

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET

Rada M. Krgović

**MOBILIZACIJA I BIODOSTUPNOST MAKRO I MIKRO ELEMENATA IZ
PEPELA TERMOELEKTRANE „KOLUBARA“**

- doktorska disertacija –

Beograd, 2015. god

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Rada M. Krgović

**MOBILIZATION AND BIOAVILABILITY MACRO AND MICRO ELEMENTS
FROM ASH OF POWER PLANT KOLUBARA**

DOCTORAL DISSERTATION

Beograd, 2015. god

Mentor:

Dr Jelena Mutić, docent, Hemijski fakultet,
Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Dragan Manojlović, redovni profesor,
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Dragan Čakmak, viši naučni saradnik,
Institut za zemljište, Beograd

Datum odbrane,

Želim da izrazim posebnu zahvalnost mentoru rada, profesoru dr Jeleni Mutić na strpljenju i smernicama tokom eksperimentalnog rada i pisanja ove disertacije.

Zahvaljujem se prof dr Draganu Manojloviću na korisnim savetima ali i svojim kolegama i svima koji su na bilo koji način doprineli izradi ovog rada.

Veliku zahvalnost dugujem prof dr Branislavu Simonoviću na nesebičnoj pomoći dobronamernim savetima i detaljnim ispravkama, koje mi je pružio tokom izrade doktorske disertacije.

Na kraju ovu tezu posvećujem mojoj porodici, kojoj želim da se zahvalim na strpljenju, velikoj podršci i razumevanju.

MOBILIZACIJA I BIODOSTUPNOST MAKRO I MIKRO ELEMENATA IZ PEPELA TERMOELEKTRANE „KOLUBARA“

REZIME

Poslednjih decenija nagli razvoj industrije doveli su do sve bržeg zagađivanja životne sredine (zemljišta, vode i vazduha), globalnog zagrevanja i klimatskih promena. Povećane koncentracije teških metala predstavljaju veoma otrovne zagađivače opasne po zdravlje ljudi. U ovom radu određivana je pokretljivost metala sa zemljišta deponije termoelektrane Kolubara A, kao i akumulacija ovih elemenata u pojedine delove biljke *Conyza canadensis L*, (koren, stablo i cvet).

U prvom delu rada ispitivani su makro i mikro elementi u uzorcima elektrofilterskog pepela, pepela aktivne kasete i pepela pasivne kasete nastale taloženjem pepela u zemljištu-deponiji termoelektrane Kolubara A na dve dubine: od 30-50 cm (PA) i od 50-80 cm (PB).

Uzorci elektrofilterskog pepela, pepela aktivne i pasivne kasete na dve različite dubine deponije termoelektrane Kolubara A, podvrgnuti su izmenjenoj sekvencijalnoj ekstrakciji koja je obuhvatala pet faza. Sekvencijalna ekstrakcija se sastojala od ekstrakcija bidestilovanom vodom, 1M rastvorom amonijum-acetata, zatim rastvorom 0.2M rastvora amonijum oksalata i 0.2M rastvora oksalne kiseline, potom sa kiselim rastvorom 30% vodonik-peroksida i na kraju sa 6M hlorovodoničnom kiselinom. Uzorci biljke su rastvarani u mikrotalasnoj pećnici pomoću azotne kiseline i kiselog rastvora vodonik-peroksida. Određivane su koncentracije sledećih elemenata: As, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb i Zn metodom induktivno spregnute plazme sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP/OES). Računanjem koncentracija ovih elemenata i primenom multivarijantnih statističkih metoda, određeni su mogući izvori zagađivanja na ovom lokalitetu.

U cilju proučavanja uticaja kontaminacije pepela i zemlje na dinamiku usvajanja i nakupljanja teških metala u delovima biljke *Conyza canadensis L*, u drugom delu rada

vršena su eksperimentalna određivanja kako zemljišta pasivne kasete deponije „B” termoelektrane Kolubara A, tako i određivanje akumuliranih i translociranih elemenata u korenu, stablu i cvetu biljke *Conyza canadensis* L. Ispitivanje je obuhvatilo mogućnost korišćenja ove biljke u fitoremedijaciji, kao i da li ona ima i hiperakumulacione osobine.

Rezultati istraživanja su pokazali da kod većine elemenata, najveće ekstrahovane količine su se javile u trećoj fazi sekvencijalne ekstrakcije. Najveće koncentracije pokazali su metali Al, Ca i Cd koji su vezani za alumosilikate i kristalne okside gvožđa. Promene u jonskoj sili transportne vode imaju uticaj na sve ispitivane elemente ali najveći uticaj se ispoljava na gvožđe, magnezijum, arsen i kobalt. Veliki deo arsena se izdvaja iz adsorbovanih i jonoizmenjivačkim frakcija pepela aktivne kasete što ukazuje na njegov ozbiljan ekološki problem. Primećuje se značajno izdvajanje koncentracije metala: Al, Fe, Co, Cr, Ni i Pb u drugoj, jonoizmenjivačkoj fazi, dobijene ekstrakcijom iz uzoraka pasivne kasete PA. Ovi elementi su važni sa stanovišta zaštite životne sredine jer se sa promenom uslova, menja njihova mobilnost i raspoloživost u zemljištu.

Na osnovu izračunatih BCF i TF faktora biljka *Conyza canadensis* L, nije hiperakumulator, ali predstavlja dobar akumulator kadmijuma i cinka. Može biti korisna za fitostabilizaciju elemenata kao što su: Al, Fe, Co, Cr i Pb na ispitivanom zemljištu. Biljka *Conyza canadensis* L mogla bi da se okarakteriše kao pogodna biljka za fitoremedijaciju odlagališta pepela.

ključne reči: pepeo, sekvencijalna ekstrakcija, zemljište deponije pasivne kasete, mikro i makro-elementi, biljka *Conyza canadensis* L, koren, stablo, cvet, fitoremedijacija

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Analitička hemija

UDK broj: 504.064

MOBILIZATION AND BIOAVIABILITY MACRO AND MICRO ELEMENTS FROM ASH OF POWER PLANT KOLUBARA

Abstract

In last decades rapid industrial development is causing increase of environmental pollution (soil, water, and air), resulting with global warming and climate changes. Increased concentrations of hard metals in our environment present very poisonous pollutants, dangerously affecting peoples health. In this research paper (dissertation) was being determined the mobility of metals from landfill land power plant Kolubara A, as well as the accumulation of these elements in the individual parts of the plant *Conyza canadensis L*, (root, stem and flower) and their further mobility.

In the first part of research paper macro and micro elements were examined in samples of electrofilter ash, ash of active cassette and ash of passive cassette that are generated in process depositing ash in soil-landfill land power plant Kolubara A on two depths: from 30-50 cm (PA) and from 50-80 cm (PB).

Samples electrofilter ash, ash of active and passive cassette on two depth landfill land powerplant Kolubara A were exposed changed sequential extraction in five phases. Sequential extraction water consist of extractions with double-distilled water, 1 M solution of oxalic acid, after that with acid solution 30% hydrogen peroxide and at the end with 6M hydrochloric acid. Plant samples were dissolved in microwave oven by means of nitric acid and acid solution of hydrogen peroxide. Concentrations of following elements was determined: As, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb and Zn, applying inductive coupled plasma method with optical emission spectrometry (ICP/OES). Calculating concentration of these elements and applying multivariantstatistical methods, possible pollution sources were identified at these localities.

The goal of study was contamination impact on ash and soil on dynamics adopting and collecting hard metal in the individual parts of plant *Conyza canadensis L*, and in the

second part of the study soil-landfill land of passive cassette „B” power plant Kolubara A was examined, as well as levels of accumulated and translocated elements in root, stem and flower of plant *Conyza canadensis L.* Examination was focused on possibility using this plant in phytoremediation, and defining its hyperaccumulator properties.

The results of research showed that the majority of elements extracted the biggest amount in the third phase of the sequential extraction. The biggest concentrations showed following metals: Al, Ca and Cd which were linked for aluminosilicates and crystalline iron oxides. Changes in ion force transport water have influence on all research elements but the biggest influence showed on iron, magnesium, arsenic and cobalt. The majority part of arsenic was extracted from adsorbed and ion-exchanged fractions, which were extracted from samples of passive cassette PA. It was showed for following metals significantly extracted concentrations: Al, Fe, Co, Cr, Ni i Pb in the second, ion exchanged phase, which were obtained with extraction from samples of passive cassette PA. These elements are important environmental protection point of view, since it is changing conditions of elements is changing their mobility and availability in soil.

On the base of calculated BCF and TF factors plant *Conyza canadensis L.* isn't hyperaccumulator, but it is good accumulator of cadmium and zink. The plant *Conyza canadensis L.* could be characterized as appropriate plant for phytoremediation landfill land of ash.

key words: ash, sequential extraction, soil of landfill of passive cassette, micro and macro-elements, plant *Conyza canadensis L.*, root, stem, flower, phytoremediation

Science Field: Chemistry

Special topics: Analytical Chemistry

UDC number: 504.064

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Opšti deo	3
2.1 Ugalj, istorijat.....	3
2.1.1 Podela ugljeva i poreklo	3
2.1.2 Energetske rezerve u Srbiji	4
2.1.3 Nastanak ugljeva.....	5
2.1.4 Hemijske karakteristike ugljeva	5
2.2 Geografski položaj kolubarskog bazena	7
2.2.1 Termoelektrana Kolubara A	8
2.3 Mineralna transformacija neorganske materije uglja.....	9
2.4 Pepeo i podela pepela.....	12
2.4.1 Fizičke karakteristike pepela	14
2.4.2 Hemijske karakteristike pepela.....	15
2.5 Elektrofilterski pepeo	16
2.5.1 Silikatna analiza elektrofilterskog pepela	17
2.5.2 Upotreba i primena elektrofilterskog pepela.....	18
2.6 Mokro odlaganje pepela	18
2.6.1 Aktivna kasete	19
2.6.2 Pasivna kasete.....	21
2.6.3 Uticaj pepela na mikrobe zemljišta i poboljšanje sastava zemljišta	21
2.7 Makroelementi i mikroelementi u pepelu.....	23
2.8 Sekvencijalna ekstrakcija	25
2.8.1 Poznate tehnike sekvencijalnih ekstrakcija.....	26
2.9 Fitoremedijacija	30
2.9.1 Fitostabilizacija.....	31
2.9.2 Fitofiltracija	32
2.9.3 Fitovolatilizacija	32
2.9.4 Fitoekstrakcija	33
2.9.5 Fitodegradacija	34
2.10 Hiperakumulatori.....	35
2.11 Usvajanje teških metala od strane biljke.....	36
2.12 Biljka <i>Conyza candensis L.</i>	37
2.13 Indukovano-spregnuta plazma – optičko emisiona spektrometrija (ICP-OES)..	39
2.14 Obrada rezultata	40
3. Cilj rada	42

4. Eksperimentalni deo	43
4.1 Uzorkovanje pepela, zemlje i biljke	43
4.2 Priprema uzoraka.....	44
4.3 Reagensi	45
4.1 Instrumentacija	45
4.5 Postupak sekvencijalne ekstrakcije.....	46
4.5.1 Prva faza sekvencijalne ekstrakcije	46
4.5.2 Druga faza sekvencijalne ekstrakcije.....	47
4.5.3 Treća faza sekvencijalne ekstrakcije.....	47
4.5.4 Četvrta faza sekvencijalne ekstrakcije.....	47
4.5.5 Peta faza sekvencijalne ekstrakcije.....	48
5. Rezultati i diskusija	49
5.1 Rezultati određivanja mikro i makro elemenata u pepelu.....	49
5.1.1 Arsen	64
5.1.2 Aluminijum.....	66
5.1.3 Barijum.....	68
5.1.4 Kalcijum	71
5.1.5 Kadmijum	73
5.1.6 Kobalt	74
5.1.7 Hrom.....	76
5.1.8 Bakar	78
5.1.9 Gvožđe.....	79
5.1.10 Magnezijum.....	82
5.1.11 Nikal.....	83
5.1.12 Olovo.....	85
5.1.13 Cink.....	86
5.2 PCA analiza.....	90
5.3 Rezultati određivanja mikro i makro elemenata u biljci <i>Conyza canadensis L.</i> ..	95
5.3.1 Aktivna uloga korena biljke <i>Conyza canadensis L.</i> pri usvajanju metala.....	95
5.3.2 Aktivna uloga stabla biljke <i>Conyza canadensis L.</i> pri usvajanju metala	107
5.3.3 Aktivna uloga cveta biljke <i>Conyza canadensis L.</i> pri usvajanju metala	111
6. Zaključak	117
7. Literatura.....	119
Bibliografija.....	132
Radovi objavljeni u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja (M21)	132
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada.....	134
Izjava o korišćenju	135

1. Uvod

Proizvodi sagorevanja uglja u termoelektranama, pored oslobođene toplotne energije, su velike količine pepela i šljake koje je potrebno bezbedno odložiti. Termoelektrana "Kolubara A" u Velikim Crljenima, sagoreva lignit i nastali pepeo i šljaka se transportuju do odlagališta u neposrednoj blizini termoelektrane na aktivne i pasivne kasete. Kao posledica brzog tehnološkog razvoja, razvoja industrije, a sa druge strane niskog stepena zaštite životne okoline, raste i stepen zagađenja, a samim tim i unos teških metala u ekosistem u celini. Naročito je značajno identifikovanje i praktična primena novih pristupa, metoda, tehnika u proceni uticaja štetnih elemenata na životnu sredinu.

Ispitivanja sadržaja makro i mikro elemenata u uzorcima elektrofilterskog pepela, pepela aktivne kasete i pepela pasivne kasete nastale taloženjem pepela na zemljištu-deponiji termoelektrane Kolubara A su bitna za određivanje pokretljivosti i biodostupnosti metala sa deponije pepelišta. Da bi se dobili podaci o ukupnom, dostupnom i potencijalno dostupnom sadržaju teških metala a time i o pokretljivosti, biološkoj i fizičko-hemijskoj dostupnosti teških metala u pepelu i zemljištu, korišćene su metode sekvencijalne ekstrakcije. Radi sprečavanja raznošenja pepela, vrši se biološka rekultivacija površina deponije pepelišta setvom trava, niskih i visokih biljaka, kao i različitih vrsta drveća na nasipima aktivnih i pasivnih kasete deponija. Veliki broj različitih vrsta biljaka trpe oštre ekološke uslove, i sa manje ili više teškoća opstaju i šire se na pepelištu. Ponašanje teških metala u zemljištu uslovljeno je mnogobrojnim faktorima koji mogu uticati na njihovu pokretljivost i nagomilavanje u biljakama. Neki teški metali (Cu, Zn, Mn, Fe, Mo) u nižim koncentracijama su neophodni za rast i razviće biljaka i smatraju se mikroelementima, dok su u visokim koncentracijama otrovni za biljke. U njihovom nedostatku biljke ne mogu da završe svoj životni ciklus, a uticaji otrovnosti su mnogostruki.

Za ocenu usvajanja i akumulacije teških metala od strane biljaka na zemljištu potrebno je utvrditi i količine lako pristupačnih elemenata, koje bi bile bolji indikator potencijalnog rizika zagađenja teškim metalima. Koncentracija, prenošenje i nagomilavanje metala iz zemljišta do korena i izdanaka se procenjuje u terminima biokoncentracionog faktora (BCF) i translokacionog faktora (TF). Izračunati su

bioakumulacioni faktori i to u odnosu na prve tri faze koje su dostupne biljci. Pored toga izračunati su translokacioni faktori koji ukazuju na raspodelu usvojenih metala u određenim delovima biljke. Kao eksperimentalna biljka odabrana je korovska, dvogodišnja biljka *Conyza canadensis* L, koja raste na deponijama pepela termoelektrane „Kolubara“ A. Istraživanja su se proširila na određivanje koncentracije elemenata: As, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb i Zn u ovoj biljnoj vrsti i procena izvodljivosti njenog korišćenja u svrhu fitoremedijacije. Ova biljna vrsta bila je efikasna da apsorbuje i transportuje više od jednog teškog metala iz korena do izdanaka. Krajnji cilj ovog rada jeste doprinos boljem razumevanju sistema pepeo/zemljište kada su u pitanju sadržaji metala, koje zajedno sa ostalim istraživanjima treba da omogući postavljanje kriterijuma kvaliteta zemljišta za deponije pepela. Na taj način uspostavio bi se odgovarajući monitoring, kriterijumi kvaliteta i analitičke metode, što bi kao rezultat imalo kontrolu i sprečavanje zagađenja i mogućnost da se potpuno revitalizuje zemljište fitoremedijacijom, koja bi imala trajni pozitivan uticaj na životnu sredinu. Za određivanje koncentracija teških metala korišćena je metoda optičke emisione spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-OES). Na kraju je urađena statistička obrada podataka u funkciji prikaza rezultata, njihov odnos i uticaj na zagađenje životne sredine.

2. Opšti deo

2.1 Ugalj, istorijat

Srbija spada u red zemalja sa raznovrsnim, ali ne i dovoljno bogatim mineralnim resursima. Zastupljene su energetske mineralne sirovine, pre svega ugalj, nafta i gas, zatim metalne sirovine kao što su bakar, olovo, cink, antimon, nikl, a tome nizu pripadaju zlato, srebro, bizmut, kadmijum, platina, selen, molibden, titan, radijum, paladijum i drugi retki i plemeniti metali i mineralne sirovine koje služe kao industrijski i građevinski materijal. Otkopavanje uglja u Srbiji počinje u prvoj polovini XIX veka nakon oslobođenja od Turske, a u skladu sa bržim razvojem privrede. Prvi otvoren rudnik na teritoriji današnje Srbije bio je rudnik Vrdnik na Fruškoj gori, 1804. godine, čime je označen početak eksploatacije i pripreme uglja. Prvi državni rudnik uglja otvoren je 1836.god. u selu Mliva kod Despotovca, a godine 1846. i prvi privatni rudnik kamenog uglja Dobra na Dunavu. Na kraju XIX veka Srbija je imala 20 otvorenih rudnika uglja. Početkom dvadesetog veka u svetu je došlo do veoma značajnih otkrića, a patentirani postupci su se odmah i praktično primenjivali u Srbiji [1].

2.1.1 Podela ugljeva i poreklo

Ugalj je fosilno gorivo, odnosno sedimentna stena organskog porekla, nastala akumulacijom kopnenih i vodenih biljaka u vodenim sredinama, ugljenisanjem bez prisustva vazduha. Ugljevi se klasifikuju prema poreklu (genetska klasifikacija) i prema stepenu zrelosti, odnosno karbonizacije (rang uglja). Prema poreklu dele se na humusne i sapropelne ugljeve a, prema stepenu karbonizacije, na treset, ugalj, mrke, kamene ugljeve i antracit. Kroz geološke periode duge istorije Zemljine kore, izumiranjem biljnog materijala i njegovom akumulacijom na dno močvara, jezera i drugih vodenih basena, biljna materija se pod dejstvom raznih faktora, (temperatura, pritisak) pretvarala u ugalj. Intenzitet preobražaja biljne materije u ugljenu materiju zavisio je od dejstva faktora metamorfoze, zbog čega se javljaju različite vrste ugljeva: ligniti, mrki, kameni ugljevi i antraciti. Petrografski sastav, hemijski sastav i fizičke osobine uglja zavise od prvobitne materije, zatim od prisustva neorganske materije, kao i od vrste i intenziteta

biohemijskih i geohemijskih faktora koji uslovljavaju preobražaj materije. Složeni sastav uglja i značajno prisustvo ugljenika u njemu (40-95%), omogućile su široku upotrebu uglja [2].

2.1.2 Energetske rezerve u Srbiji

U Srbiji postoji 13 basena bituminoznih ugljeva i 33 basena mrkog uglja. Geološke rezerve mrkog uglja u Srbiji iznose do 23,59 milijardi tona, a eksploatacione rezerve su 4,5 milijardi tona. Najveći resursi nalaze se u Kosovskom basenu. Geološki resursi bituminoznog uglja iznose oko 21 Mt, a eksploatacione oko 8,2 Mt. Najveći ekonomski značaj za proizvodnju električne energije imaju meki mrki ugljevi (ligniti). Osnovna obeležja naših lignita su relativno velike rezerve, velika debljina ugljenih slojeva, mala dubina i nizak kvalitet. Energetski potencijal Srbije: ugalj 85 %, hidropotencijal, uljni škriljci i obnovljivi izvori energije 6,5 %, nafta i gas 5,3 %, uran 3,2 %. Nivo proizvodnje uglja u Republici Srbiji je oko 35 miliona tona godišnje, lignita 98,5 %, mrkog uglja 1% i kamenog uglja 0,2%. U Srbiji bez Kosova oko dve trećine proizvodnje lignita potiče sa površinskih kopova Kolubare, a jedna trećina proizvodnje iz Kostolačkog ugljenosnog basena, ostali pogoni sa malim kapacitetom u kojima se eksploatišu visokokvalitetni kameni i mrki ugljevi su: Resavski rudnici, Ibarski rudnici, Bogovina, Jasenovac, Lubnica, Jarando, Vrška Čuka, Štavalj, Soko [3]. U svim rudnicima s podzemnom eksploatacijom, pored usitnjavanja i klasiranja vrši se čišćenje krupnih klasa u suspenzijama. U rudnicima s površinskom eksploatacijom, u Kolubari i Kostolcu, primenjeni su postupci usitnjavanja i klasiranja. Samo manji deo sirovine u Kolubari se podvrgava procesu čišćenja po postupku Fleisner, koji je u svetu dosta davno odbačen kao neekonomičan i sušenju u autoklavama. Sitne klase koje po pravilu sadrže dosta gline, peska ili drugih nečistoća se ne čiste. Osnovni problemi koji prate eksploataciju uglja, jesu konstantno smanjenje energetske moći rovnog uglja, zbog visokog prisustva jalovine i neverovatno velikih otpora da se pristupi makar i najjednostavnijim postupcima čišćenja uglja. To je verovatno zato što je na neki način termoenergetika ucenjena da praktično ne postavlja pitanje kvaliteta uglja na ulazu u kotlove, bez obzira kako se to odražava na rad energetskih postrojenja [3].

2.1.3 Nastanak ugljeva

Kolubarski ugalj je u najvećoj meri ksilitni i zemljasto-barski, u pretežnoj meri je drvenaste strukture, sadrži značajan procenat fuzita koji je često mineralizovan jer su mu strukturalni otvori ispunjeni glinovitom materijom i piritom. Izgrađuju ga sledeći petrografski mikrolito tipovi: detrit ili humusni detritus nižeg i višeg ranga, zatim tekstit koji predstavlja slabije izmenjeno drvenasto tkivo ili ksilit, potom gelit kod koga je drvenasto tkivo potpuno izmenjeno procesom gelifikacije i mikrolitotip fuzinit čiji su otvori ispunjeni piritom ili glinom [4].

Za nastanak ugljeva na području Srbije značajni su sledeći geološki periodi:

- kraj trijasa i početak jure (lijas) - period kada na prostoru istočne Srbije nastaju brojne pojave i ležišta kamenog uglja (Dobre, Boljetin, Porečka reka, Vrška čuka, Jerma); na više mesta dugi niz godina otkopavan je kameni ugalj, a danas se jedino otkopava poluantracit u rudniku Vrška čuka,
- gornja kreda- period kada nastaju ugljevi otkopavani u rudnicima Rtanj, Dobra sreća, Vlaško polje, Podvis, Okolište i Miranovac; danas su svi ovi rudnici zatvoreni,
- tercijer – neogen- oligocen - period kada nastaje Bogovinski ugljenosni prostor,
- miocen - period u kome nastaju Senjsko-resavska ležišta, Aleksinački rudnici, Zviški, Mlavski, Sokobanjski i drugi manji baseni i Ibarski rudnici kamenog uglja,
- pliocen - period u kome u okviru Velikomoravskog zaliva Panonskog mora nastaju Kostolačko ležište uglja i Kolubarsko ležište uglja; jezerska ležišta pliocenaskog uglja čine Kosovski i Metohijski baseni [5].

2.1.4 Hemijske karakteristike ugljeva

Boja uglja je najčešće mrko-crna, tvrdoća $0,5-2,5 \text{ kg/cm}^2$, gustine $1-1,7 \text{ g/cm}^3$. Ugalj je opšti izraz koji se primenjuje za čvrsta goriva, počev od *lignita*, koji je često više od sazrelog i modifikovanog treseta, do meta-antracita, koji je skoro 100% ugljenik. Stoga je potreban neki način za označavanje vrste i kvaliteta različitih ugljeva. Svi oni su

zasnovani na hemijskom sastavu i na procentualnom sadržaju nekog naročitog sastojka i na kaloričnoj vrednosti goriva (kJ/kg). Kameni ugljevi se odlikuju visokim sadržajem sumpora, a neki i visokim sadržajem pepela. Mrki ugljevi Republike Srbije imaju takođe visok sadržaj sumpora (3-6%) i pepela (10-25%) a ligniti mnogo vlage (i preko 50%) i pepela. Lignite karakteriše visok sadržaj vlage (34-56%), sadržaj pepela od 9-21% i sadržaj sumpora od 0.5-1%, a često i iznad 1%. Opšta karakteristika svih naših ugljeva je relativno mala donja toplotna vrednost za svoje vrste, odnosno klase, sa izuzetkom nekih mrkih ugljeva. Postoje dva načina da se izrazi sastav uglja. Jedan je *tehnička analiza* a drugi *elementarna analiza* [1]. Tehničkom analizom se određuju: procenat vlage, isparljivih supstanci, fiksnog ugljenika i pepela. Tehnička analiza je obično dovoljna za razvrstavanje ugljeva iste vrednosti kad se analiza dopuni podacima o kaloričnoj vrednosti, procentu sumpora i tački topljenja pepela. Elementarna analiza, koja daje procenat ugljenika, vodonika, azota i kiseonika, kao i sumpora, neophodna je samo kad je potrebno da se uglj vrlo specifično okarakteriše. Međutim, elementarna analiza omogućava da se izračuna toplotna vrednost nekog uglja ili drugog goriva [6]. Uzorci uglja glavnog ugljenog sloja sa površinskih kopova Kolubare pokazuju sledeće vrednosti parametara tehničke analize. Pokazuju opsege sadržaja: pepeo 9,59 – 18,46 %, sagorljive materije 81,54 -90,41 %, isparljive materije 45,74 – 51,82 %, C-fix 34,14 - 38,91 %, koks 48,17-54,26 %. Vrednosti toplotne energije su u sledećim opsezima: Gornja toplotna energija (GTE) 20.961 – 23.740 kJ/kg, a Donja toplotna energija (DTE) 20.177 – 22.656 kJ/kg. Sadržaji sumpora, organski vezanog i neorganskog su slični u svim uzorcima: organski vezanog su u opsegu 0,44 – 0,56 %, a neorganskog 0,48 – 0,66 %.

Upoređivanje rezultata analiza uzoraka uglja uzetih na ulazu u TE Nikola Tesla „A“ i TE Nikola Tesla „B“ i analiza uglja sa PK „Tamnava- Zapadno polje“ i „ Polje Veliki Crljeni“, iz kojih se ove termoelektrane snabdevaju ugljem, ukazuje takođe da je uglj na ulazu u termoelektrane znatno lošijeg kvaliteta.

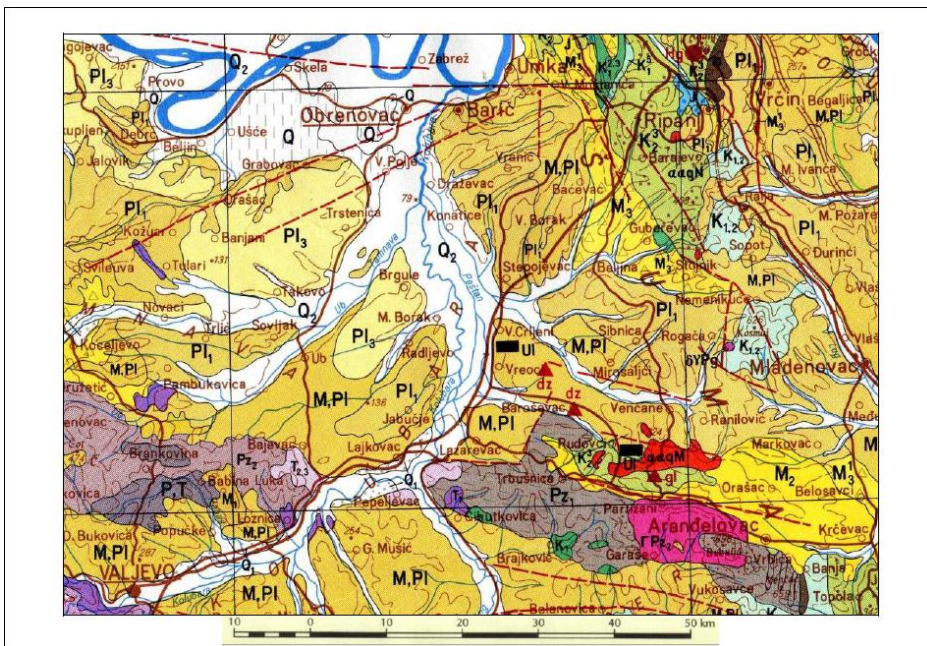
Uzorak iz termoelektrana sadrži znatno više pepela od 34,07 – 35,25 % prema 10,00 – 18,46 % u uzorcima iz polja Kolubare, stoga ima i manje ugljenika (39,83 – 43,68 % prema 50,45 – 51,92 %) i vodonika (3,47 – 3,60 % prema 3,75 – 4,52 %) i značajno niže vrednosti Gornje toplotne energije (GTE) (16.830 – 17.470 kJ/kg prema 20.961 – 23.480 kJ/kg) i Donje toplotne energije (DTE)

(16.049 – 16.600 kJ/kg prema 20.177 - 22.427 kJ/kg). Sa druge strane, sadržaji ukupnog sumpora su slični – u uzorcima iz termoelektrana sadržaj je 1,01 – 1,07 % a u uzorcima iz polja Kolubare 0,91 – 1,22 % [7]. Razlike u razmatranim parametrima kvaliteta uglja između uzoraka uglja uzetim na kopovima i uzoraka uglja na ulazu u termoelektranu mogu da se objasne većim sadržajem mineralne materije u uglju koji se doprema u ove termoelektrane.

2.2 Geografski položaj kolubarskog bazena

U geografskom pogledu, morfološki posmatrano, obuhvaćeni teren odlikuje se blagim reljefom sa malim apsolutnim i relativnim visinama. U njegovom obimu ističe se donjokolubarski basen sa pravcem pružanja sever – jug. Na jugu se završava Pridvoričkim suženjem, koje ovaj basen odvaja od uzvodnog gornjokolubarskog basena. Donjokolubarski basen ima jednostavan izgled. Ograničen je brdima i povijarcima na njegovoj zapadnoj, južnoj i istočnoj strani, dok je ka severu otkriven celom širinom prema dolini Save. Dno ovog basena, široko nekoliko desetina kilometara, nalazi se na nadmorskoj visini 120 – 160 metara.

Kolubarski basen obuhvata područje južno od Save i jugozapadno od Beograda površine oko 600 km² kroz čije središte protiče reka Kolubara i njene pritoke Peštan, na istoku, i Tamnava, na zapadu. Ugalj za eksploataciju zahvata oko 167 km² ili oko 28% površine basena. Na poljima A i Tamnava-Istok je završena eksploatacija, a trenutno su aktivna četiri površinska kopa polje D, polje B i C, Tamnava-Zapadno polje i polje Veliki Crljeni. Bez obzira na geološku podeljenost pojedinih delova basen je teritorijalno podeljen rekom Kolubarom u dve krupne celine: istočni i zapadni deo. Sa geomorfološkog stanovišta prostor Kolubarskog basena pripada blago zatalasanom, odnosno ravničarskom terenu. Današnji izgled reljefa zavisao je najvećim delom od geološkog sastava podloge. Intenzivnije razveden reljef nalazi se na graničnim delovima basena, sagrađenim od čvrstih paleozojskih i mezozojskih tvorevina. Geografska karta područja Kolubarskog basena prikazana je na Slici 1 [7].



Slika 1. Geološka karta šireg područja Kolubarskog ugljonosnog basena (po: SGZJ, 1970).

Pod uticajem tople i vlažne klime razvila se bujna močvarna vegetacija na površini oko 530 km² sa dominacijom krupnih stabala četinarske šume koja su najznačajnija za nastanak ugljeva Kolubarskog basena. Analizirajući petrografski sastav kolubarskog uglja, zaključeno je da se sastoji od ksilita i zemljastog, barskog uglja. Na prostoru Kolubarskog basena primetna su dva pojasa razvića ugljonosnih naslaga – severni i južni, a ugljeni slojevi su razdvojeni glinovito-peskovito-šljunkovitim naslagama.

2.2.1 Termoelektrana Kolubara A

Kolubara trenutno snabdeva ugljem TE “Nikola Tesla A“, ukupne snage 1640 MW, TE “Nikola Tesla B“, ukupne snage 1236 MW, TE “Kolubara A“, ukupne snage 245 MW, kao i Toplanu u Velikim Crljenima, a predviđeno je da u narednom periodu snabdeva TE “Kolubara B“, snage do 700 MW, i TE “Nikola Tesla“ B-3, snage do 800 MW. Rudarski basen „Kolubara“ je najveći proizvođač uglja u „Elektroprivredi Srbije“. Termoelektrane u Obrenovcu se snabdevaju niskokaloričnim lignitom iz Kolubarskih površinskih kopova. Oko 52% ukupne električne energije u Srbiji godišnje se proizvede na bazi Kolubarskog lignita. Transport se vrši internom železnicom dužine 30 km

kojom se prevozi godišnje 32 miliona tona lignita. Termoelektrana "Nikola Tesla" je najveća elektrana u Srbiji i predstavlja preduzeće koje objedinjuje 4 termoelektrane i internu železnicu. U sastavu ovog preduzeća su termoelektrane „Nikola Tesla A“ i "Nikola Tesla B" u Obrenovcu, termoelektrana "Kolubara" u Velikim Crljenima i termoelektrana "Morava" u Svilajncu. Ukupno ima 14 generatora instalisanog kapaciteta 3.286 MW i najveći je proizvođač električne energije u jugoistočnoj Evropi. Godišnja proizvodnja struje iznosi oko 16.400 GWh, što iznosi oko 47% godišnje proizvodnje struje u Srbiji.

2.3 Mineralna transformacija neorganske materije uglja

Čvrsti proizvodi sagorevanja uglja Kolubarskog i Kostolačkog basena u termoelektranama EPS-a, je elektrofilterski pepeo i šljaka, složenih mineraloških karakteristika. Mineralne faze nastale transformacijom neorganske materije uglja u termoelektranama, koje ulaze u sastav EF pepela i šljake su: staklo (silikatno), mulit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), anhidrit (CaSO_4) i metalni minerali. Od metalnih minerala pronađeni su hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), vinit (FeO) i samorodno gvožđe-legura. Analizom faznog sastava uzorka, pod oznakom TEK, identifikovane su sledeće kristalne faze: kvarc (SiO_2), feldspat ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), muskovit ($(\text{K},\text{NH}_4,\text{Na})\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) i anhidrit (CaSO_4) [7]. Priroda mineralnih materija u uglju određuje svoju transformaciju u pepelu tokom sagorevanja i prirodu dobijenog pepela (npr hemijski sastav i raspodela veličine čestica), a nakon toga utiče na proces taloženja pepela i šljake. Ponašanje mineralnih materija je uslovljeno uticajem dva parametra: veličine zrna minerala, i da li su mineralna zrna u matrici uglja/pepela ili ne. Kompjuterski kontrolisano skeniranje elektronske mikroskopije (SEM) uglja/pepela daje najbolje informacije o mineralnim materijama u uglju i pepelu.

Od neorganskih materija uglja utvrđeni su glina, pirit, kalcit i gips. Sadržaj gline varira u opsegu 1,24 - 8,58 %. Prisustvo gline je naročito vezano za detrit. Pirit je zastupljen u aktivnim poljima u sadržajima od 0-4,56 % . Pirit je jednim delom primarnog postanka, kada je srastao sa osnovnom masom uglja, drugim delom je sekundarnog postanka, naknadno nastao u tresetištu.

U procesu sagorevanja uglja neorganska materija manjim delom može da ostane neizmenjena a da glavnim delom prolazi kroz značajne mineralne transformacije. Na osnovu toga možemo da izdvojimo dve grupe mineralnih sastojaka pepela i šljake: (1) neizmenjeni sastojci neorganske materije, (2) novostvorene mineralne faze. Neizmenjena neorganska materija uglja prisutna je u elektrofilterskom pepelu i šljaci iz termoelektrana u malim količinama. Mineralne faze ove neizmenjene neorganske materije u pepelu/šljaci su: glinovita materija, pirit, feldspat i kvarc. Mineralne faze neorganske materije pepela se sastoje od kaolinita, sa manjim koncentracijama kvarca, dolomita, kalcita i pirita plus tragova fosfata. Neke količine Ca i Ti takođe su prisutni kao neorganski elementi povezani sa organskom materijom [8]. Kod potpunog sagorevanja uglja u pepelu/šljaci u oksidacionim uslovima pirit, odnosno gvožđe iz pirita, se potpuno oksiduje i formira se hematit. Ove fragmente mineralne transformacije izgrađuje silikatno staklo u kome se nalazi raspršen hematit (Fe_2O_3), nastao oksidacijom pirita. Staklo u pepelu/šljaci (silikatno staklo) nastaje iz rastopa formiranog stapanjem silikatnih minerala, pre svega minerala glina, i kvarca. Mulit nastaje rastapanjem alumosilikatnih minerala. Anhidrit nastaje, kroz reakciju SO_2 nastalog sagorevanjem organske materije i oksidacijom sulfida (pirita) pri sagorevanju uglja. U uslovima nepotpune oksidacije pirita, formira se umesto hematita (feri-oksidi) mineral magnetit (fero-feri oksid: Fe_3O_4) [9]. Magnetit, hematit, vistic i samorodno gvožđe (legura) nastaju u procesu oksidacije pirita pri sagorevanju uglja. Koji će od ovih minerala da se formira zavisi od redoks uslova u datom sistemu pri sagorevanju uglja. U uslovima još nižeg redoks potencijala pri sagorevanju pirita gvožđe zaostaje u fero-stanju i formira se mineral vistic (fero-oksidi) a pri još nižem redoks potencijalu gvožđe iz pirita se redukuje i formira se metalno (elementarno) gvožđe ili legura. Kaolinit i kvarc mogu se javiti kao fina inkluzija u česticama pepela. Više temperature sagorevanja uglja, iznad (1400°C) je rezultat smanjene koncentracije fluking minerala i povećane koncentracije vatrostatnih minerala kao što su kvarc, metakaolinit, mulit u pepelu [10]. Fragmenti mineralne transformacije šljake i pepela izgrađuju silikatno staklo sa sunderasto-sferičnim agregatom magnetita sa obodom od hematita. U obodnoj zoni agregata, gde su bili oksidacioni uslovi gvožđe je oksidisalo u potpunosti do feri-stanja formirajući hematit a u unutrašnjosti agregata oksidacija je bila nepotpuna i formiran je magnetit [11], [9]. Visokotemperaturni mineral kao što je mulit formira se

sa porastom temperature. Međutim, u atmosferi gasifikacije, dolazi do povećanja količine minerala feldspata, K-feldspata, koji smanjuju temperature fuzije. Zapravo, efekat povećanja pritiska na fuzione osobine pepela pokazuje njegovo drugačije ponašanje na različitim temperaturama. Na 900°C, razlaganje nisko temperaturnih minerala, takvih kao što su muskovit, anhidrit se potiskuje sa povećanjem pritiska, što dovodi do smanjenja fuzionih temperatura. S druge strane, na 1000°C, minerali se transformišu u visoko temperaturne minerale kao što je mulit sa rastućim pritiskom. Međutim, prisustvo minerala koji sadrže minerale gvožđa rezultira smanjenjem fuzionih temperatura [9]. Niske temperature topljenja pepela su u korelaciji sa povećanim koncentracijama sumpora, kalcijuma, magnezijuma, gvožđa, i natrijuma i respektivno, sulfata, karbonata, sulfida, oksida, montmorijonita i feldspata. Visoke temperature topljenja pepela su proporcionalne sa povećanjem sadržaja Si, Al, i Ti i, respektivno, kvarca, kaolinita, ilita, nekih oksida gvožđa, siderita [12]. Anhidrit nastaje u reakciji SO₂, nastalog sagorevanjem organske materije i oksidacijom sulfida (pirita) pri sagorevanju uglja, i CaO, nastalog disocijacijom kalcita (CaCO₃). Obilje čestica kalcijuma potiče od kalcita i dolomita, primećene su u strukturama uglja i pepela i nisu specifični samo za jednu vrstu mineralnog zrna ili strukture. Povećanje koncentracije Si i Al sa povećanjem čestične veličine uglavnom se nalazi u grubljim, većim česticama uglja [10]. Malo posla je urađeno na transformaciji nekih aluminijumskih minerala prilikom sagorevanja uglja. Glavni nosioci aluminijuma u mineralima uglja su gline, silikati, uključujući kaolinit, metakaolin, ilit, montmorijonit, mulit itd. Aluminijum hidroksidni minerali su takođe identifikovani u pepelu, takozvani gibsit i bemit. Mineral bemit je češći kod uglja. U uglju su pronađeni aluminijumski minerali koji obuhvataju fosfatne minerale, karbonatne minerale, sulfatne minerale i druge minerale. Kaolinit je čest mineral glina u uglju. Kaolinit gubi kombinovanu vodu iz hidroksilnih grupa koje okružuju aluminijumske atome dajući amorfnu fazu, metakaolin na oko 400°C. Nakon toga, brzo se izvrši reorganizacija oksida jona u strukturi kristalne rešetke i nastaje oblik γ -Al₂O₃ i dalje se formira mulit (3Al₂O₃ · 2SiO₂). U pepelu, prilikom sagorevanja uglja nastaju minerali alumosilikata i to na 900°C su mulit i Θ -Al₂O₃. Povećanjem temperature do 1100°C, Θ -Al₂O₃ se transformiše u α -Al₂O₃. Pošto se na (815°C) aluminijum uglavnom javlja kao γ -Al₂O₃ i α -Al₂O₃, može se zaključiti da se bemit

dehidrira na niskoj temperaturi i transformiše u γ -Al₂O₃. Zatim se sa povećanjem temperature, γ -Al₂O₃ transformiše u Θ -Al₂O₃ i konačno do α -Al₂O₃ [13].

2.4 Pepeo i podela pepela

U termoelektranama i termoenergetskim postrojenjima godišnje se u Srbiji potroši 35-40 miliona tona uglja, pri čemu se proizvede oko 6-7 miliona tona otpada-sekundarnog materijala, pepela i šljake, koji se odlaže na deponije.

Hemijski sastav pepela pokazuje da je on identičan sastavu stena i čvrstog materijala iz zemljine kore. U njemu nalazimo anhidride kiselina: silicijuma, sumpora, ugljenika, fosfora, hlora, i baza: gvožđa, aluminijuma, kalcijuma, magnezijuma i alkalnih metala. Sam sastav pepela zavisao je i od sastava rastinja iz kojih je gorivo nastalo. Ovaj niz primesa u ugljevima, pri sagorevanju na visokim temperaturama prati niz preobražaja koji idu do raspadanja. Ostatak koji po završenom procesu sagorevanja ostaje, nesagorivi deo, predstavlja proizvod potpune oksidacije i razlaganja svih mineralnih materija, sadržanih u gorivu [15]. Sve vrste pepela možemo podeliti na dve vrste: organski i neorganski. Organski pepeo predstavlja ostatak koji se dobija sagorevanjem organskog (gorućeg) dela rovnog uglja. Veličina sadržaja organskog pepela je stalna za jedan isti ugalj i kreće se u proseku od 0,2 do 8,0 %. Oni se uglavnom rastvaraju u vodi. Neorganski pepeo potiče od mineralnih primesa sadržanih u rovnom uglju, koje mogu da budu različitog porekla: singenetski, epigenetski i slučajni iz podine i povlate ugljenog sloja. Singenetski su nastali za vreme akumulacije biljnog materijala u bazenu i u stadijumu dijageneze treseta. To su razne loptaste, bubrežaste forme kvarca, opala, pirita, limonita, siderita, dolomita, krečnjaka, liskuna, gline i dr. [15]. Amerikanci su izvršili podelu pepela prema hemijskom sastavu, odnosno prema pucolanskoj aktivnosti u dve klase: "C" i "F". Pepeli klase C su pucolanski aktivni i kod njih je zbirno učešće SiO₂, Al₂O₃ i Fe₂O₃ između 50 i 70 %, dok kod pepela klase F prevladava učešće silicijuma i aluminijuma. U ruskoj literaturi, najčešće se susreće klasifikacija načinjena u UralVTI "F.E.Džeržinski" [15]. Ova klasifikacija je nastala na bazi hemijskog sastava pepela, odnosno na bazi učešća CaO. Klasa "C" nastaje sagorevanjem lignita i mlađih mrkih ugljeva. Osim što ima pozolanska svojstva, takođe ima neke samo-cementne osobine. U prisustvu vode, klasa "F", letećeg pepela će otvrdnuti. Klasa "C" pepela

uopšteno sadrži više od 20% kreča (CaO). Za razliku od klase "F", samo-cementna klasa "C" letećeg pepela ne zahteva aktivatora. Alkalijska i sulfatna uvek ima više u pepelu "C" klase.

Prosečni sastavi pepela klase *F* i *C* dati su tabelama 1 i 2:

Tabela 1. Prosečni sastav pepela klase *F*

Oksid	% tež./standardno odstupanje
SiO ₂	52,5 +/- 9,6
Al ₂ O ₃	22,8 +/- 5,4
Fe ₂ O ₃	7,5 +/- 4,3
CaO	4,9 +/- 2,9
MgO	1,3 +/- 0,7
Na ₂ O	1,0 +/- 1,0
K ₂ O	1,3 +/- 0,8
SO ₃	0,6 +/- 0,5
Vlaga	0,11 +/- 0,14
Gubitak žarenjem	2,6 +/- 2,4

Tabela 2. Prosečni sastav pepela klase *C*

Oksid	% tež./standardno odstupanje
SiO ₂	36,9 +/- 4,7
Al ₂ O ₃	17,6 +/- 2,7
Fe ₂ O ₃	6,2 +/- 1,1
CaO	25,2 +/- 2,8
MgO	5,1 +/- 1,0
Na ₂ O	1,7 +/- 1,0
K ₂ O	0,6 +/- 0,6
SO ₃	2,9 +/- 1,8
Vlaga	0,06 +/- 0,06
Gubitak žarenjem	0,33 +/- 0,34

Iz rezultata analiza vidi se da elektrofilterski pepeo, nastao sagorevanjem uglja iz Kolubarskog rudarskog basena, sadrži 81-88% (SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃), 2-4% SO₃, ispod 0,1% vlage a gubitak žarenjem iznosi 1-5%, što znači da pripada klasi *F*.

Iako se prema podacima iz literature pepeo klase *F* dobija sagorevanjem antracita i bituminoznih ugljeva, dok se sagorevanjem lignita i sup-bituminoznih ugljeva dobija pepeo klase *C*, rezultati analiza pokazuju da je dobijeni elektrofilterski pepeo klase *F* [4].

Potom podela pepela se može izvršiti prema količini prisutnih oksida Al, Fe, Ca, Mg ili prema pH vrednosti (alkalni i kiseli pepeo). Kiseli pepeo nastaje pre svega sagorevanjem kamenog uglja i za ovu vrstu je karakteristična visoka koncentracija SiO₂ (30-50%) i Al₂O₃ (15-35%). Sagorevanjem mrkog uglja ili lignita nastaje alkalni pepeo čiju osnovnu komponentu čini CaO (35-50%) [15], [17]. Prema mineralološkom sastavu razlikujemo silikatni, kalcijumski i silikatno-kalcijumski pepeo. U kontaktu sa vodom, silikatni pepeo je potpuno inertan, taloži se relativno brzo uz izdvajanje površinskog sloja bistre vode, učešće kalcijuma je potpuno podređeno, a u mineralnom sastavu uz amorfnu masu javlja se mulit, kalcit, kvarc, hematit i dr. [18]. Tipični predstavnik silikatnog tipa su pepeli koji se izdvajaju u termoelektranama koje sagorevaju lignit iz Kolubarskog i Kostolačkog ugljenog basena. Kalcijumski pepeli su izrazito reaktivni u kontaktu sa vodom, što je posledica visoke koncentracije kalcijuma u hemijskoj građi, prilikom čega aktivne komponente reaguju sa vodom menjajući mineralni sastav okvašenog pepela u odnosu na polazni suvi i vezujući značajne količine dodate vode (bubrenje). U mineralološkom pogledu pored slobodnog CaO, u građi učestvuju anhidrit, kvarc, gehlenit i dr. Tipični kalcijumski tip pepela se izdvaja na termoelektrani Gacko. Treći tip pepela silikatno-kalcijumski ima u hemijskoj građi i SiO₂ i CaO, ali je njihovo učešće umerenije i u približnom međusobnom odnosu 1:1. U mineralnom pogledu javlja se kvarc, anhidrit, gehlenit, portlandit, kalcit i mulit. Silikatno-kalcijumski tip pepela reaguje sa vodom menjajući mineralni sastav, ali je reakcija mnogo usporenija, a dobijeni proizvod postojaniji. Ovaj mešoviti silikatno-kalcijumski tip se javlja na Kosovskim termoelektranama [15].

2.4.1 Fizičke karakteristike pepela

Pepeo se sastoji od sitnih čestica, različitog oblika prečnika od 0,01 μm do 100 μm.

U osnovna fizička svojstva pepela termoelektrana ubrajaju se: granulometrijski sastav oblik zrna, specifična površina, specifična masa (težina) i zapreminska masa.

Određivanje granulometrijskog sastava dva uzorka pepela uzeta iz termoelektrana Kostolac i Kolubara pokazalo je da se pepeli iz termoelektrana odlikuju izvanrednim finoćama (3 – 200 mikrona) što se potvrđuje sledećim podacima o njihovom granulometrijskom sastavu:

Pepeo iz TE Kostolac:

- frakcija 0,50 - 0,06 mm 39,28%
- frakcija 0,06 - 0,00 mm 60,72%

Pepeo iz TE Kolubara:

- frakcija 0,50 - 0,06 mm 26,99%
- frakcija 0,06 - 0,00 mm 73,01%

Ispitivanje (određivanje) oblika zrna pepela iz TE Kostolac i TE Kolubara su pokazala da se ovi pepeli sastoje uglavnom od zrnaca sfernog oblika (40 – 75%) u čijoj unutrašnjosti se nalaze mali kristali. Ostala zrna su izduženog, zaobljenog ili sasvim nepravilnog oblika [19].

Pepeo se odlikuje velikom specifičnom površinom i laganom teksturom [20]. Vlažnost pepela je oko nule. Pepeli se smatraju dobro vodopropustljivim materijalima. U zavisnosti od načina deponovanja koeficijent vodopropustljivosti ima red veličine 10^{-5} - 10^{-6} m/s. Specifična težina se kreće u opsegu od 2,1-2,6 g/cm³, a kapacitet zadržavanja vode je od 45 do 60% [23]. Boja letećeg pepela je značajno svojstvo i na osnovu nje može da se kvalitativno procenjuje sadržaj kreča. Svetlija boja ukazuje na veće prisustvo kreča, dok tamnija boja ukazuje na veći sadržaj organske materije (nesagoreli ugalj).

2.4.2 Hemijske karakteristike pepela

Pepeo dobijen sagorevanjem lignita najvećim delom sadrži silicijum, aluminijum, okside gvožđa i nešto veće koncentracije oksida kalcijuma i magnezijuma sa različitom količinom ugljenika [21]. Uopšteno govoreći, 95-99 % pepela čine elementi tipični za stene i zemljišta a to su pre svega Si, Al, Fe, Ca. U sastav pepela ulaze i neki drugi elementi kao što su: Mg, Na, K, Ti, P, S i još 25-30 elemenata. Elektrofilterske pepele iz termoelektrana sistematizovali su na kisele, neutralne i bazne [15].

Kiseli pepeli:

- Staklaste materije 50 – 60%
- mulit ($2\text{SiO}_2 \times 3\text{Al}_2\text{O}_3$) 15 – 20%
- ostali minerali 20 – 30%

Bazni pepeli:

- staklaste materije 30 – 35%
- portlandit [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] 15 – 20%
- brucit [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] 15 – 20%
- anhidrid [CaSO_4] 12 – 15%
- ostali minerali 10 – 15%

Hemijski sastav, veličina i oblik čestice pepela direktno utiču na proces sagorevanja pepela i njegovo ponašanje.

Pepeo s visokim sadržajem silicijum-dioksida i aluminijum-oksida ima visoku tačku omekšavanja. Nađeno je da je tačka topljenja viša što je sastav pepela približniji formuli $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (45,8% aluminijum-oksida i 54,2% silicijum-dioksida). Nasuprot tome, što je veći sadržaj feri-oksida, niža je tačka topljenja pa je stoga veća tendencija ka stvaranju klinkera. Visok procenat kalcijum-oksida ili magnezijum-oksida takođe vodi ka sniženju temperature topljenja. Ako se feri-oxid redukuje u fero-oblik, klinker se gradi još lakše. Pepeo koji ima visoku temperaturu topljenja naziva se teško *topljivi (refraktorni) pepeo*.

2.5 Elektrofilterski pepeo

Elektrofilterski pepeo ili leteći pepeo (engleski: *fly ash*), je najsitnija frakcija pepela koja se izdvaja iz kotla sa dimnim gasovima a izdvajanje iz struje dimnih gasova vrši se elektrostatskom separacijom u elektrofilterima. Pepeo predstavlja fino spraseni materijal (dimenzije finih čestica pepela su uglavnom ispod $100\mu\text{m}$) koji je suspendovan u dimnom gasu i koji očvršćava, pri sniženju temperature, u elektrofilterima (gde se i skuplja), njegove čestice su uglavnom sfernog oblika.

Šljaka (eng. *bottom ash*) je gruba, većih dimenzija nego pepeo, čvrsti mineralni ostatak i najčešći nus proizvod (10-15%) pored pepela. Pošto je šljaka mnogo veća od čestica

elektrofilterskog pepela, ona pada na dno kotla. Materijal se mehanički uklanja sa dna kotla.

Kotlovska šljaka (eng. *boiler ash*) čini 4-6% od šljake proizvedene u nekim starijim kotlovima, gde se ovaj materijal zapravo topi u donjoj pepeljari i koji postaje težak i staklast [22].

U početku rada elektrane, TE Kolubara A, za prečišćavanje dimnih gasova, bio je primenjen sistem baterija ciklona, čime su se odstranjivale samo krupne frakcije, dok su sitne odlazile u atmosferu. Danas, TE Kolubara A raspolaže sa sedam elektrofilterskih postrojenja za izdvajanje pepela iz izlaznog dimnog gasa. Dimni gasovi se ispuštaju preko tri dimnjaka visine preko 100m i sadrže štetne gasove: sumporne okside (SO_2), azotne okside (NO_x), ugljene okside (CO ; CO_2) i praškaste materije. Pošto se krupnije čestice dovoljno efikasno odvajaju iz dimnih gasova, onda se u atmosferu uglavnom emituju sitnije frakcije pepela. Elektrostatički filteri su se pokazali kao najbolja tehnologija za ograničenje emisije teških metala osim žive. Efikasnost zadržavanja žive je oko 40% zbog fizičkih svojstava žive i temperature u elektrofilteru oko 150°C [24].

2.5.1 Silikatna analiza elektrofilterskog pepela

U okviru proučavanja geohemijskih karakteristika elektrofilterskog pepela iz termoelektrana urađene su analize hemijskog sastava, takozvane silikatne analize pepela. Svi uzorci elektrofilterskog pepela imaju očekivano veoma niske, zapravo zanemarljive sadržaje vlage – u opsegu 0,15 – 0,47 %. Vrednost gubitka žarenjem je u uzorku iz TE Kolubara, takođe niska – 1,03 %, dok je u uzorcima iz TE Nikola Tesla „A“ i TE Nikola Tesla „B“ nešto više – 6,09 % i 2,35 %. U hemijskom sastavu elektrofilterskog pepela u svim uzorcima u najvećim sadržajima su zastupljeni SiO_2 i Al_2O_3 a značajnije su zastupljeni i gvožđe, kalcijum i sumpor. Sadržaji SiO_2 su u opsegu 55,25 – 59,56 %, Al_2O_3 21,45 – 24,67 %, Fe_2O_3 5,80 – 7,16 %, CaO 2,86 – 5,61 % i SO_3 0,93 – 1,16 %. Sadržaji ostalih komponenti su u sledećim opsezima: MgO 2,16 – 3,68 %, K_2O 0,89 – 1,25 %, Na_2O 0,30 – 0,46 %, TiO_2 0,51 – 0,69 % i P_2O_5 0,03 – 0,15 % [7].

2.5.2 Upotreba i primena elektrofilterskog pepela

Pepeo se kao sekundarna sirovina ističe kao besplatan materijal koji može poslužiti kao zamena drugim materijalima čime se čuva okolina i smanjuje eksploatacija tih materijala. Pepeo se koristi za proizvodnju cementa i betona. Za korišćenje pepela u cementnoj industriji, neophodno je proceniti koncentracije mikroelemenata u cementu i uticaj na proces vezivanja i zadržavanja mikroelemenata u proizvodu. Usvojena je mešavina za cement koja se sastoji od: 79,4% krečnjaka, 17% gline, 0,5% peska, 0,55% rude gvožđa, 0,55% otpada iz železara i 2% pepela sa termoelektrane "Nikola Tesla A" [25]. Upotreba pepela u izgradnji puteva se zasniva upravo na reakcijama SiO_2 i Al_2O_3 iz amorfne faze pepela sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i vodom (reakcije hidratacije) i nastajanju jedinjenja (hidrata silikata i hidrata aluminata) koja imaju osobinu da povezuju čestice agregata (peska, šljunka i dr.) u čvrstu masu. Pošto je sadržaj kreča u letećem pepelu klase *F* relativno mali, neophodno je da se doda nešto kreča za reakciju hidratacije. Reakcija trikalcijum aluminata daje jedan od primarnih cementnih proizvoda u mnogim pepelima [26]. Upotreba ovog pepela, za proizvodnju cementa i betona, dovela bi do smanjenja zagađenja i bolje zaštite životne sredine. Značajan broj istraživanja je sproveden, gde se pepeo može koristiti za adsorpciju NO_x , SO_x , organskih jedinjenja, žive u vazduhu, boja i drugih organskih jedinjenja. Ustanovljeno je da filterski pepeo može da bude dobar adsorbent za uklanjanje različitih zagađujućih materija [26]. Kapacitet apsorpcije pepela može da bude povećan nakon hemijske i fizičke aktivacije. Konverzija pepela u zeolite ima mnogo mogućnosti primene kao što je jonska izmena, molekularna sita i adsorbenti. Pretvaranje pepela u zeolite ublažava ne samo problem odlaganja, već i pretvaranje otpadnog materijala u jedan trajni prodajni sistem. Istraživanja, takođe pokazuju da nesagorela komponenta ugljenika u pepelu igra važnu ulogu u njenom kapacitetu apsorpcije [21].

2.6 Mokro odlaganje pepela

Danas se koriste dve glavne metode odlaganja pepela: "suvo" i "mokro odlaganje." Treći metod, odlaganje letećeg pepela u more, je bila praksa koja se dosta koristila u Severnom moru, ali je njena primena obustavljena 1992. godine. Ovakvo deponovanje

sa jedne strane predstavlja najjednostavnije rešenje, a sa druge strane može negativno uticati na floru i faunu samog mora i okeana “Suvo odlaganje,” pri kojem se ostaci od sagorevanja uglja odlažu pri suvim ili blago vlažnim uslovima na odlagalištu, vrši se slično konvencionalnom zatrpavanju ili zemljanim radovima. “Mokro odlaganje” ili “odlaganje u lagunama” obuhvata mešanje ostataka od sagorevanja uglja (pepela i šljake) sa vodom na lokaciji elektrane, a zatim hidraulički transport te mešavine putem cevovoda prema jednoj ili nizu veštačkih laguna u kojima se mešavina odlaže i miruje. Deponije na kojima se vrši mokro odlaganje kao u našem slučaju, (naša termoelektrana u Kolubari), imaju relativno ravnu površinu, bez većih uspona koji bi zahtevali geotehnička ispitivanja ili ponovno oblikovanje i prilagođavanje tehnologije rekultivacije. Najbezbedniji način odlaganja pepela jeste deponovanje u napuštene rudnike, koji se hermetički zatvaraju.

2.6.1 Aktivna kasete

Prostor celokupne deponije TE Kolubara zauzima površinu od oko 75 ha. Deponija je sa tri strane okružena vodotocima, prema jugu rekom Turijom a na severu Seonom. Neposredno uz deponiju sa istočne, severne i zapadne strane postavljen je obodni kanal i kanal povratne vode koji su deo recirkulacionog sistema voda iz hidrotransporta pepela. Sa istočne strane prostor deponije oivčen je putem Veliki Crljeni-Sokolovo. Aktivne kasete su one u koje se odlaže pepeo-hidrosmeša. Aktivni deo deponije se sastoji od radne „A” i rezervne „B” kasete, površine oko 40 ha.

Deponovanje pepela i šljake započeto je pedesetih godina prošlog veka. Do sredine 70-godina, pepeo i šljaka nastali u procesu sagorevanja lignita odlagali su se žičarom na deponiju u Junkovcu. Nakon toga odlaganje pepela se vršilo po tehnologiji malo koncentracijske mešavine na prostor deponije formirane između reka Seone i Turije na oko 2 km istočno od elektrane. Nove kasete A i B napunjene su pepelom od 110 mm, a njihovo nadvišenje projektovano je do kote 116 mm. Potreban prostor za odlaganje pepela iznosi 400.000-450.000m³ a količina vode koja se koristi u hidrauličkom transportu procenjena je na oko 250 l/s. Pepeo koji se izdvajao u elektrofilterima uvodio se u bager stanicu gde se mešao sa šljakom sa dna kotla i potom transportovao hidraulički u vidu mešavine (pepeo: voda od 1:10 do 1:15), i izlivaio se na deponiju odnosno u jezero aktivne kasete. Voda sa deponije se većim delom vraćala u

termoelektranu i služila za ponovni transport pepela i šljake, dok se manji deo prelivao povremeno u reku Turiju.

U tehnološkom postupku hidrotransporta i deponovanja pepela dolazi do zagađenja voda usled suspendovanih čestica i rastvaranja određenih supstanci iz pepela. Do zagađenja podzemnih voda dolazi usled infiltracije slobodne vode iz deponije u vodonosni sloj ispod deponije. Zbog toga se stavlja bunarska zavesa oko deponije koja treba da spreči podizanje nivoa podzemnih voda i širenje zagađujućih materija [28].

Tokom 2012 godine, došlo je do rekonstrukcije hidrotransportne mreže. U cilju efikasnije zaštite životne sredine, deponovanje pepela i šljake obavlja se uz očvršćavanje „guste hidromešavine” po isticanju iz cevovoda, čime se sprečava razvejavanje čestica deponovanog materijala. Osnovna karakteristika tehnologije „guste hidromešavine” (pepeo: voda 1:1) bitno je smanjila količinu vode, koja se koristi za hidraulički transport. Količina vode koja se evakuše sa deponije je i do 40 puta manja u odnosu na tehnologiju „retke hidromešavine”. Ovim je omogućeno da se povratna voda sa deponije u potpunosti koristi u tehnološkom procesu, a ceo sistem zahteva manje prečnike cevovoda i ekonomičniji hidrotransport.

Razlika u podacima izmerenih koncentracija mikroelemenata koji se dobijaju za elektrofilterski pepeo od podataka za pepeo u aktivnoj kaseti potiče od toga što se određeni broj makro i mikro-elemenata delimično rastvara u vodi i odlazi sa njom i taloži [15]. Prilikom mokrog odlaganja i transporta čestica pepela do aktivnog jezera, teže čestice podležu izmeni, adsorpciji i akumuliraju se u blizini obodnog nasipa deponije pepela. Punjenje deponije se vrši pomoću slobodnog istakanja sa obodnih i pregradnih nasipa. Ove prelivne i drenažne vode se ispuštaju u vodotoke ili se recikliraju i ponovo koriste u termoelektranama. Ova razlika je nastala kao posledica transporta sitnijih frakcija pepela za vreme dok je kasetna bila aktivna, tj. pod vodom i njihovog kretanja do centralnog dela kasete. Količina mikroelemenata je na ulivu pepela u deponiju manja nego u sredini aktivne kasete. U dodiru sa podzemnim vodama i okolinom, mikroelementi dospevaju u prirodni vodeni sistem. Ulaskom u ciklus kretanja vode, utiču na biljni i životinjski svet i na čoveka. U konkretnom slučaju, opasno je što se deponija nalazi nedaleko od reke Turije, te je mogućnost dospevanja mikroelemenata u reku povećana.

2.6.2 Pasivna kasete

Prostor deponije je podeljen na stare i nove kasete. Razlikujemo ukupno četiri kasete. Nakon popunjavanja kasete (A i B), nove deponije, odlaganje novih količina pepela i šljake vrši se na kasetama (1 i 2), stare deponije. Aktivne kasete su one u koje se odlaže pepeo-hidrosmeša, a pasivne su u fazi mirovanja i na njima se moraju sprovesti intenzivne mere biološke rekultivacije. Ukupna površina deponije u osnovi je oko 75 ha i to: stara deponija (1 i 2) zauzima 40 ha, dok nova deponija (A i B) zauzima 15 ha i 20 ha.

Stare kasete 1 i 2, su u više navrata bile zapunjene do vrha kote, doživele su više havarija, da bi nakon 1984.godine bile trajno rekultivisane. Od ukupno četiri kasete na deponiji pepela termoelektrane "Kolubara A" Veliki Crljeni, jedna je aktivna, dve su u potpunosti rekultivisane 2009. godine i na njima je zasađen drvored od 5 000 sadnica. U okviru višegodišnjih projekata koji se u cilju unapređenja životne sredine sprovode u TE "Kolubara A" Veliki Crljeni, trenutno se privodi kraju tehnička rekultivacija pasivne "B kasete" na deponiji pepela. Odlaganje i korišćenje elektrofilterskog pepela treba pažljivo proceniti da bi se sprečilo pretvaranje obradivog zemljišta u deponije i akumulacija teških metala u to zemljište. U Srbiji su, po navodima mnogih istraživača, vršena brojna istraživanja vezana za mogućnost rešavanja problema zagađenja životne sredine sprovođenjem mera biološke rekultivacije [29].

2.6.3 Uticaj pepela na mikrobe zemljišta i poboljšanje sastava zemljišta

Pepeo se može upotrebiti kao dopuna za popravku kvaliteta zemljišta. Elektrofilterski pepeo može poboljšati zemljišta fizičkim i hemijskim osobinama, smanjenjem štetoina, pregrađivanjem useva i doprineti značajnom povećanju prinosa useva. Količina i ovaj metod primene letećeg pepela na zemljišta, zavisi od tipa zemljišta, uzgajenih biljaka i karakteristika elektrofilterskog pepela. Fizičko-hemijske osobine elektrofilterskog pepela pogoduju povećanju kapaciteta zadržavanja vode peskovitim zemljištima. Upotreba pokvašenog elektrofilterskog pepela može efikasno da reši problem zagađenja podzemnih voda. Prisustvo organskih materija ima dodatni efekat, jer smanjuje koncentraciju otrovnih metala kroz sorpciju i omogućava razmnožavanje i uvećavanje mikroba [32]. Prisutnost prostih organskih jedinjenja i azota u zemljištu su od vitalnog

značaja za zadržavanje bogate populacije mikroba na ovim mestima. Pepeo i njegove različite kombinacije sa zemljištem je testiran za upotrebu kao nosioc raznih mikroba: diazotrofima (*Azotobacter chroococcum*, *Azospirillum brasilense*), phosphobacteria (*Bacillus circulans*, *P. striata*) što je pokazalo njihovu maksimalnu održivost u samom elektrofilterskom pepelu ili u kombinaciji zemljište: leteći pepeo (1:1) [33]. Mikroorganizmi veoma brzo naseljavaju deponije taložnog pepela. Koristeći već pomenute ostatke huminskih supstanci od nesagorelog uglja kao izvor ugljenika, ali i drugih jedinjenja javljaju se u manjem broju, ali sa velikom raznovršnošću. Primenom meliorativnih mera i rastom biljaka brojnost pojedinih grupa mikroorganizama se povećava. Tako se broj bakterija povećava linearno sa starošću i razvojem vegetacije na deponiji pepela. Među bakterijama u rizosferi koje svojom aktivnošću pomažu razvoj biljaka nađeni su najšire rasprostranjeni rodovi *Actionobacteria* sp., *Bacillus* sp., *Clostridium* sp. i *Pseudomonas* sp [34]. Deponije pepela i šljake ograničene su nedostatkom azota i nedovoljnom količinom fosfora. U svežem taložnom pepelu je procenat azota samo 0,045%. Ova ograničenja mogu se otkloniti pojačanim đubrenjem mineralnim đubrivima sa većim udelom azotne i fosforne komponente. Povećanje plodnosti supstrata moguće je ostvariti primenom organskih đubriva [31]. Menon [35] je izučavao efekat primene letećeg pepela i organskog komposta na zemljište, dostupnost i vezivanje makro i mikroelemenata na različitim biljnim vrstama. Povećana aktivnost mikroba je primećena za deponije pepelišta koja sadrže kanalizacioni mulj ili je elektrofilterski pepeo (40-60%), bio pomešan sa pšeničnom slamom i 2% fosfatnim udelom potaše. Ukoliko se kiselim zemljištima dodaje elektrofilterski pepeo, pogoršava se prinos mnogih kultura, koji je bio pripisan povećanoj dostupnosti Ca^{2+} i Mg^{2+} u zemljištu. Takođe, neutralizacijom kiselosti zemljišta, sprečavaju se otrovni efekti u zemljištu Al^{3+} i Mn^{2+} i drugih metalnih jona. Kvalitet zemljišta zavisi od sadržaja neorganske i organske materije kao i od raznih procesa kao što su erozija, salinizacija i hemijska kontaminacija [36]. Fine čestice pepela povećavaju kapacitet zadržavanja vode kada se dodaju peskovitom ili glinovitom zemljištu. Elektrofilterski pepeo sadrži osnovne mineralne elemente kao što su K, Mg, Fe, Zn i Ca u jonskim oblicima. Korišćenje ovog pepela u poljoprivredne svrhe, pokazalo se jako korisno, jer pepeo može da modifikuje pH zemljišta, poboljša zemljišnu teksturu i pruži bitne hranljive komponente biljci za njen razvoj i povećanje prinosa [37]. pH pepela se kreće od 7,40

do 8,50, što je pogodno za uspevanje većeg broja biljaka, posebno trava. Tako je na pepelu deponije, spontanom rekolonizacijom, naseljen veliki broj vrsta biljaka – korovskih, ruderalnih, rizomatoznih, kao i razne vrste drveća i to: sibirski brest, (*Ulmus pumila* L), lipa, (*tilia platyphyllos*), crni bor, (*Pinus nigra*), beli bagrem, (*Robinia pseudoacacia*). Organska materija i gline su efikasni jonoizmenjivači. Gline imaju dobar jonizmenjivački kapacitet zbog svoje velike specifične površine, a sorpcija katjona na glinama menja se sa naelektrisanjem. Kako bi zemljište na deponijama pepela, postalo stabilno i rastresito, često se dodaje kalcijum koji zamenjuje natrijum u glini, procesom izmene. Kalcijum poboljšava agregaciju čestica zemljišta, poboljšava prodiranje vode i omogućava korenima biljaka da prodiru u tvrđe, kompaktnije slojeve zemljišta. Tako se deponovanjem pepela korišćenjem nove tehnologije guste hidrosmeše, koja ima bazni karakter i ima izvestan sadržaj humusa nastao iz nesagorelog uglja, a siromašan je azotom, srednje obezbeđen fosfatima i dobro obezbeđen kalijumom, omogućava poboljšanje pH vrednosti i sastava zemljišta. Rekultivacija deponija pepela deponovanog novom tehnologijom transporta pepela putem hidrosmeše (1:1), zahteva pravilan izbor tolerantnih i otpornih biljnih vrsta i primenu većih količina azotnih đubriva [31]. Prisustvo trske, naročito u nižim delovima deponije gde su naslage pepela manje ukazuje na veći priliv podzemnih voda tokom sezone i obnavljanje vegetacije koja je postojala na mestu deponovanja pepela [31].

2.7 Makroelementi i mikroelementi u pepelu

Prisustvo mikroelemenata i makroelemenata u pepelu privlači pažnju naučnika, zbog njihovog uticaja na životnu sredinu. Definisanje mikroelemenata je označeno terminom elemenata u tragovima koji se javljaju u veoma niskoj koncentraciji. Pri sagorevanju uglja u termoelektranama deo elemenata se oslobađa u vidu gasova, čađi i dima (naročito Cr, Ni, Mn, Hg, As, Cd), a deo se rastvara pri hidrotransportu i gubi u drenažnim vodama (posebno Fe, Mn, As), a deo ostaje u deponovanom pepelu. Razni makroelementi i mikroelementi predstavljaju opasnost ne samo za zemljište nego i za podzemne vode i tokove [38]. Pri sagorevanju uglja u pepelu i šljaci zaostaju makroelementi kao što su silicijum, aluminijum, kalcijum, magnezijum, kalijum, sumpor. Radi se o elementima koji su neisparljivi a njihova koncentracija je

proporcionalna veličini čestica. [39], [40]. Neki od ovih elemenata teže da se koncentrišu (adsorbuju) na finije čestice pepela, koje imaju veću tendenciju da pobegnu iz sabirnih sistema, elektrofiltra u atmosferu [39].

Fizičko-hemijske pojave koje kontrolišu transformaciju mikroelemenata prilikom sagorevanja uglja i njihov konačni fizički oblik su sledeće [41]:

- (i) heterogena kondenzacija na postojećim česticama letećeg pepela i razmena toplote na površinama.
- (ii) Fizičko/hemijska adsorpcija na čestici pepela.
- (iii) Homogena kondenzacija (kristalizacija)
- (iv) Homogene i heterogene hemijske reakcije među elementima u tragovima, sastojcima pepela i dimnih gasova
- (v) Preostala reakcija u fazi pare za vrste sa visokim naponom para pri izlazu iz kotla

Mikroelementi, kao kao što su Cu, Mo, Pb i Zn koncentrišu se na pepelu, adsorbuju na njegovoj površini u procesu kondenzacije dimnog gasa iz elektrane [42]. Vouterlood i Bouling [43] su takođe, proučavali vezivanje arsenovih oksida (As_4O_6). Oni su ustanovili da je aktivni ugaj bio prilično efikasan u hvatanju oksida, a količina adsorbovanog As_4O_6 kreće se u rasponu od 25% do 45%. Ponašanje mikroelemenata u vezi je sa njihovom podelom u emisiji gasova (volatilnost) i različitim procesima obogaćivanja u submikronske čestice i dele se prema tome na [41]: elemente koji ne isparavaju tokom sagorevanja uglja, već stvaraju pepeo u kome se nalaze ovi mikroelementi (homogena, kristalna faza), i elemente koji delimično ili potpuno isparavaju i prolaze kroz dodatne transformacije, gde se kao dimni gasovi hlade u gornjem (hladnijem) delu peći. Od najnestabilnijih mikroelemenata (Hg, Se, As), na koje se često obraća više pažnje i halogeni, uglavnom ostaju u gasovitoj fazi. Koncentracija žive u uglju obično je izuzetno niska, značajna pažnja je fokusirana na ovoj emisiji, jer njeno hvatanje je problematično, i štaviše, veoma je otrovna za ljudsko zdravlje i štetna za životnu sredinu. Arsen je veoma isparljiv element i moguća je njegova kondenzacija na čestici pepela. Ispitivanjima se došlo do zaključka da arsen ipak ostaje većim delom zarobljen u klinkeru, kao posledica parametara oksidacije, visokih temperatura i prisustva veće količine CaO [43]. Značajna količina kobalta je koncentrisana u feritnoj fazi. Kobalt je zarobljen u klinkeru, čime povećava njegovu

tvrdocu [43]. Vremenom, dolazi do znatnog povećanja koncentracije teških metala u posmatranom ekosistemu, do promene saliniteta zemljišta i promene koncentracije rastvornih soli. Pepeo može da sadrži različite elemente u značajnim koncentracijama (Hg, Cd, Cr, Pb, Zn) pri čemu se oni najčešće nalaze na površini čestica ili u matriksu alumino-silikata.

2.8 Sekvencijalna ekstrakcija

Procedure jedne ili sekvencijalne ekstrakcije se naširoko primenjuju za ispitivanje zemljišta, sedimenata, otpada, letećeg pepela i čestica iz vazduha. Odgovarajuće procedure nam daju informacije o pokretljivosti i dostupnosti metala i drugih elemenata. Mobilnost i dostupnost elemenata zavisi od reaktivnosti samih elemenata kao i od jačine hemijskih veza između elemenata i supstrata. Ti se podaci ne mogu dobiti određivanjem samo ukupne koncentracije. Jedno ekstrakciono sredstvo (najčešće ligand, razblažena kiselina ili so) se koristi u tretiranju tačno određenog dela uzorka. Mnogo detaljniji prikaz elemenata se dobija korišćenjem sekvencijalne ekstrakcije. Razvijene su procedure ekstrakcije koje omogućavaju izdvajanje grupa metala na osnovu njihovih karakterističnih interakcija sa specifičnim reagensima (npr. reaguju sa EDTA) ili na osnovu jačine vezivanja datog metala i matriksa uzorka. Ove informacije se potom koriste za utvrđivanje uslova pri kojima će doći do oslobađanja metala ili za predviđanje uticaja promene pH vrednosti zemljišta [82]. Reagensi koji se primenjuju hemijski se razlikuju, od najslabijeg do najjačeg, i elementi se oslobađaju na osnovu različitih mehanizama, npr. zakišeljavanjem ili kompleksiranjem. Pojedinačna ekstrakcija se zasniva na upotrebi sledećih reagenasa: EDTA (etilendiamin-tetrasirćerna kiselina, 0.05 mol/l), sirćetna kiselina (0.43 mol/l) i DTPA (dietilentriamin-pentasilirćetna kiselina, 0.005mol/l).

Od 1970-tih godina sekvencijalna ekstrakciona šema se koristi u mnogim laboratorijama radi dobijanja informacija o pokretljivosti metala iz zagađenih sedimenata [83], [70], [71]. Postupak sekvencijalne ekstrakcije vremenski je zahtevniji, nego procedura jedne ekstrakcije, ali nam daje podatke o sadržaju elemenata podeljenom na različite frakcije [76], [74]. Na efikasnost ekstrakcije teških metala utiču hemijske i fizičke osobine ekstraktanata. Ekstrakcija može biti efikasnija povećanjem

koncentracije reagenasa ili povećanjem jonske jačine rastvora. Ekstraktanti sa velikom puferskom moći (na primer AcNH_4) ili bez puferskog kapaciteta (na primer MgCl_2) mogu se koristiti. Eksperimentalni parametri kao što su *temperatura*, *vreme* i *intenzitet mešanja*, takođe, utiču na efikasnost ekstrakcije. Temperatura ne utiče značajno na ekstraktabilnost metala, u opsegu sobne temperature (20-25°C), ali se mora uzeti u obzir prilikom interpretacije manjih razlika u rezultatima. Vreme trajanja ekstrakcije je izuzetno bitno budući da se sa povećanjem vremena povećava i efikasnost ekstrakcije. Mešanje i mućkanje povećavaju efikasnost dospevanja reagenasa do površine čestica na kojima su adsorbovani metali. Kada se izaberu odgovarajući reagensi za ekstrakciju na osnovu njihovog jonoizmenjivačkog kapaciteta ili kapaciteta redukcije/oksidacije potrebno je da se definišu konkretni uslovi za svaki korak ekstrakcije. U okviru svake sekvencije neophodno je poznavati selektivnost, procese readsorpcije i redistribucije koji se odvijaju.

2.8.1 Poznate tehnike sekvencijalnih ekstrakcija

Sekvencijalna ekstrakcija je moćan alat za predviđanje ponašanja elemenata u tragovima pod različitim uslovima sredine (promena pH, redoks-potencijala, itd). Upotreba sekvencijalne ekstrakcije za analizu uglja, pepela i šljake je počela relativno nedavno, ali se široko koristi na uzorcima iz celog sveta, pa i kod nas [79], [14], [124], [125], [126].

Tesijerova procedura predviđa pet definisanih frakcija: izmenljiva, vezana za karbonate i specifično sorbovana; vezana za okside gvožđa i mangana; vezana za organsku supstancu i sulfide; rezidualna faza [72]. Ova tehnika se uspešno koristi za sediment sledećih karakteristika: neutralna pH vrednost, visok sadržaj hlorida, mali sadržaj karbonata, srednji sadržaj organskih materija i Fe-oksida [72]. Modifikaciju ove procedure koristili su mnogi istraživači kako za analize za pojedine elemente tako i za grupe elemenata. Nedostaci ove metode su pre svega promenljiva efikasnost ekstrakcije, nedovoljno razdvajanje pa čak i preklapanje pojedinih frakcija. Prvenstveno je osmišljena za proučavanje sedimenta, a vremenom prilagođena i za fracionisanje teških metala u zemljištu. Brzina ekstrakcije zavisi od više faktora, ali pre svega od toga da li je element prisutan na površini ili u unutrašnjosti čestice, što je posledica

isparavanja ili neisparavanja prilikom sagorevanja uglja, jer se neki elementi brzo ispiraju a neki veoma sporo i sa konstantnom brzinom. Faktori koji utiču na ispiranje mikroelemenata iz pepela su: promene pH-vrednosti, promene jonske sile, promene redoks-potencijala, prisustvo kompleksirajućih agenasa. U BCR sekvencijalnoj ekstrakciji postoje tri frakcije: izmenljiva, vodeno i kiselo rastvorna; redukujuća; oksidaciona; a kao četvrti korak se preporučuje digestija (*aqua regia*) tj. pseudo ukupni sadržaj elemenata [73], [74], [75], [77].

2.8.1.1 Faze sekvencijalne ekstrakcije

2.8.1.2 Adsorptivna i jonoizmenjivačka faza

Prvi korak u izvođenju sekvencijalne ekstrakcije analize predstavlja izolovanje najpokretljivije (izmenljive) faze ispitivanog uzorka. Najpokretljivija je ona frakcija koja se može ekstrahovati već običnom bidestilovanom vodom iz pepela [78], zemljišta [85], ili sedimentnog materijala [86]. Ova faza je značajna sa ekohemijskog aspekta jer se pokretanje teških metala u zemljištu ili pepelu može očekivati i pri najmanjim promenama jonske jačine i pH-vrednosti vode.

Da bi se približili prirodnim uslovima potrebno je koristiti rastvore soli relativno niske koncentracije, ne bitno više od koncentracija za koje se može očekivati da će u prirodnim uslovima izazvati izmenu jona. Neki autori upotrebljavaju npr. 0,2M rastvore BaCl₂, 1M rastvori soli, kao 1M MgCl₂ i 1M NH₄OAc. Amonijum-acetat se pokazao efikasnijim ekstrakcionim sredstvom od magnezijum-hlorida, zbog veće stabilnosti acetatnih jona u odnosu na hloro komplekse i zbog visokog afiniteta koji alumosilikati pokazuju prema amonijum jonu. Pošto acetatni jon kompleksira jone metala, Fe³⁺, Ca²⁺, Mn⁴⁺ i druge, ima za posledicu приметно rastvaranje karbonata [72].

2.8.1.3 Karbonatna faza

U ovoj fazi se ekstrahuju metali koji su vezani za karbonate. Promena pH vrednosti značajno utiče na pokretljivost metala u ovom obliku tako što se snižavanjem pH povećava rastvorljivost karbonata, a time i oslobađanje adsorbovanih jona teških metala. Promena pH vrednosti može uslediti npr. nakon kiselih kiša. Iz ove frakcije se

metali mogu lako pokrenuti, pa se može opisati kao lako pokretna frakcija. Kao ekstrakciono sredstvo koriste se rastvori koji će selektivno rastvoriti karbonatne minerale i tako osloboditi metale koji su vezani za njih. Radi što boljeg rastvaranja karbonatnih minerala, mnogi autori su koristili kombinaciju natrijum-acetata i sirćetne kiseline kao ekstrakciono sredstvo [72], [85]. Prilikom upotrebe ovog ekstrakcionog sredstva dolazi do povećanja selektivnosti i reproduktivnosti metode. Međutim, kiseli rastvori koji se ovde koriste dovode do delimičnog rastvaranja hidratizanih oksida gvožđa i mangana [78].

2.8.1.4 Lako redukujuća faza

Ova faza omogućuje korišćene ekstrakcionih sredstava koji kao redukciona sredstva različite jačine omogućavaju razdvajanje oksida gvožđa od oksida mangana. Hidratizani oksidi mangana se znatno lakše redukuju od oksida gvožđa, čime se uz pomoć hidroksilamin-hlorhidrata omogućava njihovo razaranje i oslobađanje u kiseloj sredini. Procenat oksida gvožđa koji se pri ovoj ekstrakciji redukuje, odnosno rastvara je vrlo mali i to su najreaktivniji, odnosno u najmanjoj meri kristalizirani oksidi ovog metala. Za razliku od hidratizanih, amorfni i delimično kristalizirani oksida, razaranje kristalnih Mn(IV)oksida (piroluzita) je sporije i u velikoj meri zavisi od vremena dejstva redukcionog sredstva i često ostaje nerazoren. Rastvor hidroksilamin-hlorhidrata rastvara kalcit, delimično dolomit, napada i silikate. Kako bi se smanjio efekat uticaja ovog reagensa na silikate, uobičajno je da se koriste rastvori koji nisu kiseliji od pH 5 [72], [85].

2.8.1.5 Umereno redukujuća faza

Amorfni i delimično kristalizirani oksidi gvožđa mogu se rastvoriti nešto jačim redukcionim sredstvima nego što je hidroksilamin. Neki autori koriste smešu rastvora natrijum ditionita, citrata i bikarbonata, čime se obezbeđuje redukciono ali i kompleksirajuće dejstvo (joni se zadržavaju u rastvoru). Rastvor ditionita je često zaprljan jonima teških metala, a u toku rada može doći i do taloženja teško rastvornih sulfida metala. Ovaj reagens rastvara kako amorfne, tako i kristalne okside gvožđa a

razlaže i delimično silikate gvožđa. Bolji rezultati se postižu pomoću smese oksalne kiseline i amonijum-oksalata (pH 3), pomoću kojeg se mogu selektivno razlagati amorfn oksidi gvožđa, hidroksidi, oksidi aluminijuma, dok se gipsit i bemit vrlo malo rastvaraju. Oksalat ne razlaže silikate ali zato organska supstanca može biti primetno razorena. Nedostatak ovog reagensa je taloženje kalcijuma i barijuma [72].

2.8.1.6 Organsko sulfidna faza

Organska frakcija podrazumeva metale koji su vezani za organsku materiju. Metali u ovom obliku pokazuju srednju pokretljivost, ali usled oksidacije organskih materija može doći do povećanja pokretljivosti metala. Sulfidna frakcija obuhvata metale koji se mogu javljati asociirani sa sulfidnim mineralima u anoksičnim uslovima ili precipitovan u obliku sulfida. Pokretljivost ovako vezanih metala zavisi od uslova sredine budući da povećanje sadržaja kiseonika (oksidaciona sredina) može dovesti do njihovog oslobađanja. Ovi oblici su, inače, manje rastvorljivi od oksidovanih formi. Problem sekvencijalne ekstrakcije predstavlja strogo diferenciranje organske i sulfidne frakcije metala u geološkom materijalu. Kao jako dobro ekstrakciono sredstvo za razaranje organske supstance pokazala se čista azotna kiselina ili u smeši sa drugim kiselinama. Međutim, njeno učešće bi u ovoj fazi dovelo do znatnog razaranja silikatnog materijala a samim tim i do obogaćivanja ove frakcije metalima. Većina istraživača je prihvatila upotrebu vodonik-peroksida na povišenoj temperaturi i niskom pH (oko 2) [87], [85]. Tako vodonik-peroksid rastvara samo sulfidne minerale koji su u geološkom materijalu znatno manje zastupljeni od silikata, mada često nije u mogućnosti da razori celokupnu organsku supstancu. Negativno je to što prilikom obrade peroksidom, joni koji su se ponovo adsorbovali na silikatima, mogu ponovo da se desorbuju pomoću amonijum-acetatnog rastvora. Osim toga, peroksid može da redukuje mangan-dioksid, pa će se joni koji nisu bili rastvoreni u prethodnim stupnjevima, naći u rastvoru zajedno sa jonima ekstrahovanim iz organskog materijala [70]. Druga važna posledica korišćenja vodonik-peroksida je da se prilikom razlaganja organske supstance oslobađa oksalna kiselina koja može da reaguje sa nekim od prisutnih supstrata, kao što su hidratizirani oksidi ili da izazove taloženje teško rastvornih oksalata.

2.8.1.7 Rezidualna faza

Sa ekohemijskog i ekološkog aspekta ova frakcija je praktično beznačajna. Frakcija metala koja podrazumeva one zatvorene (okružene) u kristalnoj strukturi, a nije biodostupna i ne predstavlja količinu metala koja ima potencijalni otrovni efekat na organizme, predstavlja preostalu frakciju metala. Pošto je selektivnost u ovoj fazi nepotrebna, dozvoljena je primena svih ekstrakcionih sredstava za razaranje mineralne materije. To su najčešće koncentrovane mineralne kiseline kao: HF, HCl, HClO₄, HNO₃ kao i njihove razne kombinacije, kao HCl/HNO₃, HNO₃/HF, HF/HClO₄, HNO₃/HClO₄ [70], [85].

2.9 Fitoremedijacija

Teški metali i soli prisutni u pepelu utiču na strukturu samog zemljišta, rasprostranjenost biljaka i njihov rast i mikrobiološku aktivnost. Ove promene narušavaju ravnotežu u posmatranom ekosistemu i mogu imati niz negativnih posledica. Jedna od metoda koja se efiksno koristi za remedijaciju deponija elektrofilterskog pepela je fitoremedijacija.

Termin fitoremedijacija (potiče od grčke reči *phyto* što znači biljka i latinske reči *remedium* – očistiti ili vratiti u prvobitno stanje) se odnosi na različite tehnologije zasnovane na korišćenju biljaka u cilju uklanjanja zagađujućih materija iz životne okoline [53]. Cilj fitoremedijacije deponija pepela termoelektrana jeste uspostavljanje vegetacionog pokrivača trajnog karaktera i privremenog vezivanja pepela u cilju sprečavanja eolske erozije. Za trajno vezivanje pepela potrebne su decenije i pažljiv odabir vrsta fitoremedijatora, procesom fitoremedijacije [54]. Primena fitoremedijacije je ograničena na plića zemljišta, tj. deluje u zoni korenovog sistema biljaka. Efikasnost metode zavisi od karakteristika zemljišta i najbolje je kada je zagađenje malo ili srednje i ako je u prvih 100 cm da bi ga korenje moglo preuzeti. Biljke su suočene sa nedostatkom azota, siromaštvom hranljivih materija i mikroorganizama. Odlaganje posečenog bilja, posebno ako sadrži visok nivo teških metala, može biti problem. Biljke se mogu spaljivati ili kompostirati da bi reciklirali metale. Ako se biljke spaljuju, pepeo mora biti odložen na deponiju za opasan otpad. Neki istraživači veruju da skinuto bilje

eventualno može imati tržišnu vrednost ako bi se metali ekstrahovali iz njih i ponovo upotreбили, ali tržište za ove biljke zapravo ne postoji. Ekonomska cena primene fitoremedijacije je za 10 do 100 puta niža od poznatih fizičko-hemijskim metoda remedijacije. Ekološki, zelena tehnologija štedi energiju, jer biljke koriste Sunčevu svetlost za asimilaciju, vrši potpunu revitalizaciju zemljišta i vraća ga prvobitnoj nameni [46]. Fitoremedijacione metode mogu da se koriste u cilju zaustavljanja (fitoimobilizacija i fitostabilizacija) ili uklanjanja (fitoekstrakcija i fitovolatilizacija) zagađujućih supstanci. Postoje četiri različite tehnike fitoremedijacije, koje se međusobno razlikuju svojim mehanizmima delovanja: (1) fitostabilizacija – biljke stabilizuju ali ne i uklanjaju zagađujuće supstance, zadržavanjem metala pomoću korena, (2) fitofiltracija – biljke se koriste u cilju remedijacije voda, (3) fitovolatilizacija – biljke ekstrahuju određene metale iz zemljišta a potom ih oslobađaju u atmosferu u procesu isparavanja i (4) fitoekstrakcija – biljke absorbuju metale iz zemljišta, a potom ih transportuju do nadzemnih delova gde se isti akumuliraju [52].

2.9.1 Fitostabilizacija

Fitostabilizacija je metoda koja koristi određene biljne vrste koje zadržavaju zagađujuće supstance u samom zemljištu, koristeći svoj podzemni deo – koren. U zavisnosti od same biljke, mehanizmi zadržavanja metala su različiti: apsorpcija i akumulacija korenom, apsorpcija i precipitacija na korenu ili zadržavanje metala u zemljištu u zoni korena. Ovi procesi smanjuju pokretljivost zagađujućih supstanci i smanjuju mogućnost njihovog dospevanja do vazduha ili podzemnih voda. Za razliku od ostalih fitoremedijacionih metoda, glavni cilj fitostabilizacije nije da ukloni metale, već samo da doprinese njihovoj stabilnosti u samom zemljištu i na taj način smanji rizik od zagađenja životne sredine i uticaja na zdravlje ljudi. Ova metoda je najefikasnija kada se primenjuje na zemljišta fine strukture, sa znatnim udelom organske materije [56]. Karakteristike biljaka koje potencijalno mogu da se koriste u fitostabilizaciji određenog područja su: tolerancija na visoke nivoe zagađujućih materija od značaja, visoka produktivnost biomase korena sposobne da imobilise ove zagađujuće materije i zadržavanje posmatranih zagađujućih materija u korenu. Ove biljke treba da imaju visok bio-koncentracioni faktor (BCF - odnos koncentracije metala u korenu biljke prema koncentraciji metala u zemljištu), a istovremeno nizak translokacioni faktor (TF – odnos

koncentracije metala u nadzemnom delu biljke prema koncentraciji metala u podzemnom delu biljke).

Stabilizacija takođe podrazumeva dodatke različitih jedinjenja zemljištu u cilju formiranja nerastvornih metalnih kompleksa. Na ovaj način, smanjuje se biološka dostupnost metala biljci a samim tim i količina adsorbovanog metala što za cilj ima sprečavanje ulaska ovih zagađujućih materija u lanac ishrane. Reagensi koji se najčešće koriste su različita jedinjenja fosfora (kalcijum-difosfat, fosforna kiselina, hidroksiapatit), hidroksidi metala (Fe, Mn), organski materijali (mulj), prirodni ili sintetički zeoliti. Dodatak organskih materija zajedno sa krečom (u cilju povećanja pH vrednosti) je uobičajena metoda koja se koristi za zadržavanje teških metala i poboljšanje osobina zemljišta. Biljke takođe, mogu da učestvuju u menjanju hemijskih formi zagađujućih materija promenom osobina (pH, redoks potencijal) samog zemljišta u okolini korena. Mikroorganizmi koji žive u rizosferi ovih biljka (bakterije, mikorize) imaju važnu ulogu u ovim procesima [57].

2.9.2 Fitofiltracija

Fitofiltracija podrazumeva upotrebu korena biljke (rizofiltracija) ili klica biljaka (blastofiltracija) za adsorpciju ili apsorpciju zagađujućih materija, pre svega metala iz otpadnih voda. Mehanizam biosorpcije obuhvata niz procesa: hemisorpciju, građenje kompleksa, jonsku izmenu, kondenzaciju na biopovršini, površinsku adsorpciju [58]. U rizofiltraciji se češće koriste kopnene umesto vodenih biljaka, s obzirom da one formiraju znatno razvijenije korenove sistema sa razvijenom površinom zone korena [59]. Teški metali u otpadnim, industrijskim vodama i u podzemnim vodama se najčešće uklanjaju precipitacijom ili flokulacijom, koje su praćene sedimentacijom i deponovanjem nastalog mulja. Proces podrazumeva hidroponsko uzgajanje biljaka (biljka se uzgaja u zaštićenom prostoru, bez prisustva zemljišta, uz dodatak hranljivih komponenti) a potom njihovo presađivanje u kontanimirane vode, gde biljke adsorbuju i koncentruju metale u svojim korenima i izdancima [57].

2.9.3 Fitovolatilizacija

Zagađujuće materije kao što su As, Hg i Se mogu se javiti u prirodi u obliku svojih gasovitih jedinjenja. Poslednjih godina vršena su istraživanja u cilju pronalazjenja biljaka u prirodi, ili uzgajanja genetski modifikovanih biljaka, koje su sposobne da apsorbuju elementarne forme ovih metala iz zemljišta, da ih u svojim ćelijama biološkim procesima provedu u gasovita jedinjenja a potom oslobode u atmosferu. Ovaj process naziva se fitovolatilizacija. Isparljiva jedinjenja selena koja oslobađaju biljke koje se ubrajaju u hiperakumulatore su identifikovana kao dimetil diselenidi. Takođe, i biljke koje nemaju hiperakumulacione sposobnosti oslobađaju isparljiva jedinjenja selena kao što su, dimetil selenidi. Ova isparljiva jedinjenja Se su 1/1600 do 1/1500 puta manje otrovna u poređenju sa neorganskim formama Se koje se javljaju u zemljištu. Isparavanje Se i Hg predstavlja konačno rešenje remedijacije datog područja. Neorganska jedinjenja ovih metala se uklanjaju a njihove gasovite vrste najverovatnije se neće ponovo taložiti na tom području ili u njegovoj blizini. Za razliku od ostalih remedijacionih tehnika, kod isparavanja, nakon uklanjanja zagađujućih materija iz zemljišta, gubi se svaka kontrola nad njihovim kretanjem ka drugim područjima. Neki autori ističu da oslobađanje jedinjenja Hg i Se, ne doprinosi narušavanju ravnoteže u atmosferi, jer se ova jedinjenja brzo razgrađuju prirodnim procesima fotodegradacije. Ipak, iz predostrožnosti, fitovolatilizacija se ne primenjuje na područjima koja se nalaze blizu naselja ili u kojima su klimatski uslovi takvi da će u kratkom vremenu dovesti do ponovnog taloženja ovih metala [57].

2.9.4 Fitoekstrakcija

Fitoekstrakcija (fitoakumulacija) podrazumeva usvajanje i translokaciju zagađujućih materija (pre svega metala) iz zemljišta pomoću korenovih sistema do nadzemnih delova biljke. Biljne vrste koje imaju sposobnost akumulacije teških metala bez pojave negativnih efekata, hiperakumulatori, se sade na željenom području. Nakon njihovog rasta (posle nekoliko nedelja ili meseci), beru se i odlažu na odgovarajuće deponije. Sađenje i branje biljaka može biti ponovljeno nekoliko puta u cilju povećanja efikasnosti prečišćavanja. Vreme potrebno za remedijaciju zavisi od biljne vrste, nivoa zagađenosti i vegetativnog ciklusa biljke i iznosi od 2 do 20 godina [60]. Razlikuju se dva osnovna tipa fitoekstrakcije: indukovana i dugotrajna, (neprekidna fitoekstrakcija). Kada je dostupnost metala biljci nedovoljna za potrebe efikasne remedijacije dodatkom

različitih kiselih ili helatnih agenasa metali se mogu osloboditi, i u ovom slučaju govorimo o indukovanoj fitoekstrakciji. Nekoliko helatnih reagenasa kao što je EDTA (etilen diammin tetra sirćetna kiselina) ili EDDS (etilen diamin disukcinat), kao i limunska kiselina, mogu značajno da poboljšaju efikasnost fitoekstrakcije, pokretljivošću metala i povećanjem njihove akumulacije [57]. Uspešnost fitoekstrakcije, zavisi od nekoliko faktora od kojih su najznačajniji: sposobnost biljke da proizvede velike količine biomase brzo i kapacitet akumulacije značajne količine metala u tkivu izdanka. Biljke koje se koriste u fitoekstrakciji treba da poseduju razvijene korenove sisteme, sposobnost prenošenja metala do izdanka, visoku toleranciju prema teškim metalima, visoku moć akumulacije a poželjno je i da budu neprivlačne životinjama u cilju smanjenja rizika od ulaska teških metala u lanac ishrane [57]. Proces fitoekstrakcije podrazumeva nekoliko koraka: (1) uzgajanje odgovarajuće biljne vrste na zagađenom području, (2) uklanjanje biljke obogaćene teškim metalima i (3) odgovarajući tretman biomase u cilju smanjenja zapremine/mase, radi efikasnijeg deponovanja. U cilju efikasne remedijacije, neophodno je ove korake ponoviti nekoliko puta, prilikom čega se biljke uklanjaju sa datog područja. Ovo dovodi do akumulacije značajnih količina opasne (toksične) biomase koja mora na odgovarajući način da se čuva i deponuje sa minimalnim rizikom od zagađenja životne okoline [49].

2.9.5 Fitodegradacija

Metoda fitodegradacije se pre svega koristi za uklanjanje organskih zagađujućih materija. Biljke, pomoću svojih metaboličkih procesa, smanjuju zagađenje u zemljištu i vodama transformacijom i/ili stabilizacijom organskih jedinjenja. U fitodegradaciji se koriste biljke koje izlučuju enzime (dehalogenaze, oksidaze, reduktaze) koji mogu da razgrade ili pretvore različite herbicide ili hlorisana jedinjenja. Rizodegradacija podrazumeva razgradnju organskih jedinjenja u zemljištu uz pomoć mikroorganizama koji su aktivni u zoni korena. Jednom kada se nađu u rizosferi, organska jedinjenja mogu biti delimično razgrađena dejstvom mikroorganizama. Nastale frakcije kreću se do korena, odakle se premeštaju do drugih tkiva i organa biljke, gde u procesima ćelijskog metabolizma, dolazi do njihove razgradnje i detoksikacije [55].

2.10 Hiperakumulatori

Sve biljke imaju sposobnost akumulacije esencijalnih teških metala (Fe, Mn, Cr,...), ali postoje određene vrste koje su sposobne da talože (akumuliraju) i neesencijalne teške metale (Cd, Pb, Hg,...) u visokim koncentracijama, pri čemu ti metali nemaju otrovan efekat na samu biljku, zahvaljujući njihovim posebnim ćelijskim mehanizmima. Ove vrste biljaka se zajedničkim imenom nazivaju hiperakumulatori. Količina apsorbiranih metala zavisi od njihove koncentracije u zemljištu, rastvorljivosti i od vrste biljke [61]. U nekim biljnim vrstama, koncentracije metala ili metaloida akumulirane u nadzemnim biomasama su više od jednog a najviše do četiri, reda veličine veće nego u drugim susednim biljkama [62]. Baker i saradnici [47] su se bavili fitoekstrakcijom Zn i Cd. Izbor biljke koja će se koristiti, je možda najznačajniji faktor za uspešan proces fitoremedijacije. Primena domaćih biljnih vrsta, koje su već zastupljene na problematičnom području je najčešće favorizovana jer zahteva manje priprema i istraživanja. Sa druge strane, neke egzotične biljke se mogu pokazati kao efikasnije, pogotovo prilikom remedijacije specifičnih metala. Važni kriterijumi koji se koriste prilikom izbora neke biljke u cilju njene upotrebe u fitoremedijaciji su: visok nivo tolerancije prema metalima za koje se zna da su zastupljeni na datom području; zadovoljavajući nivo akumulacije i translokacije metala; visoka stopa rasta i prinos biomase; tolerancija prema visokoj pH vrednosti i visokoj koncentraciji rastvornih soli; karakteristike korena i dubina zone korena i sklonost biljke prema određenom staništu (vodene, kopnene biljke...) [63]. Tako npr. neki hiperakumulatori će taložiti više od: 10 ppm Hg; 100 ppm Cd; 1.000 ppm Co, Cr, Cu, Pb; 10.000 ppm Ni i Zn. Do danas je detektovano preko 400 biljnih vrsta iz oko 45 familija koje su definisane kao hiperakumulatori jednog ili više teških metala. Najveći broj biljaka hiperakumuliraju nikel (Ni), oko 30 biljaka absorbuju kobalt (Co) ili bakar (Cu) i/ili cink (Zn), a mali broj biljaka akumuliraju mangan (Mn) i kadmijum (Cd). Zbog toga što u velikoj količini akumuliraju metale ova grupa biljaka je nazvana zajedničkim imenom – metalofite. Metalofite akumuliraju ogromne količine teških metala (0,5 g/kg, čak do 25 g/kg suve težine biljke), otprilike u količinama u kojima usvajaju osnovne makroelemente a što je i po 1000 puta više od količine neophodnih mikroelemenata [64]. Prema nekim autorima [21], [63] hiperakumulatori su definisani kao biljke koje akumuliraju > 1000 mg kg⁻¹ Cu, Co, Cr, Ni i Pb, ili > 10000 mg kg⁻¹ Fe, Mn ili Zn dok drugi autori

uključuju osim prethodnog uslova, i da translokacioni faktori moraju biti uvek veći od jedan ($TF > 1$). Translokacioni faktor ukazuje na efikasnu sposobnost biljke da transportuje metale iz korena do izdanaka i ukazuje na postojanje mehanizama tolerancije da se biljka izbori sa visokim koncentracijama metala [65]. Faktor obogaćenja (EF) se izračunava kao odnos koncentracije nekog metala u nadzemnom delu biljke u odnosu na njegovu koncentraciju u zemljištu ($[Metal]_{nadzemni\ deo} / [Metal]_{zemljište}$) [66]. TF, BCF i EF vrednosti > 1 su korišćene za procenu potencijala biljnih vrsta za fitoekstrakciju i fitostabilizaciju [49], [50]. Proces fitoekstrakcije generalno zahteva translokaciju teških metala na lako žetvene delove biljke, odnosno, izdanke [49]. Upoređivanjem BCF i TF, može se uporediti sposobnost različitog bilja u apsorpciji metala iz zemljišta i da ih translocira do izdanaka [49].

Jedna od strategija fitoremedijacije kontaminiranog zemljišta je fitoekstrakcija kroz prihvatanje i akumulaciju metala u biljne izdanake, koji onda mogu biti prikupljeni i uklonjeni žetvom. Odnos između metala korena i biljnih delova stabla i cveta je važan kriterijum za izbor modela biljnih vrsta za fitoekstrakciju ($BCF > 1$) kao i da je njihov translocirani koeficijent veći od 1 ($TF > 1$), što znači veću akumulaciju metala u nadzemnom delu biljke nego u korenu [61]. Prema [55] fitoekstrakcija je proces za uklanjanje kontaminacije iz zemljišta bez uništavanja strukture zemljišta i plodnosti.

2.11 Usvajanje teških metala od strane biljke

Apsorpcija i akumulacija teških metala u biljkama zavisi od biopristupačnosti i sadržaja teških metala u zemljištu, genetičkih osobina biljaka i drugih ekoloških faktora. Sadržaj humusa je jedna od najvažnijih osobina zemljišta, jer poboljšava fizička i sorpciona svojstva zemljišta. Razlaganjem humusa, raspadanjem minerala, kao i mineralizacijom organske materije, oslobađaju se hranljive materije koje prelaze u zemljišni rastvor u količinama koje su najpovoljnije za ishranu biljaka. Raspoloživost i pristupačnost hranljivih materija je najpovoljnije u uslovima slabo kisele i neutralne reakcije zemljišta. Reakcija zemljišta ispitivanog lokaliteta pasivne kasete deponije pepela termoelektrane Kolubara A je neutralna do slabo alkalna (pH je u opsegu od 7,0 do 8,5). Bioakumulacija teških metala u samoniklim biljkama uzrokovana je većim sadržajem metala u zemljištu od prirodnih vrednosti. Zbog toga je uveden pojam biodostupnost koji predstavlja dostupnost supstanci za ispoljavanje potencijalne toksičnosti. Uopšteno,

samo ona frakcija organskog jedinjenja koja je biodostupna, a ne ukupna količina zagađujuće materije, predstavljaće rizik po okolinu.

Biodostupnost opisuje pojavu zavisnosti bioremedijacije zemljišta/sedimenta zagađenog hidrofobnim organskim jedinjenjima od brzine njihove desorpcije sa čestica zemljišta. Međutim, po savremenoj definiciji, biodostupnom se smatra samo ona frakcija neke zagađujuće materije u zemljištu koja je zaista dostupna receptorskom organizmu, što znači da metal mora biti dovoljno pokretljiv da bi stupio u kontakt sa biljkom i u odgovarajućem hemijskom obliku koji omogućava da ga usvoji biljka i da se nakon usvajanja element uključi u metabolizam [103].

2.12 Biljka *Conyza canadensis* L.

Conyza canadensis L. (*Erigeron canadensis* L.) je jednogodišnja ili dvogodišnja biljka, poreklom iz Severne Amerike (slika 2). Danas je rasprostranjena širom sveta. U Evropi se prvi put pojavila u 17. veku, dok je u Srbiji primećena 1874. godine. Javlja se kao pratilac useva i baštenskih kultura, duž saobraćajnica, na peščarama [44].

Osnovne karakteristike ove biljke su:

- kratki glavni koren sa velikim brojem ogranaka;
- sadnica formira bazalnu rozetu od tamno zelenih listova sa jasnim peteljka i grubo nazubljenim ivicama;
- stabljike su uspravne, 10-180 cm visine, sa mnogobrojnim malim cvetnicama u gornjim delovima; listovi su lancetasti do linearno lancetasti;
- cvet-metličast, središni cvetovi žućkastobeli, cevasti, dvopolni. Obodni cvetovi, ženski, beli ili ružičasti.
- razmnožava se pomoću semena [45].



Slika 2. *Conyza canadensis* L.

Conyza canadensis L, kao pionirska vrsta, dominira nad drugim zeljastim vrstama na rudarskim deponijama pepela zbog svoje nadzemne mase u izobilju, visokim nivoom proizvodnje semena, i brzog rasta stabla. Ova vrsta je među prvim kolonizatorima koja raste na peščanom terenu i igra važnu ulogu u vegetaciji bilja i povećanju biodiverziteta. Početkom avgusta, ova biljka je u završnoj fazi cvetanja, plodnosti i ima snažan rast. Pored svoje ekspanzivnosti i vitalnosti ova vrsta odlikuje se visokom proizvodnjom semena i visinom (120-180 cm). Ukupna proizvodnja semena, proporcionalna je visini stabla. Ova biljka od 40 cm visine, proizvede oko 2000 semena, dok od 1.5 m visine biljka proizvede oko 230.000 semena. Međutim, *Conyza canadensis* L kao pionirska vrsta korova dominira samo tokom prvih nekoliko godina vegetacije. Nakon sedam-devet godina, ova vrsta polako nestaje i njen značaj je smanjen [44]. Ova biljka se javlja na deponijama elektrofilterskog pepela termoelektrane "Kolubara", na kojima je proces obnove vegetacije izuzetno spor [44]. Postoji mogućnost da ova biljka poseduje i hiperakumulacione osobine s obzirom da pokazuje tolerantnost prema visokim koncentracijama teških metala, koje su karakteristične za deponije elektrofilterskog pepela. Takođe, ove biljke pokazuju visok stepen akumulacije kadmijuma kada rastu na području zagađenom teškim metalima [44]. Podaci istraživača, pokazuju da *Conyza canadensis* L koja raste na zagađenoj lokaciji pokazuje fitoremedijacioni potencijal,

značajan potencijal za Cd, Cu i Zn. Ova biljna vrsta bila je efikasna da apsorbuje i transportuje više od jednog teškog metala iz korena do izdanaka [48].

2.13 Indukovano-spregnuta plazma – optičko emisiona spektrometrija (ICP-OES)

ICP-OES je analitička metoda koja se koristi za kvalitativno i kvantitativno određivanje elemenata. Ova metoda koristi indukovano spregnutu plazmu, kao izvor pobuđivanja analita, u cilju emitovanja odgovarajućih spektara na osnovu kojih se donose zaključci o analiziranom uzorku [80]. Svetlost nastala u plazmi se fokusira ka spektrometru pomoću niza konveksnih sočiva. Prema položaju spektrometra, tj. prema načinu prikupljanja svetlosti razlikujemo dve konfiguracije plazme: aksijalnu i radijalnu. Kod radijalne konfiguracije, spektrometar se nalazi u ortogonalnom položaju prema položaju plazme, a kod aksijalnog tipa spektrometar se nalazi u ravni plazme. Svetlost se u spektrometru razlaže prema talasnim dužinama, a potom se mere intenziteti svakog zraka odgovarajuće talasne dužine na osnovu čega se dobijaju kvantitativni podaci o analiziranoj vrsti. Dakle, na osnovu talasne dužine emitovane svetlosti dobijamo kvalitativne podatke a na osnovu intenziteta date svetlosti kvantitativne. Na konstantnoj temperature izvora, tj. pri dovoljnoj stabilnosti plazme intenzitet linija je direktno proporcionalan koncentraciji analita, što omogućava izradu kvantitativne analize.

ICP-OES metoda se koristi za simultano određivanje preko 70 elemenata periodnog sistema. Granice detekcije za ove elemente su reda veličine ppb [81]. Jonizovani gas koji je na makroskopskom nivou neutralan tj. broj pozitivno i negativno naelektrisanih čestica je isti, predstavlja plazmu. Plazma se formira u plazmeniku (eng. torch) koji se sastoji od tri koncentrične cevi, najčešće izgrađene od kvarca. Spoljašnja cev se koristi za hlađenje plazme i kroz ovu cev protiče pomoćni gas, argon brzinom od 11 do 14 l/min. Sama plazma se generiše u središnjoj cevi a uzorak se uvodi kroz unutrašnju cev brzinom od oko 1 l/min [80]. Ovako nastala plazma odlikuje se visokom temperaturom (od 6000 do 10000 K). Prva funkcija ove visoke temperature plazme je da ukloni rastvarač tj. da desolvatiše uneti aerosol, prilikom čega nastaju mikroskopske čestice soli. Potom dolazi do razgradnje i isparavanja ovih čestica i disocijacije do atoma (atomizacija). Jednom kada je došlo do desolvatacije, isparavanja, disocijacije i

atomizacije aerosola uzorka, u plazmi dolazi do parcijalne jonizacije i ekscitacije, u zoni inicijalne radijacije i u normalnoj analitičkoj zoni, koja predstavlja i regiju plazme u kojoj se vrši merenje emisije [81]. Za detekciju se koriste multikanalni detektori koji se zasnivaju na CTD (charge-transfer device) tehnologiji. To su poluprovodnici koji se sastoje od serije ćelija ili piksela koji akumuliraju naelektrisanje kada se izlože svetlosti. Glavne prednosti ovih detektora su mogućnost odabira različitih talasnih linija istog elementa u cilju povećanja tačnosti ili preciznosti kao i mogućnost kvalitativne analize uzorka [82].

2.14 Obrada rezultata

Hemometrijske metode mogu pomoći u predstavljanju dobijenih rezultata, da bi se pojasnile osobine ispitivanog sistema ili procene rizika. Omogućavaju prikupljanje informacija iz različitih područja, određivanje sličnosti i različitosti između uzoraka, vezu između promenljivih. Hemometrija se primenjuje kada se radi sa kompleksnim sistemima, kao npr. zemljištem, pepelom, sedimentima [74]. Multivarijantna analiza je grana statistike koja se bavi analizom višestrukih odnosa većeg broja promenljivih na jednom ili više uzoraka. Multivarijantne tehnike se primenjuju sa ciljem da se dobijeni rezultati ispitivanja bolje tumače, kao sredstvo za otkrivanje mogućih izvora zagađenja, kako bi se bolje objasnila raspodela zagađujućih materija u životnoj sredini. Razlikujemo faktorsku analizu (FA) koja obuhvata analizu glavnih komponentata (PCA) i analizu zajedničkih faktora (CFA) i klustersku analizu (CA).

Analiza glavnih komponenti (*eng. Princial Component Analysis, PCA*) je multivarijantna tehnika koja se najčešće koristi u obradi rezultata dobijenih sekvencijalnom ekstrakcijom. U analizi glavnih komponentata, prvobitne promenljive se pretvaraju u manji skup linearnih kombinacija uz korišćenje svih varijansi u promenljivama. Ona je prva i klasična metoda koju je razvio Hotelling, 1933. godine. Ovom metodom se smanjuje dimenzionost tako što se konstruišu promenljive koje su međusobno nezavisne i nisu u korelaciji, a onda se zadrže samo one koje su “dovoljno informativne”. Da bi se samanjio broj promenljivih, potrebno je pronaći kriterijum za zadržavanje onih koje nose najveći deo informacija. Poznat je Kajzerov kriterijum prema kojem se uzimaju samo glavne komponente kojima odgovaraju vrednosti veće od

1 [88]. Sa druge strane, u analizi zajedničkih faktora promenljive se procenjuju pomoću matematičkog modela, pri čemu se analizira samo zajednička varijansa [89]. PCA metoda je bolja za uobičajno empirijsko sažimanje (skupa) velikog broja podataka. Prva komponenta PC_1 objašnjava najveći procenat varijanse u polaznom skupu podataka. Naredne PCs objašnjavaju postepeno sve manji i manji procenat varijanse i postupak se nastavlja sve dok postoji statistički značajan trend među promenljivima. Doprinos promenljive svakoj komponenti se kvantifikuje i izražava kao *loadings variable* [90]. Najbolji rezultati se mogu postići kada su izvorne promenljive visoko pozitivne ili negativno korelisane. Tada se može očekivati da će na primer, 20-30 promenljivih biti obuhvaćeno sa 2 ili 3 glavne komponente. Ako su izvorne promenljive nekorelisane, analiza ne daje povoljne rezultate.

3. Cilj rada

Cilj istraživanja ovog rada je bio određivanje mobilizacije i biodostupnosti mikro i makro elemenata iz pepela termoelektrane „Kolubara“ A.

U prvom delu ovog rada ispitivan je sadržaj mikro i makro elemenata u uzorcima elektrofilterskog pepela, pepela aktivne kasete i pepela pasivne kasete nastale taloženjem pepela u zemljištu-deponiji termoelektrane Kolubara A. Uzorci sa pasivne kasete uzeti su sa dve dubine: od 30-50 cm i od 50-80 cm. Određivane su koncentracije sledećih elemenata: As, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb i Zn. Primenjena je sekvencijalna ekstrakcija koja je obuhvatala pet faza u cilju dobijanja informacija o raspodeli toksičnih mikroelemenata vezanih za supstrate u pepelu i na taj način o njihovoj biodostupnosti, kao i mogućnost njihove mobilizacije. U drugom delu doktorske disertacije cilj je bio određivanje koncentracija istih elemenata u biljci *Conyza canadensis L*, koja raste na deponiji pasivne kasete, na izrazito peskovitom zemljištu oskudnom hranljivim materijama i to u određenim delovima biljke *Conyza canadensis L*. Osim sadržaj elemenata bitno je određivanje njihove raspodele u korenu, stablu i cvetu biljke, kao i odnosi sadržaja ovih metala u biljci korelisani sa njihovim sadržajem u zemljištu. Diskutovani su mogući putevi apsorpcije, odnosno akumulacije ovih elemenata u pojedine delove biljke i njihove dalje pokretljivosti.

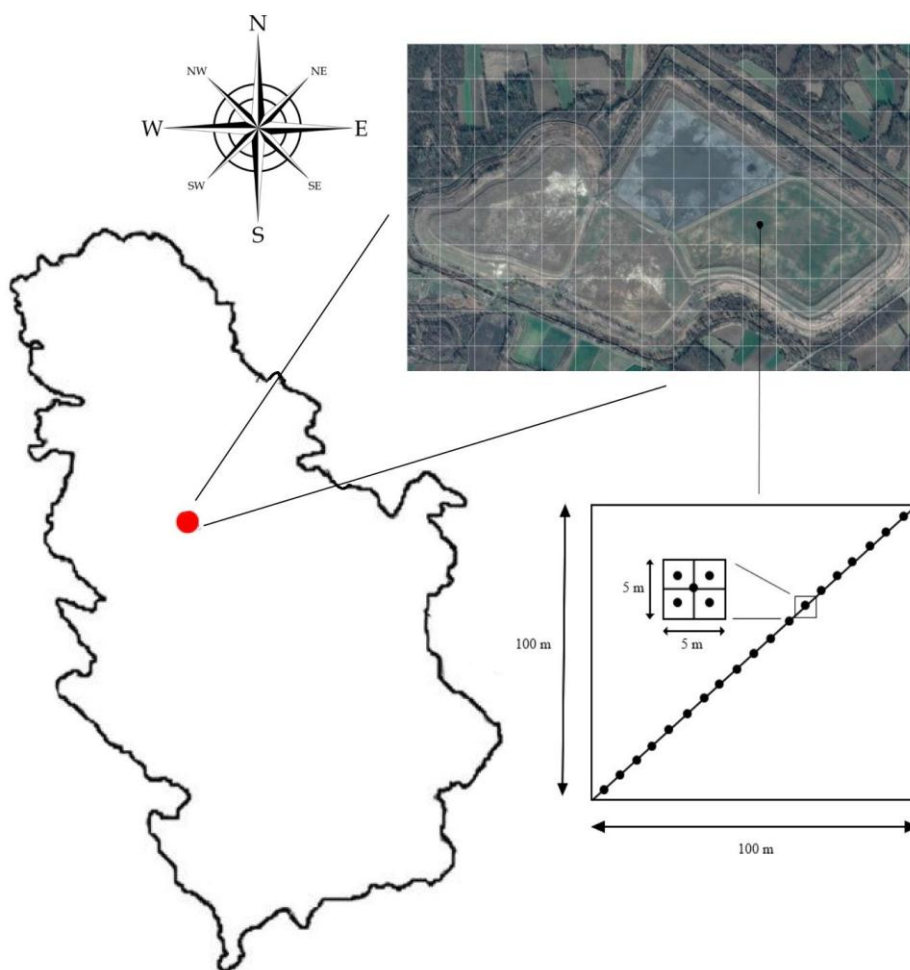
Cilj istraživanja se odnosio na ispitivanje da li je biljka *Conyza canadensis L*, tolerantna prema visokim koncentracijama teških metala, koje su karakteristične za deponije elektrofilterskog pepela, kao i da li ima hiperakumulacione osobine. Svrha istraživanja koja su rađena je utvrđivanje primena ove biljke u fitoremedijaciji. Ova istraživanja na ispitivanom lokalitetu bi koristila za rešavanje i sprovođenje fitoremedijacije na ovom području.

4. Eksperimentalni deo

4.1 Uzorkovanje pepela, zemlje i biljke

Uzorci elektrofilterskog pepela, aktivne kasete i pasivne kasete uzorkovani su u TE Kolubara A (Veliki Crljeni, Srbija). Ukupno je uzorkovano 80 uzoraka i to: 20 uzoraka elektrofilterskog pepela (EP), potom 20 uzoraka aktivne kasete (AK) i 40 uzoraka pasivne kasete. Uzorci pasivne kasete su uzimani sa dve dubine: od 30-50 cm (PA) i od 50-80 cm (PB). Sloj zemljišta od 25-30cm, bio je odbačen kako bi se sloj zemljišta sa biljkama uklonio. Ispitivana deponija pasivne kasete ima površinu od 4km² sa koordinatama 44°29' 25"N i 20°19' 6"E. Ispitivana lokacija i šema uzorkovanja prikazane su na slici br.3.

Uzorci biljaka i zemlje sakupljeni su u aprilu i oktobru 2013. godine sa lokaliteta severnog oboda pasivne kasete B TE Kolubara A, uzeti po dijagonalnoj šemi (slika 3). Uzorci zemljišta uzeti su sa 10 tačaka koje pokrivaju celu površinu te pasivne kasete. Površina ispitivanog područja iznosila je 1 ha (100 × 100 m). Kompozitni uzorci deset tačaka zemljišta su se sušili na vazduhu (sobnoj temperaturi) u toku tri nedelje. Potom su metodom četvrtanja uzorci zemljišta svedeni na 0,5kg uzorka. Uzorci biljaka su upakovani u plastične kese i dostavljeni u laboratoriju, gde su sušene na vazduhu do konstantne mase.



Slika 3. Prikaz ispitivane lokacije i mesta uzimanja uzoraka deponije pepela TE„Kolubara A”

4.2 Priprema uzoraka

Po 1,0000g elektrofilterskog pepela, pepela aktivne kasete i pasivne kasete uzeto je za izvođenje sekvencijalne ekstrakcije po opisanoj metodi.

Uzorci zemljišta su razarani carskom vodom za određivanje ukupne koncentracije metala (pseudo total), 1,00 g zemlje je razarano smešom azotne i hlorovodonične kiseline (1:3) 5 sati na vodenom kupatilu od 85 °C. Osim toga, uzeto je po 1,0000g uzorka zemlje za izvođenje sekvencijalne ekstrakcije. Takođe su izmerene probe za određivanje sadržaja vlage - sušenjem na 105°C do konstantne mase.

Uzorci biljke *Conyza Canadensis L.* su pripremani na dva načina: Deo uzoraka je podeljen na tri dela: (1) koren, (2) stablo sa listovima i (3) cvetove a deo na koren i nadzemni deo. Razarani su mikrotalasnom digestijom, nakon odmeravanja (0,5g) preneti u teflonske kivete i u svaku kivetu je dodato po 7 ml 65% azotne kiseline i po 1 ml 30% vodonik-peroksida. Digestija je vršena prema programu: postizanje temperature od 200°C tokom 10 min, zagrevanje na temperaturi od 200°C tokom 15min. Nakon perioda hlađenja, uzorci su preneti u normalne sudove od 50ml i razblaženi destilovanom vodom.

4.3 Reagensi

Multielementarni osnovni rastvor je sadržao 1.0000 g/l svakog elementa i korišćen je za pravljenje svih potrebnih standardnih serija rastvora. Standardni rastvori su pripremani razblaživanjem osnovnih rastvora standarda (1000 µg/ml, Merck, Germany). Koncentracije radnih standarda za svaki pojedinačni element su bile u opsegu utvrđene linearnosti za taj element. Korišćena su dva referentna materijala ERM-CC141 i ERM-CD281, pripremljeni su na isti način kao i naši uzorci. Interni standardi su pripremljeni od Internal Standard Mix rastvora (VHG standardi, Manchester, UK). Za proveru metode ispitivanja korišćeni su referentni uzorci biljaka ERM-CD281 JRC-IRMM, Belgija. Vrednost *recovery* se nalazila između 85% i 125%. Za pripremu rastvora korišćena je dejonizovana voda, dobijena Milli-Q sistemom, izmerene provodljivosti (>18 MΩ), sa sadržajem ukupnog organskog ugljenika manjim od 10 µg/dm³.

4.1 Instrumentacija

Merenja elemenata u ekstraktima zemlje i pepela kao i u biljkama izvođenja su na optičkom emisionom spektrometru sa induktivno-spregnutom plazmom, ICAP-6500 Duo (*Thermo Scientific*, Velika Britanija). Sistem ima integrisanu jedinicu za generisanje hidrida. Detektor je RACID 86 charge injector device (CID). Merenja su izvedena na sledećim talasnim dužinama: arsen (189.042nm), aluminijum (167.079nm), barijum (455.403nm), kalcijum (393.366nm), kadmijum (228.802), kobalt (228.616),

hrom (283.563), bakar (324.754nm), gvožđe (259.940nm), magnezijum (279.553nm), nikal (221.647nm), olovo (220.353nm), cink (213.856nm). Radni parametri aparata prikazani su u tabeli br.3

Tabela 3. Instrumentalni i radni uslovi ICP OES:

Spektrometar	ICAP 6500 DuoThermo Scientific
Raspršivač	koncentrični
Komora za raspršivanje	pod pravim uglom
Frekvencija	27 MHz
Snaga generatora	750-1350W
Protok intermedijernog gasa	0.5 l/min
Protok nosećeg gasa	0.25-1.0 l/min
Brzina unošenja uzorka	0.6-1.5 ml/min
Koncentracija etanola	0-10%
Detektor	CID 86

Stakleno i plastično posuđe koje je korišćeno tokom izvođenja svih radova oprano je običnom vodom, hromsumpornom kiselinom a potom isprano sa običnom vodom, dejonizovanom vodom i na kraju bidestilovanom vodom. Plastično posuđe je isprano razblaženom azotnom kiselinom, a zatim sa bidestilovanom vodom.

4.5 Postupak sekvencijalne ekstrakcije

4.5.1 Prva faza sekvencijalne ekstrakcije

Uzorci (oko 1.0 g pepela) estrahovani su u tamnim staklenim bocama gde su grlići bili prekriveni polietilenskom folijom sa 30 ml bidestilovane vode na horizontalnoj rotacionoj mućkalici pri brzini od 200 rpm. Kontrolnu probu (blank) je sačinjavalo ekstrakciono sredstvo. Ekstrakcija je trajala 6h. Ekstrakt je odvojen od čvrstog ostatka centrifugiranjem na 3000 rpm 5min. Čvrst ostatak koji je zadržan za sledeći korak je ispran sa 10-15 ml bidestilovane vode.

4.5.2 Druga faza sekvencijalne ekstrakcije

Suspenzijama dobijenim posle prve faze sekvencijalne ekstrakcije, dodato je 30 ml, 1mol/l amonijum-acetata p.a. (Zorka-Pharma, Šabac). Kontrolnu probu (blank) sačinjavalo je samo ekstrakciono sredstvo. Ekstrakcija je trajala 6h. Tečna faza je odvojena centrifugiranjem a talog je ispiran sa bidestilovanom vodom do negativne reakcije na amonijum jon. Svi uzorci su kvantitativno preneti u normalne sudove, gde su razblaženi do 50 cm³.

4.5.3 Treća faza sekvencijalne ekstrakcije

Suspenzijama dobijenim posle druge faze sekvencijalne ekstrakcije, dodato je 30 ml rastvora koji je napravljen od 0.2mol/l amonijum-oksalata p.a. (Zorka-Pharma, Šabac) i rastvora oksalne kiseline koncentracije 0,2mol/l (Zorka-Pharma, Šabac). Vrednost pH je bila 3.0. Kontrolnu probu (blank) je sačinjavao oksalatni reagens tačno određene koncentracije. Na rotacionoj mućkalici, svi uzorci su mućkani 10h. Ispiranje taloga je vršeno bidestilovanom vodom do izostanka reakcije na oksalatni jon. Upotreba amonijum-oksalata za postupak ekstrakcije izaziva analitičke probleme zbog kristalizacije, pa su zbog toga, svi uzorci razblaženi destilovanom vodom 1:5 (v/v).

4.5.4 Četvrta faza sekvencijalne ekstrakcije

U čaše sa suspenzijama, dodato je po 10 ml 30% vodonik-peroksida p.a. (30% Merck, Germany) zakišljenog azotnom kiselinom (oko 10ml) do pH 2. Kontrolnu probu predstavljao je samo kiseli rastvor vodonik-peroksida. Čaše su prekrivene sahatnim staklom i zagrevane 2h na vodenom kupatilu na temperaturi od 85°C, radi rastvaranja organsko-sulfidne materije, uz povremeno mešanje. Zatim je dodato još 5 ml kiselog rastvora vodonik-peroksida i zagrevanje je nastavljeno još 3h. Radi desorpcije oslobođenih jona suspenzijama, dodato je po 30ml amonijum-acetatnog rastvora koncentracije 3.2 mol/l. Suspenzije su mućkane na rotacionoj mućkalici 30min. Talog je ispiran destilovanom vodom do negativne reakcije na amonijum-jon.

4.5.5 Peta faza sekvencijalne ekstrakcije

Suspenzijama koje su dobijene posle četvrte faze, dodato je po 10 ml 6M hlorovodonične kiseline (Zorka-Pharma, Šabac). Čaše su prekrivene sahatnim staklom i uparavanje traje 3h na vodenom kupatilu na temperaturi ispod tačke ključanja, uz povremeno mešanje. Potom su uzorci otkriveni i nastavljeno je zagrevanje još 3h, pa je ponovo dodato 5 ml 6M hlorovodonične kiseline i nastavljeno je uparavanje još 3h na vodenom kupatilu. Ukupno vreme uparavanja bilo je 9h. Svim uzorcima dodato je destilovane vode do 30 ml, oni su posle mućkanja, centrifugirani. Suspenzije su procedene na Bihnerovom levku, a ispiranje taloga je vršeno do izostanka reakcije na hloridni jon.

5. Rezultati i diskusija

5.1 Rezultati određivanja mikro i makro elemenata u pepelu

U tabelama od 4-16, prikazane su rezultati sekvencijalne ekstrakcije pepela: elektrofilterskog pepela (EP), pepela aktivne kasete (AK), pepela pasivne kasete na dubini od 30-50cm (PA) i dubini od 50-80cm (PB). Merene su koncentracije sledećih metala: As, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb i Zn.

U tabelama, 4-16 su prikazane koncentracije za svaki element ekstrahovane iz uzoraka po fazama i ukupno ekstrahovane koncentracije elemenata u svih pet faza. U horizontalnim poljima, prikazane su srednje vrednosti i standardne devijacije ekstrahovanih koncentracija elemenata po fazama različitih klasa uzoraka (elektrofilterskog pepela, pepela aktivne kasete, pasivne kasete od 30-50cm, pasivne kasete od 50-80cm), njihovi maksimumi i minimumi. Rezultati su prikazani za sve uzorke pepela u mg/kg vrednostima.

Tabela 4. Koncentracije estrahovanog arsena (ppm sračunato u odnosu na suve uzorke) po fazama sekvencijalne ekstrakcije

Faza	I faza	II faza	III faza	IV faza	V faza	Suma
Uzorak	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
EP						
Sr. vrednost	1.20	8.03	187.76	0.99	0.54	198.52
St. devijacija	1.26	0.41	4.53	0.98	0.19	
Medijana	0.65	8.14	188.23	0.85	0.58	
Maksimum	4.37	8.68	193.00	3.59	0.79	
Minimum	0.40	7.23	179.63	0.08	0.06	
AK						
Sr. vrednost	18.51	58.94	267.77	0.05	0.71	345.98
St. devijacija	5.88	86.14	168.48	0.05	0.48	
Medijana	17.34	22.92	175.49	0.04	0.59	
Maksimum	29.43	287.55	550.62	0.13	1.56	
Minimum	10.35	6.02	110.96	0.00	0.12	
PA						
Sr. vrednost	3.09	10.62	20.14	6.76	nd	40.61
St. devijacija	0.37	4.74	4.60	1.57	nd	
Medijana	3.18	10.43	20.03	7.25	nd	
Maksimum	3.46	18.22	27.02	8.46	nd	
Minimum	2.31	1.01	13.41	3.45	nd	
PB						
Sr. vrednost	3.09	8.60	37.19	5.55	0.02	54.45
St. devijacija	0.31	6.02	30.35	2.44	0.04	
Medijana	3.05	11.31	26.89	5.82	0.01	
Maksimum	3.81	15.48	120.40	10.56	0.13	
Minimum	2.76	1.15	19.14	1.90	0.00	

Tabela 5. Koncentracije estrahovanog aluminijuma (ppm sračunato u odnosu na suve uzorke) po fazama sekvencijalne ekstrakcije

Faza \ Uzorak	I faza ppm	II faza ppm	III faza ppm	IV faza ppm	V faza ppm	Suma
EP						
Sr. vrednost	34.63	4.63	3336.10	592.75	1386.42	5354.53
St. devijacija	27.84	1.65	300.42	291.01	122.88	
Medijana	24.27	4.27	3263.85	503.15	1405.48	
Maksimum	93.40	8.38	3906.37	1098.83	1526.13	
Minimum	6.80	2.85	2936.32	235.76	1139.80	
AK						
Sr. vrednost	18.12	5.48	3371.55	626.82	1148.91	5170.88
St. devijacija	7.41	2.81	371.62	333.12	143.75	
Medijana	16.30	5.43	3483.18	509.78	1118.85	
Maksimum	27.45	11.51	3752.77	1107.42	1386.22	
Minimum	7.03	2.29	2611.33	285.64	967.24	
PA						
Sr. vrednost	17.56	793.75	3172.83	648.43	468.00	5100.57
St. devijacija	10.24	296.58	435.69	69.41	98.00	
Medijana	14.20	857.78	3282.52	643.53	487.65	
Maksimum	38.95	1141.99	3707.98	772.64	571.54	
Minimum	5.71	0.80	2549.25	547.68	235.99	
PB						
Sr. vrednost	44.89	322.52	3163.95	736.49	559.42	4827.27
St. devijacija	41.02	267.51	567.59	178.40	70.01	
Medijana	21.02	522.40	3175.00	651.81	572.80	
Maksimum	123.56	541.89	3921.80	1057.87	646.43	
Minimum	14.33	7.28	2527.21	553.30	419.93	

Tabela 6. Koncentracije estrahovanog barijuma (ppm sračunato u odnosu na suve uzorke) po fazama sekvencijalne ekstrakcije

Faza	I faza	II faza	III faza	IV faza	V faza	Suma
Uzorak	Ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
EP						
Sr. vrednost	34.63	4.25	122.00	72.78	6.34	240.00
St. devijacija	27.84	2.00	57.19	34.12	1.81	
Medijana	24.27	4.14	113.66	67.81	6.70	
Maksimum	93.40	8.38	209.55	125.01	7.96	
Minimum	6.80	1.62	58.09	34.66	1.73	
AK						
Sr. vrednost	2.33	71.64	90.45	57.41	5.44	227.27
St. devijacija	1.13	24.71	42.40	16.19	2.67	
Medijana	2.39	57.95	84.27	53.34	5.04	
Maksimum	3.84	99.95	155.36	84.02	9.54	
Minimum	0.82	45.14	43.07	29.58	1.41	
PA						
Sr. vrednost	2.33	74.82	90.96	31.08	1.61	200.80
St. devijacija	1.12	24.99	42.71	4.38	0.69	
Medijana	2.35	75.32	82.25	31.51	1.74	
Maksimum	3.92	103.53	158.32	36.96	2.73	
Minimum	0.85	43.07	40.67	24.21	0.39	
PB						
Sr. vrednost	0.73	81.81	28.48	28.37	2.32	141.71
St. devijacija	0.20	32.07	6.84	4.56	0.54	
Medijana	0.70	102.33	27.43	27.89	2.11	
Maksimum	1.04	111.16	43.96	35.47	3.33	
Minimum	0.44	40.60	20.01	22.33	1.67	

Tabela 7. Koncentracije estrahovanog kalcijuma (ppm sračunato u odnosu na suve uzorke) po fazama sekvencijalne ekstrakcije

Faza \ Uzorak	I faza Ppm	II faza ppm	III faza ppm	IV faza ppm	V faza ppm	Suma
EP						
Sr. vrednost	Nd	nd	3.00	nd	1038.61	1041.61
St. devijacija	Nd	nd	3.54	nd	54.55	
Medijana	Nd	nd	1.96	nd	1048.28	
Maksimum	Nd	nd	9.88	nd	1115.15	
Minimum	Nd	nd	nd	nd	960.94	
AK						
Sr. vrednost	Nd	nd	4.53	nd	1022.69	1027.22
St. devijacija	Nd	nd	0.62	nd	452.24	
Medijana	Nd	nd	4.33	nd	783.30	
Maksimum	Nd	nd	6.19	nd	1778.42	
Minimum	Nd	nd	4.05	nd	697.50	
PA						
Sr. vrednost	Nd	nd	4.56	nd	507.62	512.18
St. devijacija	Nd	nd	0.60	nd	115.56	
Medijana	Nd	nd	4.41	nd	496.91	
Maksimum	Nd	nd	6.06	nd	769.44	
Minimum	Nd	nd	3.98	nd	348.15	
PB						
Sr. vrednost	0.01	0.01	9.35	0.01	622.60	631.98
St. devijacija	0.00	0.00	6.10	0.00	192.88	
Medijana	0.01	0.01	7.20	0.01	528.00	
Maksimum	0.01	0.01	24.51	0.01	900.59	
Minimum	0.01	0.01	4.66	0.01	403.34	

Tabela 8. Koncentracije estrahovanog kadmijuma (ppm sračunato u odnosu na suve uzorke) po fazama sekvencijalne ekstrakcije

Faza \ Uzorak	I faza Ppm	II faza ppm	III faza ppm	IV faza ppm	V faza ppm	Suma
EP						
Sr. vrednost	0.02	0.13	0.29	0.05	nd	0.49
St. devijacija	0.02	0.01	0.14	0.05	nd	
Medijana	0.01	0.13	0.24	0.05	nd	
Maksimum	0.06	0.15	0.67	0.14	nd	
Minimum	nd	0.12	0.20	nd	nd	
AK						
Sr. vrednost	0.08	0.35	0.73	0.05	nd	1.21
St. devijacija	0.03	0.34	0.68	0.05	nd	
Medijana	0.08	0.19	0.67	0.04	nd	
Maksimum	0.12	1.26	1.78	0.13	nd	
Minimum	0.05	0.13	0.01	0.00	nd	
PA						
Sr. vrednost	0.03	0.20	nd	0.06	0.01	0.30
St. devijacija	0.02	0.06	nd	0.03	0.00	
Medijana	0.02	0.22	nd	0.07	0.01	
Maksimum	0.09	0.27	nd	0.10	0.02	
Minimum	0.02	0.03	nd	0.00	0.01	
PB						
Sr. vrednost	0.03	0.17	nd	0.09	0.01	0.30
St. devijacija	0.02	0.07	nd	0.05	0.00	
Medijana	0.02	0.21	nd	0.08	0.01	
Maksimum	0.05	0.23	nd	0.19	0.01	
Minimum	0.01	0.06	nd	0.03	0.00	

Tabela 9. Koncentracije estrahovanog kobalta (ppm sračunato u odnosu na suve uzorke) po fazama sekvencijalne ekstrakcije

Faza \ Uzorak	I faza Ppm	II faza ppm	III faza ppm	IV faza ppm	V faza ppm	Suma
EP						
Sr. vrednost	Nd	0.68	5.67	1.80	0.34	8.49
St. devijacija	Nd	0.03	0.61	0.39	0.05	
Medijana	Nd	0.67	5.73	1.71	0.33	
Maksimum	Nd	0.73	6.56	2.60	0.42	
Minimum	Nd	0.65	4.66	1.38	0.27	
AK						
Sr. vrednost	0.08	0.35	0.73	0.05	nd	1.21
St. devijacija	0.03	0.34	0.68	0.05	nd	
Medijana	0.08	0.19	0.67	0.04	nd	
Maksimum	0.12	1.26	1.78	0.13	nd	
Minimum	0.05	0.13	0.01	0.00	nd	
PA						
Sr. vrednost	Nd	1.97	2.95	2.14	0.10	7.16
St. devijacija	Nd	0.26	0.81	0.26	0.07	
Medijana	Nd	1.95	2.82	2.18	0.12	
Maksimum	Nd	2.42	4.42	2.65	0.20	
Minimum	Nd	1.54	1.85	1.72	0.00	
PB						
Sr. vrednost	0.01	1.30	2.93	5.99	0.14	10.37
St. devijacija	0.01	1.05	0.47	0.83	0.04	
Medijana	0.01	2.06	2.77	5.74	0.13	
Maksimum	0.04	2.16	3.57	7.93	0.20	
Minimum	0.00	0.07	2.20	5.17	0.09	

Tabela 10. Koncentracije estrahovanog hroma (ppm sračunato u odnosu na suve uzorke) po fazama sekvencijalne ekstrakcije

Faza	I faza	II faza	III faza	IV faza	V faza	Suma
Uzorak	Ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
EP						
Sr. vrednost	2.06	0.77	26.34	15.56	2.28	47.01
St. devijacija	0.07	0.04	4.03	2.90	0.17	
Medijana	2.06	0.77	26.74	15.34	2.28	
Maksimum	2.19	0.82	33.31	20.87	2.56	
Minimum	1.95	0.72	19.34	11.11	2.07	
AK						
Sr. vrednost	0.04	0.17	23.77	14.80	1.70	40.48
St. devijacija	0.03	0.06	6.00	3.42	0.48	
Medijana	0.03	0.16	22.21	14.60	1.59	
Maksimum	0.09	0.26	35.29	19.94	2.31	
Minimum	0.01	0.10	16.17	10.49	0.89	
PA						
Sr. vrednost	0.06	8.61	13.67	20.91	0.11	43.36
St. devijacija	0.03	1.43	2.93	3.01	0.04	
Medijana	0.05	8.56	12.96	21.84	0.13	
Maksimum	0.14	11.17	19.67	23.78	0.15	
Minimum	0.04	6.60	9.82	14.68	0.04	
PB						
Sr. vrednost	0.14	5.38	13.09	17.57	1.20	37.38
St. devijacija	0.15	4.62	2.27	2.41	0.17	
Medijana	0.04	7.90	12.98	16.81	1.16	
Maksimum	0.39	9.78	18.91	21.11	1.54	
Minimum	0.03	0.05	10.67	14.43	0.98	

Tabela 11. Koncentracije estrahovanog bakra (ppm sračunato u odnosu na suve uzorke) po fazama sekvencijalne ekstrakcije

Faza	I faza	II faza	III faza	IV faza	V faza	Suma
Uzorak	Ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
EP						
Sr. vrednost	0.19	3.79	25.73	8.14	0.08	37.93
St. devijacija	0.21	5.54	2.25	1.11	0.03	
Medijana	0.11	1.20	25.85	8.07	0.08	
Maksimum	0.53	17.15	28.79	10.51	0.16	
Minimum	Nd	1.11	22.04	6.55	0.04	
AK						
Sr. vrednost	2.85	0.84	25.35	9.85	0.09	38.98
St. devijacija	1.60	0.73	9.91	2.31	0.13	
Medijana	2.61	0.70	23.96	9.07	0.00	
Maksimum	6.05	2.84	38.38	15.11	0.29	
Minimum	0.33	0.33	13.66	7.48	0.00	
PA						
Sr. vrednost	0.12	5.79	15.90	8.93	nd	30.74
St. devijacija	0.06	2.21	3.79	2.45	nd	
Medijana	0.13	5.99	15.46	8.12	nd	
Maksimum	0.23	8.94	25.32	14.58	nd	
Minimum	0.03	0.71	10.90	6.40	nd	
PB						
Sr. vrednost	0.22	3.65	14.98	7.88	nd	26.73
St. devijacija	0.16	2.85	3.17	0.79	nd	
Medijana	0.14	5.40	13.90	7.92	nd	
Maksimum	0.51	6.69	22.02	8.74	nd	
Minimum	0.09	0.12	11.01	6.07	nd	

Tabela 12. Koncentracije estrahovanog gvožđa (ppm sračunato u odnosu na suve uzorke) po fazama sekvencijalne ekstrakcije

Faza \ Uzorak	I faza ppm	II faza ppm	III faza ppm	IV faza ppm	V faza ppm	Suma
EP						
Sr. vrednost	0.07	0.91	6726.34	2257.76	815.48	9800.56
St. devijacija	nd	0.41	862.07	458.98	60.49	
Medijana	0.07	1.04	6675.35	2100.90	807.08	
Maksimum	0.07	1.49	7834.17	3237.52	892.72	
Minimum	0.07	0.25	5264.77	1775.12	709.70	
AK						
Sr. vrednost	10.12	0.96	7487.29	5433.25	663.09	13564.71
St. devijacija	2.67	0.92	1115.21	9958.56	129.09	
Medijana	10.04	0.70	7502.97	2326.78	628.66	
Maksimum	15.12	3.18	9169.36	33746.90	885.54	
Minimum	4.38	0.16	5694.91	1691.32	519.51	
PA						
Sr. vrednost	6.18	1863.38	3460.59	2953.95	395.71	8679.81
St. devijacija	8.70	701.04	815.05	332.95	114.99	
Medijana	1.06	2108.69	3332.82	3036.54	441.46	
Maksimum	24.63	2397.93	5410.24	3399.96	511.29	
Minimum	0.12	0.36	2350.15	2488.86	201.34	
PB						
Sr. vrednost	19.12	1178.42	4037.72	2627.41	466.42	8329.09
St. devijacija	24.77	1022.92	664.04	294.59	59.08	
Medijana	0.89	1731.39	3813.01	2636.26	461.59	
Maksimum	59.66	2247.15	5171.57	3025.83	557.83	
Minimum	0.19	1.68	3334.01	2104.00	379.97	

Tabela 13. Koncentracije estrahovanog magnezijuma (ppm sračunato u odnosu na suve uzorke) po fazama sekvencijalne ekstrakcije

Faza \ Uzorak	I faza ppm	II faza ppm	III faza ppm	IV faza ppm	V faza ppm	Suma
EP						
Sr. vrednost	52.42	0.04	0.04	0.04	152.50	205.04
St. devijacija	40.48	0.00	0.00	0.00	10.66	
Medijana	43.18	0.04	0.04	0.04	151.65	
Maksimum	110.41	0.04	0.04	0.04	165.78	
Minimum	6.93	0.04	0.04	0.04	129.10	
AK						
Sr. vrednost	193.52	0.04	0.04	0.04	122.28	315.92
St. devijacija	61.36	0.00	0.00	0.00	26.66	
Medijana	193.64	0.04	0.04	0.04	111.26	
Maksimum	279.50	0.04	0.04	0.04	168.03	
Minimum	115.72	0.04	0.04	0.04	100.12	
PA						
Sr. vrednost	109.74	0.04	0.04	0.04	67.07	176.93
St. devijacija	13.56	0.00	0.00	0.00	15.09	
Medijana	108.76	0.04	0.04	0.04	73.38	
Maksimum	132.92	0.04	0.04	0.04	79.05	
Minimum	93.82	0.04	0.04	0.04	31.30	
PB						
Sr. vrednost	81.21	0.04	0.04	0.04	73.10	154.43
St. devijacija	10.28	0.00	0.00	0.00	9.29	
Medijana	84.17	0.04	0.04	0.04	74.85	
Maksimum	92.96	0.04	0.04	0.04	86.52	
Minimum	61.28	0.04	0.04	0.04	58.57	

Tabela 14. Koncentracije estrahovanog nikla (ppm sračunato u odnosu na suve uzorke) po fazama sekvencijalne ekstrakcije

Faza \ Uzorak	I faza ppm	II faza ppm	III faza ppm	IV faza ppm	V faza ppm	Suma
EP						
Sr. vrednost	nd	nd	nd	nd	1.52	1.52
St. devijacija	nd	nd	nd	nd	0.32	
Medijana	nd	nd	nd	nd	1.61	
Maksimum	nd	nd	nd	nd	1.81	
Minimum	nd	nd	nd	nd	0.66	
AK						
Sr. vrednost	nd	0.40	nd	nd	1.09	1.49
St. devijacija	nd	0.54	nd	nd	0.30	
Medijana	nd	0.00	nd	nd	0.98	
Maksimum	nd	1.31	nd	nd	1.52	
Minimum	nd	0.00	nd	nd	0.76	
PA						
Sr. vrednost	nd	6.82	15.26	12.01	0.98	35.07
St. devijacija	nd	2.52	3.81	1.07	0.32	
Medijana	nd	7.48	15.27	12.33	1.03	
Maksimum	nd	9.31	21.89	13.35	1.50	
Minimum	nd	0.28	9.11	9.86	0.48	
PB						
Sr. vrednost	nd	4.91	17.58	12.38	1.07	35.94
St. devijacija	nd	3.74	3.48	1.81	0.14	
Medijana	nd	7.54	16.03	12.04	1.00	
Maksimum	nd	8.28	22.74	15.35	1.29	
Minimum	nd	0.48	14.25	10.10	0.92	

Tabela 15. Koncentracije estrahovanog olova (ppm sračunato u odnosu na suve uzorke) po fazama sekvencijalne ekstrakcije

Faza	I faza	II faza	III faza	IV faza	V faza	Suma
Uzorak	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
EP						
Sr. vrednost	nd	0.41	3.83	0.44	2.20	6.88
St. devijacija	nd	0.41	1.76	1.37	0.57	
Medijana	nd	0.23	3.69	0.00	2.40	
Maksimum	nd	1.29	7.61	4.36	2.60	
Minimum	nd	0.06	1.65	0.00	0.62	
AK						
Sr. vrednost	1.07	0.13	4.41	0.25	1.81	7.67
St. devijacija	0.90	0.10	2.08	0.17	0.62	
Medijana	0.93	0.10	4.54	0.27	1.76	
Maksimum	3.10	0.30	8.36	0.49	2.62	
Minimum	0.15	0.02	1.75	0.02	0.66	
PA						
Sr. vrednost	0.03	2.84	5.70	3.26	1.13	12.96
St. devijacija	0.02	1.33	1.02	9.69	0.37	
Medijana	0.02	2.75	5.55	0.15	1.31	
Maksimum	0.07	5.98	7.39	30.84	1.43	
Minimum	0.00	0.80	4.60	0.08	0.19	
PB						
Sr. vrednost	0.07	1.52	4.52	0.20	1.32	7.63
St. devijacija	0.04	1.27	1.28	0.13	0.10	
Medijana	0.05	2.28	4.92	0.20	1.29	
Maksimum	0.14	2.91	6.00	0.41	1.48	
Minimum	0.04	0.01	2.34	0.00	1.20	

Tabela 16. Koncentracije estrahovanog cinka (ppm sračunato u odnosu na suve uzorke) po fazama sekvencijalne ekstrakcije

Faza	I faza	II faza	III faza	IV faza	V faza	Suma
Uzorak	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
EP						
Sr. vrednost	1.06	5.02	21.68	6.27	nd	34.03
St. devijacija	1.27	4.36	1.89	1.82	nd	
Medijana	0.81	3.04	22.28	5.80	nd	
Maksimum	4.10	15.21	24.48	10.32	nd	
Minimum	0.00	2.74	18.76	4.47	nd	
AK						
Sr. vrednost	0.30	2.29	23.86	8.43	0.00	34.88
St. devijacija	0.33	1.08	7.25	1.87	0.01	
Medijana	0.20	2.19	20.96	9.34	0.00	
Maksimum	1.17	4.70	34.16	10.18	0.02	
Minimum	0.02	1.14	16.01	4.28	0.00	
PA						
Sr. vrednost	0.04	8.15	5.89	4.96	nd	19.04
St. devijacija	0.07	2.97	1.40	0.61	nd	
Medijana	0.01	8.48	5.30	4.82	nd	
Maksimum	0.21	11.66	9.17	6.32	nd	
Minimum	0.00	0.47	4.26	3.97	nd	
PB						
Sr. vrednost	0.27	4.53	7.70	12.91	nd	25.41
St. devijacija	0.53	2.54	2.39	23.69	nd	
Medijana	0.08	5.92	6.50	5.26	nd	
Maksimum	1.74	7.19	11.50	80.19	nd	
Minimum	0.00	0.78	5.07	4.28	nd	

nd (nije detektovano, ispod granice detekcije od 0.05 µg/g)

Tabela 17. Ukupne koncentracije elemenata dobijenog sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka elektrofilterskog pepela (EP), pepela aktivne (AK) i pasivne kasete na dve različite dubine (PA i PB)

Elementi	Σ_{EP} ppm	Σ_{AK} ppm	Σ_{PA} ppm	Σ_{PB} ppm
Aluminijum	5354.53	5170.88	5100.57	4827.27
Arsen	198.52	345.98	40.61	54.45
Barijum	240.00	227.27	200.80	141.71
Kalcijum	1041.61	1027.27	512.18	631.98
Kadmijum	0.49	1.21	0.30	0.30
Kobalt	8.49	1.21	7.16	10.37
Hrom	47.01	40.48	43.36	37.38
Bakar	37.93	38.98	30.74	26.73
Gvožđe	9800.56	13564.71	8679.81	8329.09
Magnezijum	205.04	315.92	176.93	154.43
Nikal	1.52	1.49	35.07	35.94
Olovo	6.88	7.67	12.96	7.63
Cink	34.03	34.88	19.04	25.41

U prvom delu diskusije će biti diskutovane koncentracije makro i mikroelemenata dobijene sekvencijalnom ekstrakcijom ispitivanih uzoraka elektrofilterskog pepela, pepela aktivne kasete, pepela pasivne kasete od 30-50cm i pepela pasivne kasete od 50-80cm.

Diskusija će se odnositi na svaki element uzorka po fazama od prve do pete faze za elektrofilterski pepeo, pepeo aktivne kasete, pepeo pasivne kasete od 30-50cm, pepeo pasivne kasete od 50-80cm.

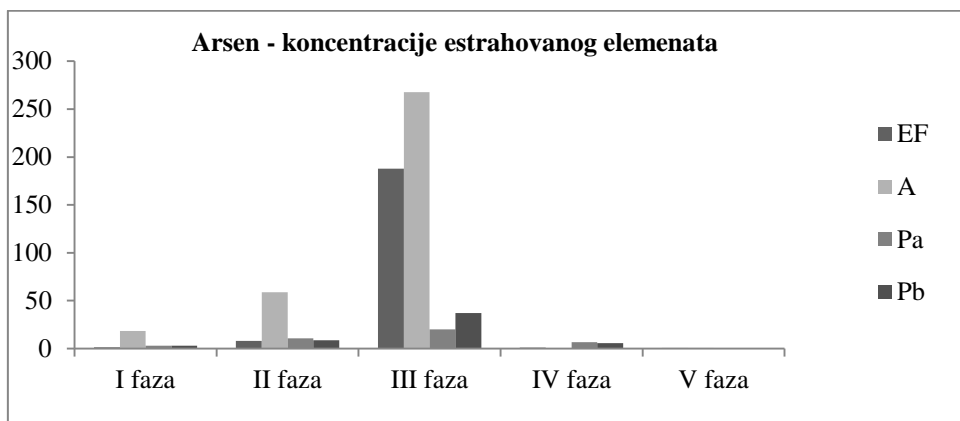
5.1.1 Arsen

Ekstrahovane količine arsena iz uzoraka elektrofilterskog pepela, pepela aktivne kasete, pepela pasivne kasete od 30-50cm i pasivne kasete od 50-80cm, date su u tabeli br.4. Srednje vrednosti koncentracija arsena dobijene sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka po fazama prikazane su na slici 4.

Ukupna količina ekstrahovanog arsena iz elektrofilterskog pepela je 198.52ppm. Najveća količina ovog ekstrahovanog elementa iz uzorka elektrofilterskog pepela nađena je u trećoj fazi (187.76ppm). Arsen koji je vezan za alumosilikate je teže isparljiv, tako se u petoj, alumosilikatnoj fazi ekstrahuje količina od samo 0.54ppm. Relativno manja količina elektrofilterskog arsena se ekstrahuje u prvoj fazi (1.20ppm), dok je značajno povećana koncentracija arsena nađena u drugoj fazi (8.03ppm), koje su sa ekohemijske tačke gledišta vrlo značajne. Prilikom sagorevanja uglja, jedan deo arsena isparava pa se pri nižim temperaturama gasoviti arsen kondenzuje na česticama elektrofilterskog pepela. Kondenzovane količine arsena po pravilu su ekstraktibilnije jer se nalaze na površini čestica pepela i uglavnom su slabo vezane i sposobne za izmenu [91], [92]. Sa jedne strane, uočava se povećana koncentracija arsena u pepelu aktivne kasete, dok arsena u pasivnoj kaseti na dve različite dubine, praktično nema, što se vidi sa slike 4. Ukupna količina ekstrahovanog arsena pepela aktivne kasete je mnogo više nego u elektrofilterskom pepelu (345.98ppm). Najviše se arsena ekstrahuje u trećoj fazi pepela aktivne kasete od ukupno ekstrahovanog arsena (267.77ppm). Razlog može biti uslovljen time da se arsen adsorbuje na mešovitim oksidima gvožđa koji se u ovoj frakciji razlažu. Sa druge strane, objašnjenje se može tražiti usled značajnog uticaja transportne vode kojom se ispira pepeo tokom transporta koja sa sobom sadrži određenu količinu arsena kao i uticaj rečne vode što se vidi iz tabele br.18. Primećuje se da je količina arsena deponije pepela aktivne kasete u prvoj (18.51ppm) adsorbovanoj, a naročito u drugoj (58.94ppm) jonoizmenjivačkoj, fazi znatno povećana. Na osnovu ove razlike, jasno je, da promena jonske sile ekstraktanta, transportne vode kojom se transportuje pepeo a koja je deo recirkulacionog sistema mogu značajno da utiču na količinu arsena koja se spira. U drugoj, pokretljivoj, jonoizmenjivačkoj fazi prisustvo CaCO_3 podstiče hvatanje arsena zbog formiranja $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ na temperaturama topljenja od 1310 i 1455 °C.

U četvrtoj fazi, iz aktivne kasete dolazi do razaranja organski vezanog arsena u matriksu pepela, gde se izdvaja veoma mala količina arsena od 0.05ppm. Posle sagorevanja na 1100°C, teško je da se pretpostavi da je ostao organski vezani arsen. Koncentracija ekstrahovanog arsena u četvrtoj, organskoj fazi svih uzoraka je zanemarljivo mala i nema značaja za arsen. Sa druge strane, značajne količine arsena mogu doći usled spiranja pepela prilikom transporta, koji odlazi do aktivne kasete (gde je njegova koncentracija najveća) a manja količina ukupnog arsena ostaje na deponijama pasivne kasete, što se vidi iz priložene tabele 17. Velika razlika u ukupnoj koncentraciji arsena nađena u uzorcima aktivne kasete i ukupne koncentracije pasivne kasete na dve različite dubine, ukazuje da se deo arsena, ipak oslobađa (gubi) u drenažnim otpadnim vodama. Ukupna količina ekstrahovanog arsena pepela pasivne kasete (P.K.30-50cm) je 40.61ppm, a na drugoj dubini pasivne kasete (P.K.50-80cm) je 54.45ppm. U prvoj fazi pasivne kasete prve dubine (P.K.30-50cm) i druge dubine (P.K.50-80cm), nađene su iste koncentracije arsena od 3.09ppm. Druga faza pasivne kasete (P.K.30-50cm), ekstrahuje 10.62ppm, dok se na drugoj dubini (P.K.50-80cm) izdvaja 8.60ppm arsena. Ovde se vidi smanjenje količine arsena adsorbovane i jonoizmenjivačke faze u odnosu na pepeo aktivne kasete. Zbog velike adsorpcije i akumulacije arsena, najveća koncentracija ovog metala je u površinskom sloju zemljišta. U odsustvu gline i organske materije, koje ga adsorbuju, može doći do njegovog ispiranja u dubljim slojevima zemljišta [93]. Najveća količina arsena pasivne kasete (P.K. 30-50cm) se ekstrahuje u trećoj fazi (20.14ppm). Primećeno je blago povećanje količine ekstrahovanog arsena na drugoj dubini pasivne kasete (P.K.50-80cm) u trećoj fazi (37.19ppm), u odnosu na prvu dubinu (P.K.30-50cm). Najveći značaj u vezivanju arsena imaju oksidi Fe i Al [94]. Primećuje se značajno izdvajanje arsena u ovoj fazi, što se može pripisati delom vezivanja arsena sa Al i Fe u arsenate, usled promene pH-zemljišta. Povećanjem dubine, smanjuju se oksidacioni uslovi, a povećavaju redukcionni. U zemljištu se arsen nalazi u obliku As(V). Arsen sa kalcijumom gradi teško rastvorne komponente, i u zavisnosti od oksidacionog stanja arsena i pH vrednosti ($\text{pH} > 10$), može doći do precipitiranja CaHAsO_3 ili $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, te da se ravnoteža lakše uspostavlja u slučaju $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ [95]. Značajno veće količine As koje dolaze iz aktivne kasete mogu uticati na zemljište deponije pasivne kasete kako na površini, tako i na određenoj dubini od P.K.50-80cm. Osnovni antropogeni izvori arsena povezani su sa sagorevanjem uglja [96]. Značajno

neprekidno spiranje arsena elektrofilterskog pepela i aktivne kasete, može imati negativne posledice na životnu sredinu. Imajući u vidu njegovu veliku otrovnost, kao i visoku proizvodnju pepela može da bude ozbiljan problem za okolinu deponije [14].



Slika 4. Koncentracije arsena dobijenog sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka elektrofilterskog pepela (EF), pepela aktivne (A) i pasivne kasete Pa i Pb (od 30-50cm i 50-80cm)

5.1.2 Aluminijum

Ekstrahovane količine aluminijuma iz uzoraka elektrofilterskog pepela, pepela aktivne kasete, pepela pasivne kasete od 30-50cm i pasivne kasete od 50-80cm, date su u tabeli br.5. Srednje vrednosti koncentracija aluminijuma dobijene sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka po fazama prikazane su na slici 5.

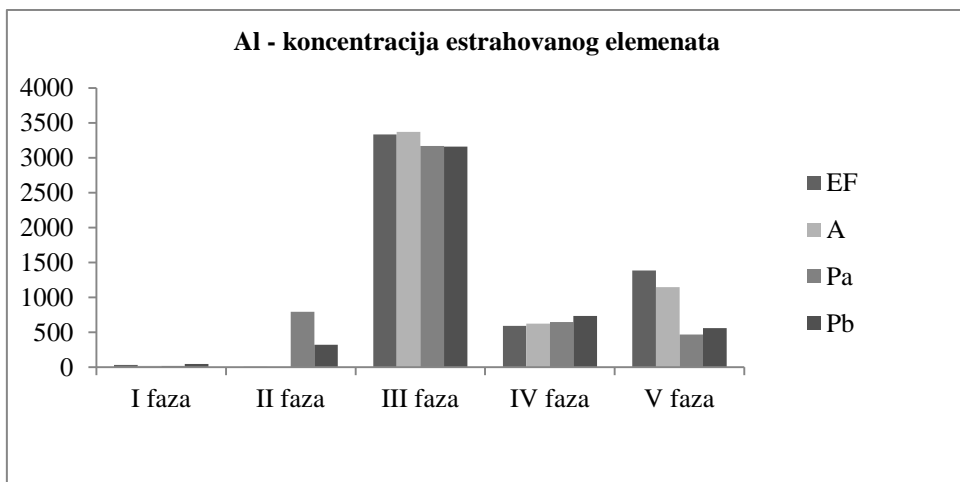
Aluminijum je element koji je drugi po izdvajanju od ukupno ekstrahovanih elemenata iz uzoraka elektrofilterskog pepela (5354.53ppm), a potom i aktivne kasete, u odnosu na sve ostale makroelemente sa 5170.88ppm (tabela 17).

Količina ukupnog aluminijuma ekstrahovanog iz elektrofilterskog pepela spada među najveće, odmah posle gvožđa, a veća je i od količine ekstrahovane iz aktivne i iz pasivne kasete. U prve dve faze sekvencijalne ekstrakcije prisutne su manje količine ovog elementa. Najveći deo aluminijuma elektrofilterskog pepela je ekstrahovan u trećoj fazi (3336.1ppm), a isto tako u trećoj fazi pepela aktivne kasete izdvaja se najveća količina (3371.55ppm). Jonska sila hidrotransportne vode ima veliki uticaj na ispiranje pepela, pogotovu za aluminijum, arsen, kobalt, kadmijum i hrom. Ovo je važan faktor

kod određivanja količine spranog aluminijuma, koja sadrži određenu količinu ovog elementa. Količina ukupno ekstrahovanog aluminijuma iz uzoraka pasivne kasete deponije pepela (P.K 30-50cm) sa 5100.57ppm i druge dubine (P.K 50-80cm) sa 4827.27ppm je slična kao i količine izolovane iz elektrofilterskog pepela (5354.53ppm) i aktivne kasete (5170.88ppm). Aluminijum je makroelement sa najvećom ekstrahovanom količinom i najvećim udelom frakcije ekstraktibilne u trećoj fazi u odnosu na ukupno ekstrahovanu količinu. Ovo je i očekivano za aluminijum kao makroelement.

Manje količine aluminijuma su prisutne u prvoj fazi ekstrakcije pasivne kasete P.K.30-50cm (17.56ppm). Na drugoj dubini pasivne kasete (P.K.50-80cm), u prvoj fazi ekstrahovano je 44.89ppm aluminijuma. Međutim, vidi se nagli porast koncentracije aluminijuma pasivne kasete u drugoj, adsorbovanoj fazi kod prve dubine (P.K.30-50cm) na 793.75ppm. U površinskom sloju zemljišta, dolazi do akumulacije znatno veće količine aluminijuma, koja se tu deponuje. Osim toga, deponija pepela predstavlja dobar rezervoar, ekohemijski lako pristupačnog aluminijuma. Druga faza pasivne kasete dubine (P.K.50-80cm), izdvaja količinu aluminijuma od 322.52ppm. Sa povećanjem dubine zemljišta, u uslovima redukcione sredine, smanjuje se količina ekstrahovanog aluminijuma. Sa promenom sredine, menja se pH vrednost, rastvorljivost karbonata se povećava, a to utiče na pokretljivost aluminijuma [84]. Količina i raspodela aluminijuma ekstrahovanog iz uzoraka pasivne kasete ukazuje na različit sastav pepela u pasivnoj kaseti u odnosu na pepeo aktivne kasete i u odnosu na elektrofilterski pepeo. Povećanje količine adsorbovanog aluminijuma može se objasniti dodatnom sorpcijom tokom dužeg vremenskog perioda. Peta faza aktivne kasete pokazuje povećanu količinu aluminijuma (1148.91ppm) u odnosu na istu fazu pasivne kasete na dve različite dubine: (P.K.30-50cm) je 468.00ppm i (P.K.50-80cm) je 559.42ppm. Razlike se objašnjavaju velikim promenama koje je pepeo morao da pretrpi na deponiji. Pri visokom pH, rastvorljivost aluminijuma prisutnog u mineralima deponije pasivne kasete značajno raste i oni postaju dostupni za reakciju sa vodom i metalima kao što su kalcijum, hrom, nikal, olovo, cink i svaki od njih može učestvovati u imobilizacionim reakcijama [97]. S obzirom da se veoma malo zna o hemijskim oblicima prisutnim u deponiji pepela pasivnih kaseti i njihovom ponašanju u toku dužeg vremenskog perioda, veoma je teško predvideti ponašanje aluminijuma, gvožđa, kalcijuma, magnezijuma u dodiru sa drugim

zagađujućim materijama u toku dužeg vremenskog perioda gde svaki od ovih elemenata može učestvovati u imobilizacionim reakcijama. U zemljištu koje je duže vreme prekriveno pepelom različitog sastava, hemijskih osobina, dejstvom spoljnih faktora (naročito kiselih kiša blizu termoelektrane), došlo je do sedimentacije Fe i Al hidroksida [98].



Slika 5. Koncentracije aluminijuma dobijenog sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka elektrofilterskog pepela (EF), pepela aktivne (A) i pasivne kasete Pa i Pb (od 30-50 cm i 50-80 cm)

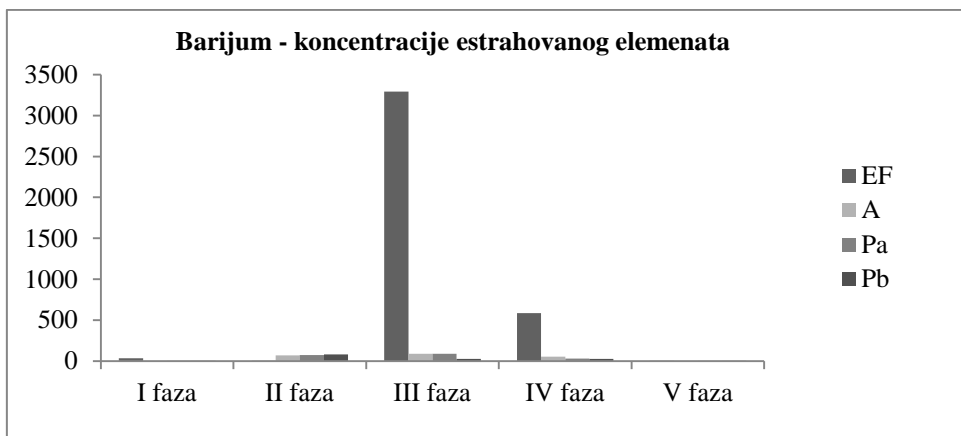
5.1.3 Barijum

Ekstrahovane količine barijuma iz uzoraka elektrofilterskog pepela, iz pepela aktivne kasete, iz pepela pasivne kasete od 30-50cm i iz pasivne kasete od 50-80cm, date su u tabeli br.6. Srednje vrednosti koncentracija barijuma dobijene sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka po fazama prikazani su na slici 6.

Na osnovu dobijenih rezultata, iz tabele br.17, vidi se da je ukupna količina ekstrahovanog barijuma elektrofilterskog pepela 240.00ppm. U prvoj fazi sekvencijalne ekstrakcije elektrofilterskog pepela izdvaja se 34.63ppm. U drugoj, jonoizmenjivačkoj dolazi do smanjenja koncentracije barijuma na svega 4.25ppm, koja je bliska koncentraciji aluminijuma (4.63ppm). Velika razlika između koncentracija barijuma ekstrahovanih u prvoj i drugoj fazi ukazuje na to da jonska sila transportne vode koja se koristi za transport pepela do deponije, može značajno uticati na količinu barijuma koja će se ekstrahovati. Najveća koncentracija barijuma elektrofilterskog pepela izdvaja se u

trećoj fazi sekvencijalne ekstrakcije (122.00ppm). Ujedno, u trećoj fazi ekstrakcije elektrofilterskog pepela najviše se ekstrahuje barijum kako iz aktivne kasete, tako i iz pasivne kasete na obe dubine. Ova faza je bitna za okolinu, jer se tokom transporta pepela do aktivne kasete, kao i nakon toga, do pasivne kasete, koncentracija barijuma sadržana u ovoj fazi, može delimično ili potpuno osloboditi. Na taj način barijum može ugroziti zemljište deponije pepela. U četvrtoj, organskoj fazi količina ekstrahovanog barijuma iz elektrofilterskog pepela je 72.78ppm. Količina organski vezanog barijuma igra bitnu ulogu prilikom njegovog deponovanja, što znači, prisutna je manja količina neorganski vezanog barijuma. Značajno manji deo barijuma pronađen je u rezidualnoj frakciji. Barijum se koncentriše u nerastvornoj aluminosilikatnoj matrici pepela u veoma maloj količini [18]. U petoj, rezidualnoj fazi primećuje se manja količina ekstrahovanog barijuma od 6.34ppm. Velika razlika u rezultatima treće i pete faze sekvencijalne ekstrakcije elektrofilterskog pepela, može da se objasni razlikama u sastavu i osobinama ispitivanog pepela koji se transportuje na deponiju u odnosu na pepeo pre uzorkovanja, a koji je bio izložen raznim spoljnim i antropološkim uticajima. Ekstrakcija barijuma iz uzoraka aktivne kasete, u svih pet faza, zbirno, daje količinu od 227.27ppm. U prvoj fazi ekstrakcije iz uzoraka aktivne kasete izdvaja se veoma mala koncentracija adsorbovanog barijuma (2.33ppm). U drugoj fazi ove ekstrakcije se izdvaja najveća količina ekstrahovanog barijuma u odnosu na sve analizirane elemente ove jonoizmenjivačke faze (71.64ppm). Sa jedne strane, primećuje se velika razlika u količini barijuma prve i druge faze, što nam govori da se veća količina barijuma ispira prilikom transporta do aktivne kasete. Sa druge strane, povećanje količine barijuma može biti posledica sorpcije istog elementa iz vode kojom se pepeo transportuje i drugih površinskih voda. Najveća količina barijuma ekstrahovana je u trećoj fazi aktivne kasete (90.45ppm). Mala je razlika u koncentracijama barijuma druge i treće faze aktivne kasete dobijenog sekvencijalnom ekstrakcijom. U trećoj fazi ekstrakcije se razbija matriks pepela, gde se oslobođeni barijum pomoću vode spira i transportuje do deponije. U četvrtoj fazi ekstrakcije iz pepela aktivne kasete izdvaja se 57.41ppm barijuma, što je treća količina organski vezanog barijuma iz ove faze u odnosu na sve ispitivane elemente. U petoj fazi ekstrakcije iz aktivne kasete izdvaja se mala količina barijuma od 5.44ppm, koja sa ekohemijskog gledišta, nema većeg značaja.

Ukupna količina ekstrahovanog barijuma iz pasivne kasete (P.K.30-50cm) je 200.80ppm, a na većoj dubini (P.K.50-80cm) je 141.71ppm. U prvoj fazi iz pasivne kasete (P.K.30-50cm), izdvaja se prilično mala količina barijuma (2.33ppm). Količina ekstrahovanog barijuma u drugoj fazi ekstrakcije pasivne kasete prve dubine (P.K.30-50cm) je 74.82ppm. Povećanje koncentracije barijuma u jonoizmenjivačkoj fazi ukazuje na to da jonska sila ekstraktanta igra važnu ulogu pri ekstrakciji barijuma iz pepela. Treća faza ekstrakcije iz pasivne kasete prve dubine (P.K.30-50cm) je treća po količini ekstrahovanog barijuma u odnosu na sve analizirane elemente iste faze ekstrakcije, a ujedno je prva po količini izdvojenog barijuma (90.96ppm). Treba primetiti da u trećoj fazi ekstrakcije, iz pasivne kasete (P.K.30-50cm) ne dolazi do velikih promena u količini ispranog barijuma sa površine matriksa pepela prilikom njegovog transporta, a naročito deponovanja na površini zemljišta. Za organsku supstancu pepela pasivne kasete prve dubine (P.K.30-50cm) vezano je 31.08ppm barijuma, što ukazuje na relativno malu količinu ovog elementa koja je vezana organski. U petoj fazi ekstrakcije iz pasivne kasete (P.K.30-50cm), izdvojena je veoma mala koncentracija barijuma od 1.61ppm, koja ne predstavlja opasnost po životnu sredinu. Iz pasivne kasete druge dubine (P.K.50-80cm) u prvoj fazi ekstrakcije, ekstrahuje se veoma mala koncentracija barijuma od 0.73ppm. U drugoj fazi iz ove kasete (P.K.50-80cm) ekstrahuje se najveća koncentracija barijuma gledano po fazama (81.81ppm), koja je veća i od treće i od četvrte faze ekstrakcije iz ove kasete. Razlog se može pripisati značaju jonske sile transportne vode, prilikom transporta pepela a naročito nakon njegovog deponovanja. Iz uzoraka treće (28.48ppm) i četvrte (28.37ppm) faze pasivne kasete na prvoj dubini (P.K.30-50cm), izdvajaju se približno iste koncentracije barijuma i znatno su manje od koncentracije druge, jonoizmenjivačke faze ekstrakcije iz iste kasete. U petoj, alumosilikatnoj fazi ekstrakcije iz pasivne kasete (P.K.30-50cm), izdvaja se mala količina barijuma od 2.32ppm.



Slika 6. Koncentracije barijuma dobijenog sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka elektrofilterskog pepela (EF), pepela aktivne (A) i pasivne kasete Pa i Pb(od 30-50 cm i 50-80 cm)

5.1.4 Kalcijum

Ekstrahovane količine kalcijuma iz uzoraka elektrofilterskog pepela, pepela aktivne kasete, pepela pasivne kasete od 30-50cm i pasivne kasete od 50-80cm, date su u tabeli br.7. Srednje vrednosti koncentracija kalcijuma dobijene sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka po fazama prikazani su na slici 7.

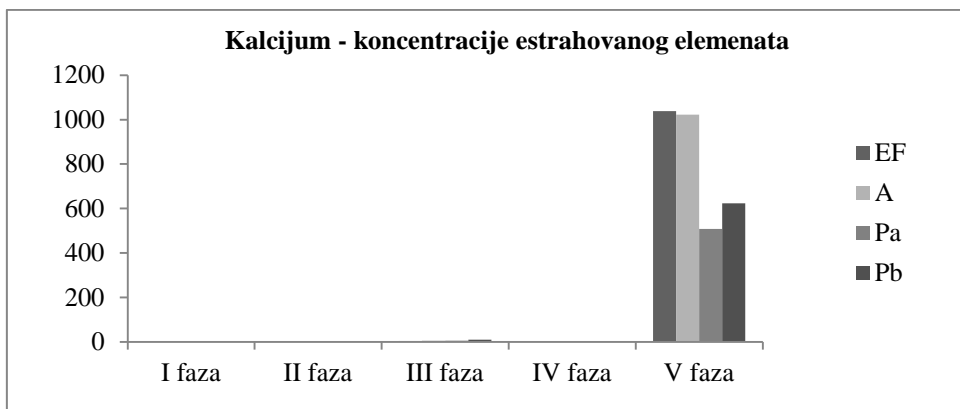
Kalcijum je treći element po ukupno ekstrahovanoj količini iz uzoraka elektrofilterskog pepela (1041.61ppm). Ono što je interesantno je, da se najveće koncentracije kalcijuma ekstrahuju u petoj fazi ekstrakcije iz elektrofilterskog pepela, iz pepela aktivne kasete, iz pepela pasivne kasete na obe dubine. On je element, koji pored elektrofilterskog magnezijuma, od svih ispitivanih u ovom radu, se izdvaja po količini ekstrahovanog kalcijuma u petoj, alumosilikatnoj fazi u odnosu na druge faze sekvencijalne ekstrakcije (1038.61ppm). Sa aspekta životne sredine, peta faza ekstrakcije kalcijuma iz elektrofilterskog pepela ne predstavlja stvarnu opasnost. Ona se dešava u prisustvu koncentrovanih mineralnih kiselina, koja se u normalnim uslovima ne događa prilikom transporta pepela i daljeg odlaganja na deponiji. Katjoni Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Mn^{3+} ; Fe^{3+} i Al^{3+} obrazuju nerastvorljiva jedinjenja sa fosfatima, karbonatima, silikatima. U ovoj fazi dolazi do razaranja alumosilikata i potpunog spiranja ekstrahovanog kalcijuma.

Druga po efikasnosti je treća faza u kojoj je ekstrahovano 3.00ppm kalcijuma. Primećuje se značajan uticaj jonske sile transportne vode na razbijanje matriksa pepela

prilikom transporta do aktivne kasete, gde se povećava količina Ca, usled razaranja oksida gvožđa i mangana u ovoj fazi. Ukupna količina ekstrahovanog kalcijuma pepela aktivne kasete je 1027.22ppm.

Povećane koncentracije kalcijuma pepela aktivne kasete, potiču od karbonata koji je oslobođen u drugoj fazi, razaranjem amorfnih oksida gvožđa, mangana, lakše rastvornih jedinjenja aluminijuma u trećoj fazi ekstrakcije (4.53ppm). Značajno veće koncentracije kalcijuma mogu biti rezultat uticaja procesa dekarbonizacije vode na HPV postrojenju. Prilikom pranja pešćanih filtera, nastala otpadna voda se transportuje do aktivne kasete. Zapaža se razlika u količinama apsorbiranog i jonoizmenjivog kalcijuma pasivne kasete na obe dubine. Količina ukupno ekstrahovanog kalcijuma na pasivnoj kaseti deponije od 30-50cm znatno je smanjena (512.18ppm) u odnosu na aktivnu kasetu. Sa povećanjem dubine pasivne kasete (P.K.50-80cm), usled promene uslova sredine, povećava se i ukupna koncentracija kalcijuma (631.98ppm).

Kod pasivne kasete (P.K.30-50cm) u prvoj i drugoj fazi nije detektovana koncentracija kalcijuma, a na većoj dubini zemljišta (P.K.50-80cm) gde su redukcionni uslovi, izdvaja se zanemarljivo mala koncentracija kalcijuma u prvoj (0.01ppm) i drugoj fazi (0.01ppm). U četvrtoj fazi pasivne kasete (P.K.30-50cm), nije detektovana koncentracija organskog kalcijuma, a kod druge dubine (P.K.50-80cm) izdvaja se veoma mala količina organski vezanog kalcijuma (0.01ppm). Koncentracija kalcijuma iz pepela pasivne kasete prve dubine (P.K.30-50cm) u petoj fazi ekstrakcije je 507.62 ppm. Pošto nema organski vezanog gvožđa, razumljiva je povećana količina kalcijuma vezana za neorganski matriks pepela. Takođe, najveća koncentracija ekstrahovanog kalcijuma pasivne kasete (P.K.50-80cm) je zabeležena u petoj fazi ekstrakcije (622.60ppm). Kalcijum je značajno potpuno ekstrahovan tek u petoj fazi, sa većom količinom u uzorcima iz elektrofilterskog pepela i aktivne kasete koji ukazuju da se kalcijum morao pod uticajem kiseline razoriti da bi se oslobodili ostaci nanosa silikata i kristalnih oksida Fe [29]. Niži sadržaj Ca u pasivnoj kaseti u odnosu na aktivnu kasetu i uzorke elektrofilterskog pepela, rezultat je značajnog ispiranja kalcijuma tokom transporta do deponije. Upotrebom 6M HCl, koja se koristi za ekstrakciju u petoj fazi, koja je i ovde primenjena, pored razaranja kristalnih oksida gvožđa, primećuje se značajno razaranje silikata i dolazi do delimičnog razaranja i nekih minerala glina [99].



Slika 7. Koncentracije kalcijuma dobijenog sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka elektrofilterskog pepela (EF), pepela aktivne (A) i pasivne kasete Pa i Pb (od 30-50 cm i 50-80 cm)

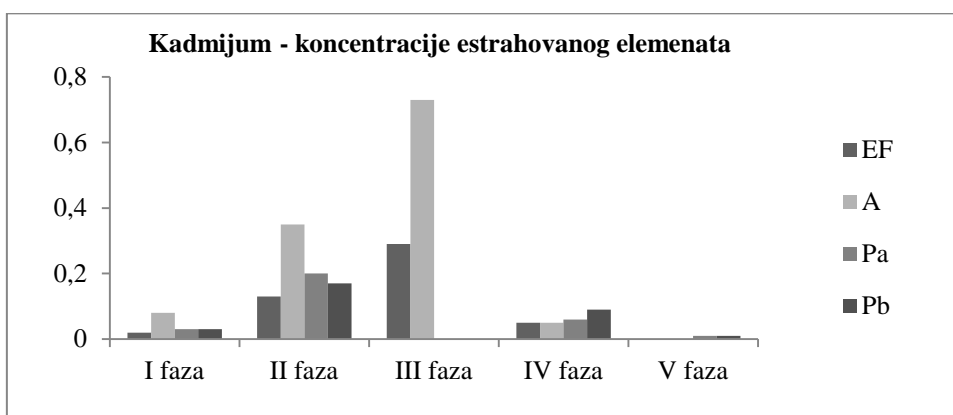
5.1.5 Kadmijum

Ekstrahovane količine kadmijuma iz uzoraka elektrofilterskog pepela, pepela aktivne kasete, pepela pasivne kasete od 30-50cm i pasivne kasete od 50-80cm, date su u tabeli br.8. Srednje vrednosti koncentracija kadmijuma dobijene sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka po fazama prikazani su na slici 8.

Kao što se vidi iz tabele 5, kadmijum je mikroelement, ukupno ekstrahovana količina elektrofilterskog pepela od 0.49ppm. Na osnovu ukupne količine ekstrahovanog elektrofilterskog pepela kadmijum zauzima zadnje mesto u odnosu na druge ispitivane elemente. U prvoj fazi sekvencijalne ekstrakcije elektrofilterskog pepela izdvaja se 0.02ppm, a u drugoj, jonoizmenjivačkoj dolazi do povećanja koncentracije kadmijuma na svega 0.13ppm. U trećoj oksidovanoj fazi primećuje se značajno veća koncentracija Cd vezana za okside Fe i Mn i iznosi 0.29ppm. Ovo ukazuje da će transportna voda kojom se kvasi pepeo, odigrati važnu ulogu pri njegovom ispiranju i transportu do aktivne kasete [127]. Takođe, može se primetiti značajan uticaj i rečne vode pri njegovom transportu, jer ona već sadrži određenu količinu ovog elementa (tabela 18). Organski vezanog kadmijuma ekstrahuje se relativno malo od 0.05ppm. U petoj fazi, elektrofilterskog pepela, koncentracija kadmijuma nije detektovana. Ukupna količina ekstrahovanog kadmijuma pepela aktivne kasete je 1.21ppm i zajedno sa kobaltom zauzima zadnje mesto u odnosu na druge ispitivane elemente. Ujedno, ovo je najveća količina ukupno izdvojenog Cd, koja je na prvom mestu u odnosu na ukupne količine

Cd izolovane iz elektrofilterskog pepela i iz pepela pasivne deponije na obe dubine. Razlika u ukupnim koncentracijama aktivne i pasivne kasete na obe dubine može se objasniti da se značajni deo kadmijum rastvara pri hidrotransportu, deo se zadržava na deponovanom pepelu, a deo se izgubio u vidu gasova. Kadmijum aktivne kasete se ekstrahuje u prve dve faze u značajno manjim koncentracijama u odnosu na treću fazu. Veća koncentracija Cd zapažena je u jonoizmenjivačkoj fazi od adsorbovane [29]. Oksidativna faza, gde su oksidi gvožđa i mangana vezani za kadmijum, pokazuje maksimalnu količinu od 0.73ppm. Najmanja količina kadmijuma aktivne kasete izdvojila se u organskoj fazi sa 0.05ppm. U alumosilikatnoj fazi nije detektovan kadmijum.

Ukupno ekstrahovana količina kadmijuma pasivne kasete na obe dubine je najmanja u odnosu na ukupnu količinu Cd elektrofilterskog pepela i pepela aktivne kasete. Promene u jonskoj jačini hidrotransportne vode, (uzimajući u obzir i rečnu vodu) koja se koristi za transport pepela značajno utiču na količinu ekstrahovanja ovog elementa i to naročito nakon deponovanja na odlagalištu pepela-deponiji pasivne kasete [128].



Slika 8. Koncentracije kadmijuma dobijenog sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka elektrofilterskog pepela (EF), pepela aktivne (A) i pasivne kasete Pa i Pb (od 30-50 cm i 50-80 cm)

5.1.6 Kobalt

Ekstrahovane količine kobalta iz uzoraka elektrofilterskog pepela, pepela aktivne kasete, pepela pasivne kasete od 30-50cm i pasivne kasete od 50-80cm, date su u tabeli

9. Srednje vrednosti koncentracija kobalta dobijene sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka po fazama prikazane su na slici 9.

Najveća količina ukupno ekstrahovanog kobalta je nađena u pasivnoj kaseti (P.K.50-80cm), i to 10.37ppm. Po ukupnoj količini ekstrahovanog kobalta iz uzoraka pasivne kasete (P.K.50-80cm), ovaj mikroelement nalazi se ispred magnezijuma, olova, kadmijuma, arsena a iza bakra, nikla, cinka, hroma. Na drugom mestu, po ukupnoj količini ekstrahovanog kobalta nalazi se elektrofilterski pepeo sa 8.49ppm. Na trećem mestu po ukupnoj količini ekstrahovanog kobalta nalazi se pasivna kasete (P.K.30-50cm) sa 7.16ppm.

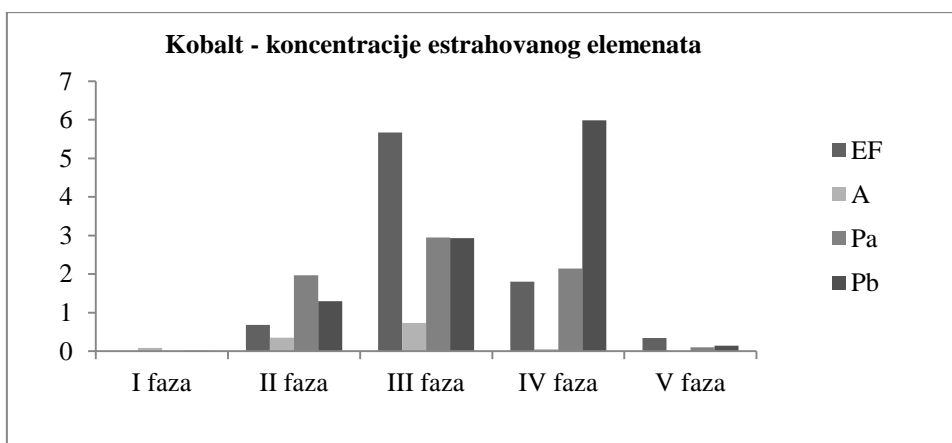
U prvoj fazi sekvencijalne ekstrakcije elektrofilterskog pepela nije detektovana koncentracija kobalta, dok u drugoj, jonoizmenjivačkoj izdvaja se mala količina ovog elementa od 0.68 ppm. Najveća koncentracija kobalta iz elektrofilterskog pepela izdvaja se u trećoj fazi sekvencijalne ekstrakcije (5.67ppm). Četvrta, organska faza pokazuje drugo mesto po količini izdvojenog kobalta iz elektrofilterskog pepela (1.80ppm). Zapaža se rastvaranje organske supstance kobalta u ovoj fazi elektrofilterskog pepela, koja je manja od količine izdvojene na pasivnoj kaseti na obe dubine.

Na osnovu rezultata iz tabele br.17, dobija se relativno mala ukupno ekstrahovana količina kobalta od 1.21ppm. Najveća koncentracija kobalta iz pepela aktivne kasete izdvaja se u trećoj fazi sa 0.73ppm. Značajna količina kobalta koja se nalazi u već prisutnoj transportnoj vodi koja recirkuliše je bitna činjenica pri njegovom daljem transportu do aktivne kasete, a naročito pri njegovom deponovanju. U prvoj fazi ekstrakcije, pepela aktivne kasete izdvojeno je 0.08ppm kobalta, dok je u drugoj, jonoizmenjivačkoj ekstrahovano 0.35ppm. U prve dve faze ekstrakcije koje su lako ostvarljive u uslovima zastupljenim u životnoj sredini, dolazi do znatnog ispiranja kobalta. U petoj fazi, aktivne kasete, koncentracija kobalta je ispod dozvoljene granice i nije od značaja.

Iz pasivne kasete prve dubine (P.K.30-50cm) najveće koncentracije kobalta ekstrahuju se u trećoj fazi i to 2.95ppm. U četvrtoj, organskoj fazi pasivne kasete iste dubine izdvaja se količina kobalta od 2.14ppm. Ovo govori, da je organski kobalt zastupljen u deponijskom pepelu. Uočava se razlika u prvoj i drugoj fazi pasivne kasete (P.K.30-50cm). U prvoj fazi pasivne kasete (P.K.30-50cm) nema izdvajanja kobalta, što ukazuje da on ne igra značajnu ulogu u zagađenju životne sredine. U drugoj fazi pasivne

kasete (P.K.30-50cm) zapaža se količina kobalta od 1.97ppm. Ova faza je značajna ekohemijski, jer se ekstrahuje jonoizmenjivi kobalt koji se delimično spira sa čestica pepela i dalje transportuje.

Iz uzoraka pasivne kasete druge dubine (P.K.50-80cm), ekstrahuje se relativno više kobalta nego iz uzoraka elektrofilterskog pepela i pepela aktivne kasete. Takođe, u prvoj (0,01ppm) i drugoj (1,30ppm) fazi ekstrakcije kobalta, dolazi do relativno malog ispiranja pepela. U trećoj fazi pasivne kasete dubine (P.K.50-80cm), količina kobalta je 2.93ppm, koja pospešuje znatno ispiranje kobalta prilikom transporta do deponije i nakon njegovog transporta do deponije. Kobalt prednjači među ispitivanim mikroelementima što se tiče koncentracije organske supstance. Ovako organski asociranog kobalta ima najviše u pasivnoj kaseti na drugoj dubini (P.K.50-80cm), sa koncentracijom od 5.99ppm. Ova faza je jako značajna, sa stanovišta deponovanja i skladištenja pepela. Pored toga dolazi i do oslobađanja oksida metala, koji su bili zarobljeni u matriksu kristalne ili amorfne faze pepela i šljake, kao i drugih minerala.



Slika 9. Koncentracije kobalta dobijenog sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka elektrofilterskog pepela (EF), pepela aktivne (A) i pasivne kasete Pa i Pb (od 30-50 cm i 50-80 cm)

5.1.7 Hrom

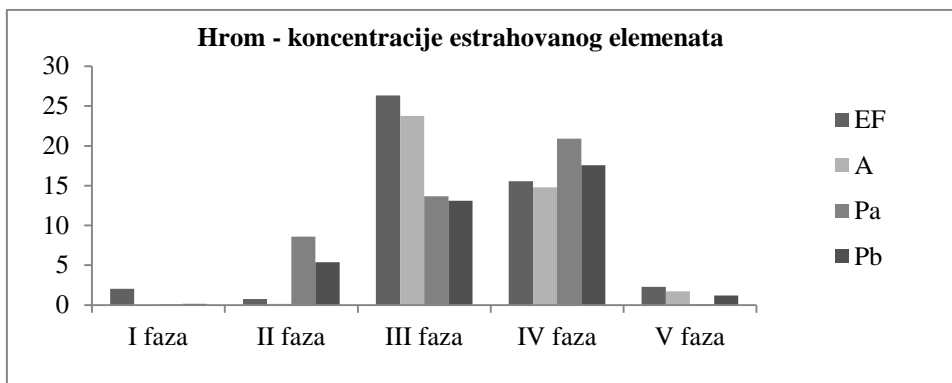
Ekstrahovane količine hroma iz uzoraka elektrofilterskog pepela, pepela aktivne kasete, pepela pasivne kasete od 30-50cm i pasivne kasete od 50-80cm, date su u tabeli 10.

Srednje vrednosti koncentracija hroma dobijene sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka po fazama prikazani su na slici 10.

Ukupna količina ekstrahovanog hroma iz elektrofilterskog pepela je 47.01ppm. U prvoj i drugoj fazi iz elektrofilterskog pepela ekstrahovano je veoma malo ovog elementa, u odnosu na ukupnu količinu ekstrahovanog elementa. Količina više adsorbovanog hroma ukazuje da pri transportu pepela do aktivne kasete, jonska sila vode, kojom se kvasi pepeo i transportuje ne određuje bitno količinu spranog hroma. Ovakva raspodela hroma iz elektrofilterskog pepela po fazama ukazuje na to da kao potencijalni supstrati hroma u obzir dolaze kako oksidi (treća faza), tako i sulfidi (četvrta faza). Najznačajnija faza hroma iz elektrofilterskog pepela je upravo treća faza sa učešćem od 26.34ppm. Ova faza je ujedno i najznačajnija faza pri sekvencijalnoj ekstrakciji iz pepela, u kojoj se rastvaraju jedinjenja aluminijuma i gvožđa. U četvrtoj fazi izdvaja se koncentracija organski vezanog hroma iz elektrofilterskog pepela od 15.56ppm. Ne treba zaboraviti da se značajan deo hroma gubi oslobađanjem u vidu gasova prilikom sagorevanja uglja.

Ukupna količina hroma iz pepela aktivne kasete je 40.48 ppm. Najznačajnije su treća i četvrta faza pepela aktivne kasete. Treća faza, oksidaciona, omogućava znatno rastvaranje oksida gvožđa, mangana, aluminijuma i drugih lakše rastvornih jedinjenja i prva je po značaju izdvajanja hroma iz aktivne kasete (23.77ppm). U četvrtoj fazi ekstrakcije pepela iz aktivne kasete prisutno je 14.80ppm, organski vezanog hroma. Razlika u trećoj i četvrtoj fazi sekvencijalne ekstrakcije govori da jonska sila ekstrakanata igra važnu ulogu pri ekstrakciji hroma iz pepela, kao i pri transportu do deponije jezera. Sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka iz pasivne kasete prve dubine (P.K.30-50cm) ukupno hroma se oslobađa 43.36ppm, a na drugoj dubini (P.K.50-80cm) ekstrahuje se ukupno ovog elementa 37.38ppm. Najviše se hroma ekstrahuje se u četvrtoj, organskoj fazi i to na prvoj dubini (P.K.30-50cm) je 20.91 ppm, a na dubini (P.K.50-80cm) je 17.57ppm. Organski ekstrahovan hrom, potom bakar, nikal i cink predstavljaju metale koji su potencijalno vrlo pokretljivi.

Na drugom mestu izdvaja se treća faza ekstrakcije. Elektrofilterski pepeo je jako dobar agens za zadržavanje hroma, a njegovim dodatkom zemljištu, povećava se pH opseg zadržavanja hroma i olova. Proces zadržavanja hroma na pasivnoj kaseti, kontrolisan je rastvorljivošću metalnih hidroksida gvožđa i aluminijuma [102].



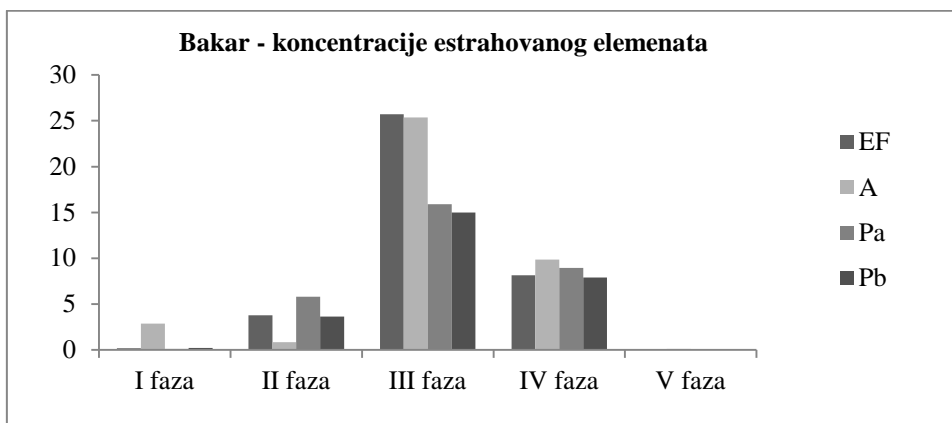
Slika 10. Koncentracije hroma dobijenog sekvencijalnom ekstrakcijom iz uzoraka elektrofilterskog pepela (EF), pepela aktivne (A) i pasivne kasete Pa i Pb (od 30-50 cm i 50-80 cm)

5.1.8 Bakar

Ekstrahovane količine bakra iz uzoraka elektrofilterskog pepela, pepela aktivne kasete, pepela pasivne kasete od 30-50cm i pasivne kasete od 50-80cm, date su u tabeli br.11. Srednje vrednosti koncentracija bakra dobijene sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka po fazama prikazane su na slici 11.

Ukupno je bakra iz elektrofilterskog pepela izdvojeno 37.93ppm. U lako ekstraktibilnim fazama, u prvoj i drugoj fazi sekvencijalne ekstrakcije iz elektrofilterskog pepela, ekstrahovane su veoma male količine bakra. Najveće koncentracije elementa bakra iz svih ekstrahovanih uzoraka nađene su u trećoj fazi, koja je ujedno i prva po značaju kao izvor bakra. Tako je u trećoj fazi ekstrakcije iz elektrofilterskog pepela izdvojeno 25.73ppm bakra. Ukupna količina ekstrahovanog bakra iz aktivne kasete je 38.98ppm. U prvoj, adsorbovanoj fazi iz aktivne kasete izdvaja se 2.85ppm bakra, a u drugoj, jonoizmenjivačkoj fazi 0.84ppm. Ovako dobijeni rezultati govore da se prva i druga faza kod aktivne kasete značajno ne razlikuju. U trećoj fazi iz aktivne kasete ekstrahovalo se 25.35ppm bakra. Primećena je sličnost koncentracija bakra treće faze iz aktivne kasete i iz elektrofilterskog pepela. U literaturi [100] dokazano je vezivanje bakra za okside gvožđa i mangana i on može da ugrozi podzemne vode i rečni sistem. Ukupno ekstrahovana količina bakra iz uzorka pasivne kasete deponije pepela prve dubine (P.K.30-50cm) je 30,74ppm i nešto je manja u odnosu na ukupnu količinu bakra iz pepela aktivne kasete i elektrofilterskog pepela.

Medjutim raspodela po fazama je drugačija. U drugoj fazi pasivnih kaset nalazi se više bakra što pokazuje da jonska sila vode prilikom transporta pokvašenog pepela, a naročito nakon njegovog deponovanja ima veliki značaj i uticaj. Nakon deponovanja pepela, deo bakra iz treće faze postaje dostupniji, tj prelazi u drugu fazu.



Slika 11. Koncentracije bakra dobijenog sekvencijalnom ekstrakcijom po fazama, uzoraka elektrofilterskog pepela (EF), pepela aktivne (A) i pasivne kasete Pa i Pb (od 30-50 cm i 50-80 cm)

5.1.9 Gvožđe

Ekstrahovane količine gvožđa iz uzoraka elektrofilterskog pepela, iz pepela aktivne kasete, iz pepela pasivne kasete od 30-50cm i iz pasivne kasete od 50-80cm, date su u tabeli 12. Srednje vrednosti koncentracija gvožđa dobijene sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka po fazama prikazane su na slici 12.

Gvožđe je prvi makroelement po ukupno ekstrahovanoj količini iz uzoraka elektrofilterskog pepela (9800.56ppm). Najviše gvožđa je ekstrahovano u trećoj fazi iz elektrofilterskog pepela (6726.34ppm). Ovako dobijen rezultat je verovatno posledica spiranja velike količine gvožđa, tokom transporta i nakon odlaganja pepela. Treća faza ekstrakcije donosi značajnu količinu gvožđa ekstrahovanu iz elektrofilterskog pepela na deponiju [98]. Druga po zastupljenosti je četvrta, organska faza elektrofilterskog pepela (2257.76ppm). Znači da jonska sila rastvora tj. vode kojom se kvasi pepeo transportna voda direktno utiče na vezivanje gvožđa sa organskom supstancom, pa na taj način utiče na rastvorljivost koja je posledica građenja kompleksa. Neke oksidne faze mogu biti zarobljene organskom supstancom [87]. U petoj, alumosilikatnoj fazi elektrofilterskog

pepela izdvojeno je značajno manje 815.48ppm gvožđa. Najveća koncentracija ukupno ekstrahovanog gvožđa, zabeležena je iz uzoraka aktivne kasete (13594.71ppm). Najveća koncentracija gvožđa iz aktivne kasete je zabeležena u trećoj fazi (7487.29ppm). Ovo se može objasniti adsorpcijom gvožđa iz rečne vode i u toku transporta pepela, cevovodom do jezera aktivne kasete pod uticajem hidrotransportne vode koja sadrži već određenu količinu ovog elementa. Ovakvo ponašanje je moguće objasniti i neočekivanim uvećanjem koncentracija aluminijuma, magnezijuma, hroma, bakra, kobalta, nikla nakon deponovanja/odlaganja. Znači da se ovi metali pridružuju i koprecipituju sa gvožđem. Transport vode u cevovodu je lakši u matriksu koji ima veliku poroznost a samim tim je i oslobađanje kod takvih materijala veće. Ovako brz protok omogućen je kod granuliranih materijala sa malim česticama (pepela), a što su čestice krupnije (šljaka) transport postaje sve više ograničen difuzijom.

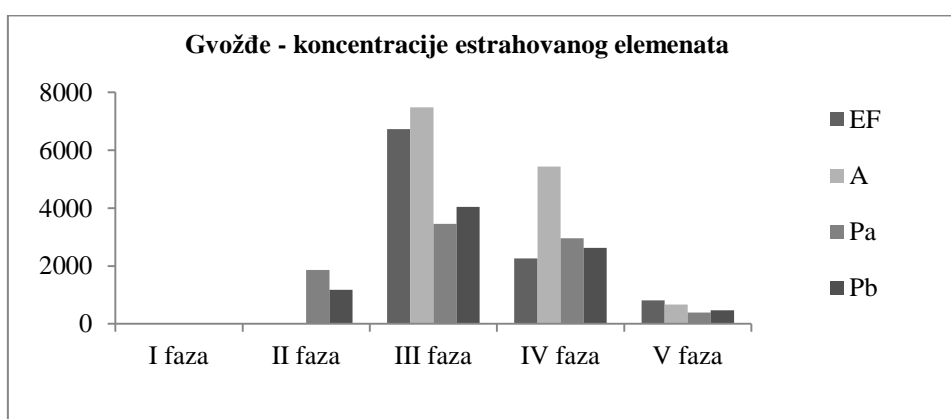
Druge komponente elemenata prisutne u rastvoru deponije aktivne kasete, takođe mogu izazvati povećano izdvajanje (ekstrahovanje) usled kompleksiranja, npr. (mikroelemenata) metala sa hloridima ili karbonatima. Zbog visokog afiniteta Fe i Al prema mikroelementima, dešava se i njegova mobilnost ovako asociranih teških metala koji u priličnoj količini dospevaju do deponije pepela pasivne kasete.

Organska faza pepela aktivne kasete sadrži znatno veću količinu gvožđa u odnosu na količine ekstrahovane u prvoj i drugoj fazi ekstrakcije. Organski vezano gvožđe aktivne kasete pokazuje ekstrahovanu količinu od 5433.25ppm.

U prvoj fazi iz pasivne kasete druge dubine (P.K.50-80cm) ekstrahovana je količina gvožđa od 19.12ppm, dok je u drugoj fazi iz iste kasete na drugoj dubini (P.K.50-80cm) ekstrahovana količina gvožđa od 1178.42ppm. Ovakvi dobijeni rezultati, govore o povećanju jonskoizmenjivog gvožđa tokom transporta i na deponiji. Jasno se vidi, da su količine gvožđa prve i druge faze iz pasivne kasete na dve dubine veće od istih količina elektrofilterskog pepela i količina aktivne kasete. Rezultat ovako velike razlike u prvoj i drugoj fazi pasivne kasete sa dve različite dubine (P.K.30-50cm) i (P.K.50-80cm) je verovatno posledica pristupa određenih količina gvožđa koji nije poreklom iz pepela. Najveća koncentracija u trećoj fazi iz pasivne kasete (P.K.30-50cm) je 3460.59ppm. Primećuje se značajna količina ekstrahovanog gvožđa iz pasivne kasete P.K od 50-80cm u trećoj fazi (4037.72ppm).

Znači da treća faza dominira na obe dubine. Objašnjenje, je da nakon stajanja pepela na odlagalištu (deponiji), dolazi do procesa oksidacije. Ne treba zaboraviti, da pod oksidacionim uslovima, hidratizirani oksidi Fe i Mn daju visoke efekte smanjenja sadržaja rastvorenih metala. Međutim, sa zatrpavanjem pepela na sve veće dubine uz prisustvo organske supstance, poreklom iz okolnog zemljišta ili površinskih voda, dolazi do sniženja redoks-potencijala tj. sa povećanjem dubine, sredina postaje sve više i više redukciona. Tako se sa sniženjem sadržaja kiseonika u akvatičnim sredinama rastvaraju hidroksidi gvožđa i mangana, aluminijuma pa se iz njih oslobađaju i koprecipitovani mikroelementi, čije koncentracije tu variraju. Tako hidratizirani oksidi značajno učestvuju u akumulaciji mikroelemenata. Ovo se naročito odnosi na Cr^{3+} , zbog hemijske sličnosti sa jonom trovalentnog gvožđa jer u regulisanju koncentracije Cr^{3+} u zemljištu, značajnu ulogu igraju mešoviti amorfnih hidroksidi.

Organska faza pepela iz pasivne kasete sadrži priličnu količinu gvožđa u odnosu na količine ekstrahovane u prvoj i drugoj fazi ekstrakcije. Tako je u četvrtoj fazi iz pasivne kasete (P.K.30-50cm), izdvojeno 2953.95ppm, a na dubini (P.K.50-80cm), količina gvožđa je 2627.41ppm. Peta, rezidualna faza iz pasivne kasete prve dubine (P.K.30-50cm), ekstrahuje 395.71ppm gvožđa, dok se na drugoj dubini iz pasivne kasete (P.K.50-80cm), ta količina uvećava na 466.42ppm. To bi se moglo pripisati redukcionim uslovima u zemljištu pasivne kasete, gde se gvožđe redukuje, pa samim tim postaje dostupnije nego što je to slučaj sa aktivnom kasetom.



Slika 12. Koncentracije gvožđa po fazama dobijenog sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka elektrofilterskog pepela (EF), pepela aktivne (A) i pasivne kasete Pa i Pb (od 30-50cm i 50-80 cm)

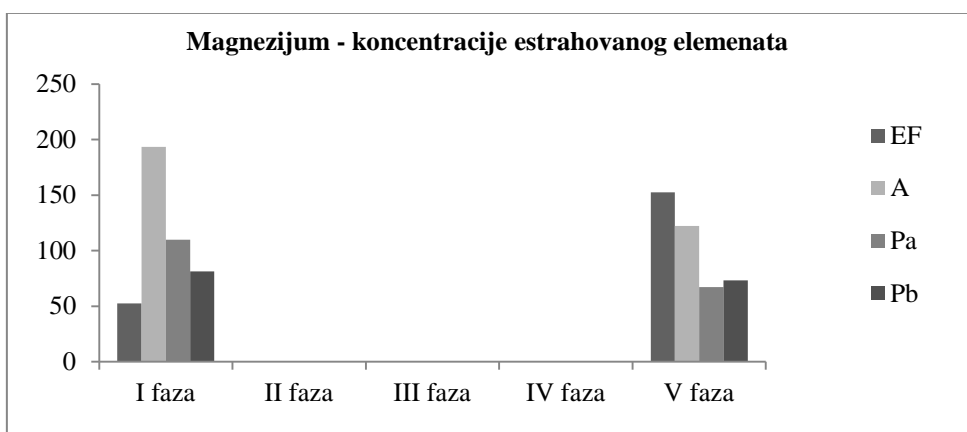
5.1.10 Magnezijum

Ekstrahovane količine magnezijuma iz uzoraka elektrofilterskog pepela, iz pepela aktivne kasete, iz pepela pasivne kasete od 30-50cm i iz pasivne kasete od 50-80cm, date su u tabeli 13. Srednje vrednosti koncentracija magnezijuma dobijene sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka po fazama prikazani su na slici 13.

U prvoj, adsorbovanoj fazi, iz elektrofilterskog pepela koja je sa ekohemijske tačke gledišta interesantna i važna, vidi se da je količinski dosta magnezijuma ekstrahovano u adsorbovanoj fazi (52.42ppm). Od svih makroelemenata u ovom radu, primećuje se, da se najveće količine magnezijuma ekstrahuju u prvoj i petoj fazi ove sekvencijalne ekstrakcije. Postoji velika razlika između prve faze u kojoj se koristi bidestilovana voda, čija je jonska sila bliska nuli, i druge faze, u kojoj se kao ekstrakciono sredstvo koristi 1M rastvor amonijum-acetata. Promena jonske sile rečne vode kojom se vrši transport, kao i polivanje pepela vodom na aktivnoj kaseti, može da ima veliki uticaj na količinu spranog magnezijuma za vreme transporta pepela, što se vidi iz slike 13. Magnezijum je osetljiv na promenu jonske jačine ekstraktanata i prisutan je, u većoj meri, u adsorbovanoj formi iz elektrofilterskog pepela nego u trećoj fazi ekstrakcije [98]. U petoj fazi elektrofilterskog pepela primećeno je povećanje koncentracije magnezijuma (152.50ppm). Alumosilikatna faza, koja izdvaja kristalnu frakciju magnezijuma u petoj fazi iz elektrofilterskog pepela nije biodostupna i nema toksični efekat po okolinu. U petoj fazi ekstrakcije ispiraju se silikati magnezijuma [79]. Količina ukupno ekstrahovanog magnezijuma iz aktivne kasete je 315.92ppm. U prvoj fazi ekstrakcije magnezijuma iz aktivne kasete izdvojeno je 193,52ppm. U drugoj fazi iz aktivne kasete, ekstrahovano je svega 0.04ppm magnezijuma. Na osnovu ovako velike razlike u rezultatima adsorbovane i jonoizmenjivačke faze, konstatuje se da je prilična količina magnezijuma posledica sorpcije ovog elementa iz vode kojom se pepeo transportuje. U drugoj, trećoj i četvrtoj fazi aktivne kasete, ekstrahovana je ista količina magnezijuma od 0.04ppm. Treba imati u vidu, da se u trećoj fazi ekstrakcije pepela iz aktivne kasete koristi kao ekstrakciono sredstvo amonijum acetat/sirćetna kiselina. Mali proizvod rastvorljivosti magnezijum-oksalata je ograničavajući faktor za prelazak magnezijuma u rastvor. U petoj, alumosilikatnoj fazi aktivne kasete, izdvaja se količina magnezijuma

od 122.28ppm. Mineralna faza je interesantna, zbog celokupnog ispiranja matriksa pepela, odnosno magnezijuma vezanog za silikate i kristalne okside gvožđa, što je u skladu sa dobijenim rezultatima.

Ukupna ekstrahovana količina magnezijuma iz uzoraka deponije pasivne kasete prve dubine (P.K.30-50cm) je 176.93ppm, a iz uzoraka druge dubine (P.K.50-80cm) je 154.43ppm sa vrlo sličnom raspodelom po fazama. Magnezijum i kalcijum su elementi koji od svih ispitivanih makroelemenata u ovom radu, pokazuju najveće koncentracije u alumosilikatnoj fazi [29]. U mineralnoj fazi primećuje se značajno prisustvo Mg vezanog za silikate (minerale biotita, liskuna, gline). Tako u petoj fazi pasivne kasete prve dubine (P.K.30-50cm) koja je ovde značajna, ekstrahuje se količina magnezijuma od 67.07ppm, dok se na drugoj dubini pasivne kasete (P.K.50-80cm), izdvaja 73.10ppm. Sa povećanjem dubine zemljišta, u kojoj vladaju redukcionni uslovi sredine, primećuje se povećanje količine magnezijuma.



Slika 13. Koncentracije magnezijuma dobijenog sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka elektrofilterskog pepela (EF), pepela aktivne (A) i pasivne kasete Pa i Pb (od 30-50 cm i 50-80 cm)

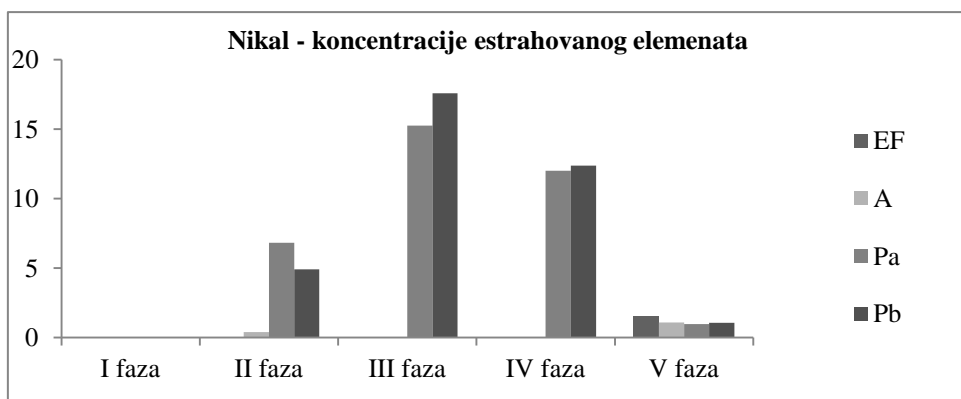
5.1.11 Nikal

Ekstrahovane količine nikla iz uzoraka elektrofilterskog pepela, iz pepela aktivne kasete, iz pepela pasivne kasete od 30-50cm i iz pasivne kasete od 50-80cm, date su u tabeli 14. Srednje vrednosti koncentracija nikla dobijene sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka po fazama prikazane su na slici 14.

Ukupna ekstrahovana količina nikla iz elektrofilterskog pepela iznosi 1.52ppm, što je ekstrahovano i u petoj, mineralnoj fazi. Ovo govori da nema organski vezanog nikla i da je sav nikal deo neorganskog matriksa pepela. Mineralna faza povlači sa sobom relativno veću količinu neorganskog nikla u alumosilikatima i oni su najznačajniji za vezivanje Ni. Slično je i sa aktivnom kasetom. Ovde se izdvaja druga faza. Jonoizmenjivačka faza iz aktivne kasete pokazuje da dolazi do izmene nikla što utiče na njegovu dalju pokretljivost i dalje ispiranje, tokom transporta a naročito nakon deponovanja. Kao posledica toga, u uzorcima pasivne kasete na dve različite dubine, nikla je mnogo više (tabela 18).

Iz pasivne kasete na obe dubine, u prvim fazama ekstrakcije iz pepela, koncentracija nikla nije detektovana. Najveća količina nikla ekstrahovala se u trećoj fazi ekstrakcije iz pasivne kasete prve dubine (P.K.30-50cm) od 15.26ppm. Na drugoj dubini pasivne kasete (P.K.50-80cm), najveća koncentracija nikla je zabeležena, takođe u trećoj fazi ekstrakcije od 17.58ppm. Razlike u količini ekstrahovanog nikla u trećoj fazi iz pasivne kasete na obe dubine u odnosu na količine iz Ak i EF ukazuje na događanja koja su usledila u relativno dugom periodu nakon odlaganja pepela na deponiju. Mada, ne treba zaboraviti da se jedan deo nikla gubi sa gasovima sagorevanja.

U četvrtoj fazi ekstrakcije iz pepela pasivne kasete druge dubine (P.K.50-80cm), koncentracija nikla je 12.38ppm, koja je slična onoj u četvrtoj fazi iz pasivne kasete prve dubine (P.K.30-50cm) od 12.01ppm. U četvrtoj fazi nema velike razlike u rezultatima dobijenih ekstrakcijom uzoraka iz pasivne kasete na obe dubine. Organski asociran nikal je na trećem mestu od ispitivanih mikroelemenata u ovom radu, odmah iza hroma i cinka.



Slika 14. Koncentracije nikla po fazama dobijenog sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka elektrofilterskog pepela (EF), pepela aktivne (A) i pasivne kasete Pa i Pb (od 30-50 cm i 50-80 cm)

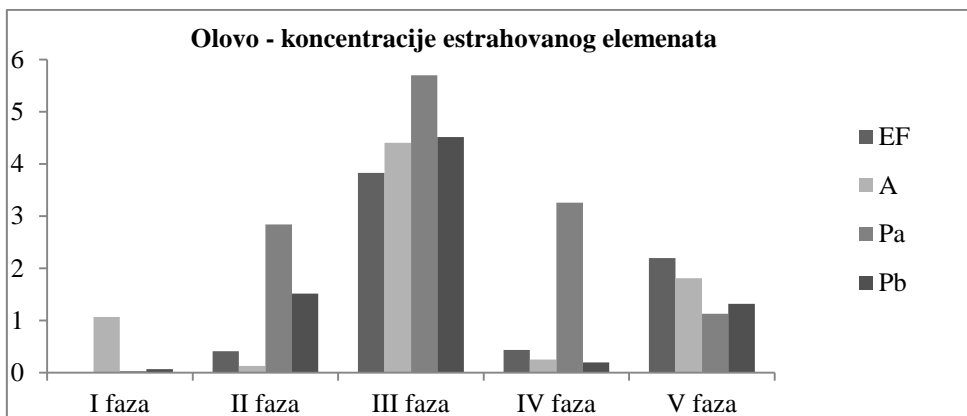
5.1.12 Olovo

Ekstrahovane količine olova iz uzoraka elektrofilterskog pepela, pepela aktivne kasete, pepela pasivne kasete od 30-50cm i pasivne kasete od 50-80cm, date su u tabeli 15. Srednje vrednosti koncentracija olova dobijene sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka po fazama prikazane su na slici 15.

Ukupna količina ekstrahovanog olova iz elektrofilterskog pepela je 6.88ppm, iz aktivne kasete je 7.67ppm, iz pasivne kasete (P.K.30-50cm) je 12.96ppm, a na drugoj dubini (P.K.50-80cm) je 7.63ppm. Najzastupljenija je treća faza ekstrakcije u svim uzorcima. Na drugom mestu iz pepela aktivne kasete, izdvaja se peta, rezidualna faza. Ova faza sa ekohemijske tačke gledišta nije biodostupna i ukazuje da ne postoji opasnost od spiranja olova sa pepela.

Mobilnost olova adsorbovanih na gvožđe/mangan oksidima, povećava se u površinskom sloju zemljišta, takozvana srednja mobilnost metala, pošto se olovo značajno vezuje za okside gvožđa i mangana, lako može doći do njegove mobilizacije promenom uslova u spoljnoj sredini.

Sa slike 15 se zapaža da je prilična količina olova ekstrahovana u četvrtoj, organskoj fazi iz pasivne kasete prve dubine (P.K.30-50cm) a da se sa povećanjem dubine pasivne kasete (P.K.50-80cm), količina olova u četvrtoj fazi ekstrakcije smanjuje. Sa gubitkom organski vezanog olova na površini zemlje, u redukcionim uslovima preovlađuje neorganski matriks olova. Ovo se može objasniti, da se u zemljištu formiraju relativno rastvorljiva jedinjenja kao olovo (II) karbonati, olovo (II) fosfati i u manjoj meri nerastvorni olovo (II) sulfati. Pri zakišeljavanju zemljišta, može doći do oslobađanja prethodno vezanog olova, posebno ako je bilo vezano u obliku jedinjenja olovo (II) karbonata [101]. Jedinjenja gvožđa mogu imati značajnu ulogu u kontroli mobilnosti olova u zemljištu deponije pepela [75].



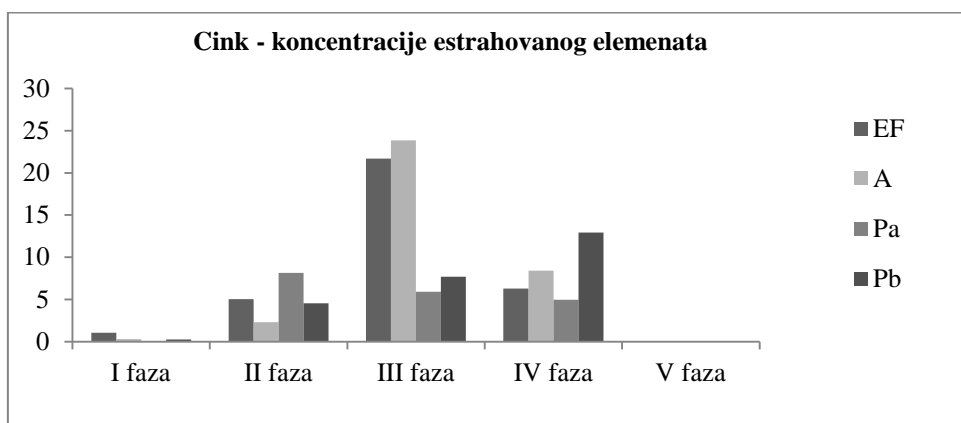
Slika 15. Koncentracije olova dobijenog sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka elektrofilterskog pepela (EF), pepela aktivne (A) i pasivne kasete Pa i Pb (od 30-50 cm i 50-80 cm)

5.1.13 Cink

Ekstrahovane količine cinka iz uzoraka elektrofilterskog pepela, iz pepela aktivne kasete, iz pepela pasivne kasete od 30-50cm i iz pasivne kasete od 50-80cm, date su u tabeli br.16. Srednje vrednosti koncentracija cinka dobijene sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka po fazama prikazane su na slici 16.

Najviše ekstrahovanog cinka iz elektrofilterskog pepela dobijeno je u trećoj, oksidacionoj fazi sa količinom od 21.68ppm. Cink koji je vezan za organsku fazu elektrofilterskog pepela, pokazuje slabu mobilnost. U petoj fazi iz elektrofilterskog pepela nije detektovana količina cinka i nema značaja za okolinu. Cink, je mobilan u prvoj i jako u drugoj fazi, i u specifičnim uslovima može da migrira i utiče na okolinu [102]. Iz tabele br.16, vidi se, da se najviše cinka izdvaja i u trećoj fazi AK. Količina ukupno ekstrahovanog cinka iz uzoraka pasivne kasete je manja od količine ekstrahovane iz deponije pepela aktivne kasete i od količine cinka elektrofilterskog pepela. Tako se u pasivnoj kaseti prve dubine (P.K.30-50cm) ukupno izdvaja cinka 19.04ppm, a na pasivnoj kaseti druge dubine (P.K.50-80cm), izdvaja se 25.41ppm. Na pasivnoj kaseti, sa povećanjem pH-vrednosti, cink gradi hidroksid, amfoterno jedinjenje koje se ponaša i kao kiselina i kao baza. Treća, oksidaciona faza iz pasivne kasete druge dubine (P.K.50-80cm), ekstrahuje količinu od 7.70ppm cinka. Usled promene uslova sredine, može doći do povećane mobilizacije cinka. U četvrtoj, organskoj fazi, pasivne

kasete (P.K.30-50cm), ekstrahuje se 4.96ppm cinka, a na drugoj dubini pasivne kasete (P.K.50-80cm), izdvaja se znatna količina cinka od 12.91ppm. Razlika u rezultatima organske faze pasivne kasete na dve različite dubine, govori nam da se za organski vezani cink sa povećanjem dubine zemljišta usled oksidacije organskih materija, povećava mobilnost cinka u zemljištu. Cink se pretežno nalazi u zemljištu kao dvovalentni katjon i kao takav može da se adsorbuje na mineralima gline i organskoj materiji. Drugi elementi, kao kalcijum i magnezijum, kojih ima u mnogo većoj koncentraciji u rastvoru zemljišta, bitno sprečavaju adsorpciju cinka [101]. U zemljištima sa pH ispod 7,7 preovlađuje Zn^{2+} - jon, a pri višim pH vrednostima neutralni cink hidroksid, $Zn(OH)_2$, $HZnO$ i ZnO . Pored toga, helatiranje ima uticaj na interakcije cinka i zemljišta sa promenom uslova sredine [101].



Slika 16. Koncentracije cinka dobijenog sekvencijalnom ekstrakcijom uzoraka elektrofilterskog pepela (EF), pepela aktivne (A) i pasivne kasete Pa i Pb (od 30-50 cm i 50-80 cm)

Voda koja služi za transport pepela i šljake, postaje otpadna nakon procesa deponovanja. Tako se dešava da su otpadne vode oko deponije, prelivne i drenažne, visoko mineralizovane i sadrže sulfate, hloride, kalcijum, hrom, arsen, olovo, kobalt itd. Jonska sila transportne vode ima veliki uticaj na ispiranje pepela, pogotovu za gvožđe, aluminijum, magnezijum, arsen, kobalt, kadmijum, hrom i olovo koji mogu doći sa vodom za transport, a delom dolaze iz rečne vode koja sadrži ove elemente (tabela 18). Kako su elementi: kobalt, kadmijum, olovo, hrom, nikal, slabo rastvorni u vodi, njihova ukupna koncentracija se slabo ili se vrlo malo menja, što se vidi iz uzoraka aktivne

kasete i iz uzoraka pepela pasivne kasete na dve različite dubine (tabela 17). Ovo nije slučaj sa arsenom. On se za razliku od ostalih elemenata, jako dobro rastvara u vodi, prodire u podzemne vode i vodotoke, postaje mobilan i predstavlja ozbiljan rizik zagađenja deponije i njegove okoline. Ukupne koncentracije arsena uzoraka elektrofilterskog pepela se značajno razlikuju od uzoraka aktivne kasete kao i od uzoraka pasivne kasete na dve različite dubine (tabela 17). Na osnovu dobijenih rezultata, uočava se da pri baznom spiranju pepela značajno se povećava ukupna koncentracija gvožđa, arsena, magnezijuma, kadmijuma i olova iz uzoraka aktivne kasete u odnosu na uzorke elektrofilterskog pepela. Objašnjenje pojavljivanja elemenata: Pb, Cr, Cd, As, Ni, Co, Cu i Ni u adsorbovanoj i jonoizmenjivačkoj fazi, kao i razlike u koncentracijama u uzorcima elektrofilterskog pepela i pepela aktivne kasete je da pepeo ima kontakt sa velikom količinom vode ne samo za vreme transporta, već i nakon njegovog deponovanja na aktivnoj kaseti gde se stvara veliki broj ne dinamičkih ravnoteža, odnosno postojanje visokih koeficijenta raspodele između čvrste i tečne faze. Treba dodati da postojanje prve dve mobilne faze kod elektrofilterskog pepela je posledica vezivanja različitih elemenata pri kondenzaciji i dovodi do isparavanja pojedinih elemenata (As, Cd, Ni i Cr). Sa druge strane, prisustvo adsorbovane i jonoizmenjivačke faze ovih elemenata u uzorcima aktivne kasete jeste da tokom kvašenja vode kroz pepeo dolazi do sorpcije elemenata koji su bili prisutni u rečnoj vodi, odnosno vodi koja se koristi za transport, resorpcije elemenata koji su isprani prilikom transporta, a moguće da je došlo do zagađenja na deponiji vazдушnim putem kako česticama pepela, tako i prisustvom drugih supstanci. Ovde, treba dodati da značajan uticaj može imati spoljno zagađenje koje ne mora da ima veze sa procesom sagorevanja uglja.

Posledice porasta koncentracija zagađujućih supstanci kobalta, nikla i olova na deponiji pasivne kasete mogu biti različite. Sa stanovišta zagađenja okoline deponije, ovi mikroelementi postaju interesantni zbog njihove značajne pokretljivosti i toksičnosti.

Razlika koja postoji u ukupnim koncentracijama između pepela aktivne i pasivne kasete može se objasniti dugim stajanjem odloženog pepela na deponiji. Deponovan pepeo tokom dugog vremenskog perioda prolazi kroz različite procese koji menjaju njegove osobine i ne mogu se okarakterisati kao dijagenetski. Uslovi u kojima je pepeo nastao prilikom sagorevanja uglja bitno se razlikuje od uslova njegovog deponovanja.

Sa druge strane, ove razlike mogu biti posledica razlika u kvalitetu uglja, razlike u sagorevanju uglja, prisustvu raznih supstanci na deponiji pasivne kasete čije poreklo nije vezano za ugalj. Pepeo koji očvršne na deponiji pasivne kasete je dosta pogodniji sa aspekta zaštite životne sredine od onoga koji ne očvršćava, jer zahteva manje dodatnih pripremnih radova na izgradnji deponije. To podrazumeva da se pepelu dodaju razne smeše sa supstancama za očvršćavanje kao što su: gips, cement, kalcijum-hidroksid i najčešće glina.

U međuvremenu, tokom 2012 godine, došlo je do rekonstrukcije hidrotransportne mreže kojom se pepeo šalje do deponije aktivne kasete. Prethodno korišćena hidrosmeša u odnosu pepeo: voda (1:10), zamenjena je sa odnosom 1:1. Nakon ovih urađenih radova, uočava se poboljšanje transporta pepela na deponiju, kao i značajno smanjenje količina pojedinih elemenata, (kao što je koncentracija arsena). Ovim je omogućeno da se povratna voda sa deponije u potpunosti koristi u tehnološkom procesu kao primena nove tehnologije, takozvanog malovodnog transporta i odlaganja pepela, gde nema prelivnih već samo drenažnih voda koja će recirkulisati (odnosi se na blok V).

Tabela 18. Fizičko-hemijska analiza sirove vode reke Kolubare

Parameter	I kvartal	II kvartal	III kvartal	IV kvartal
Mg, mg/L	11.8	12.3	12.4	11.4
Ca, mg/L	62.7	66.9	65.6	54.3
Fe, mg/L	0.4	0.3	0.2	0.2
Al, mg/L	1.30	0.4	0.33	0.39
Cu, mg/L	0.1	0.1	0.1	0.1
Ni, µg/L	n.d.	10	10	10
As, µg/L	n.d.	6.87	n.d.	n.d.
Cd, µg/L	3	1.1	n.d.	n.d.
Cr, µg/L	30	7.5	6.0	5.58
Co, µg/L	18	n.d.	n.d.	n.d.

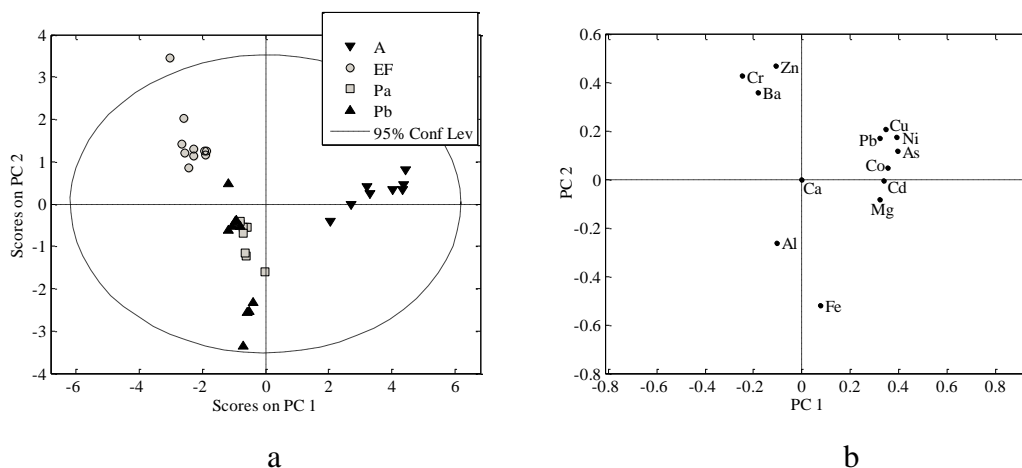
5.2 PCA analiza

U okviru statističke analize podataka u ovom radu, primenjena je multivarijantna komponentna analiza PCA. Radi identifikacije ispitivanih elemenata kao mogućih izvora zagađenja, uočavanja sličnosti i razlika u geohemijskim ciklusima elemenata, njihovom poreklu i grupisanju, treba naći vezu među mestima na kojima su uzeti uzorci, korišćena je predložena metoda. PCA analiza daje uvid u samu strukturu podataka.

Prva faza ekstrakcije odlikuje se maksimalnim koncentracijama Mg naročito izdvojenog na aktivnoj kaseti sa 193.52ppm (tabela 13). Uzorci Mg sa pasivnih kaseti imaju veći sadržaj Mg u odnosu na uzorke elektrofilterskog pepela. To može da se objasni periodičnim pranjem cevovoda hlorovodoničnom kiselinom koja rastvara istaložene karbonate. Magnezijum se takođe ekstrahuje u petoj fazi sa značajno većim koncentracijama u odnosu na uzorke elektrofilterskog pepela i aktivne kasete. Uzorci Al pasivne kasete PB imaju veći sadržaj Al u odnosu na uzorke elektrofilterskog pepela i pepela aktivne kasete. Najveća koncentracija Al u prvoj fazi ekstrakcije je u pasivnoj kaseti PB sa 44.89ppm (tabela 5). Relativno manja koncentracija Ba se izdvojila u prvoj fazi iz uzoraka elektrofilterskog pepela sa 34.63ppm (tabela 6), ali bez ikakvog zagađenja životne sredine. Kod pasivne kasete (PA) u prvoj fazi ekstrakcije nije detektovana koncentracija kalcijuma, a na pasivnoj kaseti (PB) na većoj dubini zemljišta gde su redukcionni uslovi izdvaja se relativno mala koncentracija od 0.01ppm (tabela 7). Značajna količina As u uzorcima iz aktivne kasete je pronađena tokom prve, druge i treće faze ekstrakcije. Arsen je nestabilan, tokom sagorevanja uglja može se naći na česticama pepela kao rezultat kondenzacije. Takav arsen se nalazi na površini čestica pepela i može se lako ekstrahovati. Najveća količina arsena potiče od transporta vode do aktivne kasete i doprinosi njegovom izdvajanju u prvoj fazi sa 18.51ppm (tabela 4). Sadržaj Co, Cu, Cd i Pb u uzorcima aktivne kasete je značajno veći u prvoj fazi sekvencijalne ekstrakcije. Usled promene uslova sredine ovi elementi mogu postati mobilni i biodostupni zbog čega predstavljaju opasnost po okolinu.

SPSS za prvu fazu ekstrakcije predstavljen je modelom dve komponente koji objašnjava 77,41% ukupne varijanse. Rezultati analize pokazuju značajno odvajanje uzoraka elektrofilterskog pepela i pepela aktivne kasete, kao i aktivne kasete od uzoraka pasivne kasete PA i PB i dobro odvajanje uzoraka elektrofilterskog pepela i uzoraka PA i PB.

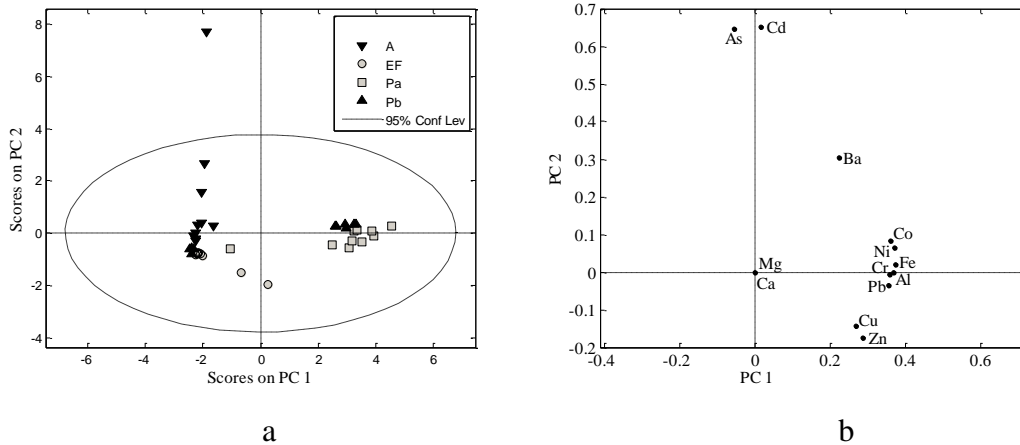
Međutim, primećuje se da nema velike razlike između uzoraka pasivnih kaset na dve različite dubine međusobno PA i PB (Slika 17a). Elementi elektrofilterskog pepela (slika 17b) koji ga odvajaju su Zn, Cr i Ba, dok elementi koji dovode do odvajanja uzoraka iz aktivne kasete od drugih preostalih uzoraka su sledeći Cu, Pb, Ni, As, Co, Cd, i Mg, jer pokazuju visok pozitivan uticaj uporedo sa PC1 pravcem. Količine Al i Fe se značajno izdvajaju od svih elemenata pasivne kasete. Sadržaj Ca ne doprinosi značajno ni PC1 ni PC2, i ne treba ga uzeti kao značajan kriterijum prilikom upoređivanja uzoraka različitog porekla (slika 17b). Aluminijum i gvožđe pokazuju značajno velike koncentracije u jonoizmenjivačkoj fazi u uzorcima aktivne kasete, sugerišući da promene u jonskoj jačini vode koja se koristi za transport pepela utiče na visinu ispiranja ova dva elementa.



Slika 17. PCA, a) grafik skorova za prvu fazu ekstrakcije b) grafik loadinga za prvu fazu ekstrakcije

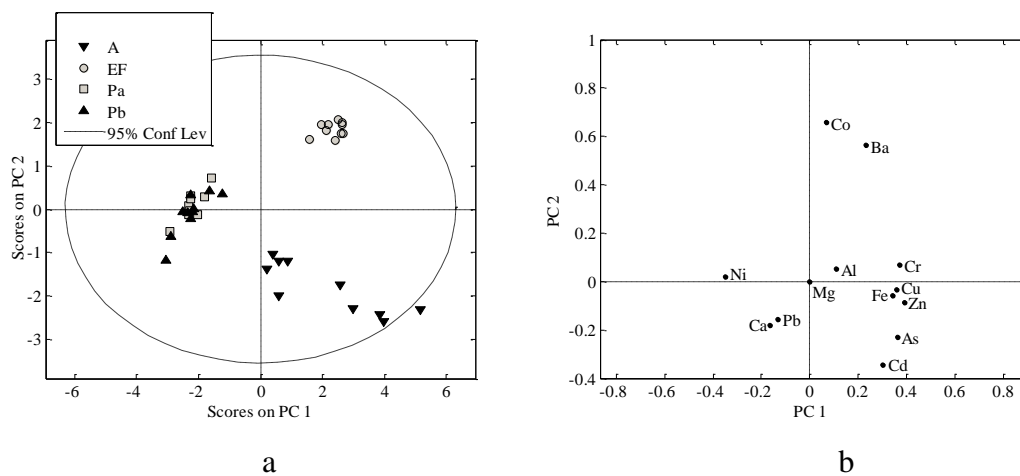
SPSS za drugu fazu ekstrakcije je rezultiralo u modelu dve komponente koja objašnjava 92,33% ukupne varijanse. Rezultat grafika skorova (Slika 18a) otkriva dve grupe uzoraka, u pravcu PC2. Jedna grupa se sastoji od uzoraka iz elektrofilterskog pepela i aktivne kasete i druga grupa razdvaja uzorke iz pasivne kasete na dve različite dubine PA i PB. U prvoj grupi postoje dve podgrupe i to: jedna obuhvata uzorke iz aktivne kasete, i druga, uzorke iz elektrofilterskog pepela. Druga grupa se sastoji od uzoraka iz dve vrste pasivne kasete koje se dobro razdvajaju.

Koncentracije elemenata Co, Ni, Fe, Cr, Al, i Pb značajno utiču na PC1 komponentu. Visoke koncentracije As i Cd u ovoj fazi ukazuje da oni mogu biti potencijalni zagađivači.



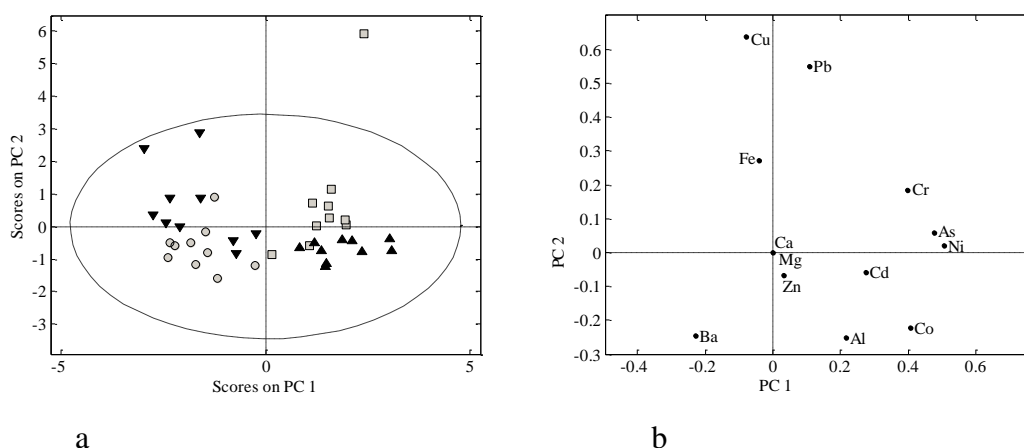
Slika 18. PCA, a) grafik skorova za drugu fazu ekstrakcije b) grafik loadinga za drugu fazu ekstrakcije

SPSS za treću fazu ekstrakcije je rezultiralo u modelu dve komponente koja objašnjava 94,42% ukupne varijanse. Izdvajaju se tri različite grupe uzoraka koji pripadaju elektrofilterskom pepelu, aktivnoj kaseti i pasivnoj kaseti na dve različite dubine PA i PB (slika 19a). Glavni element koji dovodi do odvajanja uzoraka iz aktivne kasete sa jedne strane i elemenata pasivne kasete PB, sa druge strane, (Ca i Pb), jeste Cd. Količine Co i Ba grupišu uzorke iz elektrofilterskog pepela, dok količine Ni se značajno razlikuju od svih uzoraka pasivne kasete PB. (Slika 19b). Sadržaj Mg ne treba shvatiti kao značajan kriterijum kada se porede uzorci različitog porekla.

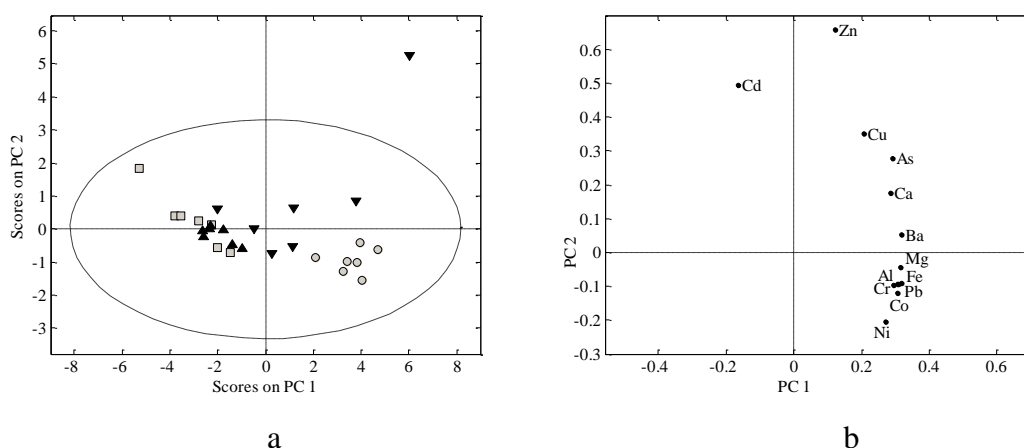


Slika 19. PCA, a) grafik skorova za treću fazu ekstrakcije b) grafik loadinga za treću fazu ekstrakcije

SPSS za četvrtu i petu fazu ekstrakcije je rezultiralo u modelu dve komponente koja objašnjava 60,49% i 94,02% ukupne varijanse, respektivno. (slika 20a i 21a). U četvrtoj fazi, glavni element koji se izdvaja od drugih uzoraka aktivne kasete je Fe i od uzoraka elektrofilterskog pepela je Ba. Primećuje se značajno izdvajanje količine Pb u četvrtoj fazi od uzoraka iz pasivne kasete na obe dubine PA i PB. (Slika 20b). U petoj fazi ekstrakcije svi metali su izdvojeni u većoj količini u uzorcima elektrofilterskog pepela i aktivne kasete u odnosu na uzorke iz pasivne kasete PA i PB zajedno (Slika 21b).



Slika 20. PCA, a) grafik skorova za četvrtu fazu ekstrakcije b) grafik loadinga za četvrtu fazu ekstrakcije



Slika 21. PCA, a) grafik skorova za petu fazu ekstrakcije b) grafik loadinga za petu fazu ekstrakcije

Sličnosti između dve dubine pasivne kasete PA i PB se vidi na PCA grafiku, gde su uvek nalaze zajedno u istoj grupi. Sadržaj elemenata u pasivnoj kaseti nije se dramatično promenio sa dubinom, iako punjenje deponije pasivne kasete traje i po nekoliko godina. Male razlike između dve dubine u pasivnoj kaseti mogu se pripisati različitom sastavu odnosno karakteristikama pepela nastao neposredno sagorevanjem uglja u termoelektrani i od pepela koji pretrpi značajne promene pri transportuju sa vodom i značajno nakon njegovog deponovanja na kaseti.

Rezultati ispitivanja makro i mikroelemenata u pet faza sekvencijalnom ekstrakcijom ukazuju na značajna ispiranja metala As, Ca, Cd, Cu, Zn i Pb. Među tim elementima, Cd i Pb su toksikološki najvažniji, ali oni nisu bili prisutni u prve dve lako mobilne faze. Izuzetak predstavlja As. Arsen se značajno izdvaja iz adsorbovanih i jonoizmenjivačkim frakcija pepela aktivne kasete što ukazuje na njegov ozbiljan ekološki problem. Prisustvo As, može da potiče od rečne vode koja se koristi za transport pepela, a koja već sadrži određenu količinu ovog elementa (tabela 18). Naravno, ovde treba dodati i uticaj prelivnih i drenažnih otpadnih voda koje recirkulišu, a koje takođe, sadrže određenu količinu arsena.

Značajna frakcija Zn, Cr i Cu u uzorcima elektrofilterskog pepela vezana za okside gvožđa i mangana (treća faza sekvencijalne ekstrakcije). Nasuprot tome, ovi metali su se u prve dve lako izmenjive faze izdvojili u uzorcima pepela pasivne kasete. To znači da, pod uslovima redukcije i niže pH vrednosti, Cr, Cu i Zn mogu migrirati u adsorbovan jon izmenljivog oblika koji su bioraspoloživi za biljke.

5.3 Rezultati određivanja mikro i makro elemenata u biljci *Conyza canadensis* L.

5.3.1 Aktivna uloga korena biljke *Conyza canadensis* L. pri usvajanju metala

Rezultati određivanja sadržaja elemenata: Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb i Zn u biljci *Conyza canadensis* L u njenim pojedinim delovima (koren, stablo, cvet) prikazani su u tabelama 19, 20, 21.

Teški metali iz zemljišta ulaze u biljke prvenstveno kroz koren, jer koren je najvažnije mesto biljke za uzimanje materija iz zemljišta (najmlađi delovi korena su i najaktivniji). Korenove dlačice značajno doprinose povećanom usvajanju. Korenske izlučevine (org. kiseline, šećeri, enzimi) mogu značajno da utiču na usvajanje mineralnih materija. Metali kao Fe, Al, Ca, Mg, Co, Pb se jako dobro akumuliraju u korenu. Edroma [105] je primetio da biljke s plitkim korenom imaju obično veće koncentracije metala nego biljke s dugim dubokim korenom i da su ove biljke s plitkim korenom obično izostajale na lokalitetima s visoko zagađenom zemljom. Zaključio je da biljke koje žive blizu lokaliteta zagađenih teškim metalima pokazuju neki stepen tolerantnosti na teške metale.

Na osnovu dobijenih rezultata (tabela 19.b), uočava se da koren ove biljke akumulira značajnu količinu aluminijuma. Najveća koncentracija aluminijuma je u korenu biljke 1 sa 4,64 mg/g. Prvi uzorak je uzorkovan najbliže aktivnoj kaseti. Najmanja koncentracija aluminijuma određena je u uzorku korena 10 sa 1,38mg/g. Ovo je očekivano s obzirom na to da je ovaj uzorak uzorkovan najdalje od uticaja aktivne kasete na obronku deponije bogate silikatima [44]. Redosled organa po koncentraciji usvojenog aluminijuma je sledeći: koren>cvet>stablo. Kada se promeni pH vrednost zemljišta, (pH<5), može doći do povećanog sadržaja lako mobilnog aluminijuma, koji negativno utiče na metabolizam biljke, na razvoj korenovog sistema, i na narušavanje metabolizma fosfora, azota i ugljenih hidrata.

Drugi makroelement po količini akumuliranog elementa u korenu biljke u odnosu na sve ispitivane elemente u ovom radu je kalcijum. Kalcijum u biljkama je veoma važan zbog uloge u metaboličkim funkcijama. Najveća koncentracija je zabeležena u prvom uzorku korena ove biljke (2,046 mg/g), a najmanja u desetom uzorku korena

(1,246 mg/g). Dodatkom organske materije u zemljište kroz primenu otpadnog mulja od aktivne kasete, stimuliše se rad mikroorganizama, što dovodi do povećanja biomase. Kroz ovaj proces povećava se kapacitet izmene katjona u zemljištu pasivne kasete, a s povećanjem kapaciteta izmene katjona organske materije menja se pH zemljišta. Tako se povećava reaktivnost humusa i drugih materija u zemljištu, kao i koncentracije jona kalcijuma između ostalog, koje pozitivno utiču na rast biljke [104].

Visoke koncentracije gvožđa u zemljištu i biljkama su rezultat adsorpcije metala iz okruženja. U uzorku 1 korena biljke ekstrakcijom je izolovana značajna koncentracija gvožđa od 2,722 mg/g. S porastom koncentracije gvožđa u zemljištu, njegov sadržaj u nadzemnom delu biljke neznatno raste, dok se u korenu višestruko povećava. Ovo govori o važnoj ulozi korena kada je u pitanju zaštita biljke od metala kao što su gvožđe i aluminijum.

Koncentracije magnezijuma u korenu su se kretale od minimalno usvojene sa 0,568 mg/g do maksimalne 1,255 mg/g. Magnezijum se značajno veže za koren biljke, ali manje od aluminijuma, gvožđa i kalcijuma. Redosled organa po koncentraciji usvojenog magnezijuma je sledeći: koren>cvet>stablo. Magnezijum ulazi u sastav hlorofila, neophodan je za sintezu i funkciju ribozoma.

Nikal je prilično ravnomerno raspoređen u nadzemnim organima i korenu. Kadmijum je u fiziološkom smislu biljci nepotreban i lako se kreće ka njenim nadzemnim delovima [106]. Na osnovu izloženog može se zapaziti da je sadržaj kadmijuma najmanji od svih ispitivanih elemenata u korenu biljke. Adsorpcija/desorpcija kadmijuma je deset puta brža od olova [107], [108]. Količina olova je u korenu veća u odnosu na nadzemne delove. Deseti uzorak korena ima najveću koncentraciju olova 12,397 µg/g, po čemu se razlikuje od ostalih ispitivanih mikroelemenata. Visoka koncentracija olova u ovoj tački uzorkovanja se objašnjava prisustvom olova u lako dostupnim mobilnim fazama gde prevladavaju karbonati, nitrati, hloridi, kao i prisustvo blizine aktivne kasete. Veoma se dobro adsorbuje od strane zemljišta, što dovodi do slabe pokretljivosti u zemljišnom profilu, ali i do slabijeg usvajanja od strane biljaka [109]. Prilikom izmene jona Pb^{2+} kalcijumom, povećava se mobilnost olova ali i njegova toksičnost, što se prenosi na biljku i čitav ekosistem. Olovo u većim koncentracijama inhibira izduživanje korena i rast listova, inhibira proces fotosinteze, utiče na morfološko-anatomsku građu biljaka. Jedinjenja olova se ne rastvaraju dobro u vodi, zbog pH vrednosti zemljišta i zbog toga

su manje mobilna. Kao rezultat toga, olovo se uglavnom akumulira na površini zemljišta [110]. Humusne materije imaju visok kapacitet adsorpcije i sposobnost da vezuju i zadržavaju katjone u obliku lako pristupačnom biljci. Karakteristika cinka i kadmijuma, a naročito olova je da se snažno vezuje za organsku materiju u organomineralnim površinskim slojevima zemljišta. Afinitet metala da se vezuje sa helatnim grupama veoma doprinosi retenciji teških metala od strane organskih koloida. Interval koncentracija kobalta u korenu biljke se kreće od minimalne od 0,386 $\mu\text{g/g}$ (uzorak 10) do maksimalne do 1,146 $\mu\text{g/g}$ (uzorak 1). Usvajanje kobalta iz zemljišta zavisi od tipa zemljišta, kiselosti, organskog sastava, ali je koncentracija metala u samom zemljištu dominantan faktor [111]. Takođe, zavisi i od procenta usvajanja kobalta kroz koren biljke, vode, od njihovog odnosa prema kinetici rastvaranja metala u zemljištu, bioloških parametara, uključujući i kinetiku transporta kroz membranu, jonske interakcije, metaboličke sposobnosti apsorpcije jona.

Iz tabele br.19.c, uočava se da se najveća koncentracija cinka nalazi u desetom uzorku korena biljke (23,665 $\mu\text{g/g}$). Osnovni uzrok toksičnosti cinka je njegov visok afinitet prema tiolnim grupama (SH) brojnih enzima i proteina [112]. Veće koncentracije cinka inhibiraju metabolizam gvožđa, izazivaju hlorozu i time smanjuju intenzitet fotosinteze. Kalcifikacijom i primenom većih doza fosfornih đubriva moguće je smanjiti nakupljanje Zn u biljkama i time otkloniti njegovo štetno dejstvo.

Bakar pokazuje manju tendenciju usvajanja kroz sistem korena. On se znatno više translocira u cvet biljke u odnosu na koren. Najmanju koncentraciju bakra akumulirao je uzorak korena 10 sa 5,578 $\mu\text{g/g}$. Maksimalna koncentracija bakra zabeležena je kod uzorka korena 6 sa 20,407 $\mu\text{g/g}$ koji je uzorkovan na sredini pasivne kasete. Sredina pasivne kasete bogata je organskim materijama, humusom, huminom, huminskim i fulvo kiselinama koje utiču pozitivno na plodnost zemljišta ove kasete i na rast i plodnost biljke [44]. Zagađena područja imaju visoke koncentracije bakra u površinskom sloju zemljišta koje opadaju s povećanjem dubine zemljišta [105]. Koncentracije hroma u korenu biljke pokazuju značajnu akumulaciju za razliku od nikla koji se više translocira u cvet nego u koren. Najveće koncentracije hroma (9,920 $\mu\text{g/g}$) i nikla (9,503 $\mu\text{g/g}$) usvaja koren 1. Koren biljke 10, pokazuje najmanje koncentracije bakra, nikla i hroma jer je najudaljeniji od uticaja aktivne kasete. Hrom može biti apsorbovan korenovim sistemom i u trovalentnom i u šestovalentnom obliku. Hrom u

bilo kom jonskom obliku, kada je jednom usvojen korenovim sistemom iz zemljišta, slabo se dalje kreće ka nadzemnim delovima biljke. To je zbog toga što se u korenu biljke dešava proces redukcije Cr(VI) u Cr(III), gde je trovalentni hrom dominantan. [113]. Za razliku od hroma, nikal lako prolazi kroz korenov sistem i akumulira se u nadzemnom delu biljke. Uzorci koji su locirani blizu aktivne kasete pokazali su značajno veće koncentracije metala u korenu biljke. Opadajući niz usvajanja elemenata u korenu biljke je sledeći: Al>Fe>Ca>Mg>Ba>Zn>Cu>Cr>Ni>As>Pb>Co>Cd, dok je translokacija skoro dva puta veća u nadzemnom delu, i to u cvetu nego u stablu biljke. Biljka pokazuje značajno vezivanje metala aluminijuma, gvožđa, kalcijuma, magnezijuma za korenov sistem. Dugotrajno deponovanje teških metala (toksičnih) negativno utiče na biodiverzitet, produktivnost zemljišta i ukupno frakcionisanje ekosistema. Ukoliko je rastvorljivost unesenih metala, kao što su visoke koncentracije aluminijuma i gvožđa, kalcijuma slična njihovoj prirodnoj rastvorljivosti u ovakvom zemljištu, eventualna akumulacija neće imati značajan efekat na životnu sredinu i na biljku. Međutim, akumulacija cinka, kadmijuma, bakra, olova podrazumeva stalan porast njihove aktivnosti i pokretljivosti u zemljištu, zbog čega se to može negativno odraziti na rast i razvoj biljke i celog ekosistema.

Tabela 19a. Dobijene vrednosti koncentracije elemenata As, Ba, Cd, Co u korenu sa standardnim devijacijama ($\mu\text{g/g}$)

br. uzorka i	As	$\pm\text{SD}$	Ba	$\pm\text{SD}$	Cd	$\pm\text{SD}$	Co	$\pm\text{SD}$
1.	4,400	0,110	35,819	0,049	0,109	0,002	1,146	0,018
2.	3,207	0,042	18,084	0,073	0,369	0,004	0,577	0,009
3.	1,886	0,128	18,311	0,074	0,416	0,001	0,572	0,013
4.	1,988	0,167	15,296	0,061	0,299	0,002	0,664	0,006
5.	2,012	0,103	15,507	0,052	0,403	0,001	0,498	0,012
6.	2,234	0,176	19,380	0,092	0,524	0,002	0,792	0,017
7.	1,711	0,082	15,195	0,084	0,166	0,002	0,780	0,023
8.	1,840	0,072	12,798	0,094	0,256	0,007	0,614	0,007
9.	1,570	0,184	14,948	0,035	0,112	0,004	0,583	0,014
10.	1,555	0,122	10,460	0,068	0,124	0,003	0,386	0,019

Tabela 19b. Dobijene vrednosti koncentracije metala Al, Ca, Fe, Mg u korenu sa standardnim devijacijama (mg/g)

br. uzorka i	Al	$\pm\text{SD}$	Ca	$\pm\text{SD}$	Fe	$\pm\text{SD}$	Mg	$\pm\text{SD}$
1.	4,638	0,023	2,046	0,013	2,722	0,014	1,255	0,069
2.	2,468	0,018	1,359	0,007	1,235	0,011	0,841	0,019
3.	2,120	0,017	1,536	0,013	1,249	0,005	0,765	0,034
4.	2,002	0,000	1,363	0,003	1,139	0,010	0,704	0,036
5.	2,008	0,012	1,283	0,008	1,112	0,005	0,568	0,029
6.	3,078	0,030	1,322	0,012	1,649	0,009	0,780	0,022
7.	2,520	0,011	1,507	0,016	1,518	0,006	0,764	0,053
8.	2,289	0,011	1,322	0,011	1,261	0,011	0,585	0,044
9.	1,715	0,009	1,364	0,005	0,981	0,004	0,799	0,043
10.	1,382	0,011	1,246	0,008	0,840	0,007	0,587	0,023

Tabela 19c. Dobijene koncentracije metala Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u korenu biljke sa standardnim devijacijama ($\mu\text{g/g}$)

br. uzorka	Cr	$\pm\text{SD}$	Cu	$\pm\text{SD}$	Ni	$\pm\text{SD}$	Pb	$\pm\text{SD}$	Zn	$\pm\text{SD}$
1.	9,920	0,069	11,797	0,054	9,503	0,026	4,310	0,058	21,280	0,047
2.	4,096	0,026	10,119	0,067	4,566	0,025	1,423	0,031	13,933	0,030
3.	3,677	0,026	15,152	0,032	5,601	0,016	1,200	0,044	19,139	0,034
4.	3,265	0,043	17,828	0,061	7,562	0,042	1,221	0,044	20,616	0,040
5.	3,382	0,027	16,774	0,061	5,903	0,019	1,172	0,052	21,456	0,018
6.	5,158	0,053	20,407	0,088	7,203	0,026	1,506	0,043	19,407	0,046
7.	4,567	0,054	11,575	0,037	6,667	0,026	1,155	0,049	18,767	0,045
8.	3,771	0,055	10,267	0,145	5,459	0,023	0,838	0,053	17,098	0,025
9.	2,925	0,045	11,022	0,052	5,051	0,038	0,868	0,059	12,629	0,021
10.	2,370	0,043	5,578	0,100	4,151	0,021	12,397	0,084	23,665	0,039

Tabela 20a. Dobijene vrednosti koncentracije elemenata As, Ba, Cd, Co u stablu biljke sa standardnim devijacijama ($\mu\text{g/g}$)

br. uzorka	As	$\pm\text{SD}$	Ba	$\pm\text{SD}$	Cd	$\pm\text{SD}$	Co	$\pm\text{SD}$
1.	4,436	0,112	6,060	0,029	0,386	0,003	nd	nd
2.	6,852	0,105	5,723	0,012	0,297	0,003	nd	nd
3.	1,051	0,108	10,266	0,039	0,577	0,001	nd	nd
4.	0,904	0,054	6,706	0,014	0,539	0,005	nd	nd
5.	1,157	0,066	11,727	0,009	0,864	0,004	0,011	0,018
6.	1,060	0,010	7,161	0,032	0,543	0,004	nd	nd
7.	1,047	0,056	9,726	0,040	0,307	0,002	0,105	0,022
8.	0,795	0,112	7,074	0,029	0,162	0,003	nd	nd
9.	1,228	0,173	10,068	0,046	0,341	0,003	0,083	0,012
10.	0,934	0,138	7,947	0,037	0,280	0,004	0,021	0,008

Tabela 20b. Dobijene vrednosti koncentracije metala Al, Ca, Fe, Mg u stablu biljke sa standardnim devijacijama (mg/g)

br. uzorka i	Al	±SD	Ca	±SD	Fe	±SD	Mg	±SD
1.	0,105	0,001	1,886	0,014	0,059	0,000	0,458	0,001
2.	0,828	0,000	1,878	0,053	0,049	0,000	0,385	0,001
3.	0,131	0,001	1,791	0,010	0,066	0,000	0,339	0,001
4.	0,079	0,000	1,614	0,013	0,044	0,000	0,413	0,002
5.	0,219	0,000	1,865	0,009	0,129	0,001	0,280	0,002
6.	0,118	0,000	1,566	0,005	0,066	0,000	0,358	0,001
7.	0,592	0,003	2,020	0,021	0,317	0,001	0,395	0,003
8.	0,125	0,000	1,623	0,008	0,070	0,000	0,403	0,000
9.	0,410	0,002	2,073	0,018	0,230	0,001	0,645	0,004
10.	0,134	0,000	2,219	0,016	0,078	0,001	0,436	0,002

Tabela 20 c. Dobijene koncentracije metala Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u stablu biljke sa standardnim devijacijama (µg/g)

br. uzorka i	Cr	±SD	Cu	±SD	Ni	±SD	Pb	±SD	Zn	±SD
1.	0,175	0,026	3,740	0,090	0,630	0,020	0,660	0,073	31,110	0,037
2.	0,046	0,014	3,358	0,053	0,591	0,017	0,240	0,058	26,656	0,055
3.	0,156	0,019	7,612	0,055	1,570	0,009	0,518	0,068	28,762	0,057
4.	0,024	0,031	5,469	0,037	1,943	0,027	0,070	0,044	44,866	0,101
5.	0,261	0,040	9,533	0,063	2,617	0,021	0,278	0,060	45,681	0,097
6.	0,092	0,008	6,767	0,030	1,145	0,022	0,164	0,061	29,107	0,046
7.	0,903	0,028	6,951	0,061	2,191	0,011	0,294	0,045	32,571	0,065
8.	0,078	0,016	3,251	0,024	1,207	0,018	0,185	0,034	18,131	0,038
9.	0,600	0,025	7,436	0,061	1,471	0,024	0,473	0,058	31,985	0,047
10.	0,138	0,032	5,246	0,035	2,266	0,025	0,112	0,059	36,423	0,050

Tabela 21a. Dobijene vrednosti koncentracije elemenata As, Ba, Cd, Co u cvetu biljke sa standardnim devijacijama ($\mu\text{g/g}$)

br. uzorka i	As	$\pm\text{SD}$	Ba	$\pm\text{SD}$	Cd	$\pm\text{SD}$	Co	$\pm\text{SD}$
1.	8,378	0,105	16,052	0,060	0,353	0,004	0,324	0,020
2.	10,927	0,132	16,364	0,040	0,351	0,003	0,323	0,012
3.	2,190	0,115	19,301	0,129	0,806	0,002	0,186	0,024
4.	1,668	0,146	11,088	0,036	0,583	0,003	0,155	0,018
5.	2,377	0,138	26,841	0,093	1,043	0,004	0,630	0,017
6.	1,793	0,114	12,665	0,038	0,644	0,003	0,100	0,008
7.	2,334	0,126	20,736	0,066	0,614	0,001	0,455	0,008
8.	1,831	0,106	11,906	0,053	0,214	0,002	0,161	0,019
9.	2,944	0,173	21,813	0,111	0,343	0,004	0,738	0,006
10.	4,732	0,084	17,329	0,097	0,442	0,004	0,286	0,026

Tabela 21 b. Dobijene vrednosti koncentracije metala Al, Ca, Fe i Mg u cvetu biljke sa standardnim devijacijama (mg/g)

br. uzorka i	Al	$\pm\text{SD}$	Ca	$\pm\text{SD}$	Fe	$\pm\text{SD}$	Mg	$\pm\text{SD}$
1.	0,689	0,002	8,856	0,047	0,598	0,003	2,404	0,003
2.	0,847	0,002	7,852	0,061	0,576	0,002	2,536	0,012
3.	0,786	0,004	7,810	0,024	0,528	0,004	2,034	0,014
4.	0,352	0,001	7,740	0,106	0,264	0,001	2,514	0,010
5.	1,910	0,013	8,488	0,138	1,199	0,003	2,336	0,018
6.	0,470	0,001	7,143	0,064	0,328	0,001	2,243	0,015
7.	1,407	0,004	7,083	0,084	0,834	0,004	2,411	0,020
8.	0,625	0,003	6,296	0,060	0,394	0,001	2,110	0,011
9.	2,375	0,014	6,906	0,038	1,385	0,008	2,499	0,012
10.	0,734	0,003	8,093	0,087	0,464	0,002	1,783	0,009

Tabela 21c. Dobijene koncentracije metala Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u cvetu biljke sa standardnim devijacijama ($\mu\text{g/g}$)

br. uzorka	Cr	$\pm\text{SD}$	Cu	$\pm\text{SD}$	Ni	$\pm\text{SD}$	Pb	$\pm\text{SD}$	Zn	$\pm\text{SD}$
1.	1,457	0,026	16,372	0,058	4,406	0,037	1,401	0,056	79,656	0,221
2.	1,515	0,029	26,348	0,103	4,186	0,021	0,777	0,035	71,202	0,126
3.	1,413	0,027	33,805	0,215	5,887	0,016	0,631	0,044	91,105	0,104
4.	0,607	0,029	32,612	0,113	9,143	0,026	0,601	0,031	107,101	0,212
5.	3,525	0,019	35,958	0,184	8,851	0,041	0,983	0,057	116,743	0,162
6.	0,837	0,040	33,519	0,132	5,791	0,033	0,506	0,059	88,014	0,180
7.	2,579	0,029	28,949	0,118	5,886	0,027	0,740	0,027	109,611	0,181
8.	1,055	0,021	23,931	0,145	4,452	0,009	0,446	0,065	58,099	0,100
9.	4,169	0,028	26,296	0,221	7,323	0,020	1,092	0,061	67,841	0,095
10.	1,276	0,049	19,660	0,128	4,290	0,006	0,819	0,034	71,240	0,111

Tabela 22.a Pseudo total koncentracija mikro elemenata u zemljištu ($\mu\text{g/g}$)

br. uzorka	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1.	15,28	119,37	0,93	12,67	64,36	20,67	65,71	28,93	77,64
2.	19,76	162,79	1,29	16,91	128,35	31,68	78,49	33,87	95,57
3.	14,74	98,30	0,92	19,24	97,58	18,21	75,33	27,65	82,92
4.	13,60	98,75	0,87	9,74	59,51	20,63	58,15	29,40	74,74
5.	8,79	105,98	0,77	12,74	91,87	17,52	66,60	22,05	54,46
6.	14,44	98,72	0,84	11,61	97,98	20,50	59,06	23,47	61,12
7.	13,50	112,54	0,95	16,65	116,53	31,83	65,43	25,95	76,45
8.	14,74	148,89	1,11	28,10	121,25	23,04	83,54	30,74	66,00
9.	18,82	108,35	0,91	12,77	111,29	21,73	65,32	26,70	59,19
10.	12,96	112,98	0,98	167,91	112,73	26,63	71,53	23,92	99,80

Tabela 22.b Pseudo total koncentracija makro metala u zemljištu (mg/g)

br.	Al	Ca	Fe	Mg
1.	25,40	3,54	26,38	5,038
2.	30,89	5,62	29,89	5,82
3.	22,05	2,67	23,89	4,33
4.	23,63	3,09	24,07	4,75
5.	22,46	2,75	22,21	4,26
6.	22,42	2,77	22,67	5,04
7.	24,94	3,68	27,82	5,18
8.	25,07	4,05	29,18	5,23
9.	25,22	3,45	27,13	4,92
10.	26,17	3,88	25,91	5,39

Koeficijenti transfera su vrlo pogodni način za kvantifikovanje relativnih razlika u biodostupnosti metala biljkama.

Biokoncentracioni faktor (BCF) je izračunat kao odnos koncentracije određenog metala u korenu i koncentracije u zemljištu [49].

$$BCF = \frac{\text{Metali}_{\text{koren}}}{\text{Metali}_{\text{zemljište}}}$$

Translokacioni faktori (TF) su izračunati kao odnos metala u stablu i korenu biljke (Ts) odnosno cvetu i korenu (Tc) [50], [51].

$$TFs = \frac{\text{Metali}_{\text{stablo}}}{\text{Metali}_{\text{koren}}}$$

$$TFc = \frac{\text{Metali}_{\text{cvet}}}{\text{Metali}_{\text{koren}}}$$

Vrednosti BCF izračunate kao odnos koncentracije pojedinog metala u korenu i ukupne koncentracije tog metala u zemljištu nisu pokazale akumulaciju ovih metala u korenu.

Za sve metale BCF je bio manji od 1 (tabela 23). Međutim, da bismo procenili mogućnost da se biljka *Conyza Canadensis L*, ipak može koristiti za fitostabilizaciju, računali smo BCF za svaki metal kao koncentracija elemenata u korenu biljke u odnosu na sumu koncentracija prve tri faze sekvencijalne ekstrakcije zemljišta (tabela 24).

$$BCF = \frac{\text{Metali}_{\text{koren}}}{\text{Metali}_{\text{suma prve tri faze}}}$$

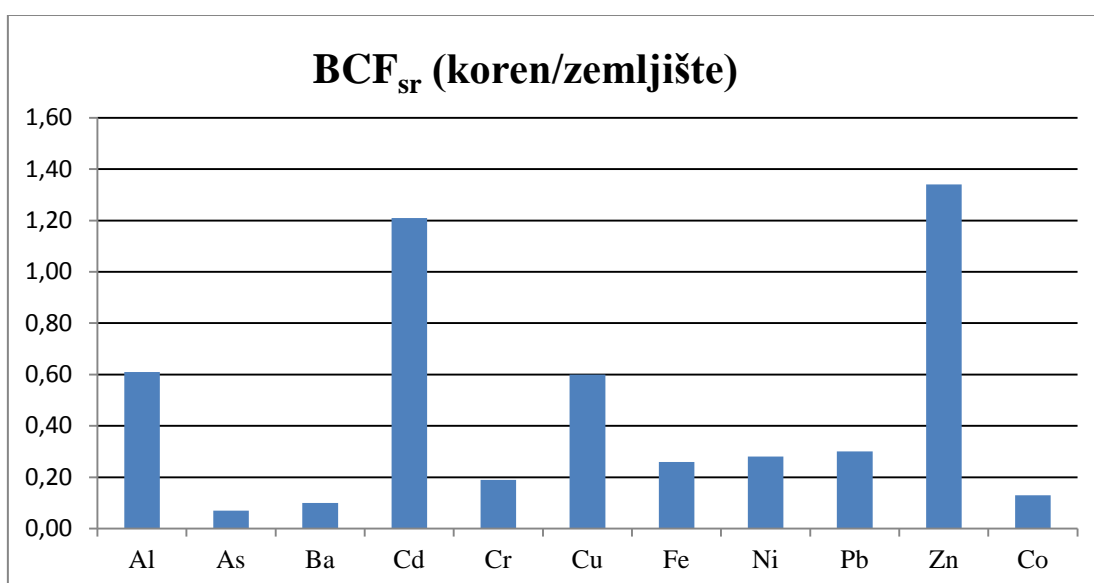
Pretpostavka je da su to koncentracije metala koje su biljci zapravo dostupne. Tako izračunati srednje vrednosti BCF faktora za svaki metal dati su u tabeli 25 i predstavljeni su na slici 22.

Tabela 23. Biokoncentracioni faktor (BCF) – odnos koncentracije elemenata u korenu i pseudo total u zemljištu

br.	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
1.	0,183	0,288	0,300	0,578	0,117	0,09	0,154	0,571	0,103	0,249	0,145	0,149	0,274
2.	0,080	0,162	0,111	0,242	0,286	0,034	0,032	0,319	0,041	0,145	0,058	0,042	0,146
3.	0,096	0,128	0,186	0,576	0,452	0,03	0,038	0,832	0,052	0,176	0,074	0,043	0,231
4.	0,085	0,146	0,155	0,441	0,343	0,068	0,055	0,864	0,047	0,148	0,130	0,042	0,276
5.	0,089	0,229	0,146	0,467	0,522	0,039	0,037	0,957	0,050	0,133	0,089	0,053	0,394
6.	0,137	0,155	0,196	0,477	0,623	0,068	0,053	0,996	0,073	0,155	0,122	0,064	0,318
7.	0,101	0,127	0,135	0,409	0,175	0,047	0,039	0,364	0,055	0,147	0,102	0,044	0,245
8.	0,091	0,125	0,086	0,326	0,231	0,022	0,031	0,446	0,043	0,112	0,065	0,027	0,259
9.	0,068	0,083	0,138	0,395	0,122	0,046	0,026	0,507	0,036	0,163	0,077	0,033	0,213

Tabela 24. Sadržaj elemenata u zemljištu po fazama sekvencijalne ekstrakcije ($\mu\text{g/g}$)

Redni	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Co
I faza	17,56	3,09	2,33	0,03	0,06	0,12	6,18	nd	0,03	0,04	0,01
II faza	793	10,62	74,82	0,20	8,61	5,79	1863	6,82	2,84	8,15	1,97
III faza	3172	20,14	90,96	0,00	13,67	15,90	3460	15,9	5,70	5,89	2,95
Zbir	3982,56	33,85	168,11	0,23	22,34	21,81	5329,18	22,72	8,57	14,08	4,93
IV faza	648	6,76	31,08	0,06	20,91	8,93	2953	12,01	3,26	4,96	2,14
V faza	468	nd	1,61	0,01	1,14	nd	395	0,98	1,13	nd	nd
Ukupno	5098,56	40,61	200,8	0,30	44,39	30,74	8677,18	35,71	12,96	19,04	7,07



Slika 22. Srednje vrednosti BCF

Najveći koeficijenti akumulacije bili su za Zn (1,34) i Cd (1,21). Elementi Cu i Al sa svojim vrednostima BCF_{sr}, (0,60 i 0,61) ukazuju da mogu predstavljati potencijalne fitostabilizatore na zagađenim prostorima.

Na osnovu izračunatih BCF koeficijenata može se uočiti da metali kao što su Al, Fe, Co, Cr i Pb koji imaju male koeficijente transfera iz zemljišta u koren, ostaju dobro vezani za koloide sedimenata.

Povećana koncentracija ovih teških metala u korenu i niska vrednost translokacije u nadzemne delove je ukazala na njihovu pogodnost za fitostabilizaciju.

Tabela 25. Srednje vrednosti biokoncentracionih faktora (BCF) – odnos koncentracije elemenata u korenu i zemljištu kao zbira prve tri faze sekvencijalne ekstrakcije

BCF _{sr}	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Co
koren/zemljište	0,61	0,07	0,10	1,21	0,19	0,60	0,26	0,28	0,30	1,34	0,13

5.3.2 Aktivna uloga stabla biljke *Conyza canadensis* L. pri usvajanju metala

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanih uzoraka biljke *Conyza canadensis* L iz tabele 20b vidi se da je najzastupljeniji element u stablu-kalcijum. Esencijalni elementi u koje spada kalcijum su važni jer oni lako prolaze korensku barijeru i lako prelaze u nadzemni deo biljke, gde se mobilisu do cveta. Magnezijum je odmah posle kalcijuma u odnosu na sve ostale ispitivane elemente. Pristupačnost kalcijuma i magnezijuma u nadzemnom delu biljke, odnosno u stablu veoma je važna za rast i razvoj biljke.

Mobilnost aluminijuma u stablu biljke relativno je mala u odnosu na značajno veliku absorpciju ovog metala u korenovom sistemu. Uzorci koji su manje usvojili aluminijuma u stablu biljke, verovatno su rezultat povećane kiselosti rizosfere korena koja je dovela do smanjenja rastvorljivosti jedinjenja aluminijuma i dalje pokretljivosti. Mobilnost gvožđa u stablo biljke u odnosu na druge ispitivane elemente je mala. Upoređivanjem njegove akumulacije u korenu biljke koja je veoma jaka i značajna, može se primetiti relativno mala mobilnost gvožđa u stablu u odnosu na koren. U prilog ovoj tvrdnji, dobijene vrednosti TF_{sr} (Tabela 26) za Fe (0,10), ukazuju da se on značajno manje translocira u stablo. Redosled organa biljke po koncentraciji usvojenog gvožđa je sledeći: koren>cvet>stablo.

Kadmijum je toksičan element i vrlo se lako kreće ka stablu biljke za razliku od kobalta koji se veže za koren. Značajno manje koncentracije kobalta i kadmijuma određene su u stablu biljke. Najveću koncentraciju kadmijuma apsorbovao je uzorak stabla 5 sa 0,864 µg/g. Kod ove biljke intenzitet transporta kadmijuma u nadzemne organe je u dobroj korelaciji sa njegovom koncentracijom u zemljištu. Dobijene srednje vrednosti BCF za Cd (1,21) pokazuju tendenciju akumulacije značajne količine ovog elementa u korenu u odnosu na vrednosti BCF_{sr} za Co (0,13). Može se reći da kadmijum jednom usvojen

korenovim sistemom od strane biljke, dalje se veoma dobro kreće ka nadzemnim delovima biljke. To potvrđuju srednja vrednost TF za Cd (1,82), koja govori o značajnoj translokaciji iz korena u stablo biljke.

Cink pokazuje značajnu pokretljivost kroz stablo biljke u odnosu na koren. Redosled organa po koncentraciji usvojenog cinka je sledeći: cvet>stablo> koren. Zbog višestruke uloge u razvoju biljaka, nedostatak cinka izaziva velike promene, kako u razmeni materija, tako i u morfološkoj i anatomskoj građi biljaka. Cink se ubraja u umereno toksične metale. Njegova toksičnost za biljke manja je od bakra. U slučajevima viška cinka, kod biljaka dolazi do nižeg rasta, smanjenja korenovog sistema, obrazovanja sitnih listova i nekroze listova. Cink pokazuje veću mobilnost kroz biljku nego bakar.

Bakar pokazuje relativno značajnu mobilnost u stablu biljke *Conyza canadensis L* (Tabela 26). Ascedentni transport i revtilizacija u velikoj meri zavise od stepena obezbeđenosti biljke ovim elementom. Ako ga nema dovoljno, premeštanje iz korena u nadzemne organe je neznatno. Njegova biodostupnost i pristupačnost u stablu biljke raste sa povećanjem pH zemljišta. Tako je maksimalna koncentracija bakra u stablu 9,533 µg/g. Iz rezultata se zaključuje da je zajednička raspoloživost cinka i bakra u stablu biljke najveća u uzorku 5. Najmanja koncentracije bakra koja je usvojena u stablu nađena je u uzorku 8 sa 3,251 µg/g. Redosled organa po koncentraciji usvojenog nikla je sledeći: cvet>koren>stablo. Nikal, za razliku od olova i kadmijuma, ima dobru pokretljivost kako u ksilemu tako i u floemu. Uočeno je da višak nikla izaziva hlorozu koja podseća na hlorozu izazvanu nedostatkom gvožđa. Nikal nepovoljno utiče ne samo na pokretljivost, odnosno translokaciju gvožđa, već i na samo njegovo usvajanje.

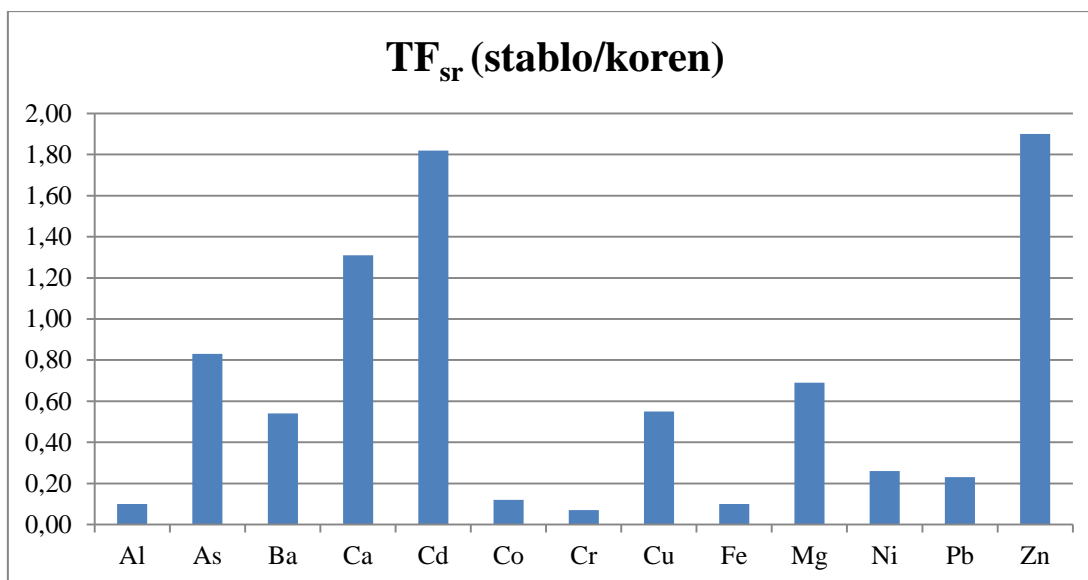
Taloženje olova u korenu biljake *Conyza canadensis L*, intenzivnije je u odnosu na nadzemne delove (Tabela 26). Biljka olovo u neorganskom obliku slabo usvaja i premešta u nadzemne organe, izuzev na kiselim zemljištima.

Na osnovu dobijenih rezultata, pristupačnost hroma u stablu biljke je veoma mala, on ostaje zarobljen u korenu biljke što je u skladu sa rezultatima drugih autora. Neki autori [116] su našli da 90% usvojenog hroma ostaje zarobljeno u korenu biljke dok su neki ustanovili [117] da se samo oko 1% hroma translocira u nadzemne delove biljke. Toksičnost hroma zavisi od hemijskog oblika u kome se nalazi. Tako, šestovalentni hrom koji je manjih dimenzija nego trovalentni i koji je rastvoran u vodi može lakše prolaziti kroz ćelijski zid biljke i transportovati se do stabla i cveta. On ima tendenciju

da bude hidrolizovan i adsorbovan na katjonska izmenjiva mesta u ćelijama i ćelijskim zidovima biljke, što dovodi do njegove imobilizacije. Vrednosti izračunatih srednjih vrednosti translokacionih faktora ukazuju da biljka značajnu količinu određenih elemenata, pre svega Zn i Cd a potom i As, Cu i Ba translocira iz korena do stabla.

Tabela 26. Translokacioni faktor (TF) – odnos koncentracija elemenata u stablu i korenu

br.	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
1	0,08	1,53	0,32	0,90	3,22	0,27	0,08	0,93	0,12	1,28	0,26	0,28	2,86
2	0,03	2,14	0,32	1,38	0,80	0,00	0,01	0,33	0,04	0,46	0,13	0,17	1,91
3	0,06	0,56	0,56	1,17	1,39	0,00	0,04	0,50	0,05	0,44	0,28	0,43	1,50
4	0,04	0,46	0,44	1,18	1,80	0,00	0,01	0,31	0,04	0,59	0,26	0,06	2,18
5	0,11	0,58	0,76	1,45	2,14	0,02	0,08	0,57	0,12	0,49	0,44	0,24	2,13
6	0,04	0,47	0,37	1,18	1,04	0,00	0,02	0,33	0,04	0,46	0,16	0,11	1,50
7	0,24	0,61	0,64	1,34	1,85	0,13	0,20	0,60	0,21	0,52	0,33	0,25	1,74
8	0,06	0,43	0,55	1,23	0,63	0,00	0,02	0,32	0,06	0,69	0,22	0,22	1,06
9	0,24	0,78	0,67	1,52	3,05	0,14	0,20	0,68	0,23	0,80	0,29	0,54	2,53
10	0,10	0,60	0,76	1,78	2,26	0,05	0,06	0,94	0,09	0,74	0,55	0,01	1,54
TF_s	0,10	0,83	0,54	1,31	1,82	0,12	0,07	0,55	0,10	0,69	0,26	0,23	1,90



Slika 23. Srednje vrednosti TF

Na osnovu dobijenih rezultata (Tabela 26), elementi Zn, Cd i Ca pokazali su značajnu translokaciju iz korena biljke u stablo, vrednosti translokacionih faktora veće su od 1, što je preduslov za efikasnu fitoekstrakciju i nagomilavanje metala u nadzemne delove. Najveću vrednost translokacije iz korena u stablo pokazao je cink ($TF_{sr}=1,90$). Visoke translokacione vrednosti od korena do stabla ($TF_{sr}>1$), za elemente Cd (1,82) i Ca (1,31), ukazale su da ova biljka ima dobre karakteristike da se koristi u fitoekstrakciji ovih metala. Srednje vrednosti TF biljke bile su manje od 1 za As (0,83), Mg (0,69) i Ba (0,54).

5.3.3 Aktivna uloga cveta biljke *Conyza canadensis* L. pri usvajanju metala

Stepen transporta metala iz korena u više delove biljke do cveta zavisi od vrste biljke, metala i uslova životne sredine. Najveću količinu vode biljka usvoji preko korenovog sistema, propusti je kroz svoj organizam i vraća je na kraju u atmosferu. Stvorena organska materija u nadzemnim delovima biljke prenosi se vodom kroz sprovodni sistem (floem) u druge delove biljke. Foliarna apsorpcija metala ima dva mehanizma, nemetabolički, koji je verovatno osnovni i metabolički, odgovoran za transport jona kroz plazmu membrane u ćelijske protoplasti [118].

Koncentracija kalcijuma je značajno veća u cvetu nego u stablu, a najmanja je u korenovom sistemu. Faktor translokacije iz korena u cvet ($TF_{sr}=5,39$, Tabela 27b) ukazuje da se kalcijum akumulira u cvetu. Magnezijum, na osnovu dobijenih rezultata, se dobro translocira od korena do cveta. On se veoma lako kreće do cveta biljke, gde je maksimalna količina transportovana u uzorku 2 sa 2,536 mg/g. Ovo se može potvrditi dobijenim vrednostima faktora translokacije ($TF_{sr}=3,11$). Još jedan element se slabo zadržava u korenu biljke i lako se kreće do cveta je kadmijum [119]. Akumulacija kadmijuma po organima delova biljke, pokazuje količinsku zavisnost, gde sa povećanjem koncentracije metala u zemljištu dolazi do povećanja koncentracije metala u svim biljnim organima. Koncentracija kadmijuma varirala je od 0,524 $\mu\text{g/g}$ u korenu biljke, preko stabla 0,864 $\mu\text{g/g}$ do najveće 1,043 $\mu\text{g/g}$ u cvetu. Da kadmijum ne pokazuje veliku apsorpciju iz zemljišta u cvet pokazuje BCF_{sr} (0,60, Tabela 27a), ali zato kada se akumulira u korenu, pokazuje značajnu translokaciju ($TF_{sr}=2,30$, Tabela 27b).

Cink pokazuje drastično veću mogućnost translokacije, što je preduslov za efikasnu fitoekstrakciju i nagomilavanje metala u nadzemnim delovima biljke (stablo i cvet). Najveće opterećenje cinka bilo je u cvetu biljke sa 116,743 $\mu\text{g/g}$. To potvrđuju i BCF_{sr} za apsorpciju cinka iz zemljišta u cvet (1,21, Tabela 27a). Uzimajući u obzir sve ispitivane elemente, može se zaključiti da je cink posle kalcijuma najefikasniji u procesu translokacije iz korena u cvet ($TF_{sr}=4,64$, Tabela 27b). Cvet biljke *Conyza canadensis L* takođe usvaja značajnu količinu bakra. Maksimalna koncentracija bakra akumulirana je u uzorku 5 sa 35,958 $\mu\text{g/g}$. Određene metalofite mogu da nagomilavaju čak i do 1000 mg Cu/kg u listovima [119]. Navedeni rezultati ukazuju na značajnu sposobnost akumulacije bakra u cvetu biljke *Conyza canadensis L*, gde je BCF_{sr} faktor veći od 1, što bi je po [121] moglo svrstati u hiperakumulatore. Ukupna koncentracija arsena u pojedinim delovima *Conyza canadensis L* je značajno varirala. Minimumi sadržaja su pronađeni u korenu (4,400 $\mu\text{g/g}$) i maksimalni u cvetu (10,927 $\mu\text{g/g}$). Primećena je značajna pokretljivost i nikla iz korena u cvet. Ovo se može potvrditi srednjim vrednostima faktora translokacije iz korena u cvet TF (1,01). Da se više od 50% apsorbovanog nikla zadržava u korenu potvrdili su i [122] što je objašnjeno nagomilavanjem nikla u katjonskim jonoizmenjivačkim mestima zidova ksilema parenhimskih ćelija i imobilizacijom u vakuolama korena [123].

Tabela 27a. Biokoncentracioni faktor (BCF) –odnos koncentracije elemenata u cvetu i zemljištu

br.	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
1	0,03	0,55	0,13	2,50	0,38	0,03	0,02	0,79	0,02	0,48	0,07	0,05	1,03
2	0,03	0,55	0,10	1,40	0,27	0,02	0,01	0,83	0,02	0,44	0,05	0,02	0,74
3	0,04	0,15	0,20	2,93	0,88	0,01	0,01	1,86	0,02	0,47	0,08	0,02	1,10
4	0,02	0,12	0,11	2,50	0,67	0,02	0,01	1,58	0,01	0,53	0,16	0,02	1,43
5	0,08	0,27	0,25	3,09	1,35	0,05	0,04	2,05	0,05	0,55	0,13	0,04	2,14
6	0,02	0,12	0,13	2,58	0,76	0,01	0,01	1,64	0,01	0,44	0,10	0,02	1,44
7	0,06	0,17	0,18	1,92	0,64	0,03	0,02	0,91	0,03	0,46	0,09	0,03	1,43
8	0,02	0,12	0,08	1,55	0,19	0,01	0,01	1,04	0,01	0,40	0,05	0,01	0,88
9	0,09	0,16	0,20	2,00	0,38	0,06	0,05	1,21	0,05	0,51	0,11	0,04	1,15
10	0,03	0,36	0,15	2,08	0,45	0,00	0,01	0,74	0,02	0,33	0,06	0,03	0,71
TF_s	0,04	0,26	0,15	2,26	0,60	0,02	0,01	1,26	0,02	0,46	0,09	0,03	1,21

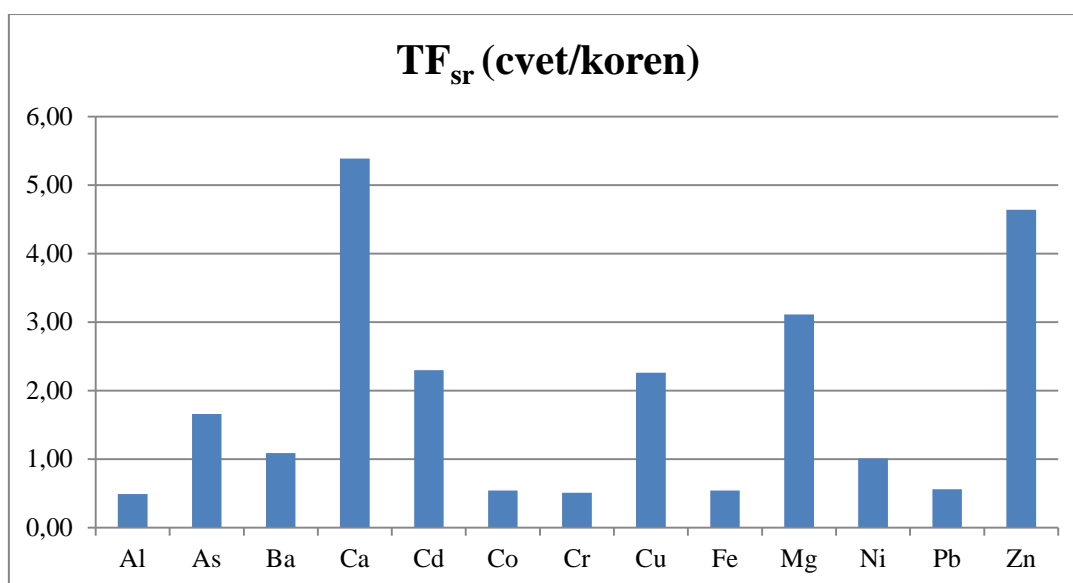
Tabela 27b. Translokacioni faktor (TF) –odnos koncentracije elemenata u cvetu i korenu

br.	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
1	0,15	1,90	0,45	4,33	3,23	0,28	0,15	1,39	0,22	1,92	0,46	0,32	3,74
2	0,34	3,41	0,90	5,78	0,95	0,56	0,37	2,60	0,47	3,01	0,92	0,55	5,11
3	0,37	1,16	1,05	5,08	1,940	0,32	0,38	2,23	0,42	2,67	1,05	0,53	4,76
4	0,18	0,84	0,72	5,68	1,95	0,23	0,19	1,83	0,23	3,58	1,21	0,49	5,20
5	0,95	1,18	1,73	6,61	2,59	1,26	1,04	2,14	1,08	4,11	1,50	0,84	5,44
6	0,15	0,80	0,65	5,40	1,23	0,13	0,16	1,64	0,20	2,88	0,80	0,34	4,54
7	0,56	1,36	1,36	4,70	3,69	0,58	0,56	2,50	0,55	3,16	0,88	0,64	5,84
8	0,27	1,00	0,93	4,76	0,84	0,26	0,28	2,33	0,31	3,60	0,82	0,53	3,40
9	1,38	1,88	1,46	5,06	3,06	1,26	1,43	2,39	1,41	3,13	1,46	1,26	5,37
10	0,53	3,04	1,66	6,50	3,56	0,74	0,54	3,52	0,55	3,04	1,03	0,07	3,01
TF_s	0,49	1,66	1,09	5,39	2,30	0,54	0,51	2,26	0,54	3,11	1,01	0,56	4,64

Hrom pokazuje značajnu apsorpciju u korenu biljke a dalja mobilnost do cveta je relativno mala (Tabela 27b). Takođe postoji relativno mala pokretljivost olova i kobalta od korena do cveta biljke.

Vrednosti dobijenih BCF_{sr} ukazuju da biljka *Conyza canadensis L.* apsorbuje neke teške elemente kao što su Cu (1,26), Zn (1,21) i Cd (0,60), pri čemu najveću količinu ovih metala nagomilava u cvetovima. Elementi kao Al, Co, Cr, Fe, Pb pokazuju veoma malu pokretljivost iz zemljišta u cvet, što znači da se akumuliraju u korenu biljke.

Na slici br.24 prikazane su dobijene vrednosti translokacionih faktora za određivane elemente.

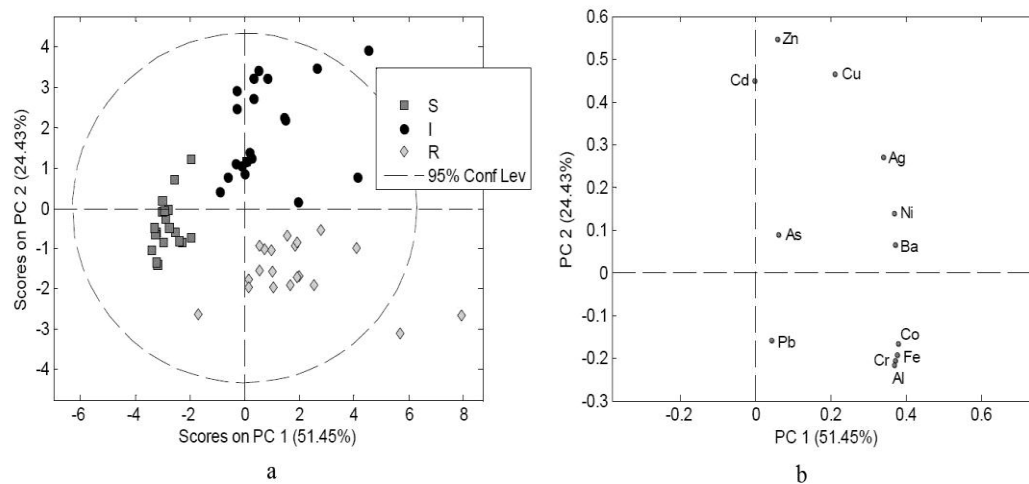


Slika 24. Srednje vrednosti TF

Najveće vrednosti koeficijenta translokacije u cvet ($TF_{sr} > 1$), nađene su za elemente: Ca (5,40), Zn (4,64), Mg (3,11), Cd (2,30) i Cu (2,26). Dok su najmanje vrednosti TF_{sr} pokazali sledeći metali: Al (0,49), Pb (0,56), Cr (0,51), Fe (0,54) i Co (0,54). Ovi elementi a naročito Al, ostaju zarobljeni u korenu. Dobijeni rezultati pokazuju da elementi Ca, Zn, Mg, Cd, Cu, As, koji su translocirani u cvet imaju značajno veće vrednosti TF_{sr} u poređenju sa korenom.

PCA analiza je dala model dve komponente koji objašnjava 75,88% ukupne varijanse. Prva glavna komponenta, PC1, čini 51,45% od ukupne varijanse podataka, a druga PC2, čini 24,43%. Uzimajući u obzir PC1 i PC2 komponente, dobijaju se tri karakteristične

grupe uzoraka koje se grupišu a pripadaju različitim delovima biljke i to su: koren, stablo i cvet (Slika 25).



Slika 25. PCA, a) grafik skorova S (stablo), I (cvet) R (koren); b) grafik loadinga

Primećuje se dobro razdvajanje metala Zn, Cu i Cd unutar uzoraka cveta (I) od uzoraka druga dva dela biljke stabla (S) i korena (R). (Slika 25b). S druge strane, koncentracije metala Al, Cr, Fe i Co-a su glavni elementi koji dovode do razdvajanja uzoraka korena od drugih uzoraka koji pripadaju stablu i cvetu.

Otpornost biljaka prema teškim metalima svodi se na dva mehanizma: izbegavanje (selektivnosti) apsorpcije i detoksikacija na nivou ćelije. Ćelijski zid predstavlja prvu barijeru u odbrani ćelije od teških metala a samo manja količina dolazi do protoplazme [114]. Na osnovu rezultata dobijenih ispitivanjem koncentracije metala u nadzemnom delu biljke *Conyza canadensis L*, došli smo do zaključka da koncentracija elemenata opada u sledećem nizu: Ca>Mg>Al>Mg>Fe>Zn>Cu>Ba>Ni>As>Cr>Cd>Pb>Co.

Conyza canadensis L pokazuje dve najvažnije karakteristike, bitne za fitoremedijaciju, a to su mogućnost brzog stvaranja velike biomase i mogućnost usvajanja metala u nadzemnim delovima u velikim količinama [115], [44]. Znači kombinacija visoke akumulacije metala i velike proizvodnje biomase daje najbolje rezultate u uklanjanju metala.

6. Zaključak

Cilj ovog rada je bio da se analiza bioraspoloživosti elemenata u uslovima koji vladaju u ispitivanoj sredini deponije pepela pasivne kasete termoelektrane Kolubara A, određivanje njihove pokretljivosti i eventualne toksičnosti.

U ovom radu rađena je izmenjena sekvencijalna ekstrakcija koja je obuhvatala pet faza. Navedena ekstrakcija omogućila je identifikaciju interakcija makro i mikroelemenata sa supstratima i na osnovu toga procenu njihove mobilnosti u ispitivanim uzorcima. Potom je u drugom delu teze, ispitivan sadržaj elemenata u delovima biljke *Conyza canadensis* L (koren, stablo i cvet). Analizirano je prisustvo trinaest mikro i makro -elemenata ICP-OES metodom i to: As, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb i Zn. Na osnovu dobijenih koncentracija izvedeni su sledeći zaključci:

- Dobijene koncentracije elemenata: Fe, As, Cd i Mg prilikom sekvencijalne ekstrakcije elektrofilterskog pepela, značajno se razlikuju u odnosu na koncentracije iz uzoraka pepela aktivne kasete. Isto tako, koncentracije Ca, Co, Ni, Pb i Zn dobijene iz uzoraka pepela aktivne kasete, značajno se razlikuju od količina ekstrahovanih iz uzoraka pepela pasivne kasete
- Sagorevanje uglja, ne dovodi do bitnih izmena u intrafaznim asocijacijama ispitivanih elemenata u trećoj i petoj fazi. Kod većine elemenata, najveće ekstrahovane količine su se javile u trećoj fazi sekvencijalne ekstrakcije
- U uzorcima elektrofilterskog pepela, u mineralnoj fazi zapaža se značajno izdvajanje svih ispitivanih elemenata. Najveće koncentracije pokazali su metali Al, Ca i Cd koji su vezani za alumosilikate i kristalne okside gvožđa. Za razliku od koncentracija cinka koje nisu pronađene u petoj fazi, uočava se značajno izdvajanje koncentracija magnezijuma. U ovoj fazi u pepelu pasivne kasete prisutni su rastvorni alumosilikati magnezijuma
- PCA analiza ukazuje da su u petoj fazi elektrofilterskog pepela, prisutna rastvorna jedinjenja kalcijuma i magnezijuma. Značajno veće koncentracije kalcijuma rezultat je sagorevanja uglja ali i uticaja procesa dekarbonizacije vode na HPV postrojenju jer se otpadna voda od pranja peščanih filtera šalje na deponiju aktivne kasete.

- Najveći deo gvožđa je ekstrahovan u trećoj fazi, što ukazuje da je Fe dominantno prisutan u obliku hidratizanih, amorfni i delimično kristalizanih oksida
- Kod arsena se zapaža linearno povećanje koncentracija kod svih uzoraka u mobilnijim fazama (prve tri faze ekstrakcije), a onda nagli pad u četvrtoj i petoj fazi ekstrakcije. Veliki deo arsena se izdvaja iz adsorbovanih i jonoizmenjivačkim frakcijama pepela aktivne kasete što ukazuje na njegov ozbiljan ekološki problem.
- Promene u jonskoj sili transportne vode imaju uticaj na sve ispitivane elemente ali najveći uticaj se ispoljava na gvožđe, magnezijum, arsen i kobalt
- Rezultati dobijeni primenom PCA, pokazali su da se najviše izdvojene koncentracije Zn, Cr i Ba nalaze u prvoj, adsorbovanoj fazi, elektrofilterskog pepela a da je sadržaj Mg, Co, Cu, Cd, Ni, As i Pb značajno veći u prvoj frakciji sekvencijalne ekstrakcije, iz uzoraka aktivne kasete. Dok se iz uzoraka pasivne kasete PA ekstrakcijom izdvajaju u drugoj, jonoizmenjivačkoj fazi metali: Al, Fe, Co, Cr, Ni i Pb. Ovi elementi su važni sa stanovišta zaštite životne sredine jer se sa promenom uslova, menja njihova mobilnost i raspoloživost u zemljištu
- Koren biljke *Conyza canadensis L* se odlikuje većom količinom Al, Cr, Fe, Pb-a i Co dok se u cvet translociraju Cd, Cu, i Zn. Sadržaj svih analiziranih metala najmanji u stablu. Biljka *Conyza canadensis L* na osnovu izračunatih faktora $BCF > 1$ i $TF < 1$, može biti korisna za fitostabilizaciju elemenata kao što su: Al, Fe, Co, Cr i Pb na ispitivanom zemljištu
- Elementi Zn, Cd, As i Cu pokazali su značajnu translokaciju iz korena biljke u stablo, jer su njihove vrednosti translokacionih faktora veće od 1, što je preduslov za efikasnu fitoekstrakciju i nagomilavanje metala u nadzemne delove
- Biljka *Conyza canadensis L* pokazuje dve važne karakteristike, pogodne za fitoremedijaciju, mogućnost brzog stvaranje velike biomase i mogućnost usvajanja više metala u cvetovima.
- Na osnovu izračunatih BCF i TF faktora biljka *Conyza canadensis L*, nije hiperakumulator, ali predstavlja dobar akumulator kadmijuma i cinka. Na osnovu dobijenih rezultata ovog istraživanja *Conyza canadensis L* bi mogla da je okarakterise kao pogodna biljka za fitoremedijaciju odlagališta pepela.

7. Literatura

- [1] Nikolić, P., Dimitrijević, D. 1991. Ugalj Jugoslavije, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd.
- [2] Pantić, N., Nikolić, P. 1973. Ugalj, Univezitet u Beogradu, Naučna knjiga, Beograd.
- [3] Čalić, N., Andrić, Lj. 2010. Rudarstvo i održivi razvoj u Srbiji, I Međunarodni simpozijum Rudarstvo 2010, Tara, Zbornik radova str.1-9.
- [4] Dangić, A., Simonović, B., Cvetković, Lj., Nikolić, V., Milošević, J. 2007a. Assesments of impacts of firirng of lignite from the Kolubara basin (Serbia) in power 4 stations to the enviroment based on geochemical and mineralogical studies. *Balkanmine 2007 - 2nd Balkan Mining Congress, Belgrade, Book of Proceedings*, 415-420.
- [5] Nikolić, P. 1990. Ugalj Jugoslavije: geologija i proizvodno razvojni potencijali ležišta i rudnika uglja, Pronalazaštvo, Beograd.
- [6] Milosavljević, R. 1974. Metode ispitivanja mineralnih sirovina u pripremi mineralnih sirovina, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
- [7] Dangić, A., Simonović, B., Dimitrijević, D., Vasić, N., Babović, M. 2009. Petrography and Geochemistry of Lignite, Kostolac Basin, Serbia: Importance to Mining. *3rd Balkan Mining Congress, Balkanmine 2009, 1-3 October, Izmir-Turkey*, 67-75.
- [8] Ratale H. M., David F., Colin R. W., Petrus C. P., Zhongsheng, L. 2011, Behaviour of coal mineral matter in sintering and slagging of ash during the gasification process, *Fuel Processing Technology* **92** (8), 1426–1433.
- [9] Srinivasachar, S., Helble, J. J., Boni, A. A., Shah, N., Huffman, G. P., Huggins. F. E. 1990. Mineral behavior during coal combustion, *Progress in Energy and Combustion Science* **16** (4), 293–302.
- [10] Van Dyk, J. C., Benson, S. A., Laumb, M. L., Waanders, F. B. 2009. Coal and coal ash characteristics to understand mineral transformations and slag formation. *Fuel* **88** (6), 1057–1063.

- [11] Vassilev, S. V., Kitano, K., Takeda, Sh., Tsurue, T. 1995. Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility, *Fuel Processing Technology* **45**, 27–51.
- [12] Zhang, L., Jiao, F., Binner, E., Bhattacharya, S., Li, Ch. 2011. Experimental investigation of the combustion of bituminous coal in air and O₂/CO₂ mixtures: 2. Variation of the transformation behaviour of mineral matter with bulk gas composition, *Fuel* **90**, 1361-1369.
- [13] Zhao, Y., Zhang, J., Zheng, Ch. 2012. Transformation of aluminium rich minerals during combustion of a bauxite-bearing Chinese coal, *International Journal of Coal Geology* **94**, 182-190.
- [14] Popović, A., Đorđević, D. 2005. Speciation of selected trace and major elements in lignite used in Nikola Tesla A power plant Obrenovac, *Journal. Serb. Chem. Soc* **70** (12), 1497–1513.
- [15] Knežević D. 1982. Nova tehnologija deponovanja pepela i šljake u TE Nikola Tesla-A, Rudarski glasnik br.3, Beograd, str.40-43.
- [16] Tomanec, R. 2000. Metode ispitivanja mineralnih sirovina u PMS-Izdanje: Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd.
- [17] Životić, M., Stojiljković, D., Jovović, Čudić, V.A. 2012. Mogućnost korišćenja pepela i šljake sa deponije termoelektrane Nikola Tesla kao otpada. *Hem. Ind.* **66** (3), 403–412.
- [18] Smeda, A., Zyrnicki, W. 2002. Application of sequential extraction and the ICP-AES method for study of the partitioning of metals in fly ashes. *Microchemical Journal* **72**, 9–16.
- [19] Brzaković, P. 2002. Osnovne karakteristike i sistematizacija pepela iz termoelektrane Kostolac. Savetovanje: Energetski kompleks Kostolac i životna sredina, Zbornik radova str.139-143.
- [20] Haynes, R. J. 2009. Reclamation and revegetation of fly ash disposal sites, *J. Environ Manage* **90** (1), 43-53.
- [21] Ahmaruzzaman, M. 2010. A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, 327-363.

- [22] Boycheva, S. 2012. Fly ash from thermal power plants burning domestic lignite coals as a silicate material for zeolite synthesis, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **47** (2), 155-160.
- [23] Dangić, A. 2001. A general geochemical-geological approach to the problems of mining impacts to the environment. *Third International Symposium Mining and Envir. Protection, Belgrade, Proceedings*, 387-391.
- [24] Wei, Z., Wu, G., Su, R., Li, C., Liang, P. 2011. Mobility and contamination assessment of mercury in coal fly ash, atmospheric deposition, and soil collected from Tianjin, China, *Environ Toxicol Chem* **30** (9), 1997-2003.
- [25] Achternbosch, M., Brautigam, K. R., Hartlieb, N., Kupsch, C., Richers, U., Stemmermann, P. 2005. Impact of use of waste on trace element concentrations in cement and concrete, *Waste Manage. Res.* **23** (4), 328-337.
- [26] Tokalić, R., Marinković, P., Dević, G., Zildžović, S. 2013. Preliminary Examination of the system fly ash-bottom ash-flue gas desulphurization gypsum-portland cement-water for road construction. *Journal of Chemistry*, 421480-421487
- [27] Helble, J. J. 2000. A model of air emissions of trace metallic elements from coal combustors equipped with electrostatic precipitators, *Fuel Process. Technol* **63**, 125-147.
- [28] Knežević, D. 1998. Deponovanje pepela u obliku guste hidromešavine, *Elektroprivreda* br.3, Beograd, str.107-111.
- [29] Krgović R., Trifković J., Milojković-Opsenica D., Manojlović D., Mutić J. 2014. Leaching of major and minor elements during the transport and storage of coal ash obtained in power plant. *Scientific World Journal*, 212506-212514
- [30] Gajić, G., Pavlović, P., Kostić, O., Jarić, S., Đurđević, L. 2013. Ecophysiological and biochemical traits of three herbaceous plants growing on the disposed coal combustion fly ash of different weathering stage, *Arch. Biol. Sci* **65** (4), 1651-1667.
- [31] Đorđević-Miloradović, J., Miloradović, M., Savić, N. 2012. Rekultivacija i ozelenjavanje deponija jalovišta i pepelišta u Kostolcu, PD Rekultivacija i ozelenjavanje Nikole Tesle bb, Kostolac.

- [32] Fang, M., J.W. C.Wong, K.K. Ma, M.H. Wong. 1999. Co-composting of sewage sludge and coal fly ash: nutrient transformations, *Bioresource Technology*, **67** (1), 19–24.
- [33] Gaiind, S., Gaur, A. C. 2004. Evaluation of fly ash as a carrier for diazotrophs and phosphobacteria, *Bioresource Technology* **95**, 187–190.
- [34] Stamenov, D., Jarak, M. 2012. Effect of Microbial Inoculants on the Yield of English Ryegrass, and number and diversity of rhizospheric microorganisms, *Research Journal of Agricultural Science* **44** (2), 93-99.
- [35] Menon, M. P., Sajwan, K. S., Ghuman, G. S., James, J., Chandra, K. 1993. Fly ash-amended compost as a manure for agricultural crops, *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, **28** (9), 2167-2182.
- [36] Acton D. F., Gregorich, L. J. 1995. The Health of Our Soils: Toward sustainable agriculture in Canada, Centre for Land and Biological Resources Research (Canada), Agriculture and Agri-Food Canada.
- [37] Singh, J. S., Pandey, V. C. 2013. Fly ash application in nutrient poor agriculture soils: Impact on methanotrophs population dynamics and paddy yields, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **89**, 43–51.
- [38] Ricou, P., Lecuyer, I., Le Cloirec, P. 1999. Removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} by adsorption onto fly ash and fly ash/lime mixing, *Wat. Sci. Technol.* **39** (10), 239–247.
- [39] Furuya, K., Yoshihiro M., Chiba, T., Kikuchi, T. 1987. Elemental characterization of particle size-density separated coal fly ash by spectrophotometry, inductively coupled plasma emission spectrometry and scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray analysis, *Environ. Sci. Technol.* **21**, 898-903.
- [40] Vassileva, C., Vassilev, S. 2005. Behaviour of inorganic matter during heating of Bulgarian coals. 1. Lignites. *Fuel Processing Technology* **86**, 1297–1333.
- [41] Ratafia-Brown J. A. 1994. Overview of trace elements partitioning in flames and furnaces of utility coal-fired boilers, *Fuel Process. Technol.* **39** (2), 139–157.
- [42] Martinez-Tarazona, M. R., Spears, D. A. 1996. The fate of trace elements and bulk minerals in pulverised coal combustion in a power station *Fuel Process. Technol* **47**, 79–92.

- [43] Wouterlood, H., Bowling, K. 1979. Removal and Recovery of Arsenious Oxide from Flue Gases, *Environ. Sci. Technol.* **13** (1), 93–97.
- [44] Đurđević, L., Mitrović, M., Gajić, G., Jarić, S., Kostić, O., Oberan, Lj., Pavlović, P. 2011. An allelopathic investigation of the domination of the introduced invasive *Conyza canadensis* L. *Flora* **206**, 921–927.
- [45] Weaver, S. 2001. The biology of Canadian weeds. 115. *Conyza canadensis*, *Can. Journal. Plant Sci* **81**, 867–875.
- [46] Watanabe M. E. 1997. Phyto-remediation on the brink of commercialization, *Environ Sci Technol* **31**, 182–186.
- [47] Baker AJM, Reeves RD, McGrath SP. 1991. In situ decontamination of heavy metal polluted soils using crops of metal-accumulating plants—a feasibility study. In: Hinchee RE, Olfenbittel RF, editors. In situ bioreclamation. Stoneham, MA: Butterworth-Heinemann, 539-544.
- [48] Raskin I, Kumar, P. B. A. N., Dushenkov, S., Salt, D. E. 1994. Bioconcentration of heavy metals by plants. *Current Opinion in Biotechnology*, **5** (3), 285-290.
- [49] Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q., Ma, Q. L. 2006. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site, *J. Sci. Tot. Environ* **368**, (2-3), 456–46.
- [50] Li.M.S, Luo.Y.P and Z.Y.Su, 2007, Heavy metal concentrations in soils and plant accumulation in a restored manganese mineland in Guangxi, South China. *Environ. Pollut* **147**, 168-175.
- [51] Cui, S., Zhou, Q., Chao, L. 2007. Potential hyper-accumulation of Pb, Zn, Cu and Cd in enduring plants distributed in an old smeltery, northeast China. *Environmental Geology*, **51**,1043-1048.
- [52] Padmavathiamma, K. P., Li, Y. L. 2007. Phytoremediation Technology: Hyper-accumulation Metals in Plants, *Water Air Soil Pollut* **184**, 105–126.
- [53] Xue, L., Liu, J., Shi, S., Wei, Y., Chang, E., Gao, M., Chen, L., Jiang, Z. 2014. Uptake of heavy metals by native herbaceous plants in an antimony mine, *CLEAN-soil, air, water* **42**, 81-87.
- [54] Gratão, P. L., Prasad, M. N. V., Cardoso, P. F., Lea, P. J., Azevedo, R. A. 2005. Phytoremediation: green technology for the clean up of toxic metals in the environment, *Braz. J. Plant. Physiol* **17** (1), 53-64.

- [55] Ghosh, M., Singh, S. P. 2005. A Review on Phytoremediation of Heavy Metals and Utilization of It's by Products, *Ecology and Environmental Research* **3** (1), 1-18.
- [56] Lorestani, B., Cheraghi, M., Yousefi N. 2011. Phytoremediation Potential of Native Plants Growing on a Heavy Metals Contaminated Soil of Copper mine in Iran, *World Academy of Science, Engineering and Technology* **5**, 05-24.
- [57] Vangronsveld J. 2009. Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field, *Environ Sci Pollut Res* **16**, 765–794.
- [58] Prasad, M.N.V. and Freitas, H. 2000. Removal of toxic metals from the aqueous solution by the leaf, stem and root phytomass of *Quercus ilex* L. (Holly Oak). *Environmental Pollution* **110** (2), 277-283.
- [59] Asgharipour, M. R., Armin, M., Pooresmail. H. 2014. Plant growth promoting rhizobacteria (PGPR) alleviate toxicity of cadmium on germination and early seedling growth of fennel, *Int. Journal. Biosci.* **5** (1), 355-358.
- [60] Mertens, J., Vervaeke, P., De Schrijver, A., Luyssaert, S. 2004. Metal uptake by young trees from dredged brackish sediment: limitations and possibilities for phytoextraction and phytostabilisation. *Science of the Total Environment* **326**, 209-215.
- [61] Barman, S. C., Sahu, R. K., Bhargava, S. K., Chaterjee, C. 2000. Distribution of Heavy Metals in Wheat, Mustard, and Weed Grown in Field Irrigated with Industrial Effluents, *Bull. Environ. Contam. Toxicol* **64**, 489-496.
- [62] Baker, A. J. M., Brooks, R. R. 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements – a review of their distribution, ecology and phytochemistry, *Biorecovery Journal*, **1** (2), 81–126.
- [63] World Health Organization. 2010. Public Health and Environment, World Health Organization, 20 Avenue Appia, CH-1211 Geneva-27, Switzerland.
- [64] Baker, A. J. M., Reeves, R. D., Hajar, A. S. M. 1994. Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of metallophite *Thaspi caerulesceus*, *New Phytologist* **127** (1), 61-68.
- [65] McGrath S. P., Zhao, F. G. 2003. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils, *Curr. Opinion in Biotechnology Journal* **14** (3), 277–282.

- [66] Branquinho, C., Serrano, H. C., Pinto, M. J., Martins-Loucao, M. A. 2006. Revisiting the plant hyperaccumulation criteria to rare plants and earth abundant elements, *Environ. Pollut. Journal* **146** (2), 437–443.
- [67] Vassilev, V. S. and Menendez, R. 2005a. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 4. Characterization of heavy concentrates and improved fly ash residues, *Fuel* **84**, 973-991.
- [68] Vuković Ž., Mandić M., Vuković D. 1996. Natural radioactivity of ground waters and soil in the vicinity of the ash disposal site of the coal-fired power plant “Nikola Tesla” A, Obrenovac, *J. Environ. Radioact* **33**, 41-48.
- [69] Životić, D., Gržetić, I., Lorenz, H., Simić, V. 2008. U and Th in Some Brown Coals of Serbia and Montenegro and Their Environmental Impact, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **15** (2), 155–161.
- [70] Pickering, W. F. 1986. Metal ion speciation – soils and sediments (A review). *Ore Geology Reviews* **1**, 83-146.
- [71] López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Fiedler, H.D., Rubio, R., Rauret, G., Muntau, H., Quevauviller, Ph., 1998. CRM 601, A stable material for its extractable content of heavy metals. *Analyst* **123**, 1675-1677.
- [72] Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **51**, 844-851.
- [73] Rauret, G., Lopez-Sanchez, J., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, Ph. 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring* **1**, 57–61.
- [74] Abollimo, O., Malandrino, M., Giacomino, A., Mentasti, E., 2011. The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A review Part I. Extraction procedures, uni- and bivariate techniques and multivariate variable reduction techniques for pattern recognition. *Analytica Chimica Acta* **688**, 104-121.

- [75] Mossop, K.F., Davidson, C. M. 2003. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analitica Chimica Acta* **478**, 111–118.
- [76] Bacon, J. R., Davidson, C. M. 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst* **133**, 25-46.
- [77] Dalmacija, M. 2010. Procena potencijala remedijacije sedimenta kontaminiranog metalima primenom imobilizacionih agenasa, *Doktorska disertacija*, Novi Sad.
- [78] Popović, A. 2002. Specijacija mikroelemenata pepela lignita, *Doktorska disertacija*, Hemijski Fakultet Univerziteta u Beogradu.
- [79] Popović A., Đorđević D., Polić P. 2001. Trace and major element pollution originating from coal ash suspension and transport processes, *Environment International* **26**, 251-255.
- [80] Hill, S. J. 2007. Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications, *Blackwell Publishing Ltd*.
- [81] Boss, C. B., Fredeen, K. J. 1997. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Second Edition.
- [82] Dean, J. R. 2005. Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, *John Wiley & Sons Ltd*.
- [83] Salomons, W., Förstner, U. 1980. Trace metals analysis on polluted sediments. II. Evaluation of environmental impact. *Environmental Technology Letters* **51**, 506-517.
- [84] Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W.W., Stinngeder, G. J. 2004. Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions. *Pure and Applied Chemistry*, **76** (2), 415–442.
- [85] Manojlović, D. 2004. Analitički postupak za proučavanje uticaja ekohemijske prirode zemljišta na kvalitet vode budućeg akumulacionog jezera: akumulacija Rovni kao primer, *Doktorska disertacija*, Univerziteta u Beogradu, Hemijski fakultet.
- [86] Relić, D. 2012. Novi pristup u ispitivanju mobilnosti metala i metaloida u sedimentima primenom sekvencijalne ekstrakcije *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Beogradu.

- [87] Tessier, A., Rapin, F., Carignan, R. 1984. Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 183--194.
- [88] Kujundžić-Tiljak, M., Ivanković, D. Multivarijantne metode, [pdf.http://cms.mef.hr/meddb/slike/pisac15/file1528p15.pdf](http://cms.mef.hr/meddb/slike/pisac15/file1528p15.pdf).
- [89] Pallant, J.-M. 2007. SPSS Survival Manual: A step by step guide to data analysis using SPSS for Windows (version 15). Third edition, published by Allen and Unwin. Prevod na srpski jezik: SPSS-a za Windows (verzija 15). Prevod trećeg izdanja. Preveo Miljenko Šučur, izdanje Mikro knjiga.
- [90] Davis, J. C. 2002. Statistics and Data Analysis in Geology. John Wiley and Sons.
- [91] Pacyna, J. M. 1987. Atmospheric emissions of arsenic, cadmium, lead and mercury from high temperature processes in power generation and industry, lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment, in: T.C. Hutchinson, K.M. Meema (Eds.), Scope, Wiley, New Jersey.
- [92] Xu, M., Yan, R., Zheng, C., Qiao, Y., Han, J., Sheng, C. 2003. Status of trace element emission in a coal combustion process: a review, *Fuel Processing Technology* **85**, 215– 237.
- [93] Jakšić, S., Vučković, S., Vasiljević, S., Grahovac, N., Popović, V., Šunjka, D., Dozet, G. 2013. Akumulacija teških metala u *Medicago sativa* L. i *Trifolium pratense* L. na kontaminiranom fluvisolu, *Hem. Ind.* **67** (1), 95–101.
- [94] Gal J., Andrew S. H., Cuthbert, S. J. 2006. Chemical availability of arsenic and antimony in industrial soils, *Environ Chem Lett* **3**, 149–153.
- [95] Ferguson, J. E. 1990. The heavy elements: Chemistry, Environmental impact and Health effects. *Pergamon Press*, Oxford, England.
- [96] Kabata-Pendias, A and Pendias, H. 1989, Mikroelementi v počvah i rastenijah. Mir, Moskva.
- [97] Reljić, D., Djordjević, D., Popović, A., Blagojević, T. 2005. "Speciation of trace metals in the Danube alluvial sediments within an oil refinery", *Environmental International* **31**, 661-669.
- [98] Popović, A., Đorđević, D., Relić, D., Mihajlidi-Zelić, A. 2011. "Speciation of trace and major elements from coal combustion products of Serbian power plants (II)-Obilić power plant", *Energy Sources. Part A*, **33**, 2309-2318.

- [99] Sanchez D.M, Quejido A.J, Fernandez, M., Hernandez, C., Schmid, T., Millian, R., Gonzalez, M., Alde, M., Martin, R., Morante, R. 2005. Mercury and trace element fractionation in Almaden soils by application of different sequential extraction procedure, *Anal. Bioanal. Chem.* **381**, 1507-1513.
- [100] Prusty, B. G., Sahu, K. C., Godgul, G. 1994. Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India1., Contamination of stream sediments. *Chem. Geol.* **112**, 275-292.
- [101] Vasileios Antoniadis- PhD Thesis. 1998. Heavy metal availability and mobility in sewage sludge treated soils.
- [102] Soco, E., Kalemkiewicz, J. 2007. Investigations of sequential leaching behaviour of Cu and Zn from coal fly ash and their mobility in environmental conditions, *Journal of Hazardous Materials* **145**, 482–487.
- [103] Parka, H. J., Lamba, D., Paneerselvama, P., Choppala, G., Bolana, N., Chungd, J. 2011. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials* **185**, 549–574
- [104] Manojlović, M. 2014. Plodnost i tipovi zemljišta u pograničnom području, Poljoprivredni fakultet Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
- [105] Edroma, E. L. 1974. Copper pollution in Rwenzori National Park, Uganda. *Journal of Applied Ecology* **2**, 1043-1056.
- [106] Kirkham, M. B. 2006. Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments, *Geoderma*, **137** (1-2), 19-32.
- [107] Fritioff, A., Greger, M. 2003. Aquatic and Terrestrial Plant Species with Potential to Remove Heavy Metals from Stormwater, *International Journal of Phytoremediation* **5** (3), 211 – 224.
- [108] Fritioff, A., Greger, M. 2007. Functions as a proton-coupled symporter for phytosiderophore- and nicotianamine-chelated metals. *Journal Biol. Chem.* **279**, 9091–9096.
- [109] Adriano, D. C. 2001. Trace elements in terrestrial environments, Springer-Verlag, New York.
- [110] Bakirdere, S., Yaman, M. 2008. Determination of lead, cadmium and copper in roadside soil and plants in Elazig, Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment* **136**, 401-410.

- [111] Wang Fa Yuan, Lin XG, Yin R. 2007. Effect of Arbuscular Mycorrhizal fungal inoculation on heavy metal accumulation of Maize grown in a naturally contaminated soil, *Internacional Journal Phytorem* **9**, 345–353.
- [112] Zayed, A., Terry, N. 2003. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant Soil* **249**, 139–56.
- [113] Zayed, A., Lytle, C. M., Jin-Hong, Q., Terry, N., Qian, J. H. 1998. Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops. *Planta* **206**, 293– 299.
- [114] Kastori, R. 1983. Uloga elemenata u ishrani biljaka. Matica srpska, Novi Sad.
- [115] Kumar, P. B. A. N., Dushenkov, V., Motto, H., Raskin, I. 1995a. Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils. *Environmental Science and Technology*, **29** (5), 1232-1238.
- [116] Huffman E. W. D., Allaway, W. H. 1973. Chromium in plants: distribution in tissues, organelles and extracts and availability of bean leaf chromium to animals, *Journal Agric.Food.Chem* **21** (6), 982-986.
- [117] Desmet, G. A., de Ryter, G. A., Rigoet, A. 1975. Absorption and metabolism of Cr(VI) by isolated chloroplasts, *Phytochemistry*, **14**, 2585-2588.
- [118] Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 2001. Trace Elements in Soils and Plants, 3 rd ed., *CRC Press Inc., Boca Raton, FL*, pp. 413.
- [119] Alfany. A., Baldantoni, D., Maistro, G., Bartoli, G., Virzo de Santo, A. 2000. Temporal and spatial variation in C, N, S and trace element contents in the leaves of *Quercus ilex* within the urban area of Naples. *Environmental Pollution* **108**, 1-11.
- [120] Morrison, R. S., Brooks, R. R., Reeves, R. D., Malaisse, F., Horowitz, P., Aronson, M., Merriam, G. R. 1981. The diverse chemical forms of heavy metals in tissue extracts of some metal-lophytes from Shaba province, Zaïre. *Phytochemistry* **20**, 455–458.
- [121] Brooks, R. R. 1998. Plants that hyperaccumulate heavy metals. *Wallingford CAB International*, pp 380.
- [122] Cataldo, D. A., Garland, T. R., Wildung R. E. 1978. Nickel in plants: I. Uptake kinetics using intact soybean seedlings, *Plant Physiol* **62**, 563-565.

- [123]Seregin, I. V., Kozhevnikova, A. D. 2006. Physiological role of nickel and its toxic effects on higher plants, *Russ. Journal Plant Physiol.* **53**, 257-277.
- [124]Đorđević D., Radmanović D., Mihajlidi-Zelić A., Ilić M., Pfindt P., Vukmirović Z., Polić P. 2004. Associations of trace elements in aerosol at the south Adriatic coast, *Environmental Chemistry Letters*, 147-150.
- [125]Popović A., Đorđević D. 2009. pH-Dependent Leaching of Dump Coal Ash-Retrospective Environmental Analysis, *Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects*, **31** (17), 1553-156.
- [126]Sakan S., Đorđević D., Manojlović D., Polić P. 2009. Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments, *Journal of Environmental Management*, **90** (11), 3382-3390.
- [127]Austin D. E., Newland, L. W. 1985. Time-resolved leaching of cadmium and manganese from lignite and incinerator fly ash, *Chemosphere*, **14**, 41-51.
- [128]Hansen, H. K., Pedersen, A. J., Ottosen, L. M., Villumsen, A. 2001. Speciation and mobility of cadmium in straw and wood combustion fly ash, *Chemosphere*, **45** (1), 123–128

Biografija

Rada Krgović rođena je 16.08.1969.godine u Zemunu. Osnovnu i srednju školu završila je u Lazarevcu. Diplomirala je juna 2000. godine na Hemijskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu na Katedri za analitičku hemiju i stekla zvanje dipl. hemičar za istraživanje i razvoj sa prosečnom ocenom 7,00.

Zbog potrebe posla a u skladu sa zakonom o Visokom obrazovanju upisala je 2005/2006 godine master studije. Master rad odbranila je u decembru 2007. godine sa ukupnom prosečnom ocenom 10,00 i stekla zvanje master hemičar. Tokom master studija pohađala je obuku za rad na Thermo Scientific GC/MC u Novom Sadu na Tehnološkom fakultetu (2008). Učestvovala je u izradi više projekata kao i radova vezanih za snabdevanje vodom za piće kao i puštanje tih sistema prerade u rad.

Doktorske studije upisala je 2011/2012. godine na Hemijskom fakultetu Univerziteta Beograd kao stipendista Rudarskog basena RB „Kolubara“. Rezultati istraživanja poistekli iz ove doktorske disertacije, publikovani su u okviru tri rada i to: 2 rada u vrhunskim međunarodnim časopisima i 1 u međunarodnom časopisu.

Bibliografija

Radovi objavljeni u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja (M21)

1. Rada Krgović, Jelena Trifković, Dušanka Milojković-Opsenica, Dragan Manojlović, Marijana Marković, Jelena Mutić, “Phytoextraction of metals by *Erigeron canadensis* L. from fly ash landfill of power plant “Kolubara” Environmental Science Pollution Research, 2015, 10506-10515
2. R. Krgović, J. Trifković, D. Milojković-Opsenica, D. Manojlović, J. Mutić, “Leaching of major and minor elements during the transport and storage of coal ash obtained in power plant”, Sci. World J. 2014, 2014:212506.

Radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja (M23)

1. Nasser Ramdan Amaizah, Dragan Čakmak, Elmira Saljnikov, Goran Roglić, Vesna Mrvić, Rada Krgović, Dragan Manojlović, Fractionation of soil phosphorus in a long-term phosphate fertilization, J. Serb. Chem. Soc. 77 (7) 971–981 (2012)

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisana Rada Krgović

broj indeks DH30/2011

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Mobilizacija i biodostupnost makro i mikro elemenata iz pepela
termoelektrane “Kolubare”

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni,
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranta

U Beogradu, _____

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Rada Krgović

Broj upisa DH30/2011

Studijski program doktor hemijskih nauka

Naslov rada Mobilizacija i biodostupnost makro i mikro elemenata iz pepela termoelektrane „Kolubara“

Mentor dr Jelena Mutić

Potpisana Rada Krgović

izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Mobilizacija i biodostupnost makro i mikro elemenata iz pepela termoelektrane „Kolubara“

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.