

ЦРНОГОРСКА АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЈЕТНОСТИ
ГЛАСНИК ОДЈЕЉЕЊА ПРИРОДНИХ НАУКА, 17, 2007.

ЧЕРНОГОРСКАЈА АКАДЕМИЈА НАУК И ИСКУССТВ
ГЛАСНИК ОДДЕЛЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК, 17, 2007

THE MONTENEGRIN ACADEMY OF SCIENCES AND ARTS
GLASNIK OF THE SECTION OF NATURAL SCIENCES, 17, 2007.

UDK 556.531(497.16)

Milivoje Purić,¹ Petar Pfendt²

UTICAJ MAGNEZIJUMA U VODI NA STANJE SORPCIONI RAVNOTEŽA METALA U VODENOJ SREDINI RJEČNOG SISTEMA TARE

Izvod

Da bi se što potpunije izučio hemizam voda Tare i otkrile promjene u tom hemizmu, nastale kao rezultat eventualnog zagađivanja teškim metalima, izučavan je odnos između $MgCl_2$ - frakcije („lako-pokretljiva” frakcija) metala u sedimentima i sadržaja Mg^{2+} - jona u vodi.

Kako u slivu Tare dominiraju dvije geološke cjeline i to flišni segment (A) u gornjem dijelu i krečnjački segmenti (B) u donjem toku i u kanjonu, interakcija između sedimenta i vode, razmatrana je uz uvažavanje ove geohemijske činjenice.

Rezultati istraživanja ukazuju, da postoji ili trend zavisnosti ili statistički signifikantna korelacija između sorptivno vezanih metala u sedimentu i koncentracije magnezijuma u vodi kao potencijalno - prirodnog eluenta, čime je potvrđena radna hipoteza o uticaju magnezijuma na sadržaj $MgCl_2$ - frakcije metala u sedimentima.

¹ Milivoje Purić, Prirodno-matematički fakultet, Odsjek za biologiju, Podgorica

² Petar Pfendt, Hemijski fakultet, Beograd

THE EFFECT OF MAGNESIUM IN THE WATER, ON THE STATE OF SORPTION EQUILIBRIUM OF METALS IN THE WATER MEDIUM IN THE RIVER SYSTEM OF TARA

Abstract

In order to study complete as possible water chemistry of Tara river and to discover the changes in its chemise, which originated as a result of possible pollution by heavy metals, relation between $MgCl_2$ -fraction („easy -mobile” fraction) of metal in sediments and the content of Mg^{2+} -ion in the water, has also been studied.

Since in the drainage of Tara river two geological entities are prevailing-a flysch segment (A) in upper part and limestone segment (B) in lower course and in the canyon, the interaction between the sediments and water has been observed with taking into consideration this geochemical fact.

The results of investigations have demonstrated that exist a trend of dependence or statistical significant correlation between sorption connection of metals in the sediment and the concentration of magnesium in water as potential – natural eluent and the hypothesis about influence of magnesium on content $MgCl_2$ – fraction of metals in sediments was confirmed.

UVOD

Osnovni mehanizmi putem kojih se metali zadržavaju u sedimentu su procesi sorpcije na mineralima glina, hidratisanim oksidima gvožđa i mangana, organskim supstancama, zatim procesi taloženja metala u vidu hidroksida, karbonata i sulfida, kao i procesi njihove koprecipitacije sa karbonatnim i hidroksidnim mineralima /1 - 4/. Neposredna razmjena između sedimenta i vode u zavisnosti je prije svega od pH sredine, oksido-redukcionog i jonskog potencijala, uključujući i procese difuzije, rastvaranja, taloženja, procesa sorpcije, koprecipitacije i sl.

Glavni faktori koji utiču na pokretljivost metala u sedimentima, a time i na njihovu „raspoloživost” i koncentraciju u vodenoj sredini jesu: sadržaj rastvorenih soli u vodi, promjena kiselosti, stvaranje rastvorenih kompleksa metala i razne biohemijske transformacije /5 - 10/.

Zbog kompeticije među katjonskim vrstama u pogledu njihovog vezivanja za mjesta sa negativnim naelektrisanjem koja se nalaze na površini sedimentnih čestica, sadržaj sorptivno vezanih metala u

sedimentima, može biti u znatnoj mjeri uslovljen i koncentracijom alkalnih i zemno-alkalnih metala u prirodnim vodama /6/. S obzirom na svoju rasprostranjenost u slatkovodnim sistemima, najveći značaj kao konkurentni makroelementi imaju kalcijum i magnezijum.

Radi ispitivanja da li u rečnom sistemu Tare pri postojećim koncentracijama magnezijuma u vodi, postoji uticaj ovog elementa na jonoizmjenjivačku - „lako-pokretljivu” frakciju („MgCl₂-frakcija”) metala u sedimentima, a time i na stanje sorpcione ravnoteže metala u ispitivanoj vodenoj sredini, koreliran je sadržaj magnezijuma u vodi sa jonoizmjenjivačkom - „izmjenljivom” frakcijom.

Jonoizmjenjivačkom („lako-pokretljivom”) frakcijom metala u našim istraživanjima, tretirali smo onu frakciju koja je desorbovana obradom sedimenta sa rastvorom 2M MgCl₂, a koja obuhvata jone metala adsorptivno i jonoizmjenjivački vezane za minerale glina, hidratizane okside gvožđa i mangana, organsku supstancu ili neki drugi supstrat. Ispitivana je veza između prethodno definisane frakcije metala u sedimentima i koncentracije magnezijuma u vodama kao potencijalnim prirodnim eluentom i učesnikom u ravnoteži ispitivanih metala.

Ukoliko Mg²⁺- jon učestvuje u raspodjeli jona teških metala između sastojaka sedimenta i vode, potrebno je da postoji sljedeća ravnoteža:



gdje je R - reaktivno mjesto na sedimentu.

Ako ovakva ravnoteža postoji, onda sa porastom koncentracije Mg²⁺ - jona u vodi, treba da se smanjuje koncentracija jonoizmjenjivačke frakcije metala na sedimentu, odnosno da raste koncentracija tog metala u vodi.

Kako su ranija ispitivanja sorpcione ravnoteže metala između koncentracije metala u vodi i sedimentu po ispitivanim tačkama sliva Tare /11-14/, prvenstveno posmatrana kroz različiti geološki sastav stijena sliva Tare, to je i zavisnost između sadržaja magnezijuma u vodi i metala u sedimentu razmatrana u okviru prethodno definisanih geoloških segmenata. U tom smislu dat je šematski prikaz geološkog sastava sliva Tare po uočenim segmentima (Sl. 1).

SLIVA TARE		GEOLOŠKI SASTAV PO SEGMENTIMA	
1	A	a ₁	- Klasične-flisne stijene (glina i laporci, laporoviti pješčari, sljunksvito-laporoviti krečnjaci i sl.)
9		a ₂	- Klasične i karbonatne stijene uz izvjesno učešće eruptivnih stijena i to sa desne obale Tare
15		b ₁	- Klasične i karbonatne stijene sa znatnim učešćem eruptivnih stijena, također sa desne obale Tare
20	B	b ₂	- Klasične i karbonatne stijene bez pojava eruptivnih stijena
22		b ₃	- Krute karbonatne stijene (krečnjaci i dolomiti oko 90%)
25		b ₄	- Klasične-flisne stijene (durmitorski flis)
26			

Sl 1. Šematski prikaz geološkog sastava sliva Tare

Vidi se da geološku građu čini šest manjih geoloških segmenata, koji su shodno međusobnim sličnostima, a i radi lakše interpretacije rezultata istraživanja svrstani u dva veća segmenta: segment A (a₁, a₂) koji obuhvata dio sliva od izvorišta do ušća Bjelojevića rijeke u Tari (tačke 1-15) i segment B (b₁, b₂, b₃, b₄) koji obuhvata ostali dio sliva (tačke 15-26).

Od metala su ispitivani: bakar (Cu), cink (Zn), kadmijum (Cd), olovo (Pb), hrom (Cr), mangan (Mn), kobalt (Co) i gvožđe (Fe), a osim Tare ispitivanja su obuhvatila i sva ušća njenih značajnijih pritoka.

METODIKA RADA

Uzorci vode i sedimenata su uzeti sa ukupno 26 tačaka i to 16 na Tari (T₁ - T₁₆) i 10 na ušćima njenih značajnijih pritoka. Posmatrano nizvodno, redosljed uzimanja uzoraka je bio sledeći:

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-Pu)
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 - Mojkovac | (T-10-Dp) |
| 21. Tara - Gojakovići | (T-11-G) |
| 22. Tara - Donja Dobrilovina | (T-12-D.D) |
| 23. Tara - Lever Tara | (T-13-L.T) |
| 24. Tara poslije ušća Drage | (T-14-Dr) |
| 25. Tara poslije ušća Sušice | (T-15-Su) |
| 26. Tara - Ščepan polje | (T-16-Š.P) |

Hidrografska mreža sliva Tare sa oznakama mjesta uzimanja uzoraka data je na Sl. 2.

Eksperimentalni dio

Uzimanje i priprema uzoraka vode

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

Nakon donošenja u laboratoriju, uzorci vode za određivanje teških metala su procijeđeni kroz hartiju za cijedenje Whatman - 42, koja je prethodno isprana 3%-tnom azotnom kiselinom, a zatim destilovanom i redestilovanom vodom. Filtrat je sakupljen u normalne sudove od 1000 cm³. Od toga je 500 cm³ isparavano na vodenom kupatilu do zapremine od oko 50 cm³, a zatim su ispareni do suva u čašama od 100 cm³. Suvi ostatak je rastvoren u 5 - 10 cm³ 2 M azotne kiseline i prenesen u normalne sudove od 50 cm³ koji su dopunjeni redestilovanom vodom.

Upravo sa pripremom uzoraka vode, tekla je i priprema kontrolne probe, polazeći od 500 cm³ redestilovane vode.

Sadržaj metala u uzorcima vode dat je u tabeli 1, a magnezijuma u tabeli 2.

Tabela 1. Sadržaj metala u vodama rijeke Tare

REDNI BROJ	OSMANA MJESTA UZORKOVANJA	M E T A L I (ug/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.	V	20,4	37,8	0,20	7,2	12,6	20,0	0,0	94,0
3.	T-1-U	19,4	30,8	0,00	1,4	7,2	17,0	0,0	64,0
4.	D	18,4	45,4	0,00	1,8	6,8	7,2	0,0	230,0
5.	T-2-D	15,0	25,8	0,00	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	6,0	14,8	6,6	0,0	54,0
8.	P	17,2	40,4	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	10,0	34,8	0,00	1,6	9,0	9,0	0,0	92,0
10. ^x	T-4-Pl ^M	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	0,8	18,0	0,0	105,6
12.	Br	17,5	51,8	0,10	3,3	6,6	7,4	0,0	98,0
13.	T-6-Br	10,4	44,6	0,00	3,0	12,8	15,6	0,0	104,2
14.	St	22,6	42,2	0,00	1,0	10,4	10,0	0,0	86,0
15.	T-7-St	23,4	43,6	0,00	2,0	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	25,0	50,6	0,24	5,0	13,2	7,2	0,0	122,0
18.	R	276,0	3010,0	0,85	206,5	04,0	763,0	6,0	4636,0
19.	T-9-R	50,0	115,6	0,64	17,6	26,2	42,4	1,5	320,5
20.	T-10-Dp	37,2	90,4	0,56	11,0	10,4	35,0	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.	29,0	50,4	0,22	6,0	11,0	21,6	0,000	110,5
23.	T-13-L.T.	22,4	52,3	0,20	5,0	12,0	10,1	0,0	00,0
24.	T-14-Dr	27,5	40,2	0,20	4,0	7,0	14,0	0,0	70,5
25.	T-15-Su	21,2	47,0	0,17	3,6	9,6	9,6	0,0	74,0
26.	T-16-S.P.	19,4	40,5	0,10	5,2	0,2	13,1	0,0	80,2

Tabela 2. Sadržaj magnezijuma u uzorcima voda Tare

Redni Broj	Oznaka mjesta uzorko- vanja	Mg (mg/dm ³)
1.	O	8,2
2.	V	8,0
3.	T-1-U	7,6
4.	D	8,4
5.	T-2-D	7,5
6.	S	8,2
7.	T-3-Pj	7,8
8.	P	7,8

9.	Pl	7,6
10.	T-4-Pl	8,0
10*	T-4-Pl*	7,4
11.	T-5-Sj	6,9
12.	Br	7,3
13.	T-6-Br	8,1
14.	Št	7,2
15.	T-7-Št	7,6
16.	Bj	7,2
17.	T-8-Bj	8,0
18.	R	17,6
19.	T-9-R	8,7
20.	T-10-Dp	8,2
21.	T-11-G	7,6
22.	T-12-D.D	7,4
23.	T-13-L.T	9,2
24.	T-14-Dr	8,1
25.	T-15-Su	7,6
26.	T-16-Š.P.	8,1

Uzimanje i priprema uzoraka sedimenta

Uzorci sedimenta su uzimani sa površine Echman-ovim bagerom u količini od jednog kilograma. Nakon uzimanja i odbacivanja krupnijeg materijala (kamenčići, grančice), uzorci su pakovani u plastične kese. Poslije donošenja u laboratoriju, uzorci su prvo procijeđeni kroz hartiju za cijedenje Whatman 42, koja je pripremana kako je već opisano. Sediment na filter hartiji ispiran je redestilovanom vodom do negativne reakcije filtrata na kalcijunov jon. Poslije ispiranja izvršena je homogenizacija uzoraka u porcelanskom avanu (bez sitnjenja materijala), uz uklanjanje eventualno prisutnih biljnih ostataka. Nakon homogenizacije uzorci su preneseni na plastične folije (prethodno isprane 3% - tnom azotnom kiselinom i redestilovanom vodom), a zatim je putem formiranja „šahovskih polja” izvršeno skraćivanje uzoraka. Od tako „skraćenih” uzoraka odmjeren je dio za određivanje vlage na 105°C.

Obrada uzoraka sedimenta sa rastvorom 2 M $MgCl_2$

Od vlažnih uzoraka sedimenta odmjereno je oko 50,0 g radi određivanja sorptivno vezanih metala. Za određivanje ove tzv. „lako-pokretljive” frakcije, uzorci sedimenta su tretirani rastvorom 2M $MgCl_2$, u količini od 3 cm^3/g , u čašama visokog oblika od 600 cm^3 , na sobnoj

temperaturi u trajanju od 72^h, uz povremeno miješanje. Nakon toga dobivene suspenzije su cijedene (Whatman-42) i ispirane redestilovanom vodom do negativne reakcije na hloridni jon.

Filtrati su sakupljeni u normalnim sudovima od 500 cm³. Uporedo sa obradom uzoraka sa 2M MgCl₂ postavljena je i kontrolna proba koja se sastojala od iste količine magnezijum - hlorida.

Sadržaj metala u „lako-pokretljivoj” frakciji („MgCl₂-frakcija”) ispitivanih sedimenata, dat je u tabeli 3.

Tabela 3. Sadržaj metala u MgCl₂ - frakciji u riječnim sedimentima sliva Tare (obračunato na suv sediment)

REDNI BROJ	OZNAKA MJESTA UZORKOVANJA	M E T A L I (mg/kg)							
		Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Mn	Co	Fe
1.	O	11,89	5,04	0,100	9,02	44,70	21,73	21,45	14,35
2.	U	7,00	2,65	1,807	26,59	26,07	106,11	17,38	6,40
3.	I-1-U	9,00	2,71	0,704	23,96	27,75	81,17	17,66	5,25
4.	D	6,20	3,95	0,120	22,83	27,50	94,51	20,52	5,34
5.	I-2-D	0,02	2,65	0,752	20,40	25,62	52,57	17,15	4,67
6.	S	6,20	2,08	0,520	22,96	21,82	34,44	12,62	5,34
7.	I-3-PJ	7,83	3,20	1,362	36,43	30,19	28,04	17,45	10,74
8.	P	5,03	2,01	0,711	12,84	17,30	6,06	13,26	2,97
9.	PI	5,16	1,94	0,923	13,90	17,20	6,91	13,17	3,02
10.	I-4-PI	4,54	2,40	1,367	27,04	17,97	43,95	11,47	6,27
10. ^x	I-4-PI ^M	6,18	2,54	0,402	29,45	23,20	46,65	9,25	5,00
11.	I-5-Sj	0,36	2,73	0,518	26,43	22,54	75,00	11,83	6,25
12.	Dr	7,40	3,42	0,465	25,84	20,00	48,50	14,85	3,96
13.	I-6-Dr	0,15	2,90	0,396	22,83	23,45	66,00	12,24	2,03
14.	St	7,30	3,20	0,448	20,40	20,02	35,26	10,06	4,68
15.	I-7-St	7,84	3,62	0,536	19,63	25,21	42,50	0,90	4,20
16.	Bj	10,21	4,52	0,526	39,53	27,49	92,87	15,82	7,90
17.	I-8-Bj	9,65	3,70	1,560	34,72	21,50	47,37	12,20	6,85
18.	R	132,05	10,46	8,800	104,65	51,02	215,26	36,05	27,24
19.	I-9-R	24,10	10,02	2,302	56,26	45,62	125,43	24,93	15,65
20.	I-10-Dp	15,65	0,40	1,907	42,60	37,27	100,40	22,56	9,60
21.	I-11-G	12,24	6,43	1,326	30,70	31,52	81,23	10,40	5,00
22.	I-12-D.D.	10,11	5,64	0,406	34,40	29,43	69,26	13,02	5,20
23.	I-13-L.I.	5,05	4,97	0,734	35,12	26,56	58,50	16,20	4,65
24.	I-14-Dr	0,63	4,43	0,620	23,65	18,21	32,26	15,04	5,70
25.	I-15-Su	6,40	3,79	0,726	31,40	20,40	37,60	10,00	3,05
26.	I-16-S.P.	7,52	3,00	0,602	27,20	15,06	41,73	14,20	6,45

Atomsko-apsorpciona analiza (AAS)

Određivanje sadržaja metala u ispitivanim uzorcima vode i sedimentima izvedeno je metodom AAS. Korišćeni su postupci direktne aspiracije uzoraka u plamen ili metoda grafitne ćelije u zavisnosti od koncentracije metala u uzorcima. Za određivanje korišćen je aparat „Perkin-Elmer”, M-403 sa grafitnom ćelijom „HGA-74”, uz primjenu odgovarajućih lampi sa šupljom katodom od istog proizvođača.

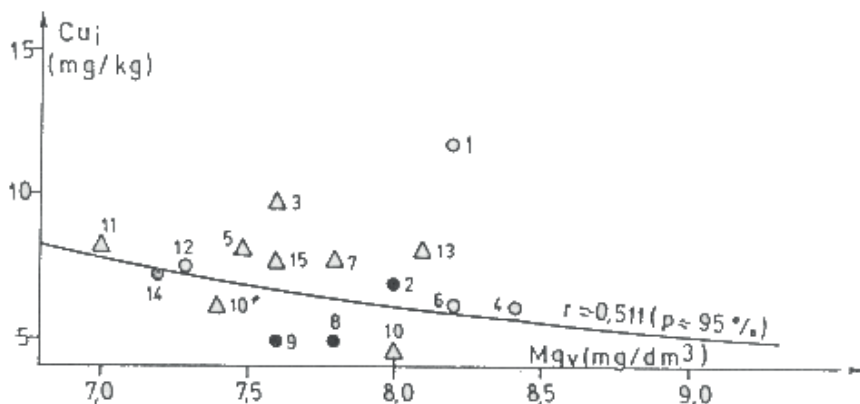
REZULTATI I DISKUSIJA

Pri ocjeni uticaja magnezijuma na stanje sorpcione ravnoteže metala u vodenoj sredini, zavisnost između koncentracije magnezijuma u vodi i sadržaja metala vezanih na izmjenjivačkim mjestima na sastojcima sedimenta, uglavnom je posmatrana samo u okviru onih tačaka koje su uključene u sorpcionu ravnotežu odgovarajućeg metala (ravnoteža između koncentracije metala u vodi i $MgCl_2$ - frakciji), s tim što su u pojedinim slučajevima uzimane u obzir i one tačke koje su na korelacionim dijagramima bile na pravcu tačaka obuhvaćenih Freundlich-ovim adsorpcionim izotermama.

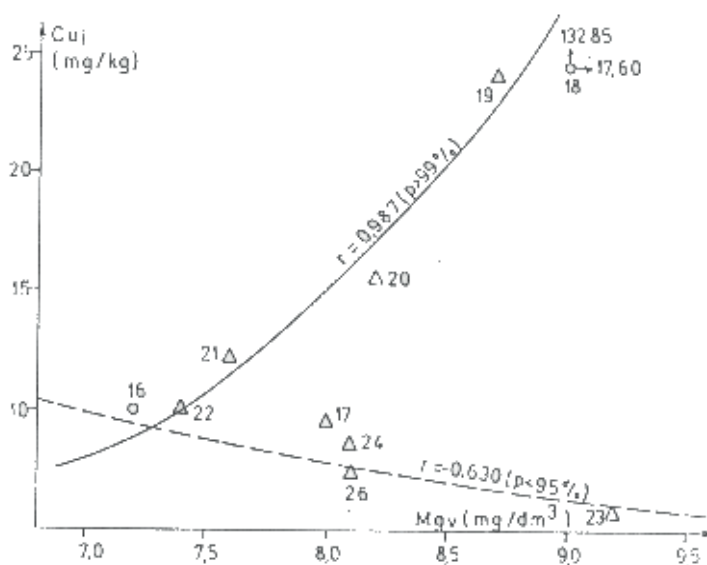
Bakar

Pri razmatranju korelacionog dijagrama Cu_i - Mg_v (Sl.3) u segmentu A primjetno je da kod većine ispitivanih tačaka postoji obrnuta proporcionalnost između magnezijuma u vodi i dijela sorptivno vezanog bakra na sedimentu. Koeficijent korelacije od 0,511 nalazi se na pragu 95%-tne značajnosti. Ovo ukazuje da sorbovani bakar u određenim djelovima sliva stoji u ravnoteži ne samo sa koncentracijom bakra u vodi već i sa svojim prirodnim eluentom Mg^{2+} -jonom.

Za razliku od segmenta A, situacija u segmentu B (Sl.4) sasvim je drugačija, s obzirom da se tu nalazi populacija uzoraka (19,20,21,22) neposredno nakon uliva Rudnice, kao jakog izvora bakra, za koju, protivno očekivanju, postoji upravna proporcionalnost između koncentracije magnezijuma u vodi i sadržaja bakra na sedimentu. Drugi dio populacije (16,17,23,25,26) pokazuje očekivanu obrnutu proporcionalnost. Za situaciju kod uzoraka nizvodno od Rudnice za sada nemamo objašnjenje.



Sl. 3. Korelacioni dijagram Cu_i-Mg_v u segmentu A

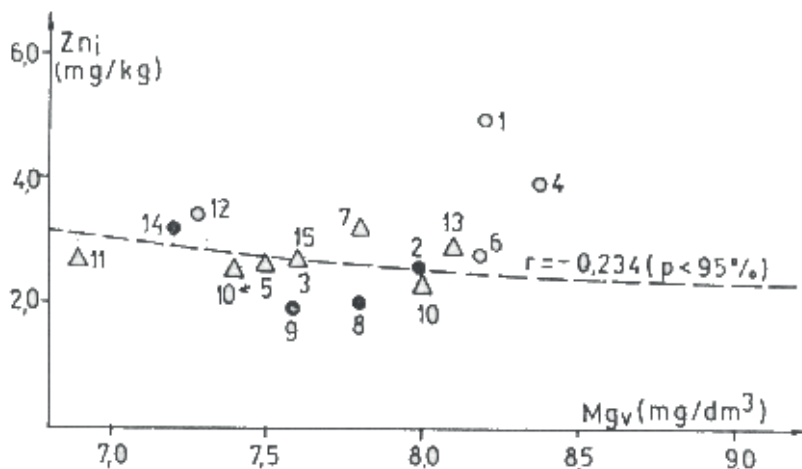


Sl. 4. Korelacioni dijagram Cu_i-Mg_v u segmentu B

Cink

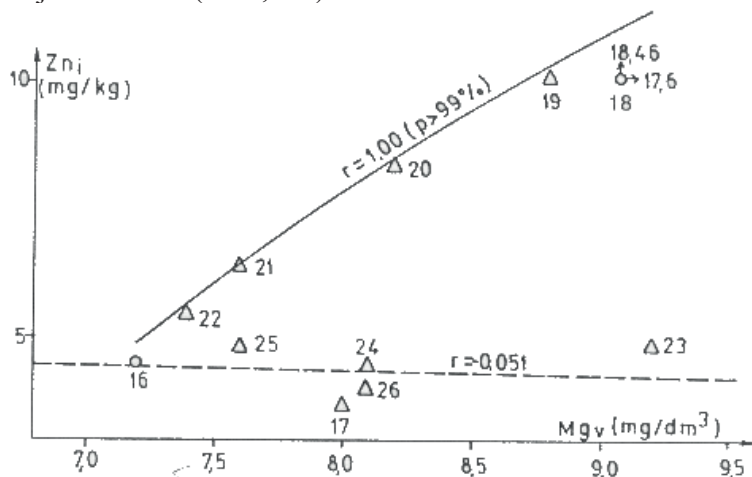
Ako se na korelacionom dijagramu Zn_i- Mg_v (Sl. 5) izuzmu tačke 1, 4 i 11, onda se ne samo za grupu tačaka 2, 6, 10, 14 i 15, koje su inače uključene u sorpcionu ravnotežu cinka, već i za cjelokupnu populaciju uzoraka uočava trend obrnute proporcionalnosti između sorptivno vezanog cinka i koncentracije magnezijuma u vodi ($r = 0,234$; $P < 95\%$).

Tačke 1 i 4 iako učestvuju u sorpcionoj ravnoteži izostavljene su, jer su očigledno udaljene od ostale populacije tačaka.



Sl. 5. Korelacioni dijagram Zn_i - Mg_v u segmentu A

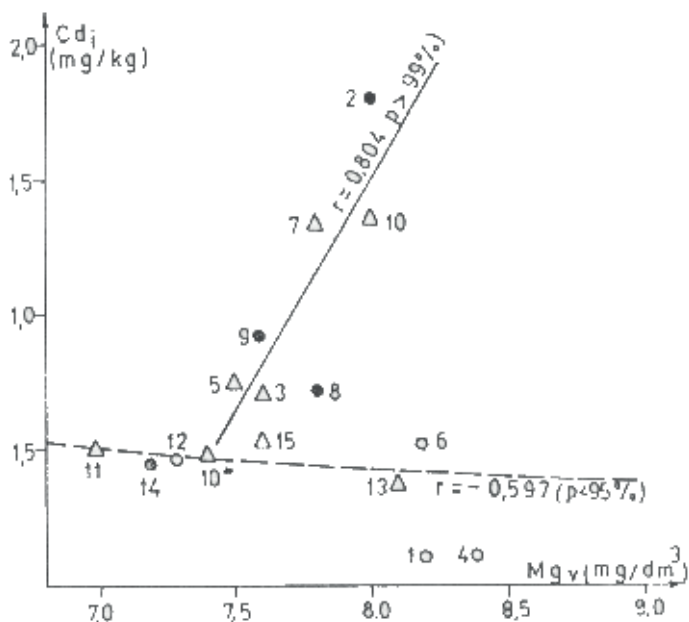
Što se tiče segmenta B (Sl.6), situacija je slična kao i kod bakra. Naime, i ovdje se pojavljuju dvije populacije, i to: jedna neposredno poslije uliva Rudnice (19, 20, 21, 22), za koju postoji statistički značajna upravna proporcionalnost ($r=1,000$; $P>99\%$), i druga (16, 17, 23, 24, 25, 26) kod koje nema zavisnosti između cinka i koncentracije magnezijuma u vodi ($r = 0,051$).



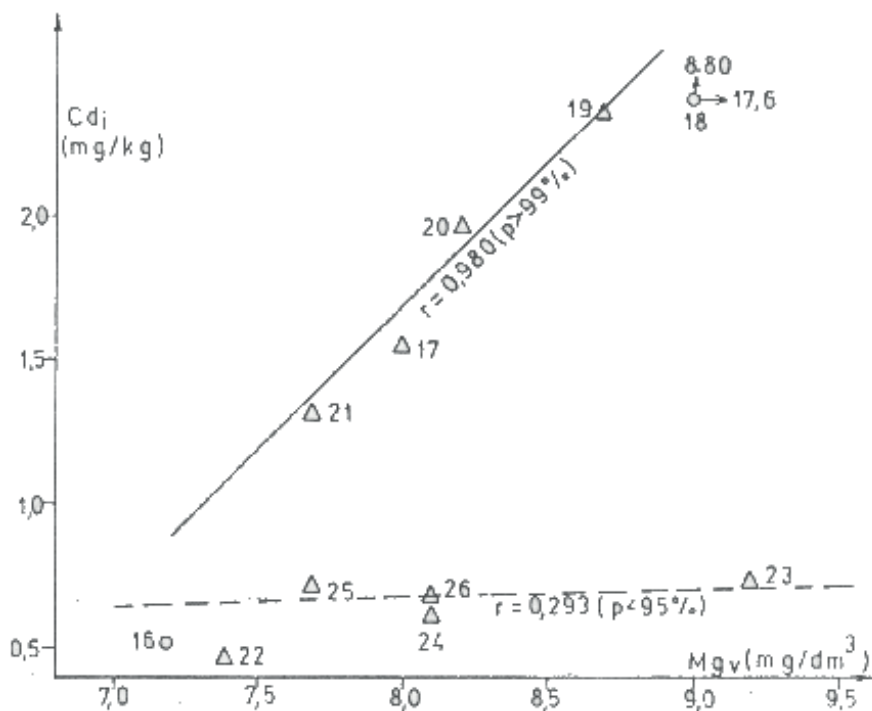
Sl. 6. Korelacioni dijagram Zn_i - Mg_v u segmentu B

Kadmijum

Ispitivanjem korelacije između kadmijuma vezanog na izmjenjivačkim mjestima na sastojcima sedimenta i koncentracije magnezijuma u vodi u segmentu A (Sl.7) nađena je za grupu tačaka 10*, 11, 12, 13,14 i 15 očekivana obrnuta proporcionalnost ($r=0,5897$; $P<95\%$). Preostala populacija uzoraka (2,3,5,7,8,9,10), koja se na pomenutom dijagramu ne korelira, ponaša se kao i uzorci neposredno poslije uliva Rudnice, tj. pokazuje statistički značajnu upravnu proporcionalnost ($r = 0,840$; $P > 99\%$).

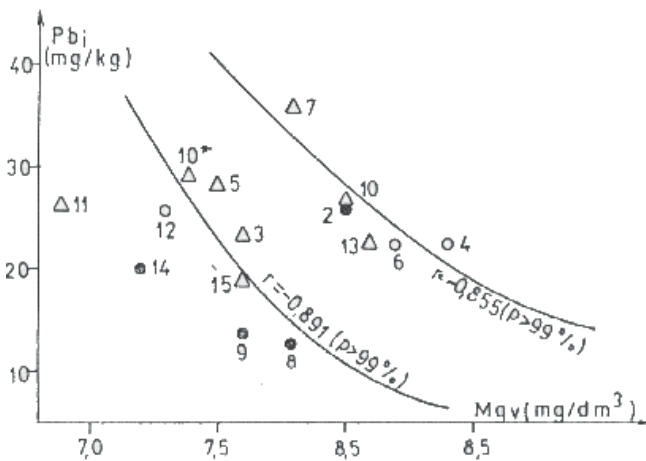

 Sl. 7. Korelacioni dijagram Cd_i, Mg_v u segmentu A

Kod segmenta B (Sl. 8) vidi se da se situacija kod tačaka 19, 20, 21 i 22, kao i u slučaju bakra i cinka, ponavlja ($r = 0,980$; $P > 99\%$), dok za ostalu grupu tačaka zavisnost između izmjenljivo vezanog kadmijuma na sedimentu i magnezijuma u vodi nema statističku značajnost ($r = 0,243$; $P<95\%$).

Sl. 8. Korelacioni dijagram Cd_i - Mg_v u segmentu B

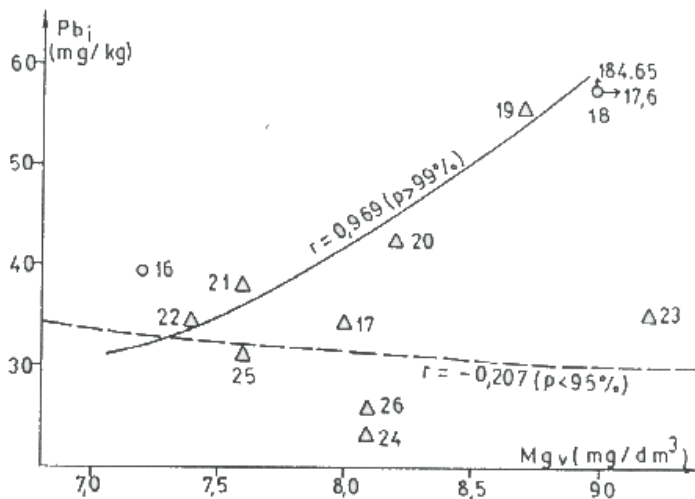
Olovo

Pri analizi korelacionog dijagrama Pb_i - Mg_v (Sl.9) koja se odnosi na segment A, zapaža se da tačke koje su uključene u sorpcionu ravnotežu olova (2, 6, 8, 9 i 15) pripadaju dvjema subpopulacijama uzoraka. Prva, koja obuhvata tačke 2, 4, 6, 7, 10 i 13, i druga, kojoj pripadaju uzorci 1, 3, 5, 8, 9, 10*, 12, 15. Za obje navedene populacije postoji visoka negativna korelacija između izmjenljivo vezanog olova u sedimentu i magnezijuma u vodi, što ukazuje da u ovom segmentu magnezijum predstavlja značajan faktor u pogledu raspodjele olova u vodenoj sredini ovog dijela sliva Tare.



Sl. 9. Korelacioni dijagram Pb_i - Mg_v u segmentu A

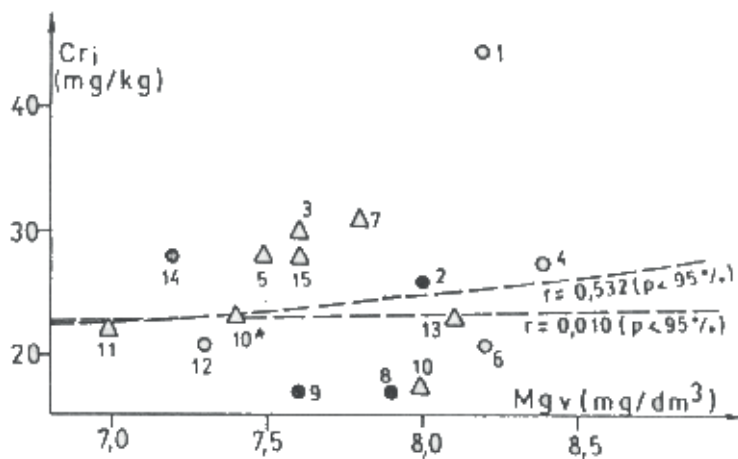
Pri ispitivanju zavisnosti ovih elemenata u segmentu B (Sl.10), primjetno je da za subpopulaciju tačaka 19, 20, 21 i 22 postoji visoka pozitivna korelacija ($r=0,969$; $P>99\%$), a kod preostalih tačaka postoji trend obrnute proporcionalnosti ($r=-0,207$) između olova i magnezijuma, slično kao i u slučaju bakra i cinka. Sve ovo ide u prilog prethodno iznesenoj konstataciji da magnezijum kao prirodni eluent metala značajnije utiče na uspostavljanje sorpcione ravnoteže olova u ispitivnom slivu.

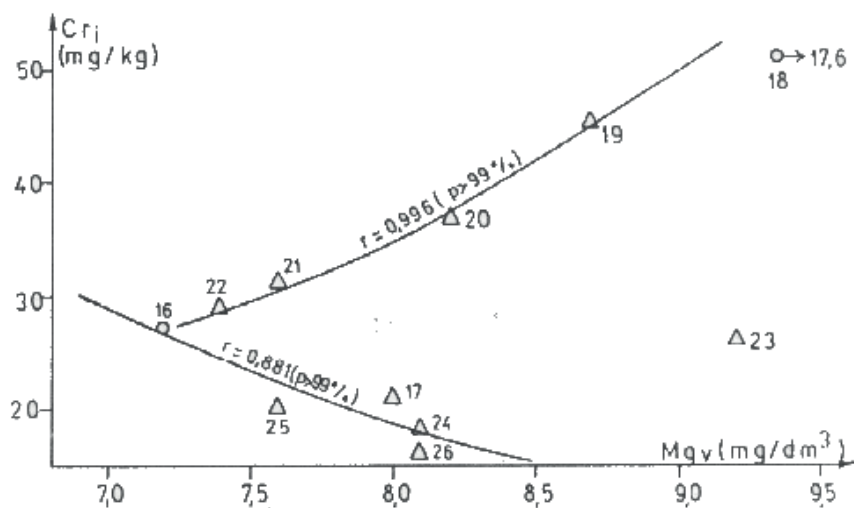


Sl. 10. Korelacioni dijagram Pb_i - Mg_v u segmentu B

Hrom

Niske vrijednosti, a uz to i suprotni predznaci korelacionih koeficijenata na dijagramu Cr_i - Mg_v (Sl.11), kako za tačke koje su obuhvaćene adsorpcionom izotermom hroma (ravnotežne tačke 2, 6, 7, 11, 12, 15) tako i za čitavu populaciju uzoraka u segmentu A, sa izuzetkom tačke 1 ($r=0.010$), upućuju na zaključak da ne postoji međusobna zavisnost između „lako-pokretljive” frakcije hroma u sedimentu i koncentracije magnezijuma u vodi. Nasuprot tome, dijagram na Sl. 12, kojim je prikazan odnos između ovih elemenata u segmentu B, pokazuju da se uticaj magnezijuma u vodi na stanje sorpcione ravnoteže hroma u ovom segmentu ne može isključiti. Naime, na korelacionom dijagramu među naznačenim tačkama, od kojih je svaka uključena u sorpcionu ravnotežu hroma, uočavaju se, kao uostalom i kod ostalih metala, dvije populacije uzoraka kod kojih je zavisnost između sorptivno vezanog hroma i koncentracije magnezijuma u vodi sasvim različita. Dok kod grupe tačaka 19, 20, 21 i 22 postoji visoka pozitivna korelacija ($r=0,881$; $P>99\%$), dotle kod ostalih tačaka, ako s izuzme tačka 23, postoji statistički značajna obrnuta proporcionalnost, što predstavlja jaku indicaciju o uticaju magnezijuma na uspostavljanje sorpcione ravnoteže hroma na navedenim tačkama.

Sl. 11. Korelacioni dijagram Cr_i - Cr_v u segmentu A

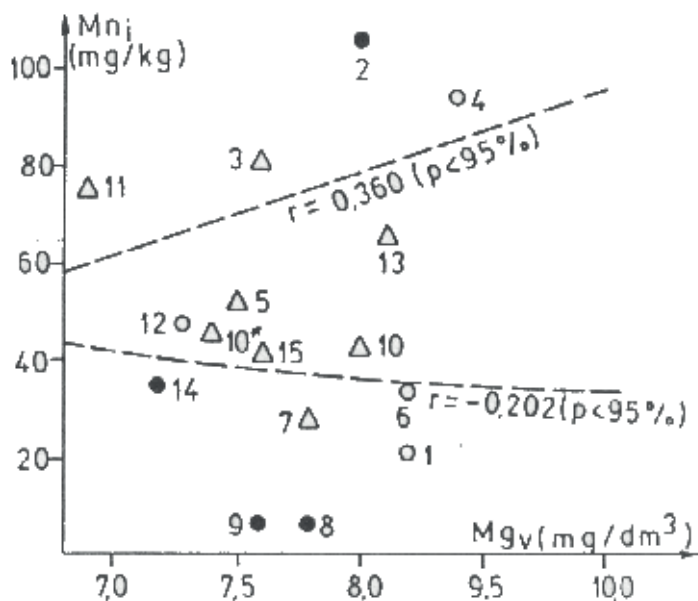

 Sl. 12. Korelacioni dijagram Cr_i - Mg_v u segmentu B

Mangan

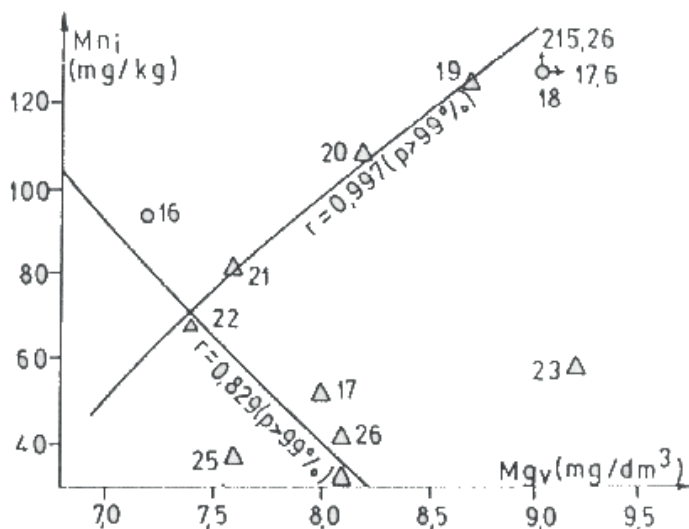
Izvesna rasijanost tačaka na korelacionom dijagramu Mn_i - Mg_v (Sl.13), koji se odnosi na segment A, ukazuje da ne postoji međusobna zavisnost između sorptivno vezanog mangana u sedimentu i koncentracije magnezijuma u vodi. Međutim, i ovdje se uočavaju dvije odvojene populacije, i to: jedna koja obuhvata ravnotežne tačke 6,7,10,10*, 14,15 i nalazi se u oblasti nižih, i druga koja obuhvata tačke 2,3,5,11,12,13 i nalazi se u oblasti viših koncentracija ovog metala. Za prvu populaciju primjetan je trend upravne proporcionalnosti između koncentracija mangana i magnezijuma. S obzirom da se tačke 1 i 3, kao što se vidi na korelacionom dijagramu, nalaze u blizini, kao i na pravcu navedenih populacija tačaka, moguće je da i one pripadaju tim populacijama. U tom slučaju trendovi obrnute, odnosno upravne proporcionalnosti, bili bi znatno izraženiji, što pokazuju i vrijednosti koeficijenata korelacije ($r_1 = -0,484$; $r_2 = 0,510$).

Ispitivanjem zavisnosti između mangana i magnezijuma po ispitivanim tačkama u segmentu B (Sl.14) takođe se uočavaju dvije populacije tačaka: jedna, kojoj pripadaju uzorci nizvodno od uliva Rudnice (19,20,21,22), za koje postoji statistički značajna pozitivna korelacija ($r = 0,997$; $P > 99\%$) između mangana i magnezijuma, i druga, koja obuhvata sve ostale tačke, a za koje ako se izuzme tačka 23, postoji statistički značajna obrnuta proporcionalnost između ovih elemenata ($r = -0,829$;

$P < 99\%$), što predstavlja indicaciju da na pojedinim tačkama ovog sliva sorbovani mangan stoji u ravnoteži ne samo sa svojom vodenom frakcijom već dijelom i sa postojećom koncentracijom magnezijuma u vodi.



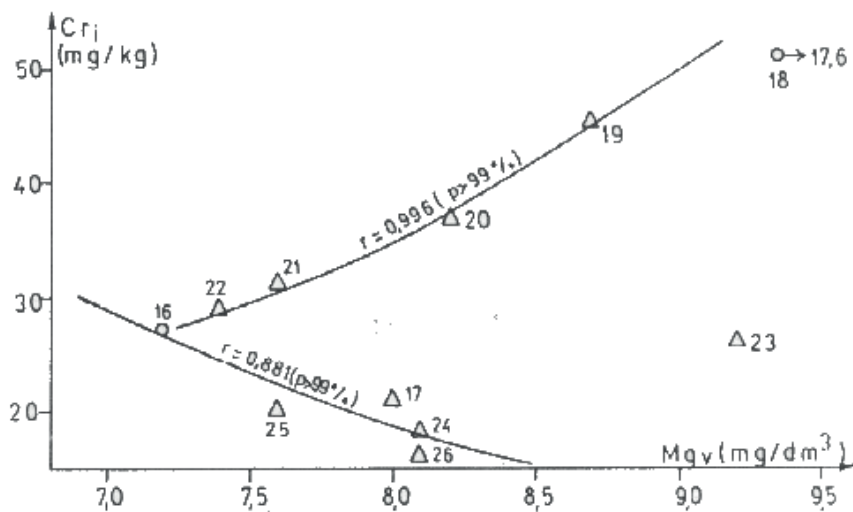
Sl. 13. Korelacioni dijagram Mn_i - Mg_v u segmentu A



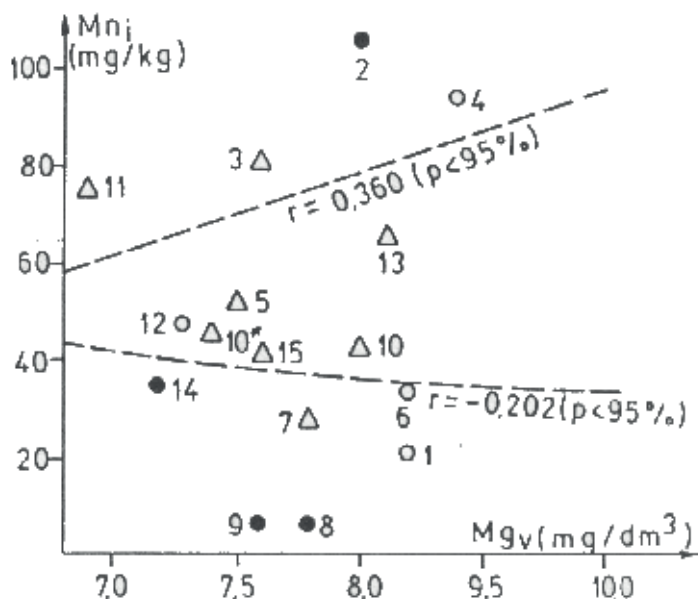
Sl. 14. Korelacioni dijagram Mn_i - Mg_v u segmentu B

Kobalt

Imajući u vidu okolnost da kobalt nije nađen u uzorcima vode koji pripadaju segmentu A, uticaj magnezijuma na stanje eventualne sorpcione ravnoteže ovog metala u navedenom segmentu nije mogao biti razmatran. Ipak, ispitivana je veza između izmjenljivo vezanog kobalta i koncentracije magnezijuma u vodi, posmatrajući pri tome cjelokupnu populaciju uzoraka koji pripadaju ovom segmentu. Raspored tačaka na korelacionom dijagramu Co_i - Mg_v (Sl.15), kao i niska vrijednost koeficijenta korelacije ($r=0,488$; $P<95\%$), ukazuju da ne postoji njihova međusobna zavisnost.

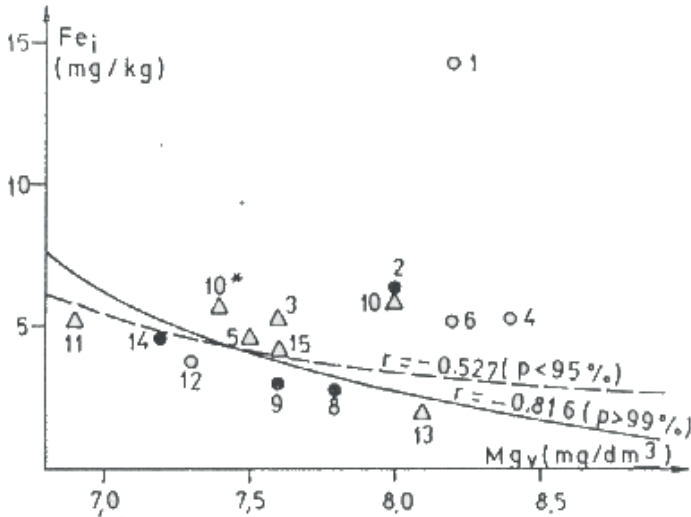

 Sl. 15. Korelacioni dijagram Co_i - Mg_v u segmentu A

Ispitivanjem zavisnosti ovih elemenata u segmentu B (Sl.16) uočava se da u okviru grupe tačaka 19,20,21,22 (na kojima je inače, osim tačke 18, kobalt jedino nađen u uzorcima vode) postoji statistički značajna upravna proporcionalnost ($r=0,963$ $P>99\%$), dok kod preostale populacije zavisnost nije statistički značajna.

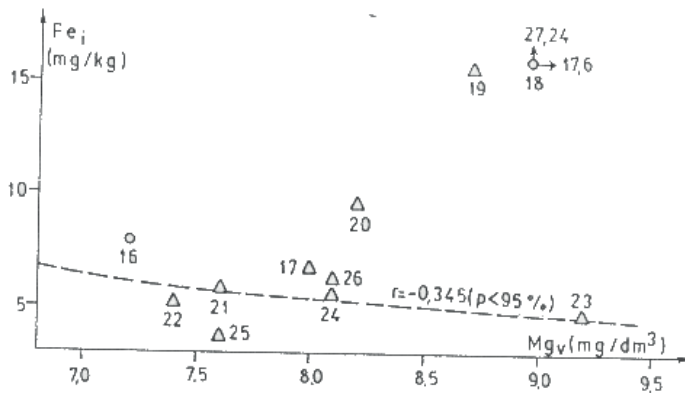
Sl. 16. Korelacioni dijagram Co_i-Mg_v u segmentu B

Gvožđe

Analizom korelacionog dijagrama Fe_i-Mg_v u segmentu A (Sl.17) utvrđeno je da u okviru populacije tačaka 3,5,6,8,9,10*,11,12,13,14,15, koja u stvari predstavlja tačke uključene u sorpcionu ravnotežu gvožđa, postoji značajan trend obrnute proporcionalnosti između sadržaja ovog metala vezanog na izmjenjivačkim mjestima u sedimentu i koncentracije magnezijuma u vodi ($r=-0,527$; $P<95\%$). Bez tačke 1, koja, kao što se vidi na dijagramu, odstupa od ostalih tačaka zbog znatno više koncentracije magnezijuma, ispitivana zavisnost je statistički značajna ($r=-0,816$; $P>99\%$). Slična se situacija zapaža i u segmentu B. Naime, ako se na korelacionom dijagramu (Sl.18) izuzmu tačke 19 i 20 zbog znatno više koncentracije gvožđa, uočava se da za ostalu grupu tačaka postoji trend obrnute proporcionalnosti između sadržaja ovog metala i koncentracije magnezijuma u vodi ($r=-0,345$; $P<95\%$).



Sl. 17. Korelacioni dijagram Fe_i-Mg_v u segmentu A



Sl. 18. Korelacioni dijagram Fe_i-Mg_v u segmentu B

Na osnovu ispitivanih korelacija, uočeno je da u okviru većine tačaka, koje su obuhvaćene sorpcionim ravnotežama odgovarajućih metala, postoji ili trend zavisnosti ili statistički signifikantna korelacija između sorptivno vezanih metala u sedimentu i koncentracije magnezijuma u vodi, što predstavlja značajnu indikaciju o uticaju magnezijuma na uspostavljanje sorpcione ravnoteže tih metala u vodenoj sredini. Za sada se pouzdano nije moglo utvrditi da li je taj uticaj na pojedinim tačkama direktan, ili se odvija preko nekog geohemijskog mehanizma. U svakom slučaju, statistički značajna obrnuta proporcionalnost između sorbovanih metala na sastojcima sedimenta i koncentracije magneziju-

ma u vodi u okviru određenih ravnotežnih tačaka ide u prilog zaključku da na tim tačkama sorbovani metali stoje u ravnoteži ne samo sa njihovom odgovarajućom koncentracijom u vodi već i sa magnezijumom kao potencijalnim prirodnim eluentom i učesnikom u tim ravnotežama.

Vrijednosti koeficijenta korelacije između sadržaja metala u „MgCl₂ - ekstraktu” i koncentracije magnezijuma u vodi sumarno su prikazani u Tabeli 4.

Tabela 4. Korelacija metala u „MgCl₂ - ekstraktu” i magnezijuma u vodi.

Me	SEGMENT A		SEGMENT B	
	BROJ UZOR.	r	BROJ UZOR.	r
Cu	13	-0,511*	6	-0,635
			4	0,987**
Zn	13	-0,234	6	-0,051
			4	1,000**
Cd	6	-0,597	4	0,293
	7	0,804**	4	0,980**
Pb	8	-0,891**	6	-0,207
	6	-0,855**	4	0,969**
Cr	15	0,010	6	-0,881**
	6	0,352	4	0,996**
Mn	6	-0,202	5	-0,829**
	6	0,360	4	0,997**
Co	15	0,488	6	0,362
			4	0,963**
Fe	10	-0,816**	8	-0,345
	11	-0,527		

* Statistički značajna korelacija, $P > 95\%$.

** Statistički značajna korelacija, $P > 99\%$.

Iz tabele se vidi da je očekivana obrnuta proporcionalnost između sadržaja metala vezanih na izmjenjivačkim mjestima na sastojcima sedimenata i koncentracije magnezijuma u vodi, što se tiče segmenta A, najviše izražena u slučaju olova, gvožđa i bakra, a u segmentu B, kod hroma, mangana i bakra. Takođe je primjetno da gotovo kod svih metala na određenom broju tačaka, a kod hroma i kobalta (u segmentu A) i za čitavu populaciju, postoji, mimo očekivanja, ne samo trend upravne proporcionalnosti, već i statistički značajna pozitivna korelacija. Ovo je posebno izraženo u segmentu B, gdje na tačkama neposredno poslije uliva desne pritoke Rudnice (19,20,21,22) za sve metale osim gvožđa, postoji visoka pozitivna korelacija prema magnezijumu u vodi, što se kao što je već ukazano, za sada ne može sa sigurnošću objasniti.

ZAKLJUČAK

Ispitivanje uticaja magnezijuma na stanje sorpcionih ravnoteža metala u vodenoj sredini rečnog sistema Tare pokazalo je, da za većinu tačaka koje su obuhvaćene adsorpcionim izotermama postoji ili trend obrnute proporcionalnosti, ili statistički signifikantna obrnuta proporcionalnosti između sorptivno vezanih metala u sedimentu i koncentracije magnezijuma u vodi. Na tim tačkama sorbovani metali stoje u ravnoteži ne samo sa svojom odgovarajućom koncentracijom u vodi, već i sa koncentracijom magnezijuma kao potencijalnim prirodnim eluentom i učesnikom u tim ravnotežama.

Ovakva zavisnost u segmentu A najviše je izražena u slučaju bakra, olova i gvožđa, a u segmentu B, kod bakra, hroma i mangana. Ovi nalazi potvrđuju radnu hipotezu o istovremenom uticaju magnezijuma u vodi na koncentraciju „MgCl₂-frakcije” metala u sedimentu i mogu biti od značaja kod interpretacije MgCl₂ - frakcije u okviru sekvencijalne ekstrakcione analize sedimenata.

Međutim, suprotno očekivanju, utvrđena je i statistički upravna proporcionalnost kod skoro svih sorptivno vezanih metala sa koncentracijom magnezijuma u okviru nekih subpopulacija uzoraka, a naročito onih neposredno nakon uliva Rudnice. Za ovu pojavu za sada se nije moglo naći odgovarajuće objašnjenje.

LITERATURA

- [1.] Forstner, U. (1976): Metal concentrations in fresh water sediments-natural background and cultural effects. Proc.inter Symp., Amsterdam, Netharalandes, 6-10, 94-103.
- [2.] Forstner, U. (1983): Types of binding of heavy metals in sediments and sludges: Sorption, mobilisation, chemical extraction and bioavailability. Fresenius Z. Anal. Chem., 316, 604-611.
- [3.] Balistrieri, L.S., Murray, J.W. (1982): The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1253.
- [4.] Leckie, J.O., James, R.O. (1974): Control mechanisms for trace metals in natural waters. In: Aqueous - Environmental chemistry of metals, (Ed.Rubin, A.J.), Ann. Arbor, Michigan, 1-76.
- [5.] Davis, J.A., Leckie, J.O. (1978): Effect of Adsorbed Complexing Ligands of Trace Metal Uptake by Hydrous Oxides. Environ. Sci. Technol., 12 (12), 1309-1315.
- [6.] Farrah, H., Piehering, W. F.(1986). Metal on speciation-soils and sediments. (A Review). Ore Geology Reviews. 1, 83-146.
- [7.] Keren, R.O., Connor, G.A. (1983): Stroncium adsorption by noncalcareous soil exchangeable ions and solution composition effects. Soil Sci, 135, 308-315.
- [8.] Cristensen, T.H. (1984): Cadmium soil sorption at low concentrations: I Effect of limer cadmium led, pH and calcium. Water, Air and Soil Pollution, 21, 105-114.
- [9.] Beveridge, A., Pichering, V.W. (1983): The influence of surfactant of the adsorption of heavy metal ions by clay. Water. Res., 17, 215-225.
- [10.] Trefry, J.H., Metz, S. (1984): Selective leaching of trace metals from sediments as a function of pH. Anal.Chem., 56, 745-749.
- [11.] Pfenđt, 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.
- [12.] Purić, M., Pfenđt, P. (1993). Sorpcija kao faktor hemodinamike metala u rijeci Tari i njenim pritokama. II Simpozijum „Hemija i zaštita životne sredine”. Vrnjačka Banja. 09 - 13. 06. 1993. Izvodi radova, Abstracts, 237 - 238.
- [13.] Purić, M. (1993). Interakcija sediment/voda kao faktor hemodinamike metala u rijeci Tari. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, 1993.
- [14.] Purić, M., Pfenđt, P., Polić, P. (1997): Effects of Tributaries of River - Water - Sediment Interactions: A multi dimensional Presentation. Geosciences and Water resources: Environmental Data modeling. ICSU CODATA. (Ed.C.Bardinet, J.-J.Royer). Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Budapest; Hong Kong; London; Milan; Paris; Santa Clara; Singapore; Tokyo; Springer, 51-55.