

Milivoje Purić, Petar Pfendt***

ЕКОХЕМИЈСКА ИНТЕРПРЕТАЦИЈА ТЕШКИХ МЕТАЛА У РЕЧНОМ СИСТЕМУ ТАРЕ

A p s t r a k t

У раду је изучавана покретљивост ("мобилност") неких тешких метала (Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Mn и Fe) у воденој средини речног система Таре помоћу испитивања сорпције равнотеже између концентрације метала у $MgCl_2$ - фракцији ("лако-покретљива" - фракција) седимената и концентрације метала у води. "Лако-покретљиви" облици метала изоловани су из седимената парцијалном екстракцијом са раствором 2M $MgCl_2$.

Узорци седимената и воде узети су са укупно 26 локација: 16 на Тари и 10 на ушћима њених значајнијих притока.

Резултати истраживања су показали да постоје разлике у адсорпцији метала на седиментима и да процеси сорпције (адсорпција, јонска измјена) имају примарну улогу у интеракцијима седимент / вода. Сви ови фактори су значајна индикација природне расподеле метала у испитиваном речном систему.

*Milivoje Purić, Природно-математички факултет, Одсјек за биологију, Подгорика

**Petar Pfendt, Хемиски факултет, Београд

ECO-CHEMICAL INTERPRETATION OF HEAVY METALS IN RIVER SYSTEM OF TARA

A b s t r a c t

In this work we analysed mobility of some heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Mn, Co i Fe) in the water environment of Tara river system by analyzing of sorption equilibrium between the concentration of metals in $MgCl_2$ - fraction of sediment ("easy-mobile"- fraction) and the concentration of metal in the water. "Easy-mobile" forms of metals are isolated from the sediments by partial extraction with 2M $MgCl_2$ solutions. The water and the sediment samples have been collected from 26 sites: 16 from the Tara and 10 from the mouths of its important tributaries.

The results of investigations demonstrated, that exist differences in adsorptions of metals on sediments and that processes of sorption (adsorption, ion-exchange) have the primary role in the interaction sediment / water. All this factors are significant indication of natural distribution of metals in the investigated river system.

U V O D

Izučavanjem hemizma jona teških metala u rečnom sistemu Tare preko "lako-pokretljive" (adsorptivno-jonoizmjenjivačke) frakcije metala u sedimentima i njenog odnosa prema koncentraciji metala u vodi, željeli smo doći do detaljnije ekohemijske karakterizacije ovog vodenog sistema. Pri tome se imalo u vidu da je sorpcija metala na sedimentima značajna faza u biogeochemijskom ciklusu metala. Zbog toga je poznavanje načina vezivanja metala u sedimentima i mogućnosti njihove migracije i akumulacije u vodenoj sredini, izuzetno značajan faktor za razumijevanje hemizama koji se odvijaju u određenom vodenom sistemu kroz interakciju njegovih osnovnih supstrata (voda-sediment-organizmi /1-6/.

Neposredan cilj ovog rada je bio utvrđivanje raspodjele niza teških metala između vode i sastojaka rečnih sedimenata i njihova ekohemijska interpretacija, s posebnim akcentom na ispitivanju prirodne veze između koncentracije metala u vodama i njihove koncentracije u "lako-pokretljivoj" frakciji kao najmobilnijoj i biološki najpristupačnijoj

frakciji u sedimentu. Pri definisanju cilja u istraživanju pošlo se od pretpostavke da bi postojanje veze između koncentracije metala u vodi i koncentracije adsorptivno i jonoizmjenjivački vezanih metala na rečnim sedimentima (sorbovani metali) i to konzistentno kroz cio sliv, predstavljalo značajnu indikaciju neporemećenog, tj. prirodnog stanja, bez značajnijih fluktuacija kako koncentracije metala, tako i hemizma vode i osobina površine čestica sedimenata na određenoj lokaciji sliva.

Ispitivanje adsorpcione ravnoteže, tj. odnosa između koncentracije metala u vodi i njihovom sadržaju u "lako-pokretljivoj" frakciji kojom je obuhvaćen onaj dio metala koji je adsorptivno i jonoizmjenjivački vezan za sastojke rečnih sedimenata, vršeno je putem adsorpcionih izoterma Freundlich-a. Ovo zbog toga, što one pružaju veoma korisne podatke o prirodi fizičko-hemijskih interakcija uključenih u mobilizaciju metala /7/. Adsorpciona izoterma Freundlich-a, kao što je poznato se često koristi za prikazivanje ravnotežne raspodjele neke supstance, a time i metala.

Definisana je jednačinom $x/m = K \cdot c^{1/n}$ i predstavlja empirijski odnos između količine adsorbata - metala u adsorbovanoj fazi prema onoj u rastvaraču - vodi. Linearni oblik ove jednačine je:

$$\log x/m = \log K + 1/n \log c$$

gdje je x - količina adsorbovanog metala na adsorbensu; m - količina adsorbensa - sedimenta; x/m - koncentracija metala u adsorbovanoj fazi (mg/kg); c - ravnotežna koncentracija metala u rastvaraču - vodi poslije adsorpcije; K - indikator kapaciteta adsorbensa, a n - indikator intenziteta adsorpcije metala od strane adsorpcione površine čestica sedimenta.

Kriterijum za utvrđivanje adsorpcione ravnoteže metala bila je statistička signifikantnost Freundlich-ove adsorpcione izoterme, tj. regresione prave, dok je kvalitet interakcije vode i sedimenta utvrđivan na osnovu veličine Freundlich-ove konstante (K_F) i nagiba izoterme (n).

"Lako-pokretljivom" frakcijom u našim istraživanjima tretirana je ona frakcija koja je bila desorbovana obradom sedimenta sa rastvorom 2M $MgCl_2$, a koja obuhvata, kao što je već istaknuto, jone metala, adsorptivno i jonoizmjenjivački vezane za minerale glina, hidratizane okside Fe i Mn, organsku supstancu ili neki drugi supstrat.

Za izolovanje su izabrani metali: bakar (Cu), cink (Zn), kadmijum (Cd), olovo (Pb), hrom (Cr), mangan (Mn), kobalt (Co) i gvožđe (Fe). Za ovakav izbor smo se opredijelili polazeći od pretpostavke, da izabrani reprezentativni skup teških metala učestvuje u sklopu raznih biogeochemijskih ciklusa, predstavljajući pogodan indikator procesa koji se odvijaju u ispitivanom rečnom sistemu. Osim toga, to su metali koji se najčešće pojavljuju u vodenim sistemima, bilo da su antropogenog ili prirodnog porijekla. Sem u uzorcima sedimenata, navedeni metali su određivani i u uzorcima vode.

METODIKA RADA

Shodno predviđenom cilju istraživanja, osim Tare kao glavnog vodotoka ispitivane su i neke značajnije pritoke i to sa desne strane: Opasanica, Drcka, Skrbuša, Biogradska rijeka, Bjelojevića rijeka, Rudnica i Draga, a sa lijeve: Veruša, Pčinja, Plašnica i Štitarička rijeka.

Uzorci sedimenta i vode uzeti su sa ukupno 26 lokacija: 16 na Tari i 10 na ušćima pritoka.

Pri određivanju mjesta uzimanja uzoraka vodili smo računa, da su uzorci po mogućnosti uzimani pri ušću pritoka a na Tari odmah poslije ušća tih pritoka. Posmatrano nizvodno od izvorišta, redosljed uzimanja uzoraka je bio sljedeći:

- | | |
|---|----------|
| 1. Opasanica | (O) |
| 2. Veruša | (V) |
| 3. Tara - Uvač | (T-1-U) |
| 4. Drcka | (D) |
| 5. Tara poslije ušća Drcke | (T-2-D) |
| 6. Skrbuša | (S) |
| 7. Tara poslije ušća Pješčanice | (T-3-Pj) |
| 8. Pčinja | (P) |
| 9. Plašnica | (Pl) |
| 10. Tara poslije ušća Plašnice | (T-4-Pl) |
| 11. Tara - Sjerogošte | (T-5-Sj) |
| 12. Biogradska rijeka | (Br) |
| 13. Tara poslije ušća Biogradske rijeke | (T-6-Br) |
| 14. Štitarička rijeka | (Št) |
| 15. Tara poslije ušća Štitaričke rijeke | (T-7-Št) |

16. Bjelojevića rijeka	(Bj)
17. Tara poslije ušća Bjelojevića rijeke	(T-8-Bj)
18. Rudnica	(R)
19. Tara poslije ušća Rudnice	(T-9-R)
20. Tara neposredno ispod deponije Rudnika	(T-10-Dp)
21. Tara - Gojakovići	(T-11-G)
22. Tara - Donja Dobrilovina	(T-12-D.D.)
23. Tara - Lever Rata	(T-13-L.T.)
24. Tara poslije ušća Drage	(T-14-Dr)
25. Tara poslije ušća Sušice	(T-15-Su)
26. Tara -Šćepan Polje	(T-16-Š.P.)

Hidrografska mreža sliva Tare sa oznakama mjesta uzimanja uzoraka data je na Sl. 1.

Uzimanje i priprema uzoraka vode i sedimenta za analizu

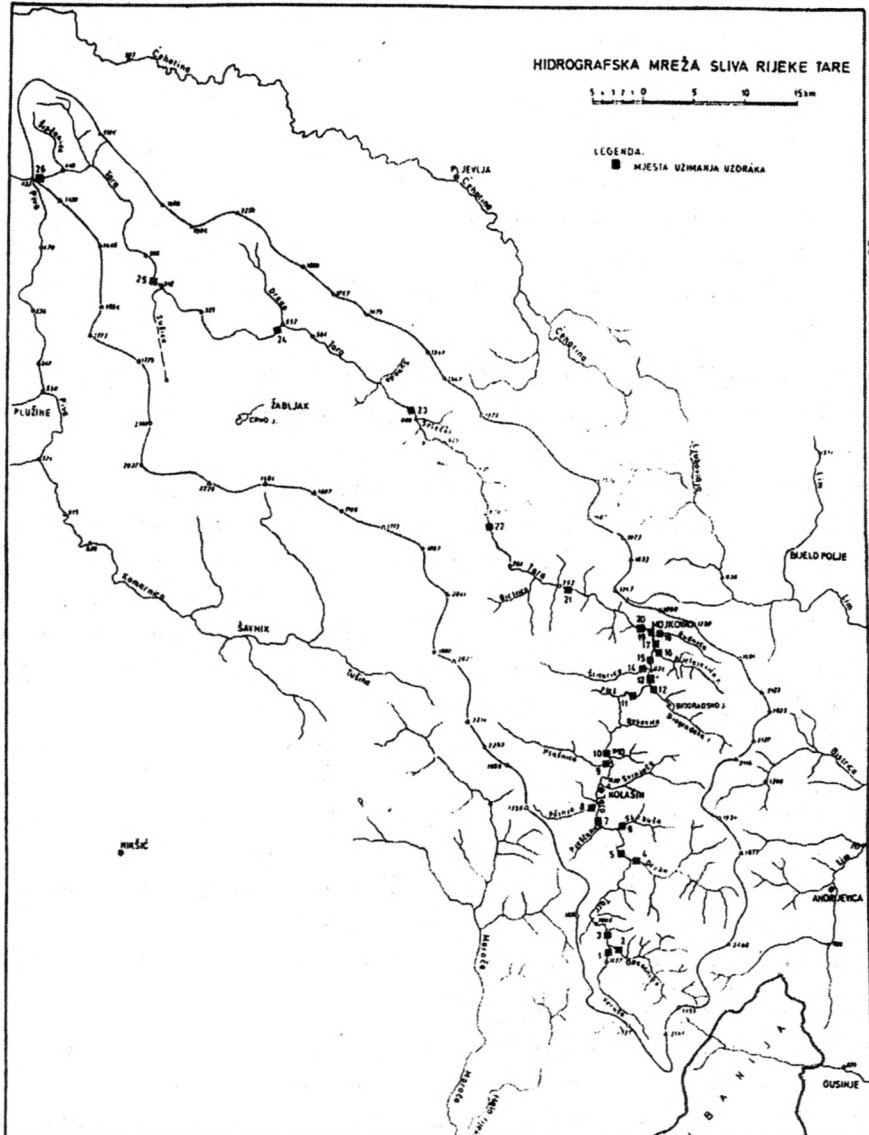
Uzorci vode su sakupljeni u polietilenskim bocama od 1 litra na 10 - 15 cm ispod površine vode. Nakon toga uzorci su konzervirani sa azotnom kiselinom (1 : 1) i to u količini od 3 cm³/dm³. Uporedo sa uzimanjem uzoraka za određivanje metala, uzimani su i uzorci za određivanje osnovnih fizičko-hemijskih karakteristika vode.

Uzorci sedimenta su uzimani sa površine Eckman-ovim bagerom u količini od 1 kg. Od vlažnih uzoraka sedimenta nakon homogenizacije, "skraćivanja" i određivanja vlage, odmjereno je oko 50,000 g radi određivanja sadržaja adsorptivno i jonoizmjenjivački vezanih metala. Za određivanje ove tzv. "lako-pokretljive" frakcije, uzorci su tretirani sa rastvorom 2M MgCl₂ u količini od 3 cm³/g, na sobnoj temperaturi u trajanju od 72h, uz istovremeno miješanje. Nakon toga dobijene suspenzije su cijeđene (Whatman-42) i ispirane redestilovanom vodom do negativne reakcije na hloridni jon. Filtrati su sakupljeni u normalnim sudovima od 500,0 cm³. Uporedo sa obradom uzoraka sa 2M MgCl₂, postavljena je i kontrolna proba koja se sastojala od iste količine MgCl₂.

Atomsko-apsorpciona analiza

Određivanje sadržaja metala u ispitivanim uzorcima vode i sedimenta izvedeno je metodom atomsko-apsorpcione spektrofotometrije (AAS). Korišćeni su postupci direktne aspiracije uzoraka u plamen ili metoda grafitne ćelije u zavisnosti od koncentracije metala u uzorcima. Za određivanje je korišćen aparat "Perkin-Elmer", M-403 sa grafitnom ćelijom "HGA-74", uz primjenu odgovarajućih lampi sa šupljom kato-

dom od istog proizvođača.



Sl.1. Hidrografska mreža sliva rijeke Tare

REZULTATI I DISKUSIJA

Sadržaj metala u uzorcima vode i "lako-pokretljive" frakcije (MgCl₂- frakcija) metala u sedimentima, dat je u Tabelama 1 i 2.

Red. broj	Oznaka mjesta uzorkovanja	M E T A L I (($\mu\text{g}/\text{dm}^3$))							
		Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Mn	Co	Fe
1.	O	31,2	56,6	0,28	4,6	9,8	37,0	0,0	50,0
2.	U	20,4	37,8	0,28	7,2	12,6	28,0	0,0	94,0
3.	T-1-U	19,4	30,8	0,08	1,4	7,2	17,0	0,0	64,0
4.	D	18,4	45,4	0,08	1,8	6,8	7,2	0,0	238,0
5.	T-2-D	15,0	25,8	0,08	1,2	8,8	9,5	0,0	80,0
6.	S	20,0	35,4	0,26	5,4	7,4	9,2	0,0	92,0
7.	T-3-Pj	24,6	59,6	0,46	6,8	14,8	6,6	0,0	54,0
8.	P	17,2	48,4	0,06	1,0	7,0	25,2	0,0	66,0
9.	Pl	17,6	49,2	0,08	1,2	6,6	27,0	0,0	70,0
10.	T-4-Pl	18,8	34,8	0,08	1,6	9,0	9,0	0,0	92,0
10*	T-4-Pl*	19,6	43,2	0,12	2,4	11,6	18,4	0,0	102,0
11.	T-5-Sj	21,4	45,6	0,12	2,6	8,8	18,0	0,0	105,6
12.	Br	17,5	51,8	0,10	3,3	6,6	7,4	0,0	98,8
13.	T-6-Br	18,4	44,6	0,08	3,0	12,8	15,6	0,0	104,2
14.	St	22,6	42,2	0,06	1,8	10,4	10,8	0,0	86,8
15.	T-7-Št	23,4	43,6	0,08	2,8	11,2	12,4	0,0	96,6
16.	Bj	27,6	66,8	0,36	7,4	15,6	24,6	0,0	145,8
17.	T-8-Bj	25,8	58,6	0,24	5,8	13,2	7,2	0,0	122,8
18.	R	276,0	3018,0	0,85	286,5	84,0	763,0	6,8	4636,0
19.	T-9-R	58,8	115,6	0,64	17,6	26,2	42,4	1,5	328,5
20.	T-10-Dp	37,2	98,4	0,56	11,8	18,4	35,8	0,35	186,5
21.	T-11-G	34,6	74,6	0,26	9,2	15,2	26,3	0,05	116,8
22.	T-12-D.D.	29,8	58,4	0,22	6,8	11,8	21,6	0,008	110,5
23.	T-13-L.T.	22,4	52,3	0,20	5,0	12,0	10,1	0,0	88,8
24.	T-14-Dr	27,5	48,2	0,20	4,8	7,8	14,8	0,0	70,5
25.	T-15-Su	21,2	47,0	0,17	3,6	9,6	9,6	0,0	74,8
26.	T-16-Š.P.	19,4	48,5	0,10	5,2	8,2	13,1	0,0	80,2

Tabela 1. Sadržaj metala u vodama sliva Tare

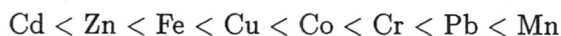
Od ispitivanih metala u vodi, najviše vrijednosti nađene su za gvožđe i cink, a najmanje za kadmijum i olovo. Kobalt je jedino nađen u uzorcima Rudnice (R), Tare poslije ušća Rudnice (T-9-R), Tare pored deponije Rudnika "Mojkovac" (T-10-Dp) i Tare na lokacijama Gojakovići i Donja Dobrilovina (T-11-G i T-12-D.D.)

Red. broj	Oznaka mjesta uzorkovanja	M E T A L I ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)							
		Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Mn	Co	Fe
1.	O	11,89	5,04	0,108	9,02	44,70	21,73	21,45	14,35
2.	U	7,08	2,65	1,807	26,59	26,07	109,11	17,38	6,40
3.	T-1-U	9,88	2,71	0,704	23,96	27,75	81,17	17,66	5,25
4.	D	6,20	3,95	0,128	22,83	27,58	94,51	20,52	5,34
5.	T-2-D	8,02	2,65	0,752	28,48	25,62	52,57	17,15	4,67
6.	S	6,20	2,88	0,528	22,96	21,82	34,44	12,62	5,34
7.	T-3-Pj	7,83	3,20	1,362	36,43	28,19	28,04	17,45	10,74
8.	P	5,03	2,01	0,711	12,84	17,38	6,86	13,26	2,97
9.	Pl	5,16	1,94	0,923	13,98	17,28	6,91	13,17	3,02
10.	T-4-Pl	4,54	2,48	1,367	27,04	17,97	43,95	11,47	6,27
10*	T-4-Pl*	6,18	2,54	0,482	29,45	23,20	46,65	9,25	5,80
11.	T-5-Sj	8,36	2,73	0,518	26,43	22,54	75,80	11,83	6,25
12.	Br	7,48	3,42	0,465	25,84	20,88	48,50	14,85	3,96
13.	T-6-Br	8,15	2,90	0,396	22,83	23,45	66,00	12,24	2,03
14.	St	7,30	3,20	0,448	20,48	28,02	35,26	10,06	4,68
15.	T-7-Št	7,84	3,62	0,536	19,63	25,21	42,50	8,98	4,20
16.	Bj	10,21	4,52	0,526	39,53	27,49	92,87	15,82	7,90
17.	T-8-Bj	9,65	3,70	1,568	34,72	21,58	47,37	12,28	6,85
18.	R	132,85	18,46	8,800	184,65	51,82	215,26	36,05	27,24
19.	T-9-R	24,18	10,02	2,382	56,26	45,62	125,43	24,93	15,65
20.	T-10-Dp	15,65	8,48	1,987	42,60	37,27	108,48	22,56	9,60
21.	T-11-G	12,24	6,43	1,326	38,70	31,52	81,23	18,40	5,80
22.	T-12-D.D.	10,11	5,64	0,486	34,48	29,43	69,26	13,82	5,28
23.	T-13-L.T.	5,85	4,97	0,734	35,12	26,56	58,58	16,20	4,65
24.	T-14-Dr	8,63	4,43	0,628	23,65	18,21	32,26	15,04	5,70
25.	T-15-Su	6,40	3,79	0,726	31,40	20,48	37,68	10,88	3,85
26.	T-16-Š.P.	7,52	3,08	0,682	27,20	15,86	41,73	14,28	6,45

Tabela 2. Sadržaj metala u "MgCl₂-frakciji" u rečnim sedimentima sliva Tare
(obračunato na suv sediment)

Razmatranjem Tabele 2. uočava se, da je sadržaj sorptivno vezanih metala u sedimentima Tare i njenih pritoka veoma različit. Najviše vrijednosti su nađene za mangan, olovo i hrom, a najniže za kadmijum, cink i gvožđe. Nizak sadržaj jonoizmjenjivački vezanog gvožđa u skladu je sa literaturnim podacima /5/, po kojima je ovaj metal u rečnim i jezerskim sedimentima, uglavnom zastupljen u obliku oksida kao supstrata za akumulaciju metala, a znatno niže kao sorbovana vrsta.

Poređenjem metala jonoizmjenjivački vezane frakcije (MgCl₂-Me) po rastućoj zastupljenosti u sedimentima, vidi se da je u ovoj frakciji (Tab. 2) najmanje zastupljen kadmijum, a najviše mangan i olovo.



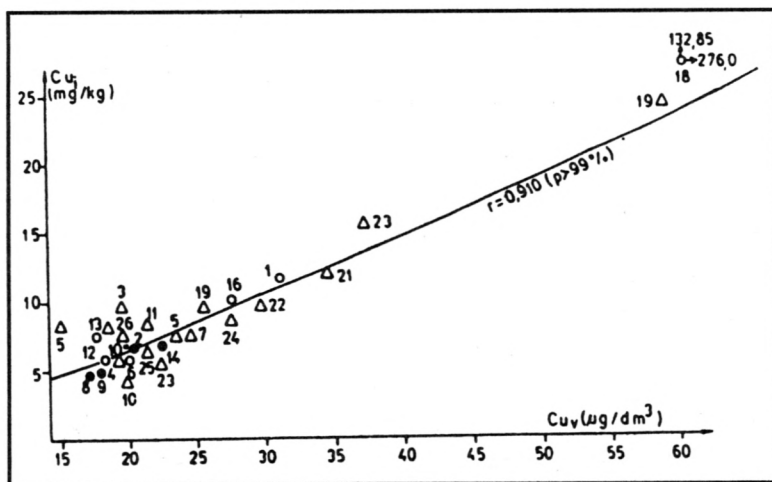
Upoređivanjem sa prosječnom rastućom zastupljenošću ovih metala u vodi ($Cd < Pb < Cr < Mn < Cu < Zn < Fe$), vidi se da redosled nije isti. Naime, i u vodi je najmanje zastupljen kadmijum, ali je zato zastupljenost cinka i gvožđa bila najviša.

Uzroke ovakvoj pojavi treba tražiti u različitom geološkom sastavu duž sliva, odnosno različitom hemijskom i granulometrijskom sastavu rečnih sedimenata na ispitivanim lokacijama, na što su ukazala i ranija ekohemijska istraživanja rečnog sistema Tare /8 - 12/, a posebno njenog dijela uzvodno od Kolašina.

ISPITIVANJE SORPCIONE RAVNOTEŽE METALA

Sorpciona ravnoteža bakra

Raspored tačaka na dijagramu $Cu_i - Cu_v$ (Sl.2), bez obzira na njihovo grupisanje u oblasti nižih koncentracija bakra u vodi i sedimentu, ukazuje na postojanje upravne proporcionalnosti između koncentracije bakra u vodi i njegovog sadržaja na izmjenljivim pozicijama u sedimentu.

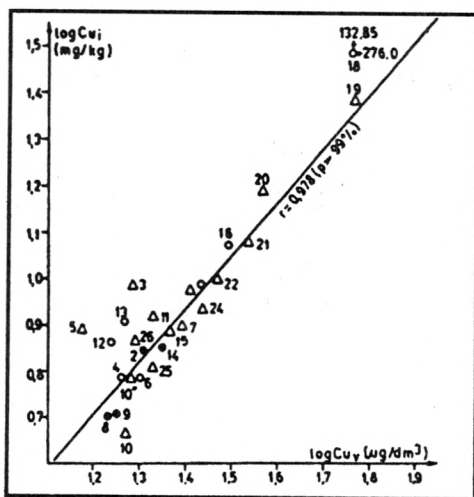


Sl. 2. Korelacioni dijagram $Cu_i - Cu_v$ u slivu Tare

Ako se na korelacionom dijagramu izuzmu tačke 3 i 5, onda je međusobna zavisnost jako izražena i može se predstaviti jednačinom

regresione krive $[Cu] = 0,210[Cu_v]^{1,150}$, pri čemu je koeficijent korelacije od 0,910 statistički značajan za 99% - tnu vjerovatnoću.

Sve ovo ide u prilog pretpostavci da se može očekivati uspostavljanje ravnoteže između bakra u vodi i bakra na supstratu. Od iste populacije tačaka (bez 3 i 5), konstruisana je Freundlich-ova adsorpciona izoterma. Tako dobijena regresiona prava $\log Cu_i - \log Cu_v$ (Sl.3) ima koeficijent korelacije 0,978 ($P > 99\%$), što upućuje na zaključak da sorbovani bakar stoji u ravnoteži sa njegovom koncentracijom u vodi.



Sl.3. Adsorpciona izoterma bakra u slivu Tare

Regresiona prava glasi: $\log [Cu_i] = 1,153 \log [Cu_v] - 0,677$, a Freundlich-ova konstanta $K_F = 0,210$ mg/kg i nagib izoterme $n = 1,53$, predstavljaju pokazatelje afiniteta ispitivanih sedimenata za sorpciju bakra, odnosno intenzitet te sorpcije.

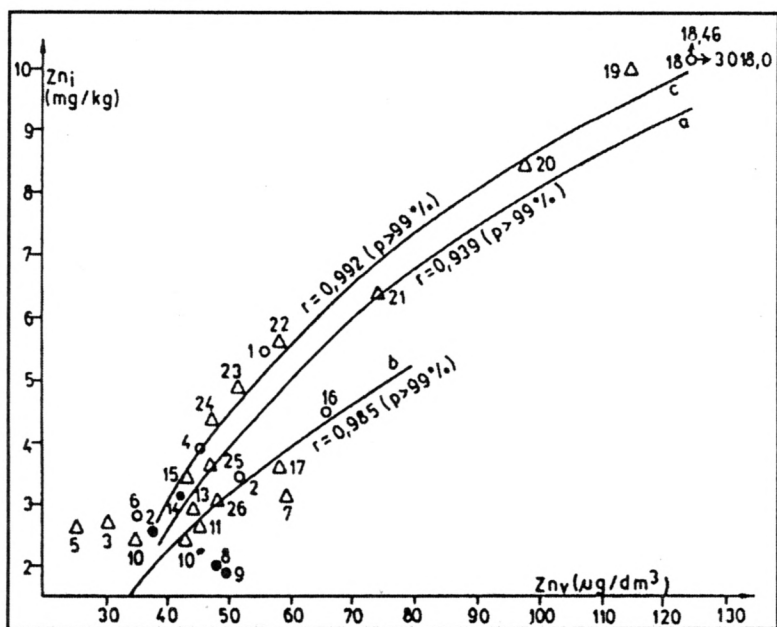
Iako statistička značajnost Freundlich-ove adsorpcione izoterme ($P > 99\%$) potvrđuje pretpostavku o postojanju sorpcione ravnoteže bakra u rečnom sistemu Tare, dijagram na Sl.3; istovremeno ukazuje da je izvjestan broj ispitivanih tačaka relativno udaljen od regresione prave. To može biti posledica različite prirode adsorbensa na tim tačkama, a samim tim i različitog afiniteta bakarnih jona prema tom adsorbensu, kao i različitog afiniteta njihove adsorpcije.

S obzirom da su geološka istraživanja /13-15/ pokazala da u sklopu geološkog sastava sliva Tare postoje različiti geološki segmenti, očekivati

je da će biti određenih razlika i u sastavu sedimenata, a time i u sorpcionim ravnotežama metala.

Sorpciona ravnoteža cinka

Visoka vrijednost koeficijenta korelacije ($r=0,939$; $P>99\%$) na korelacionom dijagramu $Zn_i - Zn_v$ (Sl.4), ako se izuzmu tačke 3, 5, 8, 9 i 18, ukazuje da postoji međusobna zavisnost sorptivno vezanog cinka na sedimentu i koncentracije ovog metala u vodi.



Sl. 4. Korelacioni dijagram Zn_i-Zn_v u slivu Tare

Ova zavisnost izražena je jednačinom regresione krive:

$$[Zn_i] = 5,896 \ln[Zn_v] - 19,081. \tag{a}$$

Analizom korelacionog dijagrama uočava se da u okviru postojeće populacije uzoraka postoje dvije odvojene grupe i to: jedna obuhvata uzorke 10, 11, 12, 13, 16, 17 i 26 ($r = 0,985$; $P > 99\%$), sa jednačinom regresione krive:

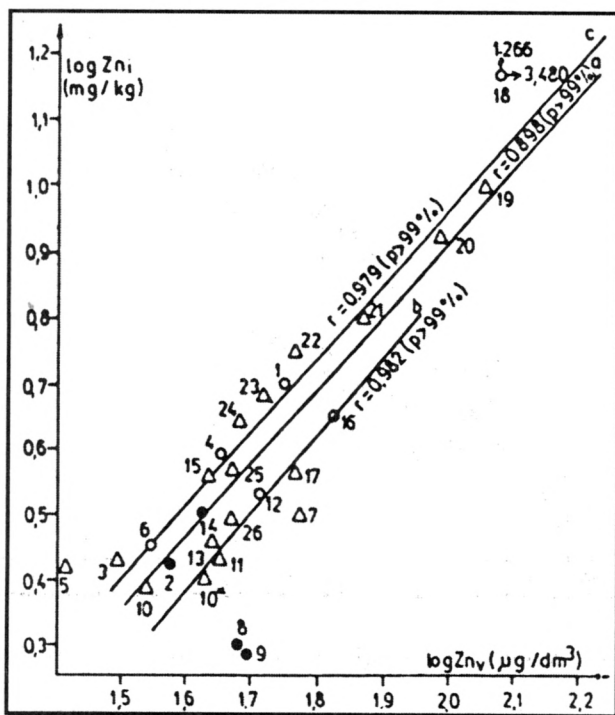
$$[Zn_i] = 4,191 \ln[Zn_v] - 13,186 \tag{b}$$

a druga za uzorke 1, 2, 4, 6, 10, 14, 15, 19, 20, 21, 22, 23, 24 i 25 ($r = 0,992$; $P > 99\%$), gdje je ta jednačina data izrazom:

$$[\text{Zn}_i] = 6,049 \ln[\text{Zn}_v] - 19,162. \quad (\text{c})$$

Visoka vrijednost koeficijenta korelacije predstavlja značajnu indikaciju o uspostavljanju sorpcione ravnoteže cinka u ispitivanom slivu.

Freundlich-ove adsorpcione izoterme koje odgovaraju datim populacijama uzoraka, prikazane su na korelacionom dijagramu (Sl.5).



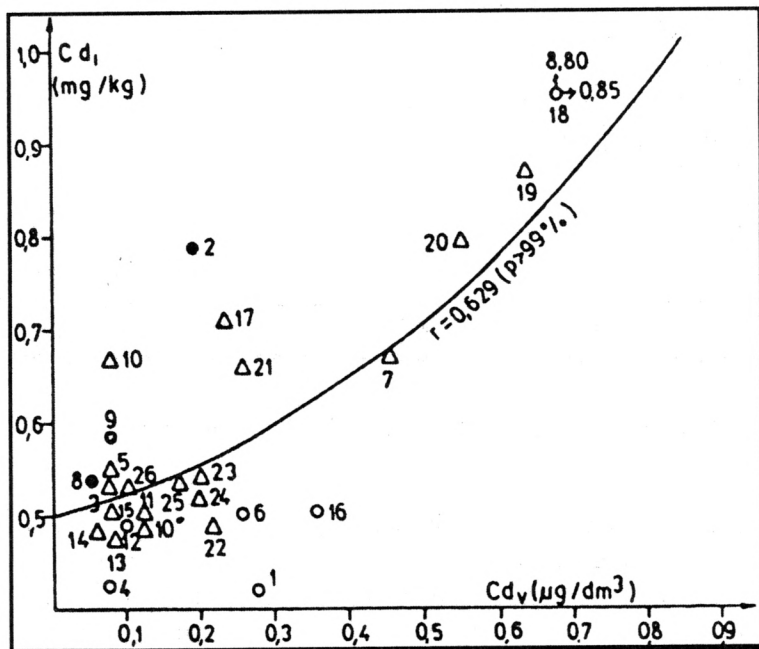
Sl.5. Adsorpciona izoterma cinka u slivu Tare

Sve tri dobivene regresione prave imaju koeficijente korelacije statistički značajne za $P > 99\%$, pri čemu je osnovna adsorpciona izoterma (a), tj. regresiona prava koja odgovara slivu u cjelini, osim tačaka 3, 5, 8, 9 i 18 data izrazom: $\log[\text{Zn}_i] = 1,212 \log[\text{Zn}_v] - 1,560$, gdje je $K_F = 0,028 \text{ mg/kg}$ i $n = 1,212$ (izoterma b) i $\log[\text{Zn}_i] = 1,131 \log[\text{Zn}_v] - 1,301$ sa $K_F = 0,050 \text{ mg/kg}$ i $n = 1,131$ (izoterma c).

Na osnovu statističke značajnosti regresionih pravih može se zaključiti da se u rečnom sistemu sliva Tare uspostavlja sorpciona ravnoteža cinka, s tim što vrijednosti za K_F i n , kao i raspored tačaka obuhvaćenim izotermama na dijagramu, istovremeno ukazuju da je afinitet ispitivanih sedimenata za adsorpciju cinka kao i intenzitet te adsorpcije po pojedinim djelovima sliva, donekle različit.

Sorpciona ravnoteža kadmijuma

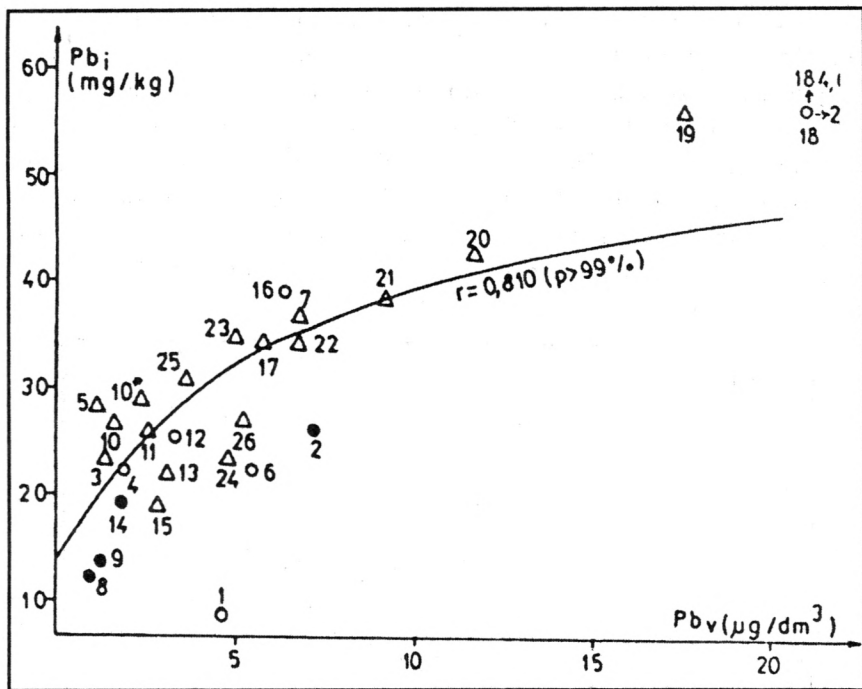
Analizom korelacionog dijagrama $Cd_i - Cd_v$ (Sl.6), zapaža se da je za razliku od bakra i cinka, zavisnost između sorptivno vezanog kadmijuma i njegove koncentracije u vodi znatno manje izražena. Postojeća pozitivna korelacija, i ako statistički značajna, samo je prividna, jer ako bi se izuzele tačke 7, 19 i 20 na dijagramu, korelacija bi bila znatno smanjena. Ovo dalje ukazuje, da su mehanizmi raspodjele kadmijuma između sedimenata i vode veoma različiti i da se u rečnom sistemu Tare kao cjelini ne može uočiti uspostavljanje sorpcione ravnoteže. To uostalom pokazuje i postojeća regresiona kriva izražena u vidu eksponencijalne funkcije $[Cd_i] = 0,522 \cdot e^{2,088[Cd_v]}$.



Sl. 6. Korelacioni dijagram Cd_i-Cd_v u slivu Tare

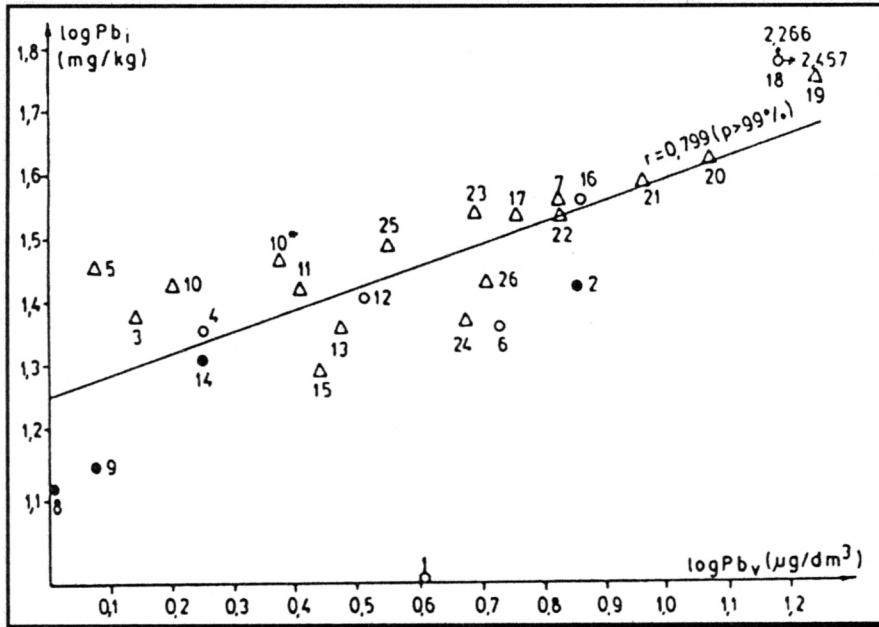
Sorpciona ravnoteža olova

Korelacioni dijagram $Pb_i - Pb_v$ (Sl. 7) pokazuje da postoji upravna proporcionalnost između koncentracije olova u vodi i sadržaja njegove izmjenljive frakcije u sedimentima, izražena u vidu logaritamske funkcije $[Pb_i] = 9,915 \ln[Pb_v] + 16,081$, što znači da se može očekivati uspostavljanje sorpcione ravnoteže ovog metala u ispitivanoj vodenoj sredini.



Sl. 7. Korelacioni dijagram $Pb_i - Pb_v$ u slivu Tare

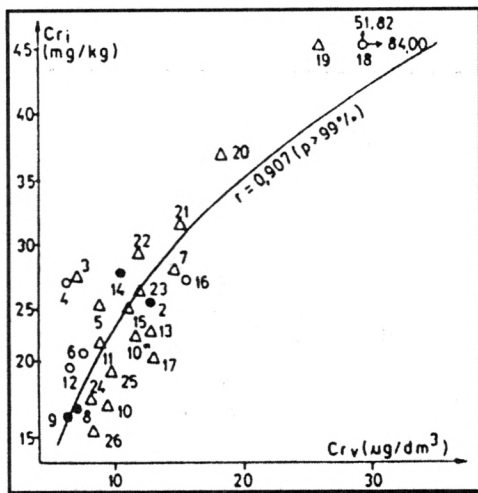
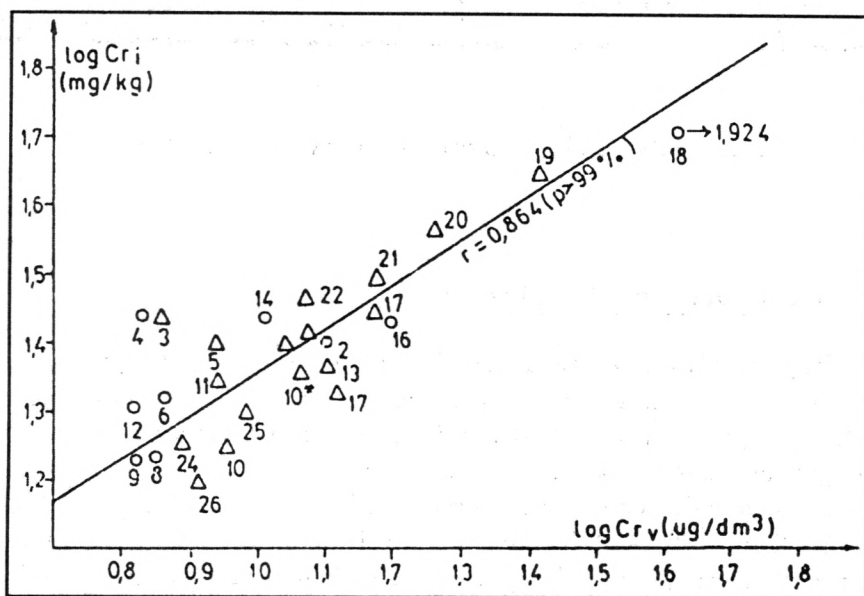
Freundlich-ova adsorpciona izoterma (Sl. 8) određena je jednačinom regresione prave $\log[Pb_i] = 0,431 \log[Pb_v] + 1,247$, gdje je $K_F = 17,660 \text{ mg}/\text{kg}$ i $n = 0,341$. Rasijanost tačaka u odnosu na datu pravu pokazuje da je sorpcioni afinitet, a time i intenzitet adsorpcije olova veoma različit po mjestima ispitivanja, što je posebno uočljivo kada se raspodjela olova posmatra u okviru odgovarajućih geoloških segmenata.



Sl.8. Adsorpciona izoterma olova u slivu Tare

Sorpciona ravnoteža hroma

Pri posmatranju korelacionog dijagrama $Cr_i - Cr_v$ (Sl.9), primjećuje se da postoji međusobna zavisnost između sadržaja hroma u vodi i sadržaja njegove lako-pokretljive frakcije u sedimentima. Ako se na dijagramu izuzmu tačke 1, 3, 4 i 18, zavisnost je još izraženija i predstavljena je u vidu logaritamske krive $[Cr_i] = 17,153 \ln[Cr_v] - 16,056$ ($r=0,907$; $P > 99\%$). Oblik korelacione krive i visoka pozitivna korelacija predstavljaju jaku indicaciju da je sorpcija hroma na površini čestica sedimenata istovremeno dominirajući mehanizam za njegovu raspodjelu u vodenoj sredini i da se može očekivati uspostavljanje sorpcione ravnoteže.

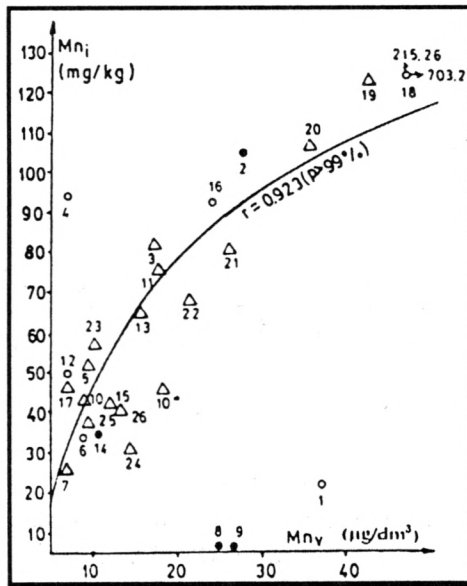
Sl. 9. Korelacioni dijagram Cr_I - Cr_V u slivu Tare

Sl.10. Adsorpciona izoterma hroma u slivu Tare

Adsorpciona izoterma Freundlich-a konstruisana na dijagramu (Sl.10) upućuje na zaključak da takva ravnoteža postoji. Regresiona prava $\log[Cr_i] = 0,631 \log[Cr_v] + 0,727$, ($r = 0,864$; $P > 99\%$) ima vrijednost $K_F = 0,533 \text{ mg/kg}$ i $n = 0,631$. Izvjesna udaljenost tačaka na dijagramu u odnosu na regresionu pravu ukazuje na različitu prirodu sedimenata u pogledu vezivanja hroma.

Sorpciona ravnoteža mangana

Raspored tačaka na korelacionom dijagramu $Mn_i - Mn_v$ (Sl. 11), ako se izuzmu tačke 1,4,8, 9 i 18, kao i visoka pozitivna korelacija ($r=0,923$; $P>99\%$), predstavlja jaku indicaciju o međusobnoj zavisnosti koncentracije mangana u vodi i sadržaja mangana vezanog na sorptivno aktivnim mjestima na sastojcima sedimenta. Ova zavisnost je izražena u vidu logaritamske krive $[Mn_i] = 45,226 \ln[Mn_v] - 57,928$, kojom se istovremeno ukazuje i na moguće uspostavljanje sorpcione ravnoteže mangana u ispitivanom rečnom sistemu.

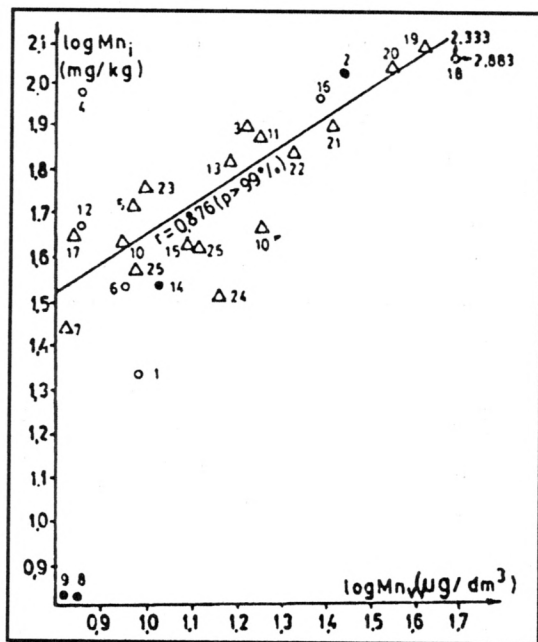


Sl.11. Korelacioni dijagram Mn_i-Mn_v u slivu Tare

Ako se za istu populaciju uzoraka konstruiše Freundlich-ova adsorpciona izoterma (Sl.12), onda dobivena regresiona prava sa koeficijentom korelacije ($r = 0,876$; $P = 99\%$) upućuje na zaključak da izmjenljivo

vezani mangan u sedimentima stoji u ravnoteži sa njegovom koncentracijom u vodi. Regresiona prava glasi: $\log[Mn_i] = 0,680 \log[Mn_v] + 0,973$, pri čemu je $K_F = 9,397 \text{ mg/kg}$ i $n = 0,680$.

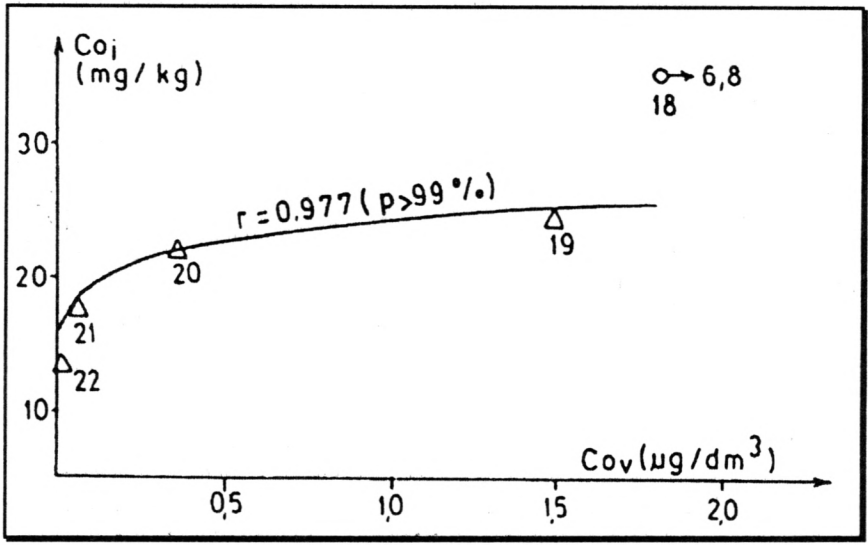
Iako je Freundlich-ova adsorpciona izoterma statistički značajna, primjetna rasijanost dijela tačaka u odnosu na regresionu pravu ukazuje da su afiniteti sedimenata za adsorpciju jona mangana na tim tačkama, kao i intenziteti adsorpcije i pored određenih sličnosti, ipak različiti.



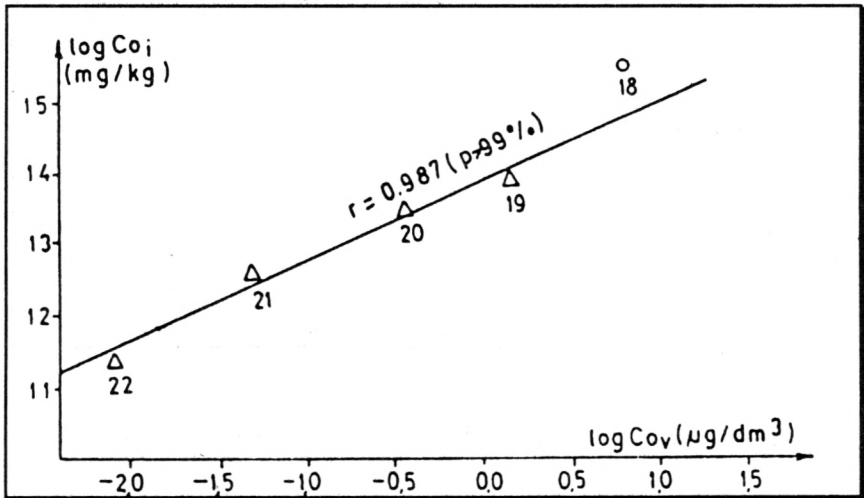
Sl.12. Adsorpciona izoterma mangana u slivu Tare

Sorpciona ravnoteža kobalta

Veza između koncentracije kobalta u vodi i sadržaja njegove izmjenljive frakcije, ako se izuzme tačka 18 (Rudnica), ispitivana je samo na četiri tačke (19, 20, 21, 22), pošto na drugim lokacijama kobalt u vodi nije registrovan. Korelacioni dijagram na Sl. 13, na kojem je zavisnost između vodene i sorbovane frakcije kobalta izražena u vidu logaritamske funkcije $[Co_i] = 2,133 \ln[Co_v] + 24,443$, ($r = 0,997$; $P > 99\%$), ukazuje da se na ovim tačkama uspostavlja sorpciona ravnoteža kobalta. Adsorpciona izoterma konstruisana za ovu populaciju uzoraka



Sl.13. Korelacioni dijagram Co_i - Co_v u slivu Tare

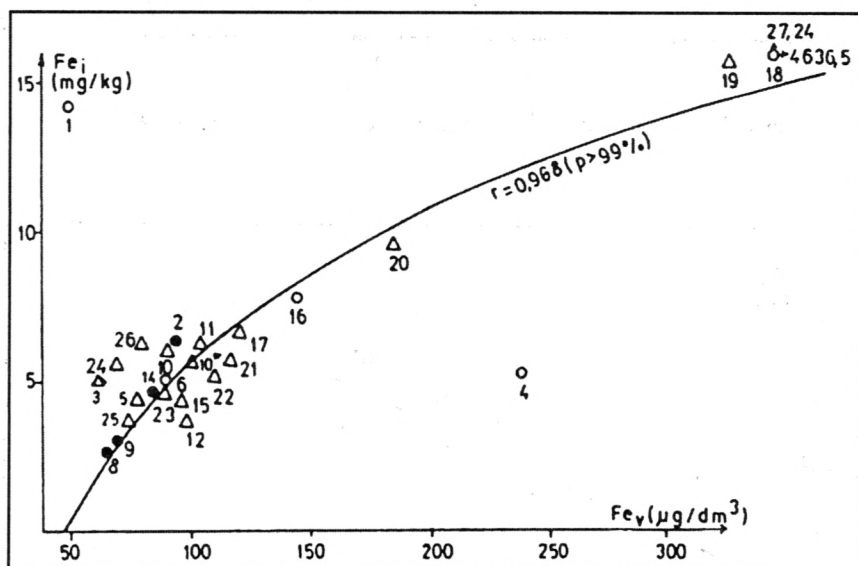


Sl.14. Adsorpciona izoterma kobalta u slivu Tare

(Sl. 14) data je izrazom: $\log[\text{Co}_i] = 0,112 \log[\text{Co}_v] + 1,392$, gdje je $K_F = 24,660 \text{ mg/kg}$, a $n = 0,112$. Regresiona prava sa koeficijentom korelacije od $r = 0,987$, statistički je značajna za $P > 99\%$.

Sorpciona ravnoteža gvožđa

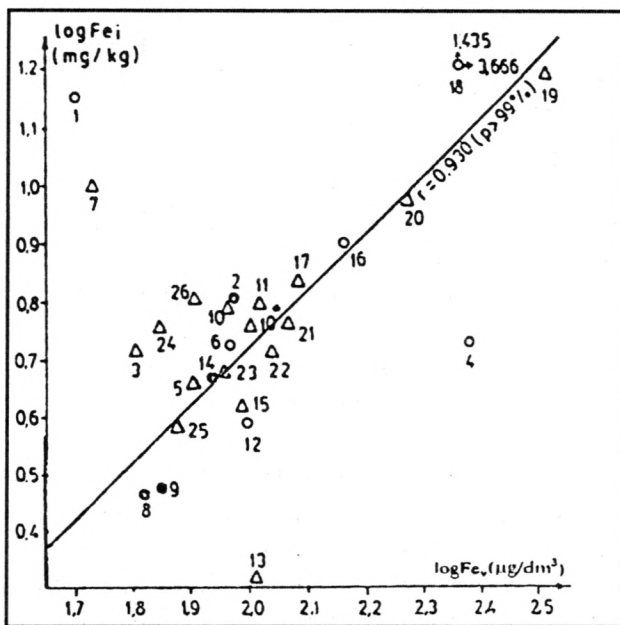
Pri posmatranju korelacionog dijagrama $\text{Fe}_i - \text{Fe}_v$ (Sl.15) primjećuje se da, ako se izuzmu tačke 1, 3, 4, 7, 13, 18, 24 i 26, između sadržaja gvožđa vezanog na izmjenjivačkim mjestima u sedimentu i njegove koncentracije u vodi postoji visoka pozitivna korelacija ($r = 0,958$), izražena u vidu logaritamske funkcije $[\text{Fe}_i] = 7,409 \ln[\text{Fe}_v] - 28,537$. Oblik ove krive, kao i kod većine prethodno ispitivanih metala, ukazuje da se u rečnom sistemu Tare može očekivati uspostavljanje sorpcione ravnoteže gvožđa.



Sl.15. Korelacioni dijagram $\text{Fe}_i - \text{Fe}_v$ u slivu Tare

Ovakvu pretpostavku potvrđuje Freundlich-ova adsorpciona izoterma konstruisana za datu populaciju uzoraka (Sl.16). Prava je statistički značajna za $P > 99\%$ ($r = 0,930$) i određena je jednačinom:

$\log[\text{Fe}_i] = 0,986 \log[\text{Fe}_v] - 1,254$ za koju je $K_F = 0,056 \text{ mg/kg}$ i $n = 0,986$.



Sl.16. Adsorpciona izoterma gvožđa u slivu Tare

Na osnovu dobijenih vrijednosti za K_F , može se zaključiti da je afinitet ispitivanih sedimenata za adsorpciju gvožđa bio znatno manji nego za druge metale. Isto tako, znatno manja rasijanost tačaka u odnosu na regresionu pravu (adsorpcionu izotermu), nego što je to npr. slučaj kod mangana, hroma i olova, ukazuje da su razlike u prirodi sedimenata, kada je u pitanju njihovo ponašanje prema gvožđu u vodi, znatno manje izražene, nego prema vodenoj frakciji prethodno navedenih metala.

ZAKLJUČAK

Ispitivanje veze između koncentracije metala u vodi i količine metala koja je bila desorbovana sa rastvorom 2M MgCl_2 (sorbovana-mobilna frakcija), pokazala je da za većinu ispitivanih metala u slivu Tare postoji ravnoteža Freundlich-ovog tipa. Najkvalitetnije adsorpcione izoterme

nađene su za bakar, hrom, cink, mangan, kobalt i gvožđe. Na osnovu postojanja sorpcione ravnoteže, može se zaključiti da sorpcioni procesi (adsorpcija, jonska izmjena) imaju najvjerovatnije dominantnu ulogu u pogledu vezivanja metala za sedimente i regulisanje njihove koncentracije u vodi, a time i njihove raspoloživosti za vodene organizme (biopristupačnost). U skladu sa tim, a imajući u vidu značaj "lako-pokretljive" frakcije ne samo u ekohemijskom, već i u geohemijskom smislu, to postojanje veze između ove frakcije, kao najmobilnije i biološki najpristupačnije frakcije metala u sedimentima i koncentracije metala u vodi u vidu statistički značajnih adsorpcionih izoterma, istovremeno ukazuje i na prirodnu očuvanost sliva Tare i odsutnost značajnijih variranja kako koncentracije metala u vodenoj sredini, tako i opšteg stanja hemizma vode, kao i osobina površine čestica sedimenata. Ovo je pored ostalog, shodno postavljenoj koncepciji istraživanja i bio jedan od ciljeva ovog rada.

Iako su mehanizmi raspodjele metala za većinu ispitivanih metala veoma slični, činjenica da jedan broj tačaka nije obuhvaćen adsorpcionim izotermama i to kod svih metala, a posebno kod kadmijuma i olova, ukazuje da procesi adsorpcije i jonske izmjene na tim tačkama nijesu presudan faktor za njihovu raspodjelu u vodenoj sredini, već je to posledica drugih faktora.

L I T E R A T U R A

1. Harrison, R. M., Lexen, D.P.H., Wilson, S.J. (1981) *Environ. Sci. Technol.* 15 (11), 1378-1383.
2. Slokovitz, E.R., Copland, D. (1981) *Geochim. Cosmochim. Acta.* 45, 181.
3. Balistrieri, L. S., Murray, J.W. (1982) *Geochim. Cosmochim. Acta.* 46, 1253.
4. Hort, B.T. (1982) Trace metals in natural water. I speciation. "Chem Austral". 49 (7), 260-265.
5. Farrah, H., Piekerling, W. F. (1986) Metalion speciation-soils and sediments. (A Review). *Ore Geology Reviews.* 1, 83-146.

6. Adriano, D.C. (1986) Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer - Verlag, New York.
7. Lawson, S.P., Steerritt, M.R., Lester, N.J. (1984) Adsorption and Complexation Meehanisms of Heauy Metal Uptake in Activated Sludge. J: Chem. Technol. Biotechnol. 34B, 253-262.
8. Pfendt, P., Purić, M. (1988) Olovo u gornjem toku rijeke Tare. XXX Savjetovanje hemičara SR Srbije. Beograd, 18-20. 01. 1988. Izvodi radova, 259.
9. Pfendt, P., Purić, M. (1992) Ekohemijska evaluacija adsorpcione ravnoteže između koncentracije teških metala u vodama i sedimentima gornjeg toka Tare. IX Jugoslovenski kongres hemije i hemijske tehnologije. Herceg Novi, 26 - 29. 05. 1992. Izvodi radova, I - 141.
10. Purić, M. (1993) Interakcija sediment/voda kao faktor hemodinamike metala u rijeci Tari. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, 1993.
11. Purić, M., Pfendt, P. (1993) Sorpcija kao faktor hemodinamike Cu, Zn i Pb u rijeci Tari i njenim pritokama. II Simpozijum "Hemija i zaštita životne sredine". Vrnjačka Banja, 09-13. 06. 1993. Izvodi radova, Abstracts, 237-238.
12. Purić, M., Pfendt, P., Polić, P. (1996) Freensenius Envir. Bull. 5, 339-344.
13. Radulović, V., Mihajlović, R. (1972) Geologija sliva rijeke Tare. Žabljak, 1972.
14. Radulović, V. (1976) Hidrogeološke i inženjersko-geološke odlike sliva Gornje Tare, s posebnim osvrtom na mogućnost prirodnog i industrijskog zagađenja. Geološki glasnik Zavoda za geološka istraživanja SRCG. Titograd, 4, 24-26.
15. Đokić, V., Perović, Z. (1981) Geološki sastav i tektonski sklop područja Tare uzvodno od Mojkovca. Geološki glasnik Zavoda za geološka istraživanja SRCG. Titograd, 9, 9-45.

Summary

Analysis of the content and distribution in space of investigated metals in the water and "easy-mobile" fraction in the sediments, point out their differently distribution in investigated sites. Besides that, in any metal, there is no explicit expressive tendency of increasing or decreasing of concentration, down the river in the investigated river basin, and all to the mouth of right tributary of Rudnica in the region Mojkovac, and after that was pointed out increased of all concentrations in Tara.

The part of the river basin in lower course from Rudnica characterize tendency of decreasing of concentration of all metals in relation of the state noticed after mouthed of this tributary.

Since it was not noticed significantly differences in the water chemism characterized by the macro components of the water, and differences in the content of metals in the water in some sites, are specificity of that sites. That specificity in the most part is conditioned by the differences in the source of metals in upper course, differently geological composition of round rocks and differently composition of river sediments of Tara and its tributaries, and by possibly local, as well as, anthropogenesis source of metals (presence of minerals in the river basin, location of depot of waste materials of Mine of "Mojkovac").

An investigation of connection between the concentration of metals in the water and content of sorption connected metals ("easy-mobile" fraction) by adsorptive isotherms, has demonstrated that for the majority of investigated metals in basin of Tara river, exists the equilibrium of Freundlich's type. The best adsorption isotherms were found for Cu, Cr, Zn, Mn and Fe.

The existences of sorption equilibrium for examined metals represent evidence that sorption of metal ions in the Tara river sediments in general, is predominating mechanism of their distribution in water environment. At the same time, this also represents a strong indication of undisturbed, natural condition of water in Basin of Tara River.