments of Lead and Cadmium on Soil Bioavailability, Uptake and Yield of *Lactuca sativa* Irrigated with Sewage Effluent under Green House Conditions. *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental*, Vol. 6, No 5: 526-531.
168. Mumpton F. A. (1984): The Role of natural zeolites in agriculture and aquaculture. In W.G. Pond and F.A. Mumpton (eds.), *Zeo-agriculture: Use of Natural zeolites in agriculture and aquaculture*. Westview Press, Boulder, CO: 33-43.
169. Murillo J.M., Maranon T., Cabrera U. F., Lopez R. (1999): Accumulation of heavy metals in sunflower and sorghum plants affected by the Guadiamar spill. *The Science of the Total Environment*, No 242: 281-292.
170. Nagrockienea D., Girskasb G. (2016): Research into the properties of concrete modified with natural zeolite addition. *Construction and Building Materials*, Vol. 113: 964–969.
171. NATO/CCMS (2002): Evaluation of demonstrated and emerging technologies for the treatment and clean -up of contaminated land and groundwater. Pilot Study Report 1985–2002, 2001 Update. North Atlantic Treaty Organisation, EPA 542-C-02-001, CD-ROM.
172. Nguyen T.C., Loganathan P., Nguyen T. V., Vigneswaran S., Kandasamy J., Naidu R. (2015): Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 270: 393–404.
173. Negri C. M. and Hinchman R. R. (2000): The use of plants for the treatment of radionuclides. Chapter 8 of *Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean up the environment*, ed. I. Raskin and B. D. Ensley. New York: Wiley-Interscience Publication.
174. Nedjimia B., Daoudb Y. (2009): Cadmium accumulation in *Atriplex halimus* subsp. *schweinfurthii* and its influence on growth, proline, root hydraulic conductivity and nutrient uptake. *Flora*, Vol. 204: 316–324.
175. NEPAC (1995): National Environmental Protection Agency of China, Environmental quality standard for soils, (GB 15618-1995).
176. Nouairi I., Ben Ammar W., Ben Youssef N., Daoud D.B., Ghorbal M.H., Zarrouk M. (2006): Comparative study of cadmium effects on membrane lipid composition of *Brassica juncea* and *Brassica napus* leaves. *Plant Science*, Vol. 170: 511–519.

177. Nriagu Z. O. (1974): Lead orthophosphates, IV. Formation and stability in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 38: 887-898.
178. Okada K., Nishimuta K., Kameshima Y. and Nakajima A. (2005): Effect on uptake of heavy metal ions by phosphate grafting of allophane. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 286: 447-454.
179. Oste L.A., Lexmond T. M., Riemsdijk W. H. (2002): Metal Immobilization in Soils Using Synthetic Zeolites, *Journal of Environmental Quality*, Vol. 31: 813-821.
180. Page A.L., Chang A.C., El-Amamy M. (1987): Cadmium levels in soils and crops in the United States. In : Hutchinson TC, Meema KM, editors, *Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment*. Chichester: John Wiley and Sons: 119-146.
181. Payne Kelly B. and Abdel-Fattah Tarek M. (2004): Adsorption of Divalent Lead Ions by Zeolites and Activated Carbon: Effects of pH, Temperature, and Ionic Strength. *Journal of environmental science and health. Part A— Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, Vol. A39, No. 9: 2275–2291.
182. Pandey P., Tripathi.A.K (2011): Effect of Heavy metals on Morphological and Biochemical characteristics of *Albizia procera* (Roxb.) Benth. Seedlings. *International journal of environmental sciences*, Vol. 1, No 5: 1009-1018.
183. Pantović M., Džamić R., Petrović M., Jakovljević M. (1989): *Praktikum iz agrohemije*. Beograd: 1-165.
184. Panturu E., Filcencu-Olteanu A., Groza N., Panturu R. I., Ciobanu L. (2009): Uranium Immobilization on Reactive Material Using RPB. *Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara*, Vol. 54(68), No 1: 50-53.
185. Peterson P. J. (1983): Adaptation to Toxic Metals. In *Metals and Micronutrients: Uptake and Utilization by Plants*; Robb, D. A., Pierpoint, W.S., Eds.; Academic Press: London: 51-69.
186. Perkin Elmer (1996): *Analitical Methods, Atomic Absorption Spectroscopy. Analysys of soils and sediments-total cation*: 1-392.
187. Pierzynski G. M. and Schwab A.P. (1993): Bioavailability of zinc, cadmium, and lead in a metal-contaminated alluvial soil. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 22: 247–254.
188. PIMS-NV US Patent # 6,217,775, <http://www.pimsnw.com/>.
189. Pivetz B.E. (2001): Phytoremediation of contaminated soil and ground water at hazardous waste sites in ground water, [EPA/540/S-01/500].

190. Ponizovskya A., Tsadilasc C. (2003): Lead(II) retention by Alfisol and clinoptilolite: cation balance and pH effect, *Geoderma*, Vol. 115: 303– 312.
191. Puschenreiter M., Horak O., Friesl W., Hartl W. (2005): Low-cost agricultural measures to reduce heavy metal transfer into the food chain—a review, *Plant Soil and Environment*, Vol. 51, No 1: 1–11.
192. Phillips I. R. (1998): Use of Soil Amendments to Reduce Nitrogen, Phosphorus and Heavy Metal Availability. *Journal of Soil Contamination*, Vol. 7, No 2: 191–212.
193. Prasad M.N.V., Freitas H.M.O (2003): Metal hyperaccumulation in plants - Biodiversity prospecting for phytoremediation technology. *Electronic Journal of Biotechnology* Vol. 6, No. 3, 225-321.
194. Price L. Geoffrey: <http://personal.utulsa.edu/~geoffrey-price/zeolite/index.html>
195. Qiu W., Zheng Y. (2009): Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering Journal*, Vol.145: 483-488.
196. Rabinovitz M. B. (1993): Modifying soil lead bioavailability by phosphate addition. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 51: 438-444.
197. Rai U.N, Sinha S., Tripathi R.D., Chandra P. (1995): Wastewater treatability potential of some aquatic macrophytes: Removal of heavy metals. *Ecological Engineering*, Vol. 5: 5-12.
198. Remon E, Bouchardon J.L., Cornier B., Guy B., Leclerc J.C., Faure O. (2005): Soil characteristics, heavy metal availability and vegetation recovery at a former metallurgical landfill: Implications in risk assessment and site restoration. *Environmental Pollution*, Vol. 137: 316–323.
199. Rose A.W., Hawkes H.E., and Webb J.S., (1979): *Geochemistry in mineral exploration*, 2<sup>nd</sup> ed.: London, Academic Press: 657.
200. Ruby M. V., Davis, A. and Nicholson A. (1994): In Situ Formation of Lead Phosphates in soils as a Method to Immobilize Lead. *Environmental Science & Technology*, Vol. 28: 646-654.
201. Salt D.E.; Smith R.D. and Raskin I. (1998): Phytoremediation. *Annual Review Of Plant Physiology And Plant Molecular Biology*, Vol. 49: 643 - 668.
202. Seaman J., Chlopecka A., Adriano D. (2000): In situ Stabilization of Metals in Soils. *Soil Congres* (<http://www.natres.psu.ac.th/Link/SoilCongress/bdd/symp38/260-t.pdf>). No 260: 1-5.

203. Seaman J. C., Meehan T. and Bertsch P.M. (2001): Immobilization of cesium-137 and uranium in contaminated sediments using soil amendments. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 30: 1206-1213.
204. Sery A., Manceau A., Greaves G. N. (1996): Chemical state of Cd in apatite phosphate ores as determined by EXAFS spectroscopy. *American Mineralogist*, Vol. 81: 864-873.
205. Seunghak L., Kwanghun L., and J. Park (2004): Pb and Cr(VI) removal using Fe-loaded zeolite. *Environmental Engineering Research*, Vol. 9, No. 6: 249-255.
206. Singh S.P., Tack F.M., Verloo M.G. (1998): Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 102, No 3-4: 313-28.
207. Singh A., Kuhad R.C., Ward O. (2009): *Advances in Applied Bioremediation*. E-Book ISBN 978-3-540-89621-0: 361
208. Shahandeh H. and Hossner L. R. (2002): Role of Soil Properties in Phytoaccumulation of Uranium. *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 141, No 1-4: 165-180.
209. Sharma S.S., Gaur J.P. (1995): Potential of *Lemna polyrrhiza* for removal of heavy metals. *Ecological Engineering*, Vol. 4: 37 - 43.
210. Shaw H. F. and Wasserburg G. J. (1985): Sm-Nd in marine carbonates and phosphates, implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages. *Geoch. et Cosmoch. Acta*. 49, 503-518.
211. Sherony C. and Harsh J. B. (1998): Immobilizing Uranium using Fe(0) -A greenhouse study. *SSSA National Meeting*: 201.
212. Shuman L. M. (1999): Organic Waste Amendments Effect on Zinc Fractions of two Soils. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 28, No 5: 1442-1447.
213. Singh S.P., Ma L.Q., Harris W. G. (2001): Heavy metal interactions with phosphatic clay: sorption and desorption. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 30: 1961-1968.
214. Skinner H.C.W. (1987): Bone: mineral and mineralization. In 3. A. Albright and R. Brand (eds.). *The Scientific Basis of Orthopaedics*, Appleton and Lange, Norfolk, CT: 1-23.
215. Skinner H. C. W. (1989): Low temperature carbonate phosphate materials or the carbonate-apatite problem. In Rex Crick (ed.), *Origin, Evolution and Modern Aspects of Biomineralization in Plants and Animals*, Proceedings of the 5th International Symposium on Biomineralization. Arlington, TX, Plenum Press, NY: 21-37.

216. Službeni. glasnik RS (2010): Uredba o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa, br. 88/2010, [http://www.sepa.gov.rs/download/Uredba\\_o\\_programu\\_pracenja\\_kvaliteta\\_zemljista.pdf](http://www.sepa.gov.rs/download/Uredba_o_programu_pracenja_kvaliteta_zemljista.pdf): 1-16.
217. Smits-Pilon, E. (2000): Phytoremediation, BZ 580: Class Lecture Notes. Colorado State University, Biology Department (epsmits@lamar.colostate.edu): 54.
218. Smith A.N, Posner A.M. & Quirk J.P. (1977): A model describing the kinetics of dissolution of hydroxylapatite. *Journal of Colloid Interface Science*, Vol. 62: 475-494.
219. Solís-Domínguez F.A., González-Chávez M.C., Carrillo-González R., Rodríguez-Vázquez R. (2007): Accumulation and localization of cadmium in *Echinochloa polystachya* grown within a hydroponic system. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 141: 630-636.
220. Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namieśnik J. (2006): Study of the selection mechanism of heavy metal ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 304: 21-28.
221. Srivastava P., Singh B. and Angove M. (2005): Competitive adsorption behaviour of heavy metals on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 290: 28-38.
222. Stanković M., Topuzović M., Marković A., Pavlović D., Đelić G., Bojović B., Branković S. (2010): Influence of zinc (Zn) on germination of Wheat (*Triticum aestivum* L.). *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, Vol. 24: 236-239.
223. Statistics V. 21, IBM SPSS, Software, Faculty of agriculture, Belgrade.
224. Stojanović M., Martinović Z. (1993): Određivanje sadržaja urana fluorimetrijskom metodom, Uticaj upotrebe fosfornih đubriva na kontaminaciju uranom, Naučni skup- SANU, Beograd, knjiga 5: 19-29.
225. Stojanović D. M. (1999): Utvrđivanje zavisnosti između sadržaja fosfora i urana u različitim zemljištima Srbije, Poljoprivredni fakultet Zemun, doktorska disertacija:103.
226. Stojanović D. M., Stevanović R.D., Milojković V.J., Grubišić S.M., Ileš A.D. (2010): Phytotoxic Effect of the Uranium on the Growing Up and Development the Plant of Corn. *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 209, No. 1-4: 401-410.
227. Suzuki T., Hatsushika T. and Hayakawa Y. (1981): Synthetic Hydroxyapatite employed as inorganic cation-exchangers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, Vol. 77:1059-1062.



228. Szostak R (1992): Handbook of molecular sieves, Published 1992 by Van Nostrand Reinhold in New York: 584.
229. Themistoklis A. I. and Anastasios I. Z. (2005): Hazardous industrial waste stabilization using inorganic phosphates: Investigation of possible mechanisms. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 77, No 10: 1737-1752.
230. Thomson B. M., Smith C. L., Busch R. D., Siegel M. D., Baldwin C. (2003): Removal of Metal and Radionuclides Using Apatite and Other Natural Sorbents. *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 129, No 6: 492-499.
231. Thornton I. (1981): Geochemical aspects of the distribution and forms of heavy metals in soils. In: Lepp NW, editor. *Effects of heavy metal pollution on plants*, Vol. 2. Metals in the environment. London: Applied Science Publishers: 1-31.
232. Tichy R., Fajtl J., Kuzel S. (1997): Use of elemental sulphur to enhance a cadmium solubilization and its vegetative removal from contaminated soil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, Vol. 46: 249-255.
233. Titov A.F., Talanova V.V., Boeva N.P., (1996): Growth responses of barley and wheat seedlings to lead and cadmium. *Plant Biology*, Vol. 38, No. 3: 431-436.
234. Tomé F.V., Rodríguez P. B., Lozano J.C. (2008): Elimination of natural uranium and <sup>226</sup>Ra from contaminated waters by rhizofiltration using *Helianthus annuus* L. *Science of the total environment* Vol. 393: 351-357.
235. Tsadilas C. D. (2000): Effect of soil pH on the distribution of heavy metals among soil fractions. In: Iskadar, 1 (Ed), *Environment Restoration of Metals Contaminated Soils*. Lewis Publisher: 107-117.
236. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T. G., Kirov G. M., Filizova L. D. (1992): *Natural Zeolites*. Ellis Horwood Limited: 156.
237. Tsonev T., Lidon F.C. (2005): Effect of Zn pollution on plant growth and photosynthesis. *Biologia Vegetal e Agro-Industrial*, Vol. 2: 223-234.
238. Turan N.G., Eevli, S., Mesci B. (2011): Adsorption of copper and zinc ions on illite: determination of the optimal conditions by the statistical design of experiments. *Applied Clay Science*, Vol. 52: 392-399.
239. UMTRCA (1978): Uranium Mill Tailings Radiation Control Act of 1978, United States: 1-23.
240. Van Balen U., Geijn S. C. and Desmet G. M. (1980): Autoradiographic evidence for the incorporation of cadmium into calcium oxalate crystals. *Zeitschrift für Pflanzenphysiologie*, Vol. 97: 123-133.

241. Vaniman D. T. and Bish D.L. (1995): The importance of zeolite in the potential high-level radioactive waste repository at Yucca Mountain, Nevada. In D.W. Ming and F.A. Mumpton (eds.) Natural zeolites, '93 occurrence, properties, use. Int. Comm. On Natural Zeolites, Brockport, NY: 533-546.
242. Van-Camp L., Bujarrabal B., Gentile A.R., Jones R.J.A., Montanarella L., Olazabal C., Selvaradjou S.K. (2004): Reports of the technical working groups established under the thematic strategy for soil protection. Volume IV. Contamination and land management. EUR 21319 EN/4, European Communities, Luxembourg: 162.
243. Vandenhove H., Van-Hees M., Wouters K., Wannijn J. (2007): Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters?. Part 1: Effect of soil parameters on soil solution uranium concentration. Environmental Pollution, Vol. 145: 587-595.
244. Vassilev A., Iordanov I., Chakakova E., Kerin V. (1995): Effect of cadmium stress on growth and photosynthesis of young barley ( *H. vulgare* L.) plants. II. Structural and functional changes in the photosynthetic apparatus. Bulgarian Journal of Plant Physiology, Vol. 21, No. 4: 12-21.
245. Vasquez M., Poschenrieder C. and Barcelo J. (1992): Location of cadmium in young bush bean roots. New Phytologist, Vol. 120, 215-226.
246. Vega F.A., Covelo E.F., Andrade Marcet M.L.P. (2004): Relationships between heavy metals content and soil properties in minesoils. Analytica Chimica Acta, Vol. 524, No 1: 141-150.
247. Vukojevic-Medvidovic N., Peric J., Trgo M. (2006): Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite-clinoptilolite. Separation and Purification Technology, Vol. 49: 237-244.
248. Zeng Z. and Jiang J. (2005): Effects of the type and structure of modified clays on adsorption performance. International Journal of Environmental Studies, Vol. 62, No 4: 403-414.
249. Zendelska A., Golomeova M., Blazev K., Krstev B., Golomeov B. and Krstev A. (2014): Kinetic studies of zinc ions removal from aqueous solution by adsorption on natural zeolite. International Journal of Science, Environment and Technology, Vol. 3, No 4, 1303-1318.
250. Zimdahl R. L. (1975): Entry and movement in vegetation of lead derived from air and soil sources, paper presented at 68th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Boston, MA: 332-342.
251. Zheljazkov V.D., Nielsen N.E. (1996): Studies on the effect of heavy metals (Cd, Pb, Cu, Mn, Zn and Fe) upon the growth, productivity and quality of Laven-der

(*Lavandula angustifolia* Mill.) production. *Journal of Essential Oil Research*, 8: 259-274.

252. Xiangyang B., Limin R., Min G., Yusheng H., Lei W., Zhendong M. (2010): Transfer of cadmium and lead from soil to mangoes in an uncontaminated area, Hainan Island, China. *Geoderma*, Vol 155, No 1-2: 115-120.
253. Xu Y. and Schwartz F. W. (1994a): Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 15: 187-206.
254. Xu Y., Schwartz F.W. and Traina S. J. (1994b): Sorption of Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> on hydroxyapatite surfaces. *Environmental Science & Technology*, Vol. 28: 1472-1480.
255. Wallard A., Sené M., Craston D., Williams J., Milton M. (2017): Tables of Physical & Chemical Constants. ([http://www.kayelaby.npl.co.uk/chemistry/3\\_7/3\\_7\\_7.html](http://www.kayelaby.npl.co.uk/chemistry/3_7/3_7_7.html)).
256. Wang X. T. (1991): Effect of soil acidity on distribution and chemical forms of heavy metals in soil. *Acta Pedologica Sinica*, Vol. 28, No 1:103-107.
257. Wang B., Xie Z., Chen J., Jiang J., Su Q. (2008): Effects of field application of phosphate fertilizers on the availability and uptake of lead, zinc and cadmium by cabbage (*Brassica chinensis* L.) in a mining tailing contaminated soil. *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 20, No 9: 1109-1117.
258. Wang G, Su M, Chen Y. (2006): Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China. *Environmental Pollution*, Vol. 144, No 1: 127-135.
259. Weigel H. and Jager H. (1980): Subcellular distribution and chemical form of cadmium in bean plants. *Plant Physiology*, Vol. 65: 480-482.
260. Wei-yu S., Hong-bo S., Hua L., Ming-an S., Sheng D. (2009): Co-remediation of the lead-polluted garden soil by exogenous natural zeolite and humic acids. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 167, No 1-3: 136-140.
261. Westerman R.L. (1990): *Soil Testing and Plant Analysis*. Soil Science of America Book Series, 3rd Edition: 757.
262. Wingenfelder U., Hansen C., Furrer G., Schulin R. (2005): Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. *Environmental Science and Technology*, Vol. 39, No 12: 4606-4613.
263. WHO (2004): *Guidelines for drinking-water quality*, vol. 1: recommendations, 3rd edn., World Health Organization, last access: 30 June. <http://www.who.int/watersanitationhealth/dwq/gdwq3/en>.

264. Woolfson M.M. (1997): An Introduction to X-ray Crystallography. 2nd Edition. Cambridge University Press: 416.
265. Wright J., James F. M., and Holser W. T. (1987a): Chemostratigraphy of conodonts across the Cambrian-Ordovician Boundary: western United States and southeast China. In Ronald L. Austin (ed.), *Conodonts: Investigative Techniques and Applications*, Ellis Horwood, Ltd., London: 259- 286
266. Wright J., Schrader H., and Holser W. T. (1987b): Paleoredox Variations in Ancient Oceans Recorded by Rare Earth Elements in Fossil Apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 51: 631-644.
267. Wright J., Conca J.L., Repetski J. and Clark J. (1990): Geochemistry and Microstructure of Conodonts from Jilin Province, China. In 1st International Senckenberg Conference and European Conodont Symposium Contributions III, Courier Forschungsinstitut Senckenberg, Frankfurt, Germany, 118: 307-332.

## ПРИЛОЗИ



Слика 1. – Псеудоглеј, локација Краљево



Слика 2. – Специфична вегетација псеудоглејних земљишта



Слика 3. – Чернозем, локација Бела Црква



Слика 4. – Околна вегетација узорковања земљишта типа чернозем



Слика 5. – Почетак вегетационог огледа са тест културама



Слика 6. – Крај вегетационог огледа у трајању од 50 дана са тест културама



**ИЗЈАВА АУТОРА О ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Ја, Мирко Грубишић, магистар биотехничких наука, изјављујем да докторска дисертација под насловом:

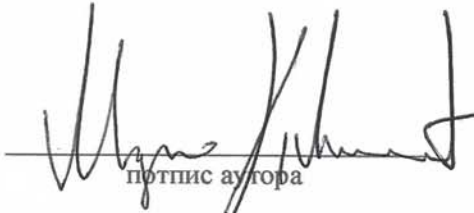
Ефикасност зеолита и апатита у мобилности штетних тешких метала у земљиштима и биљкама

која је одбрањена на Агрономском факултету у Чачку Универзитета у Крагујевцу представља *оригинално ауторско дело* настало као резултат *сопственог истраживачког рада*.

Овом Изјавом такође потврђујем:

- да сам *једини аутор* наведене докторске дисертације,
- да у наведеној докторској дисертацији *нисам извршио/ла повреду* ауторског нити другог права интелектуалне својине других лица,
- да умножени примерак докторске дисертације у штампаној и електронској форми у чијем се прилогу налази ова Изјава садржи докторску дисертацију истоветну одбрањеној докторској дисертацији.

У Чачку, 07.09.2017 године,

  
потпис аутора

**ИЗЈАВА АУТОРА О ИСКОРИШЋАВАЊУ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Ја, Мирко Грубишић, магистар биотехничких наука,

дозвољавам

не дозвољавам

Универзитетској библиотеци у Крагујевцу да начини два трајна умножена примерка у електронској форми докторске дисертације под насловом:

Ефикасност зеолита и апатита у мобилности штетних тешких метала у земљиштима и биљкама

која је одбрањена на Агрономском факултету у Чачку

Универзитета у Крагујевцу, и то у целини, као и да по један примерак тако умножене докторске дисертације учини трајно доступним јавности путем дигиталног репозиторијума Универзитета у Крагујевцу и централног репозиторијума надлежног министарства, тако да припадници јавности могу начинити трајне умножене примерке у електронској форми наведене докторске дисертације путем *преузимања*.

Овом Изјавом такође

дозвољавам

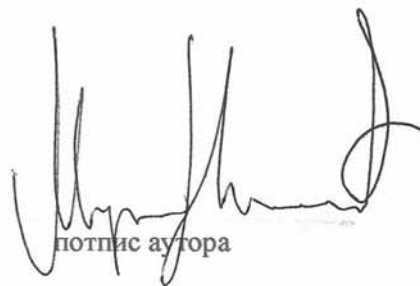
не дозвољавам<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Уколико аутор изабере да не дозволи припадницима јавности да тако доступну докторску дисертацију користе под условима утврђеним једном од *Creative Commons* лиценци, то не искључује право припадника јавности да наведену докторску дисертацију користе у складу са одредбама Закона о ауторском и сродним правима.

припадницима јавности да тако доступну докторску дисертацију користе под условима утврђеним једном од следећих *Creative Commons* лиценци:

- 1) Ауторство
- 2) Ауторство - делити под истим условима
- 3) Ауторство - без прерада
- 4) Ауторство - некомерцијално
- 5) Ауторство - некомерцијално - делити под истим условима
- 6) Ауторство - некомерцијално - без прерада<sup>2</sup>

У Чачку \_\_\_\_\_, 07.09.2017 године,



Потпис аутора

---

<sup>2</sup> Молимо ауторе који су изабрали да дозволе припадницима јавности да тако доступну докторску дисертацију користе под условима утврђеним једном од *Creative Commons* лиценци да заокруже једну од понуђених лиценци. Детаљан садржај наведених лиценци доступан је на: <http://creativecommons.org.rs/>