

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Zoran O. Stevanović

LUŽENJE TEŠKIH METALA IZ
FLOTACIONE JALOVINE

doktorska disertacija

Bor, 2012

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Zoran O. Stevanović

**LUŽENJE TEŠKIH METALA IZ
FLOTACIONE JALOVINE**

doktorska disertacija

Bor, 2012

**UNIVERSITY OF BELGRADE
TEHCNICAL FACULTY IN BOR**

Zoran O. Stevanović

**THE LEACHING OF HEAVY METALS
FROM FLOTATION TAILINGS**

Doctoral Dissertation

Bor, 2012

Komisija za pregled i odbranu:

Mentor: dr Milan Antonijević, redovni profesor
Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije: dr Vladica Cvetković, redovni profesor
Rudarsko geološki fakultet u Beogradu

dr Grozdanka Bogdanović, vanredni profesor
Tehnički fakultet u Boru

Datum odbrane: _____

Zahvalnost

Veliku zahvalnost na pruženoj pomoći tokom izrade doktorske disertacije, kao i na sugestijama za pripremu finalnog teksta, proisteklog iz eksperimentalnog rada, dugujem svom mentoru dr Milanu Antonijeviću i članovima komisije dr Vladići Cvetković i dr Grozdanki Bogdanović.

Takođe ističem i značajnu pomoć kolega iz Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor, posebno osoblja laboratorije za pripremu mineralnih sirovina i laboratorije za hemijsko tehničku kontrolu gde su izvedeni svi eksperimenti u okviru istraživanja.

Naročito bih se zahvalio i svojoj porodici, supruzi Oliveri i kćerki Katarini i prijateljima na ogromnoj podršci i strpljenju koje su mi ukazali tokom izrade ove disertacije.

Luženje teških metala iz flotacione jalovine

Rezime:

Luženje teških metala iz flotacione jalovine ispitivano je pod prirodno atmosfersko – klimatskim uslovima sa aspekta uticaja na životnu okolinu. U tom smislu je određena distribucija i sadržaj jona teških metala u starom flotacijskom jalovištu iz uzoraka jezgara istražnih bušotina do dubine od 20m, dejstvo prirodno prisutnih oksidansa i uticaja pH vrednosti rastvora na stepen izluživanja teških metala iz flotacijske jalovine kao i distribucija i sadržaj jona teških metala u okolnom zemljištu i biljkama. Za određivanje stepena izluživanja teških metala formirano je paralelno šest različitih serija eksperimenta sa 0.01M H₂SO₄, sa i bez dodavanja oksidansa (H₂O₂ i O₂), sa i bez prethodnog ispiranja uzoraka destilisanom vodom. Prethodno ispiranje uzoraka vršeno je u cilju uklanjanja lako rastvornih elemenata iz uzoraka i utvrđivanja razlike u daljem rastvaranju teških metala u odnosu na eksperimente bez prethodnog ispiranja uzoraka. Tokom eksperimenata je praćena pH vrednost rastvora i koncentracije Cu, Fe, Zn, Pb, As, i Mn u funkciji vremena.

Rezultati eksperimentalnih istraživanja pokazali su da je dominantni sulfidni mineral pirit sa masenim učešćem od 21.57 %, dok kumulativno učešće jalovih minerala, koje predstavljaju kvarc, silikati i karbonati, iznosi 77 %. Prosečna oslobođenost pirita iznosi 90.9 %, što u prisustvu vode i atmosferskog kiseonika predstavlja veliki reaktivni potencijal za mobilizaciju jona teških metala. Ovaj mineral predstavlja i jedan od osnovnih uzroka povećane kiselosti jalovine sa pH vrednostima između 2.25 i 4.22.

Raspoloživost kiseonika i atmosferskih voda glavni su razlozi za najveći stepen samoizluživanja sulfida tokom perioda odstojevanja jalovine u površinskim slojevima, pa je stoga i njihov sadržaj na površini najniži. Stepenu oksidacije sulfida i mobilizaciju jona teških metala u dubljim slojevima jalovišta daleko su niži zbog manje raspoloživosti kiseonika i rastvora pa je samim tim i njihov sadržaj znatno viši. Međutim, upravo ti minerali predstavljaju „gorivo“ za dugotrajnu kontaminaciju drenažnih voda jer se njihova mobilizacija odvija veoma sporo ali kontinualno.

Ključne reči: teški metali, flotaciona jalovina, luženje, oksidansi, kiseonik, 3%-tni rastvor vodonik peroksid, 0,01M rastvor sumporna kiselina, pirit

Naučna oblast: Hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: Inženjerstvo životne sredine

UDK: 66.061.34..622'17(043.3)

The leaching of heavy metals from flotation tailings

Abstract:

Leaching of heavy metals from flotation tailings was studied under natural atmospheric-climate conditions in terms of impact on the environment. In that sense was determined the distribution and the content of heavy metal ions in the old flotation tailing samples from exploratory holes cores to a depth of 20m, the effect of oxidants naturally present and the pH value of the solution on the degree of leaching of heavy metals from the tailings as well as the distribution and content of heavy metal ions the surrounding soil and plants. To determine the degree of leaching of heavy metals were formed parallel the six different series of experiments with 0.01M H₂SO₄, with and without addition of oxidants (H₂O₂ and O₂), with and without pre-rinsing of the samples with distilled water. Pre-rinsing of the samples was performed in order to remove easily soluble elements from the samples and determine the differences in the further dissolution of heavy metals in relation to the experiments without pre-rinsing the samples. During the experiments was monitored pH value of the solution and the concentration of Cu, Fe, Zn, Pb, As, and Mn in a function of time.

The results of experimental studies have shown that the dominant sulphide mineral is a pyrite with mass participation of 21.57%, while the cumulative share of barren minerals, which are quartz, silicates and carbonates, is 77%. Average liberation of the pyrite is 90.9%, which in the presence of water and atmospheric oxygen present important reactive potential for mobilization of heavy metal ions. This mineral is also one of the main causes of the increased acidity of tailings with pH values between 2.25 and 4.22.

The availability of oxygen and atmospheric waters are the main reasons for the highest level of sulphide minerals self-leaching during time in the surface layers, which makes their content the lowest at the surface. The oxidation of sulphides and mobilization of heavy metal ions in the deeper layers of the tailings are much lower due to less availability of oxygen and so the solution thus their content is considerably higher. However, it is these minerals actually represent the "fuel" for long-term contamination of drainage waters because their mobilization occurs very slowly but continuously.

Key words: heavy metals, flotation tailings, leaching, oxidants, oxygen, 3% solution of hydrogen peroxide, 0.01M solution of sulphuric acid, pyrite

Scientific discipline: Chemical technology

Scientific subdiscipline: Environmental engineering

UDK: 66.061.34..622'17(043.3)

SADRŽAJ:

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. FLOTACIJSKA JALoviŠTA I NJIHOV UTICAJ NA ŽIVOTNU OKOLINU. | 3 |
| 2.1. Fizičko - hemijske karakteristike flotacijskih jalovišta..... | 3 |
| 2.2. Pregled dosadašnjih istraživanja o uticaju flotacijskih jalovišta na životnu okolinu | 5 |
| 2.3. Osvrt na Bor i staro flotacijsko jalovište..... | 14 |
| 3. CILJ RADA..... | 25 |
| 4. EKSPERIMENTALNI DEO..... | 26 |
| 4.1. Karakteristike uzorka stare flotacijske jalovine..... | 26 |
| 4.1.1. Granulometrijski sastav..... | 29 |
| 4.1.2. Hemijski sastav..... | 30 |
| 4.1.3. Mineraloški sastav..... | 43 |
| 4.1.4. Specifična masa uzorka..... | 58 |
| 4.1.5. Kiselost uzorka..... | 59 |
| 4.2. Hemijska analiza uzoraka zemljišta i biljaka na flotacijskom jalovištu i u neposrednoj okolini..... | 66 |
| 4.2.1. Hemijska analiza zemljišta..... | 66 |
| 4.2.2. Hemijska analiza biljaka..... | 68 |
| 4.3. Eksperimenti luženja jona teških metala iz flotacijske jalovine..... | 74 |
| 4.3.1. Eksperimentalna tehnika..... | 74 |
| 4.3.2. Rezultati eksperimenata..... | 77 |
| <i>I serija eksperimenata.....</i> | <i>79</i> |
| <i>II serija eksperimenata.....</i> | <i>82</i> |
| <i>III serija eksperimenata.....</i> | <i>85</i> |
| <i>IV serija eksperimenata.....</i> | <i>88</i> |

| | |
|---|------------|
| <i>V serija eksperimenata</i> | 91 |
| <i>VI serija eksperimenata</i> | 94 |
| 5. DISKUSIJA REZULTATA | 97 |
| 5.1. Prethodno ispiranje uzoraka flotacijske jalovine..... | 97 |
| 5.2. Eksperimenti luženja jona teških metala iz flotacijske jalovine – BAKAR..... | 99 |
| 5.3. Eksperimenti luženja jona teških metala iz flotacijske jalovine –GVOŽĐE..... | 103 |
| 5.4. Eksperimenti luženja jona teških metala iz flotacijske jalovine –CINK..... | 107 |
| 5.5. Eksperimenti luženja jona teških metala iz flotacijske jalovine – ARSEN..... | 111 |
| 5.6. Eksperimenti luženja jona teških metala iz flotacijske jalovine –MANGAN..... | 115 |
| 6. ZAKLJUČAK | 118 |
| LITERATURA | 123 |
| BIOGRAFIJA | 133 |
| PRILOZI | 135 |

1. UVOD

Politika Evropske unije u odnosu na zaštitu okoline dobija od kraja prošlog veka sve veće značenje. Razlog tome leži u činjenici što se degradiranje životne okoline, razvojem industrije, otrglo kontroli i počelo da dobija globalne razmere. Tako, ideje o zaštiti životne okoline i održivim tehnologijama sve više postaju prioritetne i kod nas, što imajući u vidu karakter Borske industrije, ima ogroman regionalni ali i znatno širi značaj.

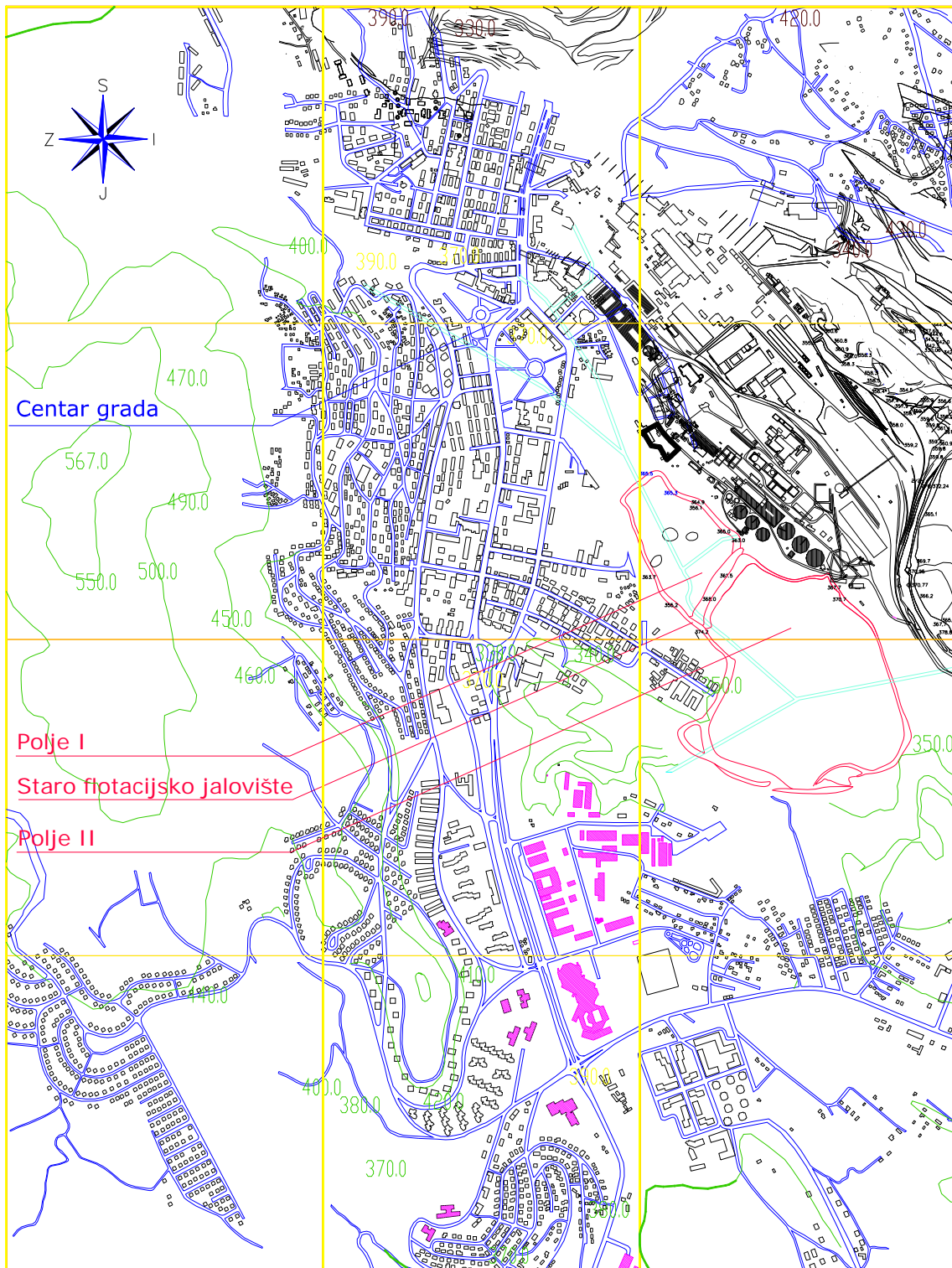
Rudarstvo, kao glavna industrijska grana u Boru tokom proteklih sto godina, imalo je ogroman uticaj na životnu okolinu samog grada ali i šireg regiona. Ova grana industrije inače predstavlja jednog od najvećih zagađivača današnjice, s obzirom da se rudarskim aktivnostima degradiraju velike zemljišne površine i deponuju velike zapremine čvrstih otpadnih materijala (raskrivke površinskih kopova, flotacijska jalovina, itd.). Procenjuje se da je u Boru i okolini u proteklom periodu deponovano više od 650×10^6 t čvrstih otpadnih materijala koje sadrže preko 900.000 t bakra. Poređenja radi treba reći da je to otprilike trećina od ukupno proizvedenog bakra u rudi iz domaćih sirovina tokom rada Borskog rudnika od otvaranja do danas (Jovanović iĐorđević, 2005). Svi otpadni materijali iz rudarskih aktivnosti imaju negativan uticaj na okolinu, međutim, flotacijska jalovina se može istaći kao otpadni materijal sa najvećim negativnim uticajem koji se ogleda u degradiranju geomorfoloških i hidrogeoloških karakteristika terena, raznošenju fine prašine i mulja u bližu i dalju okolinu, isticanje kiselih voda koje sa sobom nose određeni sadržaj teških metala, itd.

Jedna od lokacija za odlaganje flotacijske jalovine u okviru RTB-a bila je dolina Borske reke, gde je odlaganje vršeno od 1933 do 1987 god. U fazi eksploatacije jalovišta, isto je prostorno podeljeno na tri polja međusobno odvojenih branama od peskova ciklona od kojih je Polje 3 prekriveno raskrivkom sa kopa i pepelom iz termoelektrane. Samo jalovište locirano je na granici urbanog i industrijskog dela grada (Slika 1) a ispod njega se nalazi kolektor gradskih otpadnih voda. Ovaj kolektor je 50-ih godina prošlog veka oštećen i kroz njega je otekla jalovina koja je uništila priobalje Borske reke i Velikog Timoka pri čemu je uništena znatna površina plodne zemlje.

Po procenama geologa iz Izveštaja, koji je izradio Biro za operativnu geologiju RBB-a 2001 god. (Nikolić, 2001), u poljima I i II ovog jalovišta deponovano je oko 27×10^6 t jalovine sa prosečnim sadržajem bakra od oko 0,2% što znači da se u ovom otpadnom materijalu nalazi oko 54.000 t bakra. Jasno je da sa kvantitavnog i kvalitativnog gledišta jalovina predstavlja potencijalnu sirovinu za dodatnu valorizaciju bakra. Stoga su, u više navrata poslednjih četrdesetak godina, vršena tehnološka istraživanja mogućnosti dodatne valorizacije korisnih komponenti iz flotacijske jalovine koja su uglavnom indicirala na mogućnost ekonomski opravdanog postupka revalorizacije bakra (Antonijević i dr., 2007).

Međutim, do implementacije nekog od postupaka za revalorizaciju korisnih komponenti iz flotacijske jalovine, negativan se uticaj ovog materijala na životnu okolinu nastavlja. Iz tog razloga, predmet istraživanja u okviru ove teze je ispitivanje ponašanja teških metala sadržanih u flotacijskoj jalovini pod prirodnim atmosfersko – klimatskim uslovima sa aspekta uticaja na okolno zemljište, vodotokove i biljni svet. U tom smislu je vršena simulacija rastvaranja jona teških metala iz ove flotacijske jalovine, pod uslovima

u kojima se ovaj materijal nalazi na samom jalovištu i uz korišćenje prirodno prisutnih oksidanasa (vazduh, kiseonik). Distribucija i koncentracija teških metala analizirana je u flotacijskoj jalovini, okolnom zemljištu i biljkama.



Slika 1. Digitalni prikaz lokacije starog borskog flotacijskog jalovišta

2. FLOTACIJSKA JALoviŠTA I NJIHOV UTICAJ NA ŽIVOTNU OKOLINU

2.1. Fizičko - hemijske karakteristike flotacijskih jalovišta

Flotacijskim postupcima koncentracije mineralnih sirovina, kao što je to slučaj u RTB-u Bor, stvaraju se ogromne količine otpadnog materijala, odnosno flotacijske jalovine, čije maseno učešće obično iznosi između 97 i 98% od količine prerađene rude. Flotacijska jalovina sa sobom nosi određeni deo sulfidne i povećani deo oksidne mineralizacije metala koji nisu koncentrisani postupkom flotiranja, a čija su se fizičko hemijska svojstva značajno izmenila usled različitih elektrohemijskih reakcija kroz proces flotacijske koncentracije (Velásquez, i dr., 2005). Pored ovoga, jalovina sadrži i jalovinski materijal koji se u Timočkom eruptivnom regionu uglavnom sastoji od magmatskih stena (andezit, dacit, piroklastiti, itd) i sedimentnih stena (krečnjak, peščari i dr.) (Torbica, 2005). Odložena flotacijska jalovina predstavlja izuzetno usitnjeni materijal koji je prošao sve faze usitnjavanja i klasiranja kroz pogon flotacije i obično je vrlo uniformnog granulosastava koji se, u zavisnosti od tehnoloških zahteva procesa flotacije, kreće od 50-90% -0,074 mm.

Formirana flotacijska jalovišta rudnika metalnih sirovina (Slika 2), koja više nisu u operativnom periodu i na kojima nije izvršena rekultivacija, odlikuju se uglavnom povećanom kišelošću materijala i povećanim sadržajem toksičnih elemenata koji se, u zavisnosti od poroznosti i vodopropusnosti jalovine, distribuiraju po dubini jalovišta i okolnom zemljištu (Benzaazoua, 2003).



Slika 2. Staro borsko flotacijsko jalovište

Opisane pojave se javljaju zato što se u flotacijskim jalovinama iz prerade ruda bakra, obično nalazi određeni sadržaj pirita, zaostalih metalnih sulfida i reagenasa, pa kada tako prisutna mineralizacija bude izložena vazduhu i atmosferilijama, dolazi do procesa

hemijske i biohemijske oksidacije prisutnih minerala (Balderama, 1995). Posledice ovih procesa su nastajanje oksida i sulfata metala i slabe sumporne kiseline. Nastale zakišeljene atmosferske vode dalje izlužuju proizvode hemijske i biohemijske oksidacije sulfida, uzrokujući nastajanje kontaminiranih rudničkih voda (AMD – Acid Mine Drainage) sa pH vrednošću koja se najčešće kreće u intervalu od 3 do 4. Negativan uticaj ovakvih rastvora na okolinu ogleda se u dugoročnoj kontaminaciji zemljišta sa kojim rudničke vode dolaze u dodir i akumuliranju sadržanih jona teških metala u zemljištu i biljkama, ulivanju rudničkih voda u površinske i podzemne vodotokove i njihovom zagađenju, itd. Ovakav oblik zagađenja se nastavlja sve dok u materijalu postoji mineralizacija podložna oksidaciji i izluživanju. S obzirom na ogromne količine odloženih flotacijskih jalovina, periodi zagađenja se uglavnom mere decenijama nakon završetka rudarskih aktivnosti, ukoliko se na napuštenom jalovištu ne izvrši neki oblik rekultivacije ili rehabilitacije materijala.

Glavni konstituenti u kiselim rudničkim vodama nastalim oksidacijom i samoizluživanjem minerala iz flotacijske jalovine su: bakar, železo, mangan, cink, olovo, nikel, bizmut, kadmijum, itd., što uglavnom zavisi od hemijskog i mineraloškog sastava primarne stenske mase.

Najzastupljeniji sulfidni mineral u flotacijskoj jalovini koja se dobija pri preradi ruda bakra je pirit FeS_2 (Slika 3) koji ujedno predstavlja i glavni uzročnik nastanka kiselih voda i važnog oksidansa gvožđe(III)sulfata, dva bitna faktora koji ubrzavaju oksidaciju ostalih sulfida i njihovo kasnije rastvaranje (Bonnissel-Gissinger, i dr., 1998).



Slika 3. Pirit („lažno zlato“)

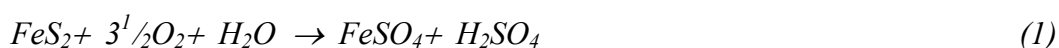
Dalja distribucija i ponašanje rastvorenih jona teških metala, kao i razmere zagađenja kontaminiranim vodama, zavise od vodopropusnosti same flotacijske jalovine, hidrogeoloških karakteristika okolnog terena i klimatskih karakteristika područja (Dold i Fontbote, 2001).

2.2. Pregled dosadašnjih istraživanja o uticaju flotacijskih jalovišta na životnu okolinu

U oblastima gde su prisutne ili su nekada vršene rudarske aktivnosti i eksploatacija sulfidnih ležišta mineralnih sirovina, dolazi do oksidacije odloženih sulfidnih jalovina koje su izvori nastanka AMD (Acid Mine Drainage – Kiselih Rudničkih Voda) sa povećanim sadržajem SO_4 jona, metala i metaloida (Balistrieri i dr., 1999; Benvenuti i dr., 1997; Simón i dr., 1999; Alastuey i dr., 1999; Andrade i dr., 2006; Stjernaman Forsberg i Ledin, 2006). Ovi kiseli i kontaminirani rastvori dreniraju se sa jalovišta i otiču u okolno zemljište i vodotokove raznoseći značajne količine rastvorenih toksičnih elemenata. Iz tog razloga postoji veliki broj istraživanja i publikovanih radova koji su usmereni na definisanje mehanizama rastvaranja ovih elemenata, njihovu dalju distribuciju kao i moguće postupke za sprečavanje ili minimiziranje negativnog uticaja flotacijskih jalovišta na životnu okolinu.

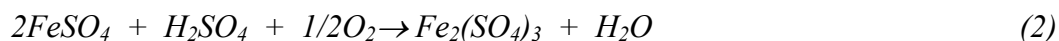
Kako je već navedeno, pirit je najzastupljeniji mineral u polimetalničnim sulfidnim ležištima i jalovinama koje se proizvode preradom ovih ruda. Oksidacija pirita u vlažnom okruženju može se prikazati sledećim reakcijama (Singer i Stumm, 1970; Lawson, 1982; Rosso i dr., 1999; Kamei i Ohmoto, 1999; Borda i dr., 2004).

Oksidacija pirita atmosferskim kiseonikom rastvorenim u vodi:



Rezultat oksidacije pirita kiseonikom su gvožđe(II)sulfat i sumporna kiselina, pri čemu kiselost sredine (pH) tokom ove oksidacije može da se poveća čak i ispod 1.

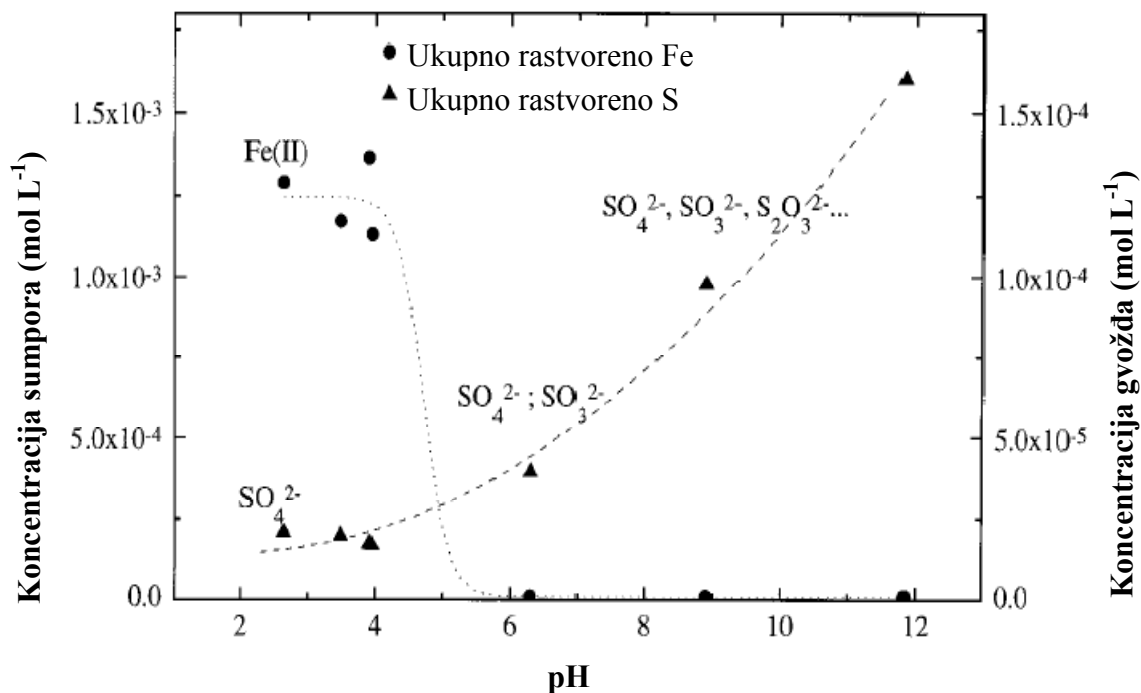
Oksidacija nastalog gvožđe(II)sulfata kiseonikom u kiseloj sredini:



Najčešći izvor kiseonika za stvaranje sulfata iz sulfidnih ležišta metala ili iz jalovina koje su nastale preradom ovih ruda su O_2 i H_2O (Mizutani i Rafter, 1973; Taylor i dr., 1984; Toran i Harris, 1989; Krouse i dr., 1991; Rye i dr., 1992; Taylor i Wheeler, 1994), pa je stepen oksidacije pirita u direktnoj zavisnosti od koncentracije rastvorenog kiseonika i vlažnosti sredine (Bornstein i dr., 1980). Pored toga, reakcije oksidacije pirita mogu se znatno ubrzati prisustvom bakterija *Ferrobacillus ferrooxidans*, *Ferrobacillus thiooxidans* i *Thiobacillus thiooxidans*, koje se inače nalaze u polimetalničnim sulfidnim ležištima ruda (Chaudhury i dr., 1989; Battaglia i dr., 1998; Boon i Heijnen, 1998; Edwards i dr., 2000; Baker i Banfield, 2003; Gonzalés-Toril i dr., 2003; Bryan i dr., 2006). Proizvodi oksidacije pirita su sumporna kiselina i gvožđe(III)sulfat, koji predstavljaju ključne faktore za oksidaciju ostalih, manje zastupljenih sulfidnih minerala, prilikom čega se u rastvor prevode i ostali toksični elementi (Cu, Zn, Pb, As, Cd, Ni i Mn). Rezultat je generisanje zakišljenih rastvora sa povećanim sadržajem toksičnih elemenata poznatih kao AMD (Acid Mine Drainage) (Parker i Robertson, 1999; Conesa i dr., 2006).

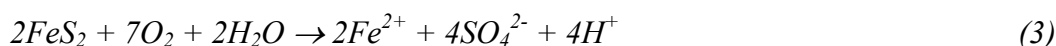
Mineral pirita je inače predmet velikog broja istraživanja jer je jedan od najzastupljenijih sulfidnih minerala u površinskim slojevima na zemlji i uključen je u mnoge procese koji značajno utiču na životnu okolinu (Alpers i Blowes, 1994; Evangelou i Zhang, 1995; Seal i Wandless, 1997; Banks i dr., 1997; Nordstrom i dr., 2000; Puura i Neretnieks, 2000; Gleisner i Herbert, 2002; Jambor i dr., 2003). Između ostalih tu spadaju

formiranje AMD-a, mobilizacija, taloženje i rastvaranje metala u sedimentima, degradacija elemenata, itd. S obzirom na zastupljenost i značajan uticaj ovog minerala pri formiranju kiselih rastvora, mehanizam oksidacije pirita bio je predmet velikog broja studija i ispitivanja (Lowson, 1982; McKibben i Barnes, 1986; Luther, 1987; Williamson i Rimstidt, 1994; Rimstidt i Vaughan, 2003). Iako postoji generalni hemizam reakcije oksidacije pirita, prikazan jednačinama (1) i (2), elementarni proces na atomskom nivou još nije precizno definisan. Ranija istraživanja navode da je mehanizam oksidacije pirita hemijski kontrolisana reakcija do koje dolazi nakon inicijalne adsorpcije kiseonika na površini pirita (Goldhaber, 1983). Sa druge strane u novijim radovima se ističe da ključni parametar za oksidaciju pirita površinska razmena elektrona sa formacijom tiosulfata (Guevremont i dr., 1998; Todd i dr., 2003). Ipak, dosadašnja istraživanja upućuju da je oksidacija pirita u vodenim sredinama mnogo kompleksniji proces koji zavisi od više faktora kao što su: koncentracija rastvorenog kiseonika, specifična površina minerala, karakteristike površine usled usitnjavanja i poliranja, prisustvo nečistoća, koncentracija gvožđa u rastvoru, temperatura rastvora, prisustvo oksidirajućih bakterija, itd (Sasaki, 1994). Upravo stoga je predmet ispitivanja nekih istraživača bio definisanje površinskih procesa pri oksidaciji pirita (Davies i Kent, 1990; Bonnissel-Gissingner i dr., 1998; de Leeuw i dr., 2000; Elsetinow i dr., 2001; Usher i dr., 2005; Urbano i dr., 2008). Svi navedeni faktori imaju znatnog uticaja na oksidaciju pirita, a samim tim i na stepen generisanja zakišljenih voda i gvožđe(III)oksida, koji predstavlja snažan oksidans pirita u kiselim sredinama (Garrels i Thompson, 1960; Moses i dr., 1987; Nordstrom i Alpers, 1999), što dalje vodi ka kontaminaciji rastvora i okoline jonima teških metala. Na Slici 4 data je koncentracija gvožđa i sumpora u zavisnosti od pH vrednosti rastvora za sledeće eksperimentalne parametre: rastvor $\text{FeS}_2 = 2\text{gL}^{-1}$, $I = 10\text{mM}$ (NaNO_3), vreme = 36 h (R. Bonnissel-Gissingner, i dr., *Env. Sci. Tech.* 32, 1998).



Slika 4. Zavisnost koncentracije Fe i S od pH rastvora (R. Bonnissel-Gissingner, i dr., *Env. Sci. Tech.* 32, 1998)

Sa Slike 4 se vidi da rastvoreni kiseonik igra značajnu ulogu u oksidaciji pirita jer se jedan Fe(II) jon oslobađa u rastvoru za dva SO_4^{2-} jona na niskim pH vrednostima (<4) u skladu sa jednačinom (3).



Autori rada ističu da Fe^{3+} , FeOH^{2+} i $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, imaju ključnu važnost u procesu oksidacije pirita gde Fe^{3+} predstavlja katalitički oksidant ovog minerala što je u skladu sa mehanizmom oksidacije pirita po Singer-u i Stumm-u, (1970). Po ovome se adsorbovana Fe jedinjenja ciklično oksidiraju i reduciraju što je prioritetni uslov za razmenu jona između FeS_2 i rastvorenog O_2 koji je u ovom slučaju jedini oksidant. Sa gledišta sorpcije katjona na pirit, zapaženo je da je čak i na niskim vrednostima pH površina ovog minerala vrlo kompleksna. Kao potencijalna mesta za adsorpciju mogu se smatrati grupe O-H iz sloja gvožđe(III)hidroksida i S-S-H pirita gde gvožđe popunjava upražnjena mesta jona.

U opsegu pH vrednosti između 4-10, reakcija oksidacije Fe(II) u Fe(III) u vodenim rastvorima je brža pa je veća verovatnoća precipitacije gvožđe hidroksida (4).



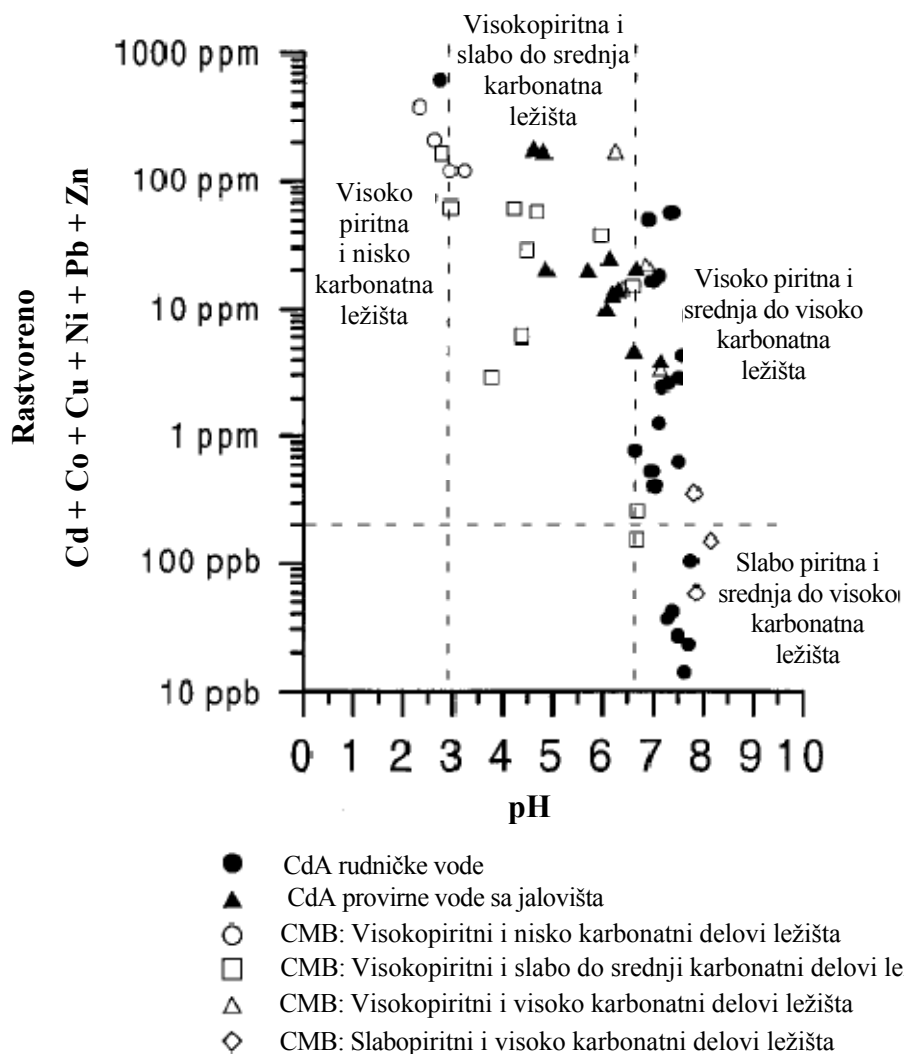
Površina pirita je stoga više heterogena i na njoj se sada nalaze i Fe(II) i gvožđe(III)hidroksidi, dok se sa porastom pH vrednosti udeo gvožđe(III)hidroksida povećava, što ukazuje da površina ovog minerala nije pasivizirana jer još uvek dolazi do oslobađanja u rastvor Fe(II), sulfata i protona.

Na pH vrednostima višim od 10 udeo gvožđe(III)hidroksida je znatno veći i manje-više u homogenom sloju prekriva površinu pirita. Međutim, formirani sloj gvožđe(III)hidroksida ne sprečava dalju oksidaciju pirita zato što se joni sumpora i dalje oslobađaju u vodeni rastvor.

Generalno se može podvući da pH vrednost rastvora sa piritom u prisustvu rastvorenog kiseonika nikada nije u stabilnom stanju i teži da dostigne vrednosti kisele sredine (pH<4) koja god da njena inicijalna vrednost. Prikazani eksperiment pokazuje način postanka zakišljenih drenažnih voda u rudarskim područjima sa povećanim sadržajem pirita i uticaj na okolne vodosisteme. Formirane površinske grupe S-S-H u kiseljoj sredini i O-H u bazičnoj sredini, verovatno su uključene u procesu sorpcije jona ostalih teških metala preko površinskih kompleksirajućih mehanizama, čime se pospešuje stvaranje kontaminiranih zakišljenih rastvora.

Balistreri i dr. (1999) su izvršili analizu uzoraka rudničkih voda iz okruga Coeur d'Alene (CdA) u Ajdahu (SAD). Ova rudnička oblast se rangira kao jedna od vodećih u svetu po proizvodnji srebra i kao jedna od vodećih u Americi po proizvodnji olova i cinka. Osnovna mineralizacija srebra u ovom regionu obuhvata primarni kvarcit i argilit sa manjim količinama karbonata, dok su glavni minerali olova i cinka galenit i sfalerit. Prateća mineralizacija obuhvata halkopirit i pirit koji je u različitim koncentracijama prisutan u svim delovima ovih ležišta, a dominantni jalovi mineral je siderit. Pored ovih minerala u tragovima su prisutni i minerali nosioci kadmijuma, kobalta i nikla. Cilj istraživanja bio je da se utvrdi distribucija jona teških metala u rudničkim vodama iz različitih delova ove rudarske oblasti koje se u jednom delu karakterišu povećanim sadržajem karbonata u stenskom masivu a u drugom povećanim sadržajem sulfidne

mineralizacije sa piritom kao dominantnim mineralom, što je zapravo uslovljavalo pH vrednost rudničkih voda. U tom cilju su izuzeti uzorci rudničkih voda kao i uzorci provirnih voda sa jalovišta. Poređenja radi, dobijeni rezultati su prikazani paralelno sa rezultatima ispitivanja rudničkih voda iz oblasti Colorado Mineral Belt (CMB) u Americi, izvršenim od strane Plumlee-a i dr. (1993) sa istim ciljem utvrđivanja korelacije između hemijskog sastava kiselih rudničkih voda i mineraloških karakteristika ležišta koje je takođe sadržalo delove sa povećanim sadržajem karbonata i delove sa povećanim sadržajem piritita. Uzorci voda sa ovog lokaliteta su izuzeti sa lokacija različitih mineraloških karakteristika, slično kao i uzorci sa lokacije (CdA). Uporedni rezultati ovih istraživanja prikazani su na Slici 5 (R. Balistrieri, i dr., *Env. Sci. Tech.* 33, 1999).

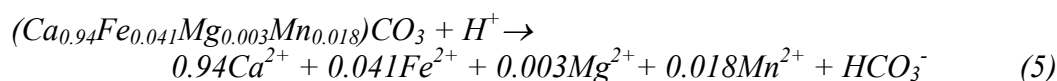


Slika 5. Zavisnost između pH rastv. i ukupne količine rastvorenih jona (Cd, Co, Cu, Ni, Pb i Zn) (R. Balistrieri, i dr., *Env. Sci. Tech.* 33, 1999)

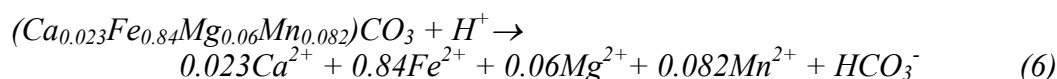
Prikazani grafik zavisnosti sume koncentracije rastvorenih jona teških metala od pH vrednosti rastvora razvijen je od strane Ficklin-a i dr. (1992). Učešće jona u sumi rastvorenih metala bilo je različito u zavisnosti od delova ležišta gde su izuzeti uzorci voda. Tako je u pojedinim uzorcima dominantan bio cink (>90%) dok je u drugima udeo

rastvorenog bakra išao i do 97%. Učešće ostalih jona kretalo se uglavnom od 2-8% u zavisnosti od mineralizacije primarne stenske mase. Generalno, hemijski sastav rudničkih voda i količina rastvorenih jona metala bili su u zavisnosti od odnosa pirita i karbonatnih jedinjenja u ležištu. U delovima ležišta gde je pirit bio dominantan dolazilo je do povećanja kiselosti i prevođenja jona metala u rastvor. Sa druge strane, u delovima ležišta gde su bile povećane količine kiselo neutralizirajućih minerala, odnosno karbonata (kalcit [CaCO₃], siderit [FeCO₃] i ankerit [CaFe(CO₃)₂]), oksida i hidroksida Al i Fe i alumosilikata, došlo je do povećanja pH vrednosti i verovatnog taloženja oksida i hidrosulfata čime je odstranjen određeni deo jona metala iz rastvora. Neutralizacija kiselosti rastvora u prisustvu karbonata vrši se putem rastvaranja karbonata (Blowes i Ptacek 1994) pa se tako pri rastvaranju karbonata zastupljenih u CdA regionu oslobađaju u rastvor dvovalentni joni metala (Ca²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺ i Mn²⁺) i bikarbonat (HCO₃⁻) što je prikazano sledećim reakcijama:

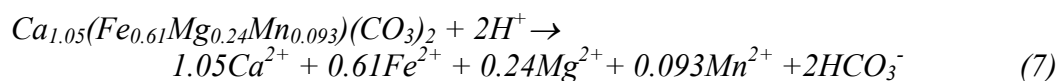
Za Kalcit:



Za Siderit:



Za Ankerit:



Oslobodeno Fe(II) tokom rastvaranja karbonata dalje može oksidirati i istaložiti se u vidu oksida ili hidrosulfata. Rezultati prikazani na dijagramu (Slika 5) indiciraju takođe, da rudničke vode ne moraju imati isključivo kiseli karakter da bi sadržale povećane koncentracije rastvorenih jona, što se vidi po koncentraciji rastvorenih jona u rastvorima blizu neutralne vrednosti. Ovakav sastav rudničkih voda je u slučaju CdA i CMB oblastima posledica mineraloškog sastava primarne stenske mase, gde je širok opseg pH vrednosti rezultat kombinacije reakcija koje uključuju oksidaciju pirita, rastvaranje kalcita i/ili ankerita i taloženje ferihidrita. Zato, za efikasno obaranje jona rastvorenih metala i prečišćavanja rudničkih voda u slučaju CdA oblasti, odnos sulfidnih i karbonatnih minerala sa pratećim mineralima, uslovljava potrebu povećanja alkaliteta rastvora preko 7.5.

Pored hemijskog i mineraloškog sastava odloženih rudarskih jalovina, bitan faktor za stepen generisanja zakišljenih rastvora jeste i granulometrijski sastav materijala (Pugh i dr., 1982; Moses i dr., 1987; Hansen i dr., 2005). Fennemore i dr. (1998) ispitivali su uticaj veličine zrna na stepen oksidacije pirita, odnosno stepen povećanja kiselosti rastvora na uzorcima izuzetim iz Gold Quarry Mine i Crescent Valley u Nevadi (SAD). Uzorci su imali različiti mineraloški sastav u pogledu sadržaja sulfida, oksida i karbonata i različiti granulometrijski sastav u opsezima 4-16mm i 16-64mm. Laboratorijskim eksperimentima u toku 30 nedelja vršena je simulacija oksidacije pirita i generisanje kiselih rastvora na terenu. Takođe, vršeno je upoređivanje dobijenih rezultata sa analizom

sakupljenih rastvora na terenu sa nekoliko lokacija gde su izuzeti i uzorci stenskog masiva i jalovina za laboratorijske eksperimente. Utvrđeno je da povećanjem veličine čestica materijala znatno opada reaktivnost i stepen oksidacije pirita. Merenjima kislosti dobijenih rastvora ustanovljena je za 50% manja reaktivnost uzoraka sa krupnoćom zrna u opsegu 16-40mm nego kod uzorka sa krupnoćom 4-16mm.

Kao izraziti primer štetnog uticaja koji mogu imati sulfidne flotacijske jalovine na životnu okolinu može se navesti slučaj probijanja brane flotacijskog jalovišta rudnika pirita Aznalcollar (južna Španija) aprila 1998 godine, pri čemu je isteklo oko $45 \times 10^5 \text{ m}^3$ materijala u slivno područje reke Guadiamar degradirajući oko 55 km^2 zemljišta (Simón i dr., 1999). Ovakve havarije objekata flotacijskih jalovišta prouzrokuju najgori oblik zagađenja životne sredine jer za sobom povlače izrazito velika zagađenja toksičnim metalima i ogromno vreme i troškove za saniranje nastale štete zbog velikih količina tečljivog i toksičnog materijala koji isticanjem zauzima velike površine okolnog zemljišta. Alastuey i dr., (1999) izvršili su analizu flotacijske jalovine pri čemu je utvrđen hemijski sastav sa povećanim koncentracijama nekoliko toksičnih elemenata kao što su: Fe, Zn, Pb, As, Cu, Sb, Co, Ti, Bi, Cd, Ag, Hg i Se. Pored toga izvršena je i analiza voda reke Guadiamar na nekoliko nizvodnih tačaka. Varijacije u sadržaju toksičnih elemenata duž ispitivanog dela reke Guadiamar bile su vrlo male izuzev Pb, Ag, Sb i Bi čija je koncentracija značajno rasla nizvodno. Parcijalna hemijska i bakterijska oksidacija pirita i ostalih sulfida, dovela je do formiranja prostranih belih naslaga sulfata usled intenzivnog isparavanja tečne faze. Ove naslage sadržale su povećane koncentracije Fe, Zn, Cd i Cu i manje koncentracije As i Pb, što je ukazalo na veliku rastvorljivost sulfata ovih elemenata. Tokom leta je jedan deo ovih naslaga nestao, verovatno usled dejstva erozije i vetra, dok je ostali deo usled sušenja ispucao pri čemu su bili formirani, slabo vodopropustni blokovi ovog materijala. Početkom kišnih perioda iste godine, došlo je do delimičnog rastvaranja naslaga sulfata u delovima na kojima još nije bio izvršen bilo kakav oblik rehabilitacije površina, što je dovelo do toga da su efekti zagađenja zabeleženi na velikim udaljenostima od ove lokacije, čak do dolina reka Rio Tinto i Odiel. Nakon inicijalnog uzorkovanja jalovine, odmah posle isticanja sa jalovišta, dalja uzorkovanja ovog materijala, na nekoliko tačaka u nizvodnom pravcu duž reke Guadiamar, vršena su tokom pet meseci u intervalu od mesec dana. Uzorci su izuzimani na površini materijala i po slojevima do dubine od 10 cm. Na taj način je bio praćen proces oksidacije i rastvaranja sulfidnih minerala tokom izrazito sušnih letnjih i kasnije tokom kišnih perioda na površinskim i slojevima ovog materijala do navedene dubine. Periodičnim uzorkovanjima i merenjima koncentracija toksičnih elemenata u ovom materijalu utvrđeno je da je od svih prisutnih elemenata, tokom ispitivanog perioda, najveći stepen rastvaranja imao Ca 100%, oko 80% imao je Cd, Mn 68%, oko 38% imali su Mg i Cu, Co 25%, Ni 13%, Pb i Al oko 8%. Niži stepen rastvaranja značajnih elemenata za životnu okolinu (As, Cu, Pb, Zn, Fe, S i Co) bio je verovatno posledica slabe permeabilnosti materijala. Ipak, treba uzeti u obzir da su navedena istraživanja vršena tokom godine kada je došlo do havarije na jalovištu, i da bi se u slučaju neraščićavanja poplavljenog terena ili ne sprovođenja bilo kakvog oblika rehabilitacije područja, efekti zagađenja znatno povećali u idućem periodu.

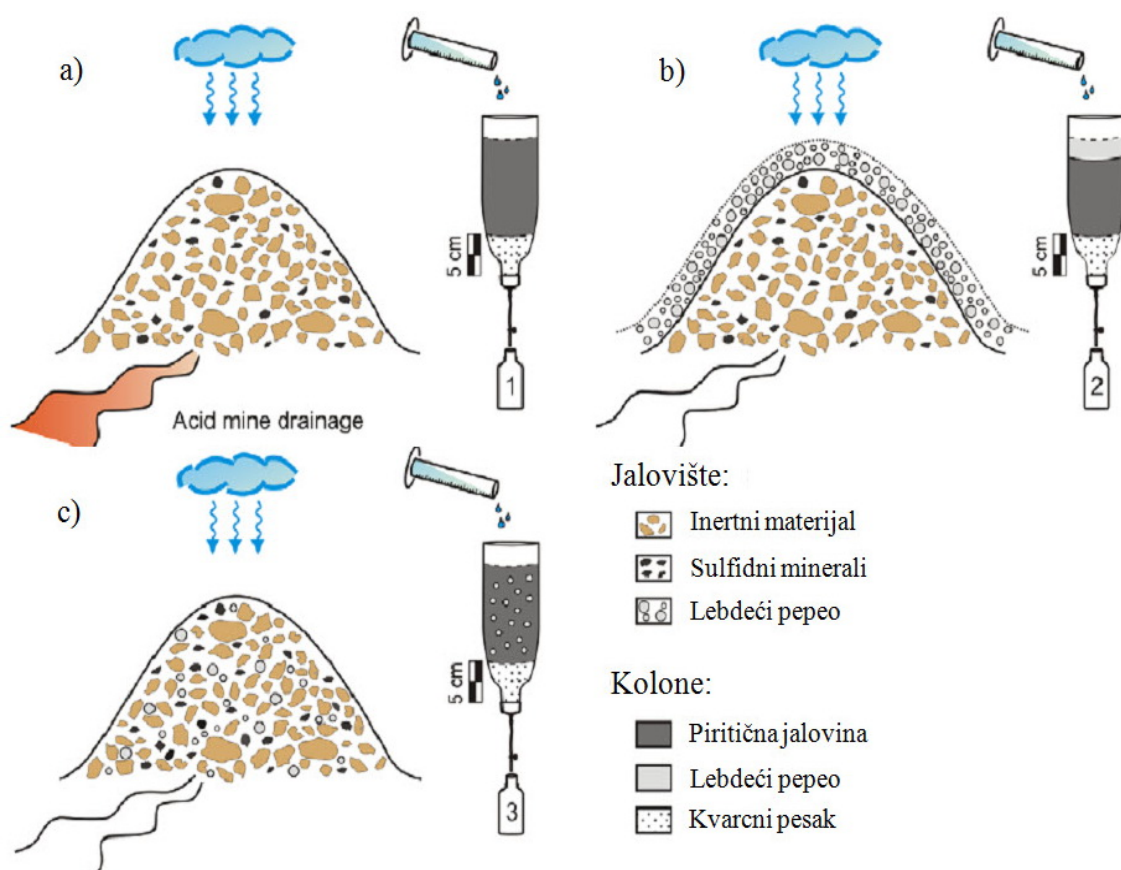
Različiti postupci za neutralizaciju zakišljenih rastvora i sprečavanje rastvaranja jona metala danas se primenjuju u oblastima kontaminiranim kiselim rudničkim vodama. Generalno, povećanjem pH vrednosti iznad 4 pospešuje se precipitacija gvožđe hidroksida i ostalih rastvorenih jona metala.

Zbog toga je najuobičajeniji postupak za neutralizaciju rastvora i sprečavanje zagađenja primena alkalnih jedinjenja dodavanjem u zakišljene rastvore ili direktno na sulfidna jalovišta što povećava pH vrednost sredine i smanjuje stepen rastvaranja jona metala.

Najčešće korišćeno alkalno jedinjenje u ove svrhe je kreč (Younger i dr., 2003; Nicholson i dr., 1988, 1990; Mylona i dr., 2000). Ipak, određeni broj istraživanja usmeren je i na ispitivanja efikasnosti primene karbonata za neutralizaciju, pri čemu su rezultati upoređivani sa efikasnošću kreča. Johnson i Hallberg (2005) su istakli kako neutralizacioni potencijal kreča opada usled neizbežne precipitacije metala na površini. Evangelou i dr. (1998) su pretpostavili da dodatak kreča piritičnim sirovinama povećava nebakterijski stepen oksidacije pirita usled potencijala HCO_3^- i CO_3^{2-} da reaguju sa površinom pirita i formiraju slabi kompleks koji ubrzava oksidaciju Fe(II). Pored ovoga, upotreba kreča podrazumeva i visoke troškove jer se i inače kreč smatra „sirovinom“ a ne „otpadnim materijalom“.

Brojna istraživanja su fokusirana upravo na iznalaženju alkalnog jedinjenja koje bi zamenilo kreč za neutralizaciju kiselih rastvora kao što su npr.: fosterit (Kleiv i dr., 2001); kaustična soda (Cortina i dr., 2003); crveni mulj (McConchie i dr., 2003); serpentinit (Bernier, 2005); beton, vazdušno hladena šljaka iz prerade ruda Fe i zeoliti (Golab i dr., 2006). Takođe, u poslednje vreme se poklanja posebna pažnja ispitivanjima mogućnosti neutralizacije kiselih rastvora primenom lebdećeg pepela koji se dobija sagorevanjem uglja u termoelektranama (Indraratna i dr., 2006; Potgieter-Vermaak i dr., 2006). Za razliku od kreča, lebdeći pepeo iz termoelektrana predstavlja jeftini otpadni materijal, čija produkcija trenutno premašuje njegovu potrošnju u građevinarstvu kao supstituta sredstva sa vezivnim svojstvima (Manz, 1997).

U tom smislu su Pérez-López, i dr., (2007) simulirali proces oksidacije sulfidne mineralizacije iz jalovišta IPB-a (Iberian Pyrite Belt – Španija) i generisanje AMD-a, sa ispitivanjem mogućnosti neutralizacije dobijenih zakišljenih rastvora dodatkom lebdećeg pepela. Za ova ispitivanja formirali su tri identična uzorka koja su pod različitim uslovima tretirali u tri kolone tokom 30 nedelja, što je šematski prikazano na Slici 6.



Slika 6. Šematski prikaz eksperimenata: a) Kolona 1; b) Kolona 2; c) Kolona 3
(R. Peréz-Lopéz i dr. *Appl. Geochem.* 22, 2007)

Procedura eksperimenata se zasnivala na tome da se u prvoj koloni vrši orošavanje smeše uzorka i kvarcnog peska neutralnom vodom bez dodataka bilo kakvih oksidacionih agenasa i bez dodatka lebdećeg pepela kako bi se što realnije simulirala situacija na terenu. Druga kolona je napunjena identičnom smešom uzorka i inertnog kvarcnog peska ali je preko toga formiran i sloj lebdećeg pepela čija je količina iznosila 20% od ukupne količine materijala u koloni što je trebalo da simulira potencijalno dodavanje alkalnog jedinjenja preko jalovišta. Treća kolona je napunjena smešom uzorka, kvarcnog peska i lebdećeg pepela čije je maseno učešće ovog puta bilo 8% a eksperiment je trebao da reprodukuje uslove oksidacije u slučaju sulfidnog materijala pomešanog sa alkalnim jedinjenjem. Orošavanje uzorka u svim kolonama vršeno je običnom vodom bez dodavanja bilo kakvih oksidacionih sredstava, osim što je vršeno periodično orošavanje sa pauzama tokom kojih je materijal oksidisao prirodnim putem pod uticajem kiseonika iz vazduha. Kvarcni pesak je kao inertni materijal u kolonama trebao da olakša dreniranje rastvora kroz materijal. Postignuti rezultati su prikazani u Tabeli 1 (R. Peréz-Lopéz i dr. *Appl. Geochem.* 22, 2007).

Tabela 1. Rezultati eksperimenata nakon 30 nedelja
(R. Peréz-Lopéz i dr. *Appl. Geochem.* 22, 2007)

| Parametar | Kolona 1 | Kolona 2 | Kolona 3 |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| pH | 2.15 | 9 | 7.5 |
| Provodnost | 4 mS cm ⁻¹ | 390 μS cm ⁻¹ | 261 μS cm ⁻¹ |
| SO ₄ | 1350 mg L ⁻¹ | 291 mg L ⁻¹ | 131 mg L ⁻¹ |
| Fe | 650 mg L ⁻¹ | 0 μg L ⁻¹ | 0 μg L ⁻¹ |
| Ca | 1 mg L ⁻¹ | 0 μg L ⁻¹ | 0 μg L ⁻¹ |
| Cu | 1.1 mg L ⁻¹ | 2 μg L ⁻¹ | 6 μg L ⁻¹ |
| Pb | 9.3 mg L ⁻¹ | 8 μg L ⁻¹ | 9 μg L ⁻¹ |
| Mn | 0.5 mg L ⁻¹ | 0 μg L ⁻¹ | 0 μg L ⁻¹ |
| As | 2.6 mg L ⁻¹ | 13 μg L ⁻¹ | 10 μg L ⁻¹ |

Vrednost pH u prvoj koloni pokazuje da je samo u prisustvu O₂ iz vazduha došlo do oksidacije pirita i produkcije sumporne kiseline, odnosno tipičnog AMD-a, sa povećanom koncentracijom SO₄ i Fe u skladu sa reakcijama prikazanim jednačinama (1) i (2). Takođe, iz prikazanih rezultata se vidi da je dodatkom lebdećeg pepela došlo je do izrazitog povećanja pH vrednosti, odnosno neutralizacije kiselosti rastvora, kao i znatnog smanjenja koncentracije rastvorenih metala u rastvoru sa čime se i rastvori iz Kolona 2 i 3 više ne svrstavaju u kategoriju AMD i mogu se bezbedno ispustati u okolinu.

Kao potencijalni način za sprečavanje zagađenja jonima teških metala iz rudarskih jalovina, u novije vreme sve veću pažnju privlači postupak Fitoremedijacije (Gr. *Phyton*-biljka i Lat. *Remediare*-otkloniti) (Grubišić i Stojanović, 2005; Vuković, 2005; Marić i dr., 2006). Ovaj postupak se definiše kao upotreba zelenih biljaka za ekstrakciju zagađivača iz zemljišta, stimulaciju degradacije organskih zagađujućih materija ili za njihovu stabilizaciju (EPA/600/R-99/107, cit: Reichenauer, 2002). Intenzivna istraživanja su započeta 90-tih godina dvadesetog veka u SAD (Baker i dr., 1991), prvenstveno u cilju uklanjanja jona teških metala iz zemljišta, iako su sam proces i neke biljne vrste, hiperakumulatori pojedinih teških metala, poznati još od kraja 19-og veka (Baumann, 1885; Bayers, 1935; Minguzzi i Vergano, 1948). Salt i dr., (1995) su promovisali novu tehnologiju za uklanjanje jona metala iz zemljišta kao alternativnu, prirodnu, neinvaznu i jeftinu metodu koja po svojim kvalitetima predstavlja potpuno nov pristup uklanjanja različitih zagađivača *in situ* i koja se sa pravom može nazvati *green technology* (*zelena tehnologija*). Fitoremedijacija obuhvata različite metode koje omogućavaju degradaciju zagađivača (*Rizodegradacija* i *Fitodegradacija*), otklanjanje u smislu akumulacije i gubitka zagađivača (*Fitoekstrakcija*, *Rizofiltracija* i *Fitovolatizacija*) ili imobilizaciju (*Hidraulična kontrola* i *Fitostabilizacija*). Potencijalno je primenljiva kod velikog broja zagađivača kao što su petrolej bikarbonati, hlorisani rastvarači, metali, nutrijenti, pentahlorofenoli (PCP), poliakrilni aromatični hidrokarbonati (PAH) i radionuklidi. Biljne vrste, hiperakumulatori metala i radionuklida, najčešće pripadaju familijama Brassicaceae, Asteraceae, Laminaceae i Scrophulariaceae (Baker i dr., 1991).

Fitoekstrakcija (*fitoakumulacija*, *fitoapsorpcija* ili *fitosekvestracija*) je jedan od procesa, najznačajnijih za fitoremedijaciju zemljišta kontaminiranih polutantima i to pre svega teškim metalima i radionuklidima. Sam proces predstavlja akumulaciju zagađivača

od strane biljnih organa, pre svega korena. Fitoekstrakcijom se mogu odstraniti metali (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn), metaloidi (As, Se), radionuklidi (Sr, Cs, U) i nemetali (Kumar i dr., 1995; Cornish i dr., 1995; Bañuelos i dr., 1999). Brooks, (1998a) je fitoekstrakciju definisao kao proces gde se upotrebom biljaka i njihovom kasnijom ekstrakcijom dobija ekonomski povraćaj metala, bilo iz zagađenih zemljišta ili iz zemljišta koja imaju prirodno visok nivo koncentracije metala. U fitoekstrakciji se koriste biljke hiperakumulatori, tj. biljke koje svojim organima akumuliraju kontaminante iz zemljišta u mnogo višem stepenu od ostalih (100 do 1000 puta), a blizu 400 biljnih vrsta je do sada identifikovano i svrstano u grupu hiperakumulatora za osam teških metala.

Teški metali i radionuklidi su generalno fitotoksični za biljke, ali ipak, hiperakumulatori su se razvili na zemljištu sa povećanom koncentracijom toksičnih metala i na taj način stekli neki vid otpornosti. I pored dosta istraživanja, još uvek nije detaljno definisana sklonost ili tolerantnost određenih biljaka prema metalima kontaminantima i radionuklidima, naime, neki hiperakumulatori jednog metala mogu akumulirati drugi metal ako je prisutan ili će preuzeti samo specifičan metal iako su i drugi prisutni (Reeves i Brooks, 1983; Brooks, 1998b).

Prednost fitoremedijacije je što spada u najjeftinije biotehnologije koja je uz to „*environmental friendly*“, tj. njenom primenom se ne opterećuje dodatno životna sredina. Obezbeđivanje energije za ovu tehnologiju se takođe odvija na potpuno prirodan način jer biljke same crpu sunčevu energiju u meri u kojoj im je potrebna za rast i razvoj. Pored ovoga, sadnjom drvenastih biljaka hiperakumulatora, stvaraju se i zaštitni pojasevi koji mogu efikasno da smanje buku, spreče eolsku i vodnu eroziju, smanje koncentraciju CO₂, itd. Iako biohemijski i metabolički procesi fitoremedijacionih tehnika još uvek nisu u potpunosti istraženi, može se na osnovu svega navedenog očekivati da će ove tehnike u budućnosti dominirati u sferi remedijacije zagađenih zemljišta i jalovina nastalih rudarskom eksploatacijom metaličnih ležišta.

2.3. Osvrt na Bor i staro flotacijsko jalovište

Područje Bora i Majdanpeka pripada timočkom eruptivnom masivu istočne Srbije u okviru Karpatsko-Balkanidske orogene zone. Ovaj pojas, poznat je po bogatim rudnim naslagama gde su zabeleženi tragovi rudarenja stari i više od četiri hiljada godina.

Prvi tragovi rudarskih aktivnosti u severoistočnoj Srbiji potiču još iz praistorijskog doba, što je na početku prošlog veka pouzdano dokazao istaknuti srpski arheolog Miloje Vasić. Ostaci praistorijskih rudnika bakra i železa na području Bora, Majdanpeka i Zlota datiraju još iz perioda 2600-900 godine p.n.e. što je dokazano na osnovu pronađene keramike vinčansko-pločničkog tipa (Kojdić, 1999). Najstariji, za sada poznati rudnik bakra u jugoistočnoj Evropi, nalazi se kod Rudne Glave na oko 40km severno od Bora, čija se starost vezuje za period između 4500 i 4000 godine p.n.e.

Dalje kroz istoriju, zabeležena su značajna iskopavanja i rudarske aktivnosti u periodu rimskog carstva, kome je nakon napuštanja Dakije severoistočna Srbija bila glavni snabdevač metalima, a naročito železom koje je korišćeno za izgradnju oružja i utvrđenja.

Ipak, početak kontinualne rudarske eksploatacije i prerade rude, odnosno borskog rudarskog kompleksa, beleži se 1903 godine kada je Đorđe Vajfert od srpske rudarske komisije dobio povlasticu (koncesiju) za eksploataciju bakarnih ruda u periodu od 50 godina. Naredne godine osnovano je preduzeće pod imenom *Francusko društvo Borskih rudnika – Koncesija „Sveti Đorđe“*, od kada pa sve do danas, dakle preko 100 godina, borski rudnici rade u kontinuitetu, izuzev manjih varijacija u kapacitetima prerade tokom svetskih ratova u prošlom veku.

Procenjuje se da je u periodu radnog veka od preko 100 godina, u Boru i okolini otkopano preko 200 miliona tona rude i oko 500 miliona tona raskrivke, pri čemu je proizvedeno više oko 195 miliona tona flotacijske jalovine (Jovanović, 2005). Nesumnjivo je dakle, da su sa jedne strane borski rudnici ostvarili ogroman benefit u pogledu proizvodnje bakra, zlata i srebra. Međutim, sa druge je strane životna okolina pretrpela ozbiljne posledice koje se ogledaju u izmenjenim geološkim, hidrogeološkim i hidrološkim uslovima terena, formiranim odlagalištima sa ogromnim količinama kopovske raskrivke i flotacijske jalovine, itd. što je sve doprinelo kontaminaciji zemljišta, površinskih i podzemnih voda na regionalnom ali i znatno širem nivou. Na području Bora je u zoni delovanja RTB-a degradirano oko 29.000 ha zemljišta pod šumama i oranicama dok je površina degradiranog poljoprivrednog zemljišta u borskoj opštini procenjena na oko 60,6% (Marković, 2005) od ukupnog poljoprivrednog zemljišta.

Navedene posledice, 100 godina dugog uticaja RTB-a, na životnu okolinu jasno nameću potrebu za sagledavanjem kompletne situacije stanja životne okoline i na osnovu toga određivanje prioriternih problema za sanaciju ili umanjeње negativnog uticaja.

Upravo se iz tog razloga u poslednjih 15 godina vrše detaljna ispitivanja granica zagađenja i postupaka za njihovo rešavanje.

Definisanje zone uticaja RTB-a vršeno je brojnim ispitivanjima zemljišta, voda i vazduha u bližoj i daljoj okolini Bora. Posebna pažnja posvećena je sadržaju teških metala, zbog prirode korišćenih rudarsko metalurških postupaka u Boru kao i zbog samog hemijskog sastava mineralne sirovine. Koncentracije metala dobijene tokom ispitivanja upoređivane su sa limitiranim koncentracijama u pravilnicima i regulativama Republike Srbije koji propisuju maksimalno dozvoljene koncentracije štetnih elemenata u zemljištu i vodi. Po *Propisima o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemlji i vodi i metodama njihovog ispitivanja* (“Službeni list Republike Srbije”, Br. 23/94), kao štetne materije se smatraju kadmijum, olovo, živa, arsen, hrom, nikl i fluor, a opasne materije bakar, cink i bor.

U Tabelama od 2-4 dat je prikaz limitiranih vrednosti sadržaja štetnih elemenata u zemljištu i vodama po standardima iz Pravilnika Republike Srbije.

Tabela 2. Standardi za zemljište – limitirane vrednosti koncentracije teških metala

| Parametar | Jedinica mere | MDK |
|-----------|---------------|-----|
| Kadmijum | mg/kg | 3 |
| Živa | mg/kg | 2 |
| Arsen | mg/kg | 25 |
| Olovo | mg/kg | 100 |
| Cink | mg/kg | 30 |
| Bakar | mg/kg | 100 |
| Hrom | mg/kg | 100 |
| Nikl | mg/kg | 50 |
| Fluor | mg/kg | 300 |
| Bor | mg/kg | 50 |

Tabela 3. Standardi za kvalitet podzemne vode prema klasi*

| Parametar | Jedinica mere | Klasa I | Klasa II | Potklasa IIa | Potklasa IIb | Klasa III | Klasa IV |
|--|---------------|-----------|-----------|--------------|--------------|-----------|----------|
| Rastvorene čvrste materije u suvim vremens. uslovima | mg/l | 10 | 30 | 30 | 40 | 80 | / |
| Ukupno rastvorene čvrste materije u suvim vrem. uslovim. | mg/l | 800 | 1000 | 1000 | 1000 | 1500 | / |
| pH | / | 6,5-8,5 | 6,5-8,5 | 6,5-8,5 | 6,5-8,5 | 6-9 | / |
| BPK5 | mg/l | 2 | 4 | 4 | 6 | 7 | / |
| Najverovatniji broj koliform klica na 100 ml vode do | / | 200 | 6000 | 6000 | 10000 | / | / |
| Primećene otpadne materije | / | Bez | Bez | Bez | Bez | Bez | Bez |
| Boja | / | Bez | Bez | Bez | Bez | / | / |
| Miris | / | Bez | Bez | Bez | Bez | / | / |
| Cijanidi | / | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Gvožđe | mg/l | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 1,0 | 1,0 |
| Bakar | mg/l | 0,1(0,01) | 0,1(0,01) | 0,1(0,01) | 0,1(0,01) | 0,1 | 0,1 |
| Nikl | mg/l | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,1 | 0,1 |
| Kadmijum | mg/l | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,01 | 0,01 |
| Cink | mg/l | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 1 | 1 |
| Arsen | mg/l | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |

*Navedene klase su:

- ✚ Klasa I: Voda koja u prirodnom stanju ili posle desinfekcije može da se koristi za piće, prehrambenu industriju i uzgoj ribljeg mladja.
- ✚ Klasa II: Odgovarajuća voda za kupanje, rekreaciju, sportove na vodi, uzgoj manje finih vrsta riba, uključujući i vodu koja posle metoda osnovnog prečišćavanja (koagulacija, filtracija, dezinfekcija) može da se koristi kao voda za piće i prehrambenu industriju. Klasa II se onda deli dalje na potklase: potklasa IIa i IIb.
- ✚ Klasa III: Voda koja se može koristiti za navodnjavanje i industriju, osim za prehrambenu industriju.
- ✚ Klasa IV: Voda koja se može koristiti samo posle specijalnog prečišćavanja.

Tabela 4. Standardi za kvalitet površinskih voda prema klasi

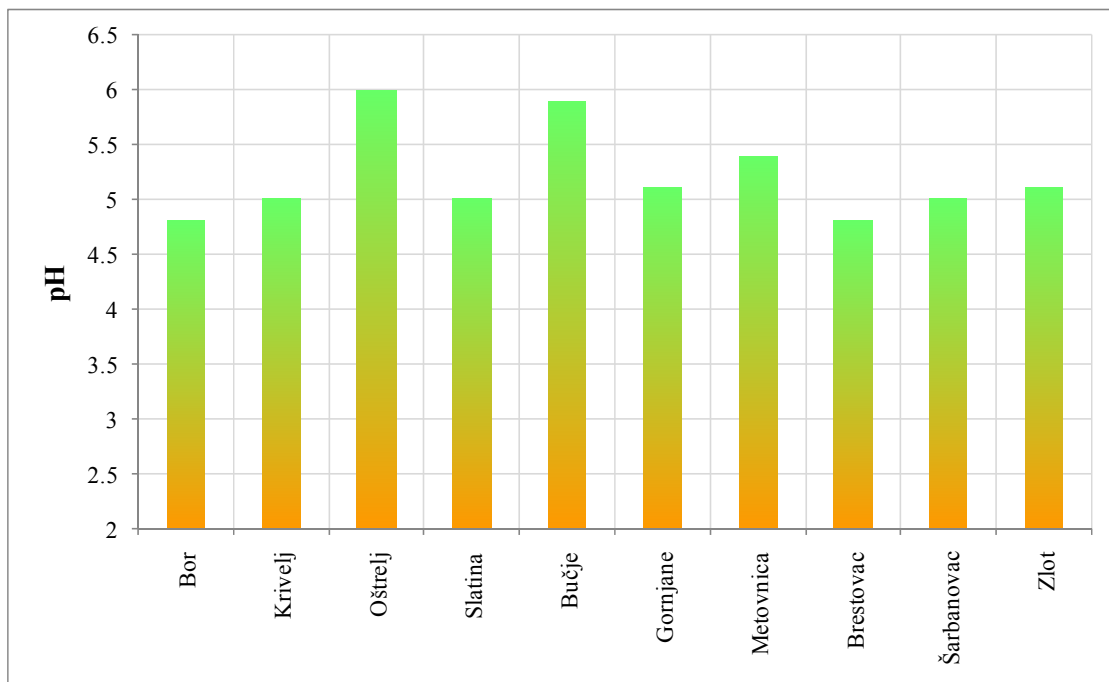
| Parametar | Jedinica mere | Klasa I | Klasa II | Potklasa IIa | Potklasa IIb | Klasa III | Klasa IV |
|--|---------------|-----------|-----------|--------------|--------------|-----------|----------|
| Rastvorene čvrste materije u suvim vremensk. uslovima | mg/l | 10 | 30 | 30 | 40 | 80 | / |
| Ukupno rastvorene čvrste materije u suvim vrem. uslovim. | mg/l | 350 | 1000 | 1000 | 1000 | 1500 | / |
| pH | / | 6,5-8,5 | 6,5-8,5 | 6,5-8,5 | 6,5-8,5 | 6-9 | / |
| Rastvoreni kiseonik | mg/l | 8 | 6 | 6 | 5 | 4 | 0,5 |
| BPK5 | mg/l | 2 | 4 | 4 | 6 | 7 | / |
| Najverovatniji broj koliform klica na 100 ml vode do | / | 200 | 6000 | 6000 | 10000 | / | / |
| Znatne otpadne materije | / | Nema | Nema | Nema | Nema | Nema | Nema |
| Boja | / | Bez | Bez | Bez | Bez | / | / |
| Miris | / | Bez | Bez | Bez | Bez | / | / |
| Cijanidi | / | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Gvožđe | mg/l | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 1,0 | 1,0 |
| Bakar | mg/l | 0,1(0,01) | 0,1(0,01) | 0,1(0,01) | 0,1(0,01) | 0,1 | 0,1 |
| Nikl | mg/l | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,1 | 0,1 |
| Kadmijum | mg/l | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,01 | 0,01 |
| Cink | mg/l | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 1 | 1 |
| Arsen | mg/l | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |

Jedno od opsežnijih ispitivanja, sproveo je “Centar za poljoprivredno i tehnološko istraživanje“ iz Zaječara tokom 1997god., u okviru Projekta *Uticao industrijskog kompleksa Bor na okruženje i zdravlje ljudi na teritoriji opštine Bor* (Milutinović, 1997). U okviru tog projekta izvršena je analiza kiselosti zemljišta i hemijska analiza izuzetih uzoraka na sadržaj teških metala da bi se utvrdio uticaj rudarsko metalurškog kompleksa na okolno zemljište.

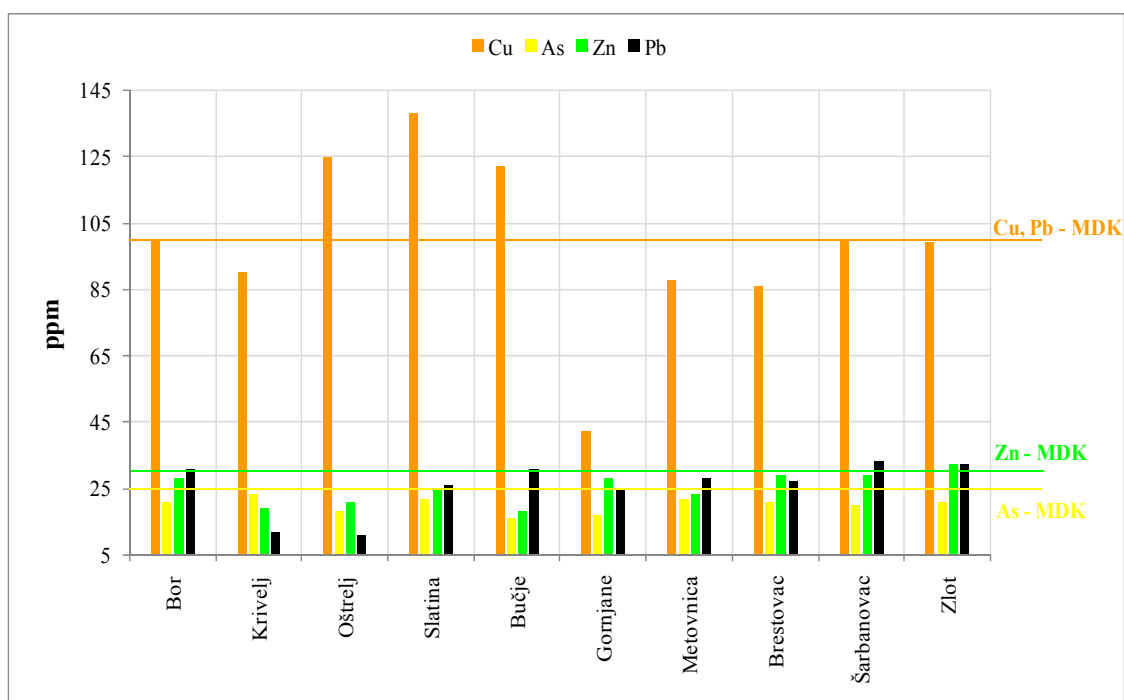
Tokom ispitivanja je utvrđena povećana kiselost zemljišta, sa pH vrednošću ispod 6, na gotovo svim lokacijama uzorkovanja dok je u Boru i Brestovcu izmerena pH vrednost bila ispod 5.

Zabeležene vrednosti sadržaja bakra, na lokacijama uzorkovanja (10-40 cm dubine), iznad maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) zabeležene su u Oštrelju, Slatini i Bučju. Sadržaj arsena blizu maksimalne dozvoljene koncentracije od 25 mg/kg utvrđen je u Krivelju, Slatini i Metovnici, dok je prosečni sadržaj cinka blizu MDK zabeležen u Brestovcu, Šarbanovcu i Metovnici. Sadržaj olova u svim uzorcima bio je ispod limitiranih vrednosti.

Uzorci su uzeti sa deset različitih lokacija u opštini Bor, a na Slikama (7 i 8) ilustrovani su rezultati ispitivanja kiselosti zemljišta i koncentracija pojedinih teških elemenata.



Slika 7. Kiselost zemljišta (Ref.: Centar za poljoprivredna istraživanja, 1997)



Slika 8. Koncentracija teških metala u zemljištu (Ref.: Centar za poljoprivredna istraživanja, 1997)

S obzirom na evidentno prisustvo teških metala u zemljištu, u nekoliko je navrata ispitivana i koncentracija teških metala u rečnim sedimentima vodotokova koji se nalaze u okolini Bora i kojima se, jednim delom, vrši i distribucija ovih elementa u okolno zemljište. Pored ostalih, karakterizacija rečnog sedimenta izvršena je i u okviru projekta

UNEP-a *Utvrđivanje kapaciteta za ekološki monitoring u Boru* (Bruhn, 2002), na sledećim lokacijama:

- Sedimenti u Timoku pre spajanja sa Borskom rekom (uzorak ID 10-30);
- Sedimenti u Borskoj reci na mestu spajanja sa Timokom (uzorak ID 10-31);
- Sedimenti u Timoku posle spajanja sa Borskom rekom (uzorak ID 10-32);
- Sedimenti u Borskoj reci pre njenog spajanja sa Kriveljskom rekom (uzorak ID 10-33);
- Sedimenti u Kriveljskoj reci, na mestu spajanja sa Borskom rekom (uzorak ID 10-34);
- Sedimenti u Borskoj reci posle spajanja sa Kriveljskom rekom (uzorak ID 10-35).

Rezultati analiza kiselosti i koncentracije teških metala u rečnim sedimentima prikazani su u Tabeli 5.

Tabela 5. Rezultati analiza rečnih sedimenata na području Bora (*Ref.: UNEP, 2002*)

| Element | J.M. | UZORAK | | | | | | Standard R.S. (mg/kg) |
|---------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------------------|
| | | 10-30 | 10-31 | 10-32 | 10-33 | 10-34 | 10-35 | |
| pH | / | 7.44 | 6.50 | 7.40 | 7.96 | 4.56 | 6.39 | |
| Kadmijum (Cd) | mg/kg | < 1.25 | < 1.25 | < 1.25 | < 1.25 | < 1.25 | < 1.25 | 3 |
| Živa (Hg) | mg/kg | < 0.15 | < 0.15 | < 0.15 | 0.472 | < 0.15 | 0.406 | 2 |
| Arsen (As) | mg/kg | 7.2 | 124 | 96.2 | 315 | 291 | 310 | 25 |
| Olovo (Pb) | mg/kg | 28.0 | 14.3 | 16.9 | 38.3 | 105 | 41.2 | 100 |
| Cink (Zn) | mg/kg | 102.0 | 99.2 | 100.0 | 133.5 | 92.0 | 101.2 | 30 |
| Bakar (Cu) | mg/kg | 52 | 2004 | 1575 | 2937 | 3257 | 2688 | 100 |
| Hrom (Cr) | mg/kg | 82.0 | 7.4 | 8.2 | 8.9 | 9.2 | 9.2 | 100 |
| Nikl (Ni) | mg/kg | 15.3 | 10.5 | 11.7 | 8.9 | 9.2 | 9.0 | 50 |

Iz prikazanih rezultata jasno se vidi da se povišeni nivoi koncentracija teških metala u rečnim sedimentima beleže i na udaljenostima većim od 10 km od rudarsko metalurškog kompleksa. Nivo zagađenja Borske reke jasno se vidi između Bora i Slatine, gde se u plavnim zonama nalaze sedimenti flotacijske jalovine nastali od prethodnih incidenata i isticanja flotacijske jalovine sa borskog jalovišta.

Borska reka je inače, od svog izvorišta do grada Bora klasifikovana kao IIa kategorija vodenog toka. Nizvodno od Bora, do mesta ulivanja u Timok, klasifikovana je kao kategorija IV vodenog toka, dok je Kriveljska reka van svih kategorija. Timok je od Zaječara do spajanja sa Borskom rekom klasifikovan kao IIb kategorija vodenog toka. Od te tačke nadalje, do ulivanja u Dunav klasifikovan je kao III kategorija vodenog toka.

Po navedenim kategorizacijama okolnih rečnih tokova i reka u koje se oni ulivaju mogu se sagledati dimenzije zagađenja koje nastaje usled raznošenja materijala i rastvaranja jona teških metala iz odloženih rudarskih otpadnih materijala. Nesumnjivo je da na taj način, zagađenje slivnog područja reke Timok i dalje Dunava predstavlja širi ekološki problem međunarodnog karaktera.

Glavni uzročnici stvaranja kiselih rudničkih voda (AMD – Acid Mine Drainage), u okviru rudarskog kompleksa Bor, koje rastvaraju i raznose jone teških metala u okolinu, jesu odlagališta raskrivke sa kopova i flotacijska jalovišta. Pored toga, flotacijska jalovina predstavlja i izvor raznošenja fine prašine koja takođe sadrži štetne elemente i konstantnu opasnost u smislu mogućeg proboja ili preliivanja brana i isticanja žitke flotacijske jalovine, koja se zbog svojih karakteristika dalje lako raznosi vodenim sistemima. Primeri

ovakvog uticaja, odnosno zagađenja okoline flotacijskom jalovinom, zabeleženi su u zoni katastarskih opština Slatina, Rgotina, Vražogrnici i mnogim drugim selima u dolini reke Veliki Timok. Zagađeni vodotokovi u okolini ovih sela ne mogu se koristiti za piće, napajanje stoke i navodnjavanje, dok je na zagađenom zemljištu razvoj biljaka otežan ili potpuno onemogućen u zavisnosti od stepena kontaminacije.

U okviru borskog dela Rudarsko Topioničarskog Basena postoji tri flotacijskih jalovišta: flotacijsko jalovište Veliki Krivelj, flotacijsko jalovište RTH i staro flotacijsko jalovište. Od navedenih, prva dva su još u funkciji i služe za odlaganje flotacijske jalovine iz postrojenja kriveljske i borske flotacije. Za ova dva jalovišta se takođe, u okviru postojećih planova prerade rude iz borskih ležišta, predviđa nadvišenje postojećih brana kako bi se obezbedio prostor za planirane kapacitete prerade rude iz Velikog Krivelja, jame kao i iz prerade topioničke šljake.

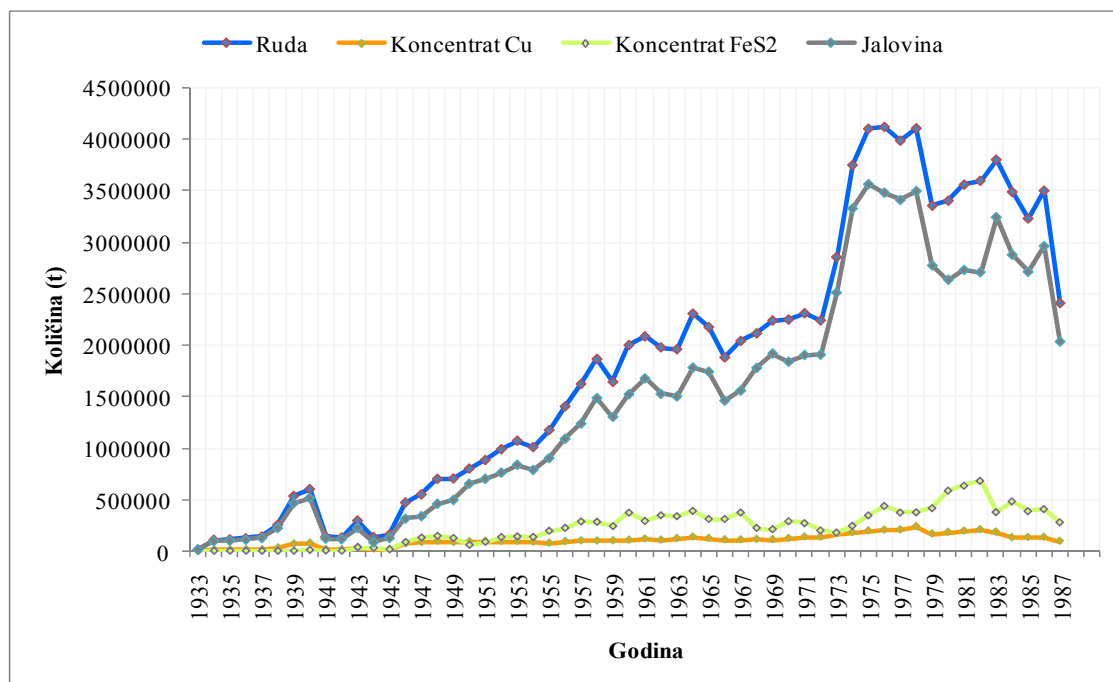
Za razliku od njih, kako je već napomenuto u uvodnom delu, staro flotacijsko jalovište nije u funkciji još od 1987 godine, pa između ostalog, i zbog toga predstavlja glavni predmet ispitivanja uticaja na životnu okolinu u ovoj disertaciji.

Staro flotacijsko jalovište nastalo je tako što su tokom prvih godina rada u dolini borskog potoka pravljene manje brane od zemlje i drveta u koje je deponovana flotacijska jalovina. Nakon izgradnje kolektora dolinom borskog potoka u 1940 godini, cela kotlina pored borske flotacije pretvorena je u odlagalište flotacijske jalovine. Na ovaj način formirano je prvo ozbiljno i sistematsko odlaganje flotacijske jalovine. U to vreme najniža kota u flotaciji bila je pumpna stanica 4A, u koju su se slivali svi rasturi iz flotacije, a bila je povezana sa gradskim kolektorom ispod jalovišta i predstavljala je amortizer u radu kada je deponija sa jalovinom dolazila do kote okolnog terena ili objekata. Računa se da je tokom višedecenijskog rada, na ovaj ili sličan način, u borsku reku, a potom i u Timok, stiglo oko 50 miliona tona flotacijske jalovine, sa muljem, peskom i dosta piritita (Stamenković, 1997). Jalovina ili pirit, kako govori narod u selima duž borske reke i Timoka, taložili su se na pogodnim mestima po obalama pa je tako stotine hektara plodne zemlje prekriveno jalovinom i uništeno za bilo kakav oblik poljoprivredne upotrebe.

Početak sedamdesetih godina, povećanjem kapaciteta flotacije i pooštavanjem zakonskih regulativa u oblasti zaštite životne okoline, preduzimaju se mere za prevazilaženje postojećeg stanja i stvaranja adekvatnijeg akumulacionog prostora za odlaganje flotacijske jalovine. Nakon razmatranja više različitih opcija, odlučeno je da se obodne strane postojećeg jalovišta nadvise. Podizanje nivoa obodnih strana jalovišta izvršeno je raskrivkom sa površinskog kopa a samo jalovište je tom prilikom prostorno podeljeno na tri polja međusobno odvojenih branama od peskova ciklona. Flotacijska jalovina je u daljem periodu deponovana uglavnom u Polju II, dok je Polje I namenski odvojeno kao zaštita prema autobuskoj stanici i objektima železnice. Tada je u pumpnoj stanici 4A blindiran otvor za vezu sa glavnim kolektorom, a operativni rad jalovišta nastavljen je sve do 1987 godine kada je formirano novo jalovište „RTH“ koje je i danas u radu. Preko jalovine deponovane u Polju III nastavilo se sa odlaganjem raskrivke sa kopa i šljake iz termoelektrane tako da je flotacijska jalovina u ovom Polju nedostupna za bilo kakav dalji tretman. Nakon prestanka rada starog flotacijskog jalovišta, obodne brane su nasipane humusom i ozelenjavane rasadom bagrema, dok je osušena jalovina u

Polju II prekrivena vodom kako bi se sprečilo raznošenje prašine na oranice u ataru sela Oštrej, što se održava i danas.

Dinamika prerade rude, proizvodnje koncentrata bakra i pirita i flotacijske jalovine u pogonu borske flotacije tokom perioda odlaganja jalovine u dolini borske reke (Mitrović, 2007), ilustrovana je na Slici 9.



Slika 9. Dinamika prerade i proizvodnje u borskoj flotaciji (1933-1987)

Sa prikazanog dijagrama se vidi da je u posmatranom periodu rada kapacitet prerade tokom godina povećavan izuzev manjih oscilacija za vreme drugog svetskog rata. Usled smanjenja prerade u ovom periodu, odlagana flotacijska jalovina mogla je imati duži period kontakta sa atmosferijama što uslovljava određene promene u mineraloškom sastavu materijala. Generalno, uz povećani sadržaj pirita i oksidaciju minerala teških metala dolazilo je do povećanja kiselosti materijala u masivu i samim tim sklonosti ka rastvaranju jona teških metala. Danas, flotacijska jalovina odložena na ovoj lokaciji predstavlja zakišljeni materijal u celini, što znajući prirodu procesa flotacijske koncentracije, upućuje na odvijanje hemijskih reakcija oksidacije u celom masivu ovog materijala. Takva sredina predstavlja idealnu osnovu za rastvaranje i distribuciju jona teških metala u okolinu.

Stara flotacijska jalovina je inače, u zadnjih četrdesetak godina, privlačila veliku pažnju, prvenstveno sa aspekta revalorizacije prisutnih korisnih komponenti, pa je tako izvršen znatan broj istraživanja sa ciljem definisanja tehnoloških postupaka za njihovu revalorizaciju. Kratak opis ovih istraživanja bio bi sledeći:

1. Na osnovu elaborata o izvršenim bušenjima iz 1963 god. (Stevanović, 1963), Zavod za geologiju Instituta za Bakar u Boru, je krajem osamdesetih godina izvršio obračun masa jalovine u jalovištu sa procenom sadržaja korisnih

komponenti. Masa jalovine u poljima I i II iznosi 26.768.268 t sa srednjim sadržajem:

➤ $Cu_{uk} = 0,193\%$; $S = 10,24\%$; $Au = 0,35g/t$; $Ag = 2,168g/t$

2. Tokom 1971 god.(Ivković, 1971), u Institutu za bakar u Boru, izvršena su istraživanja na uzorku formiranom iz istražnih bušotina rađenih na jalovištu. Prosečni sadržaj korisnih komponenti bio je sledeći:

➤ $Cu_{uk} = 0,32\%$; $S = 10,60\%$; $Au = 0,60g/t$; $Ag = 1,1g/t$

Opšta karakteristika navedenih istraživanja je ta da su, uglavnom, svi napori bili usmereni prvestveno ka koncentraciji bakra. Mineraloško-hemijske i strukturno-teksturne karakteristike minerala bakra uslovili su komplikovanu šemu tehnološkog procesa koncentracije, a ostvareni tehnološki rezultati, kako je zaključeno u studijama, nisu bili zadovoljavajući.

3. Imajući prethodno u vidu, u toku 1982 god. (Đorđević, 1985)izvršena su ispitivanja, sa posebnim akcentom na iznalaženje optimalnog tehnološkog postupka za dobijanje kvalitetnog koncentrata pirita. Ispitivanja su izvedena na uzorku jalovine u kome je prosečni sadržaj korisnih komponenti bio sledeći:

➤ $Cu_{uk} = 0,3\%$; $S = 12,70\%$; $Au = 0,8g/t$; $Ag = 2,4g/t$

U ovim istraživanjima je utvrđeno, da se flotacijskom koncentracijom pirita iz jalovine, po šemi koja je egzistirala u Borskoj flotaciji, može dobiti koncentrat pirita, komercijalnog kvaliteta uz iskorišćenja na bakru od 42,02 %, zlatu od 43,57 % sa sadržajem zlata od 1,1 g/t i srebru od 35,65 % sa 5,7 g/t. Na osnovu ovih rezultata predložena je tehnološka šema prerade jalovine koja je obuhvatala prvo kiselinsko luženje bakra, a potom flotacijsku koncentraciju pirita. Pomenuta istraživanja, nažalost, nikada nisu završena. Takođe, rađena su na relativno malom broju uzoraka jalovine iz ograničenog broja bušotina, tako da izuzeti uzorci ne reprezentuju svu jalovinu iz polja I i II jalovišta, pa se ova istraživanja mogu smatrati samo informativnim ili preliminarnim.

Na osnovu prvih, napred navedenih istraživanja moglo se zaključiti sledeće:

- ✚ Nijedno istraživanje nije dalo povoljne rezultate za dodatnu valorizaciju korisnih komponenti na osnovu postizanih tehnoloških iskorišćenja.
 - ✚ Sadržaj korisnih komponenti u ispitivanim uzorcima imao je dosta odstupanja, tako se sadržaj bakra u jalovini kretao od 0,153% do 0,35%, sadržaj zlata od 0,35g/t do 0,8g/t i srebra od 1,1g/t do 2,4g/t.
4. Nova koncepcija definisanja postupka za revalorizaciju bakra iz stare flotacijske jalovine pokrenuta je tokom 2000-te godine u Odeljenju za hemijske metode koncentracije Instituta za bakar u Boru (Stevanović, 2001). Tokom tih ispitivanja izvršena su do tada najobimnija laboratorijska ispitivanja kiselinskog agitacionog luženja bakra iz stare borske flotacijske jalovine. Ispitivanja su vršena na uzorku formiranom iz jezgara bušotina sa dubine od 16 do 40m od površine jalovišta.

Uzorak je sadržao oko 0,2% ukupnog bakra od čega je oko 50% bilo oksidnog. Opitima kiselinskog luženja utvrđeno je izluženje bakra od 60% za vreme luženja od 2h, odnosno od 80% za vreme luženja od 26h pri normalnim uslovima (pH=1, sobna temperatura).

Kao ideja za ta ispitivanja poslužio je primer starog flotacijskog jalovišta rudnika Miami u Arizoni (Mc Waters, 1990). U ovom rudniku postojalo je flotacijsko jalovište u koje je deponovano oko 34 miliona t jalovine sa prosečnim sadržajem bakra od 0,33%, od čega je oko 50% oksidnog. Flotacijska jalovina tretirana je klasičnim postupkom agitacionog kiselinskog luženja pri pH=1,5 sa kapacitetom prerade od oko 450 t/h jalovine. Ukupno izluženje bakra za vreme luženja od oko 26h iznosilo je 57% što je poređenja radi, daleko manje od izluženja postignutih na uzorku stare borske flotacijske jalovine.

5. Zadnja tehnološka ispitivanja mogućnosti revalorizacije bakra iz stare flotacijske jalovine izvršena su tokom 2007 godine (Stevanović, 2007) u Institutu za Rudarstvo i Metalurgiju u okviru "The Study on Master plan for Promotion of Mining Industry in Republic of Serbia" realizovane od strane Mitsui Mineral Development Engineering Co., Ltd (MINDECO) pod ugovorom sa organizacijom JICA – Japan. Ova ispitivanja su bila ujedno i najobuhvatnija i najkompleksnija jer je u okviru njih prvo izvršeno istražno bušenje flotacijske jalovine deponovane u Polju I pa je iz izvučenih jezgara formiran novi reprezentativni uzorak na kome su vršena dalja laboratorijska ispitivanja. Ispitivanja su obuhvatila eksperimente luženja, solventne ekstrakcije i elektrolize, dakle potpuni L-SX-EW postupak. Reprezentativni uzorak, na kome su vršena ispitivanja imao je sledeći sastav:

$$\text{➤ } \text{Cu}_{\text{uk}} = 0,304\%; \text{ S} = 11,701\%; \text{ Au} = 0,630\text{g/t}; \text{ Ag} = 3,000\text{g/t}$$

Tokom istraživanja dobijena su sledeća iskorišćenja na bakru u parcijalnim fazama procesa: Luženje 65,38%; SX 99,70% i Elektroliza 98,00%, što daje ukupno izluženje bakra kroz ceo proces od: $65,38 \times 99,70 \times 98,00 = 63,88\%$

Pored navedenih tehnoloških istraživanja vršene su, ali u znatno manjoj meri, i određene aktivnosti vezane za zaštitu životne okoline od štetnog uticaja starog flotacijskog jalovišta. Početak ovih aktivnosti bio je 1979 godine, kada je izvršena opitna sadnja 5 000 jednogodišnjih sadnica bagrema i setva semena bagrema u brazdice. U leto naredne godine izvršen je obilazak ovog terena kada je konstatovano da je oko 40% semena izniklo, dok se u jesen iste godine broj preživelih sadnica sveo na svega 10%. Lokacije na kojima je bagrem opstao bile su bolje obezbeđene vlagom u odnosu na ostale delove planira, pa je na njima došlo i do pojave prirodne pionirske vegetacije. Naredna etapa rekultivacije bagremom izvršena je u periodu od 1982-1986 godine, sadnjem dvogodišnjih sadnica bagrema. Dalja evaluacija ovih zasada kao i praćenje njihovog zdravstvenog stanja nisu vršeni. Iako su izvođeni pojedinačni opiti, naučno zasnovana istraživanja o potencijalu drvenastih biljnih vrsta za rast na borskim jalovištima rude su izostala. Razvoj prethodno rekultivisanih delova jalovišta do sada takođe nisu bili predmet naučnih i stručnih razmatranja.

Krajem 2008 godine, u okviru projekta javnih radova koje je pokrenulo Ministarstvo za ekonomiju i regionalni razvoj Srbije, osmišljen je i fazno započet projekat, kojim je postavljen ogled sa šumskim vrstama drveća i žbunja i zatravljivanjem na flotacijaskom jalovištu u Boru (Bogdanović, 2009). Ovaj rad na jalovištu vršio se u okviru aktivne saradnje između Katedre za Mineralne i reciklažne tehnologije, Tehničkog fakulteta u Boru i Katedre za melioracije Šumarskog fakulteta u Beogradu sa osnovnim ciljem utvrđivanja mogućnosti rekultivacije flotacijskog jalovišta različitim vrstama biljaka uz prethodno oplemenjivanje jalovine sa određenim slojem humusa.

S obzirom na karakter opisanih istraživanja na staroj flotacijskoj jalovini, jasno je da je akcenat uglavnom bio usmeren na definisanju mogućnosti revalorizacije prisutnog bakra sa manjim brojem aktivnosti vezanih prvenstveno za rekultivaciju jalovišta. Kao generalni rezime postojećeg stanja flotacijskog jalovišta može se sa jedne strane istaći nesporan, izražen negativan ekološki uticaj na okolinu, a sa druge strane evidentna potencijalnost ovog materijala u pogledu sadržaja bakra i mogućnosti njegove revalorizacije. Na osnovu toga se nameće zaključak da je ipak najcelishodnije razmotriti rešavanje ovog problema kako sa ekološkog tako i sa ekonomskog aspekta.

Sa ekonomskog aspekta je jasno da prethodna istraživanja daju određene odgovore na potencijalna tehnološka rešenja revalorizacije, prvenstveno prisutnog bakra. Sa druge strane, odnosno sa ekološkog aspekta, stoji činjenica da su se prethodno izvršena ispitivanja doticala samo ponašanja i rastvaranja minerala bakra u cilju njegove revalorizacije, dok se znatno manje pažnje posvećivalo rastvaranju jona ostalih teških metala i njihovoj distribuciji u okolno zemljište, vodotokove i biljke. U skladu sa navedenim, a u cilju definisanja optimalnih mogućnosti za dalji tretman stare flotacijske jalovine neophodno je, upravo na ovoj problematici, nastaviti sa daljim istraživanjima.

3. CILJ RADA

Odlaganje flotacijske jalovine u Borskoj flotaciji od 1933 do 1987 god. vršeno je u dolini Borske Reke. Na taj način formirano je jalovište, sa ukupnom masom materijala od 26.768.268 t, koje se nalazi u neposrednoj blizini centra grada razdvajajući urbani deo grada od jednog dela industrijskog kompleksa RTB-a.

Prosečni sadržaj bakra u flotacijskom jalovištu, po procenama geologa iznosi oko 0,2% što znači da se u ovom otpadnom materijalu nalazi oko 54.000 t bakra, dok se za zlato i srebro pretpostavljeni srednji sadržaji kreću oko 0,3 do 0,6 g/t za zlato i 2,5 g/t za srebro. Jasno je da sa kvantitavnog i kvalitativnog gledišta jalovina predstavlja potencijalnu sirovinu za dodatnu revalorizaciju bakra, što je i indicirano rezultatima prethodnih tehnoloških istraživanja.

Međutim, do implementacije nekog od postupaka za revalorizaciju korisnih komponenti iz flotacijske jalovine i njenog premeštanja na neku, ekološki bezbedniju lokaciju, negativan se uticaj ovog materijala na životnu okolinu nastavlja. Prethodna istraživanja usmerena u definisanju uticaja ovog materijala na životnu okolinu pod uslovima koji sada postoje na terenu, znatno su manjeg obima od tehnoloških, vršenih u cilju revalorizacije korisnih komponenti. U skladu sa tim osnovni cilj disertacije je ispitivanje ponašanja jona teških metala sadržanih u flotacijskoj jalovini pod prirodnim atmosfersko – klimatskim uslovima sa aspekta uticaja na životnu okolinu.

U tom smislu će kroz disertaciju biti obrađivano sledeće:

1. Distribucija i sadržaj jona teških metala u starom flotacijskom jalovištu biće određeni iz uzoraka jezgara istražnih bušotina do dubine od 20m.
2. Određivanje dejstva prirodno prisutnih oksidansa i uticaja pH vrednosti rastvora na stepen izluživanja teških metala iz flotacijske jalovine vršiće se simulacijom procesa prirodnog rastvaranja teških metala.
3. Distribucija i sadržaj jona teških metala iz flotacijske jalovine u okolnom zemljištu i biljnim vrstama koje se nalaze na jalovištu i neposrednoj okolini.

Kroz predviđena ispitivanja utvrdiće se distribucija jona teških metala po dubini jalovišta, uticaj pH vrednosti i mineraloškog sastava jalovine na stepen rastvaranja teških metala, koncentracija jona teških metala u dobijenim kiselim rastvorima kao i njihova distribucija u okolno zemljište i absorpcija u prisutnim biljnim vrstama.

U radu će se koristiti metode fizičko-hemijskih ispitivanja uzoraka čvrste i tečne faze (granulometrijski sastav, rendgenografske i strukturne analize, hemijske analize, itd) tokom procesa rastvaranja teških metala kao i hemijske analize biljaka prisutnih na i u blizini flotacijskog jalovišta.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

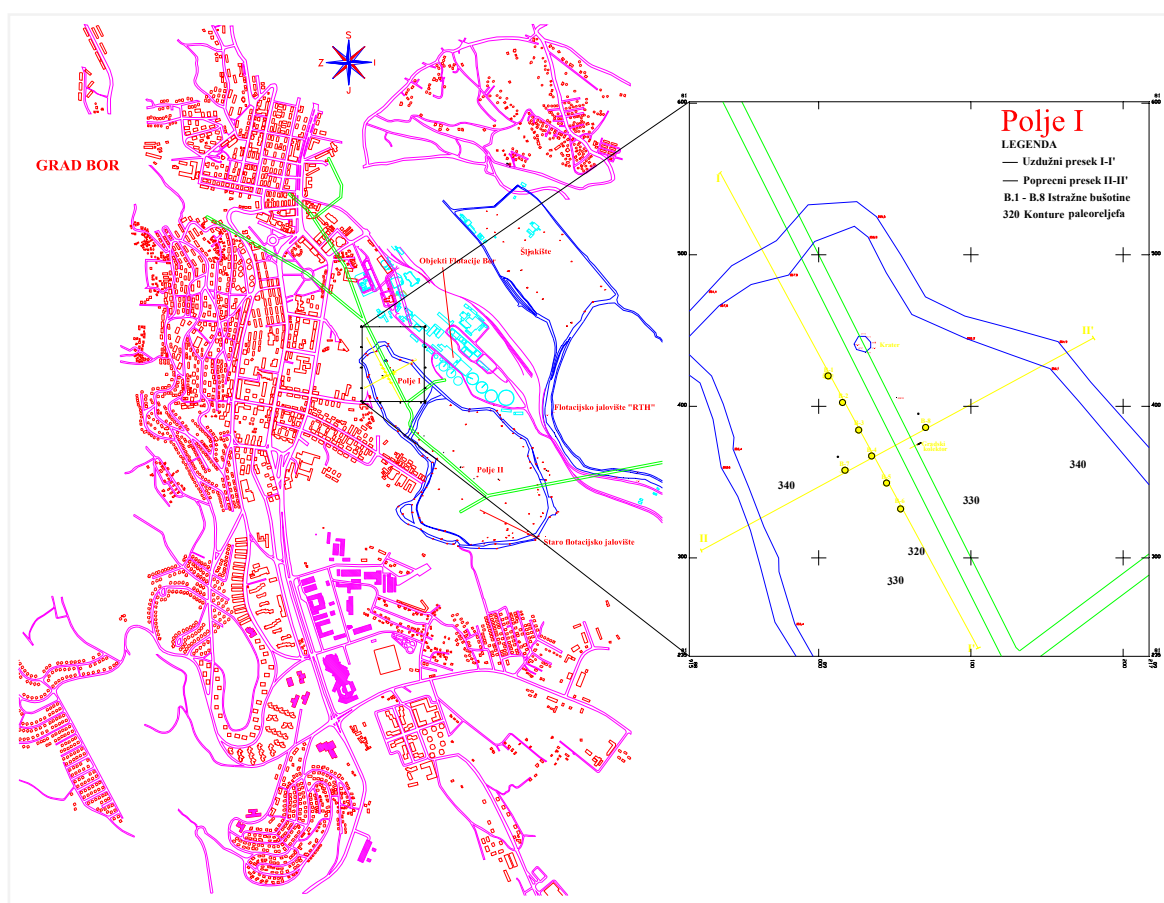
4.1. Karakteristike uzorka stare flotacijske jalovine

Za laboratorijske eksperimente simulacije luženja teških metala iz stare flotacijske jalovine pod prirodnim uslovima, korišćenisu uzorci sačinjeni iz jezgara istražnih bušotina koje su izrađene tokom 2007 god. Istražno bušenje Polja 1 starog borskog flotacijskog jalovišta izvršeno je po unakrsnim presecima:

Uzdužni presek I – I,

Poprečni presek II – II.

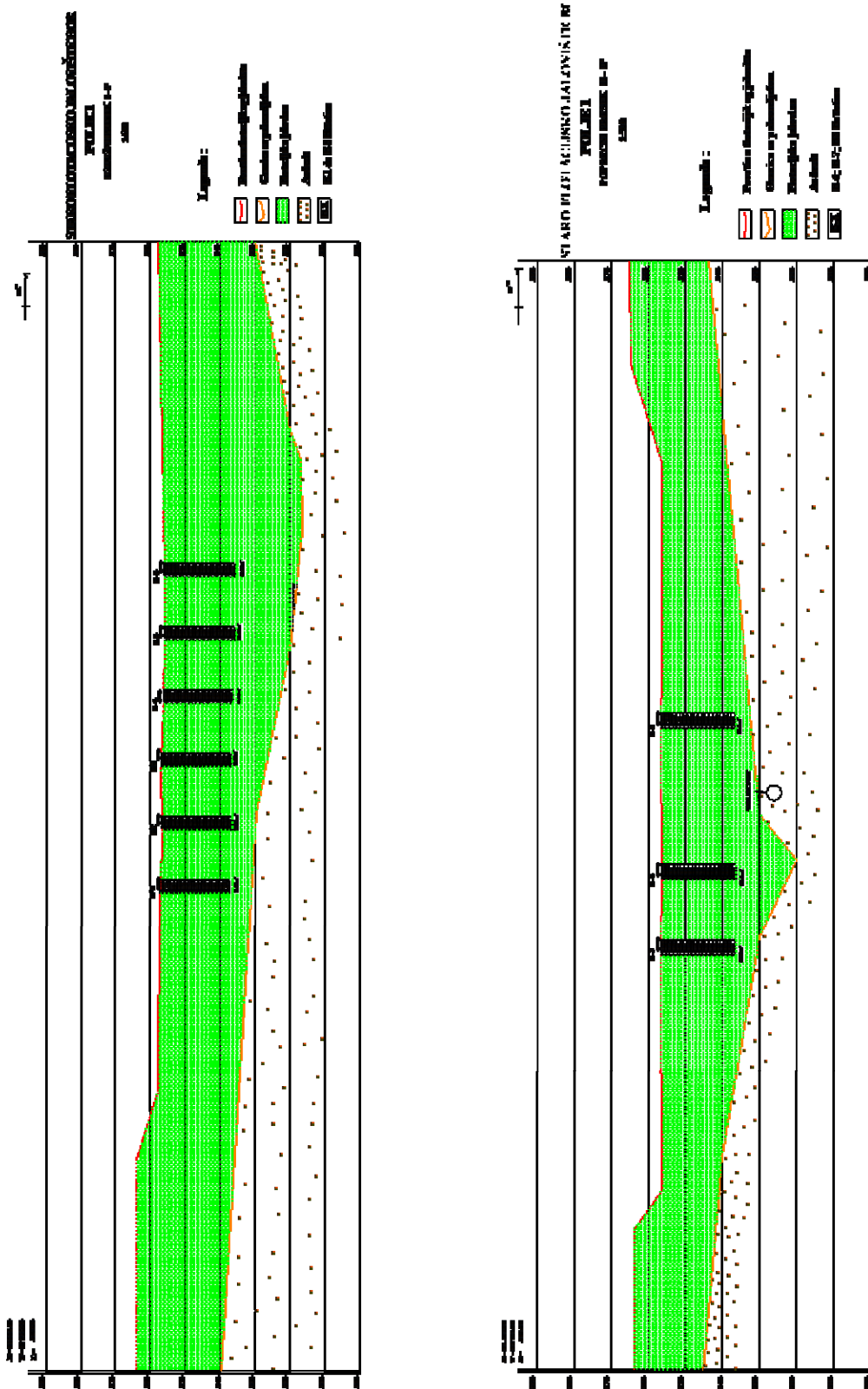
Po uzdužnom preseku I – I izbušeno je šest bušotina i još po jedna bušotina sa svake strane po poprečnom preseku II – II što je grafički prikazano na Slici 10.



Slika 10. Položaj flotacijskog jalovišta sa rasporedom istražnih bušotina

Razmak među bušotinama iznosio je oko 20m osim kod bušotine B8 koja je bila udaljena od bušotine B4 blizu 40m radi izbegavanja kolektora koji se nalazio u zoni između ovih bušotina.

Za svo vreme trajanja bušenja nije bilo „gubitka jezgara“ što znači da je procenat izvađenih jezgara iznosio 100% u svim bušotinama. Bušenje je izvršeno garniturom S.K.B.-5 bez uvođenja isplake. Sve bušotine su izvedene sa prečnikom 101mm i dubinom od 20m kao što je ilustrovano prikazom uzdužnog i poprečnog profila na Slici 11.



Slika 11. Uzdužni i poprečni profil Polja 1 flotacijskog jaložišta sa prikazom izvedenih bušotina

Ukupno je izvedeno 8 bušotina u kumulativnoj dužini od 160m. Nakon završetka istražnog bušenja izvršeno je geodetsko merenje i GPS lociranje tačnih lokacija bušotina što je prikazano u Tabeli 6.

Tabela 6. Koordinate položaja istražnih bušotina

| BUŠOTINA | Y | X | Z |
|----------|-----------|-----------|--------|
| B-1 | 89 006.19 | 81 420.11 | 357.33 |
| B-2 | 89 015.62 | 81 402.52 | 356.81 |
| B-3 | 89 026.23 | 81 384.34 | 356.96 |
| B-4 | 89 034.79 | 81 367.28 | 356.24 |
| B-5 | 89 044.57 | 81 349.38 | 356.01 |
| B-6 | 89 053.85 | 81 332.26 | 356.00 |
| B-7 | 89 017.32 | 81 357.88 | 356.45 |
| B-8 | 89 070.13 | 81 386.15 | 356.51 |

Tokom bušenja vršeno je uzorkovanje duž svakog metra dubine (Slika 12) nakon čega je uzorak deljen na jedan deo koji je sušen i hemijski analiziran dok je drugi deo obeležen i standardnom procedurom pakovan u plastične vrećice i skladiran u laboratoriji PMS-a – Slika13.



Slika 12. Bušenje i uzorkovanje flotacijske jalovine



Slika 13. Priprema i pakovanje uzoraka flotacijske jalovine iz jezgara bušotina

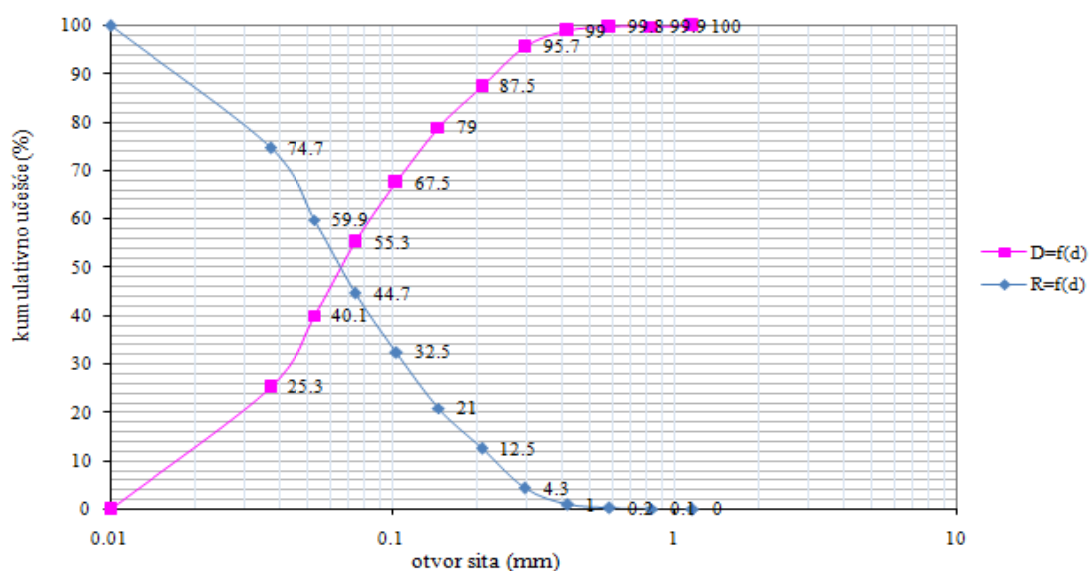
Za ispitivanja u ovom radu korišćeni su ostaci uzoraka koji su bili zapakovani u plastične vrećice sa pretpostavkom da bi najbolje reprezentovali celokupnu količinu jalovine deponovane u flotacijskom jalovištu.

4.1.1. Granulometrijski sastav

Određivanje granulometrijskog sastava izvršeno je na kompozitnom uzorku stare flotacijske jalovine, sačinjenom iz kompozita jezgara po svakoj bušotini. Prosejavanje je izvršeno na standardnoj seriji sita Tyler u laboratoriji Biroa PMS, Instituta za Rudarstvo i Metalurgiju u Boru. Granulometrijski sastav uzorka dat je u Tabeli 7., i na Slici 14 (polulogaritamski prikaz).

Tabela 7. Granulometrijski sastav kompozitnog uzorka stare flotacijske jalovine

| Klasa krupnoće (mm) | Parcijalno učešće | | Kumulativno učešće | |
|---------------------|-------------------|-------|--------------------|-------|
| | m (g) | w (%) | R (%) | D (%) |
| - 1,168 + 0,833 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 100,0 |
| - 0,833 + 0,589 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 99,9 |
| - 0,589 + 0,417 | 0,8 | 0,8 | 1,0 | 99,8 |
| - 0,417 + 0,295 | 3,3 | 3,3 | 4,3 | 99,0 |
| - 0,295 + 0,212 | 8,2 | 8,2 | 12,5 | 95,7 |
| - 0,212 + 0,147 | 8,5 | 8,5 | 21,0 | 87,5 |
| - 0,147 + 0,104 | 11,5 | 11,5 | 32,5 | 79,0 |
| - 0,104 + 0,074 | 12,2 | 12,2 | 44,7 | 67,5 |
| - 0,074 + 0,053 | 15,2 | 15,2 | 59,9 | 55,3 |
| - 0,053 + 0,036 | 14,8 | 14,8 | 74,7 | 40,1 |
| - 0,036 + 0,000 | 25,3 | 25,3 | 100,0 | 25,3 |
| Σ | 100,0 | 100,0 | | |

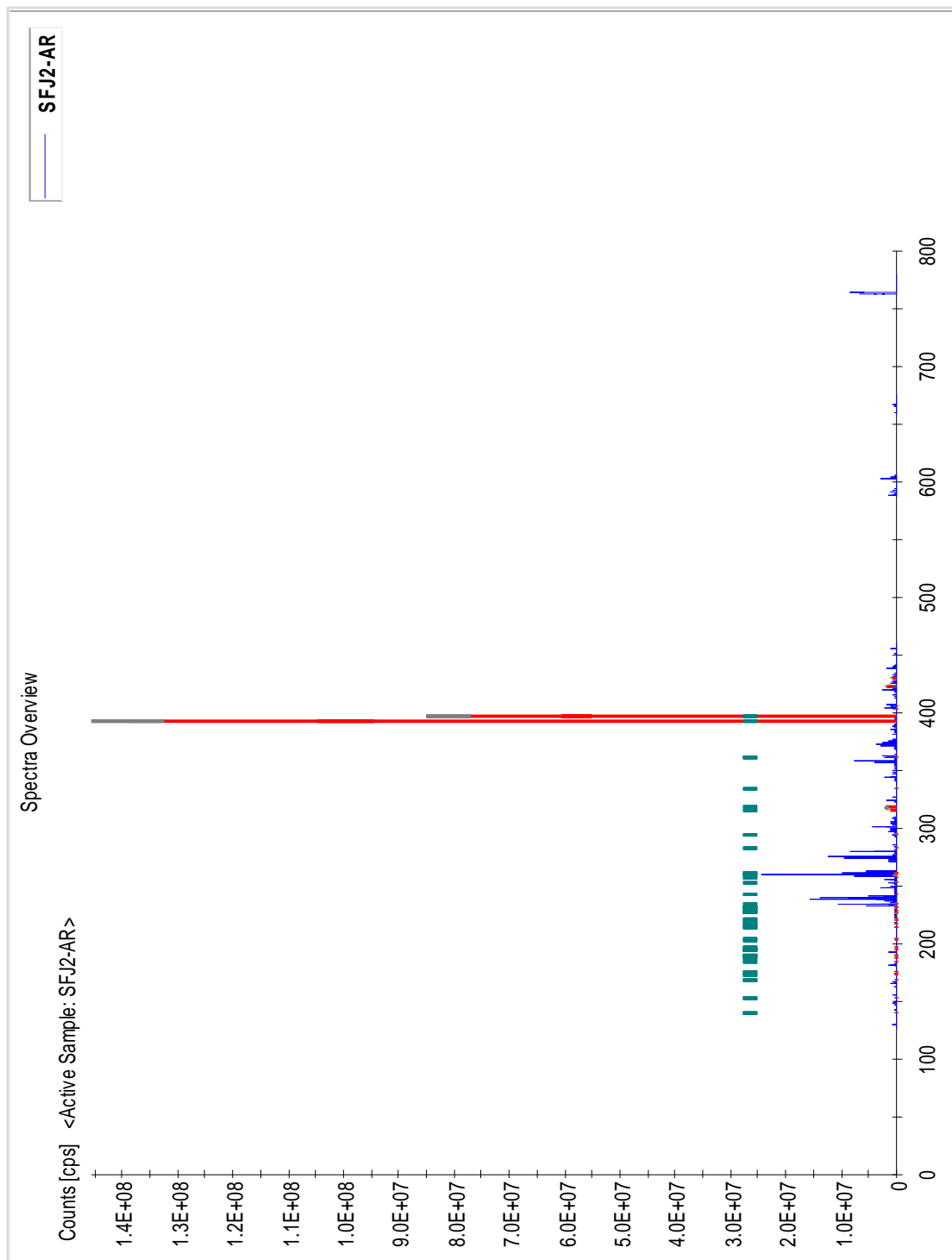


Slika 14. Logaritamski prikaz granulometrijskog sastava kompozitnog uzorka

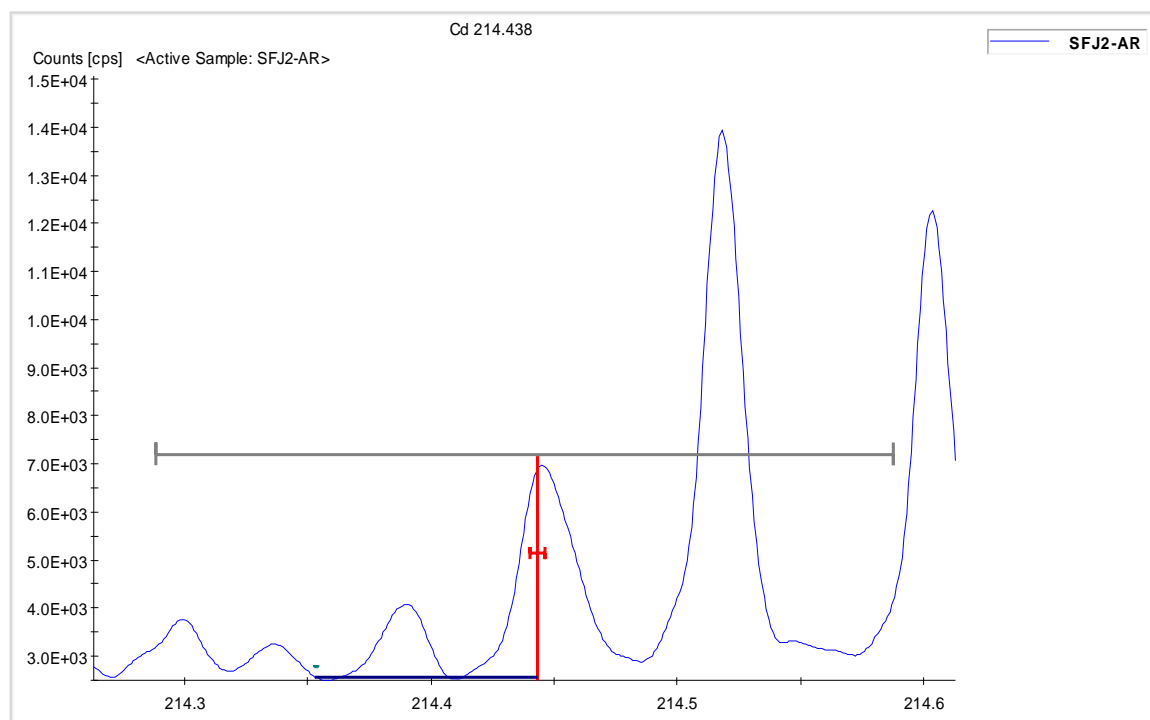
Iz prikazanih karakteristika granulostava vidi se da flotacijska jalovina predstavlja fino usitnjeni materijal sa 55,3 % čestica manjih od 0,074 mm. S obzirom na to da smanjenje većine čestica dovodi do povećanja reaktivnosti prisutnih elemenata (Fennemore i dr., 1998; Hansen i dr., 2005) može se istaći realna predispozicija ovog materijala ka povećanju kiselosti i generisanju AMD-a.

4.1.2. Hemijski sastav

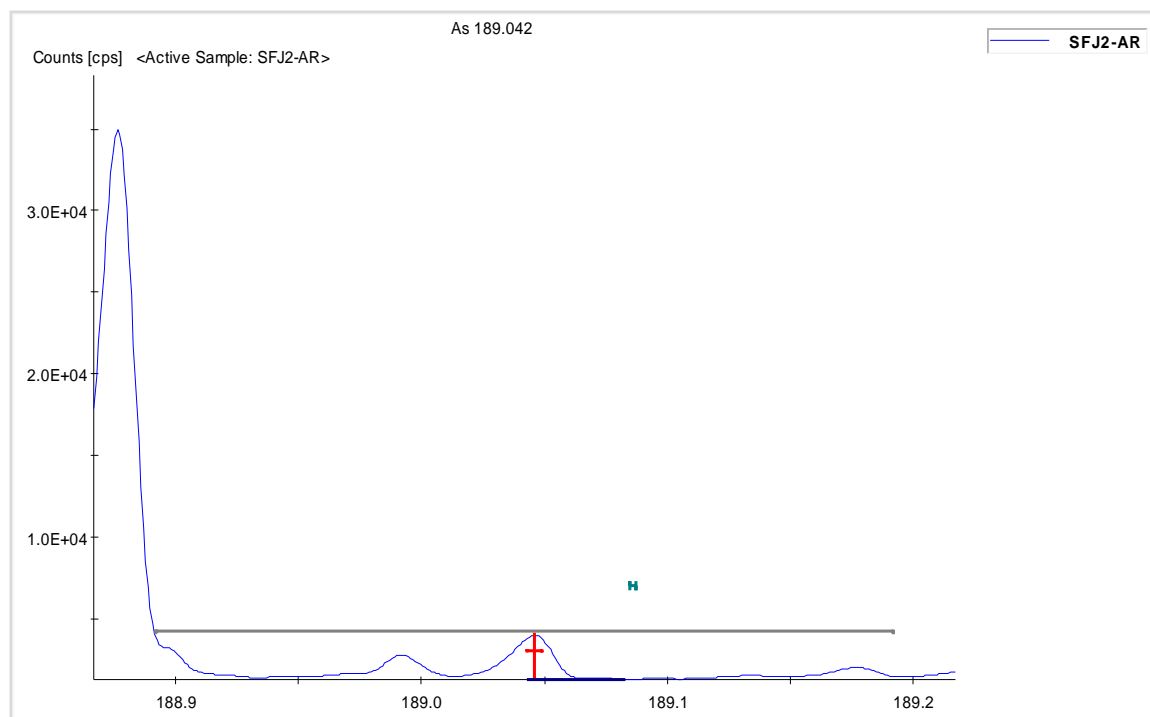
Kvalitativna hemijska analiza kompozitnog uzorka stare flotacijske jalovine određena je u laboratoriji HTK Instituta za Rudarstvo i Metalurgiju u Boru metodom AES na atomskom emisionom spektrometru sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-AES). Rezultati kvalitativne hemijske analize kompletnog spektra prikazani su na Slici 15, dok su na Slikama (16-27) prikazane kvalitativne analize po pojedinim elementima.



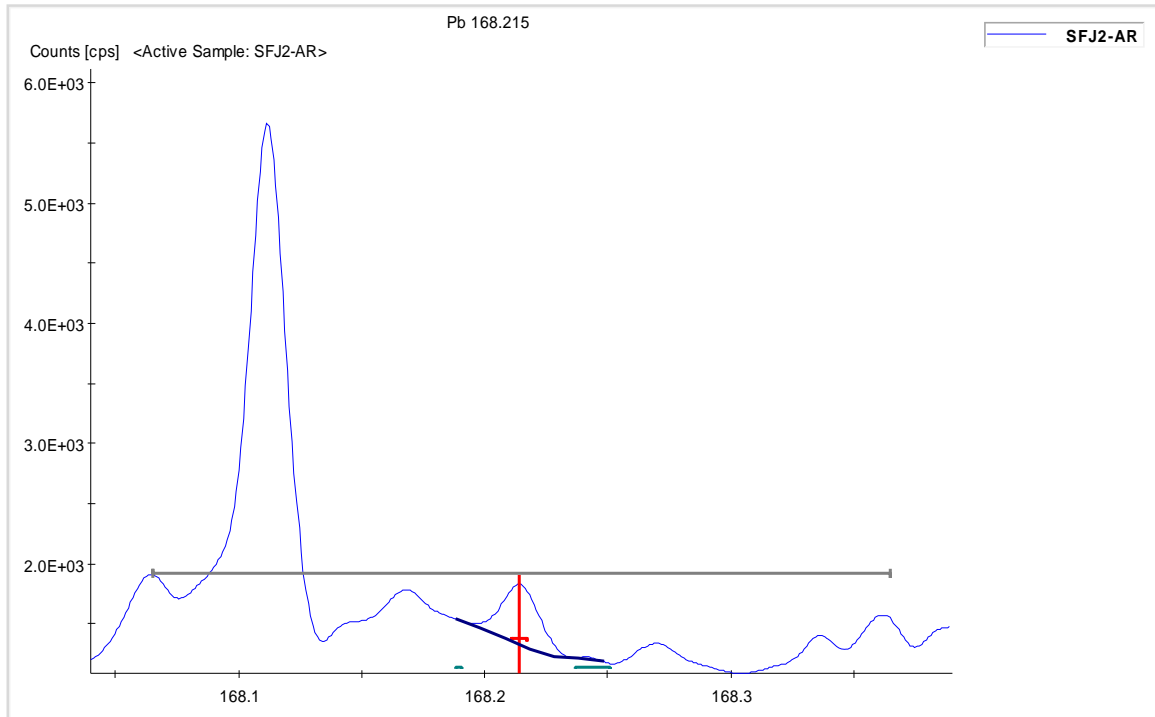
Slika 15. Kvalitativna hemijska analiza uzorka flotacijske jalovine – kompletan spektar



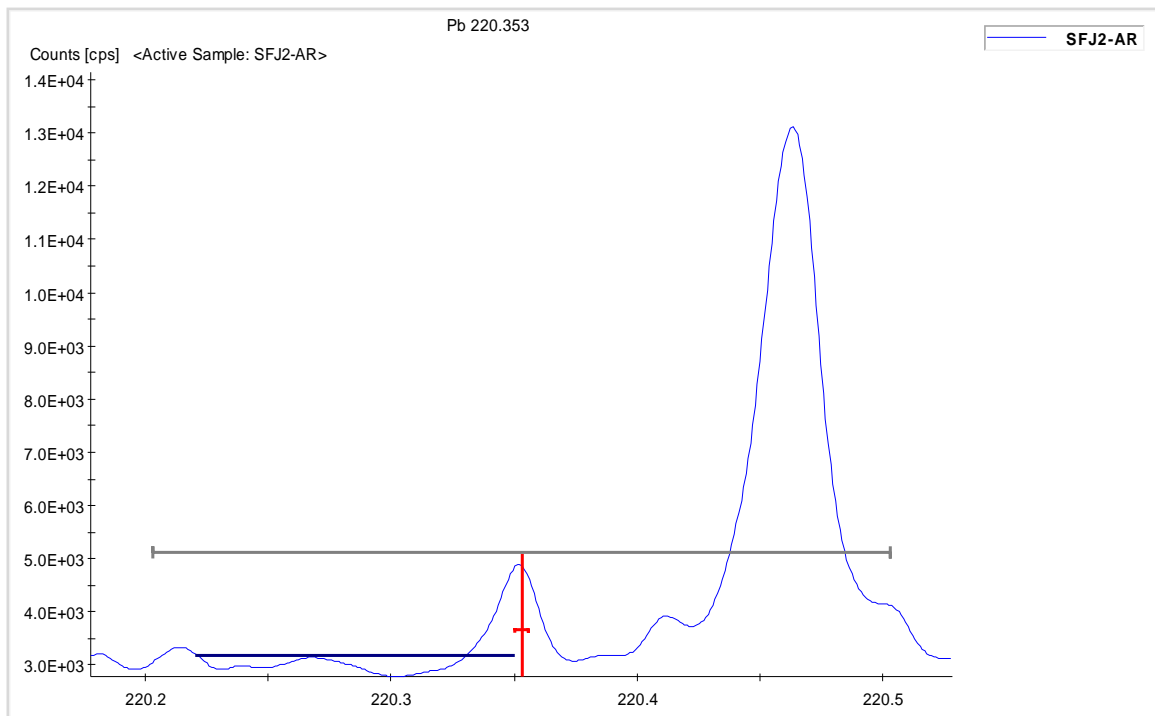
Slika 16. Kvalitativna hemijska analiza uzorka flotacijske jalovine – Cd 214.438



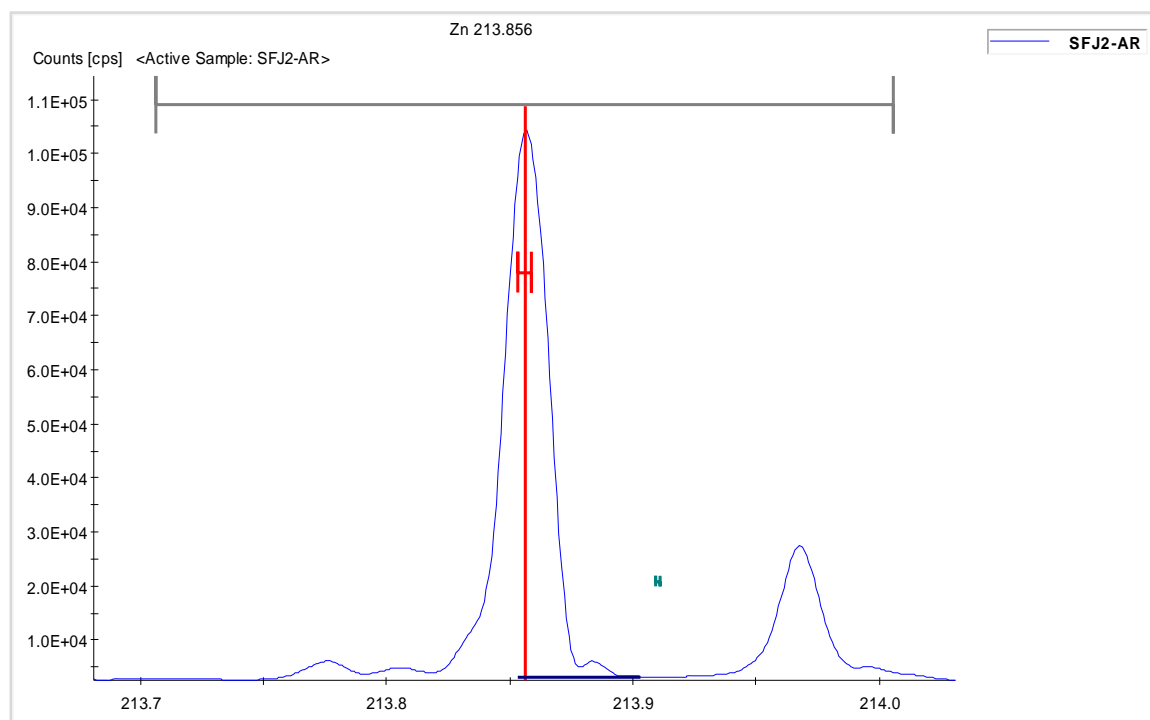
Slika 17. Kvalitativna hemijska analiza uzorka flotacijske jalovine – As 189.042



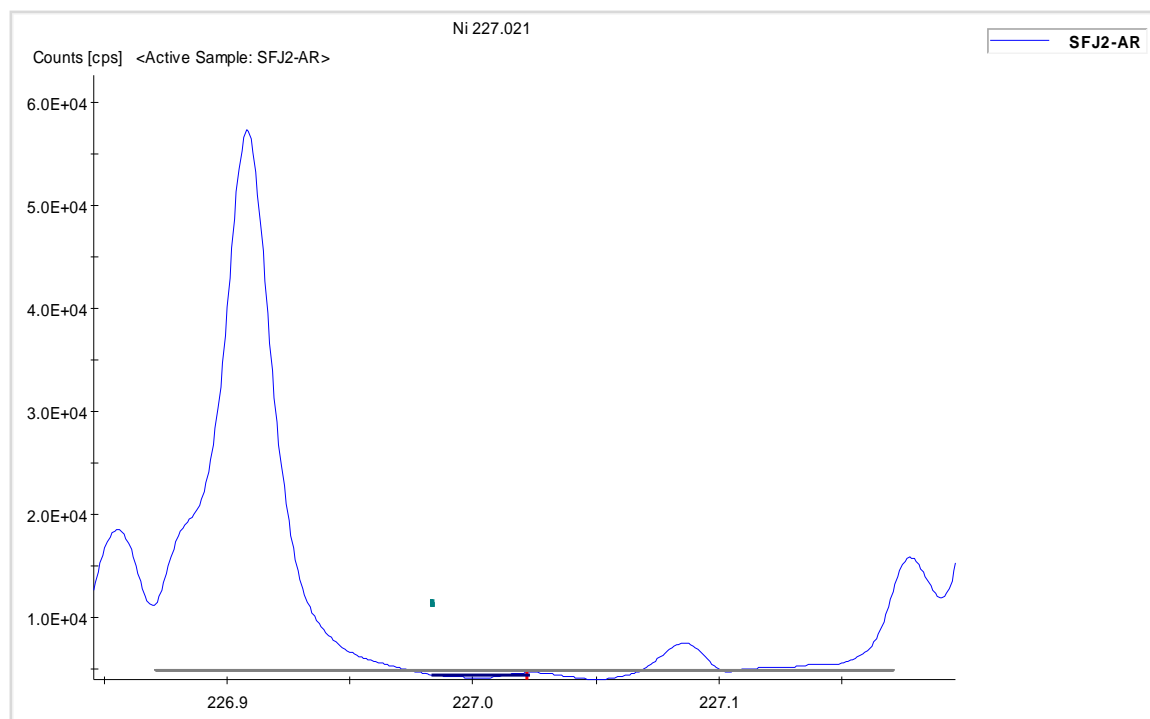
Slika 18. Kvalitativna hemijska analiza uzorka flotacijske jalovine – Pb 168.215



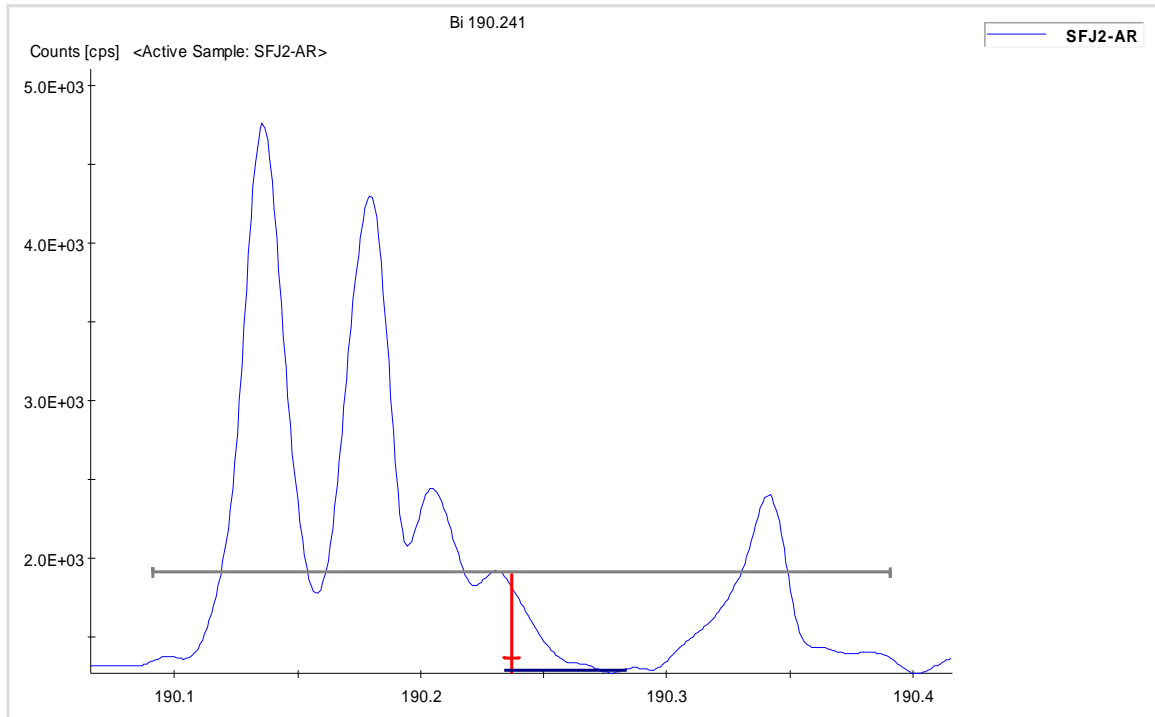
Slika 19. Kvalitativna hemijska analiza uzorka flotacijske jalovine – Pb220.353



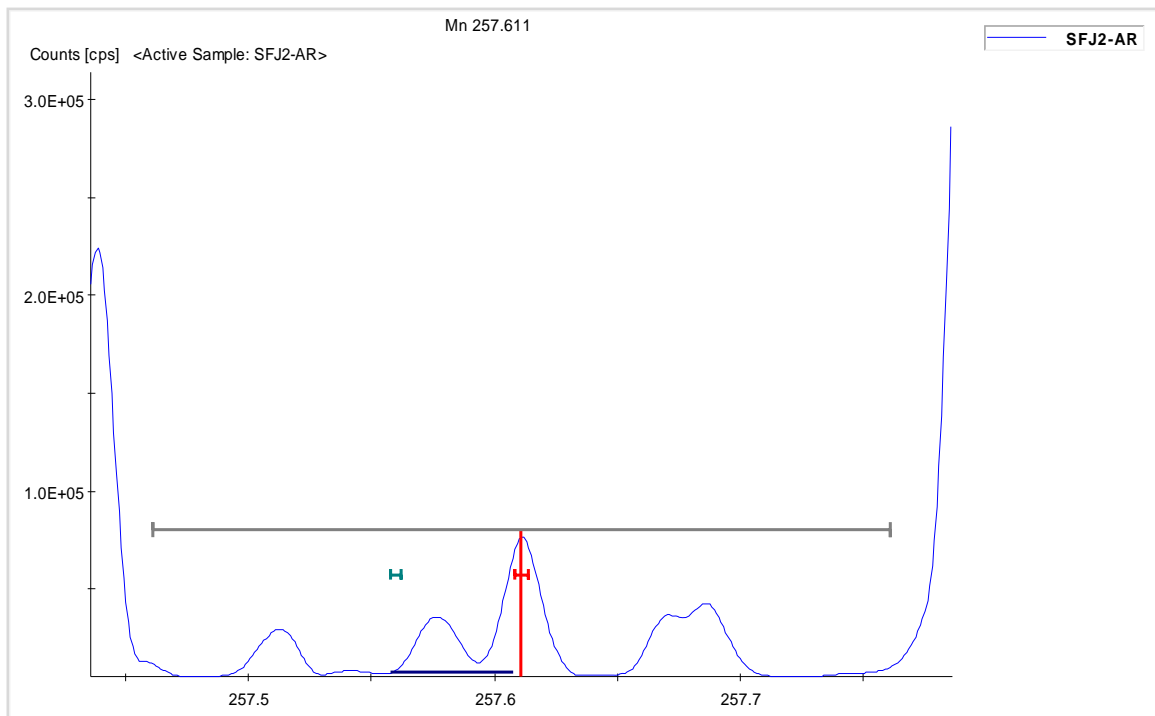
Slika 20. Kvalitativna hemijska analiza uzorka flotacijske jalovine – Zn 213.856



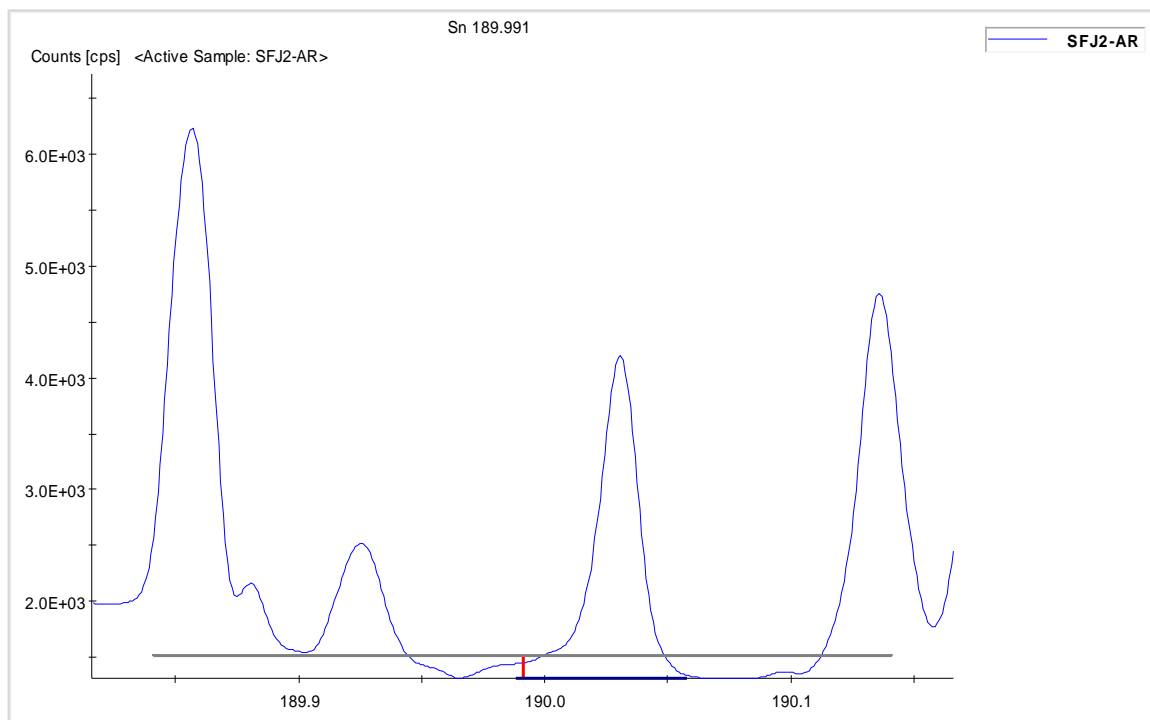
Slika 21. Kvalitativna hemijska analiza uzorka flotacijske jalovine – Ni 227.021



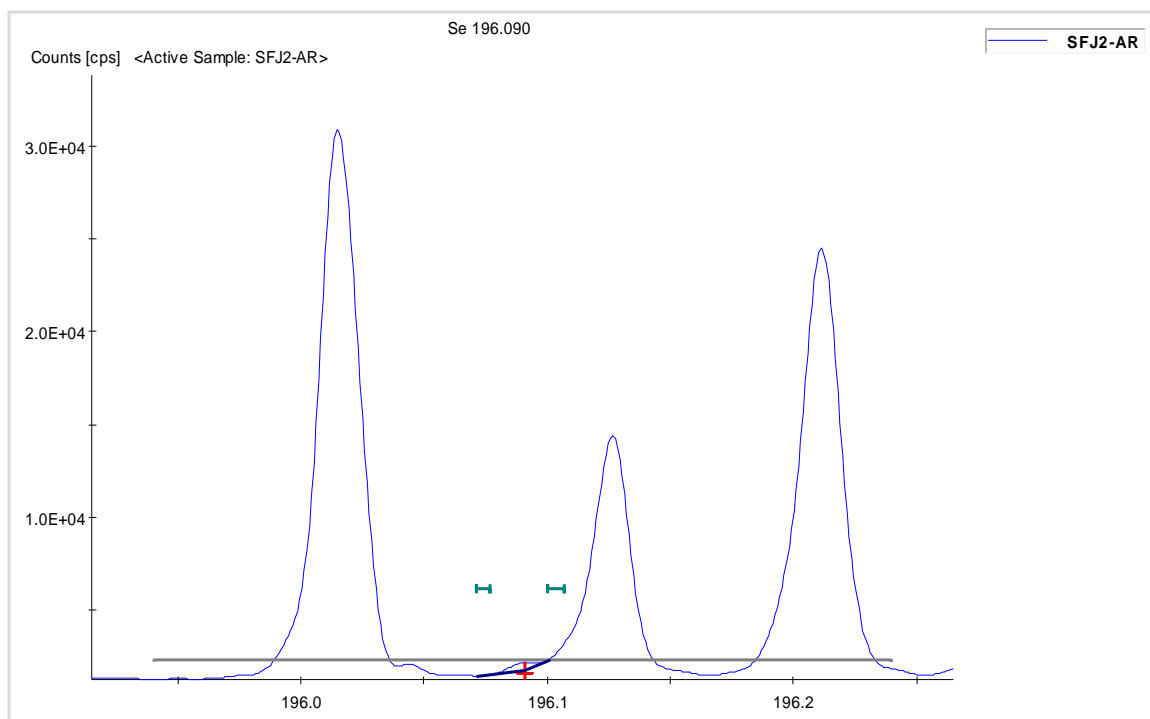
Slika 22. Kvalitativna hemijska analiza uzorka flotacijske jalovine – Bi 190.241



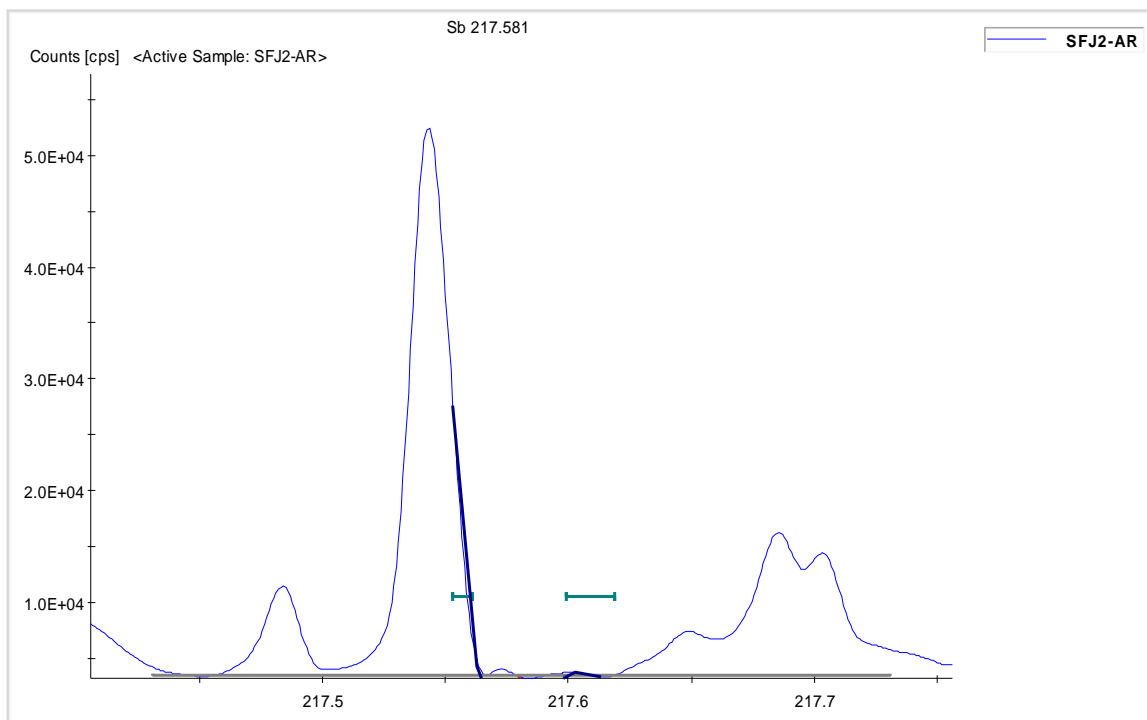
Slika 23. Kvalitativna hemijska analiza uzorka flotacijske jalovine – Mn 257.611



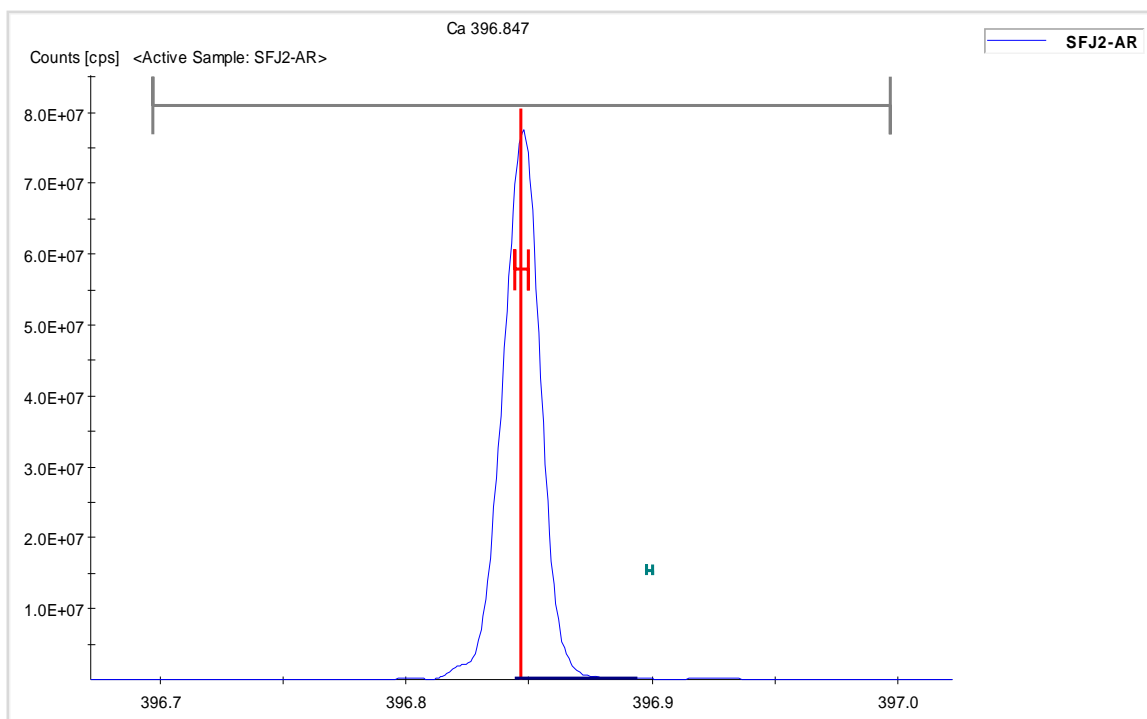
Slika 24. Kvalitativna hemijska analiza uzorka flotacijske jalovine – Sn 189.991



Slika 25. Kvalitativna hemijska analiza uzorka flotacijske jalovine – Se 196.090



Slika 26. Kvalitativna hemijska analiza uzorka flotacijske jalovine – Sb 217.581



Slika 27. Kvalitativna hemijska analiza uzorka flotacijske jalovine – Ca 396.847

Pored kvalitativne izvršena je i kvantitativna hemijska analiza sastava kompozitnog uzorka stare flotacijske jalovine. Kvantitativna hemijska analiza izvršena je takođe na atomskom emisionom spektrometru sa indukovano spregnutom plazmom i obuhvatila je prvenstveno teške metale čija je koncentracija u zemljištu regulisana Standardima za zemljište utvrđenim prema propisima Republike Srbije (Službeni list Republike Srbije br. 23/94). Rezultati hemijske analize prikazani su u Tabeli 8, gde su ilustracije radi, prikazane i granične vrednosti sadržaja praćenih elemenata u zemljištu po propisima iz Službenog lista Republike Srbije br. 23/94.

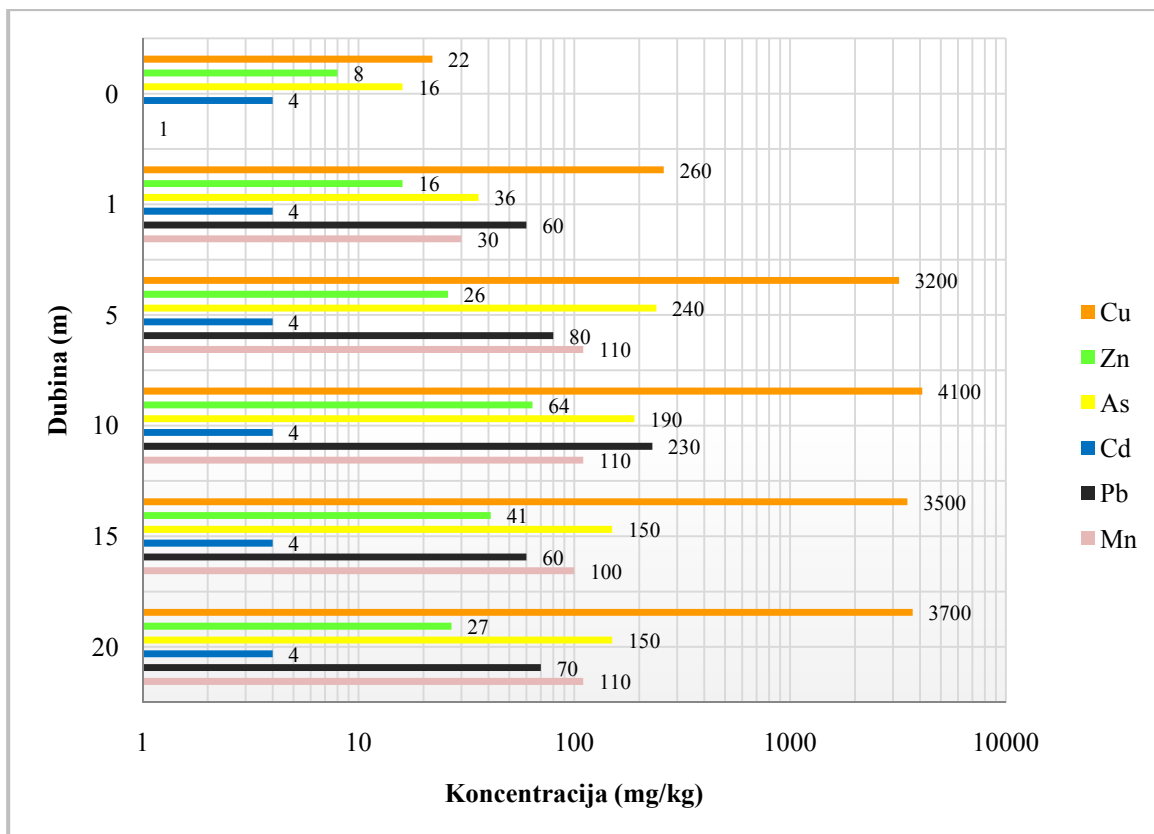
Tabela 8. Kvantitativna hemijska analiza kompozitnog uzorka stare flotacijske jalovine

| Element | Jedinica mere | Dozvoljena Koncentracija | Flotacijska jalovina |
|----------|---------------|--------------------------|----------------------|
| Bakar | mg/kg | 100 | 3000 |
| Cink | mg/kg | 30 | 250 |
| Arsen | mg/kg | 25 | 130 |
| Kadmijum | mg/kg | 3 | 4 |
| Olovo | mg/kg | 100 | 100 |
| Živa | mg/kg | 2 | 0.7 |
| Nikl | mg/kg | 50 | 10 |
| Hrom | mg/kg | 100 | 3 |

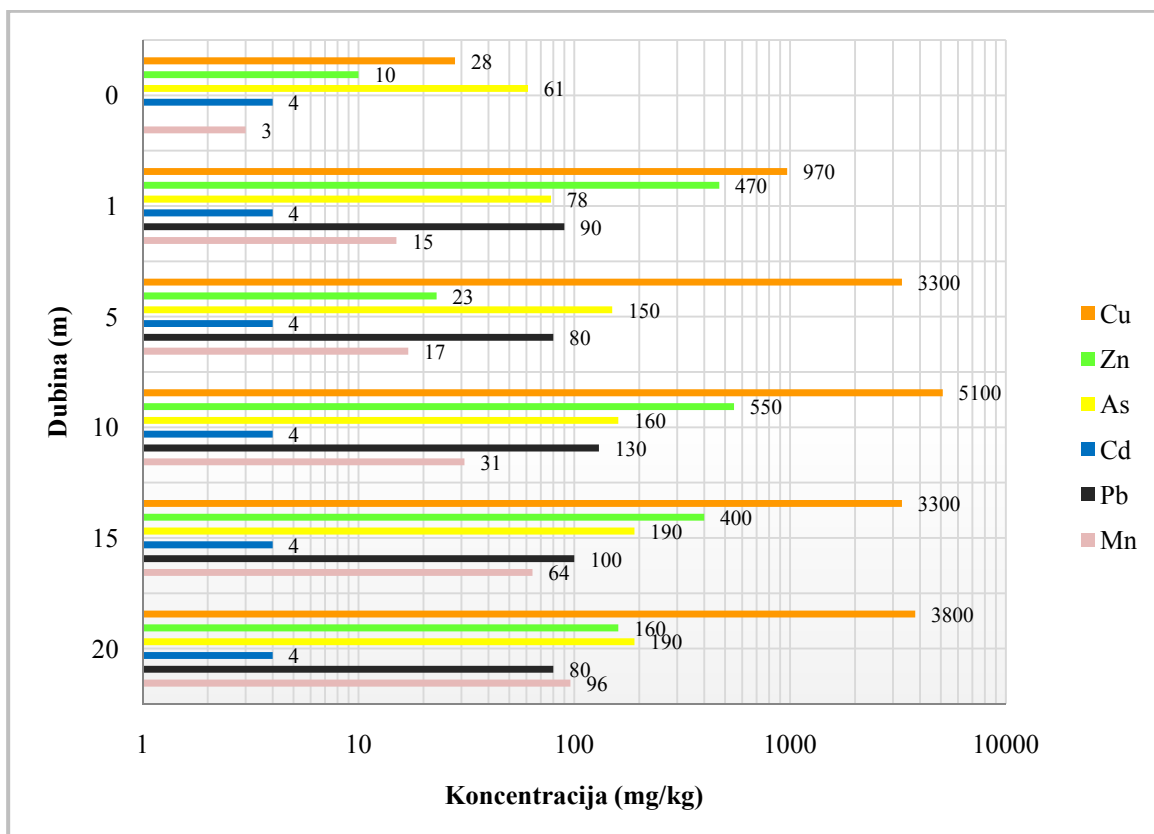
U Tabeli 9 prikazani su rezultati kvantitativne hemijske analize kompozitnih uzoraka flotacijske jalovine po bušotinama (B-1 do B-8), dok su na Slikama 28-35 (polulogaritamski prikaz) prikazani rezultati hemijske analize uzoraka izuzetih iz jezgara bušotina u intervalu na po 5m dubine, gde prvi uzorak (0m) predstavlja uzorak sa površine flotacijskog jalovišta. Tabelarni prikaz kvantitativne hemijske analize uzoraka na dubinskom intervalu od po 5m dat je i u Tabeli P.1. u Prilogu. Izvršena hemijska analiza ovih uzoraka obuhvatila je prvenstveno teške metale sa utvrđenim povećanim sadržajem u kompozitnom uzorku flotacijske jalovine.

Tabela 9. Kvantitativna hemijska analiza kompozitnih uzoraka po bušotinama (B-1 do B-8)

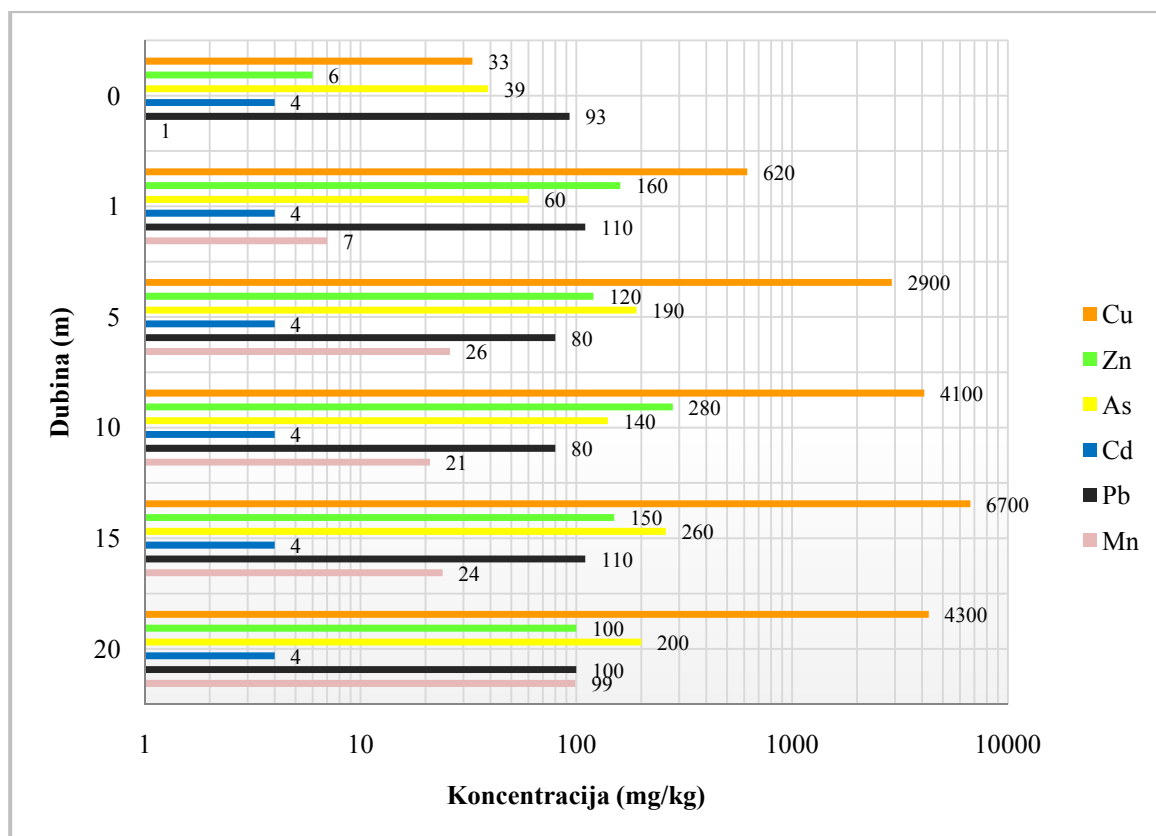
| Element | Jedinica mere | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-5 | B-6 | B-7 | B-8 |
|----------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Bakar | mg/kg | 3100 | 3100 | 3200 | 3100 | 2900 | 2400 | 2400 | 3000 |
| Cink | mg/kg | 100 | 390 | 390 | 250 | 150 | 120 | 180 | 150 |
| Arsen | mg/kg | 150 | 160 | 170 | 160 | 160 | 130 | 120 | 160 |
| Kadmijum | mg/kg | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 |
| Olovo | mg/kg | 60 | 40 | 40 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Mangan | mg/kg | 56 | 34 | 27 | 35 | 33 | 39 | 58 | 26 |



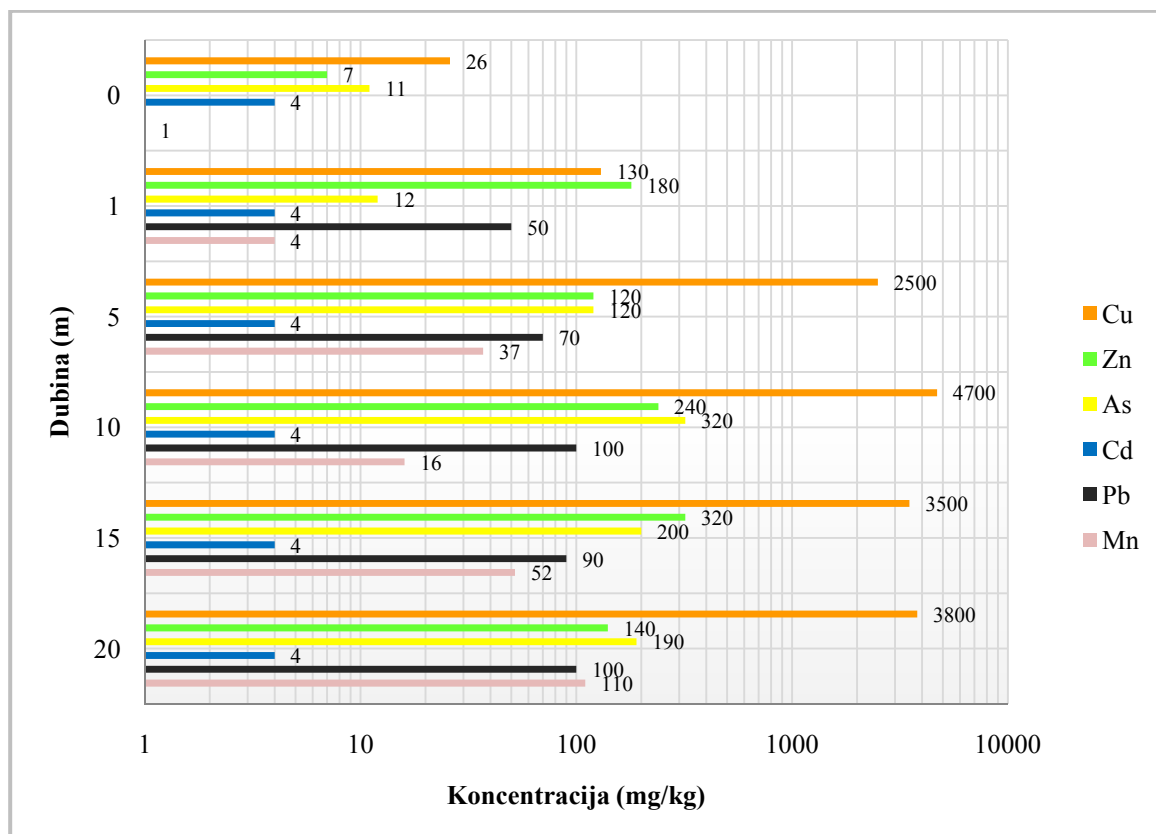
Slika 28. Kvantitativna hemijska analiza uzoraka po dubini bušotine B-1



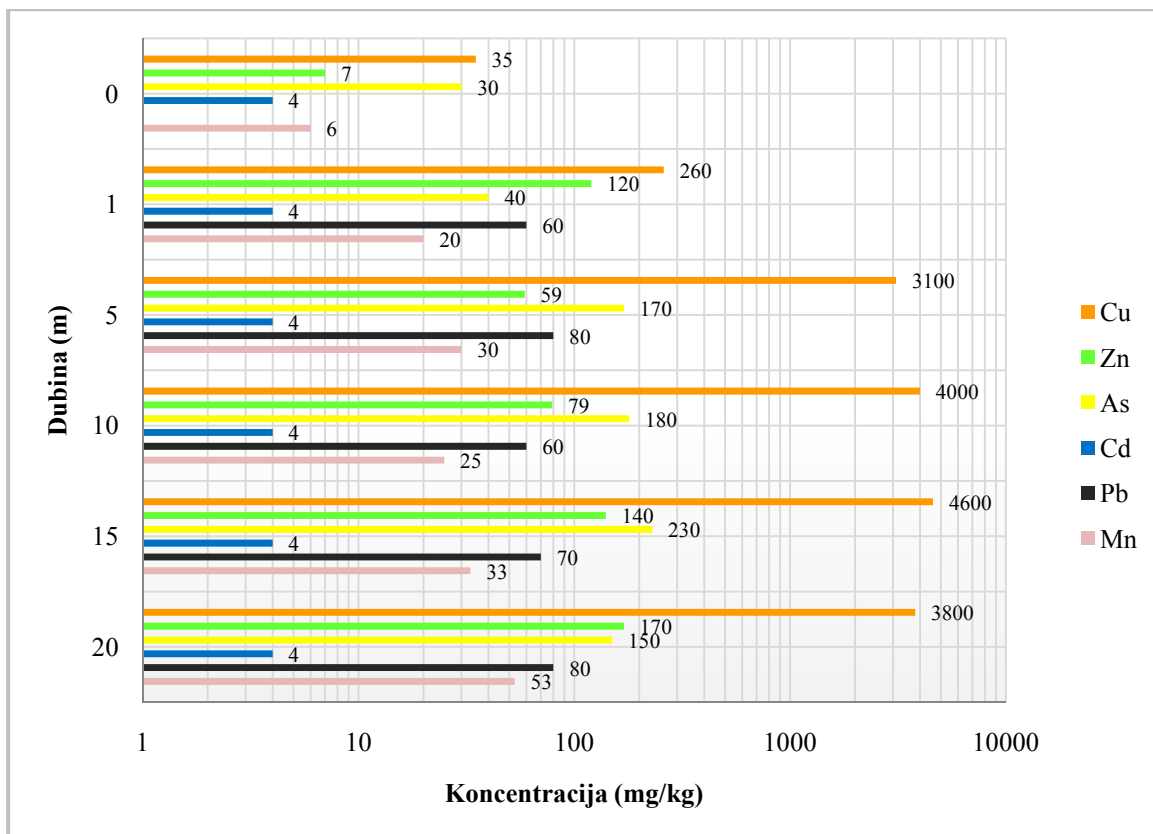
Slika 29. Kvantitativna hemijska analiza uzoraka po dubini bušotine B-2



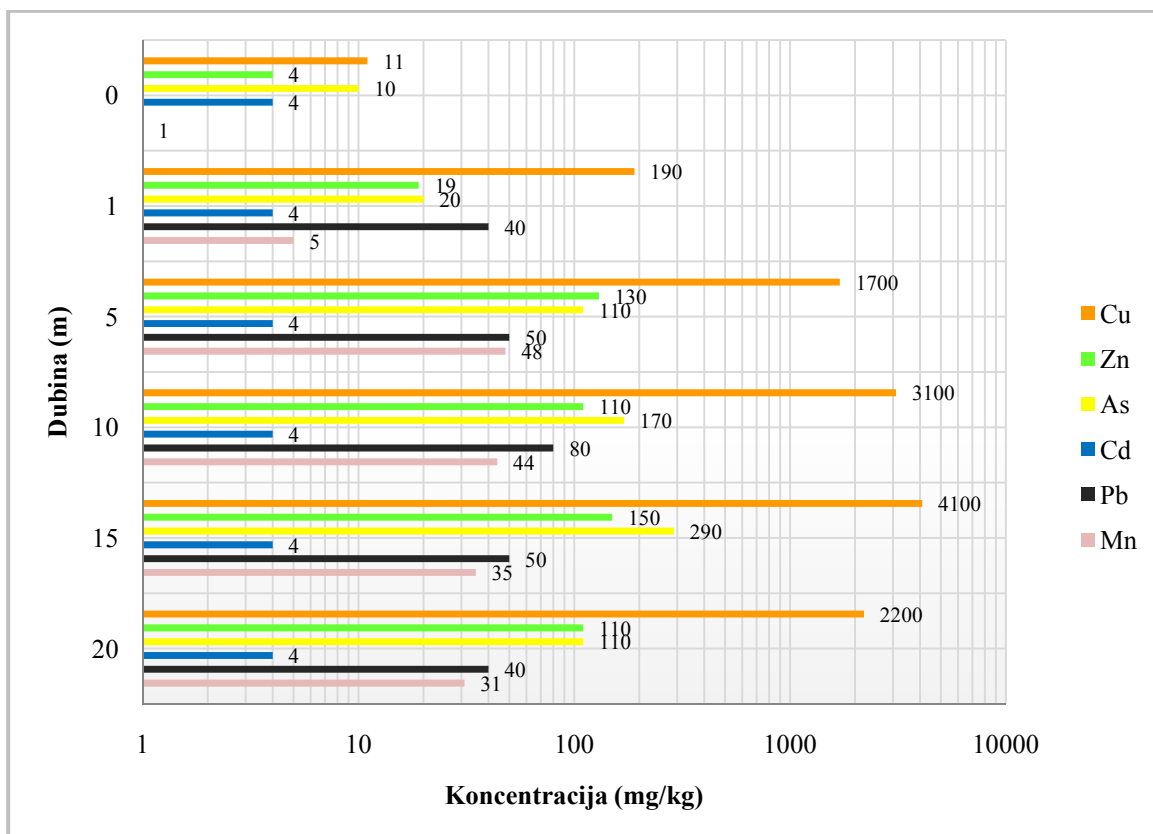
Slika 30. Kvantitativna hemijska analiza uzoraka po dubini bušotine B-3



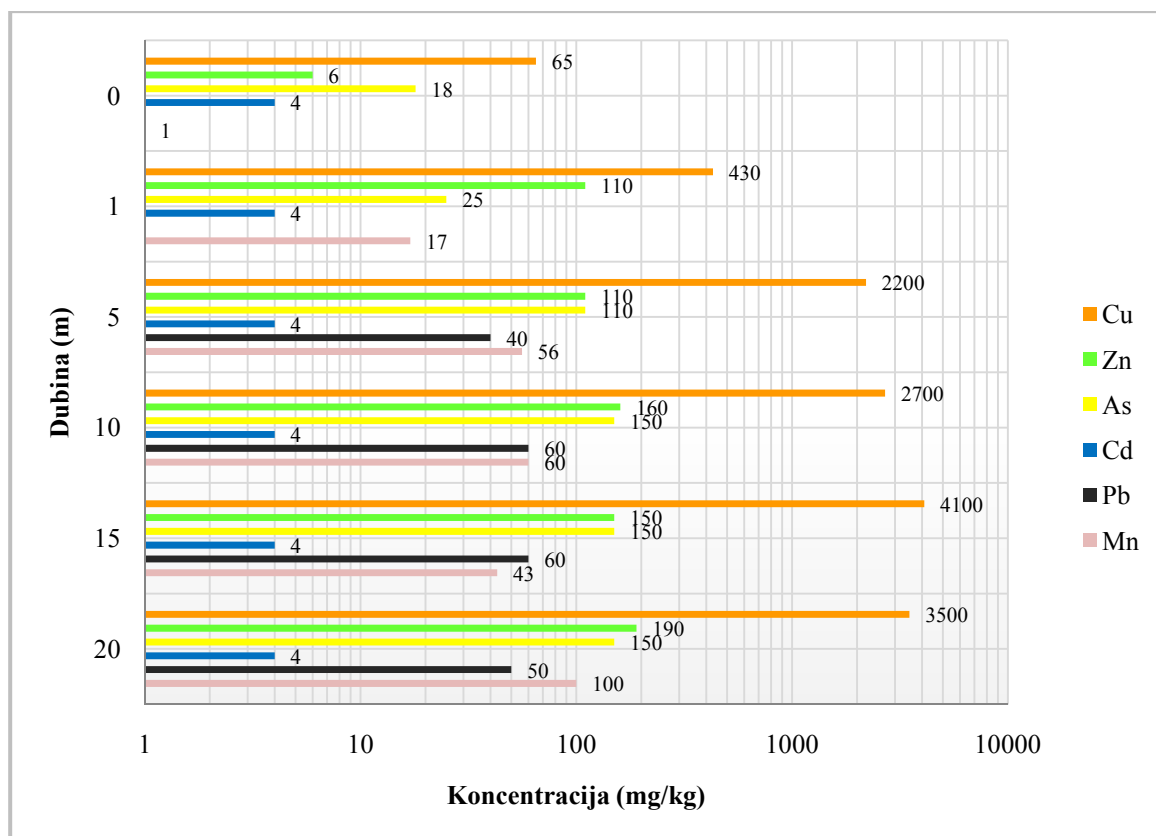
Slika 31. Kvantitativna hemijska analiza uzoraka po dubini bušotine B-4



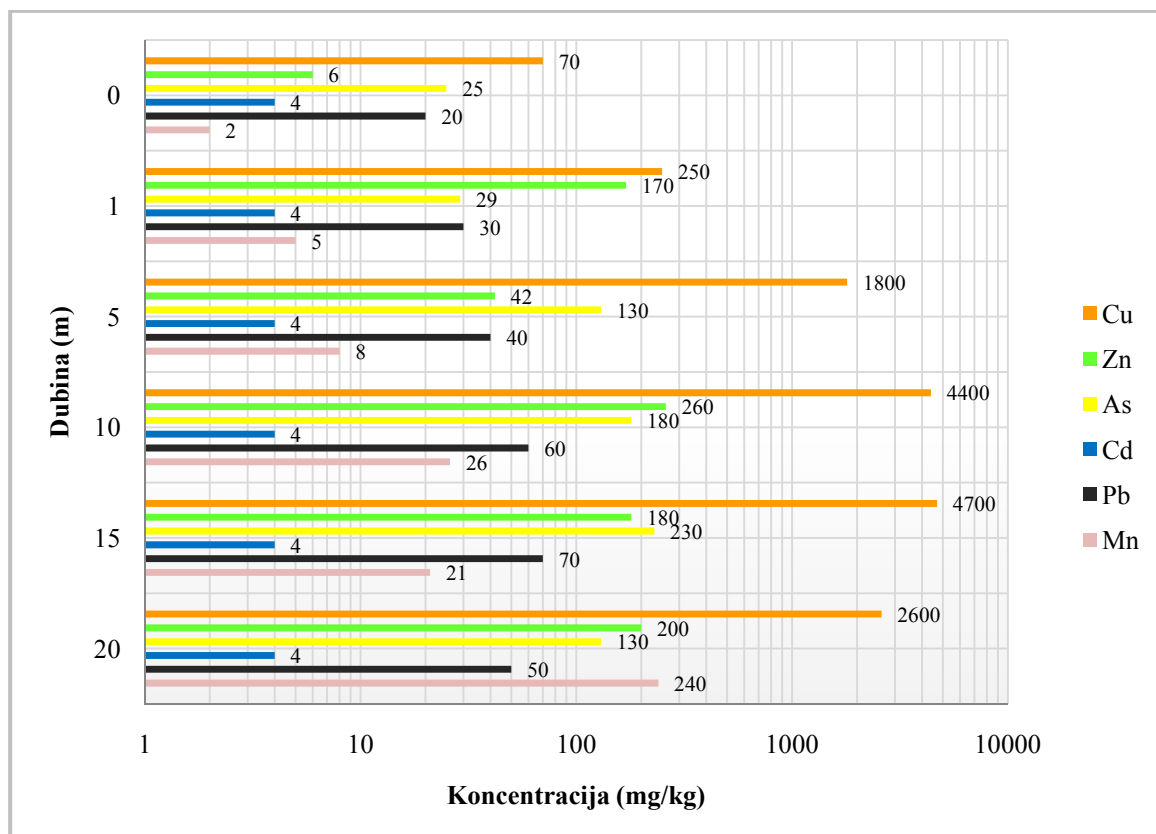
Slika 32. Kvantitativna hemijska analiza uzoraka po dubini bušotine B-5



Slika 33. Kvantitativna hemijska analiza uzoraka po dubini bušotine B-6



Slika 34. Kvantitativna hemijska analiza uzoraka po dubini bušotine B-7



Slika 35. Kvantitativna hemijska analiza uzoraka po dubini bušotine B-8

Povećane koncentracije iznad ili blizu dozvoljenih koncentracija, po standardima Republike Srbije, u kompozitnom uzorku flotacijske jalovine (Tabela 8) i kompozitnim uzorcima po bušotinama (Tabela 9) utvrđene su za bakar, cink, arsen, kadmijum i olovo, dok su koncentracije ostalih elemenata ispod limitiranih vrednosti. Značajno povećanje koncentracije bakra izmereno je na dubinama od 10 m pa do dna flotacijskog jalovišta (Slike 28-35 i Tabela P.1.). Mogući razlozi za ovakvu distribuciju bakra mogu biti rastvaranje bakra u gornjim slojevima jalovišta ili povećani sadržaji bakra u jalovini tokom početnog perioda eksploatacije jalovišta kada su performanse postrojenja za preradu, u pogledu iskorišćenja metala, bile niže nego što je to danas. Izmerene koncentracije cinka, arsena i olova su najniže u površinskim slojevima a najviše takođe na dubini jalovišta od 10 m, dok naniže od te dubine, ka dnu jalovišta, koncentracije ovih elemenata opadaju. Razlozi za ovakvu distribuciju cinka, arsena i olova mogu biti slični kao što je objašnjeno i u slučaju bakra. Ipak, s obzirom na trend opadanja koncentracije ovih elemenata od desetog metra dubine naniže, verovatnije je da je bilo dosta varijacija u koncentracijama ovih elemenata u tretiranoj rudi, dok su niske koncentracije u površinskim slojevima verovatno posledica procesa rastvaranja zakišljenim rastvorima (Fennemore i dr., 1998; Hansen i dr., 2005).

4.1.3. Mineraloški sastav

Kvantitativna mineraloška analiza izvršena je na kompozitnim uzorcima iz svih osam bušotina. Kompozitni uzorci bušotina (B1-B8) sačinjeni su od izuzetih uzoraka sa svakog metra bušenja da bi se stekla što tačnija slika o prisutnim mineralima po celoj dubini jalovišta.

METODA:

Za kvantitativne mineraloške analize flotacijskih proizvoda, rudni preparati za mikroskopska ispitivanja izrađeni su u pleksiglasu, sa nanošenjem uzorka srednje gustine, i površinom preparata od 2,2 cm².

Kvalitativna mineraloška analiza rađena je pod polarizacionim mikroskopom za odbijenu svetlost u vazduhu, sa indentifikacijom rudnih i nerudnih minerala. Nerudni minerali nisu određivani pojedinačno, već je u tekstu dat njihov generalni opis.

Kvantitativna mineraloška analiza rađena je metodom paralelnih profila, sa rastojanjem od 1 mm. Rastojanje između ispitivanih polja i profila pomerana su ručno. Uvećanje objektiva je u funkciji veličine agregata i kreće se od 10 do 50x. Izuzetno kod jako sitnih mineralnih zrna (minerali zlata, srebra, PGE grupe elemenata) koristi se objektiv od 100x sa imerzijom. Površine ispitivanih agregata određivane su pomoću programskog paketa **OZARIA v2.5** i sistema za mikrofotografiju.

Strukturne karakteristike agregata podeljene su u pet motiva:

1. **Samostalna zrna** (predstavljaju slobodna mineralna zrna sa oko 100% vidljivom površinom).
2. **Sa uklopcima** (predstavlja ispitivani mineral, koji u sebi sadrži druge minerale čije ukupne površine ne prelaze 10-30% (inkluzije, relikti, izdvajanja, i dr.).
3. **Impregnacija** (predstavlja ispitivani mineral, koji je uklopljen u drugim mineralima, gde njegova ukupna površina ne prelazi 10-30% (inkluzija, relikti, izdvajanje, i dr.).
4. **Prosti sraslac** (predstavlja ispitivani mineral, koji je jednostavno srastao sa jednim mineralom, gde se njegova ukupna površina kreće od 30-70% (dvojni sraslaci, izdvajanja, pseudomorfoze, raspadi “čvrstih” rastvora, i dr.).
5. **Složeni sraslac** (predstavlja ispitivani mineral, koji je srastao sa više minerala, gde se njegova ukupna površina kreće od 10-50% (višebrojni sraslaci, izdvajanja, pseudomorfoze, oksidacija, raspadi “čvrstih” rastvora, i dr.).

Dobijene površine minerala u procentima korigovane su pomoću programskog paketa **KVAMAS v3.0**, i to na dva načina:

1. Preko specifičnih gustina minerala (automatski).
2. Preko hemijske analize ispitivanog uzorka, i to na: Cu i S.

U okviru ispitivanog uzorka dat je i broj mineralnih zrna, koja su korišćena za kvantitativnu mineralošku analizu.

OPREMA:

1. Polarizacioni mikroskop za odbijenu i propuštenu svetlost marke “JENAPOL-U”, firme Carl Zeiss-Jena;
2. Sistem za mikrofotografiju “STUDIO PCTV” (Pinnacle Systems).

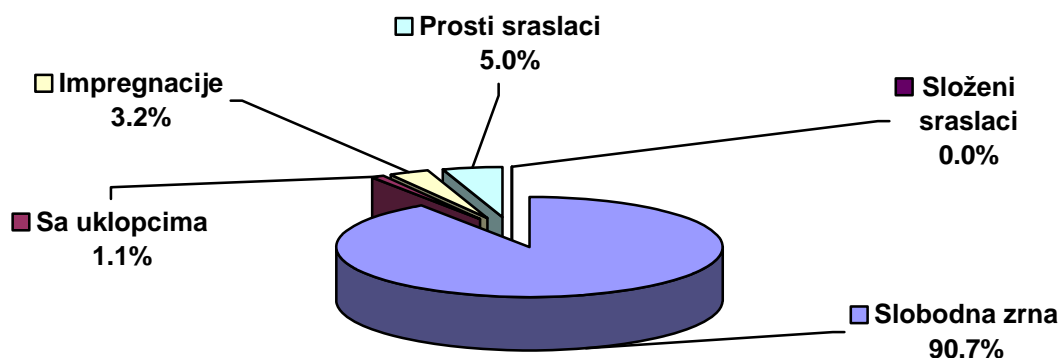
Rezultati mineraloške analize kompozitnih uzoraka po bušotinama prikazani su na Slikama (36-63). Detaljan kvantitativni mineralni sastav za sve bušotine, dat je na kraju mineraloške analize u Tabeli 10, a na Slikama (64-71) prikazane su mikrofotografije karakterističnih sklopova složenih agregata i prostih sraslaca.

UZORAK B-1:

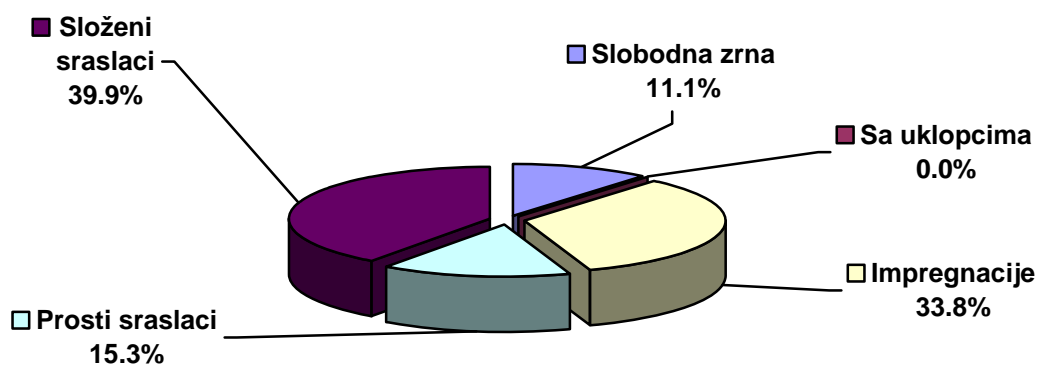
Na osnovu dobijenih rudno mikroskopskih analiza, u uzorku “B-1” utvrđen je sledeći mineralni sastav: *PIRIT, KOVELIN, ENARGIT, LUZONIT, HALKOPIRIT, HALKOZIN, BORNIT, TETRAEDRIT, SULVANIT, SFALERIT, MOLIBDENIT, ARSENOPIRIT, ELEKTRUM, MAGNETIT, RUTIL, LEUKOKSEN, MALAHIT, LIMONIT, MINERALI JALOVINE.*

Minerali jalovine su: *KVARC, SILIKATI* i *KARBONATI.*

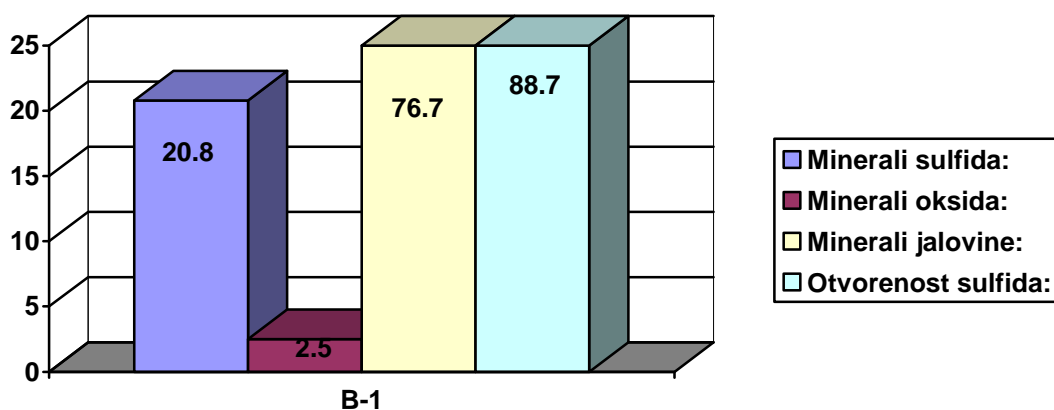
Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 20,8%, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa oko 89%. Na Slici 36 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa piritom, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 37 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa mineralima bakra, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 38 prikazan je ukupan sadržaj minerala sulfida, minerala oksida i minerala jalovine, sa prosečnim stepenom otvorenosti sulfida (pirit+Cu-minerali).



Slika 36. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata piritu u uzorku B-1



Slika 37. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata minerala bakra u uzorku B-1



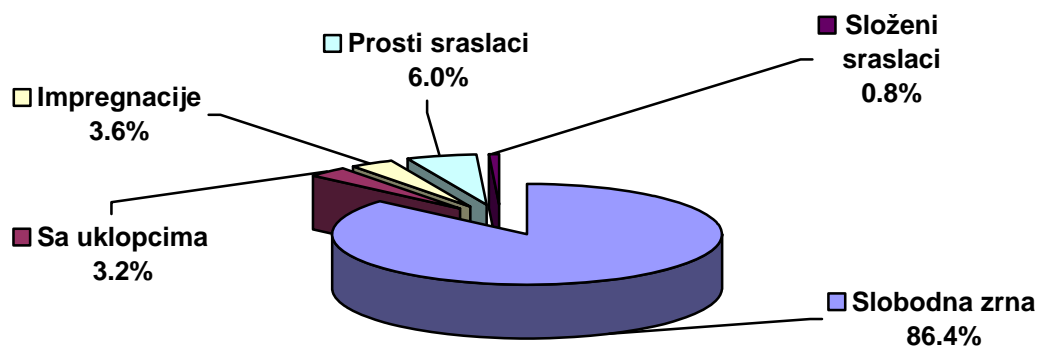
Slika 38. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine u uzorku **B-1** (u %)

UZORAK B-2:

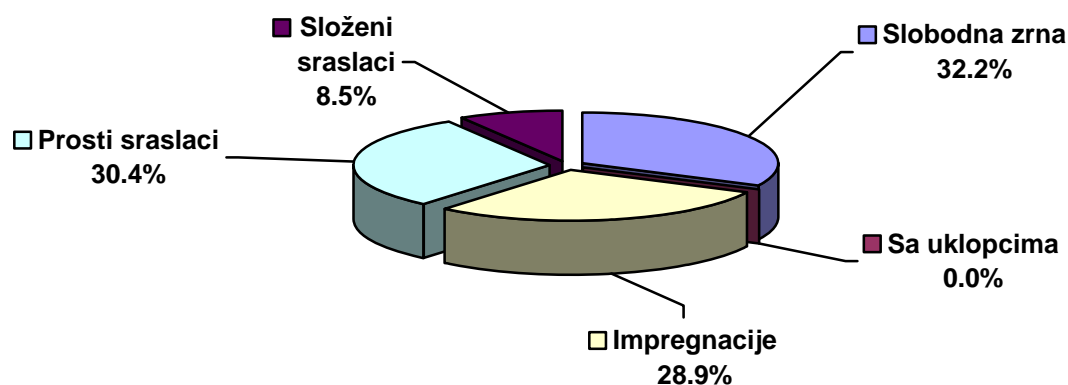
Na osnovu dobijenih rudno mikroskopskih analiza, u uzorku "B-2" utvrđen je sledeći mineralni sastav: *PIRIT, KOVELIN, ENARGIT, LUZONIT, HALKOPIRIT, HALKOZIN, BORNIT, TETRAEDRIT, SULVANIT, SFALERIT, MOLIBDENIT, ARSENOPIRIT, ELEKTRUM, MAGNETIT, RUTIL, LEUKOKSEN, MALAHIT, LIMONIT, MINERALI JALOVINE*.

Minerali jalovine su: *KVARC, SILIKATI* i *KARBONATI*.

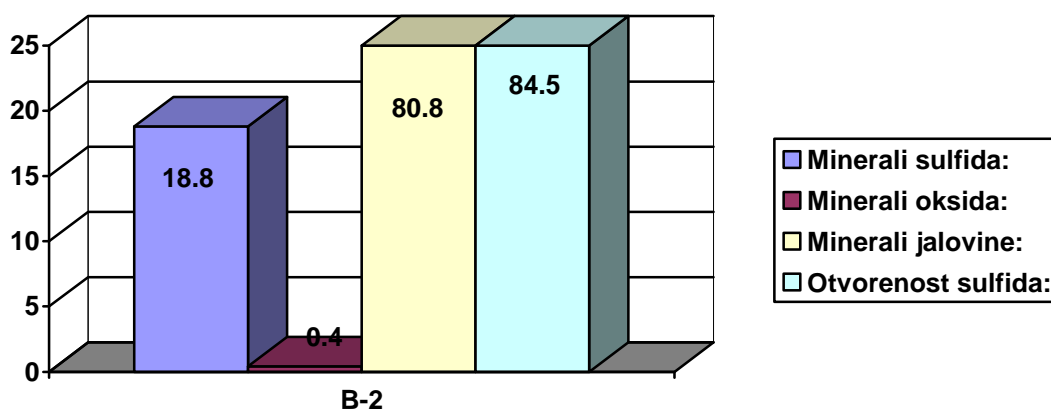
Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 18,8%, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa oko 84%. Na Slici 39 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa piritom, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 40 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa mineralima bakra, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 41 prikazan je ukupan sadržaj minerala sulfida, minerala oksida i minerala jalovine, sa prosečnim stepenom otvorenosti sulfida (pirit+Cu-minerali).



Slika 39. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata pirita u uzorku **B-2**



Slika 40. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata minerala bakra u uzorku **B-2**



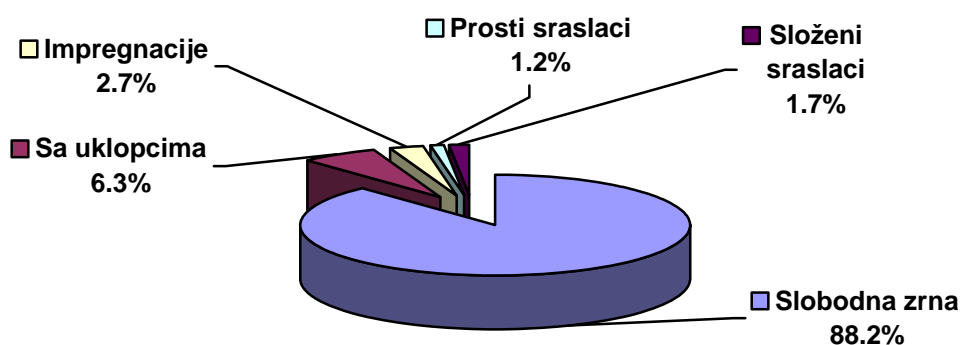
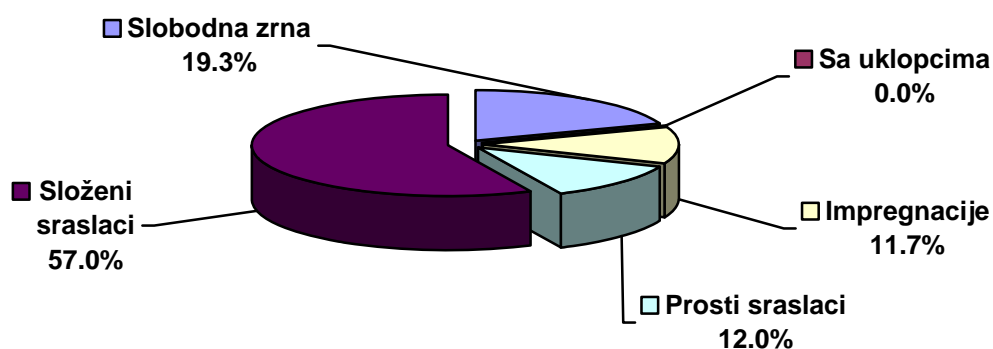
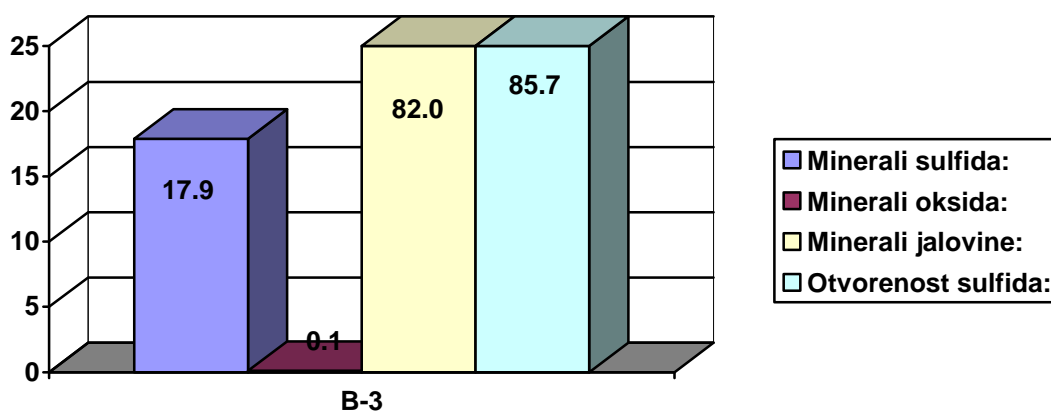
Slika 41. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine u uzorku **B-2** (u %)

UZORAK B-3:

Na osnovu dobijenih rudno mikroskopskih analiza, u uzorku "B-3" utvrđen je sledeći mineralni sastav: *PIRIT, KOVELIN, ENARGIT, LUZONIT, HALKOPIRIT, HALKOZIN, BORNIT, TETRAEDRIT, SULVANIT, SFALERIT, MOLIBDENIT, ARSENOPIRIT, ELEKTRUM, MAGNETIT, RUTIL, LEUKOKSEN, MALAHIT, LIMONIT, MINERALI JALOVINE*.

Minerali jalovine su: *KVARC, SILIKATI* i *KARBONATI*.

Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 17,9%, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa oko 86%. Na Slici 42 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa piritom, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 43 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa mineralima bakra, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 44 prikazan je ukupan sadržaj minerala sulfida, minerala oksida i minerala jalovine, sa prosečnim stepenom otvorenosti sulfida (pirit+Cu-minerali).

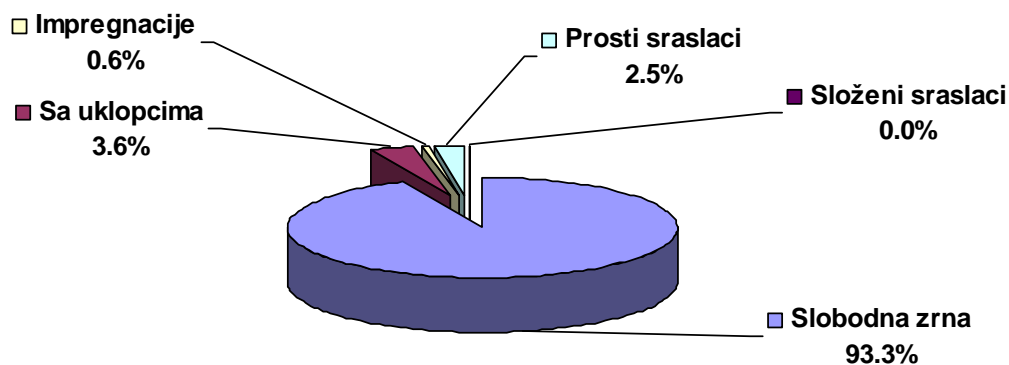
Slika 42. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata pirita u uzorku **B-3**Slika 43. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata minerala bakra u uzorku **B-3**Slika 44. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine u uzorku **B-3** (u %)

UZORAK B-4:

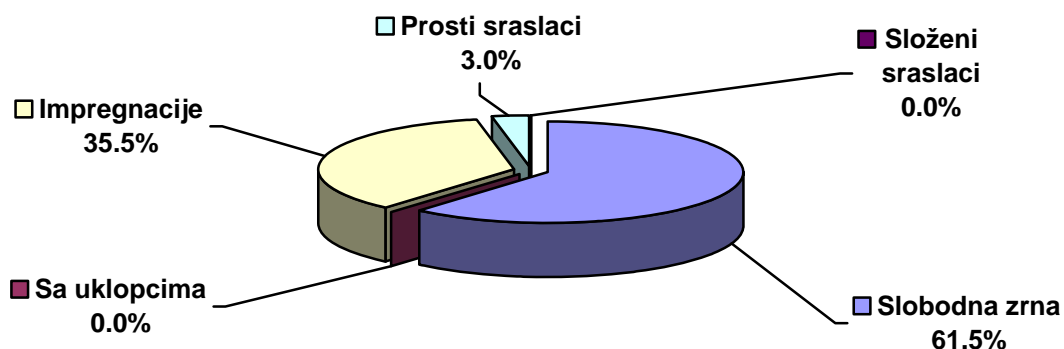
Na osnovu dobijenih rudno mikroskopskih analiza, u uzorku “B-4” utvrđen je sledeći mineralni sastav: *PIRIT, KOVELIN, ENARGIT, LUZONIT, HALKOPIRIT, HALKOZIN, BORNIT, TETRAEDRIT, SULVANIT, SFALERIT, MOLIBDENIT, ARSENOPIRIT, ELEKTRUM, MAGNETIT, RUTIL, LEUKOKSEN, MALAHIT, LIMONIT, MINERALI JALOVINE*.

Minerali jalovine su: *KVARC, SILIKATI* i *KARBONATI*.

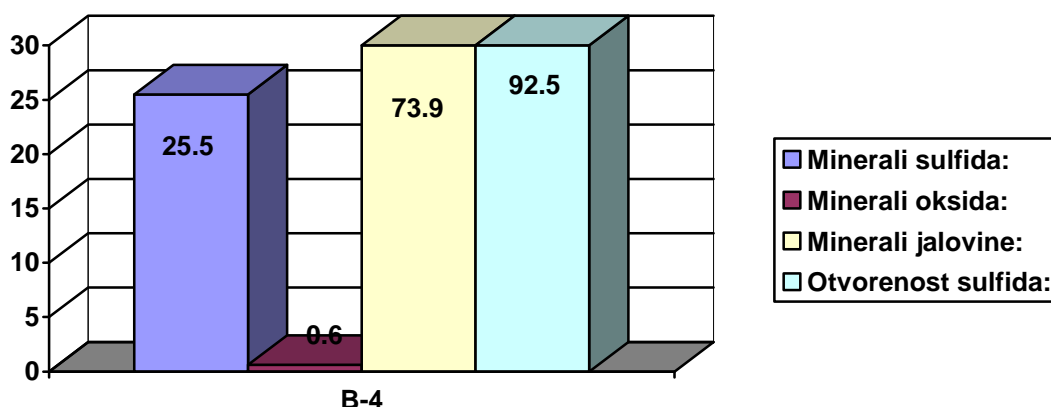
Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 25,5%, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa oko 92%. Na Slici 45 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa piritom, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 46 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa mineralima bakra, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 47 prikazan je ukupan sadržaj minerala sulfida, minerala oksida i minerala jalovine, sa prosečnim stepenom otvorenosti sulfida (pirit+Cu-minerali).



Slika 45. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata piritu u uzorku **B-4**



Slika 46. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata minerala bakra u uzorku **B-4**



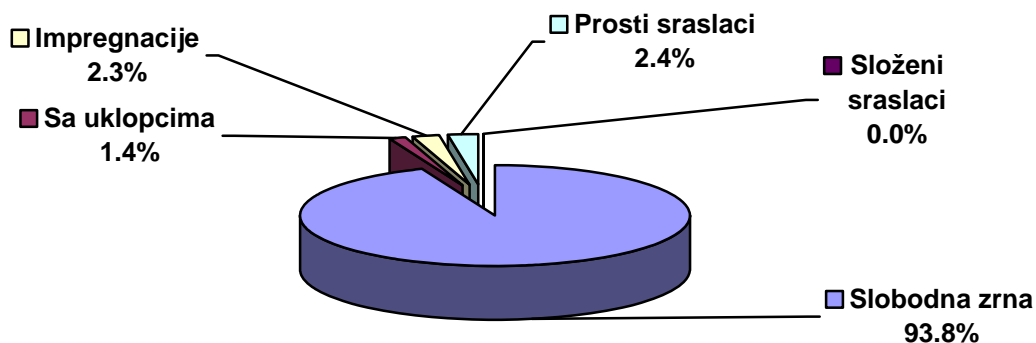
Slika 47. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine u uzorku **B-4** (u %)

UZORAK B-5:

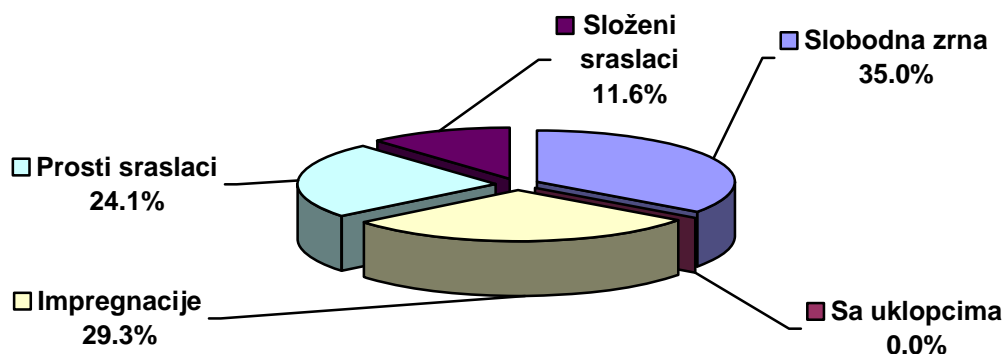
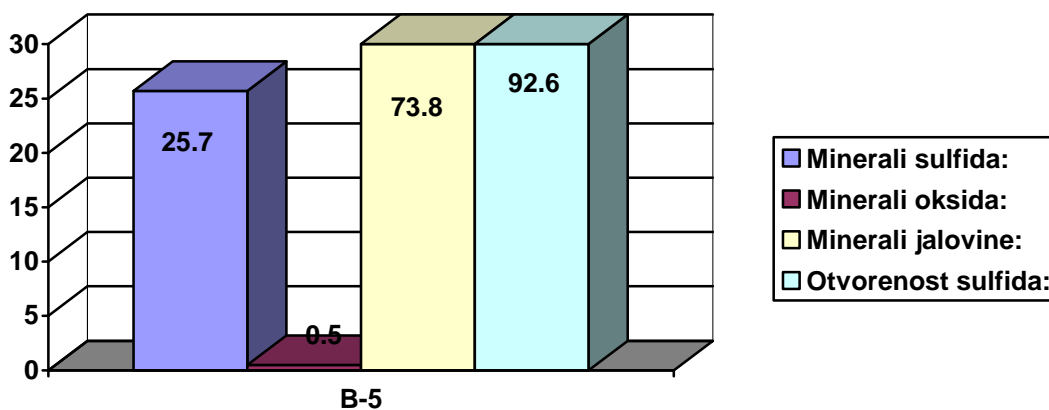
Na osnovu dobijenih rudno mikroskopskih analiza, u uzorku "B-5" utvrđen je sledeći mineralni sastav: *PIRIT, KOVELIN, ENARGIT, LUZONIT, HALKOPIRIT, HALKOZIN, BORNIT, TETRAEDRIT, SULVANIT, SFALERIT, MOLIBDENIT, ARSENOPIRIT, ELEKTRUM, MAGNETIT, RUTIL, LEUKOKSEN, MALAHIT, LIMONIT, MINERALI JALOVINE*.

Minerali jalovine su: *KVARC, SILIKATI* i *KARBONATI*.

Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 25,7%, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa oko 93%. Na Slici 48 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa piritom, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 49 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa mineralima bakra, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 50 prikazan je ukupan sadržaj minerala sulfida, minerala oksida i minerala jalovine, sa prosečnim stepenom otvorenosti sulfida (pirit+Cu-minerali).



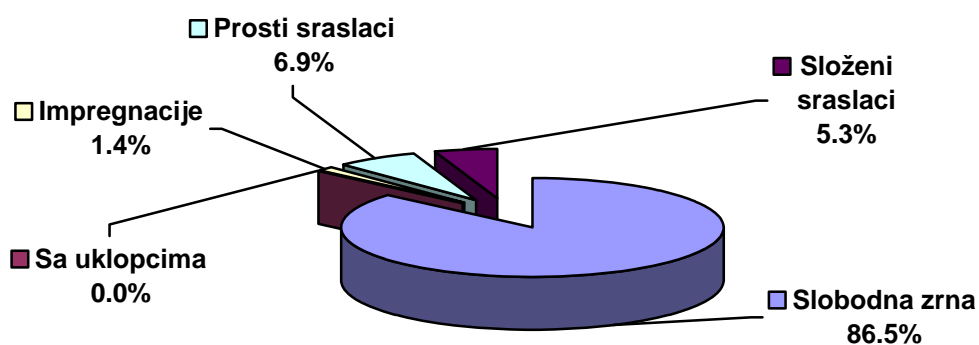
Slika 48. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata pirita u uzorku **B-5**

Slika 49. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata minerala bakra u uzorku **B-5**Slika 50. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine u uzorku **B-5** (u %)**UZORAK B-6:**

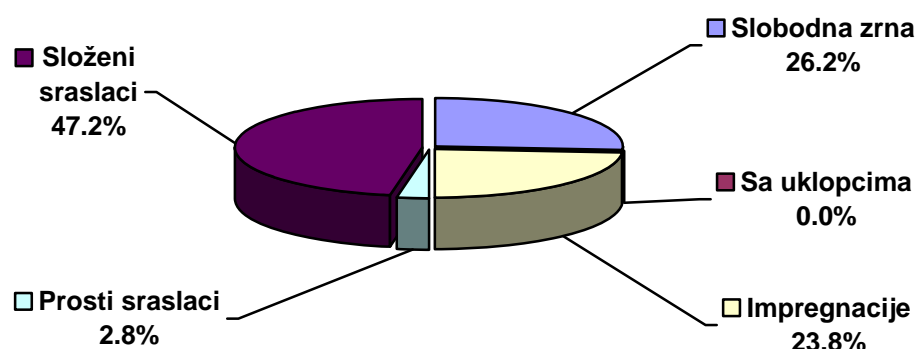
Na osnovu dobijenih rudno mikroskopskih analiza, u uzorku "B-6" utvrđen je sledeći mineralni sastav: *PIRIT, KOVELIN, ENARGIT, LUZONIT, HALKOPIRIT, HALKOZIN, BORNIT, TETRAEDRIT, SULVANIT, SFALERIT, MOLIBDENIT, ARSENOPIRIT, ELEKTRUM, MAGNETIT, RUTIL, LEUKOKSEN, MALAHIT, LIMONIT, MINERALI JALOVINE.*

Minerali jalovine su: *KVARC, SILIKATI* i *KARBONATI.*

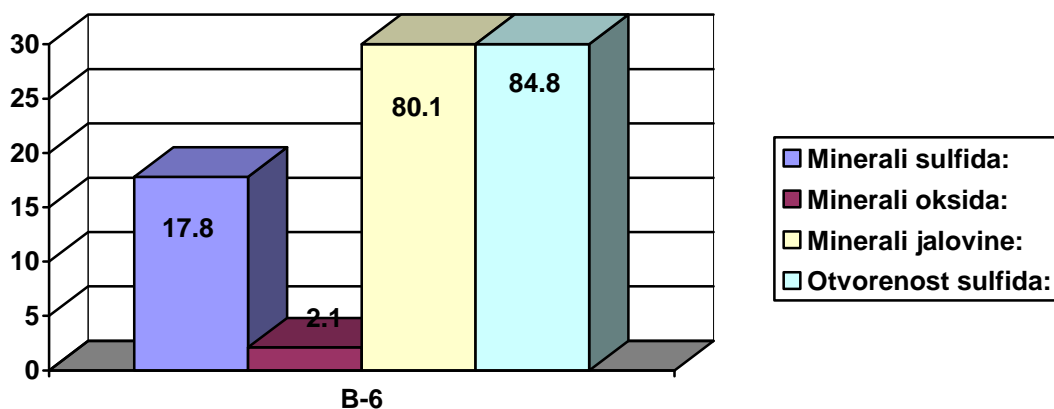
Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 17,8%, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa oko 85%. Na Slici 51 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa piritom, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 52 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa mineralima bakra, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 53 prikazan je ukupan sadržaj minerala sulfida, minerala oksida i minerala jalovine, sa prosečnim stepenom otvorenosti sulfida (pirit+Cu-minerali).



Slika 51. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata pirita u uzorku B-6



Slika 52. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata minerala bakra u uzorku B-6



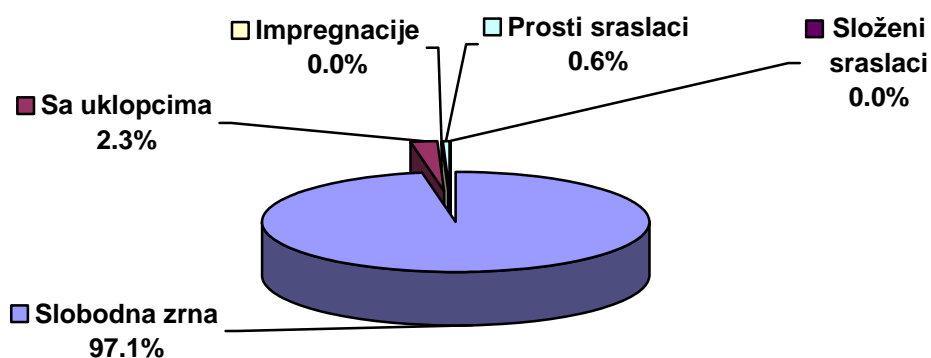
Slika 53. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine u uzorku B-6 (u %)

UZORAK B-7:

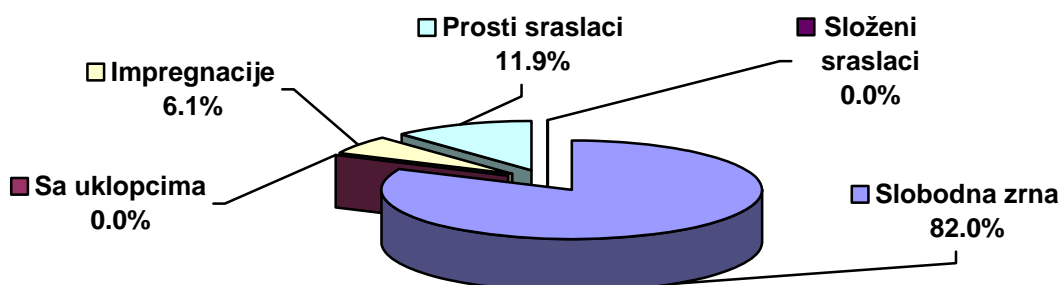
Na osnovu dobijenih rudno mikroskopskih analiza, u uzorku "B-7" utvrđen je sledeći mineralni sastav: *PIRIT, KOVELIN, ENARGIT, LUZONIT, HALKOPIRIT, HALKOZIN, BORNIT, TETRAEDRIT, SULVANIT, SFALERIT, MOLIBDENIT, ARSENOPIRIT, ELEKTRUM, MAGNETIT, RUTIL, LEUKOKSEN, MALAHIT, LIMONIT, MINERALI JALOVINE*.

Minerali jalovine su: *KVARC, SILIKATI* i *KARBONATI*.

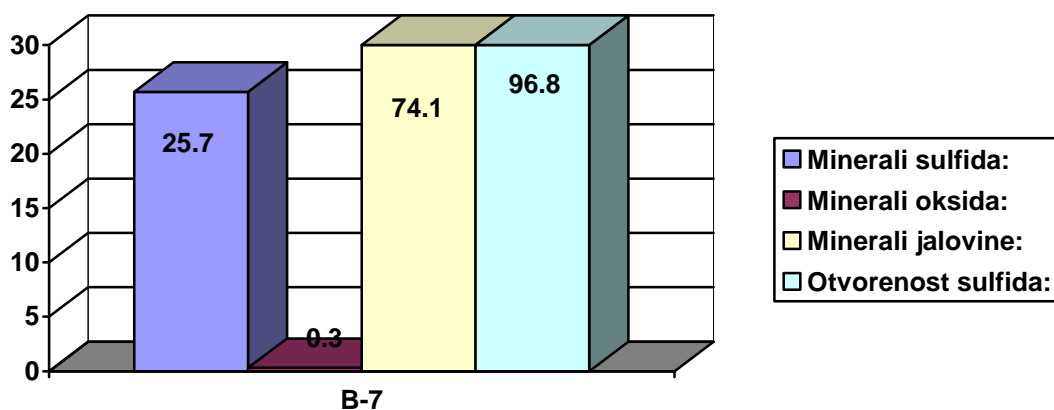
Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 25,7%, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa oko 97%. Na Slici 54 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa piritom, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 55 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa mineralima bakra, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 56 prikazan je ukupan sadržaj minerala sulfida, minerala oksida i minerala jalovine, sa prosečnim stepenom otvorenosti sulfida (pirit+Cu-minerali).



Slika 54. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata piritu u uzorku **B-7**



Slika 55. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata minerala bakra u uzorku **B-7**



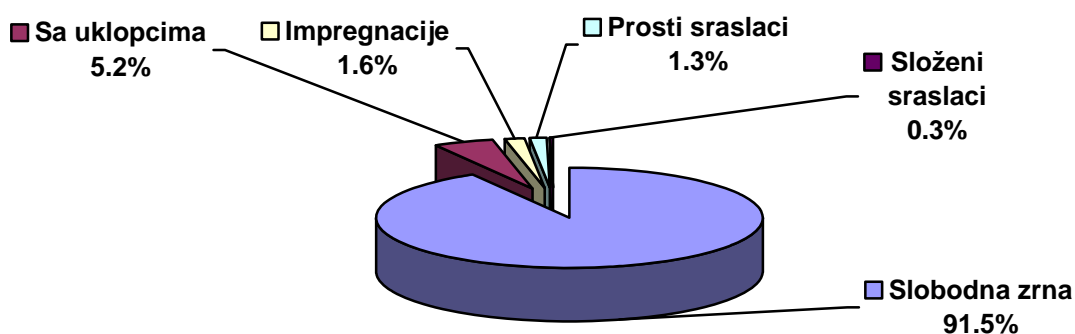
Slika 56. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine u uzorku **B-7** (u %)

UZORAK B-8:

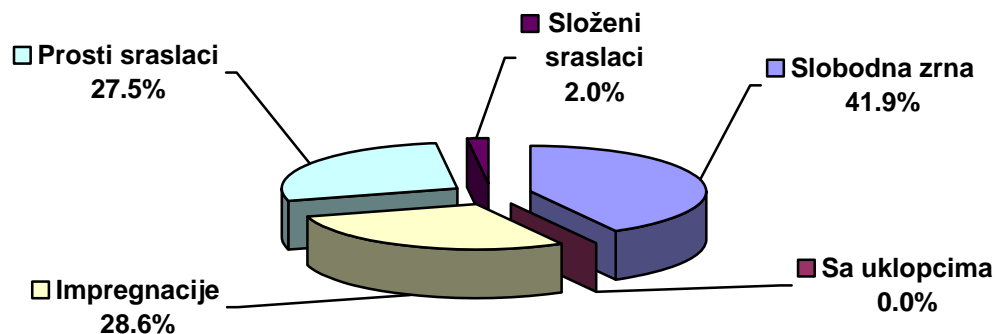
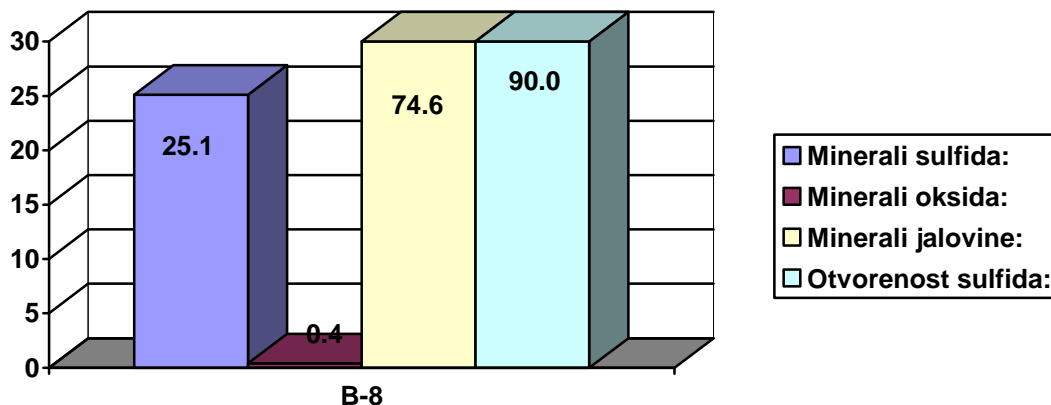
Na osnovu dobijenih rudno mikroskopskih analiza, u uzorku "B-8" utvrđen je sledeći mineralni sastav: *PIRIT, KOVELIN, ENARGIT, LUZONIT, HALKOPIRIT, HALKOZIN, BORNIT, TETRAEDRIT, SULVANIT, SFALERIT, MOLIBDENIT, ARSENOPIRIT, ELEKTRUM, MAGNETIT, RUTIL, LEUKOKSEN, MALAHIT, LIMONIT, MINERALI JALOVINE*.

Minerali jalovine su: *KVARC, SILIKATI* i *KARBONATI*.

Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 25,1%, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa oko 90%. Na Slici 57 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa piritom, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 58 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa mineralima bakra, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 59 prikazan je ukupan sadržaj minerala sulfida, minerala oksida i minerala jalovine, sa prosečnim stepenom otvorenosti sulfida (pirit+Cu-minerali).



Slika 57. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata piritu u uzorku **B-8**

Slika 58. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata minerala bakra u uzorku **B-8**Slika 59. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine u uzorku **B-8** (u %)**UZORCI B-1 do B-8 (srednja vrednost):**

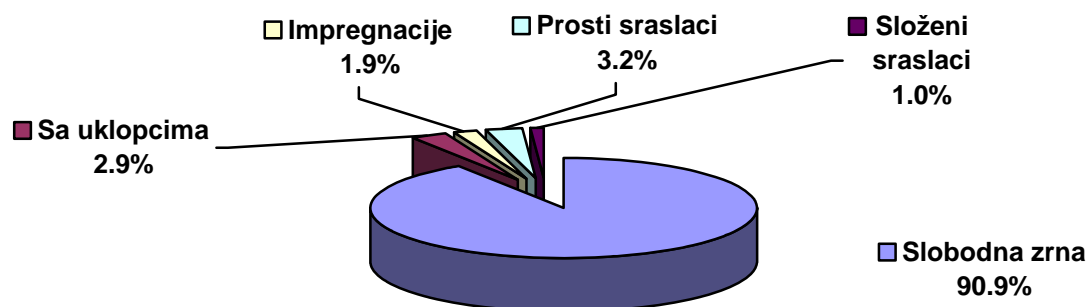
Na osnovu dobijenih rudno mikroskopskih analiza u svim uzorcima od "B-1" do "B-8" utvrđen je isti mineralni sastav: *PIRIT, KOVELIN, ENARGIT, LUZONIT, HALKOPIRIT, HALKOZIN, BORNIT, TETRAEDRIT, SULVANIT, SFALERIT, MOLIBDENIT, ARSENOPIRIT, ELEKTRUM, MAGNETIT, RUTIL, LEUKOKSEN, MALAHIT, LIMONIT, MINERALI JALOVINE.*

Minerali jalovine u svim uzorcima su: *KVARC, SILIKATI* i *KARBONATI.*

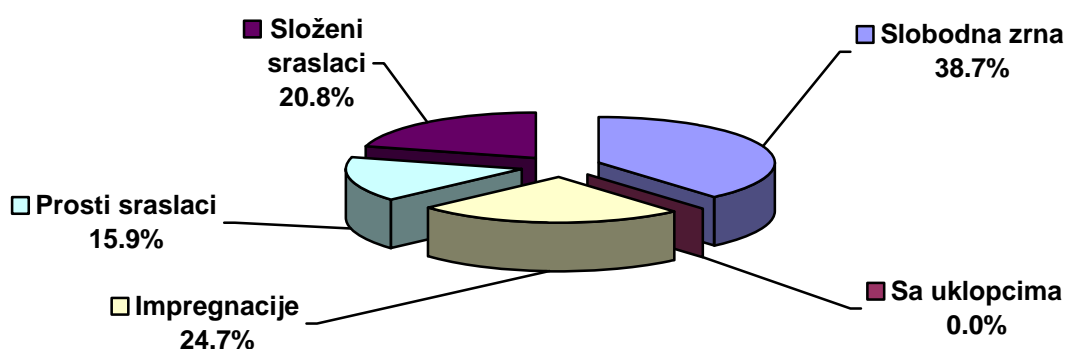
Srednja vrednost sadržaja sulfidne mase na svih osam uzorka iznosi 22,2 %, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa oko 89 %. Na Slici 60 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa piritom, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 61 prikazano je procentualno učešće sklopa agregata sa mineralima bakra, koji su preračunati na 100 % minerala. Na Slici 62 prikazan je ukupan sadržaj minerala sulfida, minerala

oksida i minerala jalovine, sa prosečnim stepenom otvorenosti sulfida (pirit+Cu-minerali).

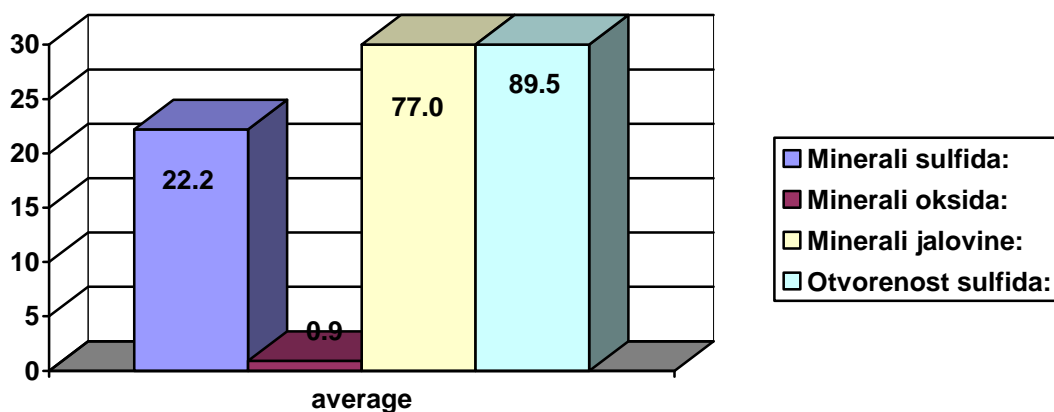
Dominantni minerali bakra u svim uzorcima su kovelin, halkopirit i enargit (Slika63), dok je pirit najzastupljeniji sulfidni mineral. Nerudni minerali (jalovina) uglavnom su predstavljeni kvarc-silikatnim mineralima sa manjim prisustvom karbonata.



Slika 60. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata pirita (*srednja vrednost*)



Slika 61. Rekapitulacija strukturnog sklopa agregata minerala bakra (*srednja vrednost*)



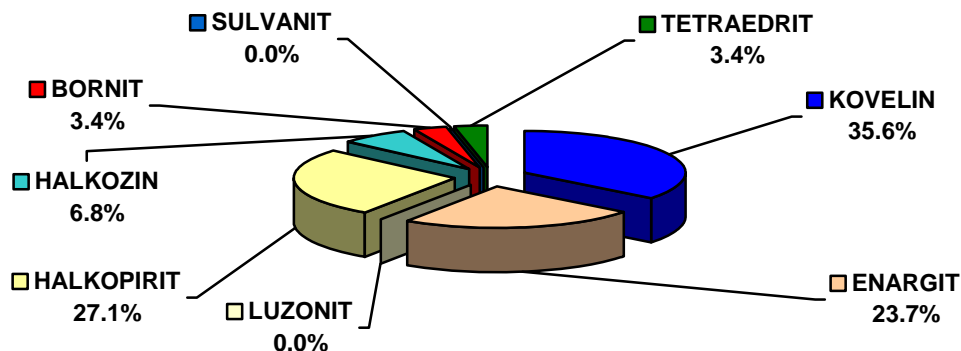
Slika 62. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine (*sred. vrednost u %*)

Kvantitativni mineralni sastav za sve bušotine (B-1 do B-8), dat je u Tabeli 10, a na Slici 63 prikazana je preračunata raspodela minerala bakra koja predstavlja srednju vrednost za svih osam uzoraka.

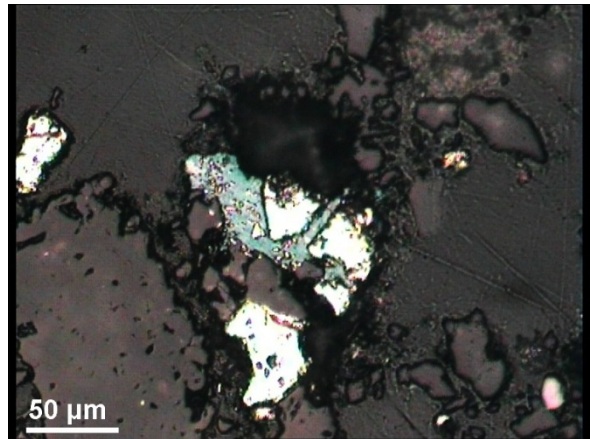
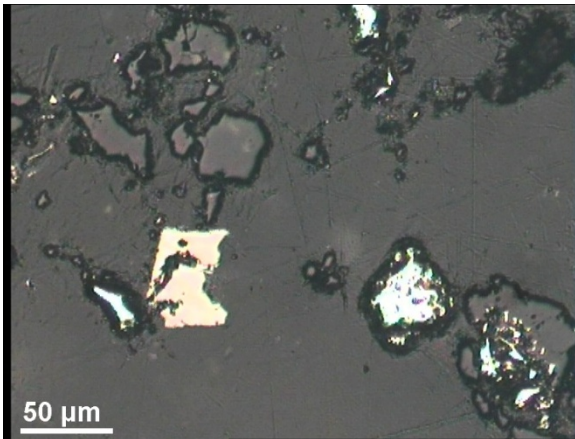
Na Slikama (64-71) prikazane su mikrofotografije karakterističnih sklopova složenih agregata, prostih sraslaca, impregnacija i slobodnih mineralnih zrna.

Tabela 10. Kvantitativna mineraloška analiza uzoraka od B-1 do B-8 (u %)

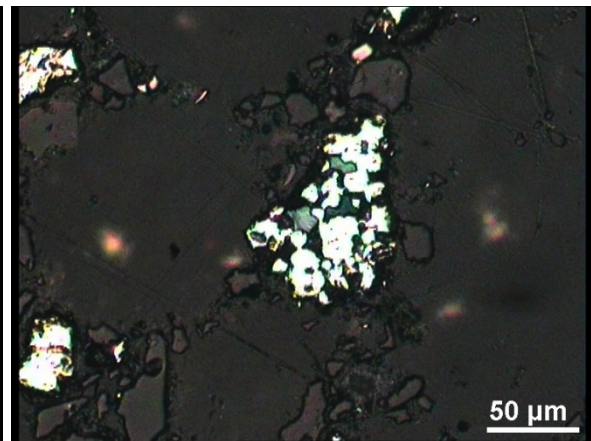
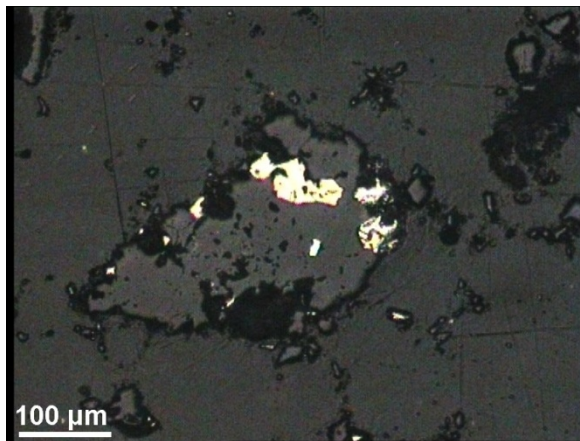
| MINERAL | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-5 | B-6 | B-7 | B-8 | Sr.Vrednost |
|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| PIRIT | 20,16 | 18,12 | 17,23 | 25,03 | 25,16 | 17,42 | 25,14 | 24,33 | 21,57 |
| KOVELIN | 0,07 | 0,21 | 0,08 | 0,34 | 0,25 | 0,32 | 0,23 | 0,20 | 0,21 |
| ENARGIT | 0,40 | 0,12 | 0,14 | 0,06 | 0,17 | 0,06 | <0,01 | 0,17 | 0,14 |
| LUZONIT | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| HALKOPIRIT | 0,13 | 0,31 | 0,14 | 0,03 | 0,09 | 0,00 | 0,29 | 0,27 | 0,16 |
| HALKOZIN | 0,05 | <0,01 | 0,16 | 0,05 | <0,01 | 0,02 | <0,01 | 0,01 | 0,04 |
| BORNIT | <0,01 | 0,02 | 0,07 | 0,02 | 0,03 | <0,01 | <0,01 | 0,01 | 0,02 |
| SFALERIT | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| SULVANI | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| TETRAEDRIT | <0,01 | <0,01 | 0,05 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,10 | 0,02 |
| ARSENOPIRIT | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| MOLIBDENIT | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| ELEKTRUM | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| MAGNETIT | 0,41 | 0,02 | 0,03 | 0,11 | 0,04 | 0,14 | <0,01 | 0,02 | 0,10 |
| RUTIL | 0,35 | 0,15 | 0,05 | 0,13 | 0,48 | 1,51 | 0,13 | 0,14 | 0,37 |
| LEUKOKSEN | 0,25 | 0,21 | <0,01 | 0,23 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,09 |
| Cu-LIMONIT | 1,54 | <0,01 | <0,01 | 0,16 | <0,01 | 0,48 | 0,16 | 0,20 | 0,32 |
| MALAHIT | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| JALOVINA | 76,66 | 80,84 | 82,05 | 73,85 | 73,78 | 80,05 | 74,06 | 74,55 | 76,98 |
| UKUPNO | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Broj zrna | 1550 | 1293 | 970 | 2034 | 890 | 698 | 909 | 1688 | |



Slika 63. Raspodela minerala bakra (srednja vrednost u %)

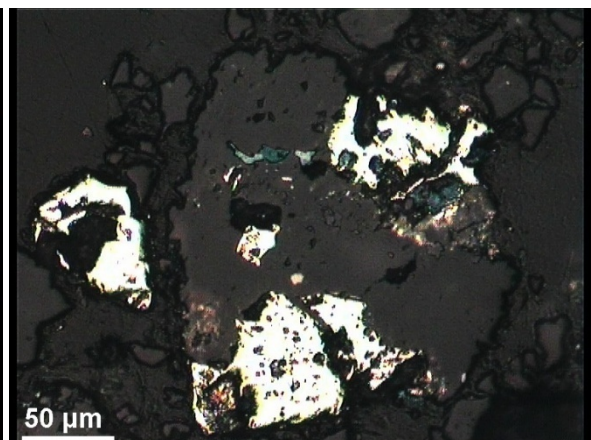
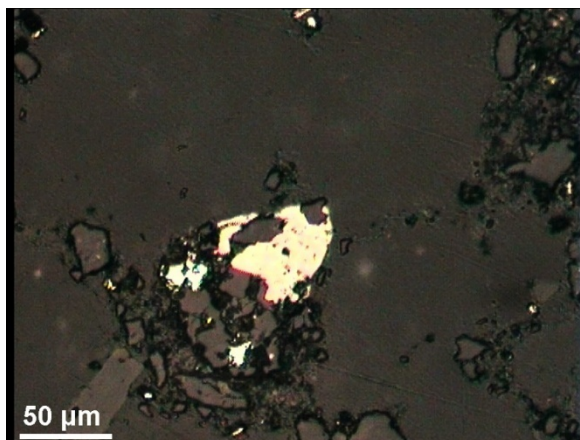


Slika 64. Slobodno zrno halkopirita Slika 65. Složeni agregatkovelin/pirit/enargit
(B-1). Odbijena svetlost, vazduh, IIN. (B-2). Odbijena svetlost, vazduh, IIN



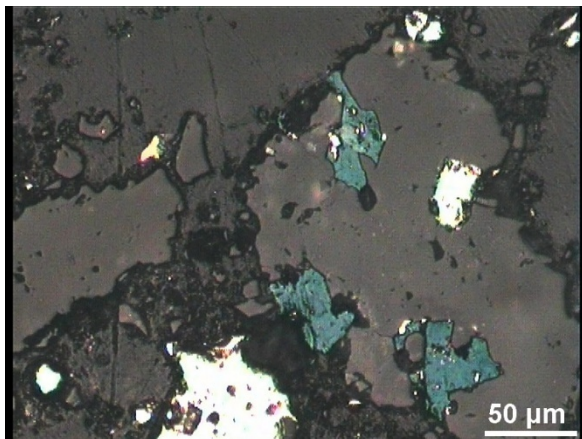
Slika 66. Impregnacije halkopirita u kvarcu
(B-3). Odbijena svetlost, vazduh, IIN.

Slika 67. Prosti sraslac kovelina i pirita
(B-4). Odbijena svetlost, vazduh, IIN

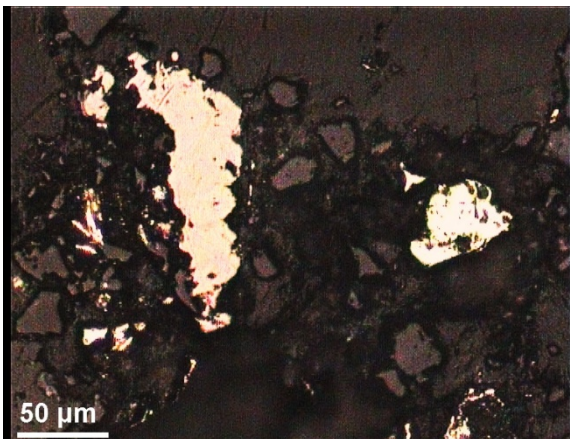


Slika 68. Prosti sraslac halkopirit-kvarc
(B-5). Odbijena svetlost, vazduh, IIN.

Slika 69. Složeni agregat pirit/kovelin/kvarc
(B-6). Odbijena svetlost, vazduh, IIN



Slika 70. Impregnacija kovelina u kvarcu (B-7). Odbijena svetlost, vazduh, IIN.



Slika 71. Složeni agregat kvarc/pirit/enargit (B-8). Odbijena svetlost, vazduh, IIN

Mineraloškom analizom utvrđeno je da je pirit dominantni sulfidni mineral sa 90,9 % slobodnih zrna (Slika 60). Ovako visok stepen oslobođenosti pirita ukazuje da će u prisustvu vode i kiseonika iz vazduha doći do povećane reaktivnosti ovog minerala i kao rezultat toga, do povećanja koncentracija H^+ i Fe^{3+} jona (Singer i Stumm, 1970; Lawson, 1982; Borda i dr., 2004). Usled povećane koncentracije Fe^{3+} jona, koji u kiseloj sredini predstavljaju snažan oksidans, dolazi do ubrzanja reakcije oksidacije ostalih sulfidnih minerala i oslobađanja jona teških metala. U tom smislu, mineraloška analiza ukazuje da najveći deo rastvorenih i mobilisanih jona bakra potiče od kovelina i enargita koji se vrlo često nalaze u vidu sraslaca sa piritom (Slike 65, 67 i 71). Kao glavni nosioci cinka i arsena identifikovani su sfalerit, enargit i arsenopirit dok je luzonit identifikovan samo u tragovima, pa tako prva tri navedena minerala i predstavljaju glavne izvore za rastvaranje i mobilizaciju jona cinka i arsena.

4.1.4. Specifična masa uzorka

Određivanje specifične mase kompozitnog uzorka stare flotacijske jalovine izvršeno je staklenim piknometrom u laboratoriji Biroa PMS, Instituta za Rudarstvo i Metalurgiju u Boru i iznosi:

$$\rho = 2920 \text{ kg/m}^3$$

4.1.5. Kiselost uzorka

Kiselost flotacijske jalovine, određena je na izuzetim uzorcima sa svakog metra dubine iz svih bušotina. Merenjem pH vrednosti određivane su aktivna ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) i potencijalna kiselost (pH_{KCL}) uzoraka flotacijske jalovine.

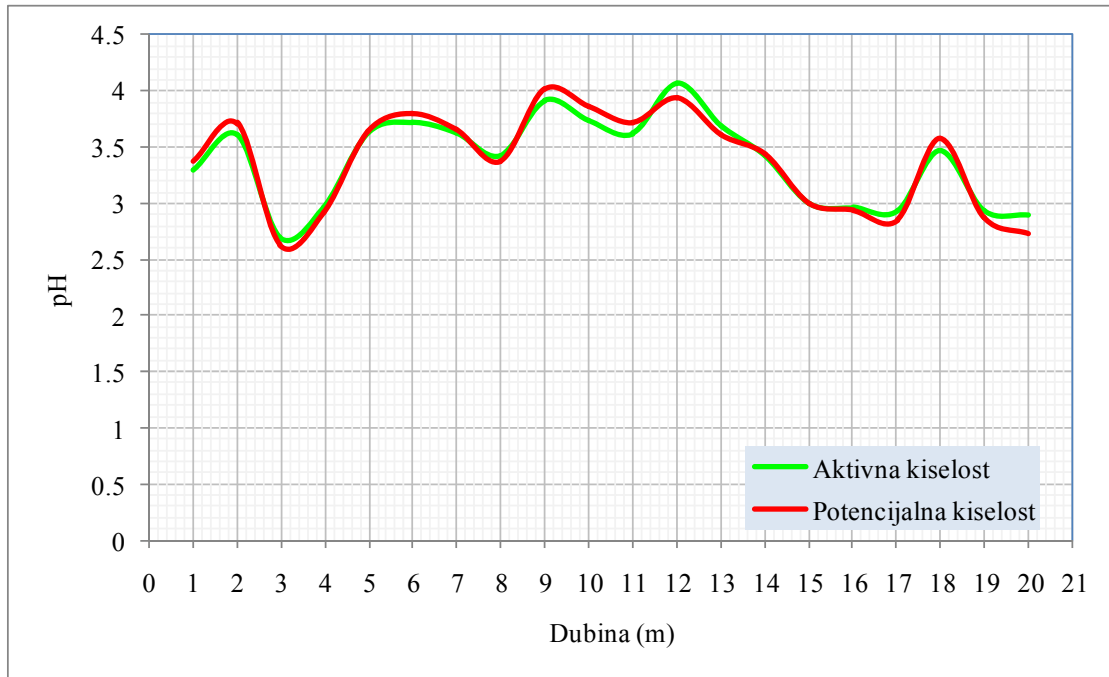
Aktivna kiselost merena je tako što je suspenzija od 10g uzorka i 10ml destilovane vode mešana u staklenoj čaši 25min nakon čega je mešanje prekinuto da bi se u periodu od 5min čvrsta faza istaložila. Merenje pH vrednosti je tako vršeno nakon isteka 30 minuta od momenta stvaranja suspenzije i trajalo je 30sekundi.

Nakon ovog merenja u već napravljenu suspenziju dodato je 10ml 2M rastvora KCl, pri čemu se u suspenziji dobija 1M rastvor KCl jer je duplo razblaženje. Dalja procedura, mešanje, taloženje i merenje pH vrednostivršena je na isti način kao kod merenja aktivne kiselosti. Izmerena pH vrednost sa rastvorom KCL predstavlja potencijalnu kiselost.

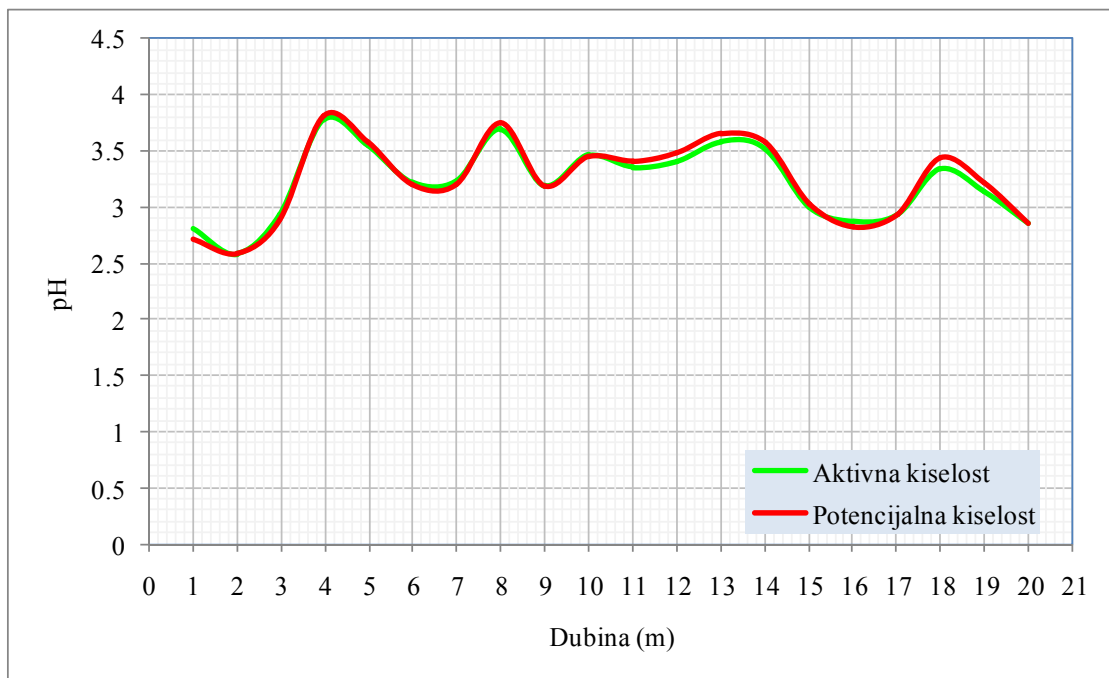
Korišćena destilisana voda za suspenziju i napravljene 2M rastvor KCL imali su sledeće pH vrednosti:

- Destilisana voda 5.58
- 2M rastvor KCL 6.08

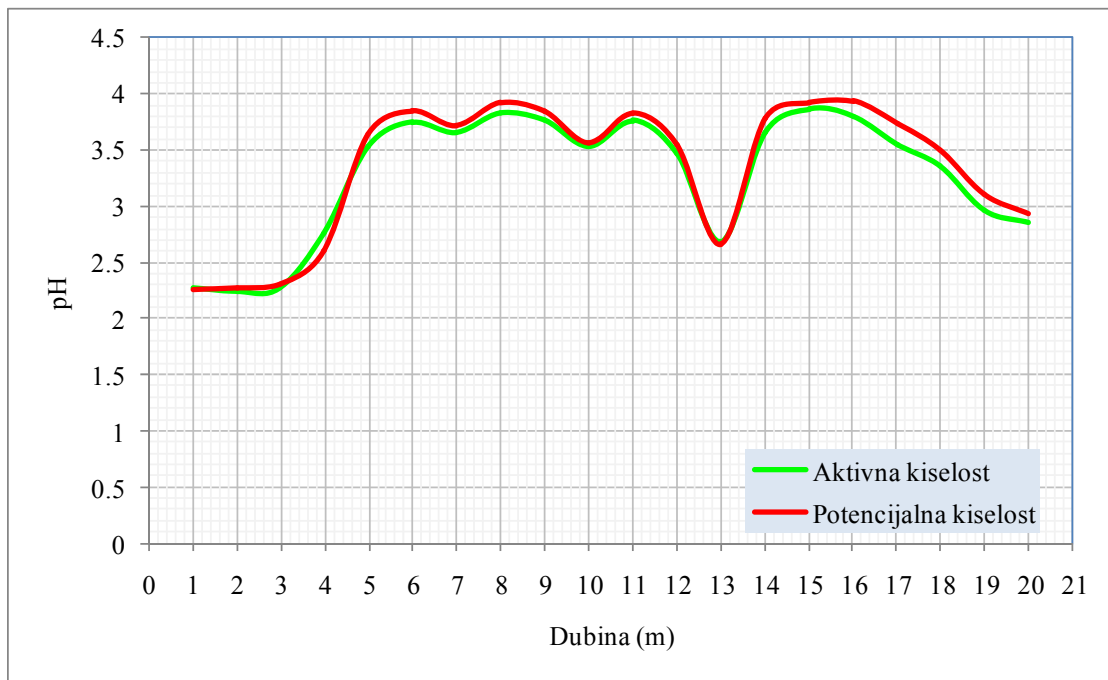
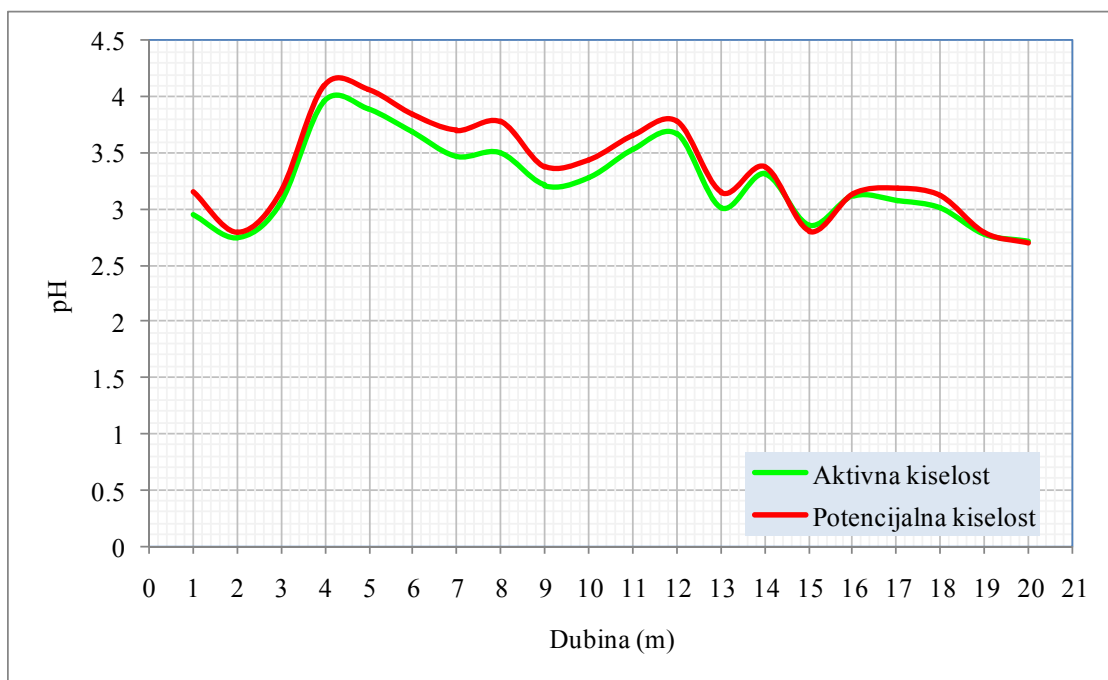
Dobijeni rezultati merenja aktivne i potencijalne kiselosti uzoraka flotacijske jalovine dati su na Slikama (72-81) i u Tabeli P.2. u Prilogu.

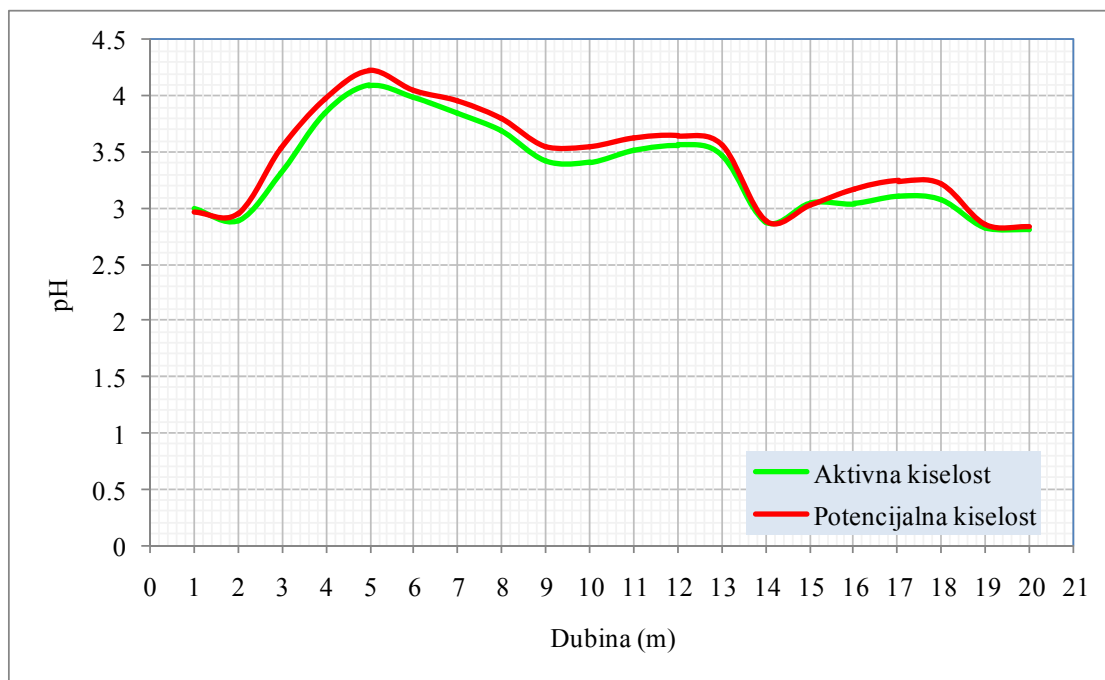


Slika 72. Aktivna i potencijalna kiselost uzoraka (**Bušotina B-1**)

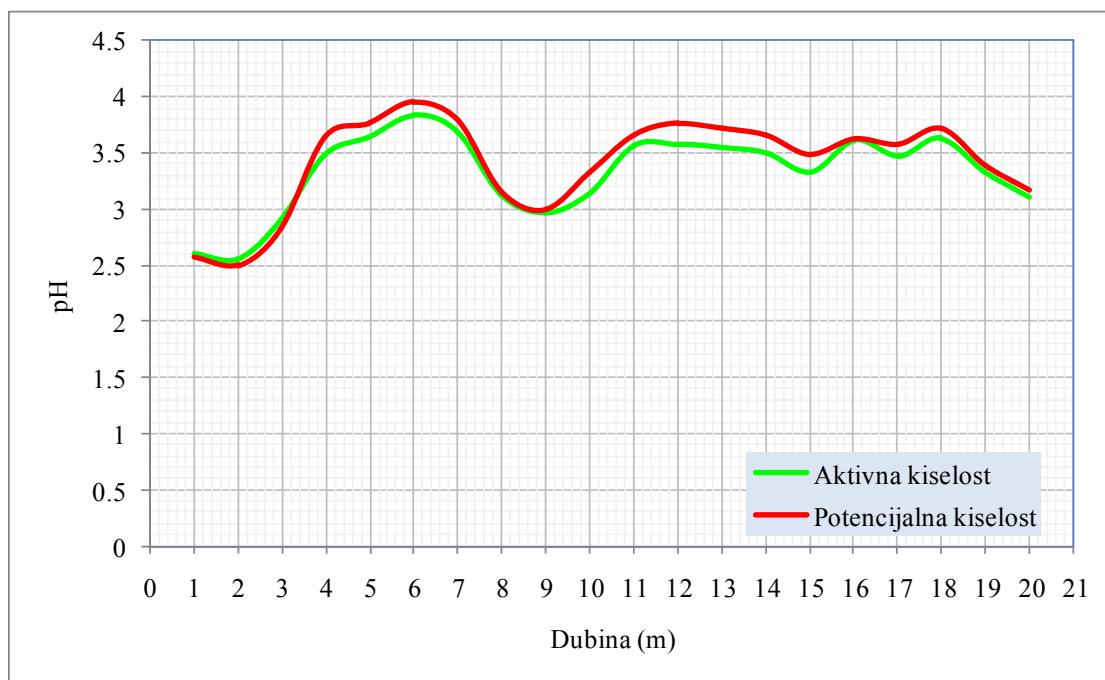


Slika 73. Aktivna i potencijalna kiselost uzoraka (**Bušotina B-2**)

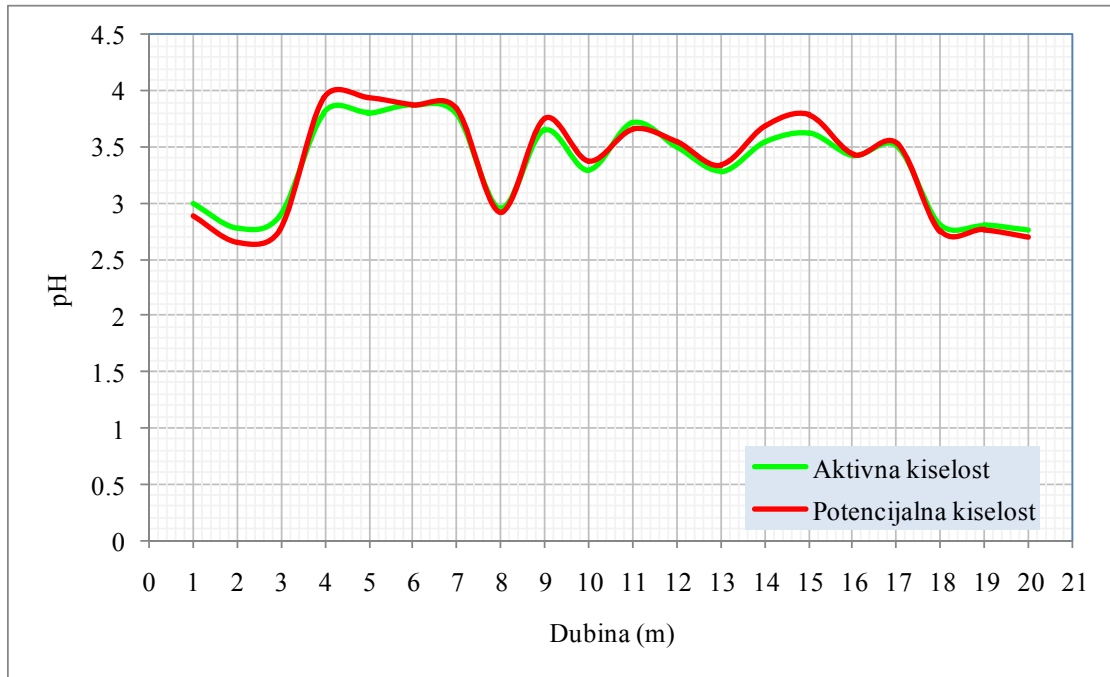
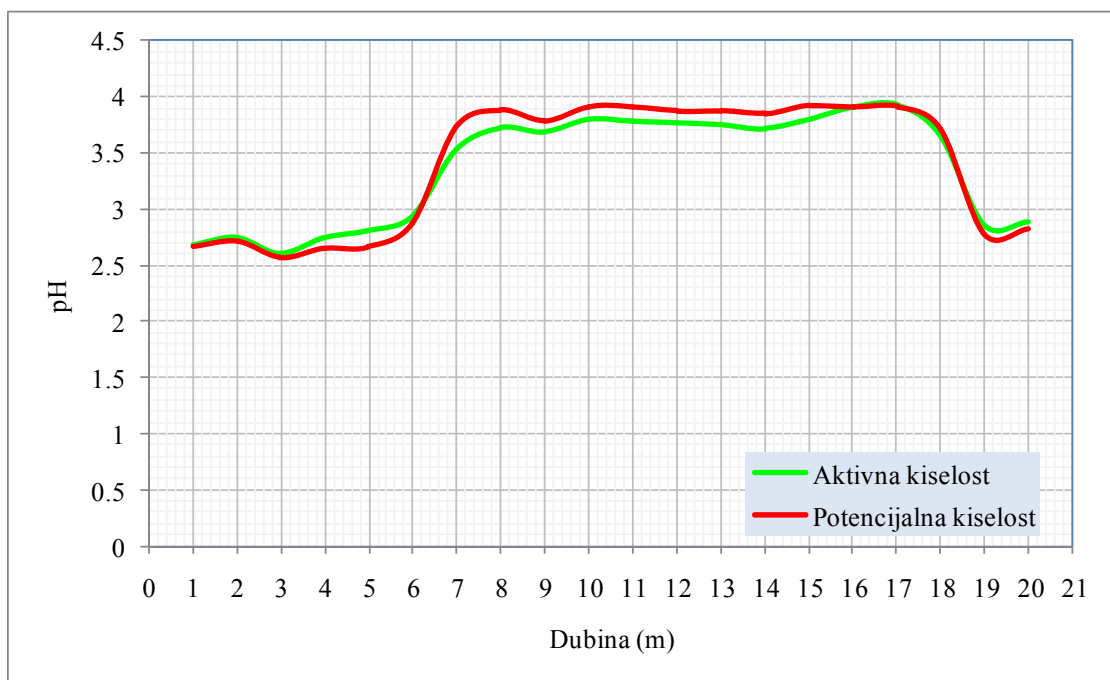
Slika 74. Aktivna i potencijalna kiselost uzoraka (**Bušotina B-3**)Slika 75. Aktivna i potencijalna kiselost uzoraka (**Bušotina B-4**)

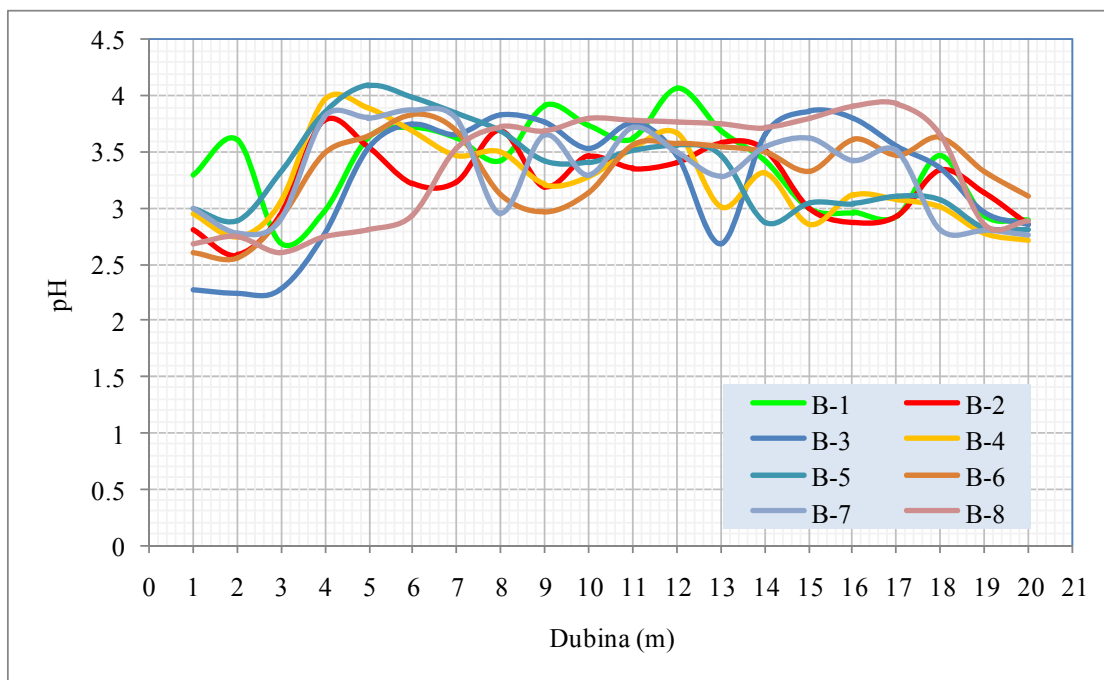


Slika 76. Aktivna i potencijalna kiselost uzoraka (**Bušotina B-5**)

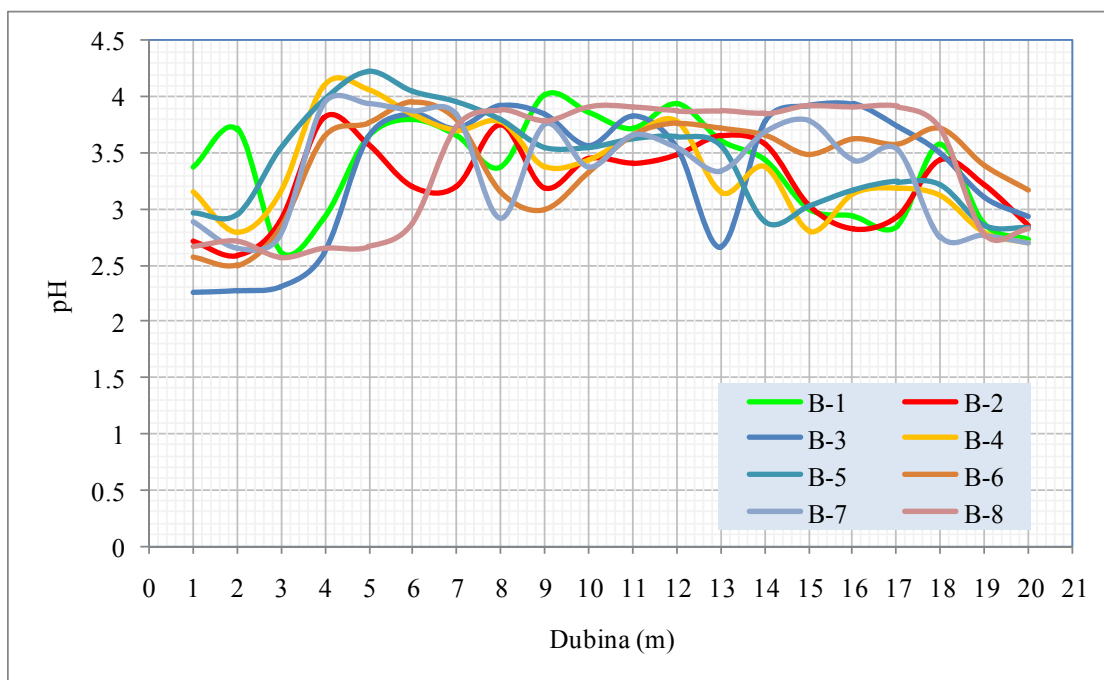


Slika 77. Aktivna i potencijalna kiselost uzoraka (**Bušotina B-6**)

Slika 78. Aktivna i potencijalna kiselost uzoraka (**Bušotina B-7**)Slika 79. Aktivna i potencijalna kiselost uzoraka (**Bušotina B-8**)



Slika 80. Aktivna kiselost uzoraka (Po Bušotinama)



Slika 81. Potencijalna kiselost uzoraka (Po Bušotinama)

Prikazani rezultati na Slikama od 72 do 81 i u Tabeli P.2. pokazuju da aktivna kiselost jalovine nema ustaljen trend po dubini, već nepravilno raste i opada, što može biti posledica nekoliko uticajnih faktora. Prvi je nejednaka koncentracija kiseonika u

rastvorima koji perkoliraju kroz jalovište, a u čijem prisustvu dolazi do oksidacije pirita i oslobađanja H^+ jona. Drugi je činjenica da je u periodu odlaganja, flotacijska jalovina bila visoko bazičnog karaktera sa pH vrednostima u opsegu između 10 i 12 usled zahteva za koncentraciju bakra kroz proces flotacije. Ovako visoke pH vrednosti određuju količinu H^+ jona potrebnih za neutralizaciju bazičnosti i prelazak u kiseli opseg, iz čega sledi da će jalovina koja je u periodu odlaganja bila više bazična (pH=12) imati više pH vrednosti posle izvesnog perioda u poređenju sa jalovinom koja je bila niže bazičnog karaktera (pH=10). Treći faktor je verovatno nejednaka distribucija pirita po zapremini jalovišta što uslovljava različitu koncentraciju Fe^{3+} i H^+ jona koji predstavljaju proizvod njegove oksidacije i direktno utiču na stepen oksidacije ostalih sulfida.

Slična zapažanja mogu se istaći i za potencijalnu kiselost koja prati isti trend kao i aktivna kiselost (Slike od 72 do 81 i Tabela P.2.). Razlike između izmerenih vrednosti za aktivnu i potencijalnu kiselost jalovine po dubini jalovišta, bile su generalno veoma male u svim bušotinama. Ipak, tokom merenja, zapažene su varijacije u odnosu između aktivne i potencijalne kiselosti jalovine. U nekim slučajevima su izmerene više, a u nekim niže vrednosti potencijalne kiselosti u odnosu na aktivnu. U prvom slučaju je, pored već nabrojanih faktora koji su imali uticaj na nejednaku kiselost jalovine po dubini jalovišta, verovatno došlo do veće zamene adsorbovanih OH^- jona na mineralima jalovine sa Cl^- jonima, koji usled procesa neutralizacije prouzrokuju sniženje koncentracije H^+ jona. U drugom slučaju je verovatno došlo do desorpcije Fe^{3+} i Al^{3+} jona sa površine jalovih minerala jonima K^+ koji prouzrokuju hidrolizu ($Fe^{3+} + H_2O = Fe(OH)^{2+} + H^+$; $Al^{3+} + H_2O = Al(OH)^{2+} + H^+$) i opadanje potencijalne kiselosti jalovine. Niže vrednosti potencijalne kiselosti takođe mogu biti i posledica desorpcije drugih katjona sa njihovom kasnijom hidrolizom. Oksidacijom pirita i rastvaranjem prisutnih aluminata nastaju Fe^{3+} i Al^{3+} joni, dok rastvaranjem ostalih prisutnih minerala, kao što su CuS , Cu_2S , ZnS i $CuFeS_2$, mogu nastati Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} i drugi joni.

Uzevši u obzir vrlo niske vrednosti aktivne i potencijalne kiselosti jalovine, može se očekivati povećana mobilnost nastalih jona, što njihovim kasnijim prelaskom u okolni vodeni sistem i zemljište predstavlja glavni uzročnik ozbiljnih zagađenja jonima teških metala.

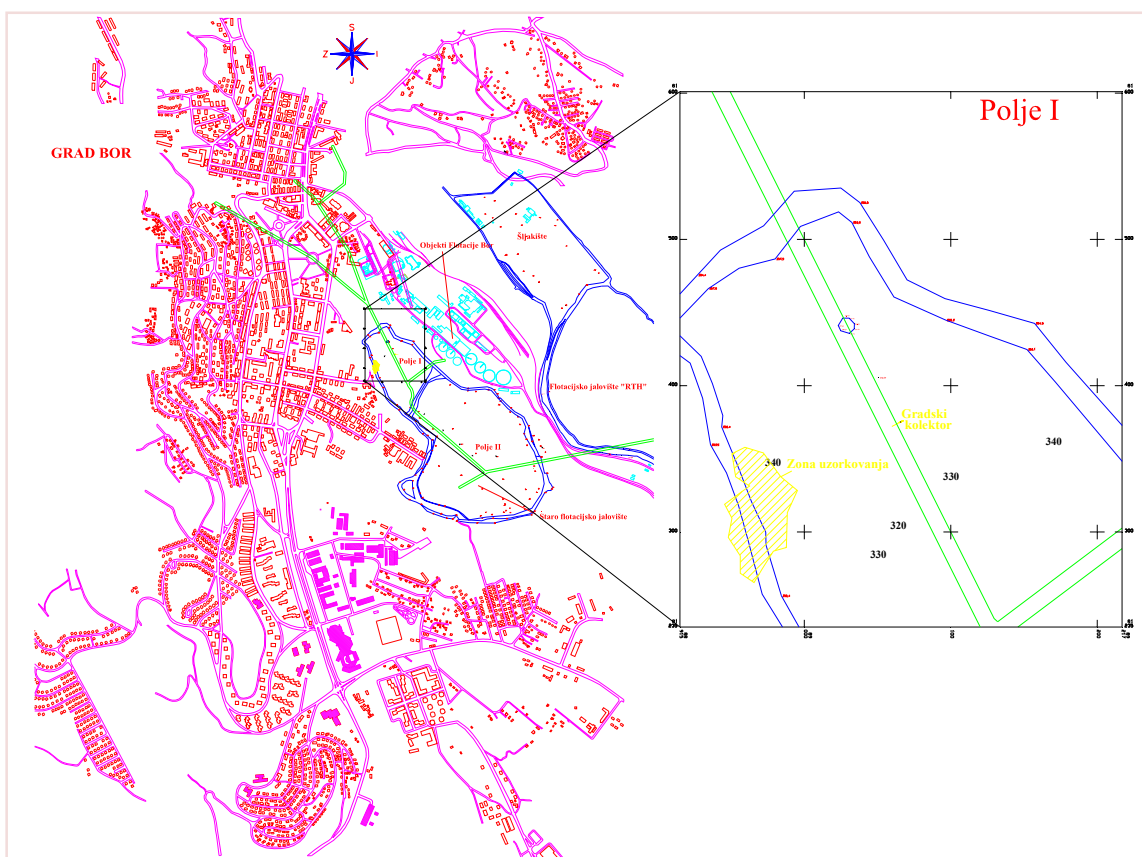
Na osnovu izvršenih hemijskih i mineraloških ispitivanja, kao glavni zagađivači mogu se navesti joni bakra i gvožđa. Sa druge strane, ne treba zanemariti ni činjenicu da jalovina sadrži određenu količinu arsena u asenopiritu i enargitu, koji se takođe može mobilisati i prouzrokovati teško zagađenje okolnih vodotokova i zemljišta.

4.2. Hemijska analiza uzoraka zemljišta i biljaka na flotacijskom jalovištu i u neposrednoj okolini

Za određivanje uticaja flotacijskog jalovišta na okolno zemljište i biljke izuzeti su sledeći uzorci:

- Nanosno zemljište pomešano sa organskim ostacima biljaka na samom jalovištu;
- Zemljište iz neposredne okoline jalovišta;
- Različite vrste biljaka koje uspevaju na samom jalovištu i
- Raličite vrste biljka iz neposredne okoline jalovišta.

Navedeni uzorci su uzeti na severo-zapadnoj strani Polja 1 flotacijskog jalovišta, prema železničkoj stanici, što je prikazano na Slici 82.



Slika 82. Lokacija uzorkovanja zemljišta i biljaka

4.2.1. Hemijska analiza zemljišta

Za hemijsku analizu zemljišta izuzeto je ukupno četiri karakterističnih uzoraka i to:

1. Nanosno zemljište pomešano sa organskim ostacima koprive (*Urtica Dioica*) na samom jalovištu, debljina sloja 350mm (Uzorak **Z-1**) - Slika 83;

2. Nanosno zemljište ispod busenova trave – jednogodišnje livadarke (*Poa annua*) na jalovištu, debljina sloja 20mm (Uzorak **Z-2**) - Slika 84;
3. Zemljište sa oboda jalovišta, severo-zapadni deo lokacije uzorkovanja, dubina uzorkovanja 350mm (Uzorak **Z-3**) - Slika 85 i
4. Zemljište sa oboda jalovišta, jugo-zapadni deo lokacije uzorkovanja, dubina uzorkovanja 350mm (Uzorak **Z-4**) - Slika 86.



Slika 83. Lokacija uzorkovanja
(Uzorak **Z-1**)



Slika 84. Lokacija uzorkovanja
(Uzorak **Z-2**)



Slika 85. Lokacija uzorkovanja
(Uzorak **Z-3**)



Slika 86. Lokacija uzorkovanja
(Uzorak **Z-4**)

Kvantitativna hemijska analiza izuzetih uzoraka zemljišta određena je u laboratoriji HTK Instituta za Rudarstvo i Metalurgiju u Boru metodom AES na atomskom emisionom spektrometru sa indukovano spregnutom plazmom (*ICP-AES*). Rezultati hemijske analize dati su u Tabeli 11.

Tabela 11. Kvantitativna hemijska analiza uzoraka zemljišta

| Element | J. mere | Z-1 | Z-2 | Z-3 | Z-4 |
|-----------------|---------|------|-----|------|------|
| Bakar | mg/kg | 3200 | 830 | 3400 | 5000 |
| Cink | mg/kg | 460 | 93 | 290 | 600 |
| Arsen | mg/kg | 130 | 45 | 240 | 280 |
| Kadmijum | mg/kg | <5 | <5 | <5 | <5 |
| Olovo | mg/kg | 390 | 140 | 300 | 290 |
| Mangan | mg/kg | 90 | 32 | 18 | 22 |

Iz prikazanih rezultata se vidi da je koncentracija toksičnih elemenata u uzorcima zemljišta izrazito povećana i to prvenstveno bakra (do 5000mg/kg), cinka (do 600mg/kg), olova (do 390mg/kg) i arsena (do 280mg/kg) u odnosu na MDK prikazane u Tabeli 8. Značajno povećana koncentracija u uzorku Z-1 (nanosno zemljište pomešano sa organskim ostacima koprive - *Urtica Dioica*), indicira da je došlo do akumulacije jona toksičnih elemenata nakon njihovog izluživanja iz jalovine kao i nakon raspada biljaka koje su akumulirale određenu količinu ovih elemenata u skladu sa navodima (Kumar i dr., 1995; Cornish i dr., 1995; Bañuelos i dr., 1999). U uzorcima zemljišta na obodu jalovišta (Z-3 i Z-4) izmerena je čak i veća koncentracija jona teških metala nego u uzorku Z-1 što upućuje na izrazitu akumulaciju ovih elemenata putem adsorpcije preko sistema korenja biljaka koje dopire do kontaminiranog materijala, odnosno flotacijske jalovine.

4.2.2. Hemijska analiza biljaka

Za hemijsku analizu izuzeto je ukupno osam karakterističnih uzoraka biljaka od čega četiri uzoraka zeljastih (uzorci P-1 do P-4) sa nanosnih slojeva zemljišta na samom jalovištu i četiri uzoraka drvenastih biljaka (uzorci P-5 do P-8) sa jalovišta i iz neposredne okoline jalovišta kao što sledi:

1. Kopriva (*Urtica Dioica*), (Uzorak **P-1**) - Slike 87 i 88;
2. Jednogodišnja livadarka (*Poa annua*), (Uzorak **P-2**) - Slike 89 i 90;
3. Palamida (*Cirsium arvense*), (Uzorak **P-3**) - Slike 91 i 92;
4. Barska trska (*Phragmites communis*), (Uzorak **P-4**) - Slike 93 i 94;
5. Breza (*Betula verrucosa*) sa nanosnog sloja zemljišta na jalovištu, (Uzorak **P-5**) - Slike 95 i 96;
6. Breza (*Betula verrucosa*) iz neposredne okoline jalovišta, (Uzorak **P-6**) - Slike 97 i 98;
7. Bagrem (*Robinia pseudoacacia*) sa nanosnog sloja zemljišta na jalovištu, (Uzorak **P-7**) - Slike 99 i 100 i
8. Bagrem (*Robinia pseudoacacia*) iz neposredne okoline jalovišta, (Uzorak **P-8**) - Slike 101 i 102.



Slika 87. Kopriva (*Urtica Dioica*)
(Uzorak **P-1**)



Slika 88. Lokacija uzorkovanja
(Uzorak **P-1**)



Slika 89. Jednogodišnja livadarka (*Poa annua*)
(Uzorak P-2)



Slika 90. Lokacija uzorkovanja
(Uzorak P-2)



Slika 91. Palamida (*Cirsium arvense*)
(Uzorak P-3)



Slika 92. Lokacija uzorkovanja
(Uzorak P-3)



Slika 93. Barska trska (*Phragmites communis*)



Slika 94. Lokacija uzorkovanja
(Uzorak P-4)



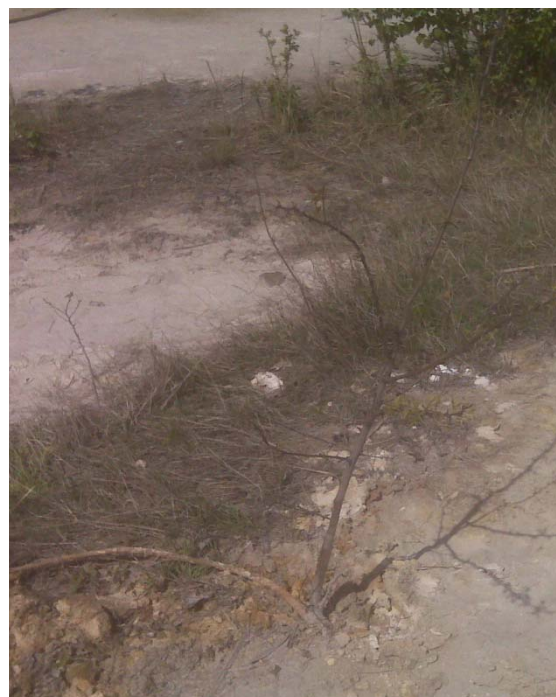
Slika 95. Breza (*Betula verrucosa*) Slika 96. Lokacija uzorkovanja (na jalovištu)
(Uzorak P-5)



Slika 97. Breza (*Betula verrucosa*) Slika 98. Lokacija uzork. (pored jalovišta)
(Uzorak P-6)



Slika 99. Bagrem (*Robinia pseudoacacia*)
(Uzorak P-7)



Slika 100. Lokacija uzork. (na jalovištu)
(Uzorak P-7)



Slika 101. Bagrem (*Robinia pseudoacacia*)
(Uzorak P-8)



Slika 102. Lokacija uzork. (pored jalovišta)
(Uzorak P-8)

Hemijska analiza zeljastih biljaka (uzorci P-1 do P-4) izvršena je na korenu i listu, dok je kod drvenastih biljaka (uzorci P-5 do P-8) izvršena na korenu, stablu i listu. Uzorci biljaka su ostavljeni da se osuše nakon čega su usitnjeni u keramičkom mlinu i tako pripremljeni poslani su na hemijsku analizu. Hemijska analiza određena je u laboratoriji HTK Instituta za Rudarstvo i Metalurgiju u Boru metodama AAS i AES na atomskom emisionom spektrometru sa indukovano spregnutom plazmom (*ICP-AES*). Rezultati hemijske analize dati su u Tabeli 12.

Tabela 12. Kvantitativna hemijska analiza uzoraka biljaka

| El. | J.M. | UZORCI ZELJASTIH BILJAKA | | | | | | | | | | | |
|-----------|-------|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | P-1 | | P-2 | | P-3 | | P-4 | | | | | |
| | | K | L | K | L | K | L | K | L | | | | |
| Cu | mg/kg | 170 | 170 | 770 | 670 | 180 | 180 | 110 | 130 | | | | |
| Zn | mg/kg | 77 | 49 | 360 | 89 | 39 | 63 | 45 | 48 | | | | |
| As | mg/kg | 4 | 6 | 58 | 11 | 5 | 7 | 3 | <2 | | | | |
| Cd | mg/kg | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | | | | |
| Pb | mg/kg | <10 | <10 | 57 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | | | | |
| Mn | mg/kg | 10 | 9 | 35 | 30 | 16 | 9 | 15 | 70 | | | | |
| El. | J.M. | UZORCI DRVENASTIH BILJAKA | | | | | | | | | | | |
| | | P-5 | | | P-6 | | | P-7 | | | P-8 | | |
| | | K | S | L | K | S | L | K | S | L | K | S | L |
| Cu | mg/kg | 90 | 130 | 130 | 100 | 100 | 160 | 29 | 110 | 150 | 80 | 130 | 530 |
| Zn | mg/kg | 130 | 210 | 240 | 52 | 100 | 120 | 11 | 31 | 110 | 28 | 35 | 84 |
| As | mg/kg | <2 | <2 | 4 | <2 | <2 | 16 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | 3 |
| Cd | mg/kg | 1.5 | 2.2 | 1.2 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| Pb | mg/kg | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | 66 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Mn | mg/kg | 16 | 18 | 58 | 9 | 11 | 28 | 4 | 3 | 25 | 8 | 7 | 30 |

LEGENDA:

K - Koren

S - Stablo

L - List

Pojedine vrste višegodišnjih zeljastih biljaka i trava odlikuju se mogućnošću relativno brzog okupiranja površine tla kao i visokom tolerantnošću na ekstremne uslove temperaturnog i vodnog režima (Cokić i dr., 2005). Pored toga, zahvaljujući biološkim procesima, biljke mogu absorbovati toksične elemente iz zemljišta preko korena i kasnije ih akumulirati, naročito u listovima, što je poznato kao fitoremedijacija zagađenih površina (Kinnerselly, 1993; Raskin i dr., 1994; Cunningham, 1995; Grubišić i Stojanović, 2005; Vuković, 2005; Marić i dr., 2006). Tako se iz prikazanih rezultata u Tabeli 12. vidi da su uzorkovane vrste zeljastih i drvenastih biljaka usvojile i akumulirale određenu količinu jona teških metala u biljnom materijalu (koren, stablo, list).

Najveći nivoi akumulacije zabeleženi su za bakar (do 770 mg/kg), cink (do 360mg/kg) i arsen (do 58mg/kg). Karakteristično je da su sve maksimalne vrednosti koncentracija bakra, cinka i arsena izmerene u korenu jednogodišnje livadarke sa nanosnog sloja zemljišta na samom jalovištu, dok su nešto niže koncentracije, osim za arsen koji ima znatno nižu koncentraciju, izmerene u listovima višegodišnjih drvenastih

biljaka (breze i bagrema). Koncentracija jona teških metala u drvenastim biljkama raste od korena ka listovima gde je i najveća. Bakar i cink uglavnom imaju povećane koncentracije i u zeljastim i drvenastim biljkama, dok je povećana akumulacija arsena zabeležena u grupi zeljastih biljaka i listovima breze. Merljive koncentracije kadmijuma zabeležene su samo u brezi sa nanosnog sloja zemljišta na jalovištu sa najvišom koncentracijom u stablu (2.2mg/kg). Povećana koncentracija olova izmerena je samo u korenu jednogodišnje livadarke sa jalovišta i listu breze iz neposredne okoline jalovišta dok su u ostalim uzorcima koncentracije bile ispod granice detekcije. Najviša koncentracija mangana izmerena je u listu barske trske (70mg/kg), nešto niža u listu breze sa jalovišta (58mg/kg) dok se u ostalim uzorcima kretala uglavnom u granicama između 10-35mg/kg.

Prema prikazanim rezultatima najveću mobilnost, u kiseloj sredini kakva vlada na posmatranom flotacijskom jalovištu, imaju joni bakra i cinka, a znatno manju joni arsena i mangana, usled čega je i došlo do usvajanja jona metala od strane biljaka i akumulacije u biljnom materijalu. Takođe, uočeno je da ne postoji izrazita veza između lokacije biljke i koncentracije jona teških metala. Tako su u listovima breze i bagrema pored jalovišta izmerene čak i veće koncentracije bakra nego u listovima istih biljaka sa nanosnog sloja zemljišta na samom jalovištu. Ova činjenica indicira da je oksidacijom mineralizovanog materijala sa kasnijim adsorpcionim i difuzionim procesima, došlo do prenosa jona teških metala u okolno zemljište, njihove mobilizacije i na kraju biosorpcije i akumulacije u prisutnim biljkama.

4.3. Eksperimenti luženja jona teških metala iz flotacijske jalovine

4.3.1. Eksperimentalna tehnika

U cilju određivanja dejstva prirodno prisutnih oksidanasa i pH vrednosti sredine na stepen izluženja jona teških metala iz flotacijske jalovine izvršeni su laboratorijski eksperimenti, osmišljeni tako da simuliraju procese oksidacije i rastvaranja jona teških metala po dubini flotacijskog jalovišta.

Za eksperimente su od dubinskih uzoraka sa svih bušotina formirani kompozitni uzorci po dubinskom intervalu od 5m (1m, 5m, 10m, 15m i 20m), kao i uzorak (0m) koji zapravo predstavlja kompozitni uzorak sa površine flotacijskog jalovišta izuzet na dubini od 15cm, takođe kod svih bušotina.

Svi eksperimenti rađeni su u laboratoriji Biroa za PMS Instituta za Rudarstvo i Metalurgiju Bor, pri čemu je korišćena sledeća laboratorijska oprema:

- pH metar INOLAB 720 – WTW Series,
- Staklene čaše zapremine 1000 ml (kao reaktori otvorenog tipa),
- Normalni sud zapremine 500 ml,
- Graduisana pipeta sa klipom,
- Stakleni levak i
- Ostala sitna laboratorijska oprema.

Od hemikalija i oksidanasa su korišćeni:

- Destilisana voda (pH = 5.58),
- 95%-tna H_2SO_4 ,
- 30%-tni H_2O_2 ,
- Kiseonik O_2 .

Formirano je paralelno šest različitih serija eksperimenta rastvaranja jona teških metala iz kompozitnih uzoraka flotacijske jalovine (0m, 1m, 5m, 10m, 15m i 20m) kako sledi:

I serija: Lužni rastvor: 0.01M H_2SO_4 bez dodavanja oksidansa. Uzorci prethodno isprani destilisanom vodom;

II serija: Lužni rastvor: 0.01M H_2SO_4 bez dodavanja oksidansa. Uzorci bez prethodnog ispiranja destilisanom vodom;

III serija: Lužni rastvor: 0.01M H_2SO_4 + H_2O_2 kao oksidans. Uzorci prethodno isprani destilisanom vodom;

IV serija: Lužni rastvor: 0.01M H_2SO_4 + H_2O_2 kao oksidans. Uzorci bez prethodnog ispiranja destilisanom vodom;

V serija: Lužni rastvor: 0.01M H_2SO_4 + O_2 kao oksidans. Uzorci prethodno isprani destilisanom vodom;

VI serija: Lužni rastvor: 0.01M H_2SO_4 + O_2 kao oksidans. Uzorci bez prethodnog ispiranja destilisanom vodom.

Prethodno ispiranje uzoraka u I, III i V seriji eksperimenata vršeno je destilisanom vodom u pet ciklusa sa namerom da se iz uzoraka uklone lako rastvorni elementi i utvrde razlike u daljem rastvaranju teških metala u odnosu na eksperimente bez prethodnog ispiranja uzoraka. Svaki ciklus ispiranja je vršen tokom 10min, uz ručno mešanje pulpe koja je formirana u odnosu Č:T=1:1. Nakon 10min pulpa je filtrirana a u čvrsti ostatak je dodavana ponovo ista količina sveže destilisane vode. Kumulativan rastvor, dobijen spajanjem svih filtrata nakon ispiranja uzoraka, analizaran je na sadržaj posmatranih elemenata pa je tako utvrđena količina rastvorenih elemenata oduzeta od ukupne količine, odnosno sadržaja u početnim uzorcima.

Lužni rastvor za sve eksperimente pripremljen je od destilisane vode sa pH vrednošću 5.58 i 95%-tne sumporne kiseline radi regulacije pH (0.01M rastvor H₂SO₄; pH=2.02).

Za eksperimente gdje je kao oksidans korišćen vodonik peroksid, lužni rastvor je formiran kao 3% rastvor H₂O₂ sa pH=2. Dalje dodavanje vodonik peroksida vršeno je periodično na tri dana svežim 3% rastvorom H₂O₂ do početne zapremine pulpe.

U ostalim eksperimentima kao oksidans dodavan je kiseonik, direktno u lužni rastvor (0.01M rastvor H₂SO₄), takođe periodično na tri dana u trajanju od 5 minuta sa protokom od 25 l/min.

Lužni rastvori su pripremani na sledeći način:

- Za eksperimente bez dodavanja oksidansa (0,01M rastvor H₂SO₄):
1000ml H₂O + 0,525ml H₂SO₄
- Za eksperimente sa dodavanjem vodonik peroksida kao oksidansa (0,01M rastvor H₂SO₄, 3%-tni rastvor H₂O₂):
1000ml H₂O + 0,525ml H₂SO₄
Nakon podešavanja koncentracije H₂SO₄ izuzimano je 100ml pripremljenog lužnog rastvora pa je zatim dodato 100ml 30%-tnog H₂O₂, čime je dobijen 3%-tni rastvor H₂O₂. Finalna korekcija pH vrednosti je vršena dodavanjem 95%-tne sumporne kiseline.
- Za eksperimente sa dodavanjem kiseonika kao oksidansa (0,01M rastvor H₂SO₄):
1000ml H₂O + 0,525ml H₂SO₄

Od pripremljenih količina lužnih rastvora za eksperimente je odvajano po 500ml.

Rastvaranje jona teških metala je izvođeno u reaktoru otvorenog tipa zapremine 1000 ml (staklena čaša).

Svi eksperimenti rađeni su sa odnosom Č:T=1:1 odnosno sa zapreminom lužnog rastvora od 500ml i masom uzoraka od 500gr, tako što je u čašama prvo formiran lužni rastvor pa dodavan uzorak flotacijske jalovine.

Nakon formiranja pulpe od lužnog rastvora i uzoraka jalovine u staklenim čašama, vršeno je povremeno ručno mešanje tokom celog trajanja eksperimenata od 4 meseci.

Na početku eksperimenata vršena su uzorkovanja tečne faze na 6h i 24h, nakon čega je period uzorkovanja tokom sledećih mesec dana bio na 10 dana da bi tokom ostalog perioda trajanja eksperimenata uzorkovanje vršeno na 15 dana. Uzorkovanje je vršeno graduisanom pipetom sa klipom pri čemu je izuzimano po 20ml tečne faze koja je prvo filtrirana i bez razblaženja slata na hemijsku analizu u Zavod HTK Instituta za Rudarstvo

i Metalurgiju u Boru. Hemijska analiza vršena je metodom AES na atomskom emisionom spektrometru sa indukovano spregnutom plazmom (*ICP-AES*), a praćene su koncentracije sledećih elemenata: Cu, Fe, Zn, Pb, As, i Mn.

Zbog izuzimanja po 20ml rastvora za hemijsku analizu, od drugog uzorkovanja nadalje vršena je korekcija koncentracije praćenih elemenata u rastvoru tako što je pri svakoj narednoj analizi dodata količina rastvorenih elemenata izuzeta sa količinom rastvora od 20ml u prethodnim uzorkovanjima.

Pored koncentracije rastvorenih teških elemenata praćena je i pH vrednost pulpe. Formirane serije eksperimenata prikazane su na Slikama 103, 104 i 105.



Slika 103. Kompletna postavka svih šest serija eksperimenata



Slika 104. Serije eksperimenata sa prethodno ispranim uzorcima



Slika 105. Serije eksperimenata sa uzorcima bez prethodnog ispiranja

4.3.2. Rezultati eksperimenata

Hemijski sastav početnih kompozitnih uzoraka po dubini flotacijskog jalovišta dat je u Tabeli 13, dok je u Tabeli 14 prikazan hemijski sastav kompozitnih uzoraka nakon prethodnog ispiranja destilisanom vodom. Zapremine filtrata nakon ispiranja početnih kompozitnih uzoraka i njihove pH vrednosti date su u Tabeli 15, a koncentracije elemenata, u filtratu sa ostvarenim stepenima izluženja prikazane su u Tabeli 16 i na Slici 106.

Tabela 13. Kvantitativna hemijska analiza početnih dubinskih kompozitnih uzoraka

| Element | Jedinica mere | UZORAK SA DUBINE JALIVIŠTA | | | | | |
|-----------|---------------|----------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | | 0m | 1m | 5m | 10m | 15m | 20m |
| Cu | mg/kg | 260 | 320 | 2500 | 4200 | 3300 | 4300 |
| Fe | mg/kg | 44600 | 41900 | 75400 | 83800 | 142400 | 139600 |
| Zn | mg/kg | 16 | 140 | 120 | 200 | 170 | 190 |
| Pb | mg/kg | 66 | 66 | 75 | 100 | 100 | 100 |
| As | mg/kg | 31 | 39 | 150 | 210 | 160 | 210 |
| Mn | mg/kg | 30 | 42 | 89 | 120 | 210 | 190 |

Tabela 14. Kvantitativna hemijska analiza ispranih početnih dubinskih kompozitnih uzoraka

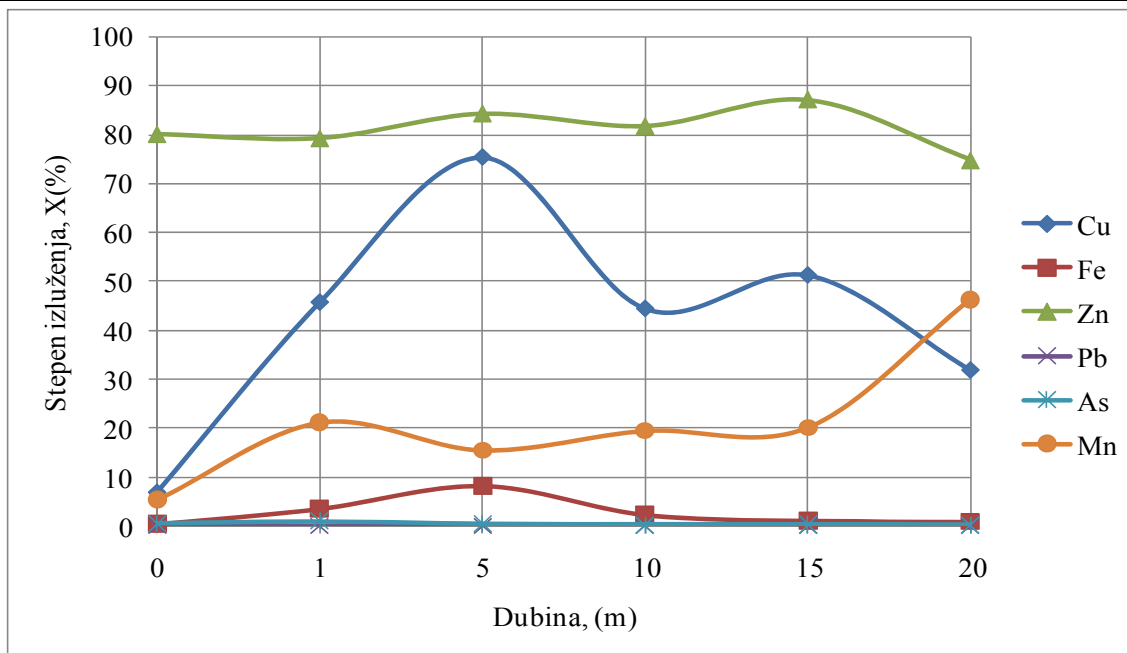
| Element | Jedinica mere | UZORAK SA DUBINE JALIVIŠTA | | | | | |
|-----------|---------------|----------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | | 0m | 1m | 5m | 10m | 15m | 20m |
| Cu | mg/kg | 240 | 175 | 615 | 2335 | 1610 | 2930 |
| Fe | mg/kg | 44420 | 40440 | 69290 | 81890 | 140820 | 138390 |
| Zn | mg/kg | 3 | 29 | 19 | 37 | 22 | 48 |
| Pb | mg/kg | 66 | 66 | 75 | 100 | 100 | 100 |
| As | mg/kg | 30 | 38 | 149 | 210 | 160 | 210 |
| Mn | mg/kg | 28 | 33 | 75 | 97 | 168 | 102 |

Tabela 15. Zapremine i pH vrednost filtrata nakon ispiranja početnih kompozitnih uzoraka

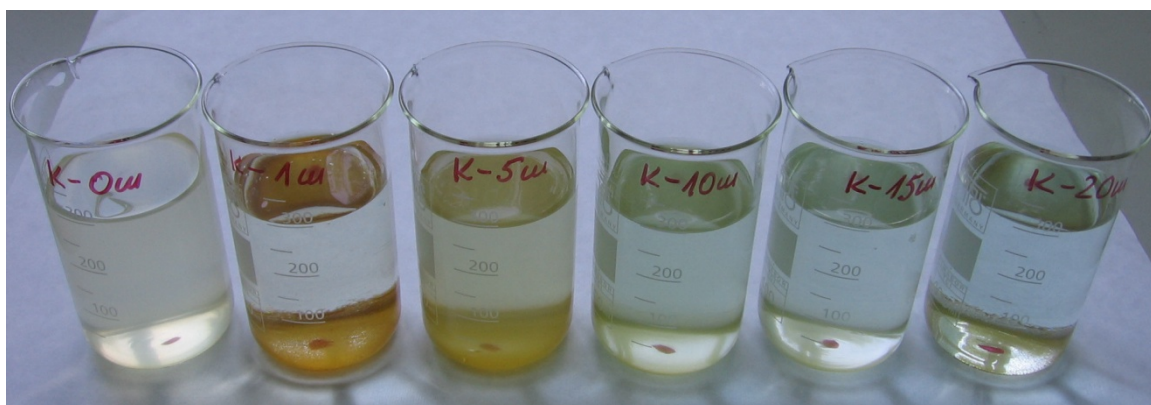
| Uzorak | FILTRAT | |
|------------|------------------------------|-------------|
| | Zapremina (dm ³) | pH vrednost |
| 0m | 6.00 | 4.29 |
| 1m | 6.65 | 2.84 |
| 5m | 6.89 | 3.55 |
| 10m | 7.00 | 3.68 |
| 15m | 7.93 | 3.77 |
| 20m | 7.34 | 3.03 |

Tabela 16. Koncentracije i stepen izluženja teških metala u filtratu nakon ispiranja

| Dubina uzorka | Koncentracije (C , g/dm^3) i stepen izluženja (X , %) elemenata | | | | | | | | | | | |
|---------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | C_{Cu} | X_{Cu} | C_{Fe} | X_{Fe} | C_{Zn} | X_{Zn} | C_{Pb} | X_{Pb} | C_{As} | X_{As} | C_{Mn} | X_{Mn} |
| 0m | 0.0045 | 6.92 | 0.045 | 0.40 | 0.0032 | 80.00 | ∅ | 0 | 0.000040 | 0.52 | 0.0004 | 5.33 |
| 1m | 0.033 | 45.72 | 0.330 | 3.49 | 0.025 | 79.16 | ∅ | 0 | 0.000088 | 1.00 | 0.0020 | 21.11 |
| 5m | 0.410 | 75.33 | 1.330 | 8.10 | 0.022 | 84.21 | ∅ | 0 | 0.000125 | 0.38 | 0.0030 | 15.48 |
| 10m | 0.400 | 44.44 | 0.410 | 2.28 | 0.035 | 81.67 | ∅ | 0 | 0.000105 | 0.23 | 0.0050 | 19.44 |
| 15m | 0.320 | 51.26 | 0.300 | 1.11 | 0.028 | 87.07 | ∅ | 0 | 0.000082 | 0.27 | 0.0080 | 20.14 |
| 20m | 0.280 | 31.86 | 0.250 | 0.87 | 0.029 | 74.68 | ∅ | 0 | 0.000071 | 0.16 | 0.0180 | 46.36 |

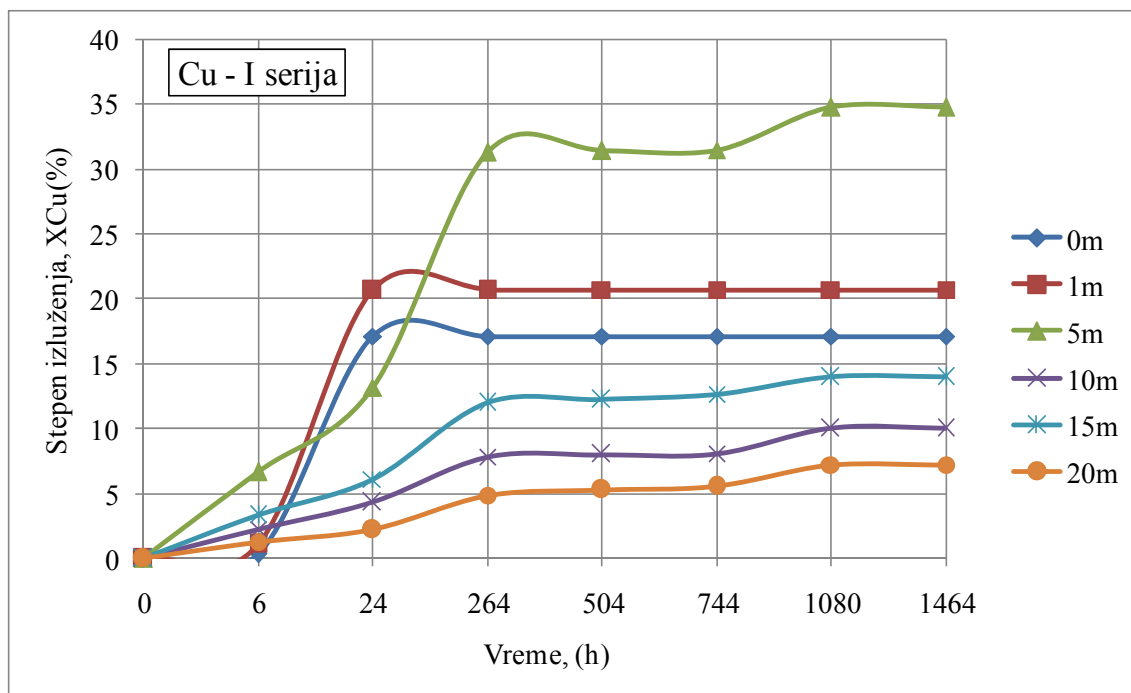


Slika 106. Stepen izluženja teških metala u filtratu nakon ispiranja

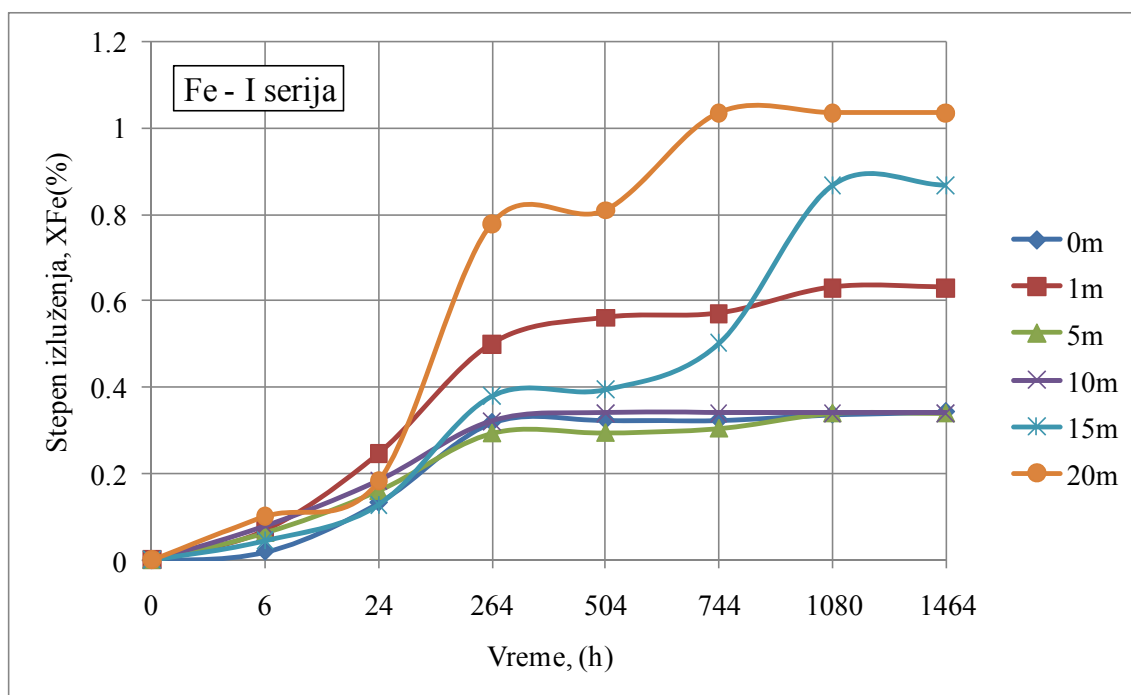


Slika 107. Filtrati nakon ispiranja početnih kompozitnih uzoraka

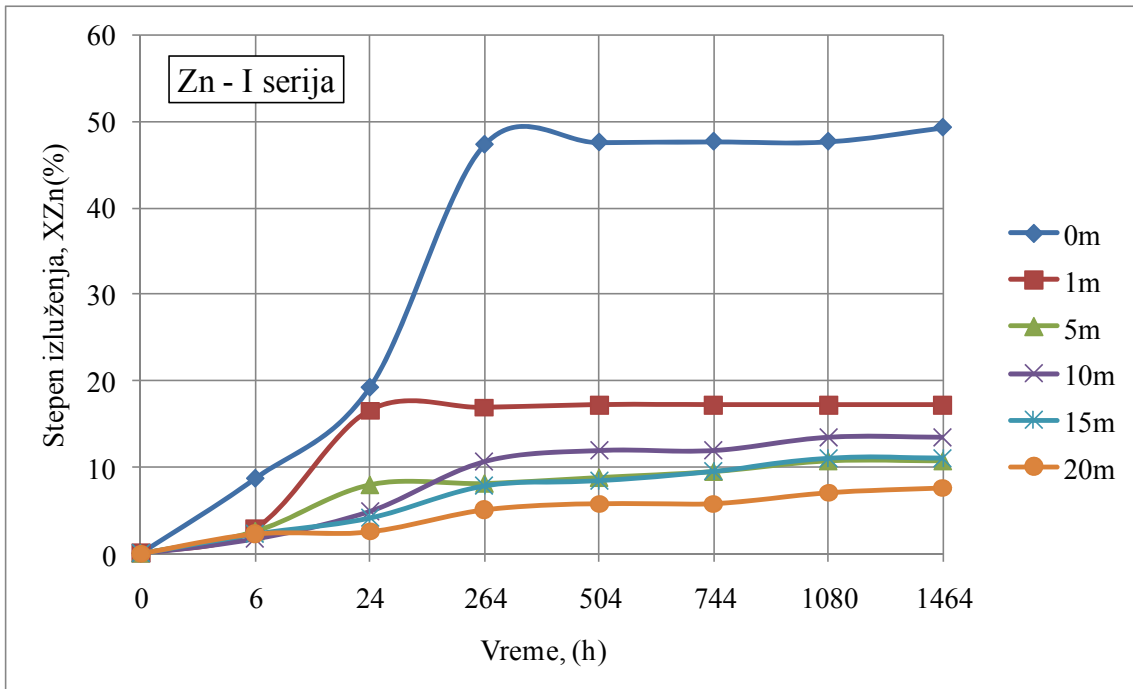
Rezultati eksperimenata rastvaranja teških elemenata iz dubinskih kompozitnih uzoraka flotacijske jalovine prikazani su grafički po serijama eksperimenata (I-VI) i tabelarno (Tabele P.3. – P.14. u Prilogu). Tabelarni i grafički prikaz rezultata serija eksperimenata obuhvata koncentracije i stepen izluženja teških elemenata kao i promenu pH vrednosti pulpe u funkciji vremena trajanja eksperimenata.

I serija eksperimenata***(0.01M H₂SO₄ bez oksidansa. Sa prethodnim ispiranjem uzoraka):***

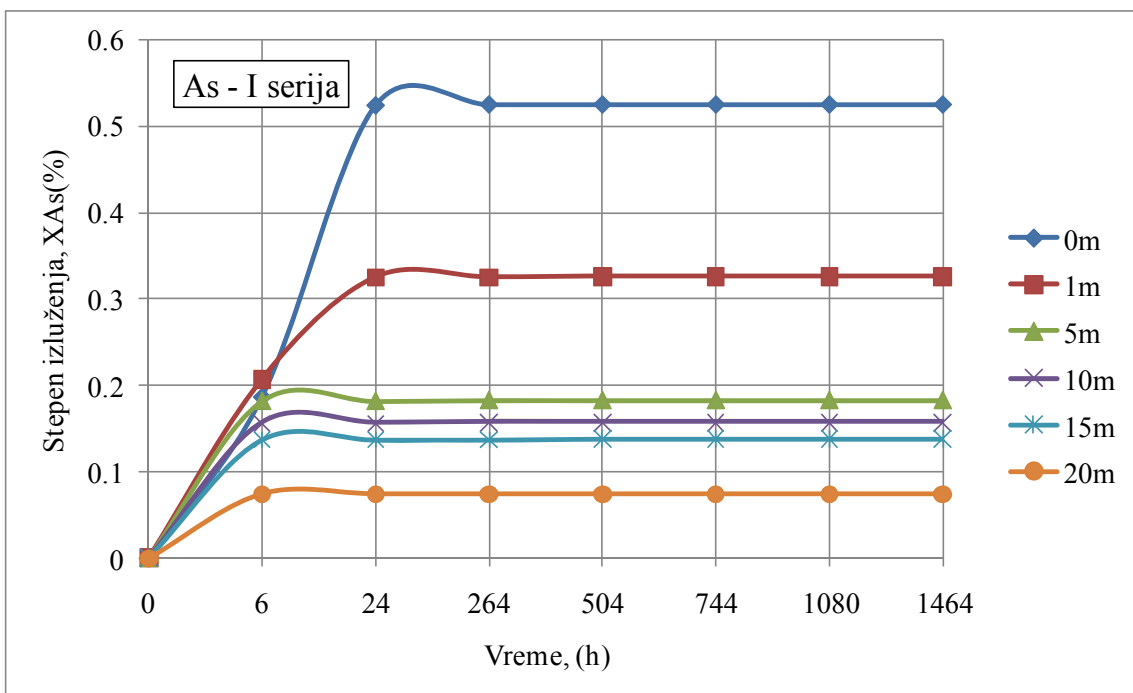
Slika 108. Promena stepena izluženja bakra tokom eksperimenta (I serija eksperimenata)



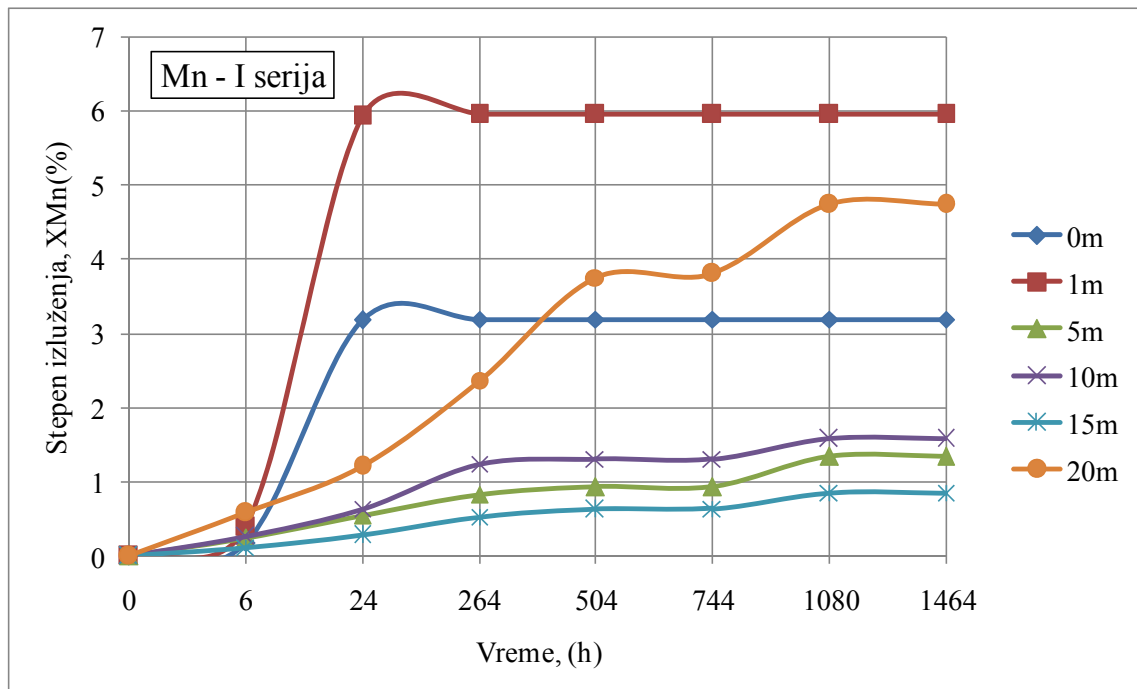
Slika 109. Promena stepena izluženja gvožđa tokom eksperimenta (I serija eksperimenata)



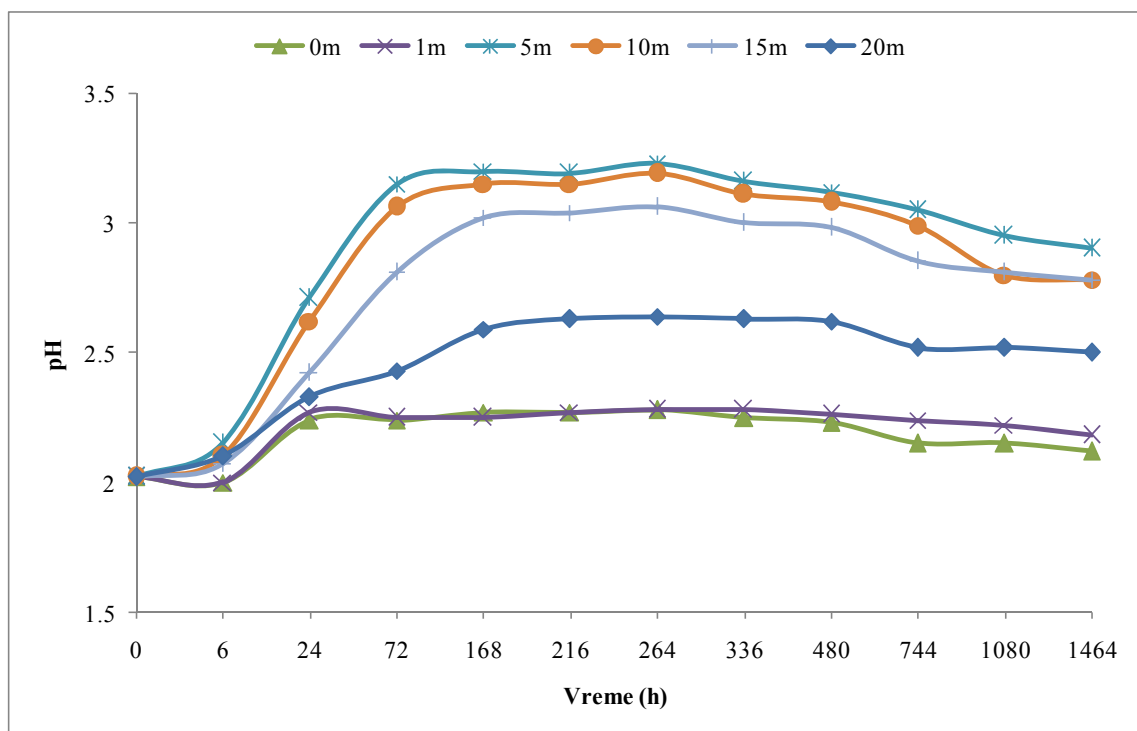
Slika 110. Promena stepena izluženja cinka tokom eksperimenta (I serija eksperimenata)



Slika 111. Promena stepena izluženja arsena tokom eksperimenta (I serija eksperimenata)



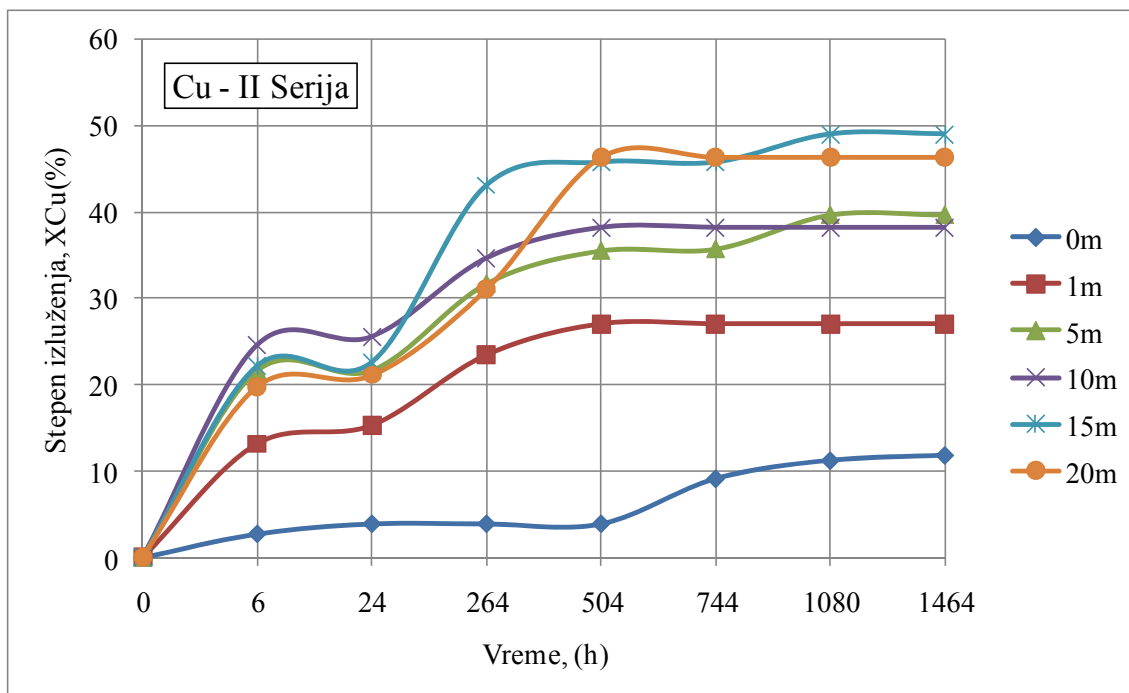
Slika 112. Promena stepena izluženja mangana tokom eksperimenta (I serija eksperimenata)



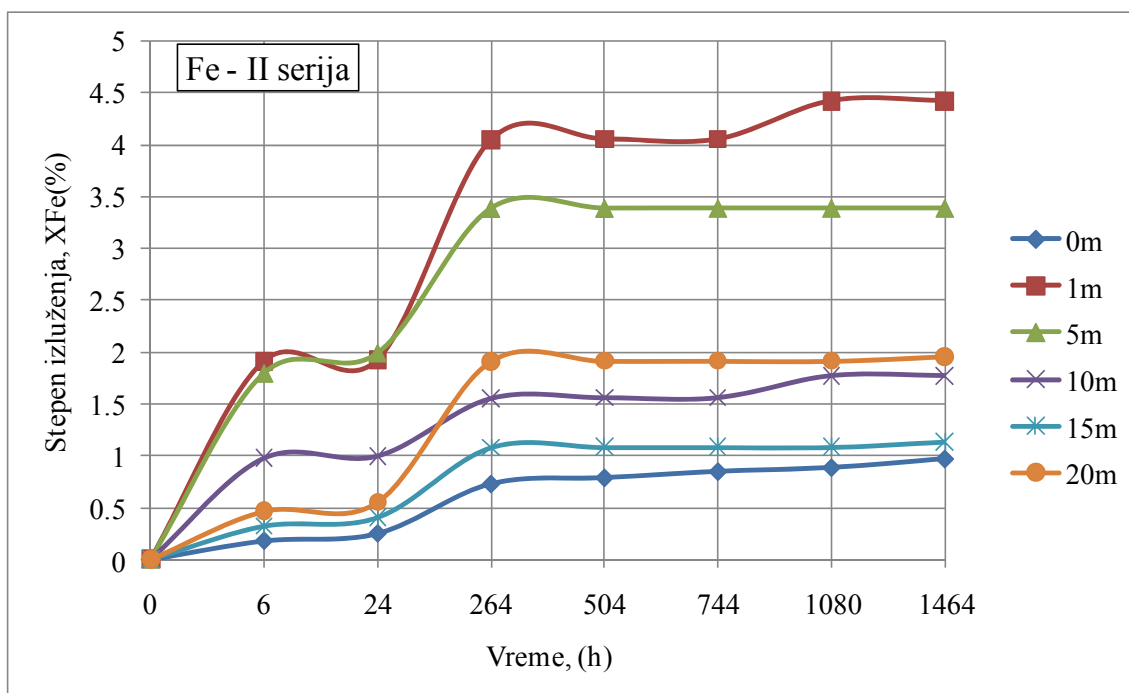
Slika 113. Promena pH vrednosti tokom eksperimenta (I serija eksperimenata)

II serija eksperimenata

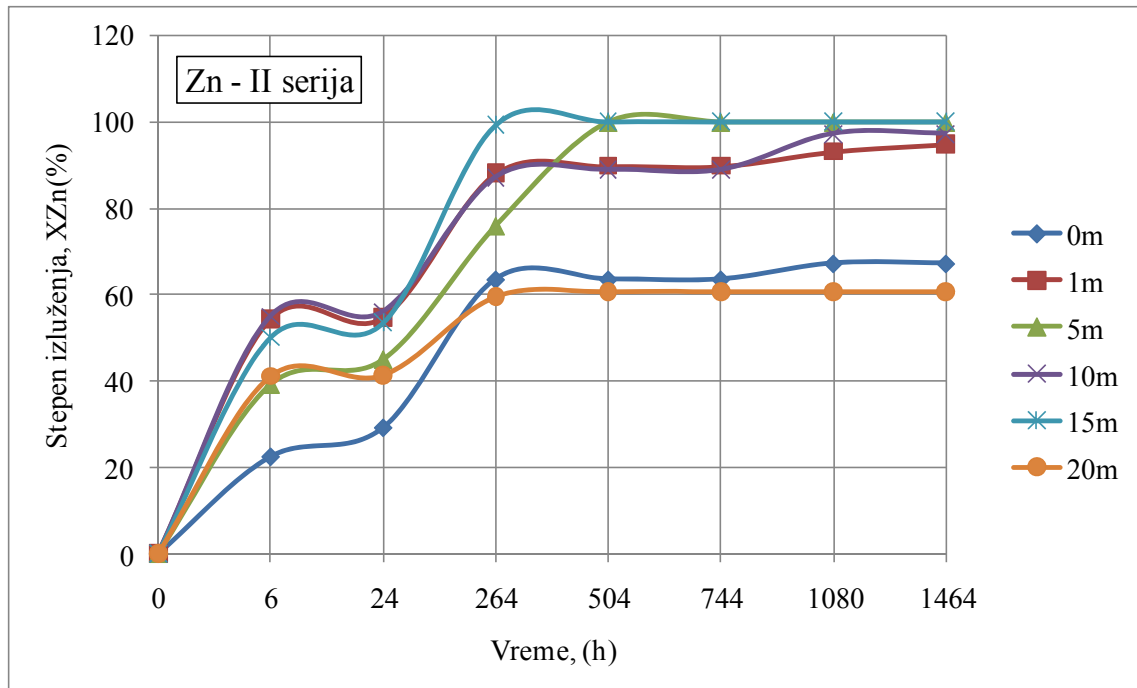
(0.01M H₂SO₄ bez oksidansa. Bez prethodnog ispiranja uzoraka):



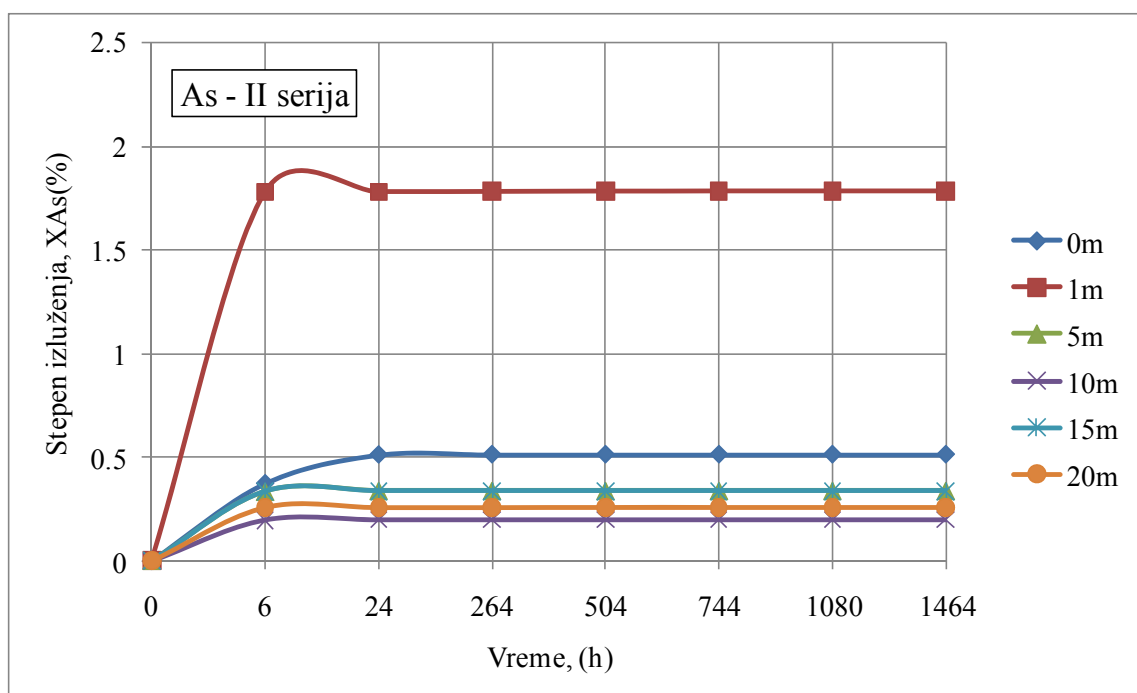
Slika 114. Promena stepena izluženja bakra tokom eksperimenta (II serija eksperimenata)



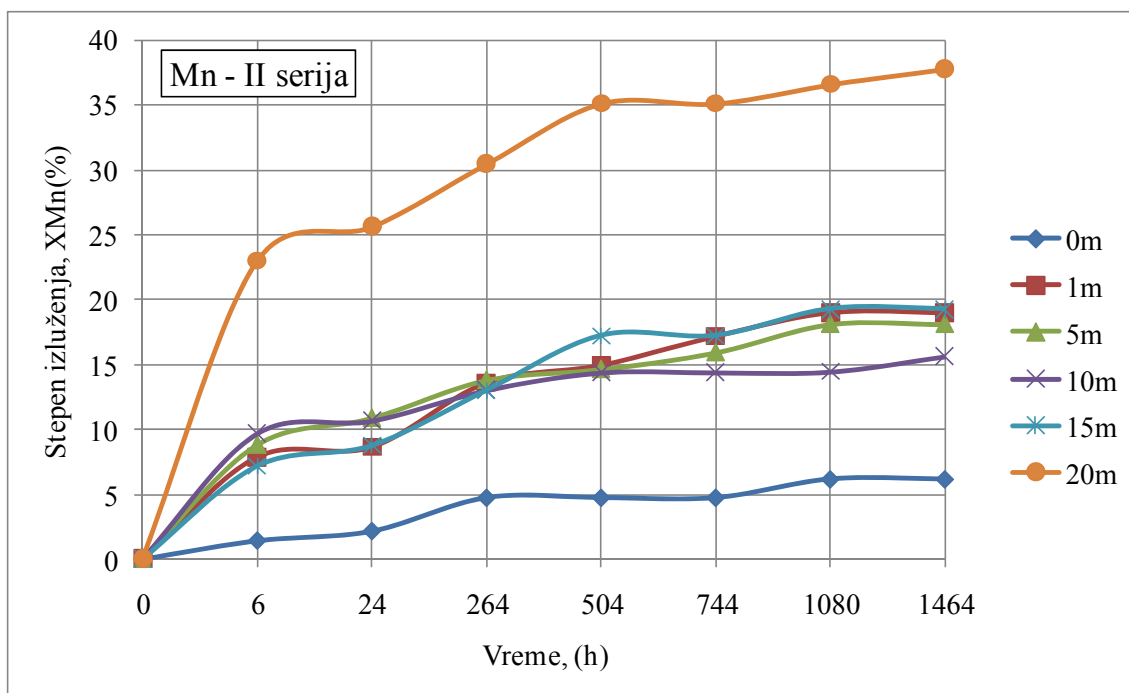
Slika 115. Promena stepena izluženja gvožđa tokom eksperimenta (II serija eksperimenata)



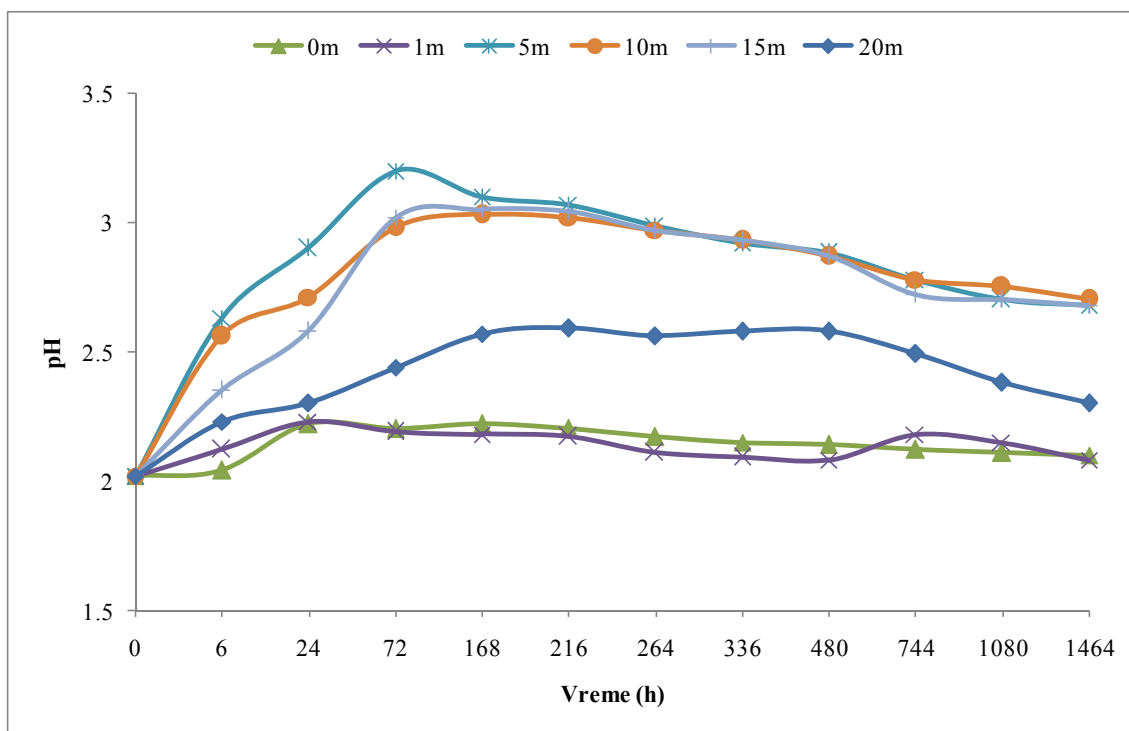
Slika 116. Promena stepena izluženja cinka tokom eksperimenta (II serija eksperimenata)



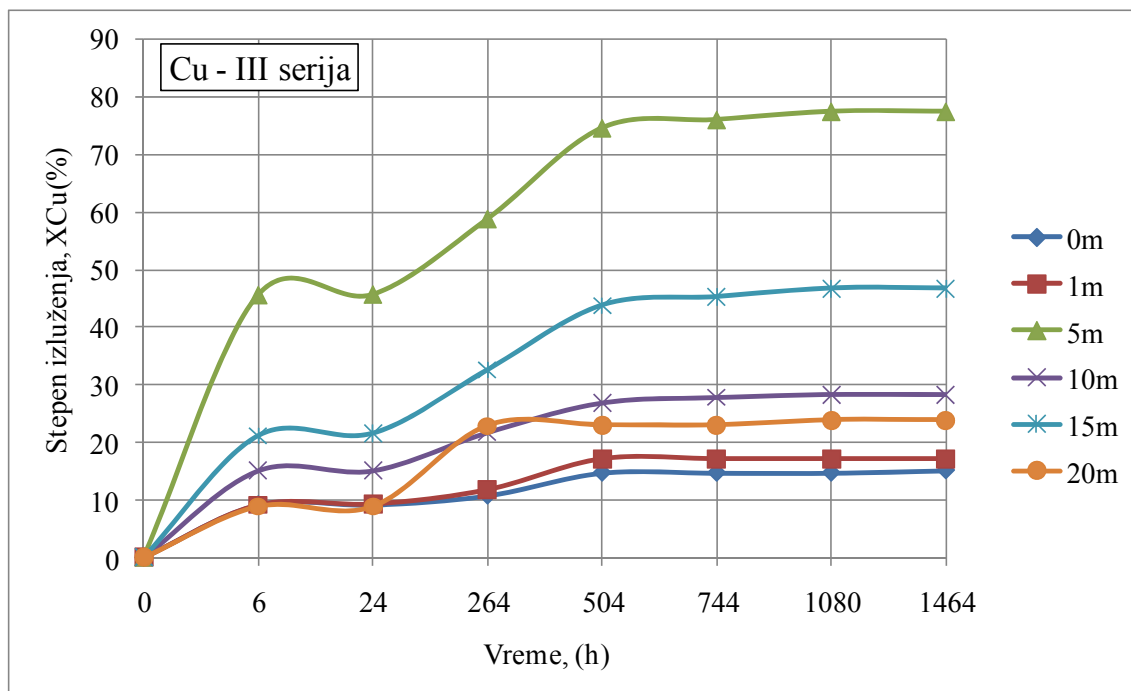
Slika 117. Promena stepena izluženja arsena tokom eksperimenta (II serija eksperimenata)



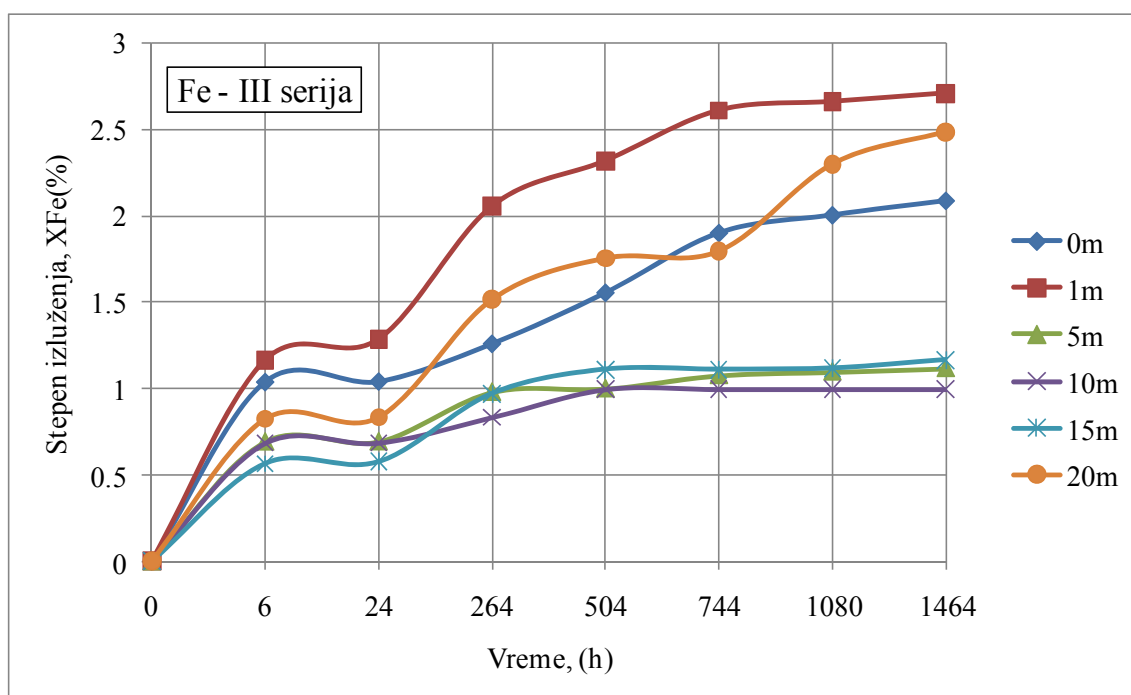
Slika 118. Promena stepena izluženja mangana tokom eksperimenta (II serija eksperimenata)



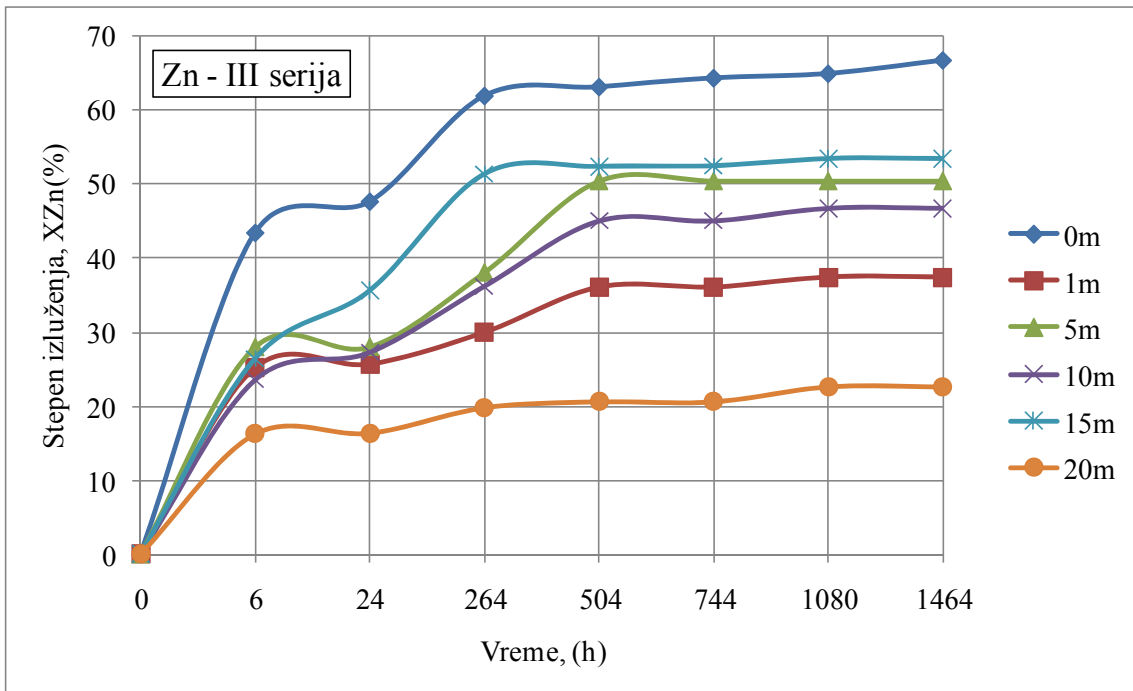
Slika 119. Promena pH vrednosti tokom eksperimenta (II serija eksperimenata)

III serija eksperimenata**(0.01M H₂SO₄+ H₂O₂. Sa prethodnim ispiranjem uzoraka):**

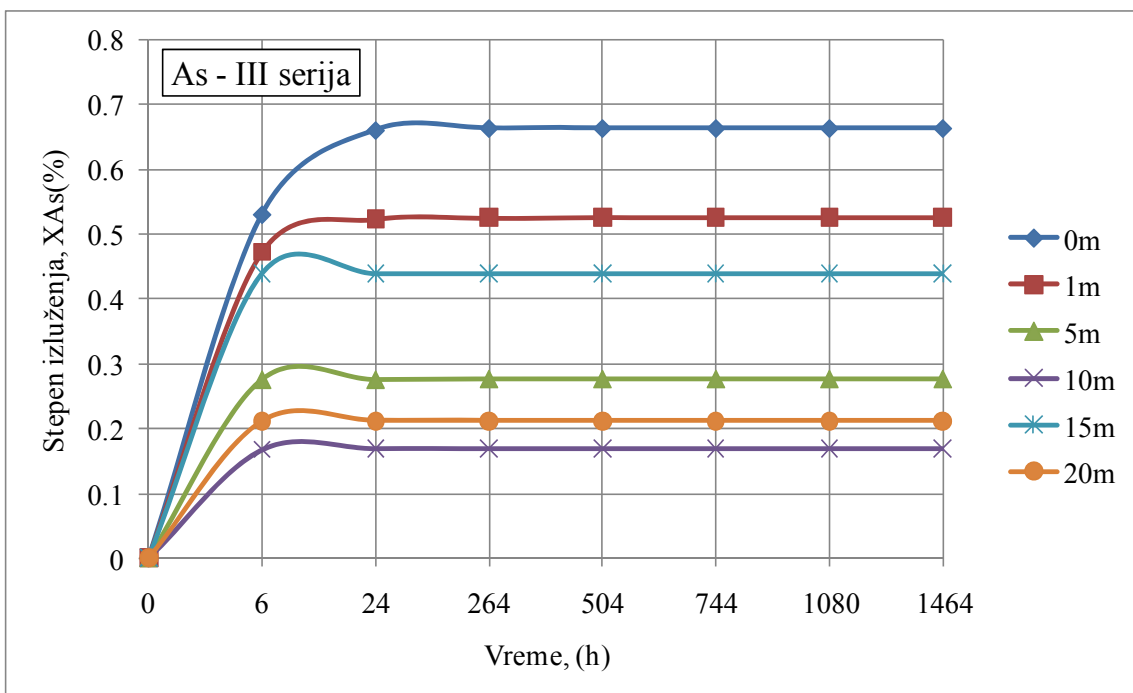
Slika 120. Promena stepena izluženja bakra tokom eksperimenta (III serija eksperimenata)



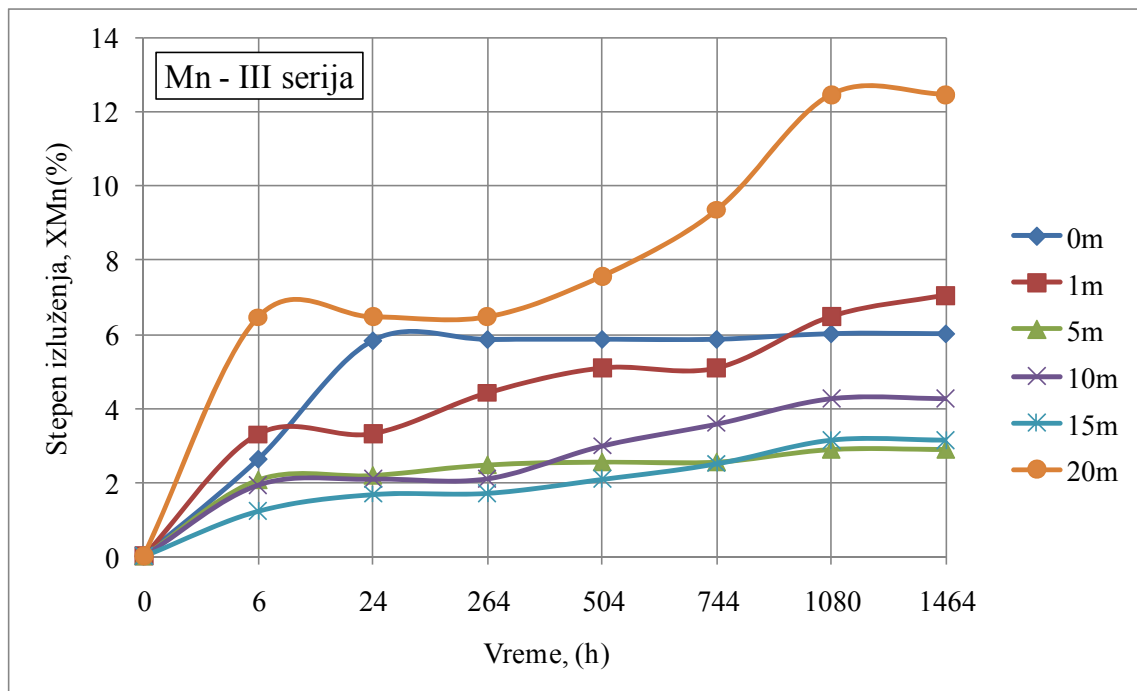
Slika 121. Promena stepena izluženja gvožđa tokom eksperimenta (III serija eksperimenata)



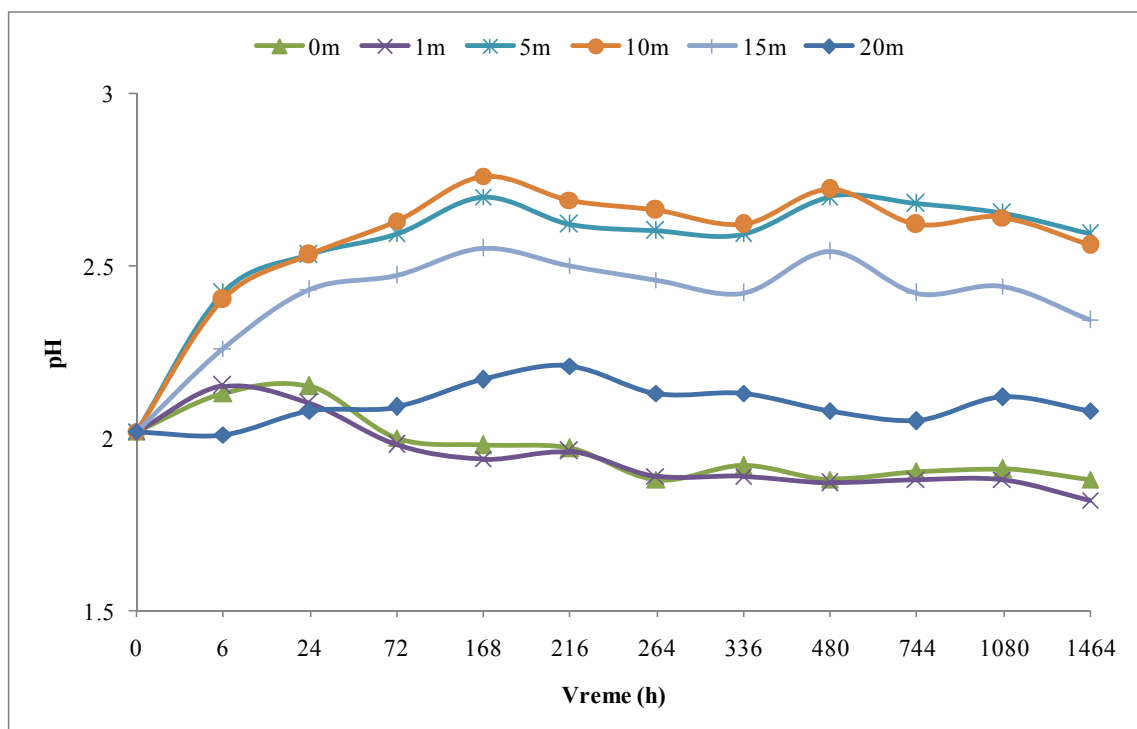
Slika 122. Promena stepena izluženja cinka tokom eksperimenta (III serija eksperimenata)



Slika 123. Promena stepena izluženja arsena tokom eksperimenta (III serija eksperimenata)



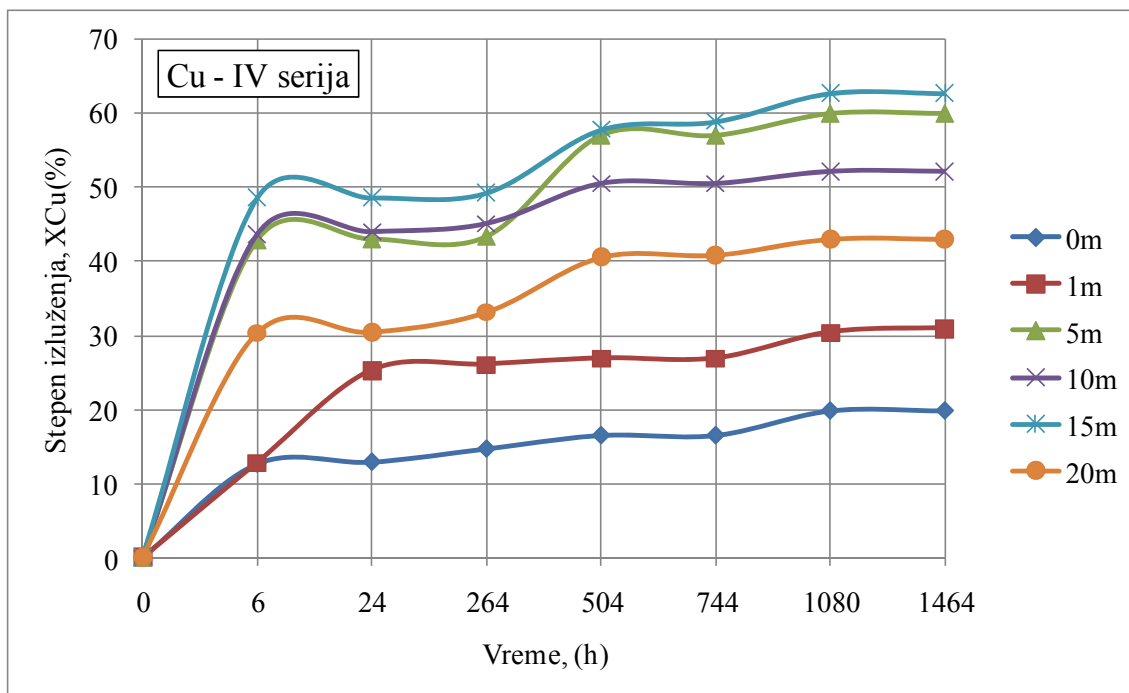
Slika 124. Promena stepena izluženja mangana tokom eksperimenta (III serija eksperimenata)



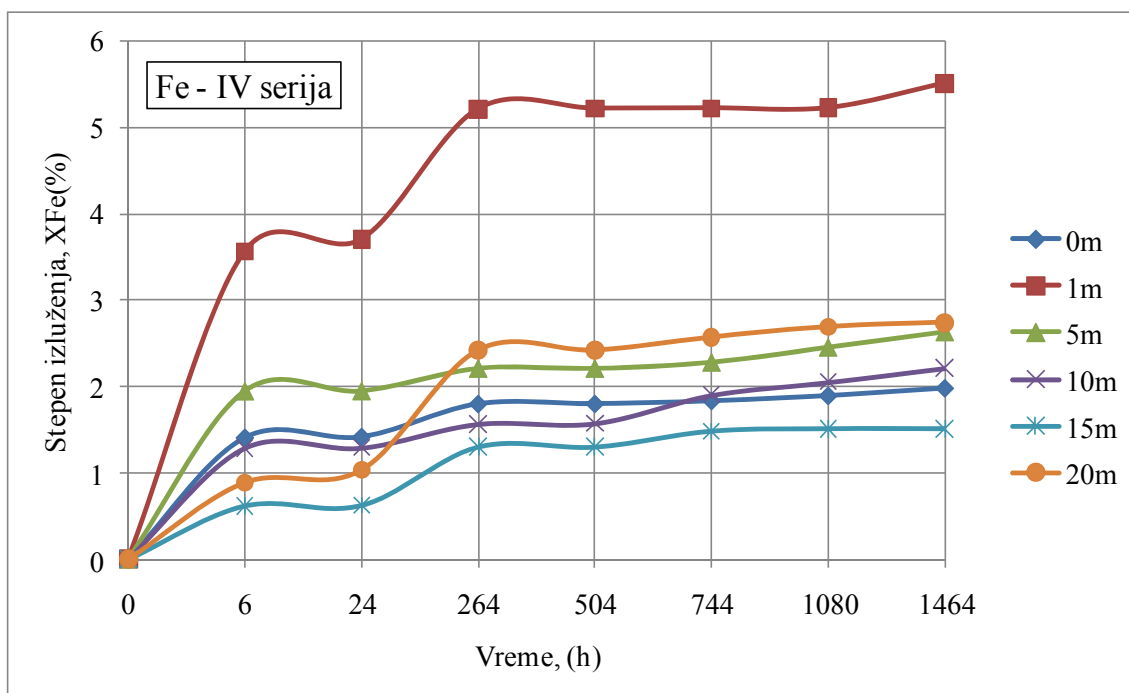
Slika 125. Promena pH vrednosti tokom eksperimenta (III serija eksperimenata)

IV serija eksperimenata

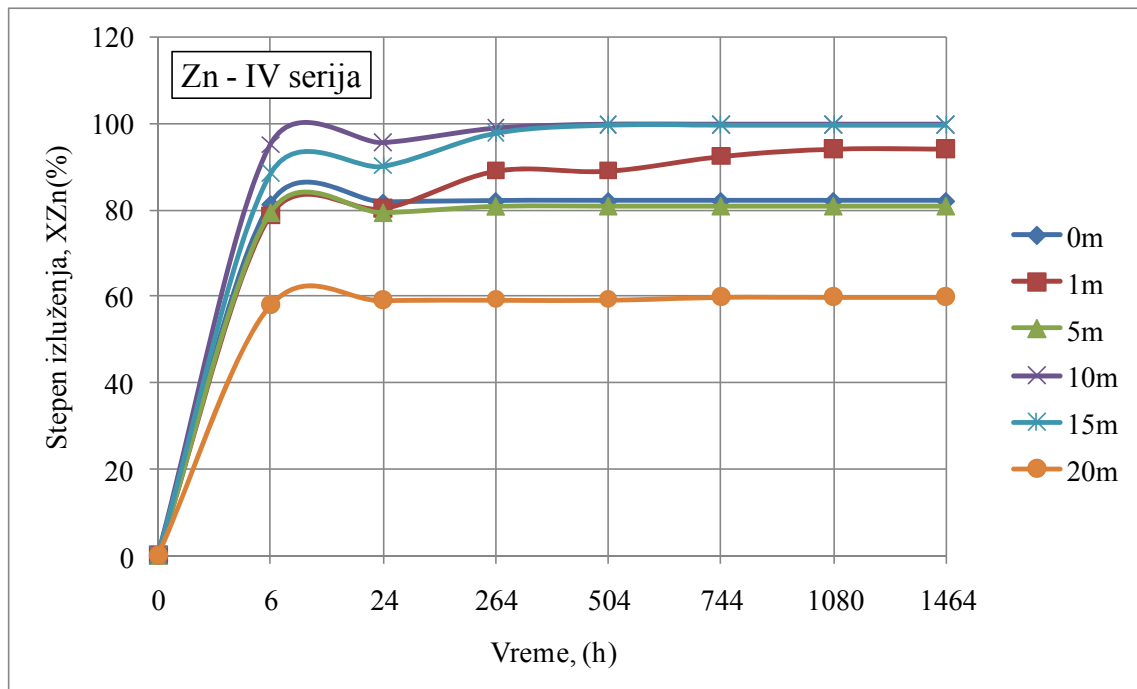
(0.01M H₂SO₄+ H₂O₂. Bez prethodnog ispiranja uzoraka):



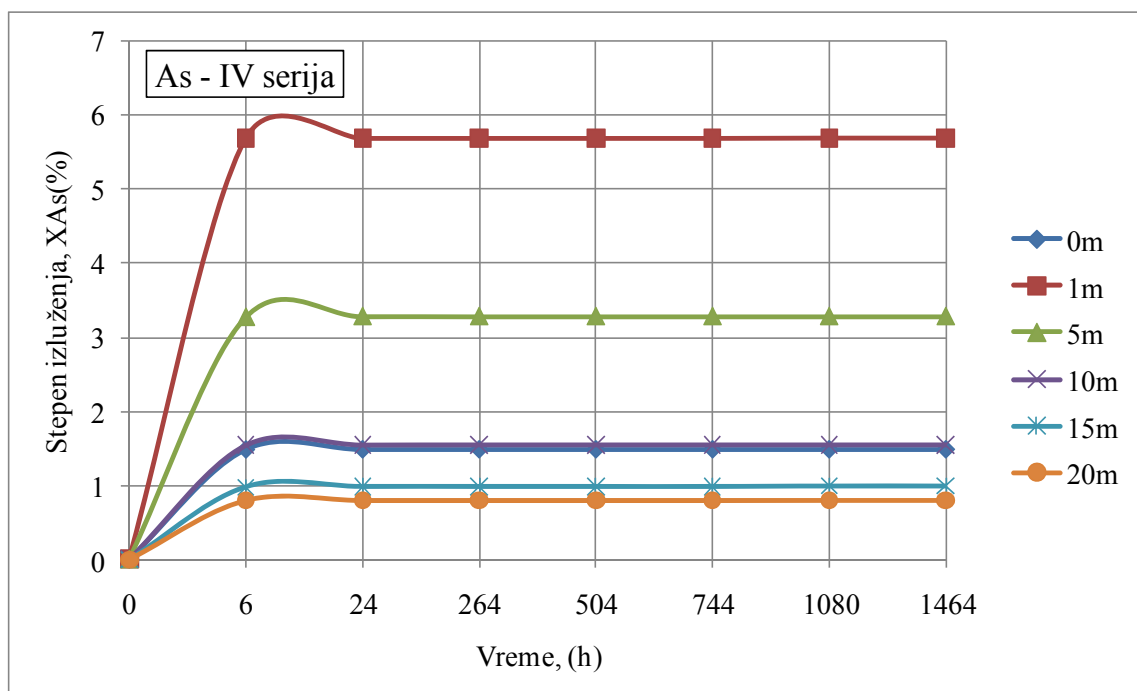
Slika 126. Promena stepena izluženja bakra tokom eksperimenta (IV serija eksperimenata)



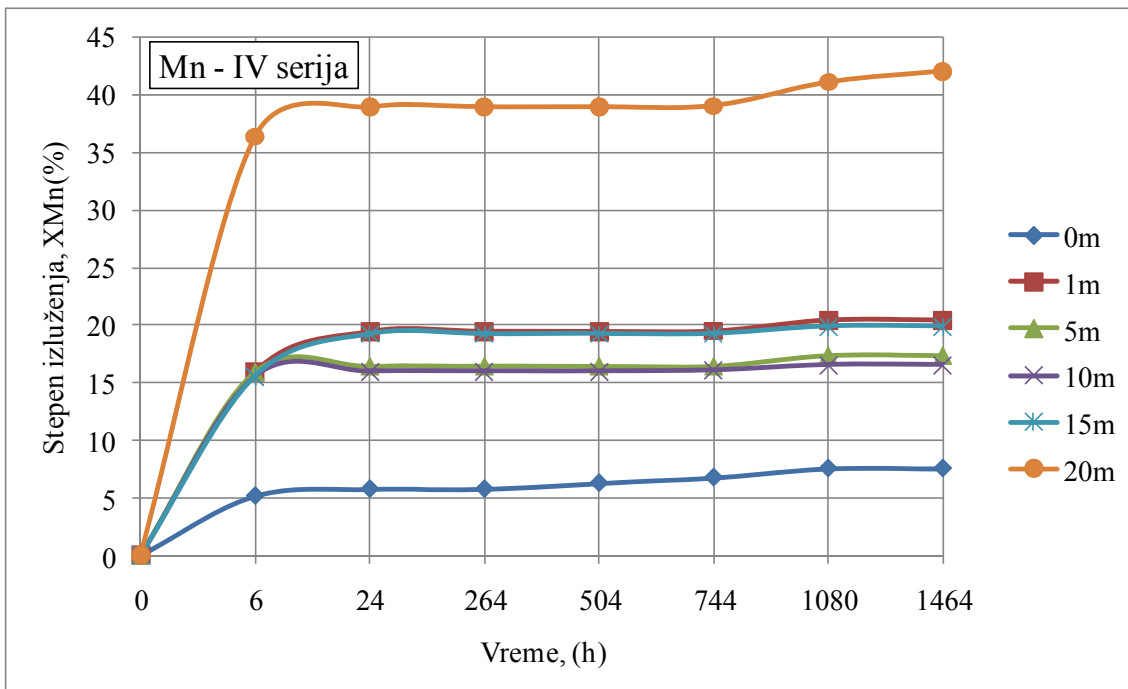
Slika 127. Promena stepena izluženja gvožđa tokom eksperimenta (IV serija eksperimenata)



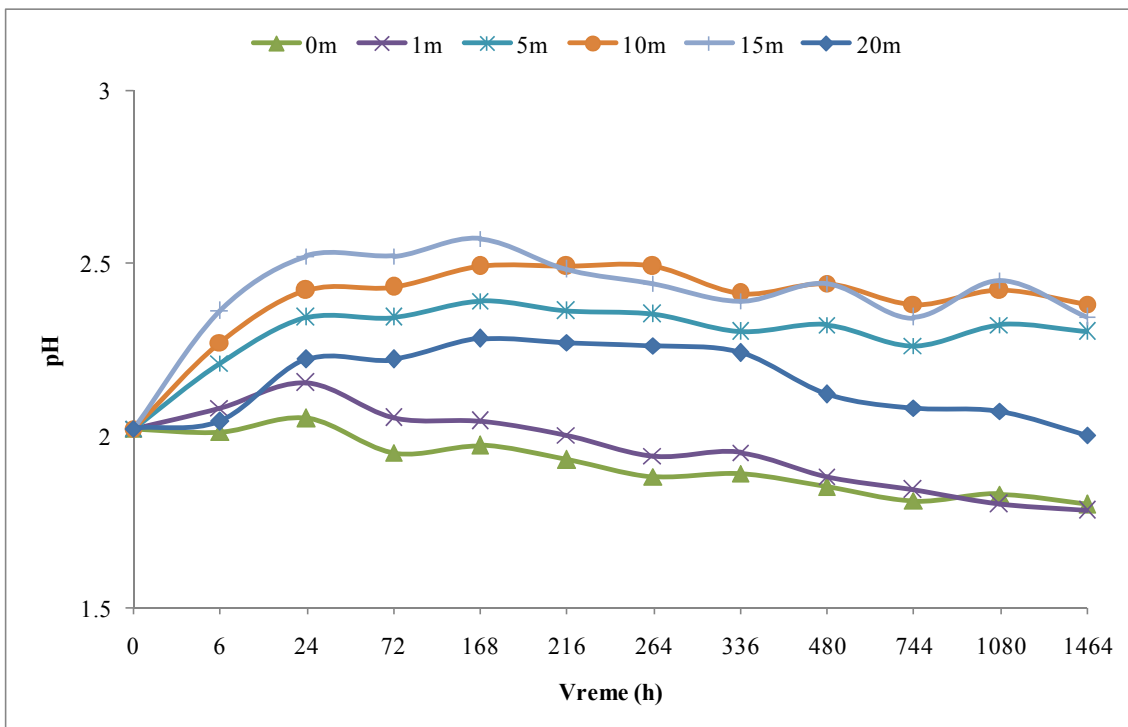
Slika 128. Promena stepena izluženja cinka tokom eksperimenta (IV serija eksperimenata)



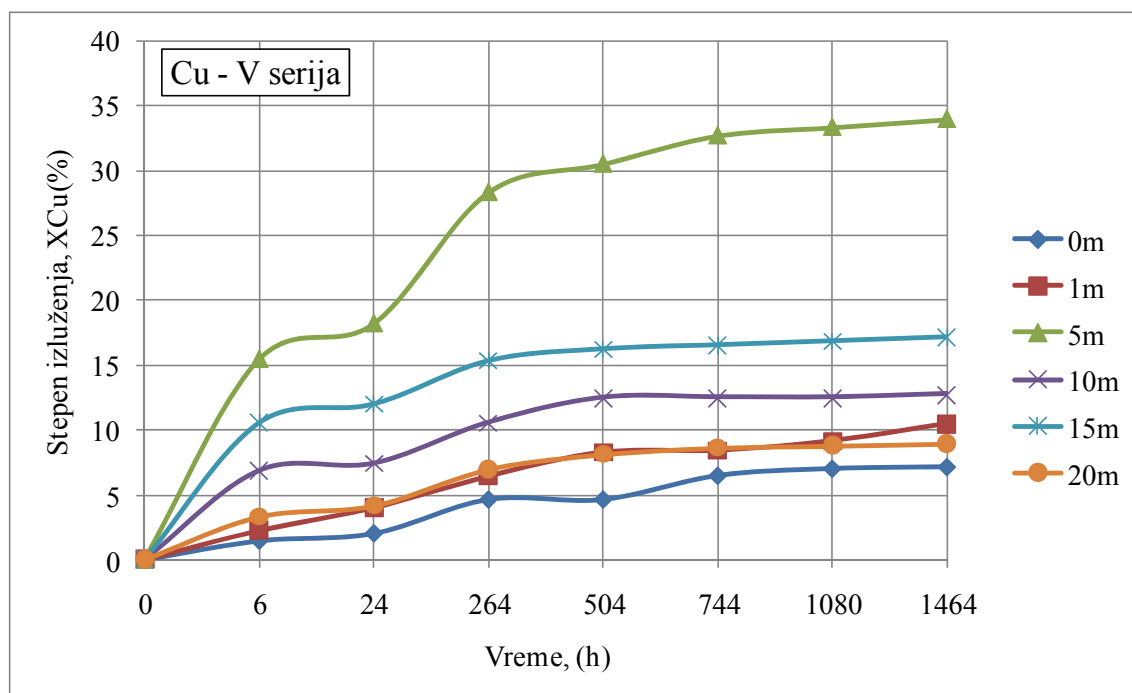
Slika 129. Promena stepena izluženja arsena tokom eksperimenta (IV serija eksperimenata)



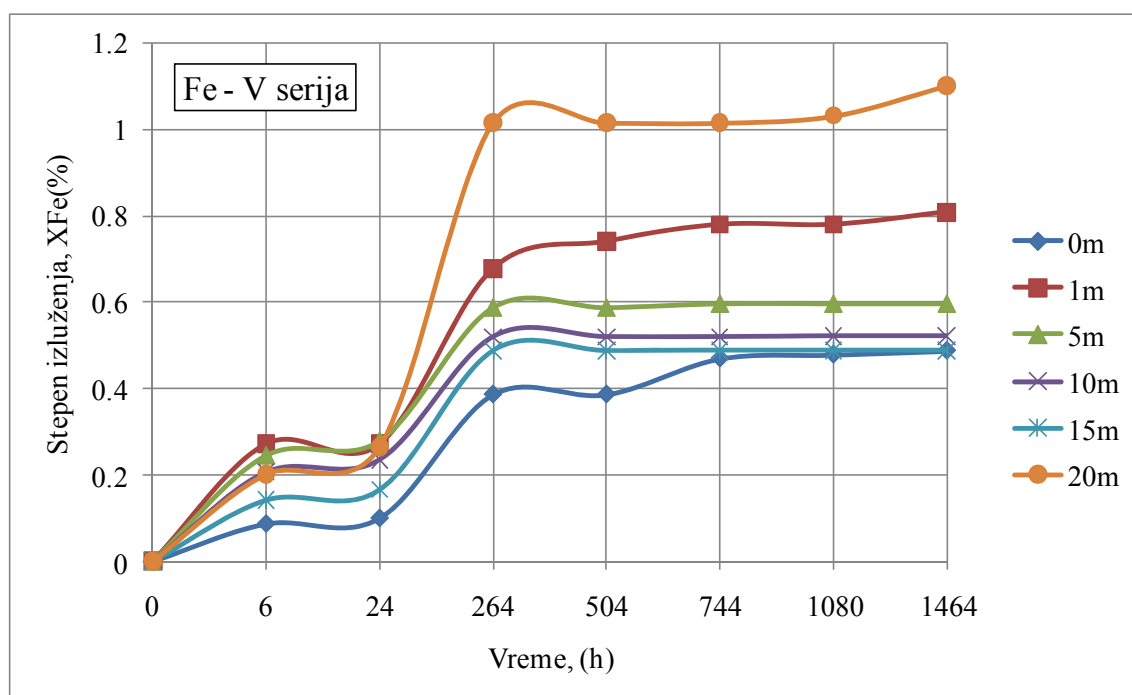
Slika 130. Promena stepena izluženja mangana tokom eksperimenta (IV serija eksperimenata)



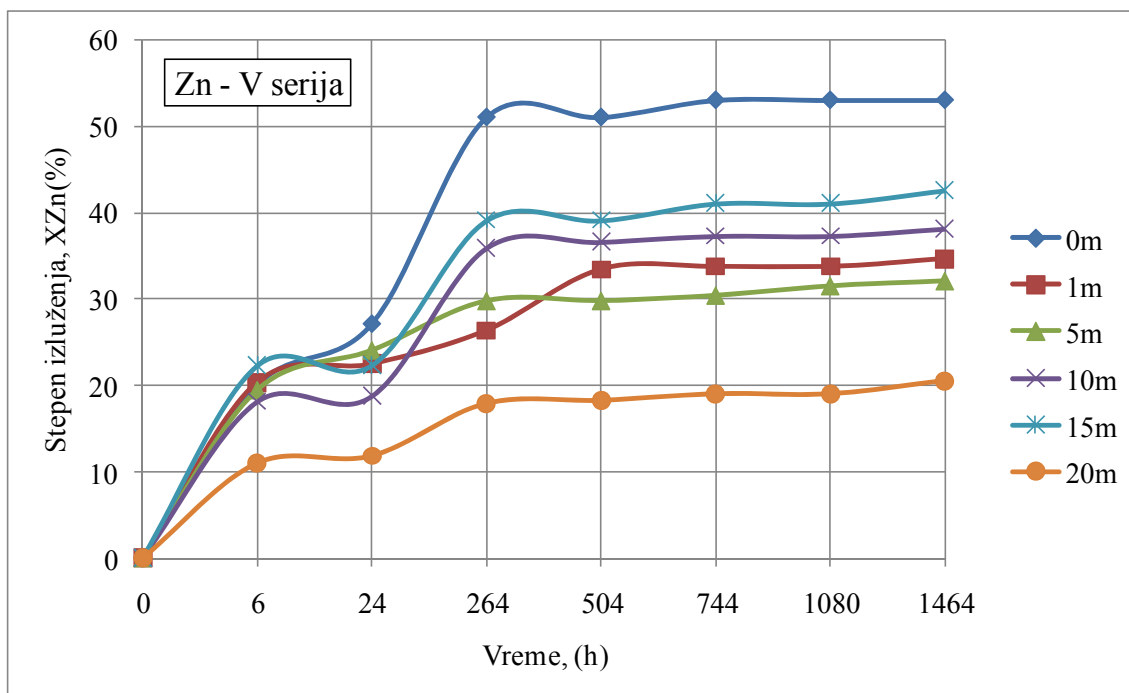
Slika 131. Promena pH vrednosti tokom eksperimenta (IV serija eksperimenata)

V serija eksperimenata***(0.01M H₂SO₄+ O₂. Sa prethodnim ispiranjem uzoraka):***

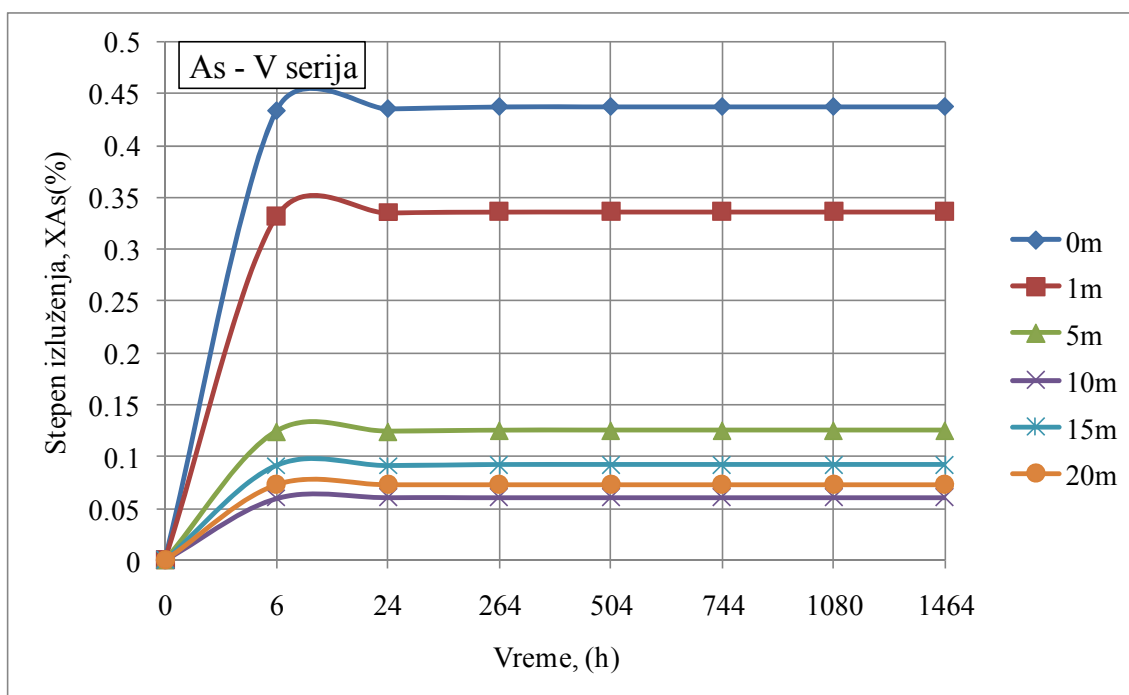
Slika 132. Promena stepena izluženja bakra tokom eksperimenta (V serija eksperimenata)



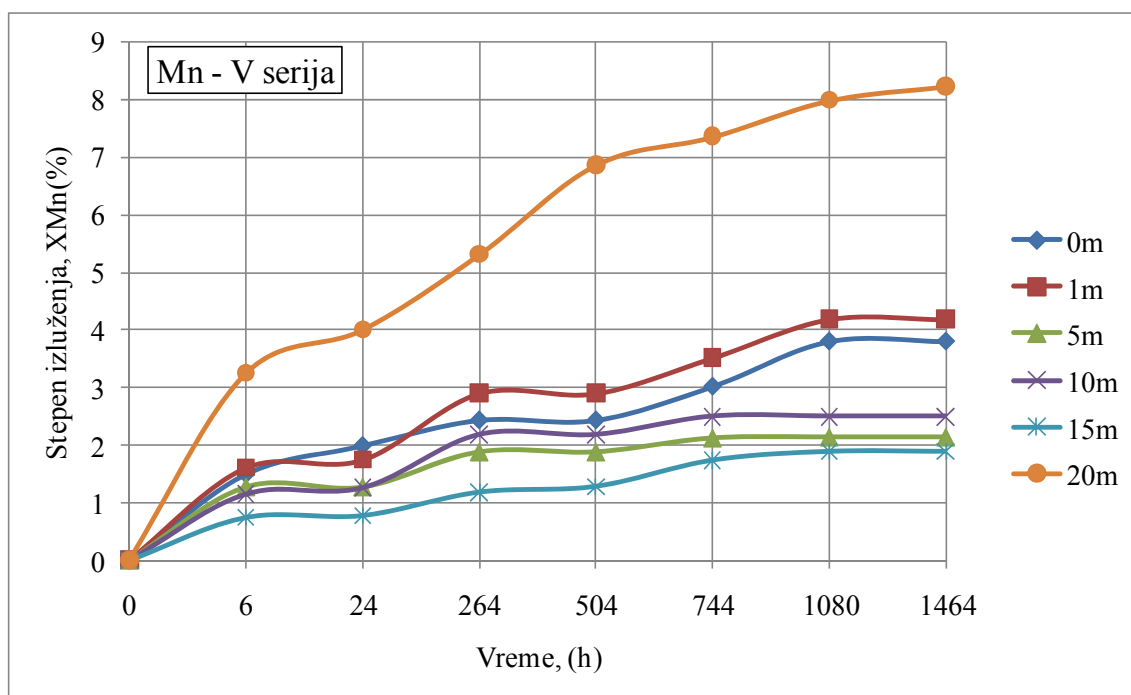
Slika 133. Promena stepena izluženja gvožđa tokom eksperimenta (V serija eksperimenata)



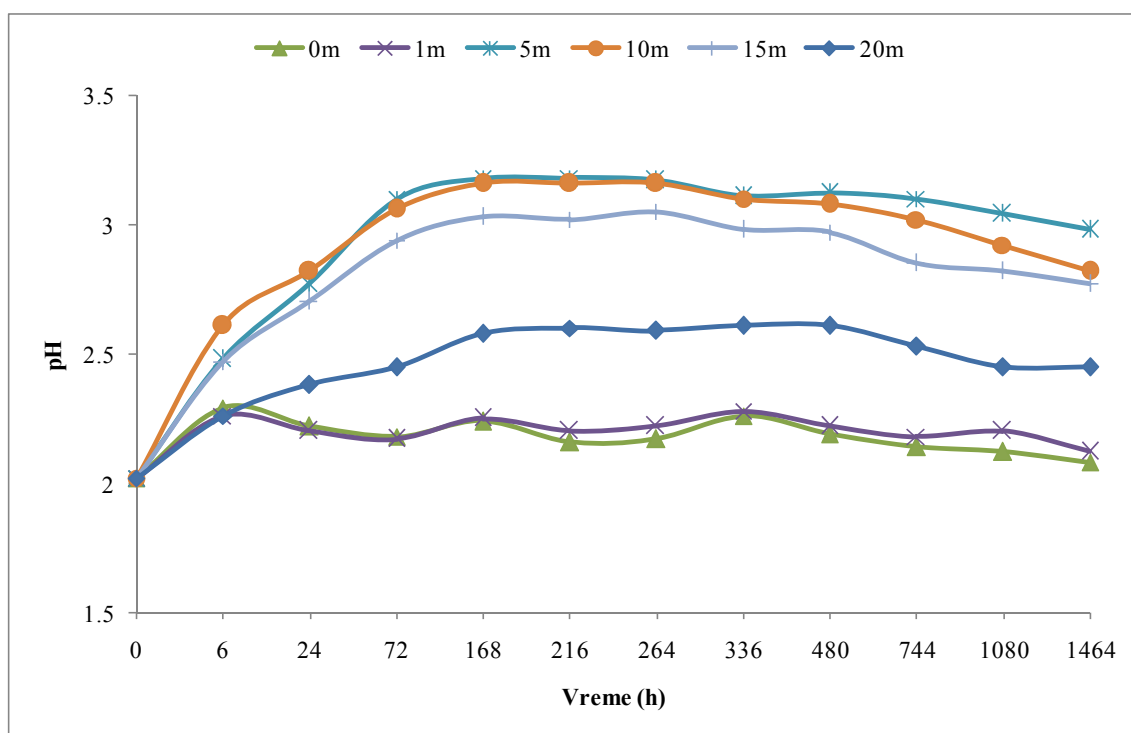
Slika 134. Promena stepena izluženja cinka tokom eksperimenta (V serija eksperimenata)



Slika 135. Promena stepena izluženja arsena tokom eksperimenta (V serija eksperimenata)



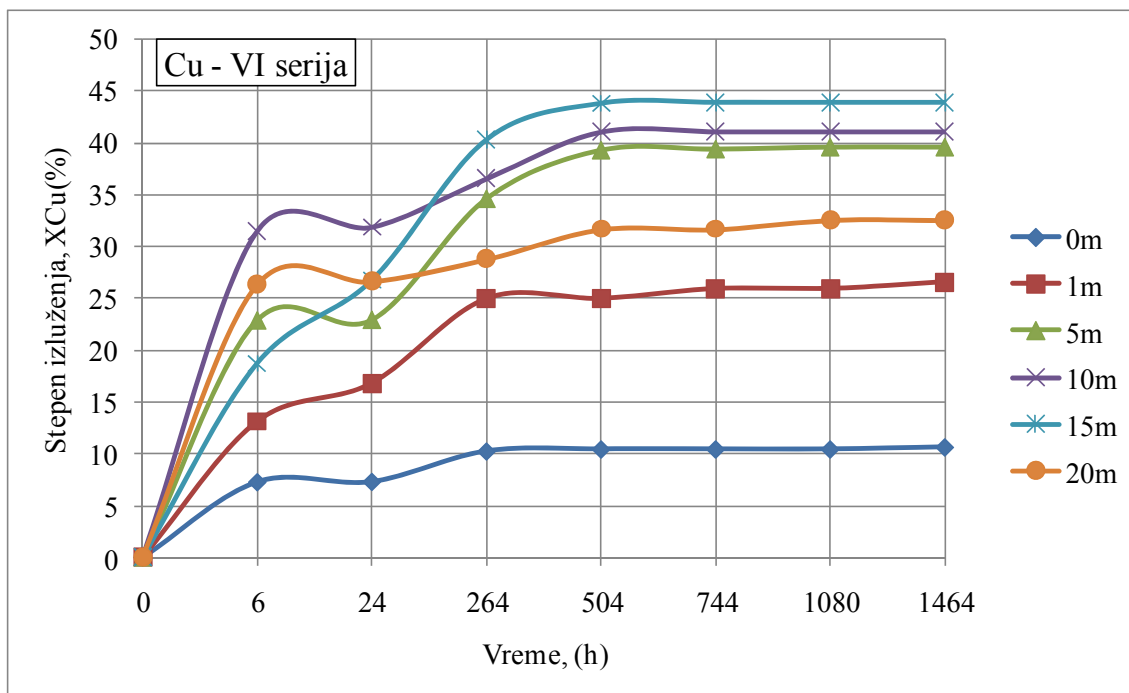
Slika 136. Promena stepena izluženja mangana tokom eksperimenta (V serija eksperimenata)



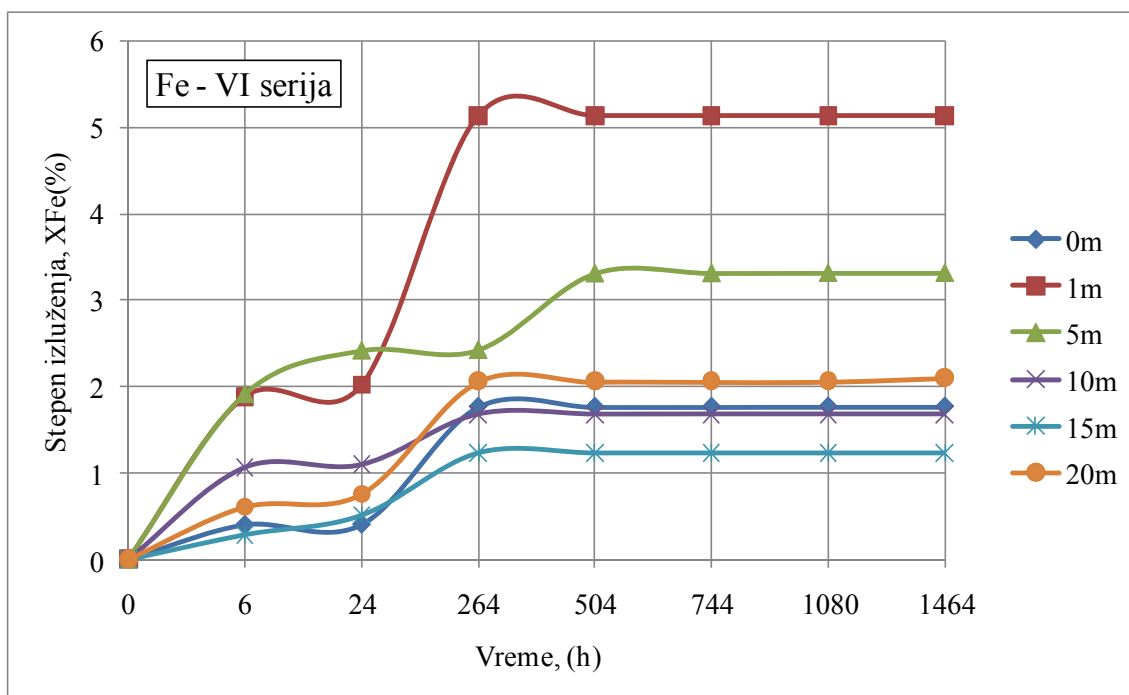
Slika 137. Promena pH vrednosti tokom eksperimenta (V serija eksperimenata)

VI serija eksperimenata

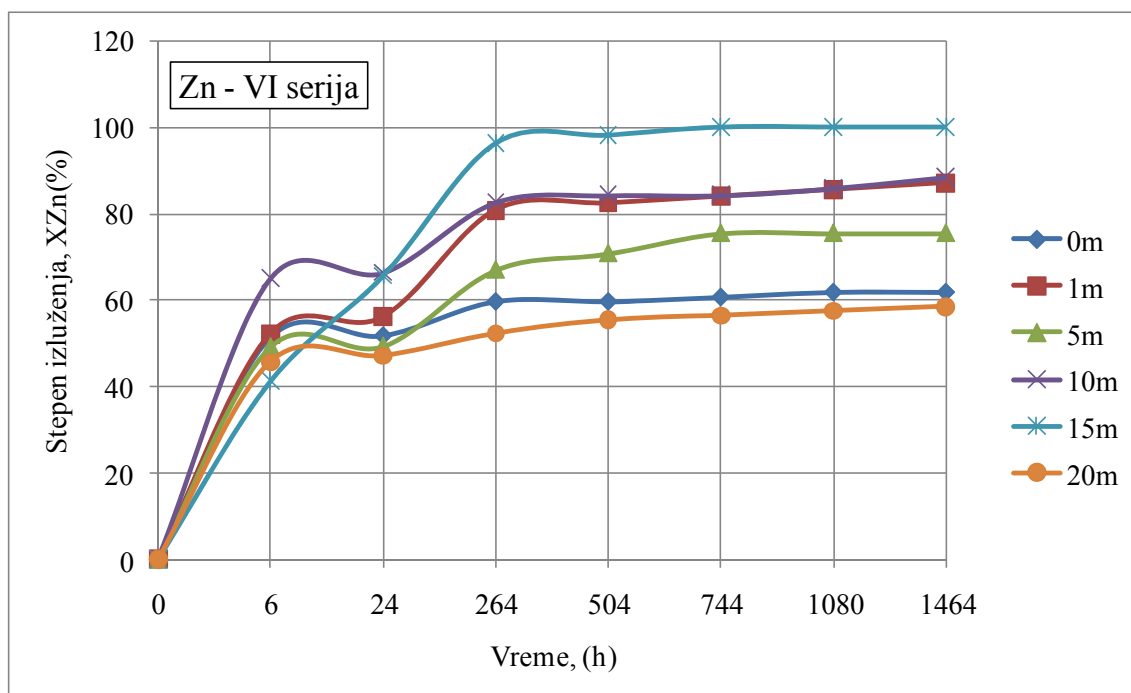
(0.01M H₂SO₄+ O₂. Bez prethodnog ispiranja uzoraka):



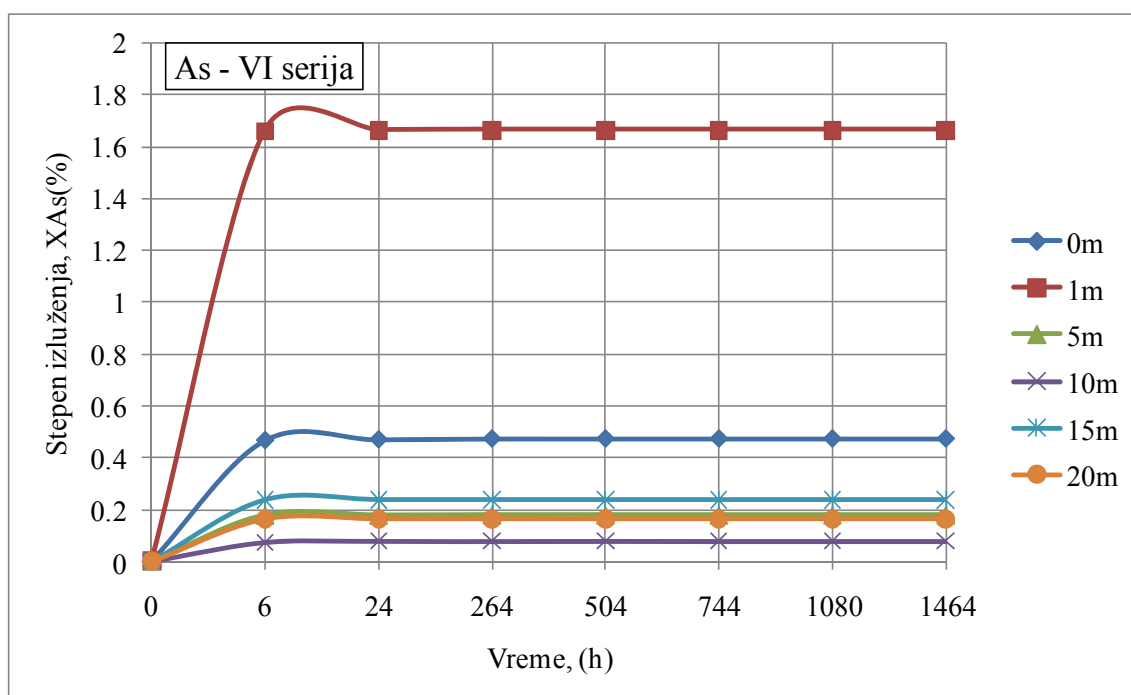
Slika 138. Promena stepena izluženja bakra tokom eksperimenta (VI serija eksperimenata)



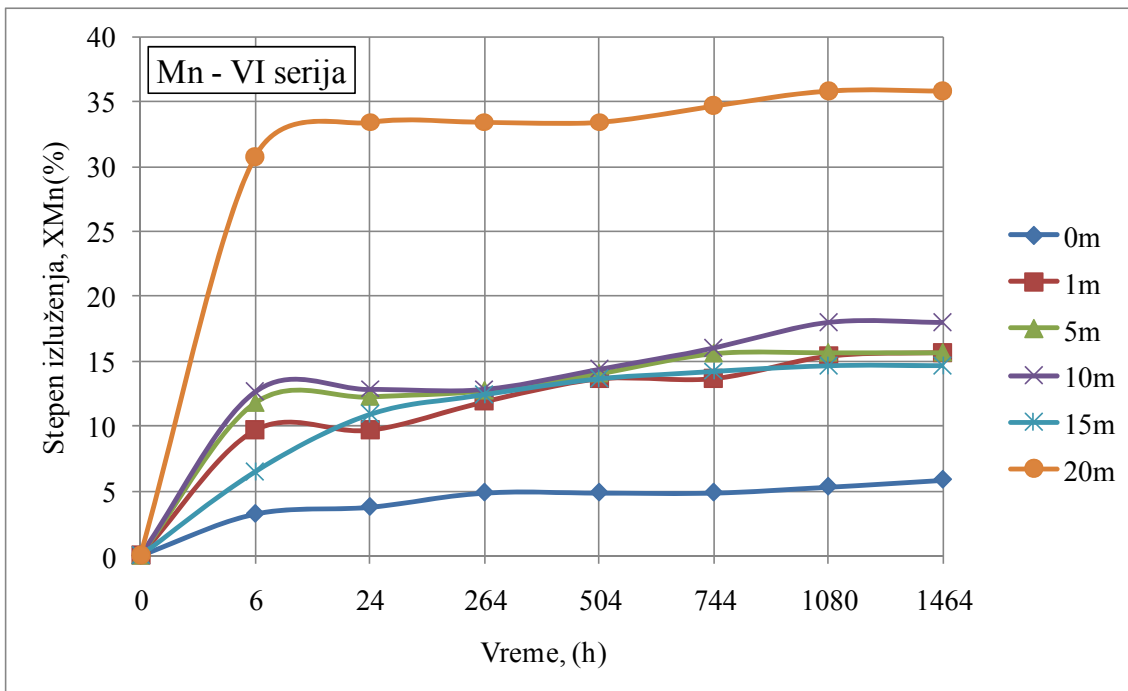
Slika 139. Promena stepena izluženja gvožđa tokom eksperimenta (VI serija eksperimenata)



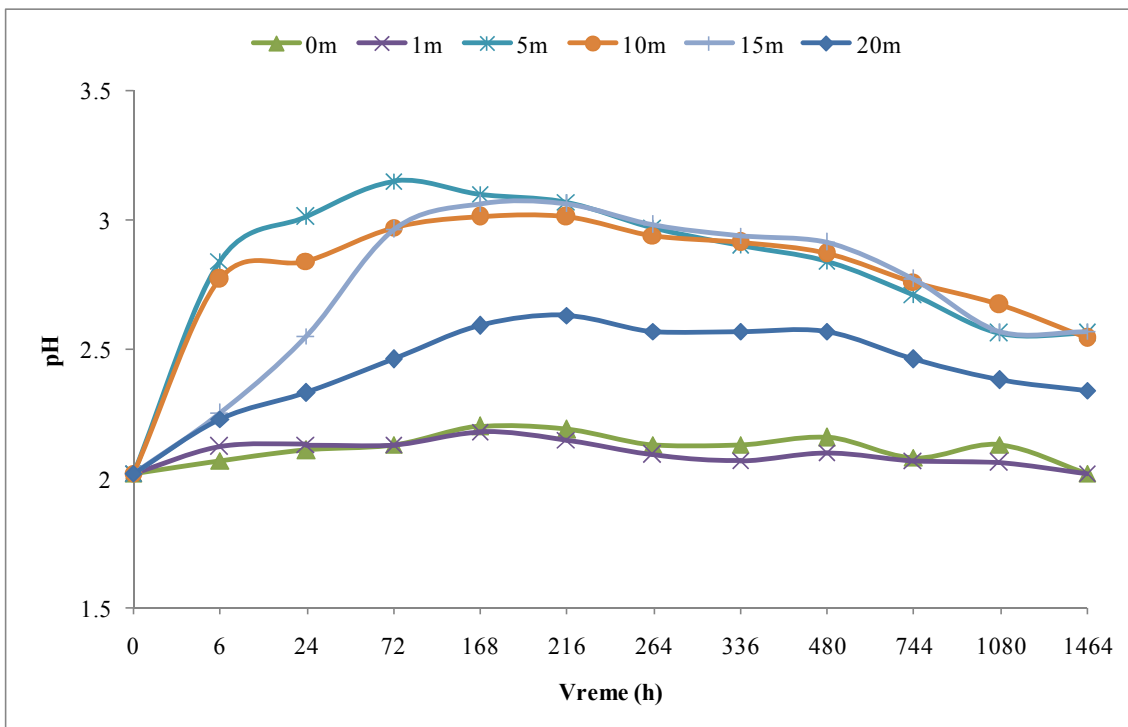
Slika 140. Promena stepena izluženja cinka tokom eksperimenta (VI serija eksperimenata)



Slika 141. Promena stepena izluženja arsena tokom eksperimenta (VI serija eksperimenata)



Slika 142. Promena stepena izluženja mangana tokom eksperimenta (VI serija eksperimenata)



Slika 143. Promena pH vrednosti tokom eksperimenta (VI serija eksperimenata)

5. DISKUSIJA REZULTATA

5.1. Prethodno ispiranje uzoraka flotacijske jalovine

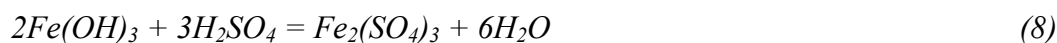
Prethodnim ispiranjem kompozitnih uzoraka flotacijske jalovine po dubinskom intervalu od 5 m (Tabela 16 i Slika 106) postignuti su sledeći stepeni izluženja teških metala:

- Cu: Min. 6.92 % u površinskom sloju do Max. 75.33 % na dubini od 5 m, sa koncentracijama bakra od 0.0045 g/dm³ do 0.410 g/dm³ respektivno;
- Fe: Min. 0.40 % u površinskom sloju do Max. 8.10 % na dubini od 5 m, sa koncentracijama gvožđa od 0.045 g/dm³ do 1.330 g/dm³ respektivno;
- Zn: Min. 74.68 % na dubini od 20 m do Max. 87.07 % na dubini od 15 m, sa koncentracijama cinka od 0.028 g/dm³ do 0.029 g/dm³ respektivno;
- Pb: N.D.;
- As: Min. 0.16 % na dubini od 20 m do Max. 1.00 % na dubini od 1 m, sa koncen. arsena od 0.000071 g/dm³ do 0.000088 g/dm³ respektivno;
- Mn: Min. 5.33 % u površinskom sloju do Max. 46.36 % na dubini od 20 m, sa koncentracijama mangana od 0.0004 g/dm³ do 0.0180 g/dm³ respektivno;

Postignuta visoka izluženja pojedinih teških metala tokom ispiranja destilisanom vodom bez dodavanja oksidanasa, izuzev prisutnog kiseonika iz vazduha, ukazuju na prisustvo lako rastvornih oksidnih i sulfatnih jedinjenja.

Visoki stepen izluženja bakra (do 75.33 % u pojedinim uzorcima) indicira prisustvo bakar-sulfata (plavog kamena) što je posledica dugogodišnjeg odstojevanja jalovine u jalovištu gde je usled delovanja kiseonika iz vazduha i prisutnih bakterija u samoj sirovini, došlo do oksidacije dela sulfidnih minerala i stvaranja sulfata bakra (Kirsten i Canfield, 1997; Edwards i dr., 2000; Antonijević i dr., 2008). Niži stepen izluženja bakra pri ispiranju uzorka iz površinskog sloja jalovišta posledica je toga što su stvoreni sulfati već bili prirodno izluženi usled dejstva atmosferskih voda. Ipak, stepen izluženja ne prati sadržaj bakra u početnim uzorcima (Tabele 13 i 16) što se vidi po tome da najveći stepen izluženja nije postignut na uzorku sa najvišim sadržajem bakra koji je izuzet na dubini od 20 m. Razlog za ovakve rezultate verovatno je taj što su niži delovi jalovišta ujedno i uži zbog same konfiguracije terena, pa je zbog manje površine, jalovište brže napredovalo u visinu čime je kraći bio i kontakt jalovine sa kiseonikom iz vazduha što je na kraju uslovalo niži stepen oksidacije sulfidnih minerala. Drugi razlog je neravnomerna raspodela piritu po zapremini jalovišta što direktno utiče na reaktivnost i mobilnost prisutnih sulfidnih minerala, slično kao i na primeru Aznalcollar jalovišta u Španiji (Alastuey i dr., 1999).

Stepen izluženja gvožđa, pri prethodnom ispiranju uzoraka, prati na sličan način trend izluženja bakra, odnosno najviši je (8.10 %) na dubini od 5 m. S obzirom na to da koncentracija gvožđa u uzorku sa ove dubine nije najviša, razlog za najviši stepen izluženja pri ispiranju je verovatno veći udeo hidroksida gvožđa koji se inače rastvaraju pre piritu (Antonijević i dr., 2008) po sledećoj reakciji:



Iz jednačine 8 se vidi da se kao produkt oksidacije hidroksida gvožđa, kao i pri oksidaciji pirita takođe dobija gvožđe(III)sulfat, što ide u prilog visokom stepenu izluženja bakra pri prethodnom ispiranju uzorka sa iste dubine jalovišta.

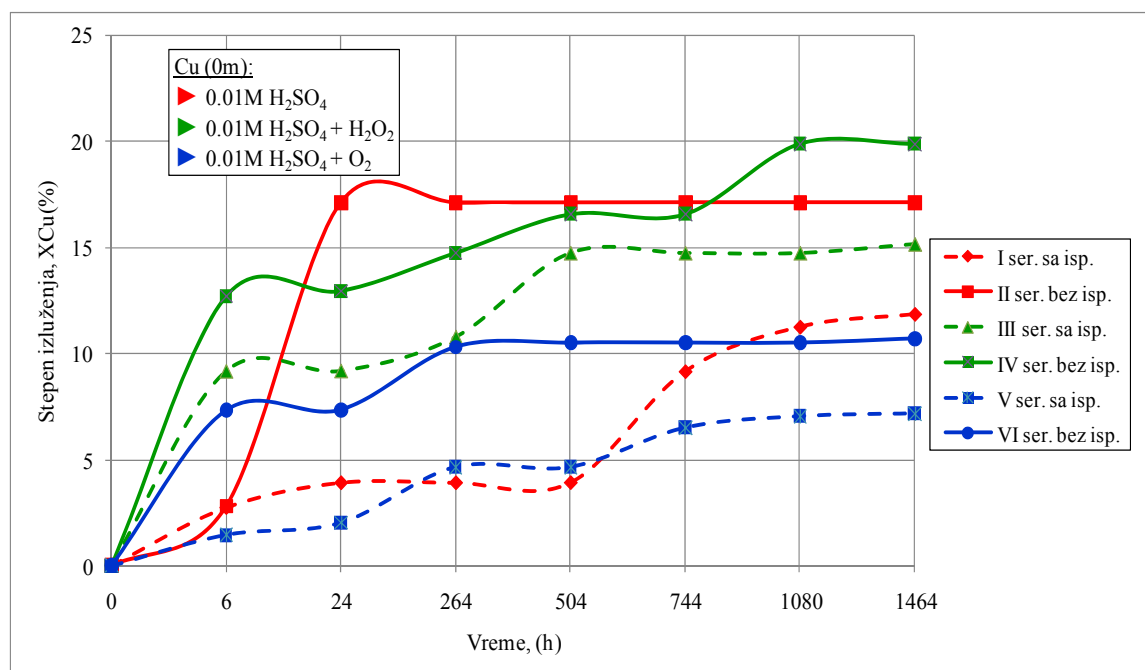
Postignuta izluženja cinka, pri prethodnom ispiranju, su generalno visoka na svim uzorcima i kreću se od 74.68 % do max. 87.07 % na dubini od 15 m. Ovako visoka izluženja cinka su posledica toga što je dominantni nosioc cinka sfalerit, koji je u kiseloj sredini uz prisustvo oksidanasa, lako rastvoriv (Bobeck i Sue, 1985; Palencia Perez i Dutrizac, 1991; Aydogan i dr., 2005; Aydogan, 2006).

Arsen je tokom faze prethodnog ispiranja izlužen u vrlo niskom stepenu, maksimalno do 1 % na uzorku sa dubine od 1 m. Nakon ispiranja uzorka sa ove dubine dobijeni filtrat imao je najnižu pH vrednost od 2.84 (Tabela 15), što predstavlja osnovni razlog najvišeg stepena izluženja arsena u odnosu na postignuta izluženja na ostalim uzorcima. Ovakav rezultat je u skladu sa rezultatima istraživanja Al-Abeda i dr., 2006, koji su ispitivali uticaj pH vrednosti na stepen izluženja arsena iz flotacijske jalovine napuštenog rudnika bakra u Nevadi (SAD). Dobijeni rezultati iz ovih istraživanja pokazali su tzv. „V“ zavisnost stepena izluženja arsena u odnosu na pH vrednost, sa najvišim stepenima izluženja u izrazito kiseloj i izrazito alkalnoj sredini, dok je bliže neutralnim pH vrednostima rastvorljivost arsena opadala usled njegove precipitacije na gvožđe-oksihidroksidima.

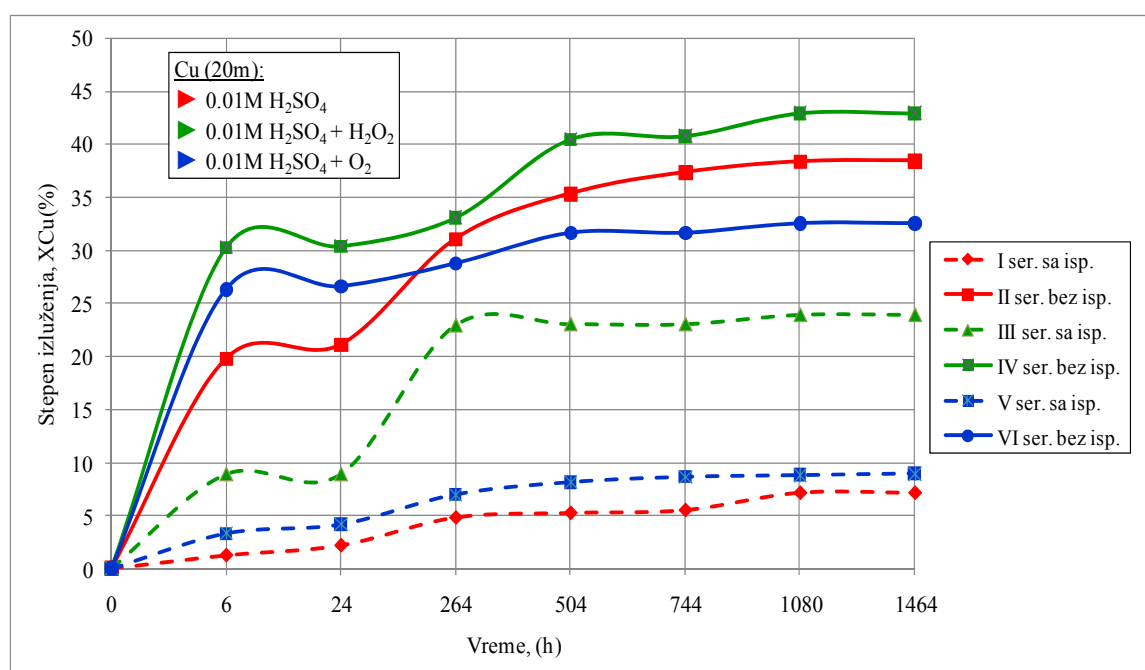
Izluženja mangana tokom faze prethodnog ispiranja ne prate koncentraciju mangana u početnim uzorcima niti pH vrednost dobijenog filtrata. Ipak, uzimajući u obzir da je ispiranje vršeno destilisanom vodom, izluženja su relativno visoka i kreću se između 15.48 % do 46.36 %, izuzev površinskog sloja gde je stepen izluženja bio samo 5.33 %. Rastvaranje oksida mangana u kiselim rastvorima bilo je predmet brojnih istraživanja (Koch, 1957; Das i dr., 1982; Miller i Wan, 1983; Vračar i Cerović, 1984; Dresler, 1984; Asai i Konishi, 1986; Dixit i Raison, 1987; Grimanelis i dr., 1992; Tekin i Bayramogly, 1993; Kanungo, 1999; Momade i Momade, 1999; Pankratova i dr., 2001; Sahoo i dr., 2001; Trifoni i dr., 2001; Senanayake, 2003; Xueyi i dr., 2003; Nayak i dr., 2003; Senanayake, 2004; Jiang i dr., 2004). Generalno, istraživanja navedenih autora bila su usmerena na redukciono rastvaranje MnO_2 u kiseloj sredini uz upotrebu različitih redukcionih agenasa među kojima su gvožđe(II) joni izdvojeni kao najefikasniji u pogledu reaktivnosti (Bafghi i dr., 2008). Takođe, pojedini od navedenih autora sugerišu da je hemijsko ponašanje mangana u kiselim rastvorima dosta komplikovano i da je koncentracija rastvorenog mangana kontrolisana ne samo redukcionim rastvaranjem oksida mangana već i da je zavisna od pH vrednosti rastvora zbog adsorpcije i desorpcije rastvorenog mangana na, i sa gvožđe hidroksida. Stollenwerk, 1994 ističe da postoji razlika u reaktivnosti Mn oksida u zavisnosti od vrste jona gvožđa sa kojima je Mn asociran. Sagledavajući sve navode, kao glavni razlog za različite stepene izluženja mangana pri prethodnom ispiranju može se ipak navesti neravnomerna raspodela pirita u jalovištu kao i nejednak stepen njegove oksidacije, odnosno različiti oblici jona gvožđa prisutnih u jalovištu. Na taj način su kod pojedinih uzoraka ispiranjem postizana viša izluženja, dok je kod nekih uzoraka verovatno dolazilo do adsorpcije mangana na prisutnom gvožđe hidroksidu što je uslovalo niže koncentracije i stepen izluženja mangana.

5.2. Eksperimenti luženja jona teških metala iz flotacijske jalovine - BAKAR

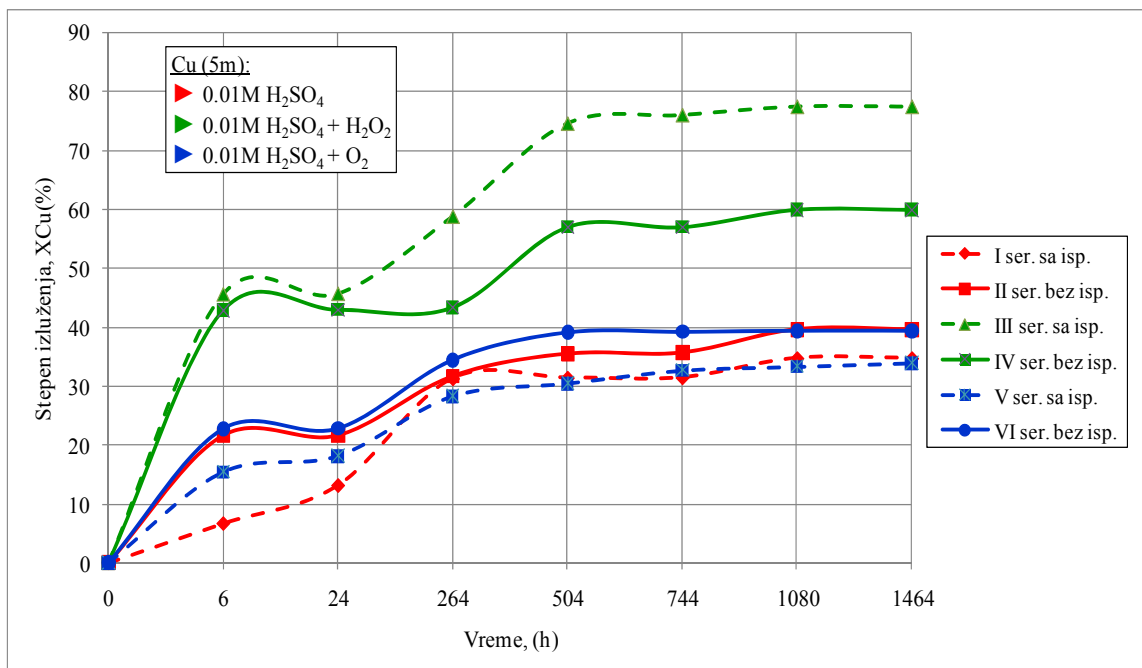
Na Slikama od 144 do 146 dat je uporedni prikaz postignutih stepena izluženja za bakar na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja. Prikazani rezultati odnose se na eksperimente luženja u kiseljoj sredini bez oksidanasa i uz dodatak H_2O_2 i O_2 na karakterističnim uzorcima jalovišta.



Slika 144. Promena stepena izluženja bakra tokom eksperimenta. Uzorak (0m)

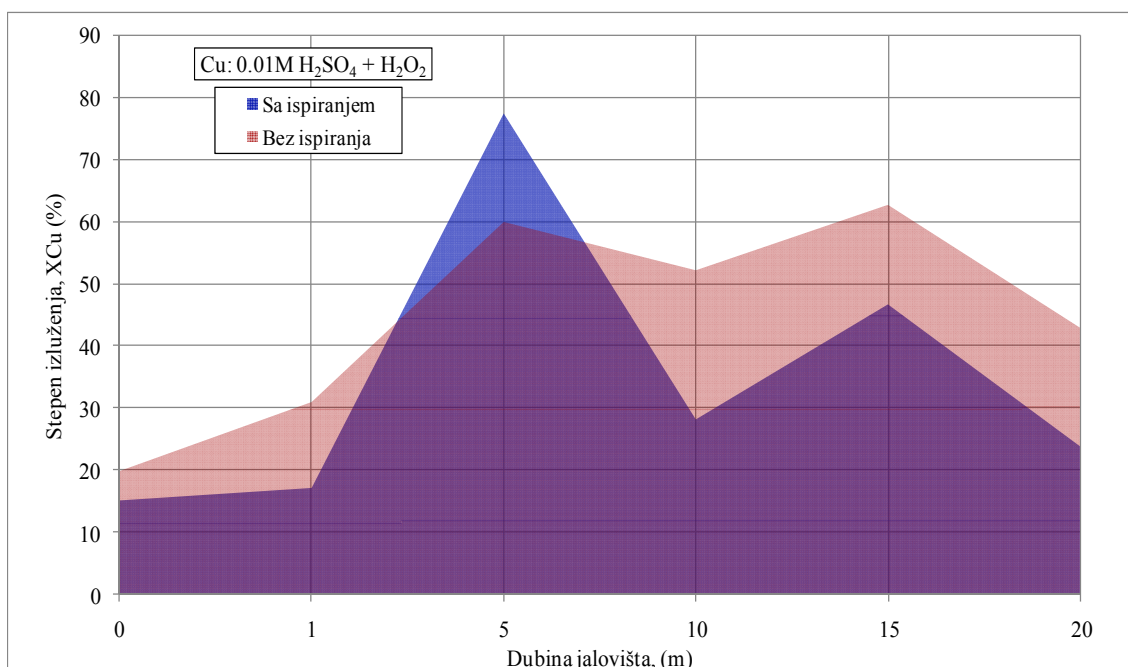


Slika 145. Promena stepena izluženja bakra tokom eksperimenta. Uzorak (20m)

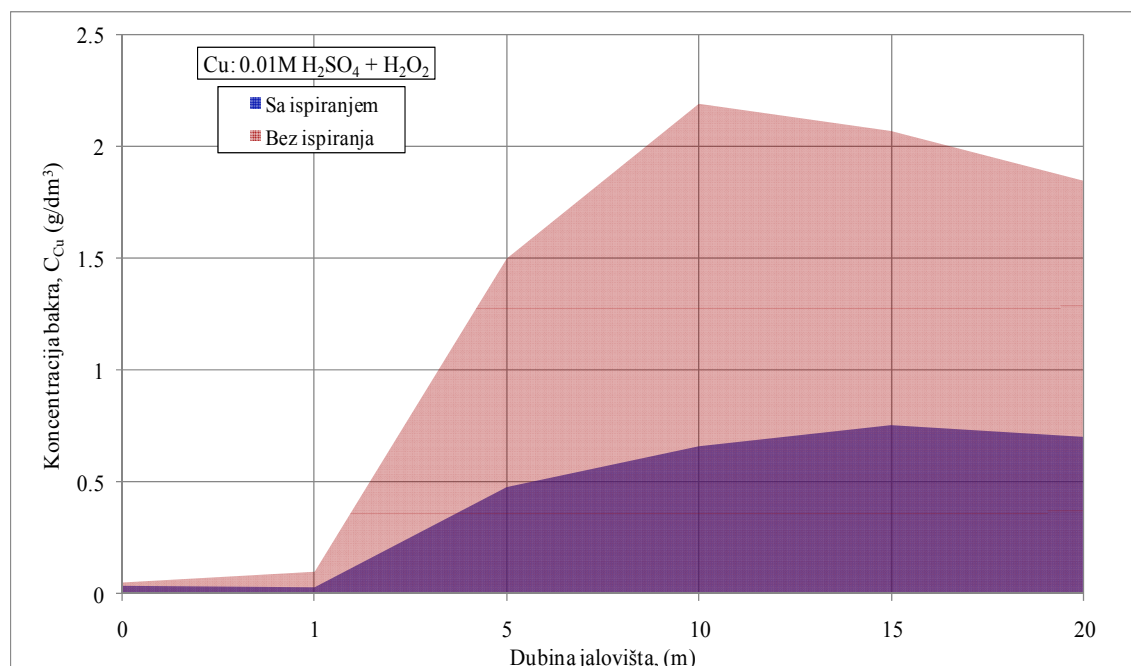


Slika 146. Promena stepena izluženja bakra tokom eksperimenta. Uzorak (5m)

Na Slici 147 prikazani su postignuti stepeni izluženja bakra na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja po dubini flotacijskog jalovišta, dok su na Slici 148 prikazane postignute koncentracije bakra u lužnim rastvorima. Prikazani rezultati se odnose na eksperimente luženja u kiseloj sredini uz dodatak 3% rastvora vodonik peroksida sa kojim su inače i postignuti najviši stepeni izluženja.



Slika 147. Promena stepena izluženja bakra po dubini flotacijskog jalovišta.



Slika 148. Koncentracija bakra u lužnim rastvorima po dubini flotacijskog jalovišta.

Najviši stepen izluženja bakra na uzorcima sa površinskog sloja (Slika 144) postignut je sa 3% rastvorom vodonik peroksida, i to na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja 15.15 % i 19.88 % respektivno, uz koncentracije bakra u lužnim rastvorima od 0.036 g/dm³ i 0.051 g/dm³ respektivno. Nešto niži stepen izluženja postignut je sa korišćenjem 0.01M rastvora sumporne kiseline bez dodavanja oksidanasa 11.82 % i 17.10 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, dok su najniža izluženja postignuta dodavanjem kiseonika kao oksidansa u lužni rastvor (7.17 % i 10.69 % respektivno). Primetno je takođe da su nagibi krivih u eksperimentima sa 3% rastvorom vodonik peroksida najveći i u početnom periodu luženja iz čega se može videti da je najbrža reaktivnost jona bakra postignuta pod ovim uslovima eksperimenta što je inače i bilo očekivano s obzirom da vodonik peroksid predstavlja snažan oksidans za većinu sulfida metala (Aydogan, 2006). Preračunavanjem izluženja bakra na prethodno ispranom uzorku i izluženja u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida na istom uzorku dobija se ukupni stepen izluženja bakra od 21.34 % što je za 1.46 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta. Ovakvi rezultati indiciraju da je prethodnim ispiranjem izdvojen lako rastvorivi bakar pa tokom daljeg luženja već ispranog uzorka dodati oksidans nije bespotrebno trošen na oksidaciju lako rastvorljivih jedinjenja (Edwards i dr., 2000) već je efikasnije oksidisao preostala jedinjenja nakon ispiranja.

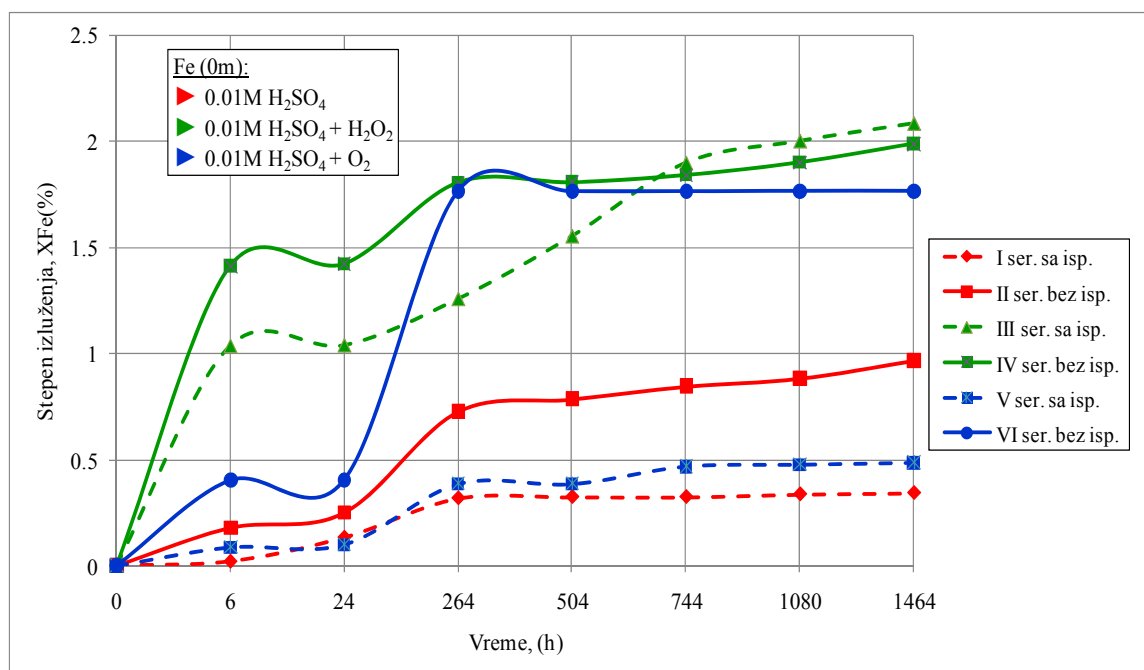
Na uzorcima sa najveće dubine jalovišta od 20 m (Slika 145) najviši stepen izluženja postignut je takođe sa 3% rastvorom vodonik peroksida, i to na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja 23.86 % i 42.90 % respektivno, uz koncentracije bakra u lužnim rastvorima od 0.699 g/dm³ i 1.845 g/dm³ respektivno što je u visini koncentracija bakra u lužnim rastvorima za postojeće SX-EW tehnologije za komercijalnu hidrometaluršku proizvodnju ovog metala (Kordosky, 2002). Sa korišćenjem 0.01M rastvora sumporne kiseline bez dodavanja oksidanasa postignuti su stepeni izluženja od 7.19 % i 38.42 % na

uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, dok su uz dodavanje kiseonika postignuta izluženja iznosila 8.96 % i 32.50 % respektivno. Nagibi krivih u eksperimentima sa 3% rastvorom vodonik peroksida su najveći u početnom periodu luženja, što upućuje na isti zaključak kao i kod uzoraka sa površinskog sloja jalovišta. Takođe, u eksperimentima sa 3% rastvorom vodonik peroksida primetan je i nagli rast stepena izluženja posle stagnacije između 6-og i 24-og sata luženja što indicira na oksidaciju i rastvaranje dela sulfidne mineralizacije bakra nakon prvog talasa rastvaranja lako rastvorivih oksida. Preračunati ukupni stepen izluženja bakra na prethodno ispranom uzorku iznosi 48.05 % što je za 5.15 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta. Kao i u slučaju kod površinskog uzorka, ovakav rezultat indicira da je prethodnim ispiranjem izdvojen lako rastvorivi bakar pa je tokom daljeg luženja već ispranog uzorka dodati oksidans efikasnije trošen na oksidaciju preostalih sulfida bakra. Povećana koncentracija bakra u dubljim slojevima ukazuje i na to da su pored primarne koncentracije bakra nakon odlaganja jalovine, određeni minerali usled poroznosti jalovine distribuirani i iz viših slojeva po dubini jalovišta (Benzaazoua, 2003). Ovako povećane koncentracije minerala bakra koji se mogu lakše oksidisati u prisustvu vode i kiseonika (Bornstein i dr., 1980), razlog su tome što je postignuti stepen izluženja na ovim uzorcima znatno veći nego kod površinskog uzorka.

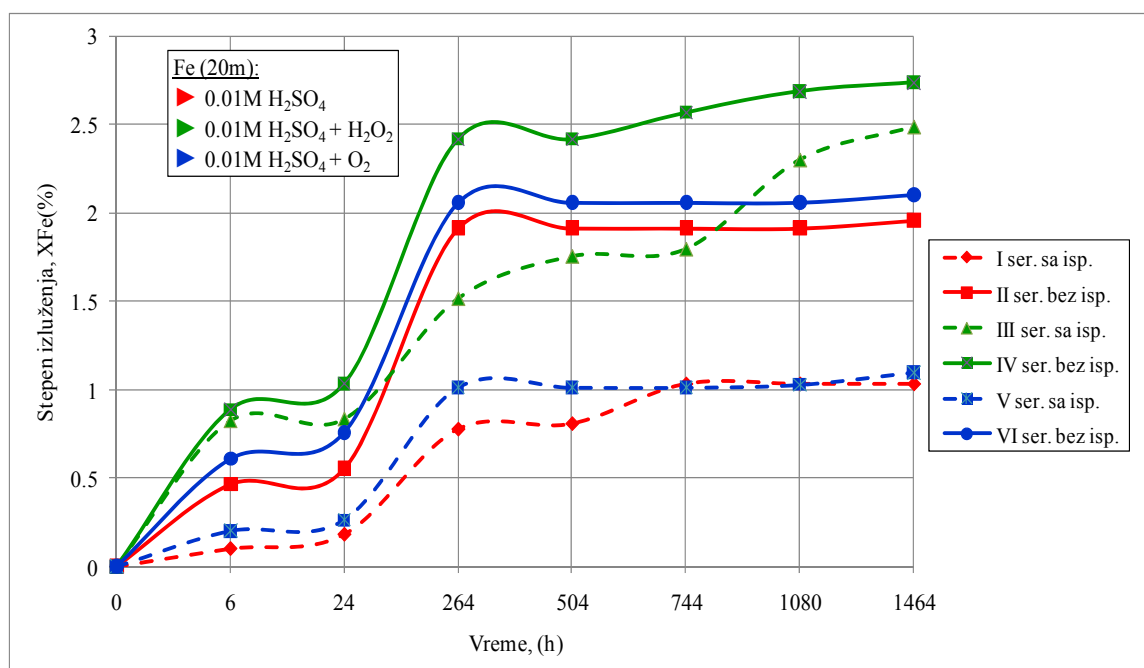
Najveći stepeni izluženja bakra postignuti su na uzorcima sa dubine od 5 m (Slika 146), takođe u eksperimentima sa 3% rastvorom vodonik peroksida i iznosili su 77.34 % i 59.88 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, uz koncentracije bakra u lužnim rastvorima od 0.475 g/dm³ i 1.497 g/dm³ respektivno. Pored izrazito viših postignutih stepena izluženja u ovom slučaju je karakteristično da je postignut značajno viši stepen izluženja na uzorku sa prethodnim ispiranjem u odnosu na uzorke bez prethodnog ispiranja. Preračunati ukupni stepen izluženja bakra na prethodno ispranom uzorku iznosi 94.34 % što je za 34.46 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta. Ovakvi rezultati indiciraju pre svega na to da je na ovoj dubini jalovišta usled prisustva vode i kiseonika (Balderama, 1995), došlo do najvećeg stepena hemijske i biohemijske oksidacije sulfidnih minerala bakra što ukazuje na vodopropusnost odloženog materijala. Razlog za znatno viši stepen izluženja na uzorku sa prethodnim ispiranjem u odnosu na uzorak bez prethodnog ispiranja jeste reakcija vodonik peroksida sa lako rastvorivim mineralima bakra i sulfidnim mineralima drugih metala. Produkti ovih reakcija pasivizirali su površine minerala bakra čime su prouzrokovali niže stepene izluženja što je u skladu sa istraživanjima Jui-Chin C. i dr. 2004 vezanim za ispitivanje ponašanja površine bakra u prisustvu vodonik peroksida u kiselim rastvorima. Prethodnim ispiranjem uzoraka su jedinjenja koja su prouzrokovala niže stepene izluženja bakra verovatno odstranjena tako da se dalje rastvaranje minerala bakra moglo nesmetano odvijati.

5.3. Eksperimenti luženja jona teških metala iz flotacijske jalovine - GVOŽĐE

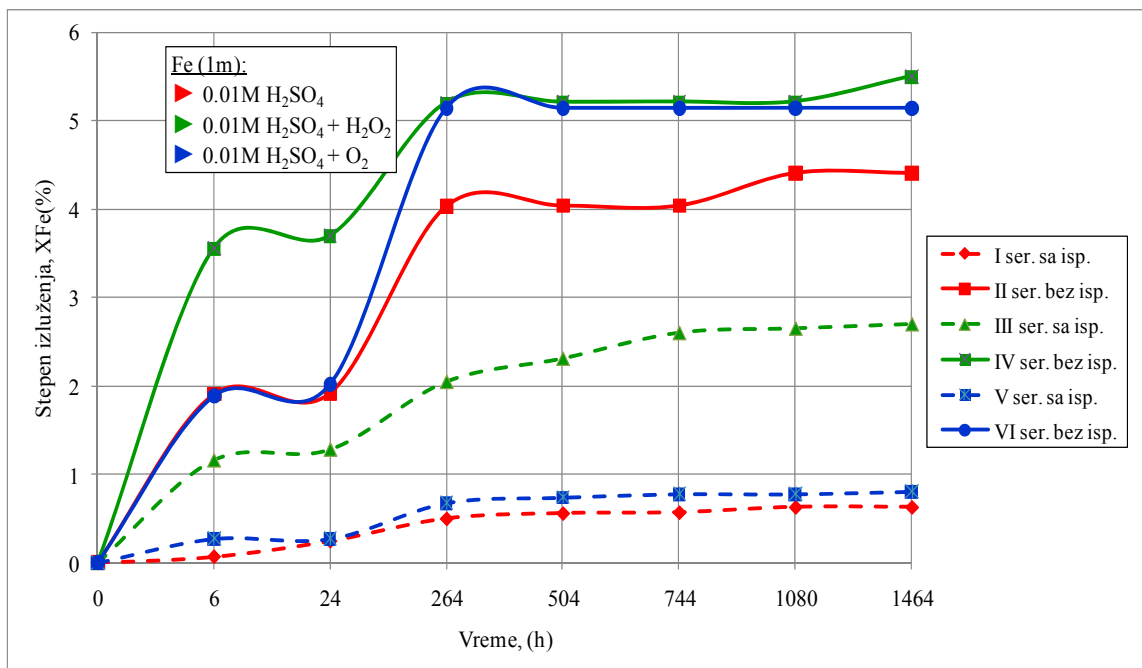
Na Slikama od 149 do 151 dat je uporedni prikaz postignutih stepena izluženja za gvožđe na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja. Prikazani rezultati odnose se na eksperimente luženja u kiseljoj sredini bez oksidanasa i uz dodatak H_2O_2 i O_2 , na karakterističnim uzorcima jalovišta.



Slika 149. Promena stepena izluženja gvožđa tokom eksperimenta. Uzorak (0m)

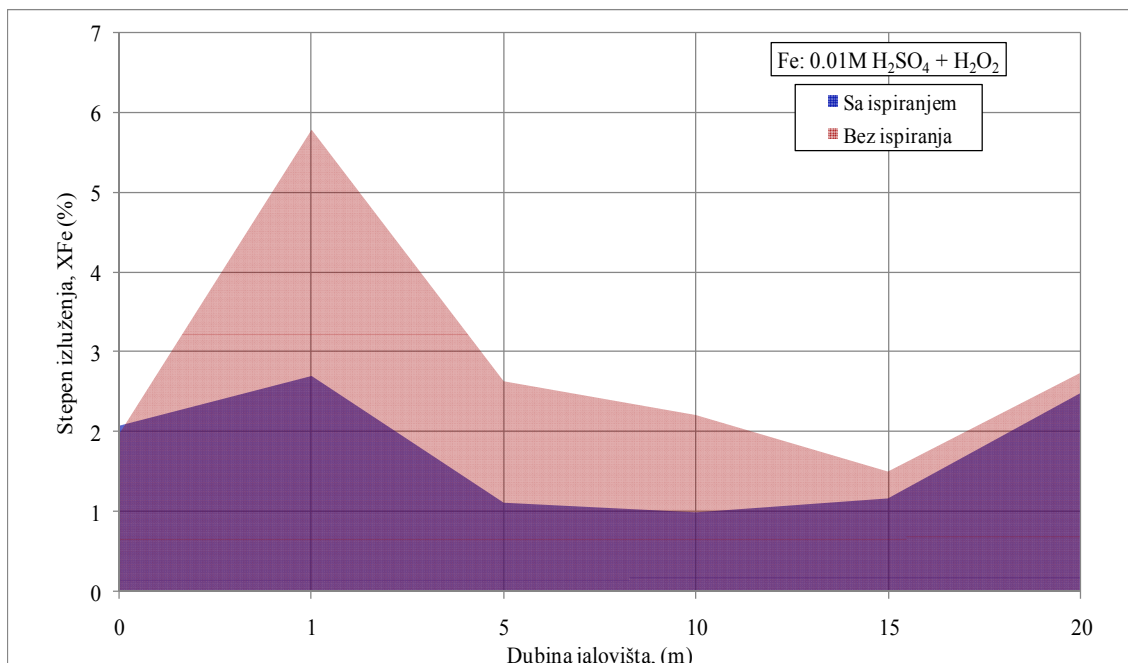


Slika 150. Promena stepena izluženja gvožđa tokom eksperimenta. Uzorak (20m)

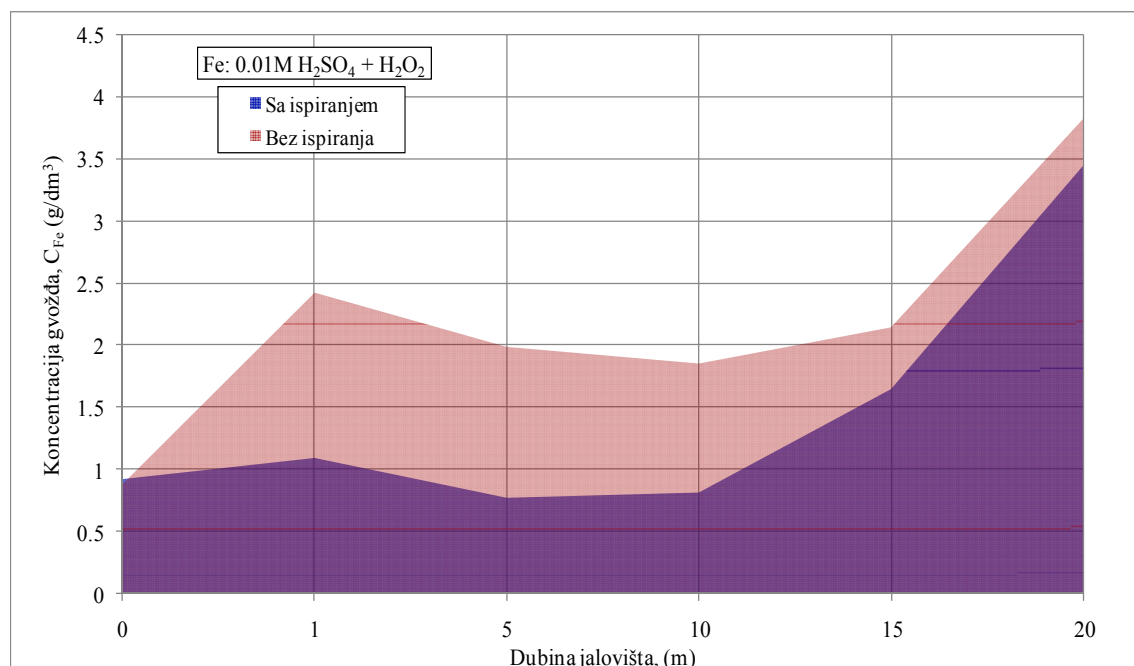


Slika 151. Promena stepena izluženja gvožđa tokom eksperimenta. Uzorak (1m)

Na Slici 152 prikazani su postignuti stepeni izluženja gvožđa na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja po dubini flotacijskog jalovišta, dok su na Slici 153 prikazane postignute koncentracije gvožđa u lužnim rastvorima. Prikazani rezultati se odnose na eksperimente luženja u kiseloj sredini uz dodatak 3% rastvora vodonik peroksida.



Slika 152. Promena stepena izluženja gvožđa po dubini flotacijskog jalovišta.



Slika 153. Koncentracija gvožđa u lužnim rastvorima po dubini flotacijskog jalovišta.

U svim eksperimentima luženja, najviši stepeni izluženja gvožđa postignuti su dodavanjem 3% rastvora vodonik peroksida, nešto niži dodavanjem kiseonika i najniži bez dodavanja oksidansa što potvrđuje da je oksidacija gvožđa u direktnoj zavisnosti od raspoloživosti oksidansa (Bornstein i dr., 1980). Na uzorcima sa površinskog sloja (Slika 149), stepen izluženja gvožđa sa 3% rastvorom vodonik peroksida iznosio je 2.08 % i 1.98 %, sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, uz koncentracije gvožđa u lužnim rastvorima od 0.924 g/dm³ i 0.886 g/dm³ respektivno. Dodavanjem kiseonika postignuta izluženja iznosila su 0.48 % i 1.76 %, sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, dok su korišćenjem 0.01M rastvora sumporne kiseline bez dodavanja oksidansa postignuta izluženja iznosila 0.34 % i 0.96 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno. Za eksperimente sa 3% rastvorom vodonik peroksida karakteristično je da je razlika stepena izluženja gvožđa na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja nakon 31 dana (744 sati) luženja postala gotovo neznatna i iznosila je samo 0.5-0.9 % do kraja eksperimenta. Takođe, karakterističan je i nagli skok stepena izluženja gvožđa u eksperimentu sa dodatkom kiseonika na uzorku bez prethodnog ispiranja, nakon 11 dana (264 sati) luženja. Razlog za ovakve rezultate je oksidacija sulfidnih minerala gvožđa nakon navedenih perioda, s tim što treba uzeti u obzir i relativno niska ukupna izluženja koja su posledica toga što je u površinskim slojevima jalovišta lako rastvorivo gvožđe već izluženo pod uticajem atmosferilija (Antonijević i dr., 2008). Ukupni stepen izluženja gvožđa dobijen prethodnim ispiranjem i u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida na ispranom uzorku iznosi 2.48 % što je za 0.50 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta. Kao i kod bakra, može se konstantovati da je prethodnim ispiranjem izdvojeno lako rastvorivo gvožđe što je uticalo na viši stepen oksidacije i izluženja preostalih jedinjenja gvožđa u ispranom uzorku.

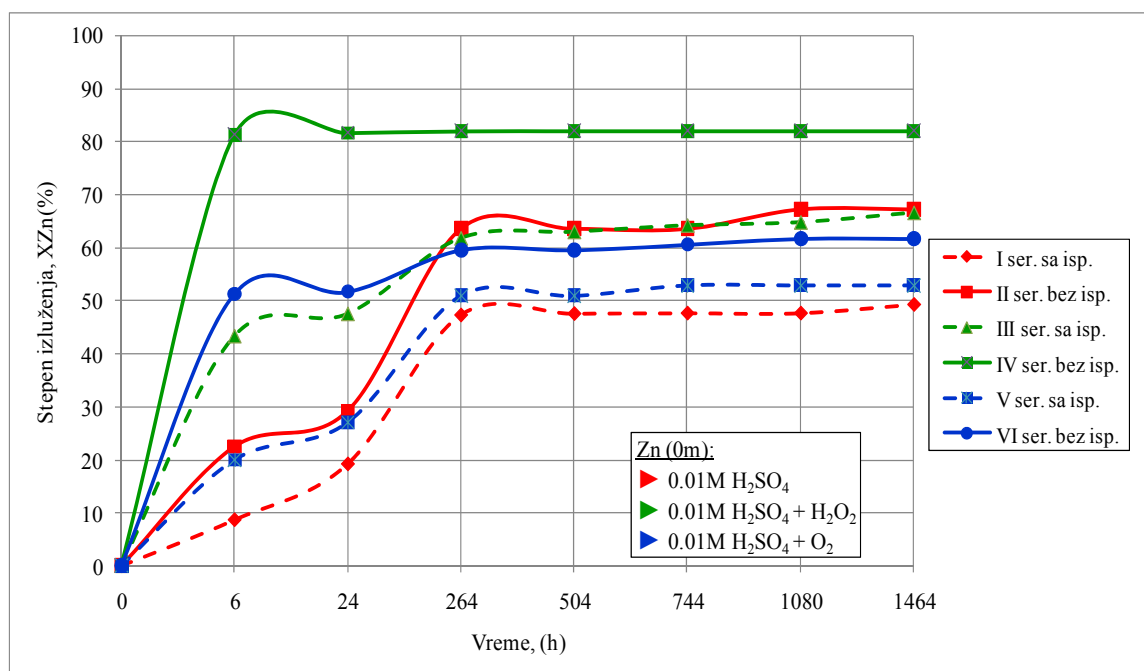
Pri luženju uzoraka sa najveće dubine jalovišta od 20 m (Slika 150) najviši stepeni izluženja gvožđa postignuti su takođe sa 3% rastvorom vodonik peroksida što potvrđuje

dejstvo vodonik peroksida kao oksidansa za većinu sulfida metala (Aydogan, 2006), i iznosili su 2.48 % i 2.74 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, uz koncentracije gvožđa u lužnim rastvorima od 3.440 g/dm³ i 3.882 g/dm³ respektivno. Uz dodatak kiselika stepen izluženja gvožđa iznosio je 1.09 % i 2.10 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, dok je korišćenjem 0.01M rastvora sumporne kiseline bez dodavanja oksidansa stepen izluženja gvožđa bio 1.03 % i 1.95 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno. Nagibi krivih u svim uzorcima pod različitim uslovima eksperimenata imaju sličan trend, odnosno skokove u izluženjima na početku luženja i nakon 24 sata luženja, dok se nakon 11 dana (264 sati) luženja stepen izluženja gvožđa stabilizovao do kraja trajanja eksperimenata. Ovakvi rezultati indiciraju na oksidaciju i rastvaranje dela sulfidne mineralizacije gvožđa u periodu između 24 i 264 sati luženja nakon prvog talasa rastvaranja lako rastvorivih oksida u početnom delu eksperimenata. Ukupni stepen izluženja gvožđa dobijen prethodnim ispiranjem i u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida na ispranom uzorku sa dubine od 20 m iznosi 3.32 % što je za 0.58 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta. Razlika u stepenu izluženja ukazuje na to da u dubljim slojevima postoji veća koncentracija minerala gvožđa koji se mogu lakše oksidisati, što je u skladu sa značajno većom koncentracijom gvožđa na ovoj dubini. Takođe, dobijeni rezultati su i posledica toga što za razliku od površinskog sloja na ovoj dubini ne postoji direktni uticaj atmosfere pa je i manji stepen rastvaranja minerala tokom vremena (Edwards i dr., 2000).

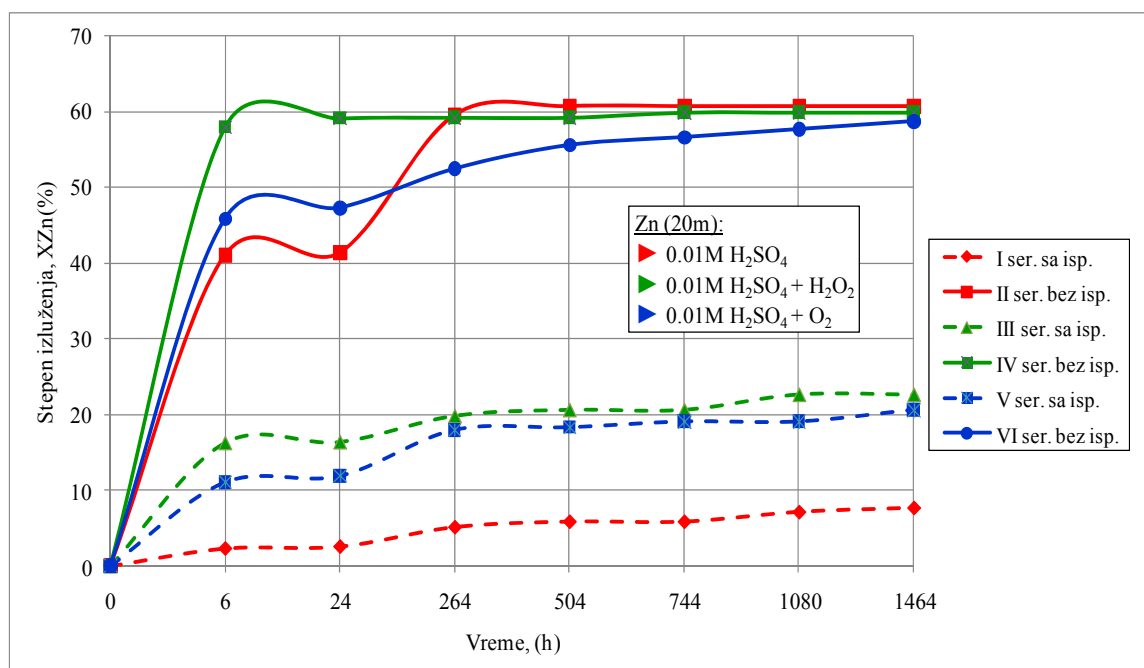
Najviši stepeni izluženja gvožđa postignuti su na uzorcima sa dubine od 1 m (Slika 151), takođe u eksperimentima sa 3% rastvorom vodonik peroksida i iznosili su 2.70 % i 5.78 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, uz koncentracije gvožđa u lužnim rastvorima od 1.093 g/dm³ i 2.425 g/dm³ respektivno. Razlog za ovako više stepene izluženja je verovatno povećani sadržaj lako rastvorivih jedinjenja i hidroksida gvožđa na dubini jalovišta od 1 do 5 m, što je ustanovljeno i višim stepenima izluženja gvožđa pri prethodnom ispiranju uzoraka. Ukupni stepen izluženja gvožđa dobijen prethodnim ispiranjem i u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida na ispranom uzorku sa dubine od 1 m iznosi 6.09 % što je za 0.31 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta. Ovako mala razlika u stepenu izluženja gvožđa na uzorcima sa i bez ispiranja, ide u prilog prethodno navedenoj konstataciji da su na ovoj dubini jalovišta prisutna lako rastvoriva jedinjenja i hidroksidi gvožđa koji su efikasno rastvoreni prethodnim ispiranjem, dok na ostalu mineralizaciju gvožđa primenjeni oksidansi nisu imali značajniji uticaj. Kao primer navedenog u realnim uslovima može poslužiti i slučaj probijanja brane flotacijskog jalovišta rudnika pirita Aznalcollar (južna Španija) aprila 1998 godine (Simón i dr., 1999) nakon čega su tokom vremenskog perioda od pet meseci praćeni ponašanje i mobilnost prisutnih sulfidnih minerala (Alastuey i dr., 1999).

5.4. Eksperimenti luženja jona teških metala iz flotacijske jalovine - CINK

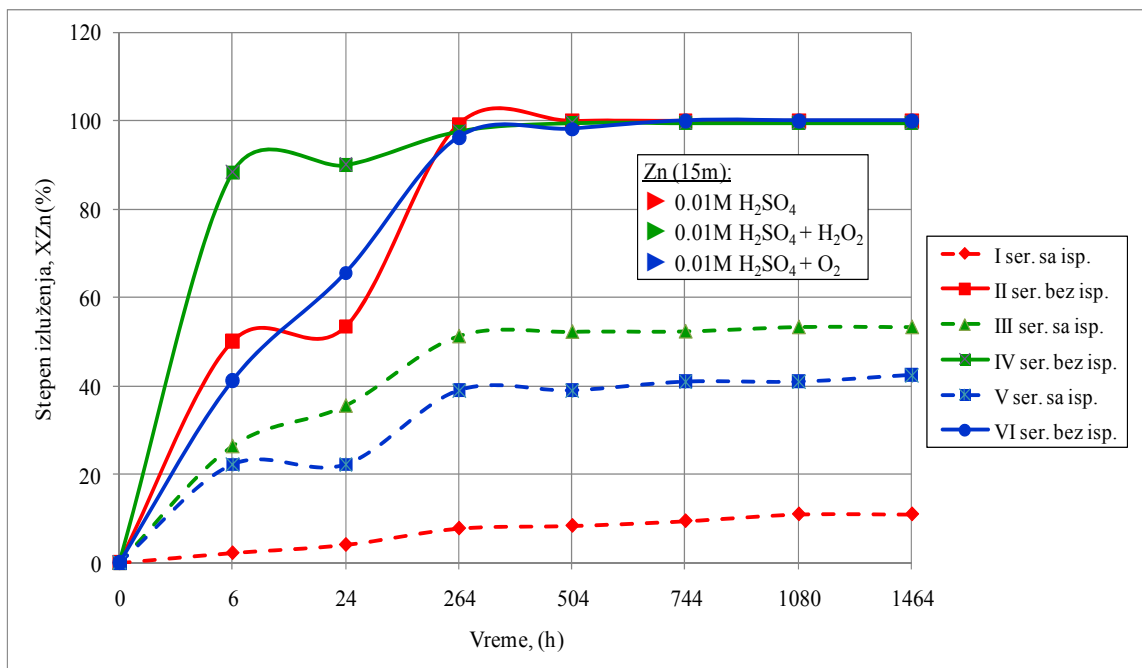
Na Slikama od 154 do 156 dat je uporedni prikaz postignutih stepena izluženja za cink na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja. Prikazani rezultati odnose se na eksperimente luženja u kiseloj sredini bez oksidanasa i uz dodatak H_2O_2 i O_2 na karakterističnim uzorcima jalovišta.



Slika 154. Promena stepena izluženja cinka tokom eksperimenta. Uzorak (0m)

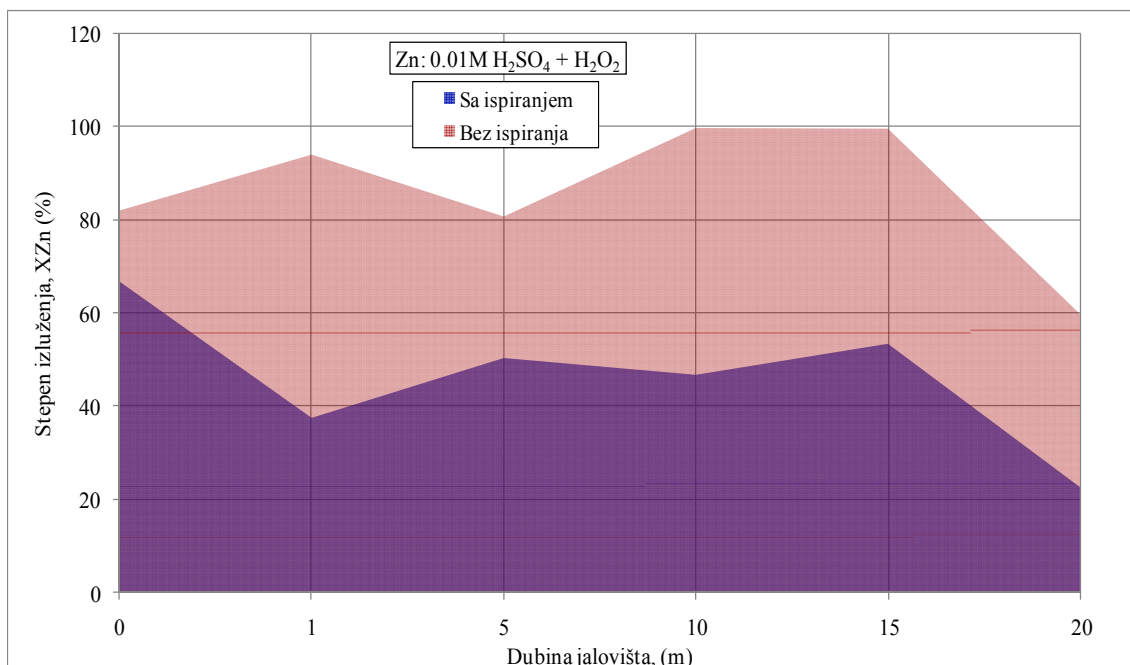


Slika 155. Promena stepena izluženja cinka tokom eksperimenta. Uzorak (20m)

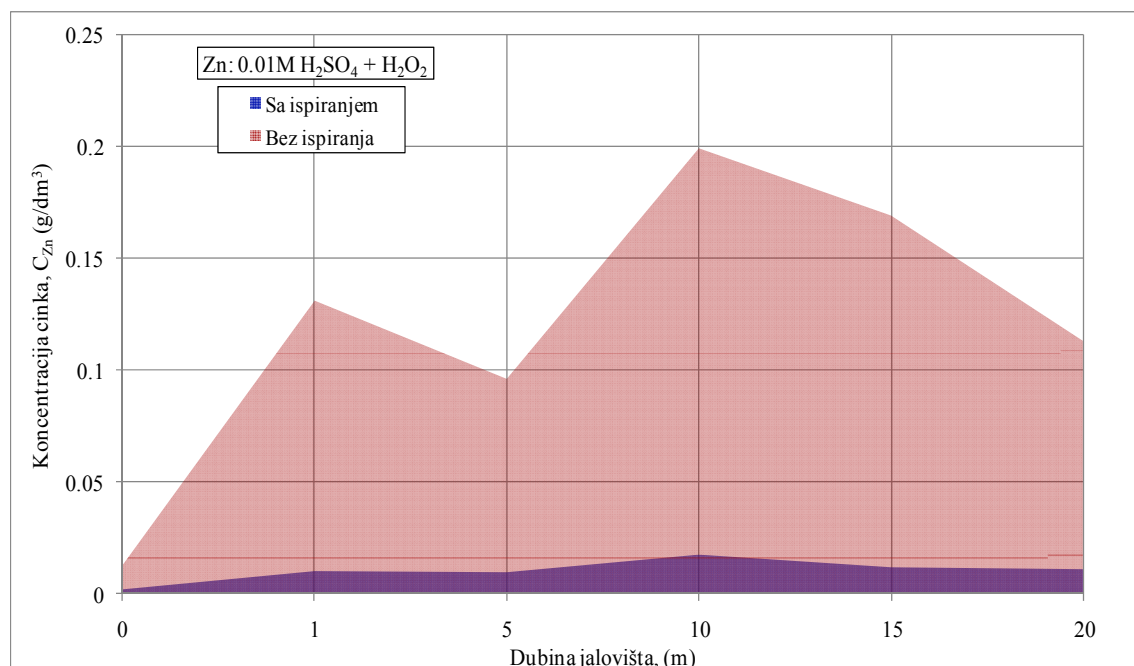


Slika 156. Promena stepena izluženja cinka tokom eksperimenta. Uzorak (15m)

Na Slici 157 prikazani su postignuti stepeni izluženja cinka na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja po dubini flotacijskog jalovišta, dok su na Slici 158 prikazane postignute koncentracije cinka u lužnim rastvorima. Prikazani rezultati se odnose na eksperimente luženja u kiseljoj sredini uz dodatak 3% rastvora vodonik peroksida.



Slika 157. Promena stepena izluženja cinka po dubini flotacijskog jalovišta.



Slika 158. Koncentracija cinka u lužnim rastvorima po dubini flotacijskog jalovišta.

Za cink se generalno mogu istaći visoki stepeni izluženja postignuti na svim uzorcima pod različitim uslovima eksperimenata, a glavni razlog je to što je dominantni nosioc cinka sfalerit, koji je u kiseloj sredini uz prisustvo oksidanasa, lako rastvoriv (Bobeck i Sue, 1985; Palencia Perez i Dutrizac, 1991; Aydogan i dr., 2005; Aydogan, 2006). U prilog toj tvrdnji ide i činjenica da je najveći deo cinka izlužen u početku eksperimenata, odnosno u prvom danu luženja dok je nakon toga prirast stepena izluženja do kraja eksperimenata bio vrlo nizak, pa su karakteristike stepena izluženja cinka nadalje bile gotovo horizontalne linije. Kao i kod ostalih elemenata, najviši stepeni izluženja, gde ima razlike u izluženjima na kraju eksperimenata, i najbrža oksidacija u početnim delovima eksperimenata postignuti su sa 3% rastvorom vodonik peroksida, nešto niži dodavanjem kiseonika i bez dodavanja oksidansa. Na uzorcima sa površinskog sloja jalovišta (Slika 154), stepen izluženja cinka sa 3% rastvorom vodonik peroksida iznosio je 66.60 % i 81.98 %, sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, uz koncentracije cinka u lužnim rastvorima od 0.002 g/dm³ i 0.013 g/dm³ respektivno. Dodavanjem kiseonika postignuta izluženja iznosila su 52.91 % i 61.68 %, sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, dok su korišćenjem 0.01M rastvora sumporne kiseline bez dodavanja oksidanasa postignuta izluženja iznosila 49.19 % i 67.20 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno. Ukupni stepen izluženja cinka dobijen prethodnim ispiranjem i u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida na ispranom uzorku iznosi 93.7 % što je za 11.72 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta. Kao i kod bakra i gvožđa, može se konstantovati da je prethodnim ispiranjem izdvojen lako rastvorivi cink što je uticalo na izrazito viši stepen oksidacije i izluženja cinka u odnosu na eksperimente bez prethodnog ispiranja uzoraka (Palencia Perez i Dutrizac, 1991).

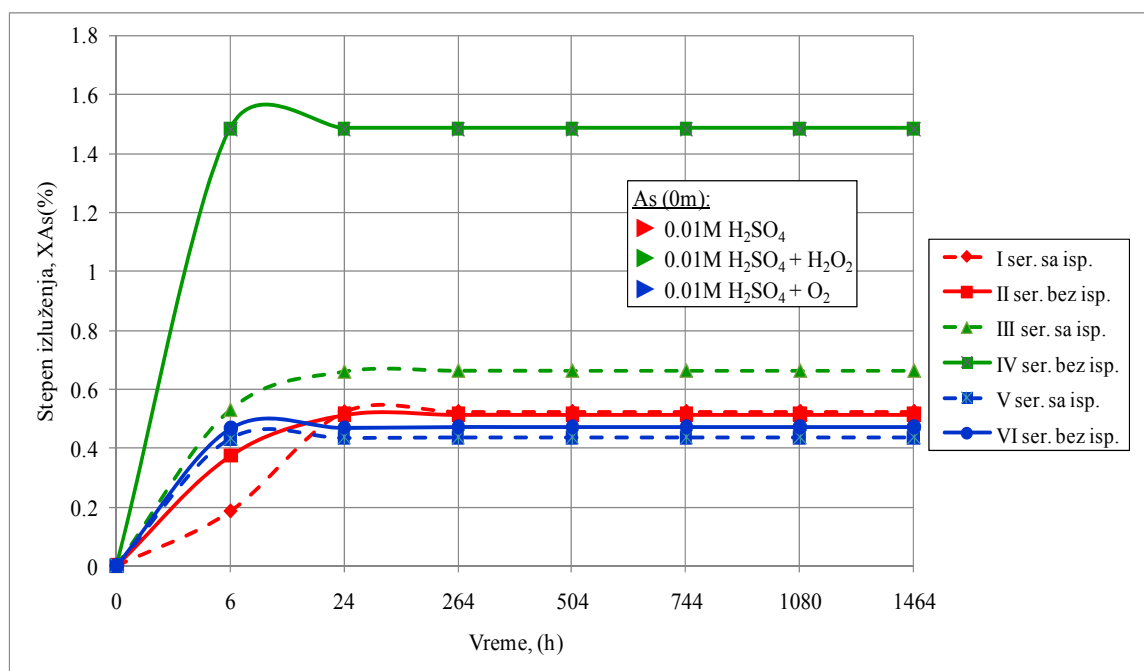
Pri luženju uzoraka sa najveće dubine jalovišta od 20 m (Slika 155) stepen izluženja cinka na uzorcima bez prethodnog ispiranja bio je na kraju eksperimenta gotovo identičan

za sve uslove eksperimenata, dok su nasuprot tome razlike izluženja na uzorcima sa prethodnim ispiranjem iznosile od 2 do 14 %. Stepen izluženja cinka u eksperimentima sa 3% rastvorom vodonik peroksida iznosio je 22.63 % i 59.83 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, uz koncentracije cinka u lužnim rastvorima od 0.0108 g/dm³ i 0.113 g/dm³ respektivno. Uz dodatak kiseonika stepen izluženja cinka iznosio je 20.61 % i 58.64 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, dok je korišćenjem 0.01M rastvora sumporne kiseline bez dodavanja oksidanasa stepen izluženja cinka bio 7.63 % i 60.68 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno. Nagibi krivih u svim uzorcima pod različitim uslovima eksperimenata imaju sličan trend, odnosno skokove u izluženjima na početku eksperimenta nakon prvih 6 sata luženja, dok se posle toga stepen izluženja stabilizovao do kraja trajanja eksperimenata. Ukupni stepen izluženja cinka dobijen prethodnim ispiranjem i u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida na ispranom uzorku sa dubine od 20 m iznosi 92.3 % što je za 32.47 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta. Ovako velika razlika u stepenu izluženja cinka u odnosu na eksperiment bez prethodnog ispiranja ukazuje na to da u dubljim slojevima postoji veća koncentracija minerala cinka koji se sa 3% rastvorom vodonik peroksida, kao snažnim oksidantom (Aydogan, 2006), mogu oksidirati. Cink na ovoj dubini ne potiče samo od sfalerita što je verovatno posledica različitog mineraloškog sastava prerađivane rude u periodu iz koga potiče jalovina na toj dubini.

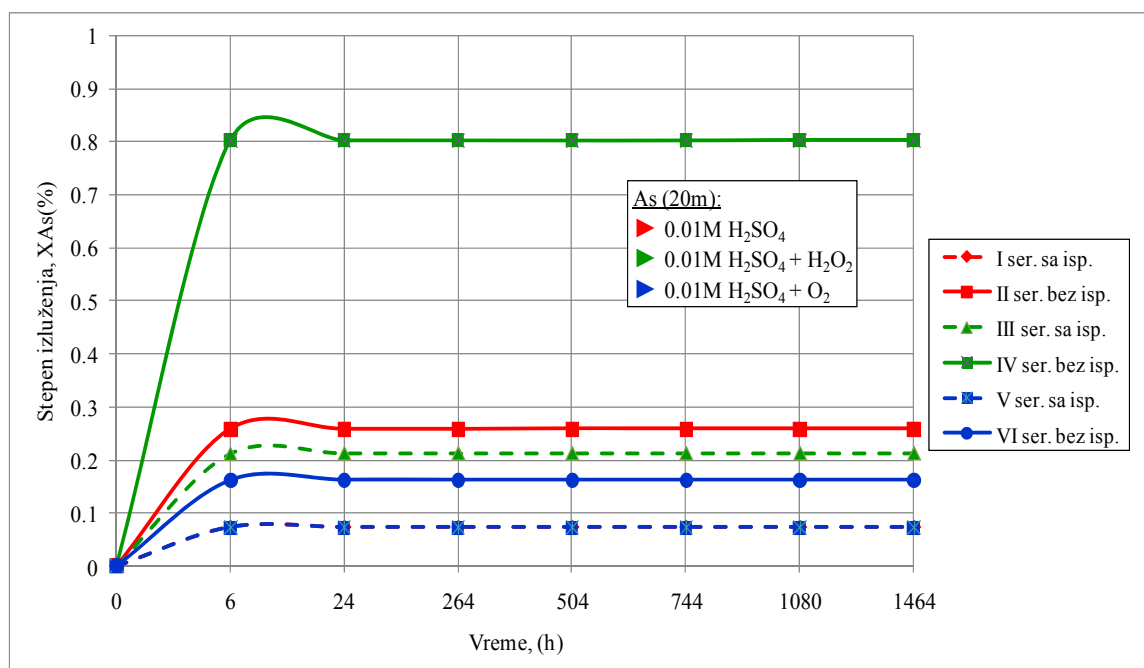
Najviši stepeni izluženja cinka postignuti su na uzorcima sa dubine od 15 m (Slika 156), i bili su gotovo identični, odnosno iznosili su oko 100 % za različite uslove eksperimenata na uzorcima bez prethodnog ispiranja. Ipak, najbrža oksidacija i rastvaranje cinka na uzorcima bez prethodnog ispiranja, ostvareni su u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida, gde je već nakon 6 sati izluženo 88 % cinka što je za 47 % više nego u eksperimentu sa dodavanjem kiseonika, odnosno za 38 % više nego u eksperimentu bez dodavanja oksidanasa za isto vreme luženja. Za navedene eksperimente luženja uzorka sa dubine od 15 m karakteristično je to što su ukupna izluženja, dobijena prethodnim ispiranjem i u kasnijim eksperimentima luženja, niža nego u slučaju luženja uzoraka bez prethodnog ispiranja, i iznosila su 93.8 %, 92.5 % i 88.5 % za eksperimente sa dodavanjem vodonik peroksida, kiseonika i bez dodatka oksidansa respektivno. Ovakvi rezultati indiciraju da su pored lako rastvorivih minerala cinka kroz prethodno ispiranje uzoraka uklonjeni i drugi lako rastvorivi minerali, i to pre svega pirit (Lowson, 1982; McKibben i Barnes, 1986; Luther, 1987; Williamson i Rimstidt, 1994; Rimstidt i Vaughan, 2003). Preko produkata svog rastvaranja, ovi minerali su očigledno doprinisili i oksidaciji sulfidnih minerala cinka i visini njegovog stepena izluženja (Bobeck i Sue, 1985; Palencia Perez i Dutrizac, 1991).

5.5. Eksperimenti luženja jona teških metala iz flotacijske jalovine - ARSEN

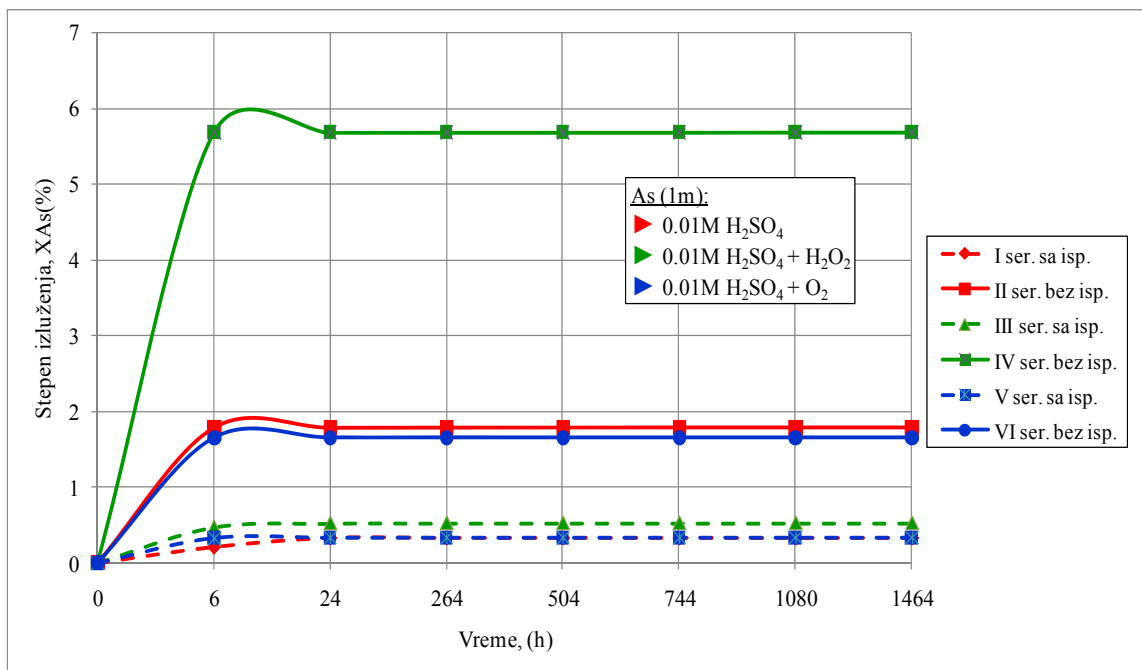
Na Slikama od 159 do 161 dat je uporedni prikaz postignutih stepena izluženja za arsen na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja. Prikazani rezultati odnose se na eksperimente luženja u kiseloj sredini bez oksidanasa i uz dodatak H_2O_2 i O_2 na karakterističnim uzorcima jalovišta.



Slika 159. Promena stepena izluženja arsena tokom eksperimenta. Uzorak (0m)

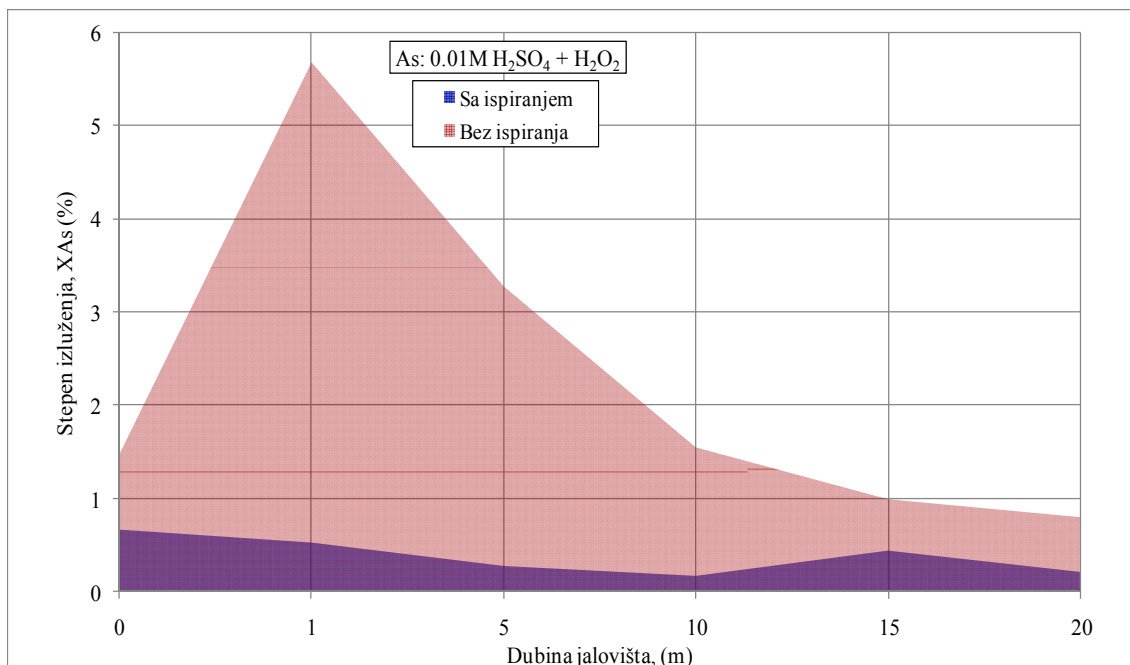


Slika 160. Promena stepena izluženja arsena tokom eksperimenta. Uzorak (20m)

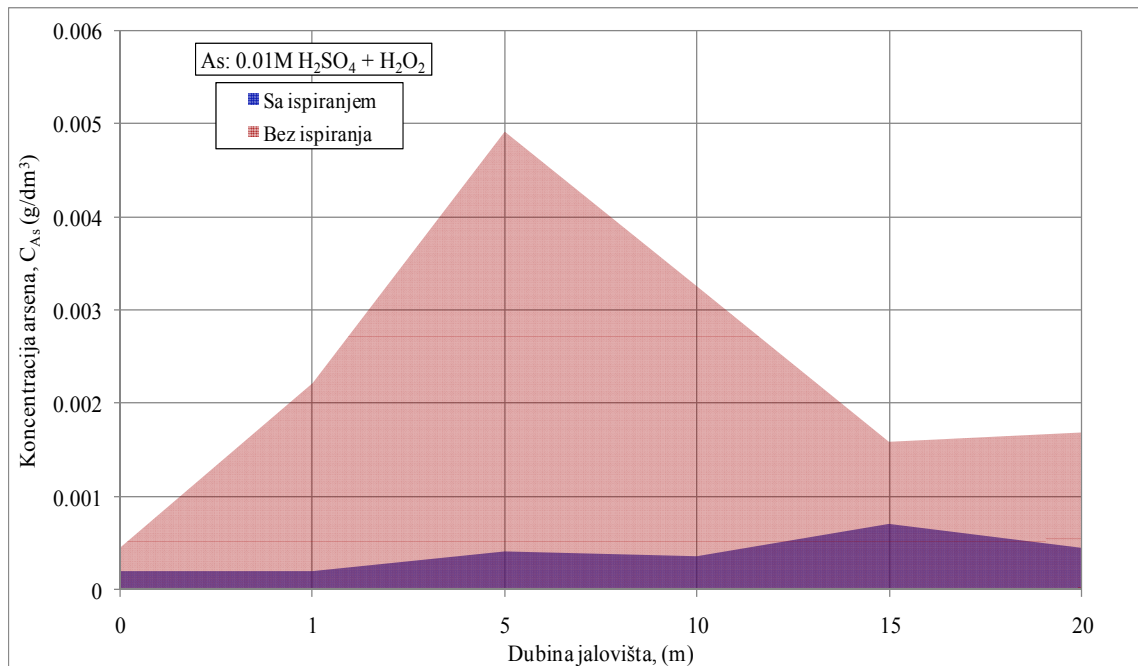


Slika 161. Promena stepena izluženja arsena tokom eksperimenta. Uzorak (1m)

Na Slici 162 prikazani su postignuti stepeni izluženja arsena na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja po dubini flotacijskog jalovišta, dok su na Slici 163 prikazane postignute koncentracije arsena u lužnim rastvorima. Prikazani rezultati se odnose na eksperimente luženja u kiseloj sredini uz dodatak 3% rastvora vodonik peroksida.



Slika 162. Promena stepena izluženja arsena po dubini flotacijskog jalovišta.



Slika 163. Koncentracija arsena u lužnim rastvorima po dubini flotacijskog jalovišta.

Glavna karakteristika rezultata luženja arsena jeste gotovo identična kinetika luženja za sve uslove eksperimenata i za sve uzorke, gde je nakon 6 sati luženja izlužen sav rastvorivi arsen, nakon čega je stepen izluženja bio isti sve do kraja trajanja eksperimenata. Stepenu izluženja arsena je generalno bio nizak, a najviša izluženja u svim ispitivanim varijantama postignuta su sa 3% rastvorom vodonik peroksida (Aydoğan, 2006). U eksperimentima sa dodavanjem kiseonika i bez dodavanja oksidansa postignuti stepeni izluženja bili su niži za 0.6 do 5 % u odnosu na eksperimente sa 3% rastvorom vodonik peroksida, dok je razlika između eksperimenata sa dodavanjem kiseonika i bez oksidansa bila gotovo neznatna. Na uzorcima sa površinskog sloja jalovišta (Slika 159), stepen izluženja arsena sa 3% rastvorom vodonik peroksida iznosio je 0.66 % i 1.48 %, sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, uz koncentracije arsena u lužnim rastvorima od 0.0002 g/dm³ i 0.00046 g/dm³ respektivno. Dodavanjem kiseonika postignuta izluženja arsena iznosila su 0.43 % i 0.47 %, sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, dok su korišćenjem 0.01M rastvora sumporne kiseline bez dodavanja oksidansa postignuta izluženja iznosila 0.52 % i 0.51 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno. Ukupni stepen izluženja arsena dobijen prethodnim ispiranjem i u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida na ispranom uzorku iznosi 4.00 % što je za 2.52 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta. S obzirom na generalno niske postignute stepene izluženja arsena, može se konstatovati da prethodno ispiranje uzoraka imalo znatan uticaj na viši stepen oksidacije i izluženja arsena u odnosu na eksperimente bez prethodnog ispiranja uzoraka jer, kao i kod ostalih elemenata, dodati oksidans nije bespotrebno trošen na oksidaciju lako rastvorljivih jedinjenja (Edwards i dr., 2000).

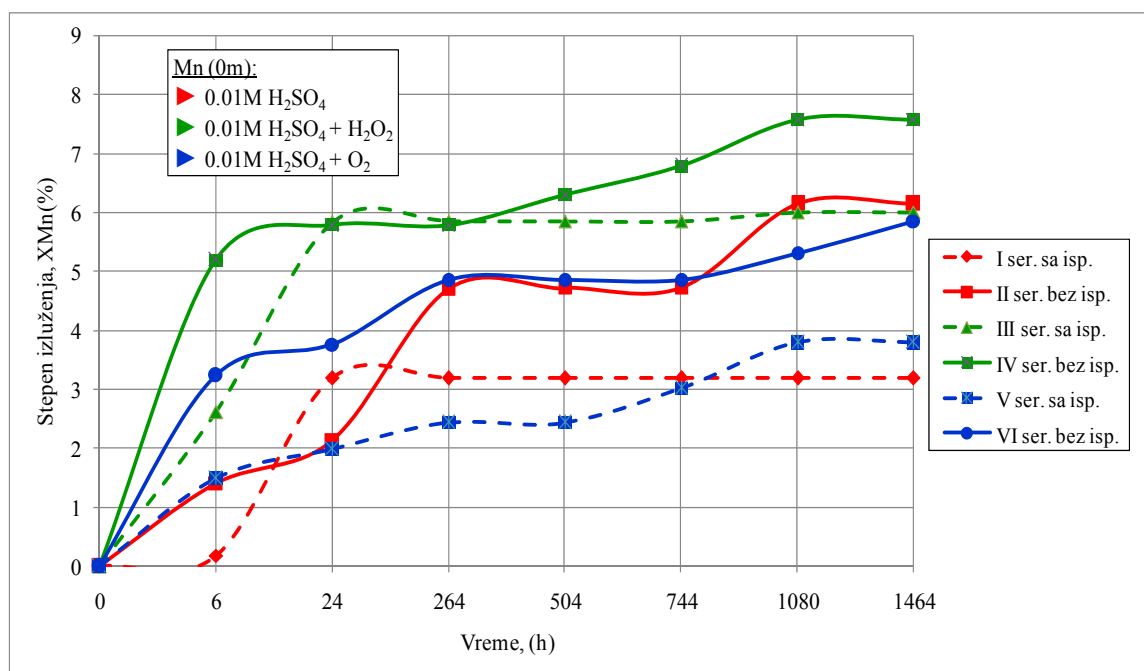
Izluženje arsena pri luženju uzoraka sa najveće dubine jalovišta od 20 m (Slika 160) imalo je identične karakteristike sa aspekta kinetike luženja, s tim što je stepen izluženja bio niži nego kod uzoraka sa površine jalovišta. Ova pojava se može objasniti izuzetno

dugim periodom odstojevanja jalovišta gde su u površinskim slojevima znatan uticaj na oksidaciju teško rastvorivih minerala arsena imale atmosferilije za razliku od dubinskih slojeva jalovišta gde to nije bio slučaj. Stepenu izluženja arsena u eksperimentima sa 3% rastvorom vodonik peroksida iznosio je 0.21 % i 0.80 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, uz koncentracije arsena u lužnim rastvorima od 0.00045 g/dm³ i 0.00169 g/dm³ respektivno. Uz dodatak kiseonika stepenu izluženja arsena iznosio je 0.07 % i 0.16 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, dok je korišćenjem 0.01M rastvora sumporne kiseline bez dodavanja oksidanasa stepenu izluženja bio 0.07 % i 0.26 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno. Razlika između ukupnog stepena izluženja arsena pri tretiranju ispranog uzorka i stepena izluženja dobijenog bez prethodnog ispiranja uzorka gotovo da ne postoji jer je prethodnim ispiranjem uzorka sa dubine od 20 m postignuto izluženje iznosilo samo 0.16 %. Ovakav nivo izluženja arsena ide u prilog prethodno navedenoj konstataciji da su u dubljim slojevima jalovišta prisutni teško rastvorivi minerali arsena koji zbog manje dostupnosti rastvora sa oksidacionim agenasima (Balderama, 1995; Benzaazoua, 2003) nisu bili prethodno oksidisani da bi bili rastvoreni kroz proces ispiranja uzoraka destilisanom vodom.

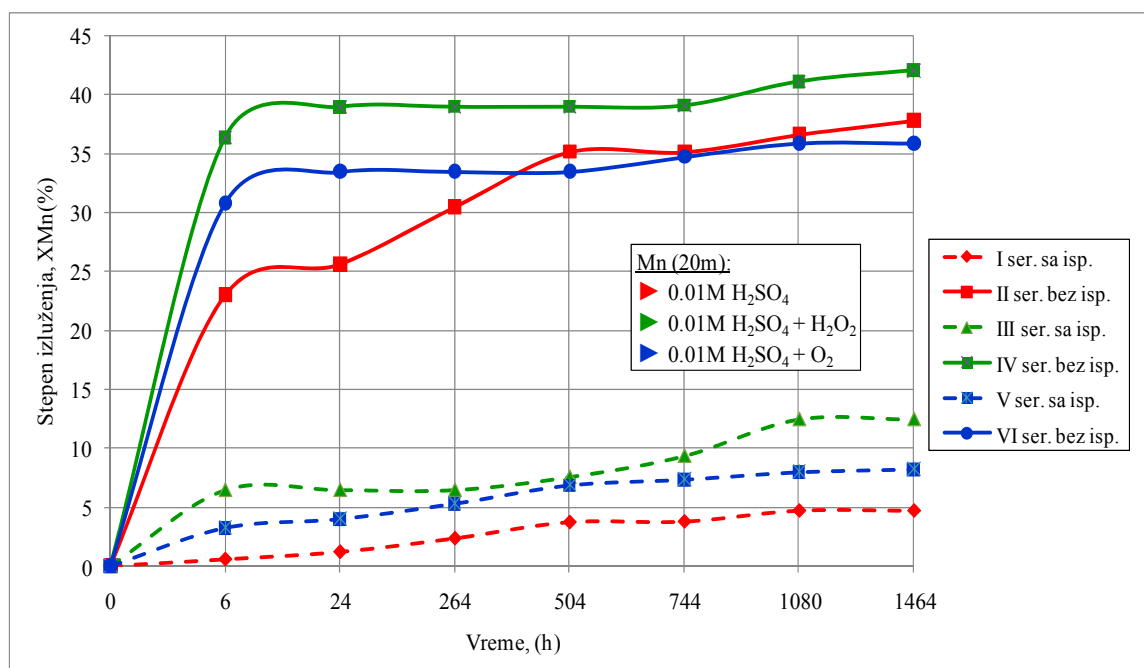
Najviši stepeni izluženja arsena postignuti su na uzorcima sa dubine od 1 m (Slika 161), sa identičnim karakteristikama kinetike izluživanja kao i kod uzoraka sa ostalih dubina flotacijskog jalovišta. Stepenu izluženja arsena u eksperimentu bez prethodnog ispiranja uzorka sa 3% rastvorom vodonik peroksida iznosio je 5.68 % što je za 4.02 % više nego u eksperimentu sa dodavanjem kiseonika, odnosno za 3.90 % više nego u eksperimentu bez dodavanja oksidanasa za isto vreme luženja. Koncentracije arsena u lužnim rastvorima pri luženju uzoraka sa i bez prethodnog ispiranja sa 3% rastvorom vodonik peroksida iznosile su 0.0002 g/dm³ i 0.00222 g/dm³ respektivno, što je više od MDK za površinske i podzemne vode po klasama kvaliteta (Milutinović S. i dr., 1997; Grubišić M. i dr., 2005). Postignuti stepeni izluženja arsena iz uzoraka sa dubine jalovišta od 1 m idu u prilog prethodno navedenoj konstataciji da značajan uticaj na stepenu izluženja arsena u površinskim i slojevima jalovišta na manjim dubinama, imaju oksidacioni agensi kao što je atmosferski kiseonik koji procesima rastvaranja i difuzije ulazi u rastvore koji perkoliraju kroz jalovište. Niži stepeni izluženja arsena u dubljim slojevima posledica su toga što je sa jedne strane manja količina rastvora koji dopru do dubljih delova jalovišta, dok je sa druge strane niža i koncentracija kiseonika u tim rastvorima jer je već izreagovao sa sulfidnim mineralima tokom perkoliranja ka dnu jalovišta. Ukupni stepenu izluženja arsena dobijen prethodnim ispiranjem i u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida na ispranom uzorku sa dubine od 1 m iznosi 3.07 % što je za 2.61 % manje nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta. Ovakav rezultat sličan je rezultatima luženja cinka iz uzorka sa dubine od 15 m gde su takođe postignuti viši stepeni izluženja pri tretiranju uzoraka bez prethodnog ispiranja. Shodno tome može se izvesti sličan zaključak da su pored lako rastvorivih minerala arsena kroz prethodno ispiranje uzoraka uklonjeni i drugi lako rastvorivi minerali, koji su preko produkata svog rastvaranja doprinosili oksidaciji sulfidnih minerala arsena i visini njegovog stepena izluženja što je u skladu sa rezultatima istraživanja Al-Abeda i dr., 2006.

5.6. Eksperimenti luženja jona teških metala iz flotacijske jalovine - MANGAN

Na Slikama 164 i 165 dat je uporedni prikaz postignutih stepena izluženja za mangan na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja. Prikazani rezultati odnose se na eksperimente luženja u kiseloj sredini bez oksidanasa i uz dodatak H_2O_2 i O_2 , na karakterističnim uzorcima jalovišta.

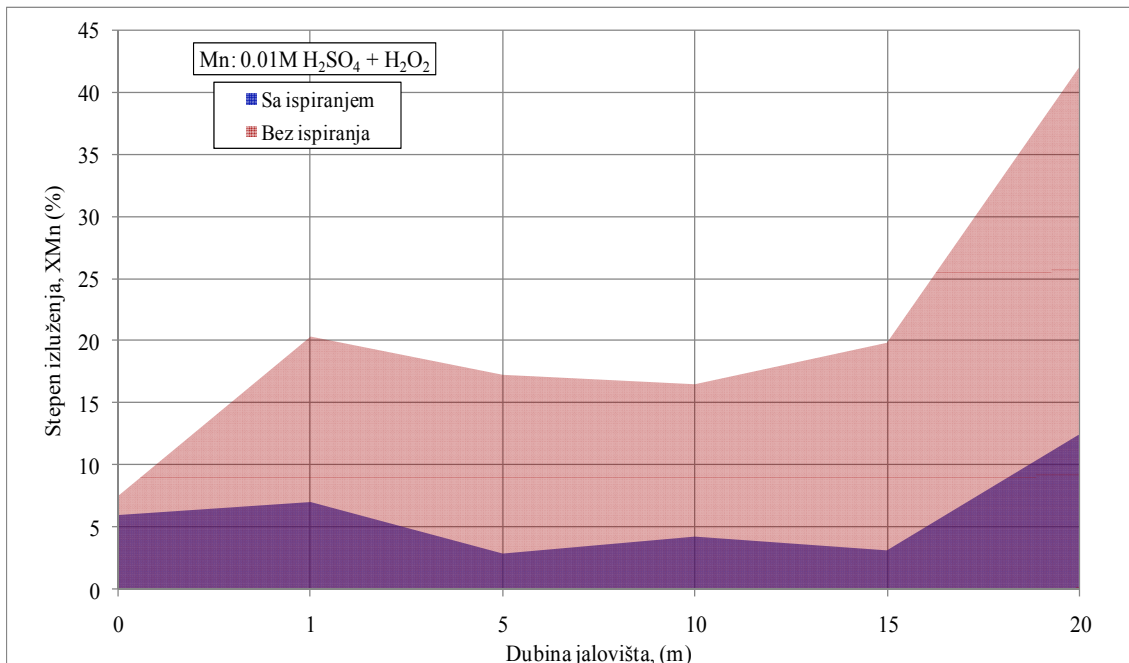


Slika 164. Promena stepena izluženja mangana tokom eksperimenta. Uzorak (0m)

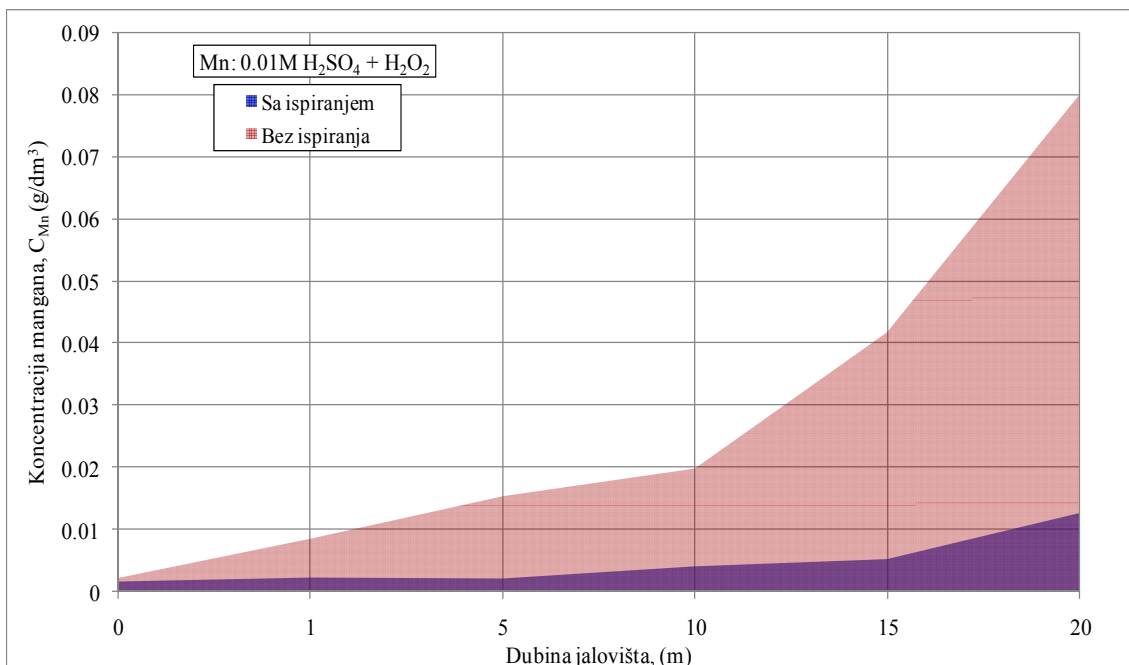


Slika 165. Promena stepena izluženja mangana tokom eksperimenta. Uzorak (20m)

Na Slici 166 prikazani su postignuti stepeni izluženja mangana na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja po dubini flotacijskog jalovišta, dok su na Slici 167 prikazane postignute koncentracije mangana u lužnim rastvorima. Prikazani rezultati se odnose na eksperimente luženja u kiseloj sredini uz dodatak 3% rastvora vodonik peroksida.



Slika 166. Promena stepena izluženja mangana po dubini flotacijskog jalovišta.



Slika 167. Koncentracija mangana u lužnim rastvorima po dubini flotacijskog jalovišta.

Mangan je, kao i ostali ispitivani metali, imao najviše stepene izluženja sa 3% rastvorom vodonik peroksida u kiseloj sredini. Pri luženju uzoraka sa površinskog sloja

flotacijskog jalovišta (Slika 164) stepen izluženja mangana postignut sa 3% rastvorom vodonik peroksida iznosio je 6.00 % i 7.57 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, uz koncentracije mangana u lužnim rastvorima od 0.00168 g/dm³ i 0.00227 g/dm³ respektivno. Dodavanjem kiseonika postignuta izluženja mangana iznosila su 3.79 % i 5.84 %, sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, dok su korišćenjem 0.01M rastvora sumporne kiseline bez dodavanja oksidanasa postignuta izluženja iznosila 3.18 % i 6.14 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno. Ukupni stepen izluženja mangana dobijen prethodnim ispiranjem i u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida na ispranom uzorku iznosi 12.33 % što je za 4.76 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta.

Najviši stepeni izluženja mangana postignuti su na uzorcima sa najveće dubine jalovišta od 20 m (Slika 165), takođe sa 3% rastvorom vodonik peroksida. Stepen izluženja mangana postignut sa 3% rastvorom vodonik peroksida iznosio je 12.46 % i 42.02 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, uz koncentracije mangana u lužnim rastvorima od 0.01271 g/dm³ i 0.07984 g/dm³ respektivno. Dodavanjem kiseonika postignuta izluženja mangana iznosila su 8.21 % i 35.81 %, sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, dok su korišćenjem 0.01M rastvora sumporne kiseline bez dodavanja oksidanasa postignuta izluženja iznosila 4.73 % i 37.76 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno. Znatno viši stepen izluženja mangana u najdubljim slojevima jalovišta posledica je pre svega višeg sadržaja mangana u dubljim delovima jalovišta kao i prisustva gvožđe(II) jona koji predstavljaju najefikasniji agens za povećanje reaktivnosti mangana (Koch, 1957; Dixit, 1987; Tekin i Bayramoglu, 1993; Kanungo, 1999; Jiang i dr., 2004; Bafghi i dr., 2008). Različita koncentracija ovih jona po dubini jalovišta može biti i jedan od glavnih razloga za varijacije stepena izluženja mangana po dubini jalovišta. Sa druge strane, različita vrsta jona gvožđa sa kojima je Mn asociran takođe utiče na razlike u reaktivnosti Mn oksida (Stollenwerk, 1994). Po karakteristikama krivih na Slici 165 vidi se da je u eksperimentima sa i bez prethodnog ispiranja uzorka kinetika rastvaranja mangana gotovo identična samo što je stepen izluženja kod tretiranja uzoraka sa prethodnim ispiranjem niži, što je posledica uklanjanja određene količine mangana tokom faze prethodnog ispiranja uzoraka. Sa druge strane, ukupni stepen izluženja mangana dobijen prethodnim ispiranjem i u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida na ispranom uzorku sa dubine od 20 m iznosi 53.00 % što je za 10.98 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta. Ukupni stepen izluženja mangana pri tretiranju ispranog uzorka sa dodavanjem kiseonika iznosi 50.74 % što je za 14.93 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta, dok je u eksperimentu sa 0.01M rastvorom sumporne kiseline bez dodavanja oksidanasa ukupan stepen izluženja 48.94 % što je za 11.18 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta. Iz prikazanih rezultata stepena izluženja postignutih pri tretiranju uzoraka sa i bez prethodnog ispiranja vidi se da se razlike u stepenu izluženja kreću između 11 i 15 % u korist eksperimenata sa prethodnim ispiranjem. Stoga se i za slučaj mangana može izvesti zaključak da su prethodnim ispiranjem uzoraka odstranjena lakše rastvoriva jedinjenja tako da su tokom eksperimenata luženja primenjeni oksidansi efikasnije reagovali i rastvarali preostale minerale mangana.

6. ZAKLJUČAK

Na osnovu prezentiranih rezultata izvršenih istraživanja u ovom radu mogu se izvući sledeći zaključci:

- Flotacijska jalovina je fino usitnjeni otpadni materijal sa 55.3 % čestica manjih od 0.074 mm, što predstavlja realnu predispoziciju za povećanu reaktivnost prisutnih sulfidnih minerala i generisanje AMD-a.
- U kumulativnom kompozitnom uzorku bakar, cink i arsen imali su izrazito visoke koncentracije i to: 3000 mg/kg, 250 mg/kg i 130 mg/kg, respektivno.
- Najviše koncentracije bakra (6700 mg/kg (B3)), cinka (550 mg/kg (B2)) i arsena (290 mg/kg (B6)) izmerene su u uzorcima sa dubine od 15 m, 10 m i 15 m respektivno.
- Dominantni sulfidni mineral je pirit sa masenim učešćem od 21.57 %, dok kumulativno učešće jalovih minerala, koje predstavljaju kvarc, silikati i karbonati, iznosi 77 %. Ostali sulfidi i oksidi metala imaju kumulativno učešće od 1.43 %, od čega 0.63 % sulfidi i 0.8 % oksidi.
- Prosečna oslobođenost sulfidnih minerala iznosi 89 %, dok oslobođenost piritu iznosi 90.9 %, što u prisustvu vode i atmosferskog kiseonika predstavlja veliki reaktivni potencijal.
- Prosečna oslobođenost minerala bakra iznosi 38.7 %.
- Glavni nosioci bakra u staroj flotacijskoj jalovini su kovelin, halkopirit, enargit, halkozin, bornit i tetraedrit. Na osnovu masenog učešća i njihovih karakteristika rastvaranja, kao glavni izvor za oslobađanje jona bakra iz ovog otpadnog materijala i zagađenje okoline, mogu se izdvojiti kovelin, enargit i halkozin.
- Glavni izvori zagađenja jonima arsena su enargit i arsenopirit, dok je sfalerit jedini prisutan mineral cinka.
- Kiselost stare flotacijske jalovine je izrazito visoka sa pH vrednostima između 2.25 i 4.22.
- Razlike između pH_{H_2O} i pH_{KCL} vrednosti po dubini jalovišta su vrlo male u uzorcima iz svih istražnih bušotina, što indicira da su sulfidi a pre svega pirit u ovom materijalu, već dostigli visoki stepen reaktivnosti.
- Zbog povećane kiselosti jalovine, od površine pa sve do dna flotacijskog jalovišta, može se zaključiti da je ovaj otpadni materijal vodopropustan, što uz povećane koncentracije i oslobođenost teških metala ukazuje na idealne uslove za dugoročno zagađenje okoline usled stvaranja kontaminiranih kiselih rudničkih voda.
- Koncentracija praćenih toksičnih elemenata u ispitivanim uzorcima zemljišta izrazito je povećana u odnosu na MDK: bakar (do 5000mg/kg), cink (do 600mg/kg), olovo (do 390mg/kg) i arsen (do 280mg/kg).
- Značajno povećana koncentracija u uzorku nanosnog zemljišta pomešanog sa organskim ostacima koprive - *Urtica Dioica*, indicira da je došlo do akumulacije jona toksičnih elemenata nakon njihovog izluživanja iz jalovine kao i nakon raspada biljaka koje su akumulirale određenu količinu ovih elemenata.

- U uzorcima zemljišta na obodu jalovišta izmerene su takođe povećane koncentracije jona teških metala što upućuje na izrazitu akumulaciju ovih elemenata putem adsorpcije preko sistema korenja biljaka koje dopire do kontaminiranog materijala.
- Uzorkovane vrste zeljastih i drvenastih biljaka, sa i iz neposredne okoline jalovišta, usvojile su i akumulirale određenu količinu jona teških metala u biljnom materijalu (koren, stablo, list) a najviše zabeležene koncentracije iznosile su za bakar (do 770 mg/kg), cink (do 360mg/kg) i arsen (do 58mg/kg).
- Maksimalne vrednosti koncentracija bakra, cinka i arsena izmerene su u korenu jednogodišnje livadarke sa nanosnog sloja zemljišta na samom jalovištu, dok su nešto niže koncentracije, osim za arsen koji ima znatno nižu koncentraciju, izmerene u listovima višegodišnjih drvenastih biljaka (breze i bagrema).
- Koncentracija jona teških metala u drvenastim biljkama raste od korena ka listovima gde je i najveća.
- Bakar i cink uglavnom imaju povećane koncentracije i u zeljastim i drvenastim biljkama, dok je povećana akumulacija arsena zabeležena u grupi zeljastih biljaka i listovima breze.
- Merljive koncentracije kadmijuma zabeležene su samo u brezi sa nanosnog sloja zemljišta na jalovištu sa najvišom koncentracijom u stablu (2.2mg/kg).
- Povećana koncentracija olova izmerena je u korenu jednogodišnje livadarke sa jalovišta i listu breze iz neposredne okoline jalovišta dok su u ostalim uzorcima koncentracije bile ispod granice detekcije.
- Najviša koncentracija mangana izmerena je u listu barske trske (70mg/kg), nešto niža u listu breze sa jalovišta (58mg/kg) dok se u ostalim uzorcima kretala uglavnom u granicama između 10-35mg/kg.
- Na osnovu adsorbovanih količina teških metala u ispitivanim zeljastim i drvenastim biljkama može se istaći da najveću mobilnost, u kiseloj sredini kakva vlada na posmatranom flotacijskom jalovištu, imaju joni bakra i cinka, a znatno manju joni arsena i mangana.
- Postignuta visoka izluženja pojedinih teških metala tokom prethodnog ispiranja destilisanom vodom bez dodavanja oksidanasa, izuzev prisutnog kiseonika iz vazduha, ukazuju na prisustvo lako rastvornih oksidnih i sulfatnih jedinjenja. Najviši stepeni izluženja pri prethodnom ispiranju uzoraka iznosili su za: bakar (75.33 % sa koncentracijom bakra od 0.410 g/dm³ na dubini od 5 m), gvožđe (8.10 % sa koncentracijom gvožđa od 1.330 g/dm³ na dubini od 5 m), cink (87.07 % sa koncentracijom cinka od 0.029 g/dm³ na dubini od 15 m), arsen (1.00 % sa koncentracijom arsena od 0.000088 g/dm³ na dubini od 1 m), mangan (46.36 % sa koncentracijom mangana od 0.0180 g/dm³ na dubini od 20 m) dok se olovo nije izluživalo.
- Visoki stepen izluženja bakra (do 75.33 %) pri prethodnom ispiranju indicira prisustvo bakar-sulfata (plavog kamena) što je verovatno posledica dugogodišnjeg odstojevanja jalovine u jalovištu gde je usled delovanja kiseonika iz vazduha i prisutnih bakterija u samoj sirovini, došlo do oksidacije dela sulfidnih minerala i stvaranja sulfata bakra. Stepem izluženja ne prati sadržaj bakra u početnim uzorcima jer najveći stepen izluženja nije postignut na uzorku sa najvišim sadržajem bakra

koji je izuzet na dubini od 20 m što indicira niži stepen oksidacije sulfidnih minerala u dubljim delovima jalovišta.

- Najviši stepen izluženja gvožđa pri prethodnom ispiranju iznosi 8.10 % i postignut je na uzorku sa dubine od 5 m, gde nije najviša koncentracija gvožđa ali je prisutan verovatno veći udeo hidroksida gvožđa koji se inače rastvaraju pre pirita.
- Visoka izluženja cinka pri prethodnom ispiranju (od 74.68 % do max. 87.07 % na dubini od 15 m) su posledica toga što je dominantni nosioc cinka sfalerit.
- Arsen je tokom faze prethodnog ispiranja izlužen u vrlo niskom stepenu, maksimalno do 1 % na uzorku sa dubine od 1 m što je posledica pH vrednosti lužnog rastvora od 2.84 koja nije optimalna za izluživanje ovog elementa.
- Izluženja mangana su pri prethodnom ispiranju uzoraka relativno visoka i kreću se između 15.48 % do 46.36 %, izuzev površinskog sloja gde je stepen izluženja bio samo 5.33 %. Ipak, stepen izluženja ne prati koncentraciju mangana u početnim uzorcima niti pH vrednost dobijenog filtrata što je posledica neravnomerne raspodela pirita u jalovištu kao i nejednak stepen njegove oksidacije, odnosno različiti oblici jona gvožđa prisutnih u jalovištu.
- Najviši stepeni izluženja svih praćenih metala u eksperimentima luženja postignuti su sa 0.01M rastvorom sumporne kiseline uz dodatak vodonik peroksida (3% rastvor H_2O_2).
- Stepni izluženja praćenih metala, u eksperimentima luženja pod različitim uslovima, ne prate koncentracije metala u početnim uzorcima što je u najvećem posledica neravnomerne raspodele pirita u jalovištu kao i nejednak stepen njegove oksidacije.
- Najviši stepeni izluženja bakra postignuti su na uzorcima sa dubine od 5 m, u eksperimentima sa 3% rastvorom vodonik peroksida i iznosili su 77.34 % i 59.88 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, uz koncentracije bakra u lužnim rastvorima od 0.475 g/dm^3 i 1.497 g/dm^3 respektivno. Preračunati ukupni stepen izluženja bakra na prethodno ispranom uzorku iznosi 94.34 % što je za 34.46 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta.
- Najveća izmerena koncentracija bakra (2.188 g/dm^3) u lužnom rastvoru postignuta je pri luženju uzorka bez prethodnog ispiranja sa dubine 10 m takođe u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida.
- Najviši stepeni izluženja gvožđa postignuti su na uzorcima sa dubine od 1 m, takođe u eksperimentima sa 3% rastvorom vodonik peroksida i iznosili su 2.70 % i 5.78 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, uz koncentracije gvožđa u lužnim rastvorima od 1.093 g/dm^3 i 2.425 g/dm^3 respektivno. Ukupni stepen izluženja gvožđa dobijen prethodnim ispiranjem i u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida na ispranom uzorku sa dubine od 1 m iznosi 6.09 % što je za 0.31 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta.
- Najveća izmerena koncentracija gvožđa (3.822 g/dm^3) u lužnom rastvoru postignuta je pri luženju uzorka bez prethodnog ispiranja sa dubine 20 m u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida.

- Cink je generalno imao izuzetno visok stepen izluženja na svim uzorcima pod različitim uslovima eksperimenata, a glavni razlog je to što je dominantni nosioc cinka sfalerit lako rastvoriv u kiseloj sredini uz prisustvo oksidanasa. Najviši stepeni izluženja cinka postignuti su na uzorcima sa dubine od 15 m i bili su gotovo identični, odnosno iznosili su oko 100 % za različite uslove eksperimenata na uzorcima bez prethodnog ispiranja. Ipak, najbrža oksidacija i rastvaranje cinka na uzorcima bez prethodnog ispiranja, ostvareni su u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida, gde je već nakon 6 sati izluženo 88 % cinka što je za 47 % više nego u eksperimentu sa dodavanjem kiseonika, odnosno za 38 % više nego u eksperimentu bez dodavanja oksidanasa za isto vreme luženja. Za navedene eksperimente luženja uzorka sa dubine od 15 m karakteristično je to što su ukupna izluženja, dobijena prethodnim ispiranjem i u kasnijim eksperimentima luženja, niža nego u slučaju luženja uzorka bez prethodnog ispiranja, i iznosila su 93.8 %, 92.5 % i 88.5 % za eksperimente sa dodavanjem vodonik peroksida, kiseonika i bez dodatka oksidansa respektivno.
- Najveća izmerena koncentracija cinka (0.199 g/dm^3) u lužnom rastvoru postignuta je pri luženju uzorka bez prethodnog ispiranja sa dubine 10 m u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida.
- Glavna karakteristika rezultata luženja arsena jeste gotovo identična kinetika luženja za sve uslove eksperimenata i za sve uzorke, gde je nakon 6 sati luženja izlužen sav rastvorivi arsen, nakon čega je stepen izluženja bio isti sve do kraja trajanja eksperimenata. Najviši stepen izluženja arsena postignut je na uzorku sa dubine od 1 m u eksperimentu bez prethodnog ispiranja uzorka sa 3% rastvorom vodonik peroksida iznosio je 5.68 % što je za 4.02 % više nego u eksperimentu sa dodavanjem kiseonika, odnosno za 3.90 % više nego u eksperimentu bez dodavanja oksidanasa za isto vreme luženja. Koncentracije arsena u lužnim rastvorima pri luženju uzorka sa i bez prethodnog ispiranja sa 3% rastvorom vodonik peroksida iznosile su 0.0002 g/dm^3 i 0.00222 g/dm^3 respektivno. Ukupni stepen izluženja arsena dobijen prethodnim ispiranjem i u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida na ispranom uzorku sa dubine od 1 m iznosi 3.07 % što je za 2.61 % manje nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta.
- Najveća izmerena koncentracija arsena (0.00492 g/dm^3) u lužnom rastvoru postignuta je pri luženju uzorka bez prethodnog ispiranja sa dubine 5 m u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida.
- Najviši stepeni izluženja mangana postignuti su na uzorcima sa najveće dubine jalovišta od 20 m takođe sa 3% rastvorom vodonik peroksida i iznosili su 12.46 % i 42.02 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, uz koncentracije mangana u lužnim rastvorima od 0.01271 g/dm^3 i 0.07984 g/dm^3 respektivno. Dobijena koncentracija mangana (0.07984 g/dm^3) pri luženju uzorka sa ove dubine predstavlja ujedno i najveću izmerenu koncentraciju mangana u lužnom rastvoru. Dodavanjem kiseonika postignuta izluženja mangana iznosila su 8.21 % i 35.81 %, sa i bez prethodnog ispiranja respektivno, dok su korišćenjem 0.01M rastvora sumporne kiseline bez dodavanja oksidanasa postignuta izluženja iznosila 4.73 % i 37.76 % na uzorcima sa i bez prethodnog ispiranja respektivno. Ukupni stepen izluženja mangana dobijen prethodnim ispiranjem i u eksperimentu sa 3% rastvorom vodonik peroksida na ispranom uzorku sa dubine od 20 m iznosi 53.00 %

što je za 10.98 % više nego u eksperimentu bez prethodnog ispiranja pod istim uslovima eksperimenta.

- Na osnovu svih navedenih rezultata istraživanja u ovom radu može se istaći da stara flotacijska jalovina predstavlja otpadni materijal koji izložen atmosfersko – klimatskim uslovima ima izrazitu karakteristiku generisanja kontaminiranih kiselih rudničkih voda što direktno utiče na zagađenje okolnog zemljišta kao i površinskih i podzemnih vodenih sistema. Samim tim, može se zaključiti da ovaj otpadni materijal prouzrokuje zagađenje koje nije samo lokalnog već i znatno šireg regionalnog karaktera.
- U skladu sa utvrđenom karakteristikom generisanja zagađenja jonima teških metala iz stare flotacijske jalovine, nameće se potreba što hitnijeg rešavanja ovog ekološkog problema. Pri definisanju metode za tretman ovog otpadnog materijala treba uzeti u obzir i činjenicu da je prethodnim istraživanjima utvrđena mogućnost revalorizacije bakra, što upućuje na kompleksan pristup, koji bi trebalo da reši ekološki problem uz ostvarivanje određenih ekonomskih efekata.

LITERATURA

- Al-Abed Souhail R., Jegadeesan G., Purandare J., Allen D.: *Arsenic release from iron rich mineral processing waste: Influence of pH and redox potential*. Chemosphere, No.66, 775-782, (2007).
- Alastuey A., Garcia-Sánchez A., López F., Querol X.: *Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadiamar valley after the Aznalcollar spill, south-west Spain*. The Science of the Total environment, No.242, 41-55, (1999).
- Alpers C.N., Blowes D.W.: *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*. ACS Symposium Ser. 550, American Chemical Society, Washington DC, (1994).
- Andrade S., Moffett J., Correa J.A.: *Distribution of dissolved species and suspended particulate copper in an intertidal ecosystem affected by copper mine tailings in Northern Chile*. Marine Chemistry, No.101 (3/4), 203-212, (2006).
- Antonijević M.M., Dimitrijević M.D., Stevanović Z.O., Šerbula S.M., Bogdanović G.D.: *Investigation of the possibility of copper recovery from flotation tailings by acid leaching*. Journal of Hazardous Materials, No.158,23-34, (2008).
- Asai S., Konishi Y.: *Reductive dissolution of MnO₂ in aqueous sulfur dioxide solutions*. Canadian Journal of Chemical Engineering, No.64 (2), 237-242, (1986).
- Aydogan S., Aras A., Canbazoglu M.: *Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching*. Chem. Eng. J., No.114, 67-72, (2005).
- Aydogan S.: *Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acidic medium*. Chem. Eng. J., No.123, 65-70, (2006).
- Baker A.J.M., Reeves R.D., McGrath S.P.: *In situ decontamination of heavy metals polluted soils using crops of meta-accumulating plants: a feasibility study*. In situ Bioreclamation, eds Hinchee R.E., RF Olfenbuttel, Butterwoth-Heinemann, 539-544, (1991).
- Bafghi M.Sh., Zakeri A., Ghasemi Z., Adeli M.: *Reductive dissolution of manganese ore in sulfuric acid in the presence of iron metal*. Hydrometallurgy, No.90, 207-212, (2008).
- Baker B.J., Banfield J.F.: *Microbial communities in acid mine drainage*. FEMS Microbiology Ecology, No.44, 139-152, (2003).
- Balderama R.M.: *Tailings reprocessing as source of acid rock drainage*. XIX International Mineral Processing Congress, Proc. Vol.4, 115-119, (1995).
- Balistrieri S.L., Box S.E., Bookstrom A.A., Ikramuddin M.: *Assessing the Influence of Reacting Pyrite and Carbonate Minerals on the Geochemistry of Drainage in the Coeur d'Alene Mining District*. Environmental Science Technology, No.33, 3347-3353, (1999).

- Banks W.G., Younger P.L., Arnesen R.T., Iversen E.R., Banks S.B.: *Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly*. Environmental Geology, No.32, 157-173, (1997).
- Bañuelos G.S., Shannon M.C., Ajwa H., Draper J.H., Jordahl J., Licht L.: *Phytoextraction and accumulation of boron and selenium by Populus hybrid clones*. International Journal of Phytoremediation, No.1(1), 81-96, (1999).
- Battaglia F., Hugues P., Cabral T., Cezac P., Garcia J.L., Morin D.: *The mutual effect of mixed Thiobacilli and Leptospirilli populations on pyrite bioleaching*. Minerals Engineering, No.11, 195-205, (1998).
- Baumann A.: *Das Verhalten von Zinksätzen gegen Pflanzen und im Boden*. Landwirtsch, Vers.-Statn., No.31, 1-53, (1885).
- Bayers H.G.: *Selenium occurrence in certain soils in the United States with a discussion of the related topics*. US Dept. Agric., Technology Bulletin, No.482, 1-47, (1935).
- Benvenuti M., Mascaro I., Corsini F., Lattanzi P., Parrini P., Tanelli G.: *Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano (Southern Tuscany, Italy)*. Environmental Geology, No.30, 238-243, (1997).
- Benzaazoua M., Kongolo M.: *Physico-chemical properties of tailing slurries during environmental desulphurization by froth flotation*. International Journal of Mineral Processing, No. 69, 221-234, (2003).
- Bernier L.R.: *The potential use of serpentinite in the passive treatment of acid mine drainage: batch experiments*. Environmental Geology, No.47, 670-684, (2005).
- Blowes D.W., Ptacek C.J.: *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes*. Mineralogical Association of Canada, Waterloo, Ontario, 271-292, (1994).
- Bobeck G.E., Sue H.: *The kinetics of dissolution of sphalerite in ferric chloride solution*. Metall. Trans., No.16 (B), 413-424, (1985).
- Bogdanović G.: *Izveštaj realizacije projekta javnog rada "Rekultivacija rudničkih jalovišta- Ogljedno polje rekultivacije starog flotacijskog jalovišta u Boru"*, Tehnički fakultet Bor, (2009).
- Bonnissel-Gissinger P., Alnot M., Ehrhardt J.J., Behra P.: *Surface Oxidation of Pyrite as a function of pH*. Environmental Science & Technology, No.32, 2839-2845, (1998).
- Boon M., Heijnen J.J.: *Chemical oxidation kinetic of pyrite in bioleaching processes*. Hydrometallurgy, No.48, 27-41, (1998).
- Borda M.J., Strongin D.R., Schoonen M.A.: *A vibrational spectroscopic study of the oxidation of pyrite by molecular oxygen*. Geochimica Cosmochim. Acta, No.68, 1807-1813, (2004).

- Bornstein J., Hedstrom W.E., Scott T.R.: *Oxygen diffusion rate relationships under three soil conditions*. LSA Exp. Sta., Technollogy Bulletin, Maine University, No.98, 12, (1980).
- Brooks R.R.: *General introduction*. In R.R. Brooks (ed.), *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals*. CAB International, New York, 1-14, (1998a).
- Brooks R.R.: *Geobotany and Hyperaccumulators*. In R.R. Brooks (ed.), *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals*. CAB International, New York, 55-94, (1998b).
- Bruhn D.: *Assessment of Environmental Monitoring Capacities in Bor – Mission Report*, UNEP/Post-Conflict Assessment Unit, Geneva, (2002).
- Bryan C.G., Hallberg D.B., Johnson D.B.: *Mobilisation of metals in mineral tailings at the abandoned Sao Domingos copper mine (Portugal) by indigenous acidophilic bacteria*. Hydrometallurgy, No.83, 184-194, (2006).
- Chaudhury G.R., Skula L.B., Das R.P.: *Utilisation of low-grade pyrites through bacterial leaching*. Int. J. Miner. Process, No.26, 275-284, (1989).
- CokićZ., Stavretović N., Perović V., Manjasek S., Zarić J.: *Travne vrste i njihova upotreba u sanaciji deponija pepela i šljake*. Ekološka Istina, Bor, Zbornik Radova, 217-219, (2005).
- Conesa H.M., Faz A., Arnolds R.: *Heavy metal accumulation and tolerance in plant from mine tailings of the semiarid Cartagena-La Union mining district (SE Spain)*. Science Total Environmental, No.266, 1-11, (2006).
- Cornish J.E., Goldberg W.C., Levine R.S., Benemann J.R.: *Phytoremediation of soils contaminated with toxic elements and radionuclides*. In R.E. Hinchee, 55-63, (1995).
- Cortina J.L., Lagreca I., De Pablo J., Cama J., Ayora C.: *Passive in-situ remediation of metal-polluted water with caustic magnesia: evidence from column experiments*. Environmental Science Technology, No.37, 1971-1977, (2003).
- Cunningham S.D., Berti W.R., Huang J.W.: *Phytoremediation of contaminated soils*. Trend Biotechnology, No.13, 393-397, (1995).
- Das S.C. Sahoo P.K., Rao P.K.: *Extraction of manganese from low grade manganese ores by FeSO₄ leaching*. Hidrometallurgy, No.8, 35-47, (1982).
- Davies J.A., Kent D.B.: *Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry*. Mineralogical Society of America: Madison, Vol.23, WI, (1990).
- de Leeuw N.H., Parker S.C., Sithole H.M., Ngoepe P.E.: *Modeling the Surface Structure and Reactivity of Pyrite: Introduction a Potential Model for FeS₂*. The Journal of Physical Chemistry B, No.104, 7969-7976, (2000).
- Dixit S.G., Raisonni P.R.: *Effect of oxygen on the leaching of manganese dioxide by aqueous sulfur dioxide solution*. Indian Journal of Technology, No.25 (11), 517-519, (1987).

- Dold B., Fontbote L.: *Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy and mineral processing*. Journal of Geochemistry Exploration, No.74, 3-35, (2001).
- Dresler W.: *Leaching of MnO₂ in nitrous acid*. Canadian Metallurgical Quarterly, No.23 (3), 271-279, (1984).
- Đorđević V.: *Idejno investiciono rešenje za valorizaciju pirita iz starog flotacijskog jalovišta Bor – Polje I*, IBB, Bor, (1985).
- Edwards J.K., Bond P.L., Druschel G.K., McGuire M.M., Hamers R.J., Banfield J.F.: *Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution: lessons from Iron Mountain, California*. Chemical Geology, No.169, 383-397, (2000).
- Edwards J.K., Bond P.L., Gihring T.M., Banfield J.F.: *An archaeal iron-oxidizing extreme Acidophile important in acid mine drainage*. Science, No.287, 1796-1799, (2000).
- Elsetinow A.R., Schoonen M.A., Strongin D.R.: *Aqueous Geochemical and Surface Science Investigation of the Effect of Phosphate on Pyrite Oxidation*. Environmental Science Technology, No.35, 2252-2257, (2001).
- Evangelou V.P., Seta A.K., Holt A.: *Potential role of bicarbonate during pyrite oxidation*. Environmental Science Technology, No.32, 2084-2091, (1988).
- Evangelou V.P., Zhang Y.L.: *A review: pyrite oxidation mechanism and acid mine drainage prevention*. Environmental Science Technology, No.25, 141-199, (1995).
- Fennimore G.G., Chad Neller W., Davis A.: *Modeling Pyrite Oxidation in Arid Environment*. Environmental Science Technology, No.32, 2680-2687, (1998).
- Ficklin W.H., Plumlee G.S., Smith K.S., McHugh J.B.: *Water-Rock Interaction*. Kharaka, Y.K., Maest, A.S., Eds., Balkema, Rotterdam, 381-384, (1992).
- Garrels R.M., Thompson M.E.: *Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions*. American Journal of Science, No.258A, 57-67, (1960).
- Gleisner M., Herbert Jr. R.B.: *Sulfide mineral oxidation in freshly processed tailings: batch experiments*. Journal of Geochemistry Exploration, No.76, 139-153, (2002).
- Golab A.N., Peterson M.A., Indraratna B.: *Selection of potential reactive materials for a permeable reactive barrier for remediating acidic groundwater in acid sulphate soil terrains*. Journal of Engineering Geology & Hydrogeology, No.39, 209-223, (2006).
- Goldhaber M.B.: *Conditions of Pyrite oxidation reactions in solutions*. American Journal Science, No.193, 283-288, (1983).
- González-Toril E., Llobet-Brossa E., Casamayor E.O., Amann R., Amils R.: *Microbial ecology of an extreme acidic environment, the Tinto river*. Applied Environmental Microbiology, No.69, 4853-4865, (2003).
- Grimanelis D., Neou-Syngouna P., Vazarlis H.: *Leaching of rich Geek manganese ore by aqueous solution of sulfur dioxide*. Hydrometallurgy, No.31, 139-146, (1992).

- Grubišić M., Stojanović M.: *Dekontaminacija zemljišta i voda metodom Fitoremedijacije*. Ekološka Istina, Bor, Zbornik Radova, 147-152, (2005).
- Guevremont J.M., Bebie J., Elsetinow A.R., Strongin D.R., Schoonen M.A.: *Reactivity of the (100) Plane of Pyrite in Oxidizing Gaseous and Aqueous Environments: Effects of Surface Imperfections*. Environmental Science Technology, No.32, 3743-3748, (1998).
- Hansen H.K., Yianatos J.B., Ottosen L.M.: *Speciation and leachability of copper in mine tailings from porphyry copper mining: Influence of particle size*. Chemosphere, No.60, 1497-1503, (2005).
- Indraratna B., Golab A.N., Banasiak L.J.: *Installation of a lime injection barrier for the remediation of acid sulphate soil problems*. Journal of Engineering Geology & Hydrogeology, No.39, 391-401, (2006).
- Ivković M.: *Studija valorizacije jalovišta u Boru*, IBB, Bor, (1971).
- Jambor J.L., Blowes D.W., Ritchie A.I.M.: *Environmental aspects of mine wastes*. Min. Assoc. Can. Short Course, Ser.31, 430, (2003).
- Jiang T., Yang Y., Huang Zh., Zhang B., Qiu G.: *Leaching kinetics of pirolusite from manganese-silver ores in the presence of hydrogen peroxide*. Hydrometallurgy, No.72, 129-138, (2004).
- Johnson D.B., Hallberg K.B.: *Acid mine drainage remediation options: a review*. Science Total Environment, No.338, 3-14, (2005).
- Jovanović B., Đorđević M.: *100 godina borskog rudarstva*, RTB Bor, Megatrend Univerzitet Beograd, (2005).
- Jui-Chin C., Wen-Ta T.: *Effects of hydrogen peroxide and alumina on surface characteristics of copper chemical-mechanical polishing in citric acid slurries*. Materials Chemistry and Physics, No.87, 387-393, (2004).
- Kamei G., Ohmoto H.: *The kinetics of reaction between pyrite and O₂-bearing water revealed from in-situ monitoring of DO, Eh and pH in a closed system*. Geochimica Cosmochim. Acta, No.64, 2585-2601, (1999).
- Kanungo S.B.: *Rate process of reduction leaching of manganese nodules in dilute HCL in presence of pyrite, Part I: dissolution behavior of iron and sulphur species during leaching*. Hydrometallurgy, No.52, 313-330, (1999).
- Kinnersely A.M.: *The Role of Phytochelates in Plant Growth and Productivity*. Plant Growth Regulation, No.12, 207-217, (1993).
- Kirsten S.H., Canfield D.E.: *Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments*. Geochim. Cosmochim. Acta, No.61, 5351-5361, (1997).
- Kleiv R.A., Thornhill M., Sandvik K.L.: *Pre-treatment of acid mine drainage using magnesium olivine*. International Symposium – Securing the Future, Skellefteå, Proceedings 342-346, (2001).

- Koch D.F.A.: *Kinetics of the reaction between manganese dioxide and ferrous ion*. Australian Journal of Chemistry, No.10 (2), 150-159, (1957).
- Kojdić R.: *Otkriće i eksploatacija borskog ležišta bakra*, IBB, Bor, (1999).
- Kordosky G.A.: *Copper recovery using leach / solvent extraction / electrowinning technology: Forty years of innovation, 2.2 million tonnes of copper annually*. International Solvent Extraction Conference, Cape Town - South Africa, Proceedings paper, 853 – 862, (2002).
- Krouse H.R., Gould W.D., McCready R.G.L., Rajan S.: *¹⁸O incorporation into sulfate during bacterial oxidation of sulfide minerals and the potential for oxygen isotope exchange between O₂, H₂O and oxidized sulfur intermediates*. Earth Planet. Sci. Lett., No.107, 90-94, (1991).
- Kumar P.B.A., Nanda V., Dushenkov H., Motto H., Raskin I.: *Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils*. Environmental Science Technology, No.29(5), 1232-1238, (1995).
- Lowson R.T.: *Aqueous pyrite oxidation by molecular oxygen*. Chemical Review, No.82, 461-497, (1982).
- Luther III G.W.: *Pyrite oxidation and reduction: molecular orbital theory considerations*. Geochimica Cosmochim. Acta, No.51, 3193-3199, (1987).
- Manz O.E.: *Worldwide production of coal ash and utilization in concrete and other products*. Fuel, No.76, 691-696, (1997).
- Marić M., Antonijević M., Milutinović S.: *Fitoremedijacija zemljišta oštećenog nanosima piritne jalovine*. Ekološka Istina, Soko Banja, Zbornik Radova, 280-284, (2006).
- Marković Lj.: *Izveštaj o ekološkom stanju u Opštini Bor*, Odsek za društvene i industrijske aktivnosti, Opština Bor, (2005).
- McConchie D., Clark M., Maddocks G., Davies-McConchie F., Pope S., Caldicott W.: *The use of BAUXOLTM technology in mine site management and remediation*. International Conference & Exhibition – CIM mining industry, Montreal, Proceedings paper MOAM-730, (2003).
- McKibben M.A., Barnes H.L.: *Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface textures*. Geochimica Cosmochim. Acta, No.50, 1509-1520, (1986).
- Mc Waters T.: *Developing Magma's tailings leach operation*, Engineering & Mining Journal, 1075-1080, (1990).
- Miller J.W., Wan R.Y.: *Reaction kinetics for the leaching of MnO₂ by sulfur dioxide*. Hydrometallurgy, No.10, 219-242, (1983).
- Milutinović S. i saradnici: *Uticaj industrijskog kompleksa Bor na okruženje i zdravlje ljudi na teritoriji Opštine Bor – Dejstvo industrijskog kompleksa na zemljište*, Centar za poljoprivredno i tehnološko ispitivanje, Zaječar, (1997).

- Minguzzi C., Vergano O.: *Contento di nichel nelli ceneri di Alyssum bertlonii Des.* Atti della Societa Toscana di Science Naturall, Mem Ser A, No.55, 49-77, (1948).
- Mitrović Z., Jovanović R.: *100 godina borskog rudarstva – 75 godina basenskih flotacija*, RTB Bor, Megatrend Univerzitet Beograd, (2007).
- Mizutani Y., Rafter T.A.: *Isotopic behavior of sulphate oxygen in the bacterial reduction of sulphate.* Geochimistry Journal, No.6, 183-191, (1973).
- Momade F.W.Y., Momade R.Y.: *Reductive leaching of manganese oxide ore in aqueous methanol-sulfuric acid medium.* Hydrometallurgy, No.51, 103-113, (1999).
- Moses C.O., Nordstrom D.K., Herman J.S., Mills A.L.: *Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron.* Geochimica Cosmochim. Acta, No.51, 1561-1571, (1987).
- Mylona E., Xenidis A., Paspaliaris I.: *Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone.* Minerals Engineering, No.13, 1161-1175, (2000).
- Nayak P.K., Nathsarma K.C., Das S.C., Misra V.N.: *Leaching of low grade Joda manganese ore with sulfur dioxide in aqueous medium.* Transactions (Institution of Mining and Metallurgy) Section C. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 112 (2), C131-C134, (2003).
- Nicholson R.V., Gillham R.W., Reardon E.J.: *Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: I. Experimental kinetics.* Geochimica Cosmochim. Acta, No.52, 1077-1085, (1988).
- Nicholson R.V., Gillham R.W., Reardon E.J.: *Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings.* Geochimica Cosmochim. Acta, No.54, 395-402, (1990).
- Nikolić K.: *Izveštaj o količinama deponovanih sirovina za hidrometalurški tretman.* Biro za operativnu geologiju RBB-a, (2001), Arhiva RBB-a.
- Nordstrom D.K., Alpers C.N.: *Geochemistry of acid mine waters.* U The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Society of Economic Geologists, Littleton, CO, 133-160, (1999).
- Nordstrom D.K., Alpers C.N., Ptacek C.J., Blowes D.W.: *Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California.* Environmental Science Technology, No.34, 254, (2000).
- Palencia Perez I., Dutrizac J.E.: *The effect of the iron content of sphalerite on its rate of dissolution in ferric chloride media.* Hydrometallurgy, No.26, 211-232, (1991).
- Pankratova A.B., Nevskaya E.Yu., Kutepov A.M., Gorichev I.G., Izotov A.D., Zaitsev B.E.: *Dissolution kinetics of manganese (III, IV) oxides in sulfuric acid in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid.* Theoretical Foundations of Chemical Engineering, No.35 (2), 168-174, (2001).

- Parker G., Robertson A.: *Acid Drainage. A critical review of acid generation from sulfide oxidation. Processes, treatment and control.* Australian Minerals & Energy Environment Foundation, Occasional Paper No.11, (1999).
- Pérez-López R., Nieto J.M., Ruiz de Almodóvar G.: *Immobilization of toxic elements in mine residues derived from mining activities in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain): Laboratory experiments.* Applied Geochemistry, No.22, 1919-1935, (2007).
- Plumlee G.S., Smith K.S., Ficklin W.H., Briggs P.H., McHugh J.B.: *Planning, Rehabilitation and Treatment of Disturbed Lands.* Montana State University Reclamation Research Unit, Billings, Publication 9301, Vol.1, 176-186, (1993).
- Potgieter-Vermaak S.S., Potgieter J.H., Monama P., Van Grieken R.: *Comparison of limestone, dolomite and fly-ash as pre-treatment agents for acid mine drainage.* Minerals Engineering, No.19, 454-462, (2006).
- Pugh C.E., Hossner L.R., Dixon J.B.: *Oxidation rate of iron sulfides as affected by surface area, morphology, oxygen concentration and autotrophic bacteria.* Soil Science, No.137, 309-314, (1982).
- Puura E., Neretnieks I.: *Atmospheric oxidation of the pyritic waste rock in Mardu, Estonia, 2: an assessment of aluminosilicate buffering potential.* Environmental Geology, No.39, 560-566, (2000).
- Raskin I., Kumar P.B.A.N., Duchekov S., Salt D.E.: *Bioconcentration of heavy metals by plants.* Curr. Opin. Biotechnology, No.5, 285-290, (1994).
- Reeves R.D., Brooks R.R.: *Hyperaccumulation of lead and zinc by two metallophytes from mining areas of central Europe.* Environmental Pollution, Ser.A., No.31, 277-285, (1983).
- Rimstidt J.D., Vaughan D.J.: *Pyrite oxidation: a state of the art assessment of the reaction mechanism.* Geochimica Cosmochim. Acta, No.67, 873-880, (2003).
- Rosso K.M., Becker U., Hochella Jr., M.F.: *The interaction of pyrite {100} surfaces with O₂ and H₂O: fundamental oxidation mechanisms.* American Mineral., No.84, 1549-1561, (1999).
- Rye R.O., Bethke P.M., Wasserman M.D.: *The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration.* Econ. Geol., No.87, 225-262, (1992).
- Sahoo R.N., Nayak P.K., Das S.C.: *Leaching of manganese from low grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulfuric acid solution.* Hydrometallurgy, No.62, 57-163, (2001).
- Salt D., Blaylock M., Kumar P.B., Dushenkov V., Ensley B., Chet I., Raskin I.: *A novel strategy for the removal of toxic metals from the environmental using plants.* Biotechnology, No.13, 468-475, (1995).
- Sasaki K.: *Effect of grinding on the rate of pyrite oxidation by oxygen in acid solution.* Geochimica Cosmochim. Acta, No.58, 4649-4655, (1994).

- Seal R.R., Wandless G.A.: *Stable isotope characteristics of waters draining massive sulfide deposits in the eastern United States*. IV International Symposium on Environmental Geochemistry, U.S. Geology Survey, Open-File Report, 97-496, (1997).
- Senanayake G.: *The reductive leaching of manganese dioxide: reaction kinetic models and mechanisms*. In: Young C.A., Alfantazi A.M., Anderson C.G., Dreisinger D.B., Harris B., James A. (Eds.), *Hydrometallurgy 2003: Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie*, vol. 1. The Minerals, Metals and Materials Society, pp. 485-498, (2003).
- Senanayake G.: *A mixed surface reaction kinetic model for the reductive leaching of manganese dioxide with acidic sulfur dioxide*. *Hydrometallurgy*, No.73, 215-224, (2004).
- Simón M., Ortiz I., Garcia I., Fernández E., Fernández J., Dorronsoro C., Aguilar J.: *Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcollar, Spain)*. *The Science of the Total Environment*, No.242, 105-115, (1999).
- Singer P.C., Stumm W.: *Acidic mine drainage: the rate determining step*. *Science*, No.167, 1121-1123, (1970).
- Stamenković Đ.: *Borski bakar, prošlost – sadašnjost – budućnost*, IBB, Bor, (1997).
- Stevanović O.: *Elaborat o rezervama bakra u flotacijskom jalovištu*, IBB - Geološka služba, Bor, (1963).
- Stevanović Z.: *Kinetika luženja bakra i zlata iz stare borske flotacijske jalovine*, Magistarska teza, IBB, Bor, (2001).
- Stevanović Z.: *MMI Services in scope of Master Plan for Promotion of Mining Industry in Republic of Serbia*, Final Report, IRM, Bor, (2007).
- Stjernaman Forsberg L., Ledin S.: *Effect of sewage sludge on pH and plant availability of metals in oxidising sulphide mine tailings*. *The Science of the Total Environment*, No.358, 21-35, (2006).
- Stollenwerk K.G.: *Geochemical interactions between constituents in acidic groundwater and alluvium in an aquifer near Globe, Arizona*. *Appl. Geochem.*, No.9, 353-369, (1994).
- Taylor B.E., Wheeler M.C., Nordstrom D.K.: *Isotope composition of sulfate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation*. *Nature*, No.308, 538-541, (1984).
- Taylor B.E., Wheeler M.C.: *Sulfur and oxygen-isotope geochemistry of acid mine drainage in the western United States*. *U Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*, American Chemistry Society Symposium Ser.550, 481-514, (1994).
- Tekin T., Bayramoglu M.: *Kinetics of reduction of MnO₂ with Fe²⁺ ions in acidic solution*. *Hydrometallurgy*, No.32, 9-20, (1993).
- Todd E.C., Sherman D.M., Purton J.A.: *Surface oxidation of pyrite under ambient atmospheric and aqueous (pH 2 to 10) conditions: electronic structure and*

- mineralogy from X-ray absorption spectroscopy*. Geochimica Cosmochim. Acta, No.67, 881-893, (2003).
- Toran L., Harris R.: *Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation*. Geochimica Cosmochim. Acta, No.53, 2341-2348, (1989).
- Torbica S.: *Studija opravdanosti kratkoročnog investiranja u proizvodnju koncentrata bakra u RBB-u Bor*. Rudarsko Geološki Fakultet, Beograd, (2005).
- Trifoni M., Toro L., Veglio F.: *Reductive leaching of magniferrous ores by glucose and H₂SO₄: effect of alcohols*. Hydrometallurgy, No.59, 1-14, (2001).
- Urbano G., Reyes V.E., Aurora Veloz M., Gonzalez I., Cruz J.: *Pyrite – Arsenopyrite Galvanic Interaction and Electrochemical Reactivity*. The Journal of Physical Chemistry C, No.112, 10453-10461, (2008).
- Usher C.R., Paul C.W., Narayasamy J., Kubicki J.D., Sparks D.L., Strongin D.L., Schoonen M.A.A.: *Mechanistic aspects of pyrite oxidation in an oxidizing gaseous environment: an in situ HA TR-IR isotope study*. Environmental Science Technology, No.39, 7576-7584, (2005).
- Velásquez P., Leinen D., Pascual J., Ramos-Barrado J.R., Grez P., Gómez H., Schrebler R., Del Rio R., Córdova R.: *A Chemical, Morphological and Electrochemical Analysis of Electrochemically Modified Electrode Surfaces of Natural Chalcopyrite and Pyrite in Alkaline Solutions*. The Journal of Physical Chemistry, No. 109, 4977-4988, (2005).
- Vračar R.Z., Cerović K.P.: *Manganese leaching in FeS₂-MnO₂-H₂O system at high temperature in an autoclave*. Hydrometallurgy, No.55, 79-92, (1984).
- Vuković M.: *Fitoremedijacija kao postupak za prečišćavanje zagađenih zemljišta*. Ekološka Istina, Bor, Zbornik Radova, 182-184, (2005).
- Williamson M.A., Rimstidt J.D.: *The kinetics and electrochemical rate determining step of aqueous pyrite oxidation*. Geochimica Cosmochim. Acta, No.58, 5443-5454, (1994).
- Xueyi G, Kai H., Qihou L., Duomo Z., Dingfan Q.: *Electrochemical mechanism study on manganese dioxide dissolution in acidic chloride solution in presence of ferrous/ferric ions*. In: Young C.A., Alfantazi A.M., Anderson C.G., Dreisinger D.B., Harris B., James A. (Eds.), Hydrometallurgy 2003: Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie, vol. 1. The Minerals, Metals and Materials Society, pp. 577-587, (2003).
- Younger P.L., Jayaweera A., Elliot A., Wood R., Amos P., Daugherty A.J., Martin A., Bowden L., Aplin A.C., Johnson D.B.: *Passive treatment of acidic mine waters in subsurface flow systems: exploring RAPS and permeable reactive barriers*. Land Contamination & Reclamation, No.11, 127-135, (2003).

BIOGRAFIJA

Ime i prezime: Zoran Stevanović

Datum rođenja: 30.01.1967. godine

Mesto rođenja: Bor, Srbija

Obrazovanje:

- 1973.-1981..... Osnovna škola „29 novembar“ u Boru
- 1981.-1985..... P.O.C. „Ivo Lola Ribar“ II faza U.O. – „Đ.A. Kun“
- 1985.-1993..... Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu
Odsek za rudarstvo, smer – priprema mineralnih sirovina
- 08.11.1993..... Odbranjen diplomski rad na Tehničkom fakultetu u Boru sa
temom „Uticaj finoće domeljavanja na tehnološke rezultate
prečišćavanja koncentrata bakra u flotaciji „Veliki Krivelj“
- 18.06.1998..... Položio državni ispit za diplomirane inženjere rudarstva
smer Priprema mineralnih sirovina i stekao pravo za
samostalni razvoj i nadgledanje investicionih projekata, kao
i pravo za autorizaciju projektantskih radova, Ministarstvo
rudarstva i energetike Republike Srbije, Beograd
- 1998.-2001..... Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu
Odsek za rudarstvo, smer – priprema mineralnih sirovina
Postdiplomske studije
- 02.05.2001..... Odbranjena Magistarska teza na Tehničkom fakultetu u
Boru sa temom „Kinetika luženja bakra i zlata iz flotacijske
jalovine“
- 03.-05.2008..... JICA (Japan International Cooperation Agency) – Tokyo
Završen međunarodni specijalistički kurs na temu „Zaštita
životne sredine i upravljanje u rudarskim oblastima“

Radno iskustvo:

- April 2011.-danas..... Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor – Izvršni direktor
- April 2002.-April 2011..... Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor – Upravnik Odeljenja
za pripremu mineralnih sirovina
- Feb.1998.-April 2002..... Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor – Odeljenje za
pripremu mineralnih sirovina – Stručni saradnik
- Feb.1995.-Feb.1998..... Rudarsko Topioničarski Basen Bor – Flotacija Bor –
Pogon Cerovo – Operativni inženjer
- Feb.1994.-Feb.1995..... Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor – Odeljenje za
pripremu mineralnih sirovina – Pripravnik

Tehnički fakultet Bor, Univerziteta u Beogradu, odsek za pripremu mineralnih sirovina upisao je 1985 godine, a diplomirao je 1993 godine, sa prosečnom ocenom 8,11. U Institutu za bakar u Boru, u zavodu za pripremu mineralnih sirovina, 1994 godine zasniva radni odnos kao pripravnik. Od 1995-1998 god. radio je u borskoj flotaciji kao inženjer na operativnim poslovima u pogonu za usitnjavanje rude na Cerovu, nakon čega se vraća u Institut za bakar Bor. Stručni ispit iz oblasti rudarstva položio je 1998. god. čime stiče pravo nasamostalni razvoj i nadgledanje investicionih projekata, kao i pravo za autorizaciju projektantskih radova. U Institutu za rudarstvo i metalurgiju radio je na poslovima istraživanja, razvoja i primene novih tehnologija u hidrometalurškim i procesima koncentracije mineralnih sirovina različitih metala, poslovima projektovanja u oblasti rudarstva, poslovima iz domena zaštite životne sredine i rukovođenjem odeljenja i sektora. Na postdiplomskim studijama ostvario je prosek 9,25 i iste završio 2001 god. na Tehničkom fakultetu Bor Univerziteta u Beogradu gde stiče akademsko zvanje magistra tehničkih nauka. U dosadašnjem radu u Institutu za Rudarstvo i Metalurgiju Bor, rukovodio je većim brojem projekata iz oblasti eksploatacije i pripreme mineralnih sirovina i zaštite životne sredine. Ima više objavljenih radova kao autor i koautor i više izloženih radova na skupovima nacionalnog i međunarodnog značaja.

Lična iskustva i kompetencije: Završen specijalistički kurs “Environmental Protection and Management of Mining Area” JICA, Tokyo - Japan, u periodu mart 2008 – maj 2008 god.; Položen stručni ispit iz oblasti rudarstva - mart 1998, br. ovlašćenja 3421/R; Čita, piše i govori engleski jezik.

Tehničke sposobnosti i stručnost: Upotreba P.C. pod operativnim sistemima DOS i MS WINDOWS. Napredni nivo znanja u korišćenju svih MS Office aplikacija. Srednji i visok korisnički nivo mnogih Windows aplikacija. Osnovni nivo poznavanja MS Windows NT mrežne arhitekture i administracije. Korišćenje svih oblika elektronske komunikacije.

PRILOZI

**PRILOG 1. Tabelarni prikaz rezultata dobijenih u eksperimentalnom radu
(Tabele P.1. – P.14.)**

Tabela P.1. Kvantitativna hemijska analiza uzoraka na dubinskom intervalu od po 5m

| Bušotina | Dubina (m) | Koncentracija (mg/kg) | | | | | |
|------------|------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | Cu | Zn | As | Cd | Pb | Mn |
| B-1 | 0 | 22 | 8 | 16 | < 5 | Ø | 1 |
| | 1 | 260 | 16 | 36 | < 5 | 60 | 30 |
| | 5 | 3200 | 26 | 240 | < 5 | 80 | 110 |
| | 10 | 4100 | 64 | 190 | < 5 | 230 | 110 |
| | 15 | 3500 | 41 | 150 | < 5 | 60 | 100 |
| | 20 | 3700 | 27 | 150 | < 5 | 70 | 110 |
| B-2 | 0 | 28 | 10 | 61 | < 5 | Ø | 3 |
| | 1 | 970 | 470 | 78 | < 5 | 90 | 15 |
| | 5 | 3300 | 23 | 150 | < 5 | 80 | 17 |
| | 10 | 5100 | 550 | 160 | < 5 | 130 | 31 |
| | 15 | 3300 | 400 | 190 | < 5 | 100 | 64 |
| | 20 | 3800 | 160 | 190 | < 5 | 80 | 96 |
| B-3 | 0 | 33 | 6 | 39 | < 5 | 93 | 1 |
| | 1 | 620 | 160 | 60 | < 5 | 110 | 7 |
| | 5 | 2900 | 120 | 190 | < 5 | 80 | 26 |
| | 10 | 4100 | 280 | 140 | < 5 | 80 | 21 |
| | 15 | 6700 | 150 | 260 | < 5 | 110 | 24 |
| | 20 | 4300 | 100 | 200 | < 5 | 100 | 99 |
| B-4 | 0 | 26 | 7 | 11 | < 5 | Ø | 1 |
| | 1 | 130 | 180 | 12 | < 5 | 50 | 4 |
| | 5 | 2500 | 120 | 120 | < 5 | 70 | 37 |
| | 10 | 4700 | 240 | 320 | < 5 | 100 | 16 |
| | 15 | 3500 | 320 | 200 | < 5 | 90 | 52 |
| | 20 | 3800 | 140 | 190 | < 5 | 100 | 110 |
| B-5 | 0 | 35 | 7 | 30 | < 5 | Ø | 6 |
| | 1 | 260 | 120 | 40 | < 5 | 60 | 20 |
| | 5 | 3100 | 59 | 170 | < 5 | 80 | 30 |
| | 10 | 4000 | 79 | 180 | < 5 | 60 | 25 |
| | 15 | 4600 | 140 | 230 | < 5 | 70 | 33 |
| | 20 | 3800 | 170 | 150 | < 5 | 80 | 53 |
| B-6 | 0 | 11 | 4 | 10 | < 5 | Ø | 1 |
| | 1 | 190 | 19 | 20 | < 5 | 40 | 5 |
| | 5 | 1700 | 130 | 110 | < 5 | 50 | 48 |
| | 10 | 3100 | 110 | 170 | < 5 | 80 | 44 |
| | 15 | 4100 | 150 | 290 | < 5 | 50 | 35 |
| | 20 | 2200 | 110 | 110 | < 5 | 40 | 31 |
| B-7 | 0 | 65 | 6 | 18 | < 5 | Ø | 1 |
| | 1 | 430 | 110 | 25 | < 5 | Ø | 17 |
| | 5 | 2200 | 110 | 110 | < 5 | 40 | 56 |
| | 10 | 2700 | 160 | 150 | < 5 | 60 | 60 |
| | 15 | 4100 | 150 | 150 | < 5 | 60 | 43 |
| | 20 | 3500 | 190 | 150 | < 5 | 50 | 100 |
| B-8 | 0 | 70 | 6 | 25 | < 5 | 20 | 2 |
| | 1 | 250 | 170 | 29 | < 5 | 30 | 5 |
| | 5 | 1800 | 42 | 130 | < 5 | 40 | 8 |
| | 10 | 4400 | 260 | 180 | < 5 | 60 | 26 |
| | 15 | 4700 | 180 | 230 | < 5 | 70 | 21 |
| | 20 | 2600 | 200 | 130 | < 5 | 50 | 240 |

Tabela P.2. Aktivna i potencijalna kiselost uzoraka stare flotacijske jalovine

| Dubina (m) | BUŠOTINE | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|-------------------|-------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|
| | B-1 | | B-2 | | B-3 | | B-4 | | B-5 | | B-6 | | B-7 | | B-8 | |
| | H ₂ O* | KCL** | H ₂ O | KCL | H ₂ O | KCL | H ₂ O | KCL | H ₂ O | KCL | H ₂ O | KCL | H ₂ O | KCL | H ₂ O | KCL |
| 1 | 3.29 | 3.38 | 2.81 | 2.72 | 2.27 | 2.25 | 2.95 | 3.15 | 3.00 | 2.96 | 2.61 | 2.57 | 3.00 | 2.88 | 2.68 | 2.66 |
| 2 | 3.61 | 3.71 | 2.58 | 2.59 | 2.24 | 2.27 | 2.74 | 2.79 | 2.89 | 2.95 | 2.56 | 2.50 | 2.78 | 2.65 | 2.75 | 2.71 |
| 3 | 2.70 | 2.63 | 2.94 | 2.89 | 2.27 | 2.31 | 3.04 | 3.14 | 3.31 | 3.53 | 2.90 | 2.83 | 2.89 | 2.76 | 2.60 | 2.57 |
| 4 | 2.97 | 2.92 | 3.78 | 3.81 | 2.76 | 2.61 | 3.96 | 4.10 | 3.85 | 3.97 | 3.48 | 3.64 | 3.80 | 3.93 | 2.74 | 2.65 |
| 5 | 3.62 | 3.64 | 3.55 | 3.57 | 3.53 | 3.64 | 3.89 | 4.07 | 4.09 | 4.22 | 3.64 | 3.76 | 3.80 | 3.93 | 2.81 | 2.66 |
| 6 | 3.71 | 3.80 | 3.22 | 3.20 | 3.75 | 3.85 | 3.68 | 3.84 | 3.99 | 4.04 | 3.83 | 3.95 | 3.87 | 3.87 | 2.94 | 2.87 |
| 7 | 3.62 | 3.65 | 3.23 | 3.20 | 3.66 | 3.71 | 3.47 | 3.70 | 3.84 | 3.95 | 3.69 | 3.79 | 3.79 | 3.84 | 3.53 | 3.73 |
| 8 | 3.42 | 3.37 | 3.69 | 3.75 | 3.83 | 3.92 | 3.50 | 3.78 | 3.68 | 3.79 | 3.12 | 3.16 | 2.95 | 2.92 | 3.72 | 3.88 |
| 9 | 3.91 | 4.01 | 3.19 | 3.19 | 3.76 | 3.84 | 3.21 | 3.38 | 3.42 | 3.55 | 2.96 | 3.00 | 3.65 | 3.75 | 3.68 | 3.78 |
| 10 | 3.74 | 3.86 | 3.46 | 3.45 | 3.53 | 3.56 | 3.28 | 3.44 | 3.41 | 3.55 | 3.14 | 3.33 | 3.29 | 3.37 | 3.80 | 3.91 |
| 11 | 3.62 | 3.71 | 3.35 | 3.41 | 3.76 | 3.83 | 3.53 | 3.65 | 3.51 | 3.62 | 3.56 | 3.66 | 3.72 | 3.66 | 3.78 | 3.91 |
| 12 | 4.06 | 3.93 | 3.41 | 3.48 | 3.46 | 3.54 | 3.67 | 3.78 | 3.56 | 3.64 | 3.57 | 3.76 | 3.50 | 3.54 | 3.77 | 3.87 |
| 13 | 3.69 | 3.60 | 3.58 | 3.65 | 2.68 | 2.66 | 3.01 | 3.15 | 3.47 | 3.56 | 3.55 | 3.71 | 3.28 | 3.34 | 3.75 | 3.87 |
| 14 | 3.42 | 3.43 | 3.52 | 3.57 | 3.66 | 3.78 | 3.31 | 3.37 | 2.87 | 2.88 | 3.50 | 3.65 | 3.54 | 3.68 | 3.71 | 3.85 |
| 15 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.03 | 3.86 | 3.92 | 2.85 | 2.80 | 3.05 | 3.02 | 3.32 | 3.48 | 3.62 | 3.78 | 3.80 | 3.92 |
| 16 | 2.96 | 2.94 | 2.87 | 2.82 | 3.80 | 3.93 | 3.12 | 3.14 | 3.04 | 3.17 | 3.61 | 3.63 | 3.42 | 3.43 | 3.90 | 3.90 |
| 17 | 2.93 | 2.85 | 2.93 | 2.94 | 3.55 | 3.74 | 3.08 | 3.19 | 3.10 | 3.24 | 3.47 | 3.58 | 3.50 | 3.53 | 3.92 | 3.91 |
| 18 | 3.47 | 3.57 | 3.34 | 3.43 | 3.35 | 3.50 | 3.01 | 3.12 | 3.07 | 3.22 | 3.63 | 3.71 | 2.81 | 2.75 | 3.65 | 3.71 |
| 19 | 2.93 | 2.87 | 3.14 | 3.21 | 2.96 | 3.10 | 2.78 | 2.79 | 2.83 | 2.86 | 3.33 | 3.39 | 2.80 | 2.76 | 2.85 | 2.78 |
| 20 | 2.89 | 2.73 | 2.85 | 2.86 | 2.86 | 2.93 | 2.72 | 2.70 | 2.81 | 2.84 | 3.10 | 3.17 | 2.76 | 2.70 | 2.88 | 2.83 |

H₂O* - Aktivna kiselost (pH_{H2O})KCL** - Potencijalna kiselost (pH_{KCL})

Tabela P.3. Koncentracije i stepen izluženja teških metala (I serija eksperimenata)

| Dubina uzorka | Vreme (h) | Koncentracije (C, g/dm ³) i stepen izluženja (X, %) elemenata | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | C _{Cu} | X _{Cu} | C _{Fe} | X _{Fe} | C _{Zn} | X _{Zn} | C _{Pb} | X _{Pb} | C _{As} | X _{As} | C _{Mn} | X _{Mn} |
| 0m | 6 | 0.0009 | 0.375 | 0.009 | 0.020 | 0.00026 | 8.666 | ∅ | 0 | 0.000056 | 0.186 | 0.000049 | 0.175 |
| | 24 | 0.0410 | 17.090 | 0.059 | 0.133 | 0.00057 | 19.173 | ∅ | 0 | 0.000157 | 0.523 | 0.000891 | 3.182 |
| | 264 | 0.0410 | 17.099 | 0.141 | 0.318 | 0.0014 | 47.220 | ∅ | 0 | 0.000157 | 0.524 | 0.000892 | 3.184 |
| | 504 | 0.0410 | 17.100 | 0.144 | 0.324 | 0.0014 | 47.486 | ∅ | 0 | 0.000157 | 0.524 | 0.000892 | 3.186 |
| | 744 | 0.0410 | 17.104 | 0.144 | 0.324 | 0.0014 | 47.573 | ∅ | 0 | 0.000157 | 0.524 | 0.000892 | 3.187 |
| | 1080 | 0.0410 | 17.105 | 0.149 | 0.337 | 0.0014 | 47.576 | ∅ | 0 | 0.000157 | 0.524 | 0.000892 | 3.187 |
| | 1464 | 0.0410 | 17.105 | 0.152 | 0.343 | 0.0015 | 49.195 | ∅ | 0 | 0.000157 | 0.524 | 0.000892 | 3.187 |
| 1m | 6 | 0.0019 | 1.085 | 0.028 | 0.069 | 0.00083 | 2.862 | ∅ | 0 | 0.000079 | 0.207 | 0.000128 | 0.387 |
| | 24 | 0.0360 | 20.593 | 0.099 | 0.246 | 0.0048 | 16.608 | ∅ | 0 | 0.000124 | 0.325 | 0.001954 | 5.919 |
| | 264 | 0.0361 | 20.661 | 0.202 | 0.500 | 0.0049 | 16.940 | ∅ | 0 | 0.000124 | 0.326 | 0.001962 | 5.944 |
| | 504 | 0.0361 | 20.666 | 0.226 | 0.560 | 0.0050 | 17.271 | ∅ | 0 | 0.000124 | 0.326 | 0.001963 | 5.948 |
| | 744 | 0.0361 | 20.668 | 0.230 | 0.571 | 0.0050 | 17.271 | ∅ | 0 | 0.000124 | 0.326 | 0.001963 | 5.948 |
| | 1080 | 0.0361 | 20.668 | 0.255 | 0.631 | 0.0050 | 17.271 | ∅ | 0 | 0.000124 | 0.326 | 0.001963 | 5.948 |
| | 1464 | 0.0361 | 20.668 | 0.255 | 0.631 | 0.0050 | 17.271 | ∅ | 0 | 0.000124 | 0.326 | 0.001963 | 5.948 |
| 5m | 6 | 0.041 | 6.666 | 0.044 | 0.063 | 0.00049 | 2.578 | ∅ | 0 | 0.000272 | 0.182 | 0.000176 | 0.234 |
| | 24 | 0.080 | 13.141 | 0.110 | 0.160 | 0.0015 | 7.946 | ∅ | 0 | 0.000272 | 0.182 | 0.000409 | 0.544 |
| | 264 | 0.192 | 31.287 | 0.203 | 0.293 | 0.0015 | 8.104 | ∅ | 0 | 0.000273 | 0.183 | 0.000622 | 0.828 |
| | 504 | 0.193 | 31.417 | 0.204 | 0.294 | 0.0016 | 8.788 | ∅ | 0 | 0.000273 | 0.183 | 0.000699 | 0.931 |
| | 744 | 0.193 | 31.456 | 0.211 | 0.304 | 0.0018 | 9.483 | ∅ | 0 | 0.000273 | 0.183 | 0.000699 | 0.931 |
| | 1080 | 0.213 | 34.736 | 0.235 | 0.339 | 0.0020 | 10.714 | ∅ | 0 | 0.000273 | 0.183 | 0.001001 | 1.334 |
| | 1464 | 0.213 | 34.736 | 0.235 | 0.339 | 0.0020 | 10.714 | ∅ | 0 | 0.000273 | 0.183 | 0.001001 | 1.334 |
| 10m | 6 | 0.053 | 2.269 | 0.065 | 0.079 | 0.00064 | 1.729 | ∅ | 0 | 0.000331 | 0.157 | 0.000253 | 0.260 |
| | 24 | 0.101 | 4.328 | 0.151 | 0.184 | 0.0018 | 4.899 | ∅ | 0 | 0.000332 | 0.157 | 0.000618 | 0.637 |
| | 264 | 0.183 | 7.839 | 0.264 | 0.322 | 0.0039 | 10.672 | ∅ | 0 | 0.000332 | 0.158 | 0.001200 | 1.237 |
| | 504 | 0.186 | 7.994 | 0.279 | 0.341 | 0.0044 | 11.964 | ∅ | 0 | 0.000333 | 0.158 | 0.001268 | 1.307 |
| | 744 | 0.188 | 8.062 | 0.279 | 0.341 | 0.0044 | 11.964 | ∅ | 0 | 0.000333 | 0.158 | 0.001268 | 1.307 |
| | 1080 | 0.233 | 10.013 | 0.279 | 0.341 | 0.0049 | 13.505 | ∅ | 0 | 0.000333 | 0.158 | 0.001530 | 1.576 |
| | 1464 | 0.233 | 10.013 | 0.279 | 0.341 | 0.0049 | 13.505 | ∅ | 0 | 0.000333 | 0.158 | 0.001530 | 1.576 |
| 15m | 6 | 0.053 | 3.291 | 0.064 | 0.045 | 0.0005 | 2.272 | ∅ | 0 | 0.000220 | 0.137 | 0.000185 | 0.110 |
| | 24 | 0.098 | 6.090 | 0.181 | 0.128 | 0.0009 | 4.136 | ∅ | 0 | 0.000220 | 0.137 | 0.000460 | 0.273 |
| | 264 | 0.193 | 11.987 | 0.535 | 0.379 | 0.0017 | 7.854 | ∅ | 0 | 0.000221 | 0.137 | 0.000886 | 0.527 |
| | 504 | 0.196 | 12.223 | 0.555 | 0.394 | 0.0018 | 8.463 | ∅ | 0 | 0.000221 | 0.138 | 0.001044 | 0.621 |
| | 744 | 0.203 | 12.645 | 0.706 | 0.501 | 0.0020 | 9.536 | ∅ | 0 | 0.000221 | 0.138 | 0.001067 | 0.634 |
| | 1080 | 0.224 | 13.941 | 1.219 | 0.866 | 0.0024 | 11.081 | ∅ | 0 | 0.000221 | 0.138 | 0.001436 | 0.854 |
| | 1464 | 0.224 | 13.941 | 1.219 | 0.866 | 0.0024 | 11.081 | ∅ | 0 | 0.000221 | 0.138 | 0.001436 | 0.854 |
| 20m | 6 | 0.037 | 1.262 | 0.140 | 0.101 | 0.0011 | 2.291 | ∅ | 0 | 0.000156 | 0.074 | 0.000592 | 0.580 |
| | 24 | 0.064 | 2.209 | 0.253 | 0.182 | 0.0012 | 2.545 | ∅ | 0 | 0.000156 | 0.074 | 0.001235 | 1.210 |
| | 264 | 0.142 | 4.847 | 1.077 | 0.778 | 0.0024 | 5.095 | ∅ | 0 | 0.000156 | 0.074 | 0.002414 | 2.366 |
| | 504 | 0.154 | 5.284 | 1.119 | 0.809 | 0.0027 | 5.820 | ∅ | 0 | 0.000156 | 0.074 | 0.003824 | 3.748 |
| | 744 | 0.162 | 5.556 | 1.431 | 1.034 | 0.0027 | 5.820 | ∅ | 0 | 0.000156 | 0.074 | 0.003878 | 3.801 |
| | 1080 | 0.210 | 7.198 | 1.431 | 1.034 | 0.0034 | 7.085 | ∅ | 0 | 0.000156 | 0.074 | 0.004829 | 4.734 |
| | 1464 | 0.210 | 7.198 | 1.431 | 1.034 | 0.0035 | 7.635 | ∅ | 0 | 0.000156 | 0.074 | 0.004829 | 4.734 |

Tabela P.4.Promena pH vrednosti tokom eksperimenta(I serija eksperimenata)

| Vreme (h) | pH vrednosti po kompozitnim uzorcima | | | | | |
|--------------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 0m | 1m | 5m | 10m | 15m | 20m |
| 6 | 2.00 | 2.00 | 2.15 | 2.10 | 2.07 | 2.10 |
| 24 | 2.24 | 2.27 | 2.71 | 2.62 | 2.42 | 2.33 |
| 72 | 2.24 | 2.25 | 3.15 | 3.06 | 2.81 | 2.43 |
| 168 | 2.27 | 2.25 | 3.20 | 3.15 | 3.02 | 2.59 |
| 216 | 2.27 | 2.27 | 3.19 | 3.15 | 3.04 | 2.63 |
| 264 | 2.28 | 2.28 | 3.23 | 3.19 | 3.06 | 2.64 |
| 336 | 2.25 | 2.28 | 3.16 | 3.11 | 3.00 | 2.63 |
| 480 | 2.23 | 2.26 | 3.12 | 3.08 | 2.98 | 2.62 |
| 744 | 2.15 | 2.24 | 3.05 | 2.99 | 2.85 | 2.52 |
| 1080 | 2.15 | 2.22 | 2.95 | 2.80 | 2.81 | 2.52 |
| 1464 | 2.12 | 2.18 | 2.90 | 2.78 | 2.78 | 2.50 |

Tabela P.5. Koncentracije i stepen izluženja teških metala (II serija eksperimenata)

| Dubina uzorka | Vreme (h) | Koncentracije (C, g/dm ³) i stepen izluženja (X, %) elemenata | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | C _{Cu} | X _{Cu} | C _{Fe} | X _{Fe} | C _{Zn} | X _{Zn} | C _{Pb} | X _{Pb} | C _{As} | X _{As} | C _{Mn} | X _{Mn} |
| 0m | 6 | 0.0071 | 2.730 | 0.080 | 0.179 | 0.0036 | 22.500 | ∅ | 0 | 0.000116 | 0.374 | 0.000422 | 1.406 |
| | 24 | 0.0101 | 3.900 | 0.111 | 0.250 | 0.0046 | 29.200 | ∅ | 0 | 0.000160 | 0.513 | 0.000640 | 2.138 |
| | 264 | 0.0101 | 3.900 | 0.324 | 0.726 | 0.0101 | 63.525 | ∅ | 0 | 0.000160 | 0.514 | 0.001410 | 4.710 |
| | 504 | 0.0101 | 3.903 | 0.350 | 0.785 | 0.0101 | 63.525 | ∅ | 0 | 0.000160 | 0.514 | 0.001410 | 4.713 |
| | 744 | 0.0237 | 9.127 | 0.377 | 0.845 | 0.0101 | 63.525 | ∅ | 0 | 0.000160 | 0.514 | 0.001410 | 4.713 |
| | 1080 | 0.0291 | 11.227 | 0.394 | 0.883 | 0.0107 | 67.200 | ∅ | 0 | 0.000160 | 0.514 | 0.001840 | 6.140 |
| | 1464 | 0.0307 | 11.827 | 0.431 | 0.967 | 0.0107 | 67.200 | ∅ | 0 | 0.000160 | 0.514 | 0.001840 | 6.140 |
| 1m | 6 | 0.042 | 13.125 | 0.800 | 1.909 | 0.076 | 54.285 | ∅ | 0 | 0.000694 | 1.779 | 0.003297 | 7.850 |
| | 24 | 0.048 | 15.262 | 0.806 | 1.923 | 0.076 | 54.657 | ∅ | 0 | 0.000694 | 1.781 | 0.003620 | 8.630 |
| | 264 | 0.075 | 23.375 | 1.692 | 4.037 | 0.123 | 87.871 | ∅ | 0 | 0.000700 | 1.783 | 0.005700 | 13.578 |
| | 504 | 0.086 | 26.956 | 1.695 | 4.045 | 0.125 | 89.585 | ∅ | 0 | 0.000700 | 1.784 | 0.006270 | 14.920 |
| | 744 | 0.086 | 26.960 | 1.695 | 4.045 | 0.125 | 89.585 | ∅ | 0 | 0.000700 | 1.785 | 0.007210 | 17.156 |
| | 1080 | 0.086 | 26.960 | 1.849 | 4.414 | 0.130 | 92.981 | ∅ | 0 | 0.000700 | 1.785 | 0.007970 | 18.975 |
| | 1464 | 0.086 | 26.960 | 1.849 | 4.414 | 0.132 | 94.695 | ∅ | 0 | 0.000700 | 1.785 | 0.007970 | 18.975 |
| 5m | 6 | 0.540 | 21.600 | 1.350 | 1.790 | 0.047 | 39.166 | ∅ | 0 | 0.000504 | 0.336 | 0.007825 | 8.792 |
| | 24 | 0.540 | 21.632 | 1.497 | 1.985 | 0.053 | 44.950 | ∅ | 0 | 0.000510 | 0.340 | 0.009660 | 10.856 |
| | 264 | 0.791 | 31.656 | 2.546 | 3.377 | 0.091 | 75.833 | ∅ | 0 | 0.000510 | 0.340 | 0.012260 | 13.776 |
| | 504 | 0.886 | 35.472 | 2.547 | 3.378 | 0.120 | 99.817 | ∅ | 0 | 0.000510 | 0.340 | 0.013010 | 14.613 |
| | 744 | 0.891 | 35.672 | 2.548 | 3.379 | 0.120 | 99.817 | ∅ | 0 | 0.000510 | 0.340 | 0.014160 | 15.908 |
| | 1080 | 0.990 | 39.622 | 2.548 | 3.379 | 0.120 | 99.817 | ∅ | 0 | 0.000510 | 0.340 | 0.016100 | 18.089 |
| | 1464 | 0.990 | 39.622 | 2.548 | 3.379 | 0.120 | 99.817 | ∅ | 0 | 0.000510 | 0.340 | 0.016100 | 18.089 |
| 10m | 6 | 1.030 | 24.523 | 0.820 | 0.978 | 0.110 | 55.000 | ∅ | 0 | 0.000416 | 0.198 | 0.011604 | 9.670 |
| | 24 | 1.070 | 25.490 | 0.836 | 0.998 | 0.112 | 56.100 | ∅ | 0 | 0.000420 | 0.199 | 0.012790 | 10.657 |
| | 264 | 1.451 | 34.561 | 1.303 | 1.554 | 0.174 | 87.200 | ∅ | 0 | 0.000420 | 0.199 | 0.015610 | 13.010 |
| | 504 | 1.599 | 38.090 | 1.303 | 1.561 | 0.178 | 88.900 | ∅ | 0 | 0.000420 | 0.199 | 0.017260 | 14.384 |
| | 744 | 1.600 | 38.104 | 1.308 | 1.562 | 0.178 | 88.900 | ∅ | 0 | 0.000420 | 0.199 | 0.017270 | 14.387 |
| | 1080 | 1.600 | 38.104 | 1.487 | 1.775 | 0.194 | 97.266 | ∅ | 0 | 0.000420 | 0.199 | 0.017340 | 14.448 |
| | 1464 | 1.600 | 38.104 | 1.487 | 1.775 | 0.194 | 97.266 | ∅ | 0 | 0.000420 | 0.199 | 0.018760 | 15.630 |
| 15m | 6 | 0.730 | 22.121 | 0.460 | 0.323 | 0.085 | 50.000 | ∅ | 0 | 0.000539 | 0.336 | 0.015039 | 7.161 |
| | 24 | 0.744 | 22.563 | 0.579 | 0.406 | 0.090 | 53.352 | ∅ | 0 | 0.000540 | 0.339 | 0.018380 | 8.750 |
| | 264 | 1.419 | 43.006 | 1.540 | 1.081 | 0.168 | 99.105 | ∅ | 0 | 0.000540 | 0.339 | 0.027300 | 13.001 |
| | 504 | 1.507 | 45.666 | 1.541 | 1.082 | 0.169 | 99.870 | ∅ | 0 | 0.000540 | 0.339 | 0.036180 | 17.228 |
| | 744 | 1.507 | 45.666 | 1.541 | 1.082 | 0.169 | 99.870 | ∅ | 0 | 0.000540 | 0.339 | 0.036180 | 17.228 |
| | 1080 | 1.614 | 48.921 | 1.542 | 1.083 | 0.169 | 99.870 | ∅ | 0 | 0.000540 | 0.339 | 0.040510 | 19.290 |
| | 1464 | 1.614 | 48.921 | 1.618 | 1.136 | 0.169 | 99.870 | ∅ | 0 | 0.000540 | 0.339 | 0.040510 | 19.290 |
| 20m | 6 | 0.850 | 19.767 | 0.650 | 0.465 | 0.078 | 41.052 | ∅ | 0 | 0.000542 | 0.258 | 0.043633 | 22.964 |
| | 24 | 0.907 | 21.093 | 0.773 | 0.553 | 0.078 | 41.347 | ∅ | 0 | 0.000542 | 0.258 | 0.048620 | 25.591 |
| | 264 | 1.335 | 31.041 | 2.668 | 1.911 | 0.113 | 59.526 | ∅ | 0 | 0.000542 | 0.258 | 0.057820 | 30.431 |
| | 504 | 1.990 | 46.297 | 2.671 | 1.913 | 0.115 | 60.684 | ∅ | 0 | 0.000542 | 0.259 | 0.066680 | 35.094 |
| | 744 | 1.991 | 46.310 | 2.671 | 1.913 | 0.115 | 60.684 | ∅ | 0 | 0.000542 | 0.259 | 0.066680 | 35.094 |
| | 1080 | 1.992 | 46.311 | 2.671 | 1.913 | 0.115 | 60.684 | ∅ | 0 | 0.000542 | 0.259 | 0.069470 | 36.563 |
| | 1464 | 1.992 | 46.311 | 2.733 | 1.957 | 0.115 | 60.684 | ∅ | 0 | 0.000542 | 0.259 | 0.071750 | 37.763 |

Tabela P.6.Promena pH vrednosti tokom eksperimenta(II serija eksperimenata)

| Vreme (h) | pH vrednosti po kompozitnim uzorcima | | | | | |
|--------------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 0m | 1m | 5m | 10m | 15m | 20m |
| 6 | 2.04 | 2.12 | 2.63 | 2.56 | 2.35 | 2.23 |
| 24 | 2.22 | 2.23 | 2.90 | 2.71 | 2.58 | 2.30 |
| 72 | 2.20 | 2.19 | 3.20 | 2.98 | 3.02 | 2.44 |
| 168 | 2.22 | 2.18 | 3.10 | 3.03 | 3.05 | 2.57 |
| 216 | 2.20 | 2.17 | 3.07 | 3.02 | 3.04 | 2.59 |
| 264 | 2.17 | 2.11 | 2.99 | 2.97 | 2.97 | 2.56 |
| 336 | 2.15 | 2.09 | 2.92 | 2.93 | 2.93 | 2.58 |
| 480 | 2.14 | 2.08 | 2.88 | 2.87 | 2.87 | 2.58 |
| 744 | 2.12 | 2.18 | 2.78 | 2.78 | 2.72 | 2.49 |
| 1080 | 2.11 | 2.15 | 2.70 | 2.75 | 2.70 | 2.38 |
| 1464 | 2.10 | 2.08 | 2.68 | 2.70 | 2.68 | 2.30 |

Tabela P.7. Koncentracije i stepen izluženja teških metala (III serija eksperimenata)

| Dubina uzorka | Vreme (h) | Koncentracije (C, g/dm ³) i stepen izluženja (X, %) elemenata | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | C _{Cu} | X _{Cu} | C _{Fe} | X _{Fe} | C _{Zn} | X _{Zn} | C _{Pb} | X _{Pb} | C _{As} | X _{As} | C _{Mn} | X _{Mn} |
| 0m | 6 | 0.022 | 9.166 | 0.460 | 1.035 | 0.0013 | 43.333 | ∅ | 0 | 0.000159 | 0.530 | 0.000733 | 2.617 |
| | 24 | 0.022 | 9.183 | 0.461 | 1.038 | 0.0014 | 47.533 | ∅ | 0 | 0.000200 | 0.660 | 0.001630 | 5.813 |
| | 264 | 0.025 | 10.780 | 0.558 | 1.256 | 0.0018 | 61.800 | ∅ | 0 | 0.000200 | 0.663 | 0.001640 | 5.846 |
| | 504 | 0.035 | 14.738 | 0.689 | 1.551 | 0.0018 | 63.000 | ∅ | 0 | 0.000200 | 0.663 | 0.001640 | 5.849 |
| | 744 | 0.035 | 14.738 | 0.842 | 1.896 | 0.0019 | 64.200 | ∅ | 0 | 0.000200 | 0.663 | 0.001640 | 5.849 |
| | 1080 | 0.035 | 14.738 | 0.888 | 1.999 | 0.0019 | 64.800 | ∅ | 0 | 0.000200 | 0.663 | 0.001680 | 6.001 |
| | 1464 | 0.036 | 15.157 | 0.924 | 2.082 | 0.0020 | 66.600 | ∅ | 0 | 0.000200 | 0.663 | 0.001680 | 6.001 |
| 1m | 6 | 0.016 | 9.142 | 0.470 | 1.162 | 0.0073 | 25.172 | ∅ | 0 | 0.000179 | 0.471 | 0.001087 | 3.293 |
| | 24 | 0.016 | 9.325 | 0.519 | 1.284 | 0.0074 | 25.675 | ∅ | 0 | 0.000200 | 0.522 | 0.001090 | 3.308 |
| | 264 | 0.020 | 11.794 | 0.829 | 2.051 | 0.0086 | 29.972 | ∅ | 0 | 0.000200 | 0.524 | 0.001450 | 4.406 |
| | 504 | 0.030 | 17.165 | 0.936 | 2.314 | 0.0104 | 36.069 | ∅ | 0 | 0.000200 | 0.525 | 0.001680 | 5.077 |
| | 744 | 0.030 | 17.165 | 1.053 | 2.605 | 0.0104 | 36.069 | ∅ | 0 | 0.000200 | 0.525 | 0.001680 | 5.077 |
| | 1080 | 0.030 | 17.165 | 1.073 | 2.655 | 0.0108 | 37.434 | ∅ | 0 | 0.000200 | 0.525 | 0.002130 | 6.469 |
| | 1464 | 0.030 | 17.165 | 1.093 | 2.704 | 0.0108 | 37.434 | ∅ | 0 | 0.000200 | 0.525 | 0.002320 | 7.045 |
| 5m | 6 | 0.280 | 45.528 | 0.480 | 0.692 | 0.0053 | 27.894 | ∅ | 0 | 0.000411 | 0.275 | 0.001550 | 2.066 |
| | 24 | 0.280 | 45.626 | 0.480 | 0.693 | 0.0053 | 27.926 | ∅ | 0 | 0.000411 | 0.275 | 0.001640 | 2.190 |
| | 264 | 0.361 | 58.715 | 0.679 | 0.979 | 0.0072 | 37.947 | ∅ | 0 | 0.000411 | 0.276 | 0.001860 | 2.477 |
| | 504 | 0.458 | 74.487 | 0.692 | 0.999 | 0.0095 | 50.263 | ∅ | 0 | 0.000411 | 0.276 | 0.001920 | 2.554 |
| | 744 | 0.466 | 75.918 | 0.745 | 1.076 | 0.0095 | 50.263 | ∅ | 0 | 0.000411 | 0.276 | 0.001920 | 2.554 |
| | 1080 | 0.475 | 77.349 | 0.759 | 1.096 | 0.0095 | 50.263 | ∅ | 0 | 0.000411 | 0.276 | 0.002170 | 2.894 |
| | 1464 | 0.475 | 77.349 | 0.773 | 1.116 | 0.0095 | 50.263 | ∅ | 0 | 0.000411 | 0.276 | 0.002170 | 2.894 |
| 10m | 6 | 0.350 | 14.989 | 0.560 | 0.683 | 0.0087 | 23.513 | ∅ | 0 | 0.000354 | 0.168 | 0.001871 | 1.928 |
| | 24 | 0.350 | 14.989 | 0.561 | 0.685 | 0.0100 | 27.227 | ∅ | 0 | 0.000360 | 0.170 | 0.002030 | 2.090 |
| | 264 | 0.503 | 21.578 | 0.682 | 0.833 | 0.0133 | 36.140 | ∅ | 0 | 0.000360 | 0.170 | 0.002040 | 2.100 |
| | 504 | 0.623 | 26.709 | 0.815 | 0.995 | 0.0166 | 44.951 | ∅ | 0 | 0.000360 | 0.170 | 0.002900 | 2.986 |
| | 744 | 0.645 | 27.651 | 0.816 | 0.996 | 0.0166 | 44.951 | ∅ | 0 | 0.000360 | 0.170 | 0.003470 | 3.579 |
| | 1080 | 0.657 | 28.173 | 0.816 | 0.996 | 0.0172 | 46.663 | ∅ | 0 | 0.000360 | 0.170 | 0.004140 | 4.266 |
| | 1464 | 0.657 | 28.173 | 0.816 | 0.996 | 0.0172 | 46.663 | ∅ | 0 | 0.000360 | 0.170 | 0.004140 | 4.266 |
| 15m | 6 | 0.340 | 21.118 | 0.800 | 0.568 | 0.0058 | 26.363 | ∅ | 0 | 0.000703 | 0.439 | 0.002060 | 1.226 |
| | 24 | 0.347 | 21.540 | 0.816 | 0.579 | 0.0078 | 35.527 | ∅ | 0 | 0.000703 | 0.439 | 0.002820 | 1.679 |
| | 264 | 0.523 | 32.521 | 1.372 | 0.974 | 0.0111 | 51.227 | ∅ | 0 | 0.000703 | 0.439 | 0.002880 | 1.712 |
| | 504 | 0.704 | 43.714 | 1.569 | 1.114 | 0.0111 | 52.227 | ∅ | 0 | 0.000703 | 0.439 | 0.003510 | 2.088 |
| | 744 | 0.727 | 45.180 | 1.569 | 1.114 | 0.0115 | 52.318 | ∅ | 0 | 0.000703 | 0.439 | 0.004220 | 2.511 |
| | 1080 | 0.751 | 46.658 | 1.578 | 1.121 | 0.0117 | 53.300 | ∅ | 0 | 0.000703 | 0.439 | 0.005300 | 3.154 |
| | 1464 | 0.751 | 46.658 | 1.647 | 1.170 | 0.0117 | 53.300 | ∅ | 0 | 0.000703 | 0.439 | 0.005300 | 3.154 |
| 20m | 6 | 0.260 | 8.873 | 1.140 | 0.823 | 0.0078 | 16.250 | ∅ | 0 | 0.000447 | 0.212 | 0.006582 | 6.452 |
| | 24 | 0.260 | 8.880 | 1.153 | 0.833 | 0.0078 | 16.366 | ∅ | 0 | 0.000450 | 0.213 | 0.006590 | 6.462 |
| | 264 | 0.670 | 22.877 | 2.095 | 1.514 | 0.0095 | 19.812 | ∅ | 0 | 0.000450 | 0.213 | 0.006590 | 6.463 |
| | 504 | 0.673 | 22.986 | 2.426 | 1.753 | 0.0099 | 20.612 | ∅ | 0 | 0.000450 | 0.213 | 0.007710 | 7.563 |
| | 744 | 0.673 | 22.986 | 2.483 | 1.794 | 0.0099 | 20.612 | ∅ | 0 | 0.000450 | 0.213 | 0.009530 | 9.347 |
| | 1080 | 0.699 | 23.864 | 3.180 | 2.298 | 0.0108 | 22.638 | ∅ | 0 | 0.000450 | 0.213 | 0.012710 | 12.464 |
| | 1464 | 0.699 | 23.864 | 3.440 | 2.485 | 0.0108 | 22.638 | ∅ | 0 | 0.000450 | 0.213 | 0.012710 | 12.464 |

Tabela P.8. Promena pH vrednosti tokom eksperimenta(III serija eksperimenata)

| Vreme (h) | pH vrednosti po kompozitnim uzorcima | | | | | |
|--------------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 0m | 1m | 5m | 10m | 15m | 20m |
| 6 | 2.13 | 2.15 | 2.42 | 2.40 | 2.26 | 2.01 |
| 24 | 2.15 | 2.10 | 2.53 | 2.53 | 2.43 | 2.08 |
| 72 | 2.00 | 1.98 | 2.59 | 2.63 | 2.47 | 2.09 |
| 168 | 1.98 | 1.94 | 2.70 | 2.76 | 2.55 | 2.17 |
| 216 | 1.97 | 1.96 | 2.62 | 2.69 | 2.50 | 2.21 |
| 264 | 1.88 | 1.89 | 2.60 | 2.66 | 2.46 | 2.13 |
| 336 | 1.92 | 1.89 | 2.59 | 2.62 | 2.42 | 2.13 |
| 480 | 1.88 | 1.87 | 2.70 | 2.72 | 2.54 | 2.08 |
| 744 | 1.90 | 1.88 | 2.68 | 2.62 | 2.42 | 2.05 |
| 1080 | 1.91 | 1.88 | 2.65 | 2.64 | 2.44 | 2.12 |
| 1464 | 1.88 | 1.82 | 2.59 | 2.56 | 2.34 | 2.08 |

Tabela P.9. Koncentracije i stepen izluženja teških metala (IV serija eksperimenata)

| Dubina uzorka | Vreme (h) | Koncentracije (C, g/dm ³) i stepen izluženja (X, %) elemenata | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | C _{Cu} | X _{Cu} | C _{Fe} | X _{Fe} | C _{Zn} | X _{Zn} | C _{Pb} | X _{Pb} | C _{As} | X _{As} | C _{Mn} | X _{Mn} |
| 0m | 6 | 0.033 | 12.692 | 0.630 | 1.412 | 0.013 | 81.250 | ∅ | 0 | 0.000460 | 1.483 | 0.001556 | 5.186 |
| | 24 | 0.033 | 12.946 | 0.634 | 1.422 | 0.013 | 81.625 | ∅ | 0 | 0.000460 | 1.484 | 0.001740 | 5.787 |
| | 264 | 0.038 | 14.738 | 0.805 | 1.805 | 0.013 | 81.975 | ∅ | 0 | 0.000460 | 1.484 | 0.001740 | 5.787 |
| | 504 | 0.043 | 16.561 | 0.805 | 1.806 | 0.013 | 81.987 | ∅ | 0 | 0.000460 | 1.484 | 0.001890 | 6.302 |
| | 744 | 0.043 | 16.561 | 0.820 | 1.840 | 0.013 | 81.987 | ∅ | 0 | 0.000460 | 1.484 | 0.002030 | 6.781 |
| | 1080 | 0.051 | 19.880 | 0.851 | 1.908 | 0.013 | 81.987 | ∅ | 0 | 0.000460 | 1.484 | 0.002270 | 7.575 |
| | 1464 | 0.051 | 19.880 | 0.886 | 1.988 | 0.013 | 81.987 | ∅ | 0 | 0.000460 | 1.484 | 0.002270 | 7.575 |
| 1m | 6 | 0.041 | 12.812 | 1.490 | 3.556 | 0.110 | 78.571 | ∅ | 0 | 0.002213 | 5.674 | 0.006669 | 15.878 |
| | 24 | 0.080 | 25.256 | 1.549 | 3.698 | 0.112 | 80.142 | ∅ | 0 | 0.002210 | 5.677 | 0.008130 | 19.367 |
| | 264 | 0.083 | 26.068 | 2.180 | 5.203 | 0.124 | 88.857 | ∅ | 0 | 0.002210 | 5.678 | 0.008140 | 19.389 |
| | 504 | 0.086 | 26.887 | 2.182 | 5.209 | 0.124 | 88.857 | ∅ | 0 | 0.002210 | 5.678 | 0.008140 | 19.389 |
| | 744 | 0.086 | 26.887 | 2.184 | 5.212 | 0.129 | 92.251 | ∅ | 0 | 0.002210 | 5.678 | 0.008150 | 19.414 |
| | 1080 | 0.097 | 30.403 | 2.185 | 5.215 | 0.131 | 93.965 | ∅ | 0 | 0.002220 | 5.681 | 0.008560 | 20.369 |
| | 1464 | 0.099 | 30.965 | 2.425 | 5.787 | 0.131 | 93.965 | ∅ | 0 | 0.002220 | 5.681 | 0.008560 | 20.369 |
| 5m | 6 | 1.070 | 42.800 | 1.470 | 1.949 | 0.095 | 79.166 | ∅ | 0 | 0.004902 | 3.268 | 0.014119 | 15.864 |
| | 24 | 1.073 | 42.936 | 1.471 | 1.951 | 0.095 | 79.166 | ∅ | 0 | 0.004920 | 3.278 | 0.014560 | 16.362 |
| | 264 | 1.082 | 43.297 | 1.668 | 2.212 | 0.096 | 80.635 | ∅ | 0 | 0.004920 | 3.278 | 0.014570 | 16.368 |
| | 504 | 1.423 | 56.929 | 1.668 | 2.212 | 0.096 | 80.685 | ∅ | 0 | 0.004920 | 3.278 | 0.014570 | 16.368 |
| | 744 | 1.423 | 56.929 | 1.722 | 2.283 | 0.096 | 80.685 | ∅ | 0 | 0.004920 | 3.278 | 0.014570 | 16.368 |
| | 1080 | 1.497 | 59.884 | 1.854 | 2.458 | 0.096 | 80.685 | ∅ | 0 | 0.004920 | 3.278 | 0.015390 | 17.293 |
| | 1464 | 1.497 | 59.884 | 1.988 | 2.636 | 0.096 | 80.685 | ∅ | 0 | 0.004920 | 3.278 | 0.015390 | 17.293 |
| 10m | 6 | 1.830 | 43.571 | 1.080 | 1.288 | 0.190 | 95.000 | ∅ | 0 | 0.003241 | 1.543 | 0.018602 | 15.501 |
| | 24 | 1.846 | 43.966 | 1.081 | 1.290 | 0.190 | 95.400 | ∅ | 0 | 0.003250 | 1.549 | 0.019150 | 15.958 |
| | 264 | 1.892 | 45.066 | 1.313 | 1.566 | 0.197 | 98.770 | ∅ | 0 | 0.003260 | 1.551 | 0.019170 | 15.973 |
| | 504 | 2.120 | 50.481 | 1.318 | 1.573 | 0.199 | 99.670 | ∅ | 0 | 0.003260 | 1.551 | 0.019170 | 15.973 |
| | 744 | 2.120 | 50.481 | 1.593 | 1.901 | 0.199 | 99.670 | ∅ | 0 | 0.003260 | 1.551 | 0.019280 | 16.064 |
| | 1080 | 2.188 | 52.115 | 1.723 | 2.056 | 0.199 | 99.670 | ∅ | 0 | 0.003260 | 1.551 | 0.019830 | 16.527 |
| | 1464 | 2.188 | 52.115 | 1.855 | 2.213 | 0.199 | 99.670 | ∅ | 0 | 0.003260 | 1.551 | 0.019830 | 16.527 |
| 15m | 6 | 1.600 | 48.484 | 0.880 | 0.617 | 0.150 | 88.235 | ∅ | 0 | 0.001573 | 0.983 | 0.032638 | 15.541 |
| | 24 | 1.602 | 48.545 | 0.887 | 0.623 | 0.153 | 90.000 | ∅ | 0 | 0.001580 | 0.988 | 0.040310 | 19.195 |
| | 264 | 1.623 | 49.193 | 1.845 | 1.295 | 0.166 | 97.647 | ∅ | 0 | 0.001580 | 0.988 | 0.040340 | 19.207 |
| | 504 | 1.904 | 57.715 | 1.845 | 1.295 | 0.169 | 99.529 | ∅ | 0 | 0.001580 | 0.988 | 0.040340 | 19.207 |
| | 744 | 1.940 | 58.812 | 2.106 | 1.479 | 0.169 | 99.529 | ∅ | 0 | 0.001580 | 0.988 | 0.040390 | 19.231 |
| | 1080 | 2.067 | 62.636 | 2.146 | 1.507 | 0.169 | 99.529 | ∅ | 0 | 0.001590 | 0.994 | 0.041730 | 19.873 |
| | 1464 | 2.067 | 62.636 | 2.146 | 1.507 | 0.169 | 99.529 | ∅ | 0 | 0.001590 | 0.994 | 0.041730 | 19.873 |
| 20m | 6 | 1.300 | 30.232 | 1.240 | 0.888 | 0.110 | 57.894 | ∅ | 0 | 0.001683 | 0.801 | 0.069000 | 36.315 |
| | 24 | 1.306 | 30.372 | 1.444 | 1.034 | 0.112 | 59.052 | ∅ | 0 | 0.001683 | 0.801 | 0.073920 | 38.905 |
| | 264 | 1.421 | 33.060 | 3.373 | 2.416 | 0.112 | 59.157 | ∅ | 0 | 0.001683 | 0.801 | 0.073930 | 38.911 |
| | 504 | 1.739 | 40.441 | 3.373 | 2.416 | 0.112 | 59.157 | ∅ | 0 | 0.001683 | 0.801 | 0.073930 | 38.912 |
| | 744 | 1.752 | 40.748 | 3.584 | 2.567 | 0.113 | 59.830 | ∅ | 0 | 0.001683 | 0.801 | 0.074150 | 39.024 |
| | 1080 | 1.845 | 42.907 | 3.752 | 2.688 | 0.113 | 59.830 | ∅ | 0 | 0.001690 | 0.802 | 0.078020 | 41.061 |
| | 1464 | 1.845 | 42.907 | 3.822 | 2.738 | 0.113 | 59.830 | ∅ | 0 | 0.001690 | 0.802 | 0.079840 | 42.019 |

Tabela P.10. Promena pH vrednosti tokom eksperimenta(IV serija eksperimenata)

| Vreme (h) | pH vrednosti po kompozitnim uzorcima | | | | | |
|--------------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 0m | 1m | 5m | 10m | 15m | 20m |
| 6 | 2.01 | 2.08 | 2.21 | 2.27 | 2.36 | 2.04 |
| 24 | 2.05 | 2.15 | 2.34 | 2.42 | 2.52 | 2.22 |
| 72 | 1.95 | 2.05 | 2.34 | 2.43 | 2.52 | 2.22 |
| 168 | 1.97 | 2.04 | 2.39 | 2.49 | 2.57 | 2.28 |
| 216 | 1.93 | 2.00 | 2.36 | 2.49 | 2.48 | 2.27 |
| 264 | 1.88 | 1.94 | 2.35 | 2.49 | 2.44 | 2.26 |
| 336 | 1.89 | 1.95 | 2.30 | 2.41 | 2.39 | 2.24 |
| 480 | 1.85 | 1.88 | 2.32 | 2.44 | 2.44 | 2.12 |
| 744 | 1.81 | 1.84 | 2.26 | 2.38 | 2.34 | 2.08 |
| 1080 | 1.83 | 1.80 | 2.32 | 2.42 | 2.45 | 2.07 |
| 1464 | 1.80 | 1.78 | 2.30 | 2.38 | 2.34 | 2.00 |

Tabela P.11. Koncentracije i stepen izluženja teških metala (V serija eksperimenata)

| Dubina uzorka | Vreme (h) | Koncentracije (C, g/dm ³) i stepen izluženja (X, %) elemenata | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | C _{Cu} | X _{Cu} | C _{Fe} | X _{Fe} | C _{Zn} | X _{Zn} | C _{Pb} | X _{Pb} | C _{As} | X _{As} | C _{Mn} | X _{Mn} |
| 0m | 6 | 0.0035 | 1.458 | 0.039 | 0.087 | 0.0006 | 20.000 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.433 | 0.000417 | 1.489 |
| | 24 | 0.0048 | 2.029 | 0.044 | 0.100 | 0.0008 | 27.066 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.435 | 0.000560 | 1.983 |
| | 264 | 0.0111 | 4.652 | 0.171 | 0.386 | 0.0015 | 50.933 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.437 | 0.000680 | 2.426 |
| | 504 | 0.0111 | 4.652 | 0.171 | 0.386 | 0.0015 | 50.933 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.437 | 0.000680 | 2.426 |
| | 744 | 0.0156 | 6.500 | 0.208 | 0.469 | 0.0016 | 52.913 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.437 | 0.000850 | 3.019 |
| | 1080 | 0.0169 | 7.042 | 0.212 | 0.478 | 0.0016 | 52.913 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.437 | 0.001060 | 3.790 |
| | 1464 | 0.0172 | 7.175 | 0.216 | 0.487 | 0.0016 | 52.913 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.437 | 0.001060 | 3.790 |
| 1m | 6 | 0.0039 | 2.228 | 0.110 | 0.272 | 0.0059 | 20.344 | ∅ | 0 | 0.000126 | 0.331 | 0.000529 | 1.603 |
| | 24 | 0.0069 | 3.987 | 0.108 | 0.272 | 0.0065 | 22.475 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.335 | 0.000570 | 1.741 |
| | 264 | 0.0112 | 6.409 | 0.274 | 0.678 | 0.0076 | 26.365 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.336 | 0.000950 | 2.893 |
| | 504 | 0.0144 | 8.249 | 0.299 | 0.741 | 0.0096 | 33.427 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.336 | 0.000950 | 2.893 |
| | 744 | 0.0147 | 8.409 | 0.315 | 0.780 | 0.0098 | 33.724 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.336 | 0.001160 | 3.511 |
| | 1080 | 0.0160 | 9.140 | 0.315 | 0.780 | 0.0098 | 33.724 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.336 | 0.001380 | 4.184 |
| | 1464 | 0.0183 | 10.454 | 0.327 | 0.809 | 0.0100 | 34.637 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.336 | 0.001380 | 4.184 |
| 5m | 6 | 0.095 | 15.447 | 0.170 | 0.245 | 0.0037 | 19.473 | ∅ | 0 | 0.000185 | 0.124 | 0.000953 | 1.270 |
| | 24 | 0.111 | 18.195 | 0.193 | 0.279 | 0.0045 | 24.073 | ∅ | 0 | 0.000190 | 0.124 | 0.000953 | 1.270 |
| | 264 | 0.174 | 28.308 | 0.407 | 0.587 | 0.0056 | 29.810 | ∅ | 0 | 0.000190 | 0.125 | 0.001410 | 1.879 |
| | 504 | 0.187 | 30.487 | 0.407 | 0.587 | 0.0056 | 29.811 | ∅ | 0 | 0.000190 | 0.125 | 0.001410 | 1.879 |
| | 744 | 0.201 | 32.670 | 0.413 | 0.596 | 0.0058 | 30.430 | ∅ | 0 | 0.000190 | 0.125 | 0.001590 | 2.122 |
| | 1080 | 0.205 | 33.317 | 0.413 | 0.596 | 0.0060 | 31.525 | ∅ | 0 | 0.000190 | 0.125 | 0.001600 | 2.136 |
| | 1464 | 0.208 | 33.935 | 0.413 | 0.596 | 0.0061 | 32.104 | ∅ | 0 | 0.000190 | 0.125 | 0.001600 | 2.136 |
| 10m | 6 | 0.160 | 6.852 | 0.170 | 0.207 | 0.0067 | 18.108 | ∅ | 0 | 0.000128 | 0.060 | 0.001115 | 1.149 |
| | 24 | 0.173 | 7.417 | 0.193 | 0.236 | 0.0069 | 18.740 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.061 | 0.001220 | 1.259 |
| | 264 | 0.246 | 10.561 | 0.427 | 0.521 | 0.0132 | 35.864 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.061 | 0.002120 | 2.182 |
| | 504 | 0.291 | 12.479 | 0.427 | 0.521 | 0.0135 | 36.567 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.061 | 0.002120 | 2.182 |
| | 744 | 0.292 | 12.505 | 0.427 | 0.521 | 0.0138 | 37.270 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.061 | 0.002430 | 2.503 |
| | 1080 | 0.292 | 12.505 | 0.429 | 0.523 | 0.0138 | 37.270 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.061 | 0.002430 | 2.503 |
| | 1464 | 0.297 | 12.757 | 0.429 | 0.523 | 0.0141 | 38.121 | ∅ | 0 | 0.000130 | 0.061 | 0.002430 | 2.503 |
| 15m | 6 | 0.170 | 10.559 | 0.200 | 0.142 | 0.0049 | 22.272 | ∅ | 0 | 0.000146 | 0.091 | 0.001256 | 0.747 |
| | 24 | 0.193 | 12.012 | 0.234 | 0.166 | 0.0049 | 22.309 | ∅ | 0 | 0.000150 | 0.091 | 0.001310 | 0.782 |
| | 264 | 0.247 | 15.354 | 0.688 | 0.488 | 0.0085 | 39.064 | ∅ | 0 | 0.000150 | 0.092 | 0.002000 | 1.189 |
| | 504 | 0.262 | 16.273 | 0.688 | 0.488 | 0.0086 | 39.073 | ∅ | 0 | 0.000150 | 0.092 | 0.002170 | 1.290 |
| | 744 | 0.267 | 16.583 | 0.689 | 0.489 | 0.0090 | 41.031 | ∅ | 0 | 0.000150 | 0.092 | 0.002930 | 1.745 |
| | 1080 | 0.272 | 16.894 | 0.689 | 0.489 | 0.0090 | 41.031 | ∅ | 0 | 0.000150 | 0.092 | 0.003190 | 1.897 |
| | 1464 | 0.277 | 17.205 | 0.689 | 0.489 | 0.0093 | 42.563 | ∅ | 0 | 0.000150 | 0.092 | 0.003190 | 1.897 |
| 20m | 6 | 0.097 | 3.310 | 0.280 | 0.202 | 0.0053 | 11.041 | ∅ | 0 | 0.000155 | 0.073 | 0.003307 | 3.242 |
| | 24 | 0.121 | 4.161 | 0.365 | 0.264 | 0.0057 | 11.887 | ∅ | 0 | 0.000160 | 0.073 | 0.004080 | 3.996 |
| | 264 | 0.204 | 6.974 | 1.402 | 1.013 | 0.0086 | 17.954 | ∅ | 0 | 0.000160 | 0.073 | 0.005400 | 5.298 |
| | 504 | 0.238 | 8.134 | 1.403 | 1.013 | 0.0088 | 18.304 | ∅ | 0 | 0.000160 | 0.073 | 0.006990 | 6.853 |
| | 744 | 0.252 | 8.632 | 1.403 | 1.013 | 0.0091 | 19.070 | ∅ | 0 | 0.000160 | 0.073 | 0.007490 | 7.339 |
| | 1080 | 0.257 | 8.796 | 1.424 | 1.029 | 0.0091 | 19.070 | ∅ | 0 | 0.000160 | 0.073 | 0.008130 | 7.968 |
| | 1464 | 0.262 | 8.960 | 1.521 | 1.099 | 0.0098 | 20.613 | ∅ | 0 | 0.000160 | 0.073 | 0.008380 | 8.215 |

Tabela P.12. Promena pH vrednosti tokom eksperimenta(V serija eksperimenata)

| Vreme (h) | pH vrednosti po kompozitnim uzorcima | | | | | |
|--------------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 0m | 1m | 5m | 10m | 15m | 20m |
| 6 | 2.29 | 2.26 | 2.48 | 2.61 | 2.47 | 2.26 |
| 24 | 2.22 | 2.20 | 2.77 | 2.82 | 2.70 | 2.38 |
| 72 | 2.18 | 2.17 | 3.10 | 3.06 | 2.94 | 2.45 |
| 168 | 2.24 | 2.25 | 3.18 | 3.16 | 3.03 | 2.58 |
| 216 | 2.16 | 2.20 | 3.18 | 3.16 | 3.02 | 2.60 |
| 264 | 2.17 | 2.22 | 3.17 | 3.16 | 3.05 | 2.59 |
| 336 | 2.26 | 2.28 | 3.11 | 3.10 | 2.98 | 2.61 |
| 480 | 2.19 | 2.22 | 3.12 | 3.08 | 2.97 | 2.61 |
| 744 | 2.14 | 2.18 | 3.10 | 3.02 | 2.85 | 2.53 |
| 1080 | 2.12 | 2.20 | 3.04 | 2.92 | 2.82 | 2.45 |
| 1464 | 2.08 | 2.12 | 2.98 | 2.82 | 2.77 | 2.45 |

Tabela P.13. Koncentracije i stepen izluženja teških metala (VI serija eksperimenata)

| Dubina uzorka | Vreme (h) | Koncentracije (C, g/dm ³) i stepen izluženja (X, %) elemenata | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | C _{Cu} | X _{Cu} | C _{Fe} | X _{Fe} | C _{Zn} | X _{Zn} | C _{Pb} | X _{Pb} | C _{As} | X _{As} | C _{Mn} | X _{Mn} |
| 0m | 6 | 0.019 | 7.307 | 0.180 | 0.403 | 0.0082 | 51.250 | ∅ | 0 | 0.000145 | 0.467 | 0.000967 | 3.223 |
| | 24 | 0.019 | 7.338 | 0.180 | 0.404 | 0.0082 | 51.650 | ∅ | 0 | 0.000150 | 0.470 | 0.001130 | 3.757 |
| | 264 | 0.026 | 10.290 | 0.787 | 1.764 | 0.0095 | 59.537 | ∅ | 0 | 0.000150 | 0.473 | 0.001460 | 4.858 |
| | 504 | 0.027 | 10.490 | 0.787 | 1.764 | 0.0095 | 59.537 | ∅ | 0 | 0.000150 | 0.473 | 0.001460 | 4.858 |
| | 744 | 0.027 | 10.490 | 0.787 | 1.764 | 0.0097 | 60.564 | ∅ | 0 | 0.000150 | 0.473 | 0.001460 | 4.858 |
| | 1080 | 0.027 | 10.490 | 0.788 | 1.766 | 0.0098 | 61.689 | ∅ | 0 | 0.000150 | 0.473 | 0.001590 | 5.312 |
| | 1464 | 0.028 | 10.690 | 0.788 | 1.766 | 0.0098 | 61.689 | ∅ | 0 | 0.000150 | 0.473 | 0.001750 | 5.847 |
| 1m | 6 | 0.042 | 13.125 | 0.790 | 1.885 | 0.073 | 52.142 | ∅ | 0 | 0.000647 | 1.658 | 0.004067 | 9.683 |
| | 24 | 0.054 | 16.825 | 0.846 | 2.018 | 0.078 | 56.042 | ∅ | 0 | 0.000650 | 1.661 | 0.004070 | 9.693 |
| | 264 | 0.080 | 24.968 | 2.151 | 5.136 | 0.113 | 80.714 | ∅ | 0 | 0.000650 | 1.663 | 0.004990 | 11.888 |
| | 504 | 0.080 | 24.987 | 2.152 | 5.137 | 0.115 | 82.285 | ∅ | 0 | 0.000650 | 1.663 | 0.005740 | 13.663 |
| | 744 | 0.082 | 25.934 | 2.152 | 5.137 | 0.117 | 83.857 | ∅ | 0 | 0.000650 | 1.663 | 0.005750 | 13.684 |
| | 1080 | 0.083 | 25.953 | 2.153 | 5.138 | 0.119 | 85.428 | ∅ | 0 | 0.000650 | 1.663 | 0.006480 | 15.416 |
| | 1464 | 0.085 | 26.587 | 2.153 | 5.138 | 0.121 | 87.000 | ∅ | 0 | 0.000650 | 1.663 | 0.006600 | 15.702 |
| 5m | 6 | 0.570 | 22.800 | 1.440 | 1.909 | 0.059 | 49.166 | ∅ | 0 | 0.000269 | 0.179 | 0.010488 | 11.784 |
| | 24 | 0.571 | 22.856 | 1.818 | 2.412 | 0.059 | 49.316 | ∅ | 0 | 0.000270 | 0.179 | 0.010910 | 12.258 |
| | 264 | 0.862 | 34.504 | 1.824 | 2.419 | 0.080 | 66.950 | ∅ | 0 | 0.000270 | 0.180 | 0.011330 | 12.734 |
| | 504 | 0.979 | 39.176 | 2.489 | 3.302 | 0.085 | 70.750 | ∅ | 0 | 0.000270 | 0.180 | 0.012510 | 14.053 |
| | 744 | 0.982 | 39.288 | 2.492 | 3.305 | 0.090 | 75.433 | ∅ | 0 | 0.000270 | 0.180 | 0.013880 | 15.594 |
| | 1080 | 0.986 | 39.467 | 2.493 | 3.307 | 0.090 | 75.433 | ∅ | 0 | 0.000270 | 0.180 | 0.013940 | 15.662 |
| | 1464 | 0.986 | 39.467 | 2.493 | 3.307 | 0.090 | 75.433 | ∅ | 0 | 0.000270 | 0.180 | 0.013940 | 15.662 |
| 10m | 6 | 1.320 | 31.428 | 0.890 | 1.062 | 0.130 | 65.000 | ∅ | 0 | 0.000160 | 0.076 | 0.015139 | 12.615 |
| | 24 | 1.336 | 31.819 | 0.917 | 1.095 | 0.132 | 66.300 | ∅ | 0 | 0.000170 | 0.080 | 0.015380 | 12.819 |
| | 264 | 1.532 | 36.490 | 1.405 | 1.677 | 0.165 | 82.600 | ∅ | 0 | 0.000170 | 0.080 | 0.015380 | 12.820 |
| | 504 | 1.722 | 41.004 | 1.405 | 1.677 | 0.168 | 84.200 | ∅ | 0 | 0.000170 | 0.080 | 0.017240 | 14.369 |
| | 744 | 1.723 | 41.023 | 1.406 | 1.678 | 0.168 | 84.200 | ∅ | 0 | 0.000170 | 0.080 | 0.019230 | 16.022 |
| | 1080 | 1.723 | 41.023 | 1.406 | 1.678 | 0.171 | 85.870 | ∅ | 0 | 0.000170 | 0.080 | 0.021590 | 17.990 |
| | 1464 | 1.723 | 41.023 | 1.406 | 1.678 | 0.176 | 88.440 | ∅ | 0 | 0.000170 | 0.080 | 0.021590 | 17.990 |
| 15m | 6 | 0.620 | 18.787 | 0.410 | 0.287 | 0.070 | 41.176 | ∅ | 0 | 0.000379 | 0.236 | 0.013563 | 6.458 |
| | 24 | 0.882 | 26.739 | 0.728 | 0.511 | 0.111 | 65.529 | ∅ | 0 | 0.000380 | 0.237 | 0.022840 | 10.875 |
| | 264 | 1.330 | 40.297 | 1.752 | 1.230 | 0.163 | 96.235 | ∅ | 0 | 0.000380 | 0.237 | 0.026040 | 12.398 |
| | 504 | 1.445 | 43.812 | 1.752 | 1.230 | 0.166 | 98.117 | ∅ | 0 | 0.000380 | 0.237 | 0.028610 | 13.625 |
| | 744 | 1.448 | 43.897 | 1.753 | 1.231 | 0.170 | 100.000 | ∅ | 0 | 0.000380 | 0.237 | 0.029780 | 14.179 |
| | 1080 | 1.448 | 43.897 | 1.753 | 1.231 | 0.170 | 100.000 | ∅ | 0 | 0.000380 | 0.237 | 0.030740 | 14.636 |
| | 1464 | 1.448 | 43.897 | 1.753 | 1.231 | 0.170 | 100.000 | ∅ | 0 | 0.000380 | 0.237 | 0.030740 | 14.636 |
| 20m | 6 | 1.130 | 26.279 | 0.850 | 0.608 | 0.087 | 45.789 | ∅ | 0 | 0.000342 | 0.162 | 0.058377 | 30.724 |
| | 24 | 1.142 | 26.572 | 1.057 | 0.757 | 0.089 | 47.231 | ∅ | 0 | 0.000342 | 0.163 | 0.063450 | 33.393 |
| | 264 | 1.235 | 28.720 | 2.867 | 2.054 | 0.099 | 52.368 | ∅ | 0 | 0.000342 | 0.163 | 0.063460 | 33.401 |
| | 504 | 1.358 | 31.600 | 2.869 | 2.055 | 0.105 | 55.484 | ∅ | 0 | 0.000342 | 0.163 | 0.063460 | 33.402 |
| | 744 | 1.359 | 31.618 | 2.869 | 2.055 | 0.107 | 56.536 | ∅ | 0 | 0.000342 | 0.163 | 0.065830 | 34.647 |
| | 1080 | 1.399 | 32.555 | 2.873 | 2.056 | 0.109 | 57.589 | ∅ | 0 | 0.000342 | 0.163 | 0.068050 | 35.816 |
| | 1464 | 1.399 | 32.555 | 2.937 | 2.104 | 0.111 | 58.642 | ∅ | 0 | 0.000342 | 0.163 | 0.068050 | 35.816 |

Tabela P.14. Promena pH vrednosti tokom eksperimenta(VI serija eksperimenata)

| Vreme (h) | pH vrednosti po kompozitnim uzorcima | | | | | |
|--------------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 0m | 1m | 5m | 10m | 15m | 20m |
| 6 | 2.07 | 2.12 | 2.84 | 2.77 | 2.25 | 2.23 |
| 24 | 2.11 | 2.13 | 3.01 | 2.84 | 2.55 | 2.33 |
| 72 | 2.13 | 2.13 | 3.15 | 2.97 | 2.96 | 2.46 |
| 168 | 2.20 | 2.18 | 3.10 | 3.01 | 3.06 | 2.59 |
| 216 | 2.19 | 2.15 | 3.07 | 3.01 | 3.06 | 2.63 |
| 264 | 2.13 | 2.09 | 2.97 | 2.94 | 2.98 | 2.57 |
| 336 | 2.13 | 2.07 | 2.90 | 2.91 | 2.94 | 2.57 |
| 480 | 2.16 | 2.10 | 2.84 | 2.87 | 2.91 | 2.57 |
| 744 | 2.08 | 2.07 | 2.71 | 2.76 | 2.77 | 2.46 |
| 1080 | 2.13 | 2.06 | 2.56 | 2.67 | 2.57 | 2.38 |
| 1464 | 2.02 | 2.02 | 2.56 | 2.54 | 2.57 | 2.34 |

Прилог 2.

Изјава о ауторству

Потписани-а Зоран Стевановић

број индекса _____

Изјављујем

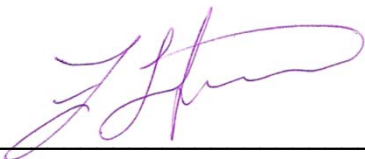
да је докторска дисертација под насловом

Лужење тешких метала из флотационе јаловине

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 15.10.2012.



Прилог 3.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Зоран Стевановић

Број индекса _____

Студијски програм Екологија

Наслов рада Лужење тешких метала из флотационе јаловине

Ментор др Милан Антонијевић, редовни професор

Потписани/а Зоран Стевановић

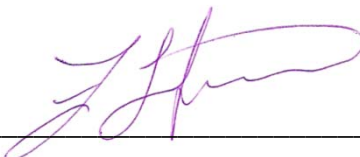
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 15.10.2012.



Прилог 4.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Лужење тешких метала из флотационе јаловине

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, 15.10.2012.

Потпис докторанда



1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.