

GROZDANA PETROVIĆ, Beograd

SADRŽAJ METALA U VERTIKALNOM PROFILU I POVRŠINSKIM SLOJEVIMA SEDIMENATA SKADARSKOG JEZERA

UVOD

Istraživanje teških metala i drugih mikroelemenata u jezerima, akumulacijama i rečnim tokovima, kao glavnim recipijentima industrijskih i komunalnih efluenata, danas je jedan od glavnih zadataka u vezi sa zaštitom čovekove okoline.

Teški metali spadaju u grupu najtoksičnijih zagađivača čovekove okoline i predstavljaju opasnost za akavatičan svet i pijaću vodu. Najveći deo teških metala dospeva u površinske vode u rastvornom, koloidalnom ili čvrstom stanju uglavnom putem otpadnih voda, industrijskih i komunalnih, dok samo neznatan deo potiče iz prirode. Povećanje sadržaja teških metala u vodenim ekosistemima, naročito u toku dve zadnje decenije, rezultat je naglog povećanja industrijalizacije i urbanizacije, gotovo u svima delovima sveta, kao i u Jugoslaviji.

Posledica visoke koncentracije elemenata u vodi je njihov visok sadržaj u sedimentima (H e l l m a n n, 1970). Analizom teških metala u sedimentima moguće je utvrditi poreklo, iznos i opasnost od zagađivanja voda štetnim i toksičnim mikroelementima (F ö r s t n e r u n d M ü l l e r, 1974). Postupak hemijskih istraživanja sedimentata u vezi sa zaštitom voda potiče još od pre pedeset godina, a prvi ga je primenio N i p k o v (1920) u istraživanjima Ciriškog jezera. Početkom sedamdesetih godina ispitivanju sedimentata poklanja se posebna pažnja u vezi sa određivanjem opasnih i štetnih materija u vodama, pa je analiza teških metala u sedimentima dobila nove dimenzije zadnjih godina (H e l l m a n n, 1970; F ö r s t n e r u n d M ü l l e r, 1974). Sva ta moderna istraživanja pokazuju da su sedimenti najbolji indikatori zagađenosti akvatičnih ekosistema i da sadržaj teških metala u jezerskim i rečnim sedimentima daje pouzdanu informaciju o antropogenom zagađenju.

Mada još uvek ne postoje tačne predstave o toksičnim graničnim vrednostima pojedinih teških metala, niti je dovoljno proučen mehanizam remobilizacije teških metala iz sedimenata u vodi pri promenjenim uslovima sredine (pH, redoks potencijal, sadržaj rastvorenih soli) veoma je važno utvrditi postojeće stanje u pogledu njihovog sadržaja u vezi sa zagađenošću, posebno u jezerima, rekama i njihovim pritokama.

Za pravilnu interpretaciju dobijenih podataka, u vezi sa analizama teških metala, mora da bude uzet u obzir i njihov sadržaj koji dospeva iz prirode »background«, prirodni geohemijski nivo (Hellmann, 1970) toga područja, kao i čitav niz drugih procesa bioloških, geoloških, hemijskih i hidroloških.

Faktori koji utiču na koncentraciju metala u sedimentima voda na kopnu su alohtoni uticaji (prirodni efekti i efekti civilizacije) i autohtoni (mehanizam taloženja i procesi sorpcije), kao i transformacija elemenata u staloženim sedimentima (Förstner, 1974).

Ispitivanje sadržaja teških metala u rekama i jezerima vrši se kontinualno u mnogim industrijski razvijenim zemljama Amerike i Evrope, kao i u svima podunavskim zemljama u okviru naučnog programa rada.

Skadarsko jezero je najveće jezero na Balkanu. To je karsno jezero sa slivnim područjem od 4.132 km². U ovom području je, za poslednjih 20 godina, počela naglo da se razvija industrija, da se primenjuju agrikulturne mere i da dolazi do izražaja urbanizacija. Glavni izvori za snabdevanje jezera vodom su reka Morača, glavna pritoka i brojni sublakustrični izvori, od kojih su neki veoma duboki (Raduš 44 m) i predstavljaju maksimalnu dubinu jezera. Ovi izvori, odnosno kriptodepresije, predstavljaju rezervoare hladne i čiste vode, kojom se jezero snabdeva preko cele godine i koji su neobično važni za vodeni budžet jezera, fizičko-hemijska svojstva jezerske vode, kao i ribolov.

Morača je glavna pritoka, tipična planinska reka i jedina koja protiče kroz naselja i koja prima komunalne i industrijske otpadne vode. Crnojevića Rijeka je znatno manja i donosi otpadne vode preduzeća za preradu riba. Sve industrijske vode ovog područja utiču u jezerske pritoke, pa se postavlja pitanje da li su i u kojoj meri sedimenti Skadarskog jezera zagađeni teškim metalima i drugim mikroelementima, odnosno da li se osećaju promene u jezerskom ekosistemu u odnosu na zagađenost, kao posledice industrijalizacije i urbanizacije ovog područja.

Sadržaj mikroelemenata u sedimentima Skadarskog jezera, određivan je da bi se proučio stepen zagađenosti jezera, odnosno intenzitet »civilizatorskih«, antropogenih uticaja, a vertikalni profil sedimenata, da bi se odredio prirodni geohemijski nivo »background« za ovo područje.

METODE

Probe sedimenata za analizu površinskih sedimenata uzimani su Eckmanovim bagerom u periodu 1972, 1973. i 1976. godine. Uzorci su osušeni na 105°C do konstantne težine i zatim fino sprášeni. Pošto postoji korelacija između sadržaja mikroelemenata i organske materije, u svima uzorcima totalna organska materija je određivana kao gubitak pri žarenju na 600°C. Za kadmijum je odmereno 50 mg mulja i posle tretiranja carskom vodom određivanje je vršeno neplamenom atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom, sa aparatom Perkin Elmer, model 300, HGA 72. Određivanje žive vršeno je aparatom Perkin Elmer Mercury Analyser, Coleman 50 (MAS 50). Određivanje svih ostalih mikroelemenata (olovo, bakar, cink, nikl, gvožđe, stroncijum, titan, barijum, arsen i fosfor) vršeno je metodom rendgenske fluorescencije aparatom Simens — Kristalloflex 4, SRS 1. Sprášene probe mulja posle mešanja sa voskom (3 gr voska i 0,5 gr mulja) presovane su u tablete u hidrauličnoj presi (Presswerkzeug Modell 8). Analitička procedura u detaljima opisana je kod Schleichert-a (1975).

Probe sedimenata uzimane su u centralnom jezerskom delu, pelagijalu (P_m) i u litoralnim delovima jezera, pri ušću pritoke Morače (P-I) i pri ušću Crnojevića Rijeke (P-II), kao i u ostalim jezerskim delovima.

Vertikalni profil sedimenata u sloju od 0—40 cm uzet je u obalskom regionu u blizini sublakustričnog izvora Raduš. Takođe su analizirana i tri uzorka sedimenata iz Raduša, uzeta sa dubine od 10 m, 19 m i 21 m.

Nađene vrednosti teških metala u sloju između 30 i 40 cm označavaju prirodni geohemijski nivo, »background« za ispitivano područje Skadarskog jezera.

REZULTATI ISTRAŽIVANJA I DISKUSIJA

Tablica 1. pokazuje sadržaj ispitivanih metala na karakterističnim lokalitetima: pelagijalu (P-III) i litoralnim delovima jezera pod uticajem pritoka, naime pri ušću Morače (P-I) i pri ušću Crnojevića Rijeke (P-II).

Vidi se da lokalne razlike u sadržaju gotovo svih analiziranih elemenata dolaze do izražaja. Tako je u pelagijalu (P-III) najniža koncentracija svih ispitivanih mikroelemenata, izuzev mangana. Na lokalitetima pri ušću reke Morače (P-I) najviši je sadržaj gvožđa, stroncijuma, barijuma, titana, bakra, kobalta, a posebno nikla i hroma. Na lokalitetima koji su pod uticajem pritoke Crnojevića Rijeke (P-II) nešto je više olova i cinka, a posebno kadmijuma, sa pojedinačnim vrednostima i do 10 ppm Cd.

U tablici 2. dali smo radi poređenja naših nađenih vrednosti za antropogene teške metale i rezultate sličnih istraživanja na sedimentima jezera Constance i jezera Michigan, cit. Förstner, 1976.

Tablica br. 1. Sadržaj mikroelemenata u površinskim slojevima sedimenata (od 0—15 cm) Skadarskog jezera. Vrednosti izražene u ppm. Uzorci sedimenta uzeti u pelagijalu — P-III, posle ušća Morače — P-I i posle ušća Crnojevića Rijeke — P-II

ppm	P-III	P-I	P-II
Hg	—	0,100	0,025
Cd	—	1,1	10
Pb	13	6	19
As	7	12	9
Zn	65	78	68
Cr	110	350	85
Ni	77	135	30
Co	9	20	8
Fe %	2,1	3,0	1,9
Mn	731	350	216
Cu	14	39	29
Ti	1672	3126	1736
Ba	164	216	165
Sr	76	128	74
P	669	773	1739

Tablica br. 2. Poređenje sadržaja metala u sedimentima jezera Constance, jezera Michigan (Förstner, 1976. cit.) i Skadarskog jezera. Podaci za background i maksimalne vrednosti u ppm. F—faktor povećanja

ppm	Jezero Constance			Jezero Michigan			Skadarsko jezero		
	back-ground	max. vred.	F	back-ground	max. vred.	F	back-ground	max. vred.	F
Zn	124	380	3	129	317	2,5	65	168	2,5
Cr	50	153	3	77	85	1	85	350	4,1
Cu	30	34	1	44	75	1,5	18	39	2,2
Ni	55	50	1	54	44	1	37	135	3,6
Pb	19	52	3	40	145	3,5	17	29	1,7
As	—	—		11	22	2	13	13	1
Hg	0,2	0,8	4	0,04	0,2	5	0,05	0,100	2
Cd	0,21	0,68	3	—	—		0,6	10,04	16,7

Pada u oči da je koncentracija nikla od (25—168 ppm Ni) i hroma (od 85—350 ppm Cr) znatno viša u sedimentima Skadarskog jezera pri ušću Morače, nego u sedimentima pomenutih jezera koja se nalaze u visoko industrijalizovanim oblastima, kao što su: jezero Constance, Zapadna Nemačka i jezero Michigan, SAD.

Postavlja se pitanje koji su izvori obogaćivanja Skadarskog jezera ovim metalima, naime da li su to prirodni, geohemijski uticaji ili »civilizatorski«, kao posledica dejstva otpadnih voda industrijskih i komunalnih, koje donose u jezero pritoke.

Treba imati u vidu da reka Morača, odnosno njena pritoka Zeta, prolazi kroz rudne rejone crvenog boksita, koji se nalaze u drenažnom basenu Skadarskog jezera, a neki od njih su u neposrednoj blizini jezera.

Geološki zavod iz Titograda vršio je određivanje mikroelemenata u ovim rudnim rejonima na 56 uzoraka (D r a g o v i ć, 1974). Nosioći mikroelemenata u boksitima mogu biti razne komponente i minerali obrazovani prilikom stvaranja boksita ili doneti sa strane.

U tablici 3. dali smo uporedo ekstremne vrednosti u sedimentima Skadarskog jezera i ovih rudnih rejonu. Naročito je visoka koncentracija nikla u nekim rudnim rejonima: 800—1100 ppm Ni. Koeficijent koncentracije za nikl ovde je od 0,58—12, a u boksitima sveta 2,66. Faktor koncentracije za hrom je od 1,12—3,16, a u boksitima sveta 1,0.

Tablica br. 3. Ekstremne vrednosti mikroelemenata u crvenim boksitima iz različitih rudnih rejonu lociranih u slivnom području Skadarskog jezera (D r a g o v i ć, 1974) i Skadarskog jezera. Sve vrednosti izražene u ppm.

ppm	Skadarsko jezero		Crveni boksiti	
	min.	max.	min.	max.
Cu	14	44	6	140
Mn	244	1007	140	2600
Ni	25	168	42	1100
Pb	6	35	11	120
Sr	64	170	0	32
Ba	161	322	8	170
Co	8	29	7	57
Cr	85	380	20	420

Pretpostavljamo da je visok sadržaj nikla i hroma u sedimentima Skadarskog jezera uslovljen geohemijski, kao posledica blizine rudnih rejonu. Koncentracija ostalih mikroelemenata, kao: kobalta, bakra, olova, mangana, titana i gvožđa manja je nego u rudnim rejonima. Samo je iznos stroncijuma i barijuma u sedimentima Skadarskog jezera veći nego u rudnim rejonima.

Svakako da nikl, hrom i ostali mikroelementi dospevaju u jezero iz rudnih rejonu pritokom Moračom, poplavama, a verovatno i prašinom iz atmosfere, odnosno vetrovima.

Na obližnjim lokalitetima, pod uticajem Crnojevića Rijeke (tablica 1) u sedimentima je jako povećan i sadržaj organskih materija (P e t r o v i ć, 1978). Ovi delovi jezera su jako eutrofizirani, što se ogleda u bujnom razvoju makrofitske vegetacije. Povećanje kadmijuma u sedimentima ovih delova jezera, verovatno potiče od industrijskog zagađenja, jer kadmijum nije nađen u rudnim rejonima crvenih boksita.

SADRŽAJ METALA U VERTIKALNOM PROFILU SEDIMENATA

Vertikalni profil sedimenata predstavlja »istorijski dokument« o procesima koji se odigravaju u jednom jezeru. Dublji slojevi jezerskih sedimenata, 30—40 cm od površine, označavaju »precivilizatorski« iznos metala, prirodni geohemijski nivo za istivano jezero (Förstner, 1976).

Za pravilnu interpretaciju rezultata istraživanja antropogenih teških metala i drugih mikroelemenata neophodno je poznavanje prirodnog geohemijskog nivoa njihovog za proučavano jezero, da bi se dobila realna slika o stanju zagađenosti ispitivanog jezera.

Koncentracija teških metala u površinskim slojevima vertikalnog profila sedimenata u zagađenim jezerima daleko je viša od one u dubljim slojevima, koja označava prirodni geohemijski nivo ispitivanog područja.

U tablici 4. prikazali smo distribuciju metala u vertikalnom profilu sedimenata Skadarskog jezera.

Tablica br. 4. Vertikalna distribucija mikroelemenata u sedimentima Skadarskog jezera, vertikalni profil sedimenata uzet sa lokaliteta Raduš, obalski region. Sloj sedimenata sa dubine od 30—40 cm označava prirodni geohemijski nivo »background«

ppm	(u centimetrima)						
	0—5	5—10	10—15	15—20	20—25	25—30	30—40
Hg	0,05	0,08	0,08	0,08	0,07	—	0,05
Cd	0,25						0,602
Pb	17	14	15	18	15	11	17
As	13	12	13	14	12	11	13
Zn	64	57	58	66	54	64	52
Cu	18	2	13	12	18	12	18
Ni	37	27	30	30	29	21	37
Co	12	9	9	9	10	9	12
Fe %	2,4	2,0	2,1	2,2	2,1	1,9	2,4
Mn	480	340	330	380	390	390	480
Cr	970	1060	698	670	1070	970	452
Ti	2990	2400	2320	2420	2970	2820	2810
Ba	250	220	230	220	240	220	250
K %	1,1	0,9	1,1	0,9	1,0	0,9	1,1
Sr	138	150	159	147	143	128	138
Ca %	11,5	11,4	12,6	11,3	11,4	11,5	10,6
P	530	490	520	460	470	530	470

Zapaža se da je koncentracija većine ispitivanih elemenata u površinskom sloju od 0—5 cm gotovo istovetna sa onom iz dubljih slojeva od 30—40 cm, koja predstavlja prirodni geohemijski nivo Skadarskog jezera. Koncentracija hroma u čitavom vertikalnom profilu sedimenata Skadarskog jezera, u uzorku koji je analiziran veoma je visoka.

Analiza vertikalnog profila sedimenata potvrđuje našu raniju pretpostavku da je visoka koncentracija nikla, hroma i drugih proučavanih metala geohemijskog porekla, uslovljena blizinom rudnih rejlona.

ZAKLJUČCI

Visok sadržaj nikla i hroma u sedimentima Skadarskog jezera geohemijskog je porekla, uslovljen blizinom rudnih rejlona crvenog boksita.

Svakako da nikl, hrom i ostali mikroelementi dospevaju u Skadarsko jezero iz rudnih rejlona vodotocima Moračom i Zetom, poplavama, a verovatno i prašinom iz atmosfere, odnosno vetrovima.

Slučaj Skadarskog jezera pokazuje da prirodni mehanizam može jako da utiče na lokalnu koncentraciju mikroelemenata u jezerskim sedimentima i da prirodni geohemijski nivo može da bude za iste elemente veoma različit u raznim delovima sveta.

Pod uticajem Crnojevića Rijeke, na obližnjim lokalitetima povećan je jako u sedimentima sadržaj organskih materija i fosfora (Petrović, 1978). Ovi delovi jezera su jako eutrofizirani, što se ogleda u bujnom razvoju makrofitske vegetacije.

Tablica br. 5. Koncentracija mikroelemenata u površinskim slojevima sedimentata uzetih iz Raduša sa različitih dubina. Vrednosti izražene u ppm.

ppm	10 m	19 m	21 m
Hg	—	0,12	0,12
Cd	0,431	—	—
Pb	23	32	31
As	10	15	18
Zn	144	109	109
Cu	68	21	13
Ni	11	85	74
Co	10	18	19
Fe %	1,9	2,4	2,1
Mn	480	340	330
Cr	104	252	366
Ti	2990	3000	3000
Ba	250	220	230
K %	1,1	0,9	1,1
Sr	138	150	159
Ca %	11,5	13,4	13,3
P	460	760	760

LITERATURA

Dragović, R. D. (1974): Rare elements in some habitats of red bauxite in Montenegro. — Bulletin of the Republic institution for the protection of nature and the museum of natural history in Titograd, 6: 69—87.

Förstner, U. und Müller, G. (1974): Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. — Springer Verlag, Berlin.

Förstner, U. (1976): Lake sediments as Indicators of Heavy-Metal Pollution. — *Naturwissenschaften*, 63: 456—470.

Hellmann, H. (1970): Die Charakterisierung von Sedimenten auf Grund ihres Gehaltes an Spurenmetallen. — *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen*, 14, (6): 160—164.

Hellmann, H. (1971): Bestimmung von Metallen in Flusschlämmen mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz-Bedeutung für Praxis. — *Z. Anal. Chem.* 254: 192—195.

Petrović, G. (1975): Chemische Untersuchungen des Wassers und der Sedimente im Skutari See. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 19: 1326—1332.

Petrović, G. and Schleichert, U. (1978): Trace elements in the sediments of Skadar Lake. — *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 20: 1062—1066.

Schleichert, U. (1975): Schwermetallgehalte der Schwebestoffe des Rheins bei Koblenz im Jahresablauf. — *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen*, 19, (6): 150—157.

Grozdana PETROVIĆ

METAL CONTENT IN SEDIMENTARY CORES FROM SKADAR LAKE

Summary

Precultural levels of metal contamination are necessary to evaluate the rate and extent of accumulation of the individual elements due to man's activities. Sediment cores provides a historical record of events occurring in the watershed of a particular lake and reasonable estimation to be made of the background level and the changes in input of an element over an extended period of time.

The vertical distribution of a large number of metal pollutants in core profiles from Raduš sublacustrine spring was measured in connection with both the question of background as well as with allochthonous anthropogenic sources.

Cadmium and mercury were estimated by atomic absorption spectrophotometry. Lead, copper, zinc, nickel, chromium, arsenic, cobalt, iron, manganese, titanium, barium and phosphorus were determined by fluorescent X-ray analysis. The content of organic matter was determined in all examined samples as loss on ignition.

The background levels of minor elements are in the deeper part of the cores, the maximum values are in the upper layers. In the littoral part of the Skadar lake man-made pollution occurs in larger extent.