

Univerzitet u Beogradu
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Tatjana Kaluđerović Radoičić

**Izučavanje mehanizama sorpcije teških metala
apatitom: mogućnost primene u remedijaciji
zagađenog zemljišta i podzemnih voda**

Doktorska disertacija



Beograd, 2010

Mentor:

Dr Željko Grbavčić

red. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

Članovi komisije:

Dr Slavica Raičević

naučni savetnik, Institut za nuklearne nauke Vinča

Dr Mirjana Ristić

van. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

Dr Srđan Pejanović

van. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

Datum odbrane:

ZAHVALNICA

Zadovoljstvo mi je što mi se pruža prilika da se zahvalim svima koji su doprineli izradi ove doktorske disertacije.

Pre svih, veliku zahvalnost želim da iskažem svom mentoru Dr Željku Grbavčiću koji me je tokom studija, kao i tokom zajedničkog rada na Katedri za hemijsko inženjerstvo iskreno podržavao i svojim korisnim savetima i idejama pomogao u mom naučnom, istraživačkom i stručnom usavršavanju.

Posebnu zahvalnost dugujem Dr Slavici Raičević za veliku i nesebičnu pomoć u osmišljavanju ove doktorske disertacije, kao i na dragocenim savetima, sugestijama i idejama koje su mi bile od izuzetne koristi tokom izrade teze.

Zahvaljujem se takođe članovima komisije, Dr Mirjani Ristić i Dr Srđanu Pejanoviću koji su svojim korisnim sugestijama dali značajan doprinos konačnoj formi ove doktorske disertacije.

Svojim koleginicama i prijateljicama, Dr Mirjani Kijevčanin i Dr Ivoni Radović zahvaljujem se na bezrezervnoj podršci i toplini kojom su ublažavale svaki moj problem i svakodnevni posao pretvarale u zadovoljstvo.

Svojoj prijateljici Dr Neveni Veljković zahvaljujem se što je u mene verovala, razumela me, podržavala i pre svega bezuslovno volela.

Neizmernu zahvalnost dugujem svojoj porodici, a naročito Bobanu, Marku i Jovanu koji su moja najveća sreća, podrška i smisao mog života.

Izučavanje mehanizama sorpcije teških metala apatitom: mogućnost primene u remedijaciji zagađenog zemljišta i podzemnih voda

Apstrakt

U ovom radu izučavani su mehanizmi sorpcije teških metala korišćenjem dve forme minerala apatita: sintetičkog hidroksiapatita (HAP) i prirodnog apatita iz ležišta Lisina kod Bosilegrada (LA). Karakterizacija materijala je izvršena korišćenjem metode difrakcije x-zraka. Utvrđeno je da je sintetički apatit (HAP) čist hidroksiapatit molekulske formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, dok je prirodni apatit (LA) smeša minerala kvarca, muskovita i fluorapatita. Mehanizmi sorpcije izučavani su korišćenjem teorijskog modela stabilnosti čvrste faze, kao i eksperimentalnim proučavanjem sorpcije olova iz vodenog rastvora.

Teorijski matematički model stabilnosti čvrste faze baziran je na izračunavanju jon-jon interakcionih potencijala. Ovaj model upotrebljen je za procenu stabilnosti čvrste faze nastale reakcijom zagađujućih materija sa prirodnim i sintetičkim apatitom. Primenjeni model omogućava preliminarni izbor najpogodnijeg aditiva za imobilizaciju teških metala u zagađenom zemljištu ili podzemnim vodama sa stanovišta stabilnosti novonastale čvrste faze. Detaljno su razmotreni sledeći sistemi: Cd/HAP, Pb/HAP, Pb/prirodni apatiti i As/HAP. Na osnovu prikazanih rezultata predloženi su dominantni mehanizmi u procesima sorpcije zagađujućih materija u ispitivanim sistemima.

U radu su izvršena eksperimentalna ispitivanja i modelovanje kinetike sorpcije olova iz vodenih rastvora korišćenjem prirodnog i sintetičkog apatita na tri temperature. Za modelovanje eksperimentalnih podataka korišćeni su kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Utvrđeno je da model pseudo-drugog reda dobro opisuje kinetiku sorpcije olova u oba ispitivana sistema. Takođe su izvršena eksperimentalna ispitivanja adsorpcionih izoterma olova na hidroksiapatitu i prirodnom apatitu. Za analizu sorpcionih podataka korišćeno je pet modela adsorpcionih izoterma. Na osnovu primene ANOVA statističke analize utvrđeno je da Freundlich-ova adsorpciona izoterma najbolje opisuje eksperimentalne podatke u oba sistema.

Analiza svih dobijenih rezultata ukazuje na mogućnost primene prirodnog apatita iz ležišta Lisina, kao jeftine polazne sirovine, za remedijaciju zemljišta i podzemnih voda zagađenih teškim metalima.

Ključne reči: prirodni apatit, sintetički apatit, teški metali, remedijacija zemljišta, remedijacija podzemnih voda, mehanizam, sorpcija, jon-jon interakcioni potencijal, kinetika, izoterma, model

Study of the mechanisms of heavy metal sorption by mineral apatite: the feasibility of soil and ground water remediation

Abstract

In this work, the mechanisms of heavy metal sorption by two forms of mineral apatite were studied. The materials used include synthetic hydroxyapatite (HAP) and natural apatite from Lisina ore deposit (LA). The materials were characterized by x-ray diffraction. It was shown that synthetic apatite is pure hydroxyapatite, with molecular formula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, while natural apatite is a mixture of three minerals: quartz, muscovite and fluorapatite. The mechanisms were investigated using theoretical model of the solid matrix/impurity system stability as well as by experimental investigations of dissolved Pb sorption by HAP and LA.

The theoretical model of the solid matrix/impurity system stability is based on ion-ion interaction potential calculation. This model was used to estimate the stability of the solid phase obtained by the reaction of heavy metals with synthetic and natural apatite. The applied model can be used for pre-selection of the most suitable amendment for heavy metal immobilization in polluted soils and ground water, based on the stability of the newly formed solid phase. The following systems were investigated in detail: Cd/HAP, Pb/HAP, Pb/natural apatites and As/HAP. Based on the results obtained, the dominant mechanisms involved in reactions in the investigated systems were suggested.

In this work, experimental investigations and modeling of the kinetics of Pb sorption by natural and synthetic apatites were carried out at three temperatures. Two kinetic models were used: pseudo-first and pseudo-second order model. It was concluded that pseudo-second order model describes the kinetics of the processes in both systems best. Experimental investigations of the sorption isotherms were also carried out. Five sorption isotherms were used to model the experimental results. Using ANOVA statistical analysis it was concluded that Freundlich isotherm model described both systems with the greatest accuracy.

Based on the analysis of all the results obtained, it can be concluded that natural apatite from Lisina ore deposit is a promising material for heavy metal remediation in polluted soils and ground water.

Key words: natural apatite, synthetic apatite, heavy metals, soil remediation, ground water remediation, mechanism, sorption, ion-ion interaction potential, kinetics, isotherm, model

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO	7
2.1 Teški metali u životnoj sredini.....	7
2.2 Pregled metoda za remedijaciju zemljišta zagađenih teškim metalima	9
2.3 Apatiti	16
2.3.1 Rastvorljivost apatita	18
2.4 Stabilizacija teških metala korišćenjem apatita – pregled literature	21
2.4.1 Mehanizam sorpcije olova iz vodenih rastvora korišćenjem hidroksiapatita	23
2.4.2 Kinetika sorpcije olova iz vodenih rastvora korišćenjem hidroksiapatita	29
2.4.3 Uticaj različitih anjona i katjona na sorpciju olova iz vodenih rastvora korišćenjem hidroksiapatita.....	30
2.4.4 Sorpcija olova korišćenjem prirodnog apatita	32
2.4.5 Upotreba apatita za remedijaciju zagađenog zemljišta	35
3. MATERIJALI I METODE.....	39
3.1 Materijali (apatiti)	39
3.1.1 Sintetički hidroksiapatit	39
3.1.2 Prirodni apatit	40
3.2 Metode	41
3.2.1 Sorpcioni eksperimenti	41
3.2.2 XRD analiza.....	42
3.2.3 Program Visual MINTEQ.....	42
4. MATEMATIČKI MODEL STABILNOSTI ČVRSTE FAZE	44
4.1 Teoretski pristup utvrđivanja stabilnosti sistema čvrsta matrica/nečistoća.....	44
4.2 Ispitivanje stabilnosti piromorfita na osnovu izračunavanja ΔG_0^f	47

5. REZULTATI I DISKUSIJA.....	48
5.1 Teoretska procena stabilnosti sistema čvrsta matrica/teški metali.....	48
5.1.1 Provera modela jon-jon interakcionih potencijala	48
5.1.2 Teoretska procena stabilnosti sistema hidroksiapatit – kadmijum.....	52
5.1.3 Teoretska procena stabilnosti sistema hidroksiapatit – olovo.....	54
5.1.4 Teoretska procena stabilnosti sistema prirodni apatiti – olovo.....	56
5.1.5 Teoretska procena stabilnosti kalcijum arsenata	59
5.2 Rezultati eksperimentalnih merenja.....	62
5.2.1 Kinetika sorpcije olova pomoću prirodnog apatita (LA) i hidroksiapatita (HAP) ...	62
5.2.2 Modelovanje kinetike sorpcije olova pomoću prirodnog apatita (LA) i hidroksiapatita (HAP)	68
5.2.3 Adsorpcione izoterme	71
5.2.4 Termodinamika reakcije sorpcije	77
5.2.5 Promena pH vrednosti tokom reakcije sorpcije.....	78
5.3 Rezultati ispitivanja čvrste faze XRD metodom	79
5.4 Primena Visual MINTEQ programa na sistem Pb/apatiti.....	83
5.4.1 Primena Visual MINTEQ programa na sistem Pb/HAP.....	84
5.4.2 Primena Visual MINTEQ programa na sistem Pb/LA	88
5.5 Poređenje sorpcionih osobina HAP i LA	90
6. ZAKLJUČAK.....	93
LITERATURA.....	95
LISTA SIMBOLA.....	104
PRILOG - TABELE.....	106

1. UVOD

Zagađenje životne sredine različitim organskim i neorganskim supstancama jedan je od najvećih problema u svetu. Savremeni ekološki problemi potiču od ljudskih aktivnosti, kao što su vađenje i izluživanje ruda, procesna industrija, upotreba fosilnih goriva, korišćenje pesticida i herbicida u poljoprivrednoj proizvodnji, upotreba veštačkih boja i drugo. Usled ovih aktivnosti došlo je do zagađenja vazduha, vodenih resursa i zemljišta organskim i neorganskim zagađujućim supstancama. Mnogo energije i materijalnih sredstava se troši na prečišćavanje industrijskog otpada, kao i na saniranje zagađenih lokacija. Zagađenje vode, vazduha i zemljišta je postalo toliko veliko, da u skorjoj budućnosti preti opstanku mnogih živih bića, što u suštini dovodi u pitanje i Čovekov opstanak na Zemlji.

Svest o potrebi rešavanja ekoloških problema u globalnim razmerama, koja se javila u poslednjih pedesetak godina, dovela je do razvoja mnogo novih tehnoloških postupaka koji se koriste u cilju smanjenja emisije zagađujućih materija u okolinu. Nove tehnologije koje su razvijene uz svest o neophodnosti zaštite životne sredine, teže da se proizvodnja vrši uz što manje stvaranje otpadnog materijala. Otpad koji ipak nastaje tokom proizvodnje se pre ispuštanja u okolinu prečišćava, kako bi se uklonile zagađujuće materije i minimizovali uticaji industrije na životnu sredinu. Međutim, uvođenje novih tehnologija, kao i sistema za prečišćavanje otpadnih voda, gasova i tretman čvrstog otpada zahtevaju velika materijalna ulaganja, tako da je njihova upotreba ograničena na bogate, viskorazvijene delove sveta.

Sa druge strane, sa pojavom svesti o uticaju zagađujućih materija na ljudski organizam, osmišljavaju se metode saniranja već zagađenih lokacija. Načini

remedijacije zavise od toga da li se radi o zagađenom zemljištu, vodama ili o neadekvatno odloženom čvrstom otpadu, kao i o vrsti zagađujućih supstanci koje se u okolini nalaze.

Teški metali predstavljaju jednu od najvećih grupa zagađujućih materija (Adriano i sar., 2004; Europe's Environment, EEA, 2003). Nalaze se u prirodnoj sredini, najčešće u vodi i zemljištu, kao posledica vađenja i izluživanja ruda, industrijske proizvodnje, urbanih aktivnosti, korišćenja veštačkih đubriva u poljoprivredi i drugih ljudskih aktivnosti. Teški metali su izuzetno toksični, nisu biorazgradivi i imaju tendenciju da se akumuliraju u živim organizmima putem lanca ishrane. Geohemijski procesi iniciraju transport teških metala iz raznog industrijskog otpada i industrijskih nus-proizvoda i redistribuiraju ih ka okolnom zemljištu, vodotokovima i podzemnim vodama. Za razliku od biorazgradivih zagađujućih materija organskog porekla, teški metali se ne razgrađuju prirodnim procesima već se, na protiv, akumuliraju u zemljištu posredstvom živih organizama (Mulligan i sar., 2001). Međutim, teški metali se ne zadržavaju u zemljištu zauvek, već sa promenom fizičko-hemijskih parametara sredine dolazi do njihovog ispiranja, i do zagađenja podzemnih i površinskih voda, te tako oni postaju dostupni živim organizmima. Na ovaj način se zemljište i sedimenti javljaju i kao potencijalni izvori zagađenja, odnosno rezervoari teških metala. Putem lanca ishrane teški metali dospevaju u organizam velikog broja biljaka i životinja, akumulirajući se u životinjama koje se nalaze na vrhu ovog lanca (Arnich i sar., 2003). Na ovaj način, putem hrane i zagađene vode za piće, teški metali dospevaju i u ljudski organizam. Drugi način unošenja teških metala je udisanje vazduha koji sadrži čestice prašine zagađene teškim metalima. Akumulacija teških metala u ljudskom organizmu dovodi do ozbiljnih zdravstvenih problema. Zbog svega navedenog, remedijacija životne sredine je od velikog značaja za ljudske zajednice. Međutim, remedijacija zahteva velike investicije. Procene troškova saniranja zagađenja teškim metalima korišćenjem klasičnih metoda samo u Sjedinjenim američkim državama premašuju sto milijardi dolara (USEPA, 1997). Zato je značajan broj naučnih istraživanja u ovoj oblasti usmeren ka pronalaženju jeftinih inovativnih metoda remedijacije.

Na prostoru zapadnog Balkana ovaj problem je veoma izražen (Environmental Performance Review, 2003; UN Environment Programme, 2000). Nekoliko

industrijskih i rudarskih oblasti u Srbiji i okruženju se smatraju 'vrućim tačkama' zato što su u upotrebi zastarele tehnologije, dok uređaji za prečišćavanje zagađenja nisu adekvatni ili ni ne postoje. Drugu stalnu pretnju predstavlja mogućnost rušenja brana u rudnicima, što bi izazvalo dospevanje velikih količina teških metala u vodotokove. S obzirom na to da postoji sve veće razumevanje problema koje izazivaju zagađenja zemljišta teškim metalima, a naročito olovom i kadmijumom, čišćenje ovih oblasti se smatra hitnim zadatkom.

Do nedavno je osnova za procenu rizika koji neka zagađujuća materija predstavlja za životnu sredinu bila ukupna koncentracija te supstance na datom prostoru (Adriano i sar., 2004). U skladu sa ovim konceptom, ulagali su se veliki naponi da se teški metali uklone iz zagađene lokacije. U tu svrhu se koriste klasične, *ex situ* metode koje podrazumevaju termički, biološki ili fizičko/hemijski tretman zagađenog zemljišta u postrojenjima udaljenim od mesta na kome se zagađenje nalazi. U ove klasične metode spadaju solidifikacija, vitrifikacija, ispiranje zemljišta, izluživanje teških metala iz zemljišta i razdvajanje čestica na osnovu različitih gustina i veličina (USEPA, 1995a). Ove metode ne daju uvek dobre rezultate, jer je teško mobilisati jone metala iz zemljišta, usled promenljivih rastvorljivosti jedinjenja u kojima se nalaze i promenljivih sorpcionih osobina pri promenljivim meteorološkim uslovima. Ponekad se saniranje određenog prostora svodi na uklanjanje celokupne količine kontaminiranog zemljišta sa mesta zagađenja i njegovo transportovanje na sigurnije lokacije. Osim što su veoma skupe, ovim metodama se u suštini samo premešta zagađenje sa velikog na manji prostor. Troškove ovakvog saniranja povećava i potreba da se takve deponije tokom veoma dugih vremenskih perioda zaštite od iluživanja teških metala van njihovih granica.

Novi pristup procene rizika koji zagađeno zemljište, podzemne i površinske vode predstavljaju za biosferu zasniva se na određivanju dela koncentracije zagađujuće supstance koji je dostupan živim organizmima. Na osnovu ovog pristupa predloženi su procesi potpomognute prirodne remedijacije (Adriano i sar., 2004). Ove *in situ* tehnike imobilizacije se zasnivaju na korišćenju rasprostranjenih, relativno jeftinih prirodnih materijala za prevođenje zagađujućih materija u manje rastvorne faze i jedinjenja, na taj način sprečavajući njihovu bioakumulaciju. Korišćenjem ovih metoda na mestu na kojem se zagađenje nalazi, postiže se stabilizacija zagađujućih supstanci, tako da

postanu nedostupne živim organizmima. Ove metode su najčešće jeftinije, a ne dovode do uništenja ekosistema oblasti u kojima se primenjuju.

Ovaj pristup se pokazao naročito pogodnim za imobilizaciju teških metala u zemljištu i podzemnim vodama, korišćenjem jeftinih supstanci kao što su minerali (apatiti, zeoliti ili glina) ili industrijski nusproizvodi (Chen i sar., 1997a; Chlopecka i Adriano, 1997; Conca, 1997; Kaluđerović i sar. 2001, Ma i sar., 1993; Ruby i sar., 1994). Osnovni cilj *in situ* metoda je smanjenje udela toksičnih elemenata ili jedinjenja koji je dostupan biosferi ili se potencijalno ispira iz zemljišta. Ovaj rad se bavi metodom koja spada u grupu metoda hemijske imobilizacije.

Primena ovih metoda zasniva se na razumevanju osnovnih principa prirodnih geohemijskih procesa koji utiču na specijaciju, migraciju i biodostupnost metala u zemljištu i podzemnim vodama. Ove metode su takođe značajne za detoksifikaciju visoko toksičnih industrijskih otpadnih voda koje sadrže velike koncentracije teških metala (Ioannidis and Zoubulis, 2003).

Ukoliko se radi o zagađenom zemljištu, metoda imobilizacije se zasniva na dodavanju različitih supstanci koje reaguju sa specifičnom zagađujućom materijom, prevodeći je u veoma teško rastvorna jedinjenja sorpcijom ili taloženjem. Ova jedinjenja stabilizuju zagađujuće materije, te one tako prestaju da budu dostupne živim organizmima. Na ovaj način mogu se uklanjati zagađujuće supstance i iz podzemnih voda, građenjem takozvanih reaktivnih barijera (reactive barrier). Pri prolasku kroz ovakav sloj, zagađena voda se prečišćava, dok teški metali ostanu vezani u obliku raznih nerastvornih jedinjenja. Kada se jednom postavi, ovakav sloj ne zahteva naknadno odnošenje, jer se zagađujuće materije ne izlučuju iz njega. Za različite zagađujuće materije koriste se različite, specifične hemijske reakcije (Conca and Wright, 2006).

Ove metode su u principu mnogo jeftinije jer ne zahtevaju transportovanje velikih količina zagađenog zemljišta, odnosno ekstrahovane zagađujuće materije na novu lokaciju, a takođe nema ni troškova čuvanja opasnih materija tokom godina. Najveći problemi kod ovakvih metoda su cena upotrebljene supstance i stabilnost novonastalih jedinjenja. Da bi *in situ* metode ušle u komercijalnu upotrebu, potrebno je

obezbediti stabilnost novonastalih jedinjenja teških metala tokom veoma dugih vremenskih perioda, kao i pri promenljivim meteorološkim i hemijskim uslovima (padavine, temperatura, pH vrednost sredine).

Supstance koje se koriste u svrhu stabilizovanja teških metala treba da budu jeftine, neškodljive u osnovnom obliku i da daju jedinjenja sa teškim metalima koja su stabilna pri različitim uslovima. Istraživanja u ovoj oblasti su dovela do upotrebe dve osnovne grupe jedinjenja koja adsorbuju, ili grade komplekse ili helate sa teškim metalima: alkalne supstance i fosfatna jedinjenja (Basta and McGowen, 2004). Efikasnost ovih minerala varira u zavisnosti od teškog metala kojim je zagađeno zemljište. Alkalne supstance koje se koriste su kalcijum-oksidi, kao i karbonati kalcijuma i magnezijuma. Alkalne supstance smanjuju rastvorljivost teških metala, povećavajući pH vrednost i samim tim omogućavajući sorpciju teških metala na čestice zemljišta. Osim toga, povećanje pH vrednosti zemljišta dovodi do taloženja karbonata teških metala, kao i do stvaranja kompleksa i sekundarnih minerala. Ove supstance su najefikasnije za smanjenje pokretljivosti bakra i cinka. Oksidi gvožđa su najefikasniji za zemljišta kontaminirana arsenom. Zeoliti stabilizuju kadmijum, cink, olovo, bakar i nikel u zemljištu, naročito kada koncentracije ovih metala nisu previše visoke.

Dodatak fosfatnih jedinjenja ili samo prisustvo dovoljnih količina P u zemljištu se pokazalo vrlo efikasno za hemijsku imobilizaciju cinka, kadmijuma i naročito olova. Istraživanja su pokazala da odgovarajuće količine fosfatnih jedinjenja u zemljištu podstiču stvaranje slabo rastvornih kompleksa teških metala, redukujući na taj način njihovu biodostupnost. Od fosfatnih jedinjenja najbolje rezultate u stabilizaciji teških metala dali su apatiti, prirodni ili sintetički (Cao i sar., 2003, 2004; Monteil-Rivera i Fedoroff, 2002; Raicevic i sar., 1996).

Apatit je mineral koji se nalazi u Zemljinoj kori, a može se sintetisati i u laboratorijskim uslovima. Prvobitno su vršeni eksperimenti korišćenjem sintetičkog apatita, međutim kasnije se došlo na ideju o korišćenju prirodnog apatita, koji se nalazi u fosfatnim stenama, zbog njegove mnogo niže cene.

U Srbiji postoji nalazište apatita u ležištu Lisina kod Bosilegrada. U zavisnosti od mesta iskopavanja, ova fosfatna ruda sadrži od 35 % do 42 % minerala apatita. Cilj

ovog rada je da se ispita mogućnost korišćenja ove rude za stabilizaciju olova u prirodnoj sredini. U tom cilju su izvršena sledeća ispitivanja:

- proučavanje mehanizama sorpcije olova iz vodenih rastvora pomoću hidroksiapatita i prirodnog apatita;
- modelovanje sorpcije olova korišćenjem različitih dvo-parametarskih i tro-parametarskih modela adsorpcionih izoterma;
- ispitivanje kinetike sorpcije olova na hidroksiapatitu i prirodnom apatitu iz vodenih rastvora i određivanje parametara koji na nju utiču;
- formiranje teoretskog pristupa i kriterijuma za izbor najpovoljnije matrice za imobilizaciju teških metala pomoću apatita, na osnovu procene stabilnosti novonastalih jedinjenja.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 Teški metali u prirodnoj sredini

Zemljina kora se sastoji najvećim delom od O, H, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti i P. U obliku oksida ovi elementi predstavljaju 96 % Zemljine kore. Od ostalih hemijskih elemenata, mnogi su neophodni za život na Zemlji, uključujući ugljenik. Neki drugi elementi su u veoma malim količinama toksični za većinu živih organizama. U ovu grupu spadaju teški metali. Ovi elementi su prirodne supstance i život na Zemlji je evoluirao u njihovom prisustvu. Međutim, ljudske aktivnosti su dovele do promene distribucije i forme u kojoj se teški metali nalaze. Mnogi teški metali su iz nereaktivnih, geohemijski stabilnih čvrstih oblika, prevedeni u forme koje su mnogo reaktivnije i lakše dostupne živim organizmima. Teški metali se akumuliraju u zemljištu, a iz zemljišta se lako ispiraju i dospevaju u vodotokove, podzemne vode, pa i u pijaću vodu.

Teški metali predstavljaju veoma rasprostranjene zagađujuće materije u životnoj sredini. Od deset najrasprostranjenijih zagađujućih materija u svetu, šest spadaju u grupu teških metala (Adriano i sar., 2004). To su: Pb, As, Cr, Cd, Ni i Zn, poređani po redu rasprostranjenosti (USEPA, 1995b). Ova činjenica ukazuje na značaj koji u svetskoj ekonomiji imaju rudarstvo i prerada ruda, kao i industrija raznovrsnih proizvoda u kojima se koriste metali. To takođe znači da se zagađenje teškim metalima nalazi u različitim sredinama, od planinskih masiva u kojima se vrši iskopavanje ruda, do rezidencijalnih i radnih sredina.

Kao što se iz navedenog spiska vidi, najrasprostranjeniji predstavnik teških metala je olovo, čija se koncentracija u Zemljinoj kori u nezagađenim područjima nalazi u opsegu od 2 do 200 mg kg⁻¹, pri čemu je srednja vrednost 16 mg kg⁻¹ (Ma i sar.,

1995). U Zemljinoj kori se olovo nalazi pre svega u obliku sulfida PbS, koji predstavlja rudu galenit i u manjim količinama u obliku ceruzita (PbCO_3), anglezita (PbSO_4) i krokoita (PbCrO_4). Olovo je sivo-plavi metal visoke gustine, koja iznosi $11,4 \text{ kg m}^{-3}$. Prosečna koncentracija olova u zemljištu u urbanim sredinama je veća od 1.000 mg kg^{-1} , sa ekstremnim slučajevima na streljštima na kojima se koristi olovna municija, gde koncentracije olova u zemljištu dostižu vrednosti veće od $10.000 \text{ mg kg}^{-1}$ (Hardison i sar., 2004; Hashimoto and Sato, 2007). Zemljište se smatra zagađenim ukoliko koncentracija olova u njemu iznosi više od 300 mg kg^{-1} , dok se remedijacija zahteva kada je koncentracija veća od 400 mg kg^{-1} (Mavropoulos i sar., 2004). U Srbiji maksimalna dozvoljena koncentracija olova u zemljištu iznosi 100 mg kg^{-1} (Službeni glasnik RS, 23/94). Divalentno olovo je uobičajna forma olova, pa zato može da zameni druge divalentne metale u zemljištu, kao što su kalcijum, stroncijum i barijum.

Uzroci zagađenja olovom mogu se podeliti u tri kategorije (Ma i sar., 1995):

- Urbane aktivnosti (korišćenje olovnog benzina, olovnih baterija, boja na bazi olova $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ - beli pigment, PbCrO_4 - crveni pigment, PbMoO_4 - komponenta narandžastog pigmenta);
- Poljoprivredne aktivnosti (na pr. korišćenje insekticida PbHAsO_4);
- Industrijske aktivnosti (izluživanje ruda PbS);

Od 11,4 miliona tona olova upotrebljenog u SAD-u tokom XX veka, 43 % je upotrebljeno u obliku boja i 57 % u obliku aditiva za benzin.

Teški metali se najčešće nalaze u većim količinama u zemljištu, koje se ponaša kao rezervoar ovih zagađujućih materija. Pomoću atmosferskih i podzemnih voda teški metali se ispiraju iz zemljišta i dospevaju u vodotokove. Svest o velikoj toksičnosti teških metala, čak i u veoma malim količinama, kao i tendencija da se akumuliraju u lancu ishrane dovela je do istraživanja metoda za uklanjanje ovih zagađujućih materija iz zemljišta ili njihovu stabilizaciju, u cilju smanjenja biodostupnosti. Olovo je opasno za ljudsko zdravlje, naročito za decu. Trovanje olovom je najčešća bolest koja se javlja usled zagađenja prirodne sredine. Trovanje olovom nastaje najpre apsorpcijom preko kože i sluzokože, a zatim akumulacijom u jetri, bubrezima, krvi, mozgu i naročito u koštanoj tkivu (kostima i zubima) koji su bogati hidroksiapatitom. Koncentracije u krvi iznad $10 - 15 \text{ mg l}^{-1}$ značajno smanjuju IQ kod dece (Ryan i sar., 2004).

Propisi koji određuju maksimalne dozvoljene koncentracije zagađujućih materija govore o njihovim ukupnim koncentracijama u pijaćoj vodi, zemljištu ili podzemnim vodama. Na primer, američka Agencija za zaštitu životne sredine (Environmental Protection Agency, EPA) propisuje da je maksimalna dozvoljena koncentracija olova u pijaćoj vodi $15 \mu\text{g l}^{-1}$. U Evropi je na preporuku Svetske zdravstvene organizacije usvojena direktiva po kojoj je potrebno smanjiti maksimalno dozvoljenu koncentraciju olova sa sadašnjih $25 \mu\text{g l}^{-1}$, na $10 \mu\text{g l}^{-1}$ do 2013 (Arnich i sar., 2003).

Međutim iako je ovo pogodan način definisanja u zakonskoj regulativi, naučnici se slažu da ukupne koncentracije teških metala i drugih zagađujućih materija ne predviđaju tačno njihovu toksičnost za ljude ili prirodnu sredinu. Pokazano je da ne postoji jasna veza između koncentracije olova u krvi dece i koncentracije u prirodnoj sredini u kojoj žive (Ryan i sar., 2004). Na primer, u nekim sredinama u kojima je koncentracija olova u zemljištu u intervalu $500 - 1000 \text{ mg kg}^{-1}$ koncentracija u krvi dece je iznad 15 mg l^{-1} , dok u drugim sredinama u kojima koncentracija olova u zemljištu dostiže i 5000 mg kg^{-1} , koncentracije olova u krvi su veoma male. Ponuđena su tri moguća objašnjenja za ovu činjenicu: veličina čestica u kojima se nalazi olovo, vrsta jedinjenja u koje je vezano olovo i geohemijska matrica koja sadrži čestice minerala olova. Dakle, toksičnost elementa je kontrolisana fizičkim i hemiskim stanjem u kojem se element nalazi, što predstavlja osnovu različitih metoda stabilizacije zagađujućih supstanci koje su u fazi istraživanja ili primene.

2.2 Pregled metoda za remedijaciju zemljišta zagađenih teškim metalima

Zabrinutost zbog mogućnosti kontaminacije voda ispiranjem teških metala iz zagađenih zemljišta izazvala je veliko interesovanje za ispitivanje tehnologija za remedijaciju zemljišta. Postoje dve osnovne grupe metoda koje se koriste za remedijaciju zemljišta zagađenog teškim metalima: *ex situ* i *in situ* metode.

Ex situ metode su prve metode koje su primenjene za uklanjanje teških metala iz zemljišta, te se često nazivaju i klasičnim metodama. *Ex situ* metode podrazumevaju iskopavanje zagađenog zemljišta, njegovo transportovanje do mesta dekontaminacije,

primenu određenog tehnološkog postupka za uklanjanje zagađujućih materija i ukoliko je moguće, vraćanje zemljišta na prvobitnu lokaciju. Najveći nedostatak ovakvih metoda su veliki troškovi manipulacije zagađenim zemljištem. Neke od ovakvih tehnologija koje su u komercijalnoj upotrebi su:

- Ispiranje zemljišta (eng. *soil washing*);
- Flotacija;
- Ekstrakcija korišćenjem ultrazvuka;
- Termička desorpcija;

Ispiranje zemljišta je relativno jednostavna *ex situ* metoda remedijacije, koja podrazumeva ispiranje zagađenog zemljišta velikom količinom vode. Radi boljeg učinka ispiranja, vodi se dodaju razni aditivi, kao što su kiseline (H_2SO_4 i HNO_3), supstance koje grade helate sa jonima teških metala (EDTA, DTPA) ili površinski aktivne materije. Ovi aditivi pomažu u solubilizaciji, disperziji i desorpciji metala iz zemljišta. Ova tehnologija je upotrebljiva kod slabije vezanih metala. Rezidualne frakcije metala ne mogu se ukloniti ovom metodom.

Flotacija, odnosno propuštanje mehurova gasa kroz dispergovanu fazu je metoda separacije u heterogenim sistemima. Joni različitih metala (Ca, Cu, Pb i Zn) su u nekim slučajevima prisutni u zemljištu u obliku sulfida, naročito u anaerobnim sedimentima. Površina ovih sulfida je hidrofobnog karaktera, te se može izdvojiti iz suspenzije metodom flotacije. Za većinu teških metala u sedimentima, efikasnost procesa izdvajanja je oko 80 %. Međutim, uspešnost flotacije zavisi od stepena oksidacije sulfida. Ukoliko su sulfidni joni oksidisani u sulfate, čestice će izgubiti svoj hidrofobni karakter, te flotacija neće biti efikasna.

Ekstrakcija korišćenjem ultrazvuka. Najveći nedostatak klasičnih metoda remedijacije je što je za njihovu efikasnu primenu potrebno veoma mnogo vremena. Međutim, upotreba ultrazvuka u kombinaciji sa vakuumom može značajno da doprinese povećanju efikasnosti i brzine procesa. Ultrazvuk može da proizvede akustičnu kavitaciju visoke energije: formiranje, rast i imploziju mehurova u tečnoj fazi. Tokom implozije mehurova dolazi do snažnog zagrevanja. Ove lokalizovane tačke mogu da dostignu i temperature do $5000\text{ }^{\circ}\text{C}$, pritiske oko 50000 kPa i trajanje od nekoliko milisekundi. Uticaj ovih uslova je dovoljan da istopi većinu metala. Implozije ovih

mehurova dovode do veoma malih pokreta rastvarača sa visokim sadržajem energije, koji daju visoke smicajne napone. Ovi smicajni naponi uklanjaju metal sa površina čestica. Efikasnost ovog procesa je velika kod čestica većih prečnika ($d > 2 \mu\text{m}$), dok kod gline ($d < 2 \mu\text{m}$) ovo odvajanje nije moguće postići.

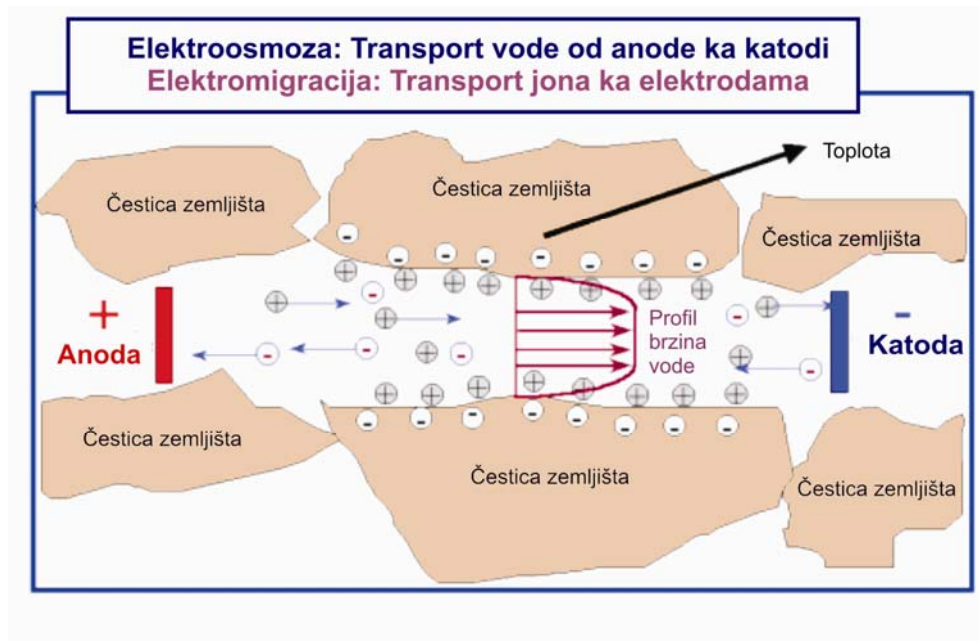
Termička desorpcija podrazumeva upotrebu toplotne energije u pećima radi isparavanja nekih metala iz zagađenog zemljišta. Najčešće se ova metoda koristi za živu, jer se ona na visokim temperaturama lako pretvara u iz jonskog u metalni oblik. Na ovaj način se mogu dobiti zlato i platina iz zemljišta u kojima se nalaze u niskim koncentracijama. Koriste se temperature u intervalu od 200-700 °C. Nakon isparavanja, metali se mogu imobilizovati ili prikupiti za komercijalnu upotrebu.

Za razliku od *ex situ* metoda, *in situ* metode podrazumevaju primenu različitih tehnologija na mestu zagađenja. *In situ* metode mogu da omoguće značajne uštede i smatra se da će se razvoj novih tehnologija zasnivati na ovakvim metodama. *In situ* metode se dele na sledeće grupe:

- Elektrohemijske metode;
- Fitoremediacija;
- Ispiranje zemljišta;
- Imobilizacija.

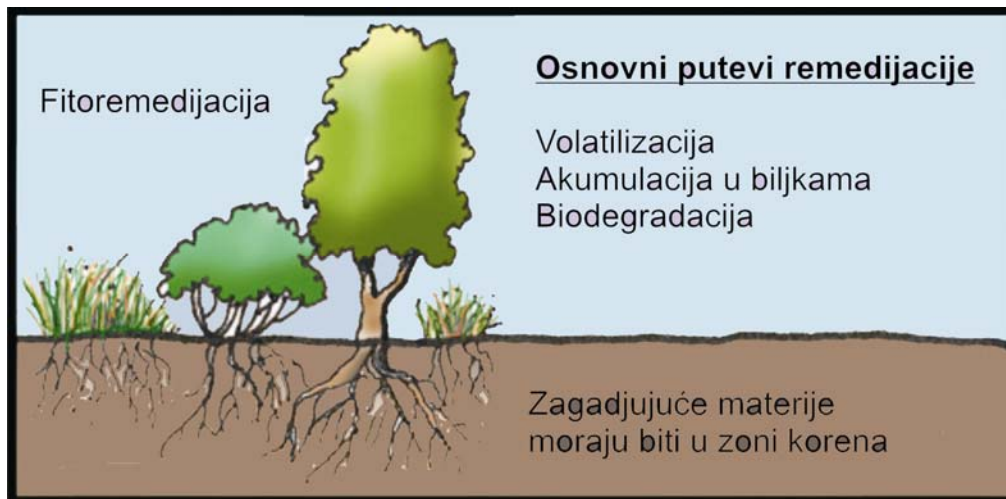
Elektrohemijske metode zasnovane su na propuštanju slabe jednosmerne struje između dve elektrode postavljene u zemljište. Šematski prikaz elektrohemijske metode dat je na slici 2.1. Posredstvom električnog polja nastalog između dve elektrode u zemljištu dolazi do migracije zagađujućih supstanci u obliku naelektrisanih jona ili čestica. Pozitivni joni se kreću prema negativno naelektrisanoj katodi, a negativni joni ka anodi. Joni metala sakupljeni na elektrodama se zatim uklanjaju iz zemljišta različitim metodama, kao što su precipitacija i koprecipitacija, stvaranjem kompleksa na jonoizmenjivačkim smolama, ispiranjem zemljišta u blizini elektroda vodom i sl. Elektrokinetičke metode se mogu koristiti i za sprečavanje migracije zagađujuće materije izvan određenog prostora kreiranjem električnog polja koje čestice ne mogu da savladaju. Ova metoda se naziva elektrokinetičkim ograđivanjem. Za sada se ova metoda koristi u pilot postrojenjima, a postoji samo jedna lokacija na kojoj je komercijalno upotrebljena. Metali koji mogu da se uklanjaju ovom metodom su bakar,

olovo cink, arsen, kadmijum, hrom i nikel. Potencijalno je ova metoda upotrebljiva i za radionuklide i organske supstance. Trajanje ovakvog procesa zavisi od karakteristika zagađenog prostora. Ova metoda se najčešće primenjuje *in situ*, mada se može primenjivati i *ex situ*.



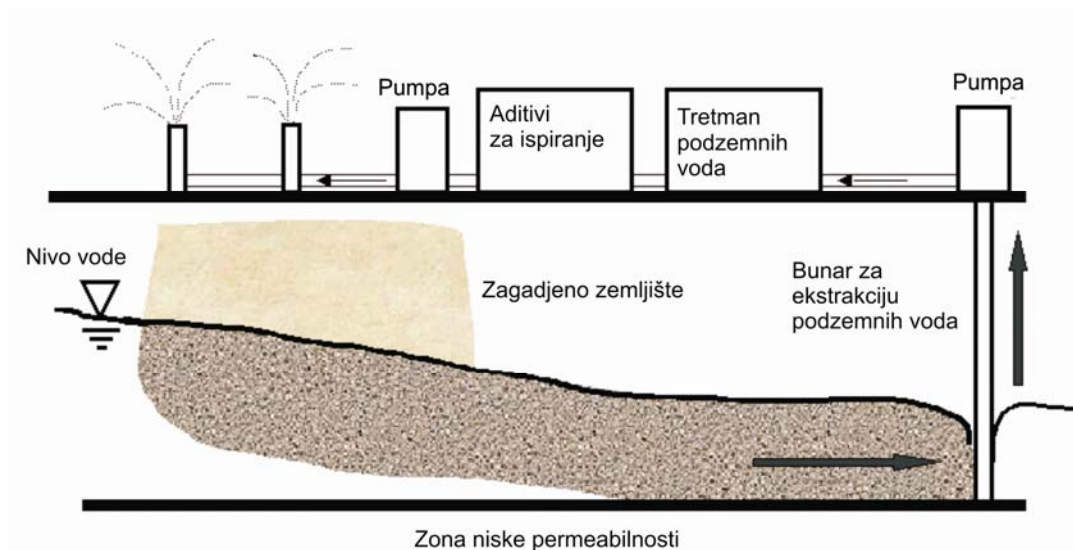
Slika 2.1 Elektrokinetički proces remedijacije zemljišta

Metoda fitoremedijacije je još uvek u fazi istraživanja kada su u pitanju teški metali. Primena ove metode je ograničena na mesta na kojima se zagađujuće materije nalaze dispergovane na velikom prostoru u malim koncentracijama i na sisteme u kojima je potrebno prečistiti samo površinski sloj zemljišta (do dubine korena). Postoje dva pristupa: fitoekstrakcija i fitostabilizacija. Fitoekstrakcija se oslanja na mogućnost nekih biljaka da vezuju teške metale iz zemljišta i akumuliraju ih u nadzemnim delovima. Ove biljke se zatim sakupljaju, spaljuju, a pepeo bogat teškim metalima se odlaže na sigurna mesta. Ova tehnologija se pokazala uspešnom za nikel i cink, dok je pokazala veoma loše rezultate za olovo. Fitostabilizacija podrazumeva vezivanje zagađujućih materija u površinskom sloju zemljišta. Na ovaj način se sprečava ekstrakcija u vodotokove i širenje zagađenja. Ovo se postiže pomoću supstanci koje luče biljke, a koje vezuju metale u teško rastvorna jedinjenja. Ova tehnologija je još u veoma ranoj fazi istraživanja. Šematski prikaz fitoremedijacije dat je na slici 2.2.



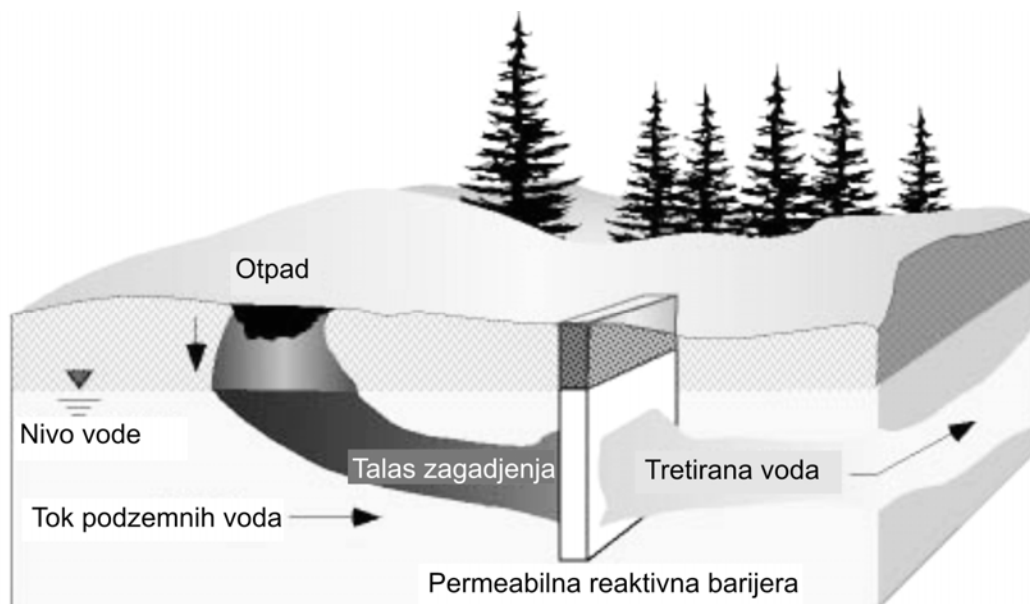
Slika 2.2 Šematski prikaz fitoremedijacije

Ispiranje zemljišta (soil flushing) tehnologija podrazumeva ispiranje zagađujućih materija iz zemljišta vodom ili odgovarajućim vodenim rastvorom (slika 2.3). Ova tehnologija se prevashodno primenjuje za organske zagađujuće materije, dok od metala na ovaj način može da se ukloni samo šestovalentni hrom, koji je rastvoran u vodi. Rastvorene zagađujuće materije se uklanjaju iz podzemnih voda tako što se voda ispumpava, a zagađujuće materije se talože hemijskim sredstvima. Za primenu ove metode potrebno je veoma dobro poznavati tokove podzemnih voda u oblasti u kojoj se primenjuje. Primena ove metode je veoma rizična jer uvek postoji mogućnost širenja zagađenja.



Slika 2.3 Dijagram procesa ispiranja zemljišta

Metoda imobilizacije/stabilizacije teških metala podrazumeva promenu njihovih fizičkih i/ili hemijskih osobina, tako da više ne predstavljaju opasnost za čoveka i ekosistem. Imobilizacija je fizička inkapsulacija teških metala u čvrstoj matrici, dok stabilizacija podrazumeva i postojanje hemijske reakcije koja smanjuje pokretljivost zagađujuće materije. U ove svrhe se koriste veoma različite supstance u zavisnosti od vrste zagađenja. Skoro svi teški metali mogu se stabilizovati korišćenjem odgovarajućeg reaktanta. Na ovaj način mogu se uklanjati teški metali i iz podzemnih voda, izgradnjom takozvanih reaktivnih barijera (reactive barrier). Šematski prikaz reaktivne barijere dat je na slici 2.4. Pri prolasku kroz reaktivnu barijeru, zagađena voda se prečišćava, dok teški metali ostaju vezani u raznim nerastvornim supstancama. Kada se jednom postavi, ovakav sloj ne zahteva naknadno odnošenje jer se teški metali ne izlučuju iz njega. Za različite zagađujuće materije koriste se različite, specifične hemijske reakcije.



Slika 2.4 Šematski prikaz reaktivne barijere

Metoda imobilizacije zasnovana je na činjenici da ukupna koncentracija pojedinih teških metala u zemljištu ili vodi nije adekvatna mera njihove biodostupnosti. Dostupnost teškog metala u nekom ekosistemu je kontrolisana specifičnom formom supstance u čvrstom stanju, odnosno njenom rastvorljivošću. Rastvorene supstance su razumljivo lakše dostupne živim organizmima. Na ovaj način dostupnost različitih čvrstih supstanci može da se poredi i preko njihovih proizvoda rastvorljivosti.

Tvrđnja da je biodostupnost datog elementa u zemljištu ili sedimentima kontrolisana njegovom čvrstom fazom bazira na pretpostavci da se apsorbovanje zagađujućih materija u organizam dešava kroz fazu rastvora. Ravnotežna rastvorljivost nekog minerala i brzina rastvaranja utiču na biodostupnost zagađujućih materija. Proizvod rastvorljivosti nekog minerala definisan je sledećim jednačinama:



$$K_{sp} = [M^{y+}]^x [L^{x-}]^y \quad (2)$$

gde su $M^{y+}(aq)$ i $L^{x-}(aq)$ hidratizirani joni metala M i liganda L.

Ukoliko je aktivnost liganda L^{x-} konstantna, čvrsta faza koja ima najmanju vrednost proizvoda rastvorljivosti K_{sp} će podrazumevati najmanju aktivnost M^{y+} . Najčešće, toksičnost metala M je direktno proporcionalna toksičnosti slobodnog jona tog metala, M^{y+} . Zato će najmanje toksičan oblik metala M biti ona čvrsta faza koja ima najnižu vrednost ravnotežne aktivnosti jona M^{y+} .

Ovaj model zavisnosti biodostupnosti od proizvoda rastvorljivosti ima nekoliko ograničenja. Pre svega, živi organizmi su dinamički sistemi u kojima su procesi razmene materije i energije sa okolinom daleko od ravnoteže. Drugo, reakcije adsorpcije i ograničenja prenosa mase mogu da smanje aktivnost jona M^{y+} . Osim toga, ovaj model ne uzima u obzir da ligand L^{x-} može biti potrošen u nekoj drugoj reakciji, povećavajući na taj način rastvorljivost minerala. Međutim, i pored ovih nedostataka, može se smatrati da će minerali sa većom rastvorljivošću imati i veće brzine rastvaranja, što će dovesti do veće biodostupnosti i hemijske labilnosti njihovih komponenata.

Ukoliko usvojimo pretpostavku da vrednost proizvoda rastvorljivosti služi kao mera reaktivnosti i potencijalne toksičnosti metala, to omogućava razvijanje novih strategija za dekontaminaciju zagađenih područja. Često je nemoguće ukloniti toksične metale iz kontaminiranih zemljišta i sedimenata. U ovim slučajevima, promena mineralogije zagađujuće materije može značajno da doprinese smanjenju njegove rastvorljivosti, a samim tim i ekotoksičnosti. Osnovni nedostatak metoda imobilizacije je što zagađujuća materija, iako se nalazi u neaktivnom obliku, ipak ostaje prisutna u zemljištu.

Neke od supstanci koje se ispituju kao moguća sredstva imobilizacije su jonoizmenjivačke smole, prirodni materijali (zeoliti, gline), hidratizirani krečnjak i gvožđe sulfat. Većina ovih materijala su ili skupi, ili nedovoljno efikasni u uklanjanju teških metala. Prvi radovi u kojima se spominje mogućnost korišćenja fosfatnih minerala za stabilizaciju teških metala u prirodnoj sredini potiču iz 70-ih godina prošlog veka (Nriagu, 1972, 1973 i 1974). Značajni teoretski i eksperimentalni dokazi potvrđuju hipotezu da su olovo fosfati najslabije rastvorni i najstabilniji oblici olova u zemljištu, kao i činjenicu da se oni veoma brzo talože u prisustvu adekvatnih fosfata. S obzirom na to da su apatiti najrasprostranjeniji fosfatni minerali u prirodi, javila se ideja da se sintetički i prirodni apatiti upotrebljavaju za stabilizaciju olova i drugih teških metala u zemljištu. Pre nego što ova tehnika uđe u upotrebu, potrebno je razrešiti nekoliko važnih problema, kao što su dugoročna stabilnost novonastalih jedinjenja, količine minerala apatita koje je potrebno dodati u zavisnosti od vrste zemljišta i stepena zagađenosti, kao i uticaj koji će dodatak fosfatnih minerala imati na druge metale (na pr. Zn i Cd) koji se često nalaze zajedno sa olovom u kontaminiranom zemljištu (Hettiarachchi i sar., 2001).

2.3 Apatiti

Apatiti predstavljaju osnovne fosfatne minerale koji se nalaze u prirodi. Oni se međusobno veoma razlikuju po fizičkim, hemijskim i kristalografskim osobinama (Knox i sar., 2006). Opšta formula apatita je $M_{10}(XO_4)_6Y_2$, pri čemu M, X i Y mogu biti sledeći elementi:

M – Ca, Sr, Mg, Ba, Cd, Pb, Al...

X – P, As, Si, Ge, S...

Y – OH⁻, F⁻, Cl⁻, CO₃²⁻ i drugi

Nazivi i molekulske formule najrasprostranjenijih apatita dati su u tabeli 2.1.

Apatiti se javljaju kao primarni minerali u magmatskim i metamorfnim stenama i kao sastojci sedimenata. Većina magmatskih stena sadrži oko 0,1 % apatita. Apatiti predstavljaju osnovni sastojak fosfatnih stena. Sedimentni apatiti nalaze se blizu Zemljine površine, u slojevima debljine od nekoliko centimetara do preko deset metara. Najbogatija nalazišta apatita nalaze se u Maroku, SAD, Kini, Tunisu, Kazahstanu, Alžiru i Jordanu. U Srbiji nalazišta apatita postoje u Lisini kod Bosilegrada.

2. Teorijski deo

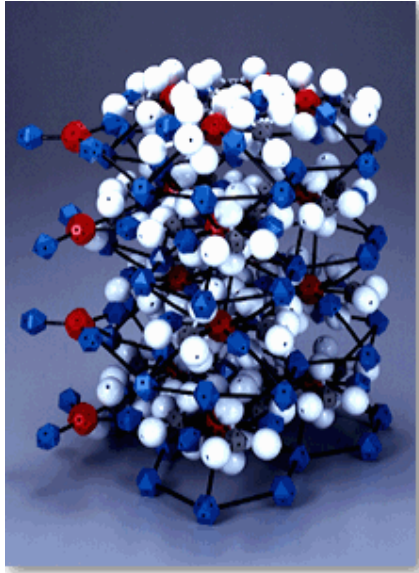
Osim u stenama i zemljištu apatit je zastupljen u prirodi i kao gradivna supstanca koštanog tkiva kičmenjaka. Oko 85 % ukupnog fosfora prisutnog u čovekovom organizmu nalazi se u obliku hidroksiapatita. Ovo jedinjenje je ključno i za strukturnu i za biološku funkciju koštanog tkiva.

Tabela 2.1 Nazivi i molekulske formule najrasprostranjenijih apatita

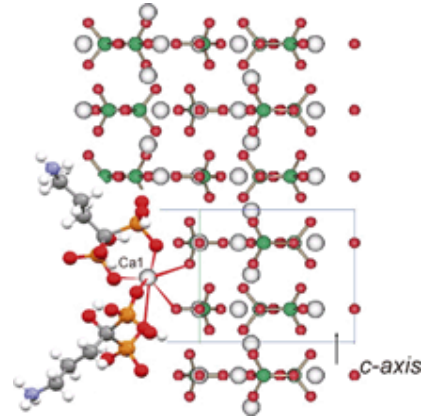
Molekulska formula	Naziv
$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Barijum hidroksiapatit
$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$	Fermorit
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hidroksiapatit
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	Hlorapatit
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$	Karbonatni apatit
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Fluoroapatit
$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hidroksivanadinit
$\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$	Kadmijum arsenik hlorapatit
$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Kadmijum hidroksiapatit
$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	Kadmijum hlorapatit
$\text{Mg}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Magnezijum apatit
$\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$	Mimetit
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hidroksiopiromorfit
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	Hloropiromorfit
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Fluoropiromorfit
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Stroncijum hidroksiapatit

Hidroksiapatit (HAP) je najrasprostranjeniji i najznačajniji mineral iz grupe apatita. Hidroksiapatit ima heksagonalnu kristalnu strukturu. Jedinična ćelija HAP-a $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ima tri ose simetrije, čije su vrednosti $a=b=0,9421-0,9433$ nm i $c=0,688$ nm (Slika 2.5). Hidroksiapatit ima dve nejednake pozicije za kalcijumove jone u kristalnoj rešetki. Pozicija označena brojem I je četvorostruka, a pozicija II je šestostruka. Jone Ca^{2+} u poziciji I okružuju OH^- i PO_4^{3-} joni, dok ih u poziciji II okružuju samo PO_4^{3-} joni. U strukturu hidroksiapatita može biti uključen veliki broj različitih primesa, kako katjona na oba mesta Ca^{2+} jona (u zavisnosti od jonskog radijusa), tako i anjona na mestima OH^- i PO_4^{3-} jona.

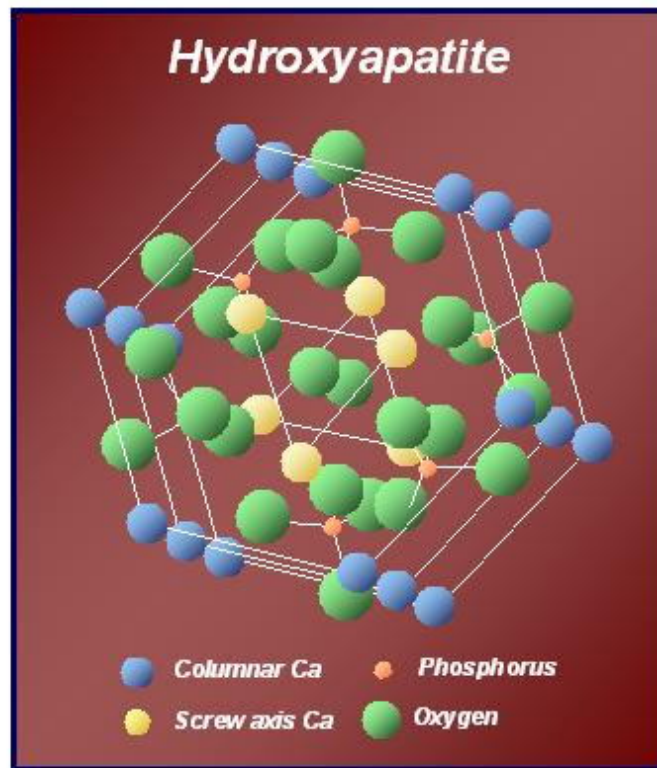
a)



b)



c)



Slika 2.5 Modeli kristalne strukture hidroksiapatita: a) 3D model; b) projekcija hidroksiapatita po c-osi sa dva katjonska mesta u hidroksiapatitu; c) model kristalne rešetke

Apatiti geološkog porekla se pretežno sastoje od fluorapatita, koji se nalazi u nehomogenom čvrstom rastvoru sa Cl^- , OH^- i CO_3^{2-} (Traina and Laperche, 2004). U apatitima geološkog porekla, takođe su često prisutni različiti supstituisani katjoni, kao što su: K, Na, Mn, Ni, Cu, Co, Zn, Sr, Ba, Cd i Sn. Supstitucija se dešava na obe Ca pozicije u kristalnoj rešetki. Prirodni apatiti mogu se prikazati opštom formulom: $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(F,OH)_2$.

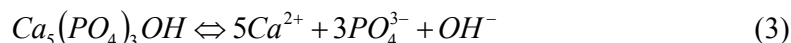
2.3.1 Rastvorljivost apatita

Apatiti su veoma slabo rastvorljivi minerali. U tabeli 2.2 date su vrednosti logaritma proizvoda rastvorljivosti različitih apatita na 25 °C.

Tabela 2.2 Vrednosti proizvoda rastvorljivosti nekih apatita

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

Pri rastvaranju HAP-a, dobijeni joni mogu da hidrolizuju ili da grade komplekse sa drugim jonima u rastvoru. Reakcije rastvaranja HAP-a mogu se predstaviti sledećim jednačinama:



2. Teorijski deo



Termodinamička ravnoteža između rastvora i čvrste supstance uspostavlja se preko interakcije rastvora sa spoljašnjom površinom kristala, s obzirom da je na sobnoj temperaturi difuzija jona kroz kristalnu rešetku zanemarljiva.

Rastvorljivost hidroksiapatita veoma slabo zavisi od temperature, kao što se vidi iz tabele 2.3.

Tabela 2.3 Zavisnost rastvorljivosti $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ od temperature

Temperatura	$\log K_{sp}$
25 °C	-58,5
37 °C	-58,6
50 °C	-58,8

$$\log K_{sp} = -\frac{8219,41}{T} - 1,6657 - 0,098215T \quad (11)$$

Za razliku od temperature, pH vrednost ima veliki uticaj na rastvorljivost hidroksiapatita. S obzirom na to da se pri rastvaranju HAP-a oslobađaju OH^- joni, rastvorljivost će biti mnogo veća u kiseloj sredini, jer će H_3O^+ joni prisutni u rastvoru reagovati sa oslobođenim OH^- jonima gradeći vodu i pomerajući ravnotežu u desnu stranu. Nasuprot tome, u baznoj sredini gde postoji višak OH^- jona, doći će do pomeranja ravnoteže na levu stranu, odnosno do suzbijanja procesa rastvaranja HAP-a.

Valsami-Jones i saradnici (1998) su vršili eksperimentalna ispitivanja procesa rastvaranja sintetičkog hidroksiapatita i prirodnog apatita, kako u vodenom rastvoru, tako i u prisustvu jona olova i kadmijuma. Oni su utvrdili da je sintetički hidroksiapatit

značajno rastvorljiviji od prirodnog apatita. Međutim, brzina rastvaranja prirodnog fluorapatita je bila za red veličine veća od brzine rastvaranja HAP-a. Razlog za ovu činjenicu je verovatno veća hrapavost površine prirodnog apatita, kao i hemijska heterogenost prirodnog minerala, čiji kristali poseduju fizičke i hemijske defekte (Valsami-Jones i sar., 1998).

2.4 Stabilizaciji teških metala korišćenjem apatita – pregled literature

U poslednjih dvadesetak godina objavljen je veliki broj istraživanja vezanih za upotrebu hidroksiapatita (HAP) za imobilizaciju olova, kadmijuma i drugih teških metala. Stabilizacija teških metala hidroksiapatitom je nova tehnologija koja može da se upotrebi za zagađene podzemne vode, sedimente i zemljište, uključujući i poljoprivredno zemljište. Apatiti su naročito efikasni za metale koji se ne mogu redukovati, kao što su olovo, kadmijum, cink, bakar, nikl, uranijum, barijum, cezijum, stroncijum, plutonijum, torium i drugi lantanidi i aktinidi. S obzirom da je sintetički hidroksiapatit relativno skup, javila se ideja da se ispita mogućnost zamene sintetičkog hidroksiapatita prirodnim mineralima apatita.

Iako postoji veliki broj radova koji su posvećeni ovoj temi, mehanizmi procesa imobilizacije olova i drugih teških metala korišćenjem apatita, zbog svoje kompleksne prirode još nisu u potpunosti razjašnjeni. Osim toga, mehanizmi sorpcije jona apatitom se razlikuju u zavisnosti od teškog metala koji se razmatra, kao i od toga da li se radi o sintetičkom ili o prirodnom apatitu i od osobina i sastava prirodnog apatita. Postoji nekoliko mehanizama kojima se uopšteno može objasniti sorpcija na hidroksiapatitu i različitim prirodnim apatitima. To su:

- Površinska adsorpcija – akumulacija molekula sorbata na spoljašnjoj površini čvrste faze;
- Adsorpcija ili difuzija sorbata u unutrašnjost čvrste faze;
- Precipitacija ili koprecipitacija;
- Izomorfna jonska supstitucija.

Ovi procesi se često odigravaju simultano, tako da je teško odrediti dominantni proces ili utvrditi udeo pojedinih mehanizama.

Prvi radovi u kojima je pretpostavljeno da fosfati olova kontrolišu rastvorljivost olova u zemljištu u ne-krečnjačkim sredinama objavljeni su 70-ih godina XX veka (Nriagu 1972, 1973 i 1974). Prirodni fosfati olova identifikovani su u zemljištima u kojima su rude olova bile izložene atmosferskim uslovima, kao i u zemljištima pored saobraćajnica koja su kontaminirana od automobilskih izduvnih gasova (Cotter-Howells, 1996), kao i u gradskim zemljištima (Cotter-Howells i sar., 1994; Cotter-Howells i Thornton, 1991; Ruby i sar., 1994). Ovi prirodni fosfati olova su često prisutni u obliku Pb-Ca čvrstih rastvora, mada su identifikovani i čisti olovo fosfati.

Olovo-fosfati spadaju u grupu najmanje rastvornih soli olova koje postoje u prirodi (Tabela 2.4) (Xu i sar., 2008). U standardnom stanju olovo-fosfati su za oko 44 redova veličine slabije rastvorni od PbS, PbSO₄, PbCO₃, PbO i PbCrO₄, koji su česti u zemljištima kontaminiranim olovom.

Tabela 2.4 Proizvodi rastvorljivosti nekih minerala olova

Mineral	Formula	Log K_{sp}
Masikot	PbO	12,9
Anglezit	PbSO ₄	-7,7
Ceruzit	PbCO ₃	-12,8
Galenit	PbS	-26,6
Hloropiromorfit	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	-84,4
Hidroksiromorfit	Pb ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	-76,8
Fluoropiromorfit	Pb ₅ (PO ₄) ₃ F	-71,6
Bromopiromorfit	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Br	-78,1
Corkite	PbFe ₃ (PO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	-112,6
Hindsalite	PbAl ₃ (PO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	-99,1
Plumbogummite	PbAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ ·H ₂ O	-99,3

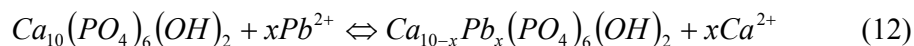
S obzirom na slabu rastvorljivost i njihov prirodni nastanak u nekim zagađenim sredinama, došlo se do zaključka da bi indukovanje formiranja olovo-fosfata dodatkom fosfora u prirodnu sredinu moglo da doprinese smanjenju biodostupnosti olova. Tretiranje zemljišta zagađenog olovom veoma rastvorljivim oblicima fosfata kao što su

Na_2HPO_4 i KH_2PO_4 može da dovede do stvaranja čestica Pb-fosfata. Na žalost, upotreba veoma rastvornih fosfata povećava rizik širenja fosfata u okolinu i izazivanja eutrofikacije okolnih voda (Cotter-Howells, 1996; Ma i sar., 1993). Zato je, kao alternativa ovom postupku predloženo korišćenje slabo rastvornih fosfata u obliku apatita.

2.4.1 Mehanizam sorpcije olova iz vodenih rastvora korišćenjem hidroksiapatita

Mogućnost korišćenja sintetičkog hidroksiapatita za uklanjanje teških metala (Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} i Cu^{2+}) iz rastvora prvi su predložili Suzuki i saradnici (Suzuki i sar., 1982, 1984, 1985). HAP korišćen u njihovim ispitivanjima je imao molaski odnos Ca/P između 1,56 i 1,66, a specifičnu površinu između 11,4 i 36,0 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. U eksperimentima su koristili šaržne sisteme i kolone. Utvrdili su da je sorpcija Pb^{2+} jona 100 % pri polaznoj koncentraciji rastvora od 100-200 mg l^{-1} , dok je pri polaznoj koncentraciji 1000 mg l^{-1} sorpcija bila 57 %. Maksimalni kapacitet uklanjanja Pb^{2+} jona pomoću sintetičkog hidroksiapatita koji su ovi autori izmerili iznosi 230 $\text{mg Pb}^{2+}/\text{g HAP}$.

Autori su razmatrali tri tipa reakcija koje mogu da kontrolišu uklanjanje jona olova iz rastvora. To su: površinska adsorpcija, katjonska izmena i taloženje. Molaski odnosi sorbovanog Pb^{2+} i otpuštenog Ca^{2+} u svim eksperimentima ovih autora su bili veoma bliski jedinici, a XR difrakcijom nisu uočene nikakve promene u strukturi apatita, te su autori zaključili da je mehanizam uklanjanja Pb^{2+} iz rastvora katjonska izmena, pri kojoj se joni Ca^{2+} iz kristalne rešetke apatita zamenjuju jonima olova Pb^{2+} iz rastvora. Oni smatraju da se olovo prvo adsorbuje na površini HAP-a, a da se zatim dešava izmena jona sa Ca^{2+} jonima iz kristalne rešetke. Proces je kontrolisan difuzijom kroz tečni film na površini minerala, kao najsporijim procesom. Suzuki i saradnici (1982) su opisali ovaj mehanizam sledećom jednačinom:



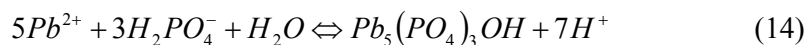
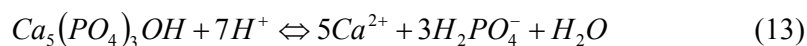
Joni ostalih teških metala su sorbovani u znatno manjoj količini ($\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} = \text{Co}^{2+}$). I u slučaju sorpcije ostalih ispitivanih jona iz rastvora, utvrđeno je da je dominantan mehanizam jonske izmene.

Nakon prvih rezultata koje su objavili Suzuki i sar. koji su ukazali na potencijal primene hidroksiapatita za stabilizaciju teških metala objavljen je veliki broj radova vezanih za ove procese. Ispitivani su mehanizmi i kinetika imobilizacije, kao i uticaj različitih anjona i katjona prisutnih u rastvoru na ovaj proces. Bez obzira na veliki broj radova, naučnici se ne slažu oko mehanizma sorpcije olova korišćenjem sintetičkog hidroksiapatita, te su u radovima predložene dve teorije.

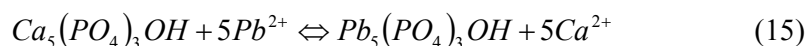
Prva teorija, koju podržava veći broj autora, pretpostavlja mehanizam rastvaranja HAP-a i taloženja piromorfita (HPM). Ovu teoriju su prvi predložili Ma i saradnici 1993, a kasnije je potvrđena u većem broju radova (Arnich i sar., 2003; Baillez i sar., 2007; Chen i sar., 1997b; Laperche i sar., 1996, 1997; Lower i sar., 1998a b; Lusvardi i sar., 1997; Ma, 1996; Ma i sar., 1993, 1994a b, Mavropoulos i sar., 2002, 2004; Ruby i sar., 1994; Ryan i sar., 2001; Valsami-Jones, 1998; Xu and Schwartz, 1994, 1995; Zhang i sar., 1998; Zhang i Ryan, 1998, 1999a b;).

Druga teorija je teorija izmene jona, koja je prvobitno predložena u radovima Suzukija i saradnika (1982, 1984, 1985). Po ovoj teoriji, olovo se prvo adsorbuje na površini čestice apatita, a zatim, posredstvom difuzije, dolazi do katjonske izmene između jona Ca^{2+} i Pb^{2+} , po jednačini (12) (Miyake i sar., 1986; Takeuchi i sar., 1988; Takeuchi i Arai, 1990; Shashkova i sar., 1999; Sugiyama i sar., 1999).

Ma i saradnici (1993) su zaključili da reakcija (12), odnosno predloženi mehanizam jonske izmene, ne može da objasni činjenicu da je sorpcija olova iz rastvora korišćenjem HAP-a brža i efikasnija na nižim pH vrednostima. Ova reakcija nije mogla ni da objasni promene pH vrednosti rastvora, kao ni promene koncentracije fosfata do kojih dolazi tokom reakcije. Pošto je rastvorljivost HAP-a veća pri nižim vrednostima pH, da je katjonska izmena dominantan mehanizam sorpcije olova iz rastvora, tada bi niža pH vrednost dovela do manje sorpcije olova, jer bi se više hidroksiapatita rastvorilo, pa bi ostalo manje minerala za reakciju izmene jona. Sa druge strane, molnski odnos sorbovanog Pb^{2+} i otpuštenog Ca^{2+} bi bio približno jednak jedinici i u slučaju mehanizma rastvaranja HAP-a i taloženja hidroksipiromorfita (HPM). Po ovom mehanizmu reakcija rastvorenog olova sa hidroksiapatitom može se prikazati sledećim jednačinama :

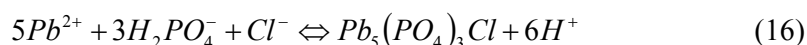


Ukupna reakcija glasi:



Reakcija (15) je egzotermna, a standardna promena Gibsove energije iznosi 137,08 kJ mol⁻¹.

Reakcija (15) se odigrava ukoliko u rastvoru nisu prisutni Cl⁻ joni. U slučaju prisustva Cl⁻ jona u rastvoru, formirao bi se hloropiomorfit (CPM) kao stabilnija faza (Tabela 2.4):



Osnovni rezultat koji su Suzuki i saradnici (1982; 1985) ponudili kao dokaz teorije da je izmena jona osnovni mehanizam reakcije je molski odnos uklonjeno Pb/otpušteni Ca, bio približno jednak 1 u njihovim eksperimentima. Međutim, reakcije (13)-(16) takođe mogu da objasne činjenicu da je molski odnos uklonjeno Pb/otpušteni Ca približno jednak jedinici.

Proizvod rastvorljivosti HAP-a (K_{sp}) je ≈ 26 odnosno ≈ 18 redova veličine veći od proizvoda rastvorljivosti CPM, odnosno HPM, redom, što može predstavljati pogonsku silu procesa. Ova razlika pokazuje da je rastvaranje HAP-a i taloženje HPM-a, odnosno CPM-a, termodinamički povoljan proces. Sve ove činjenice ukazuju da je osnovni mehanizam uklanjanja Pb²⁺ jona iz rastvora pomoću HAP-a, njegovo rastvaranje i taloženje HPM-a, odnosno CPM-a. Prilikom rastvaranja HAP-a oslobađaju se fosfati, koji se odmah jedine sa rastvorenim jonima olova stvarajući manje rastvorljive HPM i CPM. Uklanjanjem jednog od proizvoda reakcije rastvaranja HAP-a, pomera se ravnoteža procesa ka daljem rastvaranju prisutnog HAP-a, sve dok se sva količina minerala ne utroši.

Reakcije (15) i (16) se odigravaju ukoliko je pH vrednost sredine < 7 (Lusvardi i sar., 1997; Valsami-Jones i sar., 1998; Xu and Schwartz, 1994;), s obzirom na činjenicu da je pri ovim pH vrednostima brzina rastvaranja HAP-a dovoljno velika da obezbedi potrebnu količinu fosfata za taloženje HPM ili CPM. Reakcija između Pb^{2+} i apatita je brža u oblastima u kojima je rastvorljivost apatita veća, te je brže otpuštanje fosfata. Da bi dokazali ovaj mehanizam, Ma i saradnici (1993) su vršili eksperimente u kojima je rastvor olova koncentracije 500 mg l^{-1} reagovao sa $0,2 \text{ g}$ HAP-a tokom 1 h pri konstantnim pH vrednostima $3, 5, \text{ i } 7$. Proizvode reakcije su ispitivali korišćenjem XR-difrakcije. Utvrdili su da se HPM formira pri svim ispitivanim vrednostima pH. Pri $pH=3$ otkrivene su veoma male količine HAP-a, što znači da se ovaj mineral uglavnom rastvorio pri $pH = 3$. Količina preostalog HAP-a je rasla sa porastom pH. Korišćenjem elektronske mikroskopije uočeni su igličasti kristali HPM-a koji su se formirali kao posebna faza u sistemu. Iako se ne može odbaciti pretpostavka da se izvesna količina olova adsorbovala na površini čestica HAP-a, ovi rezultati ukazuju da je dominantan mehanizam rastvaranje HAP-a i taloženja HPM-a. U eksperimentima ovih autora početne koncentracije olova od $50, 100 \text{ i } 500 \text{ mg l}^{-1}$, smanjene su na $1,73, 2,62 \text{ i } 19,7 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ u reakciji sa $0,2 \text{ g}$ HAP-a za $0,5 \text{ h}$. U svim slučajevima došlo je do povećanja pH vrednosti rastvora, što je posledica potrošnje H^+ jona u reakciji (13).

Xu i Schwartz (1994) su takođe vršili eksperimente sorpcije olova iz vodenih rastvora korišćenjem HAP-a, radi utvrđivanja mehanizma ovog procesa. Kombinovani rezultati analiza koncentracija olova, kalcijuma i fosfata u rastvoru, kao i XR-difrakciona analiza čvrste faze jasno su ukazali da se rastvoreno olovo uklanja iz rastvora i taloži kao jedan od minerala olova. U sistemima u kojima nije prisutan Cl^- jon, olovo formira HPM mineralnu fazu, čiji su kristali nezavisni od kristala HAP-a. U sistemima u kojima ima Cl^- jona, olovo se taloži u obliku hloropiromorfita, čiji kristali rastu na postojećim kristalima HAP-a. Ova pojava može da utiče na dalji tok procesa, sprečavajući dalje rastvaranje HAP-a, odnosno uklanjanje olova. Zato prisustvo hloridnih jona može značajno da smanji kapacitet HAP-a za uklanjanje olova. Fosfatni jon koji je neophodan za formiranje ovih minerala dobija se rastvaranjem HAP-a. Xu i Schwartz (1994) su utvrdili da je ovaj proces veoma brz. Početna koncentracija olova od 100 mg l^{-1} pada ispod granice detekcije od $0,5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ za svega nekoliko minuta. Na osnovu činjenice da se fosfatni joni ne mogu detektovati u rastvoru, zaključili su da je

rastvaranje HAP-a sporiji proces od taloženja minerala olova, te on kontroliše brzinu čitave reakcije.

Autori su takođe analizirali uticaj jonskog radijusa Pb^{2+} na reakciju (12). Jonski radijus Pb^{2+} iznosi 1,26 Å te je mnogo veći od jonskog radijusa Ca^{2+} jona koji iznosi 1,08 Å. Osim toga, parametri kristalne rešetke hidroksiapatita se značajno razlikuju od parametara kristalne rešetke piromorfita (Tabela 2.5). Fazna transformacija HAP-a u piromorfit iziskuje povećanje dimenzija a i c , kao i zapremine jedinične ćelije sa 529 na 633 Å³, odnosno oko 20 %. Iako bi povećanje zapremine kristalne rešetke pri parcijalnoj supstituciji jona Ca^{2+} jonima Pb^{2+} bilo manje, ovaj proces je nemoguć bez razgradnje površine kristala radi dobijanja dodatnog prostora.

Tabela 2.5 Parametri kristalne rešetke apatita i piromorfita

Mineral	Formula	a (Å)	c (Å)	a/c	V_c (Å ³)*
Hlorapatit	$Ca_5(PO_4)_3Cl$	9,634	6,778	1,421	544,8
Hidroksiapatit	$Ca_5(PO_4)_3OH$	9,418	6,884	1,368	528,8
Hloropiromorfit	$Pb_5(PO_4)_3Cl$	9,987	7,330	1,362	633,1
Hidroksiopiromorfit	$Pb_5(PO_4)_3OH$	9,877	7,427	1,330	627,5

* V_c – zapremina jedinične ćelije izračunata na osnovu heksagonalne kristalne strukture

Xu i Schwartz (1994) su zaključili da sintetički apatit, kao i prirodne fosfatne stene, mogu da se koriste za tretiranje industrijske vode zagađene olovom. Osim toga, ovi materijali mogu se koristiti za građenje reaktivnih barijera koje bi imobilisale olovo u određenom prostoru.

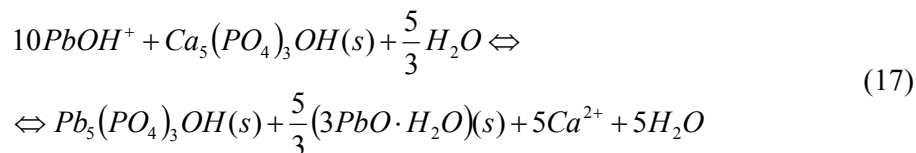
I pored ovih dokaza, mora se uzeti u obzir da su autori radili sa početnim koncentracijama olova u rastvoru od oko 100 mg l⁻¹. U slučaju mnogo manjih početnih koncentracija olova (reda veličine od 1 do 5 mg l⁻¹) ne može se zanemariti mogućnost postojanja površinske adsorpcije ili izmene jona, kao paralelnih mehanizama.

Valsami-Jones i saradnici (1998) su takođe ispitivali mehanizam uklanjanja olova iz rastvora korišćenjem HAP-a. Na osnovu eksperimentalnih istraživanja utvrdili su da je količina otpuštenog Ca^{2+} jona ista kao količina sorbovanog Pb^{2+} jona. Osim toga, XR-difrakcijom je pokazano da je došlo do stvaranja novog minerala u sistemu.

Ovaj mineral je detektovan kao HPM koji kristališe u vidu igličastih kristala nezavisno od HAP-a. Da bi objasnili ove činjenice, oni su predložili dva mehanizma: izmena jona Ca^{2+} jonima Pb^{2+} unutar strukture apatita i mehanizam rastvaranja HAP-a i taloženja HPM-a. Autori su zaključili da su koeficijenti difuzije za Pb^{2+} jon objavljeni u literaturi previše mali da bi proces uklanjanja olova iz rastvora tekao brzinama dobijenim u eksperimentima. Zato oni predlažu mehanizam rastvaranja/taloženja kao dominantan. Još jedan dokaz u prilog ovoj tvrdnji je i činjenica da je uklanjanje olova iz rastvora brže na niskim pH vrednostima, što je u skladu sa činjenicom da je rastvaranje HAP-a brže pri ovim uslovima. Eksperimenti Valsami-Jones i saradnika su pokazali da koncentracija fosfata tokom reakcije ostaje ispod limita detekcije, što ukazuje da je vreme zadržavanja fosfatnih jona u rastvoru zanemarljivo.

Međutim Lusvardi i saradnici (1997) su zaključili da dva mehanizama (adsorpcija Pb^{2+} jona na površini HAP-a i proces rastvaranja HAP-a i taloženja HPM-a ili CPM-a) imaju udela u uklanjanju Pb^{2+} jona iz rastvora. Pri početnim molskim odnosima $\text{Pb}/\text{Ca} > 0,01$ dominira mehanizam rastvaranja/taloženja, a adsorpcija, ukoliko uopšte postoji, je zanemarljiva. Pri veoma niskim koncentracijama Pb^{2+} jona, odnosno kada je molski odnos $\text{Pb}/\text{Ca} < 0,01$, mora se uzeti u obzir i adsorpcija.

Oni su takođe zaključili da se pri $\text{pH} > 6$, odigrava još jedna reakcija, s obzirom da se pri tim uslovima olovo nalazi u obliku PbOH^+ jona:



HAP reaguje sa Pb^{2+} jonima pri svim Pb/Ca početnim molskim odnosima. Brzina reakcije zavisi od pH vrednosti, Pb/Ca molskog odnosa, specifične površine HAP-a, a u manjoj meri od temperature, odnosa čvrsto/tečno, dok uopšte ne zavisi od prisustva čak i velikih količina anjona kao što su NO_3^- i CH_3COO^- , odnosno katjona Na^+ i K^+ . U oblasti molskih odnosa Pb/Ca između 1 i 0,1 i $\text{pH} < 6$ ravnotežni proizvod je $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, a ukoliko je $\text{pH} > 6$ ravnotežni proizvod je smeša $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ i $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Rezultati ovih autora ukazuju da HAP može biti uspešno upotrebljen za redukovanje koncentracije Pb^{2+} jona, čak i u veoma zagađenim oblastima.

Proizvodi reakcija olova sa hidroksiapatitom mogu se identifikovati korišćenjem difrakcije x-zraka (XRD analize) i elektronske mikroskopije (SEM) u sistemima u kojima je početna koncentracija Pb^{2+} veća od 5 mg l^{-1} , a početna pH vrednost iznosi od 3 do 7. Pod ovim uslovima diskretne čestice hidroksiromorfita se stvaraju za manje od 10 min. Dobijeni kristali su različitog oblika od kristala hidroksiapatita i ne sadrže Ca. Slika na elektronskom mikroskopu je pokazala odvojene kristale HPM-a štapčastog oblika, pored postojećih okruglih kristala HAP-a.

Xu i Schwartz (1994) su pokazali da je osnovna razlika između taloženja hidroksiromorfita i hloropiromorfita u tome što se kristali CPM-a formiraju kao površinski sloj na kristalima HAP-a, dok se kristali HPM-a formiraju kao posebna faza u sistemu. Prilikom taloženja kristala CPM-a na površini HAP-a smanjuje se njegova rastvorljivost, a time i sposobnost uklanjanja Pb^{2+} jona iz rastvora.

Lower i saradnici (1998) su detaljno proučavali nukleaciju i rast kristala HPM-a. Oni su zaključili da je primarni mehanizam nukleacije kristala HPM-a homogena nukleacija u rastvoru. Pošto je HAP jedini izvor fosfata u rastvoru, veća je verovatnoća da se jezgra kristalizacije formiraju u blizini kristala HAP-a, gde je veća verovatnoća uspešnog sudara jona olova i fosfatnih jona. HPM formira igličaste kristale koji imaju homogenu raspodelu veličina. Ova činjenica ukazuje na to, da kada se jednom stvore jezgra kristalizacije u rastvoru, dalje uklanjanje olova se vrši preko rasta postojećih kristala, a ne formiranjem novih.

2.4.2 Kinetika sorpcije olova iz vodenih rastvora korišćenjem hidroksiapatita

Osim mehanizmima reakcije, pažnja je posvećena i kinetici uklanjanja olova iz vodenih rastvora pomoću hidroksiapatita (Hashimoto and Sato, 2007; Lusvardi i sar., 1997; Ma i sar., 2003; Manecki i sar., 2000; Xu i sar., 2008; Xu i Schwartz, 1994;).

Autori se u većini radova slažu da je kinetika ovog procesa veoma brza. Ma i saradnici (1993) su zaključili da se proces završi za približno 30 min. Hidroksiapatit u prvih 30 min reakcije snižava početne koncentracije olova u opsegu od $5 - 500 \text{ mg l}^{-1}$ na ispod $5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. U svim izučavanim slučajevima koncentracija rastvorenog olova snižena

je korišćenjem HAP-a za 1 sat ispod granice od $15 \mu\text{g l}^{-1}$, što je maksimalna dozvoljena koncentracija u pijaćoj vodi prema Američkoj agenciji za zaštitu životne sredine. Xu i Schwartz (1994) su u svojim eksperimentima dobili sniženje koncentracije Pb^{2+} jona od početnih 100 mg l^{-1} na ispod $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$ tokom nekoliko minuta reakcije.

Lusvardi i saradnici (1997) su ispitivali uticaj početnog molskog odnosa Pb/Ca na kinetiku ovog procesa. Oni su zaključili da je kinetika reakcije najbrža pri niskim početnim molskim odnosim Pb/Ca (0,01 - 0,2). U jednom eksperimentu, pri početnom molskom odnosu od 0,1, koncentracija od $2.000 \text{ mg l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ je smanjena na $1,38 \text{ mg l}^{-1}$ posle 7 sati reakcije. Za velike početne molske odnose Pb / Ca (0,6-1) reakcija je bila završena tek posle nekoliko meseci. Temperatura nema značajan uticaj na kinetiku ove reakcije.

Hashimoto i Sato (2007) su utvrdili da se proces uklanjanja olova iz vodenog rastvora završi za 5 min, bez obzira na vrstu upotrebljenog hidroksiapatita, kao i na veličinu čestica minerala. Xu i saradnici (2008) su utvrdili da se proces sorpcije olova sastoji iz dve faze: prva, veoma brza reakcija dešava se u prvih 10 min, kada dolazi do sorpcije najveće količine olova, dok je druga faza mnogo sporija i traje nekoliko sati do dostizanja ravnoteže. Porast temperature je imao uticaj na povećanje brzine reakcije.

2.4.3 Uticaj različitih anjona i katjona na sorpciju olova iz vodenih rastvora korišćenjem hidroksiapatita

Olovo se u prirodnoj sredini uvek nalazi u rastvoru zajedno sa većim brojem anjona i katjona, te je za uspešno korišćenje apatita potrebno utvrditi i kakav je uticaj različitih jona na sorpcioni kapacitet minerala. Prisustvo nekih jona ili organskih molekula može imati značajan uticaj na efikasnost procesa sorpcije olova hidroksiapatitom. Ukoliko neki od jona značajno smanjuje efikasnost HAP-a, tada se ova supstanca ne može koristiti u sredinama u kojima je taj jon prisutan.

Ma i saradnici (1994a, b) su ispitivali uticaj različitih anjona i katjona koji mogu biti prisutni u prirodnim sistemima na imobilizaciju olova hidroksiapatitom. U njihovom radu eksperimentalno su ispitivane reakcije Pb^{2+} i HAP-a u prisustvu NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} i CO_3^{2-} jona. Autori su zaključili da NO_3^- jon nema nikakvog uticaja na

imobilizaciju Pb^{2+} jona HAP-om, te da se i u ovom slučaju odigrava reakcija (15). Međutim, u prisustvu Cl^- jona, CPM se taloži po reakciji (16), jer je CPM stabilnija faza od HPM. U prisustvu F^- jona odigrava se sledeća reakcija:



Ovi proizvodi reakcija su detektovani korišćenjem difrakcije x-zraka i elektronske mikroskopije. Funkcija HAP-a je da obezbedi fosfate za taloženje bilo kog od piromorfinitnih minerala. Rastvorene koncentracije Pb^{2+} jona bile su ispod $15 \mu g l^{-1}$ pošto je HAP reagovao sa Pb^{2+} jonom u prisustvu Cl^- i F^- jona. Činjenica da se umesto hidroksiapiromorfita formiraju hloropiromorfit, odnosno fluoropiromorfit ne menja efikasnost HAP-a. Olovo je takođe uklonjeno iz rastvora u prisustvu SO_4^{2-} i CO_3^{2-} jona. SO_4^{2-} jon nije imao nikakav uticaj na efikasnost imobilizacije olova, dok su velike koncentracije CO_3^{2-} jona dovele do nešto manjeg uklanjanja Pb^{2+} . Razlog za ovu pojavu može biti viša vrednost pH rastvora u prisustvu CO_3^{2-} jona (usled hidrolize), što dovodi do slabije rastvorljivosti HAP-a.

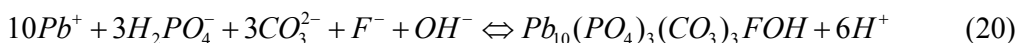
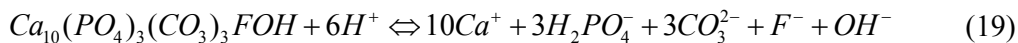
Kompeticija sa katjonima drugih metala takođe utiče na imobilizaciju olova hidroksiapatitom. Jon nikla ima mali uticaj na imobilizaciju olova. Međutim, prisustvo jona aluminijuma, kadmijuma i cinka smanjuje imobilizaciju jona olova hidroksiapatitom. Ova pojava ima značaja samo pri visokim početnim koncentracijama olova ($100 mg l^{-1}$) i molskim odnosima metal/Pb većim od 1. Maksimalna smanjenja efikasnosti HAP-a u odnosu na sistem u kojem nema katjona drugih metala su iznosila 64, 22 i 6 %, za jone aluminijuma, kadmijuma i cinka, respektivno. Bakar i Fe(II) imaju najveći uticaj na inhibiciju imobilizacije olova. Oni su uticali na smanjenje efikasnosti HAP-a pri svim početnim koncentracijama olova, izuzev najmanje ($5 mg l^{-1}$) i pri svim molskim odnosima metal/Pb većim od 1. Maksimalna smanjenja efikasnosti HAP-a u prisustvu Cu i Fe(II) su bila 63 i 37 %, redom. Prisustvo katjona drugih metala pri molskim odnosima metal/Pb manjim od 1 nisu imali značajnog efekta na efikasnost HAP-a u uklanjanju olova iz rastvora. Naprotiv, došlo je do smanjenja koncentracija drugih metalnih katjona u rastvoru. Koncentracije katjona svih metala su opale posle reakcije sa HAP-om. Količina uklonjenog katjona zavisi od vrste metala, kao i od početnih koncentracija. Uzrok smanjenja efikasnosti HAP-a pri uklanjanju olova u

prisustvu katjona drugih metala nije poznat. Moguće je da ovi metalni katjoni pasivizuju površinu apatita adsorpcijom ili formiranjem novih minerala na površini apatita.

2.4.4 Sorpcija olova korišćenjem prirodnog apatita

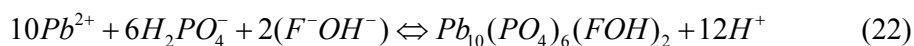
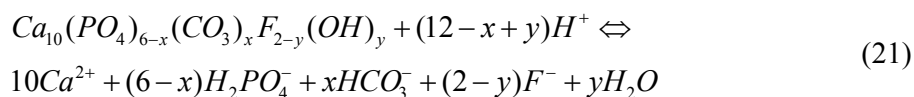
S obzirom na to da je u velikom broju radova dokazano da hidroksiapatit može efikasno da uklanja jone teških metala, a naročito olova, iz rastvora, potvrđena je mogućnost primene u remedijaciji zemljišta i podzemnih voda. Međutim, primena u realnim uslovima zahteva velike količine sintetičkog minerala, te bi takvo korišćenje bilo veoma skupo. Zato su istraživanja proširena na prirodne apatite koji su mnogostruko jeftiniji, a široko su rasprostranjeni u svetu. Istraživanja sorpcije olova i drugih teških metala korišćenjem prirodnih apatita, odnosno fosfatnih stena koje sadrže apatit objavljena su u velikom broju radova (Basta i sar., 2001; Cao i sar., 2002, 2004, 2008; Chen 2010; Chen i sar., 1997a b; Hettiarachi i sar., 2000, 2001; Knox i sar., 2006; Ma i sar., 1995, 1997a; Mavropoulos i sar., 2005; Mouflih i sar., 2006; Prasad i sar., 2000a b; Saxsena and Souza, 2006; Shashkova i sar., 1999; Singh i sar., 2001; Yang i sar., 2001).

Ma i saradnici (1995) su istraživali interakciju rastvorenog olova sa većim brojem uzoraka prirodnih apatita (NA) iz različitih nalazišta u SAD. Ovi prirodni apatiti se u najvećem broju slučajeva sastoje od fluorapatita i karbonatog fluorapatita. Različiti prirodni apatiti su imali različit kapacitet za uklanjanje jona olova iz rastvora. Efikasnost prirodnih apatita je značajno povećana povećanjem količine minerala koji se dodaje za istu vrednost početne koncentracije olova u rastvoru. Malo povećanje efikasnosti imobilizacije olova dobijeno je produžavanjem vremena reakcije sa 2 h na 6 h. Međutim efikasnost imobilizacije olova se značajno povećala kada je vreme reakcije produženo na 1 dan. Ovi autori smatraju da je mehanizam ovog procesa takođe rastvaranje prirodnog apatita i taloženje minerala tipa karbonatnog fluoropiromorfita. Ove reakcije mogu se prikazati sledećim jednačinama:



Po navedenoj hipotezi, što je veća rastvorljivost apatita, veća je njihova efikasnost u uklanjanju olova iz rastvora. S obzirom na to da je hidroksiapatit rastvorljiviji od prirodnih apatita, on je i efikasniji u uklanjanju Pb^{2+} jona. Kapacitet uklanjanja olova za hidroksiapatit iznosi 0,125 g Pb/ g HAP (Ma i sar., 2003), dok je za najefikasniji prirodni apatit koji su ovi autori ispitivali kapacitet uklanjanja olova iznosio 0,02 g Pb/g NA. Manji kapacitet uklanjanja olova prirodnim apatitom u odnosu na hidroksiapatit može se objasniti, kako slabijom rastvorljivošću prirodnog apatita, tako i njegovom manjom čistoćom. Cao i saradnici (2004) su ispitivali uticaj kompeticije drugih katjona (Cu i Zn) na sorpciju olova prirodnim apatitom. Utvrđeno je da postoji smanjenje efikasnosti sorpcije olova za 15,2 % kada su u rastvoru prisutni joni Cu i Zn. Međutim, joni olova su bili najčvršće vezani za apatit, odnosno najmanje su desorbovani kiselim rastvorima (pH=2,93) koji su korišćeni za ispitivanju desorpcije.

Chen i saradnici (1997a b) su u svojim ispitivanjima koristili prirodni apatit sastava $Ca_{9.53}Na_{0.34}Mg_{0.13}(PO_4)_{4.77}(CO_3)_{1.23}F_{2.49}$. Dominantan mehanizam uklanjanja olova iz rastvora pomoću ovog apatita u oblasti pH od 3 do 6, je takođe mehanizam rastvaranja PA i taloženja piromorfitnog minerala. Međutim, na osnovu difrakcije x-zraka, oni su zaključili da CO_3^{2-} jon nije inkorporiran u piromorfitni mineral koji se taloži. Oni su ovaj mehanizam opisali sledećim reakcijama:



Sorpcioni kapacitet prirodnog apatita koji su autori dobili iz eksperimentalnih rezultata iznosi 0,151 g Pb/g NA. Ova vrednost je viša čak i od sorpcionog kapaciteta sintetičkog hidroksiapatita. Autori objašnjavaju ovu činjenicu razlikom u specifičnoj površini i reaktivnosti različitih tipova prirodnih apatita, kao i razlikom u početnim koncentracijama olova u rastvoru.

Prirodni fosfatni minerali koji su ispitivani u eksperimentima sorpcije olova su takođe i nekoliko nisko-koncentrovanih fosfatnih mineral iz nalazišta u Indiji (Prasad i

sar., 2000a b; Saxena and Souza, 2006), fosfatne stene iz oblasti Ouled Abdoun u Meksiku (Mouflih i sar., 2006), fosfatne stene iz različitih oblasti u Brazilu (Mavropoulos i sar., 2005), prirodni apatit iz Severne Karoline u SAD (Chen i sar., 1997a, b). Svi proučavani prirodni apatiti se pretežno sastoje od fluorapatita. Sorpcioni kapaciteti ovih minerala se razlikuju, kao i predloženi mehanizmi i kinetika sorpcije. Zbog toga je veoma značajno detaljno ispitati svaki prirodni mineral za koji se smatra da može biti upotrebljen za remedijaciju zemljišta ili podzemnih voda, pošto rezultati dobijeni za apatit iz jednog nalazišta ne mogu da se uopšteno primenjuju na sve prirodne apatite. Predloženi mehanizmi sorpcije olova prirodnim apatitima su takođe različiti. Postoje četiri mehanizma koji su predloženi za različite prirodne apatite. To su: rastvaranje apatita i taloženje odgovarajućeg fluoropiromorfita, izmena jona Ca^{2+} u kristalnoj rešetki apatita jonima teških metala, površinska adsorpcija i difuzija jona teških metala unutar kristalne rešetke apatita.

Druga grupa radova bavi se primenom patentiranog Apatita IITM (Conca and Wright, 2001, US Patent No. 6,217,775) koji predstavlja apatit dobijen iz ribljih kostiju (Conca and Wright, 2006; Martin i sar., 2008; Wright and Conca, 2003;). Osim patentiranog Apatita II, postoje i drugi apatiti biološkog porekla koji se proučavaju (Sneddon i sar., 2006). Apatit II ima opštu formulu $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ pri čemu je $x < 1$ (Conca and Wright, 2006). Ovaj apatit se proizvodi mehaničkim postupkom iz nusproizvoda industrije ribe (sušenih ribljih kostiju). Apatit II ima male koncentracije primesa, slabo je kristalisan u odnosu na druge forme apatita i visoko je porozan. Usled ovih osobina Apatit II ima visoku efikasnost u uklanjanju olova iz vodenih rastvora. U literaturi je opisana primena ovog materijala za izgradnju permeabilne reaktivne barijere (PRB) za tretman kiselog otpada iz rudnika u Sjedinjenim američkim državama (Conca and Wright, 2006). Otpadne vode iz ovog rudnika prodiru u zemljište, te dolazi do zagađenja podzemnih voda u oblasti. Ova barijera je postavljena 2001. godine i napunjena je sa 90 tona Apatita IITM. Tokom upotrebe, do 2006 godine, kada su vršena kontrolna merenja, barijera je uspešno imobilizovala 4.550 kg Zn, 91 kg Pb i 45 kg Cd. Koncentracije svih navedenih teških metala u podzemnoj vodi, nakon prolaska kroz barijeru, bile su ispod maksimalnih dozvoljenih koncentracija za pijaću vodu.

2.4.5 Upotreba apatita za remedijaciju zagađenog zemljišta

Različiti izvori fosfata koji mogu biti korišćeni u remedijaciji zemljišta zagađenog olovom i drugim teškim metalima su korišćeni u laboratorijskim eksperimentima (Brown i sar., 2005; Campbell i sar., 2006; Cao i sar., 2008; Chrysochoou i sar., 2007; Hettiarachchi i sar., 2001; Kumpiene i sar., 2008; Ma i sar., 1997; Shi i Erickson, 2001; Stanforth i Qiu, 2001; Wang i sar., 2001; Xenidis i sar., 2010), kao i u eksperimentalnim pilot-postrojenjima na samim zagađenim lokacijama (Cao i sar., 2002, 2003; Wang i sar., 2001).

Pre nego što se pristupi remedijaciji zemljišta, potrebno je utvrditi u kojim se frakcijama nalaze najveće koncentracije teških metala. Ukupna koncentracija nekog elementa u zemljištu obično ne pruža dovoljno informacija o procesima i dinamici tog elementa. Mnogo je značajnija procena biodostupnosti nekog elementa, jer je biodostupnost vezana za sorpciju elementa od strane biljaka. Olovo je u zemljištu obično prisutno u sledećim oblicima:

1. olovo u obliku soli rastvorljivih u vodi;
2. olovo vezano elektrostatičkim silama za čestice zemljišta;
3. adsorbovano olovo ili olovo istaloženo u kompleksima;
4. sekundarni glineni minerali i metalni oksidi olova slabe rastvorljivosti i ;
5. primarni minerali olova.

Olovo koje spada u prvu grupu je najopasnije po životnu sredinu, s obzirom na to da je lako dostupno biljkama. Drugu frakciju predstavlja olovo vezano elektrostatičkim silama za zemljište. Ova frakcija postaje rastvorljiva ukoliko je prisutan višak pozitivno naelektrisanih jona. Olovo koje je hemijski adsorbovano ili istaloženo u kompleksima, može se ekstrahovati samo pomoću kiselih rastvora u skladu sa proizvodom rastvorljivosti određenog jedinjenja. Ova prva tri oblika u kojima se nalazi olovo su od značaja za zagađivanje zemljišta i zaštitu životne sredine. Olovo koje se nalazi u primarnim ili sekundarnim mineralima slabe rastvorljivosti nije biodostupno, te ne predstavlja pretnju za životnu sredinu.

Kako su piromorfiti mnogo manje rastvorni od drugih minerala olova koji se često nalaze u zagađenom zemljištu, očekuje se da će se, ukoliko je prisutna dovoljna količina fosfata, piromorfiti stvarati na račun drugih rastvorljivijih minerala.

Ma i saradnici (1993) su istraživali uticaj dodatka hidroksiapatita na zemljište kontaminirano olovom. Pri tome je 6 g kontaminiranog zemljišta je tretirano sa 2 g HAP-a u prisustvu 30 ml dejonizovane vode. Koncentracija olova u vodenom rastvoru dobijenom ispiranjem tretiranog zemljišta je iznosila $36 \mu\text{g l}^{-1}$. Reakcija između olova u zemljištu i dodatog hidroksiapatita bila je završena posle prvog uzimanja uzorka u ovom eksperimentu, odnosno posle 5 h. Autori su zaključili na osnovu rezultata sorpcije olova iz vodenih rastvora, da je i u ovom slučaju u pitanju mehanizam rastvaranja HAP-a i taloženja piromorfita, mada ova hipoteza nije potvrđena eksperimentalnim rezultatima.

Laperche i saradnici (1996) su izučavali hemijske i mineraloške osobine zemljišta zagađenog olovom, kao i reakciju sa sintetičkim hidroksiapatitom. Zemljište koje su izučavali bilo je zagađeno olovnim bojama. Difrakcijom x-zraka utvrdili su da se olovo u zemljištu nalazi samo u dva oblika: PbCO_3 i PbO . Ovi rezultati su u saglasnosti sa činjenicom da se bazni olovo karbonat $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ već 2000 godina koristi kao beli pigment. Osim toga PbO se koristi kao sredstvo za sušenje pri proizvodnji ulja. Zemljište koje su izučavali sadržavalo je i značajne količine drugih teških metala (Cu, Cd, Zn) koji su takođe komponente raznih pigmenta. Oni su odvojili frakciju zagađenog zemljišta koja je obogaćena olovom. Ovu frakciju su pomešali sa sintetičkim hidroksiapatitom. Koncentracija olova u suspenziji je opala od $0,82 \text{ mg l}^{-1}$ na $0,22 \text{ mg l}^{-1}$ posle reakcije sa HAP-om pri pH 5. Međutim, pri pH 7,7 koncentracija olova je opala samo od $0,82 \text{ mg l}^{-1}$ na $0,71 \text{ mg l}^{-1}$, pri istim ostalim uslovima reakcije. Hidroksiapiromorfīt je otkriven difrakcijom x-zraka samo u sistemu u kojem je pH iznosila 5. Ovom analizom je takođe utvrđeno da postoji mogućnost koprecipitacije sa drugim prisutnim teškim metalima. Oni su zaključili da je nastajanje HPM-a ograničeno kinetičkim, a ne termodinamičkim faktorima. Ukoliko bi se reakcija dovoljno produžila, pri $\text{pH} < 8$, autori smatraju da bi se HPM formirao u svim eksperimentima.

Zwonitzer i saradnici (2002) su ispitivali uticaj hlorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$) i kalijum fosfata KH_2PO_4 na zemljište zagađeno olovom i kadmijumom usled iskopavanja ruda olova galenita PbS i cinka sfalerita ZnS . Kadmijum često zamenjuje cink u sfaleritu, te su iz tog razloga zagađenja olovom, cinkom i kadmijumom obično na

istom prostoru. Autori su zaključili da se po dodatku hlorapatita i kalijum-fosfata značajno smanjio udeo olova u fazi koja se lako ispira iz zemljišta, te da je gotovo sva količina olova skoncentrisana u rezidualnoj fazi. Na osnovu difrakcije x-zraka autori su utvrdili da je došlo do stvaranja hlorpiromorfita. Iako se i količina kadmijuma u fazi koja se lako ispira takođe smanjila, iz ovih istraživanja nije jasno koji je mehanizam odgovoran za ovo smanjenje koncentracije kadmijuma. Vreme nije imalo značajnog uticaja na sorpciju olova i kadmijuma, dok je veća količina dodatog minerala pospešila vezivanje teških metala. Kalijum fosfat je bio uspešniji u odnosu na hlorpiromorfite, verovatno usled njegove bolje rastvorljivosti.

Ma i saradnici (1995) su ispitivali uticaj dve vrste prirodnog apatita na zemljište zagađeno olovom koncentracije 2.560 mg kg^{-1} . Eksperimente su izvodili u kolonama u kojima su se nalazile smeše zagađenog zemljišta i različitih količina prirodnih apatita. Koncentraciju olova su pratili u vodenom rastvoru dobijenom ispiranjem suspenzije tokom 24 h. Uzorke su uzimali posle tri različita vremenska perioda: posle 1, 7 i 16 dana. Smanjenje koncentracije olova koje se ispira iz zagađenog zemljišta iznosilo je od 56,8 % do 98,5 % u poređenju sa netretiranim zemljištem. Vreme nije imalo značajan uticaj na koncentracije olova, dok je ova koncentracija značajno opadala sa povećanjem količine prirodnog apatita koji je dodavan (od 1 g do 4 g na 10 g zemljišta).

Chen i saradnici (1997a) su dobili smanjenje koncentracije olova u rastvoru dobijenom ispiranjem zagađenog zemljišta od 62,3 % do 99,9 % u odnosu na netretirano zemljište, posle mešanja sa 2 % prirodnog apatita sastava $\text{Ca}_{9.53}\text{Na}_{0.34}\text{Mg}_{0.13}(\text{PO}_4)_{4.77}(\text{CO}_3)_{1.23}\text{F}_{2.49}$ specifične površine $27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Zemljište je imalo početnu koncentraciju olova od 4.123 mg kg^{-1} . Suspenzije su mešane na sobnoj temperaturi tokom 24 h. Rastvori kojima je ispirano zemljište bili su u opsegu pH vrednosti od 3 do 12. Najveće smanjenje ispiranja olova iz zagađenog zemljišta su dobili u opsegu pH vrednosti od 6 do 10. Vrednosti koncentracije olova u rastvorima dobijenim posle ispiranja u ovoj oblasti pH su bile ispod $15 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ rastvora. Mehanizam ovih reakcija je još uvek nepoznat, s obzirom na to da analizom uzoraka difrakcijom x-zraka posle tretmana zemljišta prirodnim apatitom nisu pronađeni piromorfiti minerali. Razlog za ovu činjenicu može biti mala koncentracija piromorfita u uzorcima, ali su ipak potrebna dalja istraživanja u ovom smeru. Autori su takođe utvrdili da prisutni

apatit neutrališe kiseli rastvor za ispiranje, što ukazuje da bi apatit mogao da se koristi za imobilizaciju olova u kiselim zemljištima zagađenim iskopavanjem ruda.

Ma i saradnici (1997) su izučavali zagađenje olovom u 11 uzoraka kontaminiranog zemljišta. Koncentracije olova u ovim zemljištima su iznosile od 198 mg kg⁻¹ do 12.523 mg kg⁻¹. Zemljište je razdvojeno u pet frakcija po veličini čestica. Olovo je u svim zemljištima bilo podjednako raspoređeno u svih pet frakcija. Autori su koristili različite rastvarače da odrede koja je količina olova biodostupna. Količine olova koje je rastvoreno raslo je sledećim redom: H₂O < Ca(NO₃)₂ < HOAc < EDTA-NH₄OAc. Dodatak fosfatnih stena smanjio je količine olova koje se rastvaraju pomoću Ca(NO₃)₂ i HOAc, dok je imao malo uticaja na rastvorljivost olova u EDTA-NH₄OAc. Na smanjenje rastvorljivosti olova nije uticala pH vrednost, količina organskih supstanci u zemljištu, kao ni prisustvo drugih teških metala, kao što su Zn, Cu, Ni i Cd.

Eksperimentalno pilot-postrojenje za remedijaciju zemljišta zagađenog teškim metalima (Pb, Zn i Cu) postavljeno je na lokaciji u Floridi, SAD (Cao i sar., 2003). Na ovo zemljište primenjena su tri različita tretmana u zavisnosti od izvora fosfora, kako bi se indukovalo formiranje slabo rastvornih olovo fosfata. Tretmani su bili uspešni u slučaju olova koje je nakon godinu dana u prevedeno u nerastvorne minerale olova. Tretman je bio manje uspešan za Zn i Cu, te nisu registrovani novi slabije rastvorni minerali ovih metala.

3. MATERIJALI I METODE

3.1 Materijali (apatiti)

3.1.1 Sintetički hidroksiapatit

Hidroksiapatit (HAP) korišćen u ovom radu sintetisan je u Institutu za nuklearne nauke Vinča. Stehiometrijski HAP je sintetizovan korišćenjem metode spore titracije. Suspenzija $\text{Ca}(\text{OH})_2$ koncentracije $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ je titrisana laganim dodavanjem $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ H_3PO_4 . Sve hemikalije korišćene u sintezi bile su analitičke čistoće. Reakciona posuda je zagrejana na $95 \text{ }^\circ\text{C}$ uz intenzivno mešanje. Inertna atmosfera azota je upotrebljena da bi se izbegla adsorpcija CO_2 i njegoa inkorporacija u kristale HAP-a (Smičiklas i sar., 2000). Tokom reakcije merena je pH vrednost (Radiometrijska pH elektroda GK 2401B). Titracija je zaustavljena kada je pH vrednost pala na 7. Suspenzija je čuvana na istim uslovima naredna 24 časa. Rastvor je zatim odliven, a HAP je resuspendovan u dvostruko destilovanoj vodi tri puta u naredna 24 časa. Na kraju je talog HAP-a filtriran kroz filter papir označen crnom trakom, a zatim je osušen tokom noći na $105 \text{ }^\circ\text{C}$.

Hemijskom analizom je potvrđeno da je proizvod reakcije stehiometrijski hidroksiapatit formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, te da ima Ca/P molski odnos $1,67 \pm 0,02$. Specifična površina sintetisanog HAP-a iznosi $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a određena je korišćenjem B.E.T. metode. Sintetisani HAP je dobro kristalisan, a prah se sastoji od sferičnih agregata prečnika $\approx 10 \text{ }\mu\text{m}$. Prečnici primarnih čestica se nalaze u opsegu od 100 do 200 nm, što je utvrđeno elektronskom mikroskopijom (Smičiklas i sar., 2000).

3.1.2 Prirodni apatit

Prirodni apatit korišćen u ovom radu potiče iz ležišta Lisina, lokalitet Selište, u blizini Bosilegrada (u daljem tekstu LA). Minerološki sastav uzorka je prikazan u tabeli 3.1. Prirodni apatit, odnosno fosfatna ruda se u Srbiji nalazi samo u okolini Bosilegrada, na lokalitetima Lisina i Lubardska reka. Procena količine apatita u ležištu Lisina iznosi 396.615.000 tona (Tabela P1. u prilogu). Ovo nalazište se ne koristi u ekonomske svrhe, bez obzira na veliki ekonomski značaj fosfata. Fosfatne rude se koriste u hemijskoj industriji (proizvodnja deterdženata i veštačkih đubriva) i poljoprivredi.

Tabela 3.1 Minerološki sastav prirodnog apatita iz ležišta Lisina

Mineral	%
Apatit	43,3
Kvarc	32,7
Sericit	9,9
Biotit	3,2
Karbonat	9,5
Ostalo	1,4

Hemijska analiza je pokazala da uzorak prirodnog apatita iz ležišta Lisina ima sledeći hemijski sastav: $\text{Si}_6\text{Al}_{1,38}\text{Fe}_{0,22}\text{Ca}_{2,94}\text{Na}_{0,032}\text{K}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,96}\text{S}_{0,16}\text{Cl}_{0,004}\text{F}_{0,113}\text{O}_{14,44}$. Uzorak je samleven u fini prah čije su čestice veličine $< 200 \mu\text{m}$ i korišćen je bez daljih modifikacija.

Poređenje osobina hidroksiapatita i prirodnog apatita dato je u tabeli 3.2.

Rastvor Pb^{2+} pripremljen je korišćenjem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ analitičke čistoće.

Tabela 3.2 Pregled osobina HAP-a i LA-a

Apatit	Ca/P molski odnos	Specifična površina, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	X ⁻ grupa
HAP	1,67	21,0	OH^-
LA	1,50	4,49	F^-

3.2 Metode

3.2.1 Sorpcioni eksperimenti

Kinetika uklanjanja olova korišćenjem HAP-a i LA. Kinetika uklanjanja olova iz vodenih rastvora različitih koncentracija ispitana je u šaržnim eksperimentima: uzorci od 0,2 g LA i HAP su pomešani sa po 50 ml rastvora olova koncentracije 0.483 mmol l⁻¹. Suspenzije su termosttirane na 25 °C, 37 °C i 50 °C i mešane brzinom od 150 rpm tokom različitih vremenskih intervala (od 5 min do 5,5 h). Na početku reakcije, pH vrednosti su iznosile su 5,1 za HAP i 5,6 za LA. Posle odgovarajućeg vremenskog intervala, suspenzije su filtrirane kroz 0,45 µm membranski filter. Ukupna koncentracija rastvorenog olova Pb²⁺ i kalcijuma Ca²⁺ je zatim izmerena u filtratima korišćenjem Shimadzu AA-6501F atomskog apsorpcionog spektrofotometra.

Sorpcione osobine HAP i LA. Radi ispitivanja adsorpcionih izoterma za sisteme Pb/HAP i Pb/LA, vršeni su sledeći eksperimenti: 0,2 g uzoraka LA i HAP su pomešani sa 50 ml rastvora olova sledećih koncentracija: 0,0241, 0,0483, 0,1207, 0,2413, 0,4826, 0,9653, 2,413 and 4,826 mmol l⁻¹. Suspenzije su termostatirane na 25 °C i mešane brzinom od 150 rpm tokom 1,5 h. Suspenzije su zatim filtrirane kroz 0,45 µm membranski filter. Ukupna koncentracija rastvorenog olova Pb²⁺ i kalcijuma Ca²⁺ je izmerena u filtratima korišćenjem Shimadzu AA-6501F atomskog apsorpcionog spektrofotometra.

Radi dobijanja dovoljno čvrste faze za XRD analizu izvršena su dva sorpciona eksperimenta pod sledećim uslovima: 2 g uzoraka HAP ili LA su pomešana sa 100 ml rastvora Pb²⁺, koncentracije 4,826 mmol l⁻¹. Suspenzije su termostatirane na 25 °C i mešane brzinom od 150 rpm tokom 5,5 h, odnosno dovoljno vremena da se postigne ravnoteža prema našim preliminarnim podacima, kao i prema podacima iz literature (Ma i sar. 1995; Manecki i sar., 2000). Suspenzije su zatim filtrirane kroz 0,45 µm membranski filter, a čvrsti ostatak je osušen na sobnoj temperaturi tokom dva dana, a zatim je izvršena rendgenska analiza (XRD). Ukupna koncentracija rastvorenog olova Pb²⁺ i kalcijuma Ca²⁺ je izmerena u filtratima korišćenjem Shimadzu AA-6501F atomskog apsorpcionog spektrofotometra.

3.2.2 XRD analiza

Analiza uzorka korišćenjem x-zraka izvedena je korišćenjem uređaja marke Simens, model D500 PC sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem na 35 kV i 20 mA. Merenja su vršena stepenastom tehnikom skeniranja sa fiksiranim vremenskim intervalom od 4 s na $0,05^\circ$ 2θ . Krive XRD su dobijene u opsegu od 10 do 80° 2θ .

3.2.3 Program Visual MINTEQ

Ravnotežno modelovanje sistema Pb/HAP i Pb/LA izvršeno je korišćenjem termodinamičkog programa Visual MINTEQ ver. 2.50. (Gustafsson, 2000). Visual MINTEQ program omogućava izračunavanje ravnotežnih koncentracija jona u rastvoru, kao i vrstu i količinu minerala koji će se pod datim uslovima temperature, pritiska i pH vrednosti taložiti. Analiza sistema u Visual MINTEQ programu vrši se u dva koraka. U prvom koraku se izračunavaju indeksi zasićenja svih minerala koji sadrže katjone i anjone prisutne u rastvoru. Indeks zasićenja (SI) nekog minerala predstavlja logaritam odnosa proizvoda aktivnosti jona u rastvoru (ion activity product - IAP) i proizvoda rastvorljivosti datog minerala:

$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K_{sp}}\right) \quad (23)$$

Ukoliko je indeks zasićenja negativan, sistem je nezasićen u odnosu na taj mineral. Ukoliko je indeks zasićenja pozitivan, sistem je presićen u odnosu na taj mineral. Ukoliko je $SI=0$, rastvor je u ravnoteži u odnosu na dati mineral. Redosled termodinamičke stabilnosti različitih minerala koji mogu da se talože određuje se na osnovu vrednosti indeksa zasićenja. Što je SI veći, veća je termodinamička stabilnost minerala.

U sledećem koraku se dozvoli taloženje minerala sa najvećim indeksom zasićenja. Program u ovoj fazi izračunava ravnotežu u rastvoru uz taloženje minerala sa najvećim indeksom zasićenja, kao i indekse zasićenja svih ostalih minerala koji se mogu formirati od katjona i anjona prisutnih u rastvoru. Ukoliko su indeksi zasićenja svih minerala, osim onih koji su istaloženi, negativni, dobijeni rezultati predstavljaju tačno rešenje. Ukoliko to nije slučaj, proračun se nastavlja uz mogućnost taloženja dva ili više

3. Materijali i metode

minerala sa najvećim indeksima zasićenja, odnosno dok se ne postigne rešenje koje zadovoljava termodinamičke uslove.

Izlazni podaci koji se dobijaju su pH vrednost i jonska jačina rastvora, raspodela mase pojedinih komponenata između čvrste faze i rastvora u ravnoteži, raspodela rastvorenih komponenata po vrstama jona u rastvoru, količina minerala prisutnih u čvrstoj fazi u ravnoteži, kao i procentualna raspodela komponenata po vrstama jona u rastvoru (za jone u kojima se nalazi više od 1 % komponente).

Ulazni podaci prilikom modelovanja, kao što su koncentracije Pb^{2+} , NO_3^- i HAP ili LA, kao i pH vrednost rastvora, su izabrani tako da predstavljaju eksperimentalne uslove iz opisanih eksperimenata (50 ml rastvora Pb^{2+} koncentracije 100 mg l^{-1} u ravnoteži sa 0,2 mg HAP or LA). Korišćenjem ovog programa, takođe su izračunate vrednosti teorijskih sorpcionih kapaciteta minerala HAP i LA za jone Pb i upoređene sa eksperimentalnim vrednostima.

4. MATEMATIČKI MODEL STABILNOSTI ČVRSTE FAZE

4.1 Teoretski pristup utvrđivanja stabilnosti sistema čvrsta matrica/nečistoća

Kao što je navedeno, ovaj rad se bavi *in situ* metodama stabilizacije teških metala. Teški metali su prisutni u zemljištu u različitim oblicima i u različitim čvrstim fazama, koje mogu biti reaktivne, delimično reaktivne ili inertne. Osnovni cilj *in situ* metoda remedijacije je smanjenje udela toksičnih elemenata koji su pokretljivi i dostupni živim organizmima. Ovaj cilj se postiže transformacijom reaktivnih i delimično reaktivnih faza u stabilnije, slabo rastvorne čvrste forme. S obzirom na činjenicu da se na ovaj način zagađujuće supstance ne uklanjaju iz prirodne sredine, od najvećeg je značaja procena stabilnosti čvrste faze u kojoj se supstanca nakon tretmana nalazi (Flora i sar., 2004; Martinez i sar., 2004). Ova novoformirana čvrsta faza mora biti stabilna pri promenljivim fizičko-hemijskim uslovima sredine u kojoj se nalazi. Iz ovog razloga, informacije koje se odnose na stabilnost krajnjeg proizvoda reakcije su veoma važne za procenu efikasnosti određene *in situ* tehnike.

U ovom radu je za procenu stabilnosti novonastale čvrste faze korišćen pristup koji se zasniva na izračunavanju jon-jon interakcionog potencijala $V(r)$. Ovaj teoretski pristup omogućava preliminarni izbor najpogodnijeg aditiva za imobilizaciju teških metala u zagađenom zemljištu ili podzemnim vodama sa stanovišta stabilnosti novonastale čvrste faze, odnosno sistema čvrsta matrica/nečistoća. Jon-jon interakcioni potencijal predstavlja osnovni član kohezione energije određenog sistema. Ovaj fizički

parametar definiše: 1) kapacitet čvrste matrice za inkorporaciju zagađenja i 2) stabilnost novonastale matrice čvrsta supstanca/nečistoća.

Teoretska razmatranja vezana za određivanje jon-jon interakcionog potencijala u svetlu pseudo-potencijalne teorije i pseudo-atomske aproksimacije, kao i softver za izračunavanje $V(r_0)$ je razvijen na Institutu za nuklearne nauke, Vinča i može se naći u literaturi (Veljković i sar., 1978; Veljković i Lalović, 1973; Raičević i sar., Yu Patent File No. P269/97; Raičević i sar., 1999). U ovom radu je dat samo kratak prikaz osnovnih jednačina i rezultati primene ovog sistema na sistem apatit/teški metali.

Izračunavanje jon-jon interakcionog potencijala $V(r)$, koji se koristi u analizi stabilnosti sistema čvrsta matrica/nečistoća vrši se na sledeći način: u svetlu pseudo-potencijalne teorije ova energetska komponenta može se posmatrati kao potencijal između dva tela, pri čemu se posmatra interakcija između parova atoma. Ovaj potencijal između dva tela ima asimptotski oblik, koji je nezavistan od pretpostavljenog pseudo potencijala i koji pokazuje Friedel-ove oscilacije (Harrison, 1966). Uzimajući u obzir određene pretpostavke, koje su navedene u nastavku, može se izvršiti procena kohezione energije nekog sistema, uzimajući u obzir samo energije interakcija dva atoma, prema asimptotskom ili Friedelovom potencijalu.

Na osnovu pseudo-potencijalne teorije metala, može se izračunati kohezioni energija jednog atoma korišćenjem sledećeg perturbacionog niza:

$$E = E_0 + E_1 + E_2 + \dots \quad (24)$$

Članovi ovog niza predstavljaju perturbacije rastućeg reda. Članovi nultog i prvog reda (E_0 i E_1) u ovom nizu zavise od zapremine atoma (Ω), ali su nezavisni od strukture. Član drugog reda, E_2 , je prvi član koji odražava uticaj strukture. E_2 može da se izračuna na sledeći način:

$$E_2 = \frac{1}{2N} \sum_{i,j} V(r_{ij}) \quad (25)$$

gde je N broj atoma, r_{ij} je rastojanje između jezgara atoma i i j , dok oznaka prim na simbolu za sumu označava da se članovi za koje je $i=j$ izostavljaju. Funkcija $V(r_{ij})$ koja

se pojavljuje pod sumom predstavlja potencijal između dva tela u užem smislu, odnosno ona iskazuje promenu energije prilikom relativnog udaljavanja atoma i i j , pri čemu zapremina atoma pa samim tim i članovi E_0 i E_1 ostaju konstantni. Ako je zapremina atoma konstantna, a članovi višeg reda perturbacionog niza se zanemare, tada se relativna vrednost kohezione energije između dva atoma može meriti vrednošću člana E_2 .

Za izračunavanje energije E_2 , koja predstavlja meru jačine strukture sistema potreban je specifičan izraz za efektivni jon-jon interakcioni potencijal $V(r)$. Ovaj potencijal zavisi od pseudo-potencijala koji se koristi (Veljkovic i Lalovic, 1993). Međutim, nezavisno od pseudo-potencijala, $V(r)$ ima sledeći asimptotski oblik:

$$V(r) \rightarrow 9\pi Z^* W(2K_F) \frac{2 \cos(2K_F r)}{EF(2K_F r)^3} \quad (26)$$

gde je Z^* valentni broj određenog metala, $K_F = (3\pi 2Z^*/\Omega)^{1/3}$ je Fermijev talasni broj, Ω je atomska zapremina (u atomskim jedinicama), $E_F = K_F^2$ je Fermijeva energija (u Ry, 1 Ry=13,5eV) i $W(2K_F)$ je faktor oblika elektron-jon interakcionog potencijala u (Ry), koji odgovara talasnom broju $2K_F$ (Veljkovic i Lalovic, 1993). Polazeći od opšteg modela pseudo-potencijala, član $W(2K_F)$ se može predstaviti u sledećem obliku:

$$W(2K_F) = \alpha_1 Z^* \frac{\sin(2\pi\alpha_2 Z^*)}{2\alpha_2} \quad (27)$$

gde koeficijenti α_1 i α_2 imaju sledeće vrednosti: $\alpha_1 = -0,2500$ Ry (za kratke i prvu polovinu dugih perioda), ili $\alpha_1 = -0,0625$ Ry (za drugu polovinu dugih perioda) i $\alpha_2 = 0,520$ ili $0,048$, respektivno.

Vrednosti članova $W(2K_F)$ i $V(r)$ za multikomponentne sisteme (čvrste rastvore) mogu se odrediti sa zadovoljavajućom tačnošću ukoliko se pretpostavi da se čvrsti rastvori sastoje od identičnih pseudo-atoma, koji imaju srednje vrednosti Z^* , Ω , α_1 i α_2 . Vrednost $V(r_0)$ predstavlja prvi (duboki) minimum ove funkcije i dominantni član $V(r)$ niza; on odgovara članu kohezione energije koji zavisi od strukture. Na osnovu ovog razmatranja vrednost $V(r_0)$ se predlaže kao mera stabilnosti multikomponentnih sistema (Veljkovic i sar., 1978).

Mora se međutim naglasiti da opisani model jon-jon interakcionih potencijala predviđa stabilnost čvrste faze kao njenu inherentnu osobinu, koja ne zavisi od porekla materijala, odnosno podrazumeva *de novo* taloženje ili sorpciju. Drugim rečima, ovaj parametar daje informacije o tome koja će od dve ili više čvrstih faza dominirati u krajnjem proizvodu nezavisno od mehanizma stvaranja proizvoda (taloženje ili sorpcija). S obzirom da svi fosfatni minerali sadrže i druge katjone (kao što su K, Al, Fe, Mg i Na) osim Ca, uticaj ovih katjona na Ca-Pb interakcije je takođe uzet u obzir prilikom korišćenja ovog modela.

4.2 Ispitivanje stabilnosti piromorfita na osnovu izračunavanja ΔG_f^0

Nedavno je u literaturi predložen teoretski pristup određivanja stabilnosti različitih piromorfita korišćenjem molekulskog modelovanja (Shevade i sar., 2001). Ovaj pristup je korišćen da se predvidi formiranje i stabilnost delimično ili potpuno supstituisanih hloropiromorfirnih minerala ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}$). U ovom modelu energija kristalne rešetke je određena korišćenjem *ab initio* izračunavanja. Ove energije su zatim korišćene u Born-Haberovom termodinamičkom ciklusu u cilju izračunavanja toplote stvaranja supstituisanih hloropiromorfita. Zatim su izvršena predskazivanja promene entropije, na osnovu entropija pojedinih minerala i elemenata od kojih se sastoje. Ovi podaci su zatim korišćeni za izračunavanje Gibsove slobodne energije (ΔG_f^0):

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0 \quad (28)$$

gde su ΔG_f^0 , ΔH_f^0 i $T\Delta S_f^0$ standardna Gibsova slobodna energija, toplota stvaranja i promena entropije kristalne rešetke.

Proizvod rastvorljivosti K_{sp} koji se može izračunati iz ΔG^0 po sledećoj jednačini omogućava procenu stabilnosti pojedinih minerala:

$$\Delta G^0_{\text{reakcije}} = \Delta G^0_{\text{proizvoda}} - \Delta G^0_{\text{reaktanata}} = -2,303 RT \log K_{sp} \quad (29)$$

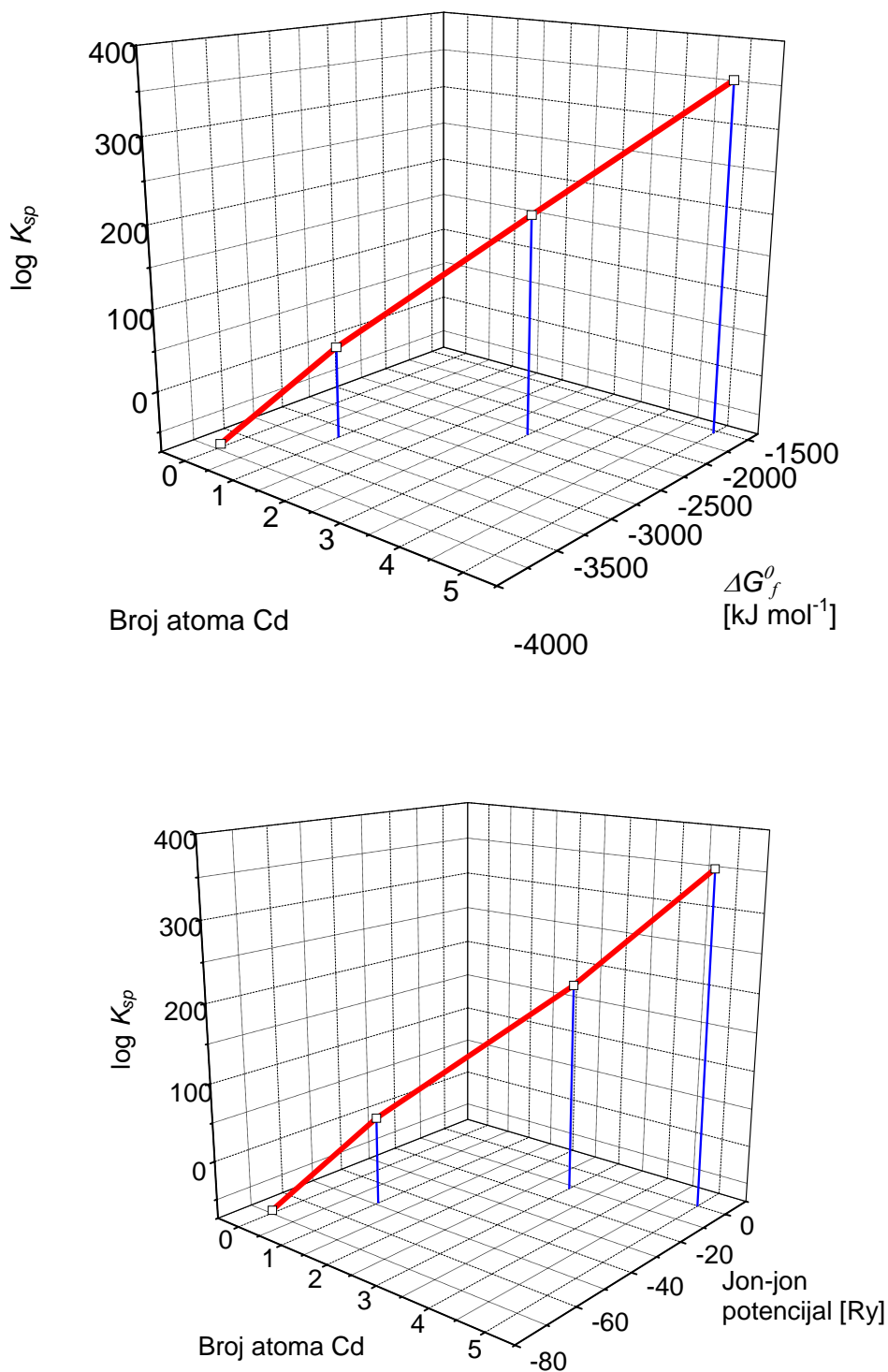
Rezultati primene modela jon-jon interakcionih potencijala prikazani u ovom radu su upoređeni sa rezultatima procene stabilnosti piromorfita izvršenom korišćenjem molekulskog modelovanja u literaturi.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

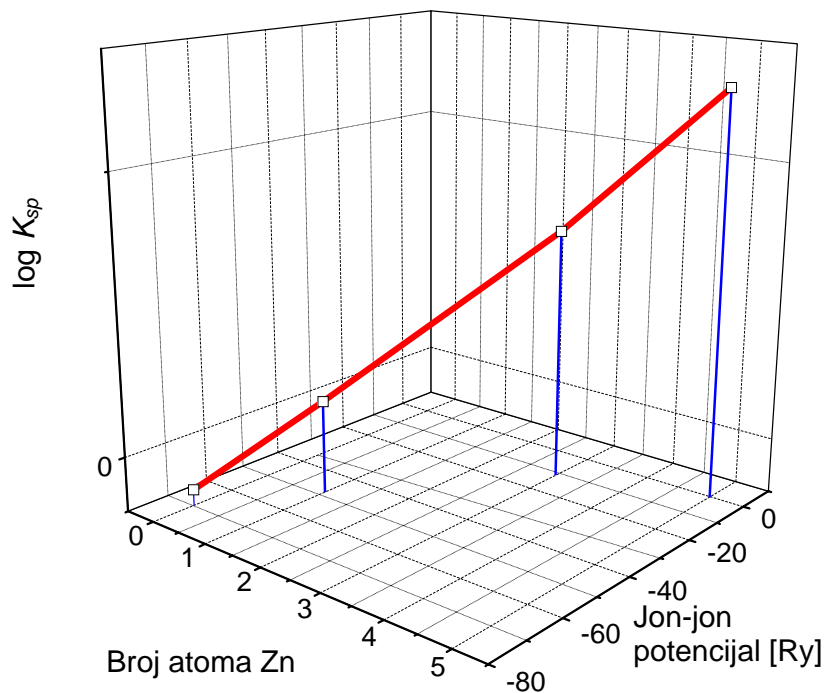
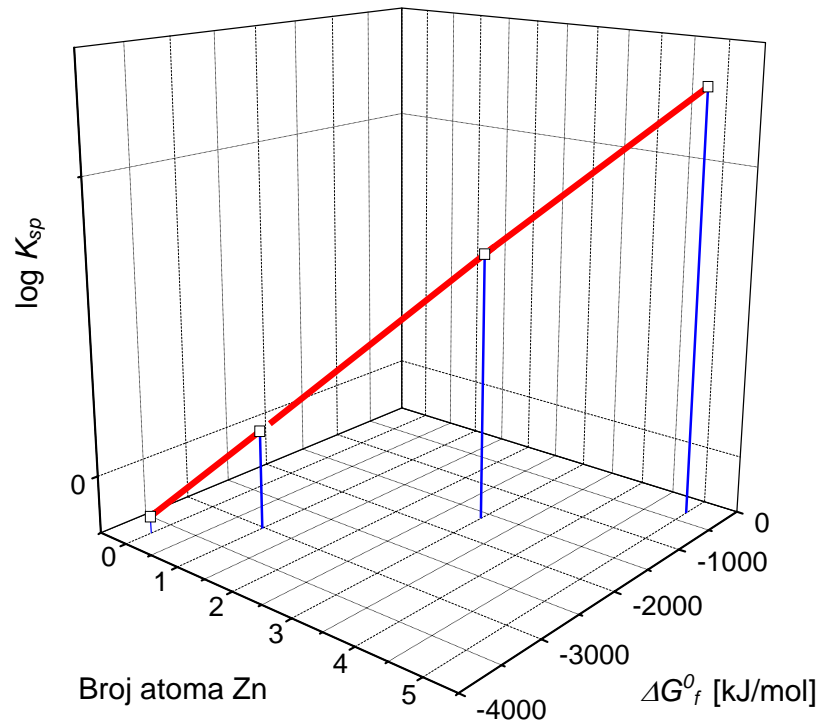
5.1 Teoretska procena stabilnosti sistema čvrsta matrica/teški metali

5.1.1 Provera modela jon-jon interakcionih potencijala

Radi provere teoretskog modela jon-jon interakcionih potencijala i poređenja sa rezultatima dobijenim korišćenjem modela stabilnosti čvrste faze baziranom na molekulskom modelovanju (Shevade i sar., 2001) određene su vrednosti jon-jon interakcionih potencijala piromorfita supstituisanih cinkom i kadmijumom. Izračunavanja su izvršena za iste komponente koje su korišćene prilikom molekulskog modelovanja u literaturi (Shevade i sar., 2001). Upoređena je stabilnost supstituisanih piromorfita dobijena primenom *ab initio* izračunavanja sa vrednostima $V(r_0)$ za iste komponente (Raicevic i sar., 2000b, 2005). Rezultati ovih izračunavanja su prikazani u tabeli 5.1 i na slikama 5.1 i 5.2. Na slikama 5.1 i 5.2 proizvod rastvorljivosti $\log K_{sp}$ je predstavljen kao funkcija broja supstituisanih Pb atoma, Gibsove slobodne energije i jon-jon interakcionog potencijala $V(r_0)$ za piromorfite supstituisane kadmijumom (slika 5.1) i cinkom (slika 5.2). Iz prikazanih podataka vidi se da promene proizvoda rastvorljivosti ($\log K_{sp}$) sa promenom Gibsove slobodne energije (ΔG_f^0) i $V(r_0)$ imaju veoma sličan trend. Na osnovu ovoga možemo zaključiti da se teoretski model jon-jon interakcionih potencijala može uspešno primeniti za predskazivanje stabilnosti različitih čvrstih faza. Ova činjenica ima veoma veliki značaj za preliminarnu teoretsku procenu stabilnosti jedinjenja koja nastaju prilikom remedijacije zemljišta zagađenih teškim metalima različitim *in situ* metodama stabilizacije. Na ovaj način, moguće je, pre eksperimentalnih ispitivanja odrediti metode stabilizacije koje će dati najbolje rezultate remedijacije.

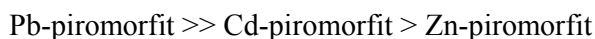


Slika 5.1. Odnos između proizvoda rastvorljivosti ($\log K_{sp}$), Gibsove slobodne energije, jon-jon interakcionog potencijala i hemijskog sastava Cd-supstituisanih piromorfita: (a) zavisnost proizvoda rastvorljivosti od energije kristalne rešetke i hemijskog sastava i (b) zavisnost proizvoda rastvorljivosti od jon-jon interakcionog potencijala i hemijskog sastava



Slika 5.2. Odnos između proizvoda rastvorljivosti ($\log K_{sp}$), Gibsove slobodne energije, jon-jon interakcionog potencijala i hemijskog sastava Zn-supstituisanih piromorfita: (a) zavisnost proizvoda rastvorljivosti od energije kristalne rešetke i hemijskog sastava i (b) zavisnost proizvoda rastvorljivosti od jon-jon interakcionog potencijala i hemijskog sastava

U ispitivanom sistemu, na osnovu izračunavanja vrednosti ΔG_f^0 može se zaključiti sledeće: (1) supstitucija kadmijumom ili cinkom piromorfita nastalih u procesu remedijacije, daje vrlo nestabilne proizvode, a njihova stabilnost opada po sledećem nizu:



i (2) i potpuna i delimična supstitucija olova kadmijumom ili cinkom je energetski nepovoljna, usled značajnog pada stabilnosti novonastalih sistema. Ovi rezultati ukazuju na to da će, pri reakciji olova sa apatitom doći do formiranja čistog piromorfita, bez obzira na prisustvo Cd i Zn.

Rezultati prikazani u tabeli 5.1 i na slikama 5.1 i 5.2 takođe ističu mogućnost korišćenja $V(r_0)$ kao fizičkog parametra, umesto ΔG_f^0 , koji može da se koristi za kvantitativnu evaluaciju stabilnosti minerala.

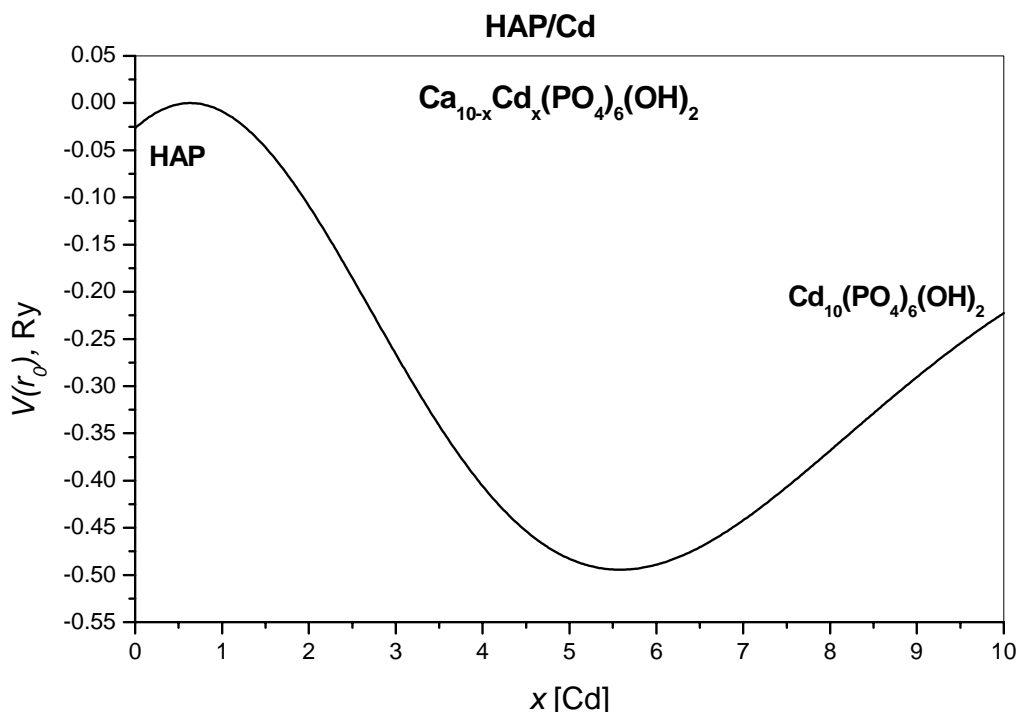
Tabela 5.1 Vrednosti Gibsove slobodne energije (ΔG_f^0) i proizvoda rastvorljivosti ($\log K_{sp}$) određene *ab initio* kvantno mehaničkim pristupom (Shevade i sar., 2001) i odgovarajuće vrednosti jon-jon interakcionog potencijala $V(r_0)$ supstituisanih piromorfita

Mineral	ΔG_f^0 (kJ mol⁻¹) (Shevade i sar., 2001)	$\log K_{sp}$	Jon-jon interakcioni potencijal $V(r_0) \cdot 10^{-2}$ (Ry)
Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	-3716	-71	-69,69
CdPb ₄ (PO ₄) ₃ Cl	-3134	40	-49,22
Cd ₃ Pb ₂ (PO ₄) ₃ Cl	-2331	200	-11,83
Cd ₅ (PO ₄) ₃ Cl	-1544	356	-0,29
ZnPb ₄ (PO ₄) ₃ Cl	-3022	72	-48,50
Zn ₃ Pb ₂ (PO ₄) ₃ Cl	-1612	362	-11,30
Zn ₅ (PO ₄) ₃ Cl	-323	631	-0,27

U poglavljima 5.1.2 - 5.1.5 opisana je primena teoretskog modela jon-jon interakcionih potencijala na sisteme hidroksiapatit/Cd, hidroksiapatit/Pb, različiti prirodni apatiti/Pb kao i na sistem hidroksiapatit/As.

5.1.2 Teoretska procena stabilnosti sistema hidroksiapatit – kadmijum

Na slici 5.3 prikazane su izračunate vrednosti $V(r_0)$ za sistem HAP/Cd (Raicevic i sar., 2000a, 2005). Prikazani rezultati ukazuju na veliku razliku između vrednosti $V(r_0)$ za hidroksiapatit (-0,026 Ry) i za apatit supstituisan kadmijumom (-0,223 Ry). Izrazito niska vrednost parametra $V(r_0)$ za sistem Cd-apatit ukazuje na veću stabilnost ovog sistema u poređenju sa čistim stehiometrijskim HAP-om. Ovaj zaključak je u saglasnosti sa eksperimentalnim podacima koji se odnose na stabilnost faze Cd-apatit (Sery i sar., 1998). Ova osobina sistema Cd-apatit može se iskoristiti za imobilizaciju kadmijuma u zagađenom zemljištu dodatkom HAP-a (Hodson i sar., 2000; Fedoroff i sar., 1999). Rezultati prikazani na slici 5.3 takođe mogu da pruže značajne informacije o mogućem mehanizmu imobilizacije kadmijuma korišćenjem hidroksiapatita. Iz prikazanih rezultata očigledno je da je inkorporacija Cd u HAP (leva strana dijagrama, slika 5.3) inicijalno praćena povećanjem $V(r_0)$ i zato smanjenjem stabilnosti sistema HAP/Cd. Ovaj rezultat ukazuje na to da je direktna inkorporacija Cd jona u kristalnu rešetku HAP-a energetski nepovoljan, pa stoga i malo verovatan proces. Sa druge strane, vidi se značajno smanjenje vrednosti $V(r_0)$ za sistem Cd/apatit u poređenju sa čistim HAP-om i smanjenje vrednosti $V(r_0)$ sa smanjenjem sadržaja Cd u sistemu Cd-apatit (desna strana dijagrama, slika 5.3). Ovo ukazuje na mogućnost postojanja dvofaznog mehanizma imobilizacije Cd pomoću HAP-a. Prva faza bi mogla da bude rastvaranje HAP-a i formiranje nove stabilne Cd-apatit faze na njegovoj površini. U drugoj fazi, stabilnost Cd-apatit faze bi bila dalje povećana difuzijom Cd jona unutar kristalne rešetke HAP-a. Korišćenjem merenja izvedenih pomoću nuklearnih mikroproba (Proton Induced X-ray Emission and Rutherford Backscattering Spectrum (RBS) analysis), pokazano je da se kadmijum zaista nalazi inkorporiran u čestice apatita putem mehanizama difuzije i izmene jona (Mandjiny i sar., 1998; Fedoroff i sar., 1999). RSB merenja su jasno pokazala da ne postoji akumulacija kadmijuma na površini čvrste faze. Na protiv, atomi kadmijuma su raspoređeni po čitavoj zapremini čestica apatita. Ovi eksperimentalni rezultati potvrđuju teoretska predviđanja bazirana na jon-jon interakcionom potencijalu.



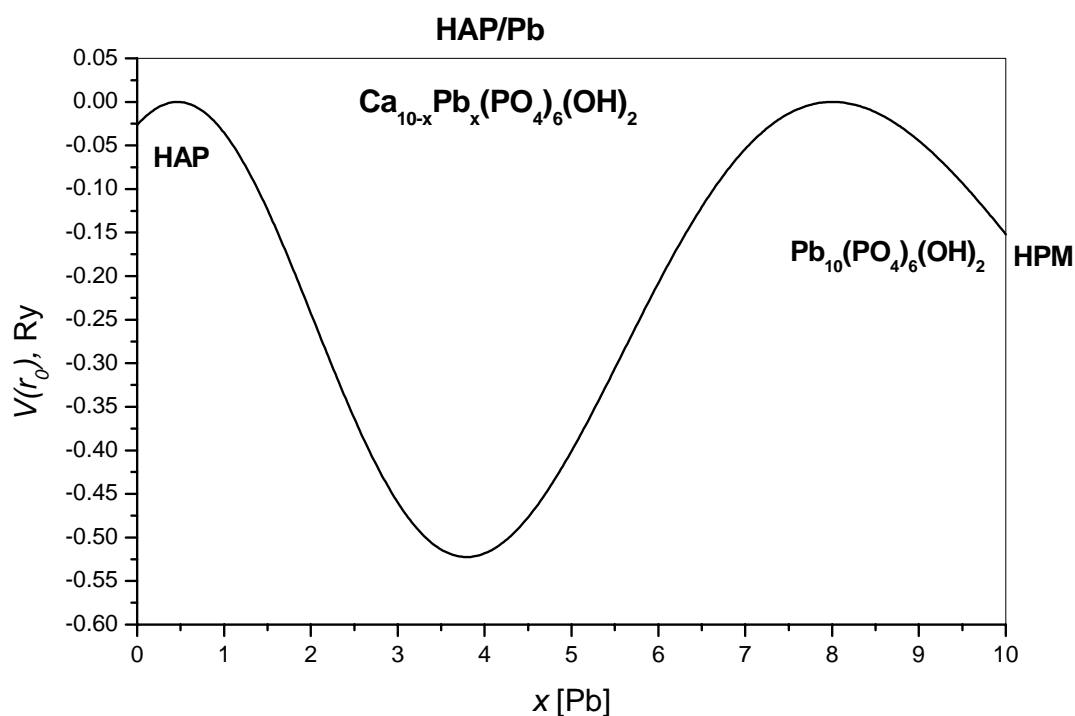
Slika 5.3. Jon-jon interakcioni potencijal $V(r_0)$ za Cd/HAP sistem. Broj atoma Ca supstituisanih kadmijumom prikazan je simbolom x

Rezultati eksperimentalnih ispitivanja sorpcije kadmijuma na čestice HAP-a pokazuju da u sistemu tokom trajanja eksperimenta nije došlo do postizanja ravnoteže (Fedoroff i sar., 1999; Mcgrellis i sar., 2001), te tako potvrđuju predloženi dvofazni mehanizam sorpcije Cd pomoću HAP-a. Predloženi mehanizam takođe može da objasni i druge eksperimentalne rezultate, da je pod različitim uslovima, broj molova Cd otpuštenih iz HAP-a tokom eksperimenta niži od broja molova prethodno uklonjenog Cd (odnosno Cd/Ca odnos je oko 1,5) (Lusvardi i sar., 2002). Ovo takođe implicira postojanje dve grupe faktora koji određuju efikasnost imobilizacije kadmijuma korišćenjem HAP-a. Prvu grupu predstavljaju oni faktori koji utiču na rastvaranje HAP-a i formiranje stehiometrijskog Cd apatita. Ovi faktori su većinom određeni osobinama rastvora koji sadrži Cd, kao što su pH vrednost, temperatura, koncentracija, vrste jona u kojima se nalazi kadmijum i drugi. U drugu grupu spadaju faktori koji utiču na starenje Cd-apatitne faze, koji su pretežno određeni osobinama čvrste faze HAP-a, kao što su morfologija, koncentracija šupljina, fizičko-hemijske osobine čestica HAP-a. Predloženi dvostepeni mehanizam imobilizacije kadmijuma pomoću HAP-a je takođe u saglasnosti

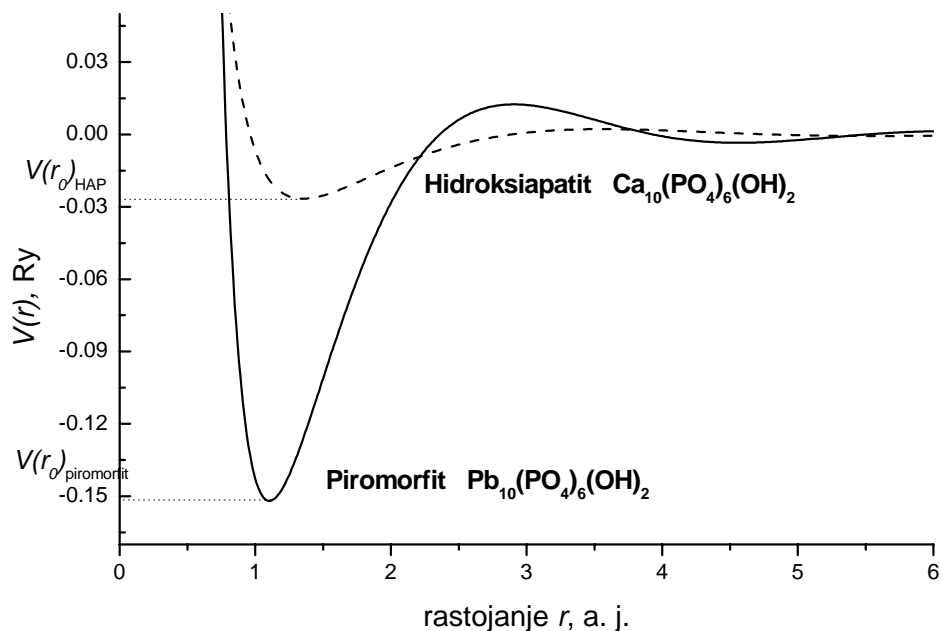
sa eksperimentalnim istraživanjima raznih istraživača (Lusvardi i sar., 2002; Kozai i sar., 2003).

5.1.3 Teoretska procena stabilnosti sistema hidroksiapatit – olovo

Na slici 5.4 prikazane su vrednosti jon-jon interakcionog potencijala $V(r_0)$ za sistem HAP/Pb (Raicevic i sar., 2005). Vrednosti $V(r)$ izračunate za čist stehiometrijski HAP i za piromorfīt, $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ prikazane su na slici 5.5. Prema ovim podacima, Pb-supstisuani apatit (piromorfīt) ima značajno veću stabilnost ($V(r_0)$ piromorfīt = -0,152 Ry) nego čisti HAP ($V(r_0)$ HAP = -0,026 Ry). Ova razlika u stabilnosti između HAP-a i piromorfita ukazuje na mogućnost korišćenja HAP-a kao sredstva za imobilizaciju olova u zagađenom zemljištu i vodotokovima (Conca, 1997; Ma i sar., 1993).

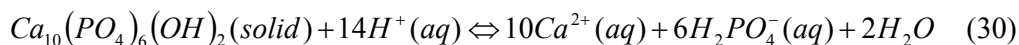


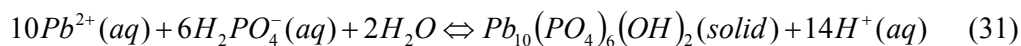
Slika 5.4. Jon-jon interakcioni potencijal $V(r_0)$ za Pb/HAP sistem. Broj atoma Ca supstisuanih olovom prikazan je simbolom x .



Slika 5.5. Jon-jon interakcioni potencijal $V(r)$ stehiometrijskog hidroksiapatita (HAP) i Pb-apatita (piromorfit)

Rezultati prikazani na slici 5.4 takođe ukazuju da je mehanizam imobilizacije olova pomoću HAP-a jednostavniji, nego u slučaju imobilizacije kadmijuma. Prema ovim rezultatima, direktna inkorporacija olova u kristalnu rešetku HAP-a supstitucijom atoma Ca nije verovatna, zato što bi ovaj proces rezultirao povećanjem vrednosti $V(r_0)$ i time smanjenjem stabilnosti sistema (leva strana dijagrama, slika 5.4). Sa druge strane, difuzija olova iz piromorfita u HAP bi takođe bila praćena povećanjem vrednosti $V(r_0)$ i time smanjenjem stabilnosti sistema (desna strana dijagrama, slika 5.4). Ovi rezultati ukazuju na to da je imobilizacija olova pomoću HAP-a bazirana na formiranju nove, stabilnije faze piromorfita koja se taloži na površini HAP-a. Ovaj jednostepeni mehanizam imobilizacije olova je u saglasnosti sa mehanizmom koji su predložili razni autori, koji pretpostavlja da rastvaranjem HAP-a nastaju fosfatni joni, koji se zatim koriste za taloženje piromorfita iz vodenog rastvora, po sledećim reakcijama (Ma i sar., 1993; Lower i sar., 1998a b):





Treba podvući praktičnu vrednost predloženog mehanizma na efikasnost imobilizacije olova pomoću HAP-a. Ova imobilizacija je rezultat dva istovremena procesa: (i) rastvaranje HAP-a i (ii) formiranje nove čvrste faze (piromorfita) i njegovo taloženje na površini HAP-a. Dakle, proces imobilizacije olova će biti praćen stalnim smanjenjem slobodne površine čestica HAP-a, čime se obezbeđuju fosfatni joni neophodni za taloženje piromorfita. Kada se sva raspoloživa površina prekrije piromorfitom, proces uklanjanja olova bi trebalo da se završi. Kao posledica ovog zaključka, efikasnost uklanjanja olova zavisi od raspoložive površine čestica HAP-a, kao i od fizičko-hemijskih parametara rastvora olova, koji utiču na rastvaranje HAP-a i formiranje piromorfita.

5.1.4 Teoretska procena stabilnosti sistema prirodni apatiti – olovo

Istraživanja pokazuju da *in situ* stabilizacija olova pomoću apatita može biti ekonomična alternativa, u poređenju sa *ex situ* metodama u cilju postizanja prethodno postavljenih ciljeva saniranja zagađenja i rešavanja problema zagađenja životne sredine. Glavni preduslov za jeftinu stabilizaciju olova na kontaminiranim mestima i prevenciju migracije olova ka podzemnim vodama je dostupnost velikih količina jeftinih minerala apatita, koji imaju visok afinitet prema olovu.

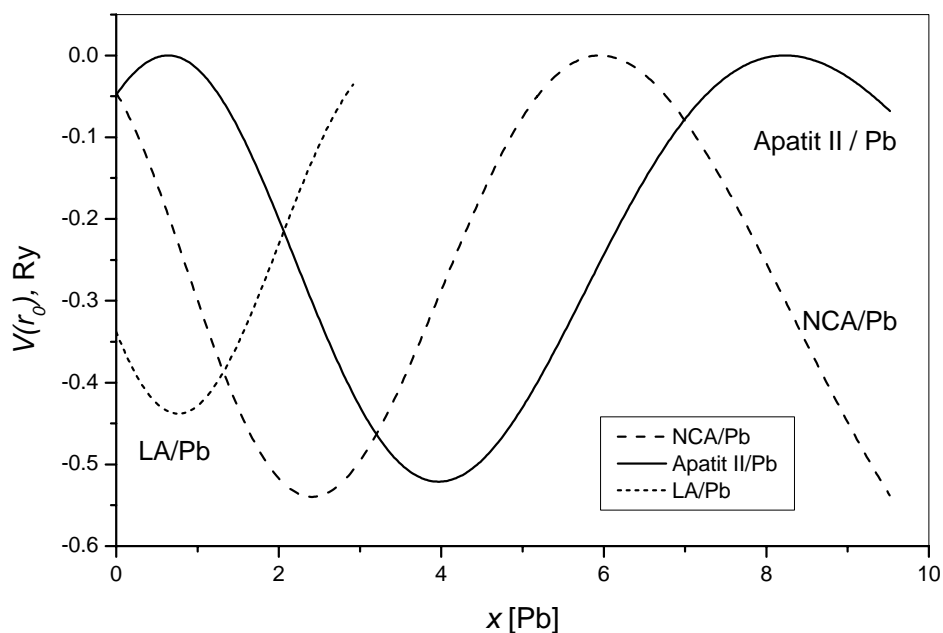
Nalazište Lisina je najveće nalazište prirodnog apatita u Srbiji i okruženju, te tako predstavlja potencijalni izvor jeftinog materijala za tretman zagađenja olovom, kadmijumom i drugim teškim metalima. Zato su u ovom radu ispitivani stabilnost i sorpcione osobine apatita iz ležišta Lisina. Rezultati koji su dobijeni za LA su upoređeni sa rezultatima za North Carolina Apatite (NCA), kao i sa rezultatima dobijenim za Apatit II, odnosno za druge dve forme prirodnog apatita različitog porekla (SAD) koji su prethodno uspešno korišćeni za remedijaciju zagađenja olovom oko rudnika u SAD-u (Conca, 1997; Chen i sar., 1997). Pregled hemijskih sastava ispitivanih prirodnih apatita dat je u tabeli 5.2.

Tabela 5.2 Hemijski sastav ispitivanih apatita

Apatiti	Simbol	Hemijski sastav	Reference
Hidroksiapatit	HAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Smičiklas i sar., 2000
North Carolina Apatite	NCA	$\text{Ca}_{9.53}\text{Na}_{0.34}\text{Mg}_{0.13}\text{P}_{4.77}\text{C}_{1.23}\text{O}_{22.77}\text{F}_{2.49}$	Chen i sar., 1997
Apatit II	Apatite II	$\text{Ca}_{9.6}\text{Na}_{0.4}\text{P}_{5.6}\text{C}_{0.4}\text{O}_{25.6}\text{H}_2$	Conca, 1997
Lisina apatit	LA	$\text{Ca}_{2.94}\text{Na}_{0.03}\text{K}_{0.05}\text{Al}_{1.38}\text{Fe}_{0.22}\text{Si}_6\text{P}_{1.96}\text{S}_{0.16}\text{Cl}_{0.04}\text{O}_{22.28}\text{F}_{0.11}$	Kaludjerovic i sar., 2000

Na slici 5.6 su prikazane vrednosti $V(r_0)$ za sisteme LA/Pb, NCA/Pb i Apatit II/Pb (Raicevic i sar., 2005). Usled niskog sadržaja Ca u LA, kriva za LA/Pb sistem se završava u tački $x [\text{Pb}] = 3$. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 5.6 vidi se da najmanju vrednost jon-jon interakcionog potencijala ima NCA supstituisan olovom u tački $x [\text{Pb}] = 2,3$ u kojoj se nalazi najniži minimum funkcije $V(r_0) = -0,538$. U sistemu Pb/LA minimalna vrednost je $V(r_0) = -0,035$ Ry, dok u sistemu Pb/Apatit II ona iznosi $V(r_0) = -0,076$ Ry. S obzirom na činjenicu da su ova dva minimuma istog reda veličine, stabilnost ova dva sistema bi trebalo da bude slična. Oblik krivih za sisteme NCA/Pb i LA/Pb ukazuje na njihovo slično ponašanje prilikom sorpcije olova (leva strana grafika, slika 5.6). Pri tome se ovo ponašanje razlikuje u odnosu na HAP (slika 5.4) i Apatit II (slika 5.6).

Još jedna posledica koja proističe iz ovih podataka je da je inkorporacija olova u kristalnu rešetku LA i NCA u početku praćena smanjenjem vrednosti $V(r_0)$ i zbog toga povećanjem stabilnosti sistema. Prema podacima prikazanim na slici 5.6, LA ima još jednu specifičnu osobinu: može se primetiti da je u sistemu LA/Pb difuzija Ca jona u kristalnu rešetku apatita praćena opadanjem vrednosti $V(r_0)$ (desna strana grafika za sistem LA/Pb, slika 5.6) i stoga, povećanjem stabilnosti sistema. Sa ove tačke gledišta, sistem Pb/LA se ponaša slično kao sistem Cd-HAP.



Slika 5.6. Jon-jon interakcioni potencijal $V(r_0)$ za NCA/Pb, LA/Pb and ApatitII/Pb sisteme. Broj Ca atoma supstituisanih olovom u LA, NCA i Apatitu II prikazan je simbolom x

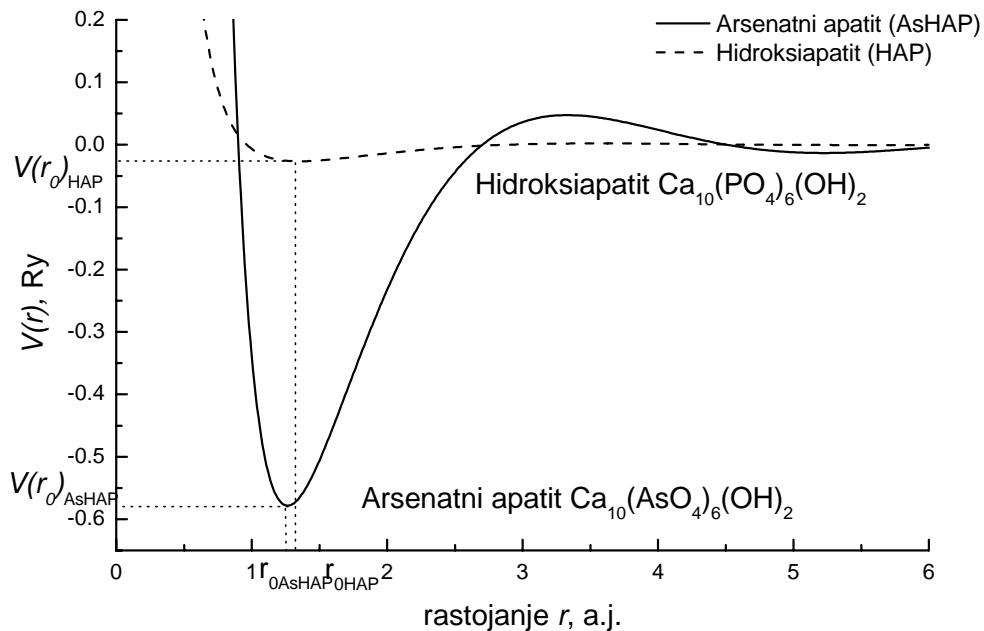
Na osnovu prikazanih podataka može se zaključiti da su tokom imobilizacije olova, korišćenjem LA, prisutna dva mehanizma: prvi mehanizam uključuje direktnu inkorporaciju jona olova iz rastvora u kristalnu rešetku LA. Drugi uključuje dvostepeni mehanizam, odnosno prvobitno taloženje Pb-apatita i zatim njegovu difuziju u čvrstu fazu LA. Teško se može odrediti koji od ta dva mehanizma preovlađuje u toku imobilizacije olova pomoću LA. Ovo zavisi od nekoliko faktora, kao što su fizičko-hemijske i morfološke osobine primenjenog LA, koncentracije Pb u rastvoru, kao i od specifičnih uslova u prirodnoj sredini, odnosno pH vrednosti, temperature, prisustva drugih supstanci.

5.1.5 Teoretska procena stabilnosti kalcijum arsenata

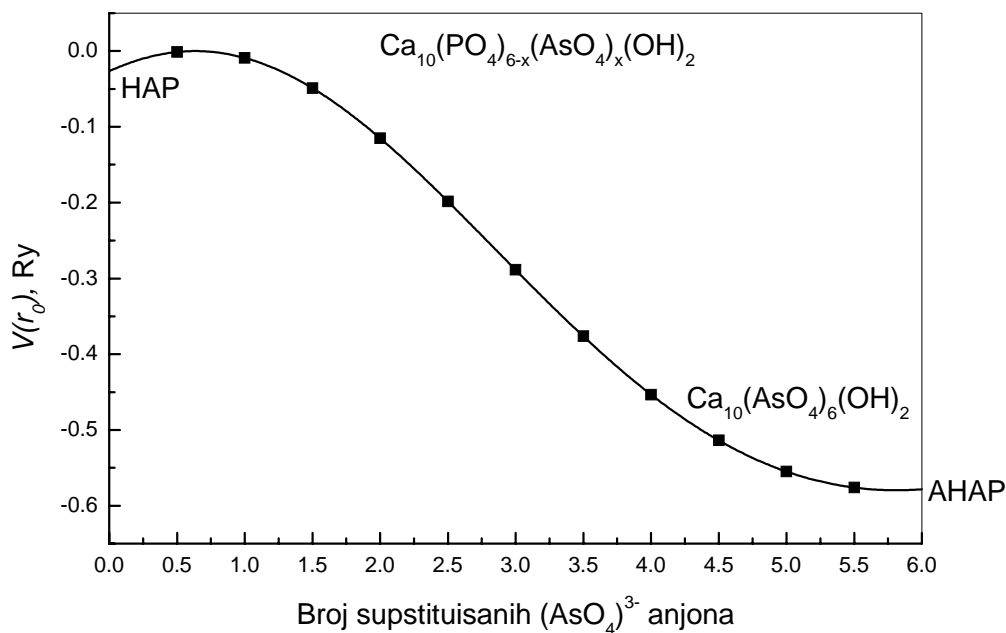
Arsen predstavlja zagađujuću supstancu koja se često nalazi u prirodnoj sredini. Arsen u prirodnu sredinu dospeva putem otpadnih voda iz različitih industrijskih procesa, kao i usled upotrebe pesticida, herbicida i veštačkih đubriva (USEPA, 1992). Uklanjanje arsena iz tečnih otpadnih tokova može se postići kako adsorpcijom, tako i imobilizacijom u čvrste matrice taloženjem slabo rastvornih minerala koji sadrže arsen (Bothe i Brown, 1999 a i b, 2002). U tabeli 5.3 prikazani su najčešći minerali arsena koji nastaju kao proizvod taloženja i imobilizacije arsena različitim metodama. U cilju određivanja stabilnosti ovih minerala arsena, izračunate su vrednosti njihovih jon-jon interakcionih potencijala. Iz tabele 5.3 se vidi da minimalnu vrednost jon-jon interakcionog potencijala ima arsenatni apatit, $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ (AsHAP), što na osnovu uspostavljenog kriterijuma stabilnosti sistema, znači da je ovaj mineral arsena najstabilniji među ispitanim jedinjenjima. AsHAP nastaje u većem broju reakcija stabilizacije arsena kada se kao reaktanti koriste fosfatne komponente i Ca. Na slici 5.7 je prikazano poređenje jon-jon interakcionog potencijala za HAP i AsHAP.

Tabela 5.3 Jon-jon interakcioni potencijal $V(r_0)$ različitih kalcijum arsenata

Vrsta kalcijum arsenata	Z^*	Ω (a.j.) ³	α_1 Ry	α_2	r_0 a.j.	$V(r_0)$ Ry
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$	5,600	114,6	0,225	0,457	0,97	-0,037
$\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2$	5,556	244,6	0,229	0,468	1,26	-0,154
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	6,462	292,9	0,221	0,447	1,27	-0,279
CaHAsO_4	6,000	183,7	0,223	0,453	1,11	-0,415
$\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4$	6,222	232,1	0,222	0,450	1,19	-0,496
$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ (arsenatni apatit)	6,091	272,4	0,224	0,456	1,26	-0,578



Slika 5.7 Jon-jon interakcioni potencijal $V(r)$ stehiometrijskog hidroksiapatita (HAP) i arsenatnog apatita



Slika 5.8 Jon-jon interakcioni potencijal $V(r_0)$ za sistem $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{AsO}_4)_x(\text{OH})_2$

Bothe i Brown (1999b) su eksperimentalno ispitivali rastvorljivost As-apatita u prisustvu hidroksiapatita radi utvrđivanja stabilnosti arsenatne faze, što je od velikog značaja za praktičnu primenu metoda stabilizacije. Izvršena je serija eksperimenata radi utvrđivanja mogućnosti stvaranja čvrstih rastvora sledećeg sastava: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{AsO}_4)_x(\text{OH})_2$. Ovi eksperimenti su vršeni u cilju utvrđivanja uticaja fosfata koji su često prisutni u zemljištu na As-apatite dobijene stabilizacijom. Autori su zaključili da iako je ravnotežna koncentracija arsenatnog jona porasla sa porastom pH, nije došlo do formiranja čvrstog rastvora u njihovim eksperimentima, već je došlo do formiranja As-apatita na račun prisutnog HAP-a.

U ovom radu izračunati su jon-jon interakcioni potencijali za isti sistem $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{AsO}_4)_x(\text{OH})_2$, u celom opsegu vrednosti $x = 0 - 6$, sa korakom 0,01. Grafički prikaz dobijenih rezultata jon-jon interakcionih potencijala dat je na slici 5.8, a numeričke vrednosti su date u tabeli P2 u prilogu. Tačke na slici 5.8 predstavljaju vrednosti broja supstituisanih $(\text{AsO}_4)^{3-}$ anjona koje su ispitivali autori Bothe i Brown (1999).

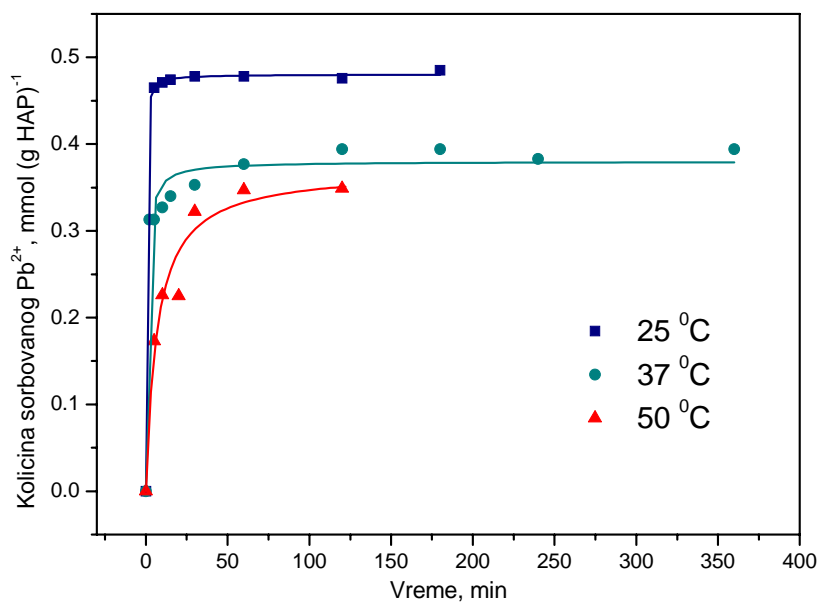
Iz podataka prikazanih na slici 5.8 vidi se velika razlika u vrednostima jon-jon interakcionih potencijala između As-apatita i HAP-a. Ove vrednosti ukazuju na značajno veću stabilnost As-apatita u poređenju sa hidroksiapatitom i arsenatnih apatita sa visokim sadržajem fosfora. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da će prilikom stabilizacije As u zagađenoj sredini u prisustvu P i Ca doći do formiranja As-apatita sa niskim sadržajem P, umesto kontinualne serije čvrstih rastvora, što je u skladu sa eksperimentalnim rezultatima autora Bothe i Brown (1999b).

5.2 Rezultati eksperimentalnih merenja

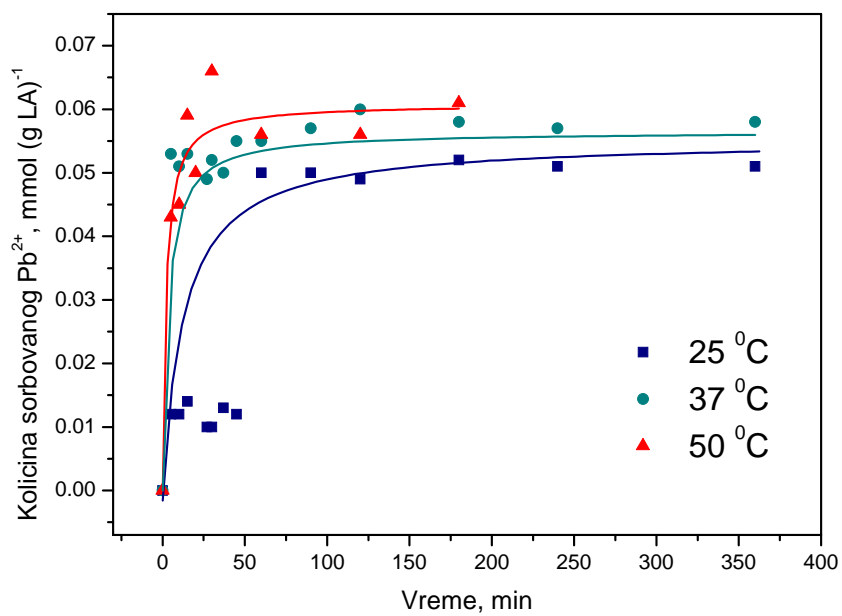
5.2.1 Kinetika sorpcije olova pomoću prirodnog apatita (LA) i hidroksiapatita (HAP)

Rezultati kinetike uklanjanja Pb^{2+} jona iz rastvora korišćenjem HAP i LA na 25 °C, 37 °C i 50 °C prikazani su sa slici 5.9. Proces uklanjanja olova iz rastvora korišćenjem HAP-a je veoma brz. Količina sorbovanog olova za prvih 5 min dostiže 0,465 mmol g⁻¹ HAP na 25 °C, 0,313 mmol g⁻¹ HAP na 37 °C i 0,173 mmol g⁻¹ HAP na 50 °C. Posle ove početne, veoma brze faze reakcije, sledi druga, sporija faza koja vodi do postizanja pseudo-ravnotežnog stanja sa sledećim vrednostima sorpcionih kapaciteta: 0,480 mmol g⁻¹ HAP na 25 °C, 0,379 mmol g⁻¹ HAP na 37 °C i 0,351 mmol g⁻¹ HAP na 50 °C.

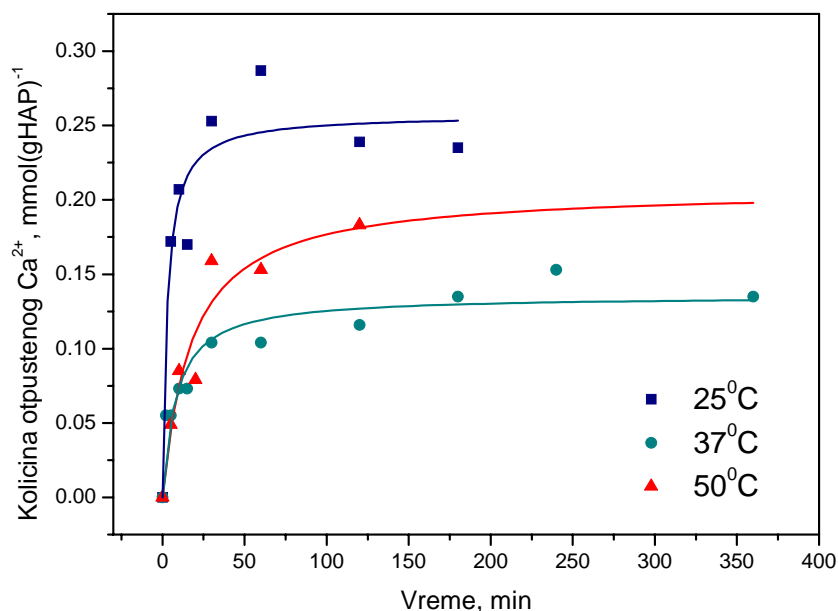
Rezultati eksperimentalnog određivanja kinetike sorpcije olova pomoću prirodnog apatita, LA, prikazani su na slici 5.10. U ovom slučaju, takođe postoje dve faze reakcije: prva veoma brza faza i sporija druga faza, koja vodi do postizanja pseudo-ravnoteže. Sorbovane količine olova posle 5 min reakcije su iznosile: 0,012 mmol g⁻¹ LA na 25 °C, 0,053 mmol g⁻¹ LA na 37 °C i 0,043 mmol g⁻¹ LA na 50 °C. U pseudo-stacionarnom stanju LA je sorbovao sledeće količine olova 0,053 mmol g⁻¹ LA na 25 °C, 0,056 mmol g⁻¹ LA na 37 °C i 0,060 mmol g⁻¹ LA na 50 °C. Sorpcioni kapacitet LA na svim temperaturama je značajno niži od sorpcionog kapaciteta HAP na istim uslovima. Na 25 °C 41,3 % Pb^{2+} se ukloni tokom prvih 60 min, a 45,1 % nakon 340 min. Reakcija je brža na 37 °C. Na ovoj temperaturi 43,7% Pb^{2+} jona se ukloni tokom prvih 20 min. Konačne količine apsorbovanog Pb^{2+} na 25 °C i 37 °C iznose 0,055 i 0,057 mmol Pb^{2+} /g LA, redom. Ove vrednosti pokazuju da konačne količine apsorbovanog Pb^{2+} ne zavise od temperature reakcije. Konačan molski odnos Ca/Pb iznosi 0,6 na 25 °C i 0,55 na 37 °C. Disperzija rezultata na slici 5.10 je verovatno posledica razlika u sastavu uzoraka prirodnog apatita.



Slika 5.9 Kinetika sorpcije olova pomoću hidroksiapatita na različitim temperaturama



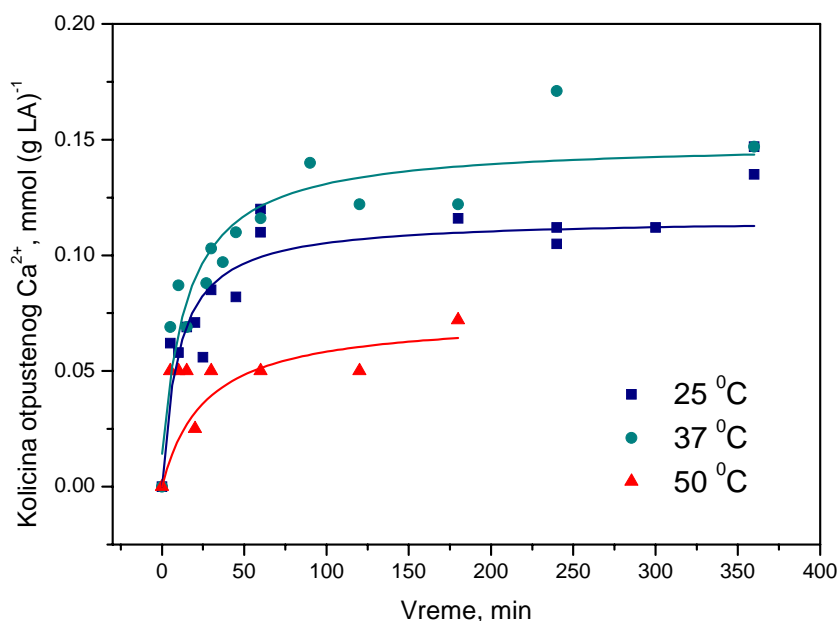
Slika 5.10 Kinetika sorpcije olova pomoću prirodnog apatita (LA) na različitim temperaturama



Slika 5.11 Kinetika otpuštanja kalcijuma u rastvor tokom reakcije Pb- HAP

Koncentracije Ca^{2+} jona otpuštenih u rastvor prilikom reakcije između olova i HAP-a prikazane su na slici 5.11. Količina Ca^{2+} koju HAP otpušta u rastvor raste veoma brzo tokom prvih 30 min reakcije, a zatim stagnira. Konačni molski odnos Ca/Pb iznosi 0,6 što ukazuje da je više Pb^{2+} apsorbovano, nego što je otpušteno Ca^{2+} u rastvor. Osnovni mehanizam uklanjanja olova pomoću HAP-a je njegovo rastvaranje i taloženje piromorfita. Nizak konačni Ca/Pb molarni odnos ukazuje da pri početnoj koncentraciji olova od $0,483 \text{ mmol l}^{-1}$ ovo nije jedini mehanizam reakcije, već dolazi i do površinske adsorpcije jona olova na prisutnom mineralu.

Količina Ca^{2+} koju LA otpusti u rastvor raste nešto brže tokom prvih 60 min reakcije, a zatim stagnira. Konačan molski odnos Ca/Pb je 0,68, što takođe pokazuje da je više olova adsorbovano od strane LA, nego što je otpušteno kalcijuma u rastvor.

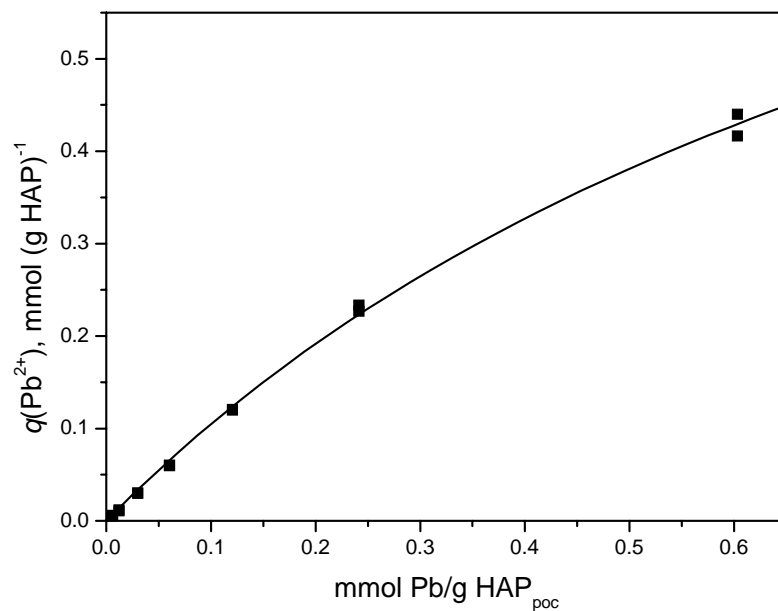


Slika 5.12 Kinetika otpuštanja kalcijuma u rastvor tokom reakcije Pb/LA

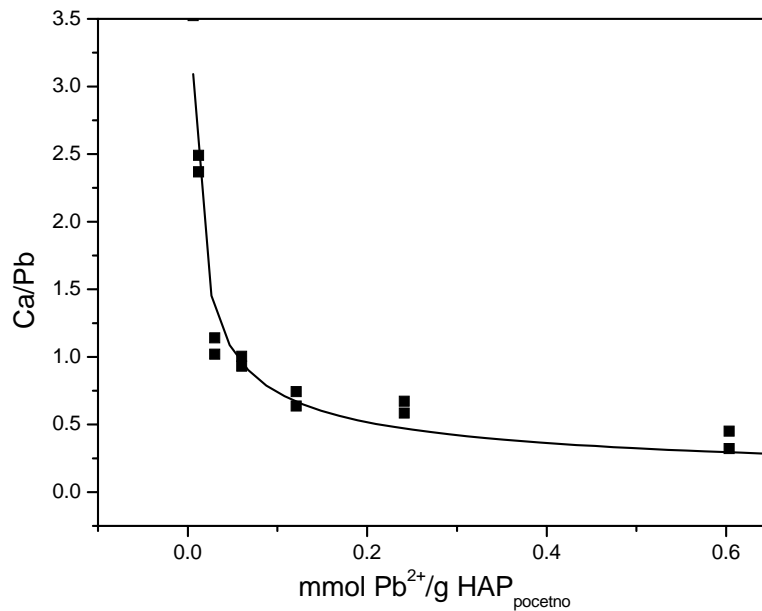
Maksimalna količina Pb^{2+} koja može biti adsorbovana na sintetičkom hidroksiapatitu je $0,499 \text{ mmol } Pb^{2+}/g \text{ HAP}$. Količina Pb^{2+} adsorbovana na HAP za različite odnose Pb^{2+}/HAP prikazana je na slici 5.13. Sa slike se vidi da HAP adsorbuje praktično celokupnu količinu olova prisutnu na početku reakcije kada je odnos početni Pb^{2+}/HAP manji od $0,24 \text{ mmol } Pb^{2+}/g \text{ HAP}$. Na slici 5.14 prikazani su konačni molnski odnosi Ca/Pb za različite početne koncentracije Pb^{2+} . Za veoma male početne koncentracije Pb^{2+} molnski odnos Ca/Pb je >1 , dok za velike početne koncentracije Pb^{2+} ovaj odnos pada na $0,45$.

Maksimalna količina Pb^{2+} koja se može adsorbovati pomoću prirodnog apatita je $0,2 \text{ mmol } Pb^{2+}/g \text{ LA}$. Količina Pb^{2+} adsorbovana pomoću LA za različite odnose Pb^{2+}/LA prikazana je na slici 5.15. Na slici 5.16 prikazani su konačni molnski odnosi Ca/Pb za različite početne koncentracije Pb^{2+} u rastvoru. Za veoma niske početne koncentracije Pb^{2+} molnski odnos Ca/Pb je $1,4$, dok za velike početne koncentracije Pb^{2+} ovaj odnos pada na $0,2$.

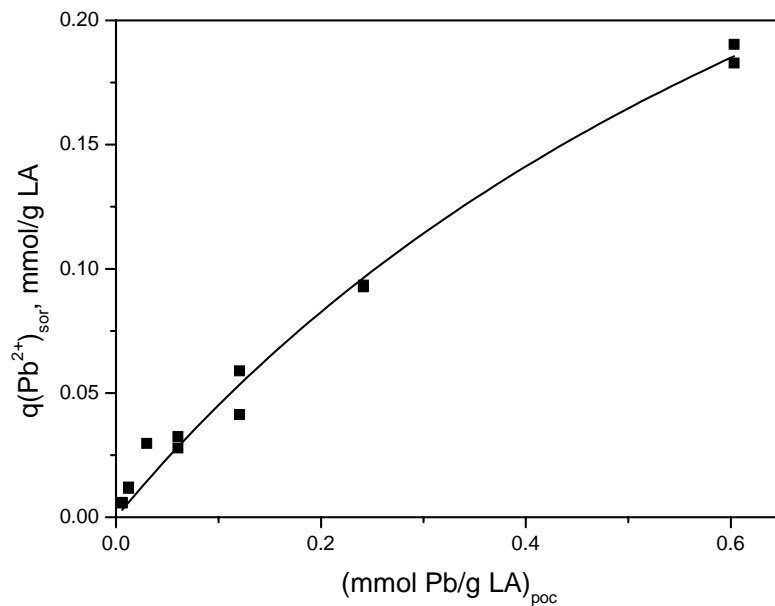
Maksimalna količina Pb^{2+} koja se može adsorbovati pomoću prirodnog apatita je $2,5$ puta manja od količine koja se može adsorbovati na HAP-u. Jedan od razloga za ovu činjenicu je to što uzorci prirodnog apatita sadrže samo $43,3 \%$ minerala apatita. Drugi razlog može biti manja rastvorljivost prirodnog apatita u odnosu na sintetički HAP.



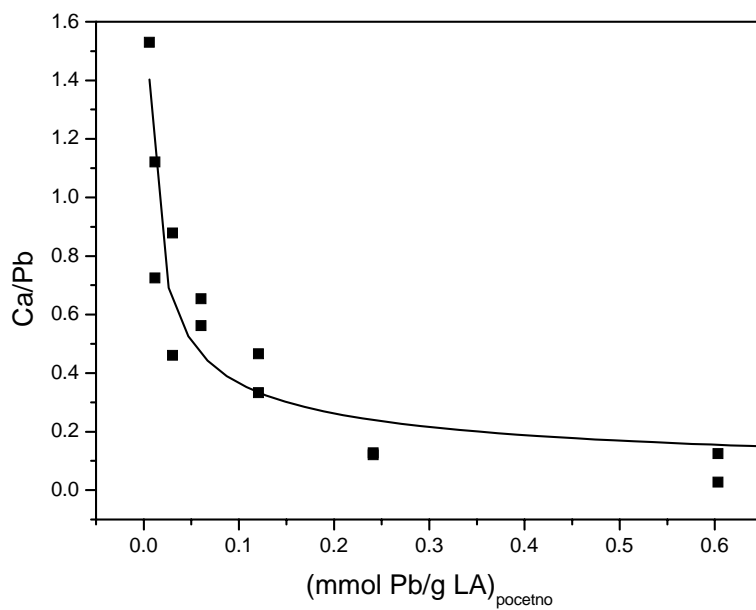
Slika 5.13 Količina Pb^{2+} sorbovana na hidroksiapatitu za različite početne odnose $\text{Pb}^{2+}/\text{HAP}$



Slika 5.14 Zavisnost molskog odnosa Ca/Pb od početnog odnosa $\text{Pb}^{2+}/\text{g HAP}$



Slika 5.15 Količina Pb^{2+} sorbovana na prirodnom apatitu za različite početne odnose Pb^{2+}/LA



Slika 5.16 Zavisnost molskog odnosa Ca/Pb od početnog odnosa $\text{Pb}^{2+}/\text{g LA}$

5.2.2 Modelovanje kinetike sorpcije olova pomoću prirodnog apatita (LA) i hidroksiapatita (HAP)

U cilju određivanja konstanti brzine reakcije, na eksperimentalne podatke su primenjena dva najrasprostranjenija kinetička modela koja se koriste za sorpcione procese: kinetički model pseudo-prvog reda i kinetički model pseudo-drugog reda (Kaludjerovic-Radoicic i Raicevic, 2010).

Kinetički model pseudo-prvog reda:

U opštem slučaju, brzina reakcije se definiše kao količine proizvoda nastala u jedinici vremena. Lagergrenova jednačina pseudo-prvog reda glasi:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (32)$$

Integraljenjem jednačine (31) za uslove od $t=0$ do $t=t$ i $q_t=0$ do $q_t=q_t$, i linearizacijom, dolazi se do izraza:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (33)$$

Ovaj model se može primeniti ako je grafik $\log(q_e - q_t)$ u zavisnosti od t prava. U tom slučaju q_e i k_1 mogu se izračunati iz nagiba i odsečka te prave.

Kinetički model pseudo-drugog reda:

Kinetički model pseudo drugog reda je baziran na sorpcionom kapacitetu i može se izraziti preko sledeće diferencijalne jednačine:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (34)$$

Integraljenjem jednačine (33) za iste granične uslove i linearizacijom, dobija se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (35)$$

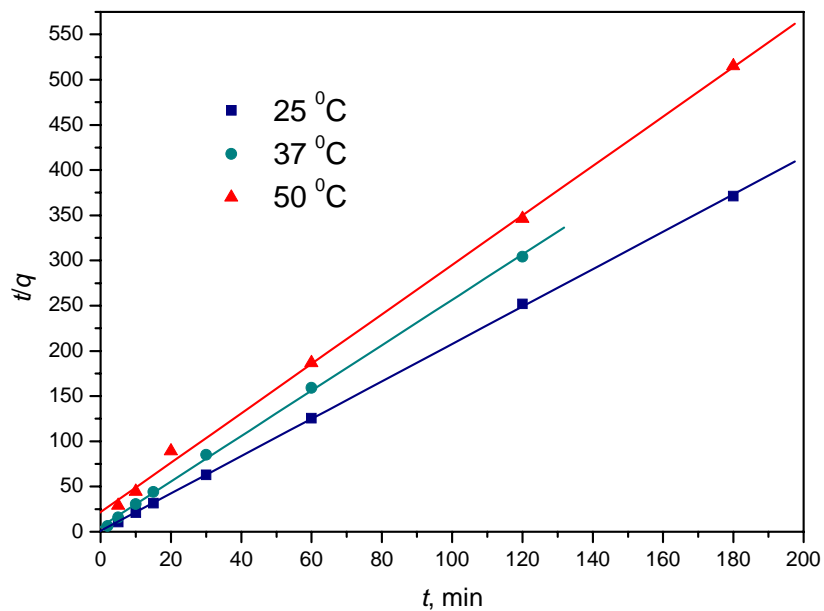
Grafik t/q_t u zavisnosti od t predstavlja pravu sa nagibom $1/q_e$ i odsečkom na x -osi $1/k_2q_e^2$. Osim toga, početna brzina sorpcije, koja se označava sa h (mmol/g min), može se izračunati kada $t \rightarrow 0$, iz sledeće jednačine:

$$h = k_2q_e^2 \quad (36)$$

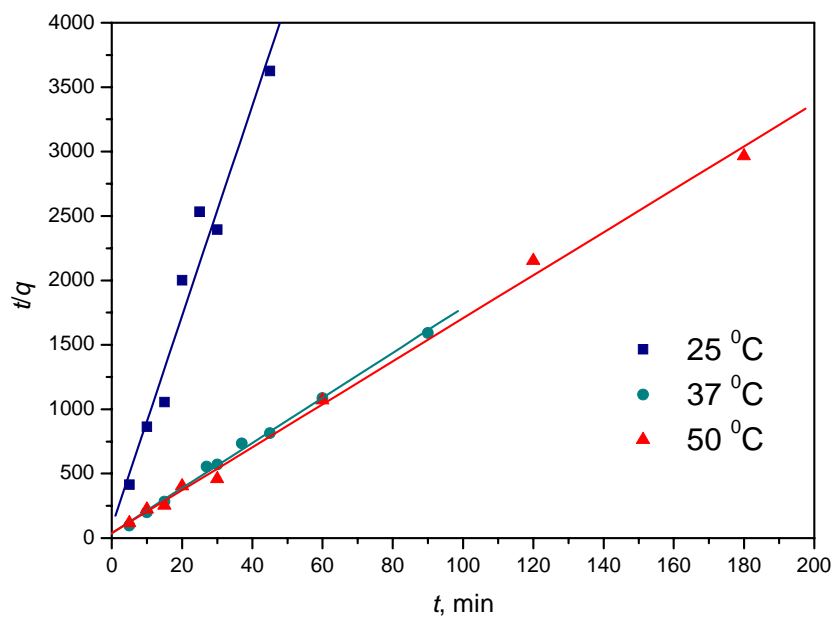
Lagergrenova jednačina pseudo-prvog reda, kao i kinetička jednačina pseudo-drugog reda primenjene su na sistem Pb/HAP, kao i na sistem Pb/LA na temperaturama od 25 °C, 37 °C i 50 °C. Konstante brzine reakcije, izračunate vrednosti q_e i regresioni koeficijenti su prikazani u tabeli 5.4 (Kaludjerovic-Radoicic i Raicevic, 2010). Iz ove tabele može se videti da se za model pseudo-prvog reda izračunate vrednosti q_e značajno razlikuju od eksperimentalno izmerenih. Na osnovu regresionih koeficijenata, kao i na osnovu izračunatih vrednosti ravnotežnih koncentracija, odabran je kinetički model pseudo-drugog reda za oba sistema na svim ispitivanim temperaturama.

Tabela 5.4 Poređenje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti količine sorbovanih Pb^{2+} jona u ravnoteži (q_e), konstanti brzine sorpcije i odgovarajućih regresionih koeficijenata R^2 , za modele pseudo-prvog i pseudo-drugog reda na različitim temperaturama

t	$q_{e, exp.}$ (mmol Pb^{2+} /g)	Model pseudo-prvog reda			Model pseudo-drugog reda				
		k_1 (min^{-1})	$q_{e, cal.}$ (mmol Pb^{2+} /g)	R^2	k_2 (g/mmol Pb^{2+} min)	$q_{e, cal.}$ (mmol Pb^{2+} /g)	h (mmol Pb^{2+} /g min)	R^2	
HAP	25 °C	0,478	0,2204	0,1189	0,870	11,05	0,4805	2,564	1
	37 °C	0,390	0,0409	0,1259	0,718	1,187	0,398	0,188	0,999
	50 °C	0,349	0,0390	0,251	0,984	0,3455	0,3656	0,0462	0,999
LA	25 °C	0,051	0,0614	0,0983	0,667	73,83	0,0122	0,011	0,953
	37 °C	0,058	0,0271	0,0140	0,584	7,970	0,057	0,026	0,996
	50 °C	0,056	0,0966	0,0347	0,781	7,418	0,0599	0,0266	0,996



Slika 5.17 Rezultati primene kinetičkog modela pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke za sistem Pb/HAP



Slika 5.18 Rezultati primene kinetičkog modela pseudo-drugog reda na eksperimentalne podatke za sistem Pb/LA

Rezultati primene kinetičkog modela pseudo-drugog reda na sisteme Pb/HAP i Pb/LA prikazani su na slikama 5.17 i 5.18. Nasuprot sličnim oblicima kinetičkih krivih, uticaj temperature na ova dva sistema je potpuno različit. Konstanta brzine sorpcione reakcije u sistemu Pb/HAP postepeno opada sa povećanjem temperature: $k_2(25\text{ °C}) > k_2(37\text{ °C}) > k_2(50\text{ °C})$, što ukazuje na egzotermnu prirodu ove reakcije. U slučaju sistema Pb/LA, rezultati su drugačiji i nešto teži za razumevanje obzirom da važi sledeći odnos: $k_2(25\text{ °C}) > k_2(37\text{ °C}) \approx k_2(50\text{ °C})$. Ove vrednosti konstanti brzine reakcije mogu ukazivati na prisustvo dva različita mehanizma koja su uključena u sorpciju olova pomoću LA: jedan od njih je dominantan na 25 °C, dok na povišenim temperaturama dolazi do izražaja drugi mehanizam koji kontroliše brzinu procesa. Razlika u temperaturnoj zavisnosti konstanti brzine kod dva apatita podržava hipotezu da različiti mehanizmi dominiraju u ova dva slučaja. Može se pretpostaviti da je mehanizam sorpcije olova korišćenjem HAP-a površinsko stvaranje kompleksa u prvoj, veoma brznoj fazi, a zatim taloženje piromorfita u dugoj, sporijoj fazi. Reakcija sorpcije olova prirodnim apatitom je takođe dvofazni proces: brza prva faza bi mogla da bude posledica stvaranja kompleksa, dok bi druga faza mogla da predstavlja inkorporaciju jona olova u kristalnu rešetku LA. Međutim, potrebna su dodatna istraživanja da bi se pouzdano utvrdili ovi mehanizmi, a naročito uticaj temperature na sorpcione procese.

5.2.3 Adsorpcione izoterme

Da bi se ispitali odnosi između koncentracije jona Pb^{2+} u rastvoru i adsorbovane količine olova eksperimentalni podaci su modelovani pomoću pet adsorpcionih izoterma (Kaludjerovic-Radoicic i Raicevic, 2010). Korišćena su tri dvoparametarska modela (Langmuir-ov, Freundlich-ov i Temkin-ov model) i dva troparametarska modela (Redlich-Peterson-ov i Koble-Corrigan-ov model) za opisivanje ravnoteže između olova sorbovanog na površini HAP-a ili LA-a i jona olova u rastvoru (Giles i Smith, 1974). Da bi se odredio koji model najbolje opisuje eksperimentalne rezultate, korišćena je nelinearna regresiona analiza. Osim koeficijenta korelacije (R^2), za svaki upotrebljeni model su računane još dve greške korelacije: suma kvadrata odstojanja (SSE - residual sum of squares error) i standardna greška (S.E. - standard error).

SSE možemo definisati pomoću jednačine:

$$SSE = \sum_{i=1}^m (q_{cal,i} - q_i)^2 \quad (37)$$

Standardna greška se definiše na sledeći način:

$$S.E. = \sqrt{\frac{1}{m-p} \sum_{i=1}^m (q_{cal,i} - q_i)^2} \quad (38)$$

gde je q eksperimentalna, a q_{cal} izračunata vrednost količine olova adsorbovane na HAP/LA, m je broj eksperimentalnih tačaka, a p je broj parametara u modelu.

Langmuir-ova izoterma

Langmuir-ova izoterma predstavlja najčešće korišćenu izotermu za sorpciju jona iz rastvora. Ona predstavlja izotermu zasićenja monomolekulskog sloja. Jednačina kojom se opisuje ima sledeći oblik:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (39)$$

gde je c_e koncentracija jona u rastvoru u ravnoteži (mmol l^{-1}); q_e je adsorbovana koncentracija jona na adsorbentu u ravnoteži (mmol g^{-1}); q_m je maksimalni sorpcioni kapacitet (mmol g^{-1}); K_L je Langmuir-ova ravnotežna konstanta (l mmol^{-1}).

Važna karakteristika Langmuir-ove adsorpcione izoterme može se izraziti preko bezdimenzionog separacionog faktora ili parametra ravnoteže, R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (40)$$

Parametar R_L ukazuje na oblik izoterme: kada je $R_L > 1$ izoterma je u oblasti slabe adsorpcije, za $R_L = 1$ izoterma je linearna, dok je za $0 < R_L < 1$ izoterma u oblasti jake adsorpcije i za $R_L = 0$ izoterma je nepovratna.

Freundlich-ova izoterma

Freundlich-ova izoterma je empirijska jednačina koja opisuje adsorpciju na heterogenoj površini adsorbenta. Freundlich-ova izoterma je predstavljena sledećom jednačinom:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (41)$$

gde su K_F ($l \text{ mmol}^{-1}$) i n konstante Freundlich-ove izoterme.

Redlich-Peterson-ova izoterma

Troparametarska Redlich-Peterson-ova jednačina je predložena da bi se poboljšali rezultati fitovanja korišćenjem Langmuir-ove i Freundlich-ove jednačine:

$$q_e = \frac{A c_e}{1 + B c_e^g} \quad (42)$$

gde su A , B i g Redlich-Peterson-ovi parameri. Parametar g ima vrednosti između 0 i 1, $0 < g < 1$.

Koble-Corrigan-ova izoterma

Koble Corrigan-ova izoterma je takođe troparametarski model. Ona predstavlja kombinaciju Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela i data je sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{A c_e^n}{1 + B c_e^n} \quad (43)$$

gde su A , B i n Koble-Corrigan-ovi parametri.

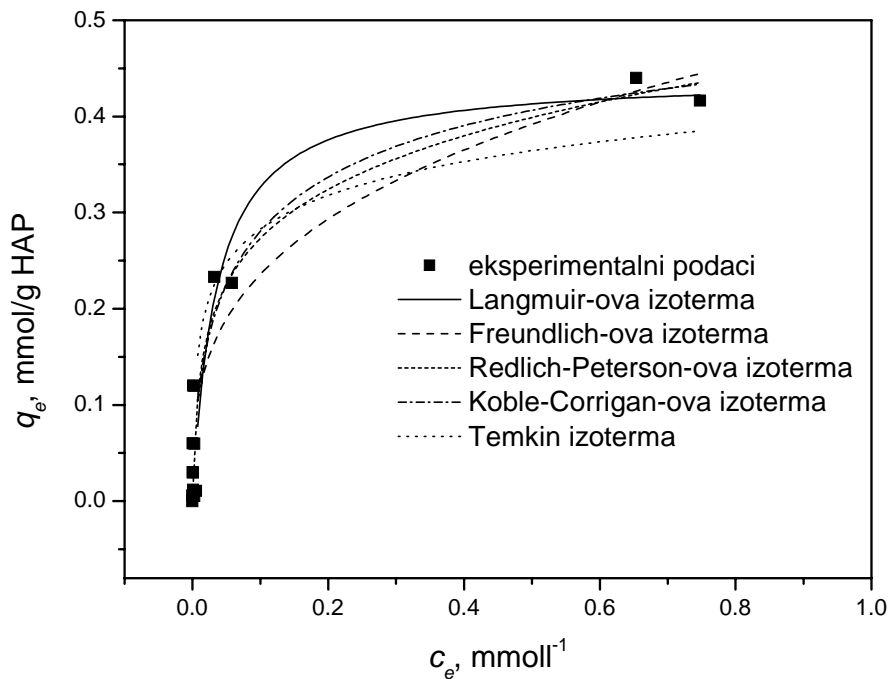
Temkin-ova izoterma

Temkin-ova izoterma može se predstaviti jednačinom:

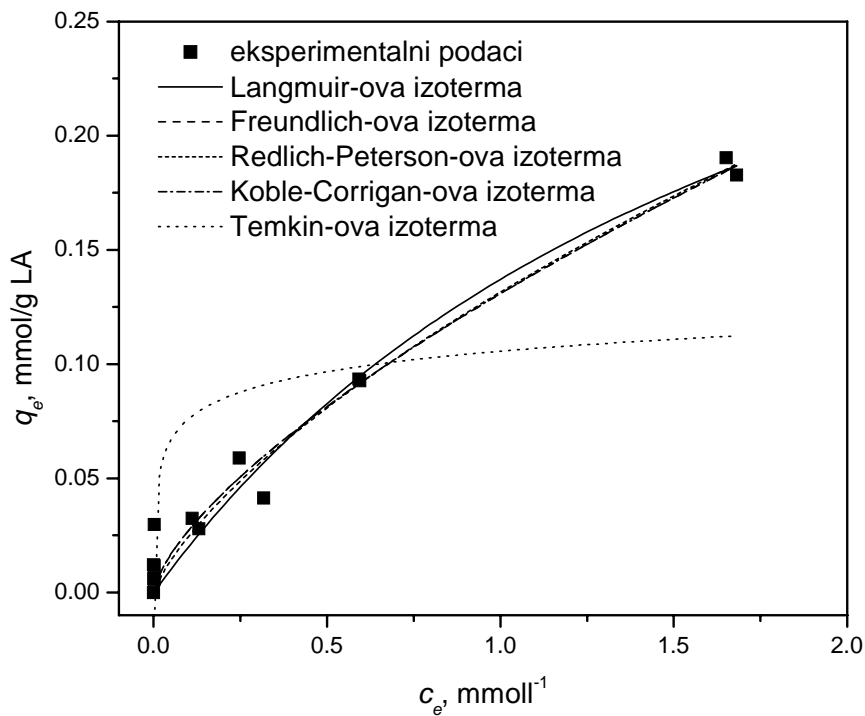
$$q_e = A + B \ln c_e \quad (44)$$

A i B su konstante Temkinovog modela.

Analiza ravnotežnih podataka je od suštinske važnosti za razumevanje sorpcionog procesa i za poređenje različitih adsorbenata pri različitim operativnim uslovima. Rezultati primene pet navedenih modela (tri dvoparametarska i dva troparametarska) prikazani su na slikama 5.19 i 5.20 (Kaludjerovic-Radoicic i Raicevic, 2010). Konstante adsorpcionih izoterma, koeficijenti korelacije, zbir kvadrata odstupanja, kao i standardna greška modelovanja prikazani su u tabeli 5.5.



Slika 5.19 Sorpcione izoterme primenjene na sistem Pb/HAP



Slika 5.20 Sorpcione izoterme primenjene na sistem Pb/LA

Tabela 5.5 Konstante adsorpcionih izotermi za jone olova na HAP i LA

Izoterma	Parametar modela	HAP	LA
Langmuir	K_L (Lmmol ⁻¹)	28,2	0,521
	q_m (mmolg ⁻¹)	0,442	0,400
	R_L	0,0144	0,80
	R ²	0,876	0,941
	SSE	0,0309	0,00266
	S.E.	0,053	0,0149
	F Value	93,2	210
	Prob>F	<0,0001	<0,0001
Freundlich	K_F (Lmmol ⁻¹)	0,487	0,131
	n	3,17	1,46
	R ²	0,887	0,947
	SSE	0,0280	0,0024
	S.E.	0,0505	0,0141
	F Value	103	234
	Prob>F	<0,0001	<0,0001
	Temkin	A	0,399
B		0,0507	0,0129
R ²		0,802	0,536
SSE		0,0493	0,0209
S.E.		0,067	0,0417
F Value		56,1	21,6
Prob>F		<0,0001	0,0005
Koble-Corrigan		A	1,92
	B	3,26	0,00251
	n	0,554	0,686
	R ²	0,891	0,942
	SSE	0,0246	0,0024
	S.E.	0,050	0,0148
	F Value	78,9	156
	Prob>F	<0,0001	<0,0001
Redlich-Peterson	A	38,7	0,532
	B	82,6	3,05
	g	0,797	0,410
	R ²	0,895	0,948
	SSE	0,0272	0,0025
	S.E.	0,0521	0,0151
	F Value	71,2	241
	Prob>F	<0,0001	<0,0001

ANOVA statistička analiza pokazuje da svi prikazani modeli imaju veoma niske vrednosti $\text{Prob}>F$. Sve vrednosti $\text{Prob}>F$ su manje od 0,0001, osim kod Temkinove izoterme primenjene na sistem Pb/LA, gde je $\text{Prob}>F$ jednako 0,0005. Iz podataka prikazanih u tabeli 5.5 može se zaključiti da se četiri od pet testiranih izoterma mogu koristiti za opisivanje sorpcije olova iz vodenog rastvora korišćenjem HAP i LA. To su Langmuirova, Freundlichova, Koble-Corriganova i Redlich-Petersonova izoterma. Temkinova izoterma ima najniže vrednosti F i R^2 , kao i najviše vrednosti SSE i S.E. u oba sistema (Pb/HAP i Pb/LA), te se ona ne može koristiti za modelovanje sorpcije olova.

Langmirov i Freundlichov model opisuju proces sorpcije olova uz sličnu tačnost. Modelovanje Freundlichovom izotermom je dovelo do nešto više vrednosti R^2 , kao i nižih vrednosti SSE i S.E. u oba sistema. Malo viša vrednost koeficijenta F iz ANOVA statističke analize takođe ukazuje na to da Freundlichova izoterma bolje opisuje eksperimentalne podatke. Iako je oba sistema moguće opisati Langmuirovom adsorpcionom izotermom, vrednost parametra R_L (tabela 5.5) ukazuje na različite oblike ovih izoterma. Vrednosti parametra R_L su u oblasti jake adsorpcije za oba sistema, ali na različitim krajevima opsega: za sistem Pb/HAP $R_L=0,0144$, što je blizu vrednosti za nepovratnu izotermu, dok je za sistem Pb/LA vrednost parametra $R_L=0,80$, što ovu izotermu približava linearnoj izotermi. Na osnovu vrednosti q_m iz Langmuirovog modela (tabela 5.5) hidroksiapatit ima veći sorpcioni kapacitet za olovo iz vodenog rastvora, od prirodnog apatita iz ležišta Lisina. Druga konstanta Langmuirovog modela, K_L , ukazuje na afinitet minerala da veže olovo iz rastvora. Na osnovu vrednosti ove konstante može se zaključiti da sintetički hidroksiapatit ima mnogo veći afinitet za sorpciju olova od LA. Primenljivost Langmuirovog modela sorpcije su potvrdili i drugi autori (Hashimoto and Sato, 2007; Prasad i sar., 2000). Vrednost konstante Freundlichovog modela, K_F , koja predstavlja meru sorpcionog kapaciteta, je takođe veća kod sorpcije olova sintetičkim apatitom nego prirodnim apatitom.

Na osnovu vrednosti R^2 , može se zaključiti da uvođenje trećeg parametra u Koble-Corriganovoj i Redlich-Petersonovoj izotermi popravljaju greške modelovanja za Pb/HAP sistem. Koble-Corriganov model ima takođe i najniže vrednosti SSE i S.E. Ovo je u saglasnosti sa podacima iz literature (Baillez i sar., 2007), koji su takođe utvrdili da Koble-Corriganova izoterma (koja se takođe naziva i Freundlich-Langmuirovom

izotermom) dobro opisuje sistem. Međutim, F vrednosti iz ANOVA statističke analize pokazuju da je značaj regresione površine pri modelovanju Pb/HAP sistema najveći kada se koristi Freundlichov model. Na osnovu ovih podataka može se zaključiti da Freundlichov, Koble-Corriganov i Redlich-Petersonov model fituju eksperimentalne podatke sa podjednakom tačnošću. S obzirom na to što je Freundlichov model jedini dvoparametarski model u ovoj grupi, može se smatrati najboljim modelom u sistemu Pb/HAP.

U sistemu Pb/LA, Freundlichov model ima najmanje vrednosti SSE i S.E., dok su vrednosti parametara R^2 i F iz ANOVA statističke analize skoro isti kod Freundlichovog i Redlich-Petersonovog modela. Na osnovu ovih činjenica kao ukupno najbolji model preporučuje se Freundlichov model i u sistemu Pb/LA. Ovo može ukazivati na to da je proces sorpcije olova prirodnim apatitom heterogeni proces, tokom kojeg se prvo popunjavaju mesta sa većom energijom vezivanja, a energija vezivanja opada sa povećanjem zauzetosti mesta za adsorpciju.

5.2.4 Termodinamika reakcije sorpcije

Termodinamička konstanta ravnoteže, K_e^0 , dobija se izračunavanjem prividne konstante ravnoteže, K'_e , za različite početne koncentracije Pb^{2+} jona i ekstrapolacijom do nule. K'_e je izračunata korišćenjem sledeće jednačine:

$$K'_e = \frac{c_s}{c_e} \quad (45)$$

gde je c_s koncentracija Pb^{2+} sorbovanog na apatitu (HAP ili LA) u ravnoteži ($mg\ l^{-1}$), a c_e je ravnotežna koncentracija Pb^{2+} jona u rastvoru. Gibsova slobodna energija procesa adsorpcije dobijena je korišćenjem jednačine (33):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e^0 \quad (46)$$

gde R predstavlja idealnu gasnu konstantu ($8,315\ kJ\ kmol^{-1}\ K^{-1}$), a T je temperatura u (K).

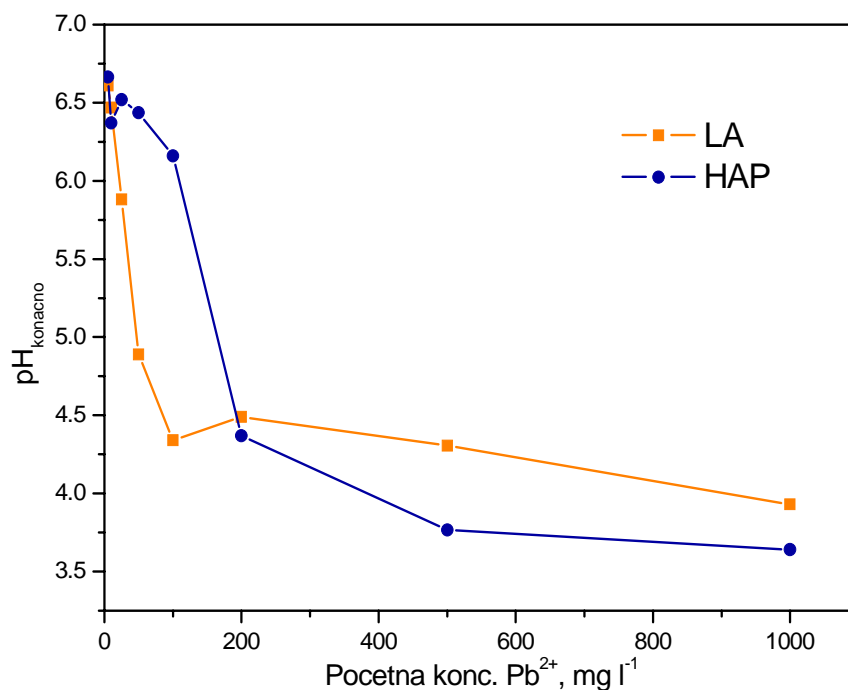
Rezultati ovog proračuna konstanti ravnoteže i Gibbsove slobodne energije dati su u tabeli 5.6. Gibbsova slobodna energija predstavlja merilo spontanosti procesa, a što je veća negativna vrednost Gibbsove slobodne energije, to je proces energetski povoljniji. Vrednosti ΔG^0 su veće za sistem Pb/HAP, nego za sistem Pb/LA, što ukazuje na veću spontanost procesa sorpcije olova sintetičkim hidroksiapatitom, u odnosu na prirodni apatit. Ovo je u saglasnosti sa većom vrednošću sorpcionog kapaciteta HAP-a. Dobijene vrednosti ΔG^0 potvrđuju mogućnost korišćenja oba minerala za sorpciju olova.

Tabela 5.6 Termodinamička konstanta ravnoteže (K_e^0) i Gibbs-ova slobodna energija ΔG^0 na 25 °C za sorpciju Pb pomoću HAP i LA

Adsorbent	Konstanta ravnoteže, (K_e^0)	Gibbs-ova slobodna energija, ΔG^0 , kJ mol ⁻¹
HAP	36,6	-8,92
LA	6,97	-4,81

5.2.5 Promena pH vrednosti tokom reakcije sorpcije

Slika 5.19. prikazuje konačne pH vrednosti rastvora različitih koncentracija posle reakcije sa sintetičkim hidroksiapatitom i prirodnim apatitom. Smanjenje pH vrednosti je primetno za oba minerala sa povećanjem početne koncentracije olova. Slični rezultati smanjenja pH vrednosti tokom reakcije sorpcije olova apatitom su dobijeni u radovima drugih autora. Hashimoto i Sato, 2007 su primetili sličan trend smanjenja pH vrednosti kada se kao sorbent koristi sintetički hidroksiapatit, dok su Cao i sar., 2004 utvrdili sličan pad pH vrednosti u reakciji olova sa fosfatnim stenama (prirodnim apatitom). U teoriji, sorpcija Pb²⁺ jona taloženjem piromorfita ne bi trebalo da dovede do ovog smanjenja (Mavropoulos i sar., 2002). Zato je u ovom slučaju verovatno da drugi mehanizmi osim taloženja piromorfita doprinose sorpciji olova.



Slika 5.21 Zavisnost pH vrednosti rastvora Pb²⁺ posle reakcije sa HAP i LA

5.3 Rezultati ispitivanja čvrste faze XRD metodom

Rezultati sorpcionih eksperimenata koji su izvršeni u cilju dobijanja čvrste faze za XRD analizu prikazani su u tabeli 5.7 (Kaludjerovic-Radoicic i Raicevic, 2008). Početna koncentracija od 4,826 mmol l⁻¹ Pb²⁺ smanjena je na 0,506 mmol l⁻¹ posle 5,5 h reakcije sa 2 g HAP-a i na 1,578 mmol l⁻¹ nakon reakcije sa 2g LA. Količina sorbovanog Pb²⁺ dobijena u ovom eksperimentu je iznosila 0,216 mmol Pb/g HAP, i 0,162 mmol Pb/g LA. Ovi rezultati su u saglasnosti sa ostalim sorpcionim eksperimentima datim u odeljku 5.2.

Tabela 5.7 Rezultati sorpcionog eksperimenta za analizu čvrste faze

Vreme, h	$c(\text{Pb}^{2+})$, mmol l^{-1}	Količina sorbovanog Pb, mmol Pb/g apatita	$c(\text{Ca}^{2+})$, mmol l^{-1}	Ca/Pb
HAP				
0	4,826	-	0,0	-
5,5	0,506	0,216	1,5	0,340
LA				
0	4,826	-	0,0	-
5,5	1,578	0,162	0,2	0,068

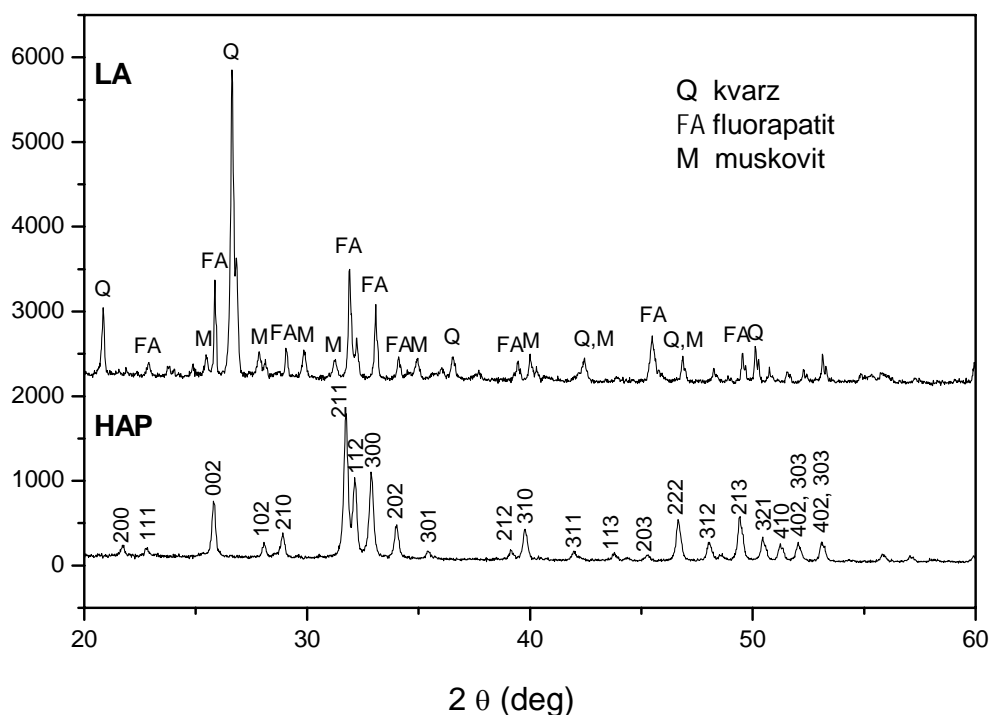
Analiza čvrstog ostatka metodom difrakcije x-zraka (u daljem tekstu XRD metoda) korišćena je za identifikaciju čvrstih faza prisutnih u prirodnom i sintetičkom apatitu, pre i posle reakcije sa rastvorom olova. Na osnovu dobijenih rezultata izvršeno je izračunavanje parametara kristalne rešetke. Veličina kristala je određena iz širine difrakcionih pikova, korišćenjem Scherer-ove jednačine.

XRD analiza uzoraka HAP i LA pre reakcije sa Pb^{2+} prikazana je na slici 5.22. Sa ove slike se vidi da je ispitivani uzorak HAP-a čist stehiometrijski hidroksiapatit. Izračunate vrednosti parametara kristalne rešetke date su u tabeli 5.8. Parametar kristalne rešetke, a , izračunat je kao srednja vrednost dobijena iz difrakcionih pikova 200, 300, 210, 310, 320 i 410, dok je parametar c izračunat kao srednja vrednost pikova 002 i 004. Parametri kristalne rešetke čistog apatita su u saglasnosti sa vrednostima iz literature za sintetički hidroksiapatit (Lusvardi i sar., 1997; Lower i sar., 1998;). Veličina kristala, L procenjena je korišćenjem pika 211.

Prirodni apatit iz ležišta Lisina sastoji se od tri minerala: fluorapatita (FA), kvarca (Q) i muskovita $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ (M). Izračunate vrednosti parametara kristalne rešetke a i c dati su u tabeli 5.8. Parametar a fluorapatita izračunat je kao srednja vrednost dobijena iz pikova 300 i 210, dok je parametar c srednja vrednost dobijena iz pikova 002 i 004. Veličina kristala je procenjena korišćenjem pika 211 fluorapatita.

Tabela 5.8 Parametri kristalne rešetke za HAP, FA i Pb/FA

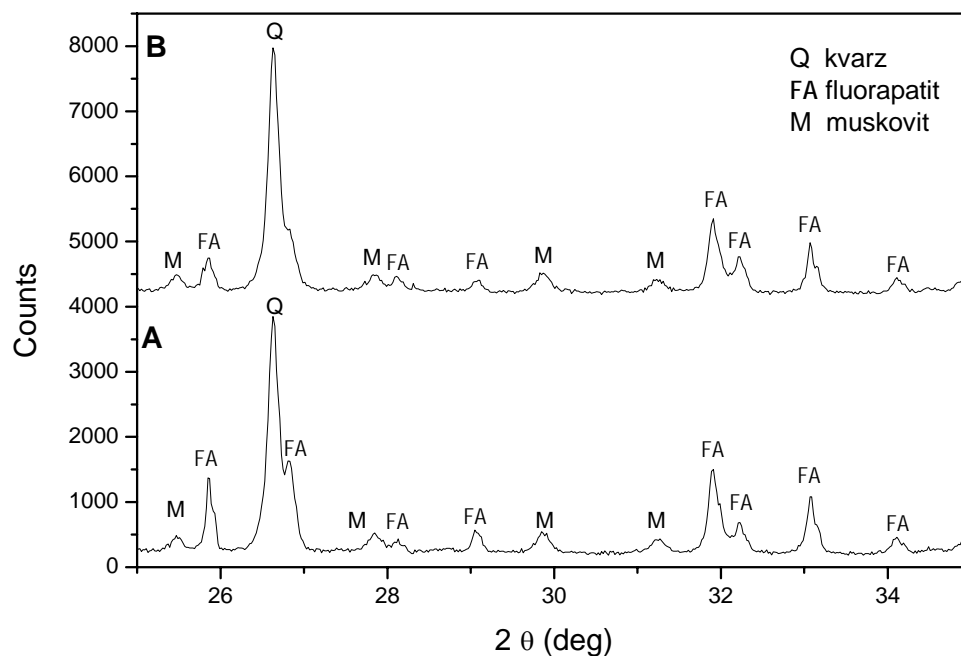
	a, Å	c, Å	L, nm
HAP	9,431	6,899	36,7
FA	9,376	6,888	44,9
FA-Pb	9,370	6,886	43,1

**Slika 5.22** XRD analiza hidroksiapatita i Lisina apatita pre reakcije sa olovom

XRD analiza čvrstog proizvoda reakcije u sistemu Pb/HAP $c(\text{Pb}^{2+})=4,826 \text{ mmol l}^{-1}$ (1 g l^{-1}) tokom 5,5 h nije pokazala nikakve promene u odnosu na čist HAP. Prema mnogim autorima (Arnich i sar. 2003; Manecki i sar. 2000; Xu and Schwartz, 1994), u ovom sistemu bi trebalo da se formira hidroksihipromorfit. Razlog što u ovom slučaju nije bilo promena u rezultatima XRD analize, odnosno nije detektovana nova čvrsta faza može biti niska koncentracija hipromorfita u čvrstoj fazi ili slaba kristaličnost novoformirane čvrste faze. Ako bi se sva količina olova sorbovana u reakciji ušla u HPM, bilo bi 5,5 % HPM-a u čvrstoj fazi, što je blizu granice detekcije korišćenog instrumenta.

Rezultati difrakcije X-zraka na prirodnom apatitu, pre i posle reakcije sa rastvorom olova, prikazani su na slici 5.23. Slika 5.23 prikazuje opsegu 2θ od 25 to 35°. Parametri kristalne rešetke a i c , kao i veličina kristala (L) nakon reakcije LA sa rastvorom olova izračunati su na isti način kao i za fluorapatit iz prirodnog apatita i prikazani su u tabeli 5.8.

XRD pikovi kvarca i muskovita ostali su nepromenjeni posle reakcije sa rastvorom Pb^{2+} , ali je došlo do značajne promene pikova fluorapatita iz LA. Najveća promena se vidi na pikovima 002, 210 i 222 (47,2, 31,1 24,5 % redom). Redukovani intenzitet pikova FA posle reakcije sa Pb^{2+} može da bude pokazatelj rastvaranja minerala (Hettiarachchi i sar., 2001). Uzrok ovog rastvaranja može biti uklanjanje rastvorljivih fosfata iz rastvora u prisustvu Pb^{2+} jona pri procesu taloženja piromorfita. Smanjenje intenziteta pikova FA takođe može biti posledica sorpcije metala na LA. Povećana sorpcija metalnih jona na mineralnim površinama može biti uzrok smanjenja intenziteta XRD pikova zbog povećanog masenog koeficijenta apsorpcije X-zraka nakon adsorpcije metala. Parametri kristalne rešetke su ostali isti posle reakcije sa jonima Pb^{2+} , dok je veličina kristala (L) opala posle reakcije.



Slika 5.23 XRD analiza LA: (A) pre reakcije sa Pb, (B) posle reakcije sa 4,826 mmol l⁻¹ Pb tokom 5,5 h

5.4 Primena Visual MINTEQ programa na sistem Pb –apatiti

Visual MINTEQ program omogućava izračunavanje ravnotežnih koncentracija jona u rastvoru, kao i vrstu i količinu minerala koji će se pod datim uslovima temperature, pritiska i pH vrednosti taložiti.

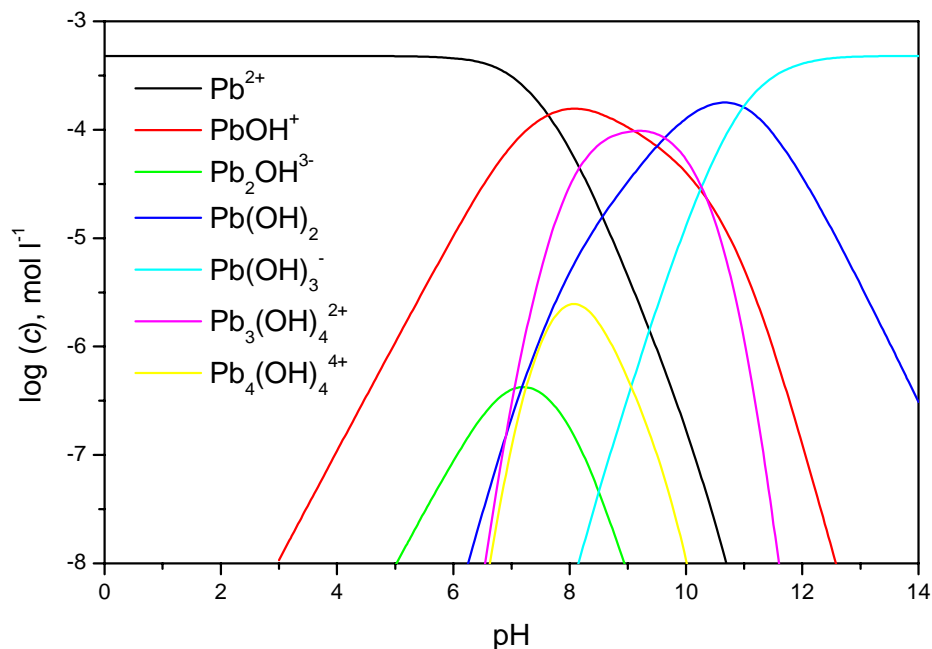
Na slici 5.23 prikazana je specijacija jona olova u rastvoru u zavisnosti od pH vrednosti. Ova specijacija se mora uzeti u obzir kada se definišu jednačine reakcija rastvorenog olova sa apatitom. Do pH vrednosti 6 pretežna vrsta jona koja se nalazi u rastvoru je Pb^{2+} , uz manje količine $PbOH^+$ jona. Međutim, ukoliko je sredina neutralna ili bazna, broj različitih vrsta jona koji postoje u rastvoru je mnogo veći. Ovo je veoma važno kod definisanja pH vrednosti sredine koja je povoljna za imobilizaciju olova korišćenjem bilo koje supstance, pa tako i minerala apatita.

Tabela 5.9 Poređenje Visual MINTEQ proračuna i eksperimentalnih rezultata

	HAP		LA	
	V. MINTEQ	eksp.	V. MINTEQ	eksp.
pH	7.54	6,16	6,07	5,08
$c(Pb)_{eq}$, mol l ⁻¹	$1,54 \cdot 10^{-7}$	$19,0 \cdot 10^{-7}$	$2,55 \cdot 10^{-7}$	$2,82 \cdot 10^{-4}$
% uklonjenog Pb	99,97	99,60	99,95	41,61
$c(Ca)$, mol l ⁻¹	$4,83 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$	$5,66 \cdot 10^{-4}$	$8,23 \cdot 10^{-5}$

Program Visual MINTEQ je takođe primenjen za simulaciju eksperimenta u kome je 0,2 g HAP, odnosno LA reagovalo sa rastvorom olova koncentracije 0,483 mmol l⁻¹. Primarni sastojak prirodnog apatita iz ležišta Lisina je fluorapatit. Vrednost proizvoda rastvorljivosti za fluorapatit koja se nalazi u bazi podataka programa Visual MINTEQ iznosi $K_{sp}=-58,6$. U nekim istraživanjima je međutim pokazano (Valsami-Jones i sar., 1998) da su stvarni proizvodi rastvorljivosti prirodnih minerala fluorapatita značajno manji od ove vrednosti. Vrednost koja je dobijena u radu Valsami-Jones i saradnika je -70. Kada je program korišćen u izvornom obliku, sa vrednošću $K_{sp}=-58,6$ dobijeni su rezultati koji prikazuju visok nivo fosfata u rastvoru. S obzirom na to da je nivo fosfata u našim eksperimentima bio konstantno ispod granice detekcije, baza podataka programa Visual MINTEQ je izmenjena, tako da su proračuni dalje vršeni sa vrednošću $K_{sp}=-70$. Poređenje rezultata dobijenih u eksperimentima i simulacijom

korišćenjem programa Visual MINTEQ prikazani su u tabeli 5.9 (Kaludjerovic-Radoicic i Raicevic, 2008).



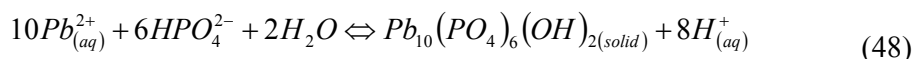
Slika 5.24 Specijacija jona Pb u rastvoru u zavisnosti od pH

5.4.1 Primena Visual MINTEQ programa na sistem Pb/HAP

Iz tabele 5.9 se vidi da je procenat Pb uklonjenog iz rastvora korišćenjem HAP-a 99,97 % po Visual MINTEQ proračunima, dok je eksperimentalna vrednost 99,60 %, iako je količina Pb preostala u rastvoru veća nego što je predviđeno modelom (tabela 5.9). Izračunate i eksperimentalne vrednosti količine Ca jona otpuštenih u rastvor su istog reda veličine. Proračuni pokazuju, da će nakon reakcije, kada se postigne ravnoteža, ostati samo dve čvrste faze: piromorfit (HPM) i hidroksiapatit. Po ovom modelu, HAP se rastvara, a HPM taloži sve dok ima prisutnih jona Pb u rastvoru. Samo 0,03 % početne koncentracije olova ostaje u rastvoru. Ovo jasno ukazuje da je po Visual MINTEQ termodinamičkim proračunima mehanizam rastvaranja HAP-a i taloženja HPM-a termodinamički povoljan. Eksperimentalni rezultati su u saglasnosti sa ovim zaključkom.

5. Rezultati i diskusija

Procentualne vrednosti specijacije jona olova na pH=7,54, što je vrednost koja se dobija proračunom u ovom slučaju su prikazane u tabeli 5.10. Pri ovoj pH vrednosti, rastvoreno olovo je prisutno u obliku dve jonske vrste: Pb^{+2} and $PbOH^+$, dok je P uglavnom u formi HPO_4^{2-} . Po ovim rezultatima, jednačine rastvaranja HAP-a i taloženja HPM-a mogu se prikazati na sledeći način:



ili

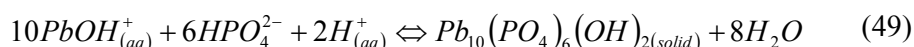
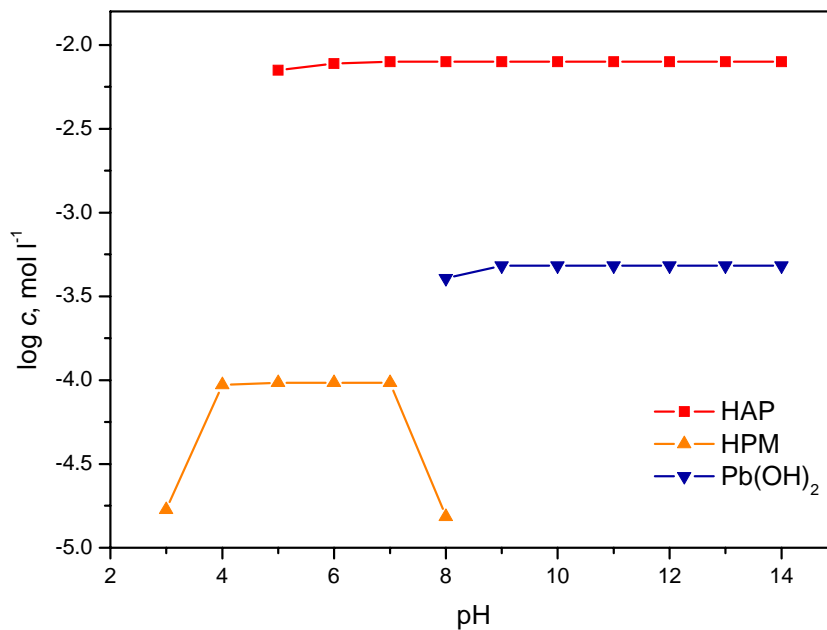
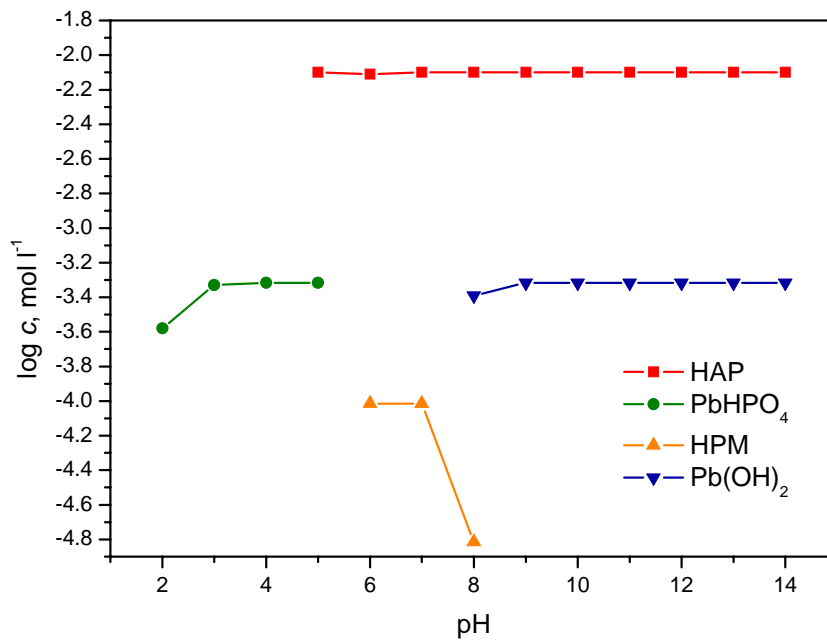


Tabela 5.10 Procentualna raspodela jona u rastvoru u sistemu Pb/HAP pri pH=7,54

Komponenta	% ukupne količine	Vrsta jona
NO_3^{-1}	99,9	NO_3^{-1}
	0,1	$CaNO_3^+$
Ca^{+2}	99,7	Ca^{+2}
	0,3	$CaNO_3^+$
Pb^{+2}	55,6	Pb^{+2}
	43,2	$PbOH^+$
	0,5	$Pb(OH)_2(aq)$
	0,7	$PbNO_3^+$
PO_4^{-3}	63,6	HPO_4^{-2}
	25,2	$H_2PO_4^-$
	10,0	$CaHPO_4(aq)$
	1,0	$CaPO_4^-$
	0,2	$CaH_2PO_4^+$

Primenom Visual MINTEQ programa ispitivana je i vrsta minerala koja se taloži pri različitim pH vrednostima (u intervalu od 1 do 14). Rezultati su prikazani na slici 5.25.



Slika 5.25 Minerali koji mogu biti formirani u sistemu Pb/HAP pri različitim pH vrednostima a) svi minerali mogu da se talože, b) onemogućeno je taloženje PbHPO_4

Po ovim proračunima, HPM bi se formirao u relativno uskom intervalu pH vrednosti, od 6 do 8 (slika 5.25 a). U kiseloj sredini, HAP bi se potpuno rastvorio, ali umesto hidroksiromorfita, taložio bi se stabilniji PbHPO_4 . Rastvorljivost HAP-a pri $\text{pH} > 8$ je značajno manja, i u ovim sistemima bi se formirao $\text{Pb}(\text{OH})_2$, bez obzira na prisustvo apatita u sistemu. U eksperimentima koje su izveli Ma i saradnici (Ma i sar., 1993), međutim, HPM je formiran u mnogo širem opsegu pH vrednosti, između 3 i 7. Pri $\text{pH}=3$, formiran je PbHPO_4 uz HPM, a autori su pretpostavili da bi vremenom sav HPM prisutan u rastvoru prešao u stabilniju fazu, odnosno PbHPO_4 . Pri pH vrednostima 5 i 7, formira se samo HPM. Ovi rezultati ukazuju na to, da bez obzira na veću termodinamičku stabilnost PbHPO_4 , neki drugi mehanizmi, kao što je lakša nukleacija sličnih kristala HPM na površini HAP-a upravljaju formiranjem čvrste faze pri $\text{pH}=5$. I drugi autori, kao što su Valsami-Jones i saradnici (1998) su takođe dobili HPM u širem opsegu pH, od 3,8 do 6. U njihovim eksperimentima nije bilo formiranja čvrste faze PbHPO_4 . Slične rezultate su dobili i Xu and Schwartz (1994). Oni su dobili HPM u sistemu Pb/HAP u opsegu pH od 3 do 7. Zbog ove razlike između minerala čije formiranje predskazuje Visual MINTEQ program, na osnovu termodinamičkih proračuna, i minerala dobijenih u eksperimentima, izvršeni su novi proračuni u kojima nije omogućeno taloženje PbHPO_4 . Na slici 5.25 b) prikazani su ovi rezultati. U ovom slučaju, HPM se formira u intervalu pH od 3 do 8, što je u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima.

Sorpcioni kapacitet hidroksiapatita je u Visual MINTEQ proračunima definisan kao količina hidroksiapatita potrebna da se eliminiše 99,9 % različitih početnih koncentracija olova. Sorpcioni kapacitet dobijen u ovim proračunima iznosi 9,7 mmol Pb^{2+} /g HAP. Ovo je teoretska vrednost, bazirana na pretpostavci potpunog rastvaranja HAP, pri čemu 1 mol rastvorenog hidroksiapatita obezbeđuje PO_4^{3-} jone za taloženje 5 molova Pb^{2+} . Eksperimentalna vrednost dobijena u ovom radu iznosi 0,5 mmol Pb/g HAP. Ma i sar. (1993) su dobili sorpcioni kapacitet od 0,603 mmol Pb/g HAP, dok je Suzuki (1985) dobio vrednost od 1,93 mmol Pb/g HAP. Ali i najveća vrednost objavljena u literaturi je mnogo manja od teoretske vrednosti dobijene proračunima. Iz ovih podataka se može zaključiti da postoji neka forma inaktivacije hidroksiapatita u sistemu, te se ne može očekivati da će celokupna količina minerala biti upotrebljena za sorpciju olova iz rastvora. Razlog za ovu inaktivaciju je verovatno, inkapsulacija HAP-a novostvorenim fazom HPM-a koja se taloži na površini postojećih kristala.

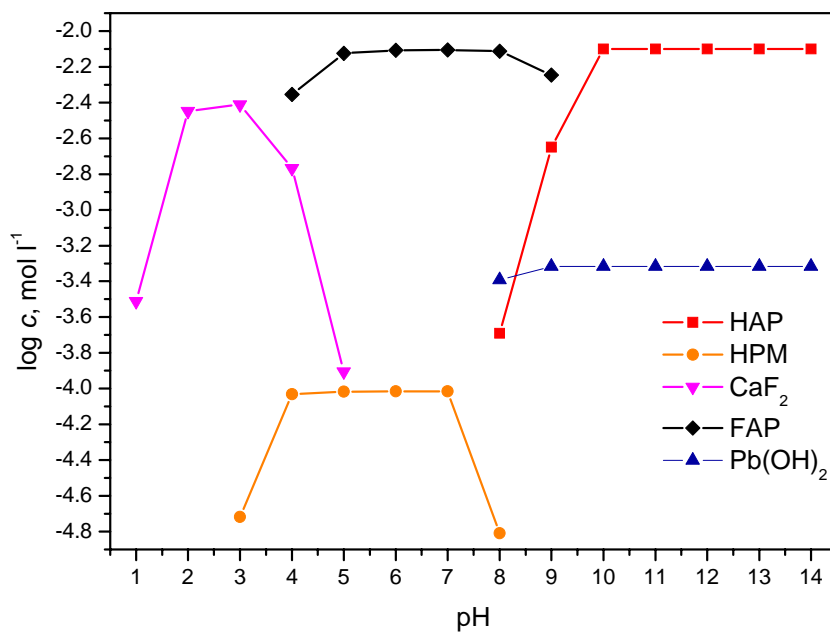
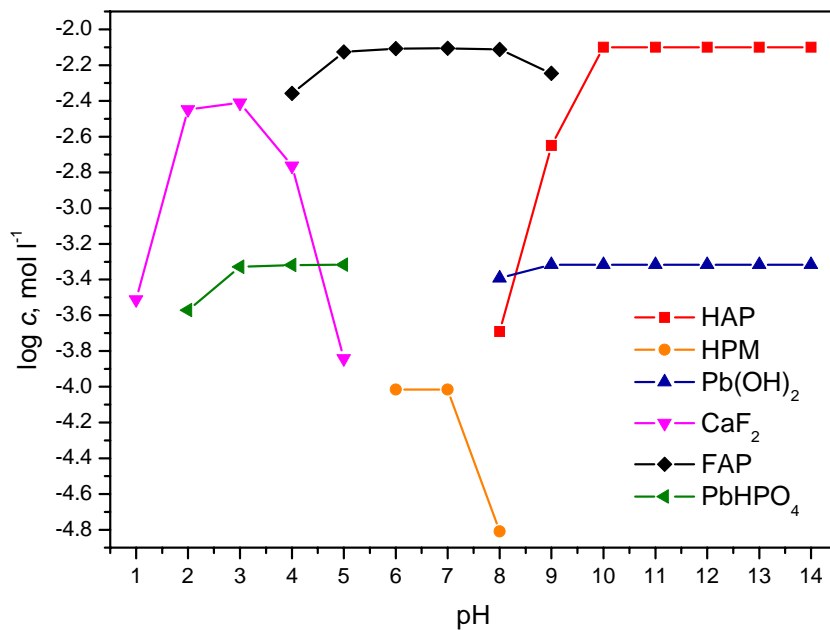
5.4.2 Primena Visual MINTEQ programa na sistem Pb/LA

U slučaju sistema Pb/LA, postoji značajna razlika između izračunate i eksperimentalnih vrednosti procenta Pb uklonjenog iz rastvora (99,95 % iz modela, 41,6 % iz eksperimenta) (tabela 5.9). Visual Minteq program predviđa dve čvrste faze u ravnoteži: fluorapatit i piromorfit. Proračuni pokazuju da bi ≈ 100 % olova bilo istaloženo, odnosno da je i ovde prisutan mehanizam rastvaranja prirodnog apatita i taloženja piromorfita. F^- joni koji bi nastali prilikom ovog procesa, ostaju u rastvoru, s obzirom na činjenicu da je HPM stabilnija faza od fluoropiromorfita $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$. Da bi utvrdili koji minerali mogu da se talože pri različitim pH vrednostima, proračun je urađen u opsegu oH od 1 do 14. Rezultati ovog proračuna dati su na slici 5.26.

Rezultati prikazani na slici 5.26 ukazuju da bi i u ovom slučaju došlo do formiranja hidroksiapiromorfita u intervalu pH od 6 do 8. U oblasti pH od 1 do 3, prirodni fluorapatit bi se potpuno rastvorio, a formirali bi se CaF_2 i $PbHPO_4$. U slučaju kad je onemogućeno taloženje $PbHPO_4$, HPM bi se formirao u oblasti pH od 3 do 8, kao i u sistemu Pb/HAP.

Termodinamički proračuni pokazuju da je mehanizam rastvaranja prirodnog fluorapatita i taloženja HPM moguć. Međutim, većina rezultata objavljenih u literaturi, kao i rezultati dobijeni u ovom radu ukazuju na to da je mehanizam sorpcije olova prirodnim apatitom komplikovaniji. Najmanje dva mehanizma su uključena u ovaj proces: površinska kompleksacija i inkorporacija jona olova u kristalnu rešetku prirodnog apatita. Međutim, na osnovu dosadašnjih podataka ne može se isključiti ni postojanje termodinamički povoljnog mehanizma rastvaranja prirodnog apatita i taloženja piromorfita.

a)



Slika 5.26 Minerali koji mogu biti formirani u sistemu Pb/LA pri različitim pH vrednostima a) svi minerali mogu da se talože, b) onemogućeno je taloženje PbHPO_4

5.5 Poređenje sorpcionih osobina HAP i LA

S obzirom na činjenicu da je cilj *in situ* metoda remedijacije da se upotrebom što jeftinijih, lako dostupnih sirovina, postignu što bolji rezultati, u ovom poglavlju je data uporedna analiza rezultata ispitivanja sintetičkog hidroksiapatita i prirodnog apatita iz ležišta Lisina. Sintetički hidroksiapatit predstavlja relativno skupu sintetičku supstancu koja se u velikom broju ispitivanja pokazala veoma efikasnom u stabilizaciji zagađenja teškim metalima. Sa druge strane, prirodni apatit iz ležišta Lisina predstavlja jeftinu alternativu za upotrebu na velikim prostorima. Zato je u ovom delu data uporedna analiza rezultata dobijenih za ova dva minerala.

Prirodni apatit iz ležišta Lisina sastoji se od tri minerala: fluorapatita (FA), kvarca (Q) i muskovita (M). XRD pikovi kvarca i muskovita ostali su nepromenjeni posle reakcije sa rastvorom Pb^{2+} , ali je došlo do značajne promene pikova fluorapatita iz LA, što ukazuje da je apatit mineral koji učestvuje u reakciji sorpcije olova.

Teoretskom analizom sistema hidroksiapatit/Pb utvrđeno je da Pb-supstituisani apatit (piromorfite) ima značajno veću stabilnost u odnosu na čisti HAP. Ova razlika u stabilnosti između HAP-a i piromorfita ukazuje na mogućnost korišćenja HAP-a kao sredstva za imobilizaciju olova u zagađenom zemljištu i vodotokovima. Rezultati takođe ukazuju na to da je imobilizacija olova pomoću HAP-a bazirana na formiranju nove, stabilnije faze piromorfita koja se taloži na površini HAP-a. Ovaj jednostepeni mehanizam imobilizacije olova je u saglasnosti sa mehanizmom koji su predložili razni autori, koji pretpostavlja da rastvaranjem HAP-a nastaju fosfatni joni, koji se zatim koriste za taloženje piromorfita iz vodenog rastvora. Sa druge strane, teoretska analiza sistema prirodni apatit/Pb, pokazuje da je inkorporacija olova u kristalnu rešetku LA u početku je praćena smanjenjem vrednosti $V(r_0)$ i zbog toga povećanjem stabilnosti sistema. Na osnovu teoretskog pristupa može se predvideti postojanje dva mehanizma imobilizacije olova korišćenjem LA. Prvi mehanizam predstavlja direktnu inkorporaciju jona olova iz rastvora u kristalnu rešetku LA. Drugi uključuje dvostepeni mehanizam, odnosno prvobitno taloženje Pb-apatita i zatim njegovu difuziju u čvrstu fazu LA.

Eksperimentalna ispitivanja kinetike sorpcije olova pokazuju da je proces uklanjanja olova iz rastvora korišćenjem HAP-a veoma brz u početnoj fazi. Posle ove

početne, veoma brze faze reakcije, sledi druga, sporija faza koja vodi do postizanja pseudo-ravnotežnog stanja. Sličan trend je uočen i kod sorpcije olova korišćenjem LA: prva veoma brza faza i sporija druga faza koja vodi do postizanja pseudo-ravnoteže. Na osnovu regresionih koeficijenata, kao i na osnovu izračunatih vrednosti ravnotežnih koncentracija, odabran je kinetički model pseudo-drugog reda za oba sistema na svim ispitivanim temperaturama. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je uticaj temperature na ova dva sistema različit. Konstanta brzine sorpcione reakcije u sistemu Pb/HAP postepeno opada sa povećanjem temperature, što ukazuje na egzotermnu prirodu ove reakcije. U slučaju sistema Pb/LA, rezultati su drugačiji i nešto teži za razumevanje s obzirom na to da je konstanta brzine na temperaturi 25 °C značajno veća od ostalih vrednosti. Ovi rezultati mogu ukazivati na prisustvo dva različita mehanizma koja su uključena u sorpciju olova pomoću LA: jedan od njih je dominantan na 25 °C, dok na povišenim temperaturama dolazi do izražaja drugi mehanizam koji kontroliše brzinu procesa.

Eksperimentalna ispitivanja adsorpcionih izoterma pokazuju da iako je oba sistema moguće opisati Langmuirovom adsorpcionom izotermom, rezultati ukazuju na različite oblike ovih izoterma. Langmuirov model pokazuje da hidroksiapatit ima veći sorpcioni kapacitet za olovo u odnosu na prirodni apatit iz ležišta Lisina. Vrednost konstante Freundlichovog modela, K_F , koja predstavlja meru sorpcionog kapaciteta je takođe veća kod sorpcije olova sintetičkim apatitom nego prirodnim apatitom.

Sorpcioni kapacitet LA na svim temperaturama je značajno niži od sorpcionog kapaciteta HAP na istim uslovima. Jedan od razloga za ovu činjenicu je to što uzorci prirodnog apatita sadrže 43,3 % minerala apatita. Drugi razlog može biti manja rastvorljivost prirodnog apatita u odnosu na sintetički HAP, kao i različiti mehanizmi koji dominiraju u ovim sistemima.

Na osnovu analize rezultata dobijenih u ovom radu, možemo zaključiti sledeće: oba ispitivana minerala (sintetički hidroksiapatit i prirodni apatit iz ležišta Lisina) mogu se uspešno primenjivati za stabilizaciju zagađenja olovom u zemljištima i podzemnim vodama, jer su proizvodi reakcija koji nastaju u oba sistema veoma stabilni. Bez obzira na sličnu strukturu ispitivanih minerala, dominantni mehanizmi sorpcije olova su različiti. Sorpcioni kapacitet sintetičkog hidroksiapatita je veći od sorpcionog kapaciteta

ispitivanog prirodnog apatita. Međutim, s obzirom na činjenicu da je osnovni mehanizam sorpcije olova hidroksiapatitom, rastvaranje HAP-a i taloženje piromorfita na površini postojećih čestica, u procesu sorpcije dolazi do inaktivacije ovog minerala. Sa druge strane, prednost upotrebe prirodnog apatita je što ne postoji ova forma inaktivacije, tako da celokupna količina minerala može biti upotrebljena tokom procesa sorpcije. Za optimalnu upotrebu ova dva minerala u stabilizaciji zagađenja teškim metalima, može se predložiti korišćenje sintetičkog apatita na mestima visokih koncentracija zagađenja teškim metalima na relativno malim prostorima, dok se upotreba prirodnog apatita iz ležišta Lisina preporučuje za zaštitu velikih područja, na kojima koncentracije teških metala nisu visoke.

6. ZAKLJUČAK

U okviru ove teze proučavani su mehanizmi sorpcije teških metala korišćenjem sintetičkog apatita (HAP) i prirodnog apatita iz ležišta Lisina (LA). Dobijeni su sledeći najvažniji rezultati:

- Formiran je teoretski pristup za utvrđivanje stabilnosti matrice čvrsta faza/zagađujuća supstanca, koji je baziran na izračunavanju jon-jon interakcionih potencijala $V(r_0)$. U radu je pokazano da izračunavanje parametra $V(r_0)$ može da predstavlja efikasan način preselekcije minerala koji bi se koristio za imobilizaciju teških metala u procesu *in situ* remedijacije zagađenja.
- Model jon-jon interakcionih potencijala primenjen je na sisteme Cd/hidroksiapatit, Pb/hidroksiapatit, Pb/prirodni apatiti, kao i na sistem As/hidroksiapatit. Utvrđena je stabilnost serija čvrstih rastvora koji mogu da se formiraju u ovim sistemima i određena je najstabilnija forma koja se pri tome javlja. Na osnovu ovih rezultata predloženi su i mehanizmi koji mogu biti dominantni u pojedinim ispitivanim sistemima.
- Eksperimentalno je ispitivana kinetika sorpcije olova iz vodenog rastvora korišćenjem sintetičkog hidroksiapatita i prirodnog apatita iz ležišta Lisina na temperaturama 25 °C, 37 °C i 50 °C. Eksperimentalni rezultati pokazuju da je proces uklanjanja olova iz rastvora korišćenjem HAP-a i LA-a dvofazan proces: prva veoma brza faza i sporija druga faza koja vodi do postizanja pseudo-ravnoteže. Sorpcioni kapacitet LA na svim temperaturama je značajno niži od sorpcionog kapaciteta HAP na istim uslovima.
- U cilju određivanja konstanti brzine reakcije, na eksperimentalne podatke su primenjena dva najrasprostranjenija kinetička modela koja se koriste za

sorpcione procese: kinetički model pseudo-prvog reda i kinetički model pseudo-drugog reda. Na osnovu regresionih koeficijenata, kao i na osnovu izračunatih vrednosti ravnotežnih koncentracija, odabran je kinetički model pseudo-drugog reda za oba sistema na svim ispitivanim temperaturama.

- Izvršeno je eksperimentalno određivanje sorpcionih izotermi za sisteme HAP/Pb i LA/Pb. Eksperimentalni podaci su modelovani pomoću pet adsorpcionih izotermi korišćenjem nelinearne regresione analize. Na osnovu ANOVA statističke analize, kao ukupno najbolji model, preporučuje se Freundlichov model u oba sistema.

- U radu je izvršeno izračunavanje termodinamičke konstante ravnoteže, K_e^0 , kao i ΔG^0 . Dobijene vrednosti ΔG^0 su veće za sistem Pb/HAP, nego za sistem Pb/LA, što ukazuje na veću spontanost procesa sorpcije olova sintetičkim hidroksiapatitom u odnosu na prirodni apatit.

Rezultati dobijeni u okviru ove teze pokazuju da se oba ispitivana apatita (HAP i LA) mogu uspešno koristiti za imobilizaciju teških metala, s obzirom na činjenicu da su proizvodi koji se dobijaju u reakcijama imobilizacije značajno stabilniji od polaznih materijala. Ova činjenica je od suštinske važnosti za *in situ* metode stabilizacije zagađenja. U radu je, na osnovu eksperimentalnih ispitivanja, utvrđeno da sintetički hidroksiapatit ima veći sorpcioni kapacitet od prirodnog apatita iz ležišta Lisina. Međutim, s obzirom na činjenicu da se zagađenje teškim metalima nalazi na velikim površinama, te da su za remedijaciju potrebne velike količine minerala, prirodni apatit iz ležišta Lisina predstavlja mnogo jeftiniju alternativu sintetičkom hidroksiapatitu.

Eksperimentalna merenja i modelovanje sorpcije olova pomoću sintetičkog hidroksiapatita i prirodnog apatita iz ležišta Lisina izvršena u ovoj tezi, pomoći će boljem razumevanju mehanizama uključenih u ove procese, sa ciljem da se omogući praktična primena prirodnog apatita za remedijaciju zemljišta i podzemnih voda zagađenih teškim metalima.

LITERATURA

Adriano, D.C., Wenzel, W.W., Vangronsveld, J., Bolan, N.S., 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122, 121-142

Alonso, J.A., March, N.H., 1989. *Electrons in Metals and Alloys*, Academic Press, London

Andres-Verges, M., Higes-Rolando, F.J., Valenzuela-Calahorro, C., Gonzalez-Diaz, P.F., 1983. On the structure of calcium-lead apatites. *Spectrochim. Acta A* 39, 1077-1082

Arnich, N., Lanhers, M.C., Laurensot, F., Podor, R., Montiel, A., Burnel, D., 2003. In vitro and in vivo studies of lead immobilization by synthetic hydroxyapatite. *Environ. Pollut.* 124, 139-149

Baillez, S., Nzihou, A., Bernache-Assolant, D., Champion, E., Sharrock, P., 2007. Removal of aqueous lead ions by hydroxyapatites: Equilibria and kinetic processes. *J. Hazard. Mater.* 139, 443-446

Basta, N.T., McGowen, S.L., 2004. Evaluation of chemical immobilization treatment for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environ. Pollut.* 127, 73-82

Basta, N.T., Gradwohl, R., Snethen, K.L., Schroder, J.L., 2001. Chemical immobilization of lead, zink and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *J. Environ. Qual.* 30, 1222-1230

Bigi, A., Gandolfi, M., Gazzano, M., Ripamonti, A., Roveri, N., Thomas, S.A., 1991. Structural modifications of hydroxyapatite induced by lead substitution for calcium. *J. Chem. Dalton. Trans.* 11, 2883-2886

Bothe, J.V., Brown, P.W., 1999a. The stabilities of calcium arsenates at 23±1°C. *J. Hazard. Mater.* 69, 197-207

Bothe, J.V., Brown, P.W., 1999b. Arsenic Immobilization by Calcium Arsenate Formation. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3806-3811

- Bothe, J.V., Brown, P.W., 2000. Apatite formation in the CaO-PbO-P₂O₅-H₂O system at 23°±1°C. *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 612-616
- Bothe, J.V., Brown, P.W., 2002. CaO-As₂O₅-H₂O System at 23° ± 1°C. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 221-224
- Brown, S., Christensen, B., Lombi, E., McLaughlin, M., McGrath, S., Colpaert, J., Vangronsveld, J., 2005. An iner-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb and Zn *in situ*. *Environ. Pollut.* 138, 34-45
- Campbell, C.G., Garrido, F., Illera, V., Garcia-Gonzalez, M.T., 2006. Transport of Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with phosphogypsum, sugar foam and phosphoric rock. *Appl. Geochem.* 21, 1030-1043
- Cao, X., Ma, L.Q., Chen, M., Satya, P., Singh, S., Harris, W., 2002. Impacts of Phosphate Amendments on Lead Biogeochemistry at a Contaminated Site. *Environ. Sci. Techol* 36, 5296-5304
- Cao, R.X., Ma, L.Q., Chen, M., Singh, S.P., Harris, W.G., 2003. Phosphate induced metal immobilization in a contaminated site. *Environ. Pollut.* 122, 19-28
- Cao, X., Ma, L.Q., Rhue, D.R., Appel, C.S., 2004. Mechanisms of lead, copper, and zink retention by phosphate rock. *Environ. Pollut.* 131, 435-444
- Cao, X., Ma, L.Q., Singh, S.P., Zhou, O., 2008. Phosphate-induced lead immobilization from different lead minerals in soils under varying pH conditions. *Environ. Pollut.* 152, 184-192
- Chen, X., Wright, J.V., Conca, J.L., Peurrung, L.M., 1997a. Evaluation of Heavy Metal Remediation Using Mineral Apatite. *Water Air Soil Poll.* 98, 57-78
- Chen, X.B., Wright, J.V., Conca, J.L., Peurrung, L.M., 1997b. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite. *Environ. Sci. Techol.* 31, 624-631.
- Chen, S., Ma, Y., Chen, L., Wang, L., Guo, H., 2010. Comparison of Pb(II) immobilized by bone char meal and phosphate rock: Characterization and kinetic study. *Arch. Environ. Con. Tox.* 58, 24-32
- Chlopecka, A., Adriano, D.C., 1997. Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. *Sci. Total Environ.* 207, 195-206
- Chrysochoou, M., Dermatas, D., Grubb, D.G., 2007. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: The unclear role of phosphate. *J. Hazard. Mater.* 144, 1-14
- Conca, J.L., Wright, J., 2006. An Apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd. *Appl. Geochem.* 21, 1288-1300
- Conca, J.L., 1997. Phosphate-Induced Metal Stabilization (PIMS), Final Report to the U. S. Environmental Protection Agency #68D60023, Research Triangle Park

- Conca, J.L., Wright, J. 2001. Treatment of metal-contaminated leachates utilizing fish bones and fish hard parts. United States Patent, Number 6,217,775
- Cotter-Howells, J. and Caporn, S., 1996. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Appl. Geochem.* 11, 1288-1300
- Cotter-Howells, J., Thornton, I., 1991. Sources and pathways of environmental lead to children in a Derbyshire mining village. *Environ. Geochem. and Health* 13, 127-135
- Cotter-Howells, J., Champness, P.E., Charnock, J.M., Patrick, R.A., 1994. Identification of pyromorphite in mine-waste contaminated soils by ATEM and EXAFS. *Europ. J. Soil Sci.* 45, 393-402
- Dalpi, M., Karayianni, E., Koutsoukos, P.G., 1993. Inhibition of Hydroxyapatite Formation in Aqueous Solutions by Zinc and 1,2-Dihydroxy-1,2-bis(dihydroxyphosphonyl)etane. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 965-969
- Environmental Performance Review: Yugoslavia, Economic Commission for Europe, Committee on Environmental Policy, United Nations, Geneva, 2003.
- Europe's Environment: the 3rd Assessment, Chapter on Soil Degradation, European Environment Agency, Office for Official Publ. of E.C., Luxembourg, 2003.
- Fedoroff, M., Jeanjean, J., Rouchaud, J.C., Mazerolles, L., Trocellier, P., Maireles-Torres, P., Jones, D.J., 1999. Sorption kinetics and diffusion of cadmium in calcium hydroxyapatites, *Sol. State Sci.* 1, 71-84.
- Flora, N.J., Yoder, C.H., Donald Brooke Jenkins, H., 2004. Lattice Energies of Apatites and the Estimation of $\Delta H_f^\circ(\text{PO}_4^{3-}, \text{g})$. *Inorg. Chem.* 43, 2340-2345
- Giles, C.H., Smith, D., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, Part I. Theoretical, *J. of Coll. & Interf. Sci.*, 47, 755-765.
- Gustafsson, J.P., 2000. Visual Minteq 2.30 [online] Available at <http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftWare/Vminteq/index.htm>, verified June 2010
- Hardison, D.W., Ma, L.Q., Luongo, T., Harris, W.G., 2004. Lead contamination in shooting range soils from abrasion of lead bullets and subsequent weathering. *Sci. Total Environ.* 328, 175-183
- Harrison, W.A., 1966. Pseudopotentials in the Theory of Metals, Benjamin, New York
- Hashimoto, Y. and Sato, T., 2007. Removal of aqueous lead by poorly-crystalline hydroxyapatites. *Chemosphere* 69, 1775-1782
- Hettiarachi, G.M., Pierzynski, G.M., Ransom, M.D., 2001. *In situ* stabilization of soil lead using phosphorus. *J. Environ. Qual.* 30, 1214-1221

- Hettirachchi, G., Pierzynski, G.M., Ransom, M.D., 2000. *In Situ* Stabilization of Soil Lead Using Phosphorus and Manganese Oxide. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4614-4619
- Hodson, M.E., Valsami-Jones, E., Cotter-Howells, J.D., 2000. Bonemeal additions as a remediation treatment for metal contaminated soil, *Environ. Sci. Technol.* 34, 3501-3507.
- Ioannidis, Th., Zouboulis, A.I., 2003. Detoxification of a highly toxic lead-loaded industrial solid waste by stabilization using apatites, *J. Hazard. Mater. B* 97, 173-191.
- Kaludjerovic, T., Dudukovic, A., Plecas, I., Raicevic, S., 2000. Natural apatite - an efficient and inexpensive material for large-scale remediation of lead contamination, *Proc. 5th Int. Symp. Environmental Contamination in Central and Eastern Europe*, Prague, Czech Republic, pp. 702-708.
- Kaluđerović, T., Duduković, A., Raičević, S., 2001. Remediation of environment contaminated by lead using synthetic and natural apatites, *Hem. Ind.* 55(3) 114-119
- Kaluđerović-Radoičić, T., Raičević, S., 2008. *In situ* lead stabilization using natural and synthetic apatite, *CI&CEQ* 14 (4) 269-271
- Kaludjerovic-Radoicic, T., Raicevic, S., 2010. Aqueous Pb sorption by synthetic and natural apatite: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 503–510
- Knox, A.S., Kaplan, D.I., Paller, M.H., 2006. Phosphate sources and their suitability for remediation of contaminated soils. *Sci. Total Environ.* 357, 271-279
- Kozai, N., Ohnuki, T., Komarneni, S., Kamiya, T., Sakai, T., Oikawa, M., Satoh, T., 2003. Uptake of cadmium by synthetic mica and apatite: Observation by micro-PIXE, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 210, 513-518.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Manage.* 28, 215-225
- Laperche, V., Logan, T.J., Gaddam, P., Traina S.J., 1997. Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2745-2753
- Laperche, V., Traina, S.J., Gaddam, P., Logan, T.J., 1996. Chemical and Mineralogical Characterizations of Pb in a Contaminated Soil: Reactions with Synthetic Apatite. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3321-3326
- Lower, S.K., Maurice, P.A., Traina, S.J., 1998a. Simultaneous dissolution of hydroxylapatite and precipitation of hydroxypyromorphite: direct evidence of homogeneous nucleation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1773-1780.
- Lower, S.K., Maurice, P.A., Traina, S.J., Carlson, E.H., 1998b. Aqueous Pb sorption by hydroxylapatite: Applications of atomic force microscopy to dissolution, nucleation, and growth studies, *Am. Mineral.* 83, 147-158.

- Lusvardi, G., Malavasi, G., Menabue, L., Saladini, M., 2002. Removal of cadmium ion by means of synthetic hydroxyapatite, *Waste Manag.* 22, 853-857.
- Lusvardi, G., Menabue, L., Saladini, M., 1997. Factors Influencing the Removal of Pb(II) Ion by Means of Hydroxyapatite. *Ann. Chim.-Rome* 87, 337-351
- Ma, Q.Y., Traina, S.J., Logan, T.J., Ryan, J.A., 1993. *In situ* lead immobilization by apatite, *Environ. Sci. Technol.* 27, 1803-1810.
- Ma, Q.Y., Logan, T.J., Traina, S.J., Ryan, J.A., 1994a. Effects of NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} and CO_3^{2-} on Pb^{2+} Immobilization by Hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.* 28, 408-418
- Ma, Q.Y., Traina, S.J., Logan, T.J., Ryan, J.A., 1994b. Effects of Aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb Immobilization by Hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1219-1228
- Ma, Q.Y., Logan, T.J., Traina, S.J., 1995. Lead immobilization from aqueous solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1118-1126
- Ma, L.Q., 1996. Factors Influencing the Effectiveness and Stability of Aqueous Lead Immobilization by Hydroxyapatite. *J. Environ. Qual.* 25, 1420-1429
- Ma, L.Q., Rao, G.N., 1997a. Effects of Phosphate Rock on Sequential Chemical Extraction of Lead in Contaminated Soils. *J. Environ. Qual.* 26, 788-794
- Ma, L.Q., Choate, A.L., Rao, G.N., 1997b. Effects of Incubation and Phosphate Rock on Lead Extractability and Speciation in Contaminated Soils. *J. Environ. Qual.* 26, 801-807
- Mandjiny, S., Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Fedoroff, M., Jeanjean, J., Rouchaud, J.C., Toulhoat, N., Potocek, V., Loos-Nesovic, C., Maireles-Torres, P., Jones, D., 1998. Calcium hydroxyapatites: evaluation of sorption properties for cadmium ions in aqueous solution, *J. Mater. Sci.* 33, 5433-5439.
- Maneck, M., Maurice, P.A., Traina, S.J., 2000. Kinetics of Aqueous Pb Reaction With Apatites. *Soil. Sci.* 165, 920-933
- Martin, W.A., Larson, S.L., Felt, D.R., Wright, J., Griggs, C.S., Thompson, M., Conca, J.L., Nestler, C.C., 2008. The effect of organics on lead sorption onto Apatite II. *Appl. Geochem.* 23, 34-43
- Martinez, C.E., Jacobson, A.R., McBride, M.B., 2004. Lead Phosphate Minerals: Solubility and Dissolution by Model and Natural Ligands. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5584-5590
- Mavropoulos, E., Rossi, A.M., Costa, A.M., Perez, C.A.C., Moreira, J.C., Saldanha, M., 2002. Studies on the Mechanisms of Lead Immobilization by Hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1625-1629

- Mavropoulos, E., Rocha, N.C.C., Moreira, J.C., Rossi, A.M., Soares, G.A., 2004. Characterization of phase evolution during lead immobilization by synthetic hydroxyapatite. *Mater. Charact.* 53 (71-78)
- Mavropoulos, E., da Rocha, N.C.C., Moreira, J.C., Bertolino, L.C., Rossi, A.M., 2005. Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} Ions Uptake by Brazilian Phosphate Rocks. *J. Braz. Chem. Soc.* 16, 62-68
- Mavropoulos, E., da Rocha, N.C.C., Moreira, J.C., Rossi, A.M., Soares, G.A., 2004. Characterization of phase evolution during lead immobilization by synthetic hydroxyapatite. *Mater. Charact.* 53, 71-79
- Mcgrellis, S., Serafini, J.N., Jeanjean, J., Pastol, J.L., Fedoroff, M., 2001. Influence of the sorption protocol on the uptake of cadmium ions in calcium hydroxyapatite, *Sep. Purif. Technol.* 24, 129-138.
- Miyake, M., Ishigaki, K., Suzuki, T., 1986. Structure refinements of Pb^{2+} ion-exchanged apatites by X-ray powder pattern-fitting. *J. Solid State Chem.* 61, 230-235
- Monteil-Rivera, F., Fedoroff, M., 2002. Sorption of Inorganic Species on Apatites from Aqueous Solutions, in: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, New York, pp. 1-26.
- Mouflih, M., Aklil, A., Jahroud, N., Gourai, M., Sebti, S., 2006. Removal of lead from aqueous solutions by natural phosphate. *Hydrometallurgy* 81, 219-225
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Eng. Geol.* 60, 193-207
- Prasad, M., Amritphale, S.S., Saxena, S., Chandra, N., 2000a. Separation of lead ions on francolite surfaces. *Sep. Sci. Technol.* 35, 2431-2442
- Prasad, M., Saxena, S., Amritphale, S.S., Chandra, N., 2000b. Kinetics and Isotherms for Aqueous Lead Adsorption by Natural Minerals. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 3034-3037
- Raičević, S., Kaluđerović, T., Smičiklas, I., Plečaš, I., 2000a. Synergic effect of morphology and stability of the solid matrix/impurity system on the sorption capacity of hydroxyapatite (HAP) for the immobilization of heavy metals (Pb, Cd and Sr). 2nd international conference of the chemical societies of the south-eastern European countries, Halkidiki, Greece
- Raicevic, S., Kaludjerovic-Radoicic, T., Zouboulis, A.I., 2005. *In situ* stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification. *J. Hazard. Mater.* 117, 41-53
- Raicevic, S., Lalovic, D.I., Veljkovic, V., 1997. The procedure for the optimization of the process of immobilization of metals by solid matrix, Yu. Patent File No. P269/97.

- Raičević, S., Mandić, M., Kaluđerović, T., 2000b. Theoretical basis of remediation of heavy metal contamination by apatite. 3rd international Yugoslav nuclear society conference, Belgrade, Yugoslavia
- Raicevic, S., Plecas, I., Lalovic D.I., Veljkovic, V., 1999. Optimization of immobilization of strontium and uranium by solid matrix, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 556, 135-142
- Raičević, S., Stanić, V., Kaluđerović-Radoičić, T., 2007. Theoretical Assessment of Calcium Arsenates Stability: Application in the Treatment of Arsenic Contaminated Waste, Mater. Sci. Forum 555, 131-136
- Raicevic, S., Vukovic, Z., Lizunova, L.T., Komarov, V.F., 1996. The uptake of strontium by calcium phosphate phase formed at an elevated pH, J. Radioanal. Nucl. Chem. 204, 363-370.
- Ruby, M.V., Davis, A., Nicholson, A., 1994. *In situ* formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead, Environ. Sci. Technol. 28, 646-654.
- Ryan, J.A., Scheckel, K.G, Berti, W.R, Brown, S.L., Casteel, S.W, Chaney, R.L., Hallfrisch, J., Doolan, M., Grevatt, P., Maddaloni, M. and Mosby, D., 2004. Reducing Children's Risk from Lead in Soil, Environ. Sci. Technol. 38(1), 18A-24A.
- Saxena, S., D'Souza, S.F., 2006. Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral. Environ. Int. 32, 199-202
- Sery, A., Manceau, A., Greaves, G.N., 1998. Chemical state of Cd in apatite phosphate ores as determined by EXAFS spectroscopy, Am. Mineral. 81, 864-873.
- Shashkova, I.L., Rat'Ko, A.I., Kitikova, N.V., 1999. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by alkaline-earth metal phosphates. Colloid. Surface A 160 (3), 207-215
- Shevade, A.V., Erickson, L., Pierzynski, G., Jiang, S., 2001. Formation and stability of substituted pyromorphite: a molecular modeling study, J. Hazard. Sub. Res. 3, 1-11.
- Shi, Z., Erickson, L.E., 2001. Mathematical model development and simulation of *in situ* stabilization in lead-contaminated soils. J. Hazard. Mater. B 87, 99-116
- Singh, S.P., Ma, L.Q., Harris, W.G., 2001. Heavy metal interactions with phosphatic clay: Sorption and desorption behavior. J. Environ. Qual. 30, 1961-1968
- Službeni glasnik Republike Srbije, Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja, br 23/94, Beograd 1994
- Smičiklas, I.D., Milonjić, S.K., Pfendt, P., Raičević, S., 2000. The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxapatite. Sep. Purif. Technol. 18, 185-194

- Sneddon, I.R., Orueetxebarria, M., Hodson, M.E., Schofield, P.F., Valsami-Jones, E., 2006. Use of bone meal amendments to immobilize Pb, Zn and Cd in soil: A leaching coloumn study. *Environ. Pollut.* 144, 816-825
- Stanforth, R., Qiu, J., 2001. Effect of phosphate treatment on the solubility of lead in contaminated soil. *Environ. Geol.* 41, 1-10
- Sugiyama, S., Fukuda, N., Matsumoto, H., Hayashi, H., Shigemoto, N., Hiraga, Y., Moffat, J.B., 1999. Interdependence of Anion and Cation Exchanges in Calcium Hydroxyapatite: Pb^{2+} and Cl^- . *J. Colloid. Interf. Sci.* 220 (2), 324-328
- Suzuki, T., Hatsushika, T., Miyake, M., 1982. Synthetic Hydroxyapatites as Inorganic Cation Exchangers, Part 2. *J. Chem. Faraday Trans. 1* 3605-3611
- Suzuki, T., Ishigaki, K., Ayuzawa, N., 1985. Removal of Toxic Pb^{2+} Ions by Synthetic Hydroxyapatites. *Chem. Eng. Commun.* 34, 143-151
- Suzuki, T., Ishigaki, K., Miyake, M., 1984. Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers: Part 3 – Exchange characteristics of lead ions (Pb^{2+}), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 80, 3157-3165.
- Takeuchi, Y., Arai, H., 1990. Removal of coexisting Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from water by addition of hydroxyapatite powder. *J. Chem. Eng. Jpn.* 23 (1), 75-80
- Takeuchi, Y., Suzuki, T., Arai, H., 1988. A study of equilibrium and mass transfer in processes for removal of heavy-metals ions by hydroxyapatite. *J. Chem. Eng. Jpn.* 21 (1), 98-100
- Traina, S., Laperche, V., 1999. Contaminant bioavailability in soils, sediments and aquatic environments. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96, 3365-3371
- United Nations Environment Programme 2000., Spill of liquid and suspended waste at the aurul S.A. retreatment plant in Baia Mare, Report
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1992. Mercury and Arsenic Wastes: Removal, Recovery, Treatment and Disposal, Noyes Data Corporation, New Jersey USA
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1995a. Abstracts of remediation case studies, EPA-542-R-95-001, Washington, USA
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1995b. Contaminants and Remedial Options at Selected Metal-Contaminated Sites, EPA 540. R-95/512. Washington, USA
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1997. Recent development for *in situ* treatment of metal contaminated soils, EPA-542-R-97-004, Washington, USA

- Valsami-Jones, E., Ragnarsdottir, K.V., Putnis, A., Bosbach, D., Kemp, A.J., Cressey, G., 1998. The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2-7. *Chem. Geol.* 151, 215-233
- Veljkovic, V., Janjic, J., Tosic, B.S., 1978. Ion-ion interaction and superconductivity of metals and intermetallic compounds, *J. Mater. Sci.* 13, 1138-1140.
- Veljkovic, V., Lalovic, D.I., 1973. General model pseudopotential for positive ions, *Phys. Lett.* 45A, 59-62.
- Wang, Y.M., Chen, T.C., Yeh, K.J., Shue, M.F., 2001. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. *J. Hazard. Mater.* B88, 63-74
- Wright, J.V., Conca, J.L., 2003. Remediation of Groundwater Contaminated with ZN, Pb and Cd Using ApatiteII. *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series 1*, Szeged
- Xenidis, A., Stouraiti, C., Papassiopi, N., Stabilization of Pb and As in soils by applying combined treatment with phosphates and ferrous iron. *J. Hazard. Mater.* 177 (1-3), 929-937
- Xu, H.Y., Yang, L., Wang, P., Liu, Y., Peng, M.S., 2008. Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite, *J. Environ. Manage.* 86, 319-328
- Xu, Y and Schwartz, F.W., 1994. Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions, *J. Contam. Hydrol.* 15, 187-206
- Yang, J., Mosby, D.E., Casteel, S.W., Blanchar, R.W., 2001. Lead Immobilization Using Phosphoric Acid in a Smelter-Contaminated Urban Soil. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3553-3559
- Zhang, P., Ryan, J.A., 1998. Formation of pyrmporpite in anglesite-hydroxyapatite suspension under varying pH conditions. *Environ. Sci. Techol.* 32, 3318-3324
- Zhang, P., Ryan, J.A., 1999a. Transformation of Pb(II) from cerrusite to chloropyromorphite in the presence of hydroxyapatite under varying conditions of pH. *Environ. Sci. Techol.* 33, 625-630
- Zhang, P., Ryan, J.A., 1999b. Formation of chloropyromorphite from galena (PbS) in the presence of hydroxyapatite. *Environ. Sci. Techol.* 34, 618-624
- Zhang, P., Ryan, J.A., Yang, J., 1998. In vitro Pb solubility in the presence of hydroxyapatite. *Environ. Sci. Techol.* 32, 2763-2768
- Zwonitzer, J., Pierzynski, G., Hettiarachi, G., 2003. Effects of phosphorus additions on lead, cadmium and zink bioavailabilities in a metal-contaminated soil, *Water Air Soil Poll.* 143, 193-209

LISTA SIMBOLA

a, b, c	parametri kristalne rešetke
A, B, g	konstante Redlich-Petersonove izoterme
A, B, n	konstante Koble-Corriganove izoterme
c	koncentracija jona u rastvoru
d	prečnik
E	energija
ΔG_f^0	standardna Gibsova slobodna energija
h	početna brzina sorpcije
ΔH_f^0	standardna entalpija stvaranja
IAP	produkt aktivnosti jona
k_1, k_2	konstante brzine reakcije
K'_e	prividna konstanta ravnoteže
K_e^0	termodinamička konstanta ravnoteže
K_F	Fermijev talasni broj
K_F	konstanta Freundlichove izoterme
K_L	Langmuirova ravnotežna konstanta
K_{sp}	produkt rastvorljivosti
L	veličina kristala
m	broj eksperimentalnih tačaka
n	konstanta Freundlichove izoterme
N	broj atoma
p	broj parametara u modelu
q	količina adsorbovane supstance
q_m	maksimalni sorpcioni kapacitet
r	rastojanje između atoma
r_{ij}	rastojanje između atoma i i j
R	univerzalna gasna konstanta
R^2	koeficijent korelacije
R_L	parametar ravnoteže
ΔS_f^0	standardna promena entropije
S.E.	standardna greška

SSE	suma kvadrata odstojanja
<i>SI</i>	indeks zasićenja
<i>t</i>	vreme
<i>T</i>	temperatura
$V(r)$	jon-jon interakcioni potencijal
$V(r_0)$	minimum funkcije jon-jon interakcionog potencijala
V_c	zapremina kristalne rešetke
<i>W</i>	faktor oblika elektron-jon interakcionog potencijala
Z^*	valentni broj atoma

Donji indeksi

<i>0</i>	početna vrednost
<i>cal</i>	računske vrednosti
<i>e</i>	ravnotežno
<i>exp</i>	eksperimentalne vrednosti
<i>i, j</i>	oznaka eksperimentalne tačke
<i>s</i>	čvrsta faza
<i>sor</i>	sorbovano
<i>t</i>	za vreme t

Grčka slova

α_1, α_2	koeficijenti
Ω	zapremina atoma

Prilog – tabelle

Tabela P1 Rezerve nemetalnih sirovina u Srbiji na dan 31. decembar 1993. u '000 tona

Sirovine	Bilans	U eksploataciji	Van bilansa	Potencijal	Ukupne rezerve
Magneziti	14.551	9.966	13.219	9.293	37.063
Duniti	69.147	58.775	-	1.000	70.147
Ukupne karbonatne sirovine *	388.517	344.398	30.961	814.272	1.233.750
Ca-Mg karbonatne sirovine, dolomiti	102.612	80.559	-	720.866	823.478
Ca (Mg) karbonatne sirovine	285.905	263.839	30.961	93.406	410.272
Bariti	1.265	1.157	525	260	2.050
Kvarcne sirovine	32.976	29.271	13.803	31.900	78.679
Kvarcni pesak i šljunak	106.375	86.317	55.620	314.337	476.332
<i>Fosfati</i>	<i>93.151</i>	<i>-</i>	<i>13.464</i>	<i>250.000</i>	<i>396.615</i>
Bentoniti	33.356	166	10.039	76.370	119.765
Refractory and keramička glina	39.514	19.503	22.138	152.770	214.422
Kaolin	62.812	56.149	431	34.229	97.472
Gips i anhidrit	11.885	7.902	-	-	11.885
Chrysotile asbestos	101.661	91.667	33.792	276.869	412.322
Fluorit	706	677	15	800	1.521
Feldspat	13.007	9.946	194	60.000	146.208
Wollastonite	1.336	-	-	656	1.992
Diatomit	467	420	397	200	1.064
Zeoliti	419	398	988		1.407
Rude bora	24	-	-	215	239

Izvor: Bilans ukupnih sirovina u Saveznoj republici Jugoslaviji, Ministarstvo industrije, 1995.

Tabela P2 Izabrane numeričke vrednosti jon-jon interakcionog potencijala $V(r_0)$ za sistem $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{AsO}_4)_x(\text{OH})_2$.

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{AsO}_4)_x(\text{OH})_2$					
x	Hemijska formula	Z^*	Ω (a.j.) ³	r_0 a.j.	$V(r_0)$ 10^{-2} Ry
0	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	4,727	258,01	1,35	-2,65
0,1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,9}(\text{AsO}_4)_{0,1}(\text{OH})_2$	4,750	258,24	1,35	-1,90
0,2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,8}(\text{AsO}_4)_{0,2}(\text{OH})_2$	4,773	258,48	1,35	-1,26
0,5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{AsO}_4)_{0,5}(\text{OH})_2$	4,841	259,17	1,34	-0,12
0,7	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,3}(\text{AsO}_4)_{0,7}(\text{OH})_2$	4,887	259,66	1,34	-0,03
1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{AsO}_4)_1(\text{OH})_2$	4,955	260,37	1,33	-0,90
1,5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{AsO}_4)_{1,5}(\text{OH})_2$	5,068	261,56	1,33	-4,89
2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$	5,182	262,75	1,32	-11,50
2,5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{AsO}_4)_{2,5}(\text{OH})_2$	5,295	263,94	1,31	-19,84
3	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_2$	5,409	265,14	1,30	-28,88
3,5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{AsO}_4)_{3,5}(\text{OH})_2$	5,523	266,34	1,30	-37,64
4	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_2$	5,636	267,55	1,29	-45,33
4,5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{1,5}(\text{AsO}_4)_{4,5}(\text{OH})_2$	5,750	268,76	1,28	-51,38
5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_1(\text{AsO}_4)_5(\text{OH})_2$	5,864	269,97	1,28	-55,50
5,5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{0,5}(\text{AsO}_4)_{5,5}(\text{OH})_2$	5,977	271,19	1,27	-57,60
5,6	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{0,4}(\text{AsO}_4)_{5,6}(\text{OH})_2$	6,000	271,43	1,27	-57,79
5,7	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{0,3}(\text{AsO}_4)_{5,7}(\text{OH})_2$	6,023	271,68	1,27	-57,91
5,8	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{0,2}(\text{AsO}_4)_{5,8}(\text{OH})_2$	6,045	271,92	1,27	-57,95
5,9	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{0,1}(\text{AsO}_4)_{5,9}(\text{OH})_2$	6,068	272,17	1,27	-57,92
6	$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$	6,091	272,41	1,26	-57,83

Tabela P3 Rezultati sorpcionih eksperimenata u sistemu hidroksiapatit/Pb na 25 °C

$c(\text{Pb}^{2+})_{\text{poč}}$ mg l ⁻¹	$c(\text{Pb}^{2+})_{\text{poč}}$ mmol l ⁻¹	Početni odnos mmol Pb/ g LA	$c(\text{Pb}^{2+})_{\text{e}}$ mg l ⁻¹	$c(\text{Pb}^{2+})_{\text{e}}$ mmol l ⁻¹	$c(\text{Ca}^{2+})_{\text{e}}$ mg l ⁻¹	$c(\text{Ca}^{2+})_{\text{e}}$ mmol l ⁻¹	Ca/Pb	$q(\text{Pb}^{2+})$ mmol Pb/ g LA
5	0,0241	0,0060	<1	<0,0048	3,0	0,0749	3,1018	0,0060
5	0,0241	0,0060	<1	<0,0048	3,8	0,0948	3,9289	0,0060
10	0,0483	0,0121	<1	<0,0048	4,3	0,1073	2,2230	0,0121
10	0,0483	0,0121	<1	<0,0048	4,5	0,1123	2,3263	0,0121
25	0,1207	0,0302	<1	<0,0048	4,9	0,1223	1,0133	0,0302
25	0,1207	0,0302	<1	<0,0048	5,5	0,1372	1,1373	0,0302
50	0,2413	0,0603	<1	<0,0048	8,9	0,2221	0,9202	0,0603
50	0,2413	0,0603	<1	<0,0048	9,7	0,2420	1,0029	0,0603
100	0,4826	0,1207	<1	<0,0048	14,4	0,3593	0,7444	0,1207
100	0,4826	0,1207	<1	<0,0048	12,3	0,3069	0,6359	0,1207
200	0,9653	0,2413	12,0	0,0579	21,3	0,5314	0,5857	0,2268
200	0,9653	0,2413	6,6	0,0319	25,1	0,6262	0,6709	0,2333
500	2,4131	0,6033	154,9	0,7476	21,5	0,5364	0,3221	0,4164
500	2,4131	0,6033	135,4	0,6535	31,8	0,7934	0,4509	0,4399
1000	4,8263	1,2066	381,0	1,8388	21,6	0,5389	0,1804	0,7469

Tabela P4 Rezultati sorpcionih eksperimenata u sistemu prirodni apatit/Pb na 25 °C

$c(\text{Pb}^{2+})_{\text{poč}}$ mg l ⁻¹	$c(\text{Pb}^{2+})_{\text{poč}}$ mmol l ⁻¹	Početni odnos mmol Pb/ g LA	$c(\text{Pb}^{2+})_{\text{e}}$ mg l ⁻¹	$c(\text{Pb}^{2+})_{\text{e}}$ mmol l ⁻¹	$c(\text{Ca}^{2+})_{\text{e}}$ mg l ⁻¹	$c(\text{Ca}^{2+})_{\text{e}}$ mmol l ⁻¹	Ca/Pb	$q(\text{Pb}^{2+})$ mmol Pb/ g LA
5	0,0241	0,0060	<1	<0,0048	1,4	0,0349	1,4475	0,0060
5	0,0241	0,0060	<1	<0,0048	2,2	0,0549	2,2747	0,0060
10	0,0483	0,0121	<1	<0,0048	2,1	0,0524	1,0856	0,0121
10	0,0483	0,0121	<1	<0,0048	1,4	0,0349	0,7238	0,0121
25	0,1207	0,0302	<1	<0,0048	4,2	0,1048	0,8685	0,0302
25	0,1207	0,0302	2,3	0,0111	2,2	0,0549	0,5010	0,0274
50	0,2413	0,0603	23,1	0,1115	3,4	0,0848	0,6534	0,0325
50	0,2413	0,0603	27,0	0,1303	2,5	0,0624	0,5619	0,0278
100	0,4826	0,1207	65,8	0,3176	2,2	0,0549	0,3326	0,0413
100	0,4826	0,1207	51,2	0,2471	4,4	0,1098	0,4661	0,0589
200	0,9653	0,2413	122,6	0,5917	1,8	0,0449	0,1202	0,0934
200	0,9653	0,2413	123,2	0,5946	1,9	0,0474	0,1279	0,0927
500	2,4131	0,6033	342,2	1,6514	3,8	0,0948	0,1245	0,1904
500	2,4131	0,6033	348,5	1,6819	0,8	0,0200	0,0273	0,1828
1000	4,8263	1,2066	641,1	3,0943	0,6	0,0150	0,0086	0,4330

Tabela P5 Eksperimentalni rezultati kinetike sorpcije u sistemu hidroksiapatit/Pb, 25°C

Vreme, min	$c(\text{Pb}^{2+})$ mg l^{-1}	$c(\text{Pb}^{2+})$ mmol l^{-1}	$q(\text{Pb}^{2+})$, mmol Pb/ g HAP	$c(\text{Ca}^{2+})$ mg l^{-1}	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol l^{-1}	odnos Ca/Pb
0	100,0	0,483	0,000	0,0	0,000	
2	20,2	0,097	0,097	4,9	0,122	0,316
5	15,6	0,075	0,102	7,8	0,196	0,479
10	9,8	0,047	0,109	7,8	0,196	0,448
15	8,3	0,040	0,111	6,9	0,171	0,386
30	1,7	0,008	0,119	9,8	0,245	0,514
60	2,1	0,010	0,118	10,8	0,269	0,568
120	0,0	0,000	0,121	12,7	0,317	0,655
180	0,0	0,000	0,121	10,8	0,269	0,556
240	0,4	0,002	0,120	10,8	0,269	0,558
360	0,0	0,000	0,121	11,8	0,294	0,606

Tabela P6 Eksperimentalni rezultati kinetike sorpcije u sistemu hidroksiapatit/Pb, 37°C

Vreme, min	$c(\text{Pb}^{2+})$ mg l^{-1}	$c(\text{Pb}^{2+})$ mmol l^{-1}	$q(\text{Pb}^{2+})$, mmol Pb/ g HAP	$c(\text{Ca}^{2+})$ mg l^{-1}	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol l^{-1}	odnos Ca/Pb
0	500.0	2.413	0.000	0.000	0.000	
2	240.2	1.159	0.313	8.824	0.220	0.176
5	240.2	1.159	0.313	8.824	0.220	0.176
10	228.7	1.104	0.327	11.765	0.294	0.224
15	217.7	1.051	0.340	11.765	0.294	0.216
30	207.1	1.000	0.353	16.667	0.416	0.294
60	187.1	0.903	0.377	16.667	0.416	0.276
120	172.9	0.835	0.394	18.627	0.465	0.295
180	172.9	0.835	0.394	21.569	0.538	0.341
240	182.3	0.880	0.383	24.510	0.612	0.399
360	172.9	0.835	0.394	21.569	0.538	0.341

Tabela P7 Eksperimentalni rezultati kinetike sorpcije u sistemu hidroksiapatit/Pb, 50°C

Vreme, min	$c(\text{Pb}^{2+})$ mg l^{-1}	$c(\text{Pb}^{2+})$ mmol l^{-1}	$q(\text{Pb}^{2+})$, mmol Pb/ g HAP	$c(\text{Ca}^{2+})$ mg l^{-1}	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol l^{-1}	odnos Ca/Pb
0	313,0	1,511	0,000	0	0,000	
5	170,2	0,821	0,173	7,8	0,195	0,282
10	126,1	0,609	0,226	13,7	0,342	0,378
20	127,2	0,614	0,225	12,7	0,317	0,353
60	46,8	0,226	0,322	25,5	0,636	0,495
120	25,9	0,125	0,347	24,5	0,611	0,441
180	23,7	0,114	0,349	29,4	0,734	0,525

Tabela P8 Eksperimentalni rezultati kinetike sorpcije u sistemu prirodni apatit/Pb, 25°C

Vreme, min	$c(\text{Pb}^{2+})$ mg l^{-1}	$c(\text{Pb}^{2+})$ mmol l^{-1}	$q(\text{Pb}^{2+})$, mmol Pb/ g HAP	$c(\text{Ca}^{2+})$ mg l^{-1}	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol l^{-1}	odnos Ca/Pb
0	100,0	0,483	0,000	0,00	0,000	
5	90,3	0,436	0,012	2,47	0,062	1,279
10	90,7	0,438	0,012	2,34	0,058	1,262
15	88,5	0,427	0,014	2,75	0,069	1,206
20	92,0	0,444	0,010	2,83	0,071	1,766
25	92,1	0,444	0,010	2,25	0,056	1,421
30	89,9	0,434	0,013	3,39	0,085	1,688
45	90,0	0,434	0,012	3,29	0,082	1,654
60	58,9	0,284	0,050	4,39	0,110	0,548
60	58,6	0,283	0,050	4,80	0,120	0,595
180	59,8	0,289	0,049	4,66	0,116	0,595
240	57,5	0,278	0,052	4,19	0,105	0,506
240	58,0	0,280	0,051	4,40	0,110	0,538
300	58,0	0,280	0,051	4,49	0,112	0,549
345	54,9	0,265	0,055	7,36	0,184	0,838
360	58,0	0,280	0,051	5,40	0,135	0,660
360	55,2	0,266	0,054	5,90	0,147	0,677

Tabela P9 Eksperimentalni rezultati kinetike sorpcije u sistemu prirodni apatit/Pb, 37°C

Vreme, min	$c(\text{Pb}^{2+})$ mg l^{-1}	$c(\text{Pb}^{2+})$ mmol l^{-1}	$q(\text{Pb}^{2+})$, mmol Pb/ g HAP	$c(\text{Ca}^{2+})$ mg l^{-1}	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol l^{-1}	odnos Ca/Pb
0	100	0,483	0,000	0,000	0,000	
5	57	0,274	0,053	2,780	0,069	0,330
10	58,4	0,282	0,051	3,500	0,087	0,432
15	56,3	0,272	0,053	2,780	0,069	0,327
27	60	0,290	0,049	3,520	0,088	0,452
30	56,8	0,274	0,052	4,130	0,103	0,491
37	58,5	0,282	0,050	3,900	0,097	0,483
45	54,5	0,263	0,055	4,420	0,110	0,499
60	54,5	0,263	0,055	4,660	0,116	0,526
90	53,4	0,258	0,057	5,610	0,140	0,619
120	50,3	0,243	0,060	4,90	0,122	0,507
180	52,5	0,253	0,058	4,90	0,122	0,530
240	52,7	0,254	0,057	6,86	0,171	0,746
360	52,5	0,253	0,058	5,88	0,147	0,636

Tabela P10 Eksperimentalni rezultati kinetike sorpcije u sistemu prirodni apatit/Pb, 50°C

Vreme, min	$c(\text{Pb}^{2+})$ mg l^{-1}	$c(\text{Pb}^{2+})$ mmol l^{-1}	$q(\text{Pb}^{2+})$, mmol Pb/ g HAP	$c(\text{Ca}^{2+})$ mg l^{-1}	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol l^{-1}	odnos Ca/Pb
0	63,0	0,304	0,000	0,0	0,000	
5	27,3	0,132	0,043	2,0	0,050	0,290
10	25,6	0,124	0,045	2,0	0,050	0,277
15	14,0	0,068	0,059	2,0	0,050	0,211
20	21,8	0,105	0,050	1,0	0,025	0,126
30	8,7	0,042	0,066	2,0	0,050	0,190
60	16,5	0,080	0,056	2,0	0,050	0,222
120	16,8	0,081	0,056	2,0	0,050	0,224
180	12,7	0,061	0,061	2,9	0,072	0,298

Прилог 2.

Изјава о ауторству

Изјава о коришћењу

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

Изучавање механизма сорпције тешких метала апатитом: могућност примене у ремедијацији загађеног земљишта и подземних вода

која је моје ауторско дело.

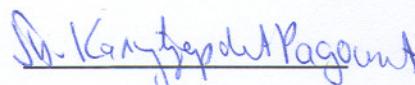
Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

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

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис



У Београду, 13. 2. 2014.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

Изучавање механизма сорпције тешких метала апатитом: могућност примене у ремедијацији загађеног земљишта и подземних вода

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 13.2.2014.

Др. Карл Фроелт Рагаинт