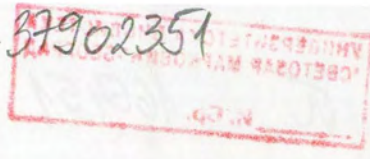


PA 21095

ID = 37902351  
64



**UNIVERZITET U BEOGRADU**  
**Hemijski fakultet**

Sanja M. Sakan

**NOVI PRISTUP U KORIŠĆENJU MIKROELEMENATA KAO  
TRASERA ZA IDENTIFIKACIJU I DIFERENCIJACIJU  
ANTROPOGENOG UTICAJA I PRIRODNOG FONIA U  
SEDIMENTIMA**

Doktorska disertacija



Beograd, 2010. godina

СВЕТОСАР МАРКОВИЋ - БЕОГРАД  
И. Бр. 165451

UNIVERSITET U BEOGRADU  
Medicinski fakultet

2012. M. 2012

INOVATIVNI I KORISNI METODI ZA  
TRAZENJE I IDENTIFIKACIJU  
ANTROPOGENIH I NEANTROPOGENIH  
REZIDUJA

Doktorska disertacija



2012. M. 2012

**Mentor:**

Ova doktorska disertacija je svađena na Katedri za primijenjenu hemiju, Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, pod rukovodstvom dr Dragana Manojlovića, docenta Hemijskog fakulteta u Beogradu.

Dr Dragan Manojlović, docent  
Hemijskog fakulteta u Beogradu

Koristim priliku da se posebno zahvalim

Doc. dr Dragana Manojloviću i dr Dragana Đorđeviću na ukazanom poverenju, pomoći i podršci u svim fazama izrade ovog rada.

**Članovi Komisije:**

Prof. dr Dušanka Milojković–Opsenica i Prof. dr Miloš Lazić na korisnim savetima i sugestijama.

Veliku zahvalnost dugujem dr Predragu Poliću sa kojim je započeo rad na teradi moja naučarska teza i koji mi je omogućio da se bavim naučno-istraživačkim radom u oblasti hemije životne sredine.

Dr Dušanka Milojković–Opsenica, vanredni profesor  
Hemijskog fakulteta u Beogradu

dr Svetlana Trifunović na rezultatima elementarne analize,

dr Marinko Tadić na rezultatima rendgenografske analize,

Prof. dr Dragana Đorđeviću na rezultatima termogravimetrijske analize i pomoći u radu na IHTM–Centra za hemiju, Beograd.

Dr Dragana Đorđević, viši naučni saradnik  
IHTM–Centra za hemiju, Beograd

Dr Dobrivoja Bojić na rezultatima analize mehaničkog sastava sedimenta,

g. g. kolegom dr Laziću Milošku na rezultatima termogravimetrijske analize i pomoći u radu na IHTM–Centra za hemiju, Rudarsko–geološkog fakulteta u Beogradu.

Dr Lazić Miloško, redovni profesor  
Rudarsko–geološkog fakulteta u Beogradu

svom prijatelju dr Laziću Milošku na pomoći i podršci koju mi je pružio tokom izrade ovog rada.

*Ova doktorska disertacija je urađena na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu pod rukovodstvom dr Dragana Manojlovića, docenta Hemijskog fakulteta u Beogradu.*

*Koristim priliku da se posebno zahvalim:*

- Doc. dr Draganu Manojlović i dr Dragani Đorđević na ukazanom poverenju, pomoći i podršci u svim fazama izrade ovog rada,*
- Vanr. prof. dr Dušanki Milojković–Opsenica i Prof. dr Milojku Lazić na korisnim savetima i sugestijama,*
- Veliku zahvalnost dugujem dr Predragu Polić sa kojim je započeo rad na izradi moje magistarske teze i koji mi je omogućio da se bavim naučno-istraživačkim radom u oblasti hemije životne sredine,*
- dr Snežani Trifunović na rezultatima elementarne analize,*
- dr Marinu Tadić na rezultatima rendgenografske analize,*
- Prof. dr Danilu Babić na pomoći u tumačenju rezultata rendgenografske analize,*
- Dobrivoju Bojić na rezultatima analize mehaničkog sastava sedimenta,*
- svim kolegama, članovima Katedre za primenjenu hemiju i Centra za hemiju, IHTM-a na svestranoj pomoći i mnogim korisnim sugestijama i*
- svojoj porodici na pomoći i podršci koju su mi pružili tokom izrade ovog rada.*

## I z v o d

Mobilizacija mikroelemenata u biosferu pod uticajem ljudske aktivnosti je postala važan proces u geohemijskom ciklusu ovih elemenata. To je postalo posebno izraženo u urbanim sredinama, gde se iz različitih izvora oslobađaju velike količine toksičnih elemenata u atmosferu, vodene tokove, zemljište i sediment. Sa povećanjem emisije ovih elemenata, povećavaju se i njihove prirodne koncentracije u svim sredinama. Na taj način toksični elementi postaju značajni traseri zagađenja životne sredine.

Detaljnou analizom uzoraka sedimenta, primenom metode elementarne analize, granulometrijske i rendgenske difrakcione analize, metode sekvencijalne ekstrakcije, kao i primenom kombinovanog ekohemijskog i geohemijskog pristupa u interpretaciji dobijenih rezultata, kojim je obuhvaćena analiza rezultata dobijenih metodom sekvencijalne ekstrakcije, diskusija o raspodeli elemenata po lokalitetima i dubinama, primena metode geohemijskog normiranja, određivanje fonskih koncentracija u sedimentima, određivanje faktora obogaćenja i statistička obrada podataka, u ovom radu je izvedeno identifikovanje i diferencijacija antropogenog uticaja i prirodnog fona toksičnih i potencijalno toksičnih mikroelemenata u rečnom sedimentu Tise i aluvijalnom sedimentu Dunava, izvršena je procena njihovog antropogenog porekla i kvantifikovanje antropogenog udela i definisani su mogući izvori kontaminacije u ispitivanim sedimentima.

Analizom rezultata kontaminacije aluvijalnog sedimenta Dunava u Pančevu je pokazano da je sa povećanjem rastojanja od Rafinerije, antropogeni uticaj na sadržaj elemenata slabi i postaje značajnija geohemijska kontrola. Razdvojeni su uticaji dva doprinosa koja značajno određuju sadržaj ispitivanih mikroelemenata i to: antropogeni unos Cr, Zn, Cd, Ni, V i Pb kao posledica uticaja blizine industrijskog kompleksa, dok je poreklo Cu i Pb povezano sa postojanjem drugih lokalnih izvora kontaminacije i uticajem saobraćaja, prvenstveno emisijama iz automobila. Sediment reke Tise predstavlja rezervoar za akumulaciju toksičnih i potencijalno toksičnih elemenata iz okolnih urbanih i industrijskih sredina, kao i akumulaciju elemenata koji su doneti rekom Tisom, usled emisije u zemljama iz njenog sliva. U sedimentu ove reke je određen veći sadržaj Cu, Cr, Zn, Pb, Cd, As i Hg i manje V i Ni u odnosu na sediment njenih pritoka.

## Abstract

Mobilization of microelements in the biosphere under the influence of human activities has become an important process in the geochemical cycle of these elements. It has become particularly pronounced in urban areas, where different sources release large amounts of toxic elements in the atmosphere, waterways, soil and sediment. With increasing emission of these elements increases and their concentration in all natural environments. In this way, toxic elements become important factors of environmental pollution.

Detailed analysis of sediment samples, using methods of elementary analysis, granulometric and X-ray diffraction analysis, sequential extraction methods, and applying the combined geochemical and geochemical approach to the interpretation of results, which included analysis of the results obtained by the method of sequential extraction, discussion on the distribution of elements by localities and depths, the application of geochemical normalization, determination background concentration, the determination of enrichment factors and statistical analysis, in this thesis was conducted to identify and differentiation of natural and anthropogenic influences of toxic and potentially toxic microelements in the Tisza river sediments and alluvial sediments of the Danube, was made assessment of their anthropogenic origin and quantification of anthropogenic contribution and defined a possible sources of contamination in the sediments.

The analysis results of contamination Danube alluvial sediments from Pančevo was shown that with increasing distance from refineries, anthropogenic impact on the content elements weakens and becomes more important geochemical control. Separated by two contributions, which impacts significantly determine the content of microelements: anthropogenic input Cr, Zn, Cd, Ni, V and Pb as a result of the proximity of the impact of industrial complexes, while the origin of Cu and Pb associated with the existence of other local sources of contamination and the influence of traffic, primarily emissions from cars. Tisa river sediment is a reservoir for the accumulation of toxic and potentially toxic elements from the surrounding urban and industrial areas, and accumulation of elements in the Tisa river sediment, due to emissions from countries in its basin. The sediments of this river is determined by a higher content of Cu, Cr, Zn, Pb, Cd, As and Hg and less V and Ni in relation to the sediment of its tributaries.

## Sadržaj

1.	<u>Uvod</u> .....	1
2.	<u>Opšti deo</u> .....	4
2.1.	Granične vrednosti sadržaja elemenata u sedimentu regulisane Direktivama Evropske Unije (EU Direktive) .....	4
2.2.	Značaj sedimenata u akumulaciji mikroelemenata .....	7
2.2.1.	Mineraloški i hemijski sastav sedimenata.....	8
2.2.1.1.	Silikati .....	8
2.2.1.2.	Oksidi i hidroksidi .....	12
2.2.1.3.	Karbonati.....	14
2.2.1.4.	Evaporiti (sulfati i hloridi) .....	15
2.2.1.5.	Fosfati .....	15
2.2.1.6.	Sulfidi.....	16
2.2.1.7.	Mikroelementi.....	16
2.2.1.8.	Organska supstanca.....	17
2.2.2.	Struktura sedimenata .....	19
2.3.	Mikroelementi u sedimentu .....	20
2.3.1.	Interakcije mikroelemenata sa supstratima u sedimentu .....	21
2.3.2.	Procesi koji utiču na migraciju elemenata u sedimentima.....	25
2.3.3.	Poreklo mikroelemenata u sedimentu .....	28
2.3.3.1.	Geohemijsko poreklo mikroelemenata .....	28
2.3.3.2.	Antropogeno poreklo mikroelemenata .....	30
2.3.4.	Određivanje fonskih koncentracija elemenata u sedimentu.....	32
2.3.5.	Metod geohemijskog normiranja .....	33
2.3.6.	Kvantifikovanje zagađenja sedimenta mikroelementima .....	36
2.3.6.1.	Faktor obogaćenja .....	36
2.3.6.2.	Faktor kontaminacije .....	37
2.3.6.3.	Indeks geoakumulacije.....	37
2.3.6.4.	Indeks opterećenja zagađenjem .....	38
2.4.	Metod sekvencijalne ekstrakcije .....	38
2.4.1.	Faze (frakcije) sekvencijalne ekstrakcije .....	42
2.4.2.	Zaključna razmatranja o primeni metode sekvencijalne ekstrakcije. ....	46
2.5.	Multivarijantna statistička analiza .....	48
2.5.1.	Faktorska analiza .....	49
2.5.1.1.	Analiza glavnih komponenata (PCA) .....	50
2.5.1.2.	Analiza glavnih faktora (CFA) .....	54
2.5.1.3.	Razlike između PCA i CFA .....	58
2.5.1.4.	Kriterijumi za izbor komponenti i faktora .....	59
2.5.2.	Klasterka analiza .....	60
3.	<u>Naši radovi</u> .....	64
3.1.	Predmet i cilj istraživanja.....	64
3.2.	Izbor lokaliteta .....	66
3.2.1.	Reka Tisa i njene pritoke .....	67

3.2.2.	Aluvijalni sediment Dunava, Pančevo .....	71
3.3.	Poreklo i sastav zemljišta u Vojvodini.....	74
3.4.	Izbor ekstrakcionih faza u sekvencijalnoj ekstrakciji .....	76
3.5.	Izbor elemenata-predstavnika potencijalno toksičnih mikroelemenata .....	79
3.5.1.	Hrom .....	80
3.5.2.	Nikal.....	81
3.5.3.	Bakar .....	82
3.5.4.	Cink.....	83
3.5.5.	Kadmijum .....	85
3.5.6.	Olovo.....	86
3.5.7.	Živa .....	88
3.5.8.	Arsen .....	90
3.5.9.	Vanadijum.....	91
3.6.	Izbor elemenata-predstavnika supstrata ispitivanih mikroelemenata .....	93
3.6.1.	Elementi čiji je sadržaj određen atomskom apsorpcionom spektroskopijom.....	93
3.6.2.	Elementi čiji je sadržaj određen metodom elementarne analize .....	96
3.7.	Plan istraživanja .....	97
4.	<u>Ekperimentalni deo</u> .....	99
4.1.	Uzimanje uzoraka sedimenta .....	99
4.2.	Priprema laboratorijskog posuđa i drugog pribora .....	99
4.3.	Obrada i priprema uzoraka.....	100
4.4.	Elementarna analiza .....	101
4.5.	Određivanje mehaničkog (granulometrijskog) sastava sedimenta .....	101
4.6.	Rendgenska difrakciona analiza .....	101
4.6.1.	Difraktometar za prah .....	102
4.6.2.	Identifikacija materijala-kvalitativna fazna analiza .....	102
4.7.	Sekvencijalna ekstrakcija.....	103
4.7.1.	Prva faza: ekstrakcija amonijum-acetatnim rastvorom.....	105
4.7.2.	Druga faza: ekstrakcija kiselim rastvorom hidrosilamina .....	106
4.7.3.	Treća faza: ekstrakcija kiselim oksalatnim reagensom.....	108
4.7.4.	Četvrta faza: razaranje kiselim rastvorom vodonik-peroksida .....	108
4.7.5.	Peta faza: razaranje hlorovodoničnom kiselinom .....	109
4.8.	Razaranje sa HNO <sub>3</sub> and HF .....	109
4.9.	Određivanje sadržaja mikro- i makro- elemenata u ekstraktima metodom atomske apsorpcione spektroskopije.....	110
4.10.	Statistička obrada podataka.....	111
5.	<u>Rezultati i diskusija</u> .....	112
5.1.	Analiza rezultata elementarne analize .....	112
5.2.	Granulometrijska analiza .....	114
5.3.	Rendgenska difrakciona analiza .....	116
5.4.	Analiza rezultata dobijenih metodom sekvencijalne ekstrakcije .....	119
5.5.	Uporedna analiza ukupnog sadržaja metala primenom metode totalnog razaranja i sekvencijalne ekstrakcije.....	130
5.6.	Analiza rezultata ukupno ekstrahovanog sadržaja elemenata.....	135



5.7.	Diskusija o raspodeli sadržaja elemenata po dubinama (sediment Pančeva) ...	140
5.8.	Primena metode geohemijskog normiranja .....	150
5.9.	Određivanje fonskog sadržaja elemenata u sedimentu .....	154
5.9.1.	Određivanje fonskih koncentracija elemenata u rečnom sedimentu Tise.....	155
5.9.2.	Određivanje fonskih koncentracija elemenata u aluvijalnom sedimentu Dunava, Pančevo.....	163
5.10.	Određivanje faktora obogaćenja (FO) .....	164
5.10.1.	Tisa.....	165
5.10.2.	Pančevo .....	167
5.11.	Statistička obrada podataka.....	169
5.11.1.	Korelaciona analiza ukupnog sadržaja elemenata .....	169
5.11.2.	Statistička analiza sadržaja elemenata vezanih u mobilnim frakcijama sedimenta Tise .....	177
5.11.2.1.	Korelaciona analiza.....	178
5.11.2.2.	Multivarijantna Komponenta Analiza.....	178
5.11.3.	Statistička analiza ukupno ekstrahovanog sadržaja elemenata u sedimentu Pančeva.....	182
5.11.3.1.	Korelaciona analiza, PCA i CA sa sadržajem elemenata koji nije geohemijski normiran .....	182
5.11.3.2.	PCA analiza sa normiranim sadržajem elemenata.....	189
6.	<u>Zaključak</u> .....	194
7.	<u>Literatura</u> .....	201
8.	<u>Prilozi</u> .....	217
8.1.	Prilog broj 1 Šeme sa oznakama lokaliteta na kojima su uzeti uzorci aluvijalnog sedimenta Dunava u Pančevu.....	218
8.2.	Prilog broj 2 Osnovna baza merenih koncentracija ispitivanih elemenata u sedimentu i granulometrijskog sastava sedimenta .....	224

# 1. Uvod

Kontaminacija potencijalno toksičnim i toksičnim mikroelementima ima značajan uticaj na kvalitet životne sredine, kako zbog nerazgradivosti ovih elemenata i nemogućnosti da se trajno fiksiraju u sedimentu, tako i zbog toksičnih efekata koje oni imaju na žive organizme. Taj uticaj je u poslednje vreme evidentan u svim sferama, a posebno je izražen u vodenim tokovima, priobalju, urbanim sredinama i industrijskim zonama, gde je usled naglog naučno-tehnološkog razvoja u svim granama privrede, povećana emisija toksičnih elemenata.

Mikroelementi mogu dospeti u sedimente na dva načina: prirodnim procesima i kao rezultat aktivnosti čoveka. Za svaku sredinu, u koju mikroelementi doprevaju procesima rastvaranja minerala, zatim procesima mehaničke i hemijske erozije, definiše se prosečna koncentracija, koja predstavlja fonski sadržaj elementa za datu sredinu. Sa povećanjem emisije toksičnih elemenata, povećavaju se i njihove prirodne koncentracije. Na taj način toksični elementi zagađuju sediment i predstavljaju značajne trasere zagađenja životne sredine. Stoga istraživanje i praćenje negativnih uticaja koje ovi elementi mogu imati na kvalitet životne sredine ima izuzetan značaj kako za hemiju, tako i za druge nauke, kako zbog njihove nerazgradivosti, nemogućnosti da se trajno fiksiraju u sedimentu, tako i zbog toksičnih efekata koje oni imaju na žive organizme. Naročito je značajno identifikovanje i praktična primena novih pristupa, metoda, tehnika i uređaja u proceni negativnih uticaja toksičnih elemenata.

Sedimenti imaju značajnu ulogu kao rezervoar i potencijalni izvor mikroelemenata. Mikroelementi, poreklom iz različitih izvora se akumuliraju zajedno, uglavnom u finim frakcijama sedimenta, usled čega je za određivanje antropogenog doprinosa neophodna i kompenzacija uticaja veličine čestice i mineraloških efekata na varijabilnost elemenata u različitim uzorcima sedimenta (tzv. geohemijsko normiranje). Normiranje je definisano kao procedura za korekciju fonskih koncentracija i koncentracija kontaminanata, zbog uticaja prirodne varijabilnosti u granulometrijskom sastavu sedimenta i mineraloškom sastavu.



Za kvantifikovanje antropogenog zagađenja sedimenta toksičnim mikroelementima, pored metode geohemijskog normiranja, računaju se i faktori obogaćenja. Faktor obogaćenja toksičnim mikroelementom reprezentuje postojeći nivo kontaminacije u ispitivanom sistemu. U ovom radu, kombinovani pristup u kvantifikovanju antropogenog uticaja, koji podrazumeva primenu metode geohemijskog normiranja, određivanje fonskog sadržaja elemenata, kao i određivanje faktora obogaćenja primenjen je na rečni sediment Tise i sediment njenih pritoka, kao i na aluvijalni sediment Dunava u industrijskoj zoni Pančeva.

Cilj istraživanja obuhvaćenih ovim radom je bio da se pokaže kako se za identifikaciju i diferencijaciju antropogenog uticaja i prirodnog fona mikroelemenata u sedimentima mogu koristiti različiti pristupi, prvenstveno hemijska analiza ispitivanih sedimenata koristeći savremene metode i analitičke tehnike u laboratoriji, kroz primenu metode geohemijskog normiranja, računanje faktora obogaćenja, kao i primenu multivarijantnih statističkih metoda.

Rezultati ove doktorske disertacije mogu biti značajni zbog primene novih pristupa u identifikaciji i diferencijaciji antropogenog uticaja i prirodnog fona mikroelemenata u sedimentima. Očekuje se da rezultati primene metode sekvencijalne ekstrakcije, geohemijskog normiranja, određivanje faktora obogaćenja, izvođenje hemijskih bilansa masa prisutnih elemenata u sedimentu uz pomoć savremenih statističkih metoda, koje bi se koristile za određivanje fonskih vrednosti sadržaja metala, kao i za uočavanje veze među ispitivanim mikroelementima i lokacijama na kojima su uzeti uzorci, pored procene antropogenog porekla mikroelemenata i kvantifikovanja njihovog antropogenog udela, ukažu i na moguće izvore kontaminacije na ovim lokalitetima. Određivanje fonskog sadržaja mikroelemenata može imati veliki značaj, kako zbog nepostojanja podataka o njihovim vrednostima na ispitivanim lokalitetima, tako i zbog mogućnosti primene navedenih metoda i na sedimente i zemljišta na drugim lokalitetima.

U teorijskom delu teze dat je pregled literaturnih podataka o ispitivanjima koja se odnose na kontaminaciju sedimenata toksičnim elementima, najznačajnim supstratima i interakcijama između elemenata i komponenti sedimenata, kao i metodama za procenu i kvantifikovanje antropogenog uticaja mikroelemenata u sedimentu. Diskusija o

rezultatima obuhvata analizu rezultata elementarne analize, granulometrijske i rendgenske difrakcione analize, analizu rezultata dobijenih metodom sekvencijalne ekstrakcije, diskusiju o raspodeli elemenata po dubinama, primenu metode geohemijskog normiranja, određivanje fonskih koncentracija u sedimentima, određivanje faktora obogaćenja i statističku obradu podataka primenom korelacione analize, analize glavnih komponenata i klusterske analize, sa ciljem identifikovanja i diferencijacije antropogenog uticaja i prirodnog fona ispitivanih toksičnih i potencijalno toksičnih mikroelemenata u sedimentu Tise i aluvijalnom sedimentu Pančeva. Celokupna diskusija o rezultatima sažeta je u zaključcima ove teze.

Rezultati ove doktorske disertacije predstavljaju originalan naučni doprinos istraživanjima u oblasti ispitivanja hemodinamike zagađivanja mikroelementima i daju doprinos boljem shvatanju njihovih biogeohemijskih ciklusa, imajući u vidu da se do njih došlo kombinacijom različitih pristupa, koji su se do sada u istraživanjima najčešće primenjivali pojedinačno.

## 2. Opšti deo

### 2.1. Granične vrednosti sadržaja elemenata u sedimentu regulisane Direktivama Evropske Unije (EU Direktive)

Proces usklađivanja zakonskih propisa u oblasti zaštite životne sredine sa zakonodavstvom u zemljama Evropske Unije ukazuje na povećanje značaja ispitivanja kontaminacije voda, zemljišta i sedimenata. Sa aspekta istraživanja zagađivanja u Evropi, izbor metode za objašnjavanje prostorne raspodele teških metala je jedno od glavnih zadataka za istraživače.

Tematske strategije predstavljaju modernizaciju politike EU u oblasti životne sredine, uzimajući u obzir širi, strateški pristup. Tematske strategije napravljene su kao nadzidiivanje postojećih, pravno/regulatornih okvira EU i uključuju nova znanja o opasnosti po zdravlje ljudi i životnu sredinu. Oni se fokusiraju na integrisanom pristupu (efekti odluka u jednoj "policy area" ili "zakonskom prostoru" koji ima posledice na druge), i na pitanja implementacije, odnosno njihove primene (The Sixth Environment Action Programme of the European Community 2002-2012).

Tematske strategije se mogu posmatrati kao ključni elementi "Commission's Better Regulation" strategije: one su praćene kroz procenu uticaja, procenu ekonomskih, socijalnih i ekoloških uticaja u različitom zakonskom prostoru, održavanje ekstenzivnih konsultacija zainteresovanih strana sa ciljem, ako je moguće, pojednostavljivanja postojećih regulatornih okvira. U okviru tematskih strategija u okviru "Sixth Environment Action Programme" su uključene sledeće oblasti: (1) Klima, (2) Prevencija i reciklaža otpada, (3) Morska sredina, (4) Zemljište, (5) Pesticidi, (6) Prirodni resursi i (7) Gradske sredine.

Jedna od značajnih direktiva vezanih za kontaminaciju zemljišta je i Direktiva Evropskog parlamenta i Saveta za uspostavljanje okvira za zaštitu zemljišta i dopunu Direktive 2004/35/EC ("Directive of the European Parliament and of the Council"<sup>1</sup>). Cilj ove Direktive je da obezbedi zaštitu zemljišta, zasnovanu na principima očuvanja funkcija zemljišta, sprečavanje degradacije zemljišta, ublažavanje njenih efekata, obnova

degradiranih zemljišta i integraciju u druge sektore politike kroz formiranje zajedničkog okvira i akcija (t. 8, str. 10).

U ovoj direktivi je istaknuto da je zemljište neobnovljivi resurs i veoma dinamičan sistem koji ima mnogo funkcija i ima vitalan značaj za ljudske aktivnosti i opstanak ekosistema. U okviru ovog dokumenta je istaknuto da ne postoji specifična "Community legislation" koja je vezana za zaštitu zemljišta. Zbog toga je jedan od glavnih ciljeva u okviru ove dopune Direktive 2004/35/EC (odnosi se na ekološku štetu sa aspekta prevencije i remedijacije), bio nalaženje zajedničke strategije za zaštitu i održivu upotrebu zemljišta baziranu na principima integracije zemljišta sa drugim pravilima u drugim sferama, očuvanje funkcija zemljišta u kontekstu održive upotrebe, prevenciju opasnosti po zemljište i smanjenje njihovih efekata, kao i obnavljanje uništenog zemljišta do nivoa funkcionalnosti u skladu sa trenutnom i budućom upotrebom.

U okviru "The Communication of the Commission to the European Parliament and of the Council Towards a Thematic Strategy on Soil Protection", identifikovano je osam procesa degradacije zemljišta sa kojima se suočavaju zemlje Evropske Unije. To su sedeći procesi: erozija, smanjenje sadržaja organske materije, kontaminacija, salinizacija, kompakcija, gubitak zemljišnog biodiverziteta, "sealing" (odnosno gubitak zemljišta usled njegove upotrebe za stanovanje, izgradnje puteva i drugih građevinskih radova), klizišta i poplave.<sup>1</sup>

Kada se razmatra proces kontaminacija zemljišta, važno je jasno razlikovati difuzne (**netačkaste**) i lokalne (**tačkaste**) izvore kontaminacije. Difuzno zagađenje zemljišta je posledica prisustva zagađujuće supstance ili agensa u zemljištu, kao rezultat ljudske aktivnosti i koji su emitovani iz pokretnih izvora, iz izvora na velikoj površini, ili iz više izvora (adaptiran ISO11074).

Difuzna kontaminacija zemljišta je uzrokovana rasutim brojem različitih izvora na kojima se javlja emisija, transformacije i širenja kontaminacije u drugim medijima i njihovog transfera do zemljišta. Kao rezultat toga, odnos između izvora zagađenja i nivoa, kao i prostornog obima zagađenja zemljišta je teško sagledati. Zagađivanje zemljišta je u najvećoj meri povezano sa atmosferskom depozicijom, nekim procesima u

---

<sup>1</sup> Veće Evropske unije, poznatije kao Veće ministara EU—"Council of the EU"

poljoprivredi i neadekvatnim tretmanom otpada i otpadnih voda. Atmosferska depozicija kontaminanata (uključujući i hranjive materije i kisele depozicije) su uglavnom posledica emisija iz industrije, transporta, domaćinstava i poljoprivrede.

Lokalna kontaminacija zemljišta, poreklom iz **tačkastih izvora**, dolazi usled intenzivne industrijske aktivnosti, neadekvatnog odlaganja otpada, rudarstva, vojnih aktivnosti ili nesreća i emitovanja prekomerne količine štetnih materija.

Veliki broj direktiva opisuje, ali i reguliše različite oblike zagađenja koja direktno ili indirektno mogu imati uticaj na zagađenje zemljišta i voda. Od svih materija koje zagađuju zemljište, vodu i vazduh, teški metali su veoma značajni i predmet su mnogih Direktiva. Neke od njih su: Directive 2000/60/EC, Council Directive 86/278/EEC, Council Directive 80/68/EEC, Direktiva 2008/1/EC Evropskog Parlamenta i Veća Evropske Unije itd. U "Indicative list" kao glavni zagađivači u vodi (Directive 2000/60/EC–Annex 8) su navedeni metali i njihova jedinjenja. Takođe, u Council Directive 86/278/EEC je istaknuto da analiza zemljišta mora da obuhvati i sledeće parametre: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg i Cr. U ovoj Direktivi je preporučeno da za analizu teških metala treba primeniti digestiju sa jakim kiselinama i navedene su granične vrednosti za sadržaj teških metala u zemljištu. Direktiva 86/278/EEC se odnosi na zaštitu životne sredine, prvenstveno zemljišta, kada se otpadni mulj koristi u poljoprivredi. U ovoj direktivi je istaknuto da neki teški metali mogu biti veoma toksični za biljke, a samim tim i za čoveka koji učestvuje u njihovom branju, tako da je neophodno definisati maksimalno dozvoljene koncentracije ovih elemenata u zemljištu.

Council Directive 80/68/EEC od 17. decembra 1979 (dopunjena je 23. decembra 1991) se odnosi na zaštitu podzemnih voda koje su izložene zagađenju i pod uticajem su opasnih materija. Cilj ove direktive je prevencija zagađenja podzemnih voda različitim materijama, koje su navedene u listama I i II u Aneksu. U listi II su navedeni i metaloidi i metali (Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Se, As, Sb, Mo, Ti, V, Co itd.) koji mogu imati štetan efekat na podzemne vode.

Jedna od novijih direktiva je i Direktiva 2008/1/EC Evropskog Parlamenta i Veća Evropske Unije ("European Parliament and of the Council", od 15. januara 2008). Ova Direktiva obuhvata integrisano prevenciju zagađenja i kontrolu. Svrha ove direktive je postizanje integrisane prevencije i kontrole zagađenja koje potiče od aktivnosti koje su

navedene u Aneksu I. U njoj su naložene mere za prevenciju, ili ako to nije moguće, za redukovanje emisija u vazduh, vodu i zemljište poreklom od gore navedenih aktivnosti, uključujući mere vezane za otpad, da bi se postigao visok nivo zaštite životne sredine uzete u celini, bez neispravnosti vezanih za Direktivu 85/337/EEC i drugih značajnih odredbi "Community". Industrijske aktivnosti koje su prikazane u Aneksu I navedene direktive obuhvataju: industriju vezanu za produkciju energije, produkciju i preradu metala, rudarstvo, hemijsku industriju, upravljanje otpadom i druge aktivnosti. Kao značajni zagađivači u Annex-u III se navode metali i njihova jedinjenja, kao i arsen i jedinjenja ovog elementa.

Obzirom na sve intenzivnije zagađivanje zemljišta, sedimenta i voda koje je posledica postojanja velikog broja izvora kontaminacije u celom svetu, ispitivanja u oblasti ekohemije i dobijeni rezultati imaju veliki značaj, kako lokalni, tako i globalni.

## **2.2. Značaj sedimenata u akumulaciji mikroelemenata**

Sedimenti su veoma kompleksne geološke formacije, sastavljene od slojeva različitog mehaničkog sastava, propustljivosti i stadijuma dijageneze, i imaju značajnu ulogu kao rezervoar i potencijalni izvor mikroelemenata. Sa ekohemijskog aspekta, veliki značaj ima akumulacija toksičnih elemenata, pre svega teških metala u sedimentu, obzirom da ovi elementi zbog njihove toksičnosti predstavljaju značajne zagađujuće materije u životnoj sredini.

Mobilizacija teških metala u biosferu pod uticajem ljudske aktivnosti je postala važan proces u geohemijskom ciklusu ovih elemenata. To je postalo posebno izraženo u urbanim sredinama, gde se iz različitih stacionarnih i mobilnih izvora oslobađaju velike količine teških metala u atmosferu i zemljište. Sa povećanjem emisije ovih elemenata, povećavaju se i njihove prirodne koncentracije u sedimentu i zemljištu. Na taj način ovi elementi mogu biti značajni traseri zagađenja životne sredine (Manta et al. 2002).

Mikroelementi mogu dospeti u sedimente na dva načina: prirodnim procesima (najčešće procesima površinskog raspadanja i erozijom) i kao rezultat aktivnosti čoveka. Uzimajući u obzir sve veći broj antropogenih izvora mikroelemenata, ispitivanja





zagađivanja sedimenta i zemljišta toksičnim i potencijalno toksičnim elementima imaju veliki značaj i predmet su istraživanja u celom svetu (Li and Thornton, 2001; Smolders *et al.*, 2002; Bird *et al.*, 2003; Veeresh *et al.*, 2003; Relić *et al.*, 2005; Roos i Åström, 2005; Sysalova i Szakova, 2006; Bacon i Davidson, 2008).

### 2.2.1. Mineraloški i hemijski sastav sedimenata

Sedimenti su multifazni sistemi koji sadrže silikate, karbonate, okside i hidrokside, sulfate i organsku supstancu kao glavne komponente (Einax, Nischwitz, 2001), a pored njih i hloride, fosfate, sulfide i mnoge druge minerale. Obzirom na značajnu ulogu sedimenata kao rezervoara i potencijalnog izvora mikroelemenata, biće navedene osnovne karakteristike njegovih najznačajnijih komponenti.

#### 2.2.1.1. Silikati

Silikati su minerali čije su glavne komponente kiseonik i silicijum. Osnovne strukturne jedinice u svim silikatima su  $\text{SiO}_4$ -tetraedri. Silikate, u kojima je deo (najmanje 10 %) Si-jona zamenjen jonima Al nazivamo alumosilikatima (Ilić, Karamata, 1978). Veoma su rasprostranjeni i raznovrsni minerali u Zemljinoj kori. Od svih grupa silikatnih minerala, najveći značaj u izgradnji sedimenata i sedimentnih stena imaju tektosilikati, inosilikati i filosilikati.

**Tektosilikati** obuhvataju najrasprostranjenije minerale Zemljine kore i aluvijalnih sedimenata-kvarc i feldspate.

*Kvarc* je po hemijskom sastavu  $\text{SiO}_2$ . Najčešće sadrži malo primesa i veoma je otporan prema hemikalijama. Prisutan je u raznovrsnim stenama (magmatskim, metamorfnim, sedimentnim), a u sedimentima kvarc može da bude alotigen, donet kao klastična frakcija, pošto je veoma otporan prema površinskom raspadanju ili autigen, nastao pri sedimentaciji ili dijagenezi (Ilić, Karamata, 1978).

*Feldspati* izgrađuju magmatske, metamorfne i sedimentne stene. Smatra se da oko 70 % sadržaja sedimentnih stena ima feldspatsko poreklo (Ilić, Karamata, 1978). Po hemijskom sastavu su alumosilikati K, Na i Ca. U prirodi se obično nalaze smeše K i Na

ili Na i Ca komponente, tj. izomorfne smeše  $KAlSi_3O_8$  i  $NaAlSi_3O_8$  (alkalni feldspati), kao i  $NaAlSi_3O_8$  i  $CaAl_2Si_2O_8$  (plagioklasi). Predstavljaju veoma nestabilne minerale i delovanjem površinskih voda se uglavnom transformišu u kaolinit.

**Inosilikati** su često sastojci peščanih sedimenata. Prema osnovnom tipu strukture, dele se na četiri grupe, čiji su glavni predstavnici (Ilić, Karamata, 1978):

*Pirokseni*

*Amfiboli*

*Silimanit* i

*Volastonit* i *rodonit*.

**Filosilikate** prema strukturi, delimo na (1) filosilikate sa tetragonalnom listastom strukturom i (2) filosilikate sa heksagonalnom listastom strukturom. Kao strukturni elementi sedimenata, veći značaj imaju predstavnici sa heksagonalnom strukturom i to liskuni, hloriti i minerali glina, pa će iz tog razloga biti navedene neke njihove karakteristike, kao i najznačajniji predstavnici.

*Liskuni* su veoma rasprostranjeni minerali u prirodi i ulaze u sastav mnogih stena: magmatskih, sedimentnih i metamorfnih. Svi liskuni imaju potpuno identične strukture, tako da imaju slične i neke fizičke osobine, ali im hemijski sastav znatno varira (Ilić, Karamata, 1978). Deo Al može da bude zamenjen trovalentnim Fe, a deo Si sa Al. U zavisnosti od elemenata koji su ugrađeni u liskunsku rešetku, mogu se razlikovati sledeći liskuni: muskovit, paragonit, flogopit, biotit, lepidolit i cinvaldit. Biotit se pod dejstvom površinskih voda brzo transformiše u minerale gline (Ilić, Karamata, 1978).

*Hloriti* su po sastavu hidratizirani silikati Mg i Fe, sa sadržajem ili bez Al i njihova opšta formula je:  $(Mg, Fe)_{6-n}(Al, Fe)_n(OH)_8Al_nSi_{4-n}O_{10}$ , u kojoj n varira od 0 do 2. Deo aluminijuma može biti zamenjen trovalentnim Fe ili Cr, a delovi Mg i  $Fe^{2+}$  niklom i manganom (Ilić, Karamata, 1978). Hloriti uglavnom nastaju od metamorfnih stena i škriljaca i manje su zastupljeni nego ilit, a njihov sadržaj u suspenzijama svetskih reka je od 0% do preko 50% (srednji sadržaj od 15 do 25%) (Irion, 1991).

Iako su dosta stabilni, pri određenim uslovima mogu biti razoreni ili preobraženi u minerale glina. Pri površinskom raspadanju se brže raspadaju predstavnici koji imaju veći sadržaj Fe usled oksidacije  $Fe^{2+}$ . Najpoznatiji predstavnici su antigorit, zrizotil i serpofit.

*Minerali glina* predstavljaju važne supstrate teških metala i to zahvaljujući svojim izraženim adsorptivnim i jonoizmenjivačkim osobinama. Mehanizam jonske izmene se zasniva na tome da katjoni nižih naelektrisanja supstituišu  $\text{Si}^{4+}$  ili  $\text{Al}^{3+}$  (obično  $\text{Al}^{3+}$  supstituiše  $\text{Si}^{4+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  supstituiše  $\text{Al}^{3+}$ ) unutar kristalne rešetke minerala glina (na pr. monmorionita i vermikulita), usled čega minerali gline postaju negativno naelektrisani i teže da neutrališu nastali višak negativnog naelektrisanja. Do neutralizacije ovog viška dolazi ugradnjom katjona u međuprostor slojeva. Jonska izmena se dešava i na površini alumosilikatnog kristala, uglavnom kao posledica neke nepravilnosti u strukturi rešetke.

Minerali glina obuhvataju više mineralnih vrsta hidratiranih silikata aluminijuma (obično sa manjim zamenjivanjem gvoždem i magnezijumom), koji čine glavne sastojke glina ili se javljaju u česticama veličine glina (Protić, 1984). Oni čine glavne komponente recentnih i starijih sedimentacionih naslaga (Irion, 1991). Imaju listastu strukturu i sastoje se od dve vrste slojeva (tetraedarskih i oktaedarskih), koji leže jedni na drugima (Protić, 1984). Nastaju uglavnom površinskim raspadanjem alumosilikata u matičnoj steni ili kao talozi iz površinskih voda. Stvaraju se pod različitim uslovima i podložni su daljim promenama u toku dijageneze. Kristalni predstavnici ove grupe pripadaju jednoj od navedenih grupa: (1) grupi **kaolinita**, čiji su predstavnici kaolinit, nakrit i halozit; (2) grupi **monmorionita** (smektita), sa predstavnicima monmorionitom i nontronitom i (3) grupi **ilita**, sa najpoznatijim članovima ilitom i glaukonitom. Pod pojmom minerali gline obuhvaćene se i neke druge vrste minerala (vermikulit, interstratifikovani minerali i dr.) koji se često javljaju u glinama.

Zbog velikog značaja koji predstavnici minerala glina imaju u interakcijama između različitih faza u rečnom sedimentu, biće navedene neke karakteristike predstavnika ove grupe silikata.

**Ilit** je najzastupljeniji mineral gline, koji je pronađen skoro u svim rečnim suspenzijama. Njegov srednji sadržaj u rekama u svetu iznosi od 45 do 60 % (Irion, 1991). Po kristalnoj strukturi je prelazni član između muskovita i monmorionita. Hemijski sastav ovog minerala je:  $\text{K}_y(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_4\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Po fizičkim osobinama je sličan monmorionitu, mada ne apsorbuje lako vodu i ne bubri.

**Monmorionit** se formira uglavnom na površini Zemlje. Srednji sadržaj monmorionita u suspenzijama reka je 30 – 40 % (Irion, 1991). Po strukturi se razlikuje od

minerala kaolinitske grupe. U mineralu monmorionita, dva sloja, izgrađena od  $\text{SiO}_4$ - grupa i jedan, između njih uloženi sloj, izgrađen od Al, Mg i Fe jona sačinjavaju osnovni paket (Ilić, Karamata, 1978). Između takvih paketa se nalaze molekuli vode, zbog čega monmorionitske gline bubre, čime se povećava njihova zapremina. Po hemijskom sastavu, monmorionit je  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , pri čemu deo Al u kristalnoj rešetki može da bude zamenjen jonima  $\text{Fe}^{3+}$ , a joni Ca, Na i Mg mogu da se vežu adsorptivno.

**Kaolinit** je verovatno najrasprostranjeniji mineral gline u svetu (NRC, 2003). Po hemijskom sastavu je  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

**Nakrit** ima isti hemijski sastav i vrlo slične osobine kao i kaolinit.

**Halojzit** nastaje uglavnom pri površinskom raspadanju odgovarajućih stena ili rudnih ležišta. Njegova hemijska formula je:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 1-2 \text{H}_2\text{O}$ .

**Nontronit** je po fizičkim osobinama sličan monmorionitu, ali je žute boje zbog trovalentnog Fe, koji ulazi u njegovu strukturu umesto Al:  $\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ .

Veliki značaj kao supstrati mikroelemenata, minerali gline imaju zbog njihove sposobnosti jonske izmene. Merilo na osnovu kojeg se procenjuje sposobnost sorpcije mikroelemenata je jonoizmenjivački kapacitet, koji može biti zavistan od pH ili ne. U pogledu razmene jona sa sredinom koja ih okružuje, najlakše podležu razmeni katjoni  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{NH}_4^+$ . Uopšte, polivalentni joni se jače adsorbuju nego jednovalentni.

Zbog visoke koncentracije makroelemenata u vodenoj sredini, oni svojim kompetitivnim vezivanjem znatno suzbijaju sorptivne procese. Kao konkurent teškim metalima u ovim procesima veoma je značajan kalijum, pa se često na osnovu sadržaja kalijuma i procenjuje sadržaj minerala gline u uzorcima sedimenta (Suttill et al., 1982). Sposobnost razmene katjona je različita kod pojedinih minerala gline. Na pr. monmorioniti pokazuju veliki kapacitet izmene, a kod kaolinita je sposobnost za izmenu mala (Protić, 1984). Minerali gline, zbog velike specifične površine, imaju veliki značaj i u procesima adsorpcije.

Pored navedenih grupa silikatnih minerala, treba navesti i koloidni  $\text{SiO}_2$ , koji se nalazi u hidratisanom obliku u prirodnim vodama, pa ga možemo očekivati i u sedimentacionoj sredini aluvijalnih sedimenata (Polić, 1991).

### 2.2.1.2. Oksidi i hidroksidi

Oksidi i hidroksidi su važne i veoma rasprostranjene komponente u Zemljinoj kori, iako količinski znatno zaostaju za silikatima (Protić, 1984). Najveći značaj u interakcijama između sedimenta i vode, kao i uticaja na sadržaj mnogih mikroelemenata, imaju oksidi i hidroksidi gvožđa i mangana. Ovi oksidi određuju sudbinu teških metala u vodenoj sredini, i to kroz procese sorpcije i ponovne remobilizacije teških metala pri reduktivnom rastvaranju gvožđe i mangan hidroksida. Pored izraženih adsorptivnih osobina, oksidi pokazuju težnju da metale sorbuju i koprecipitativno, pri čemu jačina ostvarene asocijacije može biti veoma različita (Francis i Dodge, 1990). U oksidacionoj sredini, hidratizirani oksidi ovih elemenata u potpunosti određuju sudbinu mikroelemenata, kao što su P, As, Cu, Zn, Co i drugi. Proces sorpcije na hidratiziranim oksidima su veoma složeni zbog prisustva drugih podloga, jonskih i molekulskih vrsta, koji mogu da utiču na proces sorpcije.

Među oksidima gvožđa, u aluvijalnom sedimentu su najzastupljeniji: (1) hematit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; (2) magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; (3) ferihidrit  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  i (4) getit  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Ferihidrit je veoma rasprostranjen, ali je nestabilan mineral i lako prelazi u hematit i getit. Getit je najrasprostranjeniji mineral gvožđa, a u zavisnosti od uslova obrazovanja, stepen njegove kristalnosti i sastav mogu da se menjaju (Kabata-Pendias i Pendias, 1989).

Oksidi mangana su najviše zastupljeni u obliku amorfnih oksida, ali u nekim sredinama su identifikovane i njihove kristalne forme, među kojima su najstabilniji piroluzit  $\beta\text{-MnO}_2$ , manganit  $\gamma\text{-MnOOH}$  i hausmanit  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Rastvorljivost jedinjenja Mn zavisi od pH i Eh sredine, pa su zbog toga najrasprostranjenije reakcije u kojima učestvuje ovaj element oksido-redukcija i hidroliza. Zbog njegove velike osetljivosti na promenu redoks uslova, Mn se lako akumulira u redukcionim sredinama, kao što su vodeni sistemi. Koncentracija Mn u sedimentu je mnogo veća nego u zemljištu (Hseu *et al.*, 2002).

U rečnom sedimentu se, u procesu interakcije sa rečnom i podzemnom vodom, akumuliraju i koloidni, amorfnih hidratizirani oksidi ovih elemenata, koji u zavisnosti od pH i redoks potencijala sredine mogu da pređu u rastvorni oblik ili da se u procesu starenja "transformišu" u manje ili više kristalizovane oblike (Polić, 1991). Ovi hidroksidi imaju

veoma malu rastvorljivost pri vrednostima pH koje su karakteristične za prirodne vode. Pošto je aktivnost hidroksidnog jona povezana sa vrednošću pH, rastvorljivost minerala hidroksida Fe i Mn se povećava sa sniženjem pH i više rastvorenih metala postaje potencijalno dostupno za učešće u biološkim procesima pri sniženju pH (Salomons, 1995).

Geochemija hidroksida Mn i Fe je tesno povezana. Naročito se uočava njihova uzajamna veza pri oksido-redukcionim reakcijama (Kabata-Pendias i Pendias, 1989). Zbog male veličine kristala i velike površine, oksidi i hidroksidi Mn i Fe imaju izražen sorptivni kapacitet. Oni adsorptivno i koprecipitacijom vezuju najrazličitije jonske i molekulske vrste (Polić, 1991) i imaju značajan uticaj na reakcije koje se odigravaju između čvrste i tečne faze. U oksičnim vodama je adsorpcija na hidratisanim oksidima gvožđa i mangana, koji često prekrivaju sve prisutne mineralne faze, možda i najvažniji proces imobilizacije teških metala. Matagi et al. (1998) su utvrdili da ferihidrit sorbuje katjone (na pr. teških metala), ali i anjone, najčešće  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Ispitivanja su pokazala da se Cd, Cu, Ni, Pb i Zn jače adsorbuju na hidratisanim oksidima mangana, a redosled afiniteta teških metala prema getitu ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) i amorfnom Fe(III)-hidroksidu je sledeći:  $\text{Cd} = \text{Ni} < \text{Zn} \ll \text{Cu} = \text{Pb}$  (Kastori, 1997).

Geochemija Fe u životnoj sredini se odlikuje složenim karakterom i dosta je određena njegovom sposobnošću da menja valentnost u zavisnosti od fizičko-hemijskih uslova sredine (Kabata-Pendias i Pendias, 1989). Kao pravilo, oksidacioni i bazni uslovi sredine odgovaraju taloženju Fe, a kiseli i redukcionni uslovi, rastvaranju njegovih jedinjenja. Oksidacija dvovalentnog gvožđa u prirodnim sedimentacionim sredinama je veoma brza (Morgan, Stumm, 1964).

Mobilnost Mn je vrlo niska i ograničena je rastvorljivošću njegovih oksida. U kiselim i u redukcionim sredinama Mn može da bude mobilan kao  $\text{Mn}^{2+}$  jon (Hawkes i Webb, 1968), a oksidacijom prelazi u nerastvorni (obično četvorovalentni) oksid. To znači da oksidacioni uslovi mogu da smanje dostupnost mangana i materija vezanih za njega, dok redukcionni uslovi odgovaraju povećanju njihove dostupnosti.

Za zemljište je, na primer, pokazano (Kabata-Pendias i Pendias, 1989) da redukcija oksida Mn dvojako utiče na katjonsku izmenu u zemljištu. Prestaje ne samo izmena na površini oksida, nego i ponovo obrazovani jon  $\text{Mn}^{2+}$  postaje konkurencija

drugim katjonima. Ovaj jon ima sposobnost da zamenjuje dvovalentne katjone nekih elemenata ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) u silikatima i oksidima.

Karakteristična pojava za mnoge sedimente, ali i vodeni stub je pojava "manganske klopke", koja predstavlja tanak sloj bogat oksidima mangana, koji se ovde precipituju posle oksidacije  $\text{Mn}^{2+}$  u  $\text{Mn}^{4+}$ . Njeno postojanje je veoma značajno, pošto je sa migracijom Mn povezana i migracija mnogih mikroelemenata koji su vezani za njegove okside.

Na transformaciju jedinjenja Mn i Fe u životnoj sredini direktno ili indirektno utiču i mikrobiološki procesi. Hastings i Emerson (1986) su opisali mikrobiološki katalizovanu oksidaciju mangana, pri čemu nastaje hausmanit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), koji se zatim disproporcioniše u  $\text{MnO}_2$ . Takođe, mikroorganizmi učestvuju i u procesima redukcije oksida gvožđa. Neke vrste bakterija (na pr. *Metallogenium* sp. za Fe) se uključuju u kruženje Fe i mogu ga akumulirati na površini živih ćelija (Kabata-Pendias i Pendias, 1989). Na ovaj način mikroorganizmi utiču na redoks-potencijal vodene sredine, a samim tim i na redoks-hemiju gvožđa i mangana, koja je izuzetno značajna za poznavanje ponašanja mikroelemenata u vodenoj sredini.

U sedimentima se često javljaju i tesno asocirani oksidi, konkreције gvožđa i mangana, koje uglavnom nastaju istovremenim taloženjem ovih oksida oko nekog jezgra (na pr. zrna peska). Mn konkreције mogu da koncentruju Fe i neke druge mikroelemente kao što su Co, Ni, Cu, Zn i Mo u zemljištu (Kabata-Pendias i Pendias, 1989) i sedimentu, i samim tim predstavljaju važan supstrat mikroelemenata u navedenim sredinama.

### **2.2.1.3. Karbonati**

Značajan sastojak aluvijalnog sedimenta su i karbonati. U prirodi su veoma zastupljeni i predstavljeni su velikim brojem mineralnih vrsta. U sedimentnim formacijama, najzastupljeniji su: krečnjak  $\text{CaCO}_3$ ; dolomit  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ; magnezit  $\text{MgCO}_3$ ; rodohrozit,  $\text{MnCO}_3$  i siderit,  $\text{FeCO}_3$  (Ilić, Karamata, 1978).

Najrasprostranjeniji je krečnjak i on nastaje neorganskim hemijskim procesima, posredstvom organizama i mehaničkim putem. Glavni mineral krečnjaka je kalcit, a polimorfna modifikacija kalcita je aragonit. Aragonit je glavni sastojak ljuštura mnogih

recentnih beskičmenjaka i nestabilan je, tako da se vremenom pretvara u stabilniji kalcit (Protić, 1984). Kalcijum u kalcitu može delom da bude zamenjen sa Mn. U dolomitu su prisutne i male količine Mn i Fe.

Taloženje karbonata je karakteristično za alkalne sredine, a to su najčešće dublji slojevi sedimenta. Do taloženja karbonata dolazi kada koncentracija CO<sub>2</sub> opadne ispod ravnotežne vrednosti (povećanje temperature, potrošnja CO<sub>2</sub> od strane mikroorganizama i sl.) i na ovaj način u površinskim vodama nastaje kalcit (Polić, 1991), a pored njega dolomit i siderit. Povećan sadržaj CO<sub>2</sub> u nekim sedimentima može dovesti do rastvaranja karbonata. Na primer, pokazano je da se rastvorljivost PbCO<sub>3</sub> povećava nekoliko puta u prisustvu CO<sub>2</sub> (Matagi *et al.*, 1998). Karbonati su takođe potencijalni supstrati teških metala, a njihova uloga kao supstrata metala se pokazala značajnom u akvatičnoj sredini (Flemming i Trevors, 1989). Karbonatni minerali predstavljaju koprecipitacione i adsorpcione agense. Pb i Zn, na pr. mogu da grade dvostruke soli, kao što su CaCO<sub>3</sub> · ZnCO<sub>3</sub> i CaCO<sub>3</sub> · PbCO<sub>3</sub>.

Karbonati imaju slabo izražene adsorpcione karakteristike, pre svega zbog njihove male slobodne površine, pa zbog toga imaju i nizak jonoizmenjivački kapacitet. Iako ih često ubrajaju u sporedne supstrate mikroelemenata (Polić, 1991; NRC, 2003), precipitacija i koprecipitacija na karbonatima može biti veoma značajna. Kao elementi koji se talože kao karbonati se najčešće pominju Ca, Sr, Fe(II), Zn, Cd i Pb.

#### **2.2.1.4. Evaporiti (sulfati i hloridi)**

Sulfati i hloridi su u prirodi mnogo manje zastupljeni od karbonata i oksidnih minerala. U rečnim sedimentima mogu najčešće da se nađu gips, CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O i barit, BaSO<sub>4</sub>.

#### **2.2.1.5. Fosfati**

Iako su fosfati veoma raznovrsni, oni imaju mali značaj, pošto su u prirodi veoma retki. Među mineralima je najrasprostranjeniji mineral apatit, koji je po hemijskom sastavu Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(F,Cl). Pošto je pri površinskom raspadanju dosta otporan, on



uglavnom zaostaje u klastičnim frakcijama sedimenta (Ilić, Karamata, 1978). U slatkovodnim anoksičnim sredinama, gde su koncentracije sulfidnog jona obično niže, za procese imobilizacije metala mogu biti značajni karbonati i fosfati (NRC, 2003) i to u procesima koprecipitacije.

#### **2.2.1.6. Sulfidi**

Sulfidi često predstavljaju supstrate teških metala. Pored koprecipitacije sa piritom ( $\text{FeS}_2$ ) i makinavitom ( $\text{FeS}$ ), u procesima vezivanja dolazi i do površinske adsorpcije, pre svega jona žive, olova, cinka i kadmijuma. Sulfidi su nerastvorljivi pri neutralnim pH i zbog toga se akumuliraju u slatkovodnim sedimentima (NRC, 2003). Najstabilniji i najrasprostranjeniji sulfid u sedimentnim formacijama je pirit,  $\text{FeS}_2$  (Ilić, Karamata, 1978).

Uslovi unutar anaerobnih sedimenata dovode do destabilizacije i rastvaranja oksida Fe i Mn. Ako preovladava S, u takvim sredinama može doći do precipitacije minerala, kao što su pirit ili drugi sulfidi gvožđa (Morse *et al.*, 1987). Takođe, do formiranja piritu može doći i u samom vodenom stubu, ukoliko vladaju anaerobni uslovi (Polić, 1991).

Prisustvo sulfida je karakteristično za anoksične sredine, i u takvim sredinama sulfidi imaju dominantnu ulogu u procesu imobilizacije teških metala. Pored reakcije sa sulfidnim jonom (koja dovodi do taloženja), značajni su i procesi adsorpcije i koprecipitacije teških metala na piritu. Redosled afiniteta, kad je reč o piritu je sledeći:  $\text{Cd}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$  (NRC, 2003).

#### **2.2.1.7. Mikroelementi**

Mikroelementi su metali koji se u litosferi nalaze u koncentracijama nižim od 1000 ppm. Komponente sedimenta vezuju mikroelemente, ali pri promeni uslova u životnoj sredini, može doći do njihovog pokretanja. Zbog značaja koji imaju interakcije između sedimenta i mikroelemenata, one će biti detaljnije obrađene u narednim poglavljima.

### 2.2.1.8. Organska supstanca

Organska supstanca je veoma značajan supstrat mikroelemenata u sedimentu. U sedimentima, organska supstanca potiče uglavnom od detritičnih materijala biljaka i životinja i njihovih degradacionih produkata (NRC, 2003). Biljni i životinjski ostaci se brzo degradiraju u umerenim i tropskim režimima, tako da sedimente u ovim oblastima vrlo često karakterišu anaerobni uslovi (NRC, 2003), a količina organske materije je obično između 1 do 15 % (Irion, 1991). I pored niskog sadržaja organske materije, zahvaljujući njenoj reaktivnoj prirodi, ona ima značajan uticaj na fizičke i hemijske karakteristike sedimenta (Buol *et al.*, 1997).

Organsku supstancu u sedimentu možemo podeliti na huminsku i nehuminsku. Od nehuminskih supstanci, navešćemo najznačajnija organska jedinjenja koja su zastupljena u sedimentu (Polić, 1991):

*ugljovodonici* - izražena hemijska stabilnost ovih jedinjenja uslovljava njihovu značajnu zastupljenost u sedimentu;

*ugljeni hidrati* - relativno nestabilna jedinjenja, ali pojedini procesi mogu da povećaju njihovu stabilnost (na pr. sorpcija na monmorionitu);

*proteini* - prisutni su proizvodi njihovog razlaganja, aminokiseline, koje su otporne na degradacione procese;

*lipidi* - uglavnom su sastojci humifikovanih slojeva;

*lignin* - zbog stabilnosti je vrlo dominantan sastojak organske supstance zemljišta i

*terpenoidi i karotenoidi* - često su prisutni u rečnim sedimentima.

Organska materija u čvrstoj fazi može da bude veoma reaktivna prema jonskim i polarnim jedinjenjima zbog funkcionalnih grupa unutar organske materije (na pr. karboksilne, fenolne, amino i fosfatne grupe), koje imaju sklonost da vežu metalne jone. U toku mikrobiološke degradacije organske supstance nastaju kompleksirajući agensi koji u velikoj meri mogu da utiču na pokretljivost teških metala u vodenoj sredini (Kastori, 1997). Biljke i životinje izlučuju i niskomolekulske organske kiseline, a poznato je da mnogi metali formiraju stabilne komplekse sa oksalnom, limunskom i drugim kiselinama (Kastori, 1997).

Huminske supstance u kontinentalnoj sredini uglavnom nastaju rekombinacijom proizvoda razlaganja biljnih ostataka, pretežno aromatičnog karaktera. Njihova molekulska struktura je veoma složena i ne može se predstaviti tačnom hemijskom formulom. Neke njihove osnovne karakteristike su: (1) Molekulska masa kreće se između 3 000 i 300 000 jedinica; (2) Njihova boja je od svetlo-mrke do tamno-mrke ili crne; (3) Jedinjenja koja ulaze u njihov sastav imaju visok stepen nezasićenja; (4) Kiselost materija je uslovljena karboksilnim i fenolnim grupama; (5) Obično sadrže aminokiseline; (6) Ugljenični skelet i centralni delovi molekula su stabilni u odnosu na hemijska i bakteriološka dejstva itd. (Veselinović *et al.*, 1995).

Huminske supstance imaju veliku specifičnu površinu i katjonoizmenjivački kapacitet. U procesima vezivanja metala za huminske supstance, značajani su koordinaciono vezivanje i procesi sorpcije. Obzirom da su huminske supstance značajne najviše zbog svog kompleksirajućeg dejstva, mogu se naći i podaci da se najveći deo rastvorenih jona Cu, Cr, Ni i nekih drugih metala u redukcionalnoj sredini nalazi koordinaciono vezan za huminske i fulvokiseline (Douglas *et al.*, 1986). Stabilnost nekih humusnih kompleksa, na pr. Cu je toliko velika, da čak i najzastupljeniji katjoni, kao  $Ca^{2+}$ , ne mogu efikasno da konkurišu za mesta vezivanja (Lovgren i Sjoberg, 1988). Za Cu je takođe utvrđeno da se u slatkim vodama skoro celokupna njegova količina nalazi koordinaciono vezana (Kastori, 1997). Bitna karakteristika huminskih supstanci je i njihova velika specifična površina i katjonoizmenjivački kapacitet, pa zbog toga metali mogu biti i sorbovani na njihovoj površini.

Zbog kompleksnosti organske materije u prirodnim vodama, njihov uticaj na specijacije metala je teško predvideti. Uopšteno, huminske supstance imaju tendenciju da povećaju sorpciju katjona metala na česticama pri nižoj pH i da redukuju sorpciju pri višem pH, ali postoje i mnogi izuzeci od ovog pravila. Organska jedinjenja mogu biti nađena u značajnoj količini u rastvorenoj, koloidnoj i partikularnoj frakciji u rečnoj vodi, a za koju od tih frakcija će biti vezani metali teško je predvideti. Uopšte, moguće je zaključiti da sadržaj organske materije, direktno ili indirektno, u zavisnosti od pH, značajno utiče na sadržaj metala u sedimentacionoj sredini.

Na kraju treba napomenuti da se u sedimentima često dešava da dva supstrata zajednički učestvuju u procesima sorpcije mikroelemenata. Takođe je karakteristična i

pojava kovarijanse (Polić, 1991), odnosno da je sadržaj metala u direktnoj korelaciji sa sadržajem hidratiranih alumosilikata, oksida i organske supstance, odnosno sa svakim supstratom pojedinačno, a sadržaj većine mikroelemenata, kao i supstrata su povezani sa sadržajem glinene frakcije u ispitivanim uzorcima.

## 2.2.2. Struktura sedimenata

Na osnovu dimenzija čestica, frakcije sedimenta se dele u tri grupe: pesak, prah i glina.

**Frakciju peska** čine čestice veće od 0,02 mm, a dele se po dimenzijama čestica na sitan pesak (od 0,02 do 0,2 mm) i krupan pesak (> 0,2 mm). Peščani slojevi su uglavnom nastali od lateralnih naslaga i naslaga rečnih ostrva i predstavljaju vodopropustljive slojeve aluvijalnog sedimenta (Polić, 1991). Najzastupljeniji mineral u ovoj frakciji je kvarc (Irion, 1991), a pored njega su prisutni i feldspati, liskuni, kalcit, cirkon i drugi minerali, odlomci stena i dr. Ovi slojevi sadrže manje organske supstance od frakcije praha i gline.

**Frakciju praha** čine čestice koje imaju dimenzije od 0,002 - 0,02 mm. Uglavnom je eolskog porekla i sastavljena je od čestica kvarca, kalcita, liskuna i feldspata (Grubić i Obradović, 1975). Sadržaj minerala kvarca u ovoj frakciji je niži nego u frakciji peska.

**Frakciju glina** čine čestice manje od 0,002 mm. Ova frakcija se sastoji najviše od minerala glina, nešto kvarca (najčešće manje od 50%), organske materije, feldspata, liskuna, hlorita i drugih minerala. Pored glavnih mineralnih vrsta, u ovoj frakciji su zastupljeni i oksidi i hidroksidi gvožđa, karbonati (kalcit, dolomit, siderit), fosfati, pirit i gips (Protić, 1984). Iako često sadržaj minerala gline nije veliki, zbog velike specifične površine oni predstavljaju veoma važnu vrstu materijala koji kontrolišu interakcije između kontaminanata i čvrste faze (Irion, 1991). Glineni slojevi su vrlo kompaktni, tako da su za njih karakteristični redukcionni uslovi.

Na osnovu sadržaja osnovnih komponenti (gline, peska i praha), određuje se tekstura zemljišta (Veselinović et al., 1995). Osnovni tipovi zemljišta, određeni na osnovu njihove tekture su: glina, praškasta glina, glinovita ilovača, peskovita glina,

peskovito-glinovita ilovača, ilovača, praškasta ilovača, prah, peskovita ilovača, ilovasti pesak, pesak i praškasto-glinovita ilovača. Iako se ova klasifikacija najčešće primenjuje za klasifikaciju zemljišta, u literaturi se često navodi i njena primena u klasifikaciji sedimenta (Parado Roman i Achab, 1999; Aksu *et al.*, 1997; Darmody i Marlin, 2002).

### 2.3. Mikroelementi u sedimentu

Kontaminacija potencijalno toksičnim i toksičnim elementima u prirodnim sredinama ima značajan uticaj na kvalitet životne sredine, kako zbog nerazgradivosti ovih elemenata, nemogućnosti da se trajno fiksiraju u sedimentu, tako i zbog toksičnih efekata koje oni imaju na žive organizme. Ispitivanja koja su intenzivno vršena u poslednjih 10-20 godina ukazuju da su mikroelementi, pre svega teški metali, prisutni u svim sredinama (voda, vazduh zemljište, hrana i sl.).

Pored termina koji se navode u literaturi, kao što su toksični mikroelementi, elementi u tragovima, često se za ove zagađujuće materije koristi i termin "teški metali". Fizičko-hemijsko značenje termina "teški metali" se odnosi na grupu elemenata koji se nalaze između bakra i žive u Periodnom sistemu elemenata, koji imaju atomsku masu od 63,546 i 200,590 i gustinu veću od 4,0. Pored ovog značenja, izraz "teški metali" se sve češće koristi za *toksične elemente*, tj. elemente koji ispoljavaju svoju toksičnost i pri relativno niskim koncentracijama (na pr. Hg, Cd, As, Cr, Tl, Pb). Izraz "teški metali" se koristi i za neke metaloide, obzirom da oni imaju i neke karakteristike metala, kao što su: selen, telur, arsen, itd. Takođe, značenje izraza "teški metali" se često odnosi i elemente u tragovima (mikroelemente), kada su prisutni u visokim i toksičnim dozama.

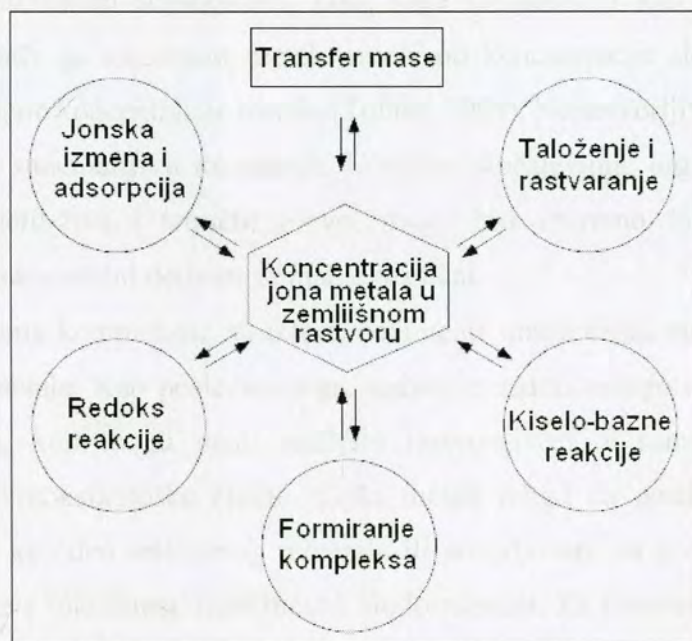
Živim organizmima su neophodni neki elementi u tragovima, uključujući kobalt, bakar, gvožđe, mangan, molibden, vanadijum, stroncijum i cink, ali u većim koncentracijama, ovi elementi mogu biti štetni za organizam. Za druge teške metale, kao što su živa, olovo i kadmijum nije poznat značajan i pozitivan uticaj na organizme, a njihova akumulacija tokom vremena u organima sisara može da izazove različita oboljenja.

U ovom radu, pod pojmom "teški metali" će biti podrazumevani *toksični elementi*. Gvožđe i mangan, zbog njihove niske toksičnosti i zastupljenosti u litosferi

(koncentracija preko 1000 mg/kg) će biti razmatrani sa aspekta potencijalnih supstrata elemenata.

### 2.3.1. Interakcije mikroelemenata sa supstratima u sedimentu

Mikroelementi se najčešće asociraju sa čvrstom fazom kroz fizičko i hemijsko vezivanje ili kroz precipitaciju nove čvrste faze (Slika 1). Zbog toga su adsorpcija i precipitacija najznačajniji geohemijski procesi koji kontrolišu zadržavanje ovih elemenata u sedimentu. Svaki proces imobilizacije mikroelemenata je karakterisan različitom jačinom veze, koja zavisi od čvrste faze (Tabela 1), ali i karakteristika mikroelemenata. Dominantne komponente sedimenta koje učestvuju u vezivanju ovih elemenata su oksidi Fe i Mn, minerali gline, organska materija, karbonati i sulfidi.



Slika 1. Osnovna kontrola koncentracije jona metala u zemljišnom rastvoru (McLean i Bledsoe, 1992).

Sa ekohemijskog aspekta je važno poznavati oblik u kojem se neki metal pojavljuje u sedimentu i vodi sa kojom sediment može da interaguje (rečna voda, podzemna voda). Potpuno su različite interakcije, i, što je još važnije, efekti na žive organizme (uključujući i toksičnost) metala koji se javljaju u obliku jona, neorganskih

kompleksa, organskih kompleksa ili metala koji su sorbovani na suspendovanom materijalu.

Obzirom da su teški metali (sa ekohemijskog aspekta najznačajniji mikroelementi), veoma heterogena grupa elemenata, nije moguće izvesti neku zakonitost u pogledu njihovog toksičnog dejstva na živi svet. Toksičnost različitih organskih i neorganskih metalnih vrsta na vodene ekosisteme su ispitivali mnogi naučnici, a među njima je i Luoma (1983), koji je uočio da, od različitih formi bakra,  $\text{Cu}^{2+}$  i verovatno  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  mogu biti adsorbovani u organizmima, dok su oblici  $\text{CuCO}_3(\text{aq})$  i  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})$  mnogo manje biodostupni organizmima.

Rezultati nekoliko radova koje je naveo Luoma (1983) su takođe potvrdili da su organski Cu i Cd kompleksi biodostupni, ali mnogo manje nego većina toksičnih neorganskih vrsta. Tako na pr. metal u jonskom obliku će znatno lakše biti sorbovan na suspendovanom materijalu ili koloidu, nego metal koji je već formirao koordinaciono jedinjenje sa huminskom supstancom. Zbog toga su slobodni joni najčešće i znatno toksičniji. To znači da toksičnost metala zavisi od koncentracije slobodnog metalnog jona, a ne od ukupne koncentracije metala (Tuhtar, 1990). Nerastvorljiva jedinjenja teških metala pokazuju zanemarljivu toksičnost. U nekim slučajevima, organometalne forme, kao što su dimetil-živa i tetraetil olovo, mogu biti izuzetno toksične. U drugim slučajevima, organometalni derivati su manje toksični.

Zbog veoma kompleksne strukture, sedimenti imaju dosta mesta za vezivanje i sorpciju teških metala. Kao posledica toga, sediment sadrži mnogo različitih vrsta svih prisutnih metala, koji mogu imati različitu rastvorljivost, a samim tim i različite toksikološke i ekotoksikološke efekte. Teški metali mogu da postoje u sedimentu u rastvorenoj fazi, kao deo staloženog minerala ili adsorbovani na površini minerala, od čega zavisi njihova toksičnost, mobilnost i biodostupnost. Za elemente koji su umereno rastvorljivi u vodenoj fazi, težnja da se vezuju na ostale minerale je često faktor koji kontroliše mobilnost i samim tim i biodostupnost.

Ravnoteža između reakcija transformacije vrsta i izmene metala na površini voda-sediment je pod uticajem veoma različitih i kompleksnih faktora, kao što su: pH, redoks potencijal, jonski sastav vode, mikrobiološka aktivnost i koncentracija kompleksirajućih

agenasa (Einax i Nischwitz, 2001; Langmuir, 1997). Najintenzivnije interakcije teških metala u vodi i sedimentu su povezane sa promenom redoks potencijala i pH vrednosti.

Tabela 1. Tip reaktivnosti čvrstih faza u zemljištu i sedimentu (NRC, 2003).

Materijal	Tip reaktivnosti <sup>1</sup>	Nalazište	Reaktivnost sa neorganskom zagađujućom materijom
Fulvokiseline	Hemijska, Elektrostatička, hidrofobna	Zemljište, akvatični sedimenti	Umerena
Huminske kiseline	Hemijska, Elektrostatička, hidrofobna	Zemljište, akvatični sedimenti	Umerena
Humini	Hidrofobna	Zemljište, akvatični sedimenti	Umerena
Minerali gline	Elektrostatička, Hemijska	Svuda prisutni	Mala
Oksidi metala	Hemijska, Elektrostatička,	Zemljište, kontinentalni sediment	Mala
Karbonati metala	Hemijska, Elektrostatička	Bazne sredine	Mala
Sulfidi metala	Hemijska, Elektrostatička	Akvatični sedimenti	Mala

<sup>1</sup> Hemijska reaktivnost se odnosi na materijale koji imaju funkcionalne grupe koje teže da grade veze sa kontaminantima kroz raspodelu elektrona (kovalentne / jonske veze). Elektrostatička reaktivnost se odnosi na stvaranje naelektrisane površine. Hidrofobna reaktivnost postoji zbog prisustva nepolarnih funkcionalnih površinskih grupa.

*Redoks potencijal (Eh)* u sedimentima je veoma promenljiv, najviše zbog konstantne interakcije sedimenta sa vazduhom i vodom. Istraživanja su pokazala da izmerene različite vrednosti redoks potencijala u sedimentu, mogu biti povezane sa istim redoks reakcijama. Watanabe i Furusaka (1980) su naveli da je +200mV do -200 mV opseg redoks potencijala u sedimentima u kojima su oksidacija organske materije i redukcija Fe(III) dominantne redoks reakcije. Međutim, redoks potencijal u ovom opsegu po drugim autorima (Lovley i Goodwin, 1988) ukazuje na redukciju Mn(IV) i sulfata, kao dominantne redoks reakcije. Hseu *et al.* (1999) su uočili da su prostorne i vremenske promene Eh veće u površinskim slojevima zemljišta (0-20 cm), nego u dubinskim (20-100cm). Po ovim autorima, od površinskih slojeva do dubine od 100 cm, redoks



potencijal se menjao od +100 do -200mV, a u površinskom sloju (0-20 cm) je uvek bio ispod +100mV, i to najčešće ispod 0 mV.

Često su male promene redukcionih uslova u sedimentacionoj sredini povezane sa velikim promenama u pogledu asocijacija teških metala. Yu *et.al.* (2001) su zaključili da su organska materija, karbonati i sulfidi glavne faze za vezivanje teških metala u ekstremno anoksičnim sedimentima (redoks potencijal između -115 i -208 mV), a Fe-oksidi u blago anoksičnim sedimentima (redoks potencijal između -50 i -130 mV). Teški metali, koji su asocirani sa hidroksidima gvožđa i mangana, mogu da se mobilišu u redukcionim uslovima. Direktna posledica povećene biodostupnosti metala u vodenoj sredini je povećan unosa ovih elemenata od strane organizama (živog sveta) i akumulacija kroz lance ishrane (Einax, Nischwitz, 2001).

*pH vrednost* vode određuje hemijske vrste mnogih metala i time utiče na njihovu dostupnost i toksičnost u vodenim sredinama (Kastori, 1997). Prirodne vode su najčešće slabo alkalne zbog prisustva karbonata i bikarbonata. Rastvorljivost većine elemenata i stabilnost njihovih jedinjenja su osetljivi na promene pH vrednosti. Samo alkalni metali i u manjoj meri zemnoalkalni metali, kao  $Ca^{2+}$ , su rastvorljivi i disosovani u čitavom normalnom geološkom opsegu vrednosti pH. Većina metala je rastvorljiva u obliku katjona u kiselim rastvorima, ali se talože uz povišenje pH. Povećana kiselost u slivu uslovljava veću mobilnost Cd, Zn, Ni, Pb, Cu, Mn i drugih metala, a time i njihove više koncentracije u vodi.

Osim na rastvorljivost, koncentracija vodonikovih jona utiče na adsorpciju katjona na glinama, organskoj materiji i drugim supstratima. Adsorpcija različitih čestica i koloida može se menjati od blizu 0 pri niskom pH do skoro 100% kada se pH poveća za nekoliko jedinica (Gundersen i Steinnes, 2003). pH takođe utiče i na formiranje i stabilnost koloida.

### 2.3.2. Procesi koji utiču na migraciju elemenata u sedimentima

Sedimenti se karakterišu velikom raznovrsnošću i specifičnošću raspodele i migracije mikroelemenata. Najznačajniji procesi koji utiču na koncentraciju i pokretljivost metala u sedimentima su: adsorpcija, precipitacija, kompleksiranje, reakcije oksido-redukcije, ispiranje i bioakumulacija. Biće navedene osnovne karakteristike ovih procesa.

*Adsorpcija*-pod sorpcijom (adsorpcija, apsorpcija) se podrazumeva vezivanje supstance iz gasovite ili tečne faze na površinu čvrstog tela ili tečnosti, pri čemu je koncentracija ove supstance na njihovoj površini povećana. U ovom procesu dolazi do stvaranja spoljašnjeg ili unutrašnjeg sfernog kompleksa sa površinom mineralnog ili organskog sastava (Evans, 1989). Termin apsorpcija se upotrebljava kada se vezivanje vrši uz uspostavljanje određenog tipa hemijske veze, a adsorpcija kada su u pitanju fizičke sile vezivanja (Veselinović *et al.*, 1995). Adsorpcione interakcije se ostvaruju van der Valsovim silama, obrazovanjem hidrofobnih veza, vodoničnim vezama, izmenom liganada, Kulonovim silama i dipol-dipol interakcijama, dok kod hemisorpcije dolazi do obrazovanja hemijskih veza.

Joni koji se vezuju elektrostatičkim silama se obično lako zamenjuju sa jonima sličnog naelektrisanja i zbog toga se nazivaju izmenjivi (NRC, 2003). Na ovaj način vezani teški metali nisu imobilisani na duži vremenski period. Hemijski zadržani joni formiraju jake asocijacije sa čvrstom fazom i oni se često smatraju ireverzibilno vezani (McBride, 1994). Kao rezultat toga, hemijski vezani joni imaju smanjen potencijal za oslobađanje i zbog toga predstavljaju manji rizik za životnu sredinu nego joni koji su vezani elektrostatičkim silama.

Na adsorpcione procese i biodostupnost metala najviše utiču sledeći parametri: veličina čestice, površina dostupna za adsorpciju (Luoma, 1983; Zhou i Kot, 1995; Galvez-Cloutier i Dube, 1998), temperatura, jonska sila, tip sedimenta, vrsta jona metala i pH vrednost (Zhou i Kot, 1995). U sedimentima se teški metali najčešće adsorbuju na mineralima gline, organskoj materiji i koloidnim hidroksidima i oksidima Fe i Mn. Pb i Cu se obično vezuju mnogo jačim vezama, dok su Zn i Cd obično slabije vezani, što

podrazumeva da su Zn i Cd labilniji i da imaju veću biodostupnost (Alloway, 1990; Matagi et al., 1998).

Finija frakcija gline je, zbog svoje veće aktivne površine, neuporedivo značajnija od frakcije peska za akumulaciju teških metala, asociranih sa suspendovanim materijalom u rečnoj vodi. Koncentracija vezanih metala se povećava od frakcije peska do frakcije gline.

Proces adsorpcije je veoma značajan, budući da se njime vrši udaljavanje teških metala iz vode (ali ne i iz vodene sredine), njihovim vezivanjem za suspendovane čestice i sedimente (Veselinović *et al.*, 1995).

Tabela 2. Reaktivnost<sup>1</sup> neorganskih kontaminanata i uslovi pri kojima dolazi do precipitacije (NRC, 2003)

Vrsta	Zagađujuća materija	Hemijska reaktivnost	Uslovi za precipitaciju
Katjoni metala	Cr <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	Velika Velika Umerena <sup>2</sup>	pH > 5 pH > 7 Puno karbonata ili sulfida
Oksianjoni	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Velika Umerena Mala	Puno rastvorenog Al ili Fe Ograničeni Nema

<sup>1</sup> Reaktivnost kontaminanta je neophodan faktor za hemijsku adsorpciju.

<sup>2</sup> Velika za Cd i Zn u anaerobnim sredinama.

*Precipitacija* se dešava kada je količina rastvorenog metala u rastvoru dovoljno velika. Ovaj proces zavisi od prirode metala, pH vrednosti sredine, redoks-potencijala (Eh) sredine, temperature, pritiska, sadržaja ugljen-dioksida u rastvoru i veličine zrna čestica. Uslovi pri kojima dolazi do precipitacije (Tabela 2), dovode i do stvaranja jake asocijacije metala sa čvrstom fazom i formiranja sekundarnih mineralnih faza.

Najznačajniji talozi u sedimentima su hidroksidi, karbonati i sulfidi. Precipitacija hidroksidnih minerala je važna za metale, kao što su Fe<sup>3+</sup> i Al<sup>3+</sup>, karbonatnih minerala je značajna za Ca<sup>2+</sup>, Si<sup>2+</sup> i Ba<sup>2+</sup>, a precipitacija sulfidnih minerala je značajna za Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> i Hg<sup>2+</sup> (Evans, 1989).

Često se dešava da talozi koji se izdvajaju iz rastvora nisu čisti i sadrže veće ili manje količine stranih supstanci. Onečišćenje taloga rastvornim supstancama predstavlja proces koprecipitacije. Koprecipitacija teških metala sa sekundarnim mineralima,

uključujući hidrokside i okside Fe, Al i Mn je važan mehanizam vezivanja metala u sedimentima. Cu, Mn, Mo, Ni, V i Zn se najčešće koprecipituju sa oksidima Fe, a Co, Fe, Ni, Pb i Zn se koprecipituju sa Mn oksidima (Matagi *et al.*, 1998).

*Kompleksiranje* obuhvata građenje rastvornih, naelektrisanih ili neutralnih kompleksa metalnih jona i neorganskih ili organskih anjona koji se nazivaju ligandima. Kompleksi utiču na pokretljivost i koncentraciju metala u rečnoj vodi. Građenje rastvornih hlorokompleksa je proces koji pospešuje mobilizaciju teških metala u estuarima, ali u rečnoj vodi je koncentracija hlorida mnogo manja, pa su značajniji kompleksi sa organskom materijom. U rekama i morskoj vodi, organski ligandi imaju značajniju ulogu nego neorganski u kompleksiranju rastvorenog Cu (Evans, 1989).

*Oksido-redukционе reakcije* su veoma značajne pri razmatranju ponašanja supstanci u vodi. Oksidovani i redukovani oblici mogu bitno da se razlikuju po hemijskim i biološkim osobinama, a u vodenoj sredini postoje značajne varijacije oksidacionih i redukcionih uslova. Značaj ovih reakcija je istaknut u diskusiji o redoks potencijalu.

*Bioakumulacija* predstavlja važan proces eliminacije teških metala iz vode (ali ne i iz vodene sredine) i njihovog uključivanja u lanac ishrane. Mnogi akvatični organizmi koncentrišu pojedine metale tako da koncentracija metala u njima može biti nekoliko stotina puta veća od koncentracije u okolnoj vodi. Pošto akumulacija podrazumeva interakciju metala sa organizmom, stepen akumulacije zavisi od karakteristika metala, ali i od osobina organizma.

*Ispiranje* je fizičko-hemijski proces pod kojim se podrazumeva takva interakcija tečnosti (u prirodnim uslovima to je voda) sa jednorodnom i (ili) raznorodnom čvrstom fazom (sredinom), koja za rezultat ima obogaćivanje tečnosti u njoj rastvornim ili nerastvornim komponentama sredine (Veselinović *et al.*, 1995). Ovaj proces se ne odvija striktno u vodi, ali je značajan pri formiranju sastava prirodnih voda i njihovom zagađivanju.

### 2.3.3. Poreklo mikroelemenata u sedimentu

Mikroelementi mogu dospeti u sedimente na dva načina: prirodnim procesima (procesima površinskog raspadanja i erozijom) i kao rezultat aktivnosti čoveka. Na taj način ovi elementi predstavljaju značajne trasere zagađenja životne sredine (Manta *et al.*, 2002).

#### 2.3.3.1. Geohemijsko poreklo mikroelemenata

Glavni izvor elemenata u prirodi je Zemljina kora. Deset makroelemenata: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti i P čine preko 99% ukupnog sadržaja elemenata u Zemljinoj kori. Preostali elementi u Periodnom sistemu elemenata se nazivaju elementi u tragovima ili mikroelementi i njihove pojedinačne koncentracije obično ne prelaze 1000 mg/kg (0,1%), i za najveći broj elemenata koncentracije su manje od 100 mg/kg. Međutim, minerali ruda sadrže veće koncentracije jednog ili više teških metala i ovi minerali predstavljaju glavne komercijalne izvore metala (Tabela 3).

Tabela 3. Sadržaj mikroelemenata u mineralima koji su formirani iz stena (Alloway, 1995)

Mineral	Konstituent u tragovima	Osetljivost na površinsko raspadanje
Olivin	Ni, Co, Mn, Li, Zn, Cu, Mo	Lako se raspadaju ↑ Umereno stabilan ↓ Veoma otporni na raspadanje
Hornblenda	Ni, Co, Mn, Sc, Li, V, Zn, Cu, Ga	
Augit	Ni, Co, Mn, Sc, Li, V, Zn, Pb, Cu, Ga	
Biotit	Rb, Ba, Ni, Co, Sc, Li, Mn, V, Zn, Cu, Ga	
Apatit	Elementi retkih zemalja, Pb, Sr	
Anortit	Sr, Cu, Ga, Mn	
Andezin	Sr, Cu, Ga, Mn	
Oligoklas	Cu, Ga	
Albit	Cu, Ga	
Garnet	Mn, Cr, Ga	
Ortoklas	Rb, Ba, Sr, Cu, Ga	Veoma otporni na raspadanje
Muskovit	Rb, Ba, Sr, Cu, Ga, V	
Titanit	Elementi retkih zemalja, V, Sn	
Ilmenit	Co, Ni, Cr, V	
Magnetit	Zn, Co, Ni, Cr, V	
Turmalin	Li, F, Ga	
Cirkon	Hf, U	
Kvarc	-	

Mikroelementi čine konstituente u tragovima u primarnim mineralima u eruptivnim stenama. Oni postaju inkorporirani u te minerale izomorfnim supstituisanjem (zamenom) u kristalnim rešetkama jona jednog od makroelementa u toku kristalizacije. Ova zamena je određena jonskim naelektrisanjem, jonskim radijusom i elektronegativnošću makroelementa i mikroelementa koji ga zamenjuje. Supstitucija može da se desi kada se radijus jona makroelementa i mikroelementa ne razlikuju za više od 15% i kada se naelektrisanja ne razlikuje za više od jedne jedinice. Sadržaj nekih mikroelementa u primarnim mineralima koji su nastali iz stena su dati u Tabeli 4.

Tabela 4. Srednji sadržaj metala u glavnim tipovima stena ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) (Alloway, 1995)

	Površina Zemlje	Eruptivne (magmatske) stene			Sedimentne stene		
		ultrabazične	bazične	granit	krečnjak	peščar	glinovititi škriljci*
Ag	0,07	0,06	0,1	0,04	0,12	0,25	0,07
As	1,5	1	1,5	1,5	1	1	13 (1-900)
Au	0,004	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,0025
Cd	0,1	0,12	0,13	0,09	0,028	0,05	0,22 (< 240)
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19
Cr	100	2980	200	4	11	35	90 (< 500)
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39 (< 300)
Hg	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18
Mn	950	1040	1500	400	620	460	850
Mo	1,5	0,3	1	2	0,16	0,2	2,6 (< 300)
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	68 (< 300)
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23 (< 400)
Sb	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,005	1,5
Se	0,05	0,13	0,05	0,05	0,03	0,01	0,5 (< 675)
Sn	2,2	0,5	1,5	3,5	0,5	0,5	6
Tl	0,6	0,0005	0,08	1,1	0,14	0,36	1,2
U	2,4	0,03	0,43	4,4	2,2	0,45	3,7 (< 1250)
V	160	40	250	72	45	20	130 (< 2000)
W	1	0,1	0,36	1,5	0,56	1,6	1,9
Zn	75	58	100	52	20	30	120 (< 1000)

\* U grupu glinovitih škriljaca su uključene i gline

Sedimentne stene obuhvataju oko 75% stena na Zemljinoj površini i zbog toga su mnogo važnije nego eruptivne stene kao izvorni materijal za formiranje zemljišta. One se formiraju tokom procesa pod nazivom *litifikacija* sedimenata, koji se sastoje od ostataka stena ili rezistentnih primarnih minerala, sekundarnih minerala kao što su minerali glina ili hemijskih precipitata, kao što je  $\text{CaCO}_3$ . Koncentracija elemenata u

tragovima u sedimentnim stenama zavisi od mineralogije i adsorptivnih karakteristika sedimentnog materijala, samog matriksa i koncentracije metala u vodi u kojoj je formiran sediment.

Uopšte, minerali glina i glinoviti škriljci imaju relativno velike koncentracije mnogih elemenata zbog njihove sposobnosti da adsorbuju jone metala.

Crni (ili bituminozni) škriljci sadrže velike koncentracije nekoliko metala i metaloida, uključujući Ag, As, Cd, Cu, Pb, Mo, U, V i Zn. Sedimenti od kojih su formirane stene predstavljaju adsorbente za teške metale, ali su takođe i supstrati za mikroorganizme. Redukcioni uslovi mogu dovesti do kasnije akumulacije metala kroz precipitaciju sulfida metala. U Tabeli 4 su date srednje koncentracije metala u vrstama koje najznačajnije reprezentuju eruptivne i sedimentne stene (Alloway, 1995).

Za klasifikaciju teških metala se često koristi Goldschmidt-ova geohemijska klasifikacija elementa (Tabela 5).

Tabela 5. Metali i metaloidi klasifikovani prema Goldschmidt-ovoj geohemijskoj klasifikaciji elemenata ( Alloway, 1995)

Siderofilni	Halkofilni	Litofilni
Co, Ni, Au, Mo, (Pb)*, (As)	Cu, Ag, (Au), Zn, Cd, Hg, Pb, As, Sb, Se, Tl, (Mo)	V, Cr, Mn, U, (Tl)

\*Zagrade ukazuju da element primarno pripada drugoj grupi, ali ima veze i sa grupom u kojoj je označen zagradom

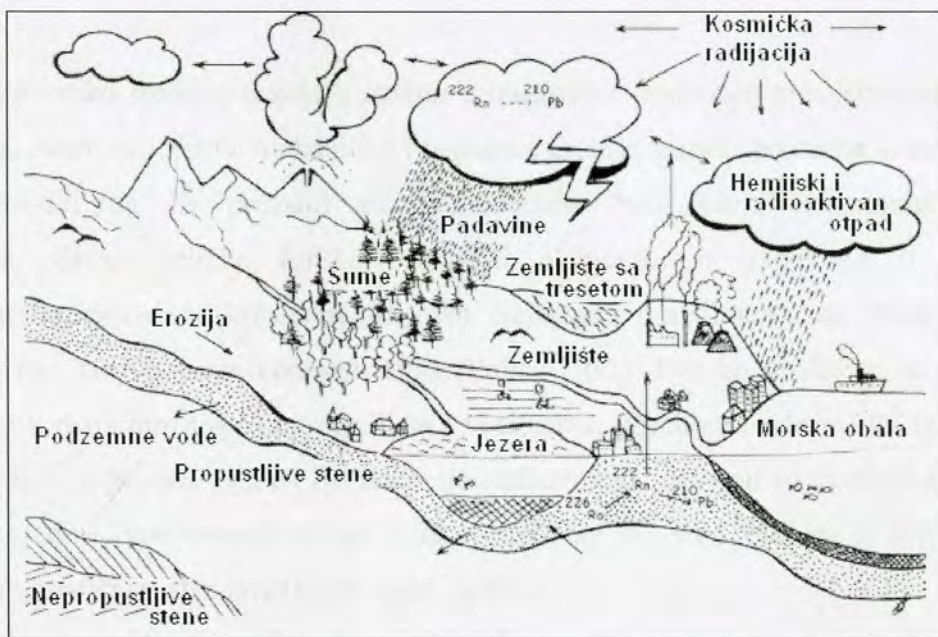
Ova podela je bazirana na afinitetu elementa prema Fe (siderofilni elementi), elementi koji imaju veliki afinitet prema S i nalaze se najčešće kao talozi sulfida (halkofilni elementi) i elementi koji imaju afinitet prema silikatnoj fazi (litofilni elementi) (Alloway, 1995).

### 2.3.3.2. Antropogeno poreklo mikroelemenata

Sa naglim naučno-tehnološkim razvojem u svim granama privrede, povećana je emisija toksičnih elemenata, koji su na taj način postali značajni zagađivači sedimenta. Sa povećanjem emisije teških metala, povećavaju se i njihove prirodne koncentracije u sedimentu i zemljištu (Slika 2). Značajni antropogeni izvori metala u sedimentu su tačkasti i ne-tačkasti izvori.

Neki od značajnih izvora zagađenja ovim elementima su: atmosferski talozi, sagorevanje fosilnih goriva, upotreba mineralnih đubriva i pesticida, organskih đubriva, otpadne vode iz industrije, uklanjanje urbanih i industrijskih otpadaka, metalurške industrije, rudnici i topionice obojenih metala (ispušteni otpaci koji dospeju u vodotokove zagađuju aluvijalna zemljišta nizvodno od rudnika u vreme poplava, a naročito kada popuste brane na lagunama gde su deponovani) i mnogi drugi (Sakan, 2006).

Od hemijskih sredstava koja se koriste u biljnoj proizvodnji, kao najznačajniji potencijalni zagađivači okolne sredine su mineralna đubriva i pesticidi (herbicidi, fungicidi, insekticidi). Pesticidima i mineralnim đubrivima se u zemljište, vodu i biljke unose teški metali, koji potom dospevaju u organizam životinja i ljudi. Urbano smeće i mulj iz otpadnih voda, kao i blizina industrijskih pogona za preradu ruda, topionice metala (Zn, Cu, Pb) i fabrike mineralnih đubriva mogu biti značajni zagađivači okoline, preko zemljišta, vode ili vazduha (gasovi, dim, čađ, izduvni gasovi vozila) (Kastori, 1997). Atmosferska depozicija, uključujući prvenstveno Zn, Cu i Pb, može se takođe smatrati veoma značajnim faktorom zagađenja zemljišta (Chen *et al.*, 2005).



Slika 2. Prirodni i antropogeni procesi koji utiču na raspodelu hemijskih vrsta u životnoj sredini.



Rudarska aktivnost je jedan od mnogih zagađivača prirodne sredine. Metali i metaloidi, kao što su Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb i Zn se često oslobađaju u velikim količinama tokom ili nakon rudarske aktivnosti i mogu dovesti do destrukcije vodenih ekosistema (Gundersen i Steinnes, 2003). Iako je većina teških metala u relativno nedostupnim formama, u interakciji jalovišta sa mikroorganizmima ili kompleksirajućim agensima, metali mogu da budu mobilisani u životnu sredinu. U blizini izvora kontaminacije, koncentracija metala može biti višestruko puta veća, a pH može opasti za nekoliko jedinica, u poređenju sa prirodnim vrednostima (Gundersen i Steinnes, 2003).

Rezultati analize raspodele i biodostupnosti metala iz Zone starog olovnog jalovišta Belt (Clevenger, 1990) koji je u blizini Velike reke u Misuriju, ukazali su da većina metala postaje biološki dostupna kao rezultat interakcije jalovišta sa vodenom sredinom. Pokazano je takođe da se teški metali u rečnom sistemu, koji najverovatnije potiču iz jalovišta, aktivno transportuju rekom i akumuliraju u živom svetu (Sakan, 2006).

#### **2.3.4. Određivanje fonskih koncentracija elemenata u sedimentu**

Za svaku sredinu, u koju elementi u tragovima dospevaju procesima rastvaranja minerala, zatim procesima mehaničke i hemijske erozije, postoji prosečna koncentracija, tzv. "prirodni fon" ili "prirodni sadržaj", odnosno "background" koncentracija datog elementa. Zbog različite fonske vrednosti elemenata u tragovima u izvornim materijalima, povećana koncentracija ovih elemenata u sedimentu ne mora uvek da ukazuje na antropogenu kontaminaciju (Polić, 1991). Fonske vrednosti se značajno razlikuju u različitim tipovima zemljišta i sedimenta, posebno u odnosu na sadržaj Na, Mg, Al, K, Ca, Ba, Sc, Ti, Fe i Br. Za većinu mikroelemenata koji su značajni sa aspekta životne sredine, koncentracije u zemljištu variraju za 2-3 reda veličine u zavisnosti od sadržaja u matičnim stenama (Rubio *et al.*, 2000).

Fonski sadržaj (*eng.* "geochemical background") se najčešće definiše kao sadržaj elemenata u prirodi za dati medijum koji nije izložen uticaju antropogenih aktivnosti (Teng *et al.*, 2009). U tumačenju geohemijskih podataka, izbor vrednosti za fonske koncentracije ima značajnu ulogu.

Za metale u sedimentu, fonski sadržaj je najbolje odrediti kao srednji sadržaj metala u teksturalno i mineraloški ekvivalentnim sedimentima, nego koristeći vrednosti navedene u literaturi za neke druge regione u svetu (Loring i Rantala, 1992). Često se u raznim ispitivanjima kao fonske koncentracije koriste srednje vrednosti za sadržaj metala u glinovitim škriljcima ili srednji sadržaj metala u zemljištu. Međutim, ove vrednosti su dosta opšte i njihovom primenom se mogu dobiti pogrešni rezultati za različite sredine (Gibbs, 1993). Gibbs (1993) je preporučio upotrebu regionalnih fonskih vrednosti. U radu Covelli i Fontolan (1997) je takođe navedeno da je mnogo bolji pristup da se za fonski sadržaj koriste koncentracije metala u mineraloški i teksturalno uporedivom, nezagađenom sedimentu.

Za određivanje fonskog sadržaja elemenata se primenjuju različite metode, a jedna od njih je opisana u radu Rubio *et al.* (2000). Ova metoda je veoma značajna za određivanje fonskih koncentracija elemenata u sredinama za koje ne postoje već određene regionalne vrednosti ili neki drugi podaci za sediment ili zemljište u okolini. U radu Rubio *et al.* (2000), opisan je metod za računanje fonskih vrednosti sadržaja metala u sedimentu Ria de Vigo u Španiji. Ovaj metod se zasniva na primeni Q moda Analize glavnih komponenta (PCA) na normirane koncentracije metala.

Metod opisan u radu Rubio *et al.* (2000) je samo jedan od metoda za određivanje fonskog sadržaja elemenata. U literaturi se mogu naći opisani različiti pristupi za određivanje fonskih sadržaja, od kojih će neki biti primenjeni i u ovom istraživanju.

### **2.3.5. Metod geohemijskog normiranja**

Određivanje stepena zagađenosti značajno zavisi od toga da li je tokom procene zagađenja uzeta u obzir heterogenost sredine taloženja (Kersten i Smedes, 2002). Koncentracija kontaminanata je znatno veća u sedimentima koji su bogati glinom, nego u onim koji imaju veći sadržaj peska, gde efekat granulometrijskog rastvaranja uzrokuje manji i promenljiv sadržaj kontaminanata u sedimentu. Za neke metale, organska materija može predstavljati značajan supstrat, ali zbog njenog malog sadržaja (< 5 % mase) u većini sedimenata (Loring, 1991), koncentracija metala značajno zavisi od sastava

neorganskog materijala. Sedimenti sa česticama manjih dimenzija imaju relativno visok sadržaj metala, zbog velike specifične površine malih čestica. Ovo obogaćenje potiče uglavnom od površinske adsorpcije i jonskog privlačenja. Takođe, slojevi organske materije se često nalaze u česticama manjih dimenzija, i ti slojevi vezuju elemente u tragovima. Sa druge strane, veliki sadržaj karbonata uglavnom ukazuje na male koncentracije elemenata u tragovima (Rubio, 2000).

Obzirom da se elementi u tragovima, poreklom iz različitih izvora akumuliraju zajedno, uglavnom u finim frakcijama sedimenta, za određivanje antropogenog doprinosa neophodna je kompenzacija uticaja veličine čestice i mineraloških efekata na varijabilnost elemenata u različitim uzorcima sedimenta (tzv. normiranje). Normiranje je definisano kao procedura za korekciju fonskih koncentracija i koncentracija kontaminanata, zbog uticaja prirodne varijabilnosti u granulometrijskom sastavu sedimenta i mineraloškom sastavu (Kersten i Smedes, 2002). Izvodi se najčešće sa ciljem razlikovanja između prirodne varijabilnosti i antropogenog unosa kontaminanata.

Koristi se nekoliko metoda normiranja, od sejanja, koji je poznat kao granulometrijski pristup, do veoma kompleksnih geohemijskih modela za normalizaciju.

Geohemijski metod podrazumeva normiranje geohemijskih podataka koristeći jedan element za korekciju veličine čestica (Covelli i Fontolan, 1997), i na taj način je moguće odrediti stepen kontaminacije metalima uzimajući u obzir prirodnu varijabilnost u sastavu sedimenata na ispitivanom lokalitetu. Metod geohemijskog normiranja je superiorniji u odnosu na granulometrijsko normiranje koncentracije metala u sedimentu (Loring, 1991).

Elementi koji se koriste za normiranje predstavljaju strukturne komponente jedne ili više sitno-zrnastih "nosioca" elemenata i reflektuju njihove granulometrijske varijacije u sedimentima (Loring, 1991). Ne postoji saglasnost među istraživačima o najpogodnijem konstituentu sedimenta koji bi se koristio za normiranje. Često su kao elementi za normiranje u raznim istraživanjima korišćeni Al, Fe, Cs, Rb, Li, Fe, itd. (Ackerman, 1980; Allen i Rae, 1987; Loring, 1990; Loring *et al.*, 1995; Covelli i Fontolan, 1997). Al je konzervativan element i jedan od glavnih konstituenata minerala gline, usled čega je ovaj element najčešće korišćen element za normiranje (Ryan i Windom, 1988; Sinex i Wright, 1988; Balls *et al.*, 1997).

Normiranje u odnosu na sadržaj Fe su mnogi primenjivali na morski i estuarski sediment. Gvožđe nije konstituent minerala gline, kao aluminijum, već je kao većina elemenata u tragovima vezan na površini minerala glina ili oksida. Geohemija Fe je veoma slična geohemiji većine elemenata u tragovima u oksidnim i anoksidnim sredinama. Ove asocijacije navode na mogućnost primene Fe kao elementa za normiranje. Međutim, teškoće i problemi vezani za primenu Fe za geohemijsko normiranje je što je ovaj element veoma mobilan tokom diagenese, a takođe postoji mogućnost i kontaminacije ovim elementom (Finney i Huh, 1989).

Problem kod primene organskog ugljenika za normiranje je što organski ugljenik takođe može da predstavlja i organsku materiju koja je poreklom iz antropogenih izvora (Kersten *et al.*, 1994). Konstituent koji se bira za normiranje mora biti asociiran sa finijim česticama i ne bi trebalo da bude antropogenih izvora izabranog konstituenta (Ackerman, 1980).

Metod geohemijskog normiranja se zasniva na proceni matematičke veze između koncentracije metala i koncentracije odabranog elementa za normiranje (Loring, 1991). Glavna pretpostavka za primenu geohemijskog normiranja je postojanje linearne veze između elementa za normiranje i drugih metala, i takođe između koncentracije metala i procenta sitnozrnastog materijala u uzorcima (Aloupi i Angelidis, 2001).

Ako su ovi uslovi ispunjeni, onda je moguće napraviti "scatter plot" dijagram između koncentracije metala i elementa za normiranje (Aloupi i Angelidis, 2001). Sve tačke koje se nalaze unutar 95% nivoa pouzdanosti moguće je karakterisati kao prirodni sadržaj elementa u sedimentu. Ako se tačke nalaze iznad gornje granice nivoa pouzdanosti, za sediment se može reći da je obogaćen metalima (Loring, 1991). Veće rastojanje u odnosu na granicu nivoa pouzdanosti ukazuje na veći stepen obogaćenja. Tačke koje se nalaze ispod donje granice nivoa pouzdanosti se odbacuju kao analitičke greške (Loring, 1991).

### 2.3.6. Kvantifikovanje zagađenja sedimenta mikroelementima

Za kvantifikovanje antropogenog zagađenja sedimenta toksičnim, najčešće se koristi faktor obogaćenja, faktor kontaminacije, indeks geoakumulacije i indeks optrećenja zagađenjem.

#### 2.3.6.1. Faktor obogaćenja

Kvantifikovanje antropogenog uticaja može biti izvršeno računanjem faktora obogaćenja, FO (engleski EF od "enrichment factor"). Faktor obogaćenja predstavlja postojeći (efektivan) nivo kontaminacije (Acevedo-Figueroa *et al.*, 2006) i koristi se za procenu antropogenog porekla metala u sedimentu.

FO se računa upotrebom sledeće formule:

$$FO = (M/Y)_{\text{uzorak}} / (M/Y)_{\text{fonski sadržaj}}$$

pri čemu je  $M$  koncentracija elementa sa potencijalno antropogenim poreklom, a  $Y$  je koncentracija elementa za normiranje. U ovom radu, za interpretaciju FO vrednosti će biti korišćen pristup i tumačenje opisano u radu Acevedo-Figueroa *et al.* (2006), pri čemu:  $FO < 1$  ukazuje na nepostojanje antropogenog obogaćenja;  $< 3$  je slabo;  $3-5$  je umereno;  $5-10$  umereno jako;  $10-25$  je jako;  $25-50$  je veoma jako; i  $> 50$  je izuzetno jako antropogeno obogaćenje.

Pored tumačenja opisanog u radu Acevedo-Figueroa *et al.* (2006), koriste se često i drugi pristupi. U skladu sa Zhang i Liu (2002), FO vrednosti između 0,05 i 1,5 ukazuju da je poreklo metala uglavnom sa površine Zemlje ili prirodnih procesa, pri čemu FO vrednosti koje su veće od 1,5 ukazuju na značajne antropogene izvore. Han *et al.* (2006) razdvajaju kontaminaciju u različite kategorije bazirane na FO vrednostima, pri čemu  $FO \leq 2$  ukazuje na odsustvo do minimalnog obogaćenja metala, a  $FO > 2$  ukazuje na značajnije obogaćenje. Po Bhuiyan *et al.*, 2009, vrednost FO blizu 1 ukazuje na poreklo elemenata iz Zemljine kore, pri čemu vrednosti manje od 1 ukazuju na moguću

mobilizaciju metala, dok vrednosti koje su veće od 1 ukazuju da je element antropogenog porekla. Moguće je zaključiti da je većina autora saglasna da vrednosti za  $FO > 1,5$  ukazuju na postojanje antropogenog obogaćenja.

### 2.3.6.2. Faktor kontaminacije

Faktor kontaminacije (FK) predstavlja odnos između koncentracije svakog metala u zemljištu ili sedimentu ( $C_{TM}$ ) i fonskog sadržaja ( $C_{FS}$ ) (koncentracija u nezagadenom zemljištu ili sedimentu) i računa se prema formuli:

$$FK = C_{TM} / C_{FS}.$$

Nivo kontaminacije može biti klasifikovan na osnovu njihovih intenziteta na skali od 1 do 6 (0 = nema, 1 = nema do umereno, 2 = umereno, 3 = umereno do jako, 4 = jako zagadeno, 5 = jako do veoma jako, 6 = veoma jako), u skladu sa Bhuiyan *et al.* (2009). Najveći broj za vrednost nivoa kontaminacije ukazuje da je koncentracija metala i do 100 puta veća nego što bi moglo da se očekuje u Zemljinoj kori.

### 2.3.6.3. Indeks geoakumulacije

Indeks geoakumulacije za metale se računa po sledećoj formuli:

$$I_{geo} = \text{Log}_2 (C_n) / 1,5 (B_n),$$

gde je  $C_n$  koncentracija metala u uzorcima zemljišta, a  $B_n$  je geohemijski fon metala ( $n$ ). Indeks geoakumulacije se računa na sadržaj elemenata u frakciji sedimenta  $< 2\mu\text{m}$  (Rubio *et al.*, 2000). Faktor 1,5 je fonski faktor za korekciju matriksa zbog litogenih efekata.

U kvantifikovanju indeksa geoakumulacije, postoji sedam stepeni ili klasa. Klasa 0 (praktično nekontaminiran):  $I_{geo} \leq 0$ ; Klasa 1 (nekontaminiran do umereno kontaminiran):  $0 < I_{geo} < 1$ ; Klasa 2 (umereno kontaminiran):  $1 < I_{geo} < 2$ ;

Klasa 3 (umereno do jako kontaminirano):  $2 < I_{geo} < 3$ ; Klasa 4 (jako kontaminirano):  $3 < I_{geo} < 4$ ; Klasa 5 (jako do ekstremno kontaminirano):  $4 < I_{geo} < 5$ ; Klasa 6 je "otvorena" i obuhvata sve one vrednosti indeksa veće nego što su definisane za Klasu 5. Koncentracije elementa u Klasi 6 su nekad i do sto puta veće nego geohemijske fonske koncentracije (Bhuiyan *et al.*, 2009). Nekoliko autora je kritikovalo upotrebu  $I_{geo}$ , među kojima i Covelli i Fontolan (1997), i oni su preporučili upotrebu normiranih vrednosti sadržaja metala za kvantifikovanje antropogenog porekla metala u sedimentu.

#### 2.3.6.4. Indeks opterećenja zagađenjem

Za sve lokalitete na kojima su uzeti uzorci, IOZ (u engleskom jeziku PLI, "Pollution load index") se određuje kao n-ti koren proizvoda od n CF:

$$IOZ = (F_1K \times F_2K \times F_3K \times \dots \times F_nK)^{1/n}.$$

Ovaj empirijski indeks obezbeđuje jednostavan način komparacije za procenu nivoa zagađenja teškim metalima (Bhuiyan *et al.*, 2009).

## 2.4. Metod sekvencijalne ekstrakcije

U ispitivanjima vezanim za zagađenje zemljišta i sedimenta toksičnim elementima, izbor metode za objašnjenje njihove prostorna raspodela ima značajnu ulogu. Mnoga ispitivanja su bila bazirana na određivanju ukupnog sadržaja elemenata u zemljištu i sedimentu, što je u skladu sa Council Directive 86/278/EEC.

Informacije o ukupnom sadržaju mikroelemenata, iako su neophodne za praćenje nivoa zagađenja, nisu dovoljne za procenu antropogenog uticaja ovih elemenata. Efekti mikroelemenata u životnoj sredini zavise, kako od tipa asocijacije elementa sa čvrstom fazom za koju je vezana, tako i od fizičko-hemijske forme u kojoj se ovi elementi nalaze (Pertsemli i Voutsas 2007). Način na koji je element vezan za čvrsti matriks, utiče na

biodostupnost, mobilnost, kao i na toksičnost elemenata na organizam (Bacon i Davidson, 2008).

Ukupna koncentracija metalnog jona u sedimentu zavisi od njegovog sadržaja u izvornoj steni, antropogenog unosa, kao i sposobnosti sedimenta da zadrži metale različitim mehanizmima. Joni metala su u sedimentu raspoređeni između različitih faza i pretežno su asocirani sa čvrstim fazama, uključujući: organsku materiju, hidrokside i okside gvožđa, aluminijuma i mangana, minerale gline, karbonate i sulfide. Ove asocijacije se često nazivaju "specijacije" i one određuju mobilnost i biodostupnost metala vezanih u sedimentu (Li *et al.*, 1995), a samim tim i njihovu potencijalnu toksičnost (Rate *et al.*, 2000).

Metalni joni se u čvrstim fazama zadržavaju različitim mehanizmima: jonskom izmenom, adsorpcijom, precipitacijom i koprecipitacijom (Rate *et al.*, 2000). U određenim uslovima, može doći do oslobađanja akumuliranih metala, desorpcijom ili usled rastvaranja ili razlaganja supstrata za koji su vezani.

U procesu remobilizacije, teški metali će ponovo dospeti u vodenu sredinu. Mobilnost jona teškog metala je određena jačinom veze koju on ostvaruje sa supstratom. Jenne i Luoma (1977), su pokazali da je biodostupnost teških metala obrnuto povezana sa jačinom veze metal-sediment. Mobilizacija i biodostupnost metala iz sedimenata zavisi od fizičke strukture i hemijske prirode sedimenata, i kompleksna je funkcija mnogih faktora, uključujući ukupan sadržaj i specijacije metala, mineralogiju, pH, redoks potencijal, temperaturu, ukupan sadržaj ugljenika, sadržaj vode, količinu atmosferskih padavina itd. (John i Leventhal, 1995). Do pokretanja teških metala iz sedimenta najčešće dolazi usled promene redoks-potencijala, jonske sile i pH. Ove promene mogu biti izazvane različitim procesima, kao što su: kisele kiše, zagrejane vode koje se ispuštaju u rečne tokove, sniženje koncentracije kiseonika u letnjim mesecima, razne akcidentne situacije i sl.

Poznavanje mehanizama remobilizacije teških metala ima veliki značaj u proceni njihove potencijalne opasnosti za životnu sredinu. Biodostupnost i mobilnost metala je više povezana sa njihovom hemijskom formom, nego sa ukupnom koncentracijom u sedimentu (Liu *et al.*, 2003). Zbog toga je neophodno razlikovati i odrediti sadržaj različitih formi metala, tj. odrediti njihov oblik pojavljivanja i veze koje oni ostvaruju sa



supstratom. Direktno određivanje hemijskih formi metala nije praktično, zbog različitih faza za koje je vezan metal i njihovih strukturnih karakteristika.

Sa povećanjem potrebe za dobijanjem informacija o mobilnosti, biodostupnosti, rastvorljivosti, ciklusa metala, "sudbine" i toksičnosti mikroelementa u životnoj sredini, definisana je ekstrakciona procedura sa ciljem da se sekvencijalno ekstrahuju metali vezani za supstrate kao što su: zemljište, sedimenti i aerosoli. Ova metoda je nazvana sekvencijalna ekstrakcija.

Sekvencijalna ekstrakcija je metoda kojom se, sukcesivnom primenom različitih ekstrakcionih sredstava rastuće ekstrakcione moći, selektivno rastvaraju sasvim određene, specifično asocirane frakcije teških metala iz istog uzorka geološkog materijala (Polić, 1991). Cilj ove metode u ekohemijskim istraživanjima je određivanje mobilnosti teških metala u geološkom materijalu, definisanje njihovih supstrata, kao i prognoza daljih akumulacionih i mobilizacionih procesa. Do ovih saznanja se dolazi pistovećivanjem fazne pripadnosti nekog metala sa pripadnošću nekom supstratu, odnosno tipu ostvarene veze.

Hemijsko sekvencijalno frakcionisanje je prema tome put za određivanje realne aktivnosti metala u životnoj sredini i ova metoda može da obezbedi nove perspektive u analitičkoj kontroli. Pojam frakcionisanje ("fractionation") po "International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC)" je definisan kao "proces klasifikacije analita ili grupe analita za određen uzorak u skladu sa fizičkim (na pr. veličina čestica, rastvorljivost), ili hemijskim (na pr. tip veze, reaktivnost, i sl.) karakteristikama".

Rezultati dobijeni primenom sekvencijalne ekstrakcije su operaciono definisani, tj. forme mikroelemenata su definisane šemom koja je korišćena za njihovo određivanje. Hemijsko frakcionisanje se izvodi sukcesivnom (uzastopnom) hemijskom ekstrakcijom uzorka, uključujući uzastopno otpuštanje ili rastvaranje tih faza i sa njima asociranih metala i metaloida. Primenjeni ekstraktanti su odabrani tako da je obezbeđen porast kapaciteta ekstrakcije i postoji nekoliko šema sekvencijalne ekstrakcije koje se koriste. Metod sekvencijalne ekstrakcije je veoma popularan i dobro proučen metod za određivanje različitih formi elemenata u zemljištu i sedimentu i za procenu njihove mobilnosti.

Kroz literaturu se može videti da se koriste različite metode hemijske sekvencijalne ekstrakcije metala i metaloida koje uključuju različit broj koraka, najčešće između 3 i 9, i definisanje operacionih uslova, kao što su tip reagensa, njegova koncentracija, pH, temperatura i vreme ekstrakcije.

Broj koraka pri frakcionisanju zavisi od cilja istraživanja. Sekvencijalna ekstrakciona procedura (SEP) koju je definisao Tessier *et al.* (1979) i BCR procedura (Hlavay *et al.*, 2004), uvedena 1993 godine od strane "European Community's Bureau of References" (sada "The Standards, Measurements and Testing Programme, SM&T") su najreprezentativnije procedure, a pored njih i ekstrakciona procedura definisana od strane U. Förstner *et al.* (1981).

Tessier-ova šema obuhvata četiri koraka i ona je najčešće korišćena u frakcionisanju zemljišta i sedimenta. Frakcije i reagensi koji se koriste u Tessier-ovoj šemi su: "izmenjiva", ( $1,0 \text{ mol l}^{-1}$  magnezijum hlorida); frakcija vezana za karbonate, ( $1,0 \text{ mol l}^{-1}$  natrijum acetat); frakcija vezana za Fe i Mn okside, ( $0,04 \text{ mol l}^{-1}$  hidrosiamonijum hlorid u 25% sirćetnoj kiselini); frakcija vezana za organsku materiju ( $0,02 \text{ mol l}^{-1}$  azotne kiseline + 30% vodonik peroksida +  $3,2 \text{ mol l}^{-1}$  amonijum acetata u 20% azotnoj kiselini) i rezidualna (fluorovodonična i perhlorna kiselina). Bez ikakvih nedoumica, to je jedna od najviše ispitanih i analitički dobro dokumentovanih šema.

BCR šema uključuje razdvajanje ekstrahovanih metala u tri frakcije, tj. metali koji se ekstrahuju kiselinom (koristi se  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  sirćetna kiselina), reducibilna (koristeći  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  hidroksilamin hidrohlorid) i organska ( $8,8 \text{ mol l}^{-1}$  vodonik peroksida). BCR metoda je bila predložena kao pokušaj da se harmonizuju različite šeme i bila je prvo primenjena za frakcionisanje Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u sedimentu. U Tessier-ovoj i BCR šemi se uglavnom koriste slična ili ista ekstrakciona sredstva, ali različitih koncentracija i različitih eksperimentalnih uslova, i kao posledica toga se dobija različit sadržaj metala.

Iako se u ovom trenutku u istraživanjima u svetu, vezanim za ispitivanje mobilnosti ovih elemenata u različitim sredinama, primenjuje standardizovan BCR metod sekvencijalne ekstrakcije, u literaturi se često mogu naći i opisane modifikovane verzije BCR procedure za specifične tipove sedimenta i zemljišta i za različita geografska područja (Silveira *et al.*, 2006). Takođe, Tessierov metod od pet faza (Tessier *et al.*,

1979), se takođe često koristi, i za njega postoje modifikovane procedure sa različitim reagensima i uslovima sa ekstrakciju u odnosu na originalnu metodu (Pertsemli i Voutsas 2007).

Mnogi istraživači su koristili navedenu metodu ekstrakcije sa selektivnim hemijskim agensima za određivanje raspodele metala u čvrstoj fazi sedimenta, zemljišta i mulja (Tessier *et al.*, 1979; Förstner *et al.*, 1981; Clevenger, 1990; Polić i Pfenndt, 1992; Borovec, 1996; Galvez-Cloutier i Dube, 1998; Chen *et al.*, 2000; Rate *et al.*, 2000; Ianni *et al.*, 2001; Li i Thornton, 2001; Morera *et al.*, 2001; Wong *et al.*, 2002; Kotoky *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2003; Akcay *et al.*, 2003; Bird *et al.*, 2003; Veeresh *et al.*, 2003; Manojlović, 2004; Relić *et al.*, 2005; Sysalova i Szakova, 2006). Kombinaciju više ekstrakcionih sredstava, odnosno njihovu sukcesivnu primenu na istom izorku, prvi je primenio Gibbs (1973).

#### **2.4.1. Faze (frakcije) sekvencijalne ekstrakcije**

Metoda sekvencijalne ekstrakcije je bazirana na principu da sorbovani teški metali mogu da se oslobode iz geološkog materijala uz primenu odgovarajućeg ekstrakcionog reagensa. Iako je u početku bila namera da se ova metoda primenjuje za razlikovanje jasno definisanih hemijskih formi metala, danas se ipak više koristi za operativno definisanje frakcija (frakcionisanje) (Einax i Nischwitz, 2001; Hlavay *et al.*, 2004).

Frakcionisanje se obično izvodi uz primenu selektivne hemijske ekstrakcione tehnike, uključujući uzastopno uklanjanje ili rastvaranje tih faza i sa njima asociranih metala (Hlavay *et al.*, 2004). Svaka frakcija sadrži one vrste metala koji su rastvorljivi primenjenim rastvaračem, i na taj način reprezentuje različitu formu asocijacije metala i njegove potencijalne dostupnosti. Broj koraka u sekvencijalnoj ekstrakciji zavisi od svrhe istraživanja. Od jednog koraka do sledećeg ekstraktanti su sve agresivniji, tako da povećan sadržaj nekog elementa u prvoj frakciji odgovara njegovoj velikoj mobilnosti, a sadržaj elemenata u petoj, rezidualnoj fazi je sa ekohemijskog aspekta verovatno najmanje značajan, pošto su elementi vezani u petoj fazi najmanje mobilni.

Pod fazom (frakcijom) se podrazumevaju diskretne fizičke faze geološkog materijala i teški metali koji su asocirani sa njima. Kod metala koji nisu selektivno

vezani, koristi se izraz sorptivna ili izmenjiva faza. Podela na faze, u odnosu na redosled kojim se najčešće u toku izvođenja sekvencijalne ekstrakcije izoluju je sledeća: (1) sorptivna (adsorptivno i jonoizmenjivački vezana) faza; (2) karbonatna faza; (3) "lako reducibilna" faza; (4) "umereno reducibilna" faza; (5) organsko-sulfidna faza i (6) rezidualna faza.

*Sorptivna (izmenjiva) faza.* Ova faza se ekstrahuje u cilju definisanja maksimalne količine sorbovanih jona koje uzorak geološkog materijala može otpustiti, a da ne dođe do primetne razgradnje neke od njegovih mineralnih faza. Pod pojmom sorbovani joni su obuhvaćeni adsorptivno i jonoizmenjivački vezani joni. Pojam sorpcija se uvodi pošto u procesima jonske izmene dolazi i do rastvaranja neutralnih soli, desorpcije fizički adsorbovanih jona itd., pa su dobijeni rezultati zbirni (Polić, 1991). Otpuštanje metala se postiže upotrebom rastvora sa viškom prisutnih katjona (jonska izmena). Ova frakcija je ekohemijski veoma značajna, jer su sorbovani metali veoma osetljivi na promene jonske sile i pH (Polić i Pfenndt, 1994), tako da su veoma mobilni i predstavljaju opasnost za kvalitet vode.

Za ekstrakciju ove faze koriste se uglavnom rastvori neutralnih soli dovoljno visokih koncentracija, odnosno jonskih sila, da bi izazvali što potpuniju jonsku izmenu i desorpciju sa ovih supstrata (Polić, 1991). Mada neki autori upotrebljavaju 0,1 M rastvore (Deurer et al., 1978), odnosno 0,2 M rastvore  $\text{BaCl}_2$  (Förstner i Stoffers, 1981; Patchineelam, 1975), najčešće su u upotrebi 1 M rastvori soli. U upotrebi su pre svega 1 M  $\text{MgCl}_2$  (Tessier et al., 1979; Hickey i Kittrick, 1984; Xian i Shokohifard, 1989), kao i 1 M  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (Förstner et al., 1981; Schoer i Eggersgluess, 1982; Salomons i Förstner, 1984). Amonijum-acetat se pokazao kao efikasnije ekstrakciono sredstvo od magnezijum-hlorida, zbog visokog afiniteta koji alumosilikati pokazuju prema  $\text{NH}_4^+$  jonu i zbog veće stabilnosti acetatnih u odnosu na hloro komplekse (Pickering, 1986). Međutim, pošto acetatni jon kompleksira  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i druge metale, dolazi do primetnog rastvaranje supstrata koji ih sadrže, pre svega karbonata (Schoer i Eggersgluess, 1982; Rapin i Förstner, 1983) i hidratizanih oksida (Jenne, 1968; Gibbs, 1973).

*Karbonatna faza.* Karbonatna frakcija sadrži metale koji su precipitovani ili koprecipitovani. Oni mogu biti oslobođeni uz upotrebu slabe kiseline, a najčešće je u upotrebi sirćetna kiselina u kombinaciji sa natrijum-acetatom (Gupta i Chen, 1975;

Tessier *et al.*, 1979; Hickey i Kittrick, 1984; Lyle *et al.*, 1984; Rapin *et al.*, 1986; Xian i Shokohifard, 1989; Belzile *et al.*, 1989; Tessier *et al.*, 1989; Zeien i Brümmer, 1989). Selektivno razlaganje karbonata ima i jedan veliki nedostatak, pošto kiseli rastvori koji se ovde koriste, dovode i do delimičnog rastvaranja hidratiranih oksida gvožđa i mangana (McLaren i Crawford, 1973; Gupta i Chen, 1975). Uočeno je takode da sirćetna kiselina napada i silikatni materijal (Rich, 1968). Zbog toga mnogi autori izostavljaju selektivno rastvaranje karbonata, već ih rastvaraju zajedno sa "lako reducibilnom fazom" (Förstner *et al.*, 1981; Schoer i Eggersgluess, 1982; Calmano *et al.*, 1982).

*"Lako reducibilna" faza.* Slaba redukciona sredstva koriste se za selektivnu redukciju (rastvaranje) hidratiranih oksida mangana, ali i za redukciju najmobilnije frakcije amorfnih oksida gvožđa. Ova frakcija je osetljiva na proces sušenja pre ekstrakcije i na promene Eh i pH (Hlavay *et al.*, 2004). U ovoj frakciji, metali su specifično adsorbovani ili koprecipitovani i oslobađaju se redukcijom. Promenom uslova u životnoj sredini oni mogu biti lako mobilisani.

Većina autora primenjuje redukciona sredstva različite jačine da bi diferencirala, s jedne strane, okside mangana od oksida gvožđa, i s druge strane, okside različitog stepena kristalizacije. Hidratirani oksidi mangana znatno se lakše redukuju od oksida gvožđa, a sredstvo za njihovo razaranje (a time i za oslobađanje asociiranih metala), najčešće je kiseli rastvor (obično u azotnoj kiselini) hidroksilamin-hlorhidrata (Förstner *et al.*, 1981; Schoer i Eggersgluess, 1982; Salomons i Förstner, 1984; Belzile *et al.*, 1989; Tessier *et al.*, 1989; Hlavay *et al.*, 2004). Oksidi gvožđa koji se pri ovoj ekstrakciji takode redukuju (rastvaraju) su najreaktivniji (u najmanjoj meri kristalizovani) oksidi ovog metala.

Za razliku od hidratiranih, amorfnih i delimično kristaliranih oksida, razaranje kristalnih Mn (IV)-oksida (piroluzita) je sporije, pa treba očekivati da će znatan deo ovih oksida ostati nerazoren. Kiseli rastvor hidroksilamin-hlorhidrata rastvara karbonate, napada i silikate, pa se u ekstraktima često nalazi i manja količina silicijuma i aluminijuma (Pickering, 1986). U cilju smanjivanja efekata napada ovog reagensa na silikate, uobičajeno je da se koriste rastvori koji nisu kiseliji od pH 5.

*"Umereno reducibilna" faza.* U ovoj frakciji, metali su specifično adsorbovani ili koprecipitovani i oslobađaju se redukcijom. Hidratirani oksidi koji se teže redukuju ("umereno reducibilni"), a to su pre svega amorfni i delimično kristalirani oksidi gvožđa,

moгу se rastvoriti nešto jačim redukcionim sredstvima nego što je to hidroksilamin. Najčešće se koristi oksalatni reagens, odnosno smesa oksalne kiseline i amonijum-okasalata (pH 3), kojim se, selektivno mogu razlagati pretežno amorfni oksidi gvožđa (u tami), ali i delimično kristalisani, recentni oksidi (na svetlosti), dok se fosilne formacije ne mogu razložiti ni u prisustvu UV-svetlosti (Schwertmann, 1964). Oksalat ne napada ni silikate u većoj meri, međutim, organska supstanca može biti primetno razložena (Le Riche i Weir, 1963; Landa i Gast, 1973). U mane se može pripisati i taloženje oksalata kalcijuma i barijuma (Brown, 1983; Martin, 1954), pa ekstrakcija tih elementa u ovom ekstrakcionom stupnju može biti znatno otežana. Ipak, većina autora, koristi ovde opisani oksalatni reagens (Shuman, 1979; Förstner *et al.*, 1981; Schoer i Eggersgluess, 1982; Salomons i Förstner, 1984).

*Organsko-sulfidna faza.* U organskoj frakciji metali su kompleksirani i adsorbovani i oslobađaju se oksidacijom. Većina autora je prihvatila upotrebu vodonik-peroksida, na povišenoj temperaturi i niskom pH (oko 2) za oksidaciju organske supstance (Tessier *et al.*, 1979; Förstner *et al.*, 1981; Schoer i Eggersgluess, 1982; Hickey i Kittrick, 1984; Rapin *et al.*, 1986; Xian i Shokohifard, 1989; Belzile *et al.*, 1989). Primena ovog reagensa dovodi i do rastvaranja sulfidnih minerala (npr. Nissenbaum i Swaine, 1976; Tessier *et al.*, 1979), a takođe je prisutan i problem readsorpcije, pa je uobičajeno da se joni koji su se ponovo adsorbovali na preostalim supstratima (silikatima, pre svega), ponovo desorbuju, najčešće amonijum-acetatnim rastvorom (npr. Belzile *et al.*, 1989; Tessier *et al.*, 1989). Upotrebom vodonik-peroksida se često ne razara celokupna organska supstanca (Tessier *et al.*, 1979; Pickering, 1986). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vrlo efikasno redukuje MnO<sub>2</sub>, pa će se joni inkorporirani u ovom supstratu, ako on već nije bio razoren u prethodnim ekstrakcionim stupnjevima, naći u rastvoru zajedno sa jonima ekstrahovanim iz organskog materijala (Pickering, 1986; Slavek i Pickering, 1986). Ovaj reagens se i dalje koristi za ekstrakciju organske supstance, pošto su ostale metode, koje su predlagali razni autori imale još više nedostataka nego opisana metoda.

*Rezidualna faza.* Ova faza je sa ekohemijskog aspekta verovatno najmanje značajna, pošto je najimobilnija. Ona obuhvata silikatne i oksidne minerale i u njih strukturno inkorporirane metalne jone, dakle onu frakciju metala koja se u prirodnim uslovima praktično ne može mobilisati iz geološkog materijala. Za razaranje ove kristalne

matrice obično se koriste koncentrovane mineralne kiseline ili njihove smese: fluorovodonična, azotna, perhlorna, hlorovodonična i sl. (Pickering, 1986; Hlavay *et al.*, 2004).

U nezagađenom zemljištu i sedimentima, teški metali uglavnom postoje kao relativno imobilne vrste u silikatima i primarnim mineralima, a u zagađenim, najčešće su zastupljene nesilikatno vezane forme (Hlavay *et al.*, 2004).

#### **2.4.2. Zaključna razmatranja o primeni metode sekvencijalne ekstrakcije**

Primena metode sekvencijalne ekstrakcije ima veliki značaj u geohemijskim i ekochemijskim istraživanjima. Na osnovu raspodele teških metala po fazama sekvencijalne ekstrakcije, moguće je odrediti mobilnost teških metala u geološkom materijalu, definisati njihove supstrate i predvideti moguće mobilizacione i akumulacione procese. I pored značaja primene ove metode, mnoga istraživanja ukazuju na probleme, koji su vezani za selektivnost primenjenih ekstraktanata, readsorpciju, kao i validnost dobijenih rezultata.

Nedovoljna selektivnost ekstrakcionih metoda je već bila istaknuta u diskusiji o fazama sekvencijalne ekstrakcije. Selektivnost mnogih ekstraktanata je slaba ili nedovoljno istražena, pošto jedinjenja metala postoje i mogu biti selektivno oslobođena iz multikomponentnog sistema (Hlavay *et al.*, 2004). Koncentracija, pH, odnos čvrsto/tečno i trajanje ekstrakcije značajno utiču na selektivnost i zbog toga ovi faktori moraju biti razmatrani kada se bira ekstraktant. Pored načina primene ekstrakcionih sredstava, značajana je i konzistencija samog uzorka. Složenost strukture recentnog geološkog materijala je jedan od glavnih uzroka nesektivnosti sekvencijalne ekstrakcije. Zbog toga je značajan i redosled pojedinačnih koraka u toku same ekstrakcije, da bi se izbegli problemi vezani za selektivnost metode.

Kad je u pitanju readsorpcija, neka istraživanja ukazuju (Belzile *et al.*, 1989) da ukoliko se preduzmu sve neophodne mere predostrožnosti (kontrola pH, desorpcija posle ekstrakcije peroksidom, itd.), procenat readsorbovanih jona se kreće uglavnom u granicama eksperimentalne greške za dati ekstrakcioni stupanj (Polić, 1991).

Bilo koja procedura ekstrakcije da se izabere, validnost rezultata selektivne ekstrakcije značajno zavisi od uzorkovanja i konzervacije uzoraka do analize. Zbog heterogenosti i kompleksne prirode sedimenta, mora se obratiti pažnja na uzorkovanje i analizu, da bi se minimizirale izmene specijacija zbog promene uslova sredine sistema. Greške uzorkovanja ne mogu biti kontrolisane primenom standarda ili referentnih materijala (Hlavay *et al.*, 2004). Sušenje na vazduhu i u peći može uzrokovati glavne promene u ravnoteži u sedimentu, zbog promena frakcija značajnih za vezivanje elemenata u tragovima u veoma nestabilne i reaktivne forme (Bartlett i James, 1980).

Uvrđeno je da sušenje sedimenta dovodi do redukovanja sadržaja amorfnih oksida gvožđa, što ukazuje na povećanje kristalnosti oksida (Thomson *et al.*, 1980), zatim dolazi do povećanja rastvorljivosti i izmenjivosti organske materije, smanjenja procentualnog učešća lako reducibilne (oksidne) Mn frakcije itd.

Iako je izgleda nemoguće da se sasvim izbegnu promene u hemijskim specijacijama teških metala u prirodnom okruženju, najčešće korišćena metoda, kojom se minimizira mikrobiološka aktivnost i promene u specijacijama je zamrzavanje (Rapin *et al.*, 1983; Polić 1991; Hlavay *et al.*, 2004).

Usled nedostatka uniformnosti primenjenih šema sekvencijalne ekstrakcije nije bilo moguće porediti rezultate širom sveta ili potvrditi rezultate primenom različitih procedura. Poslednjih godina došlo je do relativne unifikacije ove metode po pitanju primene ekstrakcionih sredstava i ostalih bitnih parametara. Sve manje se koriste izrazi, kao što su "izmenjiva faza" i dr., a sve više koriste "amonijum-acetatna faza", tj. izolovane faze se pripisuju primenjenim ekstrakcionim sredstvima.

Veliki napredak kad je u pitanju rešavanje problema vezanih za primenu sekvencijalne ekstrakcije je predlaganje standardizovane procedure od tri etape (BCR EUR 14763 EN) za analizu teških metala u sedimentima i zemljištu od strane BCR [Community Bureau of Reference] (Hlavay *et al.*, 2004). BCR procedura daje jednostavna uputstva za većinu uzoraka u čvrstom agregatnom stanju i rezultati mogu da se porede između različitih laboratorija.

Bacon i Davidson (2008) su zaključili da, pored ograničenja, značaj sekvencijalne ekstrakcije kao metode za određivanje ponašanja potencijalno toksičnih metala u životnoj sredini je očigledna i da ovaj metod ima "srećnu budućnost" u 21 veku.



## 2.5. Multivarijantna statistička analiza

Statističke metode obrade podataka, pre svega multivarijantne tehnike imaju veliki značaj u pojednostavljivanju i organizovanju velikog seta podataka (Reghunath *et al.*, 2002) i često se koriste u geohemijskim i ekohemijskim istraživanjima (Borovec, 1996; Rubio *et al.*, 2000; Facchinelli *et al.*, 2001; Relić *et al.*, 2005; Vacaro *et al.*, 2007; Andrade *et al.*, 2008; Liao *et al.*, 2008; Yay *et al.*, 2008; Yidana *et al.*, 2008; Sakan *et al.*, 2009a; Sakan *et al.*, 2009b). Ove metode su postale sastavni deo obrade podataka u hemiji životne sredine, obzirom da se analize dobijenih rezultata često zasnivaju na interpretaciji velikog broja parametara.

Multivarijantna analiza je grana statistike koja se bavi analizom višestrukih odnosa većeg broja varijabli na jednom ili više uzoraka. Multivarijantne metode omogućavaju proučavanje relacija, upotrebljivosti, značajnosti brojnih-međusobno jače ili slabije, ali kompleksno vezanih-zavisnih ili nezavisnih, merenih ili kategorijskih varijabli objedinjenom analizom-multivarijantnom analizom (MVA).

Multivarijantne tehnike se primenjuju na podatke koji su rezultat ispitivanja u životnoj sredini, prvenstveno sa ciljem da bi se razumela distribucija zagađivača i našle sličnosti i razlike između parametara i uzoraka, ali i kao i sredstvo za otkrivanje mogućih izvora kontaminacije i fonskih koncentracija metala.

Metode multivarijantne analize koje se često primenjuju u ekohemijskim ispitivanjima su: Faktorska analiza (FA) koja obuhvata analizu glavnih komponentata (engl. *Principal Component Analysis*, PCA) i analizu zajedničkih faktora (engl. *Common Factor Analysis*, CFA) i Klasterska analiza (engl. *Cluster Analysis*, CA). U navedenim ispitivanjima se primenjuju dve metode u FA i CA, tzv. Q- i R- mod analiza. R-mod analiza podrazumeva interakcije između varijabli, dok Q-mod podrazumeva veze između ispitivanih uzoraka. Opis navedenih metoda je u najvećoj meri u skladu sa opisom metoda multivarijantne analize u priručniku Pecina (2006) i Pallant (2007).

### 2.5.1. Faktorska analiza

Faktorska analiza se tumači kao tehnika za "smanjenje količine podataka" u okviru statističkog programa SPSS. Ona prima veliki skup promjenljivih i traži način da te podatke sažme pomoću manjeg broja faktora ili komponenata. U literaturi su opisana dva glavna pristupa faktorskoj analizi: istraživački (engl. *exploratory*) i potvrđujući (eng. *confirmatory*). U ranim fazama istraživanja, često se istraživačkom faktorskom analizom prikupljaju podaci o međusobnim vezama skupa promjenljivih. Sa druge strane, potvrđujuća faktorska analiza je složeniji i sofisticiraniji skup tehnika, koje se u kasnijoj fazi istraživanja upotrebljavaju za ispitivanje (potvrdu) konkretnih hipoteza i teorija o zajedničkoj podstrukturi skupa promjenljivih (Pallant, 2007).

Termin faktorska analiza obuhvata više različitih, mada srodnih tehnika. Po načinu sprovođenja one se dele na analizu glavnih komponenata (engl. *principal component analysis*, PCA) i analizu zajedničkih faktora (engl. *common factor analysis*, CFA). Ta dva skupa tehnika slična su po mnogo čemu, pa ih istraživači često upotrebljavaju jedan umesto drugog. Oba dovode do manjeg broja linearnih kombinacija prvobitnih promjenljivih na način koji zadržava (ili objašnjava) glavninu varijansu (promjenljivosti) u strukturi korelacija. Međutim, oni se razlikuju po više osnova. U analizi glavnih komponenata, prvobitne promjenljive se transformišu u manji skup linearnih kombinacija, uz korišćenje svih varijansi u promjenljivama. Sa druge strane, u analizi zajedničkih faktora oni se procenjuju pomoću matematičkog modela, pri čemu se analizira samo zajednička varijansa (Pallant 2007).

Iako oba pristupa (PCA i CFA) često daju slične rezultate, knjige o toj temi često se razlikuju po tome koju od njih preporučuju. Neki autori ističu sklonost ka analizi glavnih komponenata (Stevens, 1996). Ovaj autor ističe da je PCA matematički jednostavnija i prikladna za psihometriju, te da se njome izbegavaju neki od mogućih problema sa "neodređenošću faktora" koji se pripisuju CFA. Tabachnick i Fidell (2007) u svom prikazu PCA i CFA zaključuju: 'Kada tražite teorijsko rešenje nekontaminirano jedinstvenom varijabilnošću i varijabilnošću grešaka..... CFA je alatka za vas. S druge strane, PCA je bolja za uobičajeno empirijsko sažimanje skupa podataka'.

Iako primena PCA daje komponente, mnogi autori terminom faktor opisuju rezultate i PCA i CFA. Zbog toga se ne može pretpostaviti da je autor upotrebio CFA kada se u radu koristi termin faktor. Faktorska analiza je opšti termin koji se opisuje cela ta porodica tehnika. Takođe, često se termin faktorska analiza upotrebljava i za analizu glavnih komponentata.

### 2.5.1.1. Analiza glavnih komponentata (PCA)

**Analiza glavnih komponentata (PCA)** je tehnika formiranja novih varijabli koje predstavljaju kombinacije izvornih varijabli. Maksimalan broj novih varijabli koji se može formirati je jednak broju izvornih, a nove varijable nisu međusobno korelisane. Analiza glavnih komponentata, odnosno PCA je dobro proučen pristup za interpretaciju velikog seta podataka. PCA je multivarijativna statistička metoda koja se koristi za definisanje odnosa između dve ili više varijabli. Korišćenjem postupka koji se naziva *redukcija podataka*, PC analiza definiše *komponente* (PCs) koje predstavljaju linearnu kombinaciju polaznih varijabli. PCA je modelirana da transformiše originalne varijable u nove, "uncorrelated" variables (axes), nazvane "principal components", odnosno glavne komponente.

Prva komponenta (PC1) objašnjava najveći procenat varijanse u polaznom skupu podataka (Šolević, 2008). Naredne PCs objašnjavaju postepeno sve manji i manji procenat varijanse i postupak se nastavlja sve dok postoji statistički značajan trend među varijablama. Doprinos varijable svakoj komponenti se kvantifikuje i izražava kao "loadings" varijable (Davis, 2002).

Često se uz analizu glavnih komponentata veže analiza zajedničkih faktora (CFA), bliska, ali konceptijski različita tehnika. Mnogi autori navode da je PCA specifičan oblik FA koji nastaje u trenutku odluke o metodi analize: iz ukupne varijanse tj. sume varijansi svih varijabli, kao što je to u PCA, ili samo iz onog dela ukupne varijanse koja je zajednička svim varijablama, kao u FA. Glavni aspekti analize glavnih komponentata su sažimanje i analiza linearne povezanosti većeg broja multivarijantno distribuiranih, kvantitativnih, međusobno korelisanih varijabli u smislu njihove kondenzacije u manji broj komponenti, novih varijabli, međusobno nekorelisanih, sa minimalnim gubitkom

informacija. Ulazni podaci za analizu glavnih komponenta čine  $p$  varijabli i  $n$  zapažanja i imaju oblik matrice  $p \times n$  (Tabela 6).

Tabela 6. Prikaz ulaznih podataka za analizu glavnih komponenta

Zapažanje	Varijable				
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	.....	$X_p$
1	$x_{11}$	$x_{11}$	$x_{11}$	.....	$x_{11}$
2	$x_{11}$	$x_{11}$	$x_{11}$	.....	$x_{11}$
.....	.....	.....	.....	.....	
.....	.....	.....	.....	.....	
$n$	$x_{11}$	$x_{11}$	$x_{11}$	$x_{11}$	$x_{11}$

Cilj analize je kreiranje  $p$  linearnih kombinacija izvornih varijabli koje se nazivaju **glavne komponente** (*principal components*):

$$\begin{aligned} \xi_1 &= w_{11}X_1 + w_{12}X_2 + \dots + w_{1p}X_p \\ \xi_2 &= w_{21}X_1 + w_{22}X_2 + \dots + w_{2p}X_p \\ &\dots \\ \xi_p &= w_{p1}X_1 + w_{p2}X_2 + \dots + w_{pp}X_p \end{aligned} \quad [2.1.a]$$

gde su  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p$   $p$  glavnih komponenta i  $w_{ij}$  su koeficijenti (*weights*), tj. konstante koje čine koeficijente  $j$ -te varijable za  $i$ -tu glavnu komponentu.

Konstante  $w_{ij}$  su procenjene tako da je:

1. prva glavna komponenta,  $\xi_1$ , objašnjava maksimum varijanse iz podataka, druga glavna komponenta,  $\xi_2$ , objašnjava maksimum varijanse koja je ostala neobjašnjena prvom i tako dalje.

$$2. \quad w_{i1}^2 + w_{i2}^2 + \dots + w_{ip}^2 = 1, \quad i = 1, \dots, p \quad [2.1.b]$$

$$3. \quad w_{i1}w_{j1} + w_{i2}w_{j2} + \dots + w_{ip}w_{jp} = 0, \quad \text{za sve } i \neq j, \quad [2.1.c]$$

Uslov da zbir kvadrata konstanti iznosi 1, iz jednačine [2.1.b] je zadat zbog neophodnosti fiksiranja skale novih varijabli. U suprotnom, moguće bi bilo povećati varijansu linearne kombinacije jednostavnom promenom skale. Uslov iz jednačine [2.1.c] obezbeđuje međusobnu nekorelisanost novih varijabli.

Konstante  $w_{ip}$  se nazivaju **svojstveni vektori** ili latentni vektori (*eigenvectors*) i geometrijski su, u dvodimenzionalnoj strukturi, u stvari, sinusi i kosinusi uglova novih osa, tj. glavnih komponentata. Transformisane vrednosti izvornih varijabli putem [2.1.a] predstavljaju "**skorove**" **glavnih komponentata** (*principal components scores*).

Suma varijansi svih izvornih varijabli je ukupna varijansa. Deo te ukupne varijanse objašnjen jednom glavnom komponentom se naziva **svojstvena vrednost** ili latentni koren (*eigenvalue*). Svojstvena vrednost je, kako je već objašnjeno u načinu procene svojstvenih vektora,  $w_{ij}$ , najveća u prvoj glavnoj komponenti i u svakoj sledećoj je njena vrednost sve manja. Suma svih svojstvenih vrednosti jednaka je ukupnoj varijansi.

Cilj je izdvojiti što veći deo ukupne varijanse u nekoliko prvih glavnih komponenti, što se uobičajeno izražava u kumulativnim procentima ukupne varijanse, i time se redukuje broj izvornih varijabli. Svojstvena vrednost je zapravo varijansa izračunata iz seta "skorova" glavne komponente što se može prikazati sistemom jednačina:

$$\begin{aligned} w_{11}x_1 + w_{12}x_2 + \dots + w_{1p}x_p &= \lambda x_1 \\ w_{21}x_1 + w_{22}x_2 + \dots + w_{2p}x_p &= \lambda x_2 \\ &\dots \\ w_{p1}x_1 + w_{p2}x_2 + \dots + w_{pp}x_p &= \lambda x_p \end{aligned} \quad [2.1.d]$$

ili u obliku matrice:

$$\mathbf{W}\mathbf{x} = \lambda\mathbf{x} \text{ ili } (\mathbf{W} - \lambda \mathbf{I})\mathbf{x} = 0, \quad [2.1.e]$$

gde je  $\mathbf{I}$  jedinična matrica  $p \times p$  sa vrednosti 1 na dijagonali,  $0$  je  $p \times 1$  nul-vektor, a vrednosti skalara  $\lambda$  svojstvene su vrednosti matrice  $\mathbf{W}$ . Ako se za  $i$ -tu svojstvenu vrednost  $\lambda_i$ , stavi  $x_i = 1$ , tada se rezultujućii vektor sa  $x$  vrednosti:

$$x_i = \begin{bmatrix} 1 \\ x_{2i} \\ x_{3i} \\ \dots \\ x_{ni} \end{bmatrix} \quad [2.1.f]$$

zove  $i$ -ti svojstveni vektor matrice  $A$ .

Moguće je uočiti da je proces dobijanja svojstvenih vektora i vrednosti ključni matematički problem, a rešava se pomoću rastavljanja svojstvenih vrednosti (*Singular Value Decomposition*), SVD. SVD izražava bilo koju matricu tipa  $n \times p$  (gde je  $n \geq p$ ) kao trostruki produkt tri matrice  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{D}$  i  $\mathbf{Q}$  tako da

$$\mathbf{X} = \mathbf{P}\mathbf{D}\mathbf{Q}'$$

gde je  $\mathbf{X}$  matrica tipa  $n \times p$  ranga kolone  $r$ ,  $\mathbf{P}$  je  $n \times r$  matrica,  $\mathbf{D}$  je dijagonalna matrica  $r \times r$  a  $\mathbf{Q}'$  je matrica  $r \times p$ . Matrice  $\mathbf{P}$  i  $\mathbf{Q}$  su ortogonalne, pa je

$$\begin{aligned} \mathbf{P}'\mathbf{P} &= 1 \\ \text{i} \quad \mathbf{Q}'\mathbf{Q} &= 1 \end{aligned} \quad [2.1.h].$$

Kolona  $p$  matrice  $\mathbf{Q}'$  sadrži svojstvene vektore matrice  $\mathbf{X}'\mathbf{X}$ , a dijagonala matrice  $\mathbf{D}$  sadrži vrednosti korena odgovarajućih svojstvenih vrednosti matrice  $\mathbf{X}'\mathbf{X}$ . Isto tako, svojstvene vrednosti matrica  $\mathbf{X}'\mathbf{X}$  i  $\mathbf{X}\mathbf{X}'$  su iste.

U zavisnosti od problema, tipa varijabli i skale njihovog merenja, ulazna matrica može biti matrica kovarijansi ili matrica korelacija.

Matrica kovarijansi  $\mathbf{C}$  je simetrična:

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} \text{COV}_{11} & \text{COV}_{12} & \dots & \text{COV}_{1p} \\ \text{COV}_{21} & \text{COV}_{22} & \dots & \text{COV}_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \text{COV}_{p1} & \text{COV}_{p2} & \dots & \text{COV}_{pp} \end{bmatrix} \quad [2.1.i],$$

a kovarijanse  $\text{COV}_{ii}$  su varijanse  $s_i^2$ .

Matrica korelacija R (kao i C) mora biti simetrična:

$$R = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \dots & r_{1p} \\ r_{21} & r_{22} & \dots & r_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{p1} & r_{p2} & \dots & r_{pp} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & r_{12} & \dots & r_{1p} \\ r_{21} & 1 & \dots & r_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{p1} & r_{p2} & \dots & 1 \end{bmatrix} \quad [2.1.j].$$

U radu sa PCA očekuje se da će većina novih varijabli činiti šum-*noise*, i imati tako malu varijansu da se ona može zanemariti, tj. da će većinu informacija poneti prvih nekoliko  $\xi$  varijabli-glavnih komponenata koje nose većinu informacija i čine glavni oblik-*pattern*. No, nije uvek tako. Ako su izvorne varijable nekorelisane, analiza ne daje povoljne rezultate. Najbolji rezultati se mogu postići kad su izvorne varijable visoko pozitivni ili negativno korelisane. Tada se može očekivati da će na pr. 20-30 varijabli biti obuhvaćeno sa 2 ili 3 glavne komponente.

Pretpostavke za primenu analize glavnih komponenata više su konceptualne, nego statističke. PCA nije osetljiva na probleme normalnosti, linearnosti i homogenosti varijansi. Kako je navedeno, određena doza multikolinearnosti je čak i poželjna.

Osnovu za interpretaciju glavnih komponenata čine svojstveni vektori. Njihove vrednosti su u prvoj glavnoj komponenti, najčešće, relativno ravnomerno raspoređene po svim izvornim varijablama. U drugoj komponenti dolazi do njihove veće disproporcije, što omogućava izdvajanje izvorne varijable (ili tek nekoliko njih) sa jačim učešćem i pomaže u objašnjavanju i sažimanju ukupne varijabilnosti.

### 2.5.1.2. Analiza glavnih faktora (CFA)

U literaturi se često umesto naziva "analiza glavnih faktora" koristi izraz "faktorska analiza", a da se pri tom misli na analizu glavnih faktora. U prethodnoj diskusiji je bila objašnjena razlika između ovih metoda, i da je analiza glavnih faktora samo jedna od tehnika koje se primenjuju u okviru faktorske analize. Obzirom da je u

literaturi koja je korišćena Pecina (2006) za objašnjavanje metode, umesto CFA korišćen naziv FA, to će se u diskusiji koja sledi, izraz FA koristiti za opis metode CFA.

**Faktorska analiza, (FA)** statistički je pristup za analizu strukture međusobnih odnosa većeg broja varijabli definisanjem seta zajedničkih skrivenih dimenzija, tj. faktora. U faktorskoj analizi, kao i u analizi glavnih komponentata, osnovna je ideja još uvek da set od  $p$  varijabli (i  $n$  individua) može biti definisan manjim brojem faktora, pa tako može poslužiti kao redukcionska metoda. No primarni je cilj identifikacija faktora i određivanje stepena do kog su izvorne varijable objašnjene svakom dimenzijom-faktorom. Za razliku od PCA koja nije bazirana ni na kakvom statističkom modelu, FA je određena specifičnim statističkim modelom.

Zajednički faktor je nevidljiva, hipotetična varijabla koja doprinosi varijansi iz barem dve izvorne varijable. Izraz faktor se najčešće koristi na zajednički faktor. Jedinostveni ili specifični faktor je nevidljiva, hipotetična varijabla koja doprinosi varijansi u samo jednoj izvornoj varijabli.

Opšti model zajedničkih faktora je:

$$y_{ij} = x_{i1}b_{1j} + x_{i2}b_{2j} + \dots + x_{iq}b_{qj} + e_{ij}, \quad [2.2.a]$$

gde je:  $y_{ij}$  vrednost  $i$ -opažanja u  $j$ -toj varijabli,  $x_{ij}$  vrednost  $i$ -opažanja u  $k$ -tom zajedničkom faktoru,  $b_{qj}$  regresioni koeficijent  $k$ -tog zajedničkog faktora za predviđanje  $j$ -te varijable,  $e_{ij}$  vrednost  $i$ -tog opažanja u  $j$ -tom jedinstvenom, specifičnom (*iniqua*) faktoru,  $q$  broj zajedničkih faktora, uz pretpostavku da varijable imaju prosečnu vrednost 0.

U matičnom obliku ove jednačine se mogu redukovati na:

$$Y = XB + E, \quad [2.2.b]$$

gde je  $X$  matrica faktorskih opterećenja,  $B'$  je matrica zajedničkih faktora.

**Faktorska opterećenja** (*factor loadings*) jednostavne su korelacije između bilo koje izvorne varijable i faktora, i ključ su za razumevanje prirode samog faktora. Kvadrat faktorskih opterećenja je "**komunaliteta**" (*eng. communality*), i predstavlja udeo



varijanse određene izvorne varijable u ukupnoj varijansi (sumi varijansi svih varijabli u analizi) koji je objašnjen uvrštenim faktorom. Ostatak koji nije objašnjen uvrštenim faktorom ili faktorima, dakle razlika ukupne varijanse i komunalitete je deo varijanse koji je specifičan i jedinstven za svaku pojedinačnu varijablu. Dakle:

$$(\text{faktorsko opterećenje})^2 = \text{komunaliteta}$$

$$\text{ukupna varijansa} - \text{komunaliteta} = \text{specifična varijansa},$$

ili u standardizovanom obliku:

$$1 - \text{komunaliteta} = \text{specifična varijansa}.$$

Zadatak faktorske analize je proceniti komunalitete za svaku varijablu. Dve su osnovne pretpostavke: (1) jedinstveni faktori su nekorelisani između sebe, i (2) jedinstveni faktori su nekorelisani sa zajedničkim faktorima. Prilikom izdvajanja se pretpostavlja da su zajednički faktori međusobno nekorelisani sa varijansom jedan. U tom slučaju model zajedničkih faktora podrazumeva da je kovarijansa  $cov_{ij}$   $j$ -te i  $k$ -te, uz  $j \neq k$ , varijable data izrazom:

$$cov_{jk} = b_{1j}b_{1k} + b_{2j}b_{2k} + \dots + b_{qj}b_{qk} \quad [2.2.c], \text{ ili}$$

$$C = B'B + U^2, \quad [2.2.d]$$

gde je  $C$  matrica kovarijansi zapaženih, izvornih varijabli, a  $U^2$  je dijagonalna matrica kovarijansi jedinstvenih faktora.

Ako su izvorne varijable standardizovane, tada će gornji izraz [2.2.d] dati koeficijente korelacija umesto kovarijansi, i u tom smislu zajednički faktori objašnjavaju korelacije između izvornih varijabli. Razlike između korelacija dobijenih predviđanjem putem modela i stvarnih korelacija izvornih varijabli su **rezidualne korelacije**, koje mogu poslužiti i za procenu pouzdanosti modela zajedničkih faktora. Naime, model zajedničkih faktora podrazumeva da parcijalne korelacije između varijabli, pri uklanjanju učinka zajedničkih faktora iznose 0. Nakon uklanjanja zajedničkih faktora, ostaju samo jedinstveni, specifični faktori koji su po definiciji, kako je navedeno, nekorelisani.

Dok se pretpostavke za primenu faktorske analize mogu poistovetiti sa onima iz analize glavnih komponentata, pretpostavka same analize zajedničkih faktora podrazumeva da zajednički faktori nisu linearne kombinacije izvornih varijabli. Čak i u slučaju analize celokupnih podataka neke populacije, "faktorske skorove" (*factor scores*) nije moguće izračunati direktno (kako je bilo moguće u PCA), ali se oni mogu proceniti na nekoliko načina. Taj problem doveo je do formiranja metoda kojima se mogu proizvesti komponente, aproksimacije zajedničkih faktora, koje ipak ne daju potpuno rešenje faktora.

Interpretacija faktora je pridruživanje imena svakom faktoru tako da ono odražava važnost faktora u predviđanju svake izvorne varijable. Taj proces je subjektivan i baziran je na objašnjavanju vrednosti opterećenja i "komunaliteta". Ipak, nekoliko je vrlo važnih kriterijuma za otkrivanje značajnosti "komunaliteta" opterećenja: (1) što je veći uzorak, to manju komunalitetu treba smatrati značajnom; (2) što je veći broj varijabli u analizi, to manju komunalitetu treba smatrati značajnom, i (3) što je veći broj faktora, to veću komunalitetu na faktorima koji slede treba smatrati značajnom za interpretaciju.

Ukoliko rezultate faktorske analize nije moguće interpretirati, moguće ih je pojasniti i učiniti manje subjektivnim **metodama faktorske rotacije**. Rotacija faktora se izvodi primenom nesingularne linearne transformacije. Takvu rotiranu matricu, u kojoj svi koeficijenti iznose 0 ili  $\pm 1$ , lakše je interpretirati nego matricu intermedijarnih elemenata. Najviše metoda rotacije nastoje optimizovati funkcije matrice opterećenja koja meri koliko su bliski elementi 0 ili  $\pm 1$ . Rotacije mogu biti ortogonalne (*orthogonal*) i kose (*oblique*).

Posle početnog izdvajanja faktora, zajednički faktori su međusobno nekorelisani. Ako se faktori rotiraju ortogonalnom transformacijom, (na pr. *varimax*, *quartimax*, *equmax*, *orthomax*, *parsimax*), oni ostaju i dalje nekorelisani, a ako su rotirani kosom rotacijom (*promax*, *procrustes*), faktori postaju korelisani. Kose rotacije češće daju korisna rešenja nego ortogonalne. Međutim, posledica je korelisanih faktora da ne daju jedinstvenu i nedvosmislenu meru važnosti faktora za objašnjenje varijable i tako oni ne daju sve neophodne informacije za interpretaciju faktora: moraju se ispitati i faktorska i referentna struktura.

Rotiranje seta faktora ne menja statističku moć faktora u objašnjavanju. Sa statističkog stanovišta, ne može se reći da je neka rotacija bolja od druge. Tako se izbor metode rotacije mora bazirati na nestatističkom principu. Za većinu problema, najbolja je ona rotacija koja je najlakša za interpretaciju. Ako dve rotacije imaju za rezultat različite interpretacije, ne znači da su one u konfliktu. One su dva različita načina gledanja na istu stvar, dva različita vidika u prostoru zajedničkih faktora.

### 2.5.1.3. Razlike između PCA i CFA

Iako se i PCA i CFA svrstavaju u redukcijske metode, postoje razlike:

**A:**

- cilj PCA je da se redukuje broj varijabli na nekoliko novih komponenti tako da svaka komponenta gradi novu varijablu, koje tada objašnjavaju maksimalni iznos ukupne varijanse u podacima,

- cilj CFA je identifikovati faktore koji mogu objasniti interkorelacije originalnih varijabli i na taj način odrediti strukturu varijabilnosti.

**B:**

Poređenjem jednačine modela analize glavnih komponentata

$$\xi_p = w_{p1}X_1 + w_{p2}X_2 + \dots + w_{pp}X_p \quad [2.1.a]$$

i statističkog modela zajedničkih faktora

$$X_p = \lambda_{p1}\xi_1 + \lambda_{p2}\xi_2 + \dots + \lambda_{pm}\xi_m + \varepsilon_p \quad [2.2.e]$$

jasno je izdiferencirana razlika između PCA i CFA. Dok je glavna komponenta linearna kombinacija izvornih varijabli, faktor to nije.

C:

Tipovi varijansi korišćenih u PCA i CFA

Analiza	Vrednosti u dijagonali	Varijansa*	
<i>PCA</i>	1	ukupna	
<i>CFA</i>	komunaliteta	zajednička	specifična (i error)
		objašnjena varijansa *	izgubljena varijansa *

U većini slučajeva ove analize daju vrlo slične rezultate. Ipak, PCA se više koristi kao metoda za redukciju podataka, dok CFA više kad je cilj detektovanje strukturne varijabilnosti.

#### 2.5.1.4. Kriterijumi za izbor komponenti i faktora

Nekoliko zajedničkih metoda je poznato za izbor broja faktora u CFA i komponentata u PCA. U nastavku o izboru kriterijuma, izraz "faktor" će biti poistovećen sa izrazom "komponenta".

1. **Kajzerov kriterijum** (kriterijum karakterističnih vrednosti). Među najčešće upotrebljavanim tehnikama je Kajzerov kriterijum ili kriterijum karakterističnih vrednosti. Karakteristična vrednost faktora je ukupna varijansa svih promenljivih objašnjena tim faktorom. Po ovom pravilu, za dalje istraživanje zadržavaju se samo oni faktori čije su karakteristične vrednosti veće od 1,0 zato što već i originalne promenljive zbog standardizacije imaju varijansu 1.

2. **Dijagram prevoja** (*eng.* "scree test"). Broj faktora se može odrediti i Katelovim kriterijumom ili kriterijumom dijagrama prevoja. Treba nacrtati karakteristične vrednosti (*eng.* eigenvalues) svih faktora i na dijagramu naći tačku u kojoj se oblik krive menja i ona prelazi u horizontalu. Katel preporučuje da se zadrže svi faktori iznad lakta, tj. prevoja tog dijagrama, pošto oni najviše doprinose objašnjavanju varijanse u skupu podataka.

3. **Paralelna analiza.** Sve popularnija tehnika, naročito u literaturi iz oblasti društvenih nauka jeste Hornova paralelna analiza. Paralelna analiza znači uporediti iznose karakterističnih vrednosti sa onima dobijenim na jednako velikom skupu slučajno generisanih podataka. Zadržavaju se samo oni faktori čije su karakteristične vrednosti veće od odgovarajućih vrednosti dobijenih na nasumično generisanim podacima.

Pored navedenih tehnika (Pallant, 2007), za određivanje broja faktora, u radu Pecina (2006) su navedena su još dva kriterijuma:

4. **Iznos kumulativnog procenta ukupne varijanse** objašnjene faktorom na kojem želimo prekinuti iteracije. Iako je za statistička testiranja najčešće primenjena granica 95%, mnogi se istraživači zadrže na mnogo manjem % (60-70).

5. **A priori kriterijum** je jednostavno unapred određen broj faktora od strane samog analitičara. Više je od interesa za teoretska istraživanja ili testiranja hipoteza o neophodnom broju faktora.

Za ovaj problem ne postoji klasičan statistički test, iako se u literaturi navodi nekoliko predloga. U praksi treba ispitati nekoliko mogućnosti sa više ili manje faktora i izabrati onu koja ima najviše smisla.

SPSS kao program takođe ima dva testa opravdanosti primene faktorske analize (pod pojmom faktorske analize se podrazumeva i analiza glavnih komponenta): Bartletov test sferičnosti i Kajzer-Mejer-Oklinov (KMO) pokazatelj adekvatnosti uzorka. Bartletov test sferičnosti treba da je značajan ( $p < 0,05$ ) da bi primena faktorske analize bila opravdana (Pallant, 2007). KMO pokazatelj poprima vrednosti između 0 i 1, pa se 0,6 preporučuje kao najmanji iznos prihvatljiv za faktorsku analizu.

### 2.5.2. Klusterska analiza

Pored PCA i CFA, u analizi podataka se često koristi i Klusterska analiza (Cluster Analysis), CA. Klusterska analiza je grupa multivarijantnih tehnika čiji je primarni cilj klasifikovanje opažanja u grupe ili klastere, tako da je:

1. svaka grupa ili klaster homogena (kompaktna) obzirom na određene varijable (svojstva), tj. da su sva zapažanja u jednoj grupi slična jedni drugima,

2. svaka grupa je različita od druge obzirom na te iste varijable (svojstva), tj. da se zapažanja u jednoj grupi moraju razlikovati od zapažanja u drugoj grupi.

Klasterska analiza predstavlja tehniku koja grupiše slične tačke u multidimenzionalnom prostoru podataka, dajući tako klasterne ili oblake tačaka koji su često korisni u klasifikaciji podataka (Dević, 2006) sa ciljem da se na osnovu zapažanja sakupe posmatrani članovi u relativno homogene grupe ili "clusters", tako da se oni razlikuju od pripadnika druge grupe (Davis, 2002).

Geometrijski koncept klasterske analize, u dvodimenzionalnom prostoru je vrlo jednostavan: svako zapažanje je moguće prikazati kao tačku. Uopšteno, svako zapažanje je moguće prikazati kao tačku i u  $p$  dimenzionom prostoru, gde je  $p$  broj varijabli (ili svojstava) koje opisuju zapažanja. Isto tako je moguće klasifikovati varijable. Tada su varijable u grupi (klasteru) slične obzirom na određena zapažanja. Geometrijski, analogno klasterisanje zapažanja, sada se u  $n$  dimenzionom prostoru prikazuju varijable. Ciljevi ovog tipa klaster analize su slični onima u faktorskoj analizi: identifikacija klastera koji sadrže varijable koje imaju nešto zajedničko.

Prvi korak u analizi je izbor mere sličnosti. Mera sličnosti, u dvodimenzionom prostoru je udaljenost između dve tačke. Sledeći korak je izbor između dve osnovne metode klaster analize.

**Hijerarhijska klaster analiza** je zasnovana na principu algoritma koji formira klasterne po hijerarhiji tako da je u svakom sledećem nivou broj klastera manji za jedan. Ova metoda analize se najčešće prikazuje grafički, dendrogramom. Dva su osnovna tipa ove metode: (1) **aglomerativna ili rastuća**, u kojoj svaki objekat započinje kao zasebni klaster, čiji se broj u sledećim koracima redukuje dok se svi na kraju ne grupišu u jedan veliki klaster. Specifičnost klaster analize je da su rezultati iz prethodnog nivoa uvek ugrađeni u onaj kasniji i (2) **divizivna**, ukoliko proces grupisanja ima drugi smer, tj. opadajući, koja započinje jednim velikim klasterom koji sadrže sva zapažanja, a u sledećim koracima se deli. Obe metode daju isti rezultat, ali u suprotnom smislu.

U razvoju klastera je poznato nekoliko metoda:

1. **metoda centroida**-svaku grupu predstavlja prosečan subjekt, tj centroid, a udaljenost između klastera je euklidsko rastojanje ili kvadrat euklidskog rastojanja između njihovih centroida.

2. **pojedinačna povezanost** ili **metoda najbližeg suseda** (*Single Linkage or the Nearest Neighbor Method*)-minimalna udaljenost između svih mogućih parova zapažanja u dva klastera.

3. **potpuna povezanost** ili **metoda najdaljeg suseda** (*Complete Linkage or Farthest Neighbor Method*)-maksimalna udaljenost između svih mogućih parova zapažanja u dva klastera.

4. **prosečna povezanost** (*Average Linkage*)-prosečna udaljenost između svih mogućih parova zapažanja u dva klastera.

5. **Wardova metoda**-jedina ne računa udaljenost između klastera, nego maksimizira homogenost unutar klastera. Mera te homogenosti je suma kvadrata unutar klastera (*error sum of squares-ESS*). U početku je svako zapažanje predstavljeno jednim klasterom i zbog toga u svim klasterima ESS iznosi 0. U sledećem koraku se dva zapažanja, iz svih mogućih kombinacija, stapaju u jedan klaster, sa najmanjom ESS, pa je broj klastera za jedan manji od broja zapažanja.

Za razliku od hijerarhijske, u nehijerarhijskoj klaster analizi, broj klastera ( $k$ ) i njihovi centroidi moraju biti poznati *a priori*. Početni klasteri formiraju se uklapanjem svih preostalih  $n-k$  zapažanja najbližem centroidu. Poznato je nekoliko algoritama za pridruživanje zapažanja klasterima: na pr. postupni prag kojim se odredi jedan početni klaster sa određenom udaljenošću, i paralelni prag kojim se odredi nekoliko početnih klastera, te optimizacija kojom je moguće preurediti sadržaje klastera nastale tokom analize. Dakle, rešenje ovog tipa analize daleko više zavisi od sposobnosti analitičara pri izboru centroida u početnoj fazi.

Klasterska analiza nije tehnika statističkog zaključivanja u smislu pretpostavki *uzorak-populacija*, nego objektivna metodologija za klasifikovanje, zasnovana na jakoj matematičkoj podlozi. Zbog toga ona nije opterećena pretpostavkama o normalnosti, linearnosti i homogenosti varijansi. Međutim, klasterska analiza je osetljiva na izbor varijabli relevantnih za objekat istraživanja i na zapažanja koja se razlikuju od ostalih (*outliers*). Dakle, od velike važnosti su reprezentativnost uzorka i multikolinearnost.

Osim toga, zbog velikog broja podmetoda, klaster analiza je možda više nego i jedna druga multivarijantna analiza, pod uticajem izbora samog analitičara. Interpretirati klustere znači objasniti njegov sadržaj, tj. biti u mogućnosti klaster opisati rečima i dati mu ime (Pecina, 2006).

Često se Klasterska analiza koristi kao sredstvo za potvrdu rezultata dobijenih primenom PCA. Najčešće primenjena tehnika klusterske analize u ispitivanjima vezanim za nauku o Zemlji je hijerarhijska aglomerativna klaster analiza.

Detaljan opis FA i CA je dat u knjigama Davis (2002), Pecina (2006) i Pallant (2007).



## 3. Naši radovi

### 3.1. Predmet i cilj istraživanja

Mobilizacija toksičnih elemenata u biosferu pod uticajem ljudske aktivnosti je postala važan proces u geohemijskom ciklusu ovih elemenata. To je posebno izraženo u urbanim sredinama, gde se iz različitih stacionarnih i mobilnih izvora oslobađaju velike količine toksičnih elemenata u atmosferu i zemljište. Sa povećanjem emisije ovih elemenata, povećavaju se i njihove prirodne koncentracije u sedimentu i zemljištu, usled čega toksični elementi predstavljaju značajne trasere zagađenja životne sredine.

Istraživanja u okviru ove disertacije obuhvataju identifikaciju i diferencijaciju antropogenog uticaja i prirodnog fona toksičnih mikroelemenata u rečnom sedimentu Tise i njenim pritokama i aluvijalnom sedimentu Dunava. Sa ciljem ostvarivanja navedenog zahteva, u ovom radu je primenjen kombinovan ekohemijski i geohemijski pristup. U okviru fundamentalnih geohemijskih istraživanja ispituje se priroda asocijacija mikroelemenata i interakcije u koje stupaju sa prirodnim supstratima, bez obzira na poreklo mikroelemenata i bez definisanja dalje sudbine i ekohemijskim efektima njihove remobilizacije. Sa druge strane, čista ekohemijska istraživanja obuhvataju efekte zagađivanja u životnoj sredini, ali bez složenosti hemizma interakcija, pa je zbog toga u okviru ove disertacije ekohemijski pristup dopunjen geohemijskim istraživanjima.

Cilj istraživanja obuhvaćenih ovim radom je bio da se pokaže kako se za identifikaciju i diferencijaciju antropogenog uticaja i prirodnog fona mikroelemenata u sedimentima mogu koristiti različiti pristupi, prvenstveno hemijska analiza ispitivanih sedimenta koristeći savremene metode i analitičke tehnike u laboratoriji, kroz primenu metode geohemijskog normiranja, računanje faktora obogaćenja, kao i primenu multivarijantnih statističkih metoda. U istraživanju se polazi od osnovnog hipotetičkog okvira do primene novog pristupa u korišćenju mikroelemenata kao trasera za identifikaciju i diferencijaciju antropogenog uticaja i prirodnog fona u sedimentima, što podrazumeva valjanu izradu predteorije (opšteg dela), kompleksnu analizu naših radova.

uključujući i metodološke elemente, prikaz eksperimentalnog dela, a zatim kompleksnu realizaciju eksperimenta i analizu rezultata.

Podaci o ukupnom sadržaju mikroelemenata u sedimentu, iako su neophodni za praćenje nivoa zagađenja, nisu dovoljni za procenu antropogenog uticaja ovih elemenata. Efekti mikroelemenata u životnoj sredini zavise od tipa asocijacije elementa sa čvrstom fazom za koju je vezana. Ponašanje ovih elemenata u različitim sredinama zavisi od fizičko-hemijske forme u kojoj se oni nalaze, što značajno određuje njihovu mobilnost, biodostupnost i toksičnost. Metoda koja omogućava definisanje prirode asocijacija mikroelemenata, identifikaciju njihovih supstrata i predviđanje mogućih procesa mobilizacije je metoda sekvencijalne ekstrakcije. Obzirom da hemijsko sekvencijalno frakcionisanje predstavlja put za određivanje realne aktivnosti metala u životnoj sredini, u ovom radu je primenjena navedena metoda.

Za procenu antropogenog porekla i doprinosa sadržaju elemenata, važno je poznavanje vrednosti fonskog sadržaja elementa u sedimentu. Fonski sadržaj se najčešće definiše kao prirodni sadržaj elemenata za dati medijum koji nije izložen uticaju antropogenih aktivnosti. U tumačenju geohemijskih podataka, izbor vrednosti za fonski sadržaj ima značajnu ulogu, obzirom da se ove vrednosti mogu znatno razlikovati usled velike heterogenosti u sastavu sedimentacionih sredina. Rezultati istraživanja sprovedenih od strane velikog broja istraživača ukazuju da je fonski sadržaj najbolje odrediti kao srednji sadržaj metala u mineraloški i teksturalno uporedivom, nezagađenom sedimentu, nego koristeći vrednosti navedene u literaturi za druge regione u svetu. Vrednosti za fonske koncentracije dobijene kao srednje vrednosti za sadržaj metala u glinovitim škriljcima, kao i srednji sadržaj metala u zemljištu, po mišljenju mnogih autora su dosta opšte i njihovom primenom se mogu dobiti pogrešni rezultati za različite sredine.

Finije frakcije sedimenta adsorbuju više metala nego krupnije frakcije, usled čega je koncentracija ovih elemenata znatno veća u sedimentima koji su bogati glinom, nego u onim koji imaju veći sadržaj peska. Za kompenzaciju uticaja veličine čestica i mineraloških efekata na varijabilnost u sadržaju elemenata u sedimentu, u ovom radu je primenjena metoda geohemijskog normiranja.

Kvantifikovanje antropogenog uticaja je izvršeno računanjem faktora obogaćenja koji predstavlja postojeći nivo kontaminacije i određen je odnosom normiranog sadržaja elementa sa potencijalno antropogenim poreklom u uzorku sedimenta i normiranog fonskog sadržaja datog elementa.

Rezultati ove doktorske disertacije bi trebalo da pokažu značaj primene novih pristupa za identifikaciju i diferencijaciju antropogenog uticaja i prirodnog fona mikroelemenata u sedimentima. Očekuje se da rezultati primene navedenih metoda, pored procene antropogenog porekla mikroelemenata i kvantifikovanja njihovog antropogenog udela, ukažu i na moguće izvore kontaminacije na ispitivanim lokalitetima.

U ovom radu biće primenjene različite metode za određivanje fonskog sadržaja elemenata u sedimentu Tise i aluvijalnom sedimentu Dunava, na osnovu kojih će biti kvantifikovan antropogeni uticaj na ispitivanim lokalitetima. Određivanje fonskog sadržaja mikroelemenata ima veliki značaj, kako zbog nepostojanja podataka o njihovim vrednostima na ispitivanim lokalitetima, tako i zbog mogućnosti primene navedenih metoda za određivanje fonskog sadržaja elemenata i na druge sredine.

Obzirom da istraživanja, koja su sprovedena u ovom radu i predstavljena su kombinacijom različitih pristupa, do sada nisu izvedena, kako na ispitivanom lokalitetu, tako i na teritoriji Srbije, očekujemo da će dobijeni rezultati imati značaj za sve istraživače koji se bave problematikom zagađivanja životne sredine toksičnim elementima, da će predstavljati polaznu osnovu za dalje praćenje kontaminacije na ispitivanom lokalitetu, kao i da će opisani pristup za identifikaciju i diferencijaciju antropogenog uticaja i prirodnog fona naći primenu i na drugim rečnim sistemima, sedimentima i zemljištu.

### **3.2. Izbor lokaliteta**

Predmet istraživanja u ovoj disertaciji su sedimenti koji su uzeti na dva lokaliteta. Jedan deo uzoraka predstavlja sediment reke Tise i njenih pritoka, a drugi deo su uzorci aluvijalnog sedimenta Dunava, koji su uzeti u industrijskoj zoni grada Pančeva.

Ispitivani sedimenti reprezentuju dva različita geohemijska sistema, koja: (1) imaju veći broj različitih u odnosu na zajedničke izvore zagađenja; (2) nalaze se na

teritoriji Vojvodine, usled čega imaju sličnu geohemijsku prošlost, kao i izvorne sedimente i stene, koji određuju prirodan sadržaj elemenata u sedimentu, što omogućava lakše praćenje antropogenog uticaja i (3) uzorci sedimenta su uzeti na različitim dubinama. Uporedna analiza rezultata dobijenih primenom istih metoda na različite sedimente ukazaće na mogućnost i značaj primene opisanih metoda u različitim sistemima.

Obzirom da je Tisa međunarodna reka, primenom navedenih metoda moguće je proceniti postojanje antropogenih izvora zagađenja duž njenog toka kroz druge zemlje u njenom slivu i pratiti njihov uticaj na kontaminaciju sedimenta Tise u Srbiji. Pošto su predmet istraživanja u ovom radu i uzorci sedimenta pritoka, moguće je praćenje uticaja i lokalnih izvora kontaminacije na zagađenost Tise toksičnim elementima. Najveća dubina na kojoj su uzeti uzorci sedimenta je bila 30 cm, što ukazuje na potrebu pravilnog izbora metode za određivanje fonskog sadržaja mikroelemenata u sedimentu.

Aluvijalni sediment Dunava je poreklom iz industrijske zone Pančeva, tako da je moguće praćenje uticaja industrije, tj. prvenstveno lokalnih izvora na kontaminaciju toksičnim elementima. Najveća dubina na kojoj su uzeti uzorci sedimenta je 5m, tako da je moguće razmatrati i raspodelu sadržaja elemenata po dubinama, na osnovu koje je takođe moguća procena postojanja kontaminacije. Takođe, uzimanje uzoraka na velikim dubinama omogućava specifičan način određivanja fonskog sadržaja elemenata u sedimentu.

Primenom opisanih metoda koje će biti primenjene u okviru ovog rada na dva različita tipa sedimenta biće omogućena identifikacija i diferencijacija antropogenog uticaja i prirodnog fona, kao i određivanje sličnosti i razlika u raspodeli elemenata u različitim sredinama.

### **3.2.1. Reka Tisa i njene pritoke**

Region reke Tise je jedan od najvećih prirodnih rečnih sistema u Centralnoj i Jugo-istočnoj Evropi. Obzirom na njenu dužinu od 966 km, reka Tisa predstavlja najveću pritoku Dunava. Reka Tisa izvire u zapadnoj Ukrajini, formira se od Bele i Crne Tise (Slika 3, Tabela 7), i uliva se u Dunav kod Slankamena (Srbija). Region reke Tise

obuhvata površinu od 157 220 km<sup>2</sup>, pri čemu od te površine, u Rumuniji je 46,2 %, Mađarskoj 29,4 %, Slovačkoj 9,7 %, Ukrajini 8,1 % i u Srbiji 6,6 %. Obzirom na ekonomsku situaciju u regionu kroz koji protiče, reka Tisa je kolektor industrijskih i otpadnih voda i izložena je permanentnom i akcidentnom zagađenju. Obzirom da je Tisa međunarodna reka, njenim ulivanjem u Dunav, zagađenje se prenosi do Crnog mora.

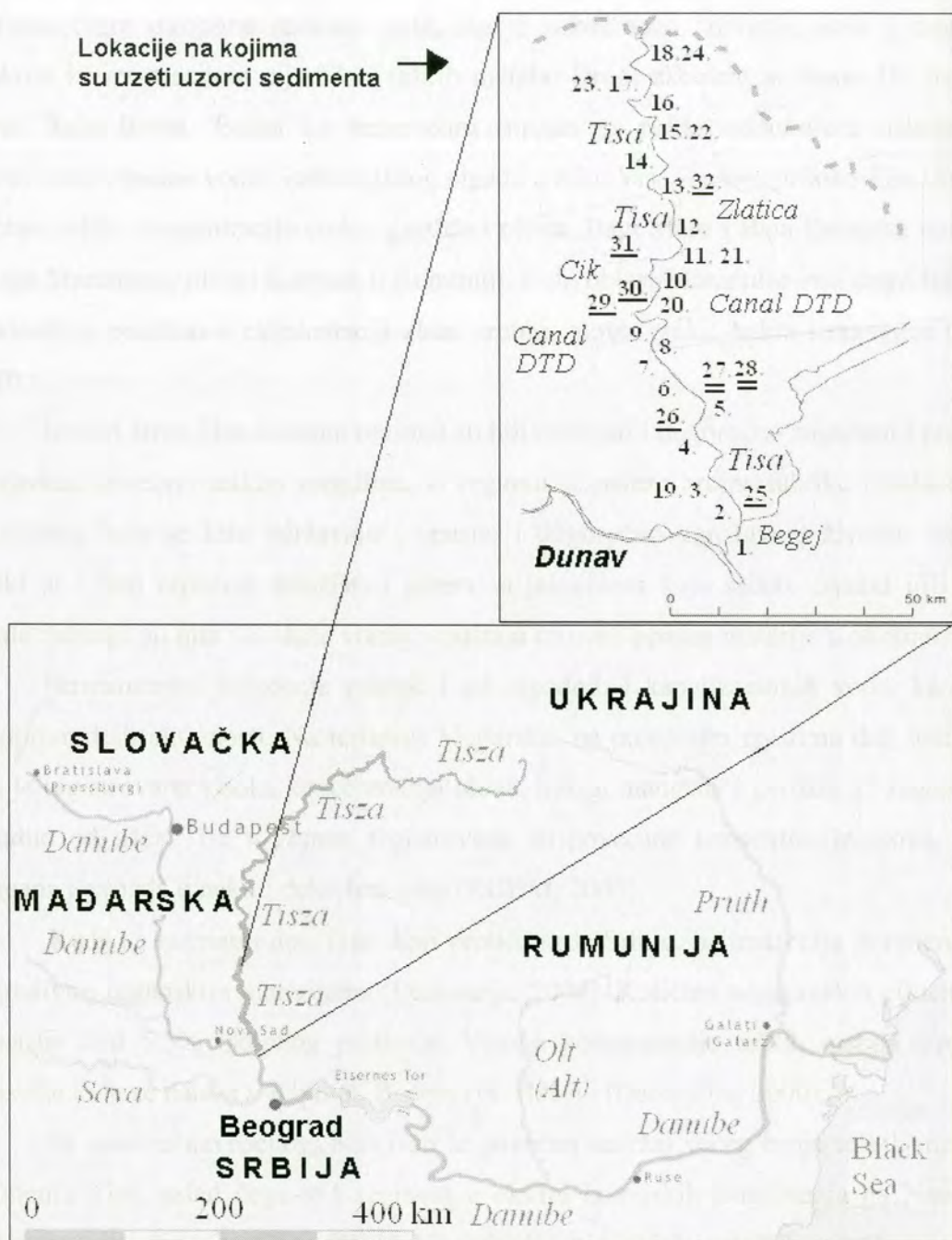
Tabela 7. Oznaka uzorka, lokalitet, datum uzorkovanja i sadržaj vlage u uzorcima sedimenta Tise

Broj uzorka	Oznaka uzorka	Lokalitet	Datum uzorkovanja	Vlaga (%)
1	TPS 1	Tisa, desna obala (0 km) <sup>1</sup>	03.07.2001.	54,40
2	TPS 2	Tisa, leva obala (10 km)	03.07.2001.	38,02
3	TPS 3	Tisa, leva obala (21 km)	03.07.2001.	54,39
4	TPS 4	Tisa, leva obala (30 km)	04.07.2001.	57,96
5	TPS 5	Tisa, desna obala (40 km)	06.07.2001.	54,19
6	TPS 6	Tisa, leva obala (50 km)	07.07.2001.	54,59
7	TPS 7	Tisa, leva obala (60 km)	07.07.2001.	51,60
8	TPS 8	Tisa, desna obala (64 km)	08.07.2001.	46,55
9	TPS 9	Tisa, leva obala (70 km)	09.07.2001.	49,93
10	TPS 10	Tisa, desna obala (80 km)	10.07.2001.	39,99
11	TPS 11	Tisa, desna obala (90 km)	11.07.2001.	61,13
12	TPS 12	Tisa, desna obala (100 km)	11.07.2001.	35,83
13	TPS 13	Tisa, desna obala (110 km)	09.07.2001.	31,99
14	TPS 14	Tisa, leva obala (120 km)	11.07.2001.	30,83
15	TPS 15	Tisa, desna obala (130 km)	12.07.2001.	49,02
16	TPS 16	Tisa, desna obala (140 km)	12.07.2001.	43,28
17	TPS 17	Tisa, leva obala (150 km)	14.07.2001.	41,28
18	TPS 18	Tisa, desna obala (158 km)	14.07.2001.	42,70
19	TDS 19	Tisa, leva obala (21 km) <sup>2</sup>	15.07.2001.	35,70
20	TDS 20	Tisa, leva obala (70 km)	15.07.2001.	31,71
21	TDS 21	Tisa, desna obala (90 km)	03.07.2001.	48,04
22	TDS 22	Tisa, desna obala (130 km)	14.07.2001.	35,20
23	TDS 23	Tisa, leva obala (150 km)	15.07.2001.	41,98
24	TDS 24	Tisa, desna obala (158 km)	15.07.2001.	26,08
25	TP 25	Begej, 6-7 km od ušća u Tisu <sup>3</sup>	03.07.2001.	59,69
26	TP 26	Jegrička, 1km od ušća u Tisu	05.07.2001.	64,01
27	TP 27	Čikoš-bara, 1-1,5 km od Tise	06.07.2001.	65,73
28	TP 28	Okanj-bara, blizu Elemira	07.07.2001.	72,07
29	TP 29	Kanal Bečej-Bogojevo	09.07.2001.	62,88
30	TP 30	Mrtva Tisa – Medenjače	09.07.2001.	60,96
31	TP 31	Čik, 4 km od ušća u Tisu	10.07.2001.	66,35
32	TP 32	Zlatica	13.07.2001.	73,66

<sup>1</sup> Površinski sediment. TPS 1- TPS 18: dubina uzorkovanja-5 cm (broj u zagradi predstavlja rastojanje od ušća)

<sup>2</sup> Dubinski sediment. TDS 19-TDS 24: dubina uzorkovanja 6-30 cm (broj u zagradi predstavlja rastojanje od ušća)

<sup>3</sup> Površinski sediment, uzorci sedimenta pritoka i bara u okolini Tise. TP 25-TP 32: dubina uzorkovanja-5 cm



Slika 3. Lokaliteti na kojima su uzeti uzorci sedimenta Tise i njenih pritoka. Lokaliteti uzorkovanja sedimenta reke Tise (označeni nepodvučenim brojevima), njenih pritoka i bara (uzorci pritoka su označeni jednostruko podvučenim brojevima, a bara dvostruko podvučenim).

Tokom brojnih industrijskih akcidenata tokom poslednjih nekoliko decenija, reka je kontaminirana opasnim i toksičnim supstancama, od kojih su najpoznatiji akcidenti u mestima Baja Mare i Baja Borsa. Veliko akcidentno zagađenje se desilo 2000, prvi put tokom noći između 30 i 31. januara u mestu Baja Mare u Rumuniji, usled pucanja brane

na flotacionim nasipima rudnika zlata, što je uzrokovalo izlivanje vode i mulja sa visokom koncentracijom cijanida i teških metala. Drugi akcident se desio 10. marta u mestu Baja Borsa. Brana na rezervoaru otpada je pukla, uzrokujući oslobađanje 20 000 tona otpadne vode i industrijskog otpada u reku Viso, koja je pritoka Tise. Mulj je sadržao velike koncentracije cinka, gvožđa i olova. Baja Mare i Baja Borsa se nalaze u okrugu Maramure, oblast Karpata u Rumuniji. Cela oblast Maramure ima dugu tradiciju u rudarstvu, posebno u eksploataciji zlata, srebra, olova, cinka, bakra i mangana (REC, 2000).

Delovi sliva Tise u celom regionu su bili ozbiljno i dugoročno zagađeni i pre ovih akcidenata, posebno teškim metalima. U regionu se nalaze brojne fabrike i industrijska postrojenja koja se loše održavaju i opasno i dugoročno ugrožavaju životnu sredinu. Veliki je i broj otpadnih taložišta i jezera sa jalovinom koja sadrže cijanid i/ili teške metale. Mnoga od njih već duže vreme ispuštaju otrove i opasne materije u okolinu.

Permanentno zagađenje postoji i od otpadnih i kanalizacionih voda, kao i od poljoprivrednih aktivnosti. Na teritoriji Mađarske, na pojedinim mestima duž toka reke Tise je registrovana visoka koncentracija olova, bakra, mangana i gvožđa. U Jugoslaviji, uzvodno od ušća Tise u Dunav registrovane su povećane koncentracije olova, kao i mangana i gvožđa u nekim delovima toka (RGBM, 2000).

Kada se razmatra deo Tise koji protiče kroz Srbiju, najizraženije je opterećenje razgradivim organskim materijama (Dalmacija, 2000). Količina neorganskih efluenata iz industrije čini 5,3% ukupnog proticaja. Visoke koncentracije teških metala ispuštaju industrije koje se nalaze u Kikindi, Bečeju i N. Bečeju (Dalmacija, 2000).

Na osnovu navedenog, očekivan je povećan sadržaj većeg broja teških metala u sedimentu Tise, usled čega je i segment u okviru hemijskih istraživanja na Nautičko-ekološkom istraživanju "Tisa 2001" bio određivanje sadržaja teških metala uzorcima obalskog rečnog sedimenta i sedimenta najznačajnijih pritoka, kao i bara u okolini ove reke. Uzimanje uzoraka sedimenta Tise i pritoka je izvedeno od 2 do 17. jula, 2001, tokom trajanja ekspedicije, pod nazivom "Tisa 2001"<sup>2</sup>, kao deo mnogo šireg

---

<sup>2</sup> Ekspediciju je organizovala Međuopštinska komisija za praćenje stanja reke Tise (Opštine Kanjiža, Novi Kneževac, Čoka, Senta, Ada, Bečej, Novi Bečej, Subotica, Žabalj i Zrenjanin). Rukovodilac projekta je bila Doc. dr Dragana Vujanović, Farmaceutski fakultet, Beograd.

ekotoksikološkog, biološkog i nautičkog istraživanje reke Tise, od njenog ušća do granice sa Mađarskom.

Tokom trajanja ekspedicije, uzorkovanje obalskog rečnog sedimenta i sedimenta pritoka i bara je izvedeno na 32 lokacije, od čega su 24 uzorka sedimenta sa lokaliteta reke Tise i 8 uzoraka pritoka i bara (Slika 3 i Tabela 7). Površinski sediment Tise je uzorkovan na svakih 10 km od ušća do granice, a dubinski sediment je uzorkovan na 6 lokaliteta. Za izbor lokaliteta za uzorkovanje dubinskog sedimenta Tise, bitan kriterijum je bio da odabrani uzorci reprezentuju ceo tok Tise u našoj zemlji. Uzeti su i uzorci površinskog sedimenta najznačajnijih pritoka reke Tise u Vojvodini, kao i bara koje se nalaze u blizini ove reke.

### **3.2.2. Aluvijalni sediment Dunava, Pančevo**

Ispitivani uzorci aluvijanog sedimenta Dunava su uzeti duž kanala koji se nalazi u industrijskoj zoni grada Pančeva, na udaljenosti oko 15 km od Beograda (Slika 4, Tabela 8). Grad Pančevo se nalazi se jugu Vojvodine, na ušću reke Tamiš u Dunav, na obodu panonske nizije i predstavlja jedan od najvažnijih industrijskih centara Republike Srbije.

Najvažnije delatnosti su industrija prerade nafte, proizvodnja plastičnih masa, proizvodnja veštačkih đubriva, poljoprivredna delatnost, tekstilna i modna industrija. Pančevo je najveći petrohemijski centar na Balkanu i veliki centar metalske industrije, centar građevinske stolarije, centar lake tekstilne industrije i prerade kože ([www.pancevo.rs/Home-136-3](http://www.pancevo.rs/Home-136-3)).

Na ovoj teritoriji razvilo se nekoliko većih tokova. Primarni značaj ima Dunav koji čini granicu na jugozapadnoj i južnoj strani opštine. Dunav kod Pančeva menja svoj pravac kretanja i to pod pravim uglom, stvarajući pri tom velika rečna ostrva (Relić, 2006).

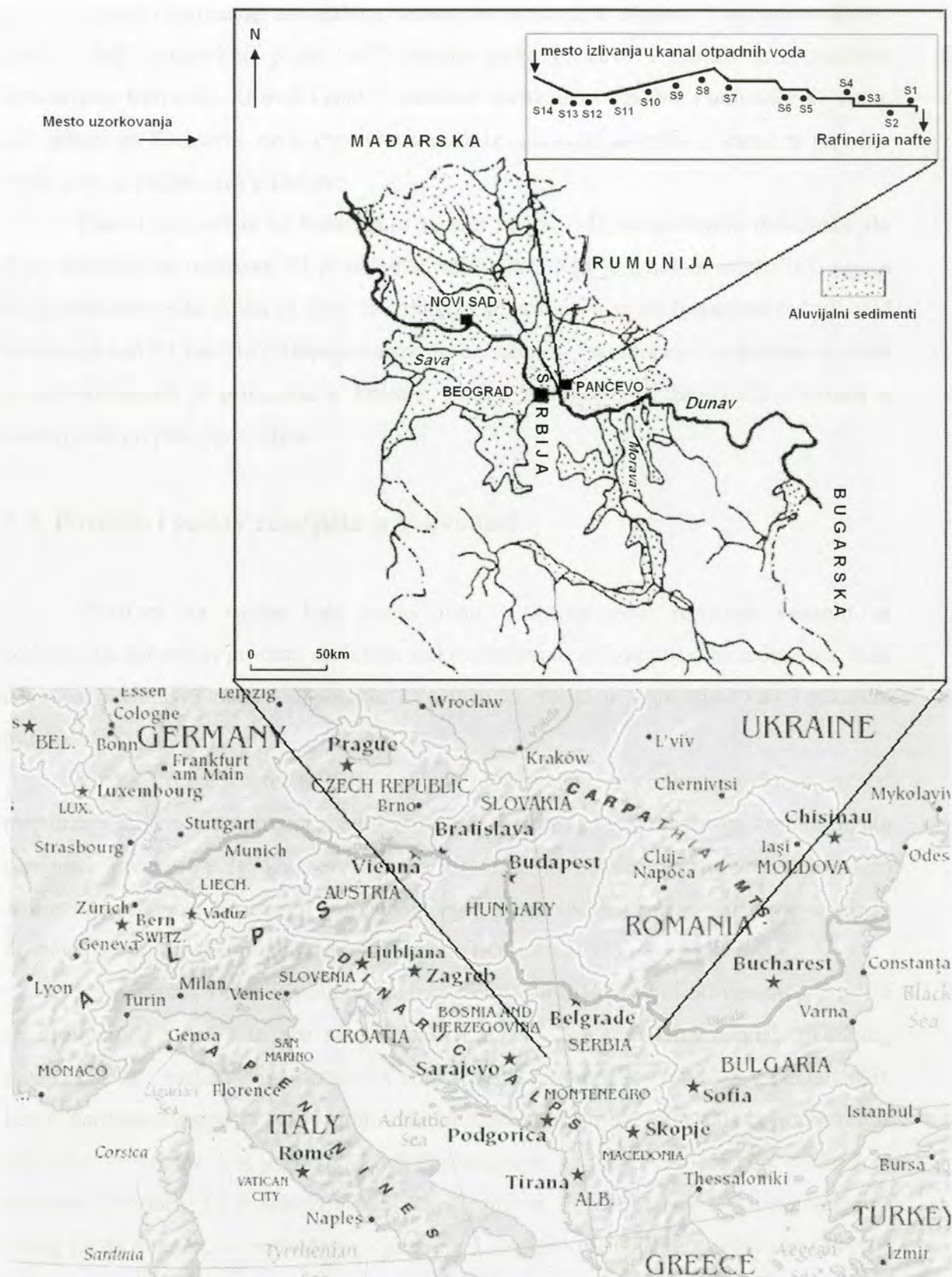
Hidrologija terena opštine Pančevo je podeljena u nekoliko slojeva. Gornji sloj je glinovita smeša peska, mulja i gline i nalazi se na dubinama od 1 do 6 metara, i umereno je vodopropustan. Ispod ovog sloja nalazi se vodopropustan sloj peska, koji se spušta do dubine od 15 metara. Ispod ovog vodopropusnog sloja nalazi se glavni vodonosni sloj



koji se nalazi na dubini od oko 50 metara. Tanak i delimično vodopropustan sloj razdvaja ova dva vodonosna sloja. Podzemna voda u ovoj oblasti je pod jakim uticajem vode reke Dunav (Relić, 2006). Obzirom da protiče kroz najniže predele panonskog basena, Dunav predstavlja drenažni kanal kojim se, u svim hidrološkim režimima odvođe vode iz ovog regiona.

Tabela 8. Oznaka uzorka, lokalitet, datum uzorkovanja i sadržaj vlage u uzorcima aluvijalnog sedimenta Dunava (Pančevo)

Broj uzorka	Oznaka uzorka	Datum uzorkovanja	Sadržaj vlage (%)
1	S1-1,00 m	16.08.2001.	22,97
2	S1-2,40 m	16.08.2001.	24,61
3	S1-3,20 m	16.08.2001.	23,49
4	S2-1,10 m	16.08.2001.	23,33
5	S2-2,50 m	16.08.2001	11,61
6	S2-5,00 m	16.08.2001	21,84
7	S3-1,20 m	16.08.2001	22,54
8	S3-2,20 m	16.08.2001	17,97
9	S3-2,90 m	16.08.2001	7,14
10	S4-1,00 m	16.08.2001	16,98
11	S4-1,50 m	16.08.2001	17,73
12	S4-2,40 m	16.08.2001	16,33
13	S5-0,90m	16.08.2001.	2,17
14	S6-0,90m	16.08.2001.	30,85
15	S7-1,00m	16.08.2001.	30,71
16	S7-1,50m	16.08.2001.	5,83
17	S8-1,00m	12.09.2001.	1,12
18	S9-0,90m	12.09.2001.	2,00
19	S10-0,50m	12.09.2001.	11,49
20	S10-0,80m	12.09.2001.	35,08
21	S10-1,30m	12.09.2001.	25,02
22	S11-0,00m	12.09.2001.	41,75
23	S11-1,50m	12.09.2001.	24,74
24	S12-0,30m	12.09.2001.	53,03
25	S12-1,50 m	12.09.2001.	22,55
26	S12-2,30 m	12.09.2001.	26,51
27	S13-0,50 m	12.09.2001.	19,01
28	S13-1,40 m	12.09.2001.	20,20
29	S13-2,70 m	12.09.2001.	28,69
30	S14-0,70 m	12.09.2001.	21,63
31	S14- 2,20 m	12.09.2001.	22,55



Slika 4. Lokalitet ispitivanih uzoraka sedimenta kanala u Pančevu (aluvijalni sediment Dunava).

Uzorci ispitivanog aluvijalnog sedimenta su uzeti u avgustu i septembru 2001. godine, duž kanala koji polazi iz Rafinerije nafte Pančevo i prolazi kroz različite industrijske formacije. U ovaj kanal je smešten cevovod za otpadne i atmosferske vode, koji polazi od Rafinerije nafte Pančevo, a voda iz cevovoda se izliva u kanal za otpadne vode, koji se zatim uliva u Dunav.

Uzorci su uzeti iz 14 bušotina (označeni sa S1-S14), na različitim dubinama, do 5 m. Bušotina sa oznakom S1 je najbliža rafineriji, a S14 je najbliža mestu izlivanja u kanal otpadnih voda (Slika 4). Broj uz oznaku S se povećava sa udaljavanjem bušotine od Rafinerije (od S1 do S14). Detaljna šema sa označenim lokalitetima na kojima su uzeti uzorci sedimenta je prikazana u Prilogu. Uzorci sedimenta su zamrznuti i čuvani u zamrzivaču do početka analiza.

### **3.3. Poreklo i sastav zemljišta u Vojvodini**

Obzirom na značaj koji mogu imati u interpretaciji rezultata vezanih za određivanje osnovnih procesa vezivanja mikroelemenata za komponente sedimenta, biće navedeni i osnovni podaci o poreklu i sastavu zemljišta u Vojvodini, kao i rezultati mineraloških analiza.

Prema Nejgebaueru (1953), soli u zemljištima Vojvodine poreklom su od raspadanja minerala eruptivnih stena i kristalnih škriljaca planina Karpata, koje okružuju panonsku ravnicu sa istoka, severoistoka i severa, ili mlađih maritimnih (marinskih) sedimentskih stena. Procesom raspadanja ovih stena oslobađaju se soli koje u niziju dospevaju površinskim ili podzemnim vodama (Kastori, 1993).

Za postanak i razvoj poljoprivrednog zemljišta u Vojvodini od izrazitog značaja su sedimentne stene i to pre svega tipski i terasni les, aluvijalni nanosi (različitog mineraloškog i mehaničkog sastava) i eolski pesak (Subotičko-Horgoški i Deliblatski). Les je najrasprostranjeniji i najvažniji matični supstrat na kojem su nastala poljoprivredna zemljišta Vojvodine. Les je eolsko-glacijalni sediment, koji je nastao eolskom deflacijom za vreme kvartara. To je sitnozrni, klastičan sediment, čije se čestice kreću u granicama sitnog peska i praha, sa nešto čestica gline, te u pogledu mehaničkog sastava predstavlja odličan supstrat za obrazovanje zemljišta.

Mineraloški sastav lesa je takođe povoljan. Sem kvarca, koga sadrži najviše, les sadrži i oko 30%  $\text{CaCO}_3$ , minerala kalcita, koji je u lesu rasturen u vidu krečnog praha, koji je kao takav veoma aktivan, jer se lako rastvara i oslobađa  $\text{Ca}^{2+}$  jon, koji neutralizuje kiseline i vrši koagulaciju organskih i mineralnih koloida, stvarajući dobru strukturu zemljišta. Sem kvarca i kalcita, les sadrži u manjem procentu i neke druge primarne minerale, koji predstavljaju potencijalni izvor hrane za biljke, jer se hemijskim raspadanjem ovih minerala oslobađaju važni biogeni elementi. (Kastori, 1993).

Za najzastupljenije tipove zemljišta u Vojvodini—černoziem, livadsku i ritšku crnicu, koji čine više od 80% obradivih površina, u 68,3% analiziranih uzoraka reakcija je bazna, a u 23,1% neutralna i samo u 8,6% kisela (Kastori, 1993).

Analizom količine padavina u julu i avgustu, u odnosu na potrebe biljaka za vodom u istom periodu, Dragović (1989) je utvrdio da su u Vojvodini 83% godina sušne (Kastori, 1993). U humidnim reonima, usled ispiranja baza zemljišta su kiselija, dok su u aridnim područjima alkalna (Kastori, 1993).

U poređenju sa drugim elementima, koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  u zemljišnom rastvoru je znatno veća od ostalih jona. Smatra se da je po količini i važnosti kalcijum preovlađujući jon u zemljištu, dok je po količini u biljci to kalijum jon. S obzirom da su  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{K}^+$  jon antagonisti u zemljištu, očekivan je i negativan trend linearne funkcije za sadržaj kalijuma (Kastori, 1993).

Rezultati mineraloških analiza (Kostić 2001) su pokazali da zemljišta Vojvodine i centralne Srbije izgrađuju: kvarc, liskuni (muskovit i rede biotit) i feldspati, koji dominiraju u sastavu zemljišta, a praćeni su, u opadajućem nizu, manjim količinama: hlorita, dolomita, kalcita, minerala glina, getita, amfibola i talka. Takav mineralni sastav je jasan odraz matičnog supstrata, odakle je najveći deo minerala nasleđen, koji je u Vojvodini predstavljen eolskim i aluvijalnim: lesom i lesoidnim sedimentima.

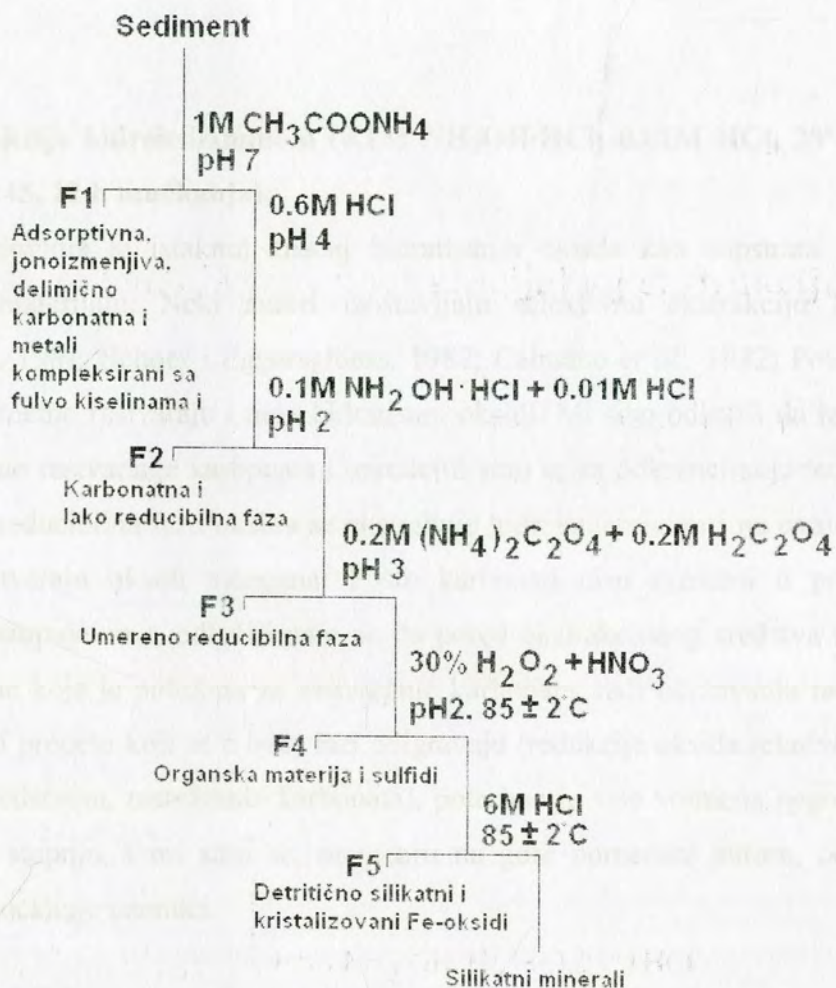
U frakciji gline ispitivanih zemljišta, najzastupljeniji su minerali: ilit, smektit i hlorit. Oni su praćeni, u opadajućem nizu, manjim količinama: kaolinita, vermikulita, mešovito-slojevitih-silikata po tipu (10-14) i (14-14) i getita. U ovoj frakciji takođe su povremeno konstatovani minimalni sadržaji: kvarca, feldspata, kalcita i dolomita.

Klimatski uslovi Vojvodine, sa relativno malom količinom padavina u toku godine, usloveli su pojavu biogehemijskog raspadanja primarnih minerala u procesu

bisilitizacije sa sledećim trendovima: calco-, humo-, halo- i fero-sialitizacije, uz stvaranje troslojnih minerala gline, odnosno ilita i smektita i manjih količina vermikulita.

### 3.4. Izbor ekstrakcionih faza u sekvencijalnoj ekstrakciji

Na osnovu definisanog cilja istraživanja i literaturnih podataka, u eksperimentalnom delu je korišćena sledeća ekstrakciona šema (Slika 5):



Slika 5. Faze u sekvencijalnoj ekstrakcionoj analizi.

**I faza: ekstrakcija 1M amonijum-acetatnim rastvorom (20°C, odnos čvrsto/tečno 1:45, 2 h mućkanja);**

Zbog efikasnosti amonijum-acetata kao ekstrakcionog sredstva (uslovljena kompleksirajućim svojstvima, kao i afinitetom silikata prema  $\text{NH}_4^+$  jonu), mnogi autori ovaj reagens koriste za ekstrakciju "izmenjive faze" iz geološkog materijala (Förstner *et al.*, 1981; Schoer i Eggersgluess, 1982; Salomons i Förstner, 1984; Polić, 1991 i dr.). U prve tri faze smo odlučili da primenjujemo isti odnos čvrsto/tečno (maseni odnos sediment/ekstrakciono sredstvo) i to 1:45. Ova vrednost predstavlja kompromisno rešenje u odnosu na sve autore koji su citirani, kada je u pitanju opis metode sekvencijalne ekstrakcije.

**II faza: ekstrakcija hidroksilaminom (0,1M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ; 0,01M  $\text{HCl}$ , 20°C, odnos čvrsto/tečno 1:45, 12 h mućkanja);**

U mnogim radovima je istaknut značaj hidratizanih oksida kao supstrata metala u sedimentnom materijalu. Neki autori izostavljaju selektivnu ekstrakciju karbonata (Förstner *et al.*, 1981; Schoer i Eggersgluess, 1982; Calmano *et al.*, 1982; Polić, 1991), pri kojoj se primetno rastvaraju i neki hidratizani oksidi. Mi smo odlučili da izostavimo takođe selektivno rastvaranje karbonata i opredelili smo se za diferenciranje reducibilnih faza. Najlakše reducibilna faza oksida se ekstrahuje hidroksilaminom i na ovaj način se, pre svega, rastvaraju oksidi mangana. Pošto karbonati nisu razoreni u prethodnim ekstrakcionim stupnjevima, odlučili smo se da pored ekstrakcionog sredstva dodamo i količinu kiseline koja je potrebna za rastvaranje karbonata, radi održavanja radnog pH. Zbog složenosti procesa koji se u ovoj fazi odigravaju (redukcija oksida relativno slabim redukcionim sredstvom, rastvaranje karbonata), potrebno je više vremena nego u prvom ekstrakcionom stupnju, i mi smo se, po uzoru na gore pomenute autore, odlučili za 12-očasovno mućkanje uzoraka.

**III faza: ekstrakcija oksalatom (0,2M amonijum-oksalat; 0,2M oksalna kiselina, 20°C, odnos čvrsto/tečno 1:45, 10 h mućkanja, zatamnjene boce);**

Ovaj ekstrakcioni stupanj, pri kojem se selektivno i dosta efikasno ekstrahuju, pre svega amorfn i slabo kristalisani oksidi gvožđa, našao je primenu u radovima mnogih autora

(Shuman, 1979; Förstner *et al.*, 1981; Schoer i Eggersgluess, 1982; Salomons i Förstner, 1984; Polić, 1991).

**IV faza: razaranje vodonik-peroksidom (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0,01M HNO<sub>3</sub>, odnos čvrsto/tečno 1:15; 2 h digestije na 85°C), zatim desorpcija 1M amonijum-acetatom (20°C, odnos čvrsto/tečno 1 : 20, 30 min);**

Ovaj postupak je opšteprihvaćen za razaranje organske supstance u sekvencijalnoj ekstrakciji (Tessier *et al.*, 1979; Förstner *et al.*, 1981; Schoer i Eggersgluess, 1982; Rapin *et al.*, 1983; Belzile *et al.*, 1989; Tessier *et al.*, 1989; Polić, 1991), iako istovremeno dolazi i do razaranja sulfidne faze.

**V faza: razaranje 6M hlorovodoničnom kiselinom (85°C, 9 h);**

Umesto određivanja "rezidualne faze", odnosno potpunog razaranja celokupne mineralne matrice uzoraka, odlučili smo da definišemo i treću, najteže reducibilnu oksidnu fazu, koja bi obuhvatala kristalne okside gvožđa. Detaljnije proučavanje ove faze ima veliki značaj. Asocijacije teških metala sa ovom, "najstarijom" oksidnom fazom mogu pružiti informacije o ranodijagenetskim interakcijama, koje su, naknadnom kristalizacijom amorfnih oksida, ostale "konzervirane"; zatim, treba očekivati da će se razaranjem organsko-sulfidne faze (u prethodnoj fazi sekvencijalne ekstrakcije) osloboditi "zarobljeni" oksidi relativno niskog stepena kristalizacije; i bez obzira na stepen kristalizacije oksida gvožđa, ne može se isključiti mogućnost da dođe do njihove redukcije (a time i mobilizacije inkorporiranih metala), pogotovo u izrazito redukcionim uslovima i pri relativno niskim pH (Polić, 1991).

Pokazano je da 0,1M HCl (sobna temperatura, 12 h), rastvara oko 15% (Kitano *et al.*, 1980), a 0,3M HCl (temperatura ispod tačke ključanja, 30 min), rastvara oko 30% oksida gvožđa u sedimentnom materijalu (Malo, 1977). Odlučili smo se za primenu 6M HCl (85°C, 9 h) u skladu sa istraživanjima (Polić, 1991), uz pretpostavku da će se, pri navedenim uslovima rastvoriti značajan deo kristalnih oksida gvožđa, a da će pri tom biti napadnut relativno mali deo silikatnog materijala.

Primenom metode sekvencijalne ekstrakcije, koja je ovde opisana, nakon izvedenih svih pet ekstrakcionih faza, zaostaje čvrsti ostatak, koji se uglavnom sastoji od

silikata. On nije značajan sa ekohemijskog aspekta, zbog toga što su metali koji su vezani za silikatni matriks veoma imobilni. Iako suma metala, oslobođenih u svih pet frakcija nije uvek jednaka ukupnom sadržaju metala u uzorku sedimenta, mi smatramo da ovo nije značajno za Pb, Zn, Cd i Cu, zato što su oni u velikoj meri halkofilni. To znači da nemaju afinitet prema silikatnom matriksu i da je nakon primene svih ekstrakcionih sredstava, koncentracija ovih elemenata u matriksu beznačajna.

### **3.5. Izbor elemenata-predstavnika potencijalno toksičnih mikroelemenata**

U ovom radu ispitivani su sledeći potencijalno toksični i toksični mikroelementi: hrom (Cr), nikal (Ni), bakar (Cu), cink (Zn), kadmijum (Cd), olovo (Pb), vanadijum (V), arsen (As) i živa (Hg). Ovaj izbor je napravljen polazeći od pretpostavke da izabrani toksični i potencijalno toksični mikroelementi učestvuju u sklopu raznih biohemijskih i geohemijskih ciklusa, rasprostranjeni su u prirodnoj sredini, a pored toga su elementi koji reprezentuju najčešće zagađivače životne sredine. Takođe, bitan kriterijum za izbor navedenih elemenata su i prethodna ispitivanja Tise kod nas (Maljević i Stojanović, 1997; Marković *et al.*, 1997) i u Mađarskoj (Fleit, Lakatos, 2003), koja su ukazala na kontaminaciju sedimenta Tise teškim metalima. Nepostojanje podataka o zagađivanju ispitivanim elementima u aluvijalnom sedimentu Dunava u industrijskoj zoni Pančeva, kao i mogućnost postojanja kontaminacije na ovom lokalitetu su takođe bili značajan kriterijum za izbor ispitivanih mikroelemenata.

U diskusiji koja sledi, biće navedene osnovne geohemijske i ekohemijske karakteristike ispitivanih mikroelemenata, koje su u znatnoj meri odredile njihov izbor u ovom istraživanju.



### 3.5.1. Hrom

Hrom je litofilni element i on je 17-i element po zastupljenosti u Zemljinoj kori (Kastori, 1997). Sadržaj hroma u sedimentnim stenama je od 5 do 120 mg kg<sup>-1</sup>, pri čemu je najveća vrednost sadržaja hroma u glinama (Kabata-Pendias i Pendias, 1989). Hrom je sastojak mnogih enzima i spada u mikroelemente neophodne za život. Gradi jedinjenja oksidacionih stanja od +2 do +6, pri čemu je u jedinjenjima u prirodi najčešće u obliku +3 i +6. Forme hroma u višem oksidacionom stanju su manje stabilne nego Cr<sup>3+</sup>. Najvažnija ruda hroma je hromit FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Po geohemijskim svojstvima i jonskom radijusu, Cr<sup>3+</sup> je veoma sličan Fe<sup>3+</sup> i Al<sup>3+</sup>. Istraživanja su pokazala (Kabata-Pendias i Pendias, 1989) da veći deo Cr, koji se u zemljištu nalazi u formi Cr<sup>3+</sup> ulazi u sastav minerala ili obrazuje različite Cr<sup>3+</sup>- i Fe<sup>3+</sup>-okside.

Obzirom da je Cr<sup>3+</sup> u kiseljoj sredini inertan (pri pH 5,5 se skoro u potpunosti nalazi u talogu), njegova jedinjenja u zemljištu su veoma stabilna. Sa druge strane, Cr<sup>6+</sup> je veoma nestabilan i lako se mobiliše u kiselim i baznim zemljištima. Pokazano je (Kabata-Pendias i Pendias, 1989) da ponašanje hroma u zemljištu zavisi kako od pH, tako i od redoks potencijala zemljišta.

Za hromat i dihromat su karakteristične adsorpcija na oksidima i to naročito na hidratizanim oksidima Fe i Al (Zachara *et al.*, 1987). Antropogeni izvori Cr u vodi i sedimentu su: poljoprivredni materijali, atmosferski depozit, muljevi iz industrije gvožđa i čelika, industrija boja i sl. Takođe, značajni antropogeni izvori su i otpadne vode iz domaćinstva, kao i sagorevanje uglja i nafte (Okay *et al.*, 2008).

Lako rastvorljiv u zemljištu Cr<sup>6+</sup> je toksičan za biljke i životinje. Šestovalentna jedinjenja Cr resorbuju se bolje nego trovalentna, što je možda i razlog većoj toksičnosti prvih. Najveći deo unetog Cr se koncentruje u jetri, slezini i u koštanoj srži (Kastori, 1997).

### 3.5.2. Nikal

Prema geohemijskim karakteristikama, nikal je siderofilni, i u manjoj meri halkofilni element. U sedimentnim stenama, sadržaj Ni se kreće u intervalu od 5 do 90 mg kg<sup>-1</sup>, pri čemu je najveći sadržaj u glinama, a najmanji u talozima koj su bogati peskom. Sadržaj Ni u zemljištu je značajno određen njegovim sadržajem u matičnoj steni. Zbog toga koncentracija ovog elementa u površinskim slojevima zemljišta zavisi kako od procesa obrazovanja zemljišta, tako i od izvora zagađenja.

Nikal najčešće gradi jedinjenja sa S, zatim zamenjuje Fe u Fe-Mg jedinjenjima, ali takođe često gradi asocijacije sa karbonatima, fosfatima i silikatima (Kabata-Pendias i Pendias, 1989). Proučavanja oblika nalaženja nikla u sedimentima estuara i zaliva su pokazala da se 12-23 % metala nalazi u biološki dostupnom obliku. Istraživanja su pokazala da je ponašanje Ni u zemljištu značajno povezano sa Mn i Fe oksidima. Istraživanja sedimenata u zalivu Los Andelesa ukazala su da se značajan deo Ni udaljava iz morske vode usled vezivanja sa oksidima Fe i Mn (Veselinović *et al.*, 1995).

Organska materija ima sposobnost da adsorbuje Ni, usled čega je visoka koncentracija Ni u uglju i nafti jer se nalazi kao centralni metal u porfirinu. Može se zaključiti da raspodela Ni u zemljišnom profilu zavisi od sadržaja, kako organske materije, tako i od amorfnih oksida i zemljišne frakcije. Rastvorljivost Ni u zemljištima je obrnuto proporcionalno vrednosti pH (Kabata-Pendias i Pendias, 1989).

Toksičnost Ni zavisi od oblika u kome se nalazi, vrste organizama, starosti, reproduktivnog statusa, dužine unošenja i sastava hrane. Ni je relativno netoksičan u količinama koje se unose pri normalnoj ishrani hranom i vodom (Kastori, 1997).

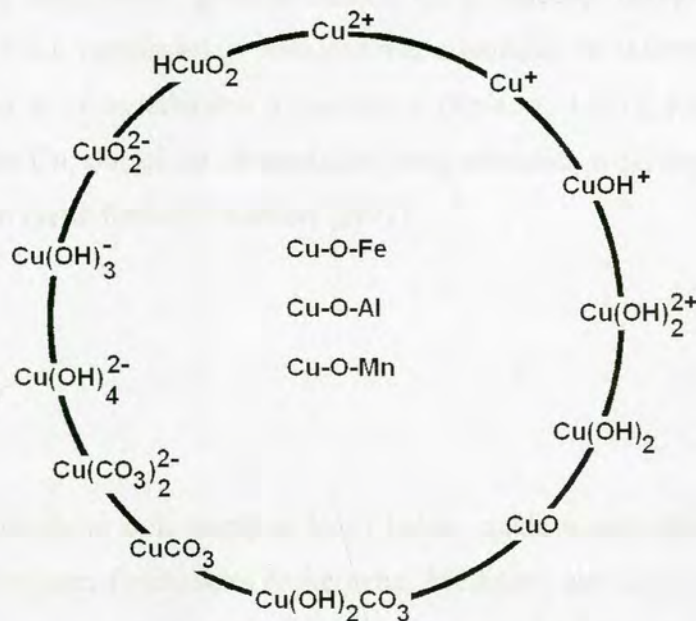
Značajan deo Ni dospeva u sedimente i zemljište kroz atmosfersku depoziciju nakon oslobađanja iz antropogenih izvora. Jedan od najznačajnijih antropogenih izvora Ni predstavlja sagorevanje fosilnih goriva, pre svega uglja i nafte. Sagorevanje benzina oslobađa više Ni nego sagorevanje uglja ili koksa (Okay *et al.*, 2008). Pored sagorevanja, značajni antropogeni izvori Ni su: atmosferski depozit, rudnici i topionice metala, šumski požari, meteorski pepeo, upotreba mineralnih đubriva u poljoprivredi i sl.

### 3.5.3. Bakar

Bakar je halkofilni element i on je 26-ti po zastupljenosti u Zemljinoj kori. Bakar spada u neophodne mikroelemente i jedan je od najvažnijih elemenata u ishrani biljaka.

Gradi veliki broj minerala, od kojih su najznačajniji sulfidi. Oni se veoma lako rastvaraju prilikom procesa erozije. Ovo je posebno karakteristično za kisele sredine. Međutim, katjoni Cu imaju veliku sklonost ka hemijskom vezivanju sa mineralnim i organskim komponentama. Joni Cu mogu da se talože kao sulfidi, karbonati i mogu biti vezani za organsku materiju, usled čega je Cu u zemljištu slabo pokretan i njegov ukupan sadržaj pokazuje male varijacije sadržaja u zemljišnom profilu. Sadržaj Cu u zemljištu se kreće od 6 do 60 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias i Pendias, 1989).

Preovladavajuća forma Cu u površinskim slojevima je katjon sa naelektrisanjem +2, iako u zemljištu mogu da postoje i neke druge forme (Slika 6). Procesi, koji kontrolišu procese fiksacije Cu komponentama zemljišta su: (1) adsorpcija, (2) okluzija i taloženje, (3) obrazovanje organskih helata i obrazovanje kompleksa i (4) mikrobiološka fiksacija.



Slika 6. Jonske forme, jedinjenja i hemijske veze Cu u zemljištu (Kabata-Pendias i Pendias, 1989).

Intenzivna sorpcija bakra uslovljava njegov visok sadržaj u sedimentima, a proces njegove desorpcije zavisi od pH, saliniteta i prisustva prirodnih i/ili sintetičkih helata (Veselinović *et al.*, 1995). U rekama zagađenim baznim (osnovnim) rudarstvom, bakar je najčešće vezan za karbonatne minerale i okside gvožđa i mangana, i manje je mobilan nego Cd, Pb i Zn (Prusty *et al.*, 1994). U većini drugih situacija, Pb je manje mobilan nego Cu. Povećan sadržaj hlorida smanjuje adsorpciju bakra na sedimentu, zbog kompleksiranja sa hlorom i povećane rastvorljivosti i mobilnosti (Bourg, 1988; Gambrell *et al.*, 1991).

Najveća količina adsorbovanog Cu je vezana za okside Fe i Mn (hematit, getit), amorfnim hidroksidima Fe i Al i mineralima glina (monmorionit, vermikulit). Neki minerali u zemljištu, kao što su hidroksidi Fe i Al, karbonati, fosfati i u određenom stepenu minerali glina, imaju veliku sklonost za vezivanje Cu u jedinjenja koja predstavljaju najstabilniju formu ovog elementa u zemljištu.

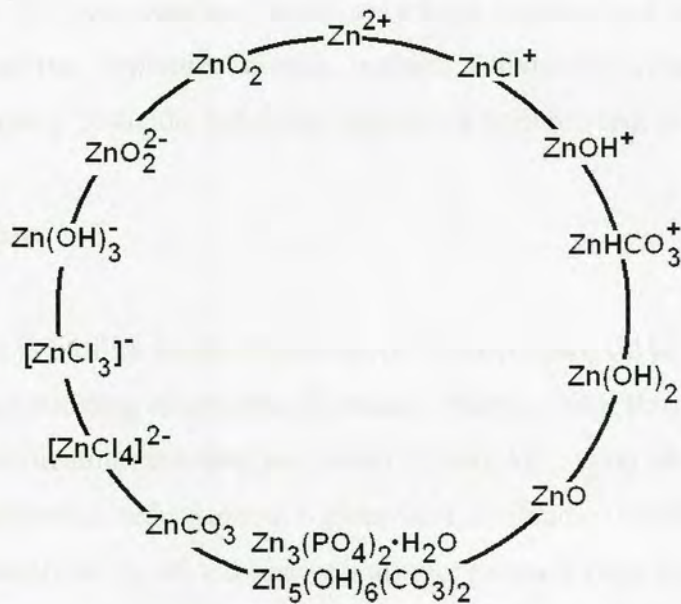
Povećan sadržaj Cu u površinskom sloju zemljišta ukazuje na bioakumulaciju, ali i na antropogeno poreklo ovog elementa. Visok sadržaj Cu u sedimentu najčešće je poreklom: iz topionica metala, primene đubriva, otpadnih muljeva, fungicida i baktericida, svinjskog i živinskog stajnjaka u poljoprivredi, atmosferskog depozita itd. U poljoprivrednim zemljištima, povećan sadržaj Cu je najčešće uzrokovan korišćenjem sredstava na bazi Cu u voćnjacima i vinogradima, a najčešće su u upotrebi plavi kamen  $\text{CuSO}_4$  i Cu-helati u vinogradarstvu i voćarstvu (Kastori, 1997). Kod životinja koje kontinuirano unose Cu, dolazi do akumulacije ovog elementa u tkivima, prvenstveno u jetri, sa oštećenjem njene funkcije (Kastori, 1997).

#### **3.5.4. Cink**

Cink je esencijalni mikronutijent kao i bakar, spada u esencijalne oligoelemente koji učestvuju u brojnim fiziološkim reakcijama. Međutim, ako količina Zn prevazilazi određene granice, on postaje toksičan za veliki deo biljaka (Hawkes i Webb, 1968) i životinja.

Prema geohemijski karakteristikama, cink je halkofilni element koji gradi asocijacije sa Cu, Pb, Ag, Au, Sb, As, Se u ležištima plemenitih metala i sa Mg u nekim silikatima (Hawkes i Webb, 1968).

Koncentracija Zn u glinovitim sedimentima i glinovitim škriljcima je povećana ( $80-120 \text{ mg kg}^{-1}$ ), a u peščarima i karbonatnim stenama, sadržaj Zn je u granicama od 10 do  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ . Zn se nalazi u stenama uglavnom u obliku sulfida ZnS, a takođe menja  $\text{Mg}^{2+}$  u silikatima (Kabata-Pendias i Pendias, 1989). Osnovna i najviše pokretna forma Zn u zemljištu je  $\text{Zn}^{2+}$ , iako su u zemljištu prisutne i neke druge forme (Slika 7).



Slika 7. Jonske forme i jedinjenja Zn koja su prisutna u zemljištu (Kabata-Pendias i Pendias, 1989).

U zemljištu, Zn je asociiran uglavnom sa oksidima Fe i Al i mineralima gline, ali su takođe značajni i organski kompleksi. Veći deo Zn u rečnim sedimentima se nalazi u rastvornom obliku, vezan za okside Fe i Mn, karbonat i organsku materiju, dok je oko 30% u nerastvornom obliku. Smatra se da je u sedimentima samo 5% cinka vezano za organsku materiju (Veselinović *et al.*, 1995). U zagađenim rečnim sredinama, većina cinka je vezana za karbonatne minerale, organsku materiju i minerale oksida, i Zn je manje mobilan nego kadmijum i olovo (Prusty *et al.*, 1994). Znatan sadržaj Zn se

oslobađa rastvaranjem sedimenta u oksidacionim uslovima ili u kiselim sredinama (John, Leventhal, 1995).

Najvažniji faktori koji kontrolišu rastvorljivost Zn u zemljištu su sadržaj minerala gline, sadržaj oksida i vrednost pH, dok obrazovanje kompleksa sa organskom materijom i taloženje Zn u obliku hidroksida, karbonata i sulfida, nemaju veliki značaj. U odnosu na ostale teške metale, Zn ima najveću rastvorljivost. Zn takođe može da ulazi u kristalnu strukturu nekih silikata (na pr. montmorilonita), i pri tom je mobilnost ovog elementa mala (Kabata-Pendias i Pendias, 1989).

Antropogeni izvori Zn su najčešće otpadne industrijske vode i atmosferska emisija. Pored ovih izvora, značajni izvori zagađenja cinkom su i: sagorevanje uglja i drugih fosilnih goriva, topionice metala, rudnici i livnice Fe, korišćenje otpadnih (komunalnih) muljeva, pesticida, fungicida i đubriva u poljoprivredi itd. (Kastori, 1997).

### **3.5.5. Kadmijum**

Kadmijum je litofilni i halkofilni element. Geohemijski, Cd je u vezi sa Zn i prati ga u procesima površinskog raspadanja (Hawkes i Webb, 1968). Rasprostranjenost Cd u magmatskim i sedimentnim stenama ne prelazi  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ . Ovaj element se uglavnom koncentruje u glinovitim sedimentima i glinovitim škriljcima. Geohemija Cd je tesno povezana sa geohemijom Zn, ali Cd ima veći afinitet prema S nego Zn (Kabata-Pendias i Pendias, 1989). Osnovno valentno stanje Cd u prirodi je +2, a najvažniji faktori koji kontrolišu mobilnost Cd su pH i redoks potencijal. Cd ima najveću mobilnost u kiselim zemljištima u intervalu pH 4,5-5,5, dok je u baznim zemljištima njegova mobilnost veoma mala.

Adsorpcija kadmijuma na sedimentima raste sa povećanjem pH i pri dostizanju pH izopotencijalne tačke (veće ili jednako 7), slobodni jon se praktično potpuno sorbuje. Redoks potencijal sistema sediment-voda određuje hemijske asocijacije kadmijuma, a pH i salinitet utiču na stabilnost njegovih različitih formi (Kersten, 1988). U anoksičnim sredinama, skoro sav kadmijum je kompleksiran sa organskom materijom ili vezan za sulfidne minerale. Oksidacijom redukovanog sedimenta ili u kiselim uslovima dolazi do

transformisanja nerastvorljivog sulfidno-vezanog kadmijuma u mobilnije i potencijalno biodostupne forme: hidrokside, karbonate i izmenjive forme (Kersten, 1988).

Proučavanja jezerskog i rečnog sedimenta pokazuju da je većina kadmijuma vezana na izmenjiva mesta, u karbonatnoj frakciji i sa oksidima gvožđa i mangana, koji su pod uticajem interakcija na površini sediment-voda i osetljivi su na remobilizaciju u vodu (Schintu *et al.*, 1991).

Prosečan sadržaj Cd u zemljištu je od 0,07 do 1,1 mg kg<sup>-1</sup>. Fonski sadržaj Cd u zemljištu obično ne prelazi 0,5 mg kg<sup>-1</sup>, i najčešće sve vrednosti veće od ove ukazuju na antropogeno poreklo Cd, prvenstveno u površinskim slojevima zemljišta. Zagađenje zemljišta Cd predstavlja veliku opasnost za zdravlje. Unošenje veće količine Cd u organizam dovodi do široke lepeze metaboličnih promena koje su zapažene kod mnogih vrsta životinja (Kastori, 1997). U zemljištima, koja su nastala u uslovima humidne klime, migracija Cd po dubinskom profilu je verovatnija, nego taloženje Cd u površinskom sloju zemljišta, usled čega je najčešće obogaćenje površinskih slojeva Cd povezano sa postojanjem antropogenog zagađenja (Kabata-Pendias i Pendias, 1989).

Najznačajniji izvori zagađivanja životne sredine kadmijumom su: neorganska đubriva (najčešće fosforna), otpadni muljevi, upotreba stajnjaka u poljoprivrednoj proizvodnji, atmosferski talozi, rudarska i topioničarska industrija, upotreba otpadnog mulja za dubrenje pašnjaka, pesticidi, sagorevanje fosilnih goriva i sl.

### **3.5.6. Olovo**

Olovo se smatra jednim od glavnih zagađivača životne sredine i predstavlja sistemski otrov koji oštećuje razna tkiva (Kastori, 1997). I organske i neorganske forme olova predstavljaju ozbiljan rizik za zdravlje svih formi života (Ewers i Schlipkötter, 1990), obzirom da se ovaj element može akumulirati u organizmu kroz lance ishrane. Olovo je halkofilni element i često je asociiran sa: Ag, u ležištima plemenitih metala; Fe, Zn, Cu i Sb, u mnogim drugim sulfidnim ležištima i K u petrogenim silikatima (Hawkes i Webb, 1968).

Rezultati o raspodeli olova u Zemljinoj kori ukazuju da se ovaj element koncentruje u magmatskim stenama i sedimentima sa visokim sadržajem gline, u kojima

sadržaj Pb može biti u intervalu od 10 do 40 mg kg<sup>-1</sup>, dok u ultrabazičnim stenama i sedimentima sa visokim sadržajem karbonata, sadržaj Pb je 0,1-10 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias i Pendias, 1989). U prirodi se najčešće nalazi u formi PbS (galenit). Oksidaciono stanje ovog elementa je obično +2, ali su takođe poznata i jedinjenja u kojima je njegovo oksidaciono stanje +4. Prilikom raspadanja sulfida Pb, mogu se obrazovati karbonati, zatim Pb može biti vezano na mineralima gline, oksidima Fe i Mn, kao i biti vezano za organsku materiju.

Intenzitet sorpcije olova rečnim sedimentima zavisi od karakteristika njegovog granulometrijskog sastava i sadržaja organske materije. U odsustvu rastvornih kompleksobrazujućih oblika, olovo se gotovo u potpunosti sorbuje i taloži pri pH > 6,0. U kiseloj sredini huminske kiseline sorbuju olovo intenzivnije nego glinovite čestice. Obrnuti proces se zapaža pri pH ≥ 6,5, kada se obrazuju rastvorni huminski kompleksi olova (Veselinović *et al.*, 1995).

Pri strogo redukcionim uslovima, olovo se vezuje za sulfidne minerale, precipitacijom i kompleksiranjem za nerastvorljivu organsku materiju, i veoma je efikasno imobilisano precipitacijom minerala oksida gvožđa pod dobro oksidovanim uslovima (Gambrell *et al.*, 1991). Sulfidi, karbonati i sulfati olova su malo rastvorljivi u prirodnoj vodi. U jezerskim i rečnim sedimentima, većina olova je vezana u karbonatnoj frakciji ili na mineralima oksida gvožđa i mangana, pri čemu su oba odgovorna za hemijske izmene na površini voda-sediment i osetljivi su na remobilizaciju u vodu (Schintu *et al.*, 1991).

Može se zaključiti da Pb najčešće gradi asocijacije sa mineralima gline, oksidima Mn, hidrosidima Fe i Al i organskom materijom. U nekim tipovima zemljišta, Pb se može koncentrovati na česticama karbonata Ca ili u fosfatnim konkcijama. Utvrđeno je da zemljišna mikroflora može da taloži Pb i to velikom brzinom, proporcionalno sadržaju ovog elementa u zemljištu (Kabata-Pendias i Pendias, 1989).

Prirodni (fonski) sadržaj olova u zemljištu i sedimentu zavisi prvenstveno od njegovog sadržaja u izvornim stenama. Usled intenzivnog zagađenja životne sredine olovom, dolazi do značajne akumulacije ovog elementa u zemljištu, prvenstveno u njegovim površinskim slojevima (Kabata-Pendias i Pendias, 1989). Srednja vrednost sadržaja Pb u različitim tipovima zemljišta iznosi 10-67 mg kg<sup>-1</sup> (prosečno 32 mg kg<sup>-1</sup>).



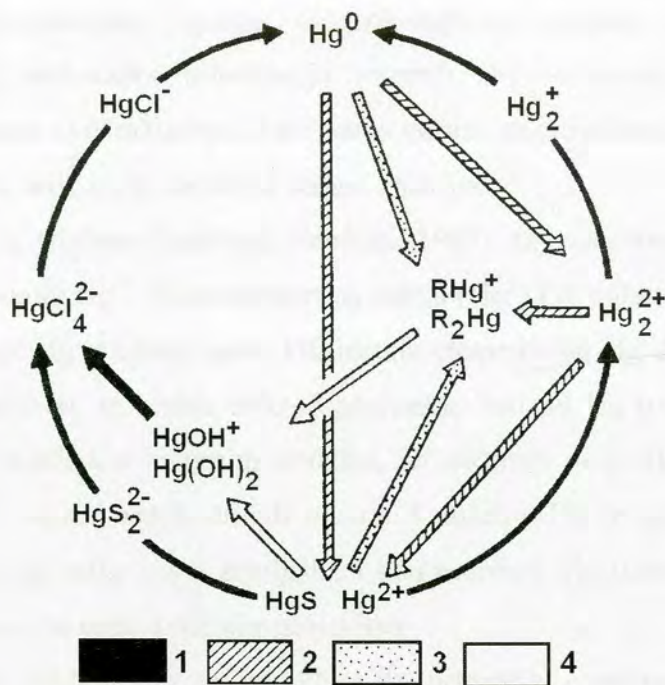
Procena je da je sadržaj olova u prirodi najvećim delom rezultat ljudske aktivnosti (Okay *et al.*, 2008).

Jedan od najvažnijih oblika zagađivanja je sagorevanje benzina sa dodatkom olova, a pored toga, izvori antropogene kontaminacije olovom su: industrija, metalurgija, rudarstvo, primena otpadnih muljeva u poljoprivredi, olovo-arsenat koji se primenjuje u voćnjacima za suzbijanje insekata i sl.

### 3.5.7. Živa

Prema geohemijskim karakteristikama, Hg je halkofilan element. Živa je takođe poznata i kao veoma toksičan element. Koncentracija Hg u sedimentima, zemljištu i stenama je obično između 0,08 do 0,4 mg kg<sup>-1</sup> (Issaro *et al.*, 2009). Živa koja nije antropogenog porekla je retka u prirodi i obično je u obliku sulfida sa Zn, Fe, i drugim metalima Zemljine kore. Najvažnije geohemijske karakteristike Hg su: (1) afinitet ka vezivanju sa S; (2) obrazovanje organo-metalnih jedinjenja i (3) isparljivost elementarne Hg. Iako Hg može obrazovati nekoliko jonskih formi (Slika 8), ona ima malu mobilnost pri procesima površinskog raspadanja (Kabata-Pendias i Pendias, 1989).

Zadržavanje i akumulacija Hg u zemljištu i sedimentu zavisi najviše od njene hemijske forme, a mobilnost Hg je takođe značajno kontrolisana fizičko-hemijskim transportom mobilnih faza (vode) i karakteristikama zemljišta (pH, kapacitet jonske izmene, tekstura zemljišta, sadržaj organske materije i sl.). Hg može biti vezana za minerale gline, okside i organsku materiju. U alkalnom zemljištu, živa se može taložiti sa karbonatima i hidroksidima u formi stabilne čvrste faze (Sánchez *et al.*, 2005). HgCl<sub>2</sub> se formira pri nižim pH vrednostima i visokim koncentracijama hlorida. Divalentna Hg takođe može formirati komplekse sa organskom materijom, hloridima i hidroksidima, što može značajno da utiče na njenu mobilnost (Sánchez *et al.*, 2005). Hg takođe može biti asocirana i sa sulfidima (najčešće metacinabar). Dve različite forme HgS postoje u prirodi: kubični metacinabar i romboedarski cinabar. Cinabar je jedina termodinamički stabilna forma HgS na temperaturama koje su manje od 350°C, dok je metacinabar



Slika 8. Jonske forme i ciklus jedinjenja žive u zemljištu. 1-redukcija; 2-oksidacija; 3-obrazovanje organskih jedinjenja; 4-hidroliza; R-organski radikali: CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Kabata-Pendias i Pendias, 1989).

metastabilna forma HgS stabilisana na sobnoj temperaturi sa primesama kao što su Fe i Zn. Ovo je razlog zbog čega se HgS taloži u laboratorijskim uslovima ili formira dijagenetskim procesima prvenstveno u formi metacinabara. U zemljištu i sedimentima ipak nekad mogu biti prisutne obe forme HgS, nekad i kao smeša (Mikac *et al.*, 2002).

Tabela 9. Osnovna jedinjenja žive u geohemijskom ciklusu

Karakteristike	Hemijske vrste
Isparljiva jedinjenja	Hg <sup>0</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg
Reaktivne vrste	Hg <sup>2+</sup> , HgX <sub>2</sub> , HgX <sub>3</sub> <sup>-</sup> i HgX <sub>4</sub> <sup>-</sup> , X=OH <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> i >Br <sup>-</sup> ; HgO u česticama aerosola; Hg <sup>2+</sup> kompleksi sa organskim kiselinama; Metil-živa (CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> HgCl, CH <sub>3</sub> HgOH) i druga organska jedinjenja sa živom.
Ne-reaktivne vrste	Hg(CN) <sub>2</sub> ; HgS; Hg <sup>2+</sup> vezana za atomima S u huminskim materijama.

Osnovne Hg-vrste u geohemijskom ciklusu su date u Tabeli 9. Reaktivne vrste, veoma kompleksna grupa, odgovaraju biodostupnim i toksičnim hemijskim formama, suprotno nereaktivnim grupama jedinjenja. Određivanje sadržaja ukupne Hg (Hgt) je

nedovoljno za razumevanje njenog biogeohemijskog ciklusa i procenu rizika, prvenstveno zbog nedostatka informacija vezanih za reaktivnost, biodostupnost i toksičnost. Zbog toga su istraživanja i ispitivanja vezana za određivanje specijacija, kao i metoda za frakcionisanje ovog elementa veoma značajne.

Pokazano je (Kabata-Pendias i Pendias, 1989) da neke vrste bakterija imaju sposobnost da redukuju  $\text{Hg}^{2+}$  do elementarnog stanja ( $\text{Hg}^0$ ) i rezultat ovog procesa može da bude udaljavanje Hg u obliku pare. Oksidacija elementarne Hg do katjonskih formi takođe se može odigrati uz učešće mikroorganizama. Sadržaj Hg u zemljišnom profilu zavisi najviše od sadržaja u izvornim stenama, ali obzirom da je Hg lakoisparljiva ne može se isključiti i uticaj nekih drugih izvora. Taloženje Hg je generalno vezano za sadržaj organskog ugljenika i S u zemljištu, i koncentracije Hg u površinskom sloju je nekoliko puta veća nego u dubljim slojevima.

U životnoj sredini, Hg je poreklom iz prirodnih i antropogenih izvora. Iz kombinovanih antropogenih i prirodnih izvora, ukupno  $806 \times 10^6$  kg  $\text{god}^{-1}$  se oslobađa u zemljište,  $118 \times 10^6$  kg  $\text{god}^{-1}$  se oslobađa u vodu i  $741 \times 10^6$  kg  $\text{god}^{-1}$  u atmosferu (Issaro *et al.*, 2009).

### 3.5.8. Arsen

Arsen je hakofilan element. Iako je 20-ti po zastupljenosti element u Zemljinoj kori, on se praktično nalazi u niskim koncentracijama u sedimentu i zemljištu. Povećane koncentracije As su nađene u zemljištima i sedimentima koji su pod uticajem antropogenih aktivnosti, ili u zemljištima i sedimentima koja su nastala od As-bogatih stena (Hudson-Edwards *et al.*, 2004). Karakteriše je prilično ujednačena raspodela u glavnim tipovima stena. Sadržaj As u stenama je obično u intervalu od 0,5 do 2,5  $\text{mg kg}^{-1}$ , jedino u glinovitim sedimentima sadržaj As može biti znatno veći. U zemljištu se nalazi više As nego u stenama, pri čemu koncentracija u nezagađenim zemljištima je obično od 1 do 40  $\text{mg kg}^{-1}$  As.

As obrazuje svoje minerale i ulazi u sastav drugih minerala. Najčešće se javlja u sledećim oksidacionim stanjima: -3, 0, +3, i +5, ali su najčešće forme u životnoj sredini +3 i +5 (Ngam i Meyer, 2008). Najrasprostranjenija forma u uslovima životne sredine je

$\text{As}^{5+}$  u obliku  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , dok  $\text{As}^{3+}$  u obliku  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$  dominira samo pri niskim vrednostima pH i Eh sredine (Kabata-Pendias i Pendias, 1989).

Ponašanje As u zemljištu u znatnoj meri zavisi od njegovog oksidacionog stanja. Oksidaciona stanja As u oksidacionim i slabo redukujućim zemljištima i sedimentima su As (III) i As(V) dok u jako redukujućim uslovima sredine su prisutni As(III) i As(0). Najveći značaj u vezivanju As imaju oksidi Fe i Al. U kiselim zemljištima, glavne forme As su Al i Fe arsenati ( $\text{AlAsO}_4$  and  $\text{FeAsO}_4$ ), dok u alkalnim i zemljištima bogatim krečnjakom, glavna forma je  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  (Ferguson, 1990).

As može biti adsorbovan i na površini minerala gline ili asociran sa sulfidnim mineralima i organskom materijom (Ngam i Meyer, 2008). Takođe, utvrđeno je da mikroorganizmi u zemljištu imaju veliki uticaj na migraciju i vezivanje As. Sadržaj As u nekim zagađenim zemljištima dostiže veoma visoke vrednosti, i do 0,2 %. Osnovni antropogeni izvori As su povezani sa industrijskom proizvodnjom (obrada metala, hemijska industrija za preradu fosfora, sagorevanje uglja (Kabata-Pendias i Pendias, 1989), pigmenti i neki pesticidi (Okay *et al.*, 2008). Epidemiološke studije su pokazale da je neorganski arsen karcinogen (Ngam i Meyer, 2008).

### 3.5.9. Vanadijum

Vanadijum je toksičan element, ima izraženu sposobnost bioakumulacije i inhibirajući efekat na mnoge organizme. Pokazano je da vanadijum može biti dobar indikator u ispitivanjima u životnoj sredini. On je značajno prisutan u sirovoj nafti (u organometalnom kompleksu porfirina) i koristi se kao traser zagađenja sirovom naftom u raznim sredinama (Okay *et al.*, 2008).

Vanadijum je litofilan element. Hemija vanadijuma je izuzetno kompleksna zbog toga što ovaj element može da se nađe u oksidacionim stanjima od -1 do +5 (najčešće +2, +3, +4 i +5). Vanadijum i nikal porfirini dominiraju među porfirinima koji su nađeni u naftama i bitumenima ekstrahovanim iz škriljaca. Zbog toga se može očekivati da ekstrakcijom sirove nafte i akcidentnom depozicijom u površinskim sedimentima, bakterijskom dekompozicijom, rastvaranjem i oksidacijom organskih jedinjenja, kao i remineralizacijom organskog matriksa, elementi u tragovima, kao što je vanadijum, mogu

dospeti u sediment, povećavajući na taj način fonski sadržaj ovog elementa (Colina *et al.*, 2005).

Iako postoje velike varijacije u sadržaju V u osnovnim tipovima minerala, ovaj metal se najviše koncentruje u primarnim mineralima i škriljcima (interval od 100 do 250 mg kg<sup>-1</sup>). Geohemijska svojstva vanadijuma uglavnom zavise od njegovog oksidacionog stanja i kiselosti sredine. Ovaj element obrazuje različite komplekse sa katjonima i anjonima oksida i hidroksida, što uslovljava njegovo raznovrsno ponašanje. Obično V ne gradi sopstvene minerale, ali ponekad zamenjuje u kristalnim rešetkama druge metale (Fe, Ti i Al).

Ukazano je (Kabata-Pendias i Pendias, 1989) na visok stepen veze V sa Mn i sa sadržajem K u zemljištu. Poznata je sklonost V da se vezuje sa organskom materijom i zbog toga je u organskim škriljcima i živim organizmima njegov sadržaj obično povećan. Posebno se često visoke koncentracije V uočavaju u nekim ugljevima i sirovoj nafti. Ova pojava je objašnjena činjenicom da su u prethodnim geološkim periodima postojale biljke sa veoma visokim, u odnosu na današnje vreme, sadržajem V (Kabata-Pendias i Pendias, 1989). Takođe, visok sadržaj ovog elementa je uslovljen sorpcijom V<sup>3+</sup> lipidima i holinima, jedinjenjima koja učestvuju u obrazovanju porfirina. Značajne količine V u zemljištu su vezane sa oksidima gvožđa. Srednji sadržaj V u zemljištima u svetu (Kabata-Pendias i Pendias, 1989) se procenjuje na oko 90 mg kg<sup>-1</sup>.

Zagađivanje životne sredine vanadijumom je uglavnom rezultat industrijskih aktivnosti, kao što je proizvodnja čelika, pigmenti, materijala za fotografije i insekticida. Vanadijum se oslobađa tokom sagorevanja nafte.

Toksičnost jedinjenja V je dobro dokumentovana. Vanadijum je u malim količinama neophodan za rast ćelija i zbog toga je esencijalni element. Međutim, toksičan postaje kada koncentracija ovog elementa postane dovoljno visoka. U oksidacionom stanju V(V) je mnogo toksičnije nego u obliku V(IV) jona. Industrijska prerada nekih vrsta rudnih blaga (rude, sirovine pri proizvodnji cementa i fosfatnih đubriva), kao i sagorevanje uglja i nafte, mogu dovesti do nagomilavanja vanadijuma u zemljištima. Značajan izvor zagađenja V predstavlja sagorevanje mazuta. Naveden je podatak (Kabata-Pendias i Pendias, 1989) da je koncentracija V u zemljištima u reonu zavoda za rafinisanje sirove nafte iznosila 110 mg kg<sup>-1</sup>.

### 3.6. Izbor elemenata-predstavnik supstrata ispitivanih mikroelemenata

U narednom delu biće navedene osnovne karakteristike elemenata koji reprezentuju supstrate ispitivanih mikroelemenata. Objašnjenje će biti dato odvojeno za elemente čiji je sadržaj određen atomskom apsorpcionom spektroskopijom i elemente čiji je sadržaj određen metodom elementarne analize.

#### 3.6.1. Elementi čiji je sadržaj određen atomskom apsorpcionom spektroskopijom

Sa ciljem definisanja supstrata ispitivanih mikroelemenata i njihovih asocijacija u sedimentu, kao i procene njihovog antropogenog porekla, u dobijenim ekstraktima su određene koncentracije sledećih elemenata: kalcijuma, magnezijuma, gvožđa, mangana, kalijuma, litijuma, titana, silicijuma i aluminijuma.

**Kalcijum.** Kalcijum je strukturni sastojak mnogih karbonata, fosfata, sulfata i silikata. Pošto ekstrakcija karbonata kiselim rastvorom hidroksilamina nije kvantitativna, kalcijum se može očekivati i u "imobilnijim" fazama sekvencijalne ekstrakcije. Kalcijum može biti vezan i organski (Tessier *et al.*, 1979). Prilikom ekstrakcije amonijum-acetatnim reagensom, dolazi i do primetnog rastvaranja karbonata (Schoer i Eggersgluess, 1982; Rapin i Föerstner, 1983). Uobičajeno je, ipak, da se ukupni sadržaj kalcijuma u sedimentu smatra merilom sadržaja krečnjaka (Sly, 1976; Graybeal i Heath, 1984). Potrebno je takođe navesti da oksalatni reagens u trećoj fazi može da izazove taloženje nerastvornog oksalata kalcijuma, što je značajno naglasiti prilikom tumačenja rezultata sekvencijalne ekstrakcije i raspodele kalcijuma po fazama.

**Magnezijum.** Magnezijum ulazi u sastav silikata, na pr. biotita, liskuna, minerala glina. Značajan je sastojak i karbonatnih minerala, dolomita i magnezita. Magnezijum u ekstraktima sekvencijalne ekstrakcije može da potiče i od rastvaranja karbonata i silikata.

Skoro svi reagensi koji se koriste u sekvencijalnoj ekstrakciji u izvesnoj meri razaraju silikatni materijal.

**Gvožđe.** Oksidi gvožđa su veoma značajni supstrati teških metala, kako zbog svoje zastupljenosti u geološkom materijalu, tako i zbog njihovog velikog afiniteta prema mikroelementima i specifičnosti hemizma koji određuje mobilnost ovako asociiranih metala. U drugoj fazi sekvencijalne ekstrakcije, kiselim rastvorom hidrosilamina očekujemo ekstrahovanje najmobilnijih, amorfnih oksida gvožđa (Schoer i Eggergluess, 1982; Shuman, 1979), u trećoj fazi oksalatnim reagensom se ekstrahuju amorfnu i slabo kristalisani oksidi, a u petoj fazi, hlorovodoničnom kiselinom se razaraju kristalni oksidi. Deo oksida gvožđa se rastvara i u I fazi sekvencijalne ekstrakcije, amonijum-acetatnim rastvorom (Gibbs, 1973; Rapin i Förstner, 1983). Neke oksidne faze mogu biti "zarobljene" organskom supstancom (Tessier *et al.*, 1985), tako da se ekstrakcija lako reducibilnih oksida gvožđa može očekivati tek posle razaranja organske supstance.

**Mangan.** Oksidi mangana su veoma značajni supstrati mikroelemenata. Iako se potpuno razaranje manganovih oksida očekuje u II fazi (ekstrakcija sa hidrosilaminom), oni se primetno ekstrahuju i u I fazi ekstrakcije sa amonijum-acetatom (Rapin i Förstner, 1983) i IV fazi - ekstrakcija kiselim rastvorom vodonik-peroksida (Slavek i Pickering, 1986). Mangan takođe može da bude zastupljen i u karbonatima (Curtis *et al.*, 1986), silikatima (Ilić i Karamata, 1978), organskoj frakciji (Suttill *et al.*, 1982), kao i da bude koprecipitovan sa oksidima Fe (Cornell *et al.*, 1990). Mangan je esencijalni element za organizme i njegova jedinjenja se mogu naći bilo gde u životnoj sredini. Međutim, Mn može biti toksičan ako je prisutan u visokim koncentracijama. Antropogeni izvori mogu povećati emisiju mangana u vazduhu, kako industrijskim aktivnostima, tako i kroz gorenje fosilnih goriva (Okay *et al.*, 2008).

**Kalijum** se može smatrati indikatorom sadržaja hidratiziranih alumosilikata (Suttill *et al.*, 1982). Ekstrakciona sredstva koja razaraju silikatne minerale, posebno kiseline (HCl, na primer), izazvaće i mobilizaciju kalijuma.

**Litijum.** Litijum je litofilni element i široko je rasprostranjen u Zemljinoj kori. Za njega je karakteristično koncentrisanje u kiselim magmatskim stenama i sedimentnim alumosilikatima. Prilikom procesa raspadanja, Li se prilično lako oslobađa iz osnovnih minerala tokom oksidacije u kiseljoj sredini i zatim ga vezuju minerali glina, a u manjem

stepenu ga fiksira i organska materija. Zbog toga je sadržaj Li u zemljištu kontrolisan najviše uslovima obrazovanja zemljišta, nego njegovim prvobitnim sadržajem u izvornim stenama. Litijum, iako veoma mobilan na početku procesa obrazovanja zemljišta, može se značajno koncentrisati usled jakog vezivanja sa mineralima gline (Kabata-Pendias i Pendias, 1989). To znači da litijum u ekstraktima sekvencijalne ekstrakcije najvećim delom potiče od rastvaranja silikata. Skoro svi reagensi koji se koriste u sekvencijalnoj ekstrakciji u izvesnoj meri razaraju silikatni materijal.

**Titan.** Titan je litofilni element koji formira nekoliko minerala, uključujući ilmenit  $\text{FeTiO}_3$ , rutil, brukit, anatas (svi  $\text{TiO}_2$ ) i sfene (sphene)  $\text{CaTiSiO}_5$ , ali se takođe nalazi i kao dopunski element u piroksenima, amfibolima, liskunima i garnetu. To je relativno obilan metal sa prosečnim sadržajem u Zemljinoj kori od  $6320 \text{ mg kg}^{-1}$ . U sedimentnim stenama, koncentracija  $\text{TiO}_2$  je određena obilnošću oksida i silikata, kao što su hlorit i minerali gline, i dijagenetskih faza, kao što je anatas. Minerali Ti su skoro rezistentni na procese raspadanja i zbog toga postoje u zemljištu u praktično neizmenjenom obliku. Pokazano je da Ti može da ulazi u strukturu nekih slojevitih minerala (Kabata-Pendias i Pendias, 1989). Minerali Ti su najstabilniji minerali u zemljišnoj sredini. Zbog toga se očekuje da će sredstva koja razaraju silikatne minerale, posebno kiseline (HCl, na primer), izazvati i mobilizaciju titana.

**Silicijum.** Najrasprostranjeniji od svih ispitivanih elemenata i glavni gradivni element silikatnih minerala, silicijum se može javiti u obliku svojih koloidnih hidratisanih oksida, koji mogu imati značaj u soprtivnim procesima. U zemljištima, amorfni silikati učestvuju u procesima adsorpcije anjona (Kabata-Pendias i Pendias, 1989). Očekuje se da će se silicijum tokom sekvencijalne ekstrakcije oslobadati iz alumosilikata, ali takođe treba očekivati i Si iz hidroksidne i organske faze sedimenta. Često se može uočiti da postoji obrnuta proporcionalnost između ukupnog sadržaja aluminijuma (ali i magnezijuma, gvožđa, kalijuma i drugih "silikatnih" elemenata) sa jedne strane, i silicijuma sa druge strane. Ova pojava se često objašnjava činjenicom da se obrnuto proporcionalno odnose i dominantni sastojci sedimenata-hidratisani alumosilikati sa jedne, i kvarc (odnosno kristalni i amorfni oblici  $\text{SiO}_2$ ) sa druge strane (Polić, 1991).

**Aluminijum.** Aluminijum je sastojak većine silikatnih minerala, pre svega minerala glina, ali su za sedimentacione sredine značajni i koloidni, amorfni hidratisani



oksidi aluminijuma. Prilikom procesa erozije primarnih minerala, obrazuje se red hidroksilnih jedinjenja Al različitog naelektrisanja i sastava, i te čestice zatim postaju strukturne komponente minerala gline. Zbog toga, pored Al koji potiče od razaranja silikatnog materijala, u ekstraktima treba očekivati i "hidroksidni" aluminijum. U literaturi je pokazano da je oksalatni reagens (amonijum-oksalat/oksalna kiselina) veoma efikasno sredstvo za ekstrakciju amorfnog gvožđa, mangana i aluminijuma. Treba istaći da se silikatni materijal delimično razlaže svim sredstvima koja su u upotrebi u sekvencijalnoj ekstrakciji (Polić, 1991).

Na osnovu svega do sada izloženog, moguće je izvesti sledeće zaključke: **kalijum** je indikator sadržaja hidratizanih alumosilikata; **kalcijum** reprezentuju karbonate, **magnezijum** reprezentuje hidratizane alumosilikate i u manjoj meri karbonate, **gvožđe i mangan** predstavljaju hidrokside i okside, kristalisane u različitoj meri, **litijum i titan** reprezentuje silikate, a **silicijum i aluminijum** reprezentuju okside i silikate.

Navedeni makroelementi, pored toga što su građivni sastojci mineralnih faza, mogu biti sorbovani i na raznim supstratima u sedimentu. Najveći sadržaj sorbovanih makroelementa se oslobađa u I fazi sekvencijalne ekstrakcije, odnosno nakon ekstrakcije amonijum-acetatom.

### 3.6.2. Elementi čiji je sadržaj određen metodom elementarne analize

Elementarnom analizom je određen sadržaj N, C, H i S u uzorcima sedimenta. Rezultati prethodnih ispitivanja (Kastori, 1993) su ukazali da od ukupne količine azota u oraničnom sloju zemljišta, više od 90% su organska jedinjenja, dok svega nekoliko procenata čine neorganski oblici azota ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{NO}_2^-$ ). Azot se najvećim delom (97-98%) nalazi u obliku organskih jedinjenja, koja da bi postala pristupačna biljkama prethodno moraju da se mineralizuju. Kako najveći deo azota u zemljištu ulazi u sastav humusa, to postoji određen odnos između sadržaja humusa i azota. Kod većine zemljišta azot čini 1/20 do 1/12 delova humusa, ili 5% organske materije zemljišta (Kastori, 1993). Moguće je zaključiti da N u ispitivanim uzorcima sedimenta prvenstveno reprezentuje organsku materiju.

Sadržaj ukupnog ugljenika predstavlja sumu organskog i neorganskog ugljenika, tj. ugljenik reprezentuje organsku materiju i neorganske komponente, prvenstveno karbonate. H je indikator sadržaja hidratiranih alumosilikata. S je halkofilan element i u ispitivanim uzorcima sedimenta će biti indikator sadržaja sulfida, iako može u manjoj meri da reprezentuje i organsku materiju.

### 3.7. Plan istraživanja

U skladu sa predmetom i ciljem istraživanja, plan rada je obuhvatao:

- 1) Prikupljanje uzoraka sedimenata (32 uzorka rečnog sedimenta Tise i sedimenta pritoka i bara i 31 uzorak aluvijalnog sedimenta Dunava);
- 2) Pripremu laboratorijskog posuđa, reagenasa i drugog pribora;
- 3) Pripremu uzoraka za analizu i određivanje sadržaja vlage;
- 4) Određivanje ukupnog sadržaja ugljenika, sumpora, azota i vodonika u uzorcima metodom elementarne analize;
- 5) Određivanje granulometrijskog sastava sedimenta;
- 6) Rendgensku difrakcionu analizu za određivanja kvalitativnog sastava mineralnog dela sedimenata;
- 7) Metodu sekvencijalne ekstrakcije, i to:
  - Prva faza-ekstrakcija  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  rastvorom, pH 7;
  - Druga faza-ekstrakcija kiselim rastvorom  $\text{NH}_2\text{OH}$ ;
  - Treća faza-ekstrakcija kiselim rastvorom  $(\text{COOH})_2$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;
  - Četvrta faza-razaranje kiselim rastvorom  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
  - Peta faza-razaranje sa  $\text{HCl}$ ;
- 8) Metodu totalnog razaranja uzoraka sedimenta Tise sa  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HF}$
- 9) Određivanje sadržaja mikro- i makro- elemenata (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, As, V, Ca, Mg, K, Fe, Mn, Al, Si, Li i Ti) u ekstraktima metodom atomske apsorpcione spektroskopije;

- 10) Određivanje prirodnog fona mikroelemenata, koji je dominantno kontrolisan hemijskim i geohemijskim karakteristikama sredine i reprezentuje prirodan sadržaj ovih elemenata u sedimentu;
- 11) Primenu metode geohemijskog normiranja za kompenzaciju uticaja veličine čestica i mineraloških efekata na varijabilnost u sadržaju elemenata u sedimentu;
- 12) Određivanje faktora obogaćenja sa ciljem procene antropogenog porekla mikroelemenata i kvantifikovanja njihovog antropogenog udela u sedimentu;
- 13) Primenu statističkih metoda: korelacione, faktorske i klasterne analize u obradi dobijenih podataka.

Eksperimentalni deo rada je izveden na Katedri za primenjenu hemiju, Hemijskog fakulteta i laboratorijama IHTM-a u Beogradu. Rendgenska difrakciona analiza sedimenta je obavljena u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije na Institutu za nuklearne nauke u Vinči. Određivanje granulometrijskog sastava sedimenta je izvedeno na Institutu za zemljište u Beogradu.

## **4. Eksperimentalni deo**

### **4.1. Uzimanje uzoraka sedimenta**

Uzimanje obalskog rečnog sedimenta i sedimenta bara je izvedeno na 32 lokacije, od čega su 24 uzorka sedimenta sa lokaliteta reke Tise i 8 uzoraka pritoka i bara (Slika 3 i Tabela 7). Deo uzoraka sedimenta Tise je uzet sa leve, a deo sa desne obale, na mestima gde reka prirodno taloži nanose. Uzorci su označeni brojevima od 1 do 32, pri čemu oznake uzoraka TPS 1-TPS 18 označavaju površinski sediment Tise, TDS 19-TDS 24, dubinski sediment Tise, a TP 25-TP 32 sediment pritoka.

Uzorci površinskog sedimenta (dubina 0-5 cm) su prikupljeni plastičnom lopaticom, a šest uzoraka dubinskog sedimenta (dubina 6-30 cm) su uzorkovani pomoću plastične cevi, širine 10 cm i dužine od 60 cm. Nakon uzorkovanja, uzorci su pakovani u plastične kese i zamrznuti. Uzorci su čuvani zamrznuti do početka izvođenja eksperimenta, da bi bile svedene na najmanju moguću meru hemijske promene do kojih u uzorcima može doći prilikom njihove obrade i čuvanja.

Uzorci aluvijalnog sedimenta su uzeti u avgustu i septembru 2001, duž kanala koji polazi iz Rafinerije nafte Pančevo i prolazi kroz različite industrijske formacije. U ovaj kanal je smešten cevovod za otpadne i atmosferske vode, koji polazi od Rafinerije nafte Pančevo, a voda iz cevovoda se izliva u kanal za otpadne vode, koji se uliva u Dunav. Uzorci su uzeti iz 14 bušotina (označeni sa S1-S14), na različitim dubinama, do 5 m. Bušotina sa oznakom S1 je najbliža rafineriji, a S14 je najbliža mestu izlivanja u kanal otpadnih voda (Slika 4 i Tabela 8). Principi označavanja bušotina je da se broj uz oznaku S povećava sa udaljavanjem bušotine od Rafinerije (od S1 do S14). Uzorci sedimenta su zamrznuti i čuvani u zamrzivaču do analiza.

### **4.2. Priprema laboratorijskog posuđa i drugog pribora**

Laboratorijsko posuđe, koje je korišćeno u izvođenju eksperimenta je oprano hromsumpornom kiselinom, a isprano prvo običnom vodom, zatim 2M HNO<sub>3</sub> i

destilovanom vodom. U daljem tekstu će se pod pojmom voda podrazumevati destilovanom voda.

Polietilenske folije, koje su korišćene za zatvaranje staklenih boca, pre upotrebe su ispirane 2M HNO<sub>3</sub>, a zatim destilovanom vodom. Ekstrakti su čuvani u plastičnim bočicama koje su takođe isprane 2M HNO<sub>3</sub>, pa destilovanom i bidestilovanom vodom. U toku izvođenja oglada su korišćene hlorovodonična i azotna kiselina, koje su dobijene destilacijom koncentrovanih kiselina p.a. ("Merck"). U daljem tekstu, pod pojmom hlorovodonična i azotna kiselina će se podrazumevati predestilovane kiseline. Sve hemikalije koje su korišćene u toku izvođenja eksperimenta su bile analitičkog stepena čistoće (p.a.).

### **4.3. Obrada i priprema uzoraka**

Uzorci sedimenta su čuvani do početka izvođenja ekstrakcije u zamrznutom stanju i pre početka izvođenja analiza su odmrznuti. Prilikom odmrzavanja uzoraka sa spoljne površine odmah je skidan led, nastao kondenzacijom vlage. Materijal je nakon odmrzavanja homogenizovan i izdvojena je potrebna količina za analizu. Zatim je od svakog uzorka izmereno oko 10,0000 g za ekstrakciju. Odlučeno je da se za rad koriste vlažni uzorci (bez sušenja na vazduhu) da bi se izbegle hemijske promene koje bi u tom procesu mogle da se odigraju. Osim izdvajanja probe za sekvencijalnu ekstrakciju, iz svakog uzorka su istovremeno odmerene probe od oko 1,0000 g za određivanje sadržaja vlage, odnosno suve supstance. Ovako izmerene probe su prenete u prethodno izmerene vegeglase i sušene na 105°C do konstantne mase. Sadržaj vlage, kao i oznake uzoraka su prikazani u Tabelama 7 i 8.

Za određivanje mehaničkog (granulometrijskog) sastava, kao i za rendgensku difrakcionu analizu, uzorci sedimenta su sušeni na vazduhu. Za elementarnu analizu i određivanje ukupnog sadržaja C, S, N i H, uzorci sedimenta su sušeni na 105°C.

#### **4.4. Elementarna analiza**

Određivanje ukupnog sadržaja N, C, H i S u ispitivanim sedimentima je izvedeno metodom elementarne analize koristeći uređaj Vario EL III C,H,N,S/O Elemental analyzer.

#### **4.5. Određivanje mehaničkog (granulometrijskog) sastava sedimenta**

Pod mehaničkim, odnosno granulometrijskim sastavom sedimenta i zemljišta se podrazumeva procentualno učešće pojedinih frakcija. Pri njegovom određivanju utvrđuju se kvantitativni pokazatelji procentualnog učešća pojedinih frakcija.

Za određivanje mehaničkog sastava zemljišta i sedimenta, postoji više laboratorijskih i terenskih metoda, koje su zasnovane na različitim principima. U ovom radu je primenjena metoda S. Rutkovskog. Metodom S. Rutkovskog (Korunović i Stojanović, 1975), može se određivati mehanički sastav na terenu i u laboratoriji. Ovom metodom se određuju sledeće frakcije:

1. Frakcija šljunka i krupnog peska, sa česticama većim od 1 mm;
2. Frakcija peska, čije čestice imaju prečnik 1,00 do 0,05 mm;
3. Frakcija praha, čije su čestice prečnika od 0,05 do 0,002 mm i
4. Frakcija gline, sa česticama manjim od 0,002 mm.

Načini određivanja pojedinih frakcija se razlikuju među sobom. Prvo se određuje frakcija šljunka i krupnog peska, zatim frakcija peska, pa frakcija gline i na kraju frakcija praha. Detaljan opis primenjene metode je dat u Sakan (2006).

Na osnovu sadržaja osnovnih komponenti (gline, peska i praha), određena je tekstura sedimenta koristeći "USDA textural triangle" (Darmody i Marlin, 2002).

#### **4.6. Rendgenska difrakciona analiza**

U okviru ove doktorske disertacije, rendgenska difrakciona analiza je primenjena za određivanja kvalitativnog sastava mineralnog dela sedimenta. Merenja u rendgenskoj

kristalografiji se izvode pomoću rendgenskog, to jest x-zračenja, koje je otkrio Rentgen 1895. godine. Ono nastaje kad se termalni elektroni, koji se kreću velikom brzinom sa užarene katode, naglo zaustave na anodi rendgenske cevi. Manje od 1 % kinetičke energije se transformiše u rendgenske zrake. Ostalo se pretvara u toplotnu energiju (Karanović, 1996).

#### 4.6.1. Difraktometar za prah

Za ispitivanje različitih materijala se najčešće koristi metoda praha, a od instrumenata difraktometar za prah. Zbog svojih prednosti, kao što su jednostavnija priprema uzorka, kraće vreme eksperimenta, tačniji rezultati, ova metoda je gotovo istisnula ranije korišćene metode filma. Osnovni delovi difraktometra za prah su: izvor visokog napona (generator), rendgenska cev, jednokružni goniometar sa uzorkom u centru i uređaj za registrovanje intenziteta. Nakon pripreme, sprašeni uzorak se izloži rendgenskim zracima. Svi zraci difraktovani sa pogodno orijentisanih kristala u uzorku detektuju se detektorom. Impulsi se pojačavaju, a pomoću analizatora visine impulsa (diskriminatora) i filtera ili monohromatora odstranjuje se neželjeno belo zračenje,  $K\beta$  zračenje i ponekad zračenje koje nastaje usled fluorescencije uzorka. Nakon toga impulsi se beleže na jedan od dva načina: analogno (pomoću integratora impulsa i pisača) ili digitalno (pomoću brojača).

Rendgenska difrakciona analiza uzoraka sedimenta ispitivnih u ovoj doktorskoj disertaciji je izvršena na sobnoj temperaturi na difraktometru za prah *Philips PW 1050*. Uzorci su prethodno osušeni na sobnoj temperaturi i usitnjeni u ahatnom avanu. Kao izvor x-zraka korišćeno je zračenje bakarne antikatode  $K\alpha_{1/2}$ , talasnih dužina  $\lambda_1=1,5405 \text{ \AA}$  i  $\lambda_2=1,5443 \text{ \AA}$ , respektivno. Snimanje je izvršeno sa korakom  $0,02^\circ$  i ekspozicijom 4 s po koraku. Snimanja su izvedena pri uslovima  $2\theta$  od  $10$  do  $90^\circ$ .

#### 4.6.2. Identifikacija materijala-kvalitativna fazna analiza

Sve metode rendgenske difrakcije uglavnom koriste monohromatsko rendgensko zračenje određene talasne dužine  $\lambda$  osim Laue-ove metode koja koristi polihromatsko i

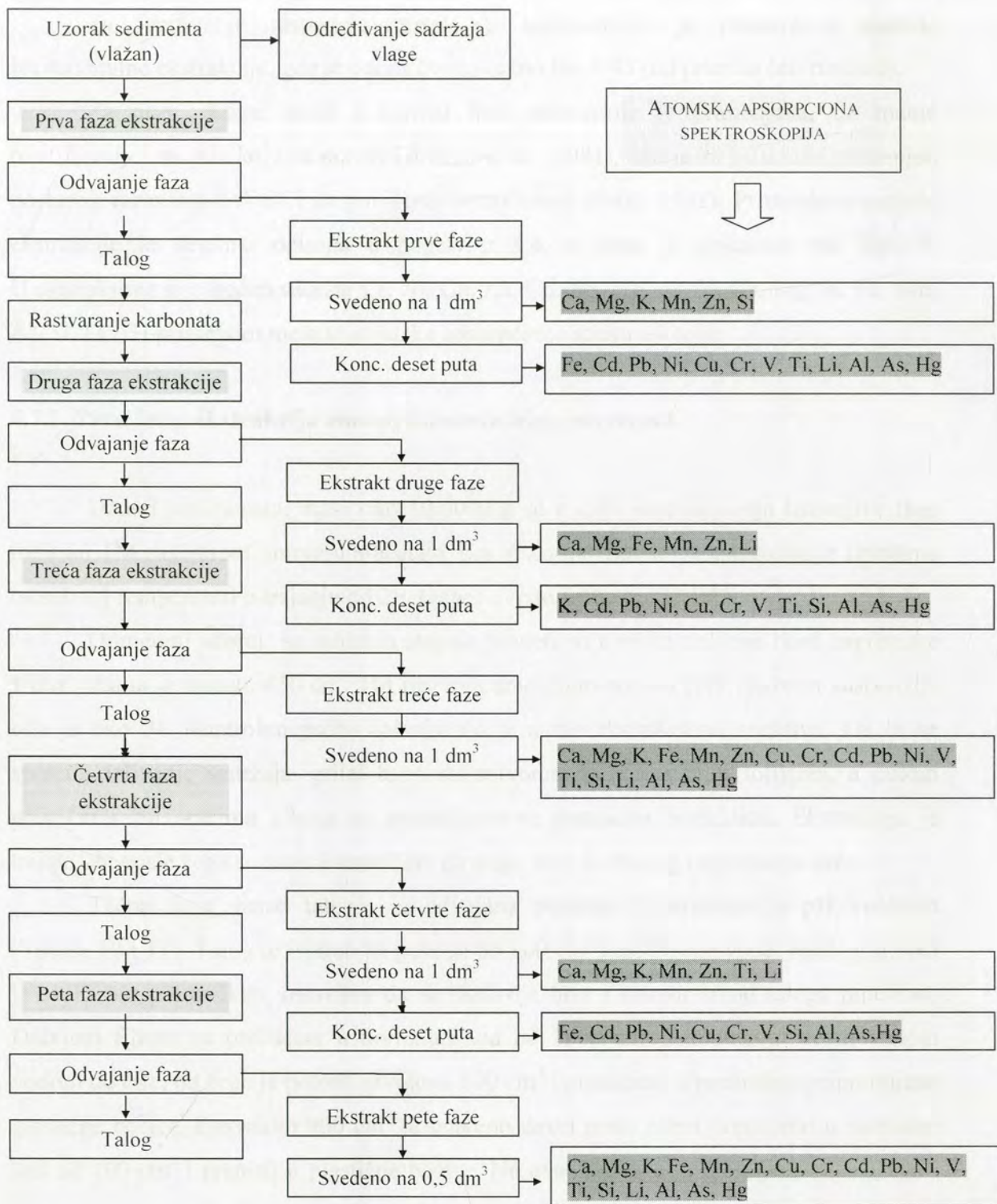
monohromatsko zračenje. Kad se prašeni uzorak ozrači snopom rendgenskih zraka, difraktovani zraci će, zavisno od kristalne strukture uzorka, biti uređeni na specifičan način, tj. imaju tačno definisane pravce i intenzitete. Difrakciona slika koja nastaje na ovaj način, dobija se i registruje pomoću rendenskog difraktometra. Ona se zove dijagram praha ili difraktogram, a služi pored ostalog, za identifikaciju kristalne materije.

Dijagram praha se sastoji od niza pikova različitog položaja i intenziteta. Položaj pika se definiše uglom  $2\theta$  i zavisi od talasne dužine upotrebljenog rendgenskog zračenja. Kod upotrebe većih talasnih dužina, rastojanja između pikova su veća, a kod upotrebe manjih talasnih dužina, pikovi su bliži jedan drugom, bez obzira što se radi o istom uzorku. Međutim, vrednosti za međupljosna rastojanja  $d$  izračunate pomoću poznate Bragove (Bragg) jednačine  $n\lambda = 2d \sin\theta$ , ostaju jednake u svim slučajevima, jer zavise isključivo od strukture ispitivanog kristalnog materijala. Intenziteti pikova zavise od brojnih faktora. Uticaj uslova pod kojima se mere intenziteti u najvećoj meri eliminišu se izračunavanjem tzv. relativnih intenziteta. Naime, uzme se da je intenzitet najjačeg pika jednak 100, a intenziteti ostalih pikova preračunaju se u odnosu na njega. Relativni intenziteti i  $d$ -vrednosti su jedinstveni za svaku kristalnu fazu i zato mogu da se koriste za njenu identifikaciju. Dobijene eksperimentalne vrednosti treba porediti sa podacima iz literature.

#### 4.7. Sekvencijalna ekstrakcija

Za ispitivanje raspodele metala u sedimentima je primenjena metoda sekvencijalne ekstrakcije, gde je odnos čvrsto-tečno bio 1:45 (od prve do četvrte faze). Za prvu, drugu, treću i četvrtu fazu ekstrakcije je primenjena, uz manje modifikacije, metoda koju su razvili Förstner *et al.* (1981), dok je za petu fazu primenjen postupak razaranja 6M HCl na povišenoj temperaturi (Polić, 1991). Primljena metoda ekstrakcije je detaljno opisana u poglavlju 3.4, a šema je prikazana na Slici 9. U ekstraktima je određen sadržaj Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, As, V, Ca, Mg, K, Fe, Mn, Al, Si, Li i Ti primenom metode atomske apsorpcione spektroskopije.





Slika 9. Šema sekvencijalne ekstrakcije.

Za ispitivanje raspodele metala u sedimentima je primenjena metoda sekvencijalne ekstrakcije, gde je odnos čvrsto-tečno bio 1:45 (od prve do četvrte faze).

Za prvu, drugu, treću i četvrtu fazu ekstrakcije je primenjena, uz manje modifikacije, metoda koju su razvili Förstner *et al.* (1981), dok je za petu fazu primenjen postupak razaranja 6M HCl na povišenoj temperaturi (Polić, 1991). Primenjena metoda ekstrakcije je detaljno opisana u poglavlju 3.4, a šema je prikazana na Slici 9. U ekstraktima je određen sadržaj Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, As, V, Ca, Mg, K, Fe, Mn, Al, Si, Li i Ti primenom metode atomske apsorpcione spektroskopije.

#### **4.7.1. Prva faza: ekstrakcija amonijum-acetatnim rastvorom**

Uzorci sedimenata, mase oko 10,0000 g su u cilju ekstrahovanja izmenjive faze tretirani 1M rastvorom amonijum-acetata, p.a. ("Zorka" Šabac). Ekstrakcija je izvedena na sobnoj temperaturi u trajanju od 2h. Odnos čvrsto/tečno bio je 1:45.

Odmereni uzorci sa sahatnih stakala preneti su u mrke staklene boce zapremine 1 dm<sup>3</sup>. Zatim je dodato 450 cm<sup>3</sup> 1M rastvora amonijum-acetata (pH vrednost suspenzije bila je oko 7). Kontrolnu probu sačinjavalo je samo ekstrakciono sredstvo. Da bi se sprečilo izlivanje sadržaja, grlići boca su zatvoreni polietilenskim folijama, a potom plastičnim zatvaračima i boce su postavljene na rotacionu mućkalicu. Ekstrakcija je trajala 2h, posle čega su uzorci ostavljeni da stoje, radi što boljeg razdvajanja faza.

Tečna faza, iznad taloga, je odvajana pipetom i izmerena je pH vrednost (Tabele 10 i 11). Talog je ispiran tri puta sa po 100 cm<sup>3</sup> destilovane vode. Sadržaj u boci je svaki put promućkan, ostavljen da se razdvoje faze i rastvor iznad taloga pipetiran. Dobijeni filtrati su prebačeni u normalni sud od 1000 cm<sup>3</sup> i dopunjeni destilovanom vodom do crte, od čega je potom odvojeno 100 cm<sup>3</sup> i prebačeno u prethodno pripremljene plastične bočice. Preostalih 900 cm<sup>3</sup> je upareno devet puta, zatim prebačeno u normalni sud od 100 cm<sup>3</sup> i preneto u plastične bočice. Na ovaj način je pripremljena razblažena i koncentrovana frakcija. Zaostali talog u bocama podleže sledećem ekstrakcionom stupnju.

Tabela 10. pH vrednosti u ekstraktima nakon prve, druge i treće faze sekvencijalne ekstrakcije i dodata zapremina 0,6M HCl u drugoj fazi za razaranje karbonata-Tisa

Broj uzorka	Oznaka uzorka	pH ( I faza)	pH ( II faza)	pH ( III faza)	II faza - dodata 0,6M HCl (cm <sup>3</sup> )
1	TPS 1	7,10	2,56	2,72	4,0
2	TPS 2	7,22	2,53	2,70	4,0
3	TPS 3	7,20	2,63	2,68	4,0
4	TPS 4	7,18	2,53	2,69	4,0
5	TPS 5	7,21	2,56	2,64	4,5
6	TPS 6	7,24	2,60	2,64	4,0
7	TPS 7	7,42	2,85	2,71	4,0
8	TPS 8	7,30	2,71	2,67	3,5
9	TPS 9	7,36	3,21	2,65	4,0
10	TPS 10	7,32	2,65	2,67	4,0
11	TPS 11	7,38	2,68	2,63	4,0
12	TPS 12	7,09	2,66	2,65	4,0
13	TPS 13	7,50	2,84	2,61	3,5
14	TPS 14	7,50	2,66	2,62	3,5
15	TPS 15	7,56	2,75	2,65	4,0
16	TPS 16	7,46	2,62	2,65	3,5
17	TPS 17	7,55	2,64	2,67	4,5
18	TPS 18	7,36	2,60	2,60	4,0
19	TDS 19	7,61	2,69	2,65	5,0
20	TDS 20	7,38	2,74	2,55	3,0
21	TDS 21	7,55	2,61	2,58	4,0
22	TDS 22	7,47	2,71	2,66	3,5
23	TDS 23	7,50	2,71	2,59	4,5
24	TDS 24	7,40	2,65	2,66	4,0
25	TP 25	7,83	5,07	2,62	6,5
26	TP 26	7,78	4,45	2,62	3,5
27	TP 27	7,33	3,38	2,61	2,5
28	TP 28	7,67	3,71	2,61	3,0
29	TP 29	7,47	3,59	2,60	3,5
30	TP 30	7,63	3,91	2,61	3,5
31	TP 31	7,85	4,94	2,70	10,0
32	TP 32	7,85	4,87	2,60	6,5

#### 4.7.2. Druga faza: ekstrakcija kiselim rastvorom hidroksilamina

Pre ekstrakcije sa kiselim rastvorom hidroksilamina, potrebno je rastvoriti prisutne karbonate da bi se izbeglo njihovo pufersko dejstvo. U tom cilju je uzorcima dodavana 0,6M HCl u porcijama od po 1-2 cm<sup>3</sup>, uz stalno mućkanje i kontrolu pH do postizanja pH 4. Dodate količine kiseline su prikazane u Tabelama 10 i 11. Suspenzije su dalje tretirane slabim redukcionim sredstvom–kiselim hidroksilaminom, p.a. ("Alkaloid" - Skoplje). Odnos čvrsto/tečno bio je 1:45, kao i u prvoj fazi. Talogu je dodato 450 cm<sup>3</sup>

Tabela 11. pH vrednosti u ekstraktima nakon prve, druge i treće faze sekvencijalne ekstrakcije i dodata zapremina 0,6M HCl u drugoj fazi za razaranje karbonata-Pančevo

Broj uzorka	Oznaka uzorka	pH ( I faza)	pH ( II faza)	pH ( III faza)	II faza - dodata 0,6M HCl (cm <sup>3</sup> )
1	S1-1,00m	7,47	1,68	4,01	5,50
2	S1-2,40m	7,16	1,51	4,05	5,50
3	S1-3,20m	7,79	4,74	4,09	6,50
4	S2-1,10m	7,63	4,52	4,05	6,00
5	S2-2,50m	7,61	4,83	4,11	5,00
6	S2-5,00m	7,60	4,95	4,10	5,00
7	S3-1,20m	7,52	4,71	4,08	2,50
8	S3-2,20m	7,61	4,51	4,07	5,50
9	S3-2,90m	7,60	5,01	4,11	5,50
10	S4-1,00m	7,51	4,58	4,04	3,00
11	S4-1,50m	7,59	4,43	4,06	6,00
12	S4-2,40m	7,49	4,92	4,15	5,50
13	S5-0,90m	7,78	4,84	2,54	2,00
14	S6-0,90m	7,83	5,25	2,60	2,00
15	S7-1,00m	7,35	4,20	2,58	9,00
16	S7-1,50m	7,81	5,08	2,60	2,00
17	S8-1,00m	7,78	5,18	2,64	2,50
18	S9-0,90m	7,72	4,97	2,53	2,00
19	S10-0,50m	7,82	5,19	2,60	5,00
20	S10-0,80m	7,89	5,78	2,70	62,50
21	S10-1,30m	7,80	5,15	2,64	2,00
22	S11-0,00m	7,33	2,30	2,62	2,50
23	S11-1,50m	7,81	5,38	2,58	11,50
24	S12-0,30m	7,45	2,44	2,58	2,00
25	S12-1,50m	8,02	5,47	2,83	12,0
26	S12-2,30m	7,77	3,28	2,67	7,50
27	S13-0,50m	7,45	2,93	2,68	3,00
28	S13-1,40m	7,90	5,54	2,83	4,00
29	S13-2,70m	7,44	3,51	2,72	7,50
30	S14-0,70m	7,87	5,31	2,79	14,0
31	S14-2,20m	7,84	5,36	2,71	13,0

rastvora koji je 0,1M prema hidrosilamin-hlorhidratu i 0,01M prema hlorovodoničnoj kiselini. Kontrolnu probu je predstavljalo samo ekstrakciono sredstvo. Ekstrakcija na rotacionoj mućkalici je trajala 9 h, uz povremeno otvaranje boca, naročito na samom početku, zbog izjednačavanja pritiska. Nakon razdvajanja faza, rastvor je otpipetiran i izmeren pH (Tabele 10 i 11), a talog je ispiran kao u prethodnoj fazi. Pripremljene su razblažena i koncentrovana frakcija kao u prethodnoj fazi, a talog je podvrgnut sledećem ekstrakcionom stupnju.

#### 4.7.3. Treća faza: ekstrakcija kiselim oksalatnim reagensom

U ovoj fazi je korišćeno jače redukciono sredstvo—oksalna kiselina i amonijum—oksalat. Talogu koji je zaostao posle druge faze je dodato  $450 \text{ cm}^3$  rastvora koji je 0,2M prema oksalnoj kiselini, p.a. ("Alkaloid" - Skoplje) i 0,2M prema amonijum—oksalatu, p.a. ("Alkaloid"-Skoplje). Slepa proba je samo ekstrakciono sredstvo—oksalatni rastvor. Odnos čvrsto/tečno je i dalje 1:45. Ekstrakcija je izvođena 3h ručno, po jedan minut u intervalima od po 10 minuta, uz povremeno otvaranje boca u cilju izjednačavanja pritiska. U naredna 4h, nastavljena je ekstrakcija na rotacionoj mućkalici. Nakon što se talog slegao, rastvor je otpipetiran, izmeren pH (Tabele 10 i 11), a talog je ispran tri puta sa po  $100 \text{ cm}^3$  destilovane vode. Ovde je pripremljena samo razblažena frakcija, jer bi uparavanjem došlo do kristalizacije oksalata.

#### 4.7.4. Četvrta faza: razaranje kiselim rastvorom vodonik-peroksida

Talozi zaostali iz prethodne faze prebaćeni su u čaše uz dodatak  $30 \text{ cm}^3$  0,02M  $\text{HNO}_3$  i  $20 \text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ . Suspenzijama je dodato  $50 \text{ cm}^3$  30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , čistoće p.a. ("Merck"), zakišljenog azotnom kiselinom do pH 2. Čaše, prekrivene sahatnim staklima su zagrevane 2h na temperaturi oko  $85^\circ\text{C}$ , uz povremeno mešanje. Zatim je dodato još  $20 \text{ cm}^3$  reagensa i nastavljeno sa zagrevanjem jos 3h. Odnos čvrsto/tečno iznosio je 1:45. Radi desorpcije oslobođenih jona ohlađenim suspenzijama je dodato po  $100 \text{ cm}^3$  3,2M rastvora amonijum-acetata. Kako bi se dobila potrebna koncentracija (1M), suspenzijama je, posle prenošenja u boce, dodata voda do  $400 \text{ cm}^3$ . Potom su suspenzije mućkane još pola sata na rotacionoj mućkalici, a po završetku mućkanja, boce su ostavljene da stoje najmanje 12h, kako bi se razdvojile faze. Kontrolnu probu predstavljao je zakišljeni rastvor vodonik-peroksida uz dodatak amonijum-acetata. Rastvor je pipetiran, a talog ispiran isto kao u prethodnim fazama. Pripremljene su razblažena i koncentrovana frakcija ekstrahovanih metala, a talog je podvrgnut sledećem ekstrakcionom stupnju.

#### **4.7.5. Peta faza: razaranje hlorovodoničnom kiselinom**

Preostala količina uzorka tretirana je 6M HCl radi razaranja kristalnih oksida gvožđa i oslobađanja metala koji su vezani za njih. Talog iz boca je prebačen u čaše koje su zatim prekrivene sahatnim staklima i suspenzije su uparavane na ispod 100 cm<sup>3</sup>. Suspenzijama je zatim dodato po 25 cm<sup>3</sup> 6M HCl i čaše su zagrevane, uz povremeno mešanje, 3h na temperaturi od oko 85°C. Zatim je dodato po još 25 cm<sup>3</sup> 6M HCl i suspenzije su zagrevane još 6h. Kontrolnu probu je predstavljalo ekstrakciono sredstvo. Postupak razdvajanja taloga i rastvora je isti kao u prethodnim fazama. Dobijeni filtrati su prebačeni u normalni sud od 500 cm<sup>3</sup> i dopunjeni destilovanom vodom do crte, a zatim preneti u plastične boce.

#### **4.8. Razaranje sa HNO<sub>3</sub> i HF**

Oko 50 mg uzorka sedimenta je odmereno u teflonske posude i razoreno je digestijom sa HNO<sub>3</sub> čistoće p.a. ("Merck") i HF, čistoće p.a. ("Alkaloid"-Skoplje) u teflonskim posudama. Uzorci za digestiju su pripremljeni prvo sušenjem na vazduhu, a zatim sušenjem u sušnici na temperaturi 105 ± 2 °C. Ovaj metod za digestiju je odabran zato što primenom HF dolazi do potpunog razaranja silikata i na taj način oslobađaju se i elementi vezani za silikate. Takođe, ova kombinacija kiselina je preporučena u metodi USEPA Method 3052, proceduri opisanoj za kiselu digestiju silikata i organskog matriksa.

Metoda razaranja (TR-totalno razaranje) sa HF i HNO<sub>3</sub> je primenjena na 11 uzoraka sedimenta Tise i u ekstraktima je određen sadržaj sledećih elemenata: Zn, Cd, Pb, Ni, Cu, Cr, Fe, Mn i Mg. Ova metoda je primenjena u cilju procene značaja koji imaju silikati za vezivanje ispitivanih mikroelemenata, obzirom da se primenom 6M HCl koja se koristi u metodi sekvencijalne ekstrakcije samo delimično razaraju silikati.

## 4.9. Određivanje sadržaja mikro- i makro- elemenata u ekstraktima metodom atomske apsorpcione spektroskopije

Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS) može da se definiše kao metoda za određivanje koncentracije nekog elementa u uzorku, merenjem apsorpcije zračenja u atomske pari, stvorenoj od uzorka, na talasnoj dužini koja je specifična i karakteristična za određivani element (Mišović i Ast, 1989). Ovom metodom se mere koncentracije elementa od nekoliko  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  do nekoliko  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , sa relativnom standardnom devijacijom od 0,1 do nekoliko procenata (Pešić *et al.*, 1981).

Metoda AAS se zbog jednostavnosti, brzine i pouzdanosti koristi u mnogim analizama, koje se mogu vršiti i pomoću drugih postupaka. AAS ima široku primenu u kliničkoj, biohemijskoj i agrohemijskoj analizi, hemijskoj i petrohemijskoj industriji, zatim u geološkim i rudarskim istraživanjima.

Određivanje sadržaja metala i metaloida u ovoj disertaciji je rađeno tehnikom atomske apsorpcione spektroskopije, na aparatu tipa SpectrAA 55, Varian. Uslovi analitičkog određivanja tragova elemenata na instrumentu SpectrAA 55 Varian su prikazani u Tabeli 12.

Metali su određivani plamenom tehnikom, a metaloidi tehnikom hidridnih para. Koncentracije mikroelemenata i makroelemenata su očitavane direktno iz rastvora ili razblaživanjem (Slika 9). Očitavanje je rađeno pomoću kalibracionih krivih dobijenih iz serija standardnih rastvora u kojima su sadržani svi ispitivani elementi. Kalibracioni standardi su pripremljeni tako da odnos ispitivanih elemenata u seriji standarda odgovara odnosu elemenata u uzorcima. U standarde su dodavani i elementi koji nisu određivani u uzorcima, a prirodno su značajno zastupljeni u realnim uzorcima, kako bi sastav standarda što približnije odgovarao sastavu ispitivanog uzorka. Na taj način su smetnje svedene na najmanju moguću meru. Svi standardi u seriji su pravljeni od matičnih standarda koncentracije 1000 mg/l ispitivanog metala po propisanoj proceduri (Đorđević, 2004).

Tabela 12. Uslovi analitičkog određivanja mikro- i makro- elemenata

	Talasna dužina (nm)	Granica detekcije ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	Radni opseg ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )
Cd	228,8	0,01	0,02-3
Cr	357,9	0,03	0,06-15
Cu	324,7	0,01	0,03-10
Ni	232,0	0,05	0,1-20
Pb	217,0	0,05	0,1-30
Hg	253,7	0,0001	0,0002-20
Ti	364,3	0,5	1-300
Fe	248,3	0,03	0,06-15
Mn	279,5	0,01	0,02-5
Zn	213,9	0,005	0,01-2
As	193,7	1,5	3-150
V	318	0,5	1-200
Ca	422,7	0,005	0,01-3
Mg	285,2	0,002	0,003-1
K	766,5	0,002	0,03-2,0
Al	309,3	0,15	0,3-250
Si	251,6	1,5	3-400
Li	670,8	0,01	0,02-5

#### 4.10. Statistička obrada podataka

Za statističku obradu podataka su korišćeni sledeći statistički programi: SPSS 11.5 i Statistika 7.



## 5. Rezultati i diskusija

### 5.1. Analiza rezultata elementarne analize

Vrednosti ukupnog sadržaja C, H, N i S u ispitivanim uzorcima sedimenta (Prilog br.2) su statistički obrađene i dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 13 (kao maksimalna, minimalna i srednja vrednost sadržaja elemenata) i Tabeli 14 (rezultati korelacione analize). Uočen je prilično ujednačen sadržaj C, H, N i S u oba tipa sedimenta (Tisa, Pančevo), pri čemu je srednji sadržaj N i H veći u sedimentu Pančeva. Velika vrednost maksimalnog sadržaja ukupnog ugljenika (8,96 %) je zapažena u uzorcima aluvijalnog sedimenta Pančeva.

Tabela 13. Uporedna analiza sadržaja C, H, S i N (%) u sedimentu Tise i Pančeva

	Tisa			Pančevo		
	Min	Max	AS	Min	Max	AS
N	0,13	0,27	0,20	<gd	0,30	0,13
C	1,77	2,98	2,37	0,99	8,96	2,37
H	0,58	0,93	0,76	0,11	0,90	0,43
S	<gd*	0,20	0,15	<gd	0,30	0,13

\* manje od vrednosti granice detekcije

Analiza rezultata dobijenih korelacionom analizom (Tabela 14) ukazuje na postojanje značajnih pozitivnih korelacija između sadržaja N i sadržaja C, H i S u sedimentu Tise. Takođe, sadržaj ukupnog ugljenika je pozitivno korelisan sa sadržajem vodonika.

Sadržaj ukupnog ugljenika predstavlja sumu organskog i neorganskog ugljenika, tj. ugljenik reprezentuje organsku materiju i neorganske komponente, prvenstveno karbonate u sedimentu. Da bi se utvrdila dominantna priroda C, izvedena je korelaciona analiza sadržaja C i zapremine dodate 0,6M HCl (Tabela 14) u drugoj fazi ekstrakcije, pre dodavanja hidroksilamonijum-hlorida. Ova kiselina se dodaje na početku drugog ekstrakcionog koraka da bi se rastvorili karbonati, tako da je utrošena zapremina kiseline proporcionalna sadržaju karbonata. Obzirom da ne postoji pozitivna korelacija između

sadržaja C i dodate zapremine kiseline, zaključeno je da u uzorcima sedimenta Tise ugljenik značajno reprezentuje organsku materiju.

Obzirom da sadržaj ukupnog N dominantno reprezentuje organsku materiju, moguće je pretpostaviti da je postojanje pozitivnih korelacija između N, C i S posledica njihovog zajedničkog porekla iz organske materije.

Kako je H indikator sadržaja hidratiranih alumosilikata, pozitivna korelacija između sadržaja ovog elementa i sadržaja C, N i S ukazuje na postojanje asocijacija između organske materije i minerala gline u sedimentima Tise. Ove asocijacije mogu imati veliki značaj u vezivanju mikroelemenata.

Tabela 14. Korelacija između sadržaja C, H, S, N i utrošene 0,6M HCl

	Tisa				Pančevo			
	C	H	S	HCl	C	H	S	HCl
N	0,508*	0,797**	0,474*	0,026	-0,127	0,473*	0,327	-0,186
C		0,658**	0,326	0,406		0,015	0,175	0,922**
H			0,438	0,212			0,142	0,056
S				-0,008				0,138

\* korelacija je značajna na nivou 0,05; \*\* korelacija je značajna na nivou 0,01

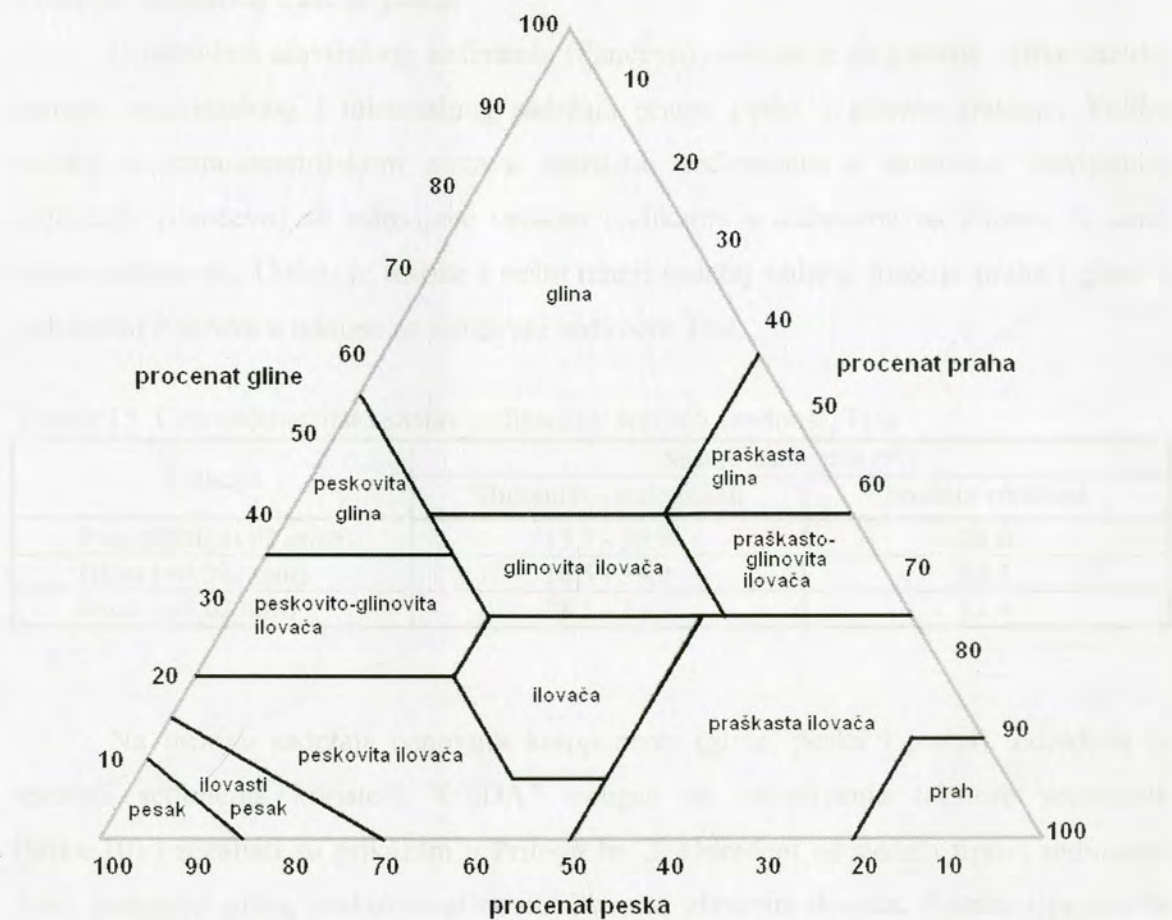
Korelaciona analiza između ukupnog sadržaja C, H, S i N ukazuje na postojanje korelacija samo između sadržaja N i H u sedimentu Pančeva. Pozitivna korelacija između N i H može da ukaže na postojanje asocijacija između organske materije i minerala gline u sedimentu Pančeva. Značajna pozitivna korelacija postoji između sadržaja ugljenika i zapremine dodate 0,6M HCl (Tabela 14) u drugoj fazi ekstrakcije, što ukazuje da ugljenik u ispitivanom aluvijalnom sedimentu Dunava dominantno reprezentuje karbonate. Maksimalna vrednost za sadržaj ukupnog ugljenika je uočena u uzorku S10-0,80 (broj uzorka 20, Tabela 11) i ona je praćena velikom zapreminom dodate 0,6M HCl, što ukazuje na povećan sadržaj karbonata u ispitivanom sedimentu.

Nepostojanje pozitivne korelacije između N i S može da ukaže da organska materija koja sadrži jedinjenja S nije značajano zastupljena u ispitivanom sedimentu Pančeva, kao i da je S u ispitivanom aluvijalnom sedimentu prvenstveno indikator sadržaja sulfida. U delu 5.7 će biti detaljno prikazana analiza raspodele sadržaja N, C, H i S po dubinama u aluvijalnom sedimentu Pančeva, kao i diskusija o sličnostima i

razlikama raspodele ovih elemenata po dubinama sa raspodelom ispitivanih mikroelemenata.

## 5.2. Granulometrijska analiza

Osnovni sastojci ispitivanog sedimenta su raspoređeni unutar tri glavne frakcije: pesak, prah i glina, sa različitom veličinom čestica i sastavom. Procentualno učešće pojedinih frakcija u sedimentu definiše njegov granulometrijski sastav. Poznavanje granulometrijskog sastava sedimenta ima veliki značaj za geohemijsko normiranje i kvantifikovanje kontaminacije sedimenta toksičnim i potencijalno toksičnim elementima.



Slika 10. "USDA" trougao za određivanje teksture sedimenta.

Na osnovu rezultata dobijenih određivanjem osnovnih frakcija sedimenta, izračunate su minimalna, maksimalna i srednja vrednost sadržaja praha, gline i peska u sedimentima i rezultati su prikazani u Tabeli 15 (Tisa) i Tabeli 16 (aluvijani sediment u Pančevu). Na osnovu sadržaja osnovnih frakcija, definisani su osnovni tipovi sedimenata (Prilog br. 2) u skladu sa "USDA" trouglom (Slika 10) koji se koristi za određivanje teksture sedimenta (Darmody i Marlin, 2002).

Na osnovu analize rezultata moguće je zaključiti da sediment reke Tise i njenih pritoka ima visok sadržaj peska. Takođe, uočen je povećan sadržaj frakcije peska i u aluvijanom sedimentu u Pančevu, u nekim uzorcima i do 99,9%. Obzirom da je ispitivano područje deo Panonske nizije koja je bogata peskom, dobijeni rezultati su u skladu sa očekivanjima. Sadržaj frakcije praha i gline je dosta ujednačen u sedimentu Tise, i manji u odnosu na sadržaj frakcije peska.

U uzorcima aluvijalnog sedimenta (Pančevo), uočeno je da postoje velike razlike između maksimalnog i minimalnog sadržaja praha, peska i glinene frakcije. Velike razlike u granulometrijskom sastavu različitih sedimenata u uzorcima aluvijalnog sedimenta (Pančevo) su uslovljene velikim razlikama u dubinama na kojima su uzeti uzorci sedimenta. Uočen je takođe i nešto manji sadržaj frakcije praha i gline u sedimentu Pančeva u odnosu na ispitivani sediment Tise.

Tabela 15. Granulometrijski sastav sedimenta–srednja vrednost, Tisa

Frakcija	Sastav sedimenta (%)	
	Minimum - maksimum	Srednja vrednost
Prah (0,002-0,02 mm)	13,7 - 35,9	24,9
Glina (<0,002 mm)	10,5 - 39,9	23,3
Pesak (>0,02 mm)	38,1 - 71,7	51,9

Na osnovu sadržaja osnovnih komponenti (gline, peska i praha), određena je tekstura sedimenta koristeći "USDA" trougao za određivanje teksture sedimenta (Slika 10) i rezultati su prikazani u Prilogu br. 2. Određeni su sledeći tipovi sedimenta Tise: peskovita glina, peskovito-glinovita ilovača, glinovita ilovača, ilovača i peskovita ilovača. U aluvijalnom sedimentu Pančeva su identifikovani: glinovita ilovača, ilovača, ilovasti pesak, pesak, peskovito-glinovita ilovača, i peskovita ilovača. Većina određenih tipova aluvijalnog sedimenata ima veliki sadržaj krupnije frakcije.

Tabela 16. Granulometrijski sastav sedimenta–srednja vrednost Pančevo

Frakcija	Sastav sedimenta (%)	
	Minimum - maksimum	Srednja vrednost
Prah (0,002-0,02 mm)	0,10 – 44,9	20,4
Glina (<0,002 mm)	0,00 – 39,0	15,1
Pesak (>0,02 mm)	21,6 – 99,9	64,5

Postojanje pet (sediment Tise), odnosno šest različitih tipova aluvijalnog sedimenta (Pančevo) je posledica različitog teksturalnog sastava sedimenta.

### 5.3. Rendgenska difrakciona analiza

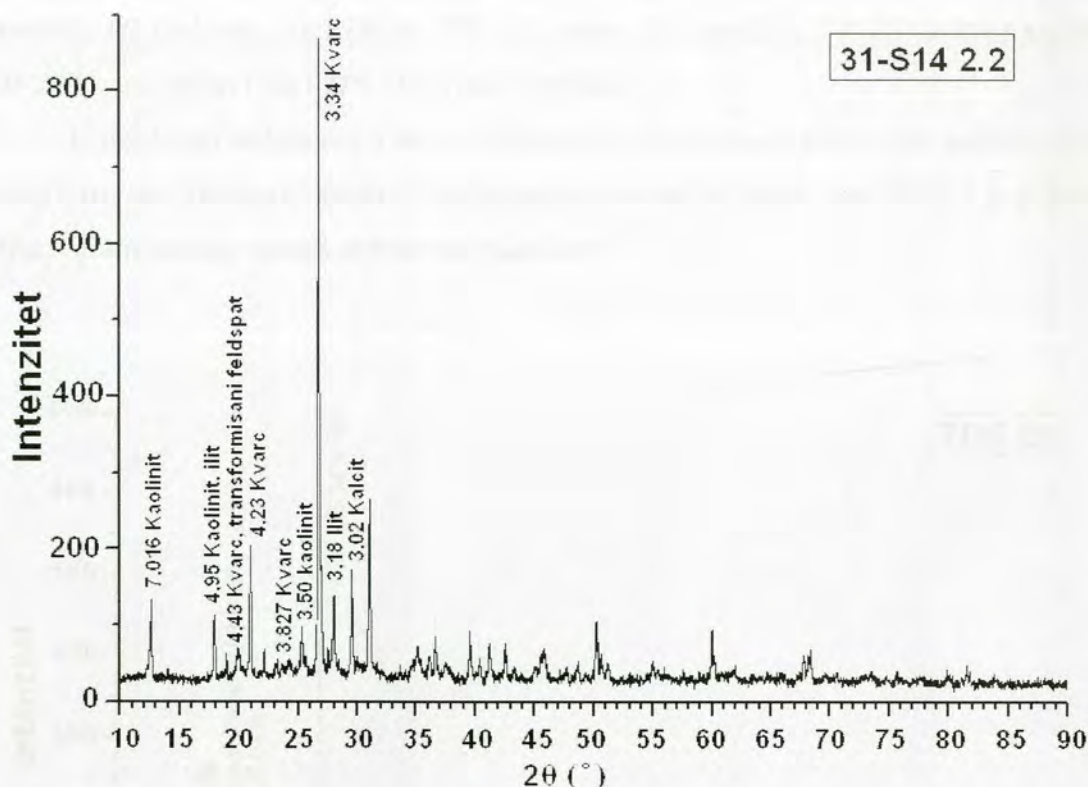
Rezultati određivanja semikvantitativnog mineraloškog sastava sedimenta, dobijeni primenom metode rendgenska difrakciona analiza, pri uslovima snimanja navedenim u delu Eksperimentalni deo (4) su prikazani u Tabelama 17 i 18 i Slikama 11 i 12, pojedinačno za sediment Tise i sediment Pančeva.

U Tabeli 17 je prikazan mineraloški sastav ispitivanog aluvijanog sedimenta Dunava.

Tabela 17. Semikvantitativni mineraloški sastav aluvijalnog sedimenta Dunava, Pančevo

Sediment	Preovlađujući minerali
S2, dubina 1,1 m	Kvarc > kalcit > kaolinit > ilit > kaolinit, ilit > kvarc, transformisani feldspat
S12, dubina 2,3 m	Kvarc > kalcit > ilit > kaolinit, ilit > kaolinit
S11, dubina 1,5 m	Kvarc > ilit > kaolinit > kaolinit, ilit > kalcit > kvarc, transformisani feldspat
S11, dubina 0,0 m	Kvarc > ilit > kaolinit > kvarc, transformisani feldspat > kaolinit, ilit
S10, dubina 1,3 m	Kvarc > kalcit > kaolinit
S14, dubina 2,2 m	Kvarc > kalcit > kaolinit > ilit > kaolinit, ilit > kvarc, transformisani feldspat
S13, dubina 0,5 m	Kvarc > ilit > kaolinit > kaolinit, ilit

U navedenim uzorcima aluvijalnog sedimenta, dominantno su zastupljeni sledeći minerali: uzorak *S2, dubina 1,1 m*–kvarc, kalcit i kaolinit; *S12, dubina 2,3 m*–kvarc, kalcit i ilit; *S11, dubina 1,5 m*–kvarc, ali su u znatnoj meri zastupljeni i ilit i kaolinit; *S11, dubina 0,0 m*–kvarc, ilit i kaolinit; *S10, dubina 1,3 m*–kvarc, kalcit i kaolinit; *S14, dubina 2,2 m*–kvarc, kalcit i kaolinit; *S13, dubina 0,5 m*–kvarc, ilit i kaolinit.



Slika 11. Difraktogram uzorka sa oznakom 31-S14 2.2m (lokalitet Pančevo).

Dobijeni rezultati pokazuju da su od minerala, u sedimentu Pančeva najzastupljeniji: kvarc, kalcit, ilit, kaolinit i kvarc–transformisani feldspat. Dominantan u mineraloškom sastavu je kvarc, ali je značajno zastupljen i kalcit. Na Slici 11 je prikazan difraktogram odabranog uzorka sedimenta sa lokaliteta Pančeva.

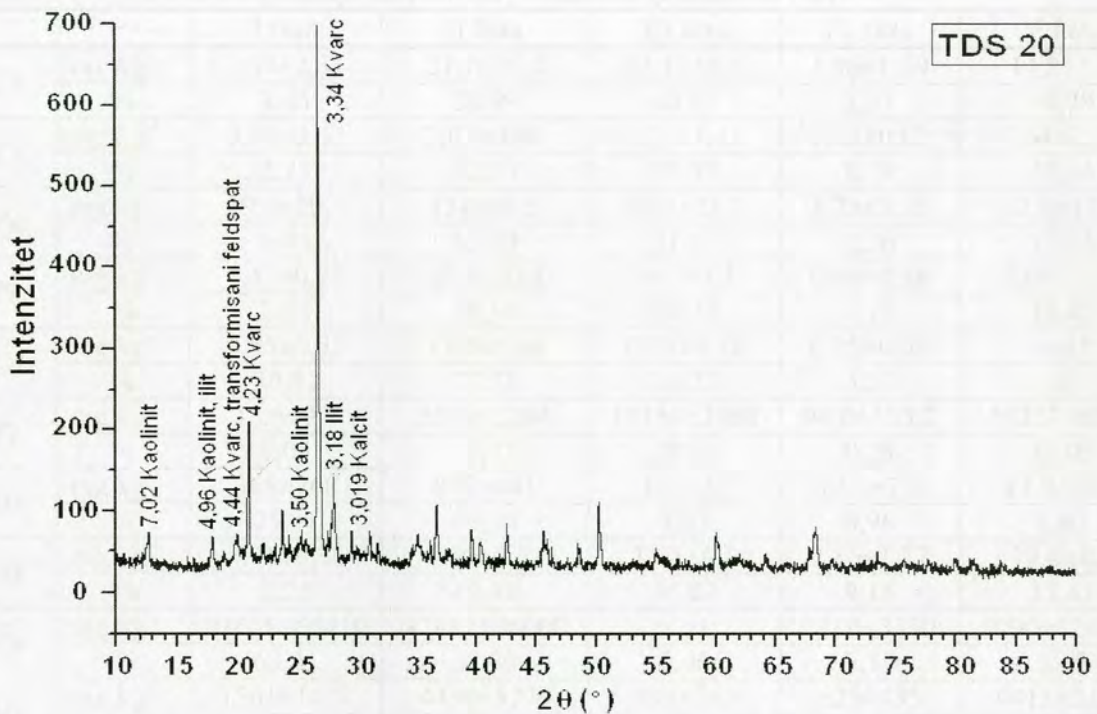
Tabela 18. Semikvantitativni mineraloški sastav sedimenta reke Tise i njenih pritoka

Sediment	Preovlađujući minerali
TPS 14	Kvarc > ilit > kaolinit > kalcit > kaolinit, ilit > kvarc, transformisani feldspat
TP 27	Kvarc >> ostali minerali
TP 32	Kvarc > ilit > kalcit > kvarc, transformisani feldspat > kaolinit > kaolinit, ilit
TDS 20	Kvarc > ilit > kaolinit > kaolinit, ilit > kvarc, transformisani feldspat > kalcit
TP 28	Kvarc > kaolinit > kaolinit, ilit
TDS 21	Kvarc > kalcit > ilit > kvarc, transformisani feldspat > kaolinit > kaolinit, ilit
TPS 13	Kvarc > kaolinit, ilit > kaolinit > kalcit > kvarc, transformisani feldspat

Mineraloški sastav sedimenta reke Tise i njenih pritoka je prikazan u Tabeli 18. U navedenim uzorcima sedimenta, dominantno su zastupljeni sledeći minerali: uzorak TPS 14–kvarc, ilit i kaolinit; TP 27–kvarc je dominantno zastupljen u odnosu na ostale

minerale; *TP 32*–kvarc, ilit i kalcit; *TDS 20*–kvarc, ilit i kaolinit; *TP 28*– kvarc i kaolinit; *TDS 21*–kvarc, kalcit i ilit i *TPS 13*–kvarc i kaolinit.

U uzorcima sedimenta Tise, od minerala su zastupljeni: kvarc, ilit, kaolinit, kvarc - transformisani feldspat i kalcit. Dominantno je zastupljen kvarc. Na Slici 12 je prikazan difraktogram jednog uzorka sedimenta reke Tise.



Slika 12. Difraktogram uzorka sa oznakom TDS 20 (dubinki sediment Tise, 70-i km).

Od minerala, u ispitivanim sedimentima su najzastupljeni: kvarc, kalcit, ilit, kaolinit i kvarc-transformisani feldspat. Ilit i kaolinit pripadaju grupi minerala gline i imaju veliki značaj u vezivanju mikroelemenata.

Značajna dominacija kvarca u sastavu aluvijalnog sedimenta Dunava i rečnog sedimenta Tise je posledica činjenice da za mineralošku analizu nije izdvojena frakcija gline, već uzorak sedimenta koji je pripremljen bez razdvajanja na frakcije. U odnosu na sediment Tise, uočen je mnogo veći sadržaj kalcita u ispitivanim uzorcima aluvijalnog sedimenta Dunava u Pančevu.

## 5.4. Analiza rezultata dobijenih metodom sekvencijalne ekstrakcije

U Tabelama 19 i 20 su prikazani rezultati dobijeni primenom metode sekvencijalne ekstrakcije na ispitivani rečni sediment Tise i aluvijalni sediment Dunava (Pančevo).

Tabela 19. Raspodela sadržaja elemenata po fazama (sediment Tise)

		I faza	II faza	III faza	IV faza	V faza
<i>Cu</i>	mg kg <sup>-1</sup>	3,34±2,54	21,7±15,4	33,1±10,4	1,96±1,69	14,8±5,3
	%	4,45	28,99	44,17	2,61	19,79
<i>Cr</i>	mg kg <sup>-1</sup>	0,44±0,42	2,08±0,95	4,74±1,41	1,42±0,82	7,64±2,70
	%	2,73	12,90	29,39	8,79	47,34
<i>Zn</i>	mg kg <sup>-1</sup>	19,1±19,1	158±96,5	64,3±21,1	3,75±3,13	52,0±17,2
	%	6,44	53,09	21,67	1,26	17,53
<i>Pb</i>	mg kg <sup>-1</sup>	1,41±0,72	32,5±20,8	14,4±8,5	0,60±0,36	5,69±4,58
	%	2,58	59,50	26,38	1,10	10,42
<i>Cd</i>	mg kg <sup>-1</sup>	0,85±0,52	1,04±0,66	0,73±0,58	0,15±0,08	<gd*
	%	30,81	37,71	26,22	5,27	0
<i>Fe</i>	mg kg <sup>-1</sup>	15,6±9,4	5309±2204	13150±3668	94,6±153,2	15227±6297
	%	0,05	15,71	38,90	0,28	45,05
<i>Mn</i>	mg kg <sup>-1</sup>	365±268	877±441	115±37	14,1±7,3	87,9±39,7
	%	25,01	60,14	7,85	0,96	6,03
<i>Ni</i>	mg kg <sup>-1</sup>	0,71±0,36	6,09±2,71	11,1±6,1	2,86±1,77	10,4±4,8
	%	2,26	19,48	35,67	9,16	33,41
<i>Ca</i>	mg kg <sup>-1</sup>	93616±66410	47812±86000	<gd	1110±3350	5090±124321
	%	63,41	32,39	0,00	0,75	3,45
<i>Mg</i>	mg kg <sup>-1</sup>	1561±1427	4430±5779	999±762	525±435	4413±2162
	%	13,08	37,14	8,38	4,40	37,0
<i>K</i>	mg kg <sup>-1</sup>	188±132	23,6±14,7	353±222	153±95	1432±796
	%	8,77	1,10	16,42	7,12	66,59
<i>Al</i>	mg kg <sup>-1</sup>	20,55±28,18	2407±1099	7343±4305	132±342	22204±6587
	%	0,06	7,50	22,87	0,41	69,16
<i>Ti</i>	mg kg <sup>-1</sup>	7,52±6,51	12,7±9,5	212±128	17,7±17,3	671±577
	%	0,82	1,38	23,05	1,92	72,84
<i>Li</i>	mg kg <sup>-1</sup>	1,95±1,26	1,59±0,67	10,3±4,4	2,46±1,44	12,5±7,2
	%	6,78	5,54	35,85	8,57	43,41
<i>Si</i>	mg kg <sup>-1</sup>	1100±329	2924±1495	7187±4687	4711±1430	6875±4904
	%	4,83	12,8	31,52	20,67	30,16
<i>V</i>	mg kg <sup>-1</sup>	7,20±3,98	17,4±9,0	54,6±16,0	5,90±1,64	93,7±88,7
	%	4,03	9,71	30,55	3,30	52,42
<i>As</i>	mg kg <sup>-1</sup>	<gd*	0,68±0,66	0,06±0,10	<gd	0,11±0,14
	%	0,00	80,45	6,99	0,00	12,55
<i>Hg</i>	mg kg <sup>-1</sup>	<gd	0,020±0,012	<gd	<gd	0,098±0,067
	%	0,00	17,32	0,00	0,00	82,68

\* manje od granice detekcije

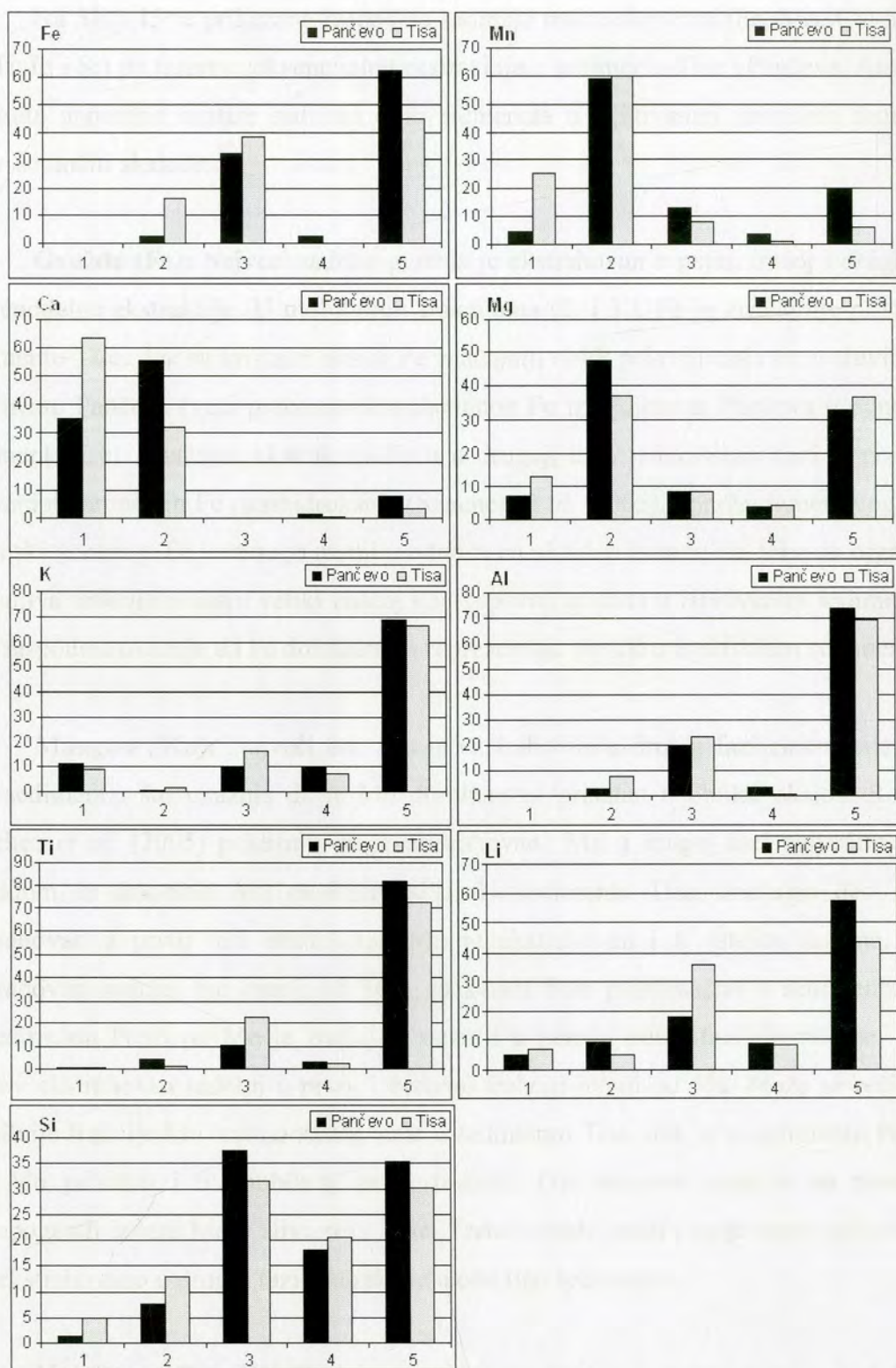


Sadržaj elemenata po fazama (I, II, III, IV i V) je izražen kao srednji sadržaj u  $\text{mg kg}^{-1}$  (prikazan u formi  $AS \pm SD$ , odnosno aritmetička sredina  $\pm$  standardna devijacija) za svaku fazu pojedinačno i kao procenat ekstrahovanog sadržaja elementa u svakoj fazi u odnosu na ukupno ekstrahovani sadržaj elementa u svim fazama.

Tabela 20. Raspodela sadržaja elemenata po fazama (sediment Pančeva)

		I faza	II faza	III faza	IV faza	V faza
<i>Cu</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	0,29 $\pm$ 1,91	0,50 $\pm$ 1,09	8,80 $\pm$ 6,83	0,48 $\pm$ 0,58	6,68 $\pm$ 11,48
	%	<b>1,72</b>	<b>2,95</b>	<b>52,53</b>	<b>2,89</b>	<b>39,89</b>
<i>Cr</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	0,26 $\pm$ 0,14	0,31 $\pm$ 0,18	2,88 $\pm$ 1,54	0,74 $\pm$ 0,30	8,32 $\pm$ 5,06
	%	<b>2,05</b>	<b>2,50</b>	<b>23,01</b>	<b>5,92</b>	<b>66,57</b>
<i>Zn</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	1,52 $\pm$ 5,05	4,86 $\pm$ 11,46	16,23 $\pm$ 11,40	1,76 $\pm$ 2,74	31,41 $\pm$ 20,10
	%	<b>2,72</b>	<b>8,71</b>	<b>28,09</b>	<b>3,16</b>	<b>56,31</b>
<i>Pb</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	0,43 $\pm$ 0,23	2,90 $\pm$ 8,23	3,25 $\pm$ 2,12	0,80 $\pm$ 0,87	4,27 $\pm$ 4,00
	%	<b>3,70</b>	<b>24,89</b>	<b>27,90</b>	<b>6,82</b>	<b>36,69</b>
<i>Cd</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	0,05 $\pm$ 0,03	0,06 $\pm$ 0,03	<gd*	<gd*	<gd*
	%	<b>45,45</b>	<b>54,55</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<i>Fe</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	2,73 $\pm$ 3,21	429 $\pm$ 726	5584 $\pm$ 2687	374 $\pm$ 1171	10765 $\pm$ 6316
	%	<b>0,02</b>	<b>2,50</b>	<b>32,55</b>	<b>2,18</b>	<b>62,76</b>
<i>Mn</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	16,7 $\pm$ 17,2	233 $\pm$ 148	51,8 $\pm$ 33,1	14,0 $\pm$ 20,7	79,3 $\pm$ 43,1
	%	<b>4,24</b>	<b>58,98</b>	<b>13,12</b>	<b>3,56</b>	<b>20,11</b>
<i>Ni</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	0,31 $\pm$ 0,14	2,61 $\pm$ 2,08	7,32 $\pm$ 3,78	2,63 $\pm$ 2,32	8,04 $\pm$ 4,81
	%	<b>1,47</b>	<b>12,48</b>	<b>35,01</b>	<b>12,56</b>	<b>38,47</b>
<i>Ca</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	48788 $\pm$ 19914	77974 $\pm$ 38697	<gd	2326 $\pm$ 4483	10709 $\pm$ 14191
	%	<b>34,90</b>	<b>55,78</b>	<b>0,00</b>	<b>1,66</b>	<b>7,66</b>
<i>Mg</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	902 $\pm$ 784	6222 $\pm$ 5142	1111 $\pm$ 957	484 $\pm$ 208	4290 $\pm$ 2370
	%	<b>6,93</b>	<b>47,82</b>	<b>8,49</b>	<b>3,72</b>	<b>32,98</b>
<i>K</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	131 $\pm$ 206	11,0 $\pm$ 13,7	114 $\pm$ 150	113 $\pm$ 209	799 $\pm$ 669
	%	<b>11,18</b>	<b>0,94</b>	<b>9,80</b>	<b>9,65</b>	<b>68,43</b>
<i>Al</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	21,98 $\pm$ 28,24	392 $\pm$ 471	2949 $\pm$ 2460	491 $\pm$ 1175	10800 $\pm$ 6559
	%	<b>0,15</b>	<b>2,67</b>	<b>20,12</b>	<b>3,35</b>	<b>73,71</b>
<i>Ti</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	4,54 $\pm$ 2,11	17,5 $\pm$ 23,6	48,2 $\pm$ 38,4	12,0 $\pm$ 39,2	373 $\pm$ 209
	%	<b>1,00</b>	<b>3,85</b>	<b>10,59</b>	<b>2,65</b>	<b>81,92</b>
<i>Li</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	0,99 $\pm$ 0,30	1,77 $\pm$ 1,94	3,39 $\pm$ 2,55	1,76 $\pm$ 1,86	10,8 $\pm$ 5,74
	%	<b>5,30</b>	<b>9,46</b>	<b>18,09</b>	<b>9,39</b>	<b>57,80</b>
<i>Si</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	175 $\pm$ 101	1047 $\pm$ 850	5191 $\pm$ 3454	2500 $\pm$ 1159	4908 $\pm$ 4595
	%	<b>1,27</b>	<b>7,58</b>	<b>37,56</b>	<b>18,09</b>	<b>35,51</b>
<i>V</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	6,63 $\pm$ 4,19	9,88 $\pm$ 10,22	35,3 $\pm$ 14,2	4,18 $\pm$ 2,52	37,4 $\pm$ 36,2
	%	<b>7,10</b>	<b>10,58</b>	<b>37,80</b>	<b>4,48</b>	<b>40,05</b>
<i>As</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	<gd*	0,10 $\pm$ 0,25	0,07 $\pm$ 0,11	<gd	0,07 $\pm$ 0,10
	%	<b>0,00</b>	<b>41,95</b>	<b>28,91</b>	<b>0,00</b>	<b>29,13</b>
<i>Hg</i>	$\text{mg kg}^{-1}$	<gd	0,004 $\pm$ 0,003	<gd	<gd	0,057 $\pm$ 0,064
	%	<b>0,00</b>	<b>6,47</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>93,53</b>

\* manje od granice detekcije



Slika 13. Raspodela ekstrahovanog sadržaja makroelemenata po fazama sekvencijalne ekstrakcije. Objasnjenje: duž x-ose su prikazane faze ekstrakcije (obeležene brojevima od 1 do 5); duž y-ose je prikazan sadržaj ekstrahovanog elementa, izražen u %.

Na Slici 13 je prikazana raspodela sadržaja makroelementa (Fe, Mn, Ca, Mg, K, Al, Ti, Li i Si) po fazama sekvencijalne ekstrakcije u sedimentu Tise i Pančeva. Analizom rezultata uporedne analize sadržaja ovih elemenata u ispitivanim uzorcima sedimenta može se uočiti sledeće:

**Gvožđe (Fe):** Najveći sadržaj gvožđa je ekstrahovan u petoj, trećoj i drugoj fazi sekvencijalne ekstrakcije. U mobilnijim frakcijama (2. i 3.), Fe je značajnije prisutno u sedimentu Tise, dok su kristalni oksidi Fe značajniji oblik pojavljivanja Fe u aluvijalnom sedimentu Pančeva (veći procenat ekstrahovanog Fe iz sedimenta Pančeva u odnosu na sediment Tise). Značajna ekstrakcija Fe u drugoj, lako reducibilnoj fazi je posledica rastvaranja amorfnih Fe oksihidroksida (Sánchez *et al.*, 2005). Sadržaj izmenjivog, kao i organski vezanog Fe je mnogo manji u odnosu na oksidno vezano Fe, tako da organska i izmenjiva frakcija nemaju veliki značaj kao supstrati gvožđa u ispitivanim sedimentima. Ova raspodela ukazuje da Fe dominantno reprezentuje okside u ispitivanim sedimentima.

**Mangan (Mn):** Najveći deo Mn je ekstrahovan u drugoj fazi ekstrakcije u oba tipa sedimenta, što ukazuje da je Mn dominantno prisutan u obliku oksida. Rezultati Sánchez *et al.* (2005) pokazuju da je ekstrahovan Mn u drugoj fazi najvećim delom poreklom iz amorfnih Mn oksihidroksida. U sedimentu Tise, značajan deo Mn je ekstrahovan u prvoj fazi ekstrakcije. Mn je ekstrahovan i u ostalim fazama, ali je ekstrahovan sadržaj bio manji od 10% za svaku fazu pojedinačno u sedimentu Tise. U sedimentu Pančeva, Mn je značajno vezan i u petoj i trećoj fazi ekstrakcije, dok je njegov ekstrahovan sadržaj u prvoj i četvrtoj frakciji manji od 5%. Može se reći da su mobilnije frakcije Mn znatno zastupljene u sedimentu Tise, dok je u sedimentu Pančeva deo Mn prisutan i u imobilnoj, petoj frakciji. Ovi rezultati ukazuju na postojanje antropogenih izvora Mn u slivu reke Tise. Treba takođe istaći i da je skoro isti procenat Mn ekstrahovano u drugoj fazi ekstrakcije u oba tipa sedimenta.

**Kalcijum (Ca):** Kalcijum je u najvećem procentu ekstrahovan u 1. i 2. fazi ekstrakcije i neznatno u 4. i 5. fazi. U sedimentu Tise, mnogo veći procenat Ca je izmenjivo vezan (1. faza) u odnosu na karbonatno vezani Ca (2. faza), dok je u sedimentu

Pančeva, mnogo veći procenat Ca vezan karbonatno u odnosu na izmenjivi. Različita raspodela Ca u sedimentu Pančeva i Tise može biti posledica mnogo intenzivnijih interakcija koja se dešavaju između rečne vode i rečnog sedimenta, kao i promene uslova sredine (pH, Eh) u uzorcima Tise u odnosu na interakcije između podzemne vode i aluvijalnog sedimenta Pančeva.

Veliki procenat ekstrahovanog Ca u prvoj frakciji ukazuje na značajno prisustvo gipsa u svim horizontima. Takođe, prisustvo izmenjivog Ca je posledica desorpcije i oslobađanja sa minerala gline, obzirom da je poznato da je Ca jedan od elemenata koji se nalazi u međuprostoru minerala gline (Sánchez *et al.*, 2005). Veliki procenat ekstrahovanog Ca u drugoj fazi ukazuje na značajno prisustvo kalcita u ispitivanom sedimentu (Sánchez *et al.*, 2005).

Mnogo veći procenat ekstrahovanog Ca u drugoj fazi ekstrakcije iz aluvijalnog sedimenta Pančeva je u skladu sa rezultatima dobijenim rendgenskom difrakcionom analizom, kojom je pokazano da je mnogo veći sadržaj kalcita u ispitivanim uzorcima aluvijalnog sedimenta Dunava u Pančevu u odnosu na sediment Tise. Veći sadržaj kalcita u aluvijalnom sedimentu može biti uslovljen uzimanjem uzoraka sedimenta na mnogo većim dubinama, obzirom da se karbonati talože uglavnom u alkalnim sredinama.

**Magnezijum (Mg):** Dominantno vezivanje Mg u oba tipa sedimenta je u 2. i 5. fazi, što je posledica prisustva Mg u sedimentu u formi karbonata ili silikata. Prisustvo ekstrahovanog Mg u petoj fazi je posledica delimičnog razaranja minerala gline upotrebom 6M HCl, što je u skladu sa rezultatima Sánchez *et al.* (2005). U nešto većem procentu, Mg je prisutan u formi karbonata u sedimentu Pančeva, dok je u sedimentu Tise značajnije prisustvo silikatno vezanog Mg. Treba istaći da razlike u sadržaju ekstrahovanog Mg u 2. i 5. fazi nisu velike. Sadržaj ekstrahovanog Mg u ostalim fazama ekstrakcije je mnogo manji u odnosu na 2. i 5. fazu, i uglavnom je manji od 10%.

**Kalijum (K):** Raspodela ekstrahovanog K po fazama sekvencijalne ekstrakcije ukazuje da je ovaj element ekstrahovan u najvećem procentu u 5. fazi, što je posledica delimičnog razaranja silikata u ovoj frakciji. Upotrebom 6M HCl, koja se koristi za ekstrakciju u petoj fazi, a koja je primenjena i u ovom radu, pored razaranja kristalnih Fe

oksida, dolazi i do delimičnog razaranja i nekih minerala glina (Sánchez *et al.*, 2005). Deo K je ekstrahovan i u ostalim fazama ekstrakcije, ali mnogo manje u odnosu na 5. fazu i raspodela je prilično ujednačena u oba tipa sedimenta.

**Aluminijum (Al):** Najveći deo Al je silikatno vezan u oba tipa sedimenta (najveći procenat Al je ekstrahovanu 5. fazi sekvencijalne ekstrakcije), dok je deo Al prisutan i u formi oksida. Prisustvo ekstrahovanog Al u petoj fazi je posledica delimičnog razaranja minerala gline upotrebom 6M HCl, što je u skladu sa rezultatima Sánchez *et al.* (2005). Obzirom da je oksalatni reagens (amonijum oksalat/oksalna kiselina), koji je primenjen u trećoj fazi ekstrakcije, veoma efikasno sredstvo za ekstrakciju amorfnih oksida aluminijuma, moguće je zaključiti da je Al u ispitivanim sedimentima značajano prisutan i u obliku amorfnih oksida. U sedimentu Tise je nešto veći sadržaj oksidno vezanog Al u odnosu na sediment Pančeva.

**Titan (Ti):** Najveći procenat Ti je prisutan u formi silikata u ispitivanim uzorcima sedimenta. Deo Ti je ekstrahovan i u trećoj fazi ekstrakcije, dok je u ostalim fazama ekstrakcije, Ti ekstrahovan u malom procentu. Dominantna ekstrakcija Ti u najimobilnijoj fazi ekstrakcije je posledica stabilnosti minerala Ti, obzirom da su minerali ovog elementa najstabilniji minerali u zemljišnoj sredini.

**Litijum (Li):** U ispitivanim uzorcima sedimenta, Li je najznačajnije prisutan u formi silikata. Prisustvo ekstrahovanog Li i u ostalim fazama ekstrakcije, činjenica u mnogo manjim koncentracijama, može biti posledica delimičnog rastvaranja silikata tokom primene različitih ekstrakcionih sredstava. Raspodela Li po fazama sekvencijalne ekstrakcije je dosta slična u oba tipa sedimenta.

**Silicijum (Si):** Silicijum je ekstrahovan u svim fazama sekvencijalne ekstrakcije, pri čemu je najmanji sadržaj Si ekstrahovan u 1. fazi. Može se uočiti da je Si dominantno prisutan u formi silikata i oksida u ispitivanim sedimentima. Ekstrakcija Si u četvrtoj fazi ekstrakcije može ukazati na postojanje asocijacija alumosilikati-organska materija. Pored toga što je gradivni element silikatnih minerala, silicijum se može javiti u obliku svojih

koloidnih hidratiranih oksida, koji imaju određen značaj u sorptivnim procesima (Polić, 1991), što može da potvrdi pretpostavku o delimično oksidnoj prirodi Si u ispitivanom sedimentu. Prilično ujednačena raspodela Si po fazama u oba tipa sedimenta, pri čemu je u sedimentu Pančeva nešto veći procenat elementa ekstrahovan u 3. i 5. fazi u odnosu na sediment Tise, a u 2. i 5. fazi, veći je procenat ekstrahovanog Si u sedimentu Tise.

Na Slici 14 je prikazana raspodela sadržaja ekstrahovanih mikroelementa (Cu, Zn, Cr, Pb, Cd, Ni, V, As i Hg) po fazama sekvencijalne ekstrakcije u sedimentu Tise i Pančeva. Na osnovu raspodele sadržaja ovih elemenata po fazama u ispitivanim uzorcima sedimenta moguće je uočiti sledeće:

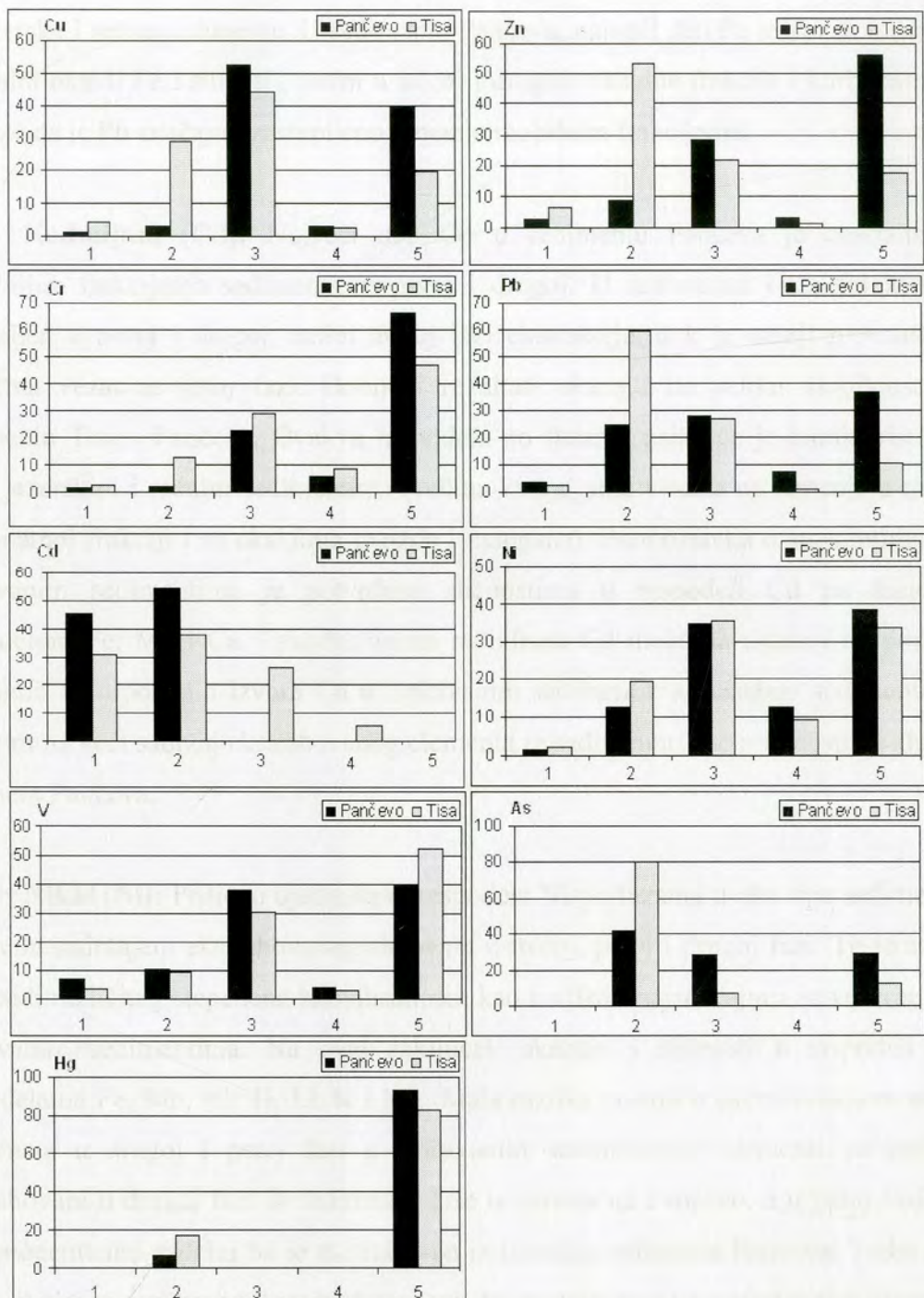
**Bakar (Cu):** Najveći sadržaj Cu u oba tipa sedimenta je ekstrahovan u trećoj fazi ekstrakcije, u kojoj se rastvaraju delimično kristalisani oksidi Fe. Raspodela ekstrahovanog sadržaja Cu po fazama ekstrakcije je slična raspodeli Fe, što ukazuje na značaj oksida Fe u vezivanju i geohemiji Cu. U sedimentu Tise, značajna je ekstrakcija i u 2. i nešto manje u 5. fazi ekstrakcije, a u sedimentu Pančeva, Cu je značajno vezan u petoj fazi ekstrakcije. Uopšteno, može se zaključiti da je Cu više vezan u mobilnijim frakcijama u sedimentu Tise u odnosu na sediment Pančeva. Ovakva raspodela po fazama je posledica intenzivnijih interakcija koja se dešavaju između rečne vode i rečnog sedimenta i promena uslova sredine (pH, Eh) u uzorcima Tise u odnosu na interakcije između podzemne vode i aluvijanog sedimenta Pančeva. Takođe, ova raspodela ukazuje i na verovatno postojanje antropogenih izvora ovog elementa u sedimentu Tise. U literaturi (Prusty *et al.*, 1994) je pokazano da vezivanje Cu za karbonatne minerale i okside gvožđa i mangana ukazuje na zagađenost rečnog sistema baznim (osnovnim) rudarstvom.

**Cink (Zn):** Najveći sadržaj Zn iz sedimenta Tise je ekstrahovan u drugoj fazi ekstrakcije (>50%), zatim u trećoj i petoj fazi ekstrakcije, dok je iz sedimenta Pančeva >50% Zn ekstrahovano u petoj fazi ekstrakcije, zatim u trećoj i drugoj ekstrakcionoj fazi. Ova raspodela je u skladu sa najčešćim asocijacijama ovog elementa u zemljištu, a to su asocijacije sa oksidima Fe, Mn i Al i mineralima gline. Uočena sličnost u raspodeli ekstrahovanog Zn po fazama sekvencijalne ekstrakcije sa raspodelom Fe, Mn i Mg,

potvrđuje značaj navedenih supstrata za vezivanje Zn. U sedimentu Tise, Zn je više vezan u mobilnijim frakcijama u odnosu na sediment Pančeva. Oksidi Fe i Mn imaju veliki značaj u vezivanju Zn, pri čemu su mobilnije frakcije ovih oksida značajniji supstrati Zn u sedimentu Tise. Ovaj značaj mobilnijih frakcija je očekivana, obzirom da se veći deo Zn u rečnim sedimentima nalazi u rastvornom obliku, vezan za okside Fe i Mn, kao i karbonate. Takođe, ova distribucija, koja je u skladu sa rezultatima drugih autora za zagađene rečne sisteme (Prusty *et al.*, 1994), ukazuje na prisutne antropogene izvore ovog elementa u sedimentu Tise.

**Hrom (Cr):** Najveći procenat Cr je ekstrahovan u petoj i trećoj fazi ekstrakcije (oksid Fe, delimično kristalisani i kristalisani i slikati), dok je u ostalim frakcijama ekstrahovan mnogo manji sadržaj ovog elementa. Ova raspodela je u skladu sa podacima iz literature, koji pokazuju da je veći deo Cr koji se u zemljištu nalazi u formi  $Cr^{3+}$  ulazi u sastav minerala i obrazuje različite  $Cr^{3+}$ - i  $Fe^{3+}$ - okside. Deo Cr je vezan u drugoj i četvrtoj fazi, dok je sadržaj Cr izmenjivo vezanog mali. Preko 60% Cr je u sedimentu Pančeva vezano u petoj fazi, a u sedimentu Tise, procenat je preko 40. Raspodela sadržaja ekstrahovanog hroma po fazama je slična raspodeli Fe, kao i raspodeli Al, Ti, Li, K i Mg. Ova raspodela ukazuje na značaj oksida i silikata za vezivanje hroma, kao i značajno geohemijsko poreklo hroma u ispitivanim sedimentima.

**Olovo (Pb):** Najviše Pb je ekstrahovano u drugoj, trećoj i petoj fazi ekstrakcije, manji sadržaj u četvrtoj i neznatno u prvoj fazi. Raspodela ekstrahovanog Pb je u skladu sa najčešće prisutnim formama ovog elementa u zemljištu i sedimentima, a to su karbonati Pb, zatim vezivanje na mineralima gline, kao i oksidima Fe i Mn. Na ovaj zaključak ukazuju i sličnosti u raspodeli Pb sa raspodelama Fe, Mn, Al, Ti, Li, K i Mg. U distribuciji Pb po frakcijama postoji razlika u sedimentu Pančeva i sedimentu Tise; u sedimentu Tise, najznačajnije je vezivanje Pb u mobilnijim frakcijama (oko 60% u drugoj fazi i oko 20% u trećoj), što ukazuje na to da je Pb vezano za amorfne i delimično



Slika 14. Raspedela ekstrahovanog sadržaja mikroelemenata po fazama sekvencijalne ekstrakcije. Objašnjenje: duž x-ose su prikazane faze ekstrakcije (obeležene brojevima od 1 do 5); duž y-ose je prikazan sadržaj ekstrahovanog elementa, izražen u %.

kristalisane okside Fe i Mn, kao i za karbonate, i da lako može doći do njegove mobilizacije promenom uslova u spoljašnjoj sredini. Ovakva raspodela je karakteristična



za jezerske i rečne sedimente. U sedimentu Pančeva, najveći deo Pb je vezan u petoj fazi (kristalni oksidi Fe i silikati), zatim u trećoj i drugoj (oksidne frakcije i karbonatna), što ukazuje da je Pb značajno zastupljeno u manje mobilnim frakcijama.

**Kadmijum (Cd):** Najveći deo Cd u sedimentu Pančeva je ekstrahovan u mobilnijim frakcijama sedimenta, u prvoj i drugoj. U sedimentu Tise, Cd je najviše zastupljen u prvoj i drugoj, zatim trećoj fazi ekstrakcije, dok je manji procenat ovog elementa vezan u petoj fazi. Dobijeni rezultati ukazuju na veliku mobilnost Cd u sedimentu Tise i Pančeva. Ovakva raspodela po fazama najčešće je karakteristična za Cd u jezerskim i rečnim sedimentima (većina kadmijuma vezana na izmenjiva mesta, u karbonatnoj frakciji i sa oksidima gvožđa i mangana). Pretpostavka o supstratima Cd u ispitivanim sedimentima je potvrđena sličnostima u raspodeli Cd po fazama sa raspodelom Fe, Mn i Ca. Takođe, velika mobilnost Cd može da ukaže i na postojanje značajnih antropogenih izvora Cd u ispitivanim sedimentima, posebno sedimentu Tise, obzirom na veći sadržaj ekstrahovanog elementa iz sedimenta Tise u odnosu na aluvijalni sediment Pančeva.

**Nikal (Ni):** Prilično ujednačena raspodela Ni po fazama u oba tipa sedimenta, sa najvećim sadržajem ekstrahovanog elementa u trećoj, petoj i drugoj fazi. To ukazuje da su oksidi različitog stepena kristalisanosti, kao i silikati najznačajniji za vezivanje Ni u ispitivanim sedimentima. Na ovaj zaključak ukazuju i sličnosti u raspodeli Ni sa raspodelama Fe, Mn, Al, Ti, Li, K i Mg. Mala razlika postoji u ekstrahovanom sadržaju elemenata u drugoj i petoj fazi u ispitivanim sedimentima; elementi su značajnije ekstrahovani u drugoj fazi iz sedimenta Tise u odnosu na Pančevo, a u petoj fazi, nešto veći procentualni sadržaj Ni je ekstrahovan iz uzoraka sedimenta Pančeva. Treba takođe istaći, da je za razliku od drugih elemenata, Ni ekstrahovan i u četvrtoj fazi ekstrakcije, odnosno da je Ni značajno vezan i za organsku supstancu u sedimentu Tise i Pančeva.

**Vanadijum (V):** Najznačajnija ekstrakcija V je u trećoj i petoj fazi, dok je u ostalim fazama, ekstrakcija bila ispod 10 %. Sličnu raspodelu po fazama kao i vanadijum imaju Fe, Mn, Al, Ti, Li, K i Mg, koji su poznati kao elementi koji reprezentuju okside i

silikate u sedimentima. Za razliku od ostalih elemenata, V je više ekstrahovan u mobilnijim frakcijama (1-3) iz sedimenta Pančeva u odnosu na sediment Tise, dok je iz sedimenta Tise, V više ekstrahovan u petoj fazi. To ukazuje da u aluvijalnom sedimentu na lokalitetu Pančeva, V ima nešto veću mobilnost, kao i da postoje značajni antropogeni izvori ovog elementa. Obzirom da je aluvijalni sediment uzorkovan u blizini Rafinerije nafte Pančevo i Petrohemije, ovakva raspodela vanadijuma može da ukaže na postojanje kontaminacije sirovom naftom, obzirom da se V često koristi kao traser zagađenja sirovom naftom u raznim sredinama.

**Arsen (As):** Arsen je ekstrahovan u drugoj, trećoj i petoj fazi ekstrakcije, pri čemu je najveći sadržaj ekstrahovan u drugoj fazi. Ova raspodela ukazuje da je As značajno prisutan u formi karbonata, dok se deo As nalazi u obliku oksida. Karbonatna priroda As je posledica bazne reakcije koju ima najveći procenat zemljišta u Vojvodini, a pokazano je takođe i značajno prisustvo  $\text{CaCO}_3$  u ispitivanom aluvijalnom sedimentu (rendgenografska difrakciona analiza), kao i u zemljištu Vojvodine (Kostic, 2001; Kastori, 1993). U kiselim zemljištima, glavne forme arsena su Al i Fe arsenati ( $\text{AlAsO}_4$  and  $\text{FeAsO}_4$ ), dok u alkalnim i zemljištima bogatim krečnjakom, glavna forma je  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ , što uslovljava i prisustvo As u formi karbonata u sedimentu Pančeva (Ferguson, 1990). Treba istaći da je iz sedimenta Tise As dominantno ekstrahovan u drugoj fazi, dok je u znatno manjem procentu ekstrahovan u trećoj i petoj, dok je u sedimentu Pančeva, prilično ujednačen procentualni sadržaj ekstrahovanog elementa u sve tri faze, sa nešto većom ekstrakcijom u drugoj fazi.

**Živa (Hg):** Najznačajnija ekstrakcija Hg je u petoj fazi, sa preko 80% ekstrahovanog elementa u oba tipa sedimenta, što ukazuje na jaku asocijaciju između Hg i kristalisanih Fe oksida. Deo Hg je ekstrahovan i u drugoj frakciji, pri čemu u većem procentu iz sedimenta Pančeva u odnosu na sediment Tise, što može da ukaže i na značaj karbonata kao supstrata Hg. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima Sánchez *et al.* (2005), gde je pokazano da je najveći procenat Hg iz zemljišta ekstrahovan sa 6M HCl (82%). Visok procenat Hg ekstrahovan sa 6MHCl može biti objašnjen jakim kapacitetom vezivanja kristalnih Fe oksihidroksida, kao i rastvorljivošću metacinabara (*crnobojeni*

HgS) u 6M HCl, što je pokazano i u literaturi Sánchez *et al.* (2005). Sadržaj ekstrahovane Hg u ostalim frakcijama je zanemarljiv, što ukazuje da Hg nije lako dostupna u ispitivanim sedimentima, što je u skladu sa rezultatima Sánchez *et al.* (2005).

## 5.5. Uporedna analiza ukupnog sadržaja metala primenom metode totalnog razaranja i sekvencijalne ekstrakcije

Ukupan sadržaj ekstrahovanih elemenata u ovom radu je definisan kao suma elemenata ekstrahovanih u pet ekstrakcionih faza. Sadržaj elemenata koji se dobije na ovaj način često se naziva i "pseudo-ukupan" sadržaj, obzirom da se silikati samo delimično razaraju tokom ekstrakcije. Sa ciljem procene efikasnosti ekstrahovanja elemenata primenom sredstava za ekstrakciju u sekvencijanoj ekstrakciji, koja je korištena u ovom istraživanju, kao i opravdanosti upotrebe termina "ukupan sadržaj elemenata" za ukupan ekstrahovan sadržaj elemenata u svih pet faza ekstrakcije, izvedena je uporedna analiza rezultata za sadržaj Zn, Cd, Pb, Ni, Cu, Cr, Fe, Mn i Mg u sedimentu Tise primenom dve metode, sekvencijalne ekstrakcije i totalnog razaranja. Analiza je izvedena na 11 odabranih uzoraka sedimenta.

Vrednosti za ukupno ekstrahovan sadržaj elemenata tokom sekvencijalne ekstrakcije (obeležene kao SE) i rezultati za sadržaj elemenata dobijen metodom totalnog razaranja (obeležene kao TR) su prikazane u Prilogu br. 2 i Slici 15. Za svaki uzorak sedimenta, izračunat je odnos sadržaja elemenata dobijenih metodom SE i sadržaja elemenata dobijenih metodom TR. Dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 41 kao % za svaki element pojedinačno.

**Cink (Zn):** Srednja vrednost odnosa ukupno ekstrahovanog Zn primenom SE i sadržaja Zn dobijenog primenom TR metoda je 116,0% (Tabela 21). Najmanje vrednosti su 73,18% i 75,86%, pri čemu su ostale vrednosti odnosa bile veće od 90%. Moguće je zaključiti da Zn nije značajno vezan za silikate, kao i da se Zn skoro u potpunosti ekstrahuje primenom reagenasa u opisanoj metodi sekvencijalne ekstrakcije. Ovaj rezultat

je u skladu sa halkofilnom prirodom ovog elementa, kao i njegovom raspodelom po frakcijama.

Tabela 21. Odnos sadržaja ekstrahovanih elemenata primenom metode sekvencijalna ekstrakcija (SE) i sadržaja elemenata dobijenih metodom totalnog razaranja (TR) u %.

BU <sup>3</sup>		Zn	Cd	Pb	Ni	Cu	Cr	Fe	Mn	Mg
1	TDS 19	73,18 <sup>1</sup>	60,00	62,30	40,92	58,02	37,98	63,65	75,27	106,9
2	TDS 20	117,9	82,37	117,2	91,24	131,6	54,82	91,99	197,8	110,5
3	TDS 21	192,0	139,6	179,2	85,06	258,2	92,31	134,6	176,1	122,6
4	TDS 22	91,77	122,6	104,1	41,87	89,76	50,70	76,68	99,91	94,23
5	TDS 17	75,86	62,22	55,35	54,79	62,88	40,32	67,92	94,60	87,07
6	TDS 24	90,76	65,47	81,70	52,29	96,23	41,96	75,71	100,3	101,43
7	TPS 3	106,6	94,09	95,70	77,73	94,53	42,40	84,48	105,2	88,31
8	TPS 11	178,9	151,3	169,4	78,53	184,3	64,71	127,38	149,2	118,3
9	TPS 15	113,7	106,6	118,9	56,64	75,00	55,21	83,62	103,6	90,78
10	TPS 17	139,5	76,07	145,0	124,5	191,2	79,93	101,4	145,0	105,2
11	TPS 18	95,92	68,79	64,38	63,83	91,51	45,08	72,04	91,61	90,90
AM <sup>2</sup>		116,0	93,56	108,5	69,76	121,2	55,04	89,04	121,7	101,5

<sup>1</sup>odnos  $[M]_{SE} / [M]_{TR}$ ;  $[M]_{SE}$  je sadržaj metala dobijen metodom SE;  $[M]_{TR}$  je sadržaj metala dobijen metodom TR.

<sup>2</sup>aritmetička sredina vrednosti odnosa  $[M]_{SE} / [M]_{TR}$

<sup>3</sup>broj uzorka

**Kadmijum (Cd):** Odnos ekstrahovanog sadržaja Cd primenom SE i TR je u intervalu od 60,00 % do 151,3 %, a srednja vrednost iznosi 93,56 % (Tabela 21). Samo u četiri uzorka sedimenta, odnos je bio manji od 80 %, što je u skladu sa halkofilnom prirodom ovog elementa. Rezultati ukazuju da se Cd efikasno ekstrahuje primenom metode SE. Takođe, silikati nemaju veliki značaj kao supstrati Cd, kao i za njegovu imobilizaciju u sedimentu

**Olovo (Pb):** Odnos ekstrahovanih sadržaja elementa primenom SE i TR je u intervalu od 55,35 do 179,2 %, a srednja vrednost je 108,5 % (Tabela 21). Samo za tri uzorka sedimenta, ovaj odnos je bio manji od 80%, a za većinu uzoraka sedimenta, odnos je bio veći od 100%. Olovo ima halkofilnu prirodu i silikati nisu značajni supstrati ovog elementa.

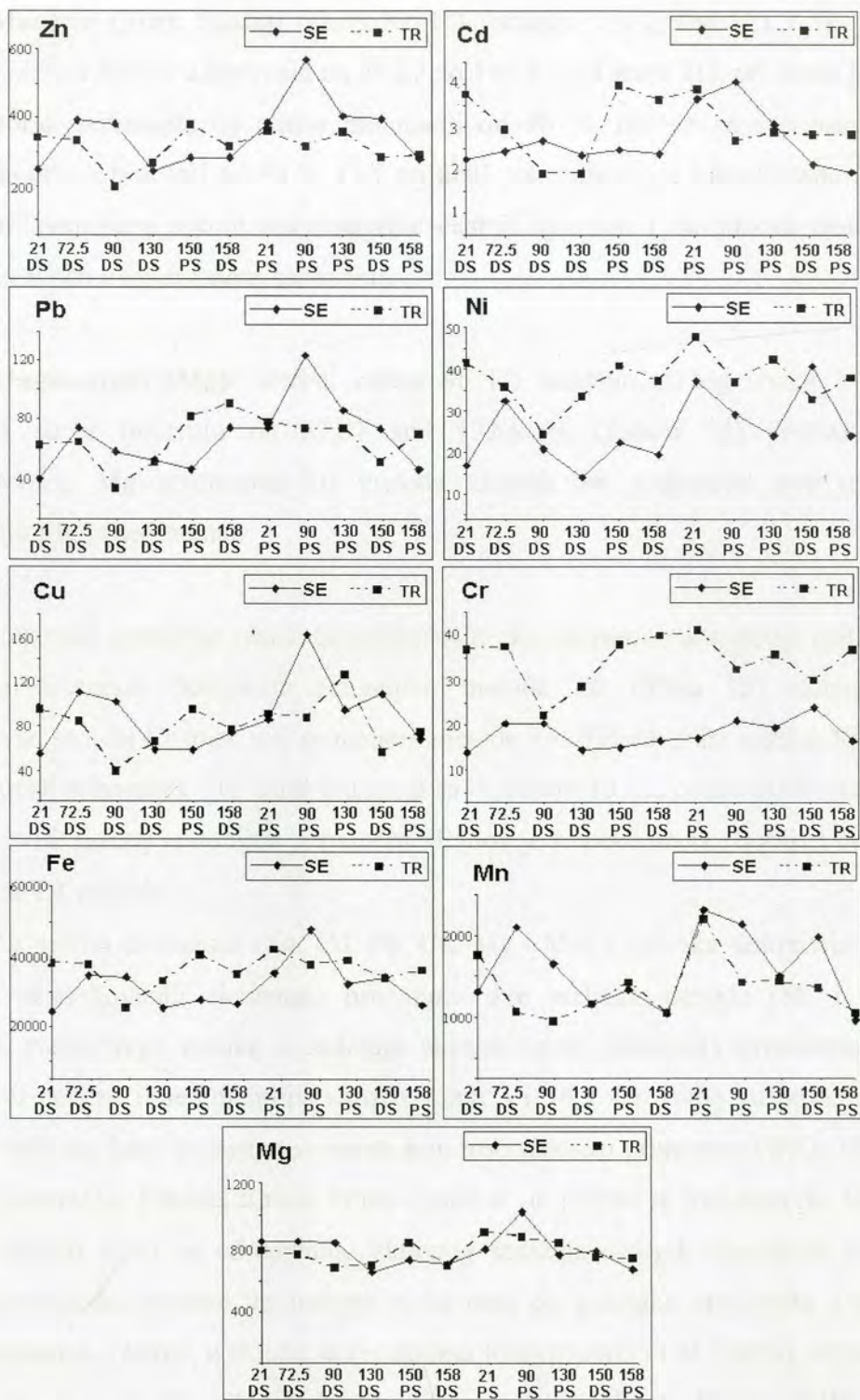
**Nikal (Ni):** Srednji odnos sadržaja ekstrahovanih elemenata primenom SE i TR metoda je 69,76 %, a vrednosti su bile u intervalu od 40,92 to 124,5 % (Tabela 21). Nikal

ima sidreofilnu i delimično halkofilnu prirodu. U većini uzoraka sedimenta (8 uzoraka), odnos ekstrahovanog Ni koristeći metode SE i TR je manji od 80 %. Ovi rezultati ukazuju da silikati imaju značaj za vezivanje Ni u ispitivanom sedimentu. U nekim uzorcima sedimenta, odnos sadržaja ekstrahovanog Ni je veći od 85 %, što može biti posledica prisustva drugih supstrata koji su značajni za vezivanje Ni.

**Hrom (Cr):** Srednji odnos između sadržaja ekstrahovanog Cr primenom SE i TR metoda je 55,04 %. Ova vrednost je najmanja u odnosu na vrednosti za druge analizirane elemente. Za ispitivane uzorke sedimenta, odnos između određivanih elemenata primenom SE i TR je bio u intervalu od 37,98 to 92,31 % (Tabela 21). Skoro u svim uzorcima sedimenta, osim u jednom, ovaj odnos je bio manji od 80 %. Ovi rezultati ukazuju da je značajan deo Cr vezan za silikatni matriks, što je posledica litofilne prirode ovog elementa.

**Bakar (Cu):** Odnos između ekstrahovanog Cu primenom SE i TR metoda je od 58,02 do 258,2 %, pri čemu je srednja vrednost bila 121,2 % (Tabela 21). Samo u tri uzorka sedimenta, procenat ekstrahovanog sadržaja elemenata je bio manji od 80 %, dok je za druge uzorke sedimenta odnos sadržaja ekstrahovanih elemenata bio znatno veći. Obzirom da je Cu halkofilni element, silikati nisu značajni akumulatori ovog elementa u ispitivanom sedimentu.

**Gvožđe (Fe):** Srednji odnos SE/TR sadržaja 89,04 %. Vrednosti ovog odnosa su bile u intervalu od 63,65 do 134,6% (Tabela 21). Samo u pet uzoraka sedimenta, taj procenat je bio manji od 80 %. Fe je siderofilni element i primenom reagenasa tokom SE, oksidi Fe različitog stepena kristalnosti se veoma efikasno razaraju.



Slika 15. Rezultati za sadržaj metala u sedimentu. Vrednosti za SE predstavljaju ukupnu količinu ekstrahovanih elemenata i definisani su kao suma elemenata ekstrahovanih u pet frakcija; vrednosti TR predstavljaju sadržaj elemenata dobijen metodom totalnog razaranja. Objašnjenje: duž y-ose je prikazan sadržaj elemenata u mg kg<sup>-1</sup>; duž x-ose su prikazani lokaliteti na kojima su uzeti uzorci sedimenta. Označavanje lokaliteta: brojevi duž x-ose predstavljaju rastojanje od ušća Tise u Dunav (u km); DS-dubinski sediment i PS-površinski sediment.

**Mangan (Mn):** Srednji odnos SE/TD sadržaja Mn iznosi 121,7 %. Vrednosti SE/TD sadržaja su bile u intervalu od 75,27 do 197,8 % (Tabela 21), pri čemu je za samo jedan uzorak sedimenta taj odnos bio manji od 80 %, dok je za sve ostale uzorke sedimenta odnos bio veći od 90 %. Ovi rezultati pokazuju da se Mn efikasno ekstrahuje primenom reagenasa tokom sekvencijalne ekstrakcije, kao i da silikati nisu značajni akumulatori Mn u ispitivanom sedimentu.

**Magnezijum (Mg):** Srednji odnos SE/TD sadržaja za Mg iznosi 101,5 %, a vrednosti su u intervalu od 87,07 and 122,6 % (Tabela 21). Veliki procenat ekstrahovanog Mg primenom SE metoda ukazuje na pogodnost ove metode za ekstrakciju Mg iz sedimenta.

Rezultati poređenja rezultata sadržaja Cr, ekstrahovanog primenom metode SE sa sadržajem elementa dobijenim primenom metode TR (Slika 15) ukazuju da je ekstrahovan sadržaj Cr uvek viši primenom metode TR. Takođe, viši sadržaj Ni je takođe dobijen uvek primenom TR, osim u uzorku sa oznakom 10. Za ostale elemente, u nekim uzorcima viši sadržaj je dobijen primenom SE, dok je za neke uzorke dobijen veći sadržaj primenom TR metoda.

Za većinu elemenata (Zn, Cd, Pb, Cu, Mg i Mn) i uzoraka sedimenta, razlike u sadržaju ekstrahovanih elemenata primenom dve različite metode (SE i TR) nisu značajne. Nešto veće razlike u sadržaju ekstrahovanih elemenata primenom ove dve metode su uočene u sedimentima sa oznakama 3 i 10 i verovatno su posledica malog sadržaja silikata, kao i prisustva supstrata koji nisu razoreni primenom  $\text{HNO}_3$  i HF tokom totalnog razaranja. Takođe, u radu Rönkkömäki *et al.* (2008) je istaknuto da, iako se HF kiselina koristi često za određivanje ukupnog sadržaja mnogih elemenata vezanih za silikatne minerale, njenom upotrebom može doći do gubitaka elemenata u tragovima tokom razaranja. Naime, u skladu sa rezultatima Rönkkömäki *et al.* (2008), relativno mali prinos za većinu određivanih metala nakon razaranja sa  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ , kao i  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$  kiselinama je verovatno posledica formiranja nerastvorljivog  $\text{CaF}_2$ , sa kojim se koprecipituju metali. Ova pojava može da bude razlog za veći sadržaj elemenata dobijen

primenom metode SE u odnosu na sadržaj elemenata dobijen metodom TR za neke metale.

Na osnovu analize rezultata, može se zaključiti da su dobijene vrednosti ukupno ekstrahovane količine Zn, Cd, Pb, Cu, Mg, Fe i Mn u svih pet faza ekstrakcije primenom metode sekvencijalna ekstrakcija, veoma bliske ukupnoj količini elemenata u sedimentu. Za Cr i Ni, obzirom da su ovi elementi značajno vezani za silikate, ukupan ekstrahovan sadržaj primenom metode sekvencijalne ekstrakcije je manji u odnosu na ukupan sadržaj elemenata u uzorku sedimeta. Zn, Cd, Pb, i Cu nisu značajno vezani za silikate (Sakan *et al.*, 2007) i ovi elementi se efikasno ekstrahuju primenom metode sekvencijalna ekstrakcija. Za njihovo vezivanje, veći značaj imaju drugi supstrati (uglavnom oksidi, karbonati i sl.).

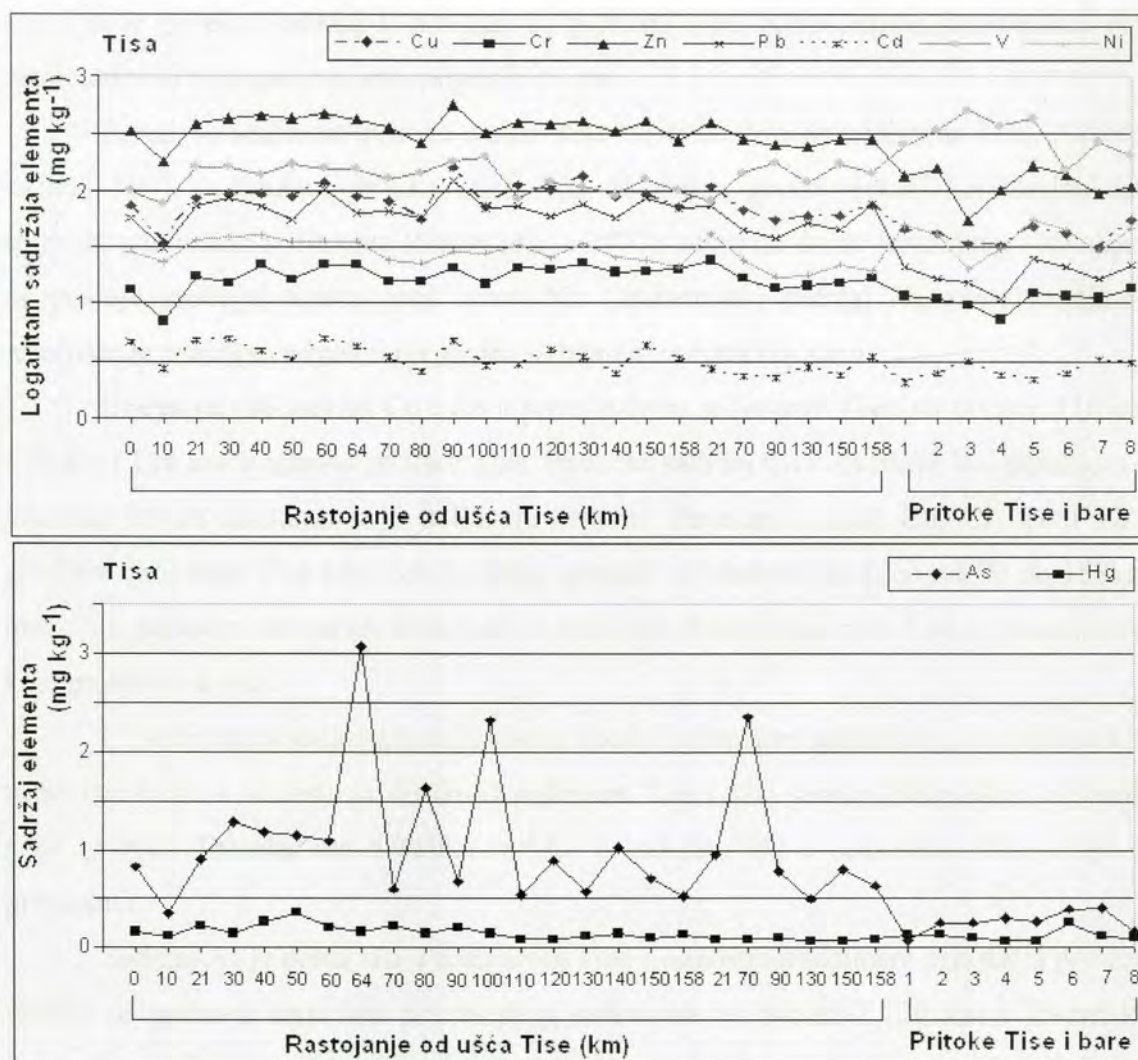
## 5.6. Analiza rezultata ukupno ekstrahovanog sadržaja elemenata

U prethodnom poglavlju je pokazano da suma sadržaja ekstrahovanih elemenata primenom metode sekvencijalne ekstrakcije, za većinu elemenata u znatnoj meri reprezentuje njihov ukupan sadržaj. U daljoj diskusiji, pod pojmom ukupan sadržaj elemenata će biti podrazumevan sadržaj ekstrahovanih elemenata u svih pet faza sekvencijalne ekstrakcije.

Raspodela ukupnog sadržaja mikroelemenata po lokalitetima u ispitivanim sedimentima je prikazana na Slikama 16 (Tisa) i 17 (Pančevo).

Na Slici 16 je prikazan ukupan sadržaj ispitivanih elemenata, ekstrahovanih iz sedimeta Tise i njenih pritoka. Slika se sastoji iz dva dela, pri čemu je na gornjem delu slike prikazana raspodela logaritmovanih vrednosti sadržaja Cu, Cr, Zn, Pb, V, Cd i Ni, a na drugom, donjem delu, raspodela sadržaja As i Hg. Obzirom na velike razlike koje postoje u sadržaju između većine elemenata, radi njihovog zajedničkog predstavljanja na jednoj slici, prikazane su logaritmovane vrednosti sadržaja. Obzirom da je sadržaj Hg u svim ispitivanim uzorcima  $< 1 \text{ mg kg}^{-1}$ , kao i da je u većini uzoraka sedimeta sadržaj As  $< 1 \text{ mg kg}^{-1}$ , logaritmovane vrednosti bi imale negativan predznak, te sadržaj ovih elemenata koji je prikazan na Slici 16 nije logaritmovan.





Slika 16. Ukupan sadržaj elemenata u uzorcima sedimenta Tise i pritoka. Brojevima 0 do 158 su predstavljeni uzorci površinskog sedimenta Tise, brojevima 21 do 158 uzorci dubinskog sedimenta Tise, a brojevima 1 do 8 uzorci sedimenta pritoka i bara.

Uočena je dosta slična raspodela sadržaja Cu, Cr, Zn, Pb, Cd, V i Ni u površinskom sedimentu Tise (uzorci uzeti na rastojanju od 0 do 158 km od ušća), što ukazuje na zajedničko poreklo ovih elemenata, kao i geohemijske sličnosti među njima. Kada je u pitanju raspodela sadržaja V, može da se uoči da na lokalitetima koji su na udaljenosti do 110-og km od ušća, površinski sediment Tise ima viši sadržaj V, dok sa približavanjem granici, njegov sadržaj opada. Dubinski sediment sadrži nešto više V u odnosu na površinski sediment, dok je najviši sadržaj V u sedimentu pritoka. Ovaj rezultat ukazuje da su najznačajniji izvori V vezani za tok Tise kroz Srbiju (Vojvodinu),

kao i da je povećan sadržaj V povezan sa geohemijskim obogaćenjem sedimenata ovim elementom ili postojanjem antropogenih izvora.

Pored V, sediment pritoka sadrži više Ni u odnosu na sediment Tise. Povećan sadržaj Ni u sedimentu pritoka može biti objašnjen geohemijskim karakteristikama izvornih panonskih sedimenata (Sakan *et al.*, 2007), obzirom da na ispitivanom lokalitetu ne postoje značajni antropogeni izvori Ni. Geohemijski sadržaj Ni u sedimentima i zemljištu je značajno određen njegovim sadržajem u matičnoj steni.

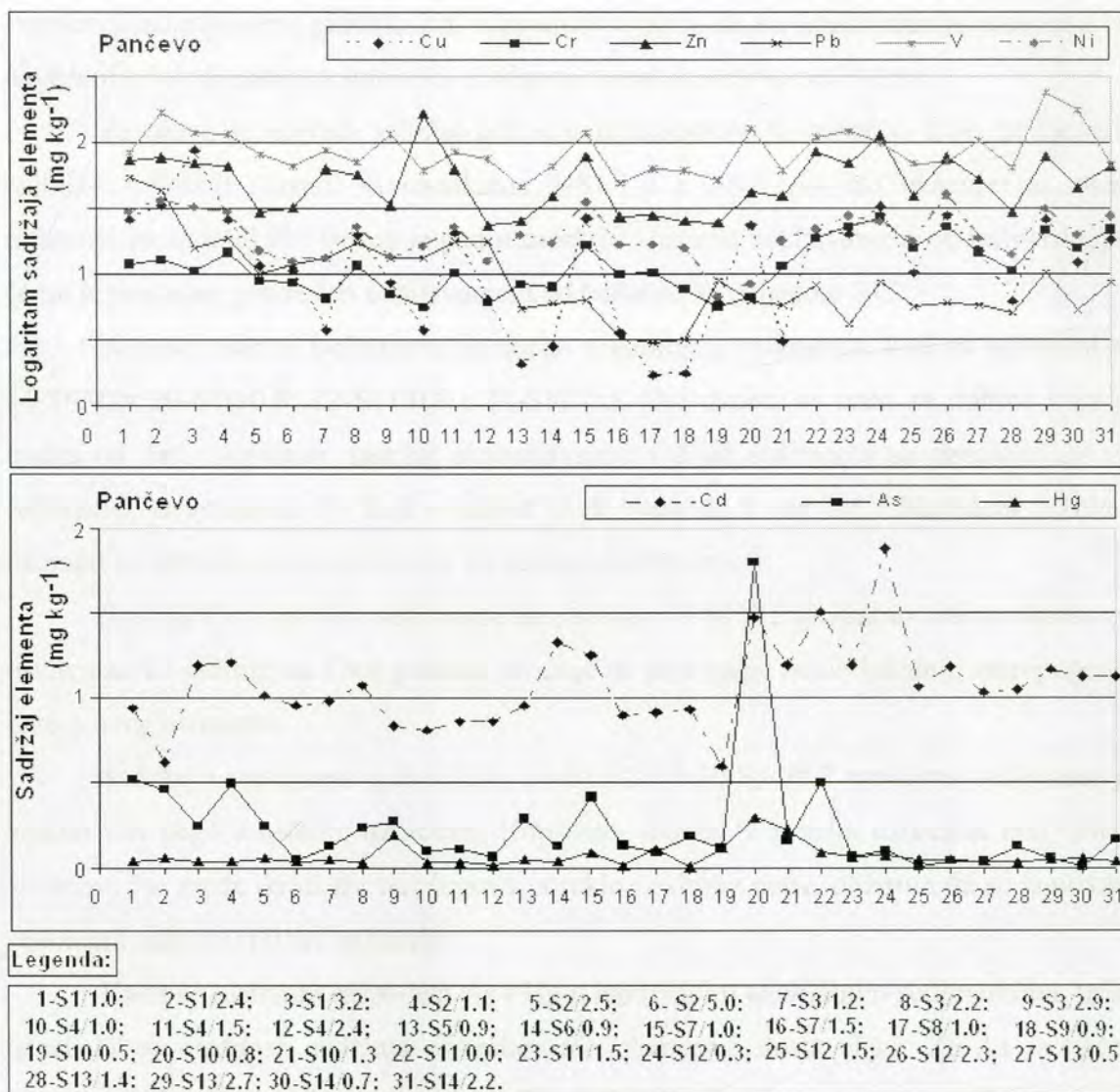
Uočen je viši sadržaj Cu i Zn u površinskom sedimentu Tise, na 60 km, 110 km, 120 km i 130 km u odnosu na ušće Tise. Povećan sadržaj Cu i Zn može biti poreklom iz lokalnih izvora kontaminacije u Bečeju i Senti. Povećan sadržaj Cu, Cr, Zn i Pb u gornjem delu toka Tise kroz Srbiju, blizu granice sa Mađarskom (deo od 90 do 158km) može biti posledica unosa tih elemenata iz različitih delova toka reke Tise iz zemalja kroz koje protiče ova reka.

U ispitivanim sedimentima je uočen nizak i ujednačen sadržaj Hg, i to viši sadržaj u površinskom u odnosu na dubinski sediment, kao i viši sadržaj bliže ušću u Dunav, nego granici. Takođe, nema velike razlike u sadržaju Hg u sedimentu Tise i njenim pritokama.

Sadržaj As je dosta viši u sedimentu Tise u odnosu na sediment pritoka, a povećan sadržaj je uočen u uzorcima površinskog sedimenata na 64, 80 i 120 km i 70-om km dubinskog sedimenata Tise. Povećan sadržaj As može da ukaže na postojanje lokalnih izvora kontaminacije na uočenim lokalitetima.

Generalno, sediment reke Tise sadrži više Cu, Cr, Zn, Pb, Cd, As i Hg i manje V i Ni u odnosu na sediment pritoka. Većinu ispitivanih elemenata možemo očekivati u sedimentu Tise kao posledicu zagađenja Tise u zemljama kroz koje ova reka protiče.

Na Slici 17 su prikazani rezultati ukupnog sadržaja elemenata u ispitivanom aluvijalnom sedimentu Pančeva. Vrednosti dobijene za Cu, Cr, Zn, Pb, V i Ni su predstavljene u formi logaritma. Zbog niskih koncentracija ekstrahovanih Cd, As i Hg, sadržaj ovih elemenata nije logaritmovan i prikazan je na odvojenom grafiku.



Slika 17. Ukupan sadržaj elemenata u uzorcima aluvijalnog sedimenta Pančeva.

Raspodela sadržaja Cr i Ni je prilično ujednačena, u nekim uzorcima sedimenta je uočen blago povećan sadržaj (23-S11/1,5; 24-S12/0,3; 26-S12/2,3; 29-S13/2,7; 31-S14/2,2 lokaliteti), pri čemu je povećanje sadržaja jednog elementa praćeno povećanjem sadržaja drugog elementa. Povećan sadržaj Cr i Ni na nekim lokalitetima je verovatno posledica geohemijskog obogaćenja.

Za cink je uočen prilično ujednačen sadržaj ekstrahovanog elementa na ispitivanim lokalitetima, sa nešto većim vrednostima u uzorcima sedimenta sa oznakama 10-S4/1,0 (164 mg kg<sup>-1</sup>) i 24-S12/0,3 (111 mg kg<sup>-1</sup>). Ove vrednosti mogu da ukažu na

verovatno antropogeno poreklo Zn, uzimajući u obzir da su koncentracije elementa na navedenim lokalitetima znatno veće u odnosu na ostale uzorke sedimenta.

Za olovo je najveći sadržaj uočen u sedimentima iz bušotina koje su locirane najbliže rafineriji (uzorci sa oznakama 1-S1/1,0 i 2-S1/2,4), što ukazuje na uticaj rafinerije na sadržaj Pb. Uočen je pad u sadržaju olova sa udaljavanjem od rafinerije, pri čemu je značajan pad uočeno udaljavanjem od bušotine sa oznakom S13.

Najveći sadržaj kadmijuma je uočen u uzorcima sedimenta, koji su označeni sa 14-S6/0,9; 20-S10/0,8; 22-S11/0,0 i 24-S12/0,3. Ovi uzorci su uzeti sa dubine koja je manja od 1m. Uopšteno, sadržaj ekstrahovanog Cd od sedimenta sa oznakom 20 do sedimenta sa oznakom 31 ima vrednost uvek veću od 1 mg kg<sup>-1</sup>. Navedeni rezultati ukazuju na antropogeno poreklo Cd na nekim lokalitetima.

Sadržaj Cu u uzorku sedimenta sa oznakom 3-S1/3,2 je znatno viši u odnosu na ostale uzorke sedimenta. Ovaj podatak ukazuje na postojanje nekih lokalnih antropogenih izvora ovog elementa.

Sadržaj vanadijuma u 2-S1/2,4; 29-S13/2,7 i 30-S14/0,7 uzorcima sedimenta je znatno viši nego u ostalim uzorcima. Uopšteno, sadržaj V u svim uzorcima ima veliku vrednost, što može da ukaže na njegovo poreklo iz sirove nafte, obzirom da se ispitivani sedimenti nalaze u blizini rafinerije.

Kada se razmatra raspodela As i Hg u ispitivanim aluvijalnim sedimentima, treba istaći da su vrednosti sadržaja ekstrahovanih elemenata dosta niske. Za As je uočen povećan sadržaj u uzorku sa oznakom 20 (S10/0,8). Za Hg je moguće uočiti da je od uzorka sa oznakom 23 (S11/1,5) do 31 (S14/2,2), sadržaj elementa znatno niži u odnosu na ostale lokalitete.

Na osnovu analize raspodele sadržaja ukupno ekstrahovanih elemenata iz sedimenta Tise i njenih pritoka, kao i iz aluvijalnog sedimenta Dunava u industrijskoj zoni Pančeva, uočene su povećane vrednosti sadržaja ispitivanih mikroelemenata na pojedinim lokalitetima. Da bi se izvršila procena postojanja mogućih antropogenih izvora ispitivanih elemenata, da bi se utvrdilo da li je povećan sadržaj određenog elementa posledica geohemijskog ili antropogenog obogaćenja, kao i da bi se kvantifikovao

antropogeni uticaj, u narednim poglavljivama biće opisana primena metoda geohemijskog normiranja i računanje faktora obogaćenja.

Pre analize rezultata dobijenih primenom navedenih metoda, biće analizirana i raspodela sadržaja ekstrahovanih elemenata po dubinama u sedimentu Pančeva, koja takođe može biti korisna pri proceni antropogenog uticaja.

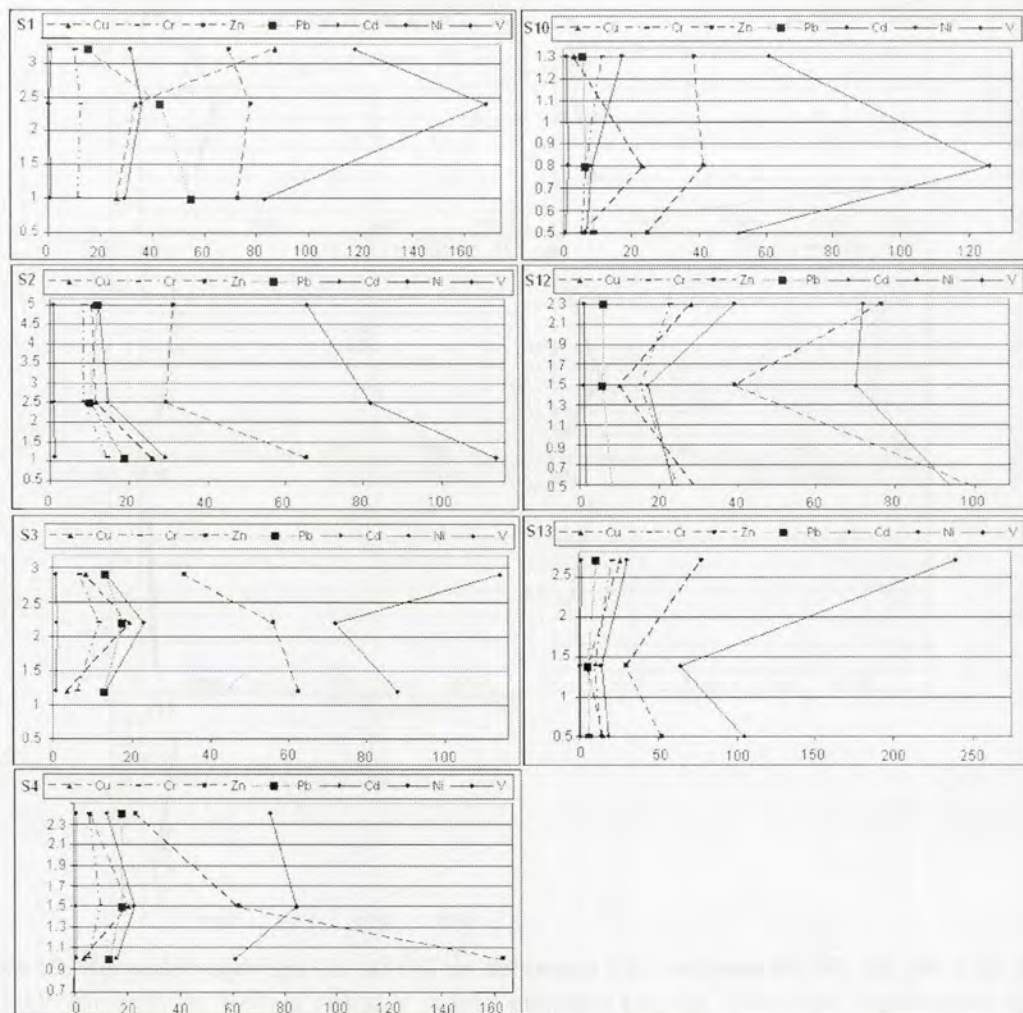
## **5.7. Diskusija o raspodeli sadržaja elemenata po dubinama (sediment Pančeva)**

Sa ciljem uočavanja sličnosti i razlika koje postoje u raspodeli mikro- i makro-elemenata, a koje bi mogle da ukažu na njihovo poreklo i geohemijske karakteristike, izvršena je analiza raspodele sadržaja elemenata po dubinama u bušotinama u kojima je uzimanje uzoraka aluvijalnog sedimenta bilo tehnički moguće izvesti. Obzirom da su uzorci aluvijanog sedimenta Pančeva uzeti na mnogo većim dubinama (do 5m) u odnosu na sediment Tise i pritoka (do 30 cm), diskusija raspodele elemenata po dubinama biće izvedena samo za aluvijalni sediment Pančeva, obzirom da analiza raspodele po dubinama ima mnogo veći smisao u takvim sistemima.

**Bakar:** U bušotinama S3, S4 i S10, koncentracija prvo raste sa dubinom a zatim opada, dok u S1, koncentracija konstantno raste sa dubinom. U bušotinama S12 i S13, koncentracija prvo opada, pa raste sa dubinom, dok u bušotini S2 koncentracija konstantno opada. Raspodela po dubinama sadržaja Cu je slična raspodeli H (Slike 18 i 23), što ukazuje na značajnu litogenu kontrolu sadržaja Cu sadržajem frakcije gline.

**Hrom:** U bušotinama S1, S3, S4, koncentracija prvo raste sa dubinom, pa zatim opada, dok u bušotini S10 koncentracija konstantno raste sa dubinom. U bušotinama S12 i S13, koncentracija prvo opada, pa raste sa dubinom, dok je u bušotini S2 koncentracija konstantno opada. Raspodela Cr po dubini je ista kao i raspodela Ni, a u bušotinama S2, S12 i S13, S3 i S4, raspodela je dosta slična raspodeli Cu. Sličnost u raspodeli Cr i Ni po dubinama je posledica najverovatnije njihove geohemijske sličnosti. Cr i Cu sličnost u

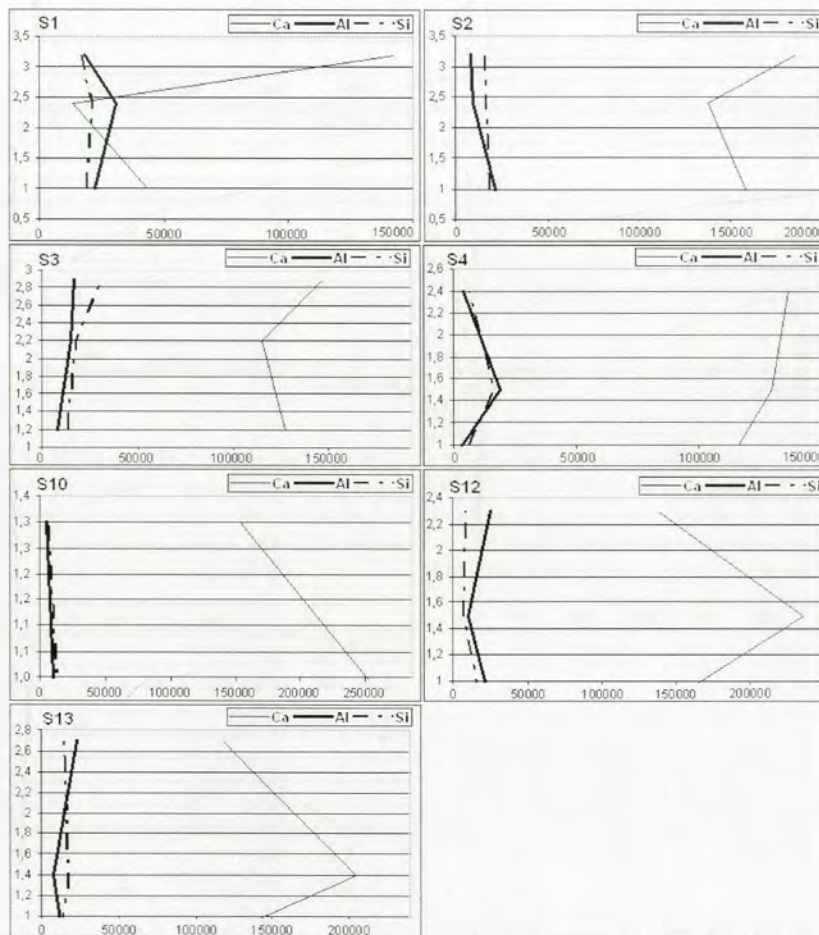
raspodeli je verovatno posledica njihovog zajedničkog vezivanja sa organskom materijom i jedinjenjima sa S, što je u skladu sa rezultatima Pruyssers *et al.* (1991).



Slika 18. Raspodela sadržaja Cu, Cr, Zn, Pb, Cd, Ni i V po dubinama u bušotinama S1, S2, S3, S4, S10, S12 i S13. Objašnjenje: na x-osi je prikazan sadržaj elementa [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]; na y-osi je prikazana dubina sedimenta [m].

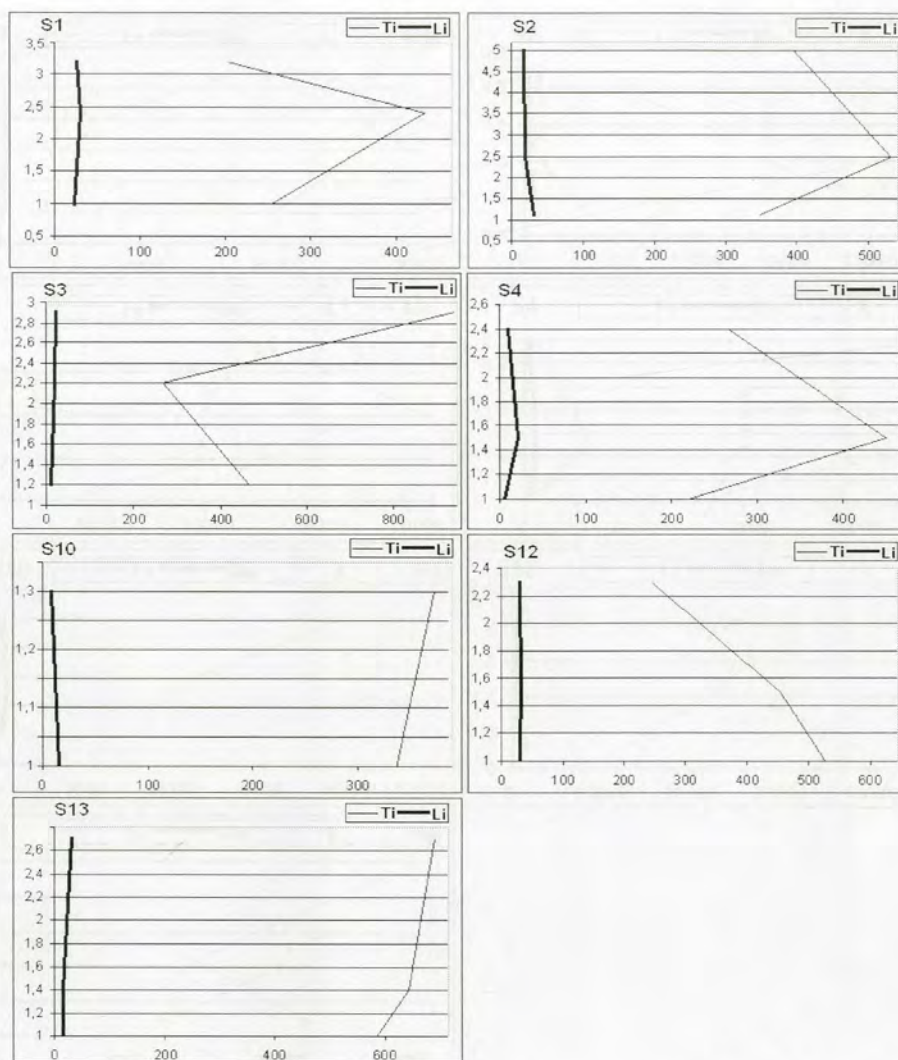
**Nikal:** U bušotinama S1, S3, S4, koncentracija prvo raste sa dubinom, pa zatim opada, dok u bušotini S10 koncentracija konstantno raste sa dubinom. U bušotinama S12 i S13, koncentracija prvo opada, pa raste sa dubinom, dok u bušotini S2 koncentracija konstantno opada. Raspodela je ista kao i raspodela Cr po dubini, a u bušotinama S2, S12 i S13, S3 i S4, raspodela je ista kao raspodela Cu. Sličnost u Cr i Ni dubinskim profilima je posledica njihove geohemijske sličnosti i istog geohemijskog porekla. Ni i Cu su često

vezani za organsku materiju i jedinjenja sa S, i zbog toga su njihovi dubinski profili slični (Pruysers *et al.*, 1991).



Slika 19. Raspodela sadržaja Ca, Al i Si po dubinama u bušotinama S1, S2, S3, S4, S10, S12 i S13. Objašnjenje: na x-osi je prikazan sadržaj elementa [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]; na y-osi je prikazana dubina sedimenta [m].

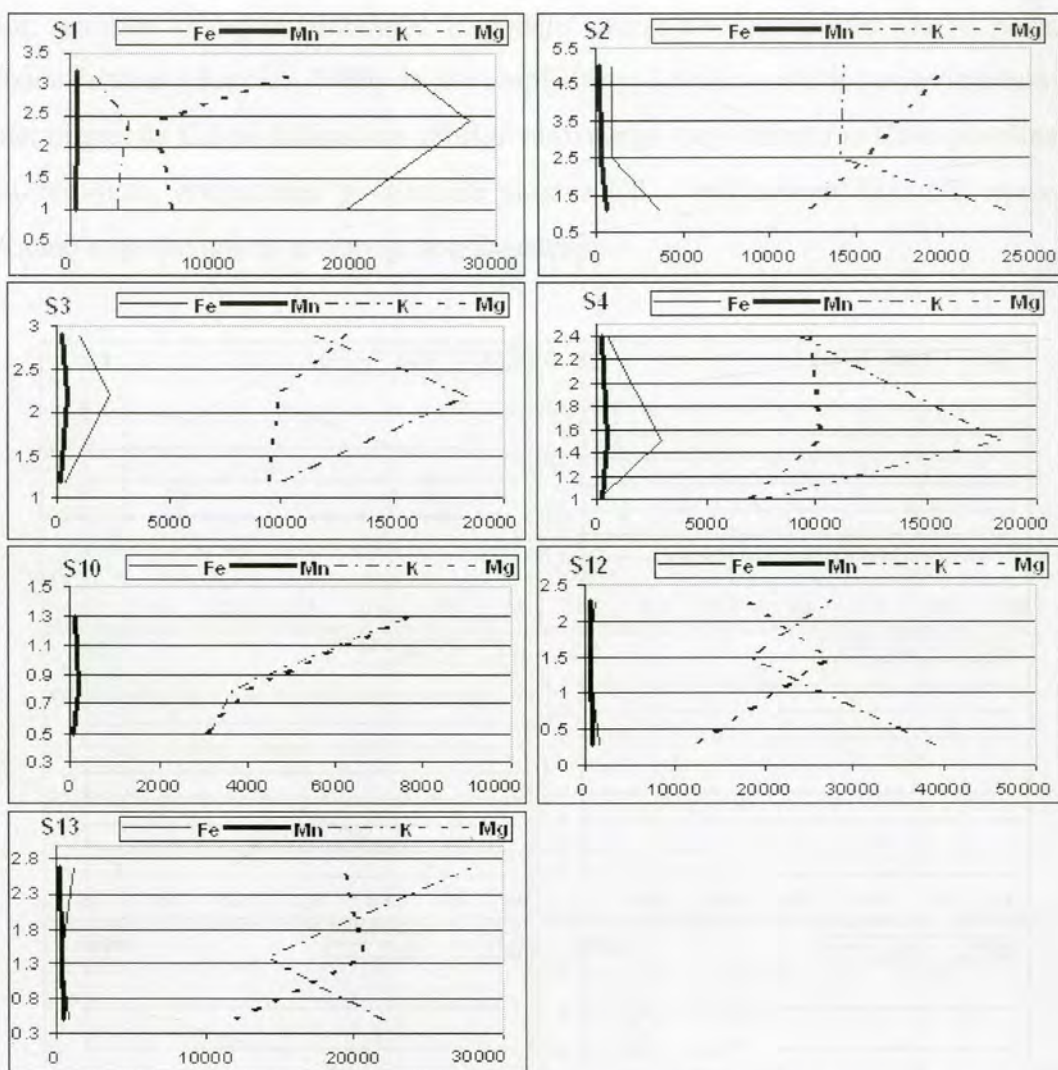
**Cink:** U bušotinama S1 i S10, koncentracija prvo raste sa dubinom, pa zatim opada. U bušotinama S2, S12 i S13, koncentracija opada sa dubinom, a zatim raste, dok u bušotinama S3 i S4, koncentracija konstantno opada sa dubinom. U nekim bušotinama i na nekim dubinama, postoje sličnosti sa raspodelom V, H i S. Ove sličnosti u raspodeli ukazuju da je sadržaj Zn značajno kontrolisan sadržajem minerala gline (Zn-H sličnost); Zn i V sličnost ukazuje na mogućnost njihovog vezivanja sa organskom materijom, kao i postojanje jedinjenja sa S tih elemenata. Zn je halkofilan element i često je vezan kao sulfid (Hawkes i Webb, 1968).



Slika 20. Raspodela sadržaja Ti i Li po dubinama u bušotinama S1, S2, S3, S4, S10, S12 i S13. Objasnjenje: na x-osi je prikazan sadržaj elementa [mg kg<sup>-1</sup>]; na y-osi je prikazana dubina sedimenta [m].

**Olovo:** U bušotinama S2, S12 i S13, koncentracija olova opada sa dubinom, a zatim raste, u bušotinama S1 i S10 konstantno opada sa dubinom, a u S4 ima blagi i konstantan porast sa dubinom. Raspodela je dosta slična raspodeli sadržaja H po dubini, osim u bušotini S1. Zbog toga je moguće zaključiti da je geohemijski sadržaj Pb značajno kontrolisan sadržajem minerala gline. Raspodela sadržaja olova po dubinama u bušotini S1 se razlikuje u odnosu na ostale bušotine, što je moguće tumačiti antropogenim poreklom Pb na ovom lokalitetu, obzirom da je bušotina S1 najbliža Rafineriji.

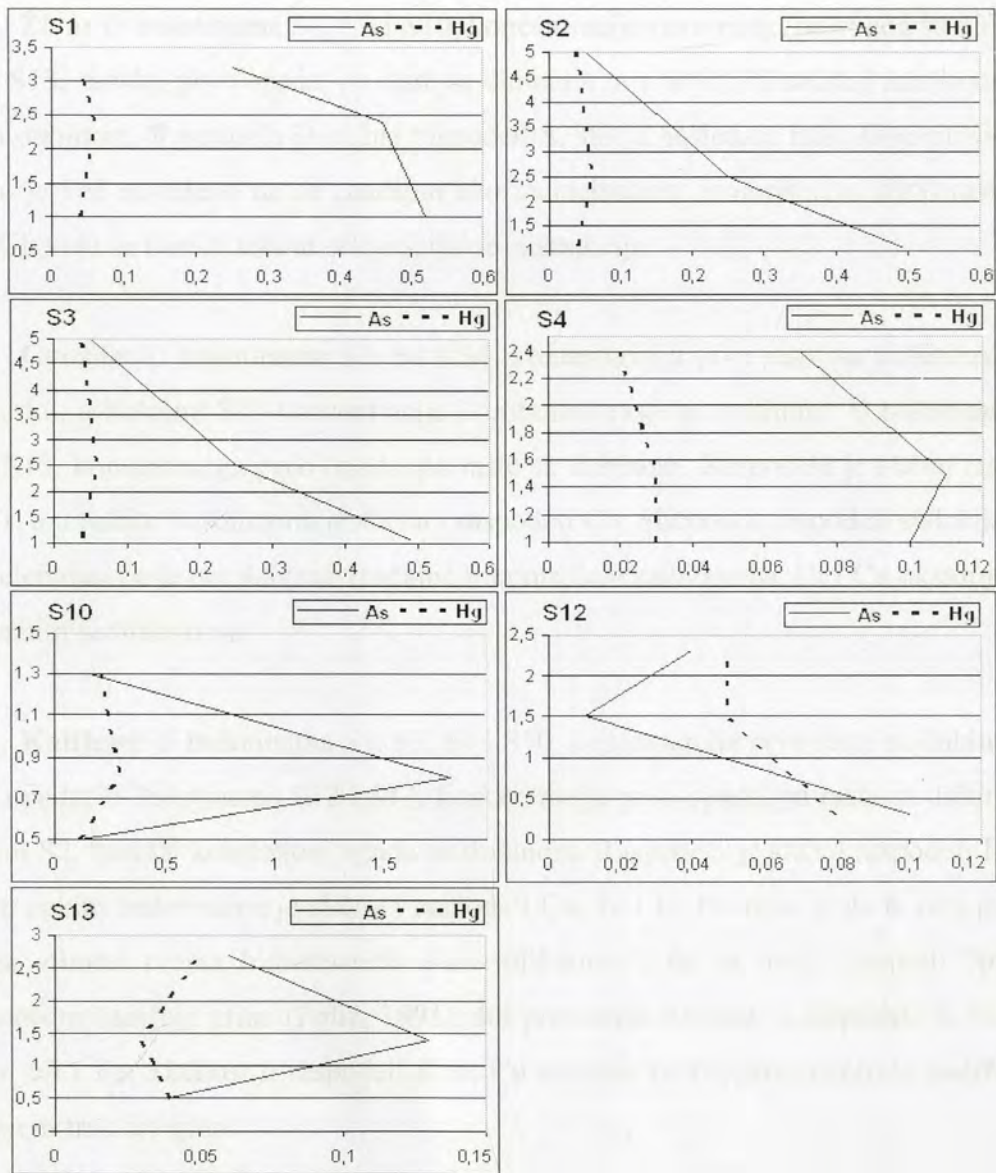




Slika 21. Raspodela sadržaja Fe, Mn, K i Mg po dubinama u bušotinama S1, S2, S3, S4, S10, S12 i S13. Objašnjenje: na x-osi je prikazan sadržaj elementa [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]; na y-osi je prikazana dubina sedimenta [m].

**Kadmijum:** U bušotinama S1 i S12, koncentracija prvo opada, pa raste sa dubinom; u bušotinama S3, S4 i S10, koncentracija prvo raste, pa opada sa dubinom; u bušotini S2 konstantno opada sa dubinom, a u bušotini S13, ima konstantan rast sa dubinom. U nekim bušotinama, raspodela kadmijuma ja slična raspodeli C, a negde i sa As, retko sa Fe i Mn. Sličnost u raspodeli po dubinama sa raspodelom C je najverovatnije posledica prisustva Cd u formi karbonata, obzirom da je tumačenjem rezultata elementarne analize pokazano da C u ispitivanim sedimentima Pančeva značajno reprezentuje karbonate. Može se zaključiti da različiti procesi, prirodni i antropogeni

imaju značajan uticaj na dubinsku raspodelu sadržaja Cd. Obzirom da je pokazano (Kabata-Pendias i Pendias, 1989) da je u zemljištima, koja su nastala u uslovima humidne klime, migracija Cd po dubinskom profilu verovatnija, nego taloženje Cd u površinskom sloju zemljišta, obogaćenje površinskih slojeva Cd u bušotinama S1 i S2, može biti povezano sa postojanjem antropogenog zagađenja.



Slika 22. Raspodela sadržaja As i Hg po dubinama u bušotinama S1, S2, S3, S4, S10, S12 i S13. Objašnjenje: na x-osi je prikazan sadržaj elementa [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]; na y-osi je prikazana dubina sedimenta [m].

**Arsen:** U bušotinama S1 i S2, koncentracija konstantno opada sa dubinom, u bušotini S3 ima blagi rast sa dubinom, a u bušotinama S4, S10, S12 i S13, koncentracija prvo raste, pa opada sa dubinom. U nekim bušotinama, raspodela arsena je slična raspodeli Ca i Cd. Ova sličnost u raspodeli je posledica značajnog karbonatnog porekla As i Cd.

**Živa:** U bušotinama S1, S2 i S10, koncentracija prvo raste, pa opada sa dubinom; u S3 i S13, sadržaj prvo opada, pa raste sa dubinom, a u S4 i S12 sadržaj ima konstantan pad sa dubinom. Raspodela je slična raspodeli S, što je posledica halkofilne prirode Hg. U radu je već navedeno da se značajan deo metacinabara (*crnoobojeni HgS*) rastvara u 6M HCl, koja se koristi tokom sekvencijalne ekstrakcije.

**Gvožđe:** U bušotinama S1, S3 i S4, koncentracija prvo raste sa dubinom, zatim opada, dok u bušotini S10 koncentracija konstantno raste sa dubinom. U bušotinama S2, S12 i S13, koncentracija prvo opada, pa raste sa dubinom. Raspodela je slična raspodeli Ni i Cr, a u nekim bušotinama je slična i raspodeli Cu. Sličnost u raspodeli sadržaja Fe sa ovim elementima je uzrokovana značajnom kontrolom sadržaja Ni, Cr i Cu oksidima Fe u ispitivanim sedimentima.

**Kalijum:** U bušotinama S1, S3, S4 i S10, koncentracija prvo raste sa dubinom, pa zatim opada. U bušotinama S12 i S13, koncentracija prvo opada, pa raste sa dubinom. U bušotini S2, sadržaj konstantno opada sa dubinom. Raspodela je slična raspodeli Fe, Ni i Cr, a u nekim bušotinama je slična i raspodeli Cu, Li i H. Poznato je da K ima posebno izražen afinitet prema hidratiziranim alumosilikatima i da se može smatrati "pravim" indikatorom sadržaja glina (Polić, 1991), što potvrđuju sličnosti u raspodeli K sa Li, H, Ni, Cr, ali i Fe. Sličnost u raspodeli K sa Cu ukazuje na litogenu kontrolu sadržaja Cu sadržajem frakcije gline

**Magnezijum:** U bušotini S1, koncentracija prvo opada, pa raste sa dubinom; u S2, S3 i S10, koncentracija ima konstantan rast sa dubinom, a u S4, S12 i S13, prvo raste, pa opada sa dubinom. Raspodela je slična raspodeli C, osim u S2, a negde ima sličnost sa

raspodelom Ca. Ovakva sličnost u raspodeli je posledica značajne karbonatne prirode Mg i njegove zastupljenosti u karbonatnim mineralima.

**Mangan:** U bušotinama S1 i S10, sadržaj Mn ima blagi rast sa dubinom, a u bušotini S2, koncentracija opada sa dubinom. U bušotinama S3 i S4, koncentracija prvo raste, pa opada sa dubinom, a u S12 i S13, koncentracija je prvo konstantna, pa opada sa dubinom. Sličnost sa raspodelom po dubinama K i sa raspodelom H u nekim bušotinama je posledica postojanja asocijacija oksida Mn sa mineralima glina, ali i prisustva Mn u silikatima.

**Kalcijum:** U bušotini S10, koncentracija konstantno opada sa dubinom, u bušotini S4 ima blagi rast sa dubinom, a u bušotinama S12 i S13, koncentracija prvo raste, pa opada sa dubinom. U bušotinama S1, S2 i S3, koncentracija prvo opada, pa raste sa dubinom. U nekim bušotinama, raspodela je slična raspodeli As i C po dubinama, što ukazuje na karbonatnu prirodu As i C.

**Aluminijum:** U bušotinama S1, S2, S3 i S4, koncentracija prvo raste, pa opada sa dubinom. U bušotinama S12 i S13, koncentracija prvo opada, pa raste sa dubinom. U bušotini S10, koncentracija konstantno opada sa dubinom. Raspodela po dubinama je dosta slična raspodeli Si, usled toga što je aluminijum karakterističan sastojak većine silikatnih minerala, pre svega minerala glina. Suprotni trendovi u raspodeli Al i Ca su posledica konkurentnosti između silikata i karbonata kao supstrata mikroelemenata. Poznato je da silikati, prvenstveno minerali glina služe kao akumulatori mikroelemenata u sedimentu, a sa druge strane, visok sadržaj karbonata uglavnom ukazuje na niske koncentracije elemenata u tragovima (Rubio *et al.*, 2000). Minerali karbonati i alumosilikati su konkurentni supstrati za vezivanje mikroelemenata.

**Silicijum:** U bušotinama S1, S2 i S4, koncentracija prvo raste, pa opada sa dubinom. U bušotini S13, koncentracija prvo opada, pa raste sa dubinom. U bušotinama S10 i S12, koncentracija konstantno opada sa dubinom, a u bušotini S3, koncentracija konstantno raste sa dubinom. Raspodela po dubinama je dosta slična raspodeli V i Al.

Obzirom da je V litofilan element, a Al je sastojak minerala glina, uočena sličnost u raspodeli elemenata je očekivana.

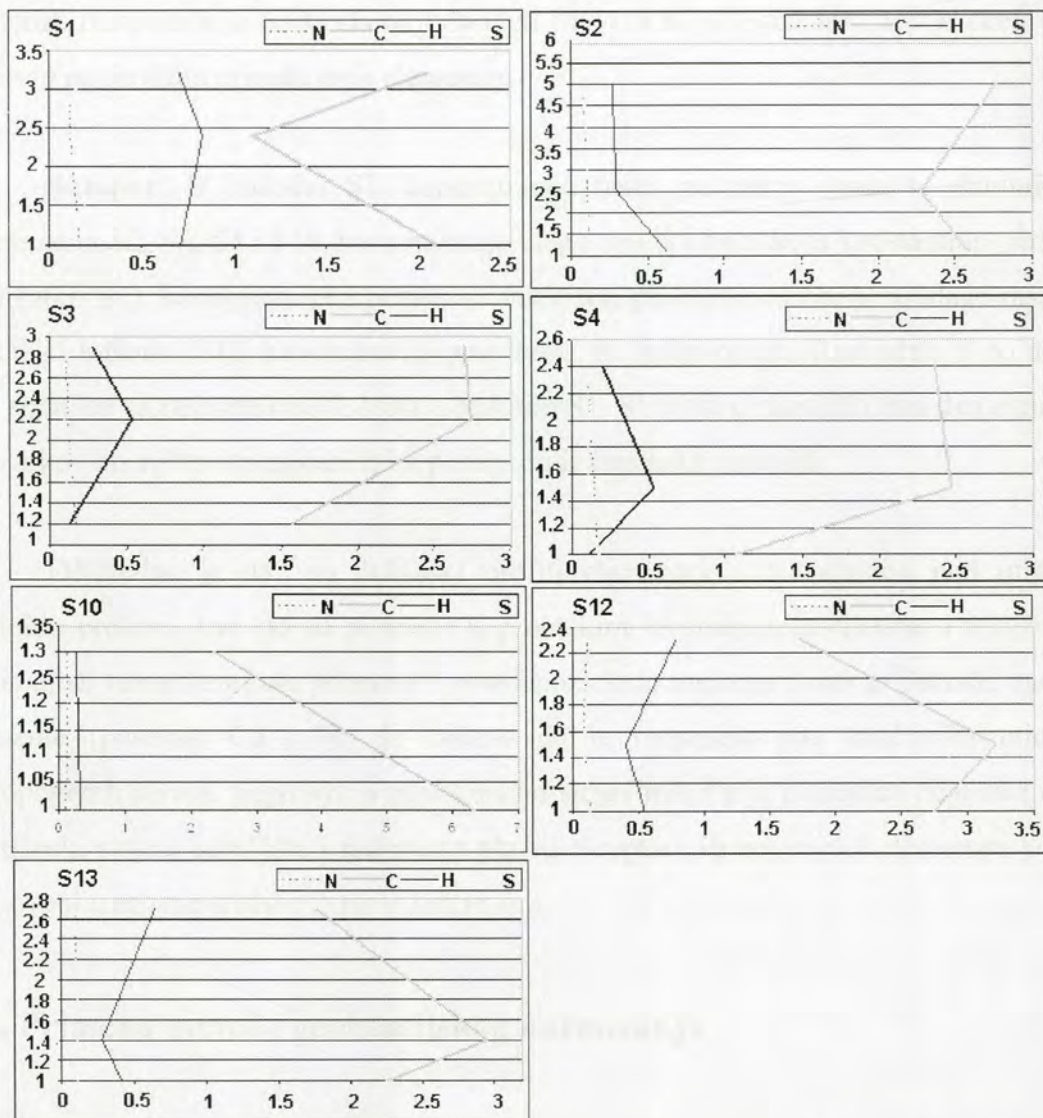
**Titan:** U bušotinama S1, S2 i S4, koncentracija prvo raste, pa opada sa dubinom. U bušotini S3, koncentracija prvo opada, pa raste sa dubinom. U bušotini S12, koncentracija konstantno opada sa dubinom, a u bušotinama S10 i S13, koncentracija konstantno raste sa dubinom. Raspodela po dubinama je u nekim bušotinama slična raspodeli Si, što je posledica litofilne prirode Ti.

**Litijum:** U bušotinama S1 i S4, koncentracija prvo raste, pa opada sa dubinom. U bušotini S13, koncentracija prvo opada, pa raste sa dubinom. U bušotinama S2 i S10, koncentracija konstantno opada sa dubinom, a u bušotinama S3 i S12, koncentracija konstantno raste sa dubinom, pa postaje const. Raspodela je dosta slična raspodeli H. Ova sličnost je posledica litofilne prirode Li.

**Vanadijum:** U bušotinama S1 i S4, koncentracija prvo raste, pa opada sa dubinom. U bušotinama S3 i S13, koncentracija prvo opada, pa raste sa dubinom. U bušotinama S2, S10 i S12, koncentracija konstantno opada sa dubinom. Raspodela je dosta slična raspodeli Zn i Li u nekim bušotinama. Sličnost u raspodeli V i Zn po dubinama u nekim bušotinama je verovatno posledica njihovog vezivanja za organsku materiju. Ova sličnost može da ukaže i na zajedničko poreklo V i Zn iz sirove nafte, obzirom da su uzorci ispitivanog sedimenta u Pančevu uzeti u blizini rafinerije nafte. Sličnost u raspodeli V i Li je posledica njihove litofilne prirode.

**Azot:** U bušotinama S1 i S12, koncentracija blago opada, pa raste sa dubinom; u bušotinama S2, S3, S4 i S10, koncentracija blago opada i ima skoro konstantnu vrednost. U bušotini S13, koncentracija N prvo blago raste, pa opada. Raspodela ima sličnosti sa raspodelom S i C po dubinama u nekim bušotinama. Sličnost u raspodeli N, C i S je posledica njihovog zajedničkog porekla iz organske supstance. Obzirom da je organska materija u sedimentima i zemljištu poznata kao glavni izvor N, kao i činjenice da nije uočena sličnost u distribuciji mikroelemenata i N po dubinama (Slika 18. i Slika 23.),

moгуće je zaključiti da organska materija sa N nije značajan supstrat mikroelemenata na ispitivanom lokalitetu.



Slika 23. Raspedela sadržaja N, C, H i S po dubinama u bušotinama S1, S2, S3, S4, S10, S12 i S13. Objasnjenje: na x-osi je prikazan sadržaj elementa [%]; na y-osi je prikazana dubina sedimenta [m].

**Ugljenik:** U bušotini S10, koncentracija ugljenika konstantno opada sa dubinom, u bušotinama S3, S4, S12 i S13, koncentracija prvo raste, pa opada sa dubinom. U bušotinama S1, S2, S10, S12 i S13, a delimično i u S4, raspodela je slična raspodeli Ca po dubinama. Sličnost u raspodeli C i Ca može da potvrdi da je u ispitivanom aluvijalnom sedimentu Pančeva dominantna priroda ugljenika karbonatna.

**Vodonik:** U bušotinama S1, S3 i S4, koncentracija prvo raste, pa opada sa dubinom. U bušotinama S12 i S13, koncentracija prvo opada, pa raste sa dubinom. U bušotinama S2 i S10, koncentracija blago opada sa dubinom i ima skoro konstantnu vrednost. Raspodela je dosta slična raspodeli Li, Al i K po dubinama, što je očekivano, obzirom na litofilnu prirodu ovih elemenata.

**Sumpor:** U bušotini S1, koncentracija raste, pa zatim opada sa dubinom; u bušotinama S2, S3, S4 i S10, koncentracija blago opada i ima skoro konstantnu vrednost. U bušotini S13, koncentracija S je skoro konstantna, pri čemu sadržaj prvo blago raste, pa opada. U bušotini S12, koncentracija prvo raste, pa zatim opada. Raspodela S po dubini ima sličnosti sa raspodelom N, osim u bušotini S1. Sličnost u raspodeli ova dva elementa je uzrokovana njihovim zajedničkim poreklom iz organske materije.

Očigledno je da su dubinski profili elemenata u bušotinama pod uticajem različitih procesa, kao što su promene u geološkim izvornim materijalima i dijageneza, uključujući razne hemijske promene i postdepoziciono mešanje slojeva. Takođe, za neke elemente (posebno Cd i Pb) je uočeno da je raspodela pod značajnim uticajem antropogenih izvora, pogotovu u površinskim slojevima. To je posledica činjenice da su površinski slojevi zemljišta i sedimenta glavni receptori, ili prijemnici elemenata koji su emitovani u urbane sredine iz različitih izvora.

## **5.8. Primena metode geohemijskog normiranja**

Za određivanje antropogenog doprinosa i kompenzaciju uticaja veličine čestica i mineraloških efekata na varijabilnost sadržaja elemenata u različitim uzorcima sedimenta, u ovom radu je primenjen metod geohemijskog normiranja. Primena navedenog metoda će biti opisana na primeru aluvijalnog sedimenta (Pančevo). Geohemijsko normiranje na uzorcima sedimenta Tise biće opisano u delu 5.9 (Određivanje fonskog sadržaja elemenata u sedimentu). Razlog za to je što primena metode geohemijskog normiranja predstavlja deo metode koja je korišćena pri određivanju fonskog sadržaja elemenata u sedimentu Tise.

Obzirom da je glavna pretpostavka za primenu geohemijskog normiranja postojanje linearne veze između koncentracije metala i procenta sitnozrnastog materijala u uzorcima, prvo je izvedeno testiranje Al kao potencijalnog elementa za normiranje u aluvijalnom sedimentu Pančeva. Al je odabran obzirom da je to konzervativan element, jedan je od glavnih konstituenata minerala gline i mnogi autori ga koriste u svojim radovima za normiranje sadržaja ostalih elemenata.

Obzirom da frakcije praha i gline predstavljaju glavne akumulatore metala u sedimentima, izvedena je korelaciona analiza između ukupnog sadržaja Al i udela ovih frakcija (Prilog br. 2). Sadržaj Al, koji je korišćen za korelacionu analizu predstavljen je sumom Al ekstrahovanog u svih pet faza ekstrakcije.

Iako je zbog parcijalne ekstrakcije, fonski sadržaj za Al manji u odnosu na sadržaj koji bi bio određen metodom totalnog razaranja, Kersten i Smedes (2002) su pokazali da Al određen parcijalnom (delimičnom) digestijom može biti bolji izbor za normiranje sadržaja teških metala (Woitke *et al.*, 2003). Rezultati korelacione analize su prikazani na Slici 24. Obzirom na postojanje značajne pozitivne korelacije između sadržaja Al i udela frakcije gline, kao i između sadržaja Al i udela frakcije praha, pokazano je da se Al može koristiti kao element za normiranje.

Sledeći uslov koji mora da bude ispunjen da bi Al mogao da se koristi kao element za geohemijsko normiranje je postojanje linearne veze između sadržaja Al i sadržaja ispitivanih mikroelemenata. Sa ciljem provere ispunjenosti navedenog zahteva, izvedena je korelaciona analiza i rezultati su predstavljeni na "scatter plots" dijagramima (Slika 24). Korelaciona analiza je izvedena između ukupno ekstrahovanog sadržaja Cu, Cr, Zn, Pb, Cd, Ni, i V u odnosu na ekstrahovan sadržaj Al za ispitivani aluvijani sediment.

Svaki dijagram (Slika 24) prikazuje regresionu liniju metala u odnosu na Al u okviru 95% nivoa pouzdanosti. Između sadržaja As i Hg ne postoji značajna pozitivna korelacija sa elementima koji se mogu koristiti kao elementi za normiranje (Al, Li, Ti), tako da na ove elemente nije primenjena metoda geohemijskog normiranja i nije računat faktor obogaćenja. Nepostojanje korelacije može da ukaže da su drugi supstrati, pored alumosilikata i oksida značajni za vezivanje As i Hg.

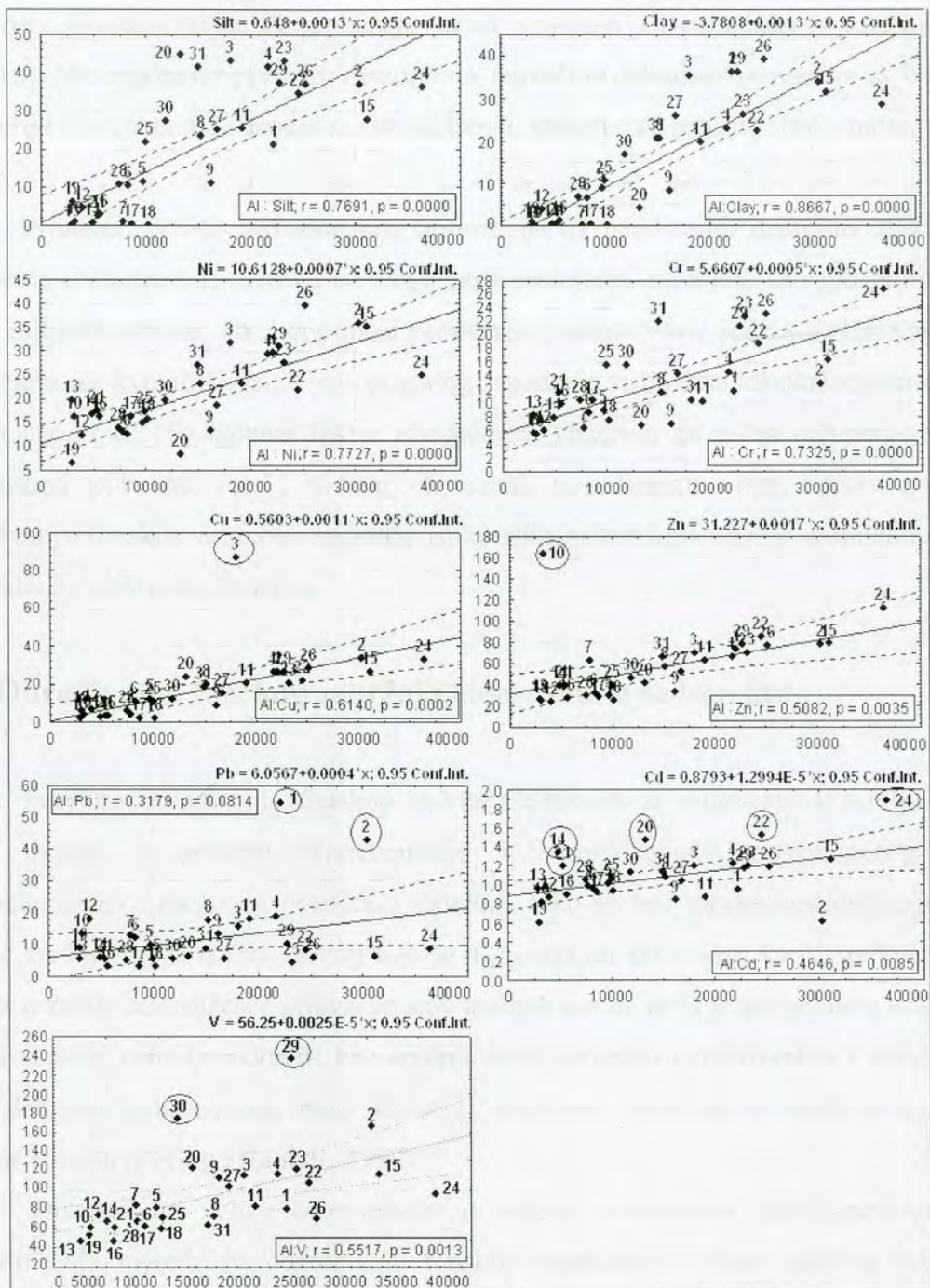


Tumačenje dobijenih rezultata korelacione analize je izvedeno u skladu sa metodom normiranja koja je opisana u radu (Aloupi i Angelidis, 2001). Po navedenim autorima, sve tačke koje se nalaze unutar 95% nivoa pouzdanosti, moguće je karakterisati kao prirodni sadržaj elementa u sedimentu. Ako se tačke nalaze iznad gornje granice nivoa pouzdanosti, za sediment se može reći da je obogaćen metalima (Loring, 1991). Veće rastojanje u odnosu na granicu nivoa pouzdanosti ukazuje na veći stepen obogaćenja. Tačke koje se nalaze ispod donje granice nivoa pouzdanosti se odbacuju kao analitičke greške (Loring, 1991).

Sa "scatter plots" dijagrama za Cr i Ni, može da se uoči da se veliki broj ispitivanih sedimenata nalazi unutar 95% intervala pouzdanosti, koji reprezentuje prirodnu varijabilnost koncentracije metala u sedimentima. Za ove elemente, uočeno je malo obogaćenje u nekim uzorcima sedimenta, kao i slični trendovi u raspodeli njihovih koncentracija (Prilog br. 2). Može se pretpostaviti da je obogaćenje na tim lokalitetima uzrokovano prisustvom minerala sa visokim sadržajem Cr i Ni. U radu (Kostić, 2001) je ukazano na postojanje amfibola i hlorita u zemljištu Vojvodine, što može potvrditi pretpostavku o poreklu tih elemenata.

Dijagrami koji prikazuju normiranje koncentracija Cu, Cd, Zn, Pb i V u odnosu na Al su takođe prikazani na Slici 24. Na dijagramima se mogu uočiti antropogeni uticaji na sadržaj ovih metala, obzirom da se neke tačke na "scatter plots" dijagramima nalaze iznad granice 95% intervala poverenja regresione linije Metal-Al. Za Cd, blago obogaćenje je uočeno u uzorcima sedimenta sa oznakama: S6/0,90; S10/0,80; S10/1,30; S11/0,00 i S12/0,30 (14, 20, 21, 22, i 24); za Cu, u S1/3,20 (lokalitet 3); za Zn, u S4/1,00 (lokalitet 10); za Pb, u S1/1,00 (lokalitet 1) i S1/2,40 (lokalitet 2), i za V u uzorcima 29 (S13/2,70) i 30 (S14/0,70). Obogaćenje Cd-om je uočeno u uzorcima sedimenta koji su uzeti sa dubine < 1m, i na tim lokalitetima je koncentracija Cd blizu 2 mg kg<sup>-1</sup> (Prilog br. 2).

Ovi rezultati ukazuju na postojanje lokalnih izvora kontaminacije Cu, Zn, Cd i V. Na korelacionom dijagramu Pb-Al ( $p = 0,08$ ), tačke koje reprezentuju lokalitete S1/1,00 (1) i S1/2,40 (2) se nalaze iznad granice 95% intervala poverenja, što pokazuje mogući uticaj rafinerije na sadržaj Pb u sedimentu. Ovaj rezultat je u skladu sa



Slika 24. Korelacioni dijagrami Me-Al i korelacioni dijagram "Silt"-Al (prah-Al) i "Clay"-Al (glina-Al).

rezultatima koji su dobijeni za aluvijalni sediment na lokalitetu Rafinerije nafte Pančevo (Relić *et al.*, 2005), gde je ukazano na postojanje kontaminacije olovom, koje može biti rezultat dešavanja tokom rata 1999 i gorenja rezervoara za skladištenje benzina unutar

rafinerije. Kontaminacija Pb pokazuje trend opadanja sa povećanjem rastojanja od rafinerije. Antropogeno poreklo vanadijuma najvećim delom je povezano sa blizinom Rafinerije i Petrohemije i procesima skladištenja, transporta i prerade sirove nafte.

Primena metode geohemijskog normiranja na ispitivanim uzorcima aluvijalnog sedimenta u Pančevu je ukazala na mogućnost postojanja značajnih antropogenih izvora nekih mikroelemenata, ali ti doprinosi povećanju geohemijskog sadržaja elemenata nisu procenjeni. Za kvantifikovanje antropogenog zagađenja sedimenta toksičnim elementima, u ovom radu će biti računat faktor obogaćenja. Obzirom da je za računanje faktora obogaćenja potreban fonski sadržaj elemenata u sedimentu, biće opisan postupak određivanja fonskih vrednosti sadržaja ispitivanih mikroelemenata u sedimentu Tise i aluvijalnom sedimentu Pančeva.

## **5.9. Određivanje fonskog sadržaja elemenata u sedimentu**

Pravilno određivanje fonskog sadržaja elementa u sedimentu i zemljištu ima veliki značaj u procesu diferencijacije i kvantifikovanja antropogenog udela mikroelemenata i njegovog prirodnog sadržaja. Iako se kao fonske koncentracije često koriste srednje vrednosti za sadržaj metala u glinovitim škriljcima, kao i srednji sadržaj metala u zemljištu, najčešće prihvaćen stav mnogih autora je da je za metale u sedimentu fonski sadržaj najbolje odrediti kao srednji sadržaj metala u teksturalno i mineraloški ekvivalentnim sedimentima, nego koristeći vrednosti navedene u literaturi za druge regione u svetu (Loring i Rantala, 1992).

Obzirom na veliku heterogenost u sastavu sedimenata, kao i nemogućnosti uniformisanja metoda za određivanje fonskih vrednosti, u ovom radu su opisane i primenjene dve metode, koje se mogu koristiti u različitim sredinama, u zavisnosti od geohemijskih karakteristika, načina uzimanja uzoraka, kao i dubina na kojima su uzeti uzorci. Zajedničko za obe metode jeste da su fonski sadržaji elemenata u ovom radu određeni za lokalitete na kojima su i uzeti uzorci sedimenta.

### 5.9.1. Određivanje fonskih koncentracija elemenata u rečnom sedimentu Tise

Za određivanje fonskih koncentracija elemenata u sedimentu Tise, primenjen je metod opisan u radu Rubio *et al.*, (2000). Ovaj metod se zasniva na primeni Q moda Multivarijantne Komponentne Analize (PCA od *eng.* Principal Component Analysis) na normirane koncentracije metala. Detaljan opis ove metode je dat u delu 2.3.4. Obzirom da primenjena metoda za određivanje fonskih sadržaja podrazumeva primenu multivarijantne komponentne analize, to će osnovni principi za primenu ove multivarijantne statističke metode na uzorcima sedimenta Tise biti detaljno opisani u delu koji sledi.

Kako primena opisane metode za određivanje fonskog sadržaja (po Rubio *et al.*, 2000) podrazumeva rad sa normiranim sadržajem elemenata, prvo je bilo neophodno odrediti pogodan element za normiranje i primeniti metodu geohemijskog normiranja. Pogodnost Al, Li, Si i Ti kao elemenata za geohemijsko normiranje je bila testirana na ispitivanom sedimentu Tise, obzirom da svi ispitivani mikroelementi nisu bili značajno pozitivno korelisani sa Al.

Vrednosti Pirsonovih koeficijenata korelacije među elementima Cu–Al ( $r = 0,40$ ;  $p = 0,02$ ), Zn–Al ( $r = 0,50$ ;  $p = 0,00$ ), Cd–Al ( $r = 0,43$ ;  $p = 0,43$ ) i Pb–Al ( $r = 0,40$ ;  $p = 0,02$ ) pokazuju da je Al pogodan element da objasni prirodne varijacije u koncentracijama Cu, Zn, Cd i Pb, dok se Li i Al mogu koristiti za normiranje sadržaja Ni: Ni [Ni–Al ( $r = 0,48$ ;  $p = 0,00$ ) i Ni–Li ( $r = 0,78$ ;  $p = 0,00$ )]. Vanadijum je pozitivno korelisani sa Ti i Li: [V–Ti ( $r = 0,57$ ;  $p = 0,00$ ) i V–Li ( $r = 0,49$ ;  $p = 0,00$ )]. Obzirom da je veća vrednost koeficijenata korelacije za Ti, kao element za normiranje sadržaja V je korišćen Ti.

Nepostojanje značajnih korelacija između sadržaja ispitivanih elemenata sa Si može biti objašnjeno značajnim poreklom Si iz silikata, koji nisu kompletno razoreni tokom ekstrakcije. Postoji mogućnost da je Si dominantno prisutan u formi kvarca, koji nema afinitet za vezivanje metala. Vrednosti koeficijenta korelacije ( $r$ ), koji nije značajan za Cr [(Cr–Al ( $r = 0,28$ ;  $p = 0,14$ ))], ukazuje da je samo mali procenat prirodne varijabilnosti Cr povezan sa teksturom i varijabilnošću u mineraloškom sastavu sedimenata.

Iako je Hg pozitivno korelisana sa Al [(Hg – Al ( $r = 0,74$ ;  $p = 0,00$ ))], geohemijsko normiranje, kao i računanje faktora obogaćenja nije izvedeno za ovaj element, obzirom na niske koncentracije Hg, kao i veliki broj uzoraka i faza sekvencijalne ekstrakcije u kojima je ekstrahovan sadržaj Hg bio blizak vrednosti granice detekcije za primenjenu metodu (Hg ekstrahovana u I, III i IV fazi je  $< gd$ ).

Zbog niskog sadržaja As, kao i takođe veliki broj uzoraka u kojima je vrednost ekstrahovanog sadržaja bila manja od vrednosti granice detekcije, na ovaj element takođe nije primenjena metoda geohemijskog normiranja. As nije pozitivno korelisan ni sa jednim elementom koji predstavlja potencijalni element za normiranje (Al, Ti, Li).

Na osnovu analize rezultata korelacione analize, kao element za normiranje sadržaja elemenata je odabran aluminijum (za Cu, Zn, Pb, Cr i Ni), osim u slučaju V, gde je kao element za normiranje korišćen Ti.

Nakon izbora elementa za normiranje, izračunate su normirane koncentracije ispitivanih elemenata i to kao odnos sadržaja  $M/Al$ , gde M predstavlja koncentraciju ukupno ekstrahovanih elemenata Cu, Zn, Pb, Cr, Cd i Ni, a Al predstavlja ukupno ekstrahovan sadržaj Al (Prilog br. 2). Normirana koncentracija za svaki element pojedinačno je predstavljena količnikom između njegovog sadržaja u sedimentu i sadržaja aluminijuma. Za određivanje normirane koncentracije V u sedimentu, korišćen je odnos  $V/Ti$ , pri čemu vrednosti V i Ti predstavljaju sadržaj ukupno ekstrahovanih elemenata, prikazan u Prilogu br. 2. Normirana koncentracija V je predstavljena količnikom između sadržaja vanadijuma u sedimentu i sadržaja titana u sedimentu.

Zatim je izvedena analiza glavnih komponenata (PCA) sa normiranim sadržajem Cu, Zn, Pb, Cr, Cd i Ni. Normiranje sadržaja ovih elemenata je izvedeno u odnosu na sadržaj Al. Obzirom da je za normiranje sadržaja V korišćen Ti, a ne Al, kao za prethodno navedene elemente, V nije razmatran kao ulazni podatak u ovoj analizi. Razlog za ovakvu odluku je bio definisanje ulaznih podataka pri što sličnijim uslovima, kako bi se moguće greške u analizi, interpretaciji i obradi podataka svele na najmanju moguću meru.

Nakon izbora ulaznih podataka, izvedena je ocena prikladnosti podataka za analizu glavnih komponenata (PCA) sa normiranim sadržajem elemenata. Ocena

prikladnosti podrazumeva utvrđivanje prikladnosti određenog skupa podataka za analizu glavnih komponenata, kao i određivanje jačine korelacije među promenljivim.

Prikladnost skupa podataka je već razmatrana kod izbora ulaznih podataka i eliminisanja  $V$  iz dalje analize. Jedan od koraka kod definisanja prikladnosti je i ispitivanje normalnosti raspodele, koja je u ovom radu izvedena upotrebom Kolmogorovog i Smirnovog testa normalnosti. U ovom slučaju, rezultati testa pokazuju da je pretpostavka o normalnosti raspodele potvrđena i da ulazne podatke, tj. normirane sadržaje Cu, Cr, Zn, Pb, Cd i Ni možemo koristiti za dalju analizu.

Pitanje koje treba razmotriti jeste i jačina korelacije među promenljivim. Preporučeno je da se u matrici korelacija potraže koeficijenti veći od 0,3 (Pallant, 2007), i da, ako ih je malo, oni nisu prikladni za faktorsku analizu. Zbog toga je izvedena Pirsonova linearna korelacija i rezultati su prikazani u delu 5.11. Velike vrednosti koeficijenata Pirsonove linearne korelacije i velika značajnost ovih korelacija ukazuju da su odabrani podaci prikladni za faktorsku analizu.

SPSS kao program takođe ima dva testa opravdanosti primene faktorske analize (pod pojmom faktorske analize se podrazumeva i analiza glavnih komponenata, što je objašnjeno u Opštem delu): Bartletov test sferičnosti i Kajzer-Mejer-Oklinov (KMO) pokazatelj adekvatnosti uzorka.

Bartletov test sferičnosti treba da je značajan ( $p < 0,05$ ) da bi primena faktorske analize bila opravdana. KMO pokazatelj poprima vrednosti između 0 i 1, pa se 0,6 preporučuje kao najmanji iznos prihvatljiv za dobru faktorsku analizu (Pallant, 2007). Rezultati testa za ispitivane elemente su prikazani u Tabeli 22 i pokazuju da je primena faktorske analize u ovom slučaju opravdana. Vrednost Kajzer-Mejer-Oklinovog pokazatelja bio je 0,81 što je veće od preporučene vrednosti od 0,6. Bartletov test sferičnosti je dostigao statističku značajnost, što sve ukazuje na faktorabilnost korelacione matrice.

Nakon ocene prikladnosti podataka za faktorsku analizu, sledeći korak je izdvajanje (ekstrakcija) faktora. Izdvajanje faktora obuhvata određivanje najmanjeg broja faktora koji dobro predstavljaju međuveze u skupu promenljivih. Postoje razni pristupi za identifikaciju (izdvajanje) broja pripadnih zajedničkih faktora ili dimenzija. Jedna od

najčešće dostupnih tehnika je analiza glavnih komponenata i ova tehnika je primenjena i u okviru ovog rada.

Za određivanje broja faktora, u ovom radu su korišteni Kajzerov kriterijum (kriterijum karakterističnih vrednosti) i dijagram prevoja (eng. *scree test*).

Tabela 22. Rezultati PCA

Komponenta	Pre Varimax rotacije			Posle Varimax rotacije		
	Zbir eigen vrednosti	% Varijanse	Zbirni % Varijansi	Zbir eigen vrednosti	% Varijanse	Zbirni % Varijansi
<b>1</b>	<b>3,980</b>	<b>66,338</b>	<b>66,338</b>	<b>3,961</b>	<b>66,010</b>	<b>66,010</b>
<b>2</b>	<b>1,140</b>	<b>19,001</b>	<b>85,339</b>	<b>1,160</b>	<b>19,328</b>	<b>85,339</b>
3	0,609	10,149	95,488			
4	0,144	2,406	97,894			
5	0,076	1,268	99,162			
6	0,050	0,838	100,000			

Kajzerov koeficijent adekvantnosti analize (KMO) = 0,808

Značajnost = 0,000

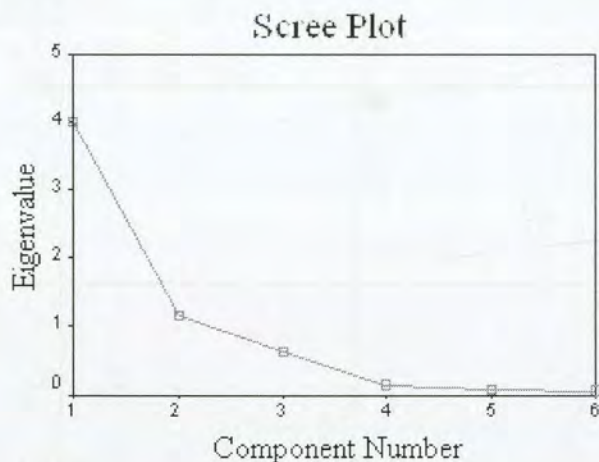
U tabeli su kao bold označeni značajni faktori prema Kajzerovom i Katelovom pravilu koji su i podvrgnuti Varimax rotaciji

Tabela 23. Matrica komponenata nakon rotacije

Parametar	Matrica komponenata nakon rotacije	
	K1	K1
Cu	0,960	0,110
Cr	0,909	0,258
Zn	0,947	-0,136
Pb	0,947	-0,194
Cd	0,647	0,285
Ni	0,023	0,971

Kajzerov kriterijum ili kriterijum karakterističnih vrednosti se često koristi kao kriterijum za određivanje broja faktora. Po ovom pravilu, za dalje istraživanje zadržavaju se samo oni faktori čije su karakteristične vrednosti veće od 1,0, zato što već i originalne promenljive zbog standardizacije imaju varijansu 1. Za određivanje broja faktora koristi se i Katelov kriterijum ili kriterijum dijagrama prevoja. Treba nacrtati karakteristične vrednosti (eng. *eigenvalues*) svih faktora (može u SPSS programu), i na dijagramu naći tačku u kojoj se oblik krive menja i ona prelazi u horizontalnu. Katel preporučuje da se

zadrže svi faktori iznad lakta, tj. prevoja tog dijagrama, pošto oni doprinose objašnjavanju varijanse u skupu podataka.



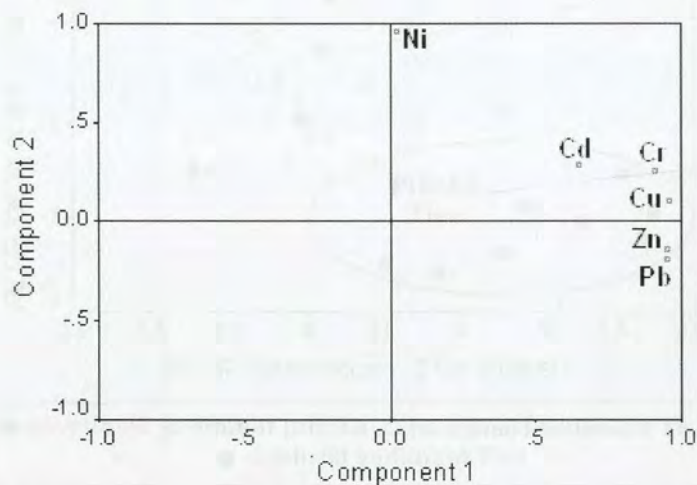
Slika 25. "Scree Plot" dijagram (dijagram prevoja).

Rezultati analize glavnih komponentata su prikazani u Tabeli 23 i na Slici 25. Primenom analize glavnih komponentata je otkriveno prisustvo dve komponente sa karakterističnim vrednostima preko 1, koje objašnjavaju 66,3% i 19,0% varijanse. Pregledom dijagrama prevoja (Slika 25) utvrđeno je postojanje tačke loma iza druge komponente. Na osnovu Katelovog i Kajzerovog kriterijuma, odlučeno je da se za dalje istraživanje zadrže dve komponente, kojima može da se objasni ukupno 85,3% varijanse.

Kada je određen broj faktora, sledeći korak je njihovo tumačenje. Da bi se ovaj proces olakšao, često se koristi "rotacija" faktora. Na taj način se ne menja rešenje, ali se struktura faktorskih težina (eng. *factor loadings*), tj. koeficijenata korelacije između promenljivih i faktora predstavlja tako da se rezultati lakše tumače, jer se rotiranjem menja perspektiva posmatranja podataka (Pallant, 2007). Rotirani faktori mogu biti ortogonalni (nekorelirani) i kosi (korelirani). Od ortogonalnih rotacija, najčešće se upotrebljava metoda Varimax, koja pokušava da minimizira broj promenljivih s visokim apsolutnim vrednostima faktorskih težina. U našem istraživanju, sprovedena je Varimax rotacija, koja se često koristi u analizi glavnih komponentata i rezultati su prikazani u Tabelama 22 i 23.



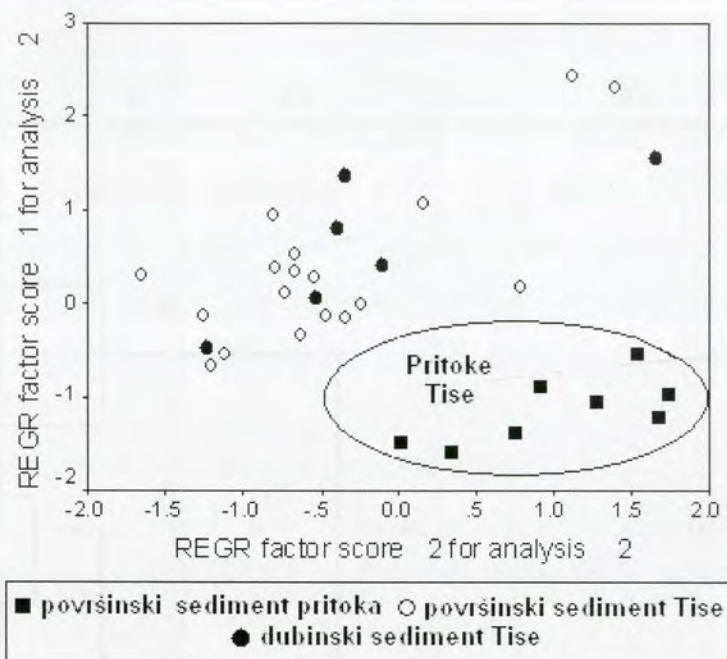
Na osnovu dobijenih rezultata je nacrtan dijagram "Component Plot in Rotated Space" (Slika 26). Uočeno je da Komponentu 1 čine Zn, Pb, Cu, Cr i Cd, a drugu komponentu Ni.



Slika 26. Grafički prikaz "loadingsa" odabranih parametara (R mod).

Obzirom da je analiza glavnih komponentata izvedena sa normiranim sadržajem elemenata, raspodela elemenata u dve grupe je uslovljena prvenstveno njihovim poreklom. Ovaj rezultat može biti tumačen činjenicom da je Ni bio značajno pozitivno korelisan sa Li, što ukazuje da minerali gline sa značajnim sadržajem Li imaju veliki značaj u geohemijskoj kontroli sadržaja Ni. Za razliku od Ni, ostali elementi koji su korišćeni u ovoj analizi su pozitivno korelisan samo sa Al, usled čega oni čine izdvojenu grupu.

Prethodno opisan metod PCA predstavlja tzv. R-mod PCA, pod kojim se podrazumevaju interakcije između varijabli. Primena Q-mod PCA podrazumeva veze između ispitivanih slučajeva, odnosno događaja (*eng.* "cases"), u našem slučaju vezu među ispitivanim uzorcima. Primena R-moda PCA je bila neophodna u cilju utvrđivanja pogodnosti primene metode analize glavnih komponentata, kao i identifikovanja glavnih komponenti. Obzirom da su zadovoljeni osnovni kriterijumi, nakon R-moda, primenjen je i Q-mod PCA, koji u našem ispitivanju omogućava računanje fonskog sadržaja elemenata, po metodu opisanom u Rubio *et al.* (2000).

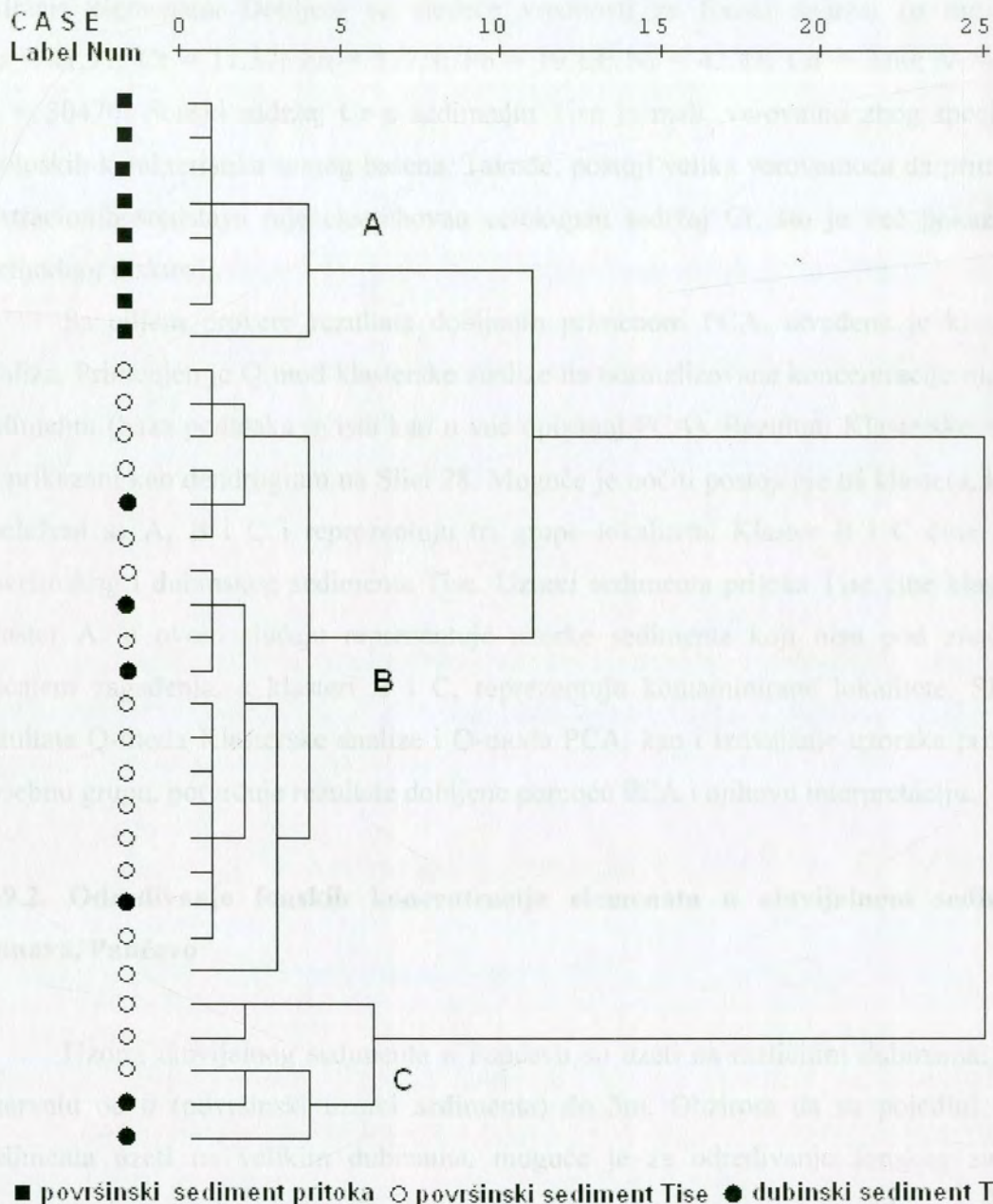


Slika 27. Rezultat primene Q moda PCA

Rezultat primene Q-moda PCA na normirane koncentracije metala je prikazan na Slici 27. Na dijagramu "plot of scores", koje prikazuje položaje uzoraka u "coordinates of the principal components", izdvaja se osam uzoraka pritoka, koji čine jednu grupu i ostatak uzoraka, koji predstavljaju rečne sedimente (površinski i dubinski), u drugu grupu.

Činjenica da sediment pritoka formira jednu grupu, ukazuje da se ovi uzorci značajno razlikuju od sedimenta Tise i da reprezentuju lokalnu prirodnu sredinu. Znatno manji sadržaj metala je ekstrahovan iz sedimenta pritoka i bara u odnosu na sadržaj elemenata koji su ekstrahovani iz sedimenta Tise (Sakan *et al.*, 2007).

Razlike u sadržaju ispitivanih elemenata između pritoka i sedimenta reke Tise mogu biti povezane sa različitim geološkim karakteristikama i različitim izvorima zagađenja svakog bazena pojedinačno. Sastav (litogeni + nelitogeni) sedimenta reke Tise je posledica erozije zemljišta i stena + doprinosa antropogenih izvora duž celog rečnog toka. Reka Tisa je pod jakim uticajem kontaminacije elementima iz lokalnih tačkastih i ne-tačkastih izvora u Vojvodini, kao i kontaminacije koja je poreklom iz različitih delova njenog toka.



Slika 28. Rezultati Q moda klsterske analize.

Sa druge strane, sedimenti protoka i bara su najviše pod uticajem geoloških karakteristika veoma ograničene površine i pod znatno manjim uticajem kontaminacije nego reka Tisa. Može se pretpostaviti da koncentracija elemenata u ovim sredinama reprezentuje uglavnom lokalni prirodan sadržaj ovih elemenata, tako da je srednja

vrednost sadržaja metala u sedimentu pritoka i bara definisana kao fonska vrednost sadržaja elemenata. Dobijeni su sledeće vrednosti za fonski sadržaj (u mg kg<sup>-1</sup>): Cu = 41,97; Cr = 11,37; Zn = 127,3; Pb = 19,13; Ni = 42,27; Cd = 2,60; V = 388 i Al = 30470. Fonski sadržaj Cr u sedimentu Tise je mali, verovatno zbog specifičnih geoloških karakteristika samog basena. Takođe, postoji velika verovatnoća da primenom ekstrakcionih sredstava nije ekstrahovan celokupan sadržaj Cr, što je već pokazano u prethodnoj diskusiji.

Sa ciljem provere rezultata dobijenih primenom PCA, izvedena je klasteraska analiza. Primenjen je Q mod klasterске analize na normalizovane koncentracije metala u sedimentu (baza podataka je ista kao u već opisanoj PCA). Rezultati Klasterске analize su prikazani kao dendrogram na Slici 28. Moguće je uočiti postojanje tri klastera, koji su obeleženi sa A, B i C i reprezentuju tri grupe lokaliteta. Klaster B i C čine uzorci površinskog i dubinskog sedimenta Tise. Uzorci sedimenta pritoka Tise čine klaster A. Klaster A, u ovom slučaju reprezentuje uzorke sedimenta koji nisu pod značajnim uticajem zagađenja, a klasteri B i C, reprezentuju kontaminirane lokalitete. Sličnost rezultata Q-modi Klasterске analize i Q-modi PCA, kao i izdvajanje uzoraka pritoka u posebnu grupu, potvrđuje rezultate dobijene pomoću PCA i njihovu interpretaciju.

### **5.9.2. Određivanje fonskih koncentracija elemenata u aluvijalnom sedimentu Dunava, Pančevo**

Uzorci aluvijalnog sedimenta u Pančevu su uzeti na različitim dubinama, i to u intervalu od 0 (površinski uzorci sedimenta) do 5m. Obzirom da su pojedini uzorci sedimenta uzeti na velikim dubinama, moguće je za određivanje fonskog sadržaja elemenata koristiti koncentracije elemenata uzoraka koji su uzeti na velikim dubinama kao fonski sadržaj. Osnova za ovaj način definisanja fonskog sadržaja se zasniva na tome da je sediment na velikim dubinama pod mnogo manjim uticajem antropogenog zagađenja.

Polazeći od ovog pristupa, kao fonske koncentracije elemenata u ispitivanom sedimentu Pančeva su korištene koncentracije elemenata u uzorku sedimenta koji je uzet na dnu bušotine S2, na dubini od 5m, obzirom da ova dubina predstavlja najveću dubinu

sa koje je uzet uzorak sedimenta. Ovaj uzorak sedimenta ima oznaku S2/5.0 (Prilog br. 2). Izbor za fonski sadržaj je u skladu sa rezultatima drugih istraživača, koji su zaključili da je bolji pristup koristiti sadržaj elemenata u lokalnom sedimentu koji nije kontaminiran za normalizaciju i određivanje fonskih koncentracija, nego prosečan sadržaj elementa u Zemljinoj kori (Karageorgis *et al.*, 2009). Pretpostavka je da je u ovom radu izbor fonskih koncentracija pravilan, obzirom da sadržaji elemenata u sedimentu sa oznakom S2/5,0 predstavljaju minimalne koncentracije koje su u ovom istraživanju dobijene za većinu elemenata. Vrednosti određenih fonskih koncentracija za elemente u ispitivanom aluvijalnom sedimentu su (u mg kg<sup>-1</sup>): Cu = 10,77; Cr = 8,62; Zn = 31,45; Pb = 11,97; Cd = 0,95; Ni = 12,48; Al = 8268,0 i V = 65,40.

## 5.10. Određivanje faktora obogaćenja (FO)

Za kvantifikovanje antropogenog uticaja, primenjen je metod računanja faktora obogaćenja (FO, odnosno *eng.* EF, od "Enrichment Factor"). Faktor obogaćenja je izračunat primenom sledeće formule:

$$FO = (M/Al)_{\text{uzorak}} / (M/Al)_{\text{fonski sadržaj}}$$

pri čemu (M i Al)<sub>uzorak</sub> reprezentuju sadržaj elemenata u uzorcima sedimenta, a (M i Al)<sub>fonski sadržaj</sub> predstavljaju fonske koncentracije elemenata. Kao element za normalizaciju je korišćen Al. U Poglavlju 5.8 su prikazani rezultati primene geohemijskog normiranja, kao i način izbora Al kao pogodnog elementa za normiranje sadržaja ispitivanih mikroelemenata za sediment Tise i sediment Pančeva. U Poglavlju 5.9 je opisan postupak za određivanje fonskog sadržaja elemenata u ispitivanom sedimentu i prikazane su njihove vrednosti. Na osnovu dobijenih rezultata, izračunati su faktori obogaćenja ispitivanih elemenata, i rezultati su prikazani odvojeno za sediment Tise i aluvijalni sediment u Pančevu.

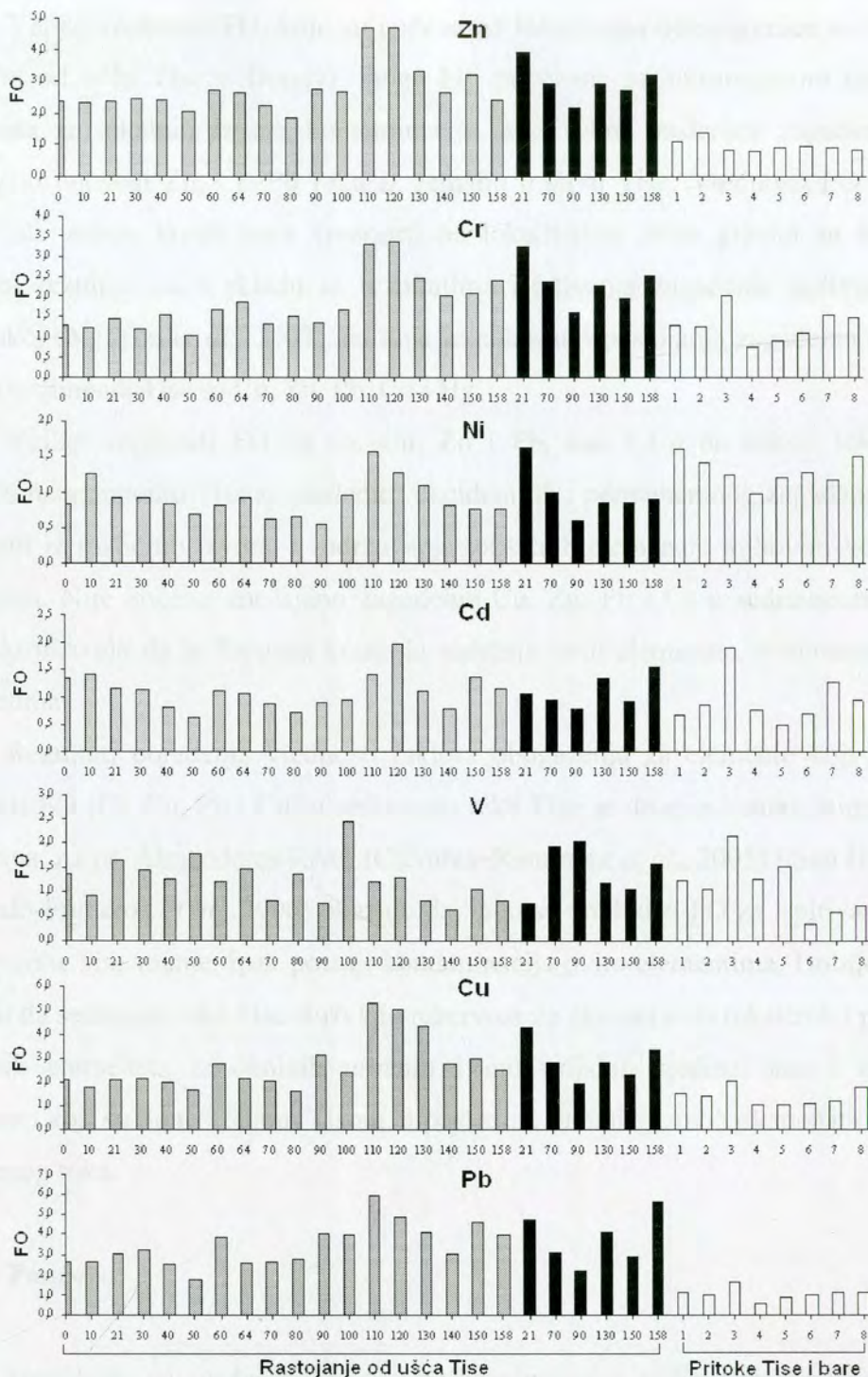
### 5.10.1. Tisa

Na Slici 29. su prikazane vrednosti FO ispitivanih elemenata u sedimentu Tise. Moguće je uočiti da su vrednosti FO za Cu, Cr, Zn i Pb uvek  $> 1,0$  za sediment Tise, što ukazuje na postojanje antropogenog uticaja na sadržaj ovih elemenata u rečnom sedimentu. Za Cr u svim uzorcima sedimenta, FO je  $< 3$ , što ukazuje na slabo antropogeno obogaćenje. Maksimalna vrednost FO za Cu i Pb je blizu 6 (umereno jako zagađenje) i blizu 4,5 za Zn (umereno zagađenje).

Vrednosti faktora obogaćenja Cd-om za najveći broj uzoraka površinskog i dubinskog sedimenta Tise su u intervalu od 0,5 do 1,5 osim za jedan uzorak sedimenta (na 120 km udaljenosti u odnosu na ušće), gde FO ima vrednost 2. Ove vrednosti FO ukazuju na nepostojanje do slabog antropogenog zagađenja kadmijumom u sedimentu Tise, površinskom i dubinskom. Vrednosti faktora obogaćenja za Cd u sedimentu pritoka i bara su takođe niske, uglavnom su vrednosti manje od 1, osim na dva lokaliteta gde su vrednosti manje od 2, što takođe ukazuje na nepostojanje do slabog zagađenja ovim elementom.

Faktor obogaćenja sedimenata vanadijumom za većinu uzoraka sedimenta ima vrednosti manje od 1,5 osim za četiri uzorka sedimenta Tise i pritoka gde su vrednosti oko dva. Ove vrednosti ukazuju na nepostojanje do slabog antropogenog zagađenja vanadijumom, obzirom da po nekim autorima samo vrednosti FO koje su veće od 1,5 ukazuju na postojanje značajnih antropogenih izvora. Ne postoje velike razlike u vrednosti FO u sedimentu pritoka i bara, ali se može uočiti sličnost u vrednosti FO u dubinskom sedimentu Tise i pritokama. Ova sličnost je uslovljena uglavnom lokalnim geološkim karakteristikama sredine, kao i mogućim postojanjem antropogenih izvora vanadijuma.

Vrednost FO za Ni u sedimentima je  $< 1,8$  (slabo zagađenje) i zbog toga se može zaključiti da antropogeni unos Ni u ispitivanom sedimentu nije značajan. Veća vrednost FO za Ni u uzorcima sedimenta Tise i bara, u odnosu na sediment Tise, ukazuje da značajan sadržaj Ni dolazi u rečni sistem Tise procesom erozije zemljišta i stena, kao i da je njegov sadržaj značajno uslovljen geohemijskim karakteristikama zemljišta, sedimenata i stena na ispitivanom lokalitetu.



Slika 29. Faktor obogaćenja na lokalitetu duž toka reke Tise i njenim pritokama i barama u okolini. Sivom bojom je obeležen površinski sediment Tise (označeni brojevima 0-158 km u odnosu na rastojanje od ušća Tise); crnom bojom je predstavljen dubinski sediment Tise (prikazani brojevima 21-158 km u odnosu na rastojanje od ušća Tise) i belom bojom je prikazan sediment pritoka Tise i bara u okolini (označeni brojevima: 1-Begej; 2-Jegrička; 3-Čikoš bara; 4-Okanj bara; 5-Kanal Bečej-Bogojevo; 6-Mrtva Tisa Medenjače; 7-Čik; 8-Zlatica).

Velike vrednosti FO, koje su uočene na lokacijama blizu granice sa Mađarskom (110 km od ušća Tise u Dunav), mogu biti povezane sa antropogenim unosom ovih elemenata iz lokalnih izvora kontaminacije, kao i biti posledica zagađenja koje je uslovljeno unosom Zn, Cr, Pb i Cu iz zemalja u slivu Tise. Vrednosti FO za Cd nisu velike, ali takođe imaju veće vrednosti na lokalitetima bliže granici sa Mađarskom. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima ispitivanja zagađenja sedimenta Tise u Mađarskoj (Nguyen *et al.*, 2008), za koje je pokazano postojanje zagađenja površinskih slojeva sedimenta Tise sa Cu, Zn, Pb, Cd i Hg.

Velike vrednosti FO za Cr, Cu, Zn i Pb, kao i Cd na nekim lokalitetima u dubinskom sedimentu Tise su posledica akcidentnih i permanentnog zagađenja ove reke, poreklom iz različitih izvora, i zadržavanja toksičnih elemenata njihovim vezivanjem u sedimentu. Nije uočeno značajano zagađenje Cu, Zn, Pb i Cr u sedimentima pritoka i bara, što ukazuje da je litogena kontrola sadržaja ovih elemenata dominantna na ovim lokalitetima.

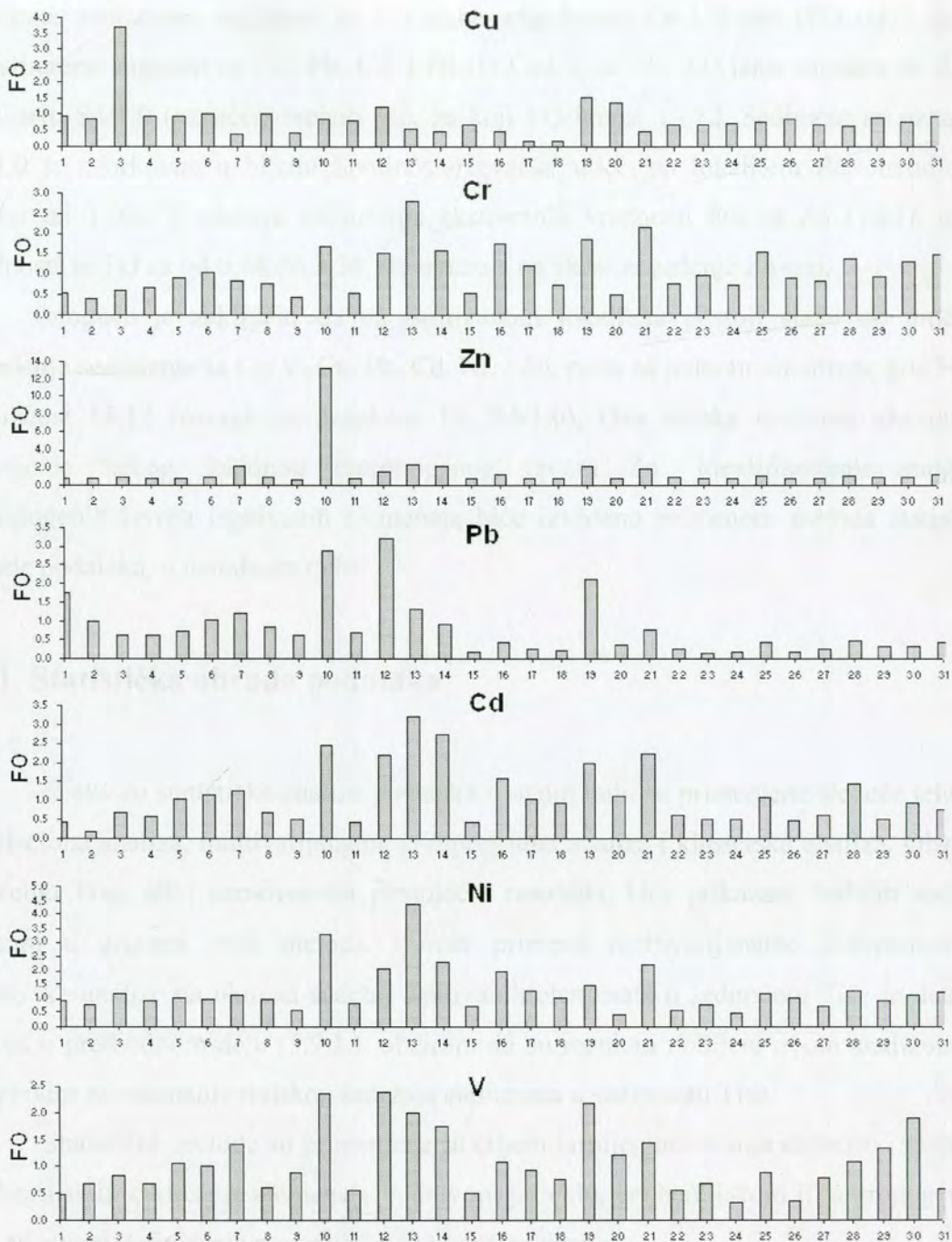
Rezultati poređenja vrednosti faktora obogaćenja za elemente koji imaju veće vrednosti FO (Cr, Cu, Pb i Cu) u sedimentu reke Tise sa drugim kontaminiranim rečnim sistemima, na pr. Almendares River (Olivares–Rieumont *et al.*, 2005) i San Hose Lagoon (Acevedo-Figueroa *et al.*, 2006) ukazuju da, iako su vrednosti FO za ispitivane elemente u sedimentu Tise manje, ipak postoji kontaminacija ovim elementima. Dobijeni rezultati ukazuju da sediment reke Tise služi kao rezervoar za akumulaciju toksičnih i potencijalno toksičnih elemenata iz okolnih urbanih i industrijskih sredina, kao i akumulaciju elemenata koji su doneti rekom Tisom, a posledica su emisije ovih elemenata u zemljama duž njenog toka.

### **5.10.2. Pančevo**

Izračunate su vrednosti FO za uzorke aluvijanog sedimenta Pančeva i dobijeni rezultati su prikazani na Slici 30.

Vrednosti FO iznose za: Cu, od 0,13 do 3,71; Cr: od 0,42 do 2,79; Zn: od 0,54 do 13,12; Pb: od 0,13 do 3,20; Cd: od 0,20 do 3,21; Ni: od 0,42 do 4,40; i V: od 0,34 do 2,38. Najveće vrednostu za FO su za Zn na lokalitetu S4/1,0. Na osnovu dobijenih





Slika 30. Faktor obogaćenja za elemente u aluvijalnom sedimentu Pančeva. Uzorci su označeni brojevima: 1 (S1-1,00m); 2 (S1-2,40m); 3 (S1-3,20m); 4 (S2-1,10m); 5 (S2-2,50m); 6 (S2-5,00m); 7 (S3-1,20m); 8 (S3-2,20m); 9 (S3-2,90m); 10 (S4-1,00m); 11 (S4-1,50m); 12 (S4-2,40m); 13 (S5-0,90m); 14 (S6-0,90m); 15 (S7-1,00m); 16 (S7-1,50m); 17 (S8-1,00m); 18 (S9-0,90m); 19 (S10-0,50m); 20 (S10-0,80m); 21 (S10-1,30m); 22 (S11-0,00m); 23 (S11-1,50m); 24 (S12-0,30m); 25 (S12-1,50m); 26 (S12-2,30m); 27 (S13-0,50m); 28 (S13-1,40m); 29 (S13-2,70m); 30 (S14-0,70m); 31 (S14-2,20m)-Prilog br. 1.

rezultata, analizirani sediment je: (1) slabo zagađenjen Cr i V-om (FO od 1 do 3); (2) umereno zagađen sa Cu, Pb, Cd, i Ni (FO od 3 do 5) i (3) jako zagađen sa Zn na lokalitetu S4/1,0 (označen brojem 10), za koji FO iznosi 13,12. Sediment sa oznakom S4/1,0 je uzorkovan u blizini Spoljnostarčevačke ulice, na lokalitetu Petrohemije, na dubini od 1,0m. U slučaju isključenja ekstremnih vrednosti FO za Zn (13,1), ostale vrednosti za FO su od 0,54 do 2,28, što ukazuje na slabo zagađenje Zn-om.

Moguće je zaključiti da na ispitivanom lokalitetu postoji slabo do umereno zagađenje sedimenta sa Cr, V, Cu, Pb, Cd, Ni, i Zn, osim na jednom lokalitetu, gde FO za Zn iznosi 13,12 (uzorak sa oznakom 10, S4/1,0). Ova visoka vrednost ukazuje na postojanje nekog lokalnog antropogenog izvora Zn. Identifikovanje mogućih antropogenih izvora ispitivanih elemenata biće izvedeno primenom metoda statističke obrade podataka, u narednom delu.

## **5.11. Statistička obrada podataka**

U okviru statističke analize podataka u ovom radu su primenjene sledeće tehnike: korelaciona analiza, multivarijanatna komponentna analiza i klastereska analiza. Obzirom na veliki broj, ali i raznovrsnost postojećih rezultata, biće prikazani različiti načini i pristupi u primeni ovih metoda. Primer primene multivarijanatne komponentne i klastereske analize na ukupan sadržaj ispitivanih elemenata u sedimentu Tise je detaljno opisan u prethodnom delu (5.9.1.), obzirom da su rezultati dobijeni ovom analizom bili neophodni za računanje fonskog sadržaja elemenata u sedimentu Tise.

Statističke metode su primenjene sa ciljem jasnijeg uočavanja sličnosti i razlika u geohemijskim ciklusima elemenata, njihovom poreklu, geohemijskom ili antropogenom, ali i sa ciljem definisanja mogućih izvora kontaminacije.

### **5.11.1. Korelaciona analiza ukupnog sadržaja elemenata**

Rezultati korelacione analize i vrednosti Pirsonovog korelacionog koeficijenta i nivoa značajnosti su prikazani u Tabelama 24 i 25. Korelaciona analiza je izvedena za ukupno ekstrahovani sadržaj elemenata i ukupan sadržaj N, C, H i S u uzorcima

sedimenta Tise i pritoka, kao i aluvijalnog sedimenta (Pančevo). Za uzorke sedimenta Tise, rezultati korelacione analize ispitivanih elemenata sa ukupnim sadržajem N, C, H i S su određeni i prikazani za 18 ispitivanih uzoraka sedimenata (Tabela 26), obzirom da usled tehničkih problema nije bilo moguće odrediti sadržaj N, C, H i S u preostalim 14 uzoraka.

Rezultati korelacione analize ispitivanih elemenata u sedimentu Tise ukazuju da je:

- Cu značajno pozitivno korelisan sa sadržajem Cr, Zn, Pb i Cd, Mn i Al, a negativno sa Ca, Ti, V i Mg;
- Cr značajno pozitivno korelisan sa Cu, Zn, Pb, Cd, As i Mn, a negativno sa Ca, Mg, Ti i V;
- Zn pozitivno korelisan sa Cu, Cr, Pb, Cd, As, Hg, Mn i Al, a negativno sa Ca, Mg, K, Ti i V;
- Pb je pozitivno korelisano sa Cu, Cr, Zn, Cd, As, Mn i Al, a negativno sa Ca, K, Mg i Ti;
- Cd je pozitivno korelisan sa Cu, Cr, Zn, Pb, Hg, Mn i Al.

Moguće je zaključiti da prvenstveno oksidi mangana i alumosilikati imaju veliki značaj za vezivanje Cu, Zn, Cr, Pb i Cd. Na značaj minerala gline za vezivanje elemenata ukazuju i pozitivne korelacije Zn i Cd sa sadržajem vodonika. Vanadijum ima različito ponašanje, poreklo i supstrate u odnosu na Cu, Cr i Zn. Negativne korelacije sa Ca i Mg ukazuju da karbonati nisu značajni za vezivanje Cu, Cr, Zn i Pb u ispitivanom sedimentu. Silikatni minerali sa Ti takođe nisu značajni za vezivanje ovih elemenata. Hg je pozitivno korelisana sa Zn i Cd, dok As ima sličnosti sa Zn i Pb.

Pozitivne korelacije Fe sa Mn, Ni, Ca, K, Mg, Al i Li ukazuju da je ponašanje Fe značajano određeno sadržajem minerala glina, kao posledica vezivanja Fe za minerale glina, ali i asocijacija oksida Fe sa mineralima glina. Korelacija Fe sa Ni je posledica njihove siderofilne prirode i ukazuje na zajedničko poreklo ova dva elementa.

Tabela 24. Pirsonovi korelacioni koeficijenti između ukupnog sadržaja ekstrahiranih elemenata i N, C, H i S, sediment Pančevo\*

	Cu	Cr	Zn	Pb	Cd	Fe	Mn	Ni	Ca	Mg	K	Al	Ti	Li	Si	V	As	Hg	N	C	H	S	
Cu		0,36	0,37			<b>0,60</b>	<b>0,55</b>	<b>0,64</b>			<b>0,52</b>	<b>0,61</b>		<b>0,60</b>	0,42	0,43					<b>0,71</b>		
Cr			0,41		<b>0,59</b>	<b>0,85</b>	<b>0,66</b>	<b>0,68</b>		<b>0,56</b>		<b>0,73</b>	<b>0,36</b>	<b>0,63</b>		0,39						<b>0,72</b>	
Zn						<b>0,53</b>	0,43	<b>0,50</b>	-0,43		0,37	<b>0,51</b>							<b>0,55</b>			<b>0,47</b>	
Pb								0,36	<b>-0,46</b>		<b>0,71</b>										0,37		
Cd						<b>0,50</b>	0,42					0,46							<b>0,47</b>		0,40		
Fe							<b>0,84</b>	<b>0,79</b>	<b>-0,50</b>	0,38	<b>0,64</b>	<b>0,90</b>		<b>0,70</b>	<b>0,53</b>	<b>0,52</b>			<b>0,46</b>		<b>0,90</b>		
Mn								<b>0,69</b>	-0,39		<b>0,65</b>	<b>0,80</b>		<b>0,62</b>	<b>0,50</b>						<b>0,79</b>		
Ni								<b>-0,48</b>			<b>0,69</b>	<b>0,77</b>		<b>0,61</b>		0,43					0,80		
Ca										0,37	<b>-0,57</b>	<b>-0,53</b>							<b>-0,61</b>	<b>0,62</b>	<b>-0,50</b>		
Mg														<b>0,53</b>									<b>-0,51</b>
K												<b>0,74</b>		<b>0,57</b>	<b>0,59</b>	0,38			0,37		<b>0,75</b>		
Al													0,38	<b>0,67</b>	<b>0,69</b>	<b>0,55</b>			<b>0,49</b>		<b>0,90</b>		
Ti															<b>0,49</b>								
Li															<b>0,46</b>	<b>0,54</b>					<b>0,72</b>		
Si																<b>0,37</b>			0,38		<b>0,50</b>		
V																					<b>0,54</b>		
As																		<b>0,64</b>		<b>0,77</b>			
Hg																				<b>0,68</b>		<b>0,46</b>	
N																							
C																							
H																							
S																							

\*Korelacija je značajna na nivou 0,01 (vrednosti su boldovane); Korelacija je značajna na nivou 0,05 (vrednosti nisu boldovane)

Tabela 25. Pirsonovi korelacioni koeficijenti uzmeđu ukupnog sadržaja ekstrahovanih elemenata, sediment Tise\*

	Cu	Cr	Zn	Pb	Pd	Cd	As	Hg	Fe	Mn	Ni	Ca	Mg	K	Al	Ti	Li	Si	V
Cu		<b>0,86</b>	<b>0,92</b>	<b>0,90</b>	<b>0,62</b>					<b>0,74</b>		-0,41	-0,43		<b>0,40</b>	<b>-0,39</b>			
Cr			<b>0,82</b>	<b>0,79</b>	<b>0,46</b>	0,42				<b>0,65</b>		-0,36	-0,40			-0,44			
Zn				<b>0,92</b>	<b>0,66</b>	<b>0,46</b>	0,42			<b>0,80</b>		<b>-0,58</b>	<b>-0,59</b>	<b>-0,41</b>	<b>0,50</b>	<b>-0,48</b>			
Pb					<b>0,70</b>	<b>0,36</b>				<b>0,69</b>		<b>-0,55</b>	<b>-0,57</b>	<b>-0,42</b>	<b>0,40</b>	<b>-0,47</b>			
Cd							0,38			<b>0,67</b>		-0,44	-0,43		0,43				
As										<b>0,51</b>					<b>0,74</b>	-0,40			
Hg										0,41	<b>0,85</b>	<b>0,45</b>	<b>0,54</b>	<b>0,69</b>	<b>0,64</b>		<b>0,82</b>		<b>0,58</b>
Fe																			
Mn																			
Ni												<b>0,44</b>	<b>0,53</b>	<b>0,64</b>	<b>0,48</b>		<b>0,78</b>		
Ca													<b>0,97</b>	<b>0,77</b>		<b>0,50</b>	<b>0,56</b>		
Mg														<b>0,82</b>		<b>0,56</b>	<b>0,69</b>		<b>0,40</b>
K																<b>0,59</b>	<b>0,85</b>		<b>0,49</b>
Al																	<b>0,62</b>		
Ti																	<b>0,55</b>		
Li																			
Si																			
V																			

\*Korelacija je značajna na nivou 0.01 (vrednosti su boldovane); Korelacija je značajna na nivou 0.05 (vrednosti nisu boldovane)

Tabela 26. Pirsonovi korelacioni koeficijenti\* uzmeđu ukupnog sadržaja ekstrahovanih elemenata i N, C, H i S, sediment Tise\*\*

	Cu	Cr	Zn	Pb	Pd	Cd	Fe	Mn	Ni	Ca	Mg	K	Al	Ti	Li	Si	V	Hg	As	
N																				
C							0,50**		0,56											
H			0,52	0,50																
S																				

\* Rezultati korelacione analize za 18 uzoraka sedimenta Tise u kojima je određen ukupan sadržaj N, C, H i S

\*\*Korelacija je značajna na nivou 0,0

Pozitivne korelacije Cu, Zn, Cd, Pb i Hg sa Mn su posledica značajnog vezivanja ovih elemenata sa oksidima Mn i njihove geochemijske sličnosti. Pozitivne korelacije sa Al ukazuju na asocijacije oksida Mn sa silikatima.

Ni je pozitivno korelisan sa Fe, što ukazuje na značaj gvožđevite faze u vezivanju ovog elementa. Ni je pozitivno korelisan i sa sadržajem Ca, K, Mg, Al i Li, što ukazuje na značaj minerala glina u geochemiji Ni.

Pozitivne korelacije Ca sa Fe, Ni, K, Mg, Ti i Li ukazuju da je značajan procenat Ca desorbovan sa minerala glina. Negativne korelacije Ca sa Cu, Cr, Zn, Pb i As ukazuju da karbonati nisu značajni kao supstrati ovih elemenata u ispitivanom sedimentu, obzirom da ekstrahovan Ca reprezentuje i karbonate.

Mg u ispitivanom sedimentu značajno reprezentuje minerale glina, na šta ukazuju pozitivne korelacije ovog elementa sa Fe, Ni, Ca, K, Ti, Li i V. Negativne korelacije ovog elementa sa sadržajem Cu, Cr, Zn, Pb i As ukazuju da karbonati nisu značajni supstrati ovih elemenata, odnosno da Mg u ispitivanom sedimentu takođe reprezentuje i karbonate.

K u ispitivanom sedimentu reprezentuje minerale glina, na šta ukazuju pozitivne korelacije ovog elementa sa Fe, Ni, Ca, Mg, Ti, Li i V. Negativne korelacije K sa sadržajem Zn i Pb mogu biti posledica kompetitivnog vezivanja K i Zn i Pb, obzirom da je K konkurent mnogim teškim metalima u sorptivnim procesima.

Al je u ispitivanom sedimentu pozitivno korelisan sa Zn, Pb, Cd, Fe, Mn, Ni, Li i Hg, što ukazuje da ovaj element značajno reprezentuje alumosilikate u ispitivanom sedimentu. Takođe, deo Al je prisutan i u obliku oksida, koji mogu da budu supstrati mikroelementima u ispitivanom sedimentu. Korelacije sa Fe i Mn mogu ukazati i na asocijacije između oksida Fe i Mn i minerala glina.

Pozitivne korelacije Li sa Fe, Ni, Ca, K, Mg, Al, Ti i V ukazuju na poreklo Li iz sedimentnih alumosilikata, prvenstveno minerala glina.

Si je pozitivno korelisan sa Hg, što ukazuje da i silikati imaju značaj u kontroli sadržaja Hg.

V je pozitivno korelisan sa K, Mg, Ti i Li, što je posledica litofilne prirode ovog elementa. Negativne korelacije V sa Cu, Cr, Zn, Pb i Mn ukazuju na različito ponašanje i poreklo V u odnosu na ostalih elemente.

Pozitivna korelacija između As i Cr, Zn i Pb je posledica njihovog sličnog porekla i vezivanja sa mineralima glina. U ispitivanom sedimentu, As ima različite osobine i ponašanje u odnosu na Ca, Mg i Ti, na šta ukazuju negativne korelacije između ovih elemenata i As.

Hg je pozitivno korelisan sa Zn, Cd, Mn, Al i Si, što ukazuje na značaj alumosilikata u vezivanju Hg. Postojanje korelacije između Hg sa Zn i Cd je posledica halkofilne prirode ovih elemenata.

Sadržaj ukupnog C je pozitivno korelisan sa Fe i Ni, što može da ukaže na asocijacije organske materije sa oksidima Fe. Ove korelacije su povezane sa organskom materijom, koju značajno reprezentuje C u ispitivanom sedimentu Tise.

H je pozitivno korelisan sa Zn i Pb, što potvrđuje značaj koju alumosilikati imaju u vezivanju ovih elemenata.

Na osnovu rezultata dobijenih primenom korelacione analize na ekstrahovane elemente iz sedimenta Pančeva moguće je zaključiti:

Cu je pozitivno korelisan sa Cr, Zn, Ni, V, Fe, Mn, **K**, Al, **Li**, Si, i H, što ukazuje na slično geohemijsko poreklo Cu, Cr, Zn, Ni i V u ispitivanom sedimentu. Ovi elementi su vezani za alumosilikate, ali postoji mogućnost i njihovog vezivanja za okside Fe i Mn.

Pozitivne korelacije Cr sa Cu, Zn, Cd, V, Ni, Fe, Mn, **Mg**, Al, **Ti**, **Li** i H ukazuju na značaj minerala gline i oksidne frakcije u vezivanju Cr, Cu, Zn, Cd, V i Ni. Negativna korelacija Cr sa Ca ukazuje da karbonati nisu značajni supstrati Cr u ispitivanom sedimentu.

Zn je pozitivno korelisan sa Cu, Cr, Ni, Fe, Mn, K, Al, N i H, a negativno sa sadržajem Ca. Ove korelacije ukazuju da su: minerali glina i organska materija značajni za vezivanje Zn, karbonati nemaju značaj za vezivanje Zn, kao i na slično geohemijsko ponašanje Zn, Cu, Cr i Ni.

Pb je pozitivno korelisan sa Ni, K i H, i negativno korelisan sa Ca. Rezultati ukazuju da su Pb i Ni vezani za minerale glina i da imaju zajedničko poreklo. Negativna korelacija sa sadržajem Ca ukazuje da karbonati nemaju značaj kao supstrati Pb.

Cd je pozitivno korelisan sa sadržajem Cr, Fe, Mn, Al, N i H, što ukazuje na slično poreklo Cd i Cr i postojanje njihovih zajedničkih supstrata. Takođe, korelacija sa N ukazuje da organska materija ima značaj za vezivanje Cd.

Pozitivne korelacije Fe sa Cu, Cr, Zn, Cd, Ni, V, Mn, K, Mg, Al, Ti, Li, Si i H ukazuju da oksidi Fe i minerali gline imaju veliki značaj u vezivanju većine ispitivanih elemenata u ispitivanom sedimentu. Gvožđe je takođe negativno korelisan sa Ca.

Mn je pozitivno korelisan sa Cu, Cr, Zn, Cd, Ni, Fe, K, Al, Li, Si i H, što ukazuje na značaj oksida Mn za vezivanje Cu, Cr, Zn, Cd i Ni, kao i postojanje asocijacija oksida Fe i Mn, kao i asocijacije oksida Mn sa mineralima gline. Mangan je takođe negativno korelisan sa Ca.

Ni je pozitivno korelisan sa Cu, Cr, Zn, Pb, V, Fe, Mn, K, Al, Li i H, što ukazuje da su zajednički supstrati Cu, Cr, Zn, Pb i V minerali glina i oksidi Fe i Mn. Sadržaj Ni je negativno korelisan sa Ca.

Pozitivna korelacija Ca sa Mg i ukupnim C ukazuje na dominantno karbonatnu prirodu Ca u sedimentu Pančeva, što je takođe potvrđeno i negativnim korelacijama sa elementima koji reprezentuju alumosilikate ili su značajno vezani za njih (Zn, Pb, Fe, Mn, Ni, K, N i H).

Pozitivna korelacija Mg sa Cr, Fe i Li ukazuje da Mg u ispitivanom sedimentu dominantno reprezentuje silikate, na šta ukazuje i negativna korelacija sadržaja Mg sa As. Deo ekstrahovanog Mg je poreklom i iz karbonata, što ukazuje pozitivna korelacija Mg sa Ca.

Pozitivna korelacija K sa Fe, Mn, Ni, Al, Li, Si, V i H je potvrda porekla desorbovanog K sa minerala glina. K je pozitivno korelisan sa Cu, Zn i Pb, što ukazuje da su minerali glina značajni za vezivanje navedenih elemenata. Negativna korelacija K, koji reprezentuje minerale glina i Ca koji reprezentuje karbonate u ispitivanom sedimentu je posledica konkurentnosti ova dva supstrata za vezivanje mikroelemenata.

Al je pozitivno korelisan sa elementima koji značajno reprezentuju alumosilikate u ispitivanom sedimentu, i to: K, Ti, Li, Si i H. Minerali glina su značajni za vezivanje: Cu, Cr, Zn, Cd, Ni i V. Pozitivna korelacija sa N ukazuje na postojanje asocijacija organske materije sa mineralima gline, a negativna korelacija Al sa Ca je posledica konkurentnosti karbonata i minerala gline kao supstrata.



Ti je pozitivno korelisan sa Cr, Al i Si, što ukazuje da alumosilikati koji sadrže Ti imaju veliki značaj za vezivanje Cr.

Li u ispitivanom sedimentu značajno reprezentuje alumosilikate koji imaju značaj za vezivanje Cu, Cr, Ni i V, na šta ukazuju pozitivne korelacije Li sa sledećim elementima: Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, K, Mg, Al, Si, V i H.

Si reprezentuje silikate u ispitivanom sedimentu (pozitivne korelacije sa K, Al, Ti, Li, Fe i Mn) koji su značajni za vezivanje Cu (pozitivna korelacija Si sa Cu).

Geochemija i ponašanje V u ispitivanom sedimentu je značajno određeno prisustvom minerala glina, na šta ukazuju pozitivne asocijacije V sa elementima koji reprezentuju minerale glina i elementima za koje je pokazano da su značajno vezani za minerale glina u ispitivanom sedimentu, i to: Cu, Cr, Fe, Ni, K, Al, Li, Si i H.

As je u ispitivanom sedimentu pozitivno korelisan sa Hg i C, i negativno korelisan sa Mg, što ukazuje da je As u ispitivanom sedimentu značajno vezan za karbonate, koji su takođe važni supstrati Hg. Negativna korelacija sa Mg pokazuje da Mg značajno reprezentuje minerale glina koji nemaju veliki značaj za vezivanje As u aluvijalnom sedimentu Pančeva.

Pozitivna korelacija Hg sa As, C i S ukazuje da je Hg dominantno prisutan u formi karbonata i sulfida.

N je pozitivno korelisan sa Zn, Cd, Fe, Mn, K i Al i negativno korelisan sa Ca. Ovi rezultati ukazuju da organska materija, koja ima značaj u vezivanju Zn i Cd, gradi asocijacije sa mineralima glina, što je razlog postojanja negativne korelacije N sa Ca.

Pozitivna korelacija C sa Ca, As i Hg je posledica karbonatne prirode navedenih elemenata u ispitivanom aluvijalnom sedimentu.

H je indikator sadržaja minerala gline, na šta ukazuju pozitivne korelacije H sa: Cu, Cr, Zn, Pb, Cd, Fe, Mn, Ni, K, Al, Si i V. Pozitivna korelacija sa N ukazuje na asocijacije minerala glina i organske materije, a negativna korelacija sa Ca je posledica konkurentnosti karbonata i minerala gline kao supstrata.

S je pozitivno korelisan sa Hg, što ukazuje na postojanje Hg i u formi HgS u ispitivanom sedimentu.

Kao što se može videti iz prethodne diskusije, na osnovu rezultata korelacione analize moguće je uočiti veze koje postoje između ispitivanih elemenata, ali nije uvek moguće proceniti da li su te veze posledica geohemijske sličnosti ili antropogenog porekla elemenata. Takođe, primenom korelacione analize nije moguće lako naći veze među lokalitetima na kojima su uzeti uzorci. Radi lakšeg pronalaženja odgovora na ova pitanja, u ekohemijskim ispitivanjima se, pored korelacione analize, često koriste i PCA i CA analiza.

### **5.11.2. Statistička analiza sadržaja elemenata vezanih u mobilnim frakcijama sedimenta Tise**

Kao što je već pokazano u diskusiji o raspodeli sadržaja elemenata po različitim fazama u sedimentu Tise, veliki procenat ispitivanih elemenata je vezan u mobilnim frakcijama sedimenta. Obzirom na to, u Korelacionu analizu i PCA, opisanoj na primeru ekstrakcije elemenata po fazama su uzete u obzir samo mobilne frakcije ispitivanih elemenata.

Mobilne frakcije koje su razmatrane u ovoj statističkoj analizi su posmatrane sumarno kao:  $F_{12}$  ( $F_1$ , izmenjiva frakcija plus  $F_2$ , frakcija vezana za karbonate i Mn-okside),  $F_{123}$  ( $F_{12}$  plus  $F_3$ , frakcije vezane za amorfne i delimično kristalisane Fe okside) i  $F_{1234}$  ( $F_{123}$  plus  $F_4$ , frakcije vezane za organsku materiju i sulfide). Ova analiza je izvedena sa ciljem da se dopuni diskusija o raspodeli elemenata po frakcijama i uoče sličnosti i razlike vezane za poreklo i osobine ispitivanih elemenata i to u frakcijama koje ukazuju na moguće antropogeno poreklo elemenata. Ovaj primer je izveden sa elementima u sedimentu Tise, obzirom da je u ovom sedimentu uočen veći procenat elemenata vezanih u mobilnijim frakcijama.

Analiza je izvedena za mobilne frakcije Cu, Cr, Zn, Pb, Ni, Fe i Mn. Izbor ovih elemenata je bio napravljen obzirom: na veliku mobilnost Cu, Cr, Zn i Pb i visoke vrednosti faktora obogaćenja u ispitivanom sedimentu; Fe i Mn reprezentuju u ovom istraživanju okside Fe i Mn, a za koje je analiza raspodele po frakcijama ukazala da imaju značaj u vezivanju ispitivanih mikroelemenata, a Ni je izabran zbog toga što oksidi Fe i Mn imaju značaj kao supstrati za njegovo vezivanje, kao i sličnosti koju ima u raspodeli

sa Cr. Izbor elemenata za analizu je bio ograničen veličinom uzorka u odnosu na broj promenljivih, koja je značajan kriterijum u izboru podataka za PCA analizu.

#### **5.11.2.1. Korelaciona analiza**

Izvedena je korelaciona analiza i izračunati su Pirsonovi korelacioni koeficijenti ( $r$ ) među mobilnim frakcijama metala (Tabela 27). Visokoznačajna pozitivna korelacija između sadržaja Cu, Zn i Pb ( $0,58 < r < 0,97$ ) ukazuje na slično poreklo ovih elemenata, kao i glavne faktore koji kontrolišu njihovu varijabilnost. Pozitivna korelacija između Cu, Zn i Pb sa Fe i Mn ( $0,36 < r < 0,91$ ) ukazuje na prisustvo mešovitenih Fe/Mn oksihidroksida kao potencijalnih supstrata navedenih elemenata.

Jaka linearna korelacija postoji takođe i među labilnim sadržajem Ni i Fe ( $0,61 < r < 0,66$ ). Povećan sadržaj Ni i Fe je uglavnom povezan sa povećanim prirodnim (geohemijskim) sadržajem. Rečni sediment Tise uglavnom potiče od erozije i spiranja zemljišta iz priobalnog pojasa (Kastori, 1997), koje sadrži amfibole, što može potvrditi pretpostavku vezanu za poreklo Ni. Pozitivne korelacije između Ni sa Fe i Mn ( $0,36 < r < 0,66$ ) pokazuju vezu koja je uslovljena njihovim sličnim poreklom, i to u znatnoj meri procesom raspadanja amfibola.

Cr potiče iz različitih izvora i ima značajne druge supstrate za vezivanje u odnosu na ostale elemente. Pozitivne korelacije mobilnih frakcija Cr sa nekim frakcijama drugih elemenata (Zn, Pb, Cu, Fe i Mn), mogu biti posledica njive adsorpcije na istim supstratima.

#### **5.11.2.2. Multivarijantna Komponenta Analiza**

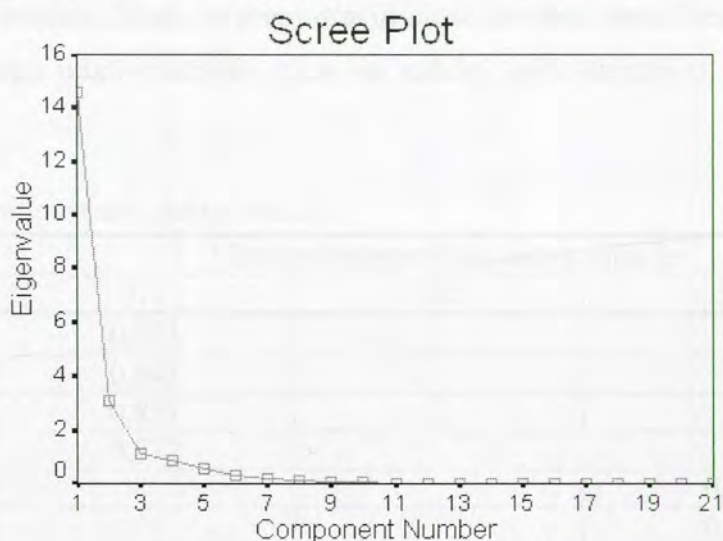
Rezultati Multivarijante komponentne analize (PCA) su prikazani u Tabelama 28 i 29, kao "factor loadings of the rotated matrix", nakon izvedene Varimax rotacije. Nakon ocene prikladnosti podataka za analizu (detaljan opis koraka i potrebnih uslova dat je u delu 5.9.1), izvedena je PCA. Identifikovane su tri komponente sa "Eigen" vrednostima koje su veće od 1, što je u skladu sa Kajzerovim kriterijumom. Pošto ove tri komponente

Tabela 27. Pirsonovi korelacioni koeficijenti uzmeđu mobilnih frakcija metala u sedimentu Tise\*

	Cu <sub>12</sub>	Cu <sub>123</sub>	Cu <sub>1234</sub>	Cr <sub>12</sub>	Cr <sub>123</sub>	Cr <sub>1234</sub>	Zn <sub>12</sub>	Zn <sub>123</sub>	Zn <sub>1234</sub>	Pb <sub>12</sub>	Pb <sub>123</sub>	Pb <sub>1234</sub>	Fe <sub>12</sub>	Fe <sub>123</sub>	Fe <sub>1234</sub>	Mn <sub>12</sub>	Mn <sub>123</sub>	Mn <sub>1234</sub>	Ni <sub>12</sub>	Ni <sub>123</sub>	Ni <sub>1234</sub>	
Cu <sub>12</sub>		<b>0,96</b>	<b>0,96</b>	<b>0,74</b>	<b>0,60</b>	<b>0,66</b>	<b>0,90</b>	<b>0,90</b>	<b>0,90</b>	<b>0,93</b>	<b>0,91</b>	<b>0,91</b>	<b>0,79</b>	<b>0,52</b>	<b>0,52</b>	<b>0,66</b>	<b>0,66</b>	<b>0,66</b>	<b>0,68</b>			
Cu <sub>123</sub>			<b>1,00</b>	<b>0,71</b>	<b>0,62</b>	<b>0,67</b>	<b>0,87</b>	<b>0,88</b>	<b>0,88</b>	<b>0,88</b>	<b>0,88</b>	<b>0,89</b>	<b>0,75</b>	<b>0,59</b>	<b>0,59</b>	<b>0,69</b>	<b>0,70</b>	<b>0,70</b>	<b>0,65</b>			
Cu <sub>1234</sub>				<b>0,73</b>	<b>0,62</b>	<b>0,68</b>	<b>0,88</b>	<b>0,89</b>	<b>0,89</b>	<b>0,88</b>	<b>0,89</b>	<b>0,89</b>	<b>0,77</b>	<b>0,61</b>	<b>0,60</b>	<b>0,70</b>	<b>0,71</b>	<b>0,71</b>	<b>0,66</b>			
Cr <sub>12</sub>					<b>0,68</b>	<b>0,66</b>	<b>0,87</b>	<b>0,88</b>	<b>0,89</b>	<b>0,85</b>	<b>0,83</b>	<b>0,83</b>	<b>0,87</b>	<b>0,64</b>	<b>0,64</b>	<b>0,76</b>	<b>0,76</b>	<b>0,76</b>	<b>0,77</b>			
Cr <sub>123</sub>						<b>0,96</b>	<b>0,64</b>	<b>0,64</b>	<b>0,64</b>	<b>0,58</b>	<b>0,60</b>	<b>0,60</b>	<b>0,60</b>	<b>0,36</b>	<b>0,36</b>	<b>0,42</b>	<b>0,44</b>	<b>0,44</b>	<b>0,46</b>			
Cr <sub>1234</sub>							<b>0,69</b>	<b>0,68</b>	<b>0,68</b>	<b>0,62</b>	<b>0,64</b>	<b>0,64</b>	<b>0,62</b>			<b>0,48</b>	<b>0,49</b>	<b>0,49</b>	<b>0,47</b>			
Zn <sub>12</sub>								<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>0,96</b>	<b>0,93</b>	<b>0,93</b>	<b>0,90</b>	<b>0,63</b>	<b>0,62</b>	<b>0,78</b>	<b>0,78</b>	<b>0,78</b>	<b>0,81</b>			
Zn <sub>123</sub>									<b>1,00</b>	<b>0,96</b>	<b>0,93</b>	<b>0,93</b>	<b>0,91</b>	<b>0,67</b>	<b>0,66</b>	<b>0,78</b>	<b>0,78</b>	<b>0,78</b>	<b>0,82</b>			
Zn <sub>1234</sub>										<b>0,96</b>	<b>0,93</b>	<b>0,93</b>	<b>0,91</b>	<b>0,67</b>	<b>0,67</b>	<b>0,78</b>	<b>0,78</b>	<b>0,78</b>	<b>0,82</b>			
Pb <sub>12</sub>											<b>0,97</b>	<b>0,97</b>	<b>0,87</b>	<b>0,58</b>	<b>0,57</b>	<b>0,73</b>	<b>0,72</b>	<b>0,72</b>	<b>0,82</b>			
Pb <sub>123</sub>												<b>1,00</b>	<b>0,82</b>	<b>0,54</b>	<b>0,54</b>	<b>0,66</b>	<b>0,66</b>	<b>0,66</b>	<b>0,76</b>			
Pb <sub>1234</sub>													<b>0,82</b>	<b>0,55</b>	<b>0,54</b>	<b>0,66</b>	<b>0,66</b>	<b>0,66</b>	<b>0,76</b>			
Fe <sub>12</sub>														<b>0,74</b>	<b>0,73</b>	<b>0,73</b>	<b>0,73</b>	<b>0,73</b>	<b>0,92</b>			
Fe <sub>123</sub>															<b>1,00</b>	<b>0,67</b>	<b>0,69</b>	<b>0,69</b>	<b>0,77</b>	<b>0,65</b>	<b>0,61</b>	
Fe <sub>1234</sub>																<b>0,68</b>	<b>0,70</b>	<b>0,70</b>	<b>0,77</b>	<b>0,66</b>	<b>0,62</b>	
Mn <sub>12</sub>																	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>0,71</b>		<b>0,36</b>	
Mn <sub>123</sub>																			<b>0,71</b>		<b>0,37</b>	
Mn <sub>1234</sub>																			<b>0,71</b>		<b>0,37</b>	
Ni <sub>12</sub>																			<b>0,71</b>		<b>0,37</b>	
Ni <sub>123</sub>																				<b>0,36</b>		
Ni <sub>1234</sub>																						<b>0,97</b>

\*Korelacija je značajna na nivou 0,01 (vrednosti su boldovane); Korelacija je značajna na nivou 0,05 (vrednosti nisu boldovane)

zadovoljavaju i Katelov kriterijum (Slika 31), odlučeno je da se za dalje istraživanje zadrže sve tri komponente, kojima može da se objasni ukupno 89,4 % varijanse.



Slika 31. "Scree Plot" dijagram (dijagram prevoja).

**Prva komponenta (K1)** karakteriše 70 % ispitivanih sedimenata i uključuje Cu<sub>12</sub>, Cu<sub>123</sub>, Cu<sub>1234</sub>, Cr<sub>12</sub>, Zn<sub>12</sub>, Zn<sub>123</sub>, Zn<sub>1234</sub>, Pb<sub>12</sub>, Pb<sub>123</sub>, Pb<sub>1234</sub>, Fe<sub>12</sub>, Fe<sub>123</sub>, Fe<sub>1234</sub>, Mn<sub>12</sub>, Mn<sub>123</sub>, Mn<sub>1234</sub> i Ni<sub>12</sub> (Slika 32). Ove asocijacije jasno ukazuju na sorpciju Cu, Cr, Zn i Pb na zajedničkim supstratima, alumosilikatima i oksidima (reprezentovani u ovoj analizi sa Fe i Mn).

Tabela 28. Rezultati PCA

Komponenta	Pre Varimax rotacije			Posle Varimax rotacije		
	Zbir eigen vrednosti	% Varijanse	Zbirni % Varijansi	Zbir eigen vrednosti	% Varijanse	Zbirni % Varijansi
<b>1</b>	<b>14,569</b>	<b>69,377</b>	<b>69,377</b>	<b>11,948</b>	<b>56,893</b>	<b>56,893</b>
<b>2</b>	<b>3,119</b>	<b>14,852</b>	<b>84,229</b>	<b>3,960</b>	<b>18,857</b>	<b>75,750</b>
<b>3</b>	<b>1,089</b>	<b>5,188</b>	<b>89,417</b>	<b>2,870</b>	<b>13,667</b>	<b>89,417</b>
4	0,843	4,015	93,432			
....						
21	9,83E-06	4,68E-05	100,000			

Kajzerov koeficijent adekvantnosti analize (KMO) = 0,783

Značajnost = 0,000

U tabeli su kao bold označeni značajni faktori prema Kajzerovom i Katelovom pravilu koji su podvrgnuti Varimax rotaciji

**Druga komponenta (K2)**, sa doprinosom od 15 %, opisuje asocijacije između  $Fe_{123}$ ,  $Fe_{1234}$ ,  $Ni_{123}$  i  $Ni_{1234}$ , ukazujući na vezu između Fe i Ni u labilnim frakcijama i njihovo zajedničko poreklo. Može se pretpostaviti da su matične stene "rezervoari" Fe i Ni, i zbog toga mogu imati značajan uticaj na sadržaj ovih elemenata u zemljištu i sedimentima.

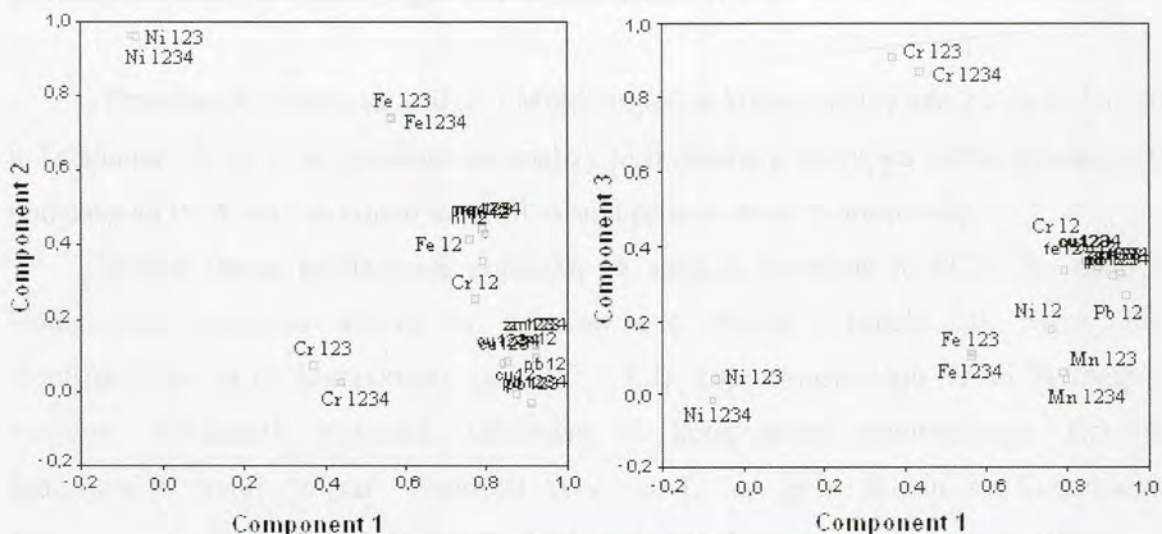
Tabela 29. Matrica komponenata nakon rotacije

Parametar	Matrica komponenata nakon rotacije		
	K1	K2	K3
$Cu_{12}^*$	0,873		
$Cu_{123}$	0,843		
$Cu_{1234}$	0,851		
$Cr_{12}$	0,772		
$Cr_{123}$			0,903
$Cr_{1234}$			0,866
$Zn_{12}$	0,924		
$Zn_{123}$	0,922		
$Zn_{1234}$	0,922		
$Pb_{12}$	0,944		
$Pb_{123}$	0,912		
$Pb_{1234}$	0,911		
$Fe_{12}$	0,790		
$Fe_{123}$	0,563	0,736	
$Fe_{1234}$	0,562	0,742	
$Mn_{12}$	0,794		
$Mn_{123}$	0,789		
$Mn_{1234}$	0,789		
$Ni_{12}$	0,759		
$Ni_{123}$		0,963	
$Ni_{1234}$		0,964	

\* 12 označava izmenjivu frakciju i elemente vezane za karbonate i Mn-oksidge; 123 označava izmenjivu frakciju i elemente vezane za karbonate, Mn-oksidge i amorfne i delimično kristalisane oksidge Fe; i 1234 označava izmenjivu frakciju i elemente vezane za karbonate, Mn-oksidge i amorfne i delimično kristalisane oksidge Fe, kao i elemente vezane za organsku materiju i sulfide.

**Komponenta K3 (5 %)**, opisuje odnos između sadržaja Cr ( $Cr_{123}$  i  $Cr_{1234}$ ) u labilnim frakcijama, ukazujući da poreklo i kontaminacija Cr-om može biti različita u odnosu na ostale metale. Takođe, ovakvo ponašanje Cr može biti posledica različitih depozicionih karakteristika ovog elementa u odnosu na ostale elemente ili asocijacija Cr sa drugim geohemijskim supstratima.

Rezultati ove analize ukazuju na veliku geohemijsku sličnost i poreklo Cu, Zn i Pb i sorptivno vezanog Cr u ispitivanim sedimentima, kao i na njihove zajedničke supstrate, alumosilikate i okside (reprezentovani u ovoj analizi sa Fe i Mn). Ni i Fe imaju slično geohemijsko poreklo, dok Cr ima različito poreklo i karakteristike u odnosu na ostale ispitivane elemente.



Slika 32. Grafički prikaz "loadingsa" odabranih parametara (R mod).

### 5.11.3. Statistička analiza ukupno ekstrahovanog sadržaja elemenata u sedimentu Pančeva

Rezultati statističke analize ukupno ekstrahovanog sadržaja elemenata u aluvijalnom sedimentu Pančeva će biti dati odvojeno za elemente na koje nije primenjen metod geohemijskog normiranja i na normiran sadržaj elemenata.

#### 5.11.3.1. Korelaciona analiza, PCA i CA sa sadržajem elemenata koji nije geohemijski normiran

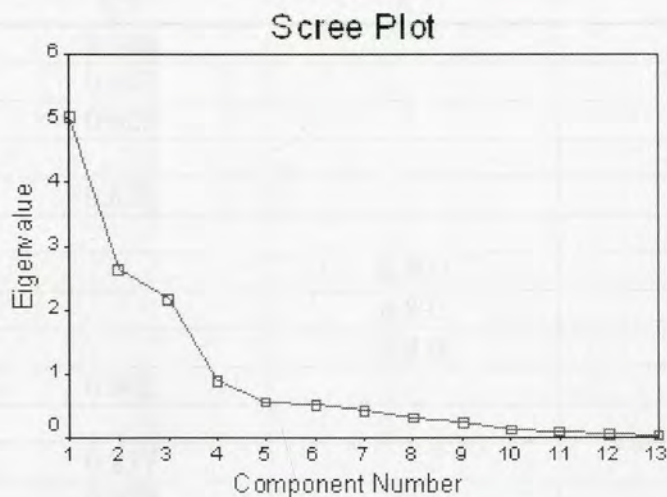
Korelaciona analiza, Analiza glavnih komponenata i Klusterska analiza su primenjene na ukupno ekstrahovan sadržaj elemenata (Cu, Cr, Zn, Pb, K, Mg, As, Hg, Fe, Cd, Mn i Ni) i sadržaj ukupnog C u aluvijalnom sedimentu (Pančevo). Normalnost

distribucije za svaki element je proverena primenom Kolmogorov-Smirnovog testa. Rezultati testa pokazuju da ispitivani elementi imaju normalnu raspodelu. U delu koji sledi, biće prikazani rezultati dobijeni analizom sadržaja elemenata u aluvijanom sedimentu, na koje nije primenjen metod geohemijskog normiranja.

### ***Korelaciona analiza i Analiza glavnih komponenata (PCA)***

Rezultati Korelacione analize i Multivarijantne komponentne analize su prikazani u Tabelama 30, 31 i 32. Korelaciona analiza je izvedena u postupku ocene prikladnosti podataka za PCA, ali i sa ciljem identifikovanja prirode druge komponente.

Nakon ocene prikladnosti podataka za analizu, izvedena je PCA. Na osnovu ispunjenosti osnovnih uslova za primenu ove metode (Tabela 30, Slika 33), identifikovane su tri komponente (K1, K2 i K3), koje objašnjavaju 75,46 % ukupne varijanse prikazanih podataka. Odabrane tri komponente zadovoljavaju Katelov kriterijum i imaju "Eigen" vrednosti veće od 1, što je u skladu sa Kajzerovim kriterijumom (Tabela 30). Rezultati Multivarijantne komponentne analize (PCA) su prikazani u Tabeli 31 i Slici 34 kao "factor loadings of the rotated matrix", nakon izvedene Varimax rotacije.



Slika 33. "Scree Plot" dijagram (dijagram prevoja).



Tabela 30. Rezultati PCA

Komponenta	Pre Varimax rotacije			Posle Varimax rotacije		
	Zbir eigen vrednosti	% Varijanse	Zbirni % Varijansi	Zbir eigen vrednosti	% Varijanse	Zbirni % Varijansi
<b>1</b>	<b>5,021</b>	<b>38,621</b>	<b>38,621</b>	<b>4,841</b>	<b>37,237</b>	<b>37,237</b>
<b>2</b>	<b>2,635</b>	<b>20,270</b>	<b>58,890</b>	<b>2,694</b>	<b>20,724</b>	<b>57,961</b>
<b>3</b>	<b>2,154</b>	<b>16,571</b>	<b>75,461</b>	<b>2,275</b>	<b>17,500</b>	<b>75,461</b>
4	0,885	6,805	82,266			
....						
13	0,021	0,161	100,000			

Kajzerov koeficijent adekvantnosti analize (KMO) = 0,619

Značajnost = 0,000

U tabeli su kao bold označeni značajni faktori prema Kajzerovom i Katelovom pravilu koji su podvrgnuti Varimax rotaciji

**K1**, koja opisuje 38,6 % varijanse, značajno je pozitivno ("loadings" > 0,6) povezana sa Cu, Cr, Zn, K, Fe, Mn i Ni. Obzirom da većina analiziranih elemenata (Cu, Cr, Zn i Ni), ima sličnu raspodelu po fazama kao i Fe, K i Mn, moguće je pretpostaviti da je distribucija ovih elemenata u prirodi povezana sa oksidima Fe i Mn i mineralima glina. Rezultati ukazuju da izvorni sedimenti i stene i njihove geohemijske karakteristike značajno utiču na koncentraciju Cu, Cr, Zn i Ni.

Tabela 31. Matrica komponenata nakon rotacije

Parametar	Matrica komponenata nakon rotacije		
	K1	K2	K3
Cu	0,746		
Cr	0,647		0,639
Zn	0,620		
Pb			- 0,754
K	0,830		
Mg			0,699
As		0,897	
C		0,895	
Hg		0,838	
Fe	0,902		
Cd			0,606
Mn	0,837		
Ni	0,879		

**K2** sa 20,3 % varijanse opisuje asocijacije između As, C i Hg. Da bi se utvrdila dominantna priroda C, izvedena je korelaciona analiza sadržaja As, Hg i C i zapremine

dodate 0,6M HCl (Tabela 32) u drugoj fazi ekstrakcije, pre dodavanja hidrosilamonijum-hlorida. Ova kiselina se dodaje na početku drugog ekstrakcionog koraka da bi se rastvorili karbonati. Obzirom da postoji visokoznačajna pozitivna korelacija između sadržaja As i Hg sa sadržajem ukupnog ugljenika (C) i zapremine dodate 0,6M HCl, moguće je zaključiti da veliki procenat ekstrahovanog sadržaja Hg i As ima karbonatno poreklo.

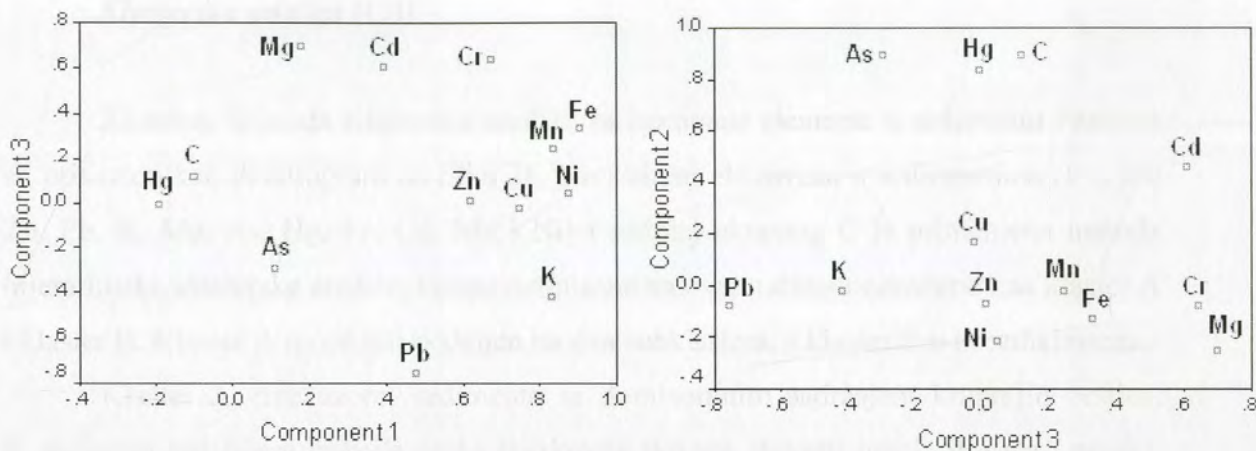
Tabela 32. Rezultati Pirsonove korelacione analize

	HCl	C	As	Hg
HCl		0,922*	0,822*	0,617*
C			0,770*	0,683*
As				0,639*
Hg				

\* Značajnost korelacije na nivou 0,01

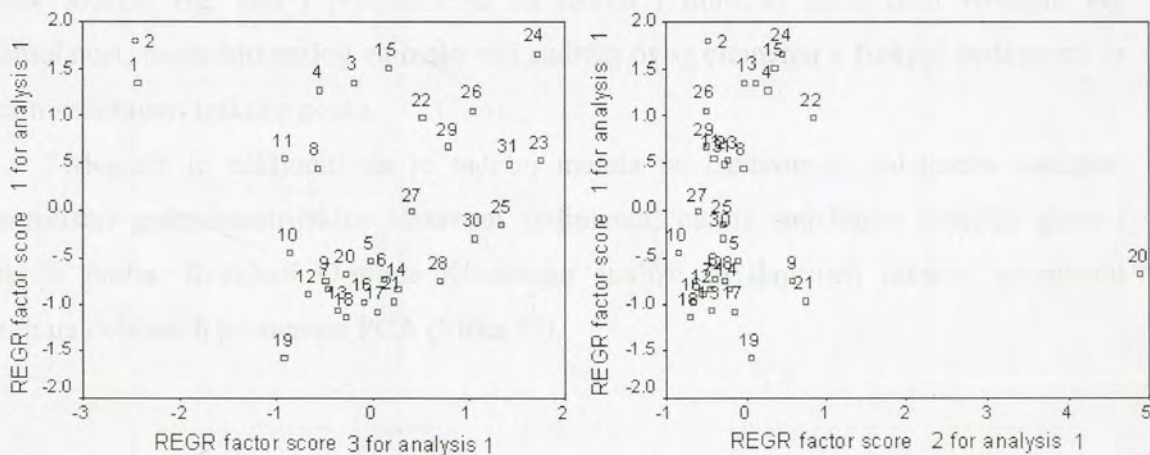
**Treća komponenta (K3)**, koja opisuje 16,6 % ukupne varijanse, povezana je sa Cr, Mg i Cd (pozitivne "loadings" vrednosti) and Pb (negativne "loadings" vrednosti). Moguće je pretpostaviti da su Cr i Cd verovatno vezani za silikate koji imaju znatan sadržaj Mg (olivin, hlorit i sl.). Ova pretpostavka je u skladu sa rezultatima ispitivanja sastava zemljišta u Vojvodini, kojom je utvrđeno postojanje hlorita u ovom zemljištu (Kostić, 2001). Obzirom da je K3 negativno povezana sa sadržajem Pb, može se pretpostaviti da Pb ima različito ponašanje u odnosu na Cr i Cd i drugačije poreklo u odnosu na ostale elemente. Obzirom da je najveća koncentracija Pb uočena u uzorcima koji se nalaze najbliže Rafinerije nafte Pančevo, može se pretpostaviti da značajan deo Pb ima antropogeno poreklo, koje može biti povezano sa uticajem blizine rafinerije.

Rezultati R-modna analize glavnih komponentata ukazuju da je sadržaj većine mikroelemenata kontrolisan prisustvom Fe i Mn oksida, kao i mineralima gline. Ovde je jasno pokazano da su K1, K2 i K3 povezani sa zajedničkim izvorima mikroelemenata, najviše prirodnim procesima, i to rastvaranjem zemljišta, stena i komponentata sedimenta, koji značajno utiču na sadržaj elemenata u sedimentu.



Slika 34. Grafički prikaz "loadingsa" odabranih parametara.

Na Slici 35 su prikazani rezultati dobijeni primenom Q-moda PCA. Dijagrami koji prikazuju rezultate dobijene primenom ove metode daju raspored ispitivanih lokaliteta u odnosu na identifikovane komponente. Moguće je uočiti grupisanje određenih uzoraka, ali obzirom da su postupkom PCA identifikovane tri komponente, analiza je prilično kompleksna.



Slika 35. Rezultati primene Q-moda PCA.

Sa ciljem lakše analize rasporeda ispitivanih lokaliteta, izvedena je i Klasteraska analiza (Q mod).

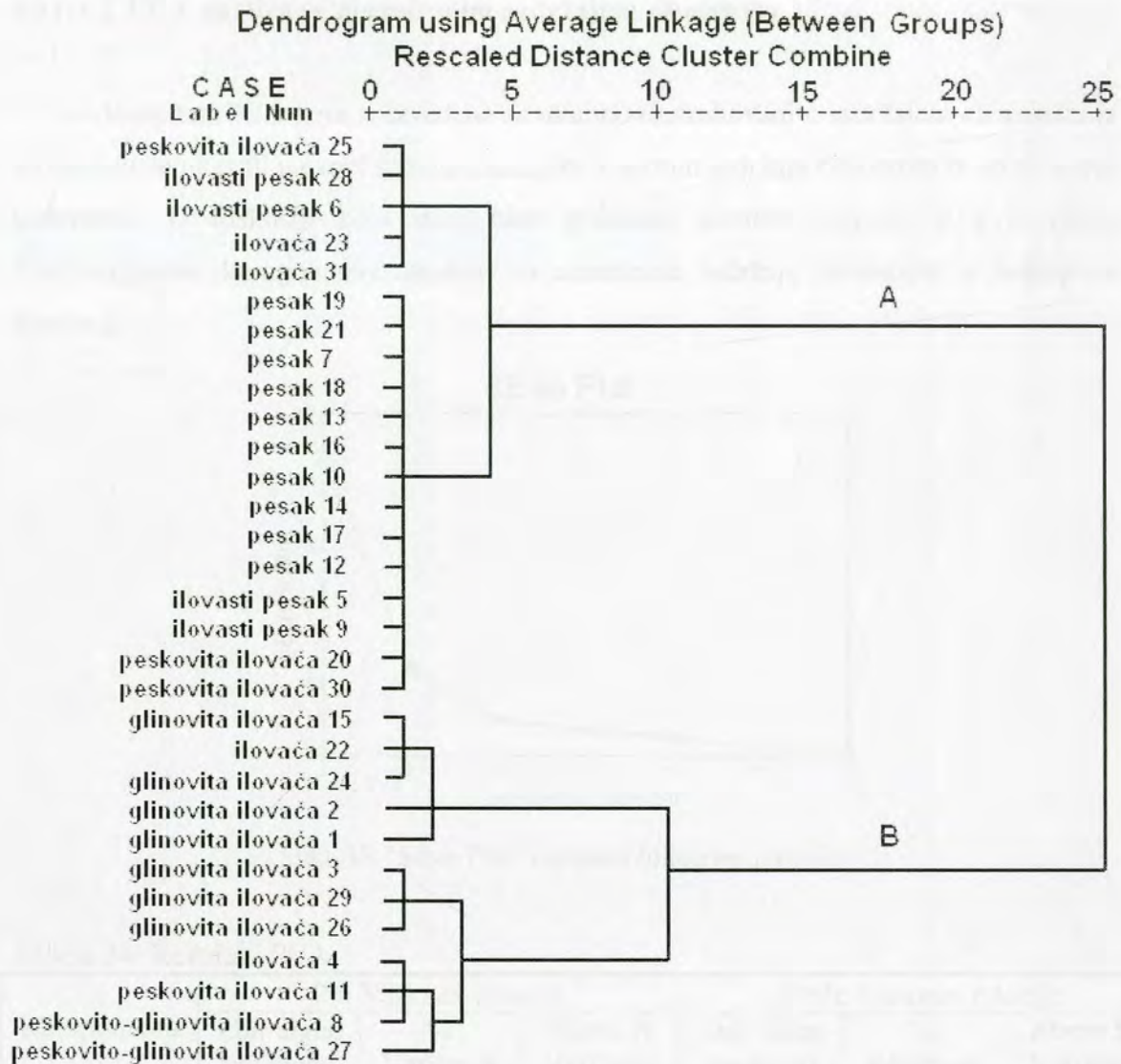
### *Klasterska analiza (CA)*

Rezultati Q-moda Klasterske analize za ispitivane elemente u sedimentu Pančeva su prikazani kao dendrogram na Slici 36. Na sadržaj elemenata u sedimentima (Cu, Cr, Zn, Pb, K, Mg, As, Hg, Fe, Cd, Mn i Ni) i sadržaj ukupnog C je primenjena metoda hijerarhijske klasterske analize. Grupe definisane na ovaj način su označene kao klaster A i klaster B. Klaster A može biti podeljen na dva subklastera, a klaster B u tri subklastera.

Klaster A čine uzorci sedimenta sa dominantnim sadržajem krupnijih čestica, tj. sa većim sadržajem frakcije peska (peskovita ilovača, ilovasti pesak, ilovača i pesak). Uzorci sedimenta u kojima dominira finija tekstura imaju mnogo veću površinu po jedinici zapremine i čine klaster B.

Izračunat je srednji sadržaj elemenata za dve grupe sedimenta (Tabela 33). Jednu grupu sedimenta čine uzorci koji čine klaster A, a drugu reprezentuju uzorci sedimenta iz klastera B. Srednji sadržaj elemenata (osim Hg) je veći u uzorcima sedimenta sa manjim sadržajem peska (klaster B). Razlika u sadržaju Hg u obe grupe je mala. Ukupan sadržaj Hg u uzorcima je veoma nizak, u nekim uzorcima veoma blizu granice detekcije. Nizak sadržaj Hg, kao i pretpostavka da oksidi i minerali gline nisu značajni Hg akumulatori, može biti razlog za malo viši sadržaj ovog elementa u frakciji sedimenta sa većim sadržajem frakcije peska.

Moguće je zaključiti da je sadržaj metala na ispitivanom lokalitetu značajno kontrolisan granulometrijskim sastavom sedimenta, naime sadržajem frakcije gline i frakcije praha. Rezultati Q-moda Klasterske analize su doprineli lakšem tumačenju rezultata dobijenih primenom PCA (Slika 35).



Slika 36. Rezultati primene Q moda klsterske analize.

Tabela 33. Sadržaj elemenata u uzorcima sedimenta ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

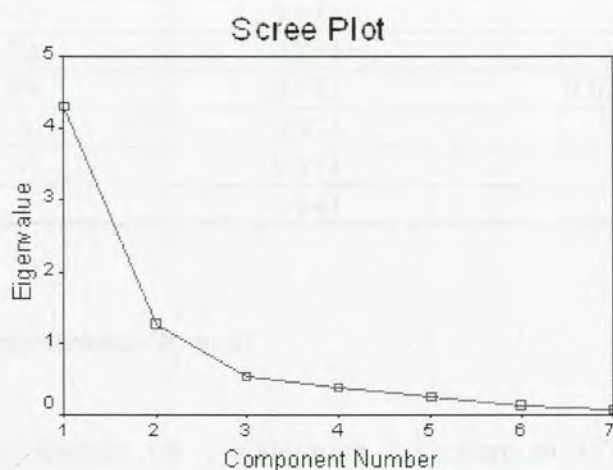
	Cu	Cr	Zn	Pb	Cd	Ni	As	Hg	Fe	Mn
AM <sup>a</sup>	30,3	16,0	73,8	17,6	1,16	28,6	0,27	0,05	25765	568
SD	18,7	5,38	15,3	15,4	0,32	6,40	0,20	0,02	6053	159
Mediana	26,3	14,4	74,7	12,9	1,17	29,5	0,25	0,05	25648	554
AM <sup>b</sup>	8,27	10,3	44,4	7,90	1,00	16,0	0,20	0,10	11716	285
SD	6,52	5,12	32,1	4,25	0,20	5,13	0,39	0,08	6047	154
Mediana	6,20	8,60	33,4	6,10	1,00	16,2	0,10	0,10	9517	240

<sup>a</sup> Uzorci ispitivanog aluvijalnog sedimenta (Pančevo) sa manjim sadržajem frakcije peska (klaster B); AM-aritmetička sredina; SD-standardna devijacija

<sup>b</sup> Uzorci ispitivanog aluvijalnog sedimenta (Pančevo) sa većim sadržajem frakcije peska (klaster A); AM-aritmetička sredina; SD-standardna devijacija

### 5.11.3.2. PCA analiza sa normiranim sadržajem elemenata

Rezultati PCA koja je izvedena sa ukupno ekstrahovanim sadržajem elemenata iz sedimenta su ukazali na značajnu geohemijsku kontrolu sadržaja elemenata u ispitivanom sedimentu. U diskusiji koja sledi biće prikazani rezultati primene R i Q moda Multivarijantne komponentne analize na normirane sadržaje elemenata u sedimentu Pančeva.



Slika 37. "Scree Plot" dijagram (dijagram prevoja).

Tabela 34. Rezultati PCA

Komponenta	Pre Varimax rotacije			Posle Varimax rotacije		
	Zbir eigen vrednosti	% Varijanse	Zbirni % Varijansi	Zbir eigen vrednosti	% Varijanse	Zbirni % Varijansi
<b>1</b>	<b>4,305</b>	<b>61,502</b>	<b>61,502</b>	<b>4,246</b>	<b>60,660</b>	<b>60,660</b>
<b>2</b>	<b>1,270</b>	<b>18,149</b>	<b>79,651</b>	<b>1,329</b>	<b>18,992</b>	<b>79,651</b>
3	0,548	7,822	87,473			
4	0,391	5,592	93,064			
....						
7	0,082	1,177	100,000			

Kajzerov koeficijent adekvantnosti analize (KMO) = 0,770

Značajnost = 0,000

U tabeli su kao bold označeni značajni faktori prema Kajzerovom i Katelovom pravilu koji su podvrgnuti Varimax rotaciji

PCA je izvedena sa normiranim sadržajima elemenata, sa ciljem procene antropogenog porekla elemenata. Za primenu PCA na normiran sadržaj metala (Cu, Cr, Zn, Pb, Cd, Ni i V), vrednosti su logaritmovane, nakon čega je procenjena ispunjenost

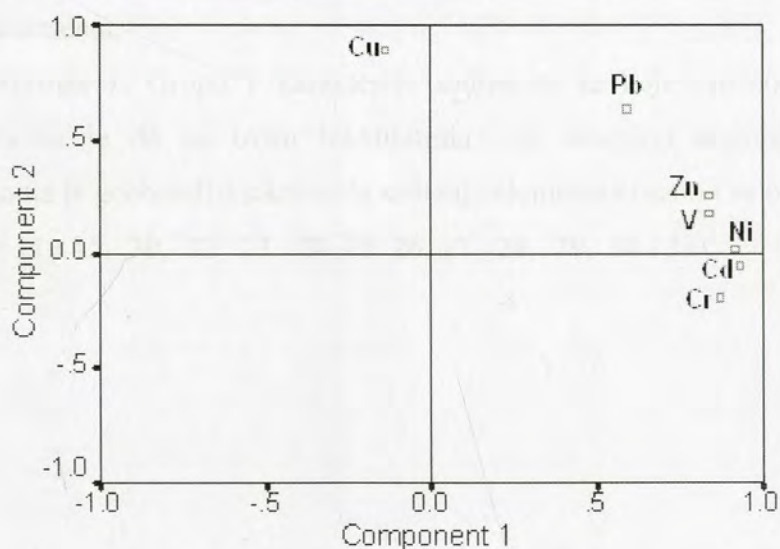
zahteva KMS testa. U Tabeli 34 su prikazane "factor loadings" za komponente nakon izvedene Varimax rotacije, dobijene primenom PCA. Grafički prikaz ovih rezultata je predstavljen na Slici 38.

Tabela 35. Matrica komponentata nakon rotacije

Parametar	Matrica komponentata nakon rotacije	
	K1	K2
Cu		0,890
Cr	0,872	
Zn	0,838	
Pb	0,593	0,632
Cd	0,934	
Ni	0,914	
V	0,841	

### *Analiza glavnih komponentata (R mod)*

U skladu sa Kajzerovim i Katelovim kriterijumom (Tabela 34, Slika 37), identifikovane su dve komponente. "Eigen" vrednosti za ove dve komponente su veće od 1. Prva komponenta (Slika 38) uključuje Cr, Zn, Pb, Cd, Ni, i V, i objašnjava 60,7 % od ukupne varijanse (Tabele 34 i 35). Druga komponenta sa doprinosom 19,0 % od ukupne varijanse ukazuje na vezu između Cu i Pb.



Slika 38. Grafički prikaz "loadingsa" odabranih parametara, R mod.

Analiza rezultata ukazuje da Cu ima različit antropogeni izvor u odnosu na druge elemente (Cr, Zn, Cd, Ni i V), dok je poreklo Pb dvojno, naime poreklo i ponašanje ovog elementa je vezano i sa komponentom 1 i sa komponentom 2.

K1 komponenta ukazuje na poreklo elemenata iz Rafinerije Nafta Pančevo, Petrohemije i kao posledicu bombardovanja Rafinerije, tj. povezuje unos metala sa postojanjem idustrijskog kompleksa na ispitivanom lokalitetu. Komponenta K2 je povezana postojanjem drugih lokalnih izvora kontaminacije ovim metalima u kombinaciji sa saobraćajem, prvenstveno emisijama iz automobila.

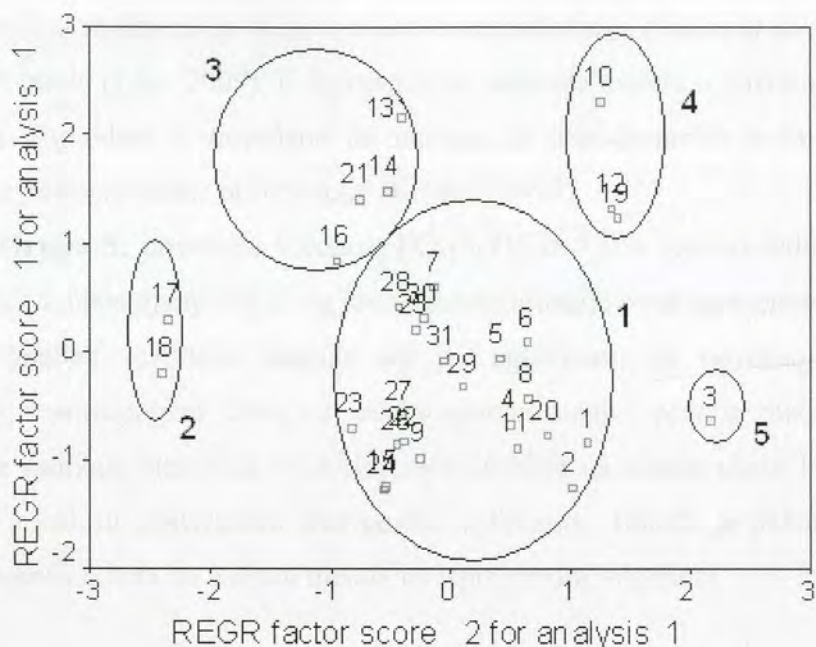
Verovatni izvor Pb su auto-emisije, dok veliki deo opterećenja Cu može biti povezano sa pločicama u kočionom sistemu automobila. Yeung *et al.*, (2003) su ukazali da Cu može biti oslobođen u urbanim sredinama kao rezultat habanja pumpi za ulje i gorivo kod automobila ili metalnih delova koji dolaze u kontakt sa uljem i gorivom usled korozije.

### ***Analiza glavnih komponenata (Q mod)***

Rezultati primene Q-moda PCA na normirani sadržaj elemenata su prikazani na Slici 39. Sa ciljem lakšeg identifikovanja grupa ispitivanih sedimenata, u tumačenju rezultata su korišćene vrednosti faktora obogaćenja. Na Slici 39 je moguće razlikovati pet grupa sedimenta:

**Grupa 1.** Grupu 1 karakterišu sedimenti za koje vrednosti FO nisu velike i pretpostavka je da na ovim lokalitetima nije značajno antropogeno zagađenje, tj. dominantna je geohemijska kontrola sadržaja elemenata (uzorci sa oznakama 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 15, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 i 31).





Slika 39. Rezultati primene Q moda PCA.

**Grupa 2:** niske i slične vrednosti FO ukazuju da na ovim lokalitetima nije značajno antropogeno zagađenje, već da na lokalitetima 17 i 18 elementi imaju slično geohemijsko poreklo.

**Grupa 3:** Velike vrednosti FO u sedimentima koji čine ovu grupu ukazuju na postojanje značajnog antropogenog zagađenja na lokalitetima 13, 14, 16 i 21. Faktori obogaćenja za Cr, Zn, Cd i Ni su u intervalu od 1,27 do 4,40, dok u 13 i 14 uzorcima sedimenta FO iznosu 2,01. U ovim uzorcima je evidentan uticaj blizine rafinerije na sadržaj metala.

**Grupa 4:** Za Zn, Pb, Cd, Ni i V, vrednost FO za sve elemente je od 1,55 do 3,20, osim za uzorak 10, gde FO za Zn ima vrednost 13,12. U uzorku 10 nešto je povećana vrednost sadržaja Cr i u uzorku 19, gde FO ima vrednost veću od 1,5 (za Cu i Cr). Povećana vrednost FO za različite elemente ukazuje na različite izvore, uključujući mogući antropogeni unos elemenata u tim uzorcima sedimenta (10, 12 i 19): blizina rafinerije, emisije iz automobila, posledica NATO bombardovanja i rata 1999, postojanje lokalnih antropogenih izvora Zn i sl. U aprilu 1999, rafinerija nafte Pančevo je bombardovana i došlo je do izlivanja sirove nafte i njenih derivata, što je dovelo do kontaminiranja zemljišta i podzemnih voda. Povećan sadržaj Pb je već pokazan u

ispitivanjima sedimenta u okolini nakon bombardovanja (Sakan *et al.*, 2001; Relić *et al.*, 2005; Popović *et al.*, 2009). U ispitivanjima sadržaja metala u površinskim i podzemnim vodama Vojvodine je navedeno da sadržaj Zn u podzemnim vodama znatnim delom potiče iz poljoprivredne proizvodnje (Kastori, 1997).

**Grupa 5:** povećana vrednost FO (3,71) za Cu u uzorku sedimenta sa oznakom 3, ukazuje na postojanje lokalnog izvora kontaminacije ovim elementom.

Analiza rezultata ukazuje da je, uglavnom, sa povećanjem rastojanja od Rafinerije, antropogeni uticaj na sadržaj metala manji i postaje značajnija geohemijska kontrola sadržaja elementa. Ova činjenica ukazuje na znatan uticaj blizine rafinerije na sadržaj metala u ispitivanom aluvijanom sedimentu. Takođe je pokazan i uticaj drugih antropogenih izvora na sadržaj metala na ispitivanom lokalitetu.

## 6. Zaključak

Istraživanja u okviru ove disertacije su obuhvatala identifikaciju i diferencijaciju antropogenog uticaja i prirodnog fona mikroelemenata u rečnom sedimentu Tise i aluvijalnom sedimentu Dunava. Za ostvarivanje navedenog zahteva, u ovom radu su primenjeni različiti pristupi, prvenstveno hemijska analiza ispitivanih sedimenata koristeći savremene metode i analitičke tehnike u laboratoriji, kroz primenu metode geohemijskog normiranja, računanje faktora obogaćenja, kao i primenu multivarijantnih statističkih metoda.

Na osnovu detaljne analize uzoraka sedimenta, primenom metode elementarne analize, granulometrijske i rendgenske difrakcione analize, metode sekvencijalne ekstrakcije, kao i koristeći kombinovan ekohemijski i geohemijski pristup u interpretaciji dobijenih rezultata, kojim je obuhvaćena analiza rezultata dobijenih metodom sekvencijalne ekstrakcije, diskusija o raspodeli elemenata po lokalitetima i dubinama, primena metode geohemijskog normiranja, određivanje fonskih koncentracija u sedimentima, određivanje faktora obogaćenja i statistička obrada podataka primenom korelacione analize, multivarijantne komponentne analize i klusterske analize, izvedeno je identifikovanje i diferencijacija antropogenog uticaja i prirodnog fona toksičnih i potencijalno toksičnih mikroelemenata u ispitivanim sedimentima, izvršena je procena njihovog antropogenog porekla i kvantifikovanje antropogenog udela i definisani su mogući izvori kontaminacije na ovim lokalitetima.

Detaljnijom analizom rezultata prikazanih u radu, izvedeni su sledeći zaključci:

- U skladu sa rezultatima elementarne analize, ugljenik u ispitivanom sedimentu Tise značajno reprezentuje organsku supstancu, dok je pozitivna korelativna povezanost između sadržaja azota, ugljenika i sumpora posledica njihovog zajedničkog porekla iz organske materije. Utvrđeno je postojanje asocijacija između organske materije i minerala gline koje imaju veliki značaj u vezivanju mikroelemenata.

- Ugljenik u aluvijalnom sedimentu Dunava dominantno reprezentuje karbonate, dok je sumpor prvenstveno indikator sadržaja sulfida. Utvrđeno je postojanje asocijacija između organske materije i minerala gline u ispitivanom sedimentu.
- Velike razlike u granulometrijskom sastavu različitih sedimenata sa lokaliteta Pančeva su uslovljene velikim razlikama u dubinama na kojima su uzeti uzorci sedimenta.
- Utvrđeno je postojanje pet (sediment Tise), odnosno šest (aluvijalni sediment, Pančevo) tipova sedimenata, što je rezultat različitog teksturalnog sastava sedimenata. Značajno su zastupljeni tipovi sedimenata sa velikim sadržajem krupnije frakcije.
- Od minerala, u ispitivanim sedimentima su najzastupljeni: kvarc, kalcit, ilit, kaolinit i kvarc-transformisani feldspat. U odnosu na sediment Tise, uočen je mnogo veći sadržaj kalcita u uzorcima aluvijalnog sedimenta Dunava u Pančevu.
- Rezultati dobijeni metodom sekvencijalne ekstrakcije su pokazali:
  - Gvožđe značajno reprezentuje okside, pri čemu su u sedimentu Tise značajnije mobilnije frakcije (druga i treća), dok su kristalni oksidi Fe značajniji oblik pojavljivanja ovog elementa u aluvijalnom sedimentu Pančeva.
  - Najveći deo mangana je ekstrahovan u drugoj fazi ekstrakcije iz oba tipa sedimenta, što ukazuje da je Mn dominantno prisutan u obliku oksida. Mobilnije frakcije Mn znatno su zastupljene u sedimentu Tise, dok je u sedimentu Pančeva deo Mn prisutan i u najmanje mobilnoj, petoj frakciji.
  - U sedimentu Tise, mnogo veći procenat kalcijuma je vezan u sorptivnoj fazi u odnosu na karbonatno vezani, dok je u sedimentu Pančeva, mnogo veći procenat kalcijuma vezan karbonatno. Prisustvo izmenjivog Ca je posledica desorpcije i

oslobađanja sa minerala gline, dok je ekstrahovani Ca u drugoj fazi poreklom iz karbonata, uglavnom kalcita.

- Dominantno vezivanje magnezijuma u oba tipa sedimenta je u drugoj i petoj fazi, što je posledica značajnog prisustva Mg u formi karbonata ili vezivanja za silikate. Mg je značajnije prisutan u formi karbonata u sedimentu Pančeva, dok je u sedimentu Tise više prisutan silikatno vezan Mg.
- Kalijum, litijum, titan, silicijum i aluminijum su u najvećoj meri ekstrahovani u petoj fazi, obzirom da ovi elementi reprezentuju silikate u ispitivanim sedimentima. Aluminijum je prisutan i u formi oksida, koji su više zastupljeni u sedimentu Tise u odnosu na aluvijalni sediment Dunava.
- Raspodela ekstrahovanog sadržaja bakra po fazama sekvencijalne ekstrakcije, koja je slična raspodeli Fe, ukazuje na značaj oksida gvožđa u vezivanju i geochemiji Cu. Bakar je više vezan u mobilnijim frakcijama u sedimentu Tise u odnosu na sediment Pančeva.
- Oksidi Fe i Mn imaju veliki značaj za vezivanje cinka u rečnom i aluvijalnom sedimentu, pri čemu su mobilnije frakcije ovih oksida značajniji supstrati Zn u sedimentu Tise.
- Najveći procenat hroma je ekstrahovan u petoj i trećoj fazi ekstrakcije, što ukazuje na značaj oksida gvožđa, delimično kristalisanih i kristalisanih i silikata kao supstrata hroma u ispitivanim sedimentima.
- Distribucija olova po frakcijama se razlikuje u ispitivanim sedimentima, obzirom da je u sedimentu Tise, najznačajnije vezivanje Pb u mobilnijim frakcijama (amorfni i delimično kristalisan oksidi Fe i Mn i karbonati), dok je u sedimentu Pančeva, olovo više zastupljeno u manje mobilnim frakcijama.

- Najveći deo kadmijuma iz sedimenta Pančeva je ekstrahovan u mobilnijim frakcijama, u prvoj i drugoj, dok je iz sedimenta Tise, pored prve i druge, Cd ekstrahovan i u trećoj i petoj fazi ekstrakcije.
- Ujednačena raspodela nikla po fazama u oba tipa sedimenta, sa najviše zastupljenom ekstrakcijom elementa u trećoj, petoj i drugoj fazi. Pored oksida različitog stepena kristalisanosti i silikata, kao supstrat Ni u ispitivanim sedimentima značajna je i organska supstanca.
- Vanadijum je više ekstrahovan u mobilnijim frakcijama (prva, druga i treća) iz sedimenta Pančeva, dok je iz sedimenta Tise, V više ekstrahovan u petoj fazi, što ukazuje na postojanje kontaminacije aluvijalnog sedimenta u Pančevu vanadijumom.
- Značajna je ekstrakcija arsena u drugoj, trećoj i petoj fazi ekstrakcije. Veliki sadržaj ekstrahovanog arsena u drugoj fazi ukazuje na značajno pojavljivanje As u formi karbonata i oksida.
- Preko 80% žive je ekstrahovano u petoj fazi iz oba tipa sedimenta, što ukazuje na jaku asocijaciju između Hg i kristalisanih Fe oksida, ali i postojanje Hg u obliku sulfida, obzirom na rastvorljivost metacina bara u ovoj fazi ekstrakcije. Živa je ekstrahovana i u drugoj frakciji, više iz sedimenta Pančeva u odnosu na sediment Tise, što ukazuje i na značaj karbonata kao supstrata Hg.
- Dobijeni rezultati su ukazali na veliku mobilnost Cu, Zn, Pb i Cd u sedimentu Tise, što može biti indikator postojanja značajnih antropogenih izvora ovih elemenata.
- Usporedna analiza ukupnog sadržaja elemenata primenom metode totalnog razaranja i sekvencijalne ekstrakcije je pokazala da su vrednosti ukupno ekstrahovanog sadržaja Zn, Cd, Pb, Cu, Mg, Fe i Mn primenom metode sekvencijalne ekstrakcije, veoma bliske ukupnom sadržaju elemenata u

sedimentu. Za Cr i Ni, ekstrahovan sadržaj dobijen primenom sekvencijalne ekstrakcije je manji u odnosu na ukupan sadržaj elemenata u sedimentu, obzirom da su ovi elementi značajno vezani za silikate.

- Dubinski profili u bušotinama na lokalitetu Pančeva su pod uticajem različitih procesa, kao što su promene u geološkim izvornim materijalima i dijagenaza, uključujući razne hemijske promene i postdepoziciono mešanje slojeva. Za neke elemente (posebno Cd i Pb) je uočeno da je raspodela po dubinama značajno pod uticajem antropogenih izvora, pogotovu u površinskim slojevima, obzirom da su površinski slojevi glavni prijemnici elemenata koji se emituju u urbane sredine iz različitih izvora.
- Primena geohemijskog normiranja u aluvijalnom sedimentu Dunava je pokazala da postoji obogaćenje sedimenta hromom i niklom na nekim lokalitetima, koje je uglavnom uzrokovano prisustvom minerala sa visokim sadržajem ovih elemenata. Ukazano je i na postojanje lokalnih izvora kontaminacije Cu, Zn, Cd i V. Antropogeno poreklo vanadijuma najvećim delom je povezano sa blizinom Rafinerije i Petrohemije i procesima skladištenja, transporta i prerade sirove nafte.
- Izdvajanje sedimenta pritoka i bara u posebnu grupu, primenom analize glavnih komponenta na normirane koncentracije elemenata je ukazalo da se sediment pritoka značajno razlikuje od sedimenta Tise po sadržaju ispitivanih mikroelemenata. Sadržaj elemenata u sedimentu pritoka i bara je najviše određen geološkim karakteristikama veoma ograničene površine i pod znatno manjim je uticajem kontaminacije nego Tisa. Obzirom da koncentracije elemenata u ovim sredinama reprezentuje uglavnom lokalni i prirodan sadržaj elemenata, srednja vrednost sadržaja elemenata u sedimentu pritoka Tise i bara je definisana kao fonska vrednost sadržaja ispitivanih elemenata u sedimentu reke Tise.
- Kao fonske koncentracije elemenata u aluvijalnom sedimentu Pančeva su definisane koncentracije elemenata u sedimentu koji je uzorkovan na najvećoj

dubini (5m), obzirom da je na velikim dubinama sediment pod mnogo manjim uticajem antropogenog zagađenja.

- Faktori obogaćenja, čija je vrednost za Cu, Cr, Zn i Pb u sedimentu Tise uvek veća od jedan su ukazali na postojanje antropogenog uticaja na sadržaj ovih elemenata u rečnom sedimentu. Za Cr u svim uzorcima sedimenta, faktor obogaćenja ima vrednost manju od tri, što ukazuje na slabo antropogeno obogaćenje. Maksimalna vrednost faktora obogaćenja za Cu i Pb je blizu 6, što ukazuje na umereno jako zagađenje, dok za Zn najveći faktor zagađenja ima vrednost blizu 4,5 koja ukazuje na umereno zagađenje.
- Vrednosti faktora obogaćenja ukazuju na nepostojanje do slabog antropogenog zagađenja kadmijumom u sedimentu Tise i sedimentu pritoka i bara.
- Faktor obogaćenja sedimenata vanadijumom u većini uzoraka ima vrednost manju od dva, što ukazuje na nepostojanje do slabog antropogenog zagađenja vanadijumom u sedimentu Tise i pritokama. Uočena sličnost u vrednosti FO u dubinskom sedimentu Tise i pritokama je uslovljena uglavnom lokalnim geološkim karakteristikama sredine, kao i postojanjem antropogenih izvora vanadijuma.
- Vrednost faktora obogaćenja za nikal u sedimentima Tise je manja od 1,8 što ukazuje na slabo zagađenje. Veća vrednost FO za Ni u uzorcima sedimenta Tise i bara u odnosu na sediment Tise, uslovljena je poreklom Ni koji u rečni sistem Tise dolazi uglavnom procesom erozije zemljišta i stena. Sadržaj Ni je značajno određen geohemijskim karakteristikama zemljišta, sedimenata i stena na ispitivanom lokalitetu.
- Velike vrednosti faktora obogaćenja za Cr, Cu, Zn i Pb, kao i Cd u dubinskom sedimentu Tise na pojedinim lokalitetima su posledica akcidentnih i permanentnog zagađenja ove reke, poreklom iz različitih izvora, i zadržavanja



toksičnih elemenata vezivanjem u sedimentu. Nije uočeno značajano zagađenje Cu, Zn, Pb i Cr sedimenta pritoka i bara, što ukazuje da je litogena kontrola sadržaja ovih elemenata dominantna na ovim lokalitetima.

- Izračunate vrednosti faktora obogaćenja u aluvijanom sedimentu Pančeva, ukazuju da je analizirani sediment: slabo zagađenjen Cr i V-om, umereno zagađen sa Cu, Pb, Cd, i Ni i jako zagađen sa Zn na lokalitetu S4/1,0 za koji FO iznosi 13,12. U slučaju isključenja ekstremnih vrednosti FO za Zn (13,1) ostale vrednosti za FO ukazuju na slabo zagađenje sedimenta cinkom.
- Rezultati dobijeni primenom PCA na sadržaj elemenata koji nije normiran u aluvijalnom sedimentu Pančeva su pokazali da je: (1) distribucija Cu, Cr, Zn i Ni povezana sa sadržajem oksida Fe i Mn i minerala gline; (2) veliki procenat Hg i As ima karbonatno poreklo i (3) Cr i Cd su značajno vezani za silikate koji sadrže magnezijum, a Pb ima različito ponašanje i poreklo u odnosu na Cr i Cd.
- Primena Q moda PCA i CA na nenormiran sadržaj elemenata je ukazala da je u aluvijalnom sedimentu Dunava u Pančevu sadržaj elemenata značajno kontrolisan granulometrijskim sastavom sedimenta, odnosno sadržajem frakcije gline i frakcije praha.
- Primenom R moda PCA na normiran sadržaj elemenata u sedimentu Pančeva su razdvojena dva značajna antropogena doprinosa koja kontrolišu sadržaj ispitivanih mikroelemenata, i to: antropogeni unos Cr, Zn, Cd, Ni, V i Pb kao posledica uticaja postojanja industrijskog kompleksa na ispitivanom lokalitetu (Petrohemija, Rafinerija nafte, posledica bombardovanja Rafinerije), dok je Cu i Pb poreklom iz drugih lokalnih izvora kontaminacije u kombinaciji sa saobraćajem, prvenstveno emisijama iz automobila. Primenom Q moda PCA na normirane koncentracije elemenata, uzroci sedimenta su grupisani u pet grupa na osnovu stepena zagađenosti.

## 7. Literatura

- Acevedo-Figueroa D, Jiménez BD, Rodríguez-Sierra CJ (2006): Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environ Pollut* 141, 336-342
- Ackerman F (1980): A procedure for correcting grain size effect in heavy metal analysis of estuarine and coastal sediments. *Environ Technol Lett* 1, 517-527
- Akcay H, Oguz A, Karapire C (2003): Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. *Water Res* 37, 813-822
- Aksu AE, Uslu O, Yaşar D (1997): Assessment of Marine Pollution in Izmir Bay: Heavy Metal and Organic Compound Concentrations in Surficial Sediments. *Tübitak*, 387-415
- Allen JRL, Rae JE (1987): Late Flandrian shoreline oscillations in the Severn estuary: A geomorphological and stratigraphical reconnaissance. *Phil Trans R Soc London* B315, 185-230
- Alloway BJ (1990): Sorption of trace metals by humic materials in soil. In: Alloway BJ (Ed.). *Heavy metals in soils*. Blackie, Glasgow
- Alloway BJ (1995): *Heavy metals in soils*: Edited by B.J. Alloway, Blackie Academic & professional, London (2nd edn)
- Aloupi M, Angelidis MO (2001): Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. *Environ Pollut* 113, 211-219
- Andrade EM, Palácio HAQ, Souza IH, Leão RAO, Guerreiro MJ (2008): Land use effects in groundwater composition of an alluvial aquifer (Trussu River, Brazil) by multivariate techniques. *Environ Res* 106, 170-177
- Bacon JR, Davidson CM (2008): Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst* 133, 25-46
- Balls PW, Hull S, Miller BS, Pirie JM, Proctor W (1997): Trace metals in Scottish estuarine and coastal sediments. *Mar Pollut Bull* 34, 42-50
- Bartlett R, James B (1980): *Soil Sci Soc Am J* 44, 721-724

- Belzile N, Lecomte P, Tessier A (1989): *Environ Sci Technol* 23 (8), 1015-1020
- Bhuiyan MAH, Parvez L, Islam A, Dampare SB, Suzuki S. Heavy metal pollution of coal-mine affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *J Hazard Mater*, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.085, 2009.
- Bird G, Brewer PA, Macklin MG, Balteanu D, Driga B, Serban M, Zaharia S (2003): The solid state partitioning of contaminant metals and As in river channel sediments of the mining affected Tisa drainage basin, northwestern Romania and Eastern Hungary. *Appl Geochem* 18, 1583-1595
- Borovec Z (1996): Evaluation of the concentrations of trace elements in stream sediments by factor and cluster analysis and the sequential extraction procedure. *Sci Total Environ* 177, 237-250
- Bourg ACM (1988): Metals in aquatic and terrestrial systems: Sorption, speciation, and mobilization. In Salomons W, Förstner U, eds. *Chemistry and biology of solid waste*, Springer-Verlag, Berlin, 3-32
- Brown G (1983): *J Soil Sci* 4, 220-228
- Buol SW, Hole FD, McCracken RJ, Southard RJ (1997): *Soil genesis and classification*. Ames, IA: Iowa State University Press
- Calmano W, Wellershaus S, Förstner U (1982): *Environ Technol Letters* 3, 199-208
- Chen ZS, Lee GJ, Liu JC (2000): The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. *Chemosphere* 41, 235-242
- Chen TB, Zheng YM, Lei M, Huang ZC, Wu HT, Chen H, fan KK, Yu K, Wu X, Tian QZ (2005): Assessment of heavy pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. *Chemosphere* 60, 542-551
- Clevenger TE (1990): Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water Air Soil Pollut* 50, 241-254
- Colina M, Gardiner PHE, Rivas Z, Troncone F (2005): Determination of vanadium species in sediment, mussel and fish muscle tissue samples by liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 528, 107-115
- Cornell RM, Giovanoli R, Schneider W (1990): *Clays Clay Miner* 38 (1), 21-28

- Council Directive 80/68/EEC on the protection of groundwater against pollution caused by certain dangerous substances, 1979
- Council Directive 85/337/EEC on the assessment of the effects of certain public and private projects on the environment, 1985
- Council Directive 86/278/EEC on the Protection of the Environment, and in Particular of the soil, when Sewage Sludge is used in Agriculture, 1986
- Covelli S, Fontolan G (1997): Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environ Geol* 30(1/2), 34-45.
- Curtis CD, Coleman ML, Love LG (1986): *Geochim Cosmochim Acta* 50 (10), 2321-2334
- Dalmacija B (2000): *Katastar zagađivača na slivu Tise*. Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad
- Darmody RG, Marlin JC (2002): Sediments and sediment-derived soils in Illinois: pedological and agronomic assessment. *Environ Monit Assess*, 77, 209-227
- Davis JC (2002): *Statistics and Data Analysis in Geology*. John Wiley & Sons
- Deurer R, Förstner U, Schmoll G (1978): *Geochim Cosmochim Acta* 42 (4), 425-427
- Dević G (2006): *Organsko-geohemijska i ekohemijska karakterizacija mrkog uglja Krepoljinskog basena*. Doktorska disertacija, Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu
- Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for Community action in the field of water policy, 2000
- Direktive 2004/35/EC of the European Parliament and of the Council on environmental liability with regard to the prevention and remedying of environmental damage, 2004
- Direktive 2008/1/EC of the European Parliament and of the Council concerning integrated pollution prevention and control, 2008
- Douglas GS, Mills GL, Quinn JG (1986): *Mar Chem* 19, 161-174
- Dragović S (1989): *Zbornik radova XXIII seminara agronoma*. Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Kupari, 479-490
- Dorđević D (2004): Diferencijacija uticaja više izvora na zagađenost vazduha jedne lokacije: teški metali i metaloidi u suspendovanim česticama jedne lokacije kao

- traseri. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd
- Einax JW, Nischwitz V (2001): Inert sampling and sample preparation – the influence of oxygen on heavy metal mobility in river sediments. *Fresenius J Anal Chem* 371, 643-651
- Evans LJ (1989): Chemistry of metal retention by soils. *Environ Sci Technol* 23 (9), 1047-1056
- Ewers U, Schlipkötter HW (1990): Lead. In: Merian, Ernest, ed. *Metals and Their Compounds in the Environment*. Weinheim, VCH, Germany, 971-1014
- Facchineli A, Sacchi E, Mallen L (2001): Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environ Pollut* 114, 313-324.
- Ferguson JE (1990): *The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press Oxford
- Finney BP, Huh CA (1989): History of metal pollution in the southern California Bight: an update. *Environ Sci Technol* 23, 294-303
- Fleit E, Lakatos G (2003): Accumulative heavy metal patterns in the sediment and biotic compartments of the Tisza watershed. *Toxicol Lett* 140-141, 323-332
- Flemming CA, Trevors JT (1989): *Water Air Soil Pollut* 44, 143-158
- Francis AJ, Dodge CJ (1990): *Environ Sci Technol* 24 (3), 373-378
- Förstner U, Calmano W, Conradt K, Jaksch H, Schimkus C, Schoer J (1981): Chemical speciation of heavy metals in solid waste materials (sewage sludge, mining wastes, dredged materials, polluted sediments) by sequential extraction. International Conference "Heavy Metals in the Environment", Amsterdam, 698-704
- Förstner U, Stoffers P (1981): *Geochim Cosmochim Acta* 45 (7), 1141-1146
- Galvez-Cloutier R, Dube JS (1998): An evaluation of fresh water sediments contamination: the Lachine Canal sediments case, Montreal, Canada. Part II: heavy metal particulate speciation study. *Water Air Soil Pollut* 102, 281-302
- Gambrell RP, Wiesepape JB, Patrick WHJr, Duff MC (1991): The effects of pH, redox, and salinity on metal release from a contaminated sediment. *Water Air Soil Pollut* 57-58, 359-367

- Gibbs RJ (1973): *Science* 180, 71-73
- Gibbs RJ (1993): Metals of the bottom muds in townsville harbor, Australia. *Environ Pollut* 81, 297-300
- Graybeal AL, Heath GR (1984): *Geochim Cosmochim Acta* 48 (5), 965-975
- Grubić A, Obradović J (1975): *Sedimentologija*. Građevinska knjiga, Beograd
- Gundersen P, Steinnes E (2003): Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd, and Al speciation in rivers. *Water Res* 37, 307-318
- Gupta SK, Chen KY (1975): *Environ Lett* 10, 129-158
- Han YM, Du PX, Cao JJ, Posmentier ES (2006): Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dust of Xi'an, Central China. *Sci Total Environ* 355, 176-186
- Hastings D, Emerson S (1986): *Geochim Cosmochim Acta* 50 (8), 1819 -1824
- Hawkes HE, Webb JS (1968): *Geochemija i istraživanje mineralnih sirovina*. "Savremena administracija", Beograd
- Hickey MG, Kittrick JA (1984): *J Environ Qual* 13, 372-376
- Hlavay J, Prohaska T, Weisz M, Wenzel WW, Stingeder GJ (2004): Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions. *Pure and Applied Chemistry* 76, 415-442
- Hseu ZY, Chen ZS (2000): Monitoring the Changes of Redox Potential, pH and Electrical Conductivity of the Mangrove Soils in Northern Taiwan. *Proc Natl Sci Counc ROC(B)* 24 (3), 143-150
- Hseu ZY, Chen ZS, Tsai CC, Tsui CC (2002): Baseline concentrations of ten metals in the freshwater sediments of a watershed in Taiwan. *J Environ Sci Health Part A* 37 (9), 1633-1647
- Hudson-Edwards KA, Houghton SL, Osborn A (2004): Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. *Trends Anal Chem* 23 (10-11), doi:10.1016/j.trac.2004.07.010, 745-752
- Ianni C, Ruggieri N, Rivaro P, Frache R (2001): Evaluation and Comparison of Two Selective Extraction Procedures for Heavy Metal Speciation in Sediments. *Anal Sci* 17, 1273-1278

- Ilić M, Karamata S (1978): Specijalna Mineralogija, 1. deo. Izdavačko-informativni centar studenata (ICS), Beograd
- Irion G (1991): Minerals in Rivers. In ET Degens, S Kemple and JE Richey (Eds): Biogeochemistry of Major World Rivers. (SCOPE-42), John Wiley & Sons, New York, (<http://www.icsu-scope.org/downloadpubs/scope42/chapter12.html>)
- Issaro N, Abi-Ghanem C, bermond A (2009): Fractionation studies of mercury in soils and sediments: a review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Anal Chim Acta* 631, 1-12.
- Jenne EA (1968): Controls of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and waters: The dominant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: Trace Inorganics in Water. (Advances in Chemistry Series, 73), American Chemical Society, Washington, DC, 337-387
- Jenne EA, Luoma SN (1977), in RE Wildung and H Drucker (eds.), Biological Implication of Metals in the Environment, CONF-750929, NTIS Springfield, VA, p.110
- John DA, Leventhal JS (1995): Bioavailability of metals.  
(<http://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr-95-0831/CHAP2.pdf>)
- Kabata-Pendias A, Pendias H (1989): Trace elements in soils and plants. Mir, Moskva
- Kalembkiewicz J, Sitarz-Palczak E (2005): Validation and Optimization for the Sequential Extraction of Manganese from Ash. *Polish J of Environ Stud* 14 (1), 41
- Karageorgis AP, Katsanevakis S, Kaberi H (2009): Use of Enrichment Factors for the Assessment of Heavy Metal Contamination in the sediments of Koumoundourou Lake, Greece. *Water Air Soil Pollut*, doi: 10.1007/s11270-009-0041-9
- Karanović Lj (1996): Primenjena kristalografija, Univerzitet u Beogradu
- Kastori R (1993): Teški metali i pesticidi u zemljištu: teški metali i pesticidi u zemljištima Vojvodine. Poljoprivredni fakultet, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad
- Kastori R (1997): Teški metali u životnoj sredini. "Feljton", Novi Sad

- Kersten M (1988): Geochemistry of priority pollutants in anoxic sludges: Cadmium, arsenic, methyl mercury, and chlorinated organics. In: Salomons W, and Förstner U, eds., *Chemistry and biology of solid waste*: Berlin, Springer – Verlag, 170–213
- Kersten M, Balls PW, van Enk RJ, Green N, Kramer KJM, Krievs M, Monteny F, Zwolsman (1994): Background concentrations for metals in the North sea: sediment, water, mussels, and atmosphere. In *Circulation and Contaminant Fluxes in the North Sea*, ed. J Sundermann, pp. 290-316. Springer, Berlin
- Kersten, M., Smedes, F (2002): Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *J Environ Monit* 4, 109-115.
- Kitano Y, Sakata M, Matsumoto E (1980): *Geochim Cosmochim Acta* 44 (9), 1279-1285
- Korunović RM, Stojanović SV (1975): *Praktikum iz pedologije. Četvrto dopunjeno i prošireno izdanje*, Savez studenata Poljoprivrednog fakulteta, Beograd-Zemun,
- Kostić N (2001): Distribution and Chemical Speciation of some Heavy Metals in Soils of Vojvodina and Central Serbia. Proceedings of the 10<sup>th</sup> Congress of Yugoslav Soil Sci Soc, CD copy by Soil Sciences Institute, Belgrade
- Kotoky P, Bora BJ, Baruah NK, Baruah J, Baruah P, Borah GC (2003): Chemical fractionation of heavy metals in soils around oil installations, Assam. *Chem Speciation Bioavailability* 15 (4), 115-126
- Landa DR, Gast RG (1973): *Clays Clay Miner* 21, 121-130
- Langmuir D (1997): *Aqueous environmental geochemistry*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall
- Le Riche HH, Weir AH (1963): *J Soil Sci* 14, 225-235
- Li W, Peters RW, Brewster MD, Miller GA (1995): Sequential Extraction Evaluation of Heavy-Metal-Contaminated Soil: How Clean is Clean? Proceedings of the 88<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition, Air and Waste Management association, San Antonio
- Li X, Thornton I (2001): Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Appl Geochem* 16, 1693-1706



- Liao SW, Gau HS, Lai WL, Chen JJ, Lee CG (2008): Identification of pollution of Tapeng Lagoon from neighbouring rivers using multivariate statistical method. *J Environ Manage* 88, 286-292
- Liu WX, Li XD, Shen ZG, Wang DC, Wai OWH, Li YS (2003): Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. *Environ Pollut* 121, 377-388
- Loring DH (1990): Lithium-a new approach for the granulometric normalization of trace metals data. *Mar Chem* 26, 155-168
- Loring DH (1991): Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments *ICES J Mar Sci* 48, 101-115
- Loring DH, Rantala RTT (1992): Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Sciences Review* 32, 235-283.
- Loring DH, Naes K, Dahle S, Matishov GG, Illin G (1995): Arsenic, trace metals, and organic micro contaminants in sediments from the Pechora Sea, Russia. *Mar Geol* 128, 153-168.
- Lovgren L, Sjoberg S (1989): *Water Res* 23, 327 – 332
- Lovley DR, Goodwin S (1988): Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron-accepting reactions in aquatic sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 52, 2993-3003
- Luoma SN (1983): Bioavailability of trace metals to aquatic organisms—A review. *Sci Total Environ* 28, 1-22
- Lyle M, Heath GR, Robbins JM (1984): *Geochim Cosmochim Acta* 48 (9), 1705-1715
- Malo BA (1977): *Environ Sci Technol* 11 (3), 277-282
- Maljević E, Stojanović Z (1997): Teški metali u vodi i sedimentu reke Tise. "Ekokonferencija '97", Ekološki pokret grada Novog Sada, Knjiga radova, 111-114
- Manojlović DD (2004): Analitički postupak za proučavanje uticaja ekohemijske prirode zemljišta na kvalitet vode budućeg akumulacionog jezera: akumulacija Rovni kao primer. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd

- Manta DS, Angelone M, Bellanca A, Neri R, Sprovieri M (2002): Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Sci Total Environ* 300, 229-243
- Matagi SV, Swai D, Mugabe R (1998): A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands. *Afr J Trop Hydrobiol Fish* 8, 23-35
- Marković D, Pfendt P, Aleksić J, Draškić R, Brčeski I (1997): Ekološki status Tise, rezultati istraživanja. Ministarstvo zaštite životne sredine Republike Srbije, Beograd
- Martin RT (1954): *Soil Sci* 77, 143-145
- McBride MB (1994): *Environmental chemistry of soils*. New York, Oxford Press
- McLaren RG, Crawford DW (1973): *J Soil Sci* 24, 172-181
- McLean JE, Bledsoe BE (1992): Behavior of metals in soils. EPA/540/S-92/018
- Mikac N, Foucher D, Niessen S, Fischer JC (2002): Extractability of HgS (cinnabar and metacinnabar) by hydrochloric acid. *Anal Bional Chem* 374 (6), 1028-1033.
- Mišović J, Ast T (1989): *Instrumentalne metode hemijske analize*. TMF, Beograd
- Morera MT, Echeverria, Mazkian C, Garrido JJ (2001): Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environ Pollut* 113, 135-144
- Morgan JJ, Stumm W (1964): The role of multivalent metal oxides in limnological transformations as exemplified by iron and manganese. *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Water Pollution Research Conference*, Tokyo
- Morse JW, Millero FJ, Cornwell JC, Rickard D (1987): The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth-Scienc Rev* 24, 1-42
- Nejgebauer (1953): *Zbornik matice srpske, serija za prirodne nauke*, Novi sad, 5-21
- Ngam C, Meyer ML (2008): Arsenic adsorption and desorption in Storrie lake sediments. (<http://wrrri.nmsu.edu/research/rfp/studentgrants07/reports/Ngam.pdf>)
- Nguyen HL, Braun M, Szaloki I, Baeyens W, Van Grieken R, Leermakers M (2008): Tracing the Metal Pollution history of the Tisza River Through the Analysis of a Sediment Depth Profile. *Water Air Soil Pollut*, doi:10.1007/s11270-008-9898-2.
- Nissenbaum A, Swaine DJ (1976): *Geochim Cosmochim Acta* 40 (7), 809-816

- NRC (National Research Council) (2003): *Bioavailability of Contaminants in Soils and sediments: Processes, Tools, and Applications*. Washington DC: National Academy Press, (<http://www.nap.edu/books/0309086256/html/>)
- Okay OS, Pekey H, Morkoç E, Başak S, Baykal B (2008): Metals in the surface sediments of Istanbul Strait (Turkey). *J Environ Sci Health Part A* 43, 1725-1734
- Olivares-Rieumont S, de la Rosa D, Lima L, Graham DW, D' Alessandro K, Bortoto J, Martínez F, Sánchez J (2005): Assessment of heavy metals in the Almendares River sediments–Havana City, Cuba. *Water Res* 39, 3945-3953
- Pallant J (2007): *SPSS Survival Manual: A step by step guide to data analysis using SPSS for Windows (version 15)*. Third edition, published by Allen&Unwin. Prevod na srpski jezik: *SPSS priručnik za preživljavanje: postupni vodič kroz analizu podataka pomoću SPSS-a za Windows (verzija 15)*. Prevod trećeg izdanja. Preveo Miljenko Šućur, izdanje Mikro knjiga
- Parado Roman JM, Achab M (1999): Grain-size trends associated with sediment transport patterns in Cadis Bay (southwest Iberian Peninsula). *Biol Inst Esp Oceanogr* 15 (1-4), 269-282
- Patchineelam SR (1975): *Untersuchungen ueber die Hauptbindungsarten und die Mobilisierbarkeit von Schwermetallen in fluviatilen Sedimenten*. Diss., Univ. of Heidelberg, 136
- Pecina M (2006): *Metode multivarijantne analize, osnove*. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb 2006.
- Pertsemli E, Voutsas D (2007): Distribution of heavy metals in the Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece. *J Hazard Mater* 148, 529–537
- Pešić D, Marinković M, Mesarić Š, Bojović V, Stojanović D, Pavlović N (1981): *Atomska apsorpciona i emisiona spektrometrija*. Institut za nuklearne nauke "Boris Kidrič", Vinča, Beograd
- Pickering WFP (1986): *Ore Geology Reviews* 1, 83-146
- Polić PS (1991): *Ispitivanje prirode asocijacija teških metala i identifikacija njihovih supstrata u aluvijalnom sedimentu metodom sekvencijalne ekstrakcije*. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu

- Polić P, Pfendt P (1992): Iron and manganese oxides as dominant nickel substrates in the Novi Beograd aquifer. *J Serb Chem Soc* 57 (10), 697-703
- Polić P, Pfendt P (1994): Alluvial aquifer contamination: exchangeable heavy metals and factors affecting their spatial distribution. *Water Air Soil Pollut* 155-167
- Popović A, Đorđević D, Relić D, Vukmirović Z, Mihajlidid-Zelić A, Poliće P (2009): Speciation of Heavy Metals in geological Matter of the Serbian national Parks, Protected Areas and Cities within the Danube river Basin After the war Conflict in 1999. *Hdb Env Chem* 283-321
- Protić M (1984): *Petrologija sedimentnih stena*. Rudarsko–geološki fakultet, Beograd
- Prusty BG, Sahu KC, Godgul G (1994): Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India 1. Contamination of stream sediments. *Chem Geol* 112, 275-292
- Pruyers PA, de Lange G, Middelburg JJ (1991): Geochemistry of eastern Mediterranean sediments: Primary sediment composition and diagenetic alterations. *Mar Geol* 100:137-154
- Radna grupa Baja Mare [RGBM] (2000): Izlivanje cijanida u reku Tisu (Baja Mare incident), (<http://www.rec.org/REC/Publications/CyanideSpill/SERBCyanide.pdf>)
- Rapin F, Förstner U (1983): Sequential leaching technique for particular metal speciation: the selectivity of various extractants. 4<sup>th</sup> Int. Conf. Heavy Metal Environ, CEP Consultants, Edinburgh, 2: 1074-1077
- Rapin F, Tessier A, Campbel PGC, Carignan R (1986): *Environ Sci Technol* 20 (8), 836-840
- Rate AW, Robertson AE, Borg AT (2000): Distribution of heavy metals in near-shore sediments of the Swan River estuary, Western Australia. *Water Air Soil Pollut* 124, 155-168
- Reghunath R, Sreedhara Murthy TR, Raghavan BR (2002): The utility of multivariate statistical techniques in hydrogeochemical studies: an example from Karnataka, India. *Water Res* 36, 2437-2442
- The Regional Environmental Center for Central and Eastern Europe (R.E.C.) (2000): *Effluence of Cyanide in the Tisza River (Baia Mare Incident)*. [http://rec.org/REC/Publications/Cyanide Spill/SERB Cyanide. pdf](http://rec.org/REC/Publications/Cyanide%20Spill/SERB%20Cyanide.pdf)

- Relić D, Đorđević D, Popović A, Blagojević T (2005): Speciations of trace metals in the Danube alluvial sediments within an oil refinery. *Environ Int* 31, 661-669
- Relić D (2006): Ekohemijska interpretacija sadržaja metala sedimenata aluviona Dunava (teren rafinerije nafte Pančevo), Magistarska teza, Beograd
- Rich CE (1968): *Clays Clay Minerals* 16, 119-123
- Roos M, Åström M (2005): Seasonal and spatial variations in major and trace elements in a regulated boreal river (Esse river) affected by acid sulphate soils. *River Res Appl* 21, 351-361
- Rubio B, Nombela MA, Vilas F (2000): Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Mar Pollut Bull* 40(11), 968-980
- Ryan JD, Windom HL (1988): A geochemical and statistical approach for assessing metal pollution in coastal sediments. In *Metals in Coastal environments of Latin America*, ed. U Seeliger, pp. 47-58. Springer, Berlin
- Rönkkömäki H, Pöykiö R, Nurmesniemi H, Popov K, Merisalu E, Tuomi T, Välimäki I (2008): Particle size distribution and dissolution properties of metals in cyclone fly ash. *Int J Environ Sci Tech* 5 (4), 485-494
- Sánchez DM, Quejido AJ, Fernández M, Hernández C, Schmid T, Millán R, González M, Alde M, Martín R, Morante R (2005): Mercury and trace element fractionation in Almaden soils by application of different sequential extraction procedure. *Anal Bioanal Chem* 381, 1507-1513
- Sakan S, Đorđević D, Radmanović D, Spasov Lj, Anđelković I, Jovančićević B, Polić P (2001): The state of pollution of ground waters with Pb and Cd in the period '97-00' at the Pančevo Oil refinery locality. *Proceedings, IV Yugoslav Symposium "Chemistry and Environment"*, 2001, September, 23-26. Zrenjanin, Jugoslavija, 103-105
- Sakan S (2006): Ekohemijsko ispitivanje reke Tise: teški metali u vodi i sedimentu. Magistarska teza, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet
- Sakan S, Gržetić I, Đorđević D (2007): Distribution and Fractionation of Heavy Metals in the Tisza (Tisza) River Sediments. *Env Sci Pollut Res* 14, 229-236

- Sakan S, Dorđević D, Manojlović D, Polić P (2009a): Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediment. *J Environ Manage* 90, 3382-3390
- Sakan S, Dorđević D, Manojlović D (2009b): Trace elements as tracers of environmental pollution in the canal sediments (alluvial formation of the Danube River, Serbia). *Environ Monit Assess*, doi: 10.1007/s10661-009-1044-0
- Salomons W, Förstner U (1984): *Metals in the Hydrocycle*. Springer, New York, 350
- Salomons W (1995): Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration* 52, 5-23
- Schintu M, Kudo A, Sarritzu G, Contu A (1991): Heavy metal distribution and mobilization in sediments from a drinking water reservoir near a mining area. *Water Air Soil Pollut* 57-58, 329-338
- Schoer J, Eggersgluess D (1982): Chemical Forms of Heavy Metals in Sediments and Suspended Matter of Weser, Elbe and Ems Rivers. *SCOPE/UNEP Sonderband, Heft 52, Hamburg*, 667-685
- Shuman LM (1979): *Soil Sci* 127, 10-17
- Schwertmann U (1964): *Z Pflanzenernaehr Duengem Bodenkunde* 105, 194-202
- Silveira ML, Alleoni LRF, O'Connor GA, Chang AC (2006): Heavy metal sequential extraction methods-A modification for tropical soils. *Chemosphere* 64, 1929-1938
- Sinex SA, Wright DA (1988): Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. *Mar Pollut Bull* 19, 425-431
- Slavek J, Pickering WF (1986): *Water Air Soil Pollut* 27; cit. po (Pickering, 1986)
- Sly PG (1976): Sedimentary environments in the Great Lakes. In: *Interactions between Sediments and Fresh Water. Proceedings of an International Symposium, Amsterdam*, 76-82
- Smolders AJP, Guerrero Hiza MA, van der Velde, G, Roelofs GM (2002): Dynamics of discharge, sediment transport, heavy metal pollution and *Sábalo* (*Prochilodus linetaus*) catches in the lower Pilcomayo river. *River Res. Appl* 18, 415-427

- Stevens J (1996): Applied multivariate statistics for the social sciences (3rd edn). Mahwah, NJ: Lawrence Erlbaum
- Suttill RJ, Turner P, Vaughan DJ (1982): *Geochim Cosmochim Acta* 46 (2), 205- 217
- Sysalova J, Szakova J (2006): Mobility assessment and validation of toxic elements in tunnel dust samples–Subway and road using sequential chemical extraction and ICP-OES/GF AAS measurements. *Environ Res* 101, 287-293.
- Šolević TM (2008): Novi pristupi u pronalaženju i karakterizaciji izvornih stena na osnovu raspodele policikličnih zasićenih i aromatičnih ugljovodonika u naftama. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd
- Tabachnick BG, Fidell LS (2007): Using multivariate statistics (5th edn). Boston: Pearson Education
- Teng Y, Ni S, Wang J, Niu L (2009): Geochemical baseline of trace elements in the sediment in Dexing area, South China. *Environ Geol* 57, 1649-1660
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979): Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal Chem* 51 (7), 844-851
- Tessier A, Rapin F, Carignan R (1985): *Geochim Cosmochim Acta* 49 (1), 183-194
- Tessier A, Carignan R, Dubreuil B, Rapin F (1989): *Geochim Cosmochim Acta* 53 (7), 1511-1522
- Thomson EA, Luoma SN, Cain DJ, Johansson C (1980): *Water Air Soil Pollut* 14, 215
- Tuhtar D (1990): Zagađenje zraka i vode. III prošireno izdanje, "Svjetlost", Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Sarajevo
- Zachara JM, Girwin DC, Schmidt RL, Resch CT (1987): *Environ Sci Technol* 21, 589–594
- Zeien H, Brümmer GW (1989): *Mittlg Dt Bodenkdl Ges* 59, 506-510
- Zhang J, Liu CL (2002): Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuar Coastal Shelf Sci* 54, 1051-1070
- Zhou XD, Kot SC (1995): Heavy metal ion adsorption on sediments of the Weiho and Hanjiang Rivers, China. *J Environ Hydrol* 3(2), (in electronic form)

- USEPA 3052 Method. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington, DC, 1996
- Vacaro S, Sobiecka E, Contini S, Locoro G, Free G, Gawlik BM (2007): The application of positive matrix factorization in the analysis, characterisation and detection of contaminated soils. *Chemosphere* 69, 1055-1063
- Veeresh H, Tripathy S, Chaudhuri D, Hart BR, Powell MA (2003): Sorption and distribution of adsorbed metals in three soils of India. *Appl Geochem* 18, 1723-1731
- Veselinović DS, Gržetić IA, Đarmati ŠA, Marković DA (1995): Stanja i procesi u životnoj sredini. Fakultet za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, Beograd
- Vulić D, Damjanović M, Obradović V (2001): Upravljanje vodnim resursima Srbije '01. Monografija, Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi", Beograd
- Watanabe I, Furusaka C (1980): Microbial ecology of flooded rice soils. *Adv Microb Ecol* 40, 125-168
- Woitke P, Wellnitz J, Helm D, Kube P, Lepom P, Litheraty P (2003): Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube. *Chemosphere* 51, 633-642.
- Wong SC, Li XD, Zhang G, Qi SH, Min YS (2002): Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China. *Environ Pollut* 119, 33-44
- [www.pancevo.rs/Home-136-3](http://www.pancevo.rs/Home-136-3)
- Xian X, Shokohifard GI (1989): *Water Air and Soil Pollut* 45, 265-273
- Yay OD, Alagha O, Tuncel G (2008): Multivariate statistics to investigate metal contamination in surface soil. *Journal of Environmental Management* 86, 581-594
- Yeung ZLL, Kwork RCW, Yu KN (2003): Determination of multi-element profiles of street dust using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Appl Radiat Isot* 58, 339-346
- Yidana SM, Ophori D, Banoeng-Yakubo B (2008): A multivariate statistical analysis of surface water chemistry data-The Ankobra Basin, Ghana. *J Environ Manage* 86, 80-87.



Yu KC, Tsai LJ, Chen SH, Ho ST (2001): Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Water Res* 35 (17), 4086-4094

## 8. Prilozi

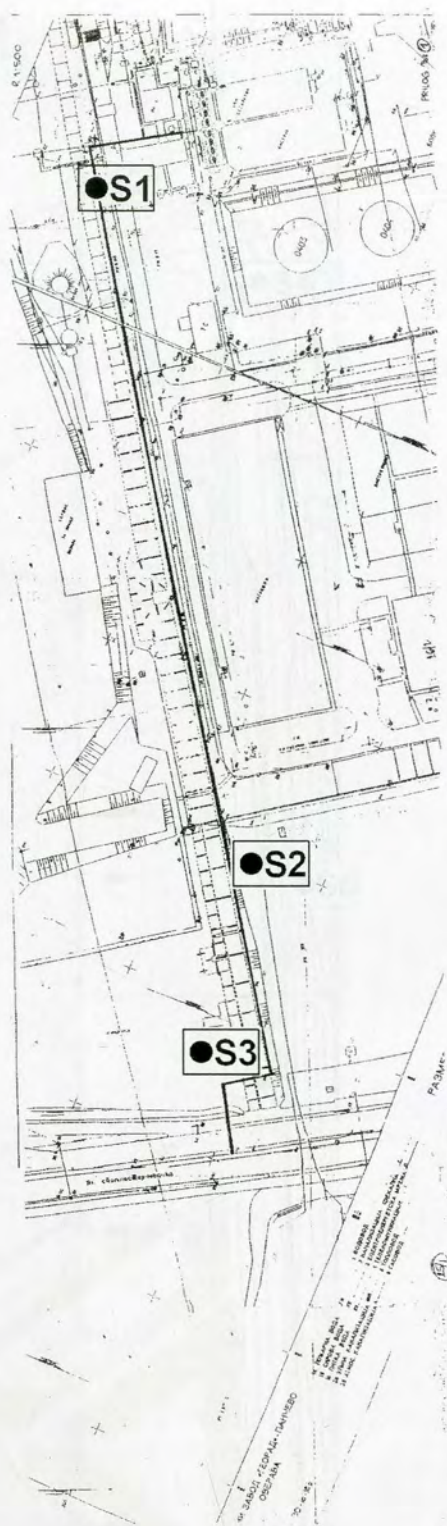
Šeme so označene s številci na seznamu in so v zvezi s priloženimi fotografijami  
Dunava v Pančevu

## 8.1. Prilog broj 1

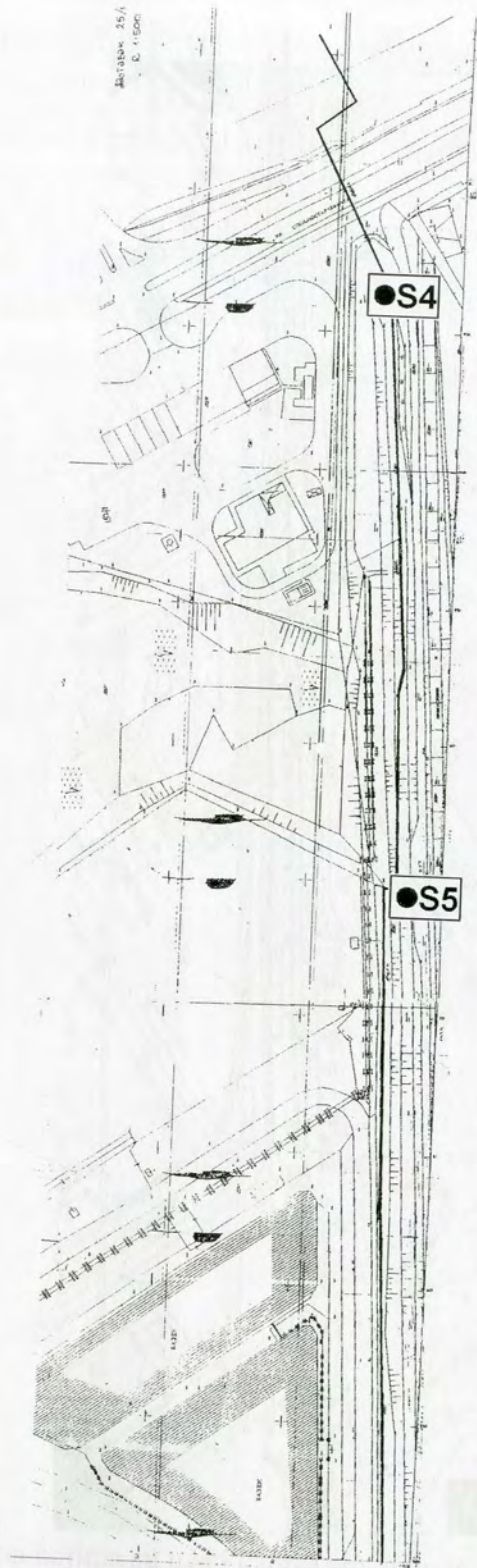
Šeme sa oznakama lokaliteta na kojima su uzeti uzorci aluvijalnog sedimenta Dunava u Pančevu



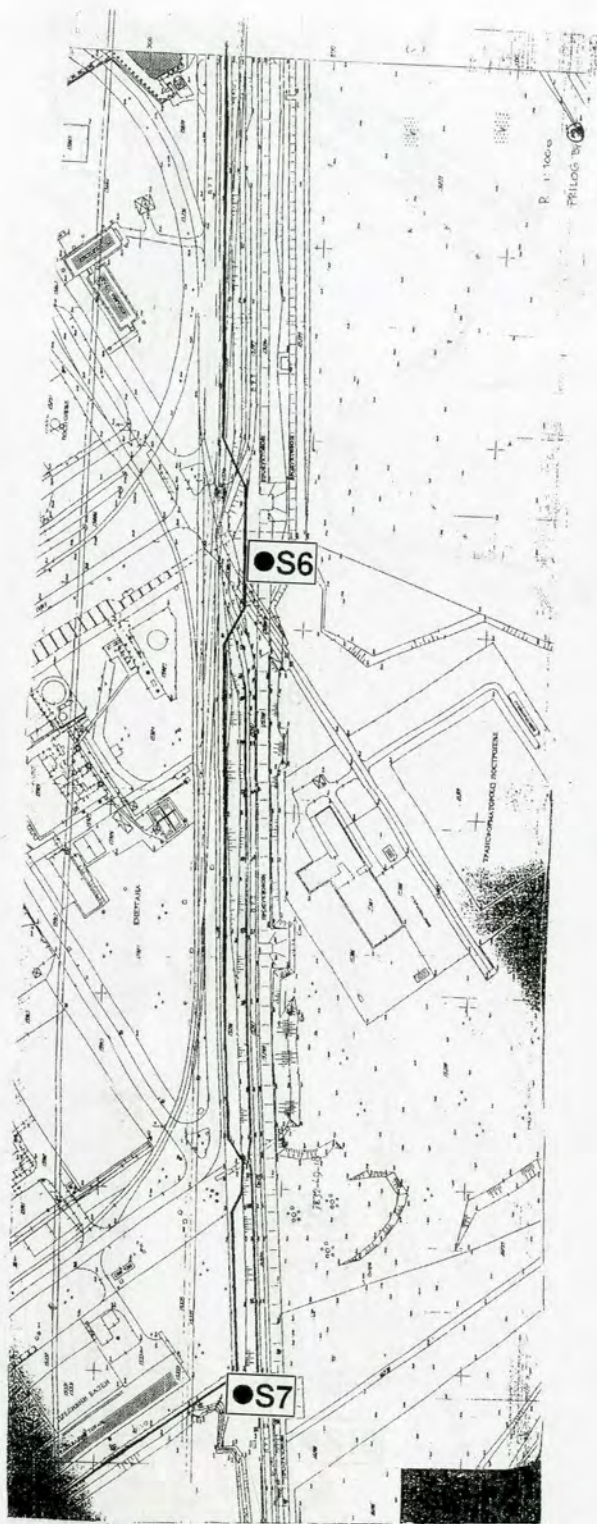
Slika 8.1. Šeme sa oznakama lokaliteta na kojima su uzeti uzorci aluvijalnog sedimenta Dunava u Pančevu (uzorci S1, S2, S3 su u obliku crvenih kvadrata)



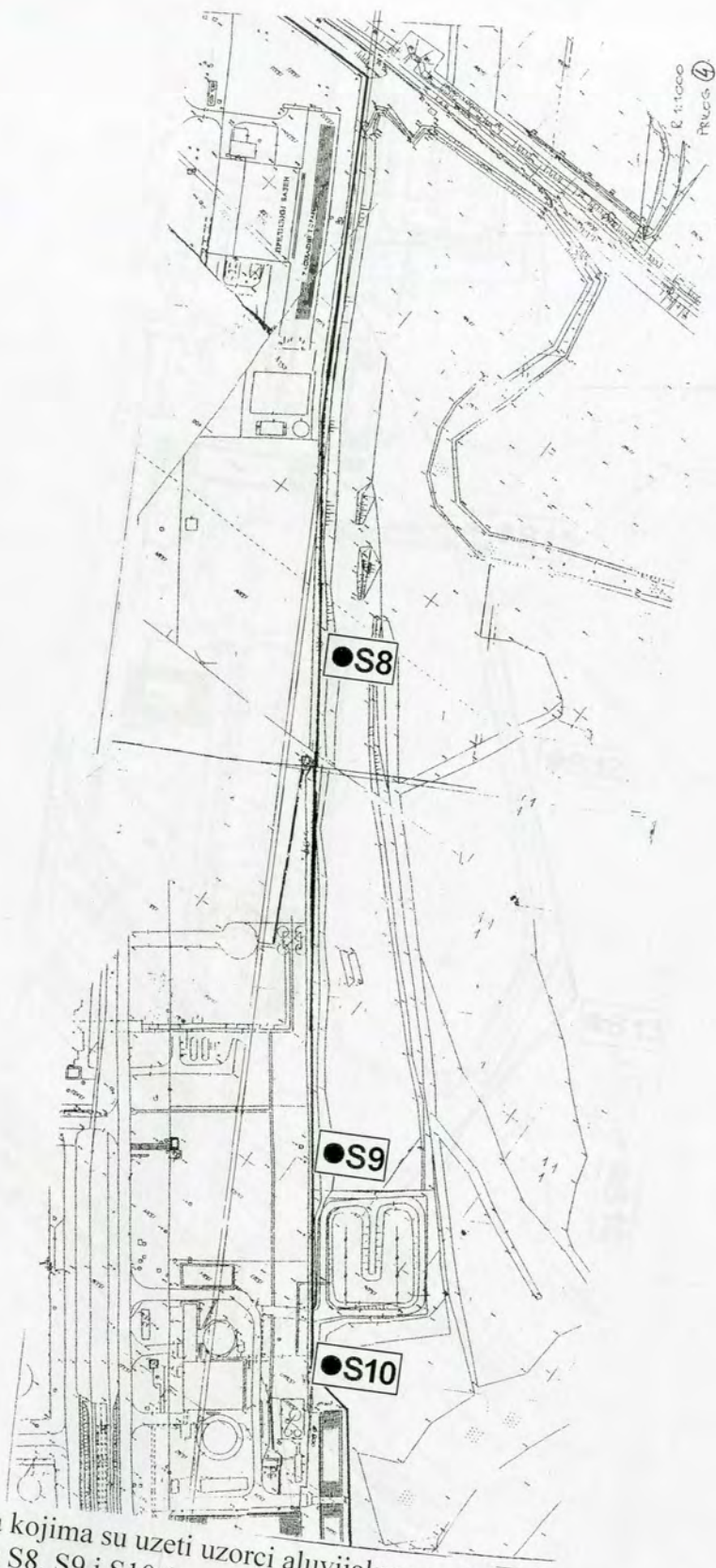
Slika 40. Lokaliteti na kojima su uzeti uzorci aluvijalnog sedimenta Dunava u Pančevu-bušotine S1, S2, S3 (na slici obeležene pravougaonicima).



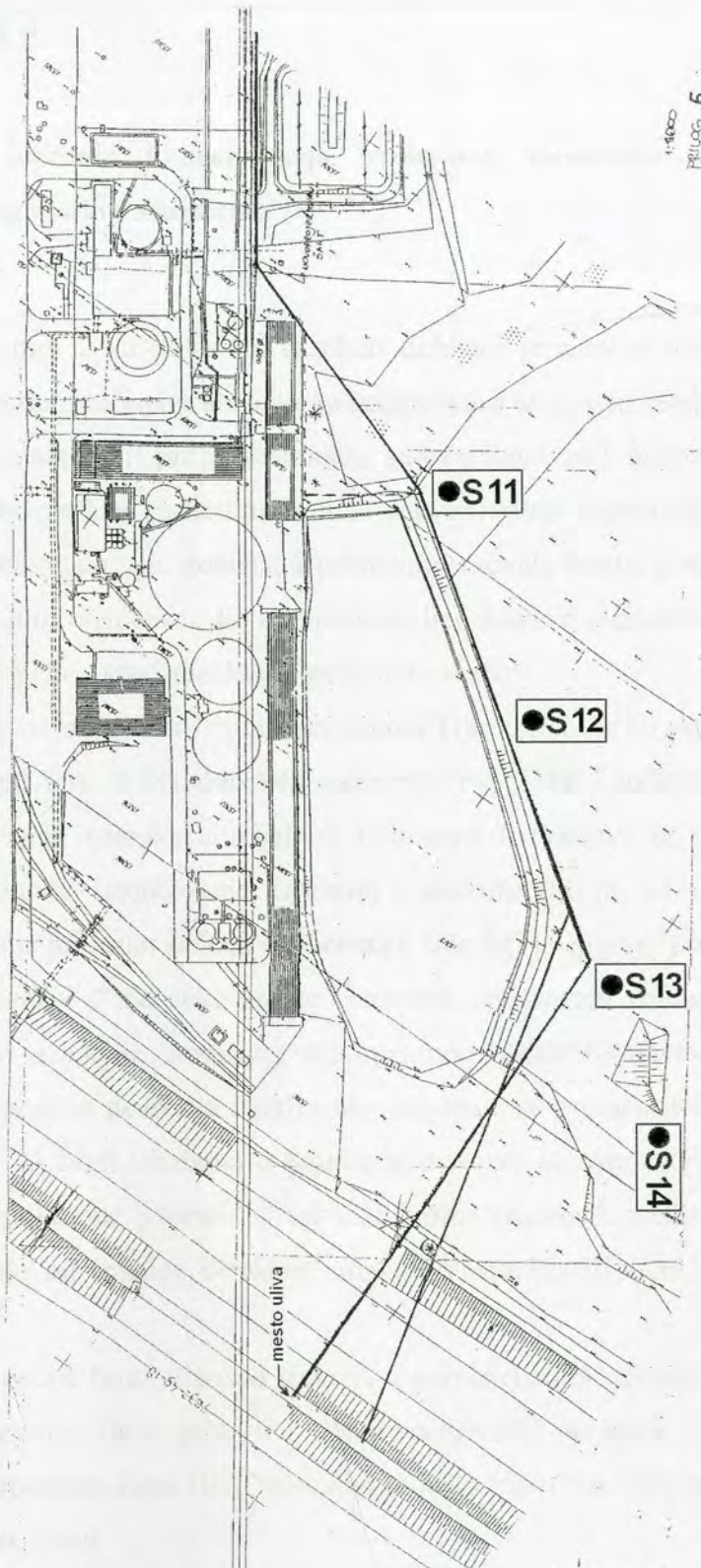
Slika 41. Lokaliteti na kojima su uzeti uzorci aluvijalnog sedimenta Dunava u Pančevu-  
bušotine S4 i S5 (na slici obeležene pravougaonicima).



Slika 42. Lokaliteti na kojima su uzeti uzorci aluvijalnog sedimenta Dunava u Pančevu-bušotine S6 i S7 (na slici obeležene pravougaonicima).



Slika 43. Lokalizacija na kojima su uzeti uzorci aluvijalnog sedimenta Dunava u Pančevu-  
 bušotine S8, S9 i S10 (na slici obeležene pravougaonicima).



Slika 44. Lokaliteti na kojima su uzeti uzorci aluvijalnog sedimenta Dunava u Pančevu-bušotine S11, S12, S13 i S14 (na slici obeležene pravougaonicima).



## 8.2. Prilog broj 2

### Osnovna baza merenih koncentracija ispitivanih elemenata u sedimentu i granulometrijskog sastava sedimenta

U Prilogu broj 2 su prikazani rezultati dobijeni primenom metoda opisanih u Eksperimentalnom delu na ispitivane uzorke sedimenta, i to: ukupan sadržaj C, H, N i S, mehanički (granulometrijski) sastav sedimenta, sadržaj ispitivanih elemenata u uzorcima sedimenta, ekstrahovanih u različitim fazama sekvencijalne ekstrakcije (SE), rezultati određivanja ukupnog sadržaja elemenata primenom metode totalnog razaranja, sadržaj ukupno ekstrahovanih elemenata, koji je predstavljen sumom elemenata oslobođenih u svih pet faza ekstrakcije, kao i rezultati korelacione analize.

Za obeležavanje različitih tipova sedimenta Tise korišćene su sledeće skraćenice: površinski sediment Tise (TPS), dubinski sediment Tise (TDS) i sediment pritoka i bara (TP). Za obeležavanje uzoraka aluvijalnog sedimenta u Pančevu je korišćena forma: oznaka bušotine-dubina uzorkovanja, izražena u metrima (na pr. S1-1,00 m). U svim tabelama u kojima je prikazan sadržaj elemenata u  $[\text{mg kg}^{-1}]$  i  $[\mu\text{g kg}^{-1}]$ , vrednosti koje su predstavljene u formi "<" od neke brojne vrednosti, označavaju vrednosti koje su bile manje od granice detekcije atomskog apsorpcionog spektrofotometra. Koncentracije elemenata, kao i granice detekcije ispitivanih elemenata su preračunate na masu suvog uzorka sedimenta. U svim tabelama u kojima je prikazan ukupan sadržaj C, H, N i S, vrednosti koje su prikazane u formi "<" od neke brojne vrednosti, predstavljaju vrednosti koje su bile manje od granice detekcije uređaja Vario EL III C,H,N,S/O Elemental Analyzer-a.

Za obeležavanje faza, odnosno frakcija u sekvencijalnoj ekstrakciji, korišćene su oznake: (I) sorptivna (adsorptivno i jonoizmenjivački vezana) faza; (II) "lako reducibilna" i karbonatna faza; (III) "umereno reducibilna" faza; (IV) organsko-sulfidna faza i (V) rezidualna faza.

Ukupan sadržaj C, H, N i S (%) u sedimentu Tise

Broj uzorka	Oznaka	N	C	H	S
2	TPS 2	0,25	2,58	0,91	0,17
13	TPS 13	0,25	2,67	0,93	0,14
14	TPS 14	0,21	2,51	0,86	0,13
15	TPS 15	0,21	2,29	0,82	0,19
16	TPS 16	0,15	1,85	0,65	<0,25
17	TPS 17	0,24	2,75	0,90	0,19
19	TDS 19	0,25	2,98	0,91	0,17
21	TDS 21	0,17	1,84	0,65	0,13
22	TDS 22	0,16	1,82	0,67	<0,25
23	TDS 23	0,14	1,77	0,72	<0,26
25	TP 25	0,13	2,75	0,75	<0,23
26	TP 26	0,17	2,63	0,73	<0,30
27	TP 27	0,19	2,01	0,58	<0,27
28	TP 28	0,18	2,20	0,69	0,20
29	TP 29	0,27	2,40	0,87	0,13
30	TP 30	0,19	2,31	0,64	<0,26
31	TP 31	0,24	2,62	0,86	0,16
32	TP 32	0,15	2,64	0,63	<0,24

Ukupan sadržaj C, H, N i S (%) u aluvijalnom sedimentu, Pančevo

Br. uzorka	Oznaka	N	C	H	S
1	S1-1,00m	0,17	2,09	0,71	0,17
2	S1-2,40m	0,12	1,10	0,83	0,24
3	S1-3,20m	<0,23	2,04	0,70	<0,23
4	S2-1,10m	0,13	2,58	0,62	<0,25
5	S2-2,50m	<0,23	2,28	0,30	<0,23
6	S2-5,00m	<0,17	2,76	0,27	<0,17
7	S3-1,20m	<0,21	1,57	0,13	<0,21
8	S3-2,20m	0,12	2,74	0,53	<0,20
9	S3-2,90m	<0,22	2,69	0,28	<0,22
10	S4-1,00m	<0,35	1,07	0,11	<0,35
11	S4-1,50m	0,15	2,47	0,53	<0,21
12	S4-2,40m	<0,21	2,36	0,20	<0,21
13	S5-0,90m	<0,25	1,02	<0,25	<0,25
14	S6-0,90m	<0,25	1,76	0,12	<0,25
15	S7-1,00m	0,20	2,08	0,75	<0,21
16	S7-1,50m	<0,19	1,48	0,17	<0,19
17	S8-1,00m	<0,26	2,00	0,16	<0,26
18	S9-0,90m	<0,24	0,99	<0,24	<0,24
19	S10-0,50m	<0,21	2,84	0,23	0,30
20	S10-0,80m	<0,20	8,96	0,35	0,20
21	S10-1,30m	<0,23	2,35	0,27	0,21
22	S11-0,00m	0,30	2,61	0,90	0,20
23	S11-1,50m	<0,24	2,77	0,55	<0,24
24	S12-0,30m	0,22	2,10	0,74	0,20
25	S12-1,50m	<0,17	3,21	0,40	<0,17
26	S12-2,30m	<0,22	1,73	0,79	0,12
27	S13-0,50m	<0,22	1,42	0,59	<0,22
28	S13-1,40m	<0,23	2,95	0,28	<0,23
29	S13-2,70m	<0,20	1,76	0,65	<0,20
30	S14-0,70m	<0,23	2,78	0,49	<0,23
31	S14-2,20m	<0,21	2,94	0,52	<0,21

Granulometrijski sastav sedimenta Tise – raspodela frakcija i tipovi sedimenta

Uzorak	Frakcija (%)			Tip sedimenta
	Prah (0,002-0,02 mm)	Glina (<0,002mm)	Pesak (>0,02mm)	
TPS 1	17,8	10,5	71,7	Peskovita ilovača
TPS 2	13,7	15,2	71,1	Peskovita ilovača
TPS 15	35,9	26,0	38,1	Ilovača
TPS 17	35,5	23,9	40,6	Ilovača
TDS 22	19,0	16,1	64,9	Peskovita ilovača
TDS 23	28,4	20,1	51,5	Ilovača
TP 26	35,5	26,4	38,1	Ilovača
TP 28	17,0	39,9	43,1	Peskovita glina
TP 30	19,7	20,9	59,4	Peskovito-glinovita ilovača
TP 32	26,2	33,5	40,3	Glinovita ilovača

Granulometrijski sastav aluvijalnog sedimenta (Pančevo)–raspodela frakcija i tipovi sedimenta

BU*	Oznaka	Frakcija (%)			Tip sedimenta
		Prah (0,002-0,02 mm)	Glina (<0,002mm)	Pesak (>0,02mm)	
1	S1-1,00m	21,3	36,3	42,4	Glinovita ilovača
2	S1-2,40m	37,0	33,9	29,1	Glinovita ilovača
3	S1-3,20m	43,2	35,2	21,6	Glinovita ilovača
4	S2-1,10m	41,5	23,0	35,5	Ilovača
5	S2-2,50m	11,6	8,7	79,7	Ilovasti pesak
6	S2-5,00m	10,6	6,5	82,9	Ilovasti pesak
7	S3-1,20m	1,1	0,0	98,9	Pesak
8	S3-2,20m	23,4	20,6	56,0	Peskovito-glinovita ilovača
9	S3-2,90m	11,0	8,1	80,9	Ilovasti pesak
10	S4-1,00m	1,0	0,0	99,0	Pesak
11	S4-1,50m	25,5	19,8	54,7	Peskovita ilovača
12	S4-2,40m	4,6	3,9	91,5	Pesak
13	S5-0,90m	0,4	0,0	99,6	Pesak
14	S6-0,90m	0,7	0,3	99,0	Pesak
15	S7-1,00m	27,8	31,5	40,7	Glinovita ilovača
16	S7-1,50m	2,9	1,1	96,0	Pesak
17	S8-1,00m	0,4	0,2	99,4	Pesak
18	S9-0,90m	0,1	0,0	99,9	Pesak
19	S10-0,50m	6,1	0,9	93,0	Pesak
20	S10-0,80m	44,9	4,0	51,1	Peskovita ilovača
21	S10-1,30m	2,6	0,7	96,7	Pesak
22	S11-0,00m	34,5	22,5	43,0	Ilovača
23	S11-1,50m	43,1	26,2	30,7	Ilovača
24	S12-0,30m	36,3	28,4	35,3	Glinovita ilovača
25	S12-1,50m	21,8	10,7	67,5	Peskovita ilovača
26	S12-2,30m	36,9	39,0	24,1	Glinovita ilovača
27	S13-0,50m	25,3	26,0	48,7	Peskovito-glinovita ilovača
28	S13-1,40m	10,8	6,8	82,4	Ilovasti pesak
29	S13-2,70m	37,2	36,2	26,6	Glinovita ilovača
30	S14-0,70m	27,5	16,9	55,6	Peskovita ilovača
31	S14-2,20m	41,5	20,5	38,0	Ilovača

\* Broj uzorka

Sadržaj elemenata [mg kg<sup>-1</sup>] po fazama sekvencijalne ekstrakcije (Tisa i Pančevo)

Tisa	Mg I	Mg II	Mg III	Mg IV	Mg V	Ca I	Ca II	Ca III	Ca IV	Ca V
TPS 1	920	1903	749	342	2149	87513	6501	<1,07	42,8	289
TPS 2	543	3076	543	181	1464	34870	15198	<0,82	197	576
TPS 3	1020	1996	865	422	3582	53369	7276	<1,11	44,4	622
TPS 4	1074	2195	955	430	3544	48466	7159	<1,19	71,6	442
TPS 5	1110	2113	918	448	3404	47637	6723	<1,07	42,7	459
TPS 6	1102	2050	948	463	3572	44337	6460	<1,10	66,1	353
TPS 7	907	2460	1014	496	4273	57993	17806	<1,08	237	896
TPS 8	884	2103	865	393	4146	43663	7526	<0,98	78,6	678
TPS 9	802	1819	822	489	3130	47060	61867	<0,98	880	704
TPS 10	780	2056	674	230	2464	35963	8277	<0,89	88,6	550
TPS 11	1183	2701	1209	463	4617	66823	12192	<1,29	206	1209
TPS 12	829	1934	699	374	2941	38005	6792	<0,81	97,5	577
TPS 13	842	1626	490	647	4751	94423	66018	<0,98	842	774
TPS 14	781	1917	532	568	4508	94426	10399	<0,89	195	861
TPS 15	712	1996	486	503	4851	75272	10726	<0,87	295	894
TPS 16	632	2020	457	387	3750	54436	11383	<0,88	193	834
TPS 17	774	1720	516	516	4025	102692	11112	<0,86	292	766
TPS 18	812	1861	399	487	3995	58378	9525	<0,74	236	783
TPS 19	795	1959	466	504	4064	125960	13696	<0,97	233	611
TDS 20	533	2290	403	360	3074	61496	17656	<0,73	293	506
TDS 21	842	1626	490	647	4751	61384	20735	<0,72	317	792
TDS 22	512	2481	403	372	2737	70649	17693	<0,78	388	667
TDS 23	593	2123	484	515	3544	65686	18361	<0,78	234	867
TDS 24	746	1844	352	393	3667	52323	10790	<0,68	230	712
TP 25	3367	16786	2034	608	9819	199308	186169	<1,17	<1,17	20457
TP 26	3876	8978	1682	1824	6413	200171	111700	<1,43	14109	5415
TP 27	1600	2690	1873	851	681	80368	8275	<1,70	<1,70	681
TP 28	4355	6622	1855	<12,9	4252	129197	17393	<1,29	<1,29	9792
TP 29	2878	4034	1181	664	7995	129486	22778	<1,23	<1,23	6273
TP 30	3866	6377	1608	2201	8466	169959	132316	<1,41	13460	26525
TP 31	4850	25338	4090	<18,1	6515	296884	359576	<1,81	2136	12850
TP 32	5422	21091	1917	<16,5	10083	267504	309917	<1,65	<1,65	64463
Pančevo	Mg I	Mg II	Mg III	Mg IV	Mg V	Ca I	Ca II	Ca III	Ca IV	Ca V
S1-1,00	649	1297	92,7	794	4316	30992	10671	<0,66	<0,66	1251
S1-2,40	1209	93,0	93,0	611	4071	11583	850	<0,66	<0,66	458,3
S1-3,20	2087	8228	341	827	4842	44276	93315	<0,66	<0,66	4960
S2-1,10	899	3647	495	547	6871	45057	100366	<0,66	1394	11717
S2-2,50	329	8454	2255	465	4136	32285	86180	<0,56	3162	16432
S2-5,00	1256	10871	3602	628	3981	57254	100751	<0,64	3192	24870
S3-1,20	116	6808	945	427	1230	34340	88858	<0,64	4000	350
S3-2,20	623	4409	428	464	3970	28434	81480	<0,6	1405	3738
S3-2,90	421	4733	3025	908	3971	30416	87943	<0,54	<0,54	28682
S4-1,00	60,6	5142	691	291	891	30659	83985	<0,6	1516	146
S4-1,50	572	4554	402	962	3757	37920	83536	<0,6	<0,6	8701
S4-2,40	120	4796	1930	504	2494	28127	96695	<0,6	3249	8566
S5-0,90	154	3800	614	246	1874	59313	68808	<0,52	543	860
S6-0,90	175	5414	1455	495	2729	87428	117570	<0,72	3333	11607
S7-1,00	912	159,3	391	492	6603	29234	3243	<0,72	710	1564
S7-1,50	257	4748	814	332	1822	65451	79223	<0,54	1918	1388
S8-1,00	183	4245	1452	366	2366	58094	78911	<0,5	2041	5143
S9-0,90	175	3802	493	226	1516	56358	74384	<0,52	1079	802
S10-0,50	295	1473	533	249	550	62534	95580	<0,56	2618	555
S10-0,80	689	1923	673	192	537	66249	167377	<0,8	25330	56524
S10-1,30	319	3060	1384	625	2435	42111	105350	<0,66	2688	4105
S11-0,00	1550	307	426	392	5416	14970	1873	<0,86	221	1524
S11-1,50	950	20048	1351	495	7496	52107	107583	<0,66	2407	12813
S12-0,30	2957	2014	642	450	6653	55751	13070	<1,08	300	1596
S12-1,50	1189	14630	3014	551	8124	75589	109481	<0,62	184	50140
S12-2,30	2413	8119	616	669	6387	64279	67951	<0,66	105	5574
S13-0,50	1726	4122	386	182	5632	33884	33214	<0,56	182	3293
S13-1,40	607	10690	3058	677	5719	68074	100705	<0,58	4680	31709
S13-2,70	2526	7969	551	228	8096	46469	66626	<0,68	981	3601
S14-0,70	1454	14144	909	376	6248	73725	105988	<0,6	2860	12883
S14-2,20	1089	19169	1389	338	8252	89463	105617	<0,62	2002	16429

Sadržaj elemenata [mg kg<sup>-1</sup>] po fazama sekvencijalne ekstrakcije (Tisa i Pančevo)

<b>Tisa</b>	<b>K I</b>	<b>K II</b>	<b>K III</b>	<b>K IV</b>	<b>K V</b>	<b>AI I</b>	<b>AI II</b>	<b>AI III</b>	<b>AI IV</b>	<b>AI V</b>
TPS 1	257	42,8	299	171	930	7,13	1580	14286	4,75	18403
TPS 2	115	20,1	214	82,2	510	1,37	1184	6661	329	11004
TPS 3	266	29,6	399	200	1220	1,85	2578	11246	367	26385
TPS 4	263	34,5	430	191	1300	1,99	3012	15654	111	24615
TPS 5	299	28,5	427	171	1153	1,78	2044	13361	1,78	32121
TPS 6	287	31,9	441	154	1180	80,8	2756	11222	1,84	37205
TPS 7	281	33,6	475	173	1166	57,6	2878	13576	1,80	26784
TPS 8	236	34,9	373	138	1317	56,8	4528	9334	1,64	25771
TPS 9	196	17,4	313	137	910	58,7	926	12264	1,63	26034
TPS 10	230	31,5	425	106	895	74,8	3630	9837	13,8	21190
TPS 11	309	37,2	797	206	1453	94,3	3158	16024	2,14	31984
TPS 12	211	27,1	406	114	902	68,6	3367	6353	1,35	19563
TPS 13	255	39,2	118	98,0	1273	3,26	2087	2476	9,77	16154
TPS 14	231	35,5	142	142	1198	4,80	1874	1987	1,20	16271
TPS 15	208	32,8	122	122	1198	30,5	1900	4055	1,63	24448
TPS 16	176	29,3	123	105	1019	1,48	3009	3922	201	24339
TPS 17	206	32,5	155	138	1127	15,4	3342	3992	98,4	24020
TPS 18	177	36,1	118	103	975	17,6	3681	3619	5,86	21176
TPS 19	272	30,2	97,0	116	1145	10,4	2075	3794	128	19314
TDS 20	158	30,4	101	86,4	842	11,5	2755	2112	103	19184
TDS 21	255	39,2	118	98,0	1273	10,8	2224	2852	34,5	23570
TDS 22	155	22,4	109	93,0	830	1,29	1878	2186	339	16515
TDS 23	172	27,8	125	125	1015	1,43	3180	3131	1,43	19575
TDS 24	163	30,1	108	81,3	935	6,02	3182	1803	1,13	17080
TP 25	<2,34	<0,26	379	110	1602	1,95	416	7411	1,95	22560
TP 26	<2,85	<0,32	613	174	2309	2,38	887	8608	2,38	19098
TP 27	<3,41	<0,38	640	238	766	2,85	4725	7617	68,3	3928
TP 28	<2,58	<0,29	727	286	2422	20,0	1008	7319	2,15	22808
TP 29	7,38	<0,27	699	175	3087	2,05	3231	6913	2,05	35057
TP 30	<2,82	<0,31	615	181	3076	2,35	2073	8607	2,35	25115
TP 31	<3,62	<0,40	518	<3,62	3692	3,02	334	6046	527	18101
TP 32	638	<0,37	674	585	3107	2,76	1532	6710	1858	21156
<b>Pančevo</b>	<b>K I</b>	<b>K II</b>	<b>K III</b>	<b>K IV</b>	<b>K V</b>	<b>AI I</b>	<b>AI II</b>	<b>AI III</b>	<b>AI IV</b>	<b>AI V</b>
S1-1,00	318	26,5	371	477	2125	94,1	1069	5190	2402	13444
S1-2,40	531	53,1	465	837	2285	32,5	1483	5712	3502	19632
S1-3,20	91,9	0,66	118	184	1115	8,75	297	4173	2748	10839
S2-1,10	925	39,1	443	195	2045	30,4	155	4116	1,09	17422
S2-2,50	90,7	< 1,14	56,7	34,0	805	12,6	236	1382	0,94	8034
S2-5,00	141	< 1,28	64,1	38,5	705	68,4	382	1320	4,27	6493
S3-1,20	64,7	< 1,3	25,9	25,9	278	12,9	96,4	401	15,8	7255
S3-2,20	415	24,4	366	159	1423	6,79	242	2870	21,7	12092
S3-2,90	248	10,8	86,4	75,6	562	40,8	191	1156	986	13793
S4-1,00	< 1,22	< 1,22	< 1,22	12,1	97,0	79,5	154	558	9,43	2480
S4-1,50	341	24,4	378	767	1437	81,2	584	3324	4709	10442
S4-2,40	48,0	< 1,20	71,9	24,0	372	12,0	285	851	14,6	2824
S5-0,90	11,4	4,55	< 1,02	< 1,02	102	0,85	80,8	594	0,85	2279
S6-0,90	22,6	9,70	14,6	14,6	189	4,85	45,3	786	71,2	3973
S7-1,00	101	16,1	405	188	1933	1,21	290	8398	29,0	22450
S7-1,50	10,7	3,57	10,7	10,7	177	2,38	161	697	0,89	4785
S8-1,00	4,51	3,38	< 1,02	10,2	142	3,38	29,3	487	12,4	8119
S9-0,90	11,4	4,57	< 1,02	10,3	108	3,43	17,1	771	0,86	9336
S10-0,50	5,04	2,52	< 1,14	< 1,14	62,3	29,0	160	759	11,3	2063
S10-0,80	19,6	8,90	48,1	< 1,60	168	57,0	477	7995	5,34	4718
S10-1,30	17,7	1,48	< 1,32	< 1,32	126	1,11	158	1291	25,1	3858
S11-0,00	388	36,0	136	153	1346	1,42	1523	3900	5,68	19160
S11-1,50	25,3	2,97	66,9	26,8	802	1,11	266	4534	1,11	18423
S12-0,30	100	31,0	129	129	1264	1,79	1674	8742	1,79	26033
S12-1,50	9,50	2,70	12,2	< 1,22	423	1,02	4,08	1887	72,2	8026
S12-2,30	24,8	7,30	78,7	91,8	1016	1,09	603	6256	291	18099
S13-0,50	25,2	12,6	56,8	11,4	704	0,95	1014	3259	0,95	12491
S13-1,40	5,20	1,30	11,7	< 1,16	315	0,97	0,97	1774	264	5427
S13-2,70	23,9	7,50	67,2	13,4	1189	1,12	461	3722	1,12	18612
S14-0,70	8,10	1,30	24,2	< 1,22	558	52,5	1,01	2012	1,01	9756
S14-2,20	19,5	1,40	37,5	< 1,26	907	36,2	1,04	2490	5,56	12450

Sadržaj elemenata [mg kg<sup>-1</sup>] po fazama sekvencijalne ekstrakcije (Tisa i Pančevo)

Tisa	Ti I	Ti II	Ti III	Ti IV	Ti V	Li I	Li II	Li III	Li IV	Li V
TPS 1	5.94	5.94	165	5.94	250	1.57	1.21	14.3	2.92	7.59
TPS 2	4.57	4.57	186	4.57	301	1.00	0.84	7.07	0.62	4.69
TPS 3	6.16	33.0	118	6.16	416	1.31	1.77	13.5	1.68	10.7
TPS 4	6.63	6.63	389	6.63	264	1.72	2.04	18.4	1.96	11.1
TPS 5	5.93	5.93	250	5.93	377	1.71	1.56	14.7	1.97	14.2
TPS 6	6.12	6.12	55.1	6.12	497	1.42	1.79	14.6	2.38	16.5
TPS 7	6.00	6.00	181	6.00	570	1.87	1.97	15.1	2.42	10.7
TPS 8	5.46	27.7	259	5.46	336	1.55	2.18	12.2	2.34	10.7
TPS 9	5.43	5.43	419	5.43	498	1.50	0.96	13.3	1.67	9.29
TPS 10	4.92	14.4	193	4.92	427	1.10	1.77	12.9	1.71	8.77
TPS 11	7.14	7.14	553	7.14	833	2.46	1.80	23.2	2.34	11.6
TPS 12	4.51	4.51	162	4.51	301	1.35	1.91	11.7	1.34	8.20
TPS 13	4.07	19.7	138	4.07	255	1.04	1.30	5.71	1.69	7.47
TPS 14	4.00	4.00	177	4.00	358	0.88	1.18	4.75	1.68	6.91
TPS 15	11.8	5.44	202	5.44	557	1.50	1.37	6.46	2.61	10.9
TPS 16	4.93	4.93	344	34.9	492	1.50	1.44	6.74	2.50	10.7
TPS 17	4.82	11.0	272	24.9	406	1.31	1.62	6.07	2.55	11.2
TPS 18	4.88	14.4	193	10.3	487	1.03	1.70	5.97	1.89	8.96
TPS 19	4.34	4.34	204	25.2	393	1.27	1.18	6.24	2.24	7.96
TDS 20	4.10	4.10	36.9	24.9	362	0.94	1.20	6.06	2.08	8.42
TDS 21	5.39	12.7	48.5	46.1	404	1.83	1.23	7.37	2.76	9.60
TDS 22	4.31	18.3	231	16.7	344	1.17	1.07	6.20	1.52	6.98
TDS 23	4.78	19.3	409	32.7	482	1.53	1.53	6.36	2.08	8.17
TDS 24	3.76	27.4	138	21.2	345	0.90	1.11	4.47	1.67	8.68
TP 25	6.49	6.49	147	21.8	1046	3.32	1.12	8.65	0.96	30.4
TP 26	7.92	18.7	473	24.4	1411	3.33	0.76	12.0	2.60	22.8
TP 27	9.49	9.49	85.4	59.6	1264	1.78	1.97	10.2	2.20	0.85
TP 28	7.16	7.16	160	28.9	1559	3.06	0.83	11.6	7.24	18.0
TP 29	30.1	6.83	61.5	6.83	1611	2.43	1.80	14.0	3.66	33.2
TP 30	7.84	38.6	164	21.0	2356	3.01	1.60	10.2	4.11	24.0
TP 31	32.6	23.3	297	75.2	2226	6.52	4.34	8.69	1.93	18.1
TP 32	9.18	22.0	82.6	9.18	41.3	5.36	2.76	10.6	7.38	21.5
<b>Pančevo</b>	<b>Ti I</b>	<b>Ti II</b>	<b>Ti III</b>	<b>Ti IV</b>	<b>Ti V</b>	<b>Li I</b>	<b>Li II</b>	<b>Li III</b>	<b>Li IV</b>	<b>Li V</b>
S1-1.00	3.68	10.6	33.1	3.68	204	1.18	0.99	4.10	5.08	11.6
S1-2.40	3.69	23.6	159	3.69	245	0.44	1.12	5.45	7.08	16.1
S1-3.20	3.64	22.8	101	3.64	71.5	1.14	1.63	4.59	5.20	13.8
S2-1.10	3.62	19.8	126	3.62	195	1.26	1.77	4.69	4.23	19.1
S2-2.50	3.15	15.6	28.3	3.15	480	0.87	1.64	2.38	1.31	12.4
S2-5.00	3.56	38.0	32.0	3.56	318	0.76	2.26	2.44	1.27	10.4
S3-1.20	3.60	14.0	67.3	3.60	380	0.82	1.42	1.29	1.06	8.49
S3-2.20	3.39	12.2	30.5	42.1	178	1.10	1.53	3.42	3.77	10.8
S3-2.90	6.36	18.0	27.0	3.00	886	0.83	2.20	2.27	1.92	15.67
S4-1.00	6.87	9.84	30.3	3.37	170	0.80	1.23	0.48	0.63	3.64
S4-1.50	10.0	11.8	73.1	220	135	1.12	1.68	3.53	5.45	9.32
S4-2.40	10.7	23.0	30.0	3.33	199	0.79	2.20	1.20	0.64	4.08
S5-0.90	2.84	2.84	25.6	2.84	231	0.85	0.84	1.43	0.18	2.51
S6-0.90	4.04	15.8	36.4	4.04	308	1.07	1.88	2.18	0.40	5.38
S7-1.00	4.02	4.02	169	4.02	553	0.72	0.47	6.23	2.08	4.13
S7-1.50	2.98	11.6	26.8	2.98	312	0.95	1.12	1.61	0.33	12.7
S8-1.00	2.82	2.82	25.4	2.82	413	0.77	1.12	1.12	0.24	5.23
S9-0.90	2.85	2.86	25.7	2.86	704	0.77	0.95	0.72	0.16	5.6
S10-0.50	3.15	9.95	28.3	3.15	133	1.17	2.02	1.02	0.16	1.87
S10-0.80	4.45	138	40.0	4.45	127	1.78	11.84	3.04	0.59	3.92
S10-1.30	3.70	10.4	33.3	3.70	323	1.18	1.85	2.13	0.19	3.92
S11-0.00	4.73	4.73	42.6	12.3	536	0.57	0.89	4.94	1.68	11.1
S11-1.50	8.47	13.8	33.4	3.72	732	1.10	1.83	5.08	1.22	14.8
S12-0.30	5.95	5.95	53.6	5.95	558	1.60	0.93	6.64	2.12	14.2
S12-1.50	3.40	18.5	30.6	3.40	398	1.28	2.14	13.5	0.64	14.7
S12-2.30	3.64	14.7	32.8	3.64	190	0.92	0.80	6.16	2.93	19.0
S13-0.50	3.15	13.0	28.4	3.15	466	0.53	0.62	2.72	0.61	14.2
S13-1.40	3.24	12.4	29.2	3.24	595	1.19	1.66	2.33	0.54	9.92
S13-2.70	3.73	3.73	33.6	3.73	646	0.66	0.82	3.90	0.94	23.5
S14-0.70	7.81	20.2	30.3	3.37	279	1.22	1.88	1.82	0.81	14.5
S14-2.20	3.48	18.5	31.3	3.48	588	1.33	1.68	2.75	1.00	19.4

Sadržaj elemenata [mg kg<sup>-1</sup>] po fazama sekvencijalne ekstrakcije (Tisa i Pančevo)

Tisa	Cu I	Cu II	Cu III	CuIV	Cu V	Cr I	Cr II	Cr III	Cr IV	Cr V
TPS 1	1.90	27,3	29,9	2,38	11,8	0,17	2,71	5,13	1,40	3,85
TPS 2	2,38	13,0	13,2	0,55	4,93	0,16	1,77	3,29	0,37	1,40
TPS 3	3,45	31,1	33,3	1,97	16,6	0,72	3,45	2,00	1,41	9,76
TPS 4	3,71	32,9	38,2	1,86	17,9	0,50	3,21	3,10	0,90	7,88
TPS 5	3,56	34,6	36,3	2,37	17,1	0,90	3,11	7,26	3,25	7,58
TPS 6	2,70	29,6	35,3	2,94	17,6	0,64	2,62	3,53	1,91	7,72
TPS 7	4,80	34,3	47,5	6,95	25,9	0,74	3,81	5,61	2,01	9,71
TPS 8	2,18	26,6	35,4	3,28	19,7	1,03	2,40	4,91	1,77	12,1
TPS 9	3,48	12,6	41,1	4,35	18,6	1,00	1,87	5,28	0,78	6,94
TPS 10	3,35	20,3	21,3	1,77	9,75	<0,99	2,30	5,14	0,63	7,27
TPS 11	10,0	58,0	59,2	6,00	28,3	0,14	3,72	4,12	0,54	12,4
TPS 12	1,63	24,7	22,8	5,06	17,1	0,09	2,31	3,74	<0,90	8,29
TPS 13	5,66	32,2	52,9	1,52	17,6	0,31	1,74	5,09	2,90	10,5
TPS 14	6,11	34,5	42,6	1,38	16,9	0,30	2,41	4,97	2,35	10,4
TPS 15	10,4	51,5	50,3	1,74	18,2	0,12	2,24	6,25	2,66	11,3
TPS 16	5,86	34,0	33,4	1,37	13,2	0,37	1,99	6,15	1,82	8,52
TPS 17	3,82	28,7	39,6	2,68	19,8	0,33	2,41	5,16	2,37	9,29
TPS 18	2,63	24,5	35,4	0,66	8,86	0,10	2,05	6,35	1,81	9,97
TDS 19	8,41	39,0	42,7	1,72	17,5	<1,08	3,00	7,95	2,65	10,3
TDS 20	1,47	16,3	29,3	3,26	17,6	<0,81	2,12	6,01	1,94	6,45
TDS 21	2,40	17,6	23,0	1,12	10,8	0,24	1,52	3,46	1,36	7,27
TDS 22	3,62	18,8	23,3	1,38	11,6	0,17	1,45	4,81	1,38	6,59
TDS 23	1,91	16,7	25,0	1,74	14,1	0,21	1,67	4,22	1,58	7,57
TDS 24	3,01	27,1	33,9	0,45	9,49	0,20	2,33	3,66	1,78	8,74
TP 25	1,30	1,04	25,7	0,26	17,5	0,26	0,26	4,68	0,78	5,84
TP 26	0,95	1,27	28,5	0,32	9,98	0,32	<1,58	5,70	0,63	4,28
TP 27	1,14	<0,38	27,2	1,51	3,40	<1,89	<1,89	6,81	0,38	1,70
TP 28	1,14	<0,29	20,6	<0,29	10,3	0,29	<1,43	2,58	0,57	3,86
TP 29	0,55	0,27	31,9	0,27	14,8	<1,36	0,27	4,92	0,55	6,15
TP 30	0,94	1,57	28,2	0,31	9,88	0,31	0,63	2,82	0,94	7,05
TP 31	0,80	1,61	18,1	<0,40	10,9	0,40	1,21	3,62	0,80	5,43
TP 32	1,47	2,20	33,1	1,10	16,5	0,37	1,10	3,31	0,73	8,26
Pančevo	Cu I	Cu II	Cu III	CuIV	Cu V	Cr I	Cr II	Cr III	Cr IV	Cr V
S1-1,00	0,24	1,41	15,9	0,78	7,94	0,15	0,15	1,32	0,88	9,27
S1-2,40	0,19	5,87	17,5	0,93	9,03	0,15	0,30	1,33	1,03	9,96
S1-3,20	0,26	0,10	19,2	2,54	65,0	0,15	< 0,72	1,31	0,73	7,87
S2-1,10	0,17	0,07	16,4	0,04	9,31	0,29	< 0,72	3,26	0,14	10,4
S2-2,50	0,15	0,12	8,16	0,19	3,12	0,13	< 0,64	2,83	0,50	5,10
S2-5,00	0,26	0,19	6,92	0,26	3,14	0,14	< 0,72	3,20	0,43	4,49
S3-1,20	0,20	0,07	2,20	0,24	1,04	0,14	< 0,72	3,24	0,72	1,94
S3-2,20	0,31	0,04	13,9	< 0,14	5,37	0,27	< 0,68	3,05	1,22	6,72
S3-2,90	0,16	0,16	5,08	0,70	2,43	0,24	< 0,6	2,70	0,48	3,24
S4-1,00	0,43	0,22	2,06	0,22	0,79	0,40	< 0,68	1,21	0,54	3,03
S4-1,50	0,32	0,08	14,6	1,30	4,32	0,27	< 0,68	3,04	1,08	5,48
S4-2,40	0,23	0,13	4,20	0,15	1,68	0,13	< 0,66	3,00	0,40	2,10
S5-0,90	0,11	0,11	1,02	0,34	0,51	0,16	0,03	1,64	0,73	5,68
S6-0,90	0,16	0,16	1,46	0,32	0,73	0,03	0,28	1,16	0,68	5,68
S7-1,00	0,16	< 0,16	18,8	0,16	7,24	0,34	< 0,80	0,72	1,03	13,8
S7-1,50	0,36	0,12	2,14	0,35	0,54	0,04	< 0,60	3,86	1,11	4,56
S8-1,00	0,11	0,11	1,02	0,23	< 0,50	0,19	0,01	3,45	0,90	5,79
S9-0,90	0,11	0,11	1,03	0,23	< 0,52	0,19	0,16	2,06	0,71	4,37
S10-0,50	1,13	0,13	2,27	1,89	< 1,14	0,35	0,08	2,83	0,66	1,70
S10-0,80	0,53	0,89	4,81	1,25	16,0	0,27	0,93	4,49	0,30	0,72
S10-1,30	0,44	< 0,14	1,33	0,89	< 0,66	0,22	0,09	3,19	1,09	6,85
S11-0,00	0,19	0,76	13,6	0,19	6,81	0,47	0,15	2,55	0,93	14,6
S11-1,50	0,45	0,15	13,4	0,15	6,02	0,34	0,24	5,89	0,67	15,6
S12-0,30	0,24	2,14	21,4	0,48	8,57	0,69	0,21	8,36	0,45	17,0
S12-1,50	0,27	0,27	3,68	0,54	5,51	< 0,68	0,46	3,55	0,72	10,4
S12-2,30	0,29	0,29	18,4	< 0,14	9,18	0,35	0,51	4,07	1,49	16,7
S13-0,50	0,25	0,38	7,95	< 0,12	6,25	0,25	0,56	1,82	0,52	11,2
S13-1,40	0,39	0,26	2,33	0,26	2,92	0,12	0,41	1,17	0,38	8,29
S13-2,70	0,15	0,45	16,1	< 0,14	9,41	0,36	0,22	2,42	0,76	17,5
S14-0,70	0,40	0,13	6,06	< 0,14	5,45	0,38	0,34	2,42	0,73	11,7
S14-2,20	0,28	0,28	10,0	< 0,14	7,51	0,39	0,44	4,00	0,93	16,2



Sadržaj elemenata [mg kg<sup>-1</sup>] po fazama sekvencijalne ekstrakcije (Tisa i Pančevo)

Tisa	Zn I	Zn II	Zn III	Zn IV	Zn V	Pb I	Pb II	Pb III	Pb IV	Pb V
TPS 1	21.4	201	66.3	4.28	37.4	0.95	43.0	6.42	<1.19	4.28
TPS 2	14.8	104	39.5	1.65	20.6	1.28	23.0	<8.22	<0.91	<4.12
TPS 3	26.6	222	79.9	6.66	51.0	2.71	53.0	13.3	<1.23	4.44
TPS 4	31.0	251	88.3	4.77	52.5	<1.33	54.9	26.3	<1.33	2.39
TPS 5	38.4	278	87.5	6.40	50.2	1.90	53.6	12.8	<1.19	3.20
TPS 6	35.3	249	90.4	4.41	48.5	0.74	47.5	2.21	<1.22	3.31
TPS 7	30.2	276	99.3	13.0	59.4	1.44	55.6	32.4	<1.20	11.9
TPS 8	35.4	244	86.5	3.93	50.1	3.28	40.6	15.7	0.22	2.95
TPS 9	31.3	188	84.1	7.82	44.0	1.96	29.3	17.6	<1.09	14.7
TPS 10	17.7	145	58.5	1.77	33.7	0.99	36.6	16.0	<0.99	3.55
TPS 11	46.3	334	111	10.3	65.6	1.43	76.3	28.3	<1.43	16.7
TPS 12	29.3	177	63.4	8.12	39.8	1.81	40.1	16.3	<0.90	10.6
TPS 13	29.4	225	74.4	3.92	61.7	2.18	45.1	13.7	<1.09	12.7
TPS 14	23.1	222	71.0	5.32	61.2	0.99	46.9	8.87	0.20	<4.44
TPS 15	26.0	234	79.8	6.94	57.3	1.74	46.3	24.3	0.39	2.60
TPS 16	22.8	193	63.2	3.51	51.8	1.95	42.6	10.5	0.05	<4.39
TPS 17	25.8	244	70.5	5.16	60.2	2.49	47.0	32.7	<0.96	3.44
TPS 18	7.38	154	65.0	<0.74	48.7	0.98	41.0	25.1	<0.82	0.74
TPS 19	31.0	233	69.8	3.88	61.1	1.51	46.1	21.3	<1.08	2.91
TDS 20	19.1	157	58.6	2.93	44.7	0.98	25.6	14.7	<0.81	2.93
TDS 21	15.8	144	49.0	1.44	40.3	0.64	29.0	4.32	0.48	3.60
TDS 22	15.5	135	52.7	1.55	40.3	2.07	29.8	18.61	<0.86	0.78
TDS 23	20.3	159	59.3	3.12	43.7	2.26	25.9	14.05	<0.87	2.34
TDS 24	9.49	159	70.5	<0.68	46.8	1.96	47.4	23.04	0.75	<3.38
TP 25	0.78	7.01	32.7	<1.17	93.5	<1.30	1.04	<11.69	<1.30	12.9
TP 26	1.58	22.8	59.9	<1.43	71.3	<1.58	<1.58	<14.25	<1.58	7.13
TP 27	1.14	17.0	34.1	<1.70	<1.70	<1.89	<1.89	<17.02	<1.89	<8.51
TP 28	0.86	10.3	36.1	<1.28	51.5	<1.43	<1.43	<12.88	<1.43	2.58
TP 29	1.09	19.7	56.6	<1.22	86.1	0.27	5.19	<12.30	2.19	11.1
TP 30	1.25	19.8	45.2	<1.41	70.6	<1.57	3.45	<14.11	0.31	9.88
TP 31	1.21	10.9	25.3	<1.82	54.3	<2.01	<2.01	<18.10	<2.01	<9.05
TP 32	<1.65	6.61	29.8	3.31	66.1	<1.84	0.37	<16.52	<1.84	11.6
Pančevo	Zn I	Zn II	Zn III	Zn IV	Zn V	Pb I	Pb II	Pb III	Pb IV	Pb V
S1-1.00	0.15	11.6	3.97	5.30	51.6	<0.74	37.1	10.6	<0.74	5.96
S1-2.40	<0.08	7.53	5.31	7.53	57.1	<0.74	29.2	9.30	<0.74	3.32
S1-3.20	<0.08	0.44	6.56	8.02	54.5	<0.72	<0.72	<6.56	<0.72	11.2
S2-1.10	<0.08	0.72	11.7	0.29	52.8	<0.72	<0.72	<6.52	1.01	13.7
S2-2.50	<0.06	0.50	5.67	0.50	22.7	<0.62	<0.62	<5.66	0.88	5.67
S2-5.00	0.14	0.57	8.97	0.57	21.2	<0.72	<0.72	<6.4	1.00	7.05
S3-1.20	2.16	11.5	32.4	2.16	14.2	<0.72	<0.72	<6.56	2.59	6.47
S3-2.20	0.41	3.66	17.1	0.41	34.8	1.36	<0.68	1.22	2.99	11.6
S3-2.90	0.36	1.68	9.72	3.24	18.4	<0.6	<0.6	<5.40	0.84	9.2
S4-1.00	28.4	63.8	58.2	3.50	9.70	<0.68	4.85	2.43	3.10	2.43
S4-1.50	0.14	2.71	18.3	11.1	30.4	<0.68	<0.68	<6.08	1.35	12.8
S4-2.40	1.87	1.47	7.19	0.40	12.6	0.80	<0.66	3.60	2.93	10.2
S5-0.90	1.02	3.07	12.3	1.02	8.19	<0.56	1.02	<5.12	<0.56	<2.56
S6-0.90	1.46	2.91	20.4	2.91	11.6	<0.8	0.16	<7.28	<0.8	1.46
S7-1.00	<0.08	1.45	27.5	<0.08	49.2	<0.8	0.16	<7.24	<0.8	<3.62
S7-1.50	1.07	2.14	13.9	<0.06	10.2	<0.6	<0.6	1.01	<0.6	<2.68
S8-1.00	1.02	2.03	15.2	1.02	8.63	<0.56	<0.56	0.88	<0.56	<2.54
S9-0.90	1.03	4.11	10.3	1.03	8.74	<0.56	<0.56	1.00	<0.56	<2.58
S10-0.50	2.27	3.40	13.6	1.13	4.53	<0.62	5.04	2.59	<0.62	0.57
S10-0.80	1.60	<0.08	32.0	<0.08	8.01	0.36	<0.88	2.99	<0.88	<4.00
S10-1.30	1.33	3.99	20.0	2.66	10.6	<0.74	<0.74	0.84	<0.74	3.33
S11-0.00	<0.10	10.2	23.8	<0.10	50.2	<0.94	3.22	3.10	<0.94	0.85
S11-1.50	<0.08	<0.08	21.4	<0.08	47.5	<0.74	<0.74	1.35	<0.74	<3.34
S12-0.30	2.14	8.57	32.1	<0.12	68.5	<1.2	1.67	2.93	<1.2	<5.36
S12-1.50	<0.06	<0.06	6.13	<0.06	33.1	<0.68	<0.68	<6.12	<0.68	<3.06
S12-2.30	<0.08	1.31	19.7	1.31	54.4	0.44	<0.72	<6.56	<0.72	<3.28
S13-0.50	<0.06	1.14	9.08	<0.06	42.0	0.25	0.25	3.41	<0.64	<2.84
S13-1.40	<0.06	<0.06	5.84	<0.06	23.9	<0.64	<0.64	<5.84	0.26	1.17
S13-2.70	<0.08	<0.08	16.1	<0.08	61.8	0.90	0.60	6.72	<0.74	<3.36
S14-0.70	<0.06	<0.06	6.06	<0.06	39.4	<0.68	0.13	<6.06	<0.68	<3.02
S14-2.20	<0.08	<0.08	12.5	<0.08	53.2	<0.70	<0.70	<6.26	<0.70	4.38

Sadržaj elemenata [mg kg<sup>-1</sup>] po fazama sekvencijalne ekstrakcije (Tisa i Pančevo)

Tisa	Cd I	Cd II	Cd III	Cd IV	Cd V	Ni I	Ni II	Ni III	Ni IV	Ni V
TPS 1	0.86	1.85	<2.14	0.30	<1.06	0.48	7.84	12.8	3.09	4.28
TPS 2	0.66	0.65	<1.64	0.14	<0.82	0.73	5.48	11.5	1.10	4.93
TPS 3	1.41	1.82	<2.22	0.22	0.20	1.48	8.87	15.5	2.22	8.87
TPS 4	1.54	1.50	<2.39	0.14	<1.18	1.07	9.81	19.1	3.45	5.97
TPS 5	1.41	1.75	0.04	0.16	<1.07	1.42	9.96	17.1	4.03	7.47
TPS 6	1.08	1.30	0.04	0.21	<1.10	1.72	8.57	11.0	3.68	11.0
TPS 7	1.91	2.16	0.02	0.22	<1.08	0.24	9.11	10.8	3.12	11.9
TPS 8	0.90	1.59	<1.97	0.25	<0.98	0.66	7.21	13.8	3.49	10.8
TPS 9	1.15	1.44	0.03	0.32	<0.98	0.22	7.39	5.87	1.96	8.80
TPS 10	0.98	1.06	0.01	0.02	<0.88	0.39	7.29	8.86	1.18	5.32
TPS 11	2.01	1.78	0.05	0.24	<1.28	0.57	10.3	10.3	2.57	5.14
TPS 12	0.84	1.28	0.05	0.25	<0.81	0.90	7.40	9.75	2.35	7.31
TPS 13	1.04	1.21	0.04	0.13	<0.98	0.65	5.88	9.80	3.27	12.7
TPS 14	1.28	1.29	<1.77	0.10	<0.88	<0.98	6.90	<8.88	2.96	10.7
TPS 15	1.24	1.17	<1.74	0.05	<0.06	0.58	6.36	10.4	2.89	13.0
TPS 16	0.91	1.15	0.35	0.02	0.01	0.59	5.27	8.78	1.37	9.66
TPS 17	1.30	1.70	<1.72	0.08	<0.86	0.19	6.31	5.16	1.91	10.3
TPS 18	0.65	1.50	<1.48	<0.16	<0.74	<0.82	7.71	<7.38	2.79	10.3
TPS 19	1.27	0.19	0.66	<0.22	<0.97	<1.08	7.11	15.5	3.45	14.6
TDS 20	0.47	1.24	0.09	0.14	<0.73	0.65	4.88	7.33	1.63	9.52
TDS 21	0.91	1.15	0.01	0.05	0.13	0.96	4.80	<7.18	1.76	9.36
TDS 22	0.72	0.99	0.62	<0.17	<0.78	0.35	6.20	<7.75	1.90	5.43
TDS 23	0.78	1.22	0.33	0.07	0.01	0.52	5.90	4.68	2.60	8.59
TDS 24	0.69	1.66	<1.35	<0.15	<0.68	0.45	6.18	<6.76	1.96	10.8
TP 25	<0.26	0.03	<2.34	<0.26	<1.17	<1.30	1.04	18.7	1.56	26.9
TP 26	<0.32	0.03	<2.85	<0.32	<1.42	<1.58	4.12	17.1	2.53	15.7
TP 27	<0.38	<0.38	<3.41	<0.38	<1.70	<1.89	0.38	13.6	0.76	<1.9
TP 28	<0.29	<0.29	<2.58	<0.29	<1.28	<1.44	0.29	18.0	3.72	7.73
TP 29	<0.27	0.06	<2.46	<0.27	<1.23	0.55	7.65	24.6	3.28	18.5
TP 30	<0.31	0.06	<2.82	<0.31	<1.41	<1.57	5.33	19.8	2.82	16.9
TP 31	<0.40	0.08	<3.62	<0.40	<1.81	<2.01	<2.01	10.9	5.23	10.9
TP 32	<0.37	<0.37	<3.31	<0.37	<1.65	<1.84	2.20	16.5	11.0	16.5
Pančevo	Cd I	Cd II	Cd III	Cd IV	Cd V	Ni I	Ni II	Ni III	Ni IV	Ni V
S1-1.00	0.02	0.12	<1.32	<0.14	0.07	0.15	6.47	6.62	7.06	9.27
S1-2.40	0.03	0.06	0.13	<0.14	<0.66	0.15	7.38	9.30	9.59	9.30
S1-3.20	0.04	0.09	<1.32	<0.14	<0.66	<0.72	4.52	9.19	7.73	9.84
S2-1.10	<0.14	0.09	<1.3	<0.14	<0.66	<0.72	2.03	10.4	2.89	13.7
S2-2.50	0.04	0.06	<1.14	<0.12	<0.56	<0.62	3.15	4.53	0.63	6.23
S2-5.00	0.01	0.04	<1.28	<0.14	0.19	<0.72	0.86	3.85	1.00	6.41
S3-1.20	0.07	0.12	<1.3	<0.14	0.07	<0.72	1.01	7.77	1.44	2.59
S3-2.20	0.01	0.08	<1.22	<0.14	<0.60	0.14	2.58	9.77	2.71	7.94
S3-2.90	0.02	0.05	<1.08	<0.12	0.16	<0.6	1.56	5.40	2.40	3.78
S4-1.00	0.03	0.04	<1.22	<0.14	0.06	<0.68	1.48	8.49	1.62	4.24
S4-1.50	0.01	0.11	<1.22	<0.14	0.06	<0.68	2.16	8.52	7.17	4.87
S4-2.40	0.04	0.03	<1.2	<0.14	0.12	0.13	1.60	4.80	1.07	4.80
S5-0.90	<0.12	<0.12	<1.02	<0.12	<0.52	0.46	1.82	10.2	0.91	6.14
S6-0.90	<0.16	<0.16	<1.46	<0.16	<0.72	<0.8	0.32	11.6	1.46	2.91
S7-1.00	0.04	0.05	<1.44	<0.16	<0.72	<0.8	2.41	20.3	2.57	9.41
S7-1.50	0.01	0.01	<1.08	<0.12	<0.54	<0.6	1.79	9.65	1.31	3.22
S8-1.00	<0.12	0.03	<1.02	<0.12	<0.5	0.23	1.13	10.2	0.68	4.06
S9-0.90	<0.12	0.04	<1.02	<0.12	<0.52	<0.58	1.37	8.22	0.57	5.14
S10-0.50	<0.12	<0.12	0.17	0.03	<0.56	0.13	0.38	4.53	0.50	1.13
S10-0.80	<0.18	0.09	<1.6	<0.18	<0.8	0.18	0.53	6.41	<0.88	0.80
S10-1.30	<0.14	<0.14	<1.32	0.06	<0.66	0.15	0.74	10.6	2.07	3.99
S11-0.00	0.05	0.09	<1.7	<0.18	<0.86	0.76	5.30	3.41	2.84	9.37
S11-1.50	<0.14	0.05	<1.34	<0.14	<0.66	0.15	4.46	6.69	2.08	14.0
S12-0.30	<0.24	0.03	<2.14	<0.24	<1.08	<1.2	6.43	4.29	2.86	10.7
S12-1.50	0.04	0.03	<1.22	<0.14	<0.62	<0.68	1.22	<7.12	1.77	11.0
S12-2.30	0.05	<0.14	<1.32	<0.14	<0.66	<0.72	6.85	11.8	5.39	15.1
S13-0.50	<0.12	<0.12	<1.14	<0.12	<0.56	<0.64	3.66	2.27	1.51	10.8
S13-1.40	<0.12	<0.12	<1.16	<0.12	<0.58	<0.64	0.65	3.50	1.82	7.59
S13-2.70	<0.16	0.01	<1.34	<0.14	<0.68	<0.76	3.28	4.03	2.39	20.8
S14-0.70	<0.14	<0.14	<1.22	<0.14	<0.6	0.13	0.40	2.42	2.16	14.5
S14-2.20	<0.14	0.04	<1.26	<0.14	<0.62	<0.70	3.34	5.00	2.78	15.6

Sadržaj elemenata [mg kg<sup>-1</sup>] po fazama sekvencijalne ekstrakcije (Tisa i Pančevo)

Tisa	Fe I	Fe II	Fe III	Fe IV	Fe V	Mn I	Mn II	Mn III	Mn IV	Mn V
TPS 1	9.50	6651	12083	150	9613	1048	719	87.7	10.7	49.2
TPS 2	9.14	4359	8800	49.3	5913	118	681	65.8	3.29	39.5
TPS 3	19.7	8008	14041	178	13121	395	1712	131	6.65	71.0
TPS 4	18.6	8495	17253	191	13805	286	1716	155	9.54	75.2
TPS 5	16.6	8409	17672	192	12464	672	1323	132	12.8	69.4
TPS 6	22.1	7474	18740	110	12732	741	1105	134	15.4	67.2
TPS 7	4.80	8072	17439	216	14385	496	1258	151	17.3	88.5
TPS 8	17.5	7094	16722	138	13156	821	814	128	13.8	74.7
TPS 9	23.9	5086	14846	157	10983	376	1221	139	17.6	63.6
TPS 10	23.6	5388	12584	124	8614	78.0	847	88.6	7.09	55.0
TPS 11	25.7	8745	22789	25.7	16243	247	1587	178	12.9	108
TPS 12	14.4	6174	14136	65.0	9814	475	691	89.4	13.0	60.1
TPS 13	19.6	5426	12263	61.0	16749	601	1240	135	17.6	103
TPS 14	15.8	6424	11996	101	15794	231	1170	124	21.3	102
TPS 15	15.4	6109	12201	44.4	15707	233	1078	122	15.6	102
TPS 16	29.3	5077	10452	23.4	14395	325	733	100	12.3	92.2
TPS 17	11.5	5504	11559	26.8	15249	325	936	117	18.9	103
TPS 18	14.8	4608	10131	36.1	14126	19.2	930	99.0	14.8	90.1
TDS 19	17.2	8090	10476	36.6	15791	101	1641	126	19.4	92.2
TDS 20	14.7	5890	8704	19.5	11334	256	542	77.7	13.2	71.8
TDS 21	8.00	4579	8164	22.4	11433	203	943	87.8	13.0	68.4
TDS 22	19.0	4776	9025	10.3	11429	247	738	85.3	10.9	71.3
TDS 23	8.67	5121	9821	81.5	12514	565	607	89.0	14.1	73.4
TDS 24	15.1	4473	9543	16.6	12532	16.3	843	89.5	12.2	86.8
TP 25	<1.30	398	16459	<1.30	28990	154	662	161	9.35	187
TP 26	<1.58	3249	17329	<1.58	19952	242	587	197	17.1	114
TP 27	3.78	2452	10216	18.9	4768	81.7	194	191	6.05	17.0
TP 28	40.1	2242	11492	14.3	17779	309	150	49.0	10.3	64.4
TP 29	5.47	4846	16629	<1.37	26443	330	160	78.7	9.84	135
TP 30	37.6	4176	15181	<1.57	23562	389	282	113	16.9	169
TP 31	12.1	941	7891	193	24976	243	235	54.3	47.1	199
TP 32	3.67	1554	14149	849	32893	337	790	155	33.1	215
Pančevo	Fe I	Fe II	Fe III	Fe IV	Fe V	Mn I	Mn II	Mn III	Mn IV	Mn V
S1-1.00	9.41	1004	3826	347	14152	0.74	278	37.1	34.4	74.14
S1-2.40	0.44	2856	5260	5273	14804	0.21	284	102	105	85.7
S1-3.20	< 0.72	66.9	6312	3858	13339	7.14	361	47.2	57.7	81.4
S2-1.10	< 0.72	10.4	7477	< 0.72	16081	0.58	412	87.3	20.8	112
S2-2.50	< 0.62	95.2	5292	< 0.62	8850	18.0	204	30.6	5.67	68.0
S2-5.00	< 0.72	92.3	6307	< 0.72	8077	36.8	68.0	33.3	5.13	60.9
S3-1.20	3.74	211	4103	< 0.72	5799	14.4	98.4	35.0	10.4	41.4
S3-2.20	3.53	204	6950	< 0.68	11359	15.1	314	56.2	14.7	73.9
S3-2.90	< 0.60	134	4603	150	6721	12.2	180	24.8	11.9	54.6
S4-1.00	11.4	260	3420	3.64	4020	13.3	143	29.1	6.06	30.9
S4-1.50	1.76	195	7927	1622	8731	2.57	365	74.3	35.3	67.0
S4-2.40	< 0.66	155	3741	< 0.66	5539	11.7	197	26.4	3.60	42.6
S5-0.90	3.41	184	3380	< 0.56	3872	18.4	9.22	35.8	5.12	40.0
S6-0.90	3.23	306	4046	9.7	5152	26.2	102	49.5	7.28	54.6
S7-1.00	1.61	333	12510	27.4	17759	< 2.90	601	172	13.0	121
S7-1.50	4.76	193	4073	8.34	4598	19.3	159	40.7	3.22	41.3
S8-1.00	2.26	162	3767	11.3	4209	15.2	133	38.6	2.03	47.2
S9-0.90	3.43	185	2436	3.43	3987	15.4	139	26.7	5.14	39.0
S10-0.50	11.3	102	1575	10.0	1496	7.93	26.1	17.0	3.40	14.2
S10-0.80	7.12	128	2227	1.78	1330	33.6	127	30.4	1.60	22.4
S10-1.30	< 0.74	253	3619	14.8	3918	13.3	46.6	31.9	2.66	41.2
S11-0.00	3.79	2878	7868	20.8	18743	30.7	414	71.5	5.11	99.6
S11-1.50	2.97	66.9	8439	4.46	15494	17.4	348	64.2	4.01	116
S12-0.30	4.76	1693	13027	9.52	24447	< 4.28	471	120	10.7	130
S12-1.50	1.36	73.5	4987	27.2	13509	44.1	379	47.8	6.13	216
S12-2.30	< 0.72	472	8617	178	18453	6.56	345	80.0	18.4	104
S13-0.50	< 0.64	375	6211	1.26	15602	2.27	351	63.6	3.41	111
S13-1.40	< 0.64	152	4283	1.30	9844	86.4	135	29.2	10.5	91.6
S13-2.70	< 0.74	336	7606	< 0.74	20332	2.69	90.0	33.6	6.72	127
S14-0.70	< 0.68	60.6	3648	< 0.68	16132	27.9	114	26.7	9.70	121
S14-2.20	< 0.7	62.6	5556	< 0.7	17380	15.0	320	42.5	6.26	130

Sadržaj elemenata [mg kg<sup>-1</sup>] po fazama sekvencijalne ekstrakcije (Tisa i Pančevo)

Tisa	Si I	Si II	Si III	Si IV	Si V	V I	V II	V III	V IV	V V
TPS 1	1093	2077	9239	4398	12842	5.94	5.94	53.5	5.94	26.7
TPS 2	583	1623	3816	4013	10518	4.57	4.57	41.1	4.57	20.6
TPS 3	1420	3754	4880	4528	11679	6.16	6.16	55.4	6.16	85.4
TPS 4	1400	3646	3269	5062	14867	6.63	6.63	59.7	6.63	81.1
TPS 5	1188	2680	7128	3728	13030	5.93	5.93	53.4	5.93	65.1
TPS 6	1205	3128	3991	4605	21066	6.12	6.12	55.1	6.12	97.0
TPS 7	1098	4106	9648	4062	9809	13.2	6.00	54.0	6.00	74.5
TPS 8	1105	7177	2338	4314	5551	12.4	23.8	49.1	5.46	62.9
TPS 9	915	1823	9760	4766	5291	5.43	5.43	48.9	5.43	61.6
TPS 10	506	5166	4520	3894	4715	10.6	16.0	44.3	4.92	68.2
TPS 11	1383	3469	6739	6848	9388	7.14	7.14	64.3	7.14	95.2
TPS 12	700	6321	2372	3616	6589	11.7	20.2	91.0	4.51	67.4
TPS 13	567	5350	7502	4573	3912	4.07	21.5	36.6	4.07	18.3
TPS 14	979	1930	5529	5097	2758	4.00	18.4	36.0	4.00	56.9
TPS 15	1297	1578	5896	5631	73.5	5.44	22.4	49.0	5.44	24.5
TPS 16	1319	2652	9600	5480	4924	4.93	14.4	44.4	4.93	22.2
TPS 17	972	2958	7324	6497	3827	4.82	19.5	43.4	4.82	52.1
TPS 18	1132	3591	8976	5836	6561	4.88	22.6	43.9	4.88	22.0
TDS 19	939	2564	4481	5078	4411	4.34	13.4	39.0	4.34	19.5
TDS 20	965	2189	111	5031	3788	4.10	20.5	36.9	4.10	74.6
TDS 21	1034	3207	12144	8676	5306	5.39	19.2	48.5	5.39	97.0
TDS 22	934	2114	6980	6618	4846	4.31	16.9	38.8	4.31	55.0
TDS 23	1093	3750	7001	7268	4481	4.78	21.8	43.0	4.78	94.6
TDS 24	920	2815	4961	5320	4880	3.76	18.4	33.9	3.76	82.7
TP 25	1408	462	6850	2551	8066	6.49	16.9	58.4	6.49	164
TP 26	1166	1093	13340	3497	8551	7.92	24.1	71.3	7.92	228
TP 27	1765	3222	11477	3169	3757	9.49	28.1	85.4	9.49	376
TP 28	1712	2322	21596	4075	96.6	7.16	17.2	64.4	7.16	271
TP 29	746	1758	184	2851	92.3	6.83	26.5	61.5	6.83	332
TP 30	721	2069	16480	3860	15520	7.84	28.2	70.6	7.84	35.3
TP 31	1846	1999	11614	1782	8688	10.1	27.4	90.5	10.1	127
TP 32	1098	959	248	4036	124	23.9	44.1	82.6	9.18	41.3
Pančevo	Si I	Si II	Si III	Si IV	Si V	V I	V II	V III	V IV	V V
SI-1.00	218	2048	8327	2966	5051	3.68	26.0	33.1	3.68	16.6
SI-2.40	84.1	1901	8488	1917	8910	3.69	17.7	97.0	3.69	45.8
SI-3.20	204	929	6929	2512	6115	3.64	10.6	66.9	3.64	33.5
S2-1.10	318	899	8220	2722	6376	3.62	13.8	32.6	3.62	60.6
S2-2.50	141	719	3887	3172	8391	3.15	9.07	28.3	3.15	38.0
S2-5.00	74.1	943	3564	5035	6186	3.56	10.3	32.0	3.56	16.0
S3-1.20	44.6	393	1657	5091	6291	10.8	3.60	32.4	3.60	37.5
S3-2.20	195	782	5863	3894	6944	12.5	10.3	30.5	3.39	15.3
S3-2.90	316	644	4322	1043	24808	3.00	13.8	27.0	3.00	67.0
S4-1.00	155	435	1492	1369	2601	3.37	9.16	30.3	3.37	15.2
S4-1.50	181	1408	6393	1134	7087	12.2	11.8	30.4	14.8	15.2
S4-2.40	132	553	2338	1441	2350	12.1	14.5	30.0	3.33	15.0
S5-0.90	81.9	401	1823	1558	1332	2.84	2.84	25.6	2.84	12.8
S6-0.90	165	661	1703	1949	3930	4.04	4.04	36.4	4.04	18.2
S7-1.00	497	3102	13278	2772	4742	4.02	9.01	36.2	11.6	58.6
S7-1.50	200	636	3258	1776	4217	2.98	2.98	26.8	2.98	13.4
S8-1.00	86.9	210	1016	1758	6367	2.82	2.82	25.4	2.82	29.4
S9-0.90	115	322	606	1407	4455	2.86	2.85	25.7	2.85	27.2
S10-0.50	126	641	544	1035	1706	3.15	3.15	28.3	3.15	14.2
S10-0.80	62.3	1807	10126	776	4766	4.45	57.0	40.0	4.45	20.0
S10-1.30	139	720	1583	2071	2814	3.70	3.70	33.3	3.70	16.6
S11-0.00	322	2787	7715	3166	4522	4.73	4.73	42.6	4.73	51.9
S11-1.50	164	1037	5363	2464	3885	3.72	7.73	33.4	3.72	73.6
S12-0.30	319	3128	13884	4323	7617	5.95	5.95	53.6	5.95	26.8
S12-1.50	95.3	208	3970	3063	46.0	10.9	9.80	30.6	3.40	15.3
S12-2.30	315	1497	4826	2189	49.2	11.4	7.72	32.8	3.64	16.4
S13-0.50	136	1636	6745	2088	42.6	13.4	3.15	28.4	3.15	56.8
S13-1.40	110	72.6	5614	3364	8636	14.0	3.24	29.2	3.24	14.6
S13-2.70	187	1572	7162	4420	1814	10.2	10.9	33.6	3.73	181
S14-0.70	128	234	3769	2264	60.6	11.6	10.6	30.3	3.37	121
S14-2.20	107	129	6456	2758	46.9	13.4	3.48	31.3	3.48	15.6

Sadržaj elemenata [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ] po fazama sekvencijalne ekstrakcije (Tisa i Pančevo)

Tisa	As I	As II	As III	As IV	As V	Hg I	Hg II	Hg III	Hg IV	Hg V
TPS 1	< 2.38	353.7	384.9	< 2.38	74.8	< 2.38	35.61	< 21.39	< 2.38	106.9
TPS 2	< 1.83	321.3	< 16.4	< 1.83	< 8.20	< 1.83	14.61	< 16.45	< 1.83	74.0
TPS 3	< 2.46	711.6	44.4	< 2.46	144.2	< 2.46	36.93	< 22.18	< 2.46	166.4
TPS 4	< 2.65	850.3	334.1	< 2.65	95.4	< 2.65	31.78	< 23.86	< 2.65	95.45
TPS 5	< 2.37	438.3	234.8	< 2.37	490.9	< 2.37	16.58	< 21.34	< 2.37	234.8
TPS 6	< 2.45	479.7	< 22.0	< 2.45	650.4	< 2.45	26.92	< 22.05	< 2.45	308.7
TPS 7	< 2.40	800.2	86.3	< 2.40	194.2	< 2.40	23.96	< 21.58	< 2.40	161.9
TPS 8	< 2.18	2938.0	< 19.6	< 2.18	117.9	< 2.18	17.45	< 19.65	< 2.18	127.7
TPS 9	< 2.17	366.9	< 19.6	< 2.17	215.2	< 2.17	13.03	< 19.56	< 2.17	195.6
TPS 10	< 1.97	1572.0	< 17.7	< 1.97	53.2	< 1.97	23.61	< 17.72	< 1.97	106.3
TPS 11	< 2.86	396.8	102.9	< 2.86	167.2	< 2.86	28.55	< 25.72	< 2.86	154.3
TPS 12	< 1.80	2229.2	16.2	< 1.80	73.1	< 1.80	54.11	< 16.25	< 1.80	73.1
TPS 13	< 2.18	358.8	58.77	< 2.18	97.9	< 1.63	22.77	< 14.65	< 1.63	36.6
TPS 14	< 1.97	679.6	35.49	< 1.97	159.7	< 1.60	22.38	< 14.40	< 1.60	50.4
TPS 15	< 1.93	421.9	< 17.4	< 1.93	138.8	< 2.18	19.57	< 19.59	< 2.18	68.56
TPS 16	< 1.95	861.8	70.3	< 1.95	87.8	< 1.97	19.69	< 17.75	< 1.97	79.86
TPS 17	< 1.91	525.1	< 17.2	< 1.91	172.0	< 1.93	19.26	< 17.36	< 1.93	52.07
TPS 18	< 1.64	468.8	< 14.8	< 1.64	44.3	< 1.95	46.79	< 17.57	< 1.95	79.04
TPS 19	< 2.16	775.2	58.2	< 2.16	106.7	< 1.73	20.80	< 15.61	< 1.73	54.64
TDS 20	< 1.63	2262.4	< 14.6	< 1.63	87.9	< 1.64	32.78	< 14.77	< 1.64	36.92
TDS 21	< 1.60	701.7	28.80	< 1.60	43.2	< 2.16	17.22	< 19.40	< 2.16	58.20
TDS 22	< 1.72	449.2	< 15.5	< 1.72	31.0	< 1.72	17.21	< 15.51	< 1.72	31.01
TDS 23	< 1.73	710.6	< 15.6	< 1.73	70.3	< 1.91	26.73	< 17.20	< 1.91	34.40
TDS 24	< 1.51	586.8	< 13.6	< 1.51	33.9	< 1.51	18.06	< 13.56	< 1.51	40.67
TP 25	< 2.60	44.20	< 23.4	< 2.60	< 11.7	< 2.60	7.80	< 23.42	< 2.60	93.68
TP 26	< 3.16	111.0	114.0	< 3.16	< 14.2	< 2.94	11.75	< 26.46	< 2.94	92.59
TP 27	< 3.78	222.7	< 34.0	< 3.78	< 17.0	< 3.16	9.49	< 28.49	< 3.16	56.98
TP 28	< 2.86	268.9	< 25.8	< 2.86	< 12.9	< 3.78	7.55	< 34.01	< 3.78	34.01
TP 29	< 2.74	237.9	< 24.6	< 2.74	< 12.3	< 2.86	5.72	< 25.77	< 2.86	38.66
TP 30	< 3.14	360.6	< 28.2	< 3.14	< 14.1	< 2.74	< 2.73	< 24.63	< 2.74	221.7
TP 31	< 4.02	233.3	145.0	< 4.02	< 18.1	< 3.14	6.27	< 28.25	< 3.14	90.58
TP 32	< 3.68	128.6	< 33.1	< 3.68	< 16.6	< 4.02	< 4.02	< 36.23	< 4.02	66.22
Pančevo	As I	As II	As III	As IV	As V	Hg I	Hg II	Hg III	Hg IV	Hg V
S1-1.00	< 1.47	94.05	343.0	< 1.47	79.2	< 1.47	10.20	< 13.19	< 1.47	26.38
S1-2.40	< 1.48	91.11	172.6	< 1.48	192.6	< 1.48	7.40	< 13.28	< 1.48	39.84
S1-3.20	< 1.46	34.96	144.4	< 1.46	65.6	< 1.46	5.80	< 13.12	< 1.46	26.25
S2-1.10	< 1.45	49.16	39.1	< 1.45	397.1	< 1.45	1.40	< 13.02	< 1.45	32.56
S2-2.50	< 1.26	35.22	90.7	< 1.26	124.7	< 1.26	3.77	< 11.34	< 1.26	45.35
S2-5.00	< 1.42	29.88	< 12.8	< 1.42	12.8	< 1.42	5.69	< 12.82	< 1.42	25.64
S3-1.20	< 1.44	34.48	< 12.9	< 1.44	84.1	< 1.44	2.87	< 12.94	< 1.44	38.81
S3-2.20	< 1.36	139.6	< 12.2	< 1.36	97.7	< 1.36	2.71	< 12.21	< 1.36	24.42
S3-2.90	< 1.20	45.57	43.2	< 1.20	183.2	< 1.20	4.80	< 10.81	< 1.20	189.19
S4-1.00	< 1.35	48.46	< 12.1	< 1.35	42.4	< 1.35	4.04	< 12.12	< 1.35	18.18
S4-1.50	< 1.35	89.21	< 12.2	< 1.35	18.3	< 1.35	4.06	< 12.18	< 1.35	18.27
S4-2.40	< 1.33	55.89	< 12.0	< 1.33	< 6.00	< 1.33	3.99	< 11.99	< 1.33	5.99
S5-0.90	< 1.14	37.52	225.3	< 1.14	15.4	< 1.14	9.10	< 10.24	< 1.14	20.48
S6-0.90	< 1.62	4.85	87.3	< 1.62	36.4	< 1.62	3.23	< 10.13	< 1.62	29.11
S7-1.00	< 1.61	19.29	< 14.48	< 1.61	390.9	< 1.61	4.82	< 14.48	< 1.61	72.40
S7-1.50	< 1.19	27.36	21.4	< 1.19	85.7	< 1.19	< 1.19	< 10.72	< 1.19	10.72
S8-1.00	< 1.13	20.29	40.62	< 1.13	25.4	< 1.13	< 1.13	< 10.15	< 1.13	101.54
S9-0.90	< 1.14	29.66	< 10.3	< 1.14	154.2	< 1.14	3.42	< 10.28	< 1.14	< 5.14
S10-0.50	< 1.26	54.09	< 11.3	< 1.26	62.33	< 1.26	< 1.26	< 11.33	< 1.26	113.3
S10-0.80	< 1.78	1342.7	448.6	< 1.78	< 8.01	< 1.78	3.56	< 16.02	< 1.78	288.4
S10-1.30	< 1.48	73.84	66.5	< 1.48	13.3	< 1.48	< 1.48	< 13.30	< 1.48	212.9
S11-0.00	< 1.89	482.07	< 17.0	< 1.89	< 8.50	< 1.89	7.56	< 17.03	< 1.89	76.64
S11-1.50	< 1.48	35.63	< 13.4	< 1.48	24.4	< 1.48	4.45	< 13.37	< 1.48	53.50
S12-0.30	< 2.38	88.00	< 21.4	< 2.38	< 6.00	< 2.38	11.89	< 21.43	< 2.38	53.56
S12-1.50	< 1.31	2.72	< 12.2	< 1.31	< 6.10	< 1.31	2.72	< 12.25	< 1.31	36.76
S12-2.30	< 1.46	33.48	< 13.1	< 1.46	< 6.60	< 1.46	2.91	< 13.12	< 1.46	39.35
S13-0.50	< 1.26	28.99	< 11.4	< 1.26	< 5.70	< 1.26	2.52	< 11.36	< 1.26	28.39
S13-1.40	< 1.30	< 1.29	128.4	< 1.30	< 5.80	< 1.30	< 1.29	< 11.67	< 1.30	17.51
S13-2.70	< 1.49	47.73	< 13.4	< 1.49	< 6.70	< 1.49	4.47	< 13.44	< 1.49	33.59
S14-0.70	< 1.35	1.34	< 12.1	< 1.35	< 6.10	< 1.35	< 1.34	< 12.12	< 1.35	48.48
S14-2.20	< 1.39	6.94	162.7	< 1.39	< 6.30	< 1.39	< 1.39	< 12.51	< 1.39	31.28

Ukupan sadržaj ekstrahovanih elemenata [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] u uzorcima sedimentima Tise na koje je primenjena metoda sekvencijalne ekstrakcije (SE) i totalnog razaranja (TR)

		Zn	Cd	Pb	Ni	Cu	Cr	Fe	Mn	Mg
<b>SE<sup>1</sup></b>										
1	TDS 19	251	2,25	38,0	16,9	55,0	13,9	24207	1315	8356
2	TDS 20	395	2,43	73,7	32,3	110	20,5	34519	2097	8356
3	TDS 21	382	2,68	57,0	20,5	102	20,4	34330	1648	8306
4	TDS 22	245	2,33	51,3	13,9	58,7	14,4	25259	1152	6505
5	TDS 17	286	2,47	44,5	22,3	59,3	15,2	27547	1349	7256
6	TDS 24	285	2,37	73,2	19,4	74,0	16,7	26580	1048	7002
7	TPS 3	386	3,66	73,5	37,0	86,4	17,3	35366	2316	7885
8	TPS 11	567	4,07	123	28,9	162	20,9	47828	2132	10173
9	TPS 15	406	3,07	85,6	23,9	94,5	19,6	32351	1500	7551
10	TPS 17	399	2,13	71,9	40,7	109	23,9	34410	1980	7788
11	TPS 18	282	1,94	44,1	24,0	67,9	16,5	25962	961	6660
<b>TR<sup>2</sup></b>										
1	TDS 19	343	3,75	61,0	41,3	94,8	36,6	38031	1747	7818
2	TDS 20	335	2,95	62,9	35,4	83,6	37,4	37525	1060	7564
3	TDS 21	199	1,92	31,8	24,1	39,5	22,1	25498	936	6773
4	TDS 22	267	1,90	49,3	33,2	65,4	28,4	32939	1153	6903
5	TDS 17	377	3,97	80,4	40,7	94,3	37,7	40556	1426	8333
6	TDS 24	314	3,62	89,6	37,1	76,9	39,8	35108	1045	6903
7	TPS 3	362	3,89	76,8	47,6	91,4	40,8	41865	2202	8929
8	TPS 11	317	2,69	72,6	36,8	87,9	32,3	37570	1429	8598
9	TPS 15	357	2,88	72,0	42,2	126	35,5	38692	1448	8318
10	TPS 17	286	2,80	49,6	32,7	57,0	29,9	33942	1365	7404
11	TPS 18	294	2,82	68,5	37,6	74,2	36,6	36040	1049	7327

<sup>1</sup> SE reprezentuje ukupno ekstrahovan sadržaj elemenata u svih pet faza sekvencijalne ekstrakcije

<sup>2</sup> TR reprezentuje ukupan sadržaj elemenata u sedimentu dobijen metodom totalnog razaranja

Ukupan sadržaj ekstrahiranih elemenata u uzorcima sedimenta Tise i pritoka [mg kg<sup>-1</sup>]

	Cu	Cr	Zn	Pb	Cd	As	Hg	Fe	Mn	Ni	Ca	Mg	K	Al	Ti	Li	Si	V
1	73,3	13,3	330	55,2	4,62	0,82	0,16	28506	1915	28,5	94346	6063	1700	34281	433	26,0	29649	98,0
2	34,1	6,99	181	30,9	2,68	0,33	0,10	19130	908	23,7	50841	5807	941	19179	501	14,2	20553	75,4
3	86,4	17,3	386	74,1	4,76	0,90	0,22	35367	2316	36,9	61312	7885	2115	40578	579	29,0	26261	159
4	94,6	15,6	428	84,9	4,97	1,28	0,14	39763	2242	39,4	56139	8198	2219	43394	673	35,2	28244	161
5	93,9	22,1	460	72,1	3,89	1,17	0,26	38754	2209	40,0	54862	7993	2079	47530	645	34,1	27754	136
6	88,1	16,4	428	54,4	3,18	1,14	0,35	39078	2063	36,0	51217	8135	2094	51266	570	36,7	33995	170
7	119	21,9	478	101	4,85	1,08	0,20	40117	2011	35,2	76933	9150	2129	43297	769	32,1	28723	154
8	87,2	22,2	420	62,8	4,21	3,07	0,16	37127	1852	36,0	51946	8391	2099	39691	634	29,0	20485	154
9	80,1	15,9	355	64,1	3,43	0,59	0,22	31095	1817	24,2	110512	7062	1573	39284	933	26,7	22555	127
10	56,5	15,8	257	57,6	2,51	1,64	0,14	26734	1076	23,0	44879	6204	1688	34746	644	26,2	18801	144
11	162	20,9	567	123	4,72	0,67	0,20	47828	2133	28,9	80431	10173	2802	51262	1407	41,4	27827	181
12	71,3	14,9	318	69,3	2,83	2,32	0,14	30203	1329	27,7	45472	6777	1660	29353	476	24,5	19598	195
13	110	20,5	394	74,2	2,91	0,53	0,08	34519	2097	32,3	162058	8356	1783	20730	421	17,2	21904	84,5
14	102	20,4	383	59,2	4,00	0,88	0,08	34330	1648	25,5	105881	8306	1749	20138	547	15,4	16293	119
15	132	22,6	404	75,3	3,39	0,57	0,10	34077	1551	33,2	87187	8548	1683	30435	782	22,8	14476	107
16	87,8	18,8	334	57,3	2,44	1,02	0,14	29977	1263	25,7	66846	7246	1452	31472	881	22,9	23975	91,0
17	94,6	19,6	406	86,1	4,37	0,71	0,09	32350	1500	23,9	114862	7551	1659	31468	719	22,8	21578	125
18	72,0	20,3	275	68,2	3,34	0,52	0,12	28916	1153	21,6	68922	7554	1409	28500	710	19,6	26096	98,3
19	109	24,4	399	72,4	2,71	0,94	0,08	34411	1980	41,2	140501	7788	1660	25321	631	18,9	17473	80,6
20	67,9	16,9	282	44,6	2,31	2,36	0,07	25962	961	24,0	79951	6660	1218	24166	432	18,7	12084	140
21	54,9	13,8	250	38,0	2,25	0,78	0,09	24206	1315	17,3	83228	8356	1783	28691	517	22,8	30367	176
22	58,7	14,4	245	51,7	2,81	0,49	0,06	25259	1153	17,8	89397	6505	1209	20919	614	16,9	21492	119
23	59,4	15,2	285	45,0	2,41	0,79	0,06	27546	1349	22,3	85148	7259	1465	25889	948	19,7	23593	169
24	74,0	16,7	286	74,8	3,44	0,63	0,07	26580	1048	19,8	64055	7002	1317	22072	535	16,8	18896	142
25	45,8	11,8	135	21,1	2,04	0,06	0,12	45853	1173	48,9	405935	32614	2092	30391	1228	44,4	19337	252
26	41,0	10,9	156	16,6	2,48	0,24	0,12	40532	1157	40,2	331396	22773	3098	28598	1935	41,5	27647	339
27	33,4	9,84	53,9	15,6	3,12	0,25	0,09	17459	490	20,0	89326	7695	1646	16341	1428	17,0	23390	508
28	32,3	7,30	99,4	11,2	2,36	0,29	0,06	31567	583	30,5	156383	17090	3436	31157	1762	40,7	29802	367
29	47,8	12,6	164	24,9	2,18	0,26	0,06	47924	714	54,6	158538	16752	3969	45205	1716	55,1	5631	434
30	40,9	11,8	138	21,5	2,49	0,38	0,25	42964	970	45,6	342261	22518	3874	35800	2587	42,9	38650	150
31	31,6	11,5	92,6	16,6	3,20	0,39	0,11	34013	778	29,0	671447	40802	4214	25011	2654	39,6	25929	265
32	54,4	13,8	107	22,1	3,03	0,16	0,09	49448	1915	47,1	641886	38321	5004	31259	164	47,6	6465	201

Ukupan sadržaj ekstrahovanih elemenata u uzorcima sedimenta Pančeva [mg kg<sup>-1</sup>]

	Cu	Cr	Zn	Pb	Cd	Fe	Mn	Ni	Ca	Mg	K	Al	Ti	Li	Si	As	Hg	V
1	26,3	11,8	72,6	54,4	0,94	19338	424	29,6	42915	7149	3318	22199	255	23,0	18610	0,52	0,04	83,1
2	33,5	12,8	77,5	42,6	0,62	28193	577	35,7	12892	6077	4171	30362	435	30,2	21300	0,46	0,06	168
3	87,1	10,4	69,6	15,6	1,19	23576	554	31,6	142552	16325	1510	18066	203	26,4	16689	0,25	0,04	118
4	26,0	14,4	65,6	18,7	1,21	23569	633	29,4	158534	12459	3647	21724	348	31,0	18535	0,49	0,04	114
5	11,7	8,88	29,4	10,0	1,01	14238	326	14,9	138059	15639	987	9666	530	18,6	16310	0,25	0,06	81,7
6	10,8	8,62	31,5	12,0	0,95	14477	204	12,5	186067	20338	949	8268	395	17,1	15802	0,05	0,04	65,4
7	3,75	6,40	62,4	13,0	0,98	10117	200	13,2	127548	9526	395	7781	468	13,1	13477	0,13	0,05	87,9
8	19,7	11,6	56,4	17,5	1,07	18517	474	23,1	115057	9894	2387	15232	266	20,6	17678	0,24	0,03	72
9	8,53	6,96	33,4	13,3	0,83	11608	284	13,4	147042	13058	983	16167	940	22,9	31133	0,27	0,20	114
10	3,72	5,52	164	13,2	0,81	7715	222	16,2	116306	7076	111	3281	220	6,78	6052	0,10	0,03	61,4
11	20,6	10,2	62,7	17,9	0,86	18477	544	23,1	130158	10247	2947	19140	450	21,1	16203	0,11	0,03	84,4
12	6,39	5,96	23,5	17,9	0,86	9436	281	12,4	136637	9844	517	3987	266	8,91	6814	0,07	0,02	74,9
13	2,09	8,24	25,6	5,42	0,95	7440	109	19,5	129524	6688	119	2956	265	5,81	5196	0,29	0,05	46,9
14	2,83	7,83	39,3	6,06	1,33	9517	240	16,7	219938	10268	251	4880	368	10,9	8408	0,13	0,04	66,7
15	26,4	16,3	78,2	6,39	1,25	30631	908	35,1	34751	8557	2643	31168	734	13,6	24391	0,42	0,09	119
16	3,51	9,87	27,3	3,25	0,89	8877	264	16,3	147980	7973	213	5646	356	16,7	10087	0,14	0,02	49,1
17	1,72	10,3	27,9	2,99	0,91	8152	236	16,3	144189	8612	161	8651	447	8,48	9438	0,09	0,11	63,3
18	1,74	7,49	25,2	3,14	0,93	6615	225	15,6	132623	6212	135	10128	738	8,20	6905	0,19	0,01	61,5
19	5,99	5,62	24,9	8,83	0,60	3194	69	6,67	161287	3100	71	3022	178	6,24	4052	0,12	0,12	52
20	23,5	6,71	41,7	6,23	1,47	3694	215	8,36	315480	4014	245	13252	314	21,2	17537	1,80	0,30	126
21	3,06	11,4	38,6	5,65	1,19	7805	136	17,6	154254	7823	147	5333	374	9,27	7327	0,16	0,22	61
22	21,6	18,7	84,3	8,11	1,51	29514	621	21,7	18588	8091	2059	24590	600	19,2	18512	0,50	0,09	109
23	20,2	22,7	69,0	4,13	1,19	24007	550	27,4	174910	30340	924	23225	791	24,0	12913	0,07	0,07	122
24	32,8	26,7	111	8,48	1,88	39181	734	24,9	70718	12716	1653	36453	629	25,5	29271	0,10	0,08	98,2
25	10,3	15,5	39,3	5,61	1,06	18598	693	17,4	235394	27508	448	9990	454	32,3	7382	0,01	0,05	70
26	28,2	23,1	76,8	6,08	1,18	27720	554	39,5	137909	18204	1219	25250	245	29,8	8876	0,04	0,05	72
27	14,9	14,4	52,3	5,65	1,03	22190	531	18,6	70573	12048	810	16766	514	18,7	10648	0,04	0,04	105
28	6,16	10,4	29,8	4,99	1,05	14281	353	13,9	205168	20751	334	7467	643	15,6	17797	0,13	0,03	64,3
29	26,2	21,3	78,0	10,3	1,17	28275	260	30,9	117677	19370	1301	22797	691	29,8	15155	0,06	0,05	239
30	12,1	15,6	45,6	5,35	1,12	19841	299	19,6	195456	23131	592	11822	341	20,2	6456	0,01	0,06	177
31	18,1	22,0	65,8	8,56	1,12	22999	514	27,1	213511	30237	966	14982	645	26,2	9497	0,17	0,04	67,3





## B i o g r a f i j a

Kandidat Sanja Sakan je rođena 3. decembra 1974. godine u Loznici. Osnovnu školu je završila u Donjoj Borini, a gimnaziju u Loznici. Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu je upisala školske 1993/94. godine (grupa fizika-hemija). Diplomirala je 1999. godine sa prosečnom ocenom 8,48 (osam 48/100) i ocenom 10 na diplomskom ispitu.

Poslediplomske studije na Hemijskom fakultetu u Beogradu, upisala je školske 1999/2000. godine na Katedri za primenjenu hemiju, smer Hemija životne sredine. Magistarski rad pod nazivom "Ekohemijsko ispitivanje reke Tise: teški metali u vodi i sedimentu" je odbranila 2006. godine.

Zaposlena je u Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za hemiju, od aprila 2001. godine kao pripravnik na istraživačkim poslovima, a od aprila 2002. godine kao istraživač-pripravnik. U zvanju istraživač saradnik je od 2006. godine.

Trenutno je angažovana na projektu Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj br. 146008, pod nazivom "Geohemijska ispitivanja u funkciji pronalaženja novih ležišta fosilnih goriva i zaštite životne sredine". Do sada je bila angažovana i na jednom međunarodnom projektu, pod nazivom: "Continuous water quality monitoring in surface waters at Montenegro and Serbia", SEE-ERA NET Pilot Joint Call Research Project.

mr Sanja Sakan je autor i koautor šest naučnih radova i šesnaest saopštenja. Rezultati prikazani u okviru ove disertacije su do sada publikovani u tri rada koja su objavljena u međunarodnim časopisima i prezentovani u okviru pet saopštenja na naučnim skupovima.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Сакан, Сања М.

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Нови приступ у коришћењу микроелемената као трасера за идентификацију и диференцијацију антропогеног утицаја и природног фона у седиментима

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

Потпис

У Београду, 07.02.2014.

Сања Сакан

Прилог 2.

## Изјава о коришћењу

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

**Нови приступ у коришћењу микроелемената као трасера за идентификацију и диференцијацију антропогеног утицаја и природног фона у седиментима**

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис

У Београду, 07.02.2014.

Љиљана Ђаковић