

Ефекти прочишћавања отпадних вода са Рудника применом природног бентонита

Димитрије Арсенијевић



Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду

[ДР РГФ]

Ефекти прочишћавања отпадних вода са Рудника применом природног бентонита | Димитрије Арсенијевић | | 2023 | |

<http://dr.rgf.bg.ac.rs/s/repo/item/0007456>

Универзитет у Београду
Рударско-геолошки факултет



Завршни рад

Основне академске студије

**Ефекти прочишћавања отпадних вода са Рудника применом
природног бентонита**

Кандидат

Димитрије Арсенијевић

Г45/18

Ментор

доц. др Маја Милошевић

Београд, мај 2023.

Комисија:

1. Име и презиме и наставно звање, ментор

— др Маја Милошевић, доцент _____

Универзитет у Београду – Рударско-геолошки факултет

2. Име и презиме и наставно звање, члан

— др Сузана Ерић, редовни професор _____

Универзитет у Београду – Рударско-геолошки факултет

3. Име и презиме и наставно звање, члан

— др Сабина Ковач, доцент _____

Универзитет у Београду – Рударско-геолошки факултет

Датум одбране: _____

РЕЗИМЕ

Рад истражује могућу примену бентонитских глина ради прочишћавања отпадних вода рудника „Рудник”. У склопу рада су дефинисана физичка и хемијска својства бентонитских глина, као и основни механизми помоћу којих се врши прочишћавање воде, методе за анализу воде, карактерисане су коришћене глине из региона Боговине и приказани су резултати тестирања извршених помоћу тих метода. На основу извршених истраживања, глина из Боговине је успешно смањила концентрације Fe и Mn за више од 95%, Cr за више од 80%, Li за више од 70%, и садржај As за око 70%. Са друге стране, садржаји Na, K, B, Ba и Sr се драстично повећавају као и концентрације Se, Cu и Mo, које потенцијално могу имати негативан утицај на животну средину, што отежава употребу бентонита из овог региона без пратећих метода за уклањање непожељних елемената.

Кључне речи:

Бентонит; монтморионит; катјонска измена; Рудник; третирање воде

САДРЖАЈ

1. Увод.....	1
2. Бентонити.....	1
2.1 Монтморионит.....	2
2.1.1 Бубређе (апсорпција) и адсорпција.....	3
2.1.2 Катјонска измена.....	5
3. Примери употребе бентонита за уклањање тешких метала из отпадне воде.....	7
3.1 Употреба бентонита из Багдада.....	7
3.2 Употреба бентонита из Саудијске Арабије.....	9
4. Граничне вредности загађујућих супстанци у површинским и подземним водама.....	11
5. Узорци и регион истраживања.....	14
5.1. Регион истраживања.....	14
5.1.1 Планина Рудник.....	15
5.1.2 Река Деспотовица.....	18
5.1.3 Геолошка историја терена.....	18
5.2. Узорци.....	20
5.2.1 Узорковање отпадних вода.....	20
5.2.2 Узорак глине из Боговине.....	23
6. Методе.....	24
6.1 ICP-OES метода.....	24
6.2 Метода рендгенске дифракције на поликристалном материјалу (XRPD).....	26

7. Резултати истраживања.....	28
7.1 Резултати ICP-OES методе.....	28
7.2 Резултати рендгенске дифракције на поликристалном материјалу.....	32
8. Дискусија.....	33
9. Закључак.....	34
10. Литература.....	35

1. УВОД

Са рапидним развојем индустрије јавља се све већа потреба за новим технологијама које се баве решавањем проблема загађења животне средине као последице овог развоја. Један од тих проблема, чијим се могућим решавањем бави овај рад, јесте како уклонити токсичне материје из одводних река околине Рудника.

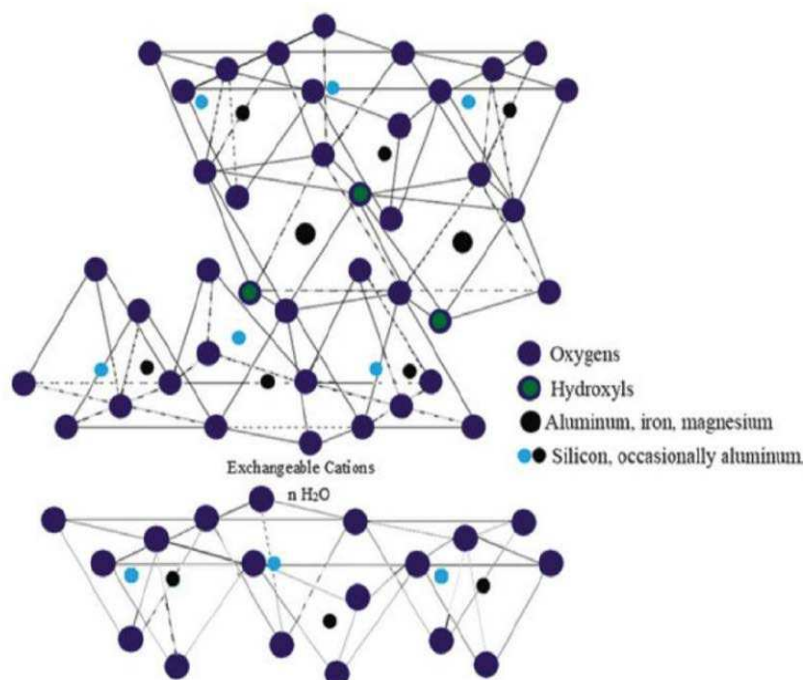
Овај рад ће пружити кратак преглед физичких и хемијских својстава природних бентонита, њихову употребу у процесу пречишћавања загађених вода као и механизма који ово омогућавају, ефекте које имају на загађену воду која потиче из флотације Рудник и истражиће ефективност и економичност употребе природних немодификованих бентонита за ову сврху.

2. БЕНТОНИТИ

Бентонит је глина први пут откривена и описана у близини Форт Бентона у Монтани, САД, по чему је и добила име. Бентонити настају хидролизом депозитованог вулканског туфа и пепела у присуству велике количине воде на температурама од 40–70 °С, при чему се формирају минерали из смектитске групе минерала, примарно монтморионит. Осим монтморионита и других минерала из групе смектита, у склопу бентонита се често могу наћи кварц, кристобалит и фелдспати. Бентонит има широку примену у великом броју индустрија због карактеристичних физичко-хемијских карактеристика смектита, односно, катјонске измене, сорпције воде, електропроводљивости и топлотне отпорности (Caballero *et al.*, 1992; Uddin, 2018).

2.1 Монтморионит

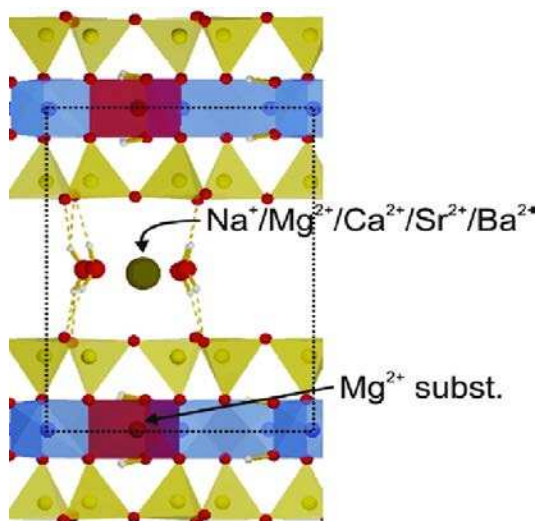
Монтморионит је моноклинични филосиликат из смектитске групе глиновитих минерала са хемијском формулом $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (mindat.org). Структурно је сачињен од два тетраедарска и једног јон октаедарског листа, што га сврстава у филосиликате типа 2:1. Дебљина тетраедарско-октаедарског (Т–О–Т) слоја износи око 10 Å. У центру октаедара налази се Al^{3+} јон окружен са 6 јона кисеоника, док се у центру тетраедара јавља Si^{4+} окружен са 4 јона кисеоника, при чему AlO_6 -октаедри и SiO_4 -тетраедри деле атоме кисеоника (слика 2.1). У структури може доћи до замене дела силицијума алуминијумом у тетраедрима и дела алуминијума магнезијумом у октаедрима. Како би се постигло електронеутрално стање најчешће долази до замене једновалентног Na јона са двовалентним Ca јоном (Segad *et al.*, 2010).



Слика 2.1; Структура монтморионита (Harrison Njuma Wanyika)

2.1.1 Бубрење (апсорпција) и адсорпција

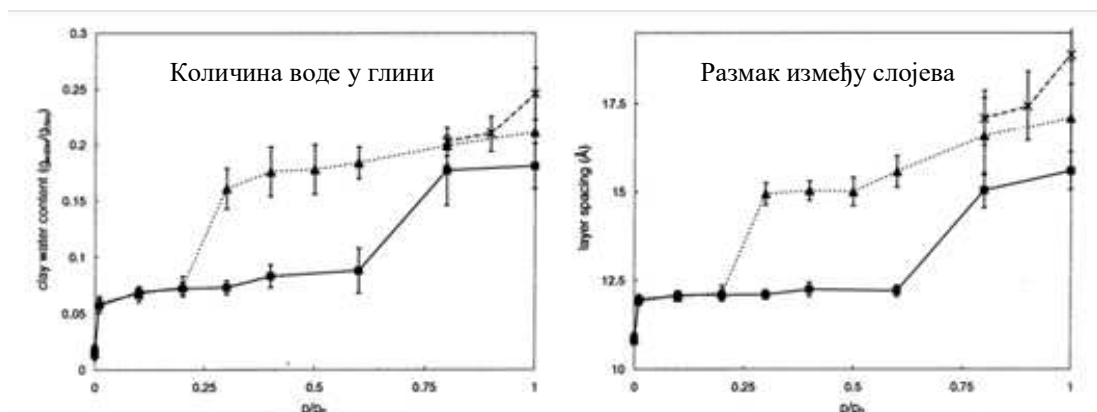
Бубрење је својство које се јавља код великог броја глина. Због своје структуре, присуство спољашњих катјона може изазвати реакцију са катјонима глине, као што је, на пример, случај са Na^+ у натријумском монтмориониту. У простору између два слоја монтморионта јони глине могу да прихвате молекуле воде, што је приказано на слици 2.2. Оваква структура омогућава глинама да складиште воду између слојева, што доводи до адсорпције код глине. За смектитске глине је честа појава да се бубрење одвија на „степенаст” начин, тј. да глина упија и испушта воду до одређене тачке, приликом чега долази до настанка стабилне фазе, где се формира слој воде између алумосиликатних слојева. У свакој фази се проширује размак између алумосиликатних слојева за један слој воде, око 2–3 Å (Ерић, 2019).



Слика 2.2; Приказ слојева и међуслојних катјона у монтмориониту (Berghout et al., 2010)

На слици 2.3 су приказане криве које показују степенасту природу бубрења на примеру натријумског монтморионита, тј. однос воде у глини на левом дијаграму и размак између слојева на десном у односу на притисак

водене паре p/p_0 . Добијени резултати симулације апсорпције воде (С) се слажу са добијеним експерименталним вредностима (Е): размак код дехидратоване глине је 10–10,4Å (С), 10,3Å (Е), једнослојни хидрат 12–12,5 Å (С), 12,3 Å (Е), двослојни хидрат ≈ 15 Å (С), 15,2 Å (Е) и у фази трослојног хидрата око 18–19Å (С), 16–18Å (Е). Једина разлика се јавља у резултатима треће фазе што је највероватније изазвано проблемима који се јављају приликом одређивања количине воде у глини, попут адсорпције на површини глине и међуслојним фазама.



Слика 2.3; Количина воде (лево) и размак између слојева (десно) у односу на притисак водене паре (Emiel *et al.*, 2002; Segad *et al.*, 2010).

До формирања различитих фаза долази приликом промене оријентације молекула воде између слојева глине. Приликом формирања једнослојне фазе хидрата, кисеоник из воде је оријентисан према натријумским јонима док водоник формира водоничне везе са кисеоником на површини глине. Повећањем притиска водене паре отвара се простор за формирање другог слоја воде унутар структуре. Ово изазива раскидање водоничних веза између површине глине и молекула воде и повећано везивање кисеоника у води са натријумским јонима (Emiel *et al.*, 2002; Segad *et al.*, 2010).

Способност адсорпције код глине има пар примена у индустрији, најчешће за прочишћавање воде. Захваљујући својој великој површини и великом степену адсорпције бентонити су коришћени за уклањање тешких

метала из водених средина (Acrornie *et al.*, 2015). Такође се може користити при складиштењу нуклеарног отпада због своје способности да одржава количину воде која окружује отпад и заробљава отпадне честице унутар структуре (Moore *et al.* , 1982).

2.1.2 Катјонска измена

Катјонска измена код монтморионита се врши између међуслојних катјона глина и јона из раствора који доспеју у глину. Јони који се размеђују из раствора су најчешће јони метала, али могу бити и амонијум јони, као и органски катјони. Капацитет катјонске измене (ККИ) представља меру којом се у негативно наелектрисаним деловима површине глине могу привући позитивно наелектрисани катјони на $pH=7$. Јединица за ову величину је милиеквивалент по 100 g сувог узорка. Свака глина показује уникатне распоне ККИ због разлика између њихових структура и хемијског састава (Табела 2.1) (Ерић, 2019; Carroll, 1959).

Табела 2.1; ККИ вредности одређених минерала (Carroll, 1959)

Минерал	ККИ (meq/100g)
Каолинит	3–15
Халојзит (2H ₂ O)	5–10
Халојзит (4H ₂ O)	40–50
Монтморионит	70–100
Илит	10–40
Вермикулит	100–150
Глауконит	11–20
Атапулгит	20–30
Алофан	70

Постоји више метода мерења катјонске измене. Први начини мерења ККИ су се изводили презасићавањем глине са једним катјоном, испирањем вишка соли и затим потпуном заменом постојећих катјона са другим катјоном. Раствори коју су добијени заменом су потом анализирани како би се одредио капацитет глине. Након тога је развијена и употреба амонијум јона за одређивање ККИ, као и употреба метало-органских комплекса.

Мерење капацитета катјонске измене помоћу амонијум јона се може вршити употребом више метода, али се све генерално свде на замену јона унутар глине са NH_4^+ јонима, и затим уклањање истих формирањем амонијака и испирањем са натријум-хидроксидом. Методе повезане са употребом амонијум јона су релативно споре и склоне људским грешкама, али служе као добар начин провере података добијених другим, прецизнијим методама попут употребе метало-органских комплекса.

Метало-органски комплекси представљају најбржи начин добијања резултата о капацитету катјонске измене без жртвовања прецизности. У ову сврху су се најбоље показали комплекси бакара: бакар бисетилендиамин $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ и бакар триетилентетраамин $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$. Од ова два, бакар триетилентетраамин се показао прецизнијим, са изузецима примерака који поседују веома ниску рН, што је могуће исправити коришћењем пуфера. Коришћењем бакар триетилентетраамина и фотометријских метода добијају се резултати који се слажу са резултатима амонијум метода, а који захтевају знатно мање времена (Ammann, 2003).

Захваљујући способности катјонске измене, глине попут монтморионита се могу користити за ефикасно прочишћавање органске материје, као и тешких метала из изливних вода, рудника, фабрика, итд. (Ntwampe *et al.*, 2018).

3. ПРИМЕРИ УПОТРЕБЕ БЕНТОНИТА ЗА УКЛАЊАЊЕ ТЕШКИХ МЕТАЛА ИЗ ОТПАДНЕ ВОДЕ

Повећана концентрација тешких метала у природи је један од највећих проблема данашњице, а њен главни узрочник је људска активност. Високе концентрације тешких метала имају негативан утицај на живи свет, што смањује ефекат природног процеса прочишћавања воде. Иако су метали попут бакра корисни за људски организам у малим концентрацијама, раст концентрације бакра у организму може довести до болести бубрега и јетре, стомачних проблема и, у екстремним случајевима, смрти. Најзаступљенији загађивач међу тешким металима је олово, због широке примене у великом броју индустрија. У циљу прочишћавања воде, бентонити се могу користити због способности адсорпције и јонске измене.

3.1 Употреба бентонита из Багдада

Бентонити су глине примарно сачињене од монтморионита. Као што је већ речено, у другом поглављу, структура монтморионита омогућава високу способност адсорпције и катјонске измене. Захваљујући овим способностима и веома ниској цени набавке, глине попут бентонита се све чешће користе за прочишћавање отпадних вода и земљишта. У експерименту од стране Hussain-а (2021) користи се чист бентонит из Багдада као адсорпциони материјал и добијени резултати су приказани овом раду.

За почетак, бентонит је осушен на собној температури, а онда просејан кроз сито величине 1,18 mm. Рађена је рендгенска флуороскопија како би се одредиле особине глине пре употребе у експерименту. Одређивање функционалне групе се вршило помоћу Фуријевове трансформационе

инфрацрвене спектроскопије (FTIR), концентрација тешких метала је одређена атомском апсорпционом спектроскопијом (AAS), док је хемијски састав глине одређен рендгенском флуоресценцијом (XRF) (Табела 3.1). Специфична површина глине је мерена Браунер-Емет-Телер методом (BET). Раствор је направљен коришћењем олово-нитрата и бакар-нитрата трихидрата. Укупна масена концентрација раствора је била 1000 mg/l и добијена је растварањем 1,6 g $Pb(NO_3)_2$ у 1000 ml дејонизоване воде и 3,8 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ у 1000 ml дејонизоване воде. Раствор је затим подељен у више епрувета како би се тестирао утицај различитих рН вредности на коначни резултат. Епрувете су промешане на 200 rpm (обртаја у минути) у периоду од 30 минута, рН вредност епрувета је постављена на 3, 5, 7 и 9, међу којима се најбоље показала она са рН вредношћу 5, јер на рН изнад 5 јони крећу да испаравају у виду хидрата, те се ова рН вредност користила током остатка испитивања.

Следећи закључак јесте да количина апсорбованих јона тешких метала расте са повећањем количине бентонита. Повећање концентрације јона тешких метала умањује ефикасност бентонита јер постаје презасићен и губи способност упијања јона. Период контакта глине са јонима повећава степен адсорпције само до тачке од око 30 минута, све преко тога не показује промене. Равнотежа адсорпције се дефинише као изотермна једначина између површинских особина материјала и силе привлачности адсорбента дефинисаних помоћу њихових параметра.

Постоје два модела помоћу којих се може наћи равнотежа адсорпције. Први модел је Лангмуир, који се фокусира на адсорпцију у једнослојном систему и Фреундих који се фокусира на грађење више слојева. На основу једначина закључује се да је Лангмуирски модел ефикаснији у овој употреби. Испитивања помоћу ФТИР-а показују да је OH^- група најефикаснија при адсорпцији тешких метала (Hussain, 2021).

Табела 3.1; XRF резултати састава глине (Hussain, 2021)

Састав	% удео	Састав	% удео
SiO ₂	50,459	MnO	0,021
Al ₂ O ₃	33,235	SrO	0,018
CaO	8,043	ZnO	0,010
Fe ₂ O ₃	5,581	CO ₂	0,010
K ₂ O	1,535	ZrO ₂	0,008
TiO ₂	0,501	CuO	0,005
SO ₃	0,497	NiO	0,003
V ₂ O ₅	0,040	MoO ₃	0,003
Cr ₂ O ₃	0,030	Y ₂ O ₃	0,001

3.2 Употреба бентонита из Саудијске Арабије

Циљ методе јесте прочишћавање отпадне воде како би се користила у свакодневном животу и тестирање новог изотермног модела. Aljlil (2014) је у свом раду применио бентонит са територије Саудијске Арабије као адсорбент и део резултат је приказан у даљем тексту овог рада. У сврху тестирања кориштени су јони никла и бакра добијени из бакар-сулфата и никл-нитрата.

У сврху испитивања кориштени су следећи инструменти: атомска апсорпциона спектроскопија (ААС), рендгенска флуоресценција (XRF), анализатор површине (BET) и рендгенски дифрактометар (XRD). На основу XRD анализа добијен је минералшки састав узорка глине: монтморионит 82%, каолинит 9% и кварц и илит заједно 9%. Специфична површина глине је 62,5671 m²/g, запремина пора је 0.098005 cm³/g, просечна ширина поре је 62.656 Å, а просечан пречник поре је 95.650 Å. Припрема узорака бакра и никла је извршена разбаживањем укупног раствора метала од 1000 ppm у растворе са концентрацијама од 50–1000 ppm, а након тестирања изотермне равнотеже

урађено је ААС испитивање.

Како би

се прецизније одредила концентрација јона у узорцима са непознатим концентрацијама јона метала, урађена је калибрациона крива читавањем распона познатих концентрација. Равнотежа изотерми је одређена стављањем константне масе глине у раствор са јонима и пребацивањем истих у мешалицу на температурама од 20–80°C. Концентрације јона су између 50 и 1000 ppm. Затим је материјал филтриран, разблажен и мерена је апсорпција помоћу ААС. Количина адсорбованих јона је израчуната формулом $q_e = V(c_0 - c_e)/m$; где је m маса адсорбента у грамама, V је запремина у литрима, q_e представља концентрацију адсорбованих јона метала у mg/g. c_0 представља иницијалну концентрацију јона метала у mg/l и c_e представља јоне метала у раствору при равнотежи mg/l.

На основу експеримента, долази се до закључка да са повећаном концентрацијом јона метала долази до апсорбовања веће количине истих из раствора. На основу резултата закључено је да на собној температури, бентонит из Саудијске Арабије има већи адсорпциони капацитет за јоне бакра у поређењу са јонима никла.

4. ГРАНИЧНЕ ВРЕДНОСТИ ЗАГАЂУЈУЋИХ СУПСТАНЦИ У ПОВРШИНСКИМ И ПОДЗЕМНИМ ВОДАМА

Уредба о граничним вредностима загађујућих материја у површинским и подземним водама и седименту и роковима за њихово достизање, објављене су у „Сл. гласник РС”, бр. 50/2012. На основу уредбе, предвиђено је да гранична вредност представља стандард квалитета животне средине изражен као концентрација појединачне загађујуће материје или групе загађујућих материја или индикатора загађивања у површинској и подземној води и седименту, која не сме да буде прекорачена у циљу заштите животне средине и здравља људи.

Граничне вредности које се користе за приоритетне супстанце у површинским водама су максимално дозвољене концентрације (МДК) и просечне годишње концентрације (ПГК), гранична вредност загађујућих материја у подземним водама је просечна годишња концентрација (ПГК), а граничне вредности загађујућих материја за оцену квалитета седимента су: циљна вредност, максимално дозвољена концентрација, ремедијациона вредност, вредност лимита и верификациони ниво.

Према уредби, максимално дозвољена концентрација (МДК) представља максималну концентрацију појединачне загађујуће материје или групе загађујућих материја у површинским водама која не сме да буде прекорачена у циљу спречавања озбиљних неповратних последица за екосистеме, а за седимент максимално дозвољена концентрација је концентрација појединачне загађујуће материје или групе загађујућих материја изнад које су негативни утицаји на околину вероватни.

Просечна годишња концентрација (ПГК) јесте просечна вредност концентрација измерених у току године за поједине загађујуће материје или групе загађујућих материја у површинским и подземним водама која не сме да

се прекорачи у циљу спречавања озбиљних неповратних дугорочних последица за екосистеме.

Природни ниво (ПН) јесте концентрација загађујуће материје која одговара таквом стању тела подземне воде чији ненарушени услови не подлежу променама које су последица антропогеног дејства или су те промене врло мале. У табели 3.2 су приказане вредности појединих елемената – метала, према уредби из Службеног гласника.

Табела 3.2; Вредности појединих елемената (метала) према уредби из Службеног гласника бр. 50/2012.

	Јединице	Граничне вредности				
		Класа 1	Класа 2	Класа 3	Класа 4	Класа 5
Метали						
Арсен	[µg/l]	<5 (или PN)	10	50	100	>100
Бор	[µg/l]	300 (или PN)	1000	1000	2500	>2500
Бакар	[µg/l]	5 (T=10) 22 (T=50) 40 (T=100) 112 (T=300)	5 (T=10) 22 (T=50) 40 (T=100) 112 (T=300)	500	1000	>1000
Цинк	[µg/l]	30 (T=10) 200 (T=50) 300 (T=100) 500 (T=500)	300 (T=10) 700 (T=50) 1000 (T=100) 2000 (T=500)	2000	5000	>5000
Хром (укупни)	[µg/l]	25 (или PN)	50	100	250	>250
Гвожђе (укупно)	[µg/l]	200	500	1000	2000	>2000
Манган (укупни)	[µg/l]	50	100	300	1000	>1000
АОН (адсорбујући органски халоген)	[µg/l]	10	50	100	250	>250

5. УЗОРЦИ И РЕГИОН ИСТРАЖИВАЊА

5.1. Регион истраживања

Овај рад се бави истраживањем реке Деспотовице, која се налази на планини Рудник, као и њеног извора, Рудничке реке. Ова река има значајну улогу у рударској индустрији у том региону, јер се користи као извор воде за процес флотације руда. Како је ова река од виталног значаја за индустријске процесе који се ослањају на њу, као и за еколошку средину на коју има утицај, проналажење и тестирање метода којима се може одржавати чистом је кључно. Важно је разумети карактеристике региона истраживања како би се добијени подаци разумели и тумачили на правилан начин. Стога, у овом раду ће се истражити река Деспотовица и њен извор, као и планина Рудник на којој се налази, анализирати квалитет воде и идентификовати потенцијални узроци загађења. Такође ће се размотрити методе одржавања чистоће реке коришћењем бентонитске глине и извршити процена њихове ефикасности у циљу унапређења еколошке ситуације и даље одрживости индустријских процеса.

Експлоатација у региону Рудника се вршила још од око 3000 година пре нове ере, где се експлоатисао бакар и горски кристал на локалитету Прљуша. Овај локалитет је у том периоду био највећи активни рудник бакра на планети, као и један од ретких примера где се експлоатисала и металична и неметалична сировина (<http://www.dzenarika.net>). Након овога, рударске радове су преузели Илири, па потом Келти, па Римљани. На основу нађене табле са натписом *TERRA MATER TEA*, у преводу „Мајка богиња земље“ зна се да је током римског периода, у близини једног од окна, постојао храм где су се рудари молили пре одласка у рудник. Прво спомињање Рудника, као име места, појављује се у раном средњем веку. Током владавине краља Драгутина, сребрњаци који су били у употреби у краљевству су копани и произведени на

Руднику. Изузев сребра, у средњем веку се вршила и експлоатација бакра и олова. Са падом средњовековне Србије, експлоатација рудника „Рудник” је са прекидима трајала до 1812. године, у више наврата мењајући власништво између аустријске и отоманске стране. Рударење на Руднику се наставило до 1865. године, али је убрзо поново прекинуто до 1890. Током Првог светског рата, постоје подаци о експлоатацији од стране Аустроугара, међутим то није трајало дуже од годину дана. Тек од 1952. се наставља трајни рад на Руднику, са малим паузама током пожара 1987. и током рата деведестих година, мењајући руководство још пар пута док 2004. није купљен од стране компаније „Contango”.

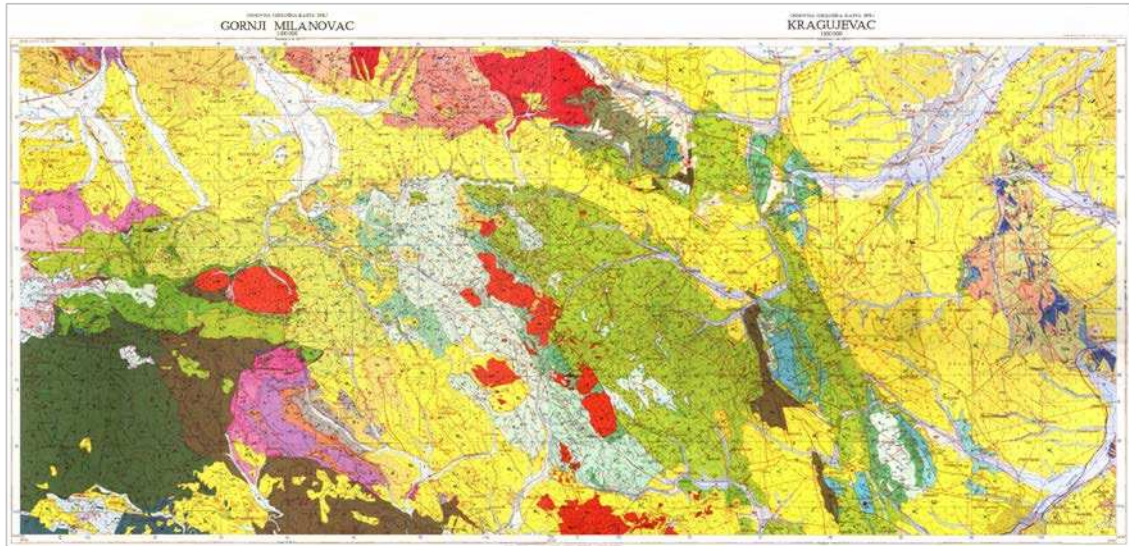
Рудник је отвореног типа и примарна метода која се данас користи за ископавање руда јесте коморно-стубна метода. Након ископавања, руда се превози у складиште, дробе, и од здробљеног материјала се прави водени раствор и додају? реагенти како би се руда припремила за процес флотације. Приликом флотације, прво се раздвајају минерали олова, па бакра, а затим минерали цинка. (<https://www.contangorudnik.co.rs>).

5.1.1 Планина Рудник

Планина Рудник је највиша планина централне Србије са највишим врхом - Цвијићев врх, на 1132 метара надморске висине. Представља највиши члан групе шумадијских планина. Име планине потиче од дуге историје рударства у региону. Претпоставља се да је прва експлоатација планине Рудник почела још у периоду од 3000. година пре нове ере од стране Илира који су живели на данашњој територији Шумадије.

Најстарије стене потичу из палеозоица (силур-карбон) док су најрецентније промене биле вулканског типа из кенозоика. На основној геолошкој карти размере 1:100000 налази се на западном делу листа Крагујевац

и источном делу листа Горњи Милановац (Слика 5.1а и Слика 5.1б) (Јанковић, 2016; Брковић и др., 1980; Филиповић и др., 1980).



Слика 5.1а; Геолошке карте „Горњи Милановац” и „Крагујевац” (Завод за геолошка и геофизичка истраживања Београд)

5.1.2 Река Деспотовица

Деспотовица се налази у централној Србији, извире као Рудничка река са јужне стране планине Рудник и приликом спајања са реком Мајдан долази до формирања реке Деспотовице. Ствара клисуру између Горњег Милановца и Брђана. У Брђанима, при изласку из клисуре, спаја се са реком Дичином након чега долази до Западне Мораве и завршава у Црном Мору. Деспотовица се простире 24 km са укупном површином од 220 km², са просечном брзином протока на извору од 0,5 m³/s. Деспотовица се сматра загађеном реком јер се користи за одлив отпада из флотације „Рудник” као и за одлагање отпадне воде из индустријске зоне Горњег Милановца. На основу испитивања живог света на 5 локација дуж реке, утврђено је да је квалитет воде лош до веома лош. На свим мереним локацијама, изузев једне, детектован је висок степен органског загађења. На локацији са умањеним органским загађењем детектовано је повећано загађење тешким металима (Simić и др., 2018).

5.1.3 Геолошка историја терена

Стене у склопу планине Рудник су веома великог распона старости. Најстарије стене, које чине подлогу региона су палеозојске старости, док већина стена припада мезозоику (креди) и кенозоику, представљени магматским стенама и неогеним седиментима.

Палеозоик је представљен стенама кристаластих шкриљаца друге групе. Они се у пар делова простиру правцем СЗ-ЈИ, али се претпоставља да чине основу свих осталих млађих формација. Стене овог типа су мањег кристалинитета од кристаластих шкриљаца прве групе који се могу наћи у региону оближњих Гледићких планина. Међу ове стене убрајају се зелени шкриљци, филити, аргилошисти, итд. Највећу заступљеност имају тамни

аргилошисти са карактеристичном особином цепања на танке плоче. Највероватније су старости силур-карбон.

Мезозоик је представљен стенама из креде, прецизније, стенама аптске, албске, ценоманске, туронско-сенонске старости, са појавама сенонских седимената. Апт (K_1^4) је представљен флишом и кречњацима. Аптски флиш сачињен је од крупнозрних, банковитих слабо везаних пешчара и глиновитих пешчара у смени са песковитим глинцима у којима се могу наћи појаве угља. У склопу флиша се јављају калцитске жице. Такође, у склопу седимента, се могу наћи прослојци и сочива спрудних кречњака. Пошто је сам флиш релативно нереактиван, старост је утврђена помоћу фосила унутар кречњачких прослојака. Дебљина аптског флиша је око 350 метара, а дебљина кречњака не прелази 50 m. У склопу албских седимента може се наћи лепо изражени слојевити флиш. Овај флиш има изражену ритмичност. Слојеви достижу до 50 m, честа је хоризонтална ламинација. Примарно је сачињен од алевролита и лапораца. Флиш је релативно монотоне грађе, али у неким деловима терена преовлађују аренити, алевролити и микроконгломерати. Алб-ценомански флиш ($K_{1,2}$) је представљен песковитим сиво-плавим лапорцима издвојеним у танке слојеве који се ритмички замењују са глиновитим пешчарима. Такође су заступљени сиво-мрки, танко-плочасти до листаста карбонатни пешчари. Овај флиш се може поделити на две фације, фосилоносна и алевролитска фација. Фосилоносна фација је сачињена од хомогених седимената песковитих и вапновитих алевролита у којима се могу наћи слојеви песковитих, лапоровитих микрита. Фосилоносна фација је препознатљива по видљивим појавама подножних клижњења и „mudflow”-а. Алевролитска фација је дебљине свега 10–15 m и сачињена је од вапновитих и прашинастих граувака, алевролита и песковитих лапораца. Дебљина флиша је око 600 m. Најмањи мезозојски слојеви региона су турон-сенонске старости. Јављају се два типа формација из овог периода, конгломерати и флиш (K_2^{2-3}). Турон-сенонски конгломерати сачињени су од слабо сортираних валутака различитих величина са појавама конгломератичних пешчара и средњозрних и финозрних граувака. Валутци су сачињени од алтерисаних амфиболита, гранитоида, кварц-порфира,

кварцлатита, серпентинита, итд. У околини села Бољковци нађени су већи уклопци глиновитих пешчара са амонитима албске старости, а у другим уклопцима нађена је микрофауна ценоманске старости што указује да су конгломерати млађи од фосилних остатака. Дебљина ових конгломерата је око 20 m. Други тип формација турон-сенонске старости је турон-сенонски флиш. Највећи део овог флиша чине алевролити са веома израженом ламинацијом. Изузев алевролита, овде се могу наћи веома изражене фелдспатске грауваке, ситнозрне грауваке и вапновити прашњастии лапорци. Старост је одређена на основу микрофауне у карбонатним прослојцима флиша. Дебљина ових седимената је око 450 метара.

Кенозоик у рудничком региону је окарактерисан вулканском активношћу која се одвијала у више фаза током терцијара. Током прве фазе вулканизма дошло је до изливања дацито-андезита, као и мањих појава андезита са кварцом. Друга фаза вулканизма донела је на површину кврацлатитске и дацитске стене. Од рељефа овог периода остали су остаци вулканских купола. Током треће фазе дошло је до изливања лабрадорских андезита и ређе базалта. Такође, дошло је до депоновања пирокластичног материјала, од којих су најзаступљенији били агломерат и вулкански туф (Јанковић, 2016; Брковић и др., 1980; Филиповић и др., 1980).

5.2. Узорци

5.2.1 Узорковање отпадних вода

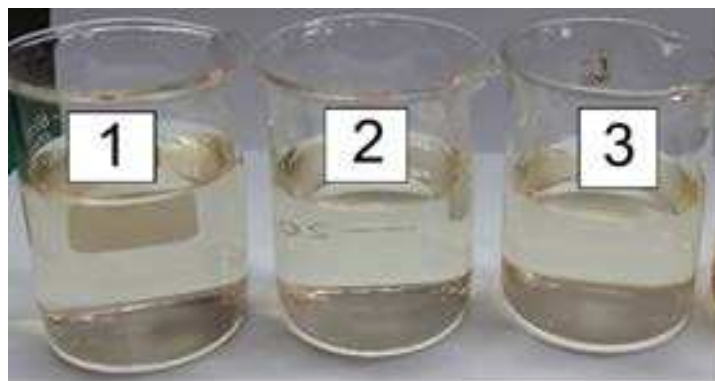
Узорци отпадне воде узети су на планини Рудник, испод главног флотацијског јаловишта рудника „Рудник” (Слика 5.1). Координате локалитета су: 7459079, 4884573. Прикупљени узорак воде изабран је са датог локалитета због упечатљиве нијансе боје која је јасно видљива и знатно различита од

осталих делова испитиваног подручја. Приликом прикупљања узорка из потока водило се рачуна да су временски услови за то оптимални, подразумевајући да није било већих атмосферских падавина и да се температура ваздуха није значајније мењала. Вода је прикупљена у претходно припремљене пластичне боце у аликвотама од једног литра како би се омогућила стандардизација узорка за даља испитивања.



Слика 5.1; Слика локалитета одакле су узети узорци отпадне воде

У циљу припреме узорака воде, три узорка испитиване воде су најпре темељно промућкана и остављена да стоје три минута како би се најкрупније честице слегле на дно посуде (слика 5.2).



Слика 5.2; Узорци отпадне воде пре третирања бентонитском глином

Након тога, узорци су додати у три претходно припремљене посуде са аликвотама од по 100 ml. Ове посуде су потом постављене на магнетну мешалицу и мешане су током четири сата на собној температури од 20° C. Након мешања, узорци су филтрирани кроз филтер папир, а филтрат је затим прикупљен ради анализе помоћу ICP-OES методе. Овом анализом добијене су концентрације елемената који нису били апсорбовани или адсорбовани од стране глине (слика 5.3).



Слика 5.3; Узорци отпадне воде након третирања бентонитском глином

5.2.2. Узорак глине из Боговине

За потребе анализе, узети су узорци равне бентонитске глине у маси од 10 g, који су претходно били спрашени у ахатном авану како би се постигло оптимално мешање и стандардизовао прах за даље анализе. Након спрашивања глина није третирана никаквим додатним хемијским реагенсима нити је просејавана ради одвајања глиновите фракције од главног узорка. У испитивању је примењена такозвана равна, сирова глина. Изглед сирове, нетретиране и неспрашене глине из Боговине приказан је на слици 5.3.



Слика 5.3; Слика узетих узорака глине са локалитета Богровина

Локалитет Боговина, са кога је узет узорак, представља рудник мрког угља, налази се у источној Србији, северно од места Бољевац. У продуктивном угљеном слоју рудника Боговина налазе се слојеви бентонитских глина које су изграђене од глина са високим садржајем монтморионитске компоненте. Метода рендгенске дифракције на поликристалном материјалу (праху) примењена је ради одређивања фазног састава узорка и приказана је у даљем делу текста који се односи на резултате.

6. МЕТОДЕ

6.1. ICP-OES метода

ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) систем је аналитичка метода који се користи за одређивање концентрације различитих елемената у разним материјалима, укључујући и течности. Овај систем се састоји од уређаја за генерисање индуктивно спрегнуте плазме која се користи за разбијање материјала на његове компоненте, и оптичког емисионог спектрометра, који мери спектралну емисију различитих елемената присутних у узорку. У ICP-OES систему, узорак се обично претвара у течност и затим се пропушта кроз пламен у ком се генерише плазма. Током овог процеса, атоми и јони узорка се екстремно загревају и њихови енергетски нивои се повећавају, што резултује емисијом светлости са специфичним таласним дужинама. Ова светлост се затим мери оптичким спектрометром, а њен интензитет се користи за одређивање концентрације елемената у узорку (Јовановић, 2014; Симић и др., 2019).

У овом истраживању коришћена је метода ICP-OES за одређивање садржаја елемената у узорцима загађених вода из околине Рудника. Ова метода је оптичка емисиона спектрометрија индуктивно спрегнуте плазме и спроведена је уз коришћење Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP спектрометра опремљеног са RACID86 Charge Injector Device (CID) детектором, пнеуматским небулизатором са унакрсним протоком, кварцном лампом и алуминијумским инјектором. Оптички систем је прочишћен аргоном и Echelle полихроматор је подешен на 38 °C. Инструментални услови су подешени тако да би се постигла довољна осетљивост и прецизност.

Пажљиво је усклађена концентрација сваког стандарда са концентрацијом припремљених узорака за анализу. За ову анализу су потребна

два типа слепих узорак. Слепа калибрација се користи за успостављање аналитичке криве, док се слепа метода користи за идентификацију могуће контаминације, која је резултат било реагенаса (киселина) или опреме која се користи током обраде узорка. Калибрациони слепи узорак се поправља закишељавањем реагенса до истих концентрација киселина које се налазе у стандардима и узорцима. Припрема довољне количине слепих узорак потребна је за испирање система између стандарда и узорак. Слепа метода мора да садржи све реагенсе у истим запреминама које се користе у обради узорак и мора да прође кроз комплетну процедуру. Три пута је изведено ICP-OES мерење за сваки дигестирани узорак. Стандардни раствори (Табела 6.1) са више елемената за плазму, сертификовани од стране Alfa Aesar GmbH & Co KG, Немачка, коришћени су за припрему калибрационих раствора за ICP-OES мерење. Калибрационе криве су имале коефицијенте корелације веће од 0,99.

Табела 6.1 Стандарди коришћени при калибрацији ICP-OES система

Назив стандарда	Произвођач	Каталошк и број	ЛОТ
Silicon, plasma standard solution, Specpure®, Si 1000µg/ml	Alfa Aesar GmbH & Co KG (Germany)	13814	042050310
Titanium, plasma standard solution, Specpure®, Ti 1000µg/ml	Alfa Aesar GmbH & Co KG (Germany)	35768	157170910
Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure®	Alfa Aesar GmbH & Co KG (Germany)	42885	HC825498

6.2 Метода рендгенске дифракције на поликристалном материјалу (XRPD)

Рендгенска дифракција на поликристалном материјалу (праху), XRPD (eng. X-ray powder diffraction) је техника која се заснива на анализи кристалне структуре материјала. Ова метода се заснива на мерењу интензитета рендгенских зрака које пролазе кроз кристалну решетку узорка и дифрактују се на различитим угловима у зависности од распореда атома у структури. Метода рендгенске дифракције се користи у многим областима науке, укључујући хемију, физику, науку о материјалима, као и у геологији. Ова метода се може применити за анализу чврстих узорака, монокристала или поликристалног материјала, као и за анализу танких филмова. Ова техника омогућава одређивање различитих параметара кристалне структуре, укључујући међуслојно растојање и углове између атома.

Када се рендгенско зрачење усмери на узорак, део рендгенских зрака се дифрактује у различитим правцима, а резултат је јединствен дифракциони профил (дифракциона слика). Дифракциона слика даје информације о распореду атома у кристалној решетки, као и о величини и облику јединичне ћелије. Те информације се могу користити за идентификацију материјала и одређивање кристалне структуре. Поступак анализе методом рендгенске дифракције на поликристалном материјалу подразумева припрему узорка у облику финог праха, који се затим ставља на носач дифрактометра. Сноп рендгенских зрака пада на узорак, а као резултат се добија дифрактограм или дијаграм праха. Детектор се ротира око узорка под различитим угловима како би се добио комплетан дифрактограм, који се затим анализира. Основни делови дифрактометра за прах су: извор високог напона (генератор), рендгенска цев, гониометар са узорком у центру и уређај за регистровање интензитета (детектор) (Карановић, 1996; Cullity *et al.*, 2001; Černý *et al.*, 2002).

Испитивање глина методом рендгенске дифракције на поликристалном материјалу извршено је на дифрактометру за прах Phillips PW 1710, у Лабораторији за кристалографију на Рударско-геолошком факултету Универзитета у Београду. За прикупљање података коришћено је зрачење са антикатоде бакра таласне дужине $\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$ и графитни монохроматор, док је радни напон на цеви био $U = 40 \text{ kV}$, а јачина струје $I = 30 \text{ mA}$. Узорци су испитивани у опсегу од $3 - 50^\circ 2\theta$ са кораком од $0,02^\circ$ и временским задржавањем од $0,5 \text{ s}$ на сваком кораку, а добијени подаци положаја дифракционих максимума 2θ ($^\circ$), вредности међупљосних растојања d (Å) и одговарајући интензитети представљени су графички.

За припрему оријентисаних препарата, неопходно је прво издвојити глиновиту фракцију из узорка. Ровни узорак се меша са дестилованом водом у епрувети. Након неког времена тежа фракција узорка се таложи на дну епрувете, док у воденом раствору остаје лакша фракција, углавном са минералима из групе слојевитих силиката. Из водене суспензије добијене овим поступком, извлачи се 1 cm^3 узорка и разлива се на глатку страну стаклене плочице. Поступак се понавља на три плочице. Друга, матирана, страна стакла је претходно обележена бројем узорка и третманом који ће бити примењен. Након тога, препарати се остављају да одстоје и осуше се, отприлике 24 сата, како би сва вода из суспензије испарила, а на стакленој плочици остале само исталожене честице. Једна плочица овако припремљеног оријентисаног препарата се затим третира органским течностима (оставља се 24 сата у ексикатору са етилен-гликолом), а друга термички на 450°C . Оријентисани препарати су испитивани на дифрактометру за прах у опсегу од $3-15^\circ 2\theta$ са кораком од $0,02^\circ$ и временском константом од $0,5 \text{ s}$ на сваком кораку. На тај начин су добијена три дифрактограма оријентисаних препарата, сушен (AD – air dried), засићен (EG – ethylene glycol) и жарен (H – heated), чијим упоређивањем се даље одређују минерали глина.

7. РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

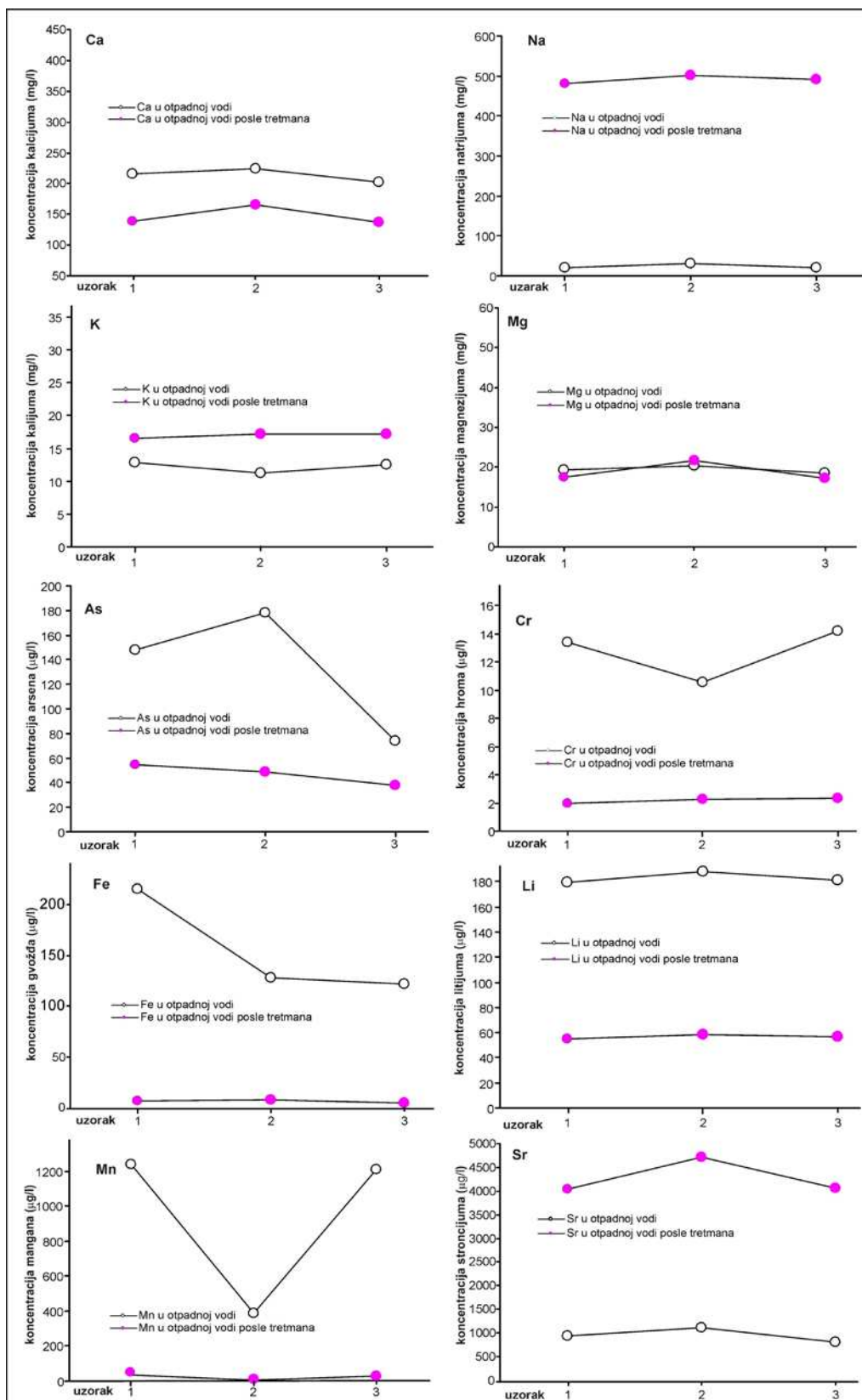
7.1. Резултати ICP-OES методе

Хемијски састав три узорка отпадних вода пре и после третмана бентонитском глином приказани су у Табели 7.1 На основу ових анализа јасно се види да се садржај As, Cr, Fe, Mn, Zn и Li у отпадним водама значајно смањује након третмана бентонитском глином. Садржај Fe и Mn се смањује за више од 95 %, Cr за више од 80 % и Li за више од 70 %, док се садржај As смањује за око 70 % након третмана глином. С друге стране, садржај Na и K значајно се повећава након третмана, а садржај B, Ba и Sr се драстично повећава. Такође, садржај Se, Cu и Mo се значајно повећава након примене глине. У случају појединих елемената који се у отпадним водама јављају у занемарљиво малим количинама, на пример Al, Hg, Pb, Sb, Co и Cd, нема значајних промена након третмана.

Табела 7.1; Хемијски састав узорака отпадних вода пре и после третмана бентонитском глином

узорак	отпадна вода			отпадна вода после третмана глином		
	1	2	3	1	2	3
елемент	mg/l					
Ca	215,6	223,5	202,9	138,5	165,0	136,7
Mg	192,8	204,6	186,1	175,6	216,9	173,4
K	128,5	112,3	125,8	164,9	171,2	171,9
Na	212,9	306,4	201,7	481,5	501,6	492,4
елемент	mg/l					
Al	20,4	15,6	27,9	<0,1	22,71	<0,1
As	148,0	178,1	74,2	54,30	49,09	37,50
B	155,2	224,9	153,2	785,50	910,10	874,10
Ba	6,9	9,2	6,6	39,93	42,92	45,68
Cd	0,0	1,0	0,1	0,10	<0,1	<0,1
Co	1,1	n.d.	1,0	0,30	0,43	0,33
Cr	13,4	10,5	14,2	1,94	2,23	2,32
Cu	n.d.	0,4	n.d.	55,46	41,62	14,11
Fe	215,6	127,7	122,3	5,75	6,77	4,44
Hg	4,8	n.d.	n.d.	<0,1	<0,1	<0,1
Li	179,5	188,0	180,7	54,84	58,29	56,83
Mn	1237,0	386,4	1207,0	32,75	4,62	28,36
Mo	3,7	1,8	3,6	33,26	32,11	37,70
Ni	5,0	18,9	5,0	2,65	12,85	7,69
Pb	0,3	1,2	0,5	0,54	1,10	<0,1
Sb	0,1	n.d.	n.d.	0,81	0,88	<0,1
Se	0,3	1,5	0,0	19,42	22,03	20,63
Sr	939,4	1104,0	799,8	4041,00	4717,00	4062,00
V	n.d.	n.d.	n.d.	18,58	19,38	21,61
Zn	21,9	74,7	24,6	10,51	13,76	11,65

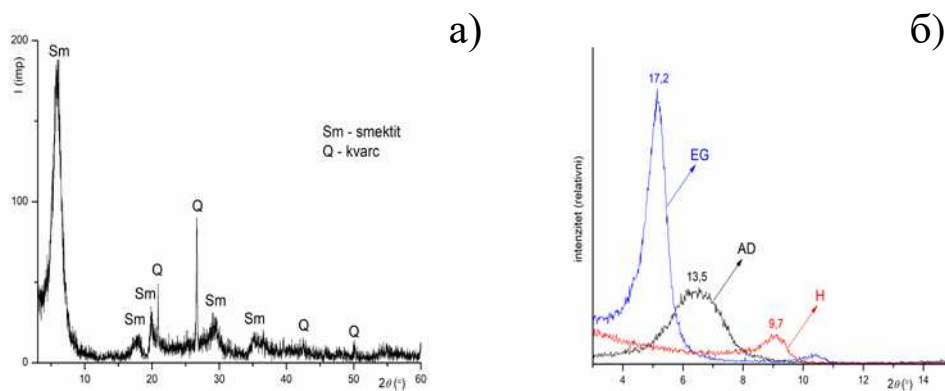
Концентрација штетних елемената који се налазе у три испитивана узорка отпадних вода пре и после третмана бентонитском глином приказани су графички на слици 7.1. На слици се може уочити промена у концентрацији одређених елемената где се поједине вредности смањују након третмана са глином, а код неких се запажа повећање у концентрацији. Резултати који су приказани на слици 7.1 односе се само за оне елементе који се сматрају токсичним или штетним и чије присуство доводи до одређених потешкоћа за даљу употребу таквих вода.



Слика 7.1; Концентрација штетних елемената који се налазе у три испитивана узорка отпадних вода пре и после третмана бентонитском глином

7.2 Резултати рендгенске дифракције на поликристалном материјалу

Узорак глине Боговина анализиран је методом рендгенске дифракције на поликристалном материјалу, а резултати су показали да узорак садржи минерал из смектитске групе што је идентификовано променом положаја пика са $13,5 \text{ \AA}$ у оријентисаном узорку, на 17 \AA засићавањем у етилен-гликолу и на $9,7 \text{ \AA}$ термичким третманом. На дијаграму праха равнoг узорка утврђено је и присуство одређене количине минерала кварца (са најјачим пиком на $3,34 \text{ \AA}$ и нешто слабијим на $4,26 \text{ \AA}$) и вероватно присуство мање количине калцита. Дифрактограми испитиваног узорка приказани су на слици 7.2: а – равни узорак, б – различито третирану оријентисани препарати.



Слика 7.2;. Графички приказ резултата испитивања узорка глина Боговина (Милошевић и др., 2016)

8. ДИСКУСИЈА

Бентонитска глина са локалитета Боговина могла би послужити као ефикасно средство за прочишћавање воде рудника „Рудник”. Бентонитске глине имају бројне предности у прочишћавању отпадних вода. Прво, имају велику моћ апсорпције, што омогућава уклањање различитих загађивача као што су метали, просте сумпорне киселине, масноће и други тешки метали. Друго, бентонитске глине су веома ефикасне у уклањању нитратних јона, који су често присутни у отпадним водама из различитих извора као што су саобраћај и пољопривреда. Коначно, бентонитске глине су природни материјали, што означава да су еколошки прихватљиви и не штете животној средини и, због близине локалитета, набавка и коришћење глине са овог локалитета је економски приступачнија компанијама на Руднику.

Евидентно је да је после третмана бентонитском глином садржај токсичних елемената попут As, Cr, Fe и Mn сведен на занемарљиве количине. Оно што је такође значајно, јесте да су елементи који су у значајном порасту након третмана основни изменљиви катјони из глине, на пример, Na, K, Sr и Ba. С друге стране, пораст појединих непожељних елемената који такође улазе у састав испитиване глине, попут молибдена и бакра, делимично угрожавају могућност примене ове глине за прочишћавање отпадних вода.

Ипак, постоје и други недостаци у коришћењу бентонитских глина у прочишћавању отпадних вода. Прво, њихова ефикасност у уклањању загађивача може бити променљива у зависности од састава отпадних вода, што може довести до недовољног уклањања загађивача. Друго, примена бентонитских глина за прочишћавање отпадних вода може бити скупа у поређењу са другим, синтетичким методама прочишћавања, мада то овде није случај због близине локалитета глине, што може бити неприхватљиво за неке компаније које разматрају њихову употребу.

9. ЗАКЉУЧАК

На основу урађених истраживања у вези са применом монтморионита за прочишћавање отпадних вода рудника „Рудник”, као и истраживањима спроведеним у другим деловима света, може се закључити да је овај минерал ефикасан адсорбент за уклањање различитих загађујућих материја из воде. Глина која се налази у области Боговине садржи висок проценат монтморионита што значи да је ефикасно адсорпционо средство и јонски измењивач. Коришћењем монтморионита на више локација је постигнуто смањење концентрације тешких метала и других штетних супстанци испод дозвољених граница, што представља позитиван резултат у смислу заштите животне средине и очувања природних ресурса. Међутим, даља истраживања су неопходна како би се прецизно утврдило оптимално дозирање монтморионита и успоставиле економске предности примене овог материјала у процесу прочишћавања отпадних вода рудника. С обзиром на досадашње добијене резултате при употреби на више различитих локалитета широм света, може се препоручити примена монтморионита као могућег еколошки прихватљивог адсорбента за прочишћавање отпадних вода из рудника „Рудник” с тим да се морају наћи пратеће методе којима би се смањиле концентрације одређених елемената из саме глине.

Место и датум завршетка рада

Димитрије Арсенијевић

10. ЛИТЕРАТУРА

- Akpomie, KG, Dawodu FA, (2015.), Potential of a low-cost bentonite for heavy metal abstraction from binary component system, Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences (2015), Nigeria, pp. 1-13.
- Aljlil S., Alsewailem F., (2014.), Adsorption of Cu & Ni on Bentonite Clay From Waste Water, Athens Journal of Sciences Vol. 1 Issue 1, Athens, стр. 21-30
- Ammann, L., (2003.), Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, стр. 47-72.
- Berghout, A., Tunega, D. and Zaoui, A. (2010.), Density functional theory (dft) study of the hydration steps of Na⁺/Mg²⁺/Ca²⁺/Sr²⁺/Ba²⁺-exchanged montmorillonites. Clays and Clay Minerals, Vol. 58, No. 2, 174–187.
- Брковић, Т., Радовановић, З., Павловић, З., (1980.), Основна геолошка карта СФРЈ 1:100000, Тумач за лист Крагујевац Л34-138, Савезни геолошки завод, Београд.
- Caballero, E., Reyes, E., Delgado, A., Huertas, F. and Linares, J., (1992.) The formation of bentonite: mass balance effects. Appl. Clay Sci 6, Granada. Spain, pp. 265-276.
- Carroll, D., (1959.), Ion exchange in clays and other minerals, GSA Bulletin 70 (6), стр. 749-779
- Cullity, B.D., Stock, S.R. (2001.), Elements of X-ray diffraction. Prentice Hall, New Jersey.
- Cvetković V., Šarić K., Pécskay Z. And Gerdes A., (2016.), The Rudnik Mts. Volcano-intrusive complex (central Serbia): An example of how magmatism controls metallogeny, Geologia Croatica vol. 69/1, Zagreb.

Černý, R., Skála, R., Novák, M. and Houzar, S. (2002.), Practical use of powder X-ray diffraction in mineralogy and petrology: a short course. Mineralogical Association of Canada. Canada.

Emiel, J., M. Hensen, and Berend Smit, (2002.) Why Clays Swell, The Journal of Physical Chemistry B 2002 106 (49), стр. 12664-12667.

Ерић, С., (2019.) Примењена минералогија, Рударско-геолошки факултет, Београд, стр. 48-50.

Филиповић, И., Марковић, Б., Павловић, З., Родин, В. и Марковић, О., (1980.), Основна геолошка карта СФРЈ 1:100000, Тумач за лист Горњи Милановац Л34-137, Савезни геолошки завод, Београд.

Hussain S., Ali S., (2021.), Removal of Heavy Metal by ion Exchange Using Bentonite Clay, Journal of ecological Engineering vol 22. Issue 1., Baghdad, стр 104-111.

Јанковић, А., (2016.), Гружа и Рудничка морава, Удружење грађана Урбана безбедност, Крагујевац, стр. 11-55.

Јовановић, М. (2014.), Индуктивно спрегнута плазма у оптичкој емисионој спектрометрији (ICP-OES). Хемијска индустрија, 68(5), 605-613.

Карановић, Љ., (1996.), Примењена кристалографија, Универзитетски уџбеници, Београд.

Локалитет Прљоша проглашен за археолошко налазиште, URL:
<http://www.dzenarika.net/lokalitet-prljusa-proglasen-za-arheolosko-nalaziste>.

Maina, E., Wanyika, H., and Gachanja A., (2016). Natural Pyrethrum Extracts Photo-stabilized with Organo Clays. Journal of Scientific Research and Reports. 9. 10.9734/JSRR/2016/22433, Nairobi.

Милошевић, М., (2011.), Спектрофотометријско одређивање наелектрисања структурног слоја глина применом метилен плавог, Дипломски рад, Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет.

Милошевић, М., (2016.), Ефикасност различитих типова глина Србије за адсорпцију метилен плавог. Докторска дисертација, Универзитет у Београду рударско-геолошки факултет.

Милошевић, М., Логар, М., Дојчиновић, Б., Росић, А. и Ерић, С. (2016) Diffuse reflectance spectra of methylene blue adsorbed on different types of clay samples. *Clay Minerals*, 51, 81–96.

Montmorillonite, URL: <https://www.mindat.org/min-2821.html>.

Moore, D. E., Morrow, C. A., Byerlee, J. D., (1982.), Use of swelling clays to reduce permeability and its potential application to nuclear waste repository sealing, *Geophysical Research Letters*, American Geophysical Union, стр.1009-1012.

Ntwampe, I., Moothi, K., (2018.), 'Removal of Heavy Metals Using Bentonite Clay and Inorganic Coagulants', in H. E. M. Saleh, R. F. Aglan (eds.), *Heavy Metals*, IntechOpen, London.

Segad, M. & Jönsson, Bo & Akesson, T & Cabane, Bernard., (2010.) Ca/Na Montmorillonite: Structure, Forces and Swelling Properties., *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*.

Simić, S., Petrović, A., Đorđević, N., Vasiljević, B., Radojković, N., Mitrović, A., Janković M., (2018.), Indicative Ecological Status Assessment of the Despotovica River, *Journal of Science* 40, Kragujevac, стр. 227-242.

Симић, В., и Цветковић, Ј. (2019.), ICP-OES техника у анализи воде и отпадних вода. *Водопривреда*, 51(2-3), 61-70.

The history of Rudnik, URL: <https://www.contangorudnik.co.rs/en/the-history-of-rudnik/>.

Uddin, F., (2018.), 'Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization', in M. Zoveidavianpoor (ed.), *Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*, IntechOpen, London.

Уредба о граничним вредностима загађујућих материја у површинским и подземним водама и седименту и роковима за њихово достизање, URL: <https://www.paragraf.rs/propisi/uredba-granicnim-vrednostima-zagadjujucih-materija-vodama.html>.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ ЗАВРШНОГ РАДА

Име и презиме студента Димитрије Арсенијевић

Број индекса Г45/18

И з ј а в љ у ј е м

да је завршни рад под насловом

Ефекти прочишћавања отпадних вода са Рудника применом природног бентонита

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да завршни рад у целини ни у деловима није био предложен за стицање друге дипломе на студијским програмима Рударско-геолошког факултета или других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

У Београду, мај 2023.

Потпис студента

ИЗЈАВА
О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ
ЗАВРШНОГ РАДА

Име (име родитеља) и презиме студента Димитрије Слободан Арсенијевић

Број индекса Г45/18

Студијски програм Геологија, модул: минералологија и красталографија

Наслов рада Ефекти прочишћавања отпадних вода са Рудника применом природног бентонита

Ментор доц. др Маја Милошевић

Изјављујем да је штампана верзија мог завршног рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради одлагања у Дигиталном репозиторијуму Рударско-геолошког факултета.

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

Ови лични подаци могу се објавити у електронском каталогу и у публикацијама Рударско-геолошког факултета.

У Београду, мај 2023.

Потпис студента

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ ЗАВРШНОГ РАДА

Овлашћујем библиотеку Рударско-геолошког факултета да у Дигитални репозиторијум унесе мој завршни рад под насловом:

Ефекти прочишћавања отпадних вода са Рудника применом природног бентонита

који је моје ауторско дело.

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

Мој завршни рад одложен у Дигиталном репозиторијуму Рударско-геолошког факултета је (*заокружити једну од две опције*):

I. редуковано доступан кроз наслов завршног рада и резиме рада са кључним речима;

јавно доступан у отвореном приступу, тако да га могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се уз сагласност ментора одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве.)

У Београду, мај 2023.

Потпис ментора

Потпис студента

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
 2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
 3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
 4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
 5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
 6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.
-

Библиотека Рударско-геолошког факултета

ПОТВРДА

О ПРЕДАЈИ ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ЗАВРШНОГ РАДА

Потврђује се да је студент Димитрије Слободан Арсенијевић,
(име (име родитеља) презиме)

бр. индекса Г45 / 18 предао/ла електронску верзију завршног рада на
основним/мастер академским студијама под насловом:

Ефекти прочишћавања отпадних вода са Рудника применом природног бентонита

који је урађен под менторством доц. др Маје Милошевић
(име, презиме и звање)

за Дигитални репозиторијум завршних радова РФФ-а.

Потврда се издаје за потребе Одељења за студентска и наставна питања и не може се
користити у друге сврхе.

У Београду, мај 2023.

Библиотекар
