

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Milena Lj. Radomirović

**ZAGAĐENJE POVRŠINSKOG SEDIMENTA
BOKOKOTORSKOG ZALIVA TEŠKIM
METALIMA I RADIONUKLIDIMA I
PROCENA RIZIKA USLED NJIHOVE
BIODOSTUPNOSTI**

doktorska disertacija

Beograd, 2021.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Milena Lj. Radomirović

**POLLUTION AND RISK ASSESSMENT OF
THE SURFACE SEDIMENT OF THE BOKA
KOTORSKA BAY WITH HEAVY METALS
AND RADIONUCLIDES DUE TO THEIR
BIOAVAILABILITY**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021.

Mentor:

Dr Antonije Onjia, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Aco Janićijević, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Lato Pezo, naučni savetnik
Institut za opštu i fizičku hemiju, Beograd

Dr Milica Vasić, viši naučni saradnik
Institut za ispitivanje materijala, Beograd

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Ova disertacija je rezultat istraživanja na Katedri za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i realizovana je u okviru projekta integralnih i interdisciplinarnih istraživanja "Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja", Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (broj projekta III43009). Stoga bih želela da izrazim veliku zahvalnost rukovodnicu projekta, prof. Dr Antoniju Onjii, koji mi je pružio priliku da završim doktorsku disertaciju i omogućio uslove za rad i napredovanje. Pored navedenog, iskrenu zahvalnost mu dugujem i na stručnim savetima i pomoći prilikom objavljivanja radova u međunarodnim časopisima.

Pre svih, najveću zahvalnost želim da uputim prof. Dr Slavki Stanković koja je pokrenula temu istraživanja i koja mi je svojim sveobuhvatnim stručnim savetima, znanjem i iskustvom, korisnim diskusijama, kao i velikom podrškom i usmeravanjem, pomogla pri izradi ove doktorske disertacije.

Posebno želim da se zahvalim Dr Milici Vasić sa Instituta za ispitivanje materijala (IMS) i Dr Latu Pezu sa Instituta za opštu i fizičku hemiju na saradnji, pomoći, diskusijama, savetima i ljubaznosti. Delom istraživanja vezanim za određivanje raspodele veličine čestica i sadržaja makro i mikroelemenata u ispitivanim uzorcima sedimenta bio je pod nadzorom i rukovodstvom Dr Milice Vasić, a u okviru projektnog zadatka pod nazivom „Proizvodnja opekarskih proizvoda poboljšanih svojstava na bazi primarnih i sekundarnih sirovina“ III 45008 („Razvoj i primena multifunkcionalnih materijala na bazi domaćih sirovina modernizacijom tradicionalnih tehnologija“).

Zahvaljujem svim članovima komisije na posvećenom vremenu i savetima tokom izrade disertacije.

Veoma sam zahvalna rukovodstvu, kolegama i osoblju Instituta za ispitivanje materijala u Beogradu, kao i laboratoriji Anahem u Beogradu, na dragocenoj pomoći, tehničkoj podršci i timskom radu u realizaciji eksperimentalnog dela rada.

Milena Radomirović

Zagađenje površinskog sedimenta Bokotorskog zaliva teškim metalima i radionuklidima i procena rizika usled njihove biodostupnosti

REZIME

Površinski morski sediment uzorkovan u decembru 2019. godine na dvanaest lokacija u Bokotorskom zalivu, analiziran je primenom različitih instrumentalnih metoda u cilju postizanja hemijske, teksturalne i radiološke karakterizacije sedimenta. Određen je sadržaj deset oksida i dvadeset šest elemenata (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , i As, Ba, Br, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Se, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr), dodatnih teških metala (Cd, Hg), radionuklida (^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U , ^{137}Cs) i njihova prostorna raspodela u zalivu. Pre instrumentalnih analiza, određene su fizičko-hemijske karakteristike sedimenta, poput granulometrijskog sastava, sadržaja organske materije i karbonata.

U okviru doktorske disertacije, jedan deo istraživanja odnosio se na procenu ekološkog i radiološkog rizika za period 2019. godine. Za procenu ekološkog statusa sedimenta primenjeni su individualni indeksi, poput faktora obogaćenja (EF), geoakumulacionog indeksa (I_{geo}), faktora kontaminacije (C_f), zatim i kompleksni indeks, kao što je indeks opterećenja zagađenjem (PLI); koji su se zasnivali na vrednostima potencijalno toksičnih elemenata (Al, Fe, Mn, Cr, Zn, Ni, Cu, Pb, As, Co, U). Primenom individualnih indeksa zagađenja (EF , C_f , I_{geo}), okriveno je umereno i umereno-do-jako zagađenje u Tivatskom zalivu za većinu teških metala (Ni, Cr, Zn, Cu, As i Pb), što je ukazalo na očigledan uticaj antropogenih aktivnosti koji je doprineo kontaminaciji sedimenta. Primenom PLI , utvrđen je ukupan obim opterećenja teških metala za svaku lokaciju, čime je ukazano na visok nivo zagađenja na lokaciji Bijela brodogradilište. Metode multivarijacione statističke analize istakle su sličnosti odnosno razlike u distribuciji pojedinih ispitivanih elemenata u skladu sa njihovim poreklom.

Da bi se obezbedila radiološka procena rizika morskih sedimenata u 2019. godini, najpre je izvršena analiza sadržaja prirodnih radionuklida (^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U) i tehnogenog cezijuma (^{137}Cs). Primijenjeno je nekoliko dobro utvrđenih parametara (doza zračenja i indeksa), i to spoljašnjih hazard indeksa: ekvivalent aktivnosti radijuma (Ra_{eq}), ukupna apsorbovana doza (D), eksterni hazard indeks (H_{ex}), rizik od nastanka kancera tokom života ($ELCR$); i unutrašnjih hazard indeksa: interni hazard indeks (H_{in}), godišnja efektivna doza ($AEDE$), godišnji ekvivalent gonadne doze ($AGDE$), i indeks iskorišćenja aktivnosti (AUI). Rezultati dobijenih indeksa ukazuju na to da je rizik usled gama zračenja u ispitivanom području u okviru prihvatljivog nivoa. Mape prostorne raspodele radionuklida upućivale su na izraženiju primordijalnu radioaktivnost u unutrašnjem delu zaliva. Korelaciona i klusterska analiza otkrile su snažnu povezanost između primordijalnih radionuklida i većine makroelemenata i napravile jasnu razliku između ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U i ^{137}Cs .

Drugi deo ovog istraživanja predstavljao je sveobuhvatnu procenu statusa kvaliteta sedimenta, odnosno procenu potencijalne kontaminacije sedimenta. Evaluacija sedimenta izvršena je uporednom analizom vrednosti razmatranih pokazatelja ekološkog rizika i indeksa zagađenja, praćenih na četrdeset lokacija u Bokotorskom zalivu u različitim sezonama u periodu od 2005. do 2019. godine. U cilju procene potencijalnog ekološkog rizika, ekotoksičnosti sedimenta, identifikacije nivoa toksičnosti i ukupnog opterećenja kontaminacije razmatranih teških metala (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe), primenjeni su indeksi poput indeksa opterećenja

zagađenjem (*PLI*), indeksa potencijalnog ekološkog rizika (*RI*), prosečnog ERM kvocijenta (*MERMQ*), indeksa toksičnog rizika (*TRI*) i indeksa jačine kontaminacije (*CSI*). Nekoliko žarišta u zalivu vizuelno su predstavljena prostornom distribucijom ovih indeksa zagađenja, ukazujući da je sediment u Tivatskom zalivu bio najzagađeniji u okviru ispitivanog područja. Utvrđen je prosečni doprinos pojedinih metala u ukupnom riziku, predstavljen sledećim redosledom: Cd > Hg > As > Pb > Ni > Cu > Cr > Zn. S obzirom na najveći doprinos ukupnom riziku, prisustvo Cd predstavlja prioritet usled toksičnosti koji izaziva veliku zabrinutost u okviru ekosistema zaliva. Na osnovu rezultata, postoji opadajući trend vrednosti sadržaja Hg zabeležen u periodu od 2005. do 2019. godine.

Na osnovu rezultata dobijenih indeksima zagađenja ukazano je na Tivatski zaliv kao najzagađeniji deo ispitivanog područja, kako za 2019. godinu, tako i za istraživani period od 2005. do 2019., što je potvrđeno i metodama multivarijacione analize. Multivarijacione statističke metode podržale su primenu smanjenog broja kompleksnih indeksa, s obzirom da je većina njih upućivala na relativno slične zaključke u proceni rizika.

Ključne reči: Kvalitet morskog sedimenta; Indeksi zagađenja; Parametri radiološkog rizika; Teški metali; Radioaktivnost; Multivarijaciona statistička analiza; Bokotorski zaliv

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

Pollution and risk assessment of the surface sediment of the Boka Kotorska Bay with heavy metals and radionuclides due to their bioavailability

ABSTRACT

Marine surface sediment sampled in December 2019 at twelve locations in the Boka Kotorska Bay was analyzed using different instrumental methods to achieve chemical, textural and radiological characterization of sediment. The content was determined for ten oxides and twenty-six elements (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , As, Ba, Br, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Se, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr), heavy metals (Cd, Hg), radionuclides (^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U , ^{137}Cs) was determined, as well as their spatial distribution in the Bay. Before instrumental analysis, physico-chemical characteristics of the sediment were determined, such as granulometric composition, organic matter content and carbonate content.

Within the doctoral dissertation, one part of the research referred to the assessment of environmental and radiological risk for the period 2019. Individual indices, such as enrichment factor (EF), geoaccumulation index (I_{geo}), contamination factor (C_f); and complex index, such as pollution load index (PLI), were applied to assess the ecological status of the sediment, which were based on the values of potentially toxic elements (Al, Fe, Mn, Cr, Zn, Ni, Cu, Pb, As, Co, U). Moderate and moderate-to-strong pollution has been identified in the Tivat Bay for most heavy metals (Ni, Cr, Zn, Cu, As and Pb) using the individual pollution indices EF , C_f and I_{geo} , which indicated the obvious impact of anthropogenic activities that contributed to sediment contamination. Combining the number of analyzed heavy metals, PLI determined the total heavy metal load for each site, indicating a high level of pollution at the site Bijela shipyard. The multivariate statistical analysis highlighted the similarities and differences in the distribution of individual examined elements in the Bay by their origin.

To provide a radiological risk assessment of marine sediments in 2019, the sediment has been first analyzed for the content of natural, primordial radionuclides (^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U) and technogenic cesium (^{137}Cs). Several well-established parameters (radiation doses and indices) were applied, such as, external hazard indices: radium equivalent activities (Ra_{eq}), absorbed dose rate (D), external hazard index (H_{ex}), excess lifetime cancer risk ($ELCR$); and internal hazard indices: internal hazard index (H_{in}), annual effective dose rate ($AEDE$), annual gonadal dose equivalent ($AGDE$), activity utilization index (AUI). The results of the obtained indices suggest that the risk due to gamma radiation in the investigated area is within an acceptable level. Spatial distribution maps of radionuclides indicated that primordial radioactivity was more concentrated in the inner part of the Bay. Correlation and cluster analysis revealed a strong association between primordial radionuclides and most macroelements and a clear difference between ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U and ^{137}Cs .

The second part of this research was a comprehensive assessment of the sediment quality status, that is, an assessment of potential sediment contamination. The sediment evaluation was performed by a comparative analysis of the values of the considered environmental risk indicators and pollution indices, monitored at forty locations in the Boka Kotorska Bay in different seasons in the period from 2005 to 2019. To assess the potential environmental risk, sediment ecotoxicity,

identification of toxicity levels and total contamination load of the considered heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe), indices such as Pollution Load Index (*PLI*), Potential Ecological Risk Index (*RI*), Mean ERM Quotient (*MERMQ*), Toxic Risk Index (*TRI*), and Pollution Contamination Index (*CSI*) were applied. Several hotspots in the Bay were visually represented by the spatial distribution of these pollution indices, indicating that the sediment in Tivat Bay was the most polluted within the study area. The average contribution of individual metals in the total risk was determined, presented in the following order: Cd > Hg > As > Pb > Ni > Cu > Cr > Zn. Considering the highest contribution to the overall risk, the presence of Cd is a priority due to the toxicity that causes great concern within the ecosystem of the Bay. Based on the results, there is a declining trend of Hg content observed in the period from 2005 to 2019.

Based on the results obtained by pollution indices, the bay of Tivat was the most polluted part of the investigated area, both in 2019 and in the period from 2005 to 2019, which was confirmed by the methods of multivariate analysis. Multivariate statistical methods supported the application of a reduced number of complex indices, as most of them pointed to relatively similar conclusions in the risk assessment.

Keywords: Marine sediment quality; Pollution indices; Radiological hazard parameters; Heavy metals; Radioactivity; Multivariate statistical analysis; Boka Kotorska Bay

Scientific field: Technological Engineering

Scientific subfield: Chemical Engineering

SADRŽAJ

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA.....	i
SPISAK SLIKA.....	ii
SPISAK TABELA.....	iii
SPISAK TABELA U PRILOGU.....	iv
UVOD	1
Cilj istraživanja.....	3
TEORIJSKI DEO.....	6
1. MORSKI SEDIMENTI.....	7
1.1. SASTAV I KLASIFIKACIJA SEDIMENTA.....	7
1.2. KLASIFIKACIJA SEDIMENTA PREMA TEKSTURI.....	9
1.3. IZVORI ZAGAĐENJA U SISTEMU VODENI STUB-SEDIMENT.....	11
1.4. KONTAMINACIJA MORSKOG SEDIMENTA.....	11
2. TEŠKI METALI U POVRŠINSKOM SEDIMENTU.....	13
2.1. TEŠKI METALI.....	13
2.2. IZVORI TEŠKIH METALA, PUTEVI TRANSPORTA I VRSTE ZAGAĐENJA.....	15
2.3. BIODOSTUPNOST I TOKSIČNOST TEŠKIH METALA.....	16
2.4. FAKTORI KOJI UTIČU NA MOBILNOST, BIODOSTUPNOST I RASPODELU TEŠKIH METALA U SISTEMU VODENI STUB-SEDIMENTI.....	17
3. RADIONUKLIDI U SISTEMU VODENI STUB-POVRŠINSKI SEDIMENT.....	20
3.1. POJAM RADIOAKTIVNOSTI I RADIOAKTIVNOG RASPADA.....	20
3.2. IZVORI I POREKLO ZRAČENJA.....	22
3.2.1. Prirodna radioaktivnost u životnoj sredini.....	23
3.2.2. Radon u vazduhu.....	26
3.2.3. Veštački radionuklidi.....	26
3.2.4. Tehnološki povišena radioaktivnost materijala prirodnog porekla.....	28
3.3. IZLAGANJE ZRAČENJU.....	28
3.4. RADIONUKLIDI U POVRŠINSKOM SEDIMENTU.....	30
3.5. MOBILNOST I INTERAKCIJE RADIONUKLIDA U SISTEMU VODA-SEDIMENT.....	32
4. PROCENA EKOLOŠKOG RIZIKA.....	35
4.1. KVALITET I KLASIFIKACIJA MORSKOG POVRŠINSKOG SEDIMENTA PREMA INDEKSIMA ZAGAĐENJA.....	35

4.1.1. Faktor obogaćenja (<i>EF</i>).....	35
4.1.2. Faktor kontaminacije (<i>C_f</i>).....	36
4.1.3. Geoakumulacioni indeks (<i>I_{geo}</i>)	36
4.1.4. Indeks opterećenja zagađenjem (<i>PLI</i>)	37
4.1.5. Indeks potencijalnog ekološkog rizika (<i>RI</i>).....	37
4.2. KLASIFIKACIJA POVRŠINSKOG SEDIMENTA PREMA SMERNICAMA ZA KVALITET SEDIMENATA.....	39
4.2.1. Indeks prosečnog <i>ERM</i> kvocijenta (<i>MERMQ</i>).....	40
4.2.2. Indeks toksičnog rizika (<i>TRI</i>).....	41
4.2.3. Indeks jačine kontaminacije (<i>CSI</i>)	42
5. PROCENA RADIOLOŠKOG RIZIKA	43
5.1. INDEKSI RADIOLOŠKOG RIZIKA I DOZE IZLOŽENOSTI GAMA ZRAČENJU.....	44
5.1.1. Spoljašnji hazard indeksi i doze od izloženosti zračenju	45
5.1.1.1. Ekvivalent aktivnosti radijuma (<i>R_{aeq}</i>).....	45
5.1.1.2. Jačina apsorbovane doze (<i>D</i>).....	45
5.1.1.3. Eksterni hazard indeks (<i>H_{ex}</i>)	46
5.1.1.4. Godišnja efektivna doza (<i>AEDE</i>)	46
5.1.1.5. Rizik od nastanka kancera tokom života (<i>ELCR</i>)	47
5.1.2. Unutrašnji hazard indeksi.....	47
5.1.2.1. Interni hazard indeks (<i>H_{in}</i>)	47
5.1.2.2. Godišnji ekvivalent gonadne doze (<i>AGDE</i>).....	47
5.1.2.3. Indeks iskorišćenja aktivnosti (<i>AUI</i>).....	48
EKSPERIMENTALNI DEO	49
6. MATERIJALI I METODE RADA	50
6.1. PODRUČJE ISPITIVANJA	50
6.1.1. Opšte karakteristike lokacija uzorkovanja u Bokokotorskom zalivu.....	51
6.2. UZORKOVANJE I PRIPREMA UZORAKA	55
6.2.1. Priprema uzoraka sedimenta za metodu energetski-disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF)	56
6.2.2. Priprema uzoraka sedimenta za metodu optički emisione spektrometrije sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-OES).....	58
6.2.3. Priprema uzoraka sedimenta za metodu indukovano kuplovane plazme sa masenom spektrometrijom (ICP-MS).....	60

6.2.4. Priprema uzoraka sedimenta za metodu gama spektrometrije	61
6.3. FIZIČKO-HEMIJSKE METODE ANALIZE UZORAKA.....	61
6.3.1. Određivanje granulometrijskog sastava sedimenta	61
6.3.2. Određivanje sadržaja organske materije i karbonata u sedimentu	64
6.4. INSTRUMENTALNE METODE HEMIJSKE ANALIZE UZORAKA	65
6.4.1. Energetski-disperzivna rendgenska fluorescentna spektrometrija (ED-XRF)	65
6.4.2. Optička emisiona spektrometrija sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-OES).....	70
6.4.3. Masena spektrometrija sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-MS)	71
6.4.4. Direktni analizator žive (DMA)	73
6.4.5. Gama spektrometrija visoke rezolucije sa HPGe detektorom.....	74
6.5. OBRADA PODATAKA METODAMA MULTIVARIJACIONE STATISTIČKE ANALIZE	76
6.5.1. Korelaciona analiza	76
6.5.2. Analiza glavnih komponenti (PCA).....	78
6.5.3. Klasterka analiza (CA).....	78
6.5.4. Pozitivna faktorizacija matrice (PMF)	79
REZULTATI I DISKUSIJA	80
7. FIZIČKO-HEMIJSKI KVALITET POVRŠINSKOG SEDIMENTA	81
7.1. RASPODELA GRANULOMETRIJSKOG SASTAVA SEDIMENTA I UTICAJ NA SADRŽAJ TEŠKIH METALA	81
7.2. RASPODELA ORGANSKE MATERIJE I KARBONATA POVRŠINSKOG SEDIMENTA U BOKOKOTORSKOM ZALIVU	86
7.1.1. Sadržaj organske materije u površinskom sedimentu zaliva.....	87
7.1.2. Sadržaj karbonata u površinskom sedimentu zaliva.....	88
7.2. RASPODELA ELEMENATA U POVRŠINSKOM SEDIMENTU ZALIVA.....	89
7.2.1. Distribucija elemenata u zalivu u 2019.-oj godini	89
7.2.1.1. Distribucija makroelemenata u obliku oksida u zalivu	89
7.2.1.2. Distribucija elemenata u tragovima u zalivu.....	92
7.2.1.3. Distribucija radionuklida i makroelemenata u zalivu	96
7.2.2. Distribucija teških metala u u zalivu za period od 2005. – 2019. godine	101
8. PROCENA ZAGAĐENJA SEDIMENTA ZA 2019. I PERIOD OD 2005. – 2019. GODINE	105
8.1. PROCENA EKOLOŠKOG I RADIOLOŠKOG RIZIKA USLED ZAGAĐENJA SEDIMENTA ZA 2019. GODINU	106

8.1.1. Indeksi zagađenja (<i>EF, I_{geo}, C_f, PLI</i>)	106
8.1.1.1. Individualni indeksi zagađenja (<i>EF, C_f, I_{geo}</i>).....	106
8.1.1.2. Kompleksni indeksi zagađenja (<i>PLI</i>)	109
8.1.2. Radiološki indeksi rizika (<i>R_{aeq}, D, AEDE, H_{in}, H_{ex}, AGDE, AUI, ELCR</i>).....	110
8.2. PROCENA EKOLOŠKOG RIZIKA ZA SEDIMENT ZALIVA U PERIODU OD 2005. DO 2019. GODINE	112
8.2.1. Individualni indeksi (<i>C_f</i>).....	112
8.2.2. Kompleksni indeksi (<i>PLI, RI, MERMQ, TRI, CSI</i>)	114
9. HEMOMETRIJSKA ANALIZA POVRŠINSKOG SEDIMENTA ZALIVA ZA PERIOD 2019. I 2005-2019.	120
9.1. Korelaciona analiza podataka za površinski sediment za 2019. godinu	120
9.1.1. Korelaciona analiza podataka za makroelemente, elemente u tragovima, <i>LOI 1, LOI 2</i>	120
9.1.2. Korelaciona analiza podataka za makroelemente i radionuklide	122
9.2. Analiza glavnih komponenti (<i>PCA</i>).....	123
9.2.1. Evaluacija podataka za površinski sediment za period 2019. godine	123
9.2.2. Evaluacija podataka za površinski sediment za period 2005–2019	125
9.3. Klusterska analiza podataka	127
9.3.1. Klusterska analiza površinskog sedimenta za 2019. godinu	127
9.3.2. Klusterska analiza površinskog sedimenta za period 2005.–2019.	130
9.4. Faktorizacija pozitivne matrice za površinski sediment 2019. godine	132
ZAKLJUČAK	135
LITERATURA	137
PRILOG	153
BIOGRAFIJA AUTORA.....	161

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

AEDE (eng. *Annual effective dose equivalent*) – Godišnji ekvivalent efektivne doze

AGDE (eng. *Annual gonadal dose equivalent*) – Godišnji ekvivalent gonadne doze

AUI (eng. *Activity utilization index*) – Indeks iskorišćenja aktivnosti

Bq (eng. *Becquerel*) - bekerel

CA (eng. *Cluster Analysis*) – Klasterska analiza

CCD (eng. *Charge-Coupled Device*) – Detektorom sa kuplovanim naelektrisanjem

Cf (eng. *Contamination Factor*) – Faktor kontaminacije

Ci (eng. *Curie*) – Kiri

CSI (eng. *Contamination Severity Index*) – Indeks jačine kontaminacije

D (eng. *Absorbed dose rate in air*) – Jačina apsorbovane doze na otvorenom prostoru, tj. u vazduhu

DMA (eng. *Direct Mercury Analyzer*) – Direktni analizator žive

DW (eng. *Dry Weight*) – Masa suvog uzorka

EC (eng. *European Commission*) – Evropska komisija

ED-XRF (eng. *Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*) – Energetski disperzivna redngenska fluorescentna spektrometrija

EF (eng. *Enrichment Factor*) – Faktor obogaćenja

ELCR (eng. *Excess Lifetime Cancer Risk*) – Rizik od nastanka kancera tokom života

ERL (eng. *Effects Range-Low*) – Nizak raspon efekata

ERM (eng. *Effects Range-Median*) – Srednji raspon efekata

FA (eng. *Factor Analysis*) – Faktorska analiza

GBV (eng. *Geochemical Background Value*) - Geohemijska pozadinska vrednost

GIS (eng. *Geographic Information System*) – Geografski informacioni sistem

Gy (eng. *gray*) – Grej

ICRP (eng. *International Commission on Radiological Protection*) – Međunarodna komisija za radiološku zaštitu

IAEA (eng. *International Atomic Energy Agency*) – Međunarodna agencija za atomsku energiju

IBMK – Institut za biologiju mora, Kotor

ICP-OES (eng. *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*) – Optički emisiona spektrometrija sa indukovano kuplovanom plazmom

I_{geo} (eng. *Geoaccumulation Index*) – Geoakumulacioni indeks

H_{ex} (eng. *External Hazard Index*) – Eksterni ili spoljašnji hazard indeks

H_{in} (eng. *Internal Hazard Index*) – Interni ili unutrašnji hazard indeks

HPGe (eng. *High-purity Germanium detector*) – Germanijumski detektor visoke čistoće

LOD (eng. *Limit Of Detection*) - Granica detekcije

LOI (eng. *Loss On Ignition*) – Gubitak mase žarenjem

MERM (eng. *Mean ERM quotient*) – Indeks prosečnog ERM kvocijenta

m/z (eng. *Mass-to-Charge*) - Odnos mase/naelektrisanja jona

NEA-OECD (eng. *Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development*) – Agencija za nuklearnu

energiju, organizacija za ekonomsku saradnju i razvoj

NORM (eng. *Naturally Occuring Materials*) – Prirodni radioaktivni materijali u životnoj sredini

OF (eng. *Outdoor Occupancy Factor*) – Faktor okupiranosti na otvorenom

PCA (eng. *Principal component analysis*) – Analiza glavnih komponenti

PEL (eng. *Probable Effect Level*) – Nivo verovatnog efekta

PLI (eng. *Pollution Load Index*) – Indeks opterećenja zagađenjem

PMF (eng. *Positive Matrix Factorization*) – Faktorizacija pozitivne matrice

PTE (eng. *Potentially Toxic Elements*) - Potencijalno toksični elementi

Ra_{eq} (eng. *Radium Equivalent Activity*) – ekvivalent aktivnosti radijuma

RCRA (eng. *The Resource Conservation and Recovery Act*) – Zakon o očuvanju i obnavljanju resursa

RI (eng. *Potential Ecological Risk Index*) – Indeks potencijalnog ekološkog rizika

RSD (engl. *Relative standard deviation*) – relativna standardna devijacija

SA (eng. *Specific Acitivity*) – Specifična aktivnost

SD (eng. *Standard Deviation*) - Standardna devijacija

SQG (eng. *Sediment Quality Guidelines*) – Smernice za kvalitet sedimenta

SRM (eng. *Certified Reference Material*) – Sertifikovani referentni materijal

Sv (eng. *Sievert*) – sivert

TEL (eng. *Threshold Effect Level*) – Prag nivoa efekata

TENORM (eng. *Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material*) –

Tehnološki povišena aktivnost prirodnih radioaktivnih materijala

TRI (eng. *Toxic Risk Index*) – Indeks toksičnog rizika

UNESCO (engl. *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*) - Organizacija za obrazovanje, nauku i kulturu Ujedinjenih nacija

UNSCEAR (eng. *United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation*) – Naučni komitet Ujedinjenih nacija o efektima atomskog zračenja

USEPA (eng. *United States Environmental Protection Agency*) – Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Država

USGS (engl. *United States Geological Survey*) – Geološki zavod Sjedinjenih Država

WD-XRF (eng. *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*) – Disperzivna rendgenska fluorescentna spektrometrija talasne dužine

SPISAK SLIKA

Slika 1. Raspodela metala u čvrstim fazama sedimenta	18
Slika 2. Serija raspada prirodnog (primordijalnog) radionuklida ²³⁸ U	23
Slika 3. Serija raspada prirodnog (primordijalnog) radionuklida ²³⁵ U	24
Slika 4. Serija raspada prirodnog (primordijalnog) radionuklida ²³² Th.....	24
Slika 5. Mesta uzorkovanja površinskog sedimenta u Bokotorskom zalivu u decembru 2019. godine.	53
Slika 6. Mesta uzorkovanja površinskog sedimenta u Bokotorskom zalivu u periodu od 2005. do 2019. godine.....	54
Slika 7. Priprema uzoraka površinskog sedimenta za analizu: uzorci pre i nakon sušenja i usitnjavanja..	56
Slika 8. Automatski vibracioni mlin sa prstenovima.....	57
Slika 9. Homogenizacija uzoraka na MUK mikseru	57
Slika 10. Automatska hidraulična presa sa postavljenim kalupom	58
Slika 11. Mikrotalasna peć (MDS-2100, CEM)	59
Slika 12. Peć za mikrotalasnu digestiju (CEM Mars 5 oven).....	60
Slika 13. Serija sita za mokro prosejavanje uzoraka	62
Slika 14. Serija suspenzija uzoraka za merenje metodom sedimentacije	63
Slika 15. Hidrometar; slepa proba i rastvor disperzivnog sredstva	63
Slika 16. Peć za žarenje sa termostatskom kontrolom temperature (Nabertherm GmbH L5/S27)	64
Slika 17. Princip rada XRF analizatora	66
Slika 18. ED-XRF (Spectro Xepos XRF spectrometer)	67
Slika 19. Princip rada ICP-OES spektrometra.....	70
Slika 20. ICP-OES (iCAP 6500 Duo, Thermo Scientific).....	71
Slika 21. a) Princip rada ICP-MS; b) prikaz ICP-MS (model iCAP Q, Thermo Scientific)	72
Slika 22. a) Direktni analizator žive (DMA-80 evo, Milestone Inc); b) princip rada DMA	73
Slika 23. Sistem gama spektrometra sa HPGe detektorom	74
Slika 24. Težinski dijagrami pojedinih frakcija granulometrijskog sastava ispitivanih uzoraka sedimenta za lokacije redom od S1 do S12.....	86
Slika 25. Prostorna raspodela sadržaja organske materije (LOI 1, %) i karbonata (LOI 2, %) u zalivu	87
Slika 26. Prostorna raspodela oksida (mas. %), i sumpora i hlora (mg/kg) u površinskom sedimentu zaliva	92
Slika 27. Prostorna distribucija mikroelemenata i elemenata u tragovima (mg/kg) u površinskom sedimentu zaliva.....	96
Slika 28. Sadržaj makroelemenata u uzorcima sedimenta zaliva	97
Slika 29. Tipičan gama spektar morskog sedimenta (lokacija S4, Bijela brodogradilište)	97
Slika 30. Koncentracije aktivnosti radionuklida u Bokotorskom zalivu	98
Slika 31. Prostorna distribucija ¹³⁷ Cs, ⁴⁰ K, ²²⁶ Ra, ²³⁸ U, i ²³² Th u sedimentu Bokotorskog zaliva.....	100
Slika 32. Prostorna raspodela PLI vrednosti u površinskom sedimentu zaliva	109
Slika 33. Mapa prostorne distribucije ELCR (×10 ³) usled prisustva radionuklida u sedimentu Bokotorskog zaliva	111
Slika 34a-e. Prostorna distribucija PLI, RI, MERMQ, TRI i CSI vrednosti koje se odnose na lokacije u Bokotorskom zalivu u periodu od 2005. do 2019. godine	116
Slika 35. Prosečni procentualni doprinos odabranih teških metala u okviru RI, za 2005., 2007., 2013., 2019. godinu	117
Slika 36. Biplot korelisanih elemenata, oksida, LOI 1, LOI 2 u površinskim sedimentima na 12 lokacija u zalivu.....	123
Slika 37. Biplot korelisanih PTE u površinskom sedimentu na 12 lokacija uzorkovanja u zalivu	125

Slika 38. Grafički prikaz rasporeda elemenata ispitivanih u okviru C_f indeksa za period istraživanja od 2005.–2019. godine.....	126
Slika 39. PCA dijagram raspodele indeksa PLI, RI, TRI, MERMQ, CSI prema mestima uzorkovanja u zalivu u periodu od 2005.–2019. godine.....	127
Slika 40. Dendrogram klusterske analize koji prikazuje prostorno grupisanje uzoraka sa lokacija u zalivu u odnosu na sličnosti hemijskog sastava sedimenta.....	128
Slika 41. Dendrogram klusterske analize za ispitivane koncentracije PTE u uzorcima sedimenta sa 12 lokacija.....	129
Slika 42. Toplotna karta (heatmap) makroelemenata i radionuklida i uzoraka sedimenta Bokotorskog zaliva.....	130
Slika 43. Dendrogram ispitivanog C_f indeksa za procenu kvaliteta sedimenta u periodu 2005.–2019. godine.....	130
Slika 44. Dendrogram ispitivanih indeksa PLI, RI, MERMQ, TRI, CSI za procenu kvaliteta sedimenta u periodu 2005.–2019. godine	131
Slika 45. Profili sastava izvora gama-emitujućih radionuklida i makroelemenata iz PMF modela	133
Slika 46. „Otisci prstiju“ ili fingerprints PMF faktora gama-emitujućih radionuklida i makroelemenata. Faktor 1 (crvena boja); Faktor 2 (plava boja); Faktor 3 (zelena boja); Faktor 4 (žuta boja)	134

SPISAK TABELA

Tabela 1. Klasifikacija i nomenklatura sedimenata na osnovu veličina čestica.....	10
Tabela 2. Klasifikacija sedimenata na osnovu međusobnih udela različitih veličina zrna sedimenta	10
Tabela 3. Prirodni radioelementi i radionuklidi	25
Tabela 4. Veštački radioelementi i radionuklidi	27
Tabela 5. Prosečna izloženost prirodnim izvorima zračenja.....	29
Tabela 6. Prosečna izloženost veštačkim izvorima zračenja.....	30
Tabela 7. Glavni oblici radionuklida u medijima životne sredine	33
Tabela 8. Indeksi korišćeni u ovom radu za procenu zagađenja ispitvanog područja zaliva.....	38
Tabela 9. Smernice za kvalitet sedimenta priobalnih i morskih voda (ERM, ERL i TEL, PEL)	40
Tabela 10. Indeksi za procenu zagađenja i ekotoksičnosti sedimenta koji se zasnivaju smernicama za kvalitet morskog sedimenta (<i>SQGs</i>)	41
Tabela 11. Godišnje efektivne doze po glavi stanovnika iz prirodnih i veštačkih izvora	43
Tabela 12. Podaci o mestima uzorkovanja u Bokokotorskom zalivu za 2019. godinu.....	52
Tabela 13. Lokacije uzorkovanja i njihove koordinate u Bokokotorskom zalivu za period od 2005 do 2019. godine.....	55
Tabela 14. Vrednosti sertifikovanih i izmerenih koncentracija elemenata (<i>mg/kg</i>) i oksida (<i>wt. %</i>) u sertifikovanim referentnim materijalima NIM-GBW 07402, 07427, 07428 i 07430	68
Tabela 15. Poređenje sertifikovanih i izmerenih koncentracija sadržaja Hg u sertifikovanim referentnim materijalima NIM-GBW 07402, 07427, 07428, 07430 pomoću DMA-80.....	74
Tabela 16. Granulometrijski sastav, sadržaj organske materije (<i>LOI 1</i>), sadržaj karbonatnog sastava (<i>LOI 2</i>) u površinskom sedimentu	81
Tabela 17. Minimalne, maksimalne i prosečne vrednosti koncentracija oksida (u <i>mas. %</i>) i sumpora i hlora (u <i>mg/kg</i>) u morskom površinskom sedimentu zaliva	90
Tabela 18. Poređenje svetskih koncentracija aktivnosti (<i>Bq/kg</i>) u sedimentu	99
Tabela 19. Deskriptivna statistika koncentracija teških metala (<i>mg/kg</i>) u sedimentu zaliva	101
Tabela 20. Minimalne, maksimalne i prosečne vrednosti faktora obogaćenja (<i>EF</i>), indeksa geoakumulacije (<i>I_{geo}</i>) i faktora kontaminacije (<i>C_f</i>) potencijalno toksičnih elementa za sediment zaliva .	106
Tabela 21. Radiološki indeksi rizika	111
Tabela 22. Faktor kontaminacije (<i>C_f</i>) i indeks opterećenja zagađenjem (<i>PLI</i>) teških metala u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva u periodu 2005.–2019.	114
Tabela 23. Potencijalni ekološki rizik (<i>RI</i>), prosečni ERM kvocijent (<i>MERMQ</i>), indeks toksičnog rizika (<i>TRI</i>), i indeks jačine zagađenja (<i>CSI</i>) u morskom sedimentu zaliva u 2005., 2007., 2013., i 2019.-oj godini	115
Tabela 24. Matrica (Spirmanovih) koeficijentata korelacije za radionuklide i makroelemente u sedimentu zaliva.....	122

SPISAK TABELA U PRILOGU

Prilog 1. Zastupljenost makroelemenata (<i>mas.%</i>), mikroelemenata i elemenata u tragovima (<i>mg/kg</i>) u sedimentu	153
Prilog 2. Koncentracije teških metala (<i>mg/kg</i>) u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva za period 2005., 2007., 2013., i 2019. godine.....	154
Prilog 3. Faktor obogaćenja (<i>EF</i>) za PTE na lokacijama uzorkovanja u Bokokotorskom zalivu	155
Prilog 4. Geoakumulacioni indeks (<i>I_{geo}</i>) za PTE na lokacijama uzorkovanja u Bokokotorskom zalivu..	155
Prilog 5. Faktor kontaminacije (<i>C_f</i>) i indeks opterećenja zagađenjem (<i>PLI</i>) za PTE na lokacijama uzorkovanja u Bokokotorskom zalivu	156
Prilog 6. Faktor kontaminacije (<i>C_f</i>) i indeks opterećenja zagađenjem (<i>PLI</i>) za površinski sediment u Bokokotorskom zalivu za period od 2005. do 2019. godine.....	157
Prilog 7. Potencijalni ekološki rizik (<i>RI</i>), prosečni ERM kvocijent (<i>MERMQ</i>), indeks toksičnog rizika (<i>TRI</i>), i indeks jačine zagađenja (<i>CSI</i>) na lokacijama uzorkovanja u Bokokotorskom zalivu u 2019., 2013., 2007. i 2005. -oj godini.....	158
Prilog 8. Matrica korelacije sadržaja elemenata i oksida, <i>LOI 1</i> i <i>LOI 2</i> u uzorcima sedimenta	159
Prilog 8. Matrica korelacije sadržaja elemenata i oksida, <i>LOI 1</i> i <i>LOI 2</i> u uzorcima sedimenta (nastavak)	160

UVOD

Kao sastavni deo biosfere, brojni elementi, teški metali i prirodni radionuklidi čine komponente koje ulaze u geohemijski sastav Zemljine kore. Koncentracije aktivnosti teških metala i radionuklida mogu varirati u zavisnosti od geoloških karakteristika sedimenta, i što je još kritičnije, od uticaja antropogenih aktivnosti. Stoga je vrlo važno pratiti njihov nivo u životnoj sredini i analizirati efekte na okruženje i čoveka u skladu sa međunarodnim preporukama i smernicama zbog potencijalnog ekološkog i radiološkog rizika.

Monitoring morske sredine se pored analize pojedinih živih organizama mora kao bioindikatora, zasniva i na analizi površinskog sedimenta. Monitoring sedimenta i procena njegovog kvaliteta sprovodi se u cilju utvrđivanja u kojoj meri se sediment ponaša kao depo ili sekundarni izvor zagađenja za morsku sredinu. Sediment se često koristi kao alat za identifikovanje sveobuhvatnih ekoloških i bioloških promena, s obzirom da odražavaju opšti karakter materijala terigenog, biogenog i antropogenog porekla [1, 2, 3, 4]. Kako su naročito podložni antropogenom uticaju, smatraju se osetljivim istraživačkim indikatorima za monitoring i procenu kvaliteta vodene sredine, ali i za proučavanje dinamike sedimenta i podvodne geomorfologije [5, 6]. Promene uslova u sistemima sediment-voda često izazivaju promene fizičko-hemijskih karakteristika površinskog sedimenta, kao i kvaliteta vodenog stuba iznad sedimenta. Jednom kontaminirani sediment može postati izvor sekundarnog zagađenja što može dovesti do ispoljavanja štetnih efekata na biotu i čitav morski ekosistem. Štaviše, morski organizmi mogu akumulirati ove hemijske elemente povećavajući njihov potencijal toksičnosti u slučaju dospevanja u lanac ishrane čoveka [7, 8, 9, 10].

Budući da je životna sredina generalno otvoren sistem, procesima akumulacije i migracije, radionuklidi i teški metali dospevaju u zemljište i vodenu sredinu, a time i do biljnog i životinjskog sveta. Usled različitih hemijskih svojstava i koncentracija, hemijske analize mogu obezbediti precizno određivanje koncentracija polutanata (teških metala, radionuklida) ali to ne pruža dovoljno informacija o njihovoj bioraspoloživosti, toksičnosti i mogućim negativnim efektima [3]. Značajan doprinos svakodnevnom izlaganju populacije dozi jonizujućeg zračenja potiče upravo od prirodnih radionuklida koji su široko rasprostranjeni u okruženju. Prirodni radionuklidi postoje u različitim geološkim oblicima, poput stena, zemljišta, peska i vode, i njihovim raspadanjem stvara se spoljašnje zračenje kojem su izložena sva živa bića [11, 12]. U odnosu na prirodne izvore zračenja, u većini slučajeva, izlaganje zračenju poreklom iz veštačkih izvora je mnogo veće. Ove doze potiču od primene zračenja i radionuklida u medicinske, odnosno, dijagnostičke i terapijske svrhe. Antropogeni (veštački) radionuklidi takođe nastaju kao rezultat ljudskih aktivnosti (posledica nuklearnih proba i nesreća na nuklearnim instalacijama) pri čemu se otpuštaju u životnu sredinu [13].

Sediment ima sposobnost da akumulira velike količine teških metala i radionuklida, što može ukazati na potencijalni ekološki i radiološki uticaj zagađenja. Zagađenje morske sredine metalima i radionuklidima široko je rasprostranjeno u svetu, stoga je monitoring neophodan kako bi se

osigurao kvalitet i pravilno funkcionisanje vodenih ekosistema i umanjio negativan uticaj društveno- razvojnih aktivnosti koje doprinose zagađenju morske sredine [14]. Direktno merenje koncentracija teških metala i radionuklida u površinskom sedimentu nije uvek najbolji izbor za procenu toksičnosti, jer se na taj način ne mogu utvrditi interakcije sa drugim polutantima koji mogu imati sinergistički ili antagonistički efekat. Pojava, kao i akumulacija teških metala i radionuklida u sedimentu u vezi je kako sa prirodnim faktorima i mineraloško-geohemijskim sastavom podloge područja, tako i sa izvorima antropogenog porekla. Nekoliko parametara može uticati na raspodelu radioaktivnih elemenata i elemenata u tragovima u sedimentu, poput mineralogije, geohemijskog sastava, pH, sadržaja organskih materija, sadržaja karbonata, koji igraju važnu ulogu u njihovoj adsorpciji u sedimentima [6]. Takođe, hemiju i dinamiku polutanata u morskoj sredini je teško predvideti usled brojnih fizičko-hemijskih procesa koji utiču na raspodelu teških metala u sistemu sediment-vodeni stub, opredeljujući njihove oblike nalaženja i ponašanje u morskoj sredini [15, 8, 9]. Zato je određivanje koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u morskoj sredini složeno s obzirom na njihovo pojavljivanje u različitim i složenim hemijskim oblicima pri veoma niskim koncentracijama, kao i zbog niske vremenske i prostorne reprezentativnosti [16, 3, 17].

U poslednjih nekoliko decenija, sve intenzivnije se prati kvalitet, odnosno, ukupni sadržaj teških metala u Jadranskom moru. Studije o sadržaju elemenata u površinskom sedimentu duž italijanske obale Jadrana datiraju od pre više od 30 godina, dok su istraživanja površinskog sedimenta na jugoistoku Jadrana intenzivirana u poslednje dve decenije, uključujući i albansko [18, 19] i crnogorsko priobalno područje [20, 21, 22]. Dostupni su rezultati koji se odnose na makro, mikro i elemente u tragovima, a pokrivaju površinski sediment severnog, centralnog i južnog dela Jadrana [23], dok dostupni podaci za površinski sediment Bokokotorskog zaliva u jugoistočnom delu Jadrana pokrivaju dvanaest lokacija i uzimaju u obzir prirodno i antropogeno poreklo elemenata, kao i radionuklida, pri proceni ekološkog rizika i kvaliteta sedimenta zaliva [24, 25, 26].

Usled značajno uvećanih demografskih aktivnosti, pomorskog saobraćaja, radova na infrastrukturnoj ekspanziji i sveukupnog socio-ekonomskog razvoja u priobalnom području Bokokotorskog zaliva u Crnoj Gori, dolazi do intenziviranja hemijske kontaminacije životne sredine, što ujedno uslovljava i degradaciju kvaliteta vodenih resursa, sedimenta, ali i čitavog ekosistema [27, 3, 24]. Izvori teških metala i radionuklida u sedimentima variraju i mogu uključivati prirodne i antropogene, kao i tačkaste-koncentrisane i ne-tačkaste, tj. difuzne izvore zagađenja [7]. Otuda, pri utvrđivanju potencijalnog zagađenja teškim metalima i radionuklidima u zalivu, područja od interesa bila su u neposrednoj blizini luka, brodogradilišta, uzgajališta školjki, hotelskih kompleksa i gusto naseljenih primorskih opština [25]. Potencijalni rizik zavisi od doze i toksičnosti, kao i od biodostupnosti elemenata u vodenoj sredini [28]. Radionuklidi i teški metali veoma često mogu podleći bioakumulaciji i biomagnifikaciji u površinskom sedimentu, što na direktan ili indirektan način može implicirati negativne efekte na morski ekosistem i živi svet [14]. Stoga su dalja ispitivanja i praćenje sadržaja makroelemenata, elemenata u tragovima, kao i radionuklida, važna za procenu kvaliteta površinskog sedimenta, potencijalnog ekološkog rizika na morsku sredinu i neposredno na zdravlje ljudi, ali i za buduće studije u okviru monitoringa Bokokotorskog zaliva.

Cilj istraživanja

Cilj istraživanja definisan je naslovom teme, a to je procena zagađenja površinskog sedimenta Bokokotorskog zaliva teškim metalima i radionuklidima i procena rizika usled njihove biodostupnosti. Primenom fizičko-hemijskih metoda i metoda multivarijacione statističke analize iz oblasti analitike izvršeno je:

- Utvrđivanje koncentracija makroelementa, elemenata u tragovima i radionuklida koji emituju gama zračenje i njihova karakterizacija distribucije u morskom površinskom sedimentu, geostatističkim mapiranjem za period 2019. godine,
- Procena potencijalnog ekološkog rizika primenom indeksa zagađenja (EF , C_f , I_{geo} , PLI) za period 2019. godine,
- Procena radiološkog rizika primenom parametara radiološkog rizika za period 2019. godine,
- Procena potencijalnog ekološkog rizika primenom indeksa zagađenja (C_f , PLI , RI , $MERM$, TRI , CSI) i karakterizacija kvaliteta sedimenta na osnovu njihove prostorne i vremenske raspodele za period od 2015. do 2019. godine, i
- Identifikovanje potencijalnih izvora u Bokokotorskom zalivu primenom različitih metoda multivarijacione analize kako bi se procenili i pratili mogući izvori zagađenja koji su posledica antropogenih aktivnosti.

Za ispitivani sediment praćen je kvalitet sedimenta Bokokotorskog zaliva, kao i nivo kontaminacije usled prisustva teških metala, potencijalno toksičnih elemenata i radionuklida. Procenom inteziteta zagađenja teškim metalima i radionuklidima (potencijalnog ekološkog i radiološkog rizika) primenom verodostojnih indeksa, izvedena su zaključna razmatranja ovog istraživanja i u kom pravcu treba usmeriti pažnju.

Istraživanje sprovedeno u okviru ove disertacije imalo je za cilj da se na osnovu primenjenih metoda hemijske analize utvrdi sastav i karakteristike morskog površinskog sedimenta na ispitivanim lokacijama u Bokokotorskom zalivu u jugoistočnom delu Jadranskog mora. Uzorci površinskog sedimenta sakupljeni su na dvanaest lokacija u zimskom periodu 2019. godine, kako bi se utvrdili uticaji prirodnih faktora i hidrogeohemijskih karakterika različitih delova Bokokotorskog zaliva, ali i uticaji antropogenih faktora zagađenja. Zagađenje teškim metalima i radionuklidima privlači značajnu pažnju usled njihove toksičnosti, postojanosti i nebiodegradibilne prirode i postaje važan faktor koji može ugroziti stanje morskog ekosistema. Prirodni, eluvijalni procesi (fizičko-hemijsko raspadanje stena), ali i brojne aktivnosti iz urbanih sredina dovode do akumulacije zagađujućih supstanci. Odabrana mesta uzorkovanja uglavnom su locirana u blizini gusto naseljenih opština, kao što su Herceg Novi, Tivat i Kotor, u neposrednoj okolini luka, brodogradilišta, aerodroma, uzgajališta školjki, dok su pojedine odabrane lokacije bile na mestima izloženim manjem antropogenom uticaju u zalivu.

U svrhu realizacije teme istraživanja, određene su karakteristike i tekstura sedimenta, odnosno, sadržaj organske materije, sadržaj karbonata i granulometrijski sastav. Procenom ovih parametara ispitan je njihov odnos i doprinos prilikom varijacije koncentracija teških metala i radionuklida u sedimentu.

Primenjeno je više analitičkih metoda za određivanje koncentracija elemenata, oksida i radionuklida u površinskom sedimentu uzorkovanom 2019. godine:

- Određen je sadržaj dvadeset-šest elemenata (As, Ba, Br, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Se, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr) i deset oksida (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2) primenom energetski-disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF),
- Određen je sadržaj Cd, kao i makroelemenata Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Si, i Ti primenom optičke emisione spektrometrije sa indukovanom kuplovanom plazmom (ICP-OES);
- Određen je sadržaj Hg primenom direktnog analizatora žive (DMA), i
- Određene su aktivnosti radionuklida u sedimentu, i to primordijalnih radionuklida ^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th , i ^{238}U , antropogenog ^{137}Cs , primenom gama spektrometrije visoke rezolucije sa HPGe detektorom, kao i paralelno merenje koncentracija ^{238}U i ^{232}Th primenom masene spektrometrije sa indukovanom kuplovanom plazmom (ICP-MS).

Zbog različitih sredina taloženja teških metala i radionuklida, izmerenim koncentracijama u sedimentu nije moguće razlikovati njihovo poreklo i pružiti adekvatnu procenu potencijalnog nivoa njihove toksičnosti. Stoga, procena kvaliteta sedimenata, odnosno mogućeg zagađenja, predviđaju negativne efekte na akvatičnu sredinu i organizme, i tako preko lanca ishrane mogući rizik po zdravlje ljudi.

U skladu sa graničnim vrednostima predviđenim smernicama za kvalitet sedimenta SQG (eng. *Sediment Quality Guidelines*) i preporukama UNSCEAR (eng. *United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation*), primenjeni su indeksi zagađenja (*EF*, *CF*, *I_{geo}*, *PLI*) za procenu ekološkog rizika, kao i parametri i doze za procenu radiološkog rizika (*R_{eq}*, *H_{ex}*, *D*, *ELCR*, *H_{in}*, *AEDE*, *AGDE*, *AUI*), koji se odnose na potencijalno toksične elemente i radionuklide određene u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva uzorkovanom u decembru 2019. godine. Time je dobijen uvid o uticaju prirodnih i antropogenih faktora na kvalitet sedimenta u ispitivanom području zaliva.

U drugome delu istraživanja analizirana je procena ekološkog rizika od zagađenja teškim metalima As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn i Fe, u periodu od 2005. do 2019. godine. Primenom indeksa *EF*, *I_{geo}*, *RI*, *PLI*, *MERMQ*, *TRI* i *CSI*, izvršeno je praćenje nivoa zagađenja sedimenta zaliva za period od petnaest godina koji uključuje 2005., 2007., 2013., i 2019. godinu. Lokacije uzorkovanja i rezultati merenja iz 2005., 2007., 2013. godine, rezultat su prethodnih istraživanja koje su u ovom radu korišćene prilikom proračuna indeksa, statističke obrade i analize podataka.

Metodama multivarijacione statističke analize (korelaciona analiza, analiza glavnih komponenti (PCA), klusterska analiza (CA) i faktorizacija pozitivne matrice (PMF)) ispitane su korelacije, sličnosti/razlike, zatim, izvori i poreklo za navedene makro, mikro i elemente u tragovima, kao i radionuklide u zalivu. Za procenu rizika u ovom radu, vizuelizacija prostorne raspodele eksperimentalno dobijenih podataka za sediment pokazala je odgovarajuću primenu za olakšano praćenje prisustva zagađenja teškim metalima u ispitivanom području. Korišćenjem geostatističkih interpolacija dobijene su prostorne mape i utvrđen sistematski pregled prostorne

raspodele koncentracija ispitivanih elemenata, oksida i radionuklida, sadržaja organske materije i karbonata u uzorkovanom sedimentu.

TEORIJSKI DEO

1. MORSKI SEDIMENTI

Morska sredina predstavlja dinamičku sredinu sa svojstvima poput saliniteta, raspodele temperature, gustine, kruženja vode, sadrže ogromnu količinu mineralnih materija, i kao takva, čini zonu kontinuirane sedimentacije [29]. Morski sedimenti predstavljaju naslage nerastvorljivog materijala u vodenoj sredini, koji mogu nastati prirodnim procesima i to najpre usled erozije i nakupljanja čestica zemljišta i stena (prenošene putem vetra, reka, lednika sa kopna do mora), usled vulkanskih aktivnosti, zatim usled bioloških (od biljnih i životinjskih ostataka), kao i hemijskih procesa (hemijski precipitati iz morske vode) [30, 11, 29]. U proseku, najveći doprinos velike količine materijala terigenog porekla potiče od upliva reka, preciznije 80 % čestičnih i 20 % rastvorenih materija. Uticaji vetra takođe doprinose transportu sitnozrnastih materija (0,1 – 10 µm) različitog porekla, dok organizmi u površinskim vodama obezbeđuju kontinuirani unos ostataka materija biogenog porekla koji taloženjem doprinose formiranju sedimenta. Vrste sedimenata na dnu mora određuje više faktora, kao što su udaljenost od obale, klima, temperatura i dubina vode, i biološka produktivnost [11]. Kretanje sedimenata u priobalnim vodama utiče na morske procese kroz eroziju i transport. Sedimenti definišu veći deo obala [30], a najčešće se transportuju dejstvom vode (fluvijalni procesi), vetra (eolski procesi), kao i leda [11].

1.1. SASTAV I KLASIFIKACIJA SEDIMENTA

Većina sedimenata nastaje dekompozicijom organskih supstanci, kao i neorganskih biogenih materija. Sedimenti i čvrste čestice suspendovane u vodi čine složen matriks od nekonsolidovanih čestica organskog i neorganskog materijala koji može biti prirodnog porekla - terigenog i biogenog, i antropogenog porekla, u rastvorenom ili nerastvorenom obliku. U pogledu hemijskog sastava, sedimenti su najvećim delom sačinjeni od intersticijalne vode koja se nalazi u između čestica sedimenta, zauzimajući 30 do 70 % zapremine sedimenta, zatim, od frakcija neorganskih i organskih komponenti, i materija antropogenog porekla [31]. Intersticijalna ili porna voda se smatra fizičko-hemijskom komponentom i zauzima važnu ulogu u interakcijama zagađujućih materija sa česticama sedimenata, odakle proizilazi mogućnost raspodele, biodostupnosti i mobilnosti materija koje se dospele u površinsku vodu i njen sediment.

Geomorfološke karakteristike sredine, poput strukture i oblika reljefa, eolskih, fluvijalnih, kraških i morskih procesa, igraju važnu ulogu u sastavu i kvalitetu morske vode i sedimenta, s obzirom da su geologija podloge i interakcije voda-stene primarni faktori koji kontrolišu fizičko-hemijski sastav sedimenta. Taloženje i resuspenzija sedimenata usled dejstva talasa i plimnih struja u obalnim sredinama, takođe imaju uticaja na morfologiju morskog dna. Ovako formirani agregati čestica različitog sastava mogu kvantifikovati polutante i akumulirati se na morskom dnu [32,33,34], sačinjeni od čestica različitih veličina i svojstava, kao što su npr. pesak sa nekohezivnim, i glina i mulj sa kohezivnim svojstvima [30].

Klasifikacija morskih sedimenata se može izvršiti na više načina, najpre prema sastavu i poreklu čestica sedimenta, kao i prema obliku i strukturi čestica, to jest, u odnosu na teksturu sedimenta. Iako se klase međusobno razlikuju, zajedničko im je da imaju tendenciju da se akumuliraju na morskom dnu. Na osnovu sastava i porekla, tj. izvora, mogu se razlikovati četiri vrste morskih sedimenata, kao što su klastični sedimenti, sedimenti organskog porekla, sedimenti

hemijskog porekla i sedimenti kosmogenog porekla. Najzastupljeniji sedimenti u vodenim sredinama su klastični sedimenti.

Klastični sedimenti se mogu još nazvati litogeni ili terigeni, s obzirom na izvor ovih čestica koje su kopnenog porekla. Litogeni ili klastični sedimenti ujedno predstavljaju najzastupljeniju vrstu sedimenta u vodenim sredinama i mogu se formirati:

- mehaničkim trošenjem tj. erozijom stena atmosferskim i vremenskim uticajima (dejstvo vetra, kiše, talasa ili pucanje stena pod dejstvom visokih ili niskih temperatura),
- prenošenjem i oticanjem reka, lednika, usled vulkanskih aktivnosti, gravitacije i taloženja čestica, i dr. erozivnim procesima.

Ovim procesima može nastati čitav opseg različitih veličina čestica, od gline i mulja do šljunka i fragmenata stena, koji se različitim putevima transportuju u mora i okeane [35]. Budući da ova vrsta sedimenata odražava sastav materijala iz kojeg su izvedeni, njima obično dominiraju glavni minerali koji sačinjavaju većinu kopnenih stena, kao što su kvarc, feldspat, glinjeni minerali, oksidi gvožđa i organska materija.

Sedimenti organskog porekla ili biogeni sedimenti, preovlađuju u morima i na većim dubinama. U priobalnim područjima, gde je voda plitka, većina ovih sedimenata nastaje kao rezultat odlaganja ostataka algi, sunđera, korala, školjki ili fragmenata bentosnih organizama. Na većim dubinama, gde nema puno ovih oblika života, biogeni sedimenti nastaju od ostataka taloženja planktona i drugih mikroskopskih organizama, ali mogu nastati i kao rezultat hemijskih reakcija između vode i sedimenata koji se već nalaze na morskom dnu. Sačinjeni su od organskih komponenti (mrtvi delovi biljnih i životinjskih materija), ali i neorganskih, koje potiču od nerastvorljivih delova morskih organizama (skelet, ljuštura, školjke). Neorganske komponente se sastoje uglavnom od karbonatnih (kalcit) i drugih minerala (opal, fluorit, i dr.), a najzastupljeniji su silicijum dioksid (SiO_2), biogena silika tj. biogeni opal ($\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$) i kalcijum karbonat (CaCO_3). Procesi koji utiču na distribuciju ove vrste sedimenta su:

- stvaranje u površinskim vodama (rast morskih algi uslovljen je dostupnošću nutrijenata, poput azota i fosfora),
- rastvaranje u dubokim delovima mora (duboke vode su nezasićene karbonatima i biogenim opalom, stoga biogene materije teže rastvaranju dok se talože kroz vodeni stub i na morskom dnu),
- razblaženje na morskom dnu (procentni udeli kalcitnih i silikatnih komponenti mogu biti umanjani u delovima gde je unos terigenog sedimenta veoma visok) [29].

Sedimenti hemijskog porekla ili hemogeni sedimenti nisu toliko zastupljeni u okeanima u poređenju sa litogenim ili biogenim sedimentima. Brzina akumulacije ovih sedimenata je vrlo spora i mogu se naći na većim dubinama. Hemogeni sedimenti mogu nastati (a) precipitacijom rastvorenih mineralnih supstanci iz morske vode usled hemijskih reakcija, pri čemu dolazi do njihovog taloženja i akumulacije u obliku čvrstih čestica, ili (b) mogu se formirati kao rezultat hemijskih reakcija između morske vode i sedimenta koji već postoje na morskom dnu. Ove reakcije su obično pokrenute promenom uslova, kao što je variranje temperature, pritiska ili pH, što smanjuje količinu supstance koja može ostati u rastvorenom stanju. Ova vrsta sedimenta često se nalazi u blizini hidrotermalnih izvora. U ovu kategoriju se ubrajaju prirodni sedimenti poput evaporita (gips, $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$; halit, NaCl) kao i manganski depoziti tj. noduli (oksid mangana, MnO , i gvožđa, Fe_2O_3) koji mogu sadržati manje količine bakra, kobalta i nikla, koji se dopremaju sa kopna.

Kosmogeni sedimenti su verovatno najzanimljiviji među nabrojanim vrstama sedimenata, čija je priroda i izvor čestice kosmogenog porekla. Ovi sedimenti uglavnom potiču od meteorita,

sferula (otopljene svemirske stene) ili sitnih čestica asteroida. Nastaju kao ostaci udara ili nakon sagorevanja materija kosmičkog porekla (komete i asteroidi) prilikom ulaska u atmosferu. Čestice se nakon sudara izbacuju u atmosferu, talože i akumuliraju u okeanima ili zemljištu, doprinoseći na taj način stvaranju sedimenata. Po sastavu, sferule i ostaci meteora čine konglomerat i uglavnom su sastavljeni od smeše silikata, različitih vrsta metala (Fe i Ni), a zbog svoje prirode čine vrlo mali udeo okeanskih sedimenata, jer se obično ne akumuliraju u velikim slojevima uprkos kontinuiranom unosu kosmogenih materija.

Morski sedimenti se takođe mogu klasifikovati i prema mestu akumulacije. Na lokaciju akumulacije mogu uticati brzina i veličina čestica, koji su pak glavni faktori uticaja na eroziju, transport i taloženje sedimenata. Sedimenti koji se formiraju u blizini kopna duž kontinentalnog pojasa, poznati su kao neritični sedimenti i uglavnom su litogenog porekla. U ovom delu akumuliraju čestice sedimenta svih veličina, međutim dominantne su veličine iznad $62,5 \mu\text{m}$. Ovi sedimenti nastaju kao rezultat procesa vremenskih uticaja na stene, pri čemu se čestice nakon erozije i transporta do morske sredine talože, dok vrlo malo njih pronalazi put i dopire do velikih dubina.

Sedimenti koji se akumuliraju na većim dubinama, na velikoj udaljenosti od kontinenta i bez izvora materija sa kopna, nazivaju se pelagični sedimenti. Ovi sedimenti vrlo često mogu da sadrže mali udeo sitnozrnastih frakcija sedimenta (biogenih i hidrogenih). U ovu grupu se svrstavaju silikatne i kalcitne (krečnjačke) ooze i crvena glina. Sedimenti koji sadrže više od 30 % mikroskopskih skeletnih ostataka klasifikuju se kao ooze. Crvena glina je crvenkasto-smeđe boje zbog oksidovanih minerala gvožđa i mangana na česticama sedimenta, i formira se na velikim dubinama na velikim udaljenostima od kopna. Crvena glina nastaje sporije od bilo koje druge vrste sedimenta. Njen sastav može varirati i predstavlja kombinaciju sitnih čestica kvarca, glinenih minerala, vulkanskog pepela i sadrži manje od 30 % čestica biogenog porekla. Smatra se da se crvena glina potiče od prenošenja čestica vetrom i morskim strujama. Pelagični sedimenti pomešani sa terigenim sedimentima nazivaju se hemipelagičnim sedimentima [29].

1.2. KLASIFIKACIJA SEDIMENTA PREMA TEKSTURI

U pogledu fizičkih svojstava, sedimente karakterišu sferičnost, zaobljenost i tekstura. Karakteristike koji opisuju teksturu sedimenta uključuju veličinu zrna i oblik čestica. Granulometrijski sastav površinskog sedimenta varira i podložan je promenama u zavisnosti od strujanja i turbulencije vode [30]. Otuda, veličina i oblik čestica sedimenta mogu ukazivati na energiju sredine u kojoj se taloži. Plaže predstavljaju sredinu visoke energije usled talasa i brzih morskih struja, gde preovlađuju gruboznasti sedimenti (pesak, šljunak), dok se duboko okeansko dno može okarakterisati kao sredina niske energije usled usporenog kretanja vode, u kojoj dominiraju sitnozrnasti sedimenti [29]. Uobičajeno je da se veličine čestica sedimenta smanjuju sa povećanjem udaljenosti od obale, gde su dominantne frakcije najpre mulj i glina, a potom pesak. Sitnozrnasti morski sedimenti čine pogodne rezervoare za nutrijente, organske materije i zagađujuće supstance i imaju značajan uticaj na hemijski sastav vode. Na osnovu toga, veličina zrna sedimenta se može smatrati jednim od fizičkih parametara sa direktnim uticajem na potencijalnu kontaminaciju ili akumulaciju polutanata.

U sedimentologiji se koriste različite klasifikacije kako bi se veličina zrna sedimenata kvalitativno prikazala. Široku primenu za klasifikaciju veličine čestica sedimenta koja se i danas

koristi ima Wentworth-ova skala [36] i koja se pokazala praktična za predstavljanje svih klasa sedimentnih čestica. U Tabeli 1 je predstavljena klasifikacija i nomenklatura sedimenata prema Wentworth-u na osnovu veličina čestica i terminologija za sedimentološku analizu.

Tabela 1. Klasifikacija i nomenklatura sedimenata na osnovu veličina čestica

Frakcija zrna čestica	Kategorija	Tip	Prečnik čestica (mm)			
Grubo-zrnasta frakcija čestica	Šljunak	Blokovi	> 256			
		Obluci	64,0 – 256			
		Krupan šljunak	4,0 – 64,0			
		Sitan šljunak	2,0 – 4,0			
	Pesak	Vrlo krupan pesak	Krupan pesak	1,0 – 2,00		
			Sitan pesak	0,50 – 1,00		
			Fini pesak	0,25 – 0,50		
			Veoma fini pesak	0,125 – 0,25		
			Sitnozrnasta frakcija čestica	Blato	Mulj	0,0039 – 0,0625
					Glina	0,00024 – 0,0039
	Koloidi		< 0,00024			

Za preciznije i tačnije određivanje klase sedimenta, primenjuju se najčešće klasifikacije po Folk-u, Shepard-u i Wentworth-u, Tabela 2, gde se koriste sistemi nomenklature koji se zasnivaju na kvantitativnom sastavu frakcija različitih veličina zrna sedimenta.

Tabela 2. Klasifikacija sedimenata na osnovu međusobnih udela različitih veličina zrna sedimenta

Specifikacija prema udelu		Naziv klase
Šljunak > 80 %		Šljunak
Šljunak > pesak > 10 %	Ostalo < 10 %	Peskoviti šljunak
Pesak > šljunak > 10 %	Ostalo < 10 %	Šljunkoviti pesak
Pesak > 80 %		Pesak
Pesak > mulj > 10 %	Drugo < 10 %	Muljeviti pesak
Mulj > pesak > 10 %	Drugo < 10 %	Peskoviti mulj
Mulj > 80 %		Mulj
Mulj > glina > 10 %	Drugo < 10 %	Glinoviti mulj
Glina > mulj > 10 %	Drugo < 10 %	Muljevita glina
Glina > 80 %		Glina

1.3. IZVORI ZAGAĐENJA U SISTEMU VODENI STUB-SEDIMENT

Sediment predstavlja dinamičku komponentu brojnih procesa u vodenom ekosistemu i utiče na transport značajnog broja nutrijenata i polutanata [37]. Unos i akumulacija polutanata (teških metala, radionuklida, organskih jedinjenja) u vodenim sistemima rezultat su prirodnih procesa, vremenskih uslova i geoloških faktora, ali i direktnog i indirektnog delovanja antropogenih faktora, koji su dominantni u većini slučajeva. Koncentracije pojedinih kontaminanta, poput teških metala i radionuklida, koji su prirodnim putem dospeli u sredinu voda-sediment i zavise uglavnom od geoloških uslova sedimentnih formacija određenog regiona, smatraju se koncentracijama nezagađenog lokaliteta („background“ vrednost) [38]. U zavisnosti od hidrodinamike vode, parametara vodene sredine i fizičko-hemijskih osobina sedimenta, dolazi do resuspenzije i transporta potencijalno zagađujućih supstanci. Variranjem fizičko-hemijskih parametara sredine, može doći do desorpcije ili do uspostavljanja interakcija kontaminanata sa česticama sedimenta ili drugim jedinjenjima prisutnim u sredini vodeni stub-sediment. Istovremeno, ove promene utiču na promene mobilnosti, biodostupnosti i toksičnosti polutanata.

S obzirom da pojedini polutanti mogu predstavljati dugotrajne izvore problema i mogu imati negativan uticaj na biocenu (životne zajednice) u vodenim ekosistemima, poseban naglasak brojnih istraživanja se usmerava na procenu potencijalnog zagađenja antropogenog porekla. Uopšteno govoreći, zagađenja potiču od tačkastih (koncentrisanih) i rasutih (difuznih) izvora [37]. Kontrolisanje tačkastih izvora zagađenja efikasno se može sprovesti kroz monitoring i primenom odgovarajućih mera, dok je veća pažnja i teži zadatak preusmeren na kontrolu netačkastih izvora zagađenja. Netačkasti izvori zagađenja dospevaju u vodene sisteme nizom nekontrolisanih puteva. Ovim izvorima obično se smatraju različite kategorije polutanta, koji su posledica unosa putem:

- atmosfere depozicije polutanata (kisele kiše, suvi nanosi, transport zagađujućih supstanci antropogenog porekla velikog dometa),
- različitih oblika oticanja ili erozije zemljišta (oticanje sa poljoprivrednih, industrijskih ili kontaminiranih zemljišta u blizini rudnika, deponija, odlaganje gradskog i ruralnog otpada, emisije vozila i oticanja sa puteva i drugih vrsta ljudskih aktivnosti) [15].

1.4. KONTAMINACIJA MORSKOG SEDIMENTA

Utvrđivanje stepena kontaminacije sedimenata i negativnog uticaja na vodeni ekosistem, predmet je brojnih publikacija koje se odnose na sedimente mora, jezera, reka ili ušća. Usled rastućeg trenda populacije i brojnih ljudskih aktivnosti duž obala, morsko okruženje i priobalna područja širom sveta sve više su pod uticajem kompleksnih smeša polutanata i njihovih povišenih koncentracija [39], posledično stvarajući probleme degradacije i eutrofikacije staništa [40]. Zagađenje u priobalnim zonama, naročito u blizini gusto naseljenih gradskih opština ili industrijalizovanih područja, nastaje usled ispuštanja gradskih otpadnih ili industrijskih voda bez odgovarajućeg tretmana u površinske, priobalne vode i slivove. U morskim sredinama, poluzatvoreni zalivi i luke podložni su problemima značajnog antropogenog opterećenja i eutrofikacije, gde je cirkulacija i razmena vode sa otvorenim morem ograničena. Pored analize pojedinih živih organizama mora kao bioindikatora potencijalnog zagađenja, monitoring kvaliteta morske sredine se može efikasno vršiti i analizama površinskog sedimenta. Sedimenti imaju važnu

ulogu u proceni dugoročnog i srednjeročnog fluksa metala u vodenim resursima, kao i u njihovoj kontroli i strategiji upravljanja. Karakteristike sedimenta generalno delimično kontrolišu dinamiku polutanata, kao što je npr. proces remobilizacije ili regulisanja koncentracije kroz interakcije između polutanata i površinskog sedimenta u vodenoj sredini [39].

Kontaminacija sedimenta može se pratiti analiziranjem sadržaja organske materije i sadržaja karbonata, određivanjem granulometrijskog sastava koji utiču na adsorpciju i akumulaciju polutanata [41]. U pogledu granulometrijskog sastava sedimenta, grube frakcije se sastoje prvenstveno od stabilnih neorganskih minerala i uglavnom nisu povezane sa hemijskom kontaminacijom. Za razliku od njih, sedimenti sitnozrnastih frakcija, poput mulja i gline (čestice < 63 µm) usled velike specifične površine sitnih čestica i kapaciteta razmene katjona dovode do bolje adsorpcije metala i drugih kontaminanata [42, 39]. Frakcije sitnozrnastih, oksidovanih čestica sedimenta verovatno predstavljaju najvažnije izvore biodostupnih metala [56]. Otuda se ove frakcije sedimenta kategorišu kao geohemijski najznačajnije prilikom određivanja potencijalnog zagađenja prisutnog u sedimentu.

Površina sedimenta sa svojim strukturnim i hemijskim osobinama, omogućava sorpciju različitih polutanata (teških metala, radionuklida, organskih jedinjenja), usled čega se stvara šira slika o sedimentu kao značajnog medijuma/izvora, pružajući korisne informacije o hronologiji njihovog taloženja u istraživanjima o zagađenju morskih sredina [7, 16]. Toksičnost sedimenata se definiše kao ekološka i biološka promena u sistemu vodenog stuba i njenog sedimenta, prouzrokovana kontaminacijom toksičnim materijama koje su štetne po zdravlje ljudi ili životnih zajednica u vodenoj sredini [44, 37]. Kapacitet sorpcije ovih supstanci u sedimentu varira, što posledično utiče na povećanu ili smanjenu toksičnost i biodostupnost zagađujućih supstanci. Ovo zavisi od interakcija organskih i neorganskih supstanci u sedimentu, poput organskih liganada, neorganskih hidroksida, oksida, sulfida. Više procesa kontrolišu stepen kontaminacije sedimenta, kao što su: direktna adsorpcija na sitnim česticama u frakcijama veličine gline, zatim, adsorpcija na neorganskim hidroksidima gvožđa i mangana (koji se takođe mogu naći u frakcijama veličine gline), adsorpcija organskih liganada povezanih sa česticama neorganskog porekla, i precipitacija [39].

S obzirom da se pojavljuju u različitim složenim hemijskim oblicima i pri veoma niskim koncentracijama, određivanje koncentracija potencijalno toksičnih elemenata u morskoj sredini je složeno ujedno i zbog male vremenske i prostorne reprezentativnosti [3, 17, 16]. Povišene koncentracije polutanata nisu uvek pokazatelji uticaja njihovog toksičnog dejstva i mogu imati različite biološke efekte. U odnosu na biohemijska svojstva, pojedini kontaminanti se razgrađuju relativno brzo, dok drugi imaju svojstvo akumulacije na morskom dnu ili u tkivima morskih organizama – zavisno od pojedinačnih načina akumulacije organizama za određeni element ili izotop. Potencijalno toksični elementi i njihov povećani sadržaj u sedimentu izazivaju promene koje mogu dovesti do narušavanja ravnoteže ekosistema, promena fizičko-hemijskih osobina i sastava morske vode, ali i do negativnih bioloških efekata poput smanjenja ili gubitka vrsti životnih zajednica. Bilo koji oblik teških metala (rastvoreni ili nerastvoreni) nakon niza procesa taloži se zajedno sa koloidnim česticama na morskom dnu gde mogu biti dugoročno akumulirani [45]. Zbog svoje postojanosti, radionuklidi i teški metali kroz biomagnifikaciju i bioakumulaciju duž lanca ishrane u vodi, utiču na fiziološki stres morskih organizama (smanjena reproduktivnost, povećana podložnost bolestima ili čak letalni ishod) i na kraju, na zdravlje ljudi [44, 14, 40]. Otežavajući faktor prilikom utvrđivanja toksičnosti može biti pojava višestruke kontaminacije, odnosno kombinacije potencijalno toksičnih elemenata sa aditivnim, sinergističkim ili antagonističkim dejstvom [5].

2. TEŠKI METALI U POVRŠINSKOM SEDIMENTU

2.1. TEŠKI METALI

Teški metali su prirodni elementi velike atomske mase i gustine najmanje pet puta veće od vode. Teški metali se smatraju elementima u tragovima zbog njihovog prisustva u koncentracijama u tragovima (ppb do manje od 10 ppm) u različitim uzorcima iz životne sredine. Pored geogenih i atmosferskih izvora, mnogobrojne primene u industriji, poljoprivredi, medicini, farmaciji i tehnologiji dovele su do široke distribucije teških metala u životnoj sredini, izazivajući zabrinutost usled njihovih potencijalnih efekata na zdravlje ljudi i okruženje [46].

Postoji generalna pretpostavka da svi tzv. „teški metali“ imaju vrlo toksična ili ekotoksična svojstva i izraz se često koristi sa konotacijama zagađenja i toksičnosti. Kritički pregled upotrebe termina „teški metali“ izneli su brojni autori, obuhvatajući različite metale i metaloide, međutim, termin nije dosledno korišćen u literaturi [5]. U konvencionalnoj primeni izraz „teški“ podrazumeva veliku gustinu, dok se „metal“ odnosi na čist element ili leguru elemenata metala iz čega proizilazi da se kategorišu po gustini, a poznavanje gustine vrlo malo i retko može doprineti ili ukazati na biološki značajna svojstva metala [47].

Teški metali se obično opisuju kao elementi u periodnom sistemu koji se smatraju metalima relativno velikih atomskih masa ili gustina. Pod pojmom teških metala podrazumevaju se metali koji imaju specifičnu težinu iznad 5 g/cm^3 , kao što su: Os, $\rho=22,5 \text{ g/cm}^3$, Hg, $\rho=13,5 \text{ g/cm}^3$, Tl, $\rho=11,3 \text{ g/cm}^3$, Cu, $\rho=8,92 \text{ g/cm}^3$, Ni, $\rho=8,90 \text{ g/cm}^3$, Co, $\rho=8,83 \text{ g/cm}^3$, Cd, $\rho=8,64 \text{ g/cm}^3$, Fe, $\rho=7,86 \text{ g/cm}^3$, Sn, $\rho=7,28 \text{ g/cm}^3$, Mn, $\rho=7,21 \text{ g/cm}^3$, Zn, $\rho=7,13 \text{ g/cm}^3$, Cr, $\rho=6,9 \text{ g/cm}^3$, Sb, $\rho=6,69 \text{ g/cm}^3$. U lake metale koji imaju manju specifičnu težinu ubrajaju se netoksični: K, $\rho=0,86 \text{ g/cm}^3$, Na, $\rho=0,97 \text{ g/cm}^3$, Ca, $\rho=1,54 \text{ g/cm}^3$, Mg, $\rho=1,74 \text{ g/cm}^3$, Si, $\rho=2,33 \text{ g/cm}^3$, Sr, $\rho=2,60 \text{ g/cm}^3$, Ba, $\rho=3,74 \text{ g/cm}^3$, i toksični: Be, $\rho=1,85 \text{ g/cm}^3$, As (AsO_4 , žuti arsen), $\rho=1,97 \text{ g/cm}^3$, Al, $\rho=2,70 \text{ g/cm}^3$.

Postoje različite definicije teških metala koje su dali različiti izvori, i to u pogledu specifične težine (gustine), relativne atomske mase (atomske mase), atomskog broja, definicije zasnovane na drugim hemijskim svojstvima, kao i definicije bez jasne osnove osim toksičnosti [47]. Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Država (USEPA) ima više različitih definicija, a prema Zakonu o očuvanju i obnavljanju resursa (RCRA): „Teški metali su elementi sa velikim atomskim masama (poput Hg, Cr, Cd, As i Pb), koji mogu imati štetno dejstvo na živa bića pri niskim koncentracijama i imaju tendenciju da akumuliraju u lancu ishrane“ [48].

Nivoi elemenata u tragovima koji se mogu smatrati neophodnim za normalan i zdrav rast biljaka i organizama mogu varirati. Ukoliko su prisutni u količinama koje prelaze prirodne koncentracije, ili se nalaze u obliku koji uzrokuje štetan uticaj na kopnene i vodene zajednice, nazivaju se kontaminantima. Iako se mnogi smatraju vrlo toksičnim, pojedini teški metali su esencijalni nutrijenti u veoma niskim koncentracijama.

Većina bioloških sistema zahteva oko dvadeset-pet elemenata, uključujući i znatan broj metala. Međutim, za ljude postoji deset esencijalnih metala, pri čemu makroelementi Na, K, Ca i Mg zajedno čine priližno 99 % sadržaja jona metala u ljudskom telu. Ostalih pet prelaznih metala, Mn, Fe, Co, Cu, Zn i Mo, poznati su kao „elementi u tragovima“; iako sa mnogo nižim zahtevima u ishrani u odnosu na makroelemente, ipak su neophodni za ljudski život. Za neke metale,

uključujući Cr i Cu [46], kao i Ni [49], postoji vrlo uzak raspon koncentracija između korisnih i toksičnih efekata.

Među teškim metalima kao neesencijalnim, najveća pažnja usmerena je na As, Cd, Cr, Hg i Pb usled svoje toksičnosti [46, 49]. Poznato je da izazivaju višestruka oštećenja organa, čak i pri nižim nivoima izoženosti. Ostali metali, kao što su: Al, Sb, Ba, Be, Bi, Cd, Ga, Ge, Au, In, Pb, Li, Hg, Ni, Pt, Ag, Sr, Te, Tl, Sn, Ti, V i U, nemaju utvrđene pozitivne efekte pri obavljanju bioloških funkcija i smatraju se neesencijalnim metalima [46]. Neesencijalni metali potencijalne toksičnosti sa brojnim terapijskim i dijagnostičkim vrednostima prilikom lečenja, između ostalog, su: Pt i Ru (karcinom), Li (manična depresija), Au (reumatoidni artritis), Gd (kontrastna sredstva).

Metali su esencijalni nutrijenti za živi svet u veoma niskim koncentracijama, ali su takođe toksični pri povišenim nivoima [50]. Kako bi se utvrdila prava mera i koncentracija, razmatraju se sledeći kriterijumi:

- organizam ne može ni da raste, ni da završi svoj životni ciklus bez odgovarajućih zaliha datim elementom;
- element ne može biti u potpunosti zamenjen bilo kojim drugim elementom;
- element ima direktan uticaj na organizam i uključen je u njegov metabolizam [42].

Osnovna toksičnost jona metala može se pripisati akumulaciji velikih koncentracija u određenim tkivima ili organima. Toksičnost neesencijalnih jona metala posledica je izloženosti u životnoj sredini što dovodi do njihove akumulacije u telu, gde ometaju funkcije esencijalnih jona metala. Toksičnost metala mogu uzrokovati obe klase metala, oni koji se smatraju bitnim za živi svet, poput Cu i Fe, kao i neesencijalni metali, poput Cd, Hg i Pb, koji nisu neophodni za biološke zajednice, ali koji, kada se unesu u životno okruženje, mogu imati vrlo toksične efekte [49].

U pogledu toksičnosti, klasifikacija metala se oslanja na biološku specijaciju vrste organizama u odnosu na toksičnost metala. Otuda i diferencijacija metala zavisi od hemijskih svojstava metala i njihovih jedinjenja, kao i od bioloških svojstava izloženih organizama. Za procenu potencijalne toksičnosti mora se uzeti u obzir biodostupnost metala i njihovih jedinjenja koja zavisi od bioloških faktora i fizičko-hemijskih svojstava metala i njihovih jedinjenja [47]. Za njihovu biodostupnost važnu ulogu imaju:

- fizički faktori (temperatura, asociranost faza, adsorpcija, sekvencijacija),
- hemijski faktori koji utiču na kinetiku kompleksiranja, rastvorljivost i koeficijenti raspodele,
- biološki faktori, kao što su karakteristike vrste, trofičke interakcije, kao i biohemijska/fiziološka adaptacija [46].

Razmatranje hemijske specijacije koja određuje ekološku mobilnost i toksičnost elementa, kao i selektivnost prilikom biološkog unosa, moraju se uzeti u razmatranje prilikom hemijske klasifikacije [47].

2.2. IZVORI TEŠKIH METALA, PUTEVI TRANSPORTA I VRSTE ZAGAĐENJA

Teški metali su prirodni konstituenti morskih i slatkovodnih sredina i sveopšte su prisutni kako u površinskim, tako i u podzemnim vodama, ali i u zemljištu i vazduhu. Prirodnim ciklusom i brojnim antropogenim procesima, kao i mikrobiološkim aktivnostima, metali dospevaju u atmosferu. Pri odsustvu antropogenih izvora kontaminacije, geohemijski sastav stena i tla uslovljava vrste metala koje će dominirati, odakle proizilazi da njihov primarni izvor predstavlja važan aspekt u razmatranju specijacije metala [50].

Globalna proizvodnja i potrošnja najvećim delom doprinose svakodnevnoj kontaminaciji životne sredine i izloženosti ljudi teškim metalima usled mnogobrojnih industrijskih aktivnosti, kao aktivnosti gde se u poljoprivredne i druge svrhe primenjuju proizvodi i jedinjenja koja sadrže teške metale. Zagađenje životne sredine veoma je izraženo u područjima sa koncentrisanim izvorima metala, kao što su rudarstvo, livnice i topionice [46]. Takođe, prirodni fenomeni poput vulkanskih erupcija i vremenskih uslova značajno doprinose zagađenju teškim metalima. Izvori teških metala uključuju eroziju i spiranje zemljišta, prirodne vremenske uslove i fenomene poput vulkanskih erupcija, taloženje atmosferskog onečišćenja i dr. [51, 52].

U toku istraživanja često se susrećemo sa potrebom ispitivanja i analize toksičnih metala u vazduhu, biološkom materijalu, vodi, sedimentu, zemljištu, namirnicama i predmetima opšte upotrebe. U ovom istraživanju primarni fokus je na potencijalno toksičnim elementima od interesa koji dovode do promene kvaliteta vodene sredine, a čiji su nivoi uglavnom merljivi u morskim uzorcima sedimenta sa potencijalno toksičnim dejstvom na organizme.

Uz kontinuirani unos jona metala usled učestalih i mnogobrojnih ljudskih aktivnosti, teški metali predstavljaju važnu kategoriju zagađujućih supstanci. Razvojem društveno-ekonomske strukture u priobalnim područjima, dolazi i do povećanja industrijskih, poljoprivrednih aktivnosti, turizma i sportova na vodi, lučkih aktivnosti, pomorskog i drumskog saobraćaja, gustine naseljenosti koja utiče na obalu i morsko okruženje, što generalno doprinosi povećanju negativnog opterećenja na vodenu sredinu i njen sediment. Metali, radionuklidi i brojni drugi kontaminanti bivaju rastvoreni u površinskim, podzemnim vodama, raspršeni u vazduhu, zemljištu, sedimentu, suspendovani kao čestice u vodi ili intersticijalnoj vodi sedimenta [53]. Elementi u tragovima u morskim sedimentima odražavaju opseg hemijskih, okeanografskih i sedimentnih mera kontrola koje utiču na njihovu distribuciju, snadbevanje, ali i na njihovo uklanjanje iz okeana [54]. Ove mere kontrole obuhvataju sastav sedimentnog detritusa dospelog u morski basen, raspodelu pojedinih elemenata između čestice sedimenta i intersticijalne tečnosti, biogeohemijski ciklus elemenata u morskoj sredini koji dospevaju na morsko dno, kao i uslovi nakon taloženja u sedimentima, koji mogu dovesti do dijagenetske reciklaže ili precipitacije elemenata [54].

Poznato je da tragovi teških metala predstavljaju ozbiljan problem zagađenja životne sredine usled toksičnosti i postojanosti, odnosno potencijala da se bioakumuliraju. Generalno, pojedini elementi i teški metali mogu se zadržati u sedimentima stotinama godina, dok u vodi mogu ostati mesecima, nekad i godinama [41, 55]. Koncentracije teških metala u sedimentima obično prevazilaze koncentracije prisutne u vodenom stubu za nekoliko redova veličine. Pri tako visokim koncentracijama, bioraspoloživost samo jednog dela frakcije od ukupne koncentracije u sedimentu poprima bitan značaj, naročito za organizme koji žive i hrane se na morskom dnu [56].

Transport metala iz sedimenta je složen proces koji se odvija na više načina, a obuhvata sve nivoe ekološkog lanca ishrane. Do unosa metala može doći izlaganjem na jedan od navedenih načina ili višestrukim načinima, istovremeno ili povremeno [57]. Unos teških metala iz sedimenta,

vode ili zemljišta do biljaka i životinja može dospeti putem kontakta preko spoljnih površina; gutanjem čestica sedimenta ili vode ili kroz lanac ishrane konzumiranjem hrane koja je kontaminirana; ili udisanjem ukoliko se nalaze u fazi pare metala. Svaki od ovih procesa uključuje različit mehanizam i pri tome različitu meru biodostupnosti.

2.3. BIODOSTUPNOST I TOKSIČNOST TEŠKIH METALA

Toksičnost teških metala jedan je od najstarijih ekoloških problema i danas izaziva ozbiljnu zabrinutost [49]. Metali mogu dospeti u sedimente reka, jezera, slivova, mora i okeana. Mnogi elementi u tragovima u sedimentima mogu imati višestruka valentna stanja, koja pak imaju različitu rastvorljivost u oksično-anoksičnim uslovima morske vode ili su u različitom obimu raspodeljeni između čvrste i rastvorene faze pod različitim oksidacionim i redukcionim uslovima [57]. Ukupne koncentracije elemenata iz sedimenta ne moraju ujedno odgovarati njihovoj bioraspoloživosti. Identifikacija udela frakcije koja je dostupna za biotu i potencijalnu bioakumulaciju u životnoj sredini neophodna je pri proceni ekološkog rizika i efekata usled povišenih koncentracija u ispitivanom području zaliva ili reke. Iz ovog razloga potrebno je poznavanje procesa koji utiču na biodostupnost kako bi se razumela toksičnost i bioakumulacija metala u prirodnom ekosistemu gde su razlike u parametrima životne sredine, sedimentu i morskim organizmima mnogo veće u odnosu na kontrolisane laboratorijske uslove [42]. Prvi korak je definisanje geološkog sastava podloge koja kontroliše prirodne geohemijske („background“) vrednosti ispitivanih elemenata u okolini lokacija od interesa [53]. Takođe, pri razmatranju biodostupnosti i specijacije metala, moraju se uzeti u obzir primarni izvori unosa, tj. putevi dospevanja metala u okruženje. Pri ekološkim procenama primenjuju se različiti pristupi koji se odnose na određivanje biodostupnosti, poput:

- procena direktne izloženosti dostupne frakcije metala prisutne u životnoj sredini (sedimentu, vodi ili zemljištu),
- procena ili merenje bioakumulacije direktno u medijumu životne sredine,
- procena usled unosa hrane ingestijom.

Unos metala od strane biljaka i morskih životinja iz sedimenta je složen, dinamički proces koji uključuje sve nivoe ekološkog lanca ishrane, odakle sledi da je procena ekološkog rizika nešto komplikovanija od procene rizika po zdravlje ljudi [57].

Kompleksnost životne sredine kao dinamičkog sistema sa konstantnim fluksom različitih oblika i vrsta metala ogleda se u kontinuiranim promenama, što utiče ne otežano definisanje nivoa toksičnih efekata metala. Faktori koji mogu uticati na biodostupnost međusobno su povezani i promena bilo kog faktora može uticati na nekoliko drugih, dok takođe pokazuju značajne sezonske varijacije. Pri proceni koncentracija elemenata i njihove mobilnosti i biodostupnosti, treba uzeti u obzir brojne faktore poput atmosferskih uticaja, mineralogije, ukupne koncentracije i fizičko-hemijske oblike (specijaciju) metala, sadržaj organske materije i karbonata, sumpora, redoks potencijala, pH uzorka sedimenta ili vode i dr. [53]. Daleko veći uticaj na bioakumulaciju metala i predviđanje njihove biodostupnosti čini se da imaju biološki faktori [58].

Oblik i vrsta metala direktno je povezana sa njihovom biodostupnošću. U skladu sa propisima koje koristi Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Država u svojim pravnim okvirima za procenu rizika od teških metala, definicija biodostupnosti teških metala se odnosi na raspodelu među njegovim hemijskim oblicima koji imaju različite tendencije da se apsorbuju ili desorbuju,

a pri unosu u organizam imaju svojstvo da utiču na njegov životni ciklus [37, 50]. Biodostupnost se zbog toga ne odnosi isključivo na hemijske i ekološke karakteristike, već i na fiziologiju i ponašanje organizma [42].

Budući da je toksičnost teških metala između ostalog uslovljena i njihovom biodostupnošću, u obzir se uzimaju brojni faktori, poput njihovih geohemijskih svojstava, fiziologije razmatranih ciljnih vrsta, hemijske specijacije u sredini vodenog stuba-sedimenta, prisustvo drugih metala ili toksičnih jedinjenja koja mogu dovesti do povećanog (sinergizam) ili smanjenog toksičnog efekta (antagonizam), parametara okruženja (temperatura, rastvoreni O₂, pH, salinitet), kao i fiziologije testiranih organizama (pol, starost, osetljivost, način ishrane, mehanizmi prilagođavanja organizma prilikom apsorpcije ili izloženosti metalima) [42, 5]. Metali/metaloidi koji dospevaju u obliku ili koncentraciji koja uzrokuje štetne uticaje na ljude ili životnu srednu, uključuju: Pb, Cd, Hg, As, Cr, Cu, Se, Ni, Ag, i Zn. Ostale manje uobičajene zagađujuće supstance obuhvataju elemente poput Al, Cs, Co, Mn, Mo, Sr i U [59, 52].

Toksičnost metala u organizmu može se manifestovati putem različitih mehanizama: blokiranjem receptora ili izazivanjem poremećaja aktivnosti enzima, kao i istiskivanjem drugog elementa sa njihovog mesta vezivanja. Ovi metali se vezuju za proteinska mesta koja nisu namenjena njima izmeštajući prvobitne metale sa njihovih originalnih pozicija, što uzrokuje nepravilan rad ćelija usled toksičnosti metala [52].

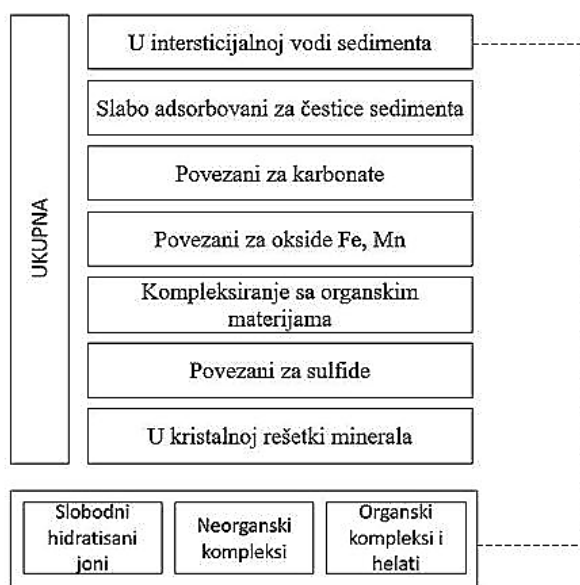
2.4. FAKTORI KOJI UTIČU NA MOBILNOST, BIODOSTUPNOST I RASPODELU TEŠKIH METALA U SISTEMU VODENI STUB-SEDIMENTI

U vodenoj sredini prisutan je veliki broj geohemijskih faktora koji mogu imati uticaja na dostupnost metala životnim zajednicama. Među njima, neki od najvažnijih su koncentracija rastvora metala, specijacija (fizičko-hemijski oblik) rastvorenog metala, uticaj drugih katjona, uticaj temperature, pH vrednosti i redoks potencijala [53, 58]. Neki od ovih faktora će su dalje razmatrati.

Nakon dospevanja u morsku sredinu, brojni metali u interakciji sa prisutnim anjonima u vodi mogu dati različite hemijske vrste u zavisnosti od pH vrednosti. Hemijska specijacija metala u vodenoj sredini podrazumeva prisustvo metala u obliku slobodnih jona ili organometalnih molekula koji mogu biti transportovani u rastvorenoj ili čvrstoj fazi. Raspodela rastvorenih i čvrstih oblika se mora uzeti u obzir prilikom ispitivanja puteva dospevanja u organizam [42]. Postoji niz dinamičkih puteva kojima se metali mogu raspodeliti između čvrste i tečne faze sedimenta, i to u više frakcija (Slika 1):

- Metali rastvoreni u intersticijalnoj vodi sedimenta daju frakcije koje se sastoje od katjonskih i anjonskih, organskih i neorganskih kompleksa, kao i hidratiziranih jona. Rastvorljivost ovih oblika metala zavisi od pH, uz tendenciju povećanja rastvorljivosti sa smanjenjem pH vrednosti [53]. Rastvorljivost i biodostupnost ovih oblika metala veća je u odnosu na one koji su adsorbovani ili deo strukture čvrste faze.
- Slabo adsorbovani metali na česticama sedimenta predstavljaju frakciju koja može biti lako zamenjena jonima drugih elemenata;
- Metali koji se vezuju za karbonatne minerale u sedimentnim stenama čine karbonatnu frakciju koja se može iznova taložiti.

- Metali koji se vezuju za različite oblike organske komponente (živi organizmi, detritus, huminske kiseline, i dr.), predstavljaju organsku frakciju metala u sedimentu. U prirodnim vodama, ove komponente se odnose na mikroorganizme, suspendovane čestice organske materije, jedinjenja niske molekulske mase (npr. organske kiseline, amino kiseline i drugi metaboliti), kao i jedinjenja velike molekulske mase (koloidi, huminske i fulvinske kiseline).
- Metali koji se vezuju za neorganske materije (vezani za Fe-Mn okside); $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i MnO_2 lako sorbuju ili koprecipitiraju anjone i katjone metala i kontrolišu uticaj raspodele metala u vodenom sistemu. Vezivanje teških metala za Fe-Mn okside može se odvijati adsorpcijom (specifičnom ili elektrostatičkom), jonskom razmenom ili koprecipitacijom, što je uslovljeno pH vrednošću, jonskom jačinom, koncentracijom metala, itd. Model adsorpcije koji će se odvijati u velikoj meri zavisi od pH vrednosti: pri visokim pH vrednostima dominiraju slobodni joni metala, dok pri niskim pH vrednostima dominiraju kompleksirajuće vrste metala.
- Metali koji se vezuju za sulfidne minerale u anoksičnim uslovima sredine voda-sediment, precipitacijom daju sulfide koji nisu rastvorljivi i biodostupni, zbog čega imaju veoma mali uticaj na biotu uprkos visokim koncentracijama metala.
- Metali koji se inkorporiraju u kristalnu rešetku minerala čine deo strukture minerala i obično nisu biodostupni [60, 53].



Slika 1. Raspodela metala u čvrstim fazama sedimenta

Među brojnim faktorima, promene pH vrednosti verovatno imaju najveći uticaj na specijaciju metala, odnosno njihovu rastvorljivost iz prisutnih minerala sa hidroksidnim grupama, transport metala, tj. na njihove procese adsorpcije-desorpcije, i time na njihovu eventualnu biodostupnost u vodenim rastvorima. Uslovi pH vrednosti u prirodnim vodama obično uslovljavaju vrlo nisku rastvorljivost većine hidroksida metala koji ulaze u sastav minerala. Sa smanjenjem pH vrednosti vode, rastvorljivost ovih metala iz minerala koji sadrže hidroksidne grupe raste, što uslovljava da više rastvorenih metala u jonskom obliku postaje potencijalno biodostupno. Ovi oblici metala su

najtoksičniji i najčešće utiču na biološke procese vodenih organizama. Vezivanje, odnosno, adsorpcija rastvorenih metala zavisi od broja adsorpcionih mesta na česticama, što zavisi od veličine čestica i njihove ukupne dostupne površine za koje se pričvršćuju, od ukupnog sadržaja rastvorenih čestica, kao i od pH. Shodno tome, nakon promene opsega pH, kapacitet adsorpcije može varirati za različite metale (npr. Cd i Zn se adsorbuju pri višim pH vrednostima u odnosu na Cu i Fe). U odnosu na krupnije čestice sa malim odnosom površine i mase, sitnije čestice omogućavaju bolju adsorpciju. Sitnije čestice poput gline poseduju hidrofilne karakteristike i kroz procese adsorpcije ili jonske izmene pospešuje se vezivanje katjona (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+), anjona (SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^-), kao i anjona poput CN^- , CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} . Makroelementi Mg^{2+} i Ca^{2+} mogu smanjiti količinu adsorpcije metala time što takođe teže vezivanju za adsorpciona mesta na česticama sedimenta.

Sadržaj organskih materija u sedimentima je značajna komponenta koja utiče na biodostupnost nejonskih organskih polutanata. U sedimentima sa velikim količinama organske materije, procesi mikrobiološke razgradnje prevazilaze proizvodnju kiseonika fotosintezom, time voda i sedimenti na dnu mogu postati hipoksični ili anoksični.

Anoksija se obično razvija usled mikrobiološke razgradnje organske materije u sedimentima, pri čemu ovaj proces troši slobodan kiseonik u intersticijskoj tečnosti sedimenta što rezultuje time da sediment postaje anoksičan. Brojni oksidacioni procesi (disanje organizama, oksidacija neorganskih jedinjenja, npr. Fe, N) dovode do gubitka kiseonika u dubljim delovima morskog dna. Dublji slojevi se karakterišu prisustvom rastvorenog H_2S , koji nastaje kao rezultat razlaganja i redukcionih procesa usled odsustva kiseonika. U sedimentima sa deficitom kiseonika (anoksični), mnogi metali reaguju sa sulfidima, čime se imobilizuju putem precipitacije dajući sulfidne frakcije metala. Određene bakterije imaju mogućnost da izvrše metilovanje pojedinih metala, kao što su Hg, As i Pb do organskih vrsta koje su biološki dostupnije u odnosu na neorganske oblike. Pri razlaganju organskih materija usled vremenskih uticaja na sulfidne minerale ili u odsustvu kiseonika nastaje H_2S .

Značajne promene u hemijskom sastavu vode dešavaju se na redoks međufazi $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, gde dolazi do prelaska iz oksidacionih u anoksične uslove [13]. Promenom redoks potencijala, metali se mogu osloboditi iz frakcije sedimenta (adsorbovani ili kompleksirani) u intersticijsku tečnost sedimenta u jonskim oblicima koji su biodostupni [57].

Promene u temperaturi, količini kiseonika, protoka vode, generalno mogu rezultirati brзом reakcijom anoksičnog sedimenta i osloboditi značajan udeo ovih metala. Budući da se sa promenama temperature menjaju i brzine hemijskih reakcija, jedan od važnih faktora uticaja na biodostupnost i specijaciju metala jeste i temperatura. Brzine bioloških procesa obično se udvostručuju sa svakim povećanjem temperature od $10\text{ }^\circ\text{C}$ što može uticati na količinu unosa metala u organizam i potencijalno dovesti do bioakumulacije [53].

U oksidovanim (oksidacionim) sedimentima, metali se mogu adsorbovati na česticama gline, na slojevima oksida gvožđa, mangana i aluminijuma, na česticama organske materije ili se mogu rastvoriti. Sa smanjenjem koncentracije kiseonika u sedimentima, slojevi oksida metala počinju da se rastvaraju oslobađajući adsorbovane metale u intersticijsku tečnost sedimenta.

3. RADIONUKLIDI U SISTEMU VODENI STUB-POVRŠINSKI SEDIMENT

3.1. POJAM RADIOAKTIVNOSTI I RADIOAKTIVNOG RASPADA

Jonizujuće zračenje i radioizotopi pronalaze široku primenu u naučnim i tehničkim istraživanjima kao i farmaciji, medicini, arheologiji i dr. Jonizujuća zračenja od primarne važnosti potiču od atomskih ili nuklearnih procesa i potiču od zračenja naelektrisanih čestica (brzi elektroni, teške naelektrisane čestice) i nanaelektrisanog zračenja (elektromagnetno zračenje, neutroni). Brzi elektroni uključuju beta (β) čestice, pozitivne ili negativne, emitovane u nukleranom raspadu, kao i energetske elektrone proizvedene bilo kojim drugim procesom. Teške naelektrisane čestice označavaju kategoriju koja obuhvata sve energetske jone sa masom od jedne atomske jedinice mase ili veće, kao što su alfa (α) čestice, protoni, proizvodi fisije (cepanja) ili proizvodi brojnih nuklearnih reakcija. Teška naelektrisana čestica koja je u pokretu svojim elektromagnetskim poljem deluje na atomske elektrone uz predavanje izvesne količine energije. Preneta energija može biti dovoljna da izbaci elektron iz atoma, pri čemu može dovesti do jonizacije ili do ekscitacije atoma (nejonizovanog stanja). Elektromagnetno zračenje od interesa uključuje rendgenske (X) zrake, emitovane u preuređivanju elektronskih ljuski atoma, i gama (γ) zrake koji potiču od prelaza unutar samog jezgra. Neutroni nastali u različitim nuklearnim procesima čine glavnu kategoriju koja se često dalje deli na podkategorije, spori elektron i brzi elektron [61].

Prilikom istraživanja zračenja emitovanog od strane minerala uranijuma 1896. godine, Henri Becquerel je došao do otkrića radioaktivnosti. Marija Kiri i G.C. Šmidt otkrili su slična svojstva torijuma nakon dve godine, dok su 1898. godine, Marija i Pjer Kiri, otkrili radijum i polonijum [13].

Poznato je da se hemijski sistemi sastoje od atomskog jezgra (neutronska i protona) i elektrona, dok se nuklearni sistemi odnose samo na atomska jezgra (nuklide) koja mogu biti u stabilnom i nestabilnom stanju. Manje od polovine svih poznatih nuklearnih vrsta je stabilno. Otuda, nuklidi se razlikuju po energetskom stanju, po broju neutrona i protona. Nuklidi sa viškom energije predstavljaju nestabilne sisteme koji se procesom transformacije oslobađaju viška energije i prelaze u stanje niže energije (radijacioni prelaz), što je praćeno emisijom čestica ili elektromagnetnog zračenja (α , β , γ). Shodno tome, radioaktivnost je transformacija koja se takođe naziva i radioaktivnim raspadom nestabilnih jezgara, pri čemu se jezgra menjaju uz emisiju alfa, beta i gama zračenja, i teže da postignu stabilnost nekim od navedenih procesa [62]:

- promena neutrona u proton uz istovremenu emisiju negativnog elektrona, zvanog beta čestica;
- promena protona u neutron uz istovremenu emisiju pozitivnog elektrona (pozitrona) ili zahvatom elektrona iz orbitale;
- emisija alfa čestice [62].

Brzina raspada ili transformacije radionuklida opisuje se njegovom aktivnošću (A), odnosno brojem atoma koji se raspadnu u jedinici vremena. Definisana je osnovnim zakonom radioaktivnog raspada [61]:

$$A = - dN/dt = \lambda N \quad (1)$$

gde je N broj radioaktivnih jezgara, a λ se definiše kao konstanta raspada ili transformacije i ima dimenzije recipročne vrednosti vremena (s^{-1}). Aktivnost čistog radionuklida opada eksponencijalno sa vremenom. Ukoliko N predstavlja broj atoma radionuklida u uzorku u bilo kom trenutku, onda je promena u broju, dN tokom kratkog vremenskog perioda, dt proporcionalna N i dt .

$$dN = -\lambda \cdot N dt \quad (2)$$

negativan predznak ukazuje na smanjenje N sa povećanjem vremena. Rešavanjem diferencijalne jednačine dolazi se do:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (3)$$

gde je N_0 broj atoma u trenutku $t = 0$. Pojedini atomi žive vrlo kratko, drugi dugo, odakle se prosečno vreme života atoma, T može predstaviti jednačinom:

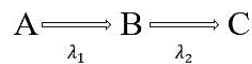
$$T = 1/\lambda \quad (4)$$

Nakon vremena jednog raspada, broj atoma koji se nije raspao došao je do N_0/e . Brzina raspada obično se opisuje vremenom poluraspada, $T_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \ln 2 T = 0,693 \cdot T \quad (5)$$

Jedinica aktivnosti (ili radioaktivnosti) je bekerel (Bq), definisana kao jedan raspad u sekundi ($1 Bq = 1 s^{-1}$). Nekadašnja, tradicionalna jedinica aktivnosti je kiri (Ci) koja je prvobitno bila najpogodnija dostupna procena aktivnosti za 1 gram čistog ^{226}Ra , što je sada definisano kao $1 Ci = 3,7 \times 10^{10} Bq$ [62, 63, 61]. Treba naglasiti da aktivnost meri brzinu raspada izvora, što nije sinonim za brzinu emisije zračenja nastalog njegovim raspadom.

Raspad datog radioizotopa može dovesti do nastanka jednog ili više radioaktivnih potomaka (ćerki produkta) u lancu, čija aktivnost takođe doprinosi zračenju iz izvora. Jezgro potomka radioaktivnog atoma može biti nestabilno praćeno serijom raspada radionuklida. Tako srećemo radioaktivne serije sa različitim rasponima vremena poluraspada pojedinačnih nuklida (mikrosekunde do nekoliko hiljada godina) [62]. Raspadom izvesnog dugovečnog radioizotopa, A do kratkotrajnog, B nastaje stabilan proizvod raspada, C:



$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} \quad (6)$$

$$B(t) = \frac{A_0 \cdot \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 \cdot t} - e^{-\lambda_2 \cdot t}) \quad (7)$$

Jezgro potomka (ćerke) često ostaje u pobuđenom stanju i višak energije se oslobađa putem emisije gama zračenja. Specifična aktivnost radioaktivnog izvora definisana je kao aktivnost po jedinici mase uzorka radioizotopa (Bq/g ili Ci/g) ukoliko je T dato u sekundama] [63, 61]. Specifična aktivnost (SA) čistog radionuklida može se odrediti njegovom konstantom raspada, λ ili vremenom poluraspada, T i njegovom atomskom masom, M , kao što je navedeno [63]:

$$SA = \frac{6,02 \times 10^{23} \lambda}{M} = \frac{4,17 \times 10^{23}}{MT} \quad (8)$$

3.2. IZVORI I POREKLO ZRAČENJA

U zavisnosti od porekla zračenja, treba razlikovati dve grupe izvora radioaktivnosti na Zemlji, prirodne (primordijalne) i antropogene (veštačke). Primordijalna radioaktivnost nastala je u nuklearnim sintezama u kojima su nastale sve materije Sunčevog sistema, dok je veštačka aktivnost (aktivnost koju je stvorio čovek) proizvedena u nuklearnim reaktorima, akceleratorima [62].

Prirodna radioaktivnost potiče od kosmičkog zračenja (kosmogene aktivnosti), prirodnog zračenja radioaktivnih materijala i radona. Udaljeni izvori zračenja prirodne radioaktivnosti su radionuklidi kosmogenog porekla (najvažniji su T i ^{14}C), koji se konitnuirano generišu usled interakcija kosmičkih zraka u atmosferi [62, 64]. Primordijalna radioaktivnost obuhvata radioizotope sa vremenom poluraspada koje se može uporediti sa starosnom dobi Zemlje ili čak duže, ali i kratkotrajne izotope koji pripadaju jednoj od tri serije radioaktivnog raspada dugoživećih radionuklida ^{238}U , ^{235}U i ^{232}Th [62, 64]. Koncentracije prirodne radioaktivnosti uglavnom zavise od geoloških uslova sedimentnih formacija svakog regiona u svetu [14].

Iskopavanjem ruda i minerala, poput uranijumovih i torijumovih ruda, značajne količine prirodnih radionuklida (^{40}K , zatim, ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U i njihovih članova serije raspada) se iznose na površinu zemlje doprinoseći radioaktivnosti u životnoj sredini. Lokalne koncentracije radionuklida u ovim prirodnim izvorima su visoke, dok su koncentracije ovih prirodnih radionuklida iz drugih izvora niske.

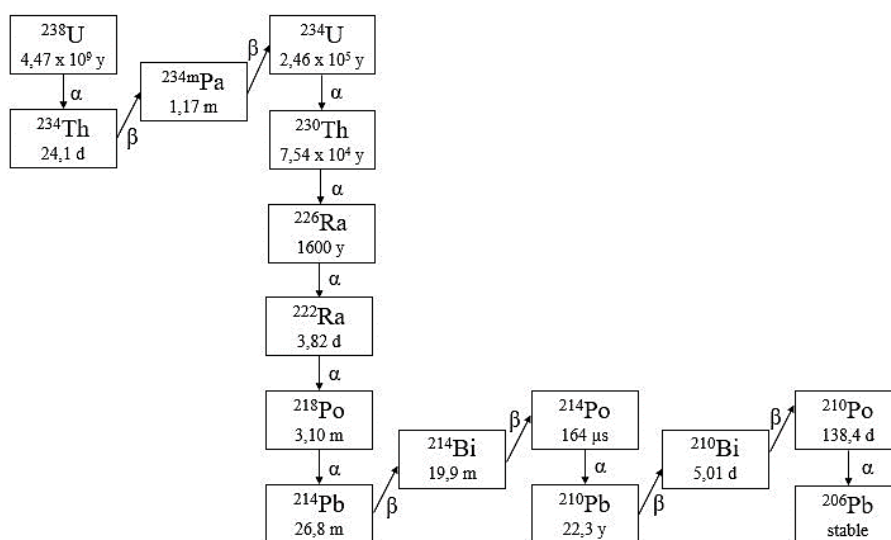
Veštački radionuklidi nastaju u nuklearnim elektranama, pri čemu se velika pažnja usmerava na bezbednost rukovanja, kao i na optimalne uslove lokalizacije i skladištenja. Ispitivanjima i primenom nuklearnog oružja, s druge strane, oslobodaju se velike količine fisionih proizvoda i radioelemenata koji se distribuiraju kroz atmosferu i kroz radioaktivne padavine, naročito u severnom delu hemisfere [64].

3.2.1. Prirodna radioaktivnost u životnoj sredini

Najveći doprinos svakodnevnoj dozi zračenja kojem se izlaže živi svet potiče od prirodne radioaktivnosti, odnosno od prirodnih radioelemenata koji postoje u obliku radionuklida (uglavnom ne postoje kao stabilni izotopi), koji se mogu naći u merljivim količinama u životnoj sredini [12, 64]. Prirodni radioelementi, njihovi izotopi i proizvodi raspada pripadaju jednoj od tri radioaktivne serije koje se javljaju prirodno na čelu sa ^{238}U (uranijumova serija), ^{235}U (aktinijumova serija) i ^{232}Th (torijumova serija), Tabela 3 [64].

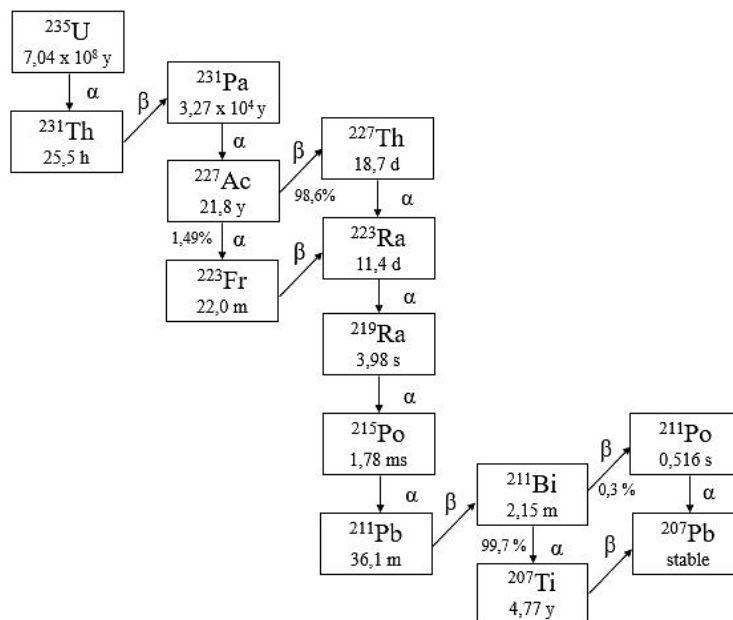
Svi elementi sa atomskim brojem iznad 83, koji se pojavljuju u prirodi su radioaktivni. Prirodni radioelementi sa atomskim brojevima $Z = 84-89$ i $Z = 91$, identifikovani su kao proizvodi raspada uranijuma i torijuma, osim astatina [64]. U životnoj sredini uobičajeno se nalaze u rudama uranijuma, torijuma i kalijumovih soli, pri čemu se najčešće sreću radionuklidi ^{238}U i ^{232}Th , njihovi proizvodi radioaktivnog raspada, kao i ^{40}K koji se nalazi izvan serije raspada uranijuma, aktinijuma i torijuma. Raspad i uzastopne transformacije ovih elemenata, dovode do formiranja potomaka radionuklida koji pripadaju jednoj od tri serije radioaktivnog raspada, odnosno, tri radioaktivna niza Slike 2 – 4 [65]:

- uranijumov niz, počinje sa ^{238}U i završava se ^{206}Pb ;



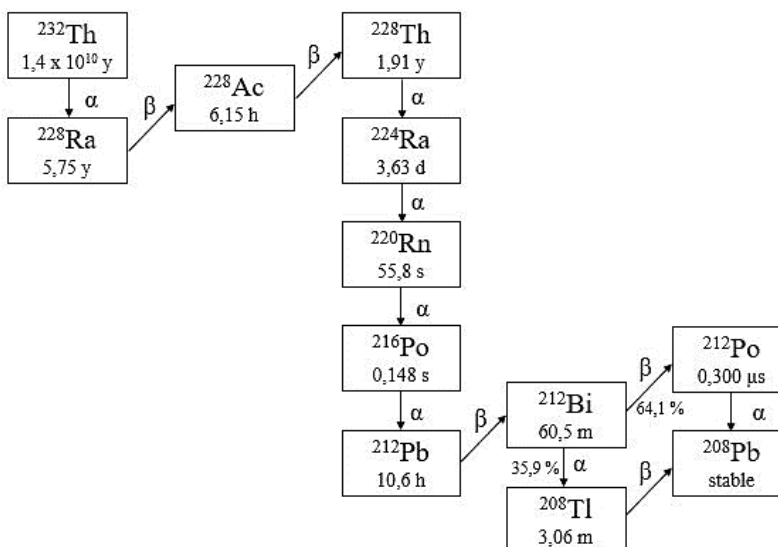
Slika 2. Serija raspada prirodnog (primordijalnog) radionuklida ^{238}U

- aktinijumov niz, počinje sa ^{235}U , nakon alfa i beta raspada, dobija se stabilni ^{207}Pb ;



Slika 3. Serija raspada prirodnog (primordijalnog) radionuklida ^{235}U

- torijumov niz, počinje sa ^{232}Th i završava se stabilnim izotopom ^{208}Pb .



Slika 4. Serija raspada prirodnog (primordijalnog) radionuklida ^{232}Th

Sve tri serije radioaktivnog raspada završavaju se izotopom olova, kao stabilnim nuklidom. Za većinu prirodnih terestrijalnih radionuklida karakterističan je α ili β radioaktivni raspad, odnosno, lanac raspada ovih radionuklida se odvija uz emisiju alfa ili beta čestica [63].

Tabela 3. Prirodni radioelementi i radionuklidi

Atomski broj, Z	Naziv elementa (simbol)	Nuklid najdužeg veka (vreme poluraspada)	Napomene
84	Polonijum (Po)	^{209}Po (102 y)	Sličan Te
85	Astatin (At)	^{210}At (8,3 h)	Halogen; isparljiv
86	Radon (Rn)	^{222}Rn (3,825 d)	Plemeniti gas
87	Francijum (Fr)	^{223}Fr (21,8 m)	Alkalni metal; sličan Cs
88	Radijum (Ra)	^{226}Ra (1600 y)	Zemnoalkalni metal; sličan Ba
89	Aktinijum (Ac)	^{227}Ac (21,773 y)	Sličan La
90	Torijum (Th)	^{232}Th ($1,405 \cdot 10^{10}$ y)	Samo u oksidacionom stanju IV; sličan Ce (IV), Zr(IV), Hf (IV); snažno hidrolizuje; stvara komplekse
91	Protaktinijum (Pa)	^{231}Pa ($3,276 \cdot 10^4$ y)	Oksidaciono stanje V; vrlo snažno hidrolizuje; stvara komplekse
92	Uranijum (U)	^{238}U ($4,468 \cdot 10^9$ y)	Oksidaciona stanja IV i VI; u obliku UO_2^{2+} jona u rastvorima; stvara komplekse

y - godine; m - meseci; d – dani

Prisustvo prirodne ambijentalne radioaktivnosti je široko rasprostranjena u životnoj sredini i postoji u različitim oblicima poput zemljišta, stena, peska, vode i vazduha. Prirodnom jonizujućem zračenju najviše doprinose dve glavne komponente, kosmička i terestrijalna aktivnost [66].

Kosmička komponenta čini vrstu jonizujućeg zračenja koje je oduvek postojalo u prirodi i kojoj su svi živi organizmi kontinualno izloženi [12]. Čine ga primarni i sekundarni kosmički zraci viših i nižih energija. Primarni kosmički zraci potiču od solarnog i galaktičkog zračenja nastalih interakcijama sa atomima i molekulima vazduha (Ar , N_2 i O_2) u gornjim slojevima Zemljine atmosfere. Usled izuzetno visokog energetskog spektra ovih primarnih čestica (10^{-12} do 10^{-9} eV), dolazi do sudara sa aerosolnim česticama koje dovode do razmene naelektrisanja i stvaranja velikog broja sekundarnih čestica sa kinetičkim energijama (reda veličine 10^{-6} eV). Ovo zračenje je takođe poznato kao kosmičko ili sekundarno kosmičko zračenje [67, 66, 62, 61]. Najvažniji radionuklidi kosmogenog porekla su tricijum (^3H) i radioaktivni ugljenik (^{14}C), ^7Be , ^{10}Be , ^{22}Na , ^{26}Al , ^{32}Si i ^{36}Cl [67, 62]. Doza ambijentalnog, kosmičkog zračenja ne zavisi samo od solarne aktivnosti, već i od vazdušnog pritiska i temperature [66], kao i od nadmorske visine, pri čemu su kosmički zraci intenzivniji na većim nadmorskim visinama [12].

Druga komponenta prirodnog jonizujućeg zračenja je terestrijalna komponenta, prisutna u različitim dozama u životnoj sredini: u Zemljinoj kori (zemljištu, stenama), građevinskim materijalima, vazduhu, vodi i hrani. Radionuklidi terestrijalnog porekla nazivaju se i primordijalni radionuklidi, od kojih su najvažniji ^{40}K , ^{235}U , ^{238}U i ^{232}Th . Koncentracije aktivnosti u zemljištu za ^{40}K su za red veličine veće od koncentracija ^{238}U ili ^{232}Th . Na osnovu rezultata spektrometrijskih merenja, u prvoj proceni reprezentativnih koncentracija ovih radionuklida u zemljištu, u izveštaju UNSCEAR iz 1982. godine komitet je predložio vrednosti od 370, 25 i 25 Bq/kg za ^{40}K , ^{238}U i ^{232}Th , respektivno. Ove vrednosti su revidirane, pri čemu prosečne vrednosti za ^{40}K , ^{238}U i ^{232}Th u zemljištu iznose 400, 35 i 30 Bq/kg, respektivno [12].

3.2.2. Radon u vazduhu

Plemeniti gas, ^{226}Rn ($t_{1/2} = 1600$ y) glavni je izvor prirodne radioaktivnosti u vazduhu [64]. Radonovi izotopi, radon (^{222}Rn) koji čini 80 % svih radonovih izotopa, i toron (^{220}Rn), nastali u serijama raspada radioaktivnog uranijuma (^{235}U , ^{238}U), i torijuma (^{232}Th), prisutni su u zemljištu i građevinskim materijalima [61], a njihova koncentracija može značajno varirati u atmosferi u zavisnosti od doba dana i meteoroloških uslova (kiše mogu dovesti do spiranja nusproizvoda radona) [66].

Postojanje merljive količine prirodne radioaktivnosti u okruženju može poticati od prirodne radioaktivnosti koja se prenosi putem vazduha, bilo u obliku tragova radioaktivnih gasova bilo u obliku čestica prašine. Prašina u vazduhu može sadržati radioaktivnost koja potiče iz zemljišta ili proizvoda raspada radona [61]. Vulkanske aktivnosti takođe mogu dovesti do raspodele radona na zemljinoj površini, odakle mogu dospeti u ciklus kruženja vode u prirodi [64]. Radon i njegovi izotopi daju najveći doprinos svakodnevnoj dozi zračenja, pri čemu se najveći uticaj vrši izlaganjem u zatvorenom prostoru (udisanjem ovih radionuklida). Zemljište i građevinski materijali najviše doprinose prisustvu radona u zatvorenom prostoru. Koncentracija izotopa ^{222}Rn je relativno visoka u oblastima sa visokim koncentracijama uranijuma u zemljištu i u slabo provetranim stambenim prostorima izgrađenim od materijala koji sadrže određene količine uranijuma, radijuma i torijuma [13]. Radon u zatvorenom može akumulirati i dostići i do pet puta veću koncentraciju u odnosu na radon koji je prisutan u vazduhu na otvorenom, usled većeg razblaženja vazduha [63, 66]. Nivo zračenja može varirati, te se i okolnosti veoma razlikuju u zavisnosti od područja i godišnjeg doba [63].

Dodatni doprinosi visokih koncentracija ^{222}Rn nastaju oslobađanjem iz industrija fosfata ($35\text{--}780\text{ Bq/m}^3$) i cementa, vađenjem gasa i ulja, tokom proizvodnje energije na gas, i generalno iz industrija koje sagorevaju prirodni gas [12]. Velike količine proizvodne vode koje nastaju kao sporedni proizvod prilikom vađenja nafte i gasa, izvlači se na površinu zemlje i može sadržati prirodne radionuklide, uglavnom ^{226}Ra i njegove proizvode raspada.

3.2.3. Veštački radionuklidi

Veštački radionuklidi se oslobađaju kao značajne količine fisijnih proizvoda ili kao elementi transuranijuma koji nastaju u postrojenjima nuklearnih elektrana, akceleratorima (generatorima čestica), zatim, kao posledica primene i ispitivanja nuklearnog oružja ili kao posledica akcidenta (atomskih bombi). Nekontrolisanim oslobađanjem u životnu sredinu, veštački dobijeni radionuklidi bivaju distribuirani u atmosferi kao radioaktivni otpad da bi se potom deponovali na velikom delu Zemljine površine. Ova vrsta veštačke aktivnosti koju je stvorio čovek predstavlja glavni doprinos izlaganju svetske populacije, što je prevashodno bilo aktuelno u periodu od 1945. do 1980. godine [62, 12].

Radionuklidi antropogenog porekla u vodenoj sredini uglavnom su posledica padavina čestica nuklearnih probi (od kojih je većina prestala 1963. god.), zatim odlaganja radioaktivnog otpada u more ili iz postrojenja za preradu nuklearnog goriva [44].

Primena jonizujućeg zračenja u medicinske i terapijske svrhe je rasprostranjena širom sveta. Postoje značajne razlike i varijacije u nacionalnim resursima u praksi medicinske radiologije.

Generalno, izlaganja zračenjima u medicinske svrhe ograničena su na anatomska područja od interesa kako bi se obezbedili pozitivni efekti za ispitivane ili lečene pacijente. Dijagnostičku izloženost karakterišu prilično male doze za pojedinačne pacijente (doze su tipično u opsegu 0,1–10 mSv) u cilju dobavljanja potrebnih kliničkih informacija, dok izlaganja u terapijske svrhe uključuju mnogo veće doze (doze su tipično u opsegu 20–60 Gy), kako bi se ublažili simptomi ili iskorenile bolesti (uglavnom kancer) [12]. U Tabeli 4 su navedeni veštački radioelementi [64], gde prikazani broj radionuklida nije konačan i smatra se da će se ovaj broj povećati u budućnosti.

Tabela 4. Veštački radioelementi i radionuklidi

Atomski broj, Z	Naziv elementa (simbol)	Nuklid najdužeg veka (vreme poluraspada)	Napomene
43	Tehnećijum (Tc)	^{98}Tc (4,2·10 ⁶ y)	Slično Re; poželjna oksidaciona stanja (IV) i (VI)
61	Prometijum (Pm)	^{145}Pm (17,7 y)	Samo u oksidacionom stanju (III)
93	Neptunijum (Np)	^{237}Np (2,144·10 ⁶ y)	Oksidaciona stanja (III) i (VII); Np(V) u vodenom rastvoru
94	Plutonijum (Pu)	^{244}Pu (8,00·10 ⁷ y)	Oksidaciona stanja (III) i (VIII)
95	Americijum (Am)	^{243}Am (7370 y)	Oksidaciona stanja (III) i (VII)
96	Kirijum (Cm)	^{247}Cm (1,56·10 ⁷ y)	Analogija sa Gd; može oksidovati do Cm (VI)
97	Berklijum (Bk)	^{247}Bk (1380 y)	Analogija sa Tb
98	Kalifornijum (Cf)	^{251}Cf (898 y)	Analogija sa Dy
99	Ajanštajnijum (Es)	^{252}Es (471,7 d)	Analogija sa Ho
100	Fermijum (Fm)	^{257}Fm (100,5 d)	Analogija sa Er
101	Mendeljevijum (Md)	^{258}Md (51,5 d)	Analogija sa Tm
102	Nobelijum (No)	^{259}No (58 min)	Analogija sa Yb; Oksidaciono stanje (II)
103	Lorencijum (Lr)	^{262}Lr (3,6 h)	Analogija sa Lu
104	Raderfordijum (Rf)	(a)	Sličan Zr i Hf
105	Dubnijum (Db)	(a)	Sličan Nb i Ta
106	Siborgijum (Sg)	(a)	Sličan Mo i W
107	Borijum (Bh)	(a)	Homolog sa Re
108	Hasijum (Hs)	(a)	Homolog sa Os
109	Majtnerijum (Mt)	(a)	Homolog sa Ir
110	–	(a)	Homolog sa Pt
111	–	(a)	Homolog sa Au
112	–	(a)	Homolog sa Hg
114	–	(a)	Homolog sa Pb
116	–	(a)	Homolog sa Po
118	–	(a)	Homolog sa Rn

(a) još nije poznato

3.2.4. Tehnološki povišena radioaktivnost materijala prirodnog porekla

Primena tehnoloških procesa u okviru teške industrije koja se bavi preradom ili eksploatacijom velikih količina sirovina koje sadrže prirodne radionuklide (kao što su rudarstvo, prerada ruda, minerala i uglja, sagorevanje fosilnih goriva, upotreba fosfatnih stena i dr.), doprinosi akumulaciji radioaktivnih materijala prirodnog porekla koji su nastali kao rezultat ljudskih aktivnosti, tzv. TENORM (eng. *Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material*). Ovi procesi dovode do tzv. tehnološki povišene prirodne radioaktivnosti u životnoj sredini i povećanog sadržaja radionuklida u sedimentu i utiču na povećanje verovatnoće izlaganja stanovništva zračenju. Prilikom izvlačenja datog resursa iz zemlje (prirodni gas, nafta, ugalj), prirodni radioaktivni materijal se nakon obrade resursa uklanja, ali istovremeno postaje i deo zagađenja životne sredine, a time i sedimenta.

Radionuklidi dobijeni termičkim procesima, poput onih koji se koriste u proizvodnji gvožđa i čelika, preradi fosfora, industriji cementa, ali i ekstrakciji nafte i gasa, se najviše ispuštaju u atmosferu i distribuiraju na velike udaljenosti. Ispuštanjem pojedinih radionuklida iz ovih procesa i postrojenja u atmosferu, kao i primenom sporednih proizvoda i otpadnih materijala, dolazi do povećanja njihove koncentracije u životnoj sredini a time i sedimentima.

Rudarstvo, prerade ruda uranijuma i drugih minerala, kao i procesi prerade uglja doprinose promenama koje rezultiraju značajnom štetom po životnu sredinu usled tehnološki povišene prirodne radioaktivnosti. Ovim procesima se oslobađaju znatne količine uranijuma, torijuma i njihovih proizvoda raspada u atmosferu, površinske i podzemne vode, zemljište, na taj način inicirajući njihovu mobilnost u životnoj sredini. Ostaci nakon procesa proizvodnje ili prerade ruda (šljaka, jalovina, otpadne vode) se skladište, a sadrže znatne količine radionuklida, teških metala i hemikalija za izluživanje, dok značajan deo čine izotopi radijuma koji emituju radon. Otuda je stanovništvo koje živi u naseljima u okolini rudnika uglja izloženo najpre spoljašnjem zračenju usled oslobađanja radona, što na godišnjem nivou može iznositi 30 do 800 TBq. U zavisnosti od porekla, ugalj može sadržati različite količine ^{238}U i ^{232}Th , mada se pretpostavlja da iznosi oko 20 Bg/kg, pri čemu se ovi radionuklidi i proizvodi njihovog raspada oslobađaju sagorevanjem; isparljive vrste se emituju putem otpadnog gasa, ^{210}Pb i ^{210}Po se prenose letećim pepelom, radioaktivnom prašinom, dok se preostale vrste, uključujući uranijum i torijum, nalaze u pepelu [13].

3.3. IZLAGANJE ZRAČENJU

Važna komponenta izloženosti ljudske populacije je spoljašnje zračenje koje potiče od radionuklida koji se prirodno pojavljuju u životnoj sredini ili od radionuklida oslobođenih iz veštačkih izvora koji su rezultat ljudskih aktivnosti. Izloženost spoljašnjem zračenju podrazumeva gama emisiju koja je nastala raspadom ovih radionuklida izvan ljudskog tela. Dugotrajna izloženost radioaktivnosti može imati ozbiljne posledice po zdravlje, kao što su hronične plućne bolesti, akutna leukopenija, anemija. Izloženost radijumu može rezultirati anemijom, frakturom zuba, kataraktom i kancerom različitih vrsta. Izlaganje torijumu može izazvati rak pluća, pankreasa, jetre, bolesti kostiju, bubrega i leukemiju. Ove bolesti uzrokovane su gama zračenjem, koje ima karakteristiku da se transportuje na veliku udaljenost vazduhom [68].

Generalno, primljene doze iz prirodnih izvora zračenja se znatno razlikuju i variraju od uslova sredine. Izlaganje prirodnim izvorima zračenja može biti prilično ujednačeno za živi svet, takođe može biti lokalizovano u odnosu na nadmorsku visinu, geografsko područje ili usled posledica prirodnih i ljudskih faktora, kao što je primena građevinskih materijala, gde su dizajn i ventilacija od značajnog uticaja na nivo prirodnog zračenja radona i njegovih izotopa [12]. Veliki doprinosi svakodnevnoj dozi zračenja kojem se izlaže stanovništvo potiče od koncentracija Rn i njegovih potomaka (proizvoda raspada) u vazduhu, što je prikazano u Tabeli 5 [64, 13].

Uranijum i torijum povezani su sa fosfatnim depozitima morskog porekla. Javljaju se na različitim dubinama morskog dna. Koncentracije ^{238}U na površini su obično reda veličine od 20–40 Bq kg⁻¹ i postepeno se povećavaju sa dubinom do vrednosti od 700–4000 Bq kg⁻¹. U rudarstvu i ekstraktivnoj metalurgiji, nivoi gama zračenja kreću se od 50–100 nGy h⁻¹ na zemljištu gde nisu vršene rudarske aktivnosti i iskopavanja, pa do 1 μGy h⁻¹ u blizini velike količine obogaćenih stena. Međutim, ovo nije važan put izlaganja, budući da godišnje efektivne doze spoljašnjeg zračenja ne prelaze 1 mSv iznad pozadinske (background) vrednosti [12].

Tabela 5. Prosečna izloženost prirodnim izvorima zračenja

Vrsta izlaganja	Ekvivalentna doza (mSv/y)		
	Čitavo telo i gonade	Kosti	Pluća
<i>Spoljašnji izvori zračenja</i>			
Kosmičko zračenje ^(a) (nadmorska visina, 50°)	0,35	0,35	0,35
Terestrijalno zračenje ^(b) (K; U; Th i proizvodi raspada)	0,49	0,49	0,49
<i>Unutrašnji izvori zračenja</i>			
Unošenje gutanjem			
T	< 0,0002	–	–
^{14}C	0,016	0,016	0,016
^{40}K	0,19	0,11	0,15
^{87}Rb	0,003	–	–
^{210}Po	–	0,14	–
$^{220}\text{Rn} + ^{222}\text{Rn}$	0,02	0,02	0,02
$^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$	0,03	0,72	0,05
^{238}U	0,0008	–	–
Unošenje udisanjem			
^{220}Rn	–	–	1,75 ^(c)
^{222}Rn	–	–	1,30 ^(c)
Suma	≈ 1,10	≈ 1,85	≈ 4,10

(a) na zemlji, lokalno do ≈ 2 Sv/y. Intezitet kosmičkog zračenja povećava se za faktor ≈ 1,6 na 1000 m nadmorske visine; (b) lokalno do ≈ 4,3 Sv/y. U proseku, na otvorenom ≈ 25 % manje nego u zgradama. Minimalne vrednosti × 1/10, maksimalne vrednosti × 10 od navedenih vrednosti;

(c) vrednosti za zgrade od opeke i trostruka razmena vazduha po satu. U betonskim zgradama bez razmene vazduha, vrednosti su veće za faktor od 4-7.

U većini slučajeva, izlaganje veštačkim izvorima zračenja su mnogo veća u odnosu na prirodne izvore zračenja [13]. Ove doze potiču od primene rendgenskih zraka i radionuklida u dijagnostičke i terapijske svrhe, od različitih izvora zračenja koji se primenjuju u svakodnevnom životu i nuklearne padavine nastale prilikom nuklearnih eksplozija i nesreća, Tabela 6. Uprkos

sigurnosnim propisima, dešavaju se i nesreće u nuklearnim potrojenjima i reaktorima, pre svega zbog grešaka operatera. Prilikom ovakvih akcidenata, radioaktivni materijal biva ispušten u životnu sredinu. U nesreći, poput one u Černobilju, emitovani su gasoviti proizvodi fisije i aerosoli koji su transportovani vazduhom na velike udaljenosti; čak su i rastopljene čestice iz jezgra reaktora prenešene vazduhom na udaljenosti od nekoliko stotina kilometara [64].

Tabela 6. Prosečna izloženost veštačkim izvorima zračenja

Vrsta izlaganja	Ekvivalentna doza (mSv/y)		
	Celo telo i gonade	Kosti	Pluća
Medicinske primene zračenja			
<i>Spoljašnji izvori zračenja</i> (X-zruci ili radionuklidi)			
Dijagnostičke svrhe	1–10 mSv	0.1–1 mSv	≈ 0,5 mSv/y
Terapijske svrhe	do 50 Sv	50 mSv	≈ 0,01 mSv/y
<i>Unutrašnji izvori zračenja</i> (radionuklidi kao ^{99m} Tc)			
Dijagnostičke svrhe	1–1000 mSv	0.1–10 mSv	≈ 0,02 mSv/y
Terapijske svrhe	10 Sv	50 Sv	< 0,01 mSv/y
Ostale primene zračenja			
Tehničke primene radionuklida i jonizujućeg zračenja	–	–	< 0,02 mSv/y
Profesionalna izloženost zračenju	500 mSv/y	50 mSv/y	< 0,01 mSv/y
Radioaktivne padavine	(a)	(a)	< 0,1 mSv/y
Nuklearne instalacije	(a)	(a)	< 0,01 mSv/y
Suma			0,6–0,7 mSv/y

(a) teškim nesrećama, poput u Černobilju, prenete su doze do nekoliko siverta (Sv).

3.4. RADIONUKLIDI U POVRŠINSKOM SEDIMENTU

U otvorenom sistemu poput životne sredine, pojedini radionuklidi iz serije raspada mogu se ponašati različito usled razlika u njihovim hemijskim svojstavima što rezultira radiohemijskim neravnotežama. Uprkos velikom broju istraživanja i značaju specijacije pri određivanju ponašanja nuklida u životnoj sredini i dalje postoje poteškoće tokom njihove procene pri vrlo niskim koncentracijama, ali i problemi koji se odnose na hemijsku (npr. sorpcija, jonska razmena) i fizičku (npr. radioaktivni raspad) nestabilnost mnogih vrsta. Radionuklidi se formiraju nakon radioaktivnog raspada ili nuklearnih reakcija u obliku elektronski pobuđenih atoma visoke kinetičke energije; u takvom stanju je teško predvideti njihovo ponašanje, što otežava istraživanja [67]. Otuda je veoma važno odrediti aktivnost radionuklida, pri čemu bi dobijeni rezultati merenja doveli do boljeg razumevanja ispitivanih neravnoteža, kao i mobilnosti, a što bi naknadno omogućilo realnu procenu doze radioaktivnosti. Pored toga, poznavanje količina prirodnih i veštačkih radionuklida akumuliranih u vodenom sistemu važno je i kako bi se opisala prostorna raspodela ovih radionuklida u sedimentu i vodenoj sredini, ali i da bi se dobile informacije o njihovom međusobnom odnosu ili svojstvima sedimenta [69].

Ponašanje i toksičnost neradioaktivnih elemenata većim delom zavisi od fizičkih i hemijskih svojstava, dok u manjoj meri od njihovih ukupnih koncentracija, što se takođe odnosi i na

radioaktivne elemente. Izvor i poreklo radionuklida definišu njihov primarni fizičko-hemijski oblik, dok na dalju sudbinu utiču brojni fizičko-hemijski faktori životne sredine, poput promene redoks potencijala, pH, temperature, i dr. Jedno od najvažnijih svojstava radionuklida u površinskim vodama je tzv. „fizička specijacija“ koja utiče na njihovu mobilnost, biodostupnost i taloženje, a odnosi se na njihovu raspodelu između čvrste i tečne faze u sedimentu. Raspodela radionuklida među česticama, koloidnim i rastvorenim oblicima uslovljena je hemijskom prirodom, usled razlika u rastvorljivosti ili afinitetu prema nosećoj čvrstoj fazi sedimenta. Koncentracije i svojstva čestičnih i koloidnih oblika radionuklida podložne su velikim promenama u ušćima usled koagulacije, taloženja i desorpcije. Ove promene su uzrokovane povećanjem ili smanjenjem saliniteta i promenom hidrodinamičkih uslova, što se ogleda npr. u smanjenju koncentracije ^{137}Cs u ušćima usled povećanja saliniteta vode. Slatkovodni, a naročito morski sistemi generalno sadrže znatno manji udeo radionuklida u obliku čestica zbog efikasnog uklanjanja sedimentacijom [67].

U površinskim vodama, kao i njihovom sedimentu, prisutne su smeše radionuklida i elemenata u tragovima koje potiču kako od prirodnih, tako i antropogeno izvedenih izvora. Parametri koji igraju važnu ulogu u adsorpciji radioaktivnih elemenata i utiču na njihovu raspodelu u sedimentima su mineralogija (geohemijski sastav), sadržaj organske materije i karbonata [6]. Geološki uslovi regiona ili basena, sedimentne stene i vremenski uticaji najviše doprinose distribuciji prirodnih radionuklida (^{238}U , ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{228}Ra , ^{228}Th i ^{40}K), dok radionuklidi antropogenog porekla u vodenim sredinama posledica su odlaganja radioaktivnog otpada u more, postrojenja za preradu nuklearnog goriva i radioaktivnih padavina nakon ispitivanja nuklearnog oružja (1963. godine je potpisan sporazum o zabrani ispitivanja) [44].

Veliki udeo radionuklida koji dospeva u hidrosferu, vezuje se za sedimente slatkovodnih ili morskih vodenih sredina sa sklonošću akumulaciji u suspendovanim česticama sedimenta putem: adsorpcije, precipitacije ili koprecipitacije (ograničena rastvorljivost), putem biološkog unosa ili preuzimanja ili sedimentacijom čestica (neorganskih, organskih, živih i neživih) prisutnih u vodi [67]. Mali udeo radionuklida tokom vremena može se osloboditi i ukloniti iz sedimenta u vodeni stub, nakon čega biva preuzet od strane biote ili eliminisan iz vode hidrološkim putem. Polazeći od ovih tvrdnji, morski sedimenti se mogu ponašati kao *ponor* („trajni slivnik“), gde se radionuklidi dijagenetskim procesima prenose iz hidrosfere u litosferu; kao *izvor* („privremeni rezervoar“), u slučaju ponovnog dospevanja u vodeni stub u rastvorenom obliku, ili kao čestica. U slučaju da su izvori radionuklida redukovani ili prestali da postoje, njihovo oslobađanje iz sedimenta (resuspenzijom) će predstavljati *sekundarni izvor* u vodenoj sredini. Raspodela radionuklida i drugih neradioaktivnih elemenata u vertikalnom profilu sedimenta („sediment profile core“) odražava evidenciju akumulacije zagađenja.

Oslobađanje i remobilizacija radionuklida iz sedimenta uslovljeni su hidrološkim uslovima, ali i hemijskom specijacijom, odnosno načinom vezivanja u sedimentu. Kao što je već navedeno za neradioaktivne elemente, specijacija značajno utiče i na ponašanje i biodostupnost radioaktivnih elemenata, pri čemu zavisi od mehanizama akumulacije, hemijskih uslova u okviru sedimenta i primarnog fizičko-hemijskog oblika radionuklida u zavisnosti od izvora iz koga potiče [67]. Otuda su studije o specijaciji radionuklida u sedimentima usmerene na rasvetljavanje izvora radioaktivnog zagađenja, na mehanizme akumulacije (vrstu i jačinu povezivanja radionuklida za čestice sedimenta), kao i na predviđanje daljeg ponašanja radionuklida u sedimentu i procesima koji se odvijaju u životnoj sredini.

3.5. MOBILNOST I INTERAKCIJE RADIONUKLIDA U SISTEMU VODA-SEDIMENT

Iz površinskih kao i podzemnih voda, preko zemljišta i vazduha, radionuklidi dospevaju do mikroorganizama, biljaka, vodenih i drugih organizama, pri čemu ulaze u lanac ishrane [64]. Sedimenti površinskih voda formirani su taloženjem krupnih i sitnijih čestica neorganskog i organskog porekla, pri čemu veliki udeo radionuklida dospeva u sedimente mora, jezera i reka putem sorpcije (jona, molekula), koagulacije koloida uz sedimentaciju formiranih čestica, zatim, precipitacijom/koprecipitacijom ili sedimentacijom krupnih čestica, dok putem desorpcije radionuklidi mogu biti remobilisani i pušteni nazad u vodenu sredinu [67, 64]. Generalno, teško je razlikovati i predvideti uticaj različitih procesa koji se odvijaju prilikom vezivanja određenih komponenti.

Prilikom razmatranja ponašanja radionuklida u životnoj sredini, vrlo značajan aspekt je njihova mobilnost. Najlakše se prenose u rastvorenim vodenim i gasovitim oblicima putem vazduha i vode, dok se njihova pokretljivost u vidu čvrstih supstanci odvija rastvaranjem i putem vetra. Značajan uticaj imaju uslovi okoline i hemijska svojstva medijuma u kome su radionuklidi rastvoreni ili suspendovani [13]. Predviđanje transporta i mobilnosti radionuklida uslovljeno je parametrima životne sredine, poput varijacije redoks potencijala, pH vrednosti sredine, saliniteta, koncentracije kompleksirajućih liganada, a značajno utiču i interakcije sa čvrstom fazom sedimenta kao nosača. Mobilnost i transport radionuklida mogu biti usporeni ili zaustavljeni, zavisno od vrsta interakcija sa čvrstom fazom sedimenta, i to usled: sorpcije uz formiranje jakih kovalentnih veza, sorpcije uz formiranje slabih Van der Valsovih veza, interakcije sa spoljašnjim ili unutrašnjim površinama čestica, razmene jona kod čvrstih supstanci (poput glinenih minerala), ugrađivanjem u strukturu čvrstih materija, ili drugih reakcija hidrokso-kompleksa ili anjonskih oblika radionuklida na površini čestica [64]. Kao što je prikazano u Tabeli 7 [67], vrste radionuklida u životnoj sredini mogu se okarakterisati različitim fizičkim i hemijskim oblicima, npr. u vidu slobodnih jona, kompleksa, liofilnih koloida ili koloidnih nosača [13].

Prilikom analize mehanizama akumulacije radionuklida u sedimentima, neophodno je poznavati hemijski oblik radionuklida, prirodu sedimenta i raspodelu radionuklida među fazama sedimenta za koje su vezani. S obzirom na razlike u specijaciji radionuklida u različitim vrstama sedimenata, značajnu ulogu u mehanizmu vezivanja radionuklida ima i granulometrijski sastav i tip sedimenta [67]. Glavni mehanizam kontaminacije sedimenta radionuklidima diktiran je uglavnom adsorpcijom u sitnozrnastim frakcijama u kojima se može naći njihov povećani sadržaj. Pored toga, veći udeo glinenih minerala u sedimentima pospešuje jačinu vezivanja neorganskih komponenti, a naročito je visok sorpcioni kapacitet i selektivnost za jone teških i zemnoalkalnih metala [67, 64]. Kada je reč o interakciji radionuklida sa frakcijom peska, može se reći da je slaba, s obzirom da je pesak prilično loš sorbent. Kapacitet razmene katjona kod glinenih minerala je dosta veliki sa izraženom sklonošću ka snažnom vezivanju monovalentnih i dvovalentnih katjona, i to u sledećem nizu $Cs^+ > Rb^+ > K^+$, i $Ra^{2+} \geq Ba^{2+} > Sr^{2+}$. Veliki deo radionuklida od značaja prirodnog je porekla, kao npr. široko rasprostranjeni ^{40}K , koji se može naći u obliku jona K^+ koji se lako adsorbuje na česticama gline [64]. Cezijum, ^{137}Cs , se u životnoj sredini nalazi u oksidacionom stanju +1, i brojni su faktori koji mogu uticati na njegovu distribuciju u sistemima voda-sediment, gde ima malu sklonost da formira komplekse u vodenim rastvorima [69]. Joni alkalnih i zemnoalkalnih metala (npr. $^{137}Cs^+$, $^{90}Sr^{2+}$) su takođe lako rastvorljivi u vodi, nezavisno od pH, a prilikom vezivanja za čestice glinenih minerala njihova mobilnost je umanjena. Za

spoljašnje površine čestica gline, interakcijama sa –SiOH ili –AlOH grupama uglavnom se vezuju hidroksko kompleksi aktinoida i lantanoida. Rastvorljivost lantanoida (npr. ^{144}Ce , ^{147}Pm i ^{151}Sm) u vodi je umerena usled hidrolize katjona, pri čemu mogu nastati koloidi, što se odnosi i na aktinoide u oksidacionim stanjima III i IV, s tim što je hidroliza aktinoida izraženija u oksidacionom stanju IV [64].

Tabela 7. Glavni oblici radionuklida u medijima životne sredine

Medijum	Oblici radionuklida
Atmosfera	Joni Gasoviti molekuli Aerosol
Voda	Joni (prosti, složeni) Jonski parovi Molekuli (organski, neorganski) U obliku čestica (vrsta podloge, vezivanje radionuklida)
Sedimenti, zemljište i stene	Rastvoreni oblici u intersticijalnoj vodi ili rastvoru zemljišta Adsorbovani oblici (joni, molekuli) Koprecipitirani oblici (sa oksidnim premazima, karbonati, itd.) Vezani sa organskom materijom U kristalnim rešetkama primarnih minerala (intersticijalno)

Većina radionuklida u sedimentima se uglavnom vezuje za Fe–Mn hidrokside koji su često prisutni kao površinski sloj na česticama sedimenta, dok je vezivanje za organske materije ili karbonatne minerale nešto manje. ^{129}I formira vrste koje su prilično pokretljive i lako reaguje sa organskim supstancama ($^{129}\text{I}^-$ se oksiduju do I_2 koji lako reaguje sa organskim jedinjenjima) [64].

Uranijum i torijum poseduju sličnu geohemiju i javljaju se u mineralima visoke tvrdoće i otpornosti, poput cirkonijuma i monazita (fosfatni mineral). Uticaj talasa, vremenske prilike, atmosfersko delovanje na stene i slični mehanizmi mogu dovesti do akumulacije i koncentrisati takve materijale u teški mineralni pesak koji su klasa rudnih ležišta i važan izvor cirkonijuma, torijuma i dr. [69]. Prirodnim procesima ali i ljudskim aktivnostima, radionuklidi dospevaju do površinskih slojeva, i to vađenjem ruda uranijuma i drugih minerala (npr. fosfatnih minerala), pri čemu se na površinu se izvlače značajne količine U, Th i članova njihovih serija raspada. Na taj način se inicira mobilnost relevantnih radionuklida gde dolazi do raspodele radionuklida na površini koji spiranjem zemljišta, izluživanjem mogu ući u ciklus kruženja vode u prirodi, kao npr. u slučaju jona poput Ra^{2+} i UO_2^{2+} prisutnih u podzemnim vodama, a nastaju izluživanjem iz ruda ili minerala [64].

Merenja izotopa U i Th i odnosa njihovih aktivnosti u sedimentima može pružiti informacije o njihovim izvorima i putevima [69]. Torijum je u mineralima prisutan kao glavna ili sporedna komponenta bez svojstva mobilnosti, s obzirom da hemijske vrste Th(IV) imaju vrlo malu rastvorljivost u prirodnim vodama, dok su pojedini proizvodi raspada ^{232}Th , poput ^{228}Ra , ^{224}Ra , i ^{220}Ra pokretljivi [64]. U sedimentima ^{226}Ra nastaje raspadanjem ^{230}Th , dok ^{232}Th može ostati u česticama sedimenta. Torijum, ^{230}Th , u vodenom stubu nastaje raspadom ^{234}U i praktično ne postoji u rastvorenim oblicima u morskoj vodi, dok ^{228}Th i ^{234}Th takođe nastaju u vodenom stubu i mogu se brzo ukloniti taloženjem čestica.

U prirodi, U se vrlo često javlja u oksidacionim stanjima (IV) i (VI). U morskim sredinama, preciznije, u oksičnim vodenim sredinama, neutralne do alkalne pH vrednosti, U postoji kao

stabilan rastvoran U(VI) karbonatni kompleks. U hemijski redukovanim uslovima (anoksična sredina), U(VI) prelazi u manje rastvorni oblik U(IV), koji se može taložiti u vidu diskretnih minerala uranijuma ili se adsorbovati kao hidrolizovana vrsta na površini postojećih minerala [69].

U poređenju sa Th(IV), U(IV) se oksiduje putem vazduha, koji se potom lako rastvara u prirodnim vodama koje sadrže karbonate ili hidrogenkarbonate. U prirodnim vodama, odnosno u rekama, jezerima i okeanima, U(VI) ili joni UO_2^{2+} mogu se naći u obliku trikarbonatnog kompleksa $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ u koncentracijama reda veličine od 10^{-6} do 10^{-5} g/l; dok su joni Th^{4+} potpuno hidrolizovani i mogu se lako adsorbovati na česticama a zatim taložiti u sedimentima. U alkalnim sredinama (pH = 8), 75 % rastvorenog U prisutno je u obliku $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, dok pri pH = 9 više od 99 % U se može naći u vidu ovog kompleksa.

Raspadom ^{238}U nastaju dugoživeći proizvodi raspada ^{226}Ra i ^{222}Rn , koji su pokretljivi, pri čemu njihova mobilnost zavisi od saliniteta vode. Otuda je Ra u morskim vodenim sistemima rastvorljiv, dok se u slatkovodnim sistemima snažno adsorbuje na čestice. Ove razlike u hemijskom ponašanju nastaju usled promene koeficijenta adsorpcije Ra između slatkovodnih i morskih sistema i promene prosečne koncentracije čestica između kopnenih i okeanskih voda.

Dalje, ^{226}Ra se može naći u mineralnim izvorima u relativno visokim koncentracijama, dok proizvod njegovog raspada ^{222}Rn znatno doprinosi radioaktivnosti u vazduhu. ^{222}Rn i njegovi proizvodi raspada ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Po , ^{214}Bi , ^{210}Pb , ^{210}Bi i ^{210}Po , predstavljaju glavne izvore doze zračenja koju čovek primi u normalnim uslovima [64].

4. PROCENA EKOLOŠKOG RIZIKA

4.1. KVALITET I KLASIFIKACIJA MORSKOG POVRŠINSKOG SEDIMENTA PREMA INDEKSIMA ZAGAĐENJA

Iako brojni elementi mogu imati poreklo iz prirodnih i antropogenih izvora, izmerene vrednosti njihovih koncentracija u uzorcima sedimenata ne mogu razlikovati njihovo poreklo, stoga ne mogu pružiti adekvatnu procenu potencijalnog nivoa zagađenja [39]. Takođe, poreklo teških metala na datoj lokaciji se ne može utvrditi isključivo merenjem njihovog sadržaja i poređenjem sa literaturnim graničnim vrednostima, s obzirom na mobilnost teških metala i sposobnosti transporta na velike udaljenosti, čime mogu ukazivati da su dobijeni iz lokalnih ili udaljenih izvora [70]. Otuda, mnogi istraživači ponudili su brojne indekse za sveobuhvatnu procenu rizika po životnu sredinu i za efikasnu procenu kvaliteta površinskog sedimenta. Indeksi zagađenja mogu ukazati na nivo zagađenja sedimenta i na to da li je akumulacija teških metala rezultat prirodnih ili antropogenih procesa. S obzirom da su različiti uslovi sredine i poreklo teških metala u kojima dolazi do taloženja i akumulacije, postoje i brojni indeksi zagađenja koji imaju široku primenu u geohemijskom pristupu procene uticaja neogranskih kontaminanata u sedimentima, poput faktora obogaćenja (*EF*), geoakumulacionog indeksa (*I_{geo}*), faktora kontaminacije (*CF*), indeks opterećenja zagađenjem (*PLI*), indeks potencijalnog ekološkog rizika (*RI*).

4.1.1. Faktor obogaćenja (*EF*)

Na osnovu sadržaja analiziranih elemenata u sedimentu, nivo moguće kontaminacije sedimenta se može procentiti primenom faktora obogaćenja (*EF*). Ovim faktorom se identifikuje stepen mogućeg uticaja antropogenih aktivnosti na sedimente, odnosno, može se utvrditi obogaćenje individualnih elemenata u sedimentu u odnosu na referentnu vrednost („background value“) [71, 72]. Brojna geohemijska istraživanja doprinela su stvaranju obimne baze podataka o referentnim vrednostima brojnih elemenata, a što se može primeniti za procenu kvaliteta životne sredine [70]. Ovaj faktor se može koristiti u oblasti atmosferskih aersola, sedimenata, zemljišta i čvrstog otpada, kako bi se utvrdio stepen modifikacije hemijskog sastava uzoraka [73]. *EF* faktor se matematički može izraziti kao:

$$EF = \left[(C_x/R)_{sample} \right] / \left[(C_x/R)_{reference} \right] \quad (9)$$

gde je $C_{xuzorka}$ i $C_{xreference}$, koncentracije analiziranih elemenata u uzorcima sedimenta i njihova referentna („background“) vrednost, respektivno, dok R predstavlja koncentraciju referentnog elementa u nezagađenom sedimentu. Da bi se identifikovao antropogeni uticaj na koncentracije u teških metala, neophodno je da referentni element bude litogenog porekla i da se njegove vrednosti odlikuju malom varijabilnošću u području ispitivanja. U mnogim studijama, tipični referentni elementi koji se primenjuju za geohemijsku normalizaciju koncentracija ispitivanih elemenata u

sedimentima su makroelementi (npr. Fe, Al, Ca) [73, 72, 74, 39] i elementi u tragovima (npr. Li, Rb, Zr, Ti, V, Ta) [75].

U ovom radu, kao i u više drugih [76, 77], Fe je korišćeno kao referentni element u cilju normalizacije koncentracije elemenata u ispitivanom sedimentu zaliva, s obzirom na geologiju ovog zaliva i prirodnu zastupljenost u sedimentu južnog dela Jadrana [23]. Kako regionalne geohemijske referentne vrednosti za jugoistočni deo Jadrana oko Bokokotorskog zaliva nisu dostupne, prosečne koncentracije elemenata u škriljcima [78], korišćene su kao referentne vrednosti za elemente ispitivane u ovom radu.

Prema Özkan-u (2012) [79], nivo kontaminacije je klasifikovan u nekoliko različitih kategorija što je predstavljeno u Tabeli 8. Vrednosti faktora obogaćenja se mogu koristiti za identifikaciju izvora zagađenja ispitivanih elemenata; ako se vrednosti EF kreću između 0,5 i 1,5, smatra se da je element prirodnog porekla ili je rezultat prirodnih procesa; dok vrednosti EF iznad 1,5 navode antropogene aktivnosti kao izvore zagađenja [74, 70].

4.1.2. Faktor kontaminacije (C_f)

Faktor kontaminacije (C_f) ima široku primenu za procenu statusa zagađenja životne sredine korišćenjem individualnih elemenata. Ovaj faktor je definisan kao odnos sadržaja elemenata u uzorcima sedimenta sa ispitivane područja uzorkovanja i njegove predindustrijske referentne vrednosti (geohemijska pozadinska vrednost). U ovom radu prosečne vrednosti škriljaca [78] su korišćene kao referentne vrednosti elemenata. Budući da akumulacija određenih elemenata može imati dvojako (sinergističko ili antagonističko) delovanje na morsku sredinu i njen sediment [80], nivo kontaminacije u površinskom sedimentu se izražava faktorom kontaminacije (C_f) koji se može izraziti sledećom formulom:

$$C_f^i = C^i / C_n^i \quad (10)$$

gde je C^i prosečan sadržaj elemenata u uzorku površinskog sedimenta, a C_n^i označava sadržaj predindustrijske referentne (background) vrednosti elementa (i). Uvedena je terminologija i klasifikacija faktora kontaminacije (Tabela 8) kojom se definišu četiri grupe [34, 80].

4.1.3. Geoakumulacioni indeks (I_{geo})

Ovaj indeks je prvi put uveo Müller (1969) [81], koji i danas ima široku primenu u proceni nivoa kontaminacije akvatičnih sedimenata ili zemljišta od individualnih elemenata. Primenjuje se za određivanje stepena kontaminacije upoređivanjem izmerenih koncentracija elemenata u odnosu na njihov predindustrijski nivo, a izračunava se prema sledećoj jednačini:

$$I_{geo} = \log_2[C_n/1,5 \times B_n] \quad (11)$$

gde je C_n izmerena koncentracija pojedinačnog elementa (n) u sedimentu, a B_n je geohemijska referentna (background) vrednost, tj. prosečna vrednost elementa u škriljcima [78] (. Kako bi se umanjile moguće varijacije referentnih vrednosti izazvane litološkim efektima, odnosno uticajima usled prirodnih procesa (npr. atmosfersko delovanje na stene, procesi erozije), uveden je faktor 1,5 kao konstanta [82].

Definisano je sedam klasa sedimenata u odnosu na I_{geo} vrednosti, kao što je navedeno u Tabeli 8. Vrednosti I_{geo} koje se svrstavaju u najvišu klasu (klasa 7), podrazumevaju 100 puta veće obogaćenje iznad prirodne ili background vrednosti.

4.1.4. Indeks opterećenja zagađenjem (PLI)

Indeks opterećenja zagađenjem (PLI) se koristi za sveobuhvatnu procenu višestruke kontaminacije elementima prisutnim u jednom uzorku sedimenta. Sastavljen od pojedinačnih faktora kontaminacije (CF_n) izračunatih za individualne elemente (n). Određivanjem ukupne opterećenosti zagađenjem može se proceniti stanje sedimenta svake pojedinačne lokacije. PLI se izračunava na osnovu sledeće jednačine [83]:

$$PLI = \sqrt[n]{Cf_1 \times Cf_2 \times Cf_3 \times \dots \times Cf_n} \quad (12)$$

gde Cf_n predstavlja faktor kontaminacije iz jednačine (10), dobijen na osnovu odnosa izmerene koncentracije elementa (n) i referentne vrednosti elementa (n), pri čemu n predstavlja broj analiziranih elemenata uključenih u proračun. PLI označava indeks zagađenja koje se odnosi na određenu lokaciju uzorkovanja. Indeks opterećenosti zagađenjem (PLI) se može okarakterisati kao što je navedeno u Tabeli 8.

4.1.5. Indeks potencijalnog ekološkog rizika (RI)

Za sveobuhvatnu procenu nivoa ekološkog rizika primenjuje se faktor potencijalnog ekološkog rizika (E_r^i) i indeks rizika (RI) za ispitivane teške metale u sedimentima. RI je često korišćeni indeks koji uzima u obzir četiri faktora, kao što su koncentracija i vrsta kontaminanata, nivo toksičnosti, i osetljivost vodenih organizama na kontaminaciju metalima [34, 82], a izračunava se prema sledećim jednačinama:

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \quad (13)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (14)$$

gde T_r^i označava faktor toksičnog odgovora teških metala, a C_f^i označava faktor kontaminacije individualnih metala. RI označava indeks potencijalnog ekološkog rizika svih ispitivanih metala i

predstavlja sumu svih faktora rizika (E_r^i) za teške metale u sedimentima. Faktor toksičnog odgovora (T_r^i) zavisi od sedimentološko-toksičnog faktora (S_t^i) i utvrđene vrednosti S_t^i sledećih pojedinačnih elemenata iznose: Zn = 1; Cr = 2; Cu = 5; Pb = 5; As = 10; Cd = 30, Hg = 40 [34]. U Tabeli 8 data je klasifikacija za definisanje kvaliteta sedimenta na osnovu vrednosti indeksa potencijalnog ekološkog rizika (RI).

Tabela 8. Indeksi korišćeni u ovom radu za procenu zagađenja ispitvanog područja zaliva

Indeksi	Klasifikacija	Reference
$EF = \left[\frac{(C_x/R)_{sample}}{(C_x/R)_{reference}} \right]$	$EF < 2$, bez obogaćenja	[79]
	$EF = 2 - 3$, manje obogaćenje	
	$EF = 3 - 5$, umereno obogaćenje	
	$EF = 5 - 10$, umereno do jako obogaćenje	
	$EF = 10 - 25$, jako obogaćenje	
	$EF = 25 - 50$, vrlo jako obogaćenje	
$C_f^i = C^i/C_n^i$	$EF > 50$, ekstremno jako obogaćenje	[34, 80]
	$Cf < 1$, niska kontaminacija	
	$1 \leq Cf < 3$, umerena kontaminacija	
	$3 \leq Cf < 6$, značajna kontaminacija	
$I_{geo} = \log_2[C_n/1,5 \times B_n]$	$Cf \geq 6$, vrlo visoka kontaminacija	[82]
	$I_{geo} < 0$, nezagađeno	
	$0 < I_{geo} \leq 1$, nezagađeno do umereno zagađenje	
	$1 < I_{geo} \leq 2$, umereno zagađenje	
	$2 < I_{geo} \leq 3$, umereno do jako zagađenje	
	$3 < I_{geo} \leq 4$, jako zagađenje	
$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n}$	$4 < I_{geo} \leq 5$, jako do ekstremno zagađenje	[84]
	$I_{geo} > 5$, ekstremno zagađenje	
	$PLI < 1$, nezagađeno	
	$1 < PLI < 2$, nezagađeno do umereno zagađenje	
	$2 < PLI < 3$, umereno zagađenje	
	$3 < PLI < 4$, umereno do jako zagađenje	
$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i$	$4 < PLI < 5$, jako zagađenje	[34]
	$PLI > 5$, vrlo jako zagađenje	
	$RI < 150$, nizak ekološki rizik	
	$150 \leq RI < 300$, umeren ekološki rizik	
	$300 \leq RI < 600$, značajan ekološki rizik	
	$RI \geq 600$, vrlo visok ekološki rizik	

4.2. KLASIFIKACIJA POVRŠINSKOG SEDIMENTA PREMA SMERNICAMA ZA KVALITET SEDIMENATA

U razvoju kriterijuma o kvalitetu sedimenta i praćenju procene rizika sedimenta po akvatični sistem prednjače holandske i kanadske regulative, gde je pored fizičko-hemijskih i mikrobioloških parametara uveden i biološki parametar, čime je oblast monitoringa sedimenta proširena i na biotu [85]. S obzirom da ne postoje preporučene vrednosti za Ni, nisu korišćene kanadske smernice.

U ovom radu su primenjene smernice za kvalitet sedimenta (*SQG*, eng. *Sediment Quality Guidelines*) koje se zasnivaju na empirijskim analizama odgovarajućih hemijskih i bioloških podataka, izvedenih i razvijenih za brojne potencijalno toksične supstance koje se vezuju za akvatični sediment. U pogledu kontaminanata, razmatrani elementi u tragovima su od posebnog interesa, s obzirom na njihove prirodne izvore i prisustvo u sedimentu. *SQG* predstavljaju uobičajeni pristup i prvi korak za procenu kvaliteta sedimenata u vodenim ekosistemima. Konkretno, ove smernice se mogu koristiti za klasifikaciju uzoraka sedimenta prema njihovom potencijalu toksičnosti, kako bi se identifikovali kontaminanti od prioriteta, kao i područja kod kojih je prekoračen stepen rizika [86]. Utvrđivanje uticaja nivoa zagađenja sedimenta vrši se poređenjem sadržaja pojedinih teških metala u sedimentu sa korelativnim referentnim kriterijumima [87, 71].

Smernice za kontrolu kvaliteta sedimenata uvedene su kako bi se utvrdilo koje hemijske supstance mogu najviše doprineti toksičnosti i kako bi se procenio stepen rizika u kojem bi hemijski sastav sedimenta mogao imati negativne efekte na akvatične organizme [2, 88]. U Tabeli 9 su predstavljena dva skupa podataka prema smernicama za kvalitet sedimenta, na osnovu kojih je izvršena procena uticaja teških metala na vodenu sredinu, a primenjena su u ovom radu:

- nizak raspon efekata (*ERL*, eng. *Effects Range-Low*) / srednji raspon efekata (*ERM*, eng. *Effects Range-Median*), i
- prag nivoa efekata (*TEL*, eng. *Threshold Effect Level*), nivo verovatnog efekta (*PEL*, eng. *Probable Effect Level*) [89].

Vrednosti *ERL* i *ERM* dobijene su korišćenjem hemijskih koncentracija povezane se neželjenim efektima, dok vrednosti *TEL* i *PEL* uključuju one koncentracije koje su povezane i sa uočenim i bez uočenih neželjenih efekata [86]. Vrednosti niskog raspona (*ERL* ili *TEL*) predstavljaju koncentracije ispod kojih se retko mogu očekivati negativni efekti na bentos (akvatične zajednice), dok vrednosti visokog opsega (*ERM* ili *PEL*) predstavljaju koncentracije iznad kojih je verovatno da će doći do neželjenih efekata [90, 91]. Međutim, vrednosti *ERM* i *PEL* nisu namenjeni tome da predstavljaju pragove efekata iznad kojih bi se uvek uočili neželjeni efekti, već je time umanjena učestalost lažno pozitivnih i negativnih rezultata [86].

Tabela 9. Smernice za kvalitet sedimenta priobalnih i morskih voda (ERM, ERL i TEL, PEL)

	ERL	ERM	TEL	PEL
As	8,2	70	7,24	41,6
Cd	1,2	9,6	0,68	4,21
Cr	81	370	52,3	160
Cu	34	270	18,7	108
Pb	46,7	218	30,2	112
Hg	0,15	0,71	0,13	0,7
Ni	20,9	51,6	15,9	42,8
Zn	150	410	124	271

U svakom setu smernica razlikuju se tri opsega koncentracija, gde se neželjeni efekti primećuju retko ($< ERL$ ili $< TEL$), povremeno ($ERL - ERM$ ili $TEL - PEL$) i često ($> ERM$ ili $> PEL$). Vrednosti ERL predstavljaju koncentracije ispod kojih se neželjeni biološki efekti retko mogu javiti ($<10\%$), a vrednosti ERM predstavljaju koncentracije iznad kojih se ovi efekti mogu javiti sa verovatnoćom od 50% . Ukoliko se koncentracije kreću između vrednosti ERM i ERL , učestalost neželjenih efekata se kretala od 10 do 50% [86, 85].

U ovom radu, vrednosti niskog raspona (ERL ili TEL) i vrednosti visokog opsega (ERM ili PEL) primenjeni su za izračunavanje složenih indeksa: indeks toksičnog rizika (TRI , eng. *Toxic Risk Index*), prosečni ERM kvocijent ($MERMQ$, eng. *Mean ERM quotient*), indeks jačine kontaminacije (CSI , eng. *Contamination Severity Index*). SQG pružaju dragocen uvid u proceni ekološkog rizika na ispitivanim lokacijama kako bi se izvršila evaluacija nepovoljnih bioloških efekata na kvalitet sedimenta u vodenim ekosistemima.

4.2.1. Indeks prosečnog ERM kvocijenta ($MERMQ$)

Indeks prosečnog ERM kvocijenta ($MERMQ$, eng. *Mean ERM Quotient*) primenjuje se za predviđanje verovatnoće toksičnosti čime se može identifikovati štetan uticaj teških metala na sredinu sedimenta. Otuda, može se koristiti za identifikovanje, razlikovanje i određivanje potencijalne toksičnosti sedimenta [71]. Ovaj indeks se može izračunati prema sledećoj jednačini [2]:

$$MERMQ = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i / ERM)}{n} \quad (15)$$

gde je C_i koncentracija elementa (i) prisutnog u sedimentu, ERM_i je vrednost za element (i) navedena u Tabeli 9, prema smernicama [90], a n je broj analiziranih elemenata.

$MERMQ$ se smatra pogodnim sredstvom za redukovanje velikog broja kontaminanata u jedan broj [71, 2] i predstavlja prosečnu vrednost količinka koncentracija elementa u uzorcima sedimenta i njihovih odgovarajućih ERM vrednosti. Ovaj indeks je dobijen kako bi se objasnilo prisustvo brojnih potencijalno toksičnih elemenata različitih koncentracija u sedimentu koji mogu izazvati aditivne toksične efekte [86]. Jedno od ograničenja, odnosno, nedostataka ovog pristupa je što nisu

uzeta u obzir sva jedinjenja potencijalne toksičnosti u sedimentu, već se razmatraju supstance koje su uključene u *SQG* listu.

Kategorizacija vrednosti *MERMQ* [92, 2, 93], predstavljena je u Tabeli 10 za devet metala.

Tabela 10. Indeksi za procenu zagađenja i ekotoksičnosti sedimenta koji se zasnivaju smernicama za kvalitet morskog sedimenta (*SQGs*)

Indeksi	Klasifikacija i verovatnoća toksičnosti (%)	Reference
$MERMQ = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i / ERM)}{n}$	$MERMQ \leq 0,1$ nizak prioritet (9 %)	[2, 71, 93]
	$0,1 < MERMQ \leq 0,5$ srednje-nizak prioritet (21 %)	
	$0,5 < MERMQ \leq 1,5$ srednje-visok prioritet (49 %)	
	$MERMQ > 1,5$ visok prioritet (76 %)	
$TRI = \sum_{i=1}^n TRI_i$	$TRI \leq 5$, bez toksičnog rizika	[72, 94]
	$5 < TRI \leq 10$, nizak toksični rizik	
	$10 < TRI \leq 15$, umereni toksični rizik	
	$15 < TRI \leq 20$, značajan toksični rizik	
	$TRI > 20$, vrlo visok toksični rizik	
$CSI = \sum_{i=1}^n W_i [(C_i / ERL_i)^{\frac{1}{2}} + (C_i / ERM_i)^2]$	$CSI < 0,5$, nekontaminiran	[2, 93]
	$0,5 \leq CSI < 1$, vrlo niska jačina	
	$1,5 \leq CSI < 2$, niska do umerena jačina	
	$2 \leq CSI < 2,5$, umerena jačina	
	$2,5 \leq CSI < 3$, umerena do visoka jačina	
	$3 \leq CSI < 4$, visoka jačina	
	$4 \leq CSI < 5$, vrlo visoka jačina	
$CSI \geq 5$, ultra-visoka jačina		

4.2.2. Indeks toksičnog rizika (*TRI*)

Na osnovu podataka za *PEL* i *TEL* vrednosti prema smernicama za kvalitet sedimenta (*SQG*), definisan je indeks toksičnog rizika (*TRI*, eng. *Toxic Risk Index*), koji se primenjuje za procenu ekotoksičnosti sedimenta u prisustvu teških metala. Može se izračunati prema sledećim jednačinama [72, 94]:

$$TRI_i = \sqrt{(C_i/TEL)^2 + (C_i/PEL)^2} \quad (16)$$

$$TRI = \sum_{i=1}^n TRI_i \quad (17)$$

gde TRI_i predstavlja indeks toksičnog rizika za pojedinačne teške metale (i), C_i je vrednosti koncentracija teških metala (i), dok je n je broj analiziranih metala. *TRI* predstavlja indeks sveobuhvatnog rizika toksičnosti jednog uzorka. Kriterijumi za procenu nivoa toksičnog rizika definisani su Tabeli 10.

4.2.3. Indeks jačine kontaminacije (*CSI*)

Indeks jačine kontaminacije je definisan u skladu sa smernicama kvaliteta za morske sedimente (*SQG*) [90] i uključuje vrednosti niskog raspona efekata (*ERL*) i srednjeg raspona efekata (*ERM*), koje predstavljaju granice štetnog uticaja na biotu. Indeks težine zagađenja (*CSI*) se koristi za određivanje granica toksičnosti teških metala u sedimentu i može se izraziti sledećom jedničnom [2]:

$$CSI = \sum_{i=1}^n W_i \left[\left(\frac{C_i}{ERL_i} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{C_i}{ERM_i} \right)^2 \right] \quad (18)$$

gde je W_i izračunat težinski faktor teškog metala (i), C_i je izmerena koncentracija teškog metala (i) u uzorku sedimenta, ERL_i i ERM_i su vrednosti koncentracija niskog raspona efekata i srednjeg raspona efekata, respektivno, za svaki metal (i) (Tabela 9), a n je broj teških metala od interesa. Kriterijumi za procenu nivoa kontaminacije prema ovom indeksu su predstavljeni u Tabeli 10.

Vrednost težinskog faktora svakog teškog metala (W_i) dobija se na osnovu rezultata iz odnosa analize glavnih komponenta i faktorske analize (PCA/FA). Primenom ove metode, poreklo teških metala se tumači u svakoj ispitivanoj oblasti, pa je ova tehnika korisna kao faktor specifičan za određenu lokaciju. Treba napomenuti da se prilikom izračunavanja vrednosti težinskog faktora W_i , uzimaju u obzir samo faktori koji se pripisuju antropogenim izvorima [2]. Vrednosti W_i , povezane sa metalima od interesa, izračunavaju se i matematički izražavaju prema navedenom izrazu (19):

$$W_i = \frac{(\text{Loading value} \times \text{Eigen value})}{\sum_i^n (\text{Loading value} \times \text{Eigen value})} \quad (19)$$

5. PROCENA RADIOLOŠKOG RIZIKA

Najveći doprinos svakodnevnoj izloženosti ljudi daje prirodno pozadinsko zračenje, koja potiče uglavnom od određenog nivoa prirodne radioaktivnosti prisutne u Zemljinoj kori. Zavisno od geološke sredine, uslova, lokacije i formacije u kojima su prisutni, radionuklidi se prenose dejstvom prirodnih procesa (atmosferskih uticaja) u reke, slivove, zemljište. Značajan doprinos imaju i prirodni radioaktivni materijali u životnoj sredini (*NORM*, eng. *naturally occurring materials*), koji sadrže različite količine ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K [95]. Ovi radionuklidi mogu prouzrokovati izlaganje stanovništva putem spoljašnjeg zračenja koje je uzrokovano direktnim gama zračenjem; i putem unutrašnjeg zračenja, koje utiče na respiratorni trakt a nastaje usled udisanja radona i njegovih proizvoda raspada. S obzirom na konstantnu prisutnost zračenja i na varijabilnost sadržaja prirodnih radionuklida koji nisu svuda podjednako distribuirani [12], postoji i rizik od ozračenosti usled izloženosti tokom određenog vremenskog perioda i potencijalnih negativnih efekata po zdravlje. U pojedinim područjima, sadržaj radionuklida u zemljištu stvara visok nivo spoljašnjeg zračenja, dok daleko veći značaj ima varijabilnost nivoa radona u vazduhu u zatvorenim prostorima [12]. Godišnja doza po glavi stanovnika iznosi 2,4 mSv, dok opseg u uobičajenim okolnostima može biti između 1 i 10 mSv. U Tabeli 11 je predstavljen uporedni prikaz, odnosno, poređenje izloženosti svetske populacije dozama zračenja iz različitih izvora. Vrednosti date u Tabeli 14 predstavljaju prosečne godišnje doze za svetsku populaciju, koje nisu nužno doze kojima bi pojedinac mogao biti izložen [12].

Tabela 11. Godišnje efektivne doze po glavi stanovnika iz prirodnih i veštačkih izvora

Izvor	Godišnje efektivne doze po glavi stanovnika u svetu (mSv)	Raspon ili trend izlaganja
Prirodno pozadinsko zračenje	2,4	Tipično u rasponu od 1–10 mSv u zavisnosti od okolnosti određenih lokacija; za veliki deo populacije je između 10–20 mSv
Dijagnostički medicinski pregledi	0,4	Kreće se od 0,04–1,0 mSv pri najnižim i najvišim nivoima zdravstvene zaštite
Atmosferske nuklearne probe	0,005	Smanjeno sa maksimalnih 0,15 mSv 1963. U severnom delu hemisphere je viši, u južnom niži
Akcident u Černobilju	0,002	Smanjeno sa maksimalnih 0,04 mSv 1986 (prosek u severnom delu hemisfere). Viša je na lokacijama u blizini nesreće
Proizvodnja nuklearne energije	0,0002	Povećano sa proširenjem programa, ali se smanjilo sa usavršavanjem prakse

Izloženost javnosti može proizaći iz proizvoda procesa, atmosferskih ispuštanja ili ispuštanja tečnosti, usled odlaganja čvrstog otpada ili ponovne upotrebe nusproizvoda materijala. Važni putevi izlaganja javnosti radijaciji su spoljašnje i unutrašnje gama zračenje (npr. udisanje prašine, gutanje) [96]. Spoljašnja i unutrašnja izloženost mogu biti rezultat radionuklida koji se prirodno javljaju tokom industrijskih procesa i aktivnosti. Generalno, nivo spoljašnjeg zračenja se smanjuje sa udaljenošću od postrojenja ili izvora zračenja, te lokalno stanovništvo nije značajno izloženo

[12]. Međutim, zaposlena lica mogu biti izložena izvorima jonizujućeg zračenja i mogu primiti manje doze prirodnih radionuklida iz depozita ruda, uglja ili otpada koji nastaju usled različitih tehnoloških procesa. Shodno tome, uvedene se mere predostrožnosti za zaštitu zdravlja u saglasnosti sa preporukama Svetske zdravstvene organizacije [97], sa pažnjom usmerenom na kontrolu i ograničenje doze zračenja. Odgovarajuće mere kontrole mogu da uključuju uslove za skladištenje rastresitih materijala, ograničenje vremena izlaganja i kontrolu prašine. Takođe, prema izveštaju Evropske komisije, preporuke navode da uobičajene mere predostrožnosti podrazumevaju izbegavanje nepotrebnog izlaganja zračenju. Pored toga, treba izvršiti procenu doza profesionalno izloženih lica na radnim mestima od prirodnih radionuklida i može se smatrati da nema naročitog radijacionog rizika, ukoliko se izlaganje održava na propisanom nivou [96]. Prema smernicama Evropske komisije, preporuke za kontrolu profesionalno izloženih lica na radnim mestima su sledeće:

- ako su stvarne doze manje od 1 mSv godišnje, nisu potrebne mere predostrožnosti;
- ukoliko godišnje doze prelaze 1 mSv, tada se može primeniti uobičajena šema za kontrolu izloženosti;
- ako doze prelaze 6 mSv, bilo bi prikladno definisati kontrolisano područje;
- ako se stvarne doze kreću između 1 mSv i 6 mSv,
- trebalo bi razmotriti da li se može doći do efikasnog smanjenja doza i da li postoji mogućnost da dođe do povećanja tokom vremena ili usled posledica akcidenta.

5.1. INDEKSI RADIOLOŠKOG RIZIKA I DOZE IZLOŽENOSTI GAMA ZRAČENJU

Poznavanje osnovnih radioloških parametara (kojima se predstavlja stepen potencijalnog radiološkog rizika) poput radioaktivnog sadržaja u sedimentu, zemljištu, vodi, građevinskim materijalima, važno je u proceni mogućeg izlaganja zračenju stanovništva. Pored toga, poznavanje stepena radiološkog rizika je od suštinskog značaja za razvoj standarda i smernica za potencijalnu primenu ovih resursa. Za potrebe procene radijacionog rizika od morskih sedimenata u ovom radu, primenjeno je nekoliko dobro utvrđenih veličina: doza zračenja i indeksa. Kako bi se uspostavila mera izloženosti spoljašnjem ili unutrašnjem zračenju, primenjuju se spoljašnji hazard indeksi i doze od izloženosti zračenju:

- ekvivalent aktivnosti radijuma (R_{eq}),
- eksterni hazard indeks (H_{ex}),
- ukupna apsorbovana doza (D),
- rizik od nastanka kancera tokom života ($ELCR$),

kao i unutrašnji hazard indeksi, čime se predstavljaju mere izlaganja ljudi unutrašnjem zračenju:

- interni hazard indeks (H_{in}),
- godišnja efektivna doza ($AEDE$),
- godišnji ekvivalent gonadne doze ($AGDE$),
- indeks iskorišćenja aktivnosti (AUI).

5.1.1. Spoljašnji hazard indeksi i doze od izloženosti zračenju

5.1.1.1. Ekvivalent aktivnosti radijuma (Ra_{eq})

Radionuklidi ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K emituju različite doze gama zračenja, čak iako su prisutni u istoj količini u bilo kom materijalu [68]. Stoga, u cilju uniformne procene radiološke izloženosti i normiranja doprinosa prirodnih radionuklida, koncentracije radionuklida su definisane u smislu ekvivalentne aktivnosti radijuma (Ra_{eq} , eng. *Radium Equivalent Activity*) [95]. Ekvivalent aktivnosti radijuma je široko primenjivan indeks hazarda, kojim se može uporediti aktivnost materijala koji sadrže različite količine ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K , a izračunava se na osnovu relacije koju su definisali [98]:

$$Ra_{eq}(\text{Bq/kg}) = \frac{A_{Ra}}{370} + \frac{A_{Th}}{259} + \frac{A_K}{4810} \quad (20)$$

$$Ra_{eq}(\text{Bq/kg}) = A_{Ra} + 1,43 \cdot A_{Th} + 0,077 \cdot A_K \quad (21)$$

gde su A_{Ra} , A_{Th} , A_K izmerene vrednosti koncentracija aktivnosti ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K u Bq/kg, respektivno. Pretpostavlja se da 370 Bq/kg za ^{226}Ra , 259 Bq/kg za ^{232}Th , i 4810 Bq/kg za ^{40}K emituju istu dozu gama zračenja.

5.1.1.2. Jačina apsorbovane doze (D)

U cilju raspodele gama zračenja primordijalnih (^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K) i antropogenih radionuklida (^{137}Cs), jačina apsorbovane doze na otvorenom prostoru, tj. u vazduhu (D , eng. *Absorbed dose rate in air*) na 1 m iznad površine zemlje, izračunava se na osnovu smernica datih u UNSCEAR (2000) [12] i može se proceniti iz relacije (23):

$$D (\text{nGy/h}) = 0,462 \cdot A_{Ra} + 0,604 \cdot A_{Th} + 0,0417 \cdot A_K + 0,1243 \cdot A_{Cs} \quad (23)$$

gde su A_{Ra} , A_{Th} , A_K i A_{Cs} izmerene vrednosti koncentracija aktivnosti ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K i ^{137}Cs , respektivno. Faktori korekcije koji se koriste za izračunavanje apsorbovane doze gama zračenja (D) u otvorenom prostoru (u vazduhu) po jedinici koncentracije aktivnosti u Bq/kg odgovaraju 0,462 nGy/h za ^{226}Ra , 0,604 nGy/h za ^{232}Th , 0,0427 nGy/h za ^{40}K , 0,1243 nGy/h za ^{137}Cs [99, 100].

5.1.1.3. Eksterni hazard indeks (H_{ex})

Eksterni ili spoljašnji hazard indeks (H_{ex} , eng. *External Hazard Index*) je kriterijum za procenu radiološke podobnosti materijala [101], i može se izračunati iz sledeće relacije [98]:

$$H_{ex} = (A_{Ra}/370) + (A_{Th}/259) + (A_K/4810) \leq 1 \quad (22)$$

gde su A_{Ra} , A_{Th} i A_K aktivnosti ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K izražene u Bq/kg, respektivno. Pretpostavlja se da koncentracije aktivnosti ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K od 370 Bq/kg, 259 Bq/kg, 4810 Bq/kg emituju jednake doze gama zračenja. Ukoliko je vrednost H_{ex} manja od jedan, uticaj radionuklida na okolinu i radiološki rizik usled spoljašnjeg izlaganja se smatra zanemarljivim. Vrednost spoljašnjeg hazard indeksa $H_{ex} = 1$ odgovara vrednosti indeksa ekvivalenta aktivnosti radijuma $Ra_{eq} = 370$ Bq/kg i maksimalnoj godišnjoj efektivnoj dozi od 1,5 mSv [12].

5.1.1.4. Godišnja efektivna doza (AEDE)

Postoje dve vrste godišnje efektivne doze, na otvorenom i u zatvorenom prostoru [12, 101, 68] koje prilikom proračuna uključuju faktore okupiranosti od 20 % i 80 %, odnosno, vremena boravka na otvorenom prostoru, respektivno. Prema UNSCEAR (2000) [12], procenjuje se da je 80 % provedenog u zatvorenom prostoru nisko za industrijalizovane zemlje sa umerenom klimom, a visoko za za zemlje sa toplijom klimom i razvijenom poljoprivredom. U ovom radu je razmatrana godišnja efektivna doza na otvorenom prostoru koja koristi faktor okupiranosti (OF , eng. *outdoor occupancy factor*) od 20 % [12].

Godišnji ekvivalent efektivne doze (AEDE, eng. *Annual Effective Dose Equivalent*) se procenjuje na osnovu jačine apsorbovane doze na otvorenom (D , iz relacije (23)), vremena boravka na otvorenom ($T = 8760$ h/y), faktora okupiranosti (boravka) u otvorenom prostoru ($OF = 0,2$) i faktora konverzije kojim se apsorbovane doze u vazduhu konvertuju u efektivnu dozu tj. ekvivalent ljudske efektivne doze. Godišnja efektivna doza (AEDE) za ljude koji su izloženi gama zračenju na otvorenom prostoru se može izračunati korišćenjem sledećih relacija:

$$AEDE \text{ (mSv/y)} = D \cdot T \cdot OF \cdot F \quad (24)$$

$$AEDE \text{ (mSv/y)} = D \cdot 8760 \cdot 0,2 \cdot 0,7 \cdot 10^{-6} \quad (25)$$

gde je D izračunata vrednost količine apsorbovane doze (nGy/h), T je vreme okupiranosti u otvorenom prostoru (8760 h/y), a F je faktor konverzije (0,7 Sv/Gy) doze apsorbovane na otvorenom prostoru i faktor okupiranosti (boravka) na otvorenom prostoru ($OF = 0,2$).

Međunarodna komisija za radiološku zaštitu preporučila je granicu godišnje efektivne doze od 1 mSv/y po glavi stanovnika i 20 mSv/y za lice profesionalno izloženo zračenju [102].

5.1.1.5. Rizik od nastanka kancera tokom života (*ELCR*)

Na osnovu izračunatih vrednosti godišnje efektivne doze (*AEDE*), može se odrediti verovatnoća razvoja kancera tokom celog života na datom nivou izloženosti. Rizik od nastanka kancera tokom života (*ELCR*, eng. *Excess Lifetime Cancer Risk*) se izračunava primenom sledeće jednačine:

$$ELCR = AEDE \cdot DL \cdot RF \quad (26)$$

gde je *AEDE* godišnja efektivna doza gama zračenja, *DL* prosečni životni vek čoveka (70 godina), a *RF* faktor rizika (Sv^{-1}) tj. fatalni faktor rizika po Sivert-u. Prema preporukama ICRP 60, faktor rizika za izloženost javnosti se uzima da je $0,05 Sv^{-1}$ [12, 103, 68].

5.1.2. Unutrašnji hazard indeksi

5.1.2.1. Interni hazard indeks (H_{in})

Radon (^{222}Rn) sa svojim potomcima, poput potomaka (^{226}Rn), zatim torona (^{220}Rn) i njegovog potomka (^{224}Rn), mogu biti vrlo štetni za respiratorne organe putem udisanja alfa čestica koje nastaju emitovanjem iz ovih kratkoživećih radionuklida [104]. Unutrašnja izloženost radonu i njegovim potomcima se može se kontrolisati i kvantifikovati internim hazard indeksom (H_{in} , eng. *Internal Hazard Index*) koji se definiše prema sledećoj relaciji:

$$H_{in} = (A_{Ra}/185) + (A_{Th}/259) + (A_K/4810) \leq 1 \quad (27)$$

gde A_{Ra} , A_{Th} , A_K označavaju izmerene vrednosti koncentracija aktivnosti ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , respektivno, za ispitivane morske sedimente. Za bezbednu upotrebu ispitivanih uzoraka sedimenta kao građevinskog materijala u svrhu izgradnje stambenih prostora, vrednost internog hazard indeksa mora da zadovolji uslov $H_{in} \leq 1$ [105, 106], kako bi se otklonila mogućnost radiološke opasnosti po ljude.

5.1.2.2. Godišnji ekvivalent gonadne doze (*AGDE*)

Zračenje može imati različite uticaje na žive ćelije što može dovesti do ćelijske mutacije (s tim što možda neće biti efekata na DNK), a može izazvati smrt. Gonade ili polne žlezde, zajedno sa koštanom srži i površinskim koštanim ćelijama smatraju se organima od interesa prema [12, 95].

Godišnji ekvivalent gonadne doze (*AGDE*, eng. *Annual Gonadal Dose Equivalent*) je mera od genetskog značaja za godišnji ekvivalent koji prime reproduktivni organi stanovništva, a koji

proizilazi iz prisustva specifičnih aktivnosti prirodnih radionuklida ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K . Godišnji ekvivalent gonadne doze (AGDE, $\mu\text{Sv/y}$) izračunava se primenom sledeće jednačine [107, 104, 108]:

$$AGDE(\mu\text{Sv/y}) = 3,09 \cdot A_{Ra} + 4,18 \cdot A_{Th} + 0,314 \cdot A_K \quad (28)$$

gde su A_{Ra} , A_{Th} , A_K izmerene vrednosti koncentracija aktivnosti ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , respektivno.

5.1.2.3. Indeks iskorišćenja aktivnosti (AUI)

U cilju lakšeg proračuna nivoa doze u vazduhu iz različitih kombinacija tri radionuklida u sedimentima, primenom odgovarajućih konverzionih faktora definiše se indeks iskorišćenja aktivnosti (AUI, eng. *Activity Utilization Index*), koji je predstavljen i izračunava se pomoću sledećeg izraza:

$$AUI = (A_{Ra}/50) \cdot f_{Ra} + (A_{Th}/50) \cdot f_{Th} + (A_K/500) \cdot f_K \quad (29)$$

gde su A_{Ra} , A_{Th} , A_K koncentracije aktivnosti ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K (u Bq/kg), respektivno, dok su ($f_{Ra}=0,462$), ($f_{Th}=0,604$) and ($f_K=0,041$) frakcioni doprinosi ukupnoj dozi u vazduhu usled gama zračenja stvarnih koncentracija ovih radionuklida. Indeks iskorišćenja aktivnosti uzoraka sedimenta izračunava se primenom jednačine (29) [109, 110, 111].

U izveštaju NEA-OECD (eng. *Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development*) tipične aktivnosti po jedinici mase ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K u sedimentima A_{Ra} , A_{Th} , A_K odnose se na 50, 50 i 500 Bq/kg, respektivno [109, 110, 111].

Ukoliko su vrednosti AUI manje od 0,3 mSv/y, što odgovara godišnjoj efektivnoj dozi, AEDE, < 0,3 mSv/y, što ukazuje na to da se takvi sedimenti mogu bezbedno koristiti u građevinske svrhe [110].

EKSPERIMENTALNI DEO

6. MATERIJALI I METODE RADA

6.1. PODRUČJE ISPITIVANJA

Bokokotorski zaliv je pozicioniran u jugoistočnom delu Jadranskog mora duž obale Crnogorskog primorja i predstavlja složenu morfološku strukturu specifičnih hidrografskih, hidroloških i klimatoloških karakteristika. Pokriva površinu od $87,3 \text{ km}^2$, ukupne dužine obale od $105,7 \text{ km}$, i maksimalne dubine zaliva između 60 i 64 m . Zaliv je smešten između Jadranskog mora i planinskog venca u zaleđu. Geološki gledano, planinski masiv koji prati jadransku obalu sastoji se od krečnjačkih stena formiranih u doba mezozoika. Planinski masiv Dinarida formira planinski prsten oko Bokokotorskog zaliva i sprečava prodor hladnih vazdušnih masa sa severa, nasuprot toplotnog uticaja vazdušnih struja iz pravca Jadranskog mora. Otuda se zaliv nalazi pod uticajem mediteranske i kontinentalne klime, odnosno submediteranske klime koja se prilično razlikuje od preostalih delova crnogorskog primorja. S obzirom na klimatske uslove (niže temperature, velike temperaturne oscilacije), Bokokotorski zaliv karakterišu velike količine padavina naročito u periodu između novembra i aprila. Jedno od najkišovitijih mesta u Evropi nalazi se upravo u predelu iznad Risna (Crkvice, na 1097 m nadmorske visine) sa prosečnom količinom padavina preko 4000 mm na godišnjem nivou [112]. Obilne padavine se generalno javljaju ili kao deo ciklona ili kao posledica jake lokalne vazdušne nestabilnosti [113].

Na samom ulazu u zaliv nalaze se dva poluostrva, Prevlaka i Luštica, koja sprečavaju direktan uticaj plimnih i morskih struja sa otvorenog mora. Zaliv je prirodno formiran, stvarajući dva unutrašnja zaliva, Risanski i Kotorski, koji su međusobno povezani preko tesanca Verige sa centralnim Tivatskim zalivom, koji se dalje nadovezuje za spoljašnji Hercegnovski zaliv preko Kumborskog tesanca. Ulaz u zaliv širok je 3 km , dok je tesanac Verige širok svega 300 m .

Razmenu vode sa otvorenim Jadranskim morem kontrolišu promene plimnih struja ali i uticaji vetrova. Zimski i letnji režimi vetrova se znatno razlikuju; t okom zime dominantni su jaki vetrovi jugo i bura, a leti maestral (umereni severozapadni vetar koji duva sa mora prema kopnu) i burin (duva od kopna ka moru tokom noći). Unutrašnji zaliv Risna i Kotora generalno se odlikuje sporijom razmenom vode sa otvorenim morem, naročito u letnjim mesecima kada retencija vode u zalivu može varirati između 50 i 70 dana, respektivno. Tivatski zaliv zauzima centralni deo Bokokotorskog zaliva sa najvećom površinom akvatorije i prosečnim vremenom zadržavanja vode tokom letnjeg perioda između 20 i 30 dana [114]. Nasuprot unutrašnjem delu zaliva, spoljni deo Boke tj. hercegnovski zaliv ima kraće vreme zadržavanja vode usled intenzivnije hidrodinamike pod dejstvom talasa, plimnih struja i uticaja vetrova sa otvorenog Jadranskog mora.

Teritorija Kotora i Risna karakteriše se kraškim strukturama i velikim prilivom slatke vode iz brojnih podzemnih izvora tzv. vrulja. Usled atmosferskog delovanja na karbonatne sedimentne stene, koje dominiraju u području Kotorskog zaliva, dolazi do erozije i kontinuiranog rastvaranja koje postepeno dovodi do formiranja šupljina u stenama pri čemu se formiraju pećine i nastaju podzemni izvori. Prilikom obilnih padavina, velika količina vode se sliva u porozne karbonatne stene, koja potom iz podvodnih šupljina dopire na površinu, u vidu vrulja koje na pojedinim lokacijama u Kotorskom zalivu mogu dostići maksimalni protok i do $330 \text{ m}^3/\text{s}$ [115, 114].

Geohidrološke i morfološke karakteristike Bokokotorskog zaliva u kombinaciji sa uticajem klimatskih uslova, naročito tokom zimskog perioda (kišna sezona) igraju važnu ulogu u kvalitetu i karakteristikama površinskog sedimenta, kao i u dinamici vode. Režim cirkulacije, odnosno retencije vode u zalivu varira na sezonskom nivou. Morske struje mogu doprineti transportu znatnog dela potencijalnih zagađujućih materija u okviru zaliva, sa uticajem na disperziju čestica iz voda dospelih iz okolnih rečnih slivova i prirodnih izvora sa dna zaliva. Navedeni faktori i karakteristike zaliva ukazuju na povezanost i da mogu imati uticaja na promene kvaliteta površinskog sedimenta.

Negativne implikacije na životnu sredinu direktno su povezane sa izvorima zagađenja, ali i sa retencijom morske vode, odnosno nižom stopom razmene sa otvorenim morem usled hidrografije zaliva [114]. Stoga uticaj brojnih geoloških i društvenih faktora na morsku sredinu Bokokotorskog zaliva zaslužuje pažnju usled zabrinutosti o bezbednosti životne sredine, kao i morskih organizama koji predstavljaju izvor hrane i deo su lanca ishrane [116].

Studije o sadržaju elemenata u površinskom sedimentu duž italijanske obale Jadrana datiraju više od 30 godina, dok su istraživanja površinskog sedimenta na jugoistoku Jadrana intenzivirana u poslednje dve decenije, uključujući albansku obalu [18,19] i crnogorsko primorje [117, 118, 22]. Postoje skupovi podataka za makro, mikro i elemente u tragovima koji pokrivaju severni, centralni i južni deo Jadrana [23], kao i za površinski sediment u Bokokotorskom zalivu [24,25], uzimajući u obzir prirodno i antropogeno poreklo elemenata, kvalitet i zagađenje sedimenta zaliva.

6.1.1. Opšte karakteristike lokacija uzorkovanja u Bokokotorskom zalivu

Bokokotorski zaliv je specifičan poluzatvoreni ekosistem koji je sve izloženiji antropogenom uticaju [119, 24, 25] i može se smatrati jednim od urbanizovanih delova Crne Gore. Obuhvata površinu od 800 km², sa više od 60 000 stanovnika u 2000. godini i nešto više od 67 000 stanovnika u 2011. godini. Primorske opštine zaliva uključuju Herceg Novi, Tivat, Kotor i Risan.

Reljefne karakteristike i lepota ovog područja podstakli su razvoj urbanih sredina duž obale, posebno u blizini gradova Kotor, Tivat i Herceg Novi. Shodno tome, gustina naseljenosti prostorno je koncentrisana oko navedenih primorskih gradova, gde je obim proizvodnje u akvakulturi povećan uglavnom zbog sve veće potražnje stanovništva [116]. Tokom poslednjih nekoliko decenija, zapaža se i povećan uticaj antropogenih aktivnosti u zalivu u vidu izgradnje hotelskih kompleksa, luka, urbanih i rekreativnih površina. Glavni prioritet razvoja zemlje i važan deo ekonomije je turizam, kao i građevinarstvo, trgovina, industrija i transport. Rastuća urbanizacija usko je povezana sa razvojem turizma, što dovodi do ugrožavanja prirodnih kvaliteta pojedinih delova obale. Širenje građevinskog područja često se vrši konverzijom poljoprivrednih zemljišta, pri čemu takva praksa ne utiče samo na poljoprivredu, već može prouzrokovati i druge negativne posledice, poput erozije tla i zagađenja morske sredine. Stoga je priobalno područje generalno pod uticajem prekomerne i nekontrolisane urbanizacije usled sve većeg razvoja morskog saobraćaja, ispuštanja neprečišćenih komunalnih otpadnih voda, zatim usled aktivnosti vezanih za reparaciju i remont plovnih objekata, aktivnosti izvedenih iz ribolova, kao i zbog značajnog povećanja turističkog prometa tokom letnjih meseci [120].

Prema ranijim studijama vezanim za ovaj zaliv, najveći sadržaj antropogenih polutanata zabeležen je na lokacijama Kotor, Herceg Novi, Tivat Arsenal (staro vojno brodogradilište, današnji Porto Montenegro) i aerodrom Tivat koji se takođe nalazi u blizini obale [27, 24, 25, 22].

Prema situaciji iz perioda pre 2008. godine, komunalne otpadne vode bile su ispuštane neprečišćene u more ili su se infiltrirale u zemlju usled curenja cevovoda i septičkih jama. Pre tekućih radova na sanaciji i proširenju kanalizacionog sistema, samo 56 % stanovništva u priobalnom regionu bilo je priključeno na kanalizacionu mrežu. Određena poboljšanja su već izvedena u Herceg Novom, kao i na sistemima za rekonstrukciju i izgradnju u Tivtu i Kotoru [121]. Brodogradilište Bijela najveće je bivše postrojenje za remont brodova u južnom Jadranu, opremljeno za opravku, izgradnju i rekonstrukciju brodova i drugih plovila svih vrsta i namena. Drugo brodogradilište, institut za remont brodova u Tivtu (Tivat Arsenal) koje više nije u funkciji, uglavnom je bilo u službi održavanja vojnih brodova. Danas se na ovom mestu nalazi velika marina, turistički kompleks Porto Montenegro. Takođe, u funkciji je nekoliko međunarodnih luka koje se nalaze u zalivu, poput Kotora, Risna i Zelenike, kao i veći broj luka za domaći pomorski transport. Područje luke Kotor karakteriše intenzivna lučka aktivnost i turistička krstarenja. U blizini primorskog grada Tivta nalazi se aerodrom. Kao atraktivna turistička destinacija i vazdušni saobraćaj u Crnoj Gori je takođe intenzivniji u poslednje dve decenije [121].

Područja brodogradilišta, luke i aerodrom, predstavljaju značajne izvore zagađenja. Prema autorima [119], analiza sedimenta zaliva sa hemijskog i mikrobiološkog aspekta je od posebnog značaja za ovaj specifičan poluzatvoreni ekosistem, što se naročito odnosi na marinu Porto Montenegro, luku Kotor i brodogradilište Bijela. Stoga je uzorkovanje površinskog sedimenta izabrano u skladu sa indirektnim i direktnim izvorima zagađujućih materija koje doprinose pogoršanju kvaliteta vode i narušavaju hemijske uslove sistema voda-sediment u priobalnim područjima zaliva.

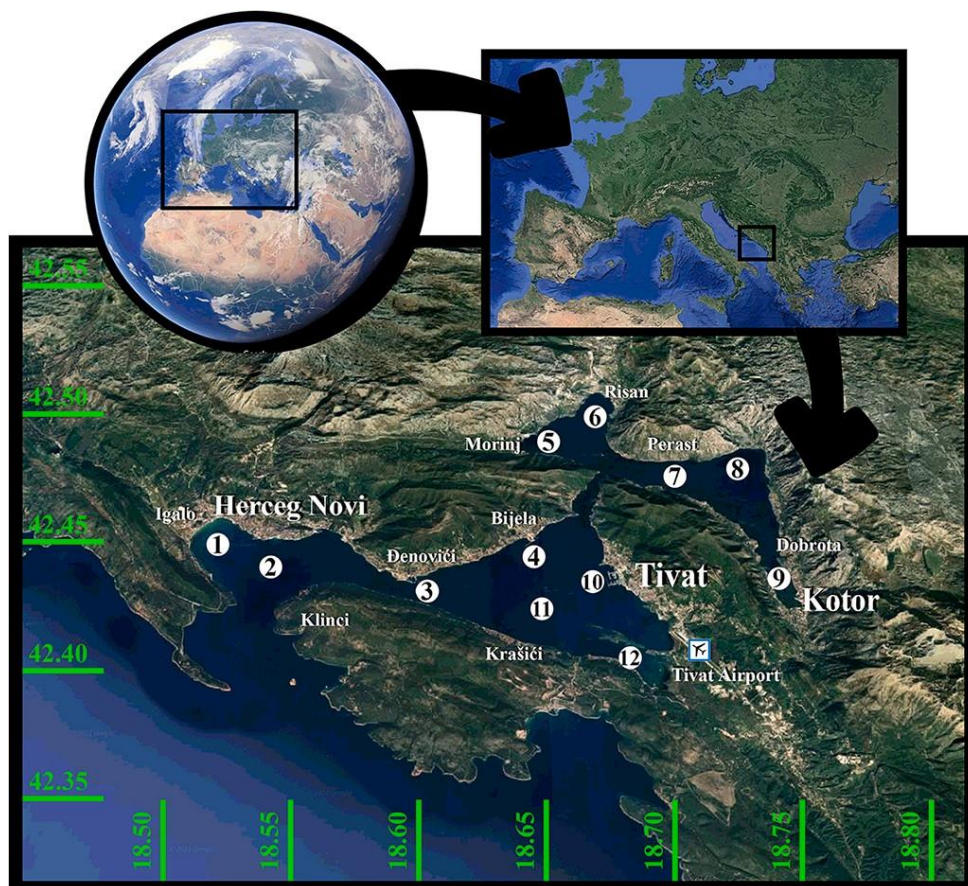
Uzorci površinskog sedimenta sakupljeni su sa dvanaest lokacija, sa različitih dubina i različitih udaljenosti od obale i sa centralnih delova zaliva (Tabela 12), kako bi se na što bolji način predstavile hidrogeohemijske karakterike različitih delova Bokokotorskog zaliva i kako bi se pratilo eventualno postojanje zagađenja.

Tabela 12. Podaci o mestima uzorkovanja u Bokokotorskom zalivu za 2019. godinu

Decembar, 2019	Mesta uzorkovanja	Dubina (m)	Udaljenost od obale (m)	Geografska širina (N)	Geografska dužina (E)
S1	Igalo	20,0	1050	42°26' 32.34"	18°31' 30.06"
S2	Herceg Novi (centralni deo)	43,0	902,3	42°26' 16.98"	18°33' 03.36"
S3	Kumbor	17,0	242,5	42°25' 51.90"	18°36' 05.46"
S4	Bijela (brodogradilište)	22,9	1530	42°26' 52.20"	18°39' 10.56"
S5	Lipci	12,0	202,8	42°29' 51.30"	18°39' 42.66"
S6	Risan	23,4	639,5	42°30' 00.54"	18°41' 24.90"
S7	Dražin vrt	32,9	126,3	42°28' 59.64"	18°43' 41.22"
S8	Orahovac	30,9	323,9	42°29' 03.06"	18°44' 36.00"
S9	Kotorski zaliv (centralni deo)	33,9	1920	42° 28' 27.30"	18°44' 27.72"
S10	Porto Montenegro	12,5	220,4	42°26' 11.28"	18°41' 21.72"
S11	Tivatski zaliv(centralni deo)	39,2	3000	42°25' 54.66"	18°39' 24.42"
S12	Obala Đuraševića	7,80	614,3	42°23' 47.64"	18°42' 12.24"

Uzorkovanje je izvedeno u decembru 2019. godine iz priobalnih zona i centralnih delova zaliva na sledećim lokacijama: S1 (Igalo), S2 (HercegNovski zaliv, centralni deo), S3 (Kumbor), S4 (Bijela brodogradilište), S5 (Lipci), S6 (Risan), S7 (Dražin vrt), S8 (Orahovac), S9 (Kotorski zaliv, centralni deo), S10 (Porto Montenegro), S11 (Tivatski zaliv, centralni deo), S12 (obala Đuraševića). Lokacije i podaci vezani za mesta uzorkovanja predstavljeni su na mapi Bokokotorskog zaliva, Slika 5. Odabrana mesta uzorkovanja uglavnom su bila u neposrednoj

blizini gusto naseljenih opština, kao što su Herceg Novi, Tivat i Kotor, gde postoje direktni izvori zagađenja (luke, aerodrom, uzgajališta dagnji, brodogradilište), dok su druge lokacije bile pod manjim uticajem ljudskih aktivnosti.



Slika 5. Mesta uzorkovanja površinskog sedimenta u Bokokotorskom zalivu u decembru 2019. godine

U okviru doktorske disertacije, istovremeno je izvršeno praćenje i poredbeno analiza kvaliteta površinskog sedimenta zaliva na lokacijama u zalivu u periodu 2005., 2007., 2013. i 2019. godine, Slika 6. Koordinate uzorkovanja i podaci o lokacijama uzorkovanja za period od 2005. do 2019. godine, dati su u Tabeli 13.



Slika 6. Mesta uzrokovanja površinskog sedimenta u Bokokotorskom zalivu u periodu od 2005. do 2019. godine

Tabela 13. Lokacije uzorkovanja i njihove koordinate u Bokokotorskom zalivu za period od 2005 do 2019. godine

Datumi i lokacije uzorkovanja	Dubina (m)	Geografska širina (N)	Geografska dužina (E)
2019 (Decembar, 27)			
S1 Igalo	20	42°26' 32"	18°31' 30"
S2 Hercegovski zaliv (centralni deo)	43	42°26' 17"	18°33' 03"
S3 Kumbor	17	42°25' 52"	18°36' 05"
S4 Bijela (brodogradilište)	23	42°26' 52"	18°39' 11"
S5 Lipci	12	42°29' 51"	18°39' 43"
S6 Risan	23	42°30' 01"	18°41' 25"
S7 Dražin vrt	33	42°28' 60"	18°43' 41"
S8 Orahovac	31	42°29' 03"	18°44' 36"
S9 Kotorski zaliv (centralni deo)	34	42° 28' 27"	18° 44' 28"
S10 Porto Montenegro (Tivat Arsenal)	12	42°26' 11"	18°41' 22"
S11 Tivatski zaliv (centralni deo)	39	42°25' 55"	18°39' 24"
S12 Obala Đuraševića	7,8	42°23' 48"	18°42' 12"
2013 (April, 14)			
S13 Igalo	25	42° 27' 10"	18° 30' 55"
S14 Kumbor	42	42° 25' 58"	18° 35' 20"
S15 Lipci	15	42° 29' 40"	18° 40' 26"
S16 Dražin vrt	31	42° 28' 59"	18° 43' 41"
S17 Orahovac	22	42° 29' 14"	18° 45' 47"
S18 Institut za biologiju mora (IBM)	22	42° 26' 19"	18° 45' 29"
S19 Kotorski zaliv (centralni deo)	34	42° 28' 51"	18° 44' 47"
S20 Kalardovo	6,0	42° 24' 41"	18° 42' 34"
S21 Ostrvo cvijeća	7,0	42° 24' 13"	18° 42' 22"
S22 Obala Đuraševića	7,0	42° 24' 26"	18° 40' 43"
S23 Tivatski zaliv (centralni deo)	39	42° 25' 59"	18° 39' 53"
S24 Hercegovski zaliv (centralni deo)	41	42° 26' 28"	18° 32' 61"
2007 (Jun, 12)			
S25 Herceg Novi	22	42° 26' 54"	18° 30' 59"
S26 Krtole	17	42° 24' 17"	18° 41' 38"
S27 Tivat aerodrom	17	42° 24' 47"	18° 42' 18"
S28 Tivat Arsenal	17	42° 26' 00"	18° 41' 21"
S29 Luka Bijela	20	42° 27' 03"	18° 39' 37"
S30 Morinj	20	42° 29' 23"	18° 39' 52"
S31 Risan	20	42° 30' 44"	18° 41' 26"
S32 Orahovac	17	42° 29' 17"	18° 45' 36"
2005 (Oktobar, 2)			
S33 Institut za biologiju mora (IBM)	15	42° 26' 24"	18° 45' 43"
S34 Kotor	28	42° 25' 28"	18° 45' 50"
S35 Dobrota 1	24	42° 26' 40"	18° 45' 34"
S36 Sv. Stasija	6,0	42° 28' 07"	18° 45' 48"
S37 Dobrota 2	15	42° 27' 19"	18° 45' 56"
S38 Muo	22	42° 25' 45"	18° 45' 37"
S39 Tivat (Arsenal)	7,0	42° 24' 29"	18° 42' 14"
S40 Herceg Novi	6,0	42° 27' 01"	18° 32' 31"

6.2. UZORKOVANJE I PRIPREMA UZORAKA

Većina sedimenata sastoji se kako od organskih, tako i mineralnih materija koje su po prirodi silikatno-aluminatna ili silikatno-karbonatna jedinjenja. Analiza jedinjenja ili srodne grupe jedinjenja u realnim uzorcima obuhvata pravilno uzorkovanje i pripremu uzorka, kao i kvalitativno

i kvantitativno određivanje pogodnom analitičkom metodom. Celokupan postupak zavisi od vrste uzorka i prirode analita, ali i od dostupne opreme i izabranog procesa merenja.

Generalno, uzorci površinskog sedimenta sakupljeni su sa dubine od 6,0 do 43 m vodenog stuba (Tabela 13), pomoću Ponarovog graba (Petite Ponar Grab 1728-G30, Wildco), zapremine 2,4 l, površine zahvata 232 cm² i dubine zahvata uzorka od 7 cm. Nakon uklanjanja viška vode, uzorci sedimenta smešteni su u polipropilenske kutije, obeleženi i čuvani na 4 °C do analize. Celokupan postupak uzorkovanja sedimenta izveden je od strane Instituta za biologiju mora (IBM) u Kotoru, u Crnoj Gori.

Posle procesa uzorkovanja, uklonjene su grube frakcije iz uzoraka sedimenta i svi uzorci podeljeni su na poduzorke: a) sveži, neprosejani uzorci, i b) prosejani uzorci koji se podvrgavaju procesu sušenja na 105 °C. Neprosejani deo uzoraka namenjen je za određivanje koncentracija elemenata i radioelemenata, čiji se procesi pripreme razlikuju u procesu sušenja (različiti temperaturni zahtevi), zatim, za određivanje parametara kvaliteta sedimenta, poput klasifikacije sedimenta prema veličini zrna, i određivanja sadržaja organskih materija i karbonata.

Poduzorci prosejani kroz 63- μ m sito sušeni su na 105 °C tokom 24 h kako bi se odredio sadržaj vode/vlage u uzorcima. Posle procesa sušenja, uzorci su samleveni, što pored ustinjavanja ima i ulogu homogenizacije uzoraka. Ovako pripremljeni uzorci spremni su za proces pravljenja pastila ukoliko se vrši analiza ED-XRF metodom, ili za rastvaranje ukoliko se uzorci analiziraju metodom ICP-OES.

6.2.1. Priprema uzoraka sedimenta za metodu energetski-disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF)

Za multielementarnu analizu metodom energetski-disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF), uzorci su pripremljeni prema metodi presovanog praha i mereni kao presovani peleti. Priprema uključuje ustinjavanje prethodno osušenih uzoraka do finog praha, mešanje i homogenizaciju sa pomoćnim vezivnim sredstvom, i na kraju presovanje uzorka da bi se dobili čvrsti peleti. U tu svrhu, prosejani uzorci su najpre sušeni na 105 °C tokom 24 h i pulverizovani, da bi se umanjili efekti veličine čestice prilikom instrumentalnih merenja. Tako sprášeni uzorci su obeleženi i čuvani u hermetički zatvorenim polietilenskim kesicama, Slika 7.



Slika 7. Priprema uzoraka površinskog sedimenta za analizu: uzorci pre i nakon sušenja i usitnjavanja

Zbog značaja smanjenja veličine čestica, korak usitnjavanja uzoraka izveden je u automatskom vibracionim mlinu sa prstenovima (Herzog HSM pulverizing mill controlled by Simatic C7-621 system, Siemens, Germany) sa PLC-kontrolerom, u trajanju od 30 s, Slika 8. Konačna veličina čestice nakon usitnjavanja iznosila je $45 \mu\text{m}$. Sledi korak mešanja fino spraašenih uzoraka sa pomoćnim sredstvom za vezivanje (vosak), homogenizacija do postizanja uniformnog sastava i presovanje u pelete za merenje ED-XFR metodom.



Slika 8. Automatski vibracioni mlin sa prstenovima

Pomoćno sredstvo za vezivanje, vosak (Cereox BM-002-1, Fluxana, Germany) pomešan je sa usitnjenim uzorkom u razmeri 1:5 (uzorak:vezivo). Komponente voska i uzorka su homogenizovane u posudi (sa ubačenom plastičnom kuglom za mešanje) koja se postavlja na MUK mikser u trajanju od 120 s (MU-XRF-mixing set, Fluxana, Germany), Slika 9. Nakon homogenizacije, uzorak je presovan. Konstantna količina uniformne smeše svakog uzorka sa voskom, prebacivan je u alumunijumske nosače, prečnika $d=40 \text{ mm}$.



Slika 9. Homogenizacija uzoraka na MUK mikseru

Aluminijumski nosač sa ravnomerno raspoređenim smešom uzorka i voska se pažljivo prebaci u cilindrični kalup za presovanje peleta koji se potom postavi u automatsku hidrauličnu presu (T-40 Autopress, Specac, UK), Slika 10. Korišćen je pritisak od 20 t sa vremenom trajanja od 30 s. Peleti se obeležavaju na spoljnoj ivici nosača i čuvaju u polietilenskim kesicama do instrumentalne analize.

Sklop kalupa – matrica, metalni disk i cilindar - temeljno se očiste nakon svakog uzorka (peleta), kako bi se izbegla potencijalna kontaminacija.



Slika 10. Automatska hidraulična presa sa postavljenim kalupom

Za pouzdanu i tačnu analizu, neophodna je pripreme uzoraka uvek na isti način uključujući konstantnu količina uzoraka i vezivnog sredstva za svaki pelet, kao i konstantan pritisak i vreme trajanja prilikom presovanja uzoraka.

U cilju provere preciznosti multielementarne analize metoda XRF uključeni su blank uzorci i primena sertifikovanih referentnih materijala (SRM): NIM-GBW 07402, NIM-GBW07427, NIM-GBW07428, i NIM-GBW07430 (Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang, China), koji su u duplikatu pripremljeni istim postupkom pripreme kao i uzorci.

6.2.2. Priprema uzoraka sedimenta za metodu optički emisione spektrometrije sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-OES)

Određivanje sadržaja pojedinih makro elemenata koji formiraju okside (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Si i Ti), kao i elemenata u tragovima (Cd) u uzorcima površinskog sedimenta izvršene su primenom optički emisione spektrometrije sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-OES).

Priprema uzoraka za ICP-OES metodu podrazumeva dekompoziciju i rastvaranje uzoraka koji se sastoje od organskih i neorganskih materija (geološki i biološki uzorci, legure, uzorci iz životne sredine i dr.). Rastvaranje uzoraka se može vršiti u otvorenim i zatvorenim sistemima primenom termalne ili energije zračenja (gde je uzorak u tečnom stanju), pomoću konvencionalnog postupka mokre digestije, mikrotalasne digestije ili fuzionisanjem i rastvaranjem uzoraka. Kako bi se eliminisale nečistoće koje mogu prouzrokovati intereferencije u daljem toku analize, laboratorijski

sudovi i pribor (tube za digestiju, epruvete) su pre početka analize potopljeni u razblaženoj kiselini (30 % v/v HNO₃) i isprani mili-Q dejonizovanom vodom (18,2 MΩ).

Postupak pripreme primenjen u okviru eksperimenata za određivanje sadržaja Cd, izveden je mikrotalasnom digestijom u zatvorenom sistemu. Oko 0,5 g osušenih i prosejanih uzoraka sedimenta odmereno je u teflonske tube od 100 ml (teflon je transparentan za mikrotalasnu energiju), a zatim dodato 5 ml koncentrovane 65 % HNO₃ i 2 ml 30 % H₂O₂, analitičke čistoće. Dodavanje H₂O₂ je izvedeno pažljivo kako bi se izbeglo prekomerno nastajanje mehura u cevi. Uzorci su potom podvrgnuti mikrotalasnoj digestiji u zatvorenom sistemu (MDS-2100, CEM Corporation, USA) uz postepeno zagrevanje podešeno programom; vreme rada 10 min i vreme zadržavanja 10 min na 175 °C, Slika 11. Nakon digestije, rastvori uzoraka ostavljeni su da se ohlade i filtrirani kroz Whatman filter (No. 41), potom su razblaženi u normalnim sudovima od 25 ml i čuvani u polipropilenskim bočicama na 4 °C do analize. Za proveru preciznosti primenjene metode određivanja sadržaja Cd, istom postupku pripreme podvrgnuti su sertifikovani referentni materijal (NIM-GBW 07430) i slepa proba spremljeni u duplikatu.



Slika 11. Mikrotalasna peć (MDS-2100, CEM)

Postupak pripreme morskih sedimenata za analizu sadržaja makro elemenata Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Si i Ti, izveden je fuzionisanjem uzoraka uz dodavanje fluksa (litijum metaborata), a potom digestijom, tj. rastvaranjem uzoraka na otvorenom, što je još jedan od načina za pripremu uzoraka za ICP analizu.

Koncept pripreme uzoraka fuzionisanjem uz dodavanje fluksa podrazumeva topljenje uzoraka na visokoj temperaturi gde rastopljeni fluks postaje rastvarač za većinu oksida pri čemu nastaje homogeni rastvor. Litijum metaborat (LiBO₂) je fluks sa tačkom topljenja od 849 °C i karakteriše se malom viskoznošću, veoma je podložan kristalizaciji. Drastičnim hlađenjem rastvora mogu nastati kristali koji se uz aktivno mešanje rastvaraju u rastvoru kiseline, čime se dobija rastvor.

Za postupak pripreme, precizno je odmerena količina od 0,5 g ($\pm 0,0001$ g) prethodno osušenog, prosejanog, spraćenog uzorka i 2,5 g litijum metaborata (LiBO₂) u platinskom lončiću od 25 ml, koji je zatim podvrgnut temperaturi od 1000 °C u trajanju od 60 min u peći za žarenje. Po završetku topljenja, sadržaj lončića ostavljen je da se postepeno hladi na sobnoj temperaturi, a zatim se u otopinu ubacuje teflonski magnet za lagano mešanje, posle čega se ohlađeni sadržaj prenosi u posudu sa 100 ml 5 % v/v HNO₃ koja je postavljena na magnetnu mešalicu. Potrebno je oko 2 h mešanja bez zagrevanja za potpuno rastvaranje. Rastvor se kvantitativno prenese u

normalni sud od 250 ml i dopuni do oznake dejonizovanom mili-Q vodom (18,2 MΩ). Dobijeni rastvor je potom spreman za merenje metodom ICP-OES.

6.2.3. Priprema uzoraka sedimenta za metodu indukovano kuplovane plazme sa masenom spektrometrijom (ICP-MS)

Koncentracije aktivnosti ^{238}U i ^{232}Th paralelno su bile merene induktivno kuplovanom plazmom sa masenom spektrometrijom (ICP-MS). Postupak pripreme uzoraka za ICP-MS zasnivao se na proceduri Geološkog zavoda Sjedinjenih Država (engl. *United States Geological Survey, USGS*) koju su predložili [122], modifikovano tako da uključuje mikrotalasnu digestiju [123].

Oko 2,5 g spraćenog uzorka sedimenta izmereno ($\pm 0,00001$ g) je pomoću mikrovage (Radwag model MYA 5.3Y) i prebaćeno u PTFE kivetu od 100 cm³ za mikrotalasnu digestiju. Uzorku je zatim dodata smeša ćetiri koncentrovane kiseline analitićke ćistoće: HNO₃: HCl: HF: HClO₄ (5:2:2:1) uz dodavanje standardnog rastvora ispitivanih analita u uzorke sedimenta. Nakon 16 h homogenizacije, uzorak je podvrgnut mikrotalasnoj digestiji u pećnici (Mars 5 oven, CEM corporation, NC, United States), povećavajući temperaturu na 150 °C tokom 10 min, i zatim drćanjem na 150 °C dodatnih 20 min. Nakon toga, uzorak je ostavljen da se ohladi i prebaćen je u PTFE normalne sudove. Nakon odgovarajućeg razblaćenja mili-Q dejonizovanom vodom (18,2 MΩ), izvršena je ICP-MS analiza rastvorenih uzoraka. Svi uzorci sedimenta mereni su u duplikatu. Na Slici 12 je prikazan zatvoren sistem u kome je izvršena mikrotalasna digestija.



Slika 12. Peć za mikrotalasnu digestiju (CEM Mars 5 oven)

6.2.4. Priprema uzoraka sedimenta za metodu gama spektrometrije

Za radiološku karakterizaciju uzoraka sedimenta, kao i za praćenje distribucije radionuklida, primenjena je metoda gama spektrometrije sa HPGe detektorom. Pre gama spektrometrijskih merenja, svi uzorci sedimenta su najpre sušeni na vazduhu nekoliko dana, a potom na temperaturi od 60 °C (12 – 24 h) do konstantne mase. Takođe, važno je izmeriti sadržaj vlage i uzeti u obzir gubitak mase nakon sušenja. Količina uzorka koja se suši do konstantne mase treba odgovarati veličini geometrije. Zapremina cilindričnog nosača uzorka, Marineli posude korišćena za spektrometriju gama zraka je 500 cm³, a tipična težina uzorka za korišćeni nosač u proseku je iznosila oko 500 g. Nakon sušenja, uzorci su usitnjeni, homogenizovani i propušteni kroz seriju standardnih sita (od 2 mm do 0,063 mm), tako da prosejana frakcija uzorka bude < 0,063 mm. Ovako pripremljeni uzorci prebačeni su u teflonske Marineli posude koje su zapečaćene tako da budu gasno nepropusne (da bi se sprečio izlazak radona). Upakovani uzorci su ostavljeni da stoje oko 9 meseci kako bi se uspostavila sekularna radioaktivna ravnoteža ²³⁸U i ²³²Th i njihovih potomaka, posle čega su izvršena gama spektrometrijska merenja u trajanju od 50 000 s.

6.3. FIZIČKO-HEMIJSKE METODE ANALIZE UZORAKA

6.3.1. Određivanje granulometrijskog sastava sedimenta

Generalna osnova za razlikovanje granulometrijskog sastava je granična vrednost veličine zrna sedimenta od 0,063 mm, pri čemu postoje dve glavne klase, krupnozrnasti i sitnozrnasti sedimenti. Krupnozrnasti sedimenti sadrže 50 % zrna iznad 0,063 mm (pesak, šljunak, drobina), dok sitnozrnasti sedimenti sadrže 50 % zrna ispod 0,063 mm (glina, sitan prah) i nisu vidljivi golim okom zbog čega se određuju različitim metodama.

Određivanje granulometrijskog sastava sedimenta spada u identifikaciono klasifikaciona ispitivanja. Za određivanje granulometrijskog sastava sedimenta kombinovane su metoda mokrog sejanja i metoda sedimentacije. Metoda mokrog sejanja primenjuje se za sediment koji se sastoji uglavnom od krupnozrnastih čestica većih od 0,063 mm. Primena sita nije moguća za sitnozrnaste sedimente (< 0,063 mm) jer teže aglomeraciji što dovodi do potencijalnog začepljenja sita. Metoda sedimentacije (metoda hidrometra ili metoda aerometrisanja) koristi se za sitnozrnaste sedimente za određivanje veličina čestica ispod 0,063 mm [124], tj. teksture sedimenta definisanog udelima gline i mulja. Metoda hidrometra uključuje raspršivanje čestica sedimenta sa natrijum metafosfatom i mešanje rastvora. Količina frakcija gline i mulja u uzorku sedimenta određuje se nakon disperzije pomoću hidrometra koji se uranja u suspenziju i meri čestice.

Za laboratorijsku analizu i eksperimente, granulometrijski sastav uzoraka morskog sedimenta ispitan je kombinovanom metodom hidrometrisanja i mokrog sejanja prema postupku opisanom u standardu SRPS U.B1.018:2005 - povučen i SRPS EN ISO 17892-2:2015.

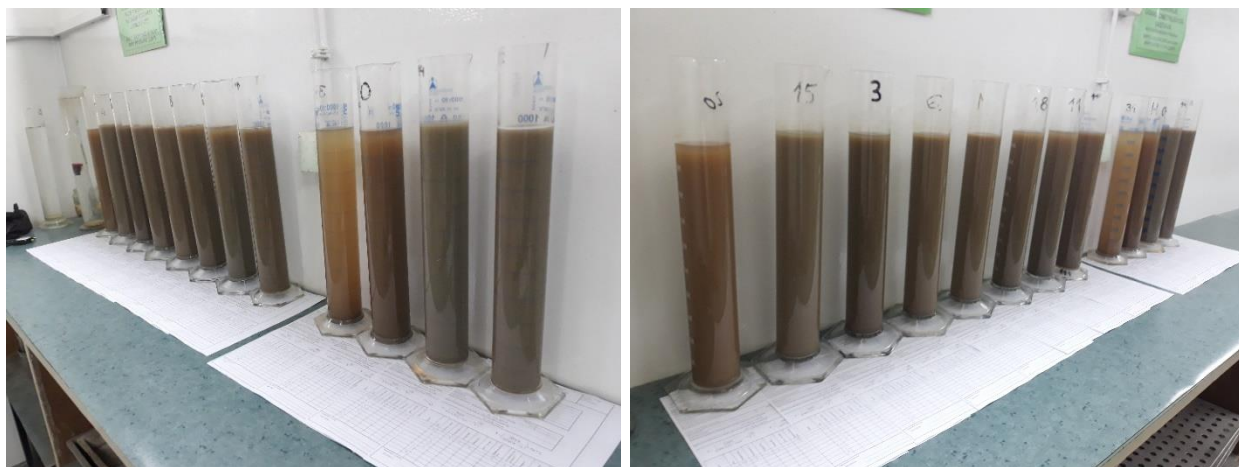
Prethodno osušeni uzorci na 105 °C prosejani su kroz kroz seriju standardnih čeličnih sita različitih otvora: 2.0 mm, 1.0 mm, 710 μm, 500 μm, 315 μm, 200 μm, 100 μm, 63 μm (Slika 13). Kolona sita različitih otvora sa prihvatnom posudom na dnu (prijemnik za frakcije čestica manjih

od $63 \mu\text{m}$) postavljena je na električnu tresilicu sa vremenom sejanja u trajanju od 10 do 15 *min*. Iznad gornjeg sita postavi se mlaz vode za korak ispiranja koje se izvodi do trenutka kada tečnost u prijemniku postane bistra. Ostatak na svakom situ suši se na $105 \text{ }^\circ\text{C}$ i meri sa tačnošću od 0,1 % od mase. Pre početka, kao i nakon analize, sva sita se izmere.



Slika 13. Serija sita za mokro prosejavanje uzoraka

Frakcije sedimenta sitnije od $0,063 \text{ mm}$ su hidrometrisane. Kao disperzivno sredstvo (antikoagulans) sitnozrnastih čestica korišćen je rastvor natrijum heksametafosfata, odnosno smeša 0,33 % natrijum heksametafosfata (Biochem Chemopharma, laboratory reagent for general use, France) i 0,7 % rastvora natrijum karbonata (Sigma Aldrich, Puriss., anhydrous, 99,5 – 100,5 %, Germany). Rastvor disperzanta dodat je u oko 50 g uzorka sedimenta sitnozrnastih frakcija radi sprečavanja flokulacije tokom analize. Dobijena suspenzija uzorka ostavljena je da odstoji 4 *h* (po potrebi do 24 *h*) uz povremeno mešanje, kako bi se sve čestice u suspenziji razdvojile. Nakon ovog koraka, uzorci sedimenta isperu se sa oko 500 cm^3 vode. Suspenzija svakog uzorka iz sabirne posude se prebaci u menzuru zapremine 1000 cm^3 , i dopuni dejonizovanom vodom do oznake (Slika 14). Ovako pripremljena suspenzija se koristi za merenja hidrometrom. Neposredno pre merenja, suspenzija se meša u trajanju od 30 *s*, kako bi sprečila sedimentacija, a zatim se hidrometar pažljivo uroni u menzuru sa suspenzijom (bez stvaranja mehura) i sledi merenje. Ekvivalentno čitanje hidrometra izvršeno je u dve probe, u različitim vremenskim intervalima; posle 1, 3, 5, 15, 45, 60 i 120 *min* od početka sedimentacije za svaki uzorak. Nakon svakog čitanja, hidrometar se ispere u destilovanoj vodi, zatim i u disperzivnom sredstvu (Slika 15) koje je na istoj temperaturi kao i suspenzija [125].



Slika 14. Serija suspenzija uzoraka za merenje metodom sedimentacije

Pre korišćenja hidrometra za realne uzorke, izvršena je slepa proba u vodi [124]. Količina svake čestice određena je Stoksovim zakonom koji važi za stacionarno (laminarno) strujanje. Brzina svake sferne čestice koja se taloži u suspenziji, zasniva se na sopstvenom prečniku pri čemu je brzina taloženja čestice direktno proporcionalna kvadratu njenog prečnika.

Dobijeni sadržaj zrna dobijen metodom mokrog sejanja sedimenta izražava su u masenim procentima i na osnovu veličina zrna definisan je udeo sedimenta šljunka i peska, dok su veličine zrna dobijene metodom sedimentacije odredile udeo gline i sitnog praha (mulja).



Slika 15. Hidrometar; slepa proba i rastvor disperzivnog sredstva

6.3.2. Određivanje sadržaja organske materije i karbonata u sedimentu

Određivanje masenog procenta organske materije i karbonata u sedimentu pomoću gubitka žarenjem zasniva na se uzastopnom zagrevanju uzoraka u peći za žarenje. Metoda gubitka mase žarenjem (*LOI*, eng. *Loss On Ignition*) zasniva se na principu gubitka mase tokom reakcije koji se lako utvrđuje merenjem uzoraka pre i posle žarenja. U zavisnosti od temperature žarenja, može doći do različitih gubitaka isparljivih soli, vode i neorganskog ugljenika, što je usko je povezan sa sadržajem organske materije i karbonata u sedimentu [126, 127]. Ukupan sadržaj organske materije (*LOI 1* ili *LOI₅₅₀*) i sadržaj karbonata (*LOI 2* ili *LOI₉₅₀*) eksperimentalno su utvrđeni u svim uzorcima sedimenta. Za analizu su korišćeni neprosejani poduzorci koji sadrže frakcije svih veličina čestica. Analize gubitka žarenja izvedene su u peći za žarenje (Nabertherm GmbH L5/S27, Germany) uz digitalni prikaz i termostatsku kontrolu temperature (Slika 16). Žarenje se vrši do trenutka kada se postigne konstantna masa uzoraka.



Slika 16. Peć za žarenje sa termostatskom kontrolom temperature (Nabertherm GmbH L5/S27)

Na samom početku, primarno su odmereni prazni lončići sa vlažnim uzorcima i ostavljeni preko noći u sušnici na 105 °C kako bi se odredila masa suvog uzorka (*DW*, eng. *Dry Weight*) usled gubitka sadržaja vlage. Nakon sušenja na 105 °C, svi uzorci su ohlađeni do sobne temperature u eksikatoru pre merenja. Posle sušenja sedimenta do konstantne težine (12 h na 105 °C u sušnici), uzorci su podvrgnuti žarenju, stavljanjem u peć za žarenje, nakon što je postignuta konstantna temperatura od 550 °C.

U prvom koraku žarenja, organska materija sagoreva u pepeo i ugljen dioksid na temperaturi od 550 °C u trajanju od 4 h, pri čemu se *LOI₅₅₀* (*LOI 1*) izračunava pomoću sledećeg izraza [127]:

$$LOI_{550} = \left(\frac{DW_{105} - DW_{550}}{DW_{105}} \right) \cdot 100 \quad (31)$$

gde je *LOI₅₅₀* gubitak žarenjem na 550 °C (wt. %), *DW₁₀₅* je masa uzorka nakon sušenja na 105 °C (g), a *DW₅₅₀* je masa uzorka nakon žarenja na 550 °C (g). Vrednost *LOI₅₅₀* (ili *LOI 1*) predstavlja

gubitak mase u procentima koji je proporcionalan količini organskog ugljenika sadržanog u uzorku sedimenta.

U drugom koraku žarenja na 950 °C tokom 2 h, oslobađa se ugljen-dioksid iz karbonata, ostavljajući okside. Sadržaj karbonata (LOI_{950} ili $LOI 2$) u sedimentu, određuje se na sledeći način [127]:

$$LOI_{950} = \left(\frac{DW_{550} - DW_{950}}{DW_{105}} \right) \cdot 100 \quad (32)$$

gde je LOI_{950} gubitak žarenjem na 950 °C (wt. %), DW_{550} je masa uzorka nakon žarenja na 550 °C (g), i DW_{105} je masa uzorka nakon sušenja na 105 °C (g).

6.4. INSTRUMENTALNE METODE HEMIJSKE ANALIZE UZORAKA

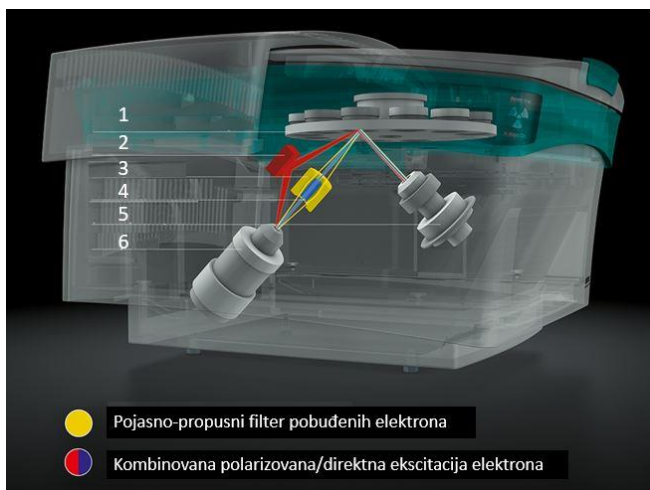
6.4.1. Energetski-disperzivna rendgenska fluorescentna spektrometrija (ED-XRF)

Rendgenska-fluorescentna spektrometrija (XRF) je nedestruktivna analitička metoda kvalitativne i kvantitativne analize, pogodna za obradu uzoraka i materijala različite primene i prirode (geološki i uzorci iz životne sredine, hrana, kozmetika, šljaka, legure metala, građevinski i izolacioni materijali, filmovi, polimeri, i dr.). Primenjuje se za određivanje elementarnog sastava uzoraka koji mogu biti čvrstog ili tečnog agregatnog stanja, i različitih opsega koncentracija (od ppm do 100 %). Metoda XRF je zasnovana na merenju talasnih dužina (*WD-XRF*, eng. *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*) ili merenju energije fotona u vidu intenziteta spektralnih linija X-zraka (*ED-XRF*, eng. *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) dobijenih sekundarnom ekscitacijom. Raznolikost primene ED-XRF sistema koji su komercijalno dostupni je široka, počevši od prenosivih (portabl) sistema do sistema visokih performansi.

U zavisnosti od prirode uzoraka i grupe elemenata koje se određuju, analiza se vrši u različitom radnom medijumu: u vazduhu, vakuumu ili helijumu. Tečnosti i prahovi se mere u atmosferi helijuma, dok za analize visokih performansi i kvantifikaciju lakih elemenata, XRF merenja se izvode u vakuumu.

Na Slici 17, dat je prikaz sistema primenjenog Spectro ED-XRF analizatora i njegovih osnovnih komponenti [129]:

- 1) nosač uzoraka u komori i mernoj atmosferi
- 2) polarizator
- 3) pojasno-propusni filter ekscitovanih elektrona
- 4) direktno pobuđivanje
- 5) detekcioni sistem X-zraka (silicijumski drift detektor)
- 6) rendgenska (katodna) cevi koja je izvor direktnog pobuđivanja.

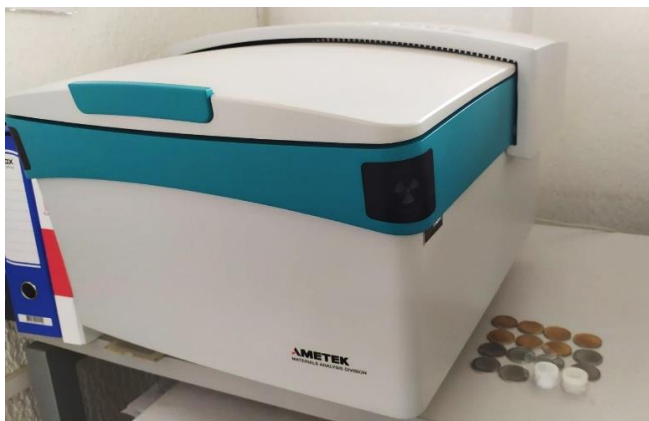


Slika 17. Princip rada XRF analizatora

Princip rada XRF spektrometra zasniva se na fotoelektričnom efektu, odnosno, interakciji primarnog X-zračenja i uzorka: snop primarnih X-zraka iz rendgenske cevi usmeren na uzorak pobuđuje elektrone atoma koji bivaju izbačeni visokom energijom fotona. Ovaj tip interakcije moguć je samo ako upadni elektroni imaju veću energiju od energije veze orbitalnih elektrona. Fotoni tada prenose svoju energiju elektronima pri čemu dolazi do jonizacije, a elektroni iz unutrašnjih ljuski napuštaju atom. Nastala šupljina se popunjava nekim od elektrona iz viših ljuski, čime se ukazuje na vrstu prelaza. Zbog prelaska elektrona, dolazi do emitovanja određene količine energije zračenja X-zraka koja predstavlja razliku u nivoima energija između dve elektronske ljuske. Izbijanjem elektrona iz različitih ljuski (K, L, M,...) dolazi do emisije karakterističnog fluorescentnog zračenja. Ovo zračenje je svojstvo hemijskog elementa od kojeg je sačinjena anoda. Izbijanjem elektrona iz K-ljuske dolazi do prelaza elektrona iz L-ljuske uz emisiju sekundarnih X-zraka, odnosno, karakterističnih fluorescentnih linija ili K linija. Ovaj skup spektralnih linija karakterističan je za svaki element.

Sekundarni X-zraci su usmereni direktno na detektor koji konvertuje energije X-zraka u strujne naponske signale. Emisijom sekundarnih rendgenskih zraka, usmerenih na detektor, dobijaju se karakteristični spektri X-zraka čije su talasne dužine karakteristične za elemente uzorka, a intenziteti proporcionalni njihovim intenzitetima.

Za određivanje hemijskog sastava morskog sedimenta primenjen ED-XRF spektrometar, (Spectro Xepos, Spectro Analytical Instruments, Germany) (Slika 18). Izvršena je multielementarna analiza širokog opsega, pri čemu je istovremeno određen sadržaj deset oksida i dvadeset šest elemenata (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , i As, Ba, Br, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Se, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr).



Slika 18. ED-XRF (Spectro Xepos XRF spectrometer)

Sva merenja tokom analize sadržaja ispitivanih elementa izvršena su u vakuumu kao radnom medijumu. Spektrometar je opremljen vazdušno hlađenim rendgenske cevi snage 50 W, napona 60 kV i binarnom anodom od legure Co/Pd. Detekcija karakterističnih rendgenskih zraka ostvarena je pomoću silicijumovog drift detektora (SDD) visoke rezolucije. Spektralni podaci su prikupljeni primenom softvera, Xepos C (Spectro XRF Analyzer Pro, Xepos C software). Vreme ekspozicije po uzorku iznosilo je 240 s.

Za potvrdu analitičke preciznosti merenja, što uključuje pripremu uzoraka i geometriju sistema ED-XRF, četiri sertifikovana referentna materijala NIM-GBW 07402, 07427, 07428 i 07430 (Institut za geofizička i geoheimska istraživanja, Langfang, Kina), pripremljeni su na isti način kao i uzorci sedimenta. Postupak je uključivao duplikate uzoraka i sertifikovanih referentnih materijala (SRM) i blank uzorke. Blank uzorci od voska uključeni su u analizu na svakih šest analiziranih uzoraka kako bi se proverilo prisustvo spektralnih interferenci i pozadinskih linija zračenja tj. background instrumenta. Kako bi se potvrdila stabilnost instrumenta i tačnost merenja pod istim uslovima i parametrima, izračunata je relativna standardna devijacija (RSD) određena na osnovu šest uzastopnih merenja za svaki uzorak i SRM, Tabela 14.

Tabela 14. Vrednosti sertifikovanih i izmerenih koncentracija elemenata (mg/kg) i oksida (wt. %) u sertifikovanim referentnim materijalima NIM-GBW 07402, 07427, 07428 i 07430

Elementi	SRM 07402		Elementi	SRM 07402	
	Sertifikovana vrednost ± SD	Izmerena vrednost ± SD		Sertifikovana vrednost ± SD	Izmerena vrednost ± SD
As	13,7 ± 1,8	16,3 ± 0,42	Sb	1,3 ± 0,3	1,1 ± 0,07
Ba	930 ± 81	978,3 ± 5,23	Se	0,16 ± 0,04	0,11 ± 0,01
Br	4,5 ± 0,6	4,93 ± 0,16	Sn	3,0 ± 0,4	3,17 ± 0,08
Cl	—	—	Sr	187 ± 14	180 ± 1,06
Co	8,7 ± 1,4	8,3 ± 0,13	Th	16,6 ± 1,2	17,6 ± 0,18
Cr	47 ± 6,0	46,9 ± 0,18	Ti	2710 ± 120	2717 ± 2,07
Cs	4,9 ± 0,6	5,57 ± 0,31	U	1,4 ± 0,3	2,43 ± 0,12
Cu	16,3 ± 1,4	19,9 ± 0,13	V	62 ± 6,0	70,1 ± 0,67
Ga	12 ± 1,0	14,3 ± 0,28	Y	22 ± 3,0	22,9 ± 0,78
La	164 ± 16	181 ± 1,79	Zn	42 ± 5,0	53,6 ± 1,50
Mn	510 ± 25	572,7 ± 2,96	Zr	219 ± 23	222 ± 2,08
Mo	0,98 ± 0,17	1,13 ± 0,09	SiO ₂	73,35 ± 0,27	73,0 ± 0,11
Nb	27 ± 3,0	29,6 ± 0,62	Al ₂ O ₃	10,31 ± 0,15	11,8 ± 0,04
Ni	19,4 ± 1,9	23,7 ± 0,17	Fe ₂ O ₃	3,52 ± 0,10	3,47 ± 0,03
P	446 ± 38	464,3 ± 2,54	MgO	1,04 ± 0,06	1,91 ± 0,04
Pb	20 ± 4,0	20,6 ± 0,15	CaO	2,36 ± 0,07	2,57 ± 0,07
Rb	88 ± 5,0	91,7 ± 0,92	Na ₂ O	1,62 ± 0,06	1,74 ± 0,02
S	210 ± 50	220 ± 1,79	K ₂ O	2,54 ± 0,07	2,56 ± 0,06

Tabela 14. (nastavak)

Elementi	SRM 07427		Elementi	SRM 07427	
	Sertifikovana vrednost ± SD	Izmerena vrednost ± SD		Sertifikovana vrednost ± SD	Izmerena vrednost ± SD
As	10,6 ± 0,8	13,0 ± 0,79	Sb	0,86 ± 0,06	0,62 ± 0,04
Ba	500 ± 15	523 ± 2,10	Se	0,16 ± 0,02	0,17 ± 0,02
Br	4,0 ± 0,4	202,3 ± 1,05	Sn	3,3 ± 0,4	2,70 ± 0,07
Cl	80 ± 10	73,7 ± 2,32	Sr	195 ± 4	202 ± 1,05
Co	11,3 ± 0,5	10,6 ± 0,19	Th	11,0 ± 0,5	12,5 ± 0,21
Cr	65 ± 2	74,6 ± 0,59	Ti	3820 ± 110	3952 ± 2,58
Cs	6,0 ± 0,4	8,17 ± 0,27	U	2,19 ± 0,12	3,50 ± 0,18
Cu	21,6 ± 0,8	23,7 ± 0,94	V	74 ± 2	78,9 ± 0,65
Ga	15,0 ± 0,4	166 ± 0,43	Y	24,5 ± 0,7	28,5 ± 0,99
La	34 ± 2	37 ± 1,05	Zn	65 ± 3	69,7 ± 1,18
Mn	580 ± 12	621 ± 1,36	Zr	257 ± 9	262 ± 2,37
Mo	0,48 ± 0,03	0,52 ± 0,03	SiO ₂	64,9 ± 0,3	64,9 ± 0,10
Nb	14 ± 1	14,1 ± 0,18	Al ₂ O ₃	11,8 ± 0,1	14,0 ± 0,09
Ni	28,5 ± 1,2	32,5 ± 0,52	Fe ₂ O ₃	4,11 ± 0,4	4,42 ± 0,05
P	833 ± 35	845 ± 2,53	MgO	2,05 ± 0,04	3,83 ± 0,05
Pb	21,6 ± 1,2	24,2 ± 0,15	CaO	5,0 ± 0,1	5,35 ± 0,13
Rb	91 ± 3	100 ± 1,57	Na ₂ O	1,86 ± 0,07	1,74 ± 0,03
S	—	—	K ₂ O	2,27 ± 0,04	2,44 ± 0,05

Tabela 14. (nastavak)

Elementi	SRM 07428		Elementi	SRM 07428	
	Sertifikovana vrednost ± SD	Izmerena vrednost ± SD		Sertifikovana vrednost ± SD	Izmerena vrednost ± SD
As	6,5 ± 1,3	8,83 ± 0,09	Sb	0,73 ± 0,08	0,64 ± 0,03
Ba	608 ± 13	625 ± 3,01	Se	0,16 ± 0,02	0,19 ± 0,01
Br	1,7 ± 0,3	1,77 ± 0,10	Sn	3,1 ± 0,3	3,13 ± 0,06
Cl	50 ± 4,0	52,3 ± 3,27	Sr	152 ± 5,0	151,3 ± 1,63
Co	14,6 ± 0,7	13,53 ± 0,17	Th	12,7 ± 0,5	12,6 ± 0,23
Cr	70 ± 3,0	75,7 ± 0,26	Ti	4060 ± 130	4402 ± 3,03
Cs	7,0 ± 0,3	7,73 ± 0,36	U	2,45 ± 0,12	4,20 ± 0,24
Cu	27,4 ± 1,1	31,2 ± 0,72	V	86 ± 2,0	93,0 ± 2,53
Ga	18,8 ± 0,8	20,2 ± 1,38	Y	25 ± 1,0	27,3 ± 0,50
La	41 ± 2,0	43,0 ± 2,40	Zn	96 ± 3,0	108,3 ± 0,44
Mn	688 ± 15	721 ± 2,42	Zr	227 ± 8,0	220 ± 2,07
Mo	0,65 ± 0,06	0,70 ± 0,02	SiO ₂	64,5 ± 0,4	64,4 ± 0,12
Nb	14,4 ± 0,6	13,9 ± 0,51	Al ₂ O ₃	14,4 ± 0,2	16,8 ± 0,24
Ni	33 ± 2,0	35,7 ± 1,70	Fe ₂ O ₃	5,32 ± 0,06	5,48 ± 0,12
P	730 ± 28	760 ± 3,43	MgO	1,90 ± 0,06	3,56 ± 0,07
Pb	31 ± 1,0	34,5 ± 0,35	CaO	2,45 ± 0,05	2,71 ± 0,04
Rb	108 ± 4,0	112 ± 2,27	Na ₂ O	1,59 ± 0,07	1,34 ± 0,03
S	173 ± 21	193 ± 1,79	K ₂ O	2,46 ± 0,07	2,62 ± 0,03

Tabela 14. (nastavak)

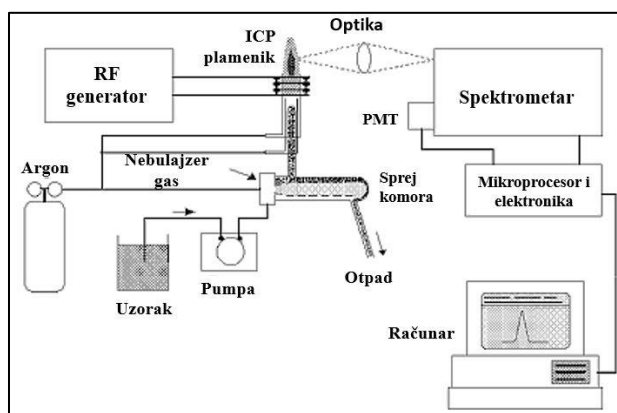
Elementi	SRM 07430		Elementi	SRM 07430	
	Sertifikovana vrednost ± SD	Izmerena vrednost ± SD		Sertifikovana vrednost ± SD	Izmerena vrednost ± SD
As	18 ± 2,0	21 ± 0,95	Sb	1,7 ± 0,2	2,53 ± 0,42
Ba	411 ± 18	453 ± 6,39	Se	0,51 ± 0,05	0,73 ± 0,03
Br	2,6 ± 0,3	2,97 ± 0,16	Sn	12,4 ± 0,8	14,5 ± 0,34
Cl	78 ± 6	48,7 ± 1,03	Sr	68 ± 4,0	67,2 ± 2,30
Co	13,6 ± 0,6	12,2 ± 0,35	Th	28 ± 2,0	31,7 ± 1,51
Cr	67 ± 3,0	85,3 ± 1,27	Ti	5780 ± 260	6321,7 ± 2,34
Cs	13,9 ± 0,7	15 ± 1,41	U	5,9 ± 0,3	6,73 ± 0,23
Cu	32 ± 2,0	35,7 ± 1,84	V	105 ± 4,0	117,7 ± 4,37
Ga	25,1 ± 1,2	28,3 ± 0,99	Y	38 ± 3,0	41,7 ± 2,07
La	67 ± 3,0	68 ± 2,0	Zn	100 ± 8,0	115,7 ± 2,91
Mn	441 ± 20	462,7 ± 2,88	Zr	275 ± 11	285 ± 3,90
Mo	1,15 ± 0,07	2,03 ± 0,10	SiO ₂	63,8 ± 0,20	63,5 ± 0,86
Nb	26 ± 1,0	27,7 ± 1,03	Al ₂ O ₃	17,85 ± 0,12	21,4 ± 0,89
Ni	27,4 ± 0,9	31,2 ± 0,77	Fe ₂ O ₃	5,44 ± 0,05	5,74 ± 0,16
P	972 ± 34	995,7 ± 4,32	MgO	0,84 ± 0,05	0,95 ± 0,02
Pb	61 ± 2,0	66,7 ± 1,35	CaO	0,40 ± 0,04	0,45 ± 0,02
Rb	173 ± 5,0	187,7 ± 4,32	Na ₂ O	0,33 ± 0,02	0,31 ± 0,01
S	261 ± 26	307,3 ± 11,3	K ₂ O	2,50 ± 0,04	2,50 ± 0,02

6.4.2. Optička emisiona spektrometrija sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-OES)

Optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES) je analitička metoda za istovremeno određivanje sadržaja velikog broja elemenata u velikom rasponu koncentracija u uzorcima različitog matriksa. Zbog analitičkih performansi, naročito se u pogledu osetljivosti, primenjuje se u svim oblastima nauke i industrije (metalurgija, mašinstvo, poljoprivreda, hemija životne sredine i dr.).

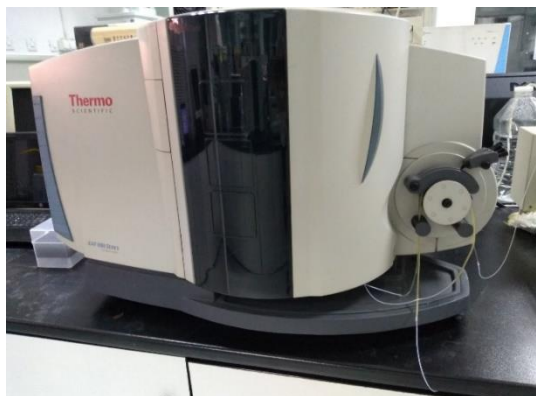
Princip rada ICP-OES (Slika 19), zasnovan je na uvođenju rastvorenog uzorka koji se raspršuje u argonsku plazmu pomoću nebulajzer gasa. Rezultujuća atomizacija i pobuda (spontana emisija fotona iz atoma i jona koji su pobuđeni u radiofrekventnom pražnjenju) omogućavaju kvantifikaciju elemenata pomoću talasnih dužina i inteziteta emisija [130]. Uzorci u tečnom i gasovitom stanju mogu se direktno injektovati u instrument, dok čvrsti uzorci obično zahtevaju ekstrakciju ili digestiju, tako da se elementi od interesa nalaze u rastvoru.

Ovom tehnikom, tečni uzorci se ubrizgavaju u plazmu argona izazvanu radiofrekventnim zračenjem putem nebulajzer gasa - argona (raspršivač) koji rastvor uzorka prevodi u aerosol u komori za raspršivanje. U ovoj komori, kupnije kapi bivaju uklonjene, a sitne kapi u struji nebulajzer gasa se usmeravaju u centralni kanal plamenika plazme. Induktivno spregnuta plazma (ICP plamenik) održava temperature od približno 10 000 K, pa aerosol brzo isparava, a analiti se oslobađaju kao slobodni atomi u gasovitom stanju. Daljim sudarima unutar plazme, atomi primaju dovoljno energije koja promovise njihov prelazak u pobuđena stanja (ili se atomi dalje prevode u jone i prelaze u pobuđena stanja). Atomske i jonske vrste u pobuđenom stanju se mogu vratiti u osnovno stanje uz emisiju fotona (elektromagnetnog zračenja), pri čemu ovi fotoni imaju karakteristične energije za svaku vrstu atoma ili jona. Atomska i jonska emisija koja proizilazi iz plazme, posmatra se u radijalnoj, aksijalnoj ili dualnoj konfiguraciji, prikuplja se pomoću sočiva ili ogledala, i snima na ulaznom preseku uređaja za odabir talasne dužine od interesa. Talasna dužina fotona je karakteristična za svaki element i koristi se za identifikaciju elemenata od kojih potiču. Intenzitet emisije fotona proporcionalan je broju pobuđenih atoma, odnosno, koncentraciji elementa. Pomoću odgovarajućeg optičkog sistema (difrakcione rešetke i kvarcne prizme) koja propušta emitovani zrak na nekoliko talasnih dužina istovremeno, spektrometar izdvaja talasne dužine od interesa (koje proizilaze iz plazme), omogućavajući da se dalje reflektuju i prenose na detektor [131].



Slika 19. Princip rada ICP-OES spektrometra

Koncentracija Cd i makroelemenata Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Si i Ti u uzorcima površinskog sedimenta iz Bokokotorskog zaliva, izmereni su pomoću instrumenta ICP-OES model iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, USA) sa Cetac ASX-520 autosemplerom i detektorom sa kuplovanim naelektrisanjem CCD (CDD, eng. *Charge-Coupled Device*) (Slika 20). Instrument je radio u radijalnom režimu, uz primenu argona kao nebulajzer gasa, sa sledećim parametrima rada: brzina peristaltičke pumpe 50 rpm, 1200 W izlazne snage RF izvora, protok pomoćnog gasa 0,5 l/min, i protok rashladnog gasa 12 l/min. Akvizicija spektralnih podataka izvršena je primenom iTEVA softvera. Korišćene su sledeće talasne dužine: Cd (228,802 nm), Al (396,152 nm), Ca (317,933), Fe (238,204 nm), K (769,869 nm), Mg (279,079 nm), Mn (257,610 nm), P (177,495 nm), Si (288,158 nm) i Ti (334,941 nm).



Slika 20. ICP-OES (iCAP 6500 Duo, Thermo Scientific)

Kontrola kvaliteta ICP-OES merenja uključujući i postupak pripreme uzoraka, potvrđeni su primenom sertifikovanog standardnog referentnog materijala NIST SRM 1944 New/New Jersey Waterway Sediment (za makroelemente) i NIM-GBW 07430 (za Cd).

Recovery i preciznost merenja (RSD) dobijeni su analizom NIST SRM 1944 za sledeće elemente: Si (92 ± 6 %), Ca (103 ± 7 %), Al (99 ± 3 %), Fe (93 ± 7 %), K (96 ± 4 %), Mg (91 ± 5 %), Ti (98 ± 4 %), Mn (93 ± 5 %), dok su recovery i RSD dobijeni za P (88 ± 8 %) određeni analizom uzorka sa dodatkom (spajkom).

Preciznost merenja koncentracije Cd u uzorcima, potvrđena je primenom NIM-GBW 07430, pri čemu su sertifikovane i izmerene vrednosti dobijene analizom iznosile: $0,25 \pm 0,004$ i $0,24 \pm 0,009$, respektivno, sa RSD od 3,64 %. Svi sertifikovani standardni referentni materijali i uzorci su pripremljeni u duplikatu i izmereni pod istim uslovima uz ponovljena merenja (deset merenja). Svi rezultati su izraženi u mg/kg suve mase uzorka.

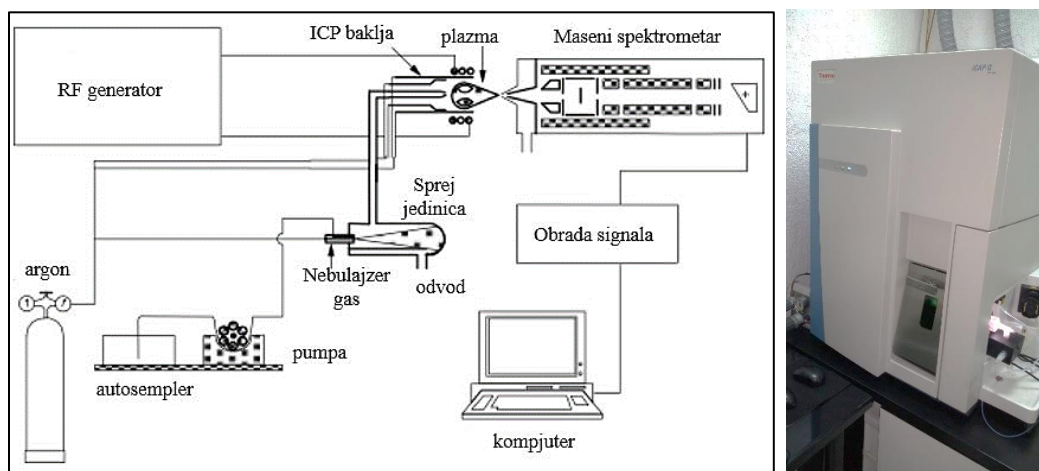
6.4.3. Masena spektrometrija sa indukovanom kuplovanom plazmom (ICP-MS)

Preciznost određivanja elemenata u različitim vrstama uzoraka od suštinskog je značaja u mnogim oblastima istraživanja, uključujući hemiju životne sredine, analizu hrane, medicinu, kao i industriju.

Masena spektrometrija sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-MS) jedan je od najsvestranijih alata koji omogućava multielementarnu analizu uzoraka različitih matriksa uz postizanje visoke osjetljivosti i dobre preciznosti [132]. Za izvođenje kvantitativnih merenja pomoću ICP-MS mogu se koristiti različiti pristupi za kalibraciju, što uključuje upotrebu čistih standarda, standarda usklađenih sa matriksom ili relevantnih sertifikovanih referentnih materijala, čime se osigurava sledljivost dobijenih rezultata. Analitičke karakteristike ICP-MS povezane su sa efikasnim stvaranjem jona u zoni induktivno kuplovane plazme (pri atmosferskom pritisku), kao i sa osjetljivošću jonskog detektora [133].

Uređaj se sastoji od tri glavne komponente: jonskog izvora (indukovano kuplovana plazma), masenog spektrometra (razdvajanje jona) i detektora. Osnovni delovi instrumenta su sistem za unošenje uzorka, plazma, interfejs, vakuum sistem, jonska optika, kvadrupol, oktopol, detektor i softver instrumenta (Slika 21a).

Postupak dobijanja jona iz plazme prethodno je opisan u poglavlju 6.4.2. Nakon zagrevanja na visokoj temperaturi u plazmi, većina elemenata je prisutna u obliku naelektrisanih jona (+1), koji se mogu preneti u maseni spektrometar. Uloga interfejsa je da obezbedi koegzistenciju jonske optike, kao i prolaženje jona iz plazme kroz čitav sistem. Joni nastali u plazmi se ekstrahuju preko interfejsa (dva konusa napravljena od Ni ili Pt) sa vodenim hlađenjem do prve faze vakuuma, gde se održava pritisak od ~ 100 Pa, a zatim prolazi kroz skimmer postavljen nekoliko *cm* iza konusnog uzorkivača. Jonska sočiva fokusiraju jonski snop u visokom vakuumu (10^{-3} Pa) koji obezbeđuje turbomolekularna pupma. Detektor meri intezitet jona. Neorganski spektar masa pokazuje intezitete nuklida i nekoliko višeatomskih vrsta u rasponu *m/z* do oko 300. Inteziteti odgovaraju koncentracijama elemenata u rastvoru.



Slika 21. a) Princip rada ICP-MS; b) prikaz ICP-MS (model iCAP Q, Thermo Scientific)

Direktno merenje sadržaja ^{238}U i ^{232}Th u uzorcima sedimenata prevedenih u rastvore, a pripremljeni su prema proceduri opisanoj u poglavlju 6.2.4. Za instrumentalnu analizu korišćen je instrument ICP-MS (model iCAP Q, Thermo Scientific), Slika 21b, opremljen autosemplerom Cetac ASX-520 i softverom Qtegra. Instrument je radio sa koncentričnim nebulajzerom, RF snage od 1550 W; brzine protoka nebulajzer gasa 0,98 l/min; i vremena zadržavanja 0,01 ms.

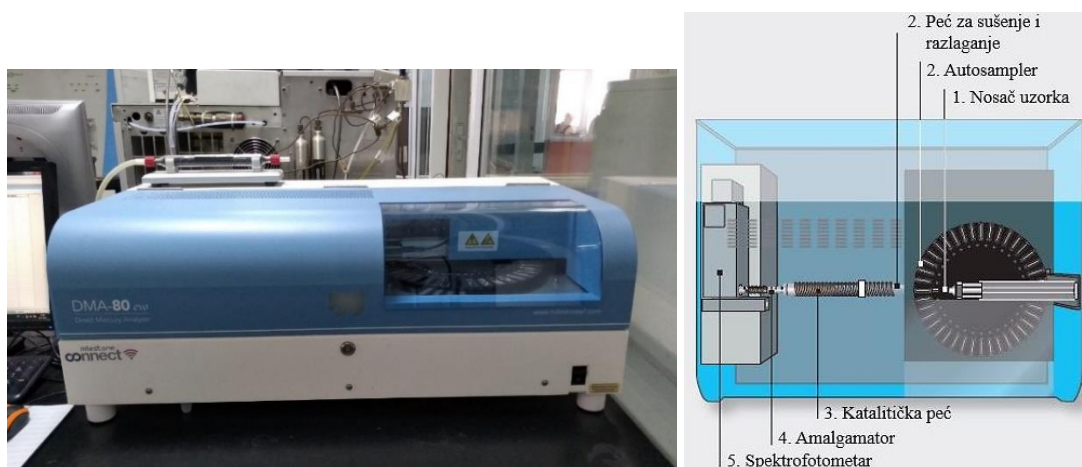
Za postizanje odgovarajućeg analitičkog kvaliteta i preciznosti merenja koncentracija ^{238}U i ^{232}Th , korišćeni su multielementarni standard za kalibraciju (AccuStandard Cat. No. ICP-MS-200.8-CAL1-1), mešavina internih standarda (AccuStandard Cat.No. ICP-MS-200.8-IS-1) i sertifikovani referentni materijal sedimenta (SRM) NIST 1944.

6.4.4. Direktni analizator žive (DMA)

Određivanje sadržaja Hg u uzorcima površinskog sedimenta izvedeno je primenom direktnog analizatora žive (DMA-80 evo, Milestone Inc, USA), prikazanog na Slici 22a, prema metodi USEPA 7473:2007. Uređaj je opremljen katalitičkom cevi za sušenje i dekompoziciju uzoraka, amalgamatorom, čime je omogućena potpuna konverzija žive, kao i uklanjanje interferenci uz brzo oslobađanje žive, dajući brze i tačne rezultate tokom merenja.

DMA metoda je jednako pogodna za obradu tečnih i čvrstih uzoraka (organskih i neorganskih), bez prethodne pripreme uzoraka ili potrebe za njihovim razaranjem kiselinama ili drugim analizama mokre hemije.

Principa rada DMA analizatora šematski je predstavljen je na Slici 22b. Proces analize započinje odvagom neosušenih uzoraka sedimenta (0,20 – 0,70 g) na kvarcne nosače koji se postavljaju na autosampler sa 40 pozicija. Uzorci se najpre uvode u peć, gde se termički razlažu u struji kiseonika (99,95 %, ultravisoke čistoće) pri čemu se Hg i zaostali proizvodi sagorevanja oslobađaju iz uzoraka i unose u katalitičku peć u kojoj se postiže 565 °C. U ovom delu, proizvodi sagorevanja (oksidi azota i sumpora, halogeni i druga interferirajuća jedinjenja) se uklanjaju, a različiti oblici Hg konvertuju u elementarnu živu.



Slika 22. a) Direktni analizator žive (DMA-80 evo, Milestone Inc); b) princip rada DMA

U sledećem koraku, zagrevanjem u zasebnoj peći, Hg se kroz amalgamaciju sa Au oslobađa u blok-kivetu sa višećelijskim rasporedom, koja je postavljena duž optičkog puta spektrofotometra gde se vrši kvantitativno merenje atomskom apsorpcijom. Nakon postizanja određene temperature u blok-kiveti (125 °C), sistem se pročišćava (purge) i sve pare žive se oslobađaju u jedan snop

fiksne talasne dužine (253,7 nm) koja se meri atomskim apsorcionim spektrofotometrom, čime je utvrđen sadržaj žive u uzorcima [133].

Tačnost merenja analize DMA-80 potvrđena je primenom četiri sertifikovana referentna materijala navedenih u Tabeli 15. Dobijene vrednosti koncentracije Hg u uzorcima i SRM predstavljaju prosečnu vrednost od tri merenja.

Tabela 15. Poređenje sertifikovanih i izmerenih koncentracija sadržaja Hg u sertifikovanim referentnim materijalima NIM-GBW 07402, 07427, 07428, 07430 pomoću DMA-80

Sertifikovani Referentni Materijali	Hg		
	Sertifikovane vrednosti \pm SD	Izmerene vrednosti \pm SD	% RSD
SRM 07402	0,015 \pm 0,004	0,014 \pm 0,002	10,7
SRM 07427	0,052 \pm 0,006	0,050 \pm 0,008	15,0
SRM 07428	0,089 \pm 0,020	0,081 \pm 0,006	6,77
SRM 07430	0,460 \pm 0,050	0,490 \pm 0,040	8,90

6.4.5. Gama spektrometrija visoke rezolucije sa HPGe detektorom

Imajući u vidu da je analiza radioaktivnosti morskih sedimenata aktuelna u mnogim priobalnim područjima širom sveta i uglavnom potiče od tehnogenog cezijuma (^{137}Cs) i primordijalnih (^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{40}K) radionuklida, tako su uzorci morskih površinskih sedimenata Bokotorskog zaliva analizirani na sadržaj navedenih radionuklida, budući da imaju značaj prilikom procene radiološkog rizika i doprinose izlaganju stanovništva spoljašnjim i unutrašnjim zračenjem.

Analiza sadržaja ovih gama-emitujućih radionuklida u površinskom sedimentu izvedena je metodom gama spektrometrije, primenom gama spektrometra sa HPGe detektorom koaksijalnog tipa (Ortec-Ametek, GEM-50195-P model), sa relativnom efikasnošću od 47 % i rezolucijom od 1,85 keV za gama liniju ^{60}Co na 1332 keV. Detektor je zaštićen olovnom zidom debljine 10 cm, koji je iznutra obložen bakarnom folijom od 2 mm. Izgled gama spektrometra sa HPGe detektorom sa olovnom zaštitom, prikazan je na Slici 23.



Slika 23. Sistem gama spektrometra sa HPGe detektorom

Sertifikovani standardni radioaktivni materijal, MBSS2 (Czech Metrological Institute) ravnomerno raspoređen u Marineli posudi od 500 cm^3 , korišćen je za kalibraciju energija i efikasnosti detektora gama spektrometra. Standard sadrži sledeće radionuklide: ^{57}Co , ^{60}Co , ^{85}Sr , ^{88}Y , ^{109}Cd , ^{113}Sn , ^{137}Cs , ^{139}Ce , ^{203}Hg , i ^{241}Am . Analiza spektara izvedena je pomoću softvera GammaVision32.

Specifične aktivnosti ^{226}Ra određene su pomoću gama energetskih linija ^{214}Pb (351,9 keV) i ^{214}Bi (609,3 keV). Linije ^{228}Ac (911,1 keV) i ^{208}Tl (583,1 keV) korišćene su za procenu specifičnih aktivnosti ^{232}Th , dok su gama linije za ^{234}Th (63,3 keV) i $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (1001 keV) korišćene za procenu ^{238}U . Za određivanje ^{40}K i ^{137}Cs , najintenzivnije linije na 1460,7 keV i 661,6 keV predstavljale su njihove aktivnosti, respektivno. Radi postizanja što boljeg odbroja (naročito kod uzoraka sa niskim vrednostima aktivnosti koncentracija) svi uzorci su mereni u trajanju od 50 000 s.

6.5. OBRADA PODATAKA METODAMA MULTIVARIJACIONE STATISTIČKE ANALIZE

Podaci monitoringa iz životne sredine, sve češće se obrađuju matematičkim modelima koji omogućavaju upravljanje različitim vrstama skupova podataka sa više različitih aspekata. Posebnu i sve važniju primenu pronalaze u nauci o životnoj sredini u cilju dobijanja informacija o skupu podataka koji sadrži brojne karakteristike, poput fizičkih i hemijskih svojstava, u vezi sa za ispitivanjem uzorcima. Značajnu primenu imaju prilikom procene zagađenja, doprinosa izvora zagađujućih materija u različitim vrstama uzoraka [135].

Svi podaci dobijeni merenjem koncentracija elemenata, oksida i radionuklida, ali i drugih eksperimentalno merljivih osobina, poput sadržaja organske materije, sadržaja karbonata i parametara (indeksi zagađenja) koji definišu kvalitet sedimenta, predstavljaju promenljive koje čine složenu matricu ulaznih podataka prilikom obrade. S obzirom da matrice predstavljaju skupove podataka dobijene merenjima, treba uzeti u obzir greške merenja, ali i to da su vrednosti dobijene merenjima često aproksimacija pravih vrednosti merenih veličina [136].

Multivarijacione statističke tehnike primenjene u ovoj disertaciji bile su: korelaciona analiza (Pearson-ov koeficijent korelacije, r), analiza glavnih komponenti (PCA), hijerarhijska klasteraska analiza ili analiza grupisanja (CA) i faktorizacija pozitivno-definitne matrice (PMF). Izabrane metode široko su primenjivane za identifikaciju i raspodelu izvora zagađenja teškim metalima. Ovim hemometrijskim metodama omogućeno je prepoznavanje obrasca raspodele i klasifikacija eksperimentalno dobijenih podataka. Podaci obrađeni na ovaj način, mogu se koristiti za procenu potencijalnih izvora zagađenja.

U svrhu praćenja kvaliteta sedimenta i procene uticaja antropogenih faktora na sediment ispitivanog područja, izvedeno je jednogodišnje i višegodišnje grupisanje faktora ekološkog rizika i indeksa zagađenja u odnosu na lokacije ispitivanja i u odnosu na doprinos toksičnosti ispitivanih elemenata. Korišćeni programski softveri za metode multivarijacione statističke analize podataka (PCA, CA) bili su Statistica 10 (StatSoft, Inc, Tulsa, OK, USA), za osnovnu obradu podataka i grafika Microsoft Excel, dok je za evaluaciju podataka primenom PMF modela korišćen EPA PMF 5.0 softver.

6.5.1. Korelaciona analiza

U najširem smislu, korelacija predstavlja statističku metodu koja se koristi za procenu moguće linearne povezanosti dve kontinualne promenljive [137]. Takođe, može se reći da predstavlja meru povezanosti promenljivih, gde promena veličine jedne promenljive povezana sa promenom veličine druge promenljive, u istom (pozitivna korelacija) ili u suprotnom (negativna korelacija) smeru. Postoje dve glavne vrste koeficijenta korelacije: Pirsonov koeficijent korelacije (proizvoda momenta) i Spirmanov koeficijent korelacije ranga (eng. Spearman's rank correlation coefficient). Pravilna primena tipa koeficijenta korelacije zavisi od vrste promenljivih koje se ispituju.

Pirsonov koeficijent korelacije (eng. *Pearson's product moment correlation coefficient*) se označava kao r u statistici podataka uzoraka i koristi se kada obe varijable koje se ispituju imaju normalnu raspodelu, odnosno nema većih odstupanja distribucija od Gausove krive. Na ovaj koeficijent utiču ekstremne vrednosti koje mogu preuveličati ili umanjiti jačinu odnosa, pa je stoga

ova korelacija neprikladna ukoliko jedna ili obe promenljive nisu normalno distribuirane. Za korelaciju varijabli x i y , koristi se sledeća jednačina za izračunavanja Pirsonovog koeficijenta korelacije:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2][\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2]}} \quad (33)$$

gde su x_i i y_i vrednosti x i y za i -ti uzorak, a \bar{x} i \bar{y} su prosečne vrednosti varijabli x i y [137].

Pirsonova korelacija (eng. *Pearson's product moment correlation coefficient*) se najčešće koristi u kontekstu linearnog odnosa između dve kontinuirane slučajne promenljive. Stepennost promene je promena jedne kontinuirane promenljive povezana sa promenom druge, može se matematički opisati u smislu kovarijance promenljivih. Kovarijansa je slična varijansi, ali dok varijansa opisuje varijabilnost jedne promenljive, kovarijansa je mera kako dve promenljive variraju zajedno. Kovarijansa zavisi od merne skale promenljivih. Za lakše tumačenje obično se koristi Pirsonov koeficijent korelacije (r) koji je standardizovana vrednost kovarijance (obe varijable se dele sa standardnim devijacijama), bezdimenzionalna je veličina i kreće se u intervalu od -1 do $+1$. Predložene granične tačke za interpretaciju koeficijenta korelacije su sledeće: 0,00–0,10 zanemarljiva korelacija; 0,10–0,39 slaba korelacija; 0,40–0,69 umerena korelacija; 0,70–0,89 jaka korelacija; 0,90–1,00 vrlo jaka korelacija [138].

Ukoliko ne postoji linearna zavisnost među varijablama, može se izvesti odgovarajuća transformacija kako bi se vrednosti varijabli svele na linearne. Ukoliko nije moguće koristiti Pirsonov koeficijent korelacije za merenje zavisnosti varijabli, može se koristiti Spirmanov koeficijent korelacije.

Spirmanov koeficijent korelacije ranga (eng. *Spearman's rank correlation coefficient*) označava se sa r_s i predstavlja neparametarsku alternativu linearnog koeficijenta korelacije. Pogodna je za korišćenje kada su jedna ili obe promenljive ordinalne i robusne ukoliko su prisutne ekstremene vrednosti. Za korelaciju između varijabli x i y , formula za izračunavanje Spirmanovog koeficijenta korelacije je sledeća:

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2 - 1)} \quad (34)$$

gde je d_i razlika vrednosti između rangova dve razmatrane varijable x i y , a n predstavlja broj serija [137].

U ovoj disertaciji, utvrđeni su Pirsonovi koeficijenti korelacije za korelacionu matricu od dvadeset-šest elemenata, deset oksida, sadržaja organskih materija (*LOI 1*) i karbonata (*LOI 2*) u uzorcima površinskog sedimenta. Spirmanova matrica koeficijenta korelacije korišćena je za procenu jačine povezanosti tj. odnosa pet radionuklida i devet makroelemenata u uzorcima sedimentu zaliva. Primenom korelacione analize, praćeni su uticaji između ispitivanih promenljivih i njihova međusobna povezanost, kao i mogući tj. potencijalni putevi dospevanja i depozicije elemenata i drugih parametara u vodenom stubu i sedimentu zaliva.

6.5.2. Analiza glavnih komponenti (PCA)

U mnogim disciplinama često su prisutni veliki skupovi podataka koje je teško interpretirati i za koje su potrebne metode koje bi redukovale taj broj promenljivih. Analiza glavnih komponenti (PCA, eng. *Principal Component Analysis*) je jedna od najčešće korišćenih statističkih metoda koje se koriste u analizama velikih skupova podataka sa ciljem da drastično smanji dimenzionalnost međusobno korelisanih promenljivih, tako da se mogu lakše interpretirati, a da se većina informacija u podacima sačuva (uz minimalni gubitak statističkih informacija) [139,70]. To se postiže računanjem glavnih komponenti (novi skup nekorelisanih promenljivih), pri čemu se obično prve dve komponente (PC1, PC2) često izdvajaju kao najvažniji faktori koji obuhvataju najveći deo varijanse i koriste se prilikom predstavljanja dvodimenzionalnih dijagramima [140]. Dobijene glavne komponente se često koriste kao ulazni podaci za druge metode multivarijacione analize.

U ovom istraživanju, PCA je sprovedena kako bi se ispitala potencijalna veza, odnosno, sličnost između indeksa zagađenja u smislu svrhe njihove primene. Pored toga, PCA je korišćena za vizuelizaciju prostorne dimenzije promenljivih, odnosno, za vizuelno predstavljanje prostorno-vremenske raspodele indeksa zagađenja za ispitivani period od 2005. do 2019. godine. Ulazni podaci za PCA analizu bile su prosečne vrednosti izračunatih indeksa, koji su podvrgnuti analizi podelom u dve pojedinačne grupe koju su činili: 1) individualni indeksi (C_f) za svaki element individualno; i 2) složeni indeksi (PLI , RI , TRI , $MERMQ$ i CSI) kao kombinacija više elementa po lokaciji uzorkovanja. PCA je izvedena za dve matrice podataka:

- (a) osam teških metala (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe) i jedan indeks zagađenja (C_f),
- (b) četrdeset lokacija za uzorkovanje (period od 2005 – 2019. godine) i pet kompleksnih indeksa zagađenja (PLI , RI , TRI , $MERMQ$, CSI).

Metoda je takođe korišćena za analizu sedimenta uzorkovanih 2019. godine, gde su korišćena dva skupa podataka:

- (a) koncentracije dvadeset-šest elementa, deset oksida, sadržaja organskih materija (LOI 1) i sadržaja karbonata (LOI 2), na 12 mesta uzorkovanja (2019. godina); kako bi se predstavila njihova prostorna raspodela u zalivu, izvršila karakterizacija sedimenta i dobio uvid u hemijski sastav sedimenta u odnosu na lokacije uzorkovanja.
- (b) koncentracije jedanaest potencijalno toksičnih elemenata (Al, Fe, Mn, Cr, Zn, Ni, Cu, Pb, As, Co, U) izmerenih na 12 lokacija uzorkovanja u 2019. godini; sa ciljem utvrđivanja njihove raspodele i identifikovanja izvora kontaminacije i potencijalnog zagađenja na datim lokacijama u zalivu, kao posledicu uticaja antropogenih faktora.

6.5.3. Klasterska analiza (CA)

Kao i prethodna, još jedna od tehnika razvijenih za redukciju velikih skupova podataka je klasterska analiza (CA, eng. *Cluster Analysis*). Klasterska analiza se ubraja u multivarijacione metode međuzavisnosti koje nisu prediktivne, već se kroz pojednostavljenje, odnosno, redukciju podataka vrši prodor i analiza kompleksne unutrašnje strukture podataka.

Metoda grupisanja ili klasterska analiza je jedna od metoda multivarijacione analize koja se koristi u raznim studijama za klasifikaciju elemenata skupa i njihovu kategorizaciju u grupe

(klustere) u izvesnom smislu sličnosti na osnovu izabranog kriterijuma. Uzimaju u obzir povezanost ulaznih podataka, ali za razliku od drugih multivarijacionih tehnika, metoda CA definiše grupe u skupu podataka bez navođenja zavisnih ili nezavisnih promenljivih.

Klasterska analiza u ovom radu, korišćena je za analizu promenljivih koje su uključivale indekse zagađenja grupisane prema vremenskim periodima istraživanja (2005. – 2019.). Rezultati analize predstavljeni su u dva dendrograma sa ciljem sagledavanja različitog stepena zagađenja i promena opterećenja sedimenta teškim metalima tokom navedenog vremenskog perioda.

Skup podataka analiziran posebno za 2019. godinu, obuhvatio je koncentracije jedanaest potencijalno toksičnih elemenata (Al, Fe, Mn, Cr, Zn, Ni, Cu, Pb, As, Co, U) u uzorcima sedimenta sa dvanaest lokacija ispitivanog područja. Grupisanjem uzoraka sedimenta izvršena je kategorizacija lokacija uzorkovanja u odnosu na stepen kontaminacije potencijalno toksičnim elementima.

6.5.4. Pozitivna faktorizacija matrice (PMF)

Faktorizacija pozitivno-definitne matrice (eng. *Positive matrix factorization*) predstavlja široko primenjivanu tehniku multivarijacione faktorske analize koja se danas uspešno koristi, između ostalog i u Agenciji za zaštitu životne sredine Sjedinjenih država (engl. *United States Environmental Protection Agency*) za hemometrijske procene i modelovanje skupova podataka o životnoj sredini. U poređenju sa drugim, ova metoda nudi prednosti kojima se bolje rešavaju problemi koji se analiziraju, poput: procene grešaka i problematičnih podataka (ispod ili iznad granice detekcije) [141].

Važan aspekt PMF modela je uvođenje procene greške povezane sa podacima. Na ovaj način, problematični podaci, koji su van ili ispod granice detekcije, mogu se uneti u model sa odgovarajućim težinskim faktorom, izbegavajući odbacivanje takvih podataka [135].

Pristup ovom modelu se zasniva na jednačinama hemijske ravnoteže mase, koristeći metodu faktorske analize (FA) sa ponderisanim algoritmom najmanjih kvadrata i neonegativnim ograničenjima za matrice elemente faktore [82, 142]. Cilj PMF modela je da reši poreklo profila i poreklo doprinosa prema sintetičkim skupovima podataka [142].

Za procenu nesigurnosti podataka (*Unc*) makroelemenata i radionuklida, koristi se jednačina (35) ako su koncentracije iznad granice detekcije metode (*MDL*); a ukoliko su koncentracije ispod granice detekcije metode, nesigurnost se izračunava pomoću fomrula (36) [143].

$$Unc = [(\text{error fraction} \times A_x)^2 + (0,5 \times MDL)^2]^{1/2} \quad (35)$$

$$Unc = (5/6) \times MDL \quad (36)$$

gde je A_x koncentracija aktivnosti radionuklida (Bq/kg) ili masena koncentracija za makroelemente (mg/kg), a udeo greške je procenat merne nesigurnosti. Za procenu podataka PMF korišćen je softver EPA PMF 5.0 softver [144].

PMF model je konstruisan korišćenjem koncentracija makroelemenata i koncentracija aktivnosti radionuklida, za identifikaciju njihovih izvora i raspodelu njihovih doprinosa u zalivu.

REZULTATI I DISKUSIJA

7. FIZIČKO-HEMIJSKI KVALITET POVRŠINSKOG SEDIMENTA

7.1. RASPODELA GRANULOMETRIJSKOG SASTAVA SEDIMENTA I UTICAJ NA SADRŽAJ TEŠKIH METALA

Veličina zrna sedimenta je pod značajnim uticajem fizičkih, hemijskih i bioloških faktora, koji uključuju klimatske uslove, salinitet, plimne struje, aktivnost talasa [145].

Relativni procentualni sastav gline ($< 0,003 \text{ mm}$), mulja ($0,002 - 0,063 \text{ mm}$), peska ($0,063 - 2,0 \text{ mm}$) i krupnog peska-šljunka ($> 2,0 \text{ mm}$). Varijacije u granulometrijskom sastavu uzorka sedimenta prikazane su u Tabeli 16.

Analiza veličine zrna površinskog sedimenta u okviru zaliva otkrila je dominantnost frakcija mulja i gline, a procentualni udeo frakcija sledio je sledeći niz: mulj > glina > pesak > grubi pesak-šljunak. Na osnovu rezultata, utvrđeno je da je morsko dno centralnog dela HercegNovskog zaliva prekriven finim terigenim muljem i glinenim muljem, što je u skladu sa podacima koje je naveo [146].

Tabela 16. Granulometrijski sastav, sadržaj organske materije (*LOI 1*), sadržaj karbonatnog sastava (*LOI 2*) u površinskom sedimentu

Lokacije uzorkovanja	Glina (%)	Mulj (%)	Pesak (%)	Šljunak (%)	<i>LOI 1</i> (%)	<i>LOI 2</i> (%)	Dubina (m)	Nazivi klasa sedimenta
S1 Igalo	10	85	3,0	2,0	13,0	16,4	20,0	Mulj
S2 Herceg Novi (central. d.)	28	68	4,0	–	12,9	16,6	43,0	Glinoviti mulj
S3 Kumbor	1,0	2,0	18	79	4,49	5,40	17,0	Peskoviti šljunak
S4 Bijela (brodogradilište)	24	52	24	–	9,30	10,9	22,9	Peskov.-glin. mulj
S5 Lipci	2,0	19	47	32	9,85	35,2	12,0	Šljunkoviti pesak
S6 Risan	23	61	11	5,0	14,8	18,3	23,4	Glinoviti mulj
S7 Dražin vrt	37	52	10	1,0	13,1	18,5	32,9	Glinoviti mulj
S8 Orahovac	33	62	3,0	2,0	13,7	19,6	30,9	Glinoviti mulj
S9 Kotorški zaliv (central. d.)	43	55	2,0	–	12,1	15,7	33,9	Glinoviti mulj
S10 Porto Montegero	17	61	19	3,0	10,9	14,4	12,5	Glinoviti mulj
S11 Tivatski zaliv (central. d.)	40	58	2,0	–	10,8	14,9	39,2	Glinoviti mulj
S12 Obala Đuraševica	28	70	2,0	–	9,69	12,4	7,80	Glinoviti mulj

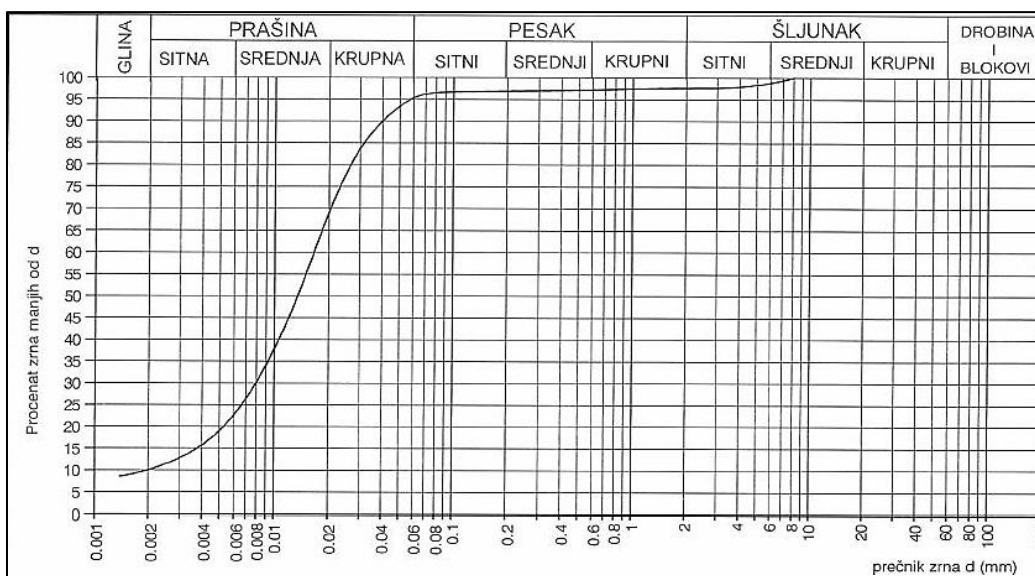
Lokacije uzorkovanja u dva unutrašnja zaliva, u Kotoroskom i Risanskom zalivu, sastojali su sitnozrnastih sedimenta, frakcija gline i mulja, sa veliki sadržajem organske materije. Rezultati su pokazali da su u ova dva manja zaliva, uzorci sedimenta na svim mestima uzorkovanja sadržali veći udeo frakcije mulja (52 – 62 %), dok se udeo gline kretao između 33 – 43 %.

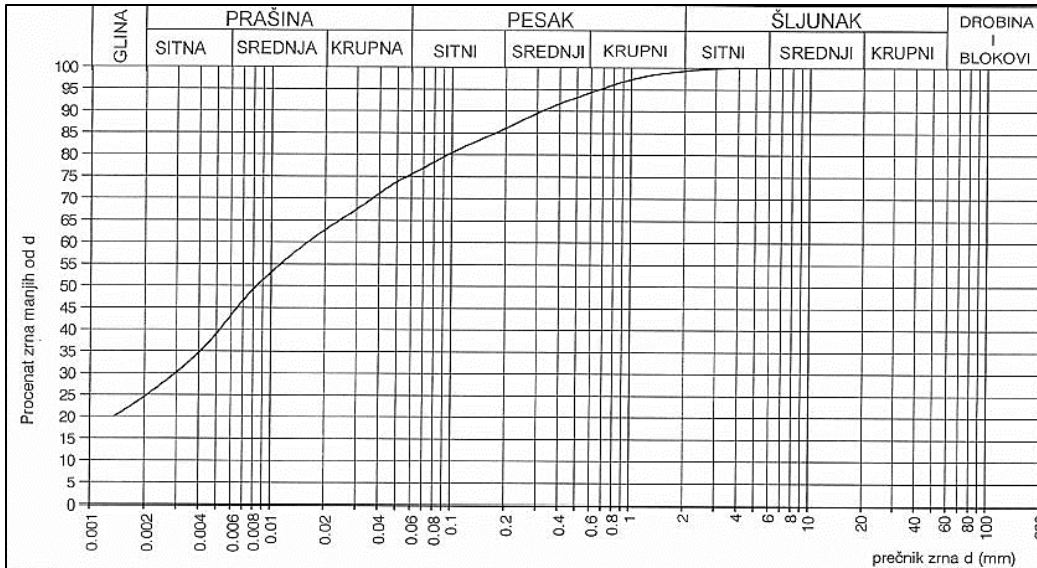
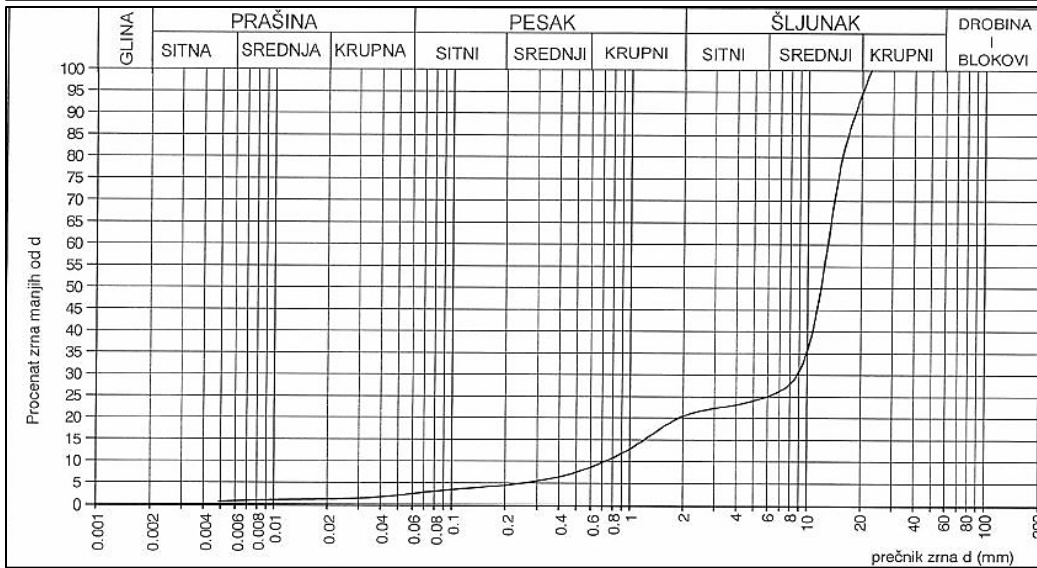
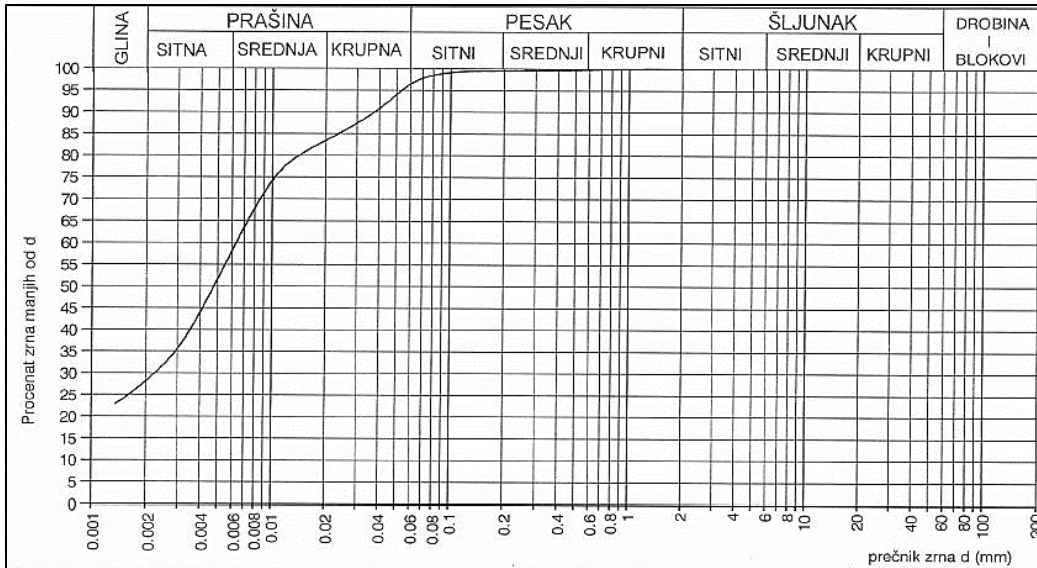
U centralnom delu Bokokotorskog zaliva, Tivatskom zalivu, rezultati su bili slični. Frakcije sedimenta su se sastojale od većeg procenta mulja (58 – 70%) i gline (17 – 40 %). Frakcije grubog peska bile su najzastupljenije na lokaciji S3, Kumbor (79 %) u Tivatskom zalivu, gde je ujedno otkriven minimalni sadržaj organske materije. Ovakav sastav sedimenta na lokaciji Kumbor, može se pripisati prisustvu podvodnih grebena i depresija, kao podvodnog oblika reljefa koji se nalazi u ovom delu zaliva i smatra se područjem sa neravnim i nečistim dnom [146, 24]. Najviši udeo frakcije peska dobijen je u uzorcima sedimenta na lokaciji S5, Lipci (47 %) u Risanskom zalivu, i S4, Bijela brodogradilište u Tivatskom zalivu. U pogledu geoloških uslova, ove razlike se mogu

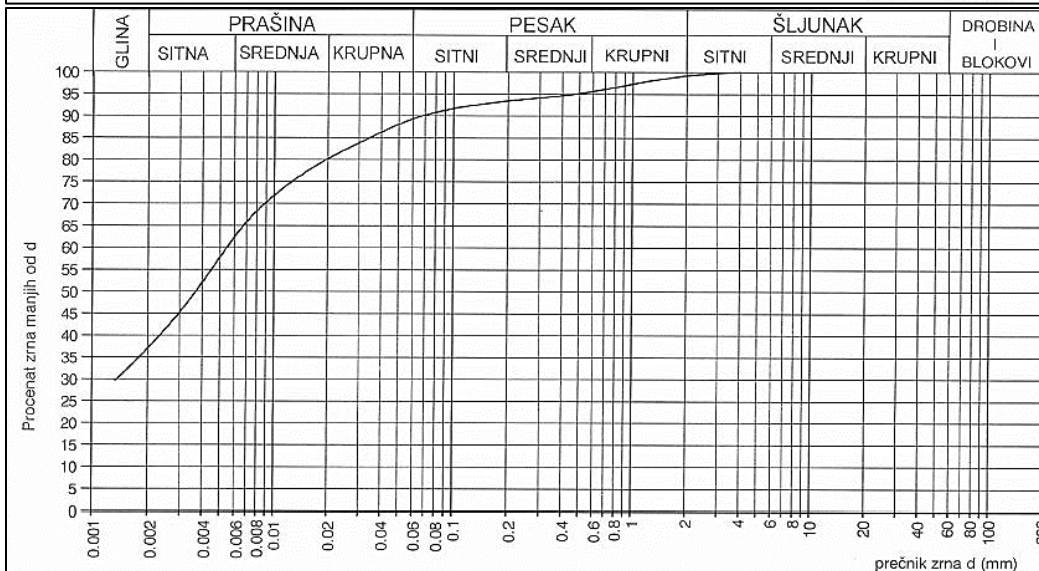
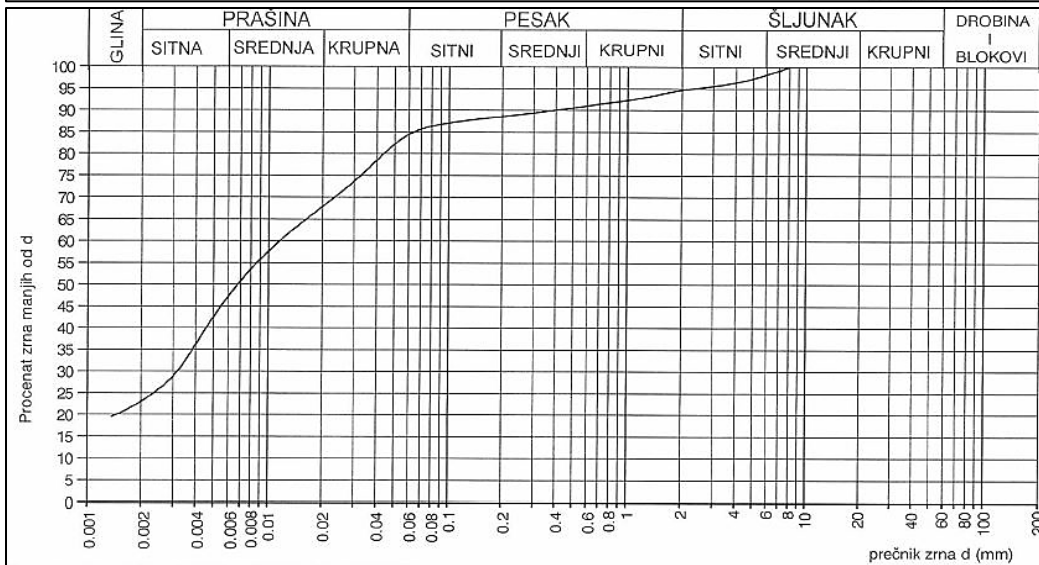
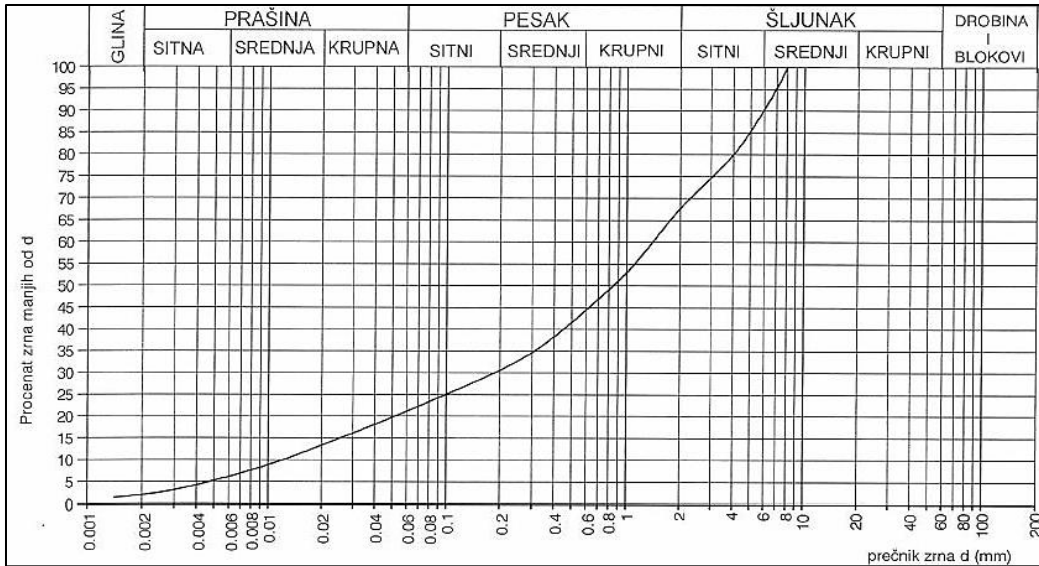
pripisati dotoku vode u zaliv usled prisustva kraških podzemnih izvora i reka. Takvi uslovi dovode do suspenzije-resuspenzije, disperzije čestica u procesu flokulacije-deflokulacije [147, 3]. Tekstura sedimenta, odnosno, granulometrijski sastav na odabranim lokalitetima takođe je povezan i sa hidrodinamičkim karakteristikama vode Bokokotorskog zaliva [74].

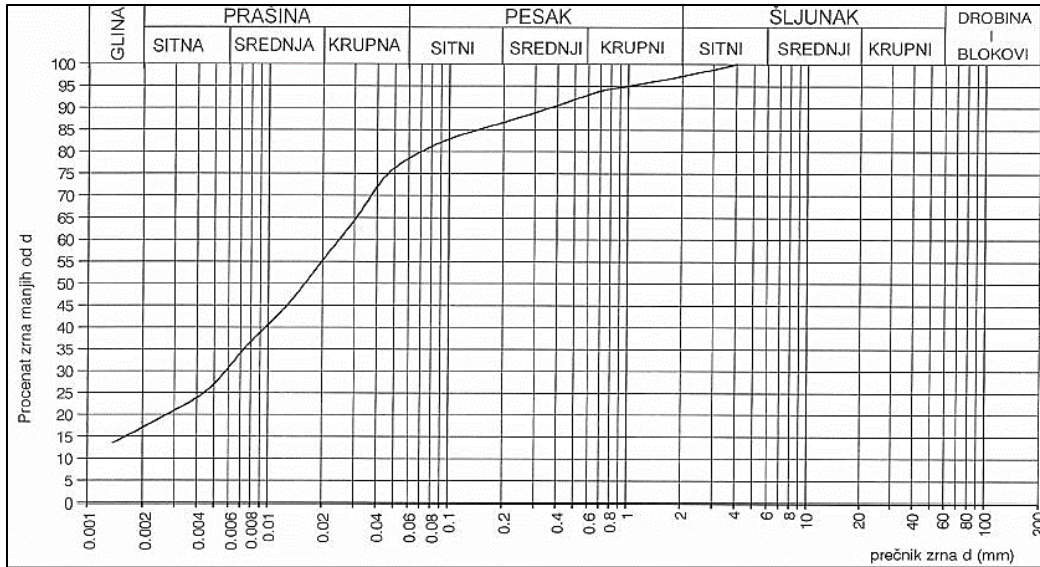
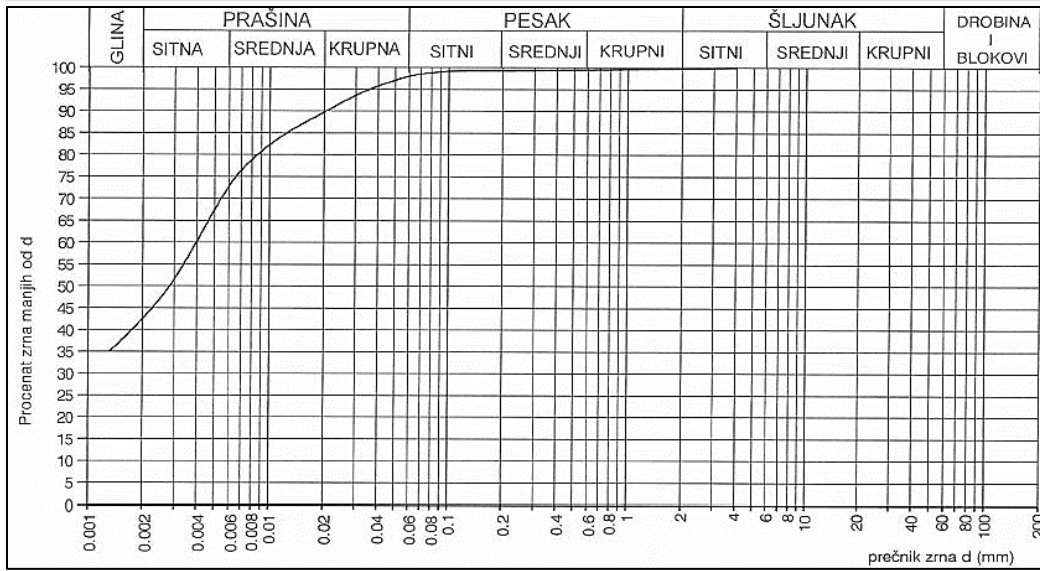
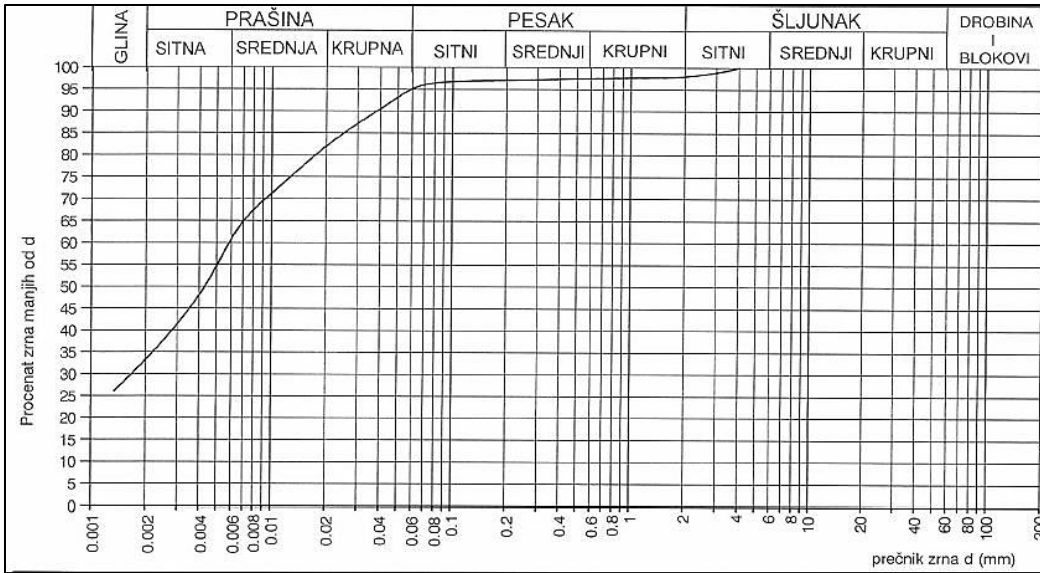
Većina ispitivanih uzoraka sedimenta zaliva uglavnom se sastojala od velikog udela frakcija koje su formirale muljevito morsko dno. Gotovo celo područje južnog, kao i veći deo srednjeg Jadrana, prekriven je muljevitom dnom koje se formira na područjima bez značajnijeg kretanja morske vode. Peskoviti sedimenti pokrivaju veći deo severnog Jadrana, manji deo srednjeg i samo neka ograničena područja njegovog južnog dela. Stoga se južni Jadran karakteriše površinskim sedimentom koji je muljevitog sastava; severni deo je prekriven peskovitim sedimentom, dok centralni deo čini prelazno područje [148]. Prema granulometrijskom sastavu (Tabela 16), najveći deo sedimenta u zalivu se uglavnom klasifikuje kao glinoviti mulj.

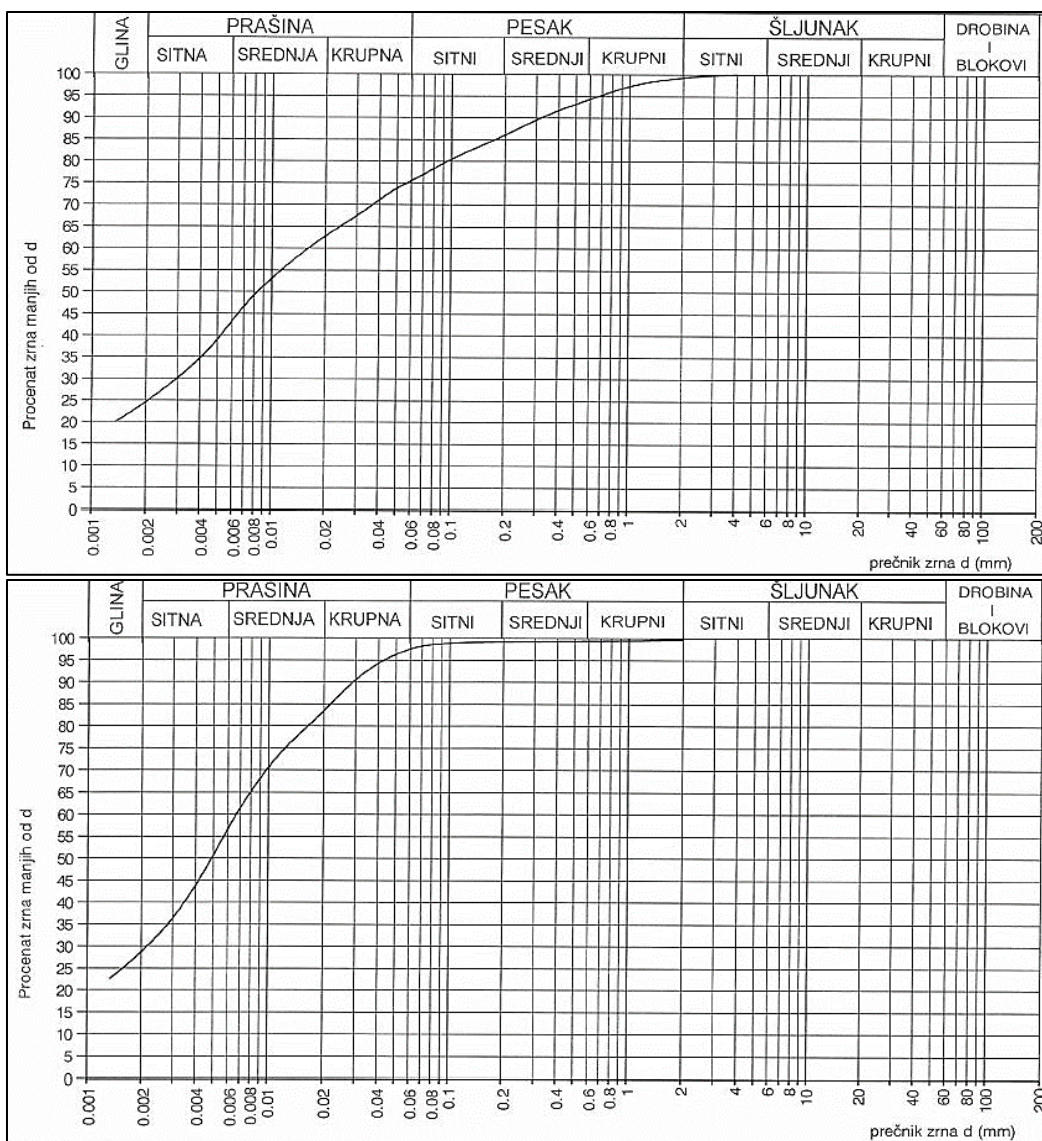
Na Slici 24, predstavljeni su težinski dijagrami frakcija granulometrijskog sastava ispitivanih uzoraka sedimenta za lokacije S1 (Igalo), S2 (HercegNovski zaliv, centralni deo), S3 (Kumbor), S4 (Bijela brodogradilište), S5 (Lipci), S6 (Risan), S7 (Dražin vrt), S8 (Orahovac), S9 (Kotorski zaliv, centralni deo), S10 (Porto Montenegro), S11 (Tivatski zaliv, centralni deo), S12 (obala Đuraševića), respektivno.











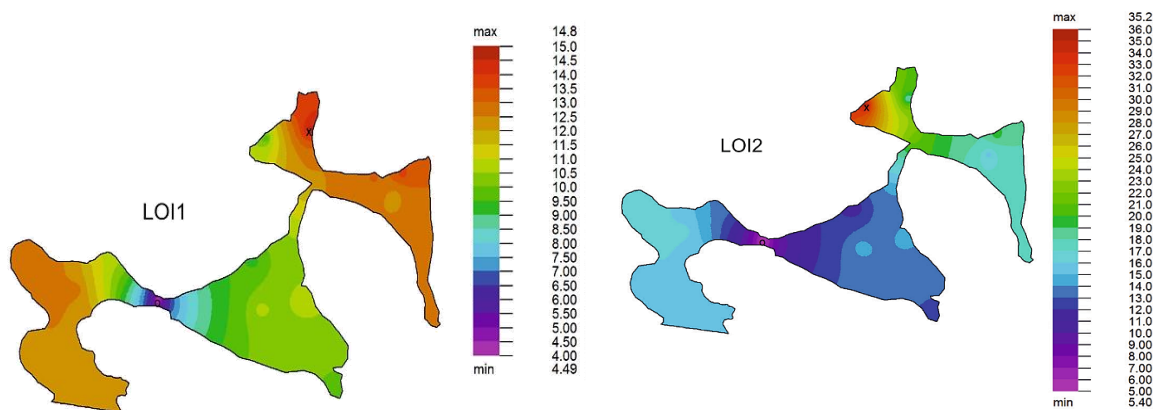
Slika 24. Težinski dijagrami pojedinih frakcija granulometrijskog sastava ispitivanih uzoraka sedimenta za lokacije redom od S1 do S12

7.2. RASPODELA ORGANSKE MATERIJE I KARBONATA POVRŠINSKOG SEDIMENTA U BOKOKOTORSKOM ZALIVU

Kao i za sva morska područja, smatra se da većina organskih materija i karbonata deponovanih u sedimentu potiče od litogenih, biogenih i hidrogenih izvora [149]. Sedimenti koji se talože unutar zaliva, sastoje se od detritusa erodiranog sa obale ili dislociranog usled ulivanja reka i izvora, zatim fragmente zoobentosa, fitobentosa i drugih ostataka raspadanja. Sadržaj organske materije (*LOI 1*, %) i karbonata (*LOI 2*, %) određeni su u neprosejanim delovima uzoraka koji uključuju sve frakcije čestica.

7.1.1. Sadržaj organske materije u površinskom sedimentu zaliva

Raspodela veličine zrna može se smatrati determinantom/odrednicom za raspodelu sadržaja organskih materija u sedimentima. Prostorna distribucija sadržaja organske materije prikazana je na Slici 25.



Slika 25. Prostorna raspodela sadržaja organske materije (*LOI 1*, %) i karbonata (*LOI 2*, %) u zalivu

Uvećane vrednosti sadržaja organske materije zabeležene su u gotovo celom severoistočnom delu (Kotorski i Risanski zaliv) i jugozapadnom delu (Hercegnovski zaliv), dok su niže vrednosti zabeležene u centralnom delu (Tivatski zaliv) Bokokotorskog zaliva.

Eksperimentalno dobijene vrednosti *LOI 1* kretale su se od 4,49 do 14,8 %. Najniža vrednost *LOI 1* dobijena je na lokaciji uzorkovanja S3, koja se nalazi u tesancu između Tivatskog i Hercegnovskog zaliva. Uzorci su uzeti sa dubine od 17 m i udaljenosti od obale 242,5 m. Prema granulometrijskom sastavu, dominantnu frakciju sedimenta na ovoj lokaciji činio je krupni pesak (veličine čestica 2,0 – 6,0 mm). S obzirom na da je sediment na ovoj lokaciji dominantno krupnije frakcije, i sadržaj organske materije je proporcionalno manji, čime je potvrđeno da je veličina čestice sedimenta i sadržaj organske materije u korelaciji [150, 151].

Najviši sadržaj *LOI 1* % dobijen je u severozapadenom poluzatvorenom Risanskom zalivu, na lokaciji S6 (14,7 %), sa dominantnim glinovitim muljevitim sedimentom. Najviši sadržaji organske materije u sedimentu glinovitog mulja dobijeni su uglavnom u Risanskom i Kotorskom zalivu na lokacijama S6 > S8 > S7 > S1 > S2 > S9. Ovo se može objasniti taloženjem morskih organizama, biološkog materijala, kao i unosom kopnenog materijala. Pored toga, za ovaj deo zaliva karakteristično je duže vreme zadržavanja i slabija razmena vode sa ovorenim morem [114]. Istraživanja o bentosnim organizmima na području Risanskog zaliva ukazala su na prisustvo brojnih vrsta kao sastavnog dela morske biološke zajednice [152] doprinoseći visokoj biološkoj produktivnosti, što se ogleda u protoku čestica organske materije u frakcijama sitnozrnastog sedimenta [31].

Relativno visoke koncentracije Al_2O_3 i Fe_2O_3 na lokacijama S1 i S2, zatim S6, S7, S8, i S9, kao i visok sadržaj *LOI 1*, potvrdile su kopneni unos organske materije [24]. Osim relativne raspodele veličine čestica, dubina uzorkovanja i anoksični uslovi takođe utiču na sadržaj organske materije

[150]. Stoga, može se zaključiti da su sitnije čestice sedimenta bile sklonije akumuliranju deponovanog materijala kao sastavnog dela organske materije, što je i primećeno na dubinama uzorkovanja koje su se kretale između 20 i 43 m za lokacije S1, S2, S6 – S9.

Generalno, varijacije u udelu frakcija sitnorznastih čestica i njihova relativna zastupljenost u sedimentu se razlikovala unutar zaliva i usled hidrodinamičke aktivnosti unutar zaliva [114], koja je imala rastući trend u pravcu otvorenog mora. Sa druge strane, to je uticalo i na relativnu zastupljenost i prostornu raspodelu sadržaja organske materije u sedimentu. Shodno tome, lokacije uzorkovanja udaljena od ulaza u zaliv, zaštićena su od uticaja plime i struje talasa, poput S6 (u Risanskom zalivu), i S7, S8, S9 (u Kotorskom zalivu), što je pogodovalo akumulaciji i taloženju organske materije u sinozrnastim frakcijama sedimenta (glina i mulj) [151, 145, 24, 74].

Uzorci sa lokacija S1 (13,0 %) i S2 (12,9 %) u Hercegnovskom zalivu, takođe su imali relativno visoke vrednosti *LOI* 1. Uprkos blizini otvorenog mora sa većom brzinom razmene i različitim strujnim režimom vode, velikom sadržaju organske materije na ovim lokacijama doprinela je dubina uzorkovanja (preko 40 m) na kojoj je izražena akumulacija ovih materija u glinasto muljevitom sedimentu na morskome dnu. Štaviše, relativno visoke vrednosti *LOI* 1 rezultat su neadekvatnog tretmana vode dugi niz godina, koje je dovelo do taloženja i akumulacije industrijskih i komunalnih voda sa lokalnim ispusnim tačkama u moru [3].

7.1.2. Sadržaj karbonata u površinskom sedimentu zaliva

U odnosu na prostornu raspodelu sadržaja karbonata u sedimentu (Slika 25), primećen je uzlazni trend iz pravca severoistoka prema severozapadu zaliva. Trend opadanja primećen je u centralnom i delimično u južnom delu zaliva.

Sadržaj karbonata (*LOI* 2, %) u ispitivanim uzorcima sedimenta varirao je između 5,40 i 35,2 %. Najviši udeo karbonata dobijen je u sedimentu sa lokacije S5, Lipci, u Risanskom zalivu. Ovaj deo zaliva okarakterisan je kao područje prirodno bogato karbonatima, okruženo karbonatnim sedimentnim stenama i strmim terenima [153, 154, 24]. Atmosferskim delovanjem na karbonatne stene, koje dominiraju u Kotorskom i Risanskom zalivu, erozijom i rastvaranjem stena, formiraju se pukotine, šupljine i pećine u kojima se nakuplja velika količina vode tokom padavina. Na ovaj način se nastaju kraške reke i podzemni izvori koji se ulivaju (dubinski ili površinski) u morsku vodu zaliva. Oticanje voda iz ovih slatkovodnih izvora i reka utiče na promenu temperature i saliniteta morske vode, a verovatno modifikuje i hemijska i optička svojstva morske vode tokom različitih godišnjih doba [154]. Visok sadržaj karbonata u sedimentu na ovoj lokalaciji rezultat je prirodnih faktora okruženja, među kojima su i taloženje čestica biogenog porekla (fragmenti školjki i skeleta brojnih morskih organizama) i vremenskih uticaja na okolne krečnjačke stene (karbonat i fliš) [155, 24]. Shodno tome, sediment na ovom mestu uzorkovanja klasifikovan je kao karbonatno dominantan. Vrednosti *LOI* 2 na preostalim mestima uzorkovanja generalno nisu pokazale ekstremne varijacije i kretale su se od 12,4 do 19,6 %.

Za razliku od Risanskog zaliva, uzorci sedimenta uzeti iz centralnih delova Tivatskog i Hercegnovskog zaliva, pokazali su niže vrednosti *LOI* 2. Štaviše, najniža vrednost *LOI* 2 u čitavom zalivu zabeležena je na lokaciji S3 (5,40 %), koja se nalazi u tesancu Kumbor. Prema granulometrijskom sastavu, sediment na ovoj lokaciji je klasifikovan kao grubi pesak (šljunkoviti pesak) ili sliktnoklastičano-dominantan. Vrednosti sadržaja karbonata na lokacijama S6, S7, i S8, kretale su između 15,4 % i 19,6 %. Prema granulometrijskom sastavu, sedimenti sa ovih lokacija

su definisani kao glinoviti mulj. Treba napomenuti da se lokacije S6, S7 i S8, uključujući S5 i S12, nalaze u blizini uzgajališta školjki. Vrednosti *LOI 2* na lokacijama S1 i S2 dostigle su prilično slične vrednosti (16,4 % i 16,6 %, respektivno); na obe lokacije, uzorci su uzeti iz centralnog dela dela HercegNovskog zaliva, čije je dno prekriveno muljem, odnosno, glinovitim muljem. U poređenju sa drugim mestima u zalivu, lokacije, S10 i S11, u Tivatskom zalivu, pokazale su niže vrednosti (14,4 % i 14,9 %, respektivno). Sastav sedimenta na ovim lokacijama klasifikovan je kao glinoviti mulj, uz nešto veći udeo gline u uzorcima sa lokacije S11.

Sadržaj karbonata varirao je u skladu sa geohemijskim i hidrološkim karakteristikama sredine Bokotorskog zaliva. Stoga, različita prostorna raspodela karbonatnog sastava sedimenta unutar zaliva može biti rezultat brojnih parametara, poput hidrografskih uslova, erozije obale, zatim, usled mešanja sa terigenim i siliklastičnom materijalom ili usled razređivanja nekarbonatnim materijalom prenošene oticanjem reka [150]. Pored toga, ovi faktori su uticali ne samo na raspodelu sadržaja karbonata, već i na raspodelu sadržaja organske materije u sedimentu zaliva [151].

Generalno, vrednosti *LOI 1* pokazale su više vrednosti sa povećanjem dubine, dok *LOI 2* nije pokazao korelaciju sa dubinom uzorkovanja, Tabela 16 [150].

7.2. RASPODELA ELEMENATA U POVRŠINSKOM SEDIMENTU ZALIVA

Sadržaj ispitivanih elemenata (u *mg/kg*) i oksida (u *mas. %*) u uzorcima sedimenta uzetih sa 12 mesta uzorkovanja, predstavljeni su Prilogu 1. Prosečne, minimalne i maksimalne vrednosti makroelemenata, mikroelemenata i elemenata u tragovima prikazane su u Tabeli 17. U ovoj disertaciji prosečne vrednosti elemenata u škriljcima [78], korišćene su kao geohemijske („background“) vrednosti za ispitivane elemente u uzorcima sedimenta zaliva.

Poređenjem prosečnih vrednosti koncentracija elemenata dobijenih u uzorcima sedimenta sa prosečnim vrednostima elemenata u škriljcima, uočeno je da su vrednosti koncentracija za većinu elemenata bile nešto više u ispitivanim uzorcima sedimenta zaliva. Iz geološke perspektive, prosečne vrednosti koncentracija oksida i elemenata, kao što su SiO_2 , CaO , MnO , S , Cl , Cr , Ni , Cu , Zn , As , Pb , Sn , Br , Cs i Nb , bile su više u odnosu na njihove odgovarajuće geohemijske (background) vrednosti, dok su prosečne vrednosti koncentracija Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , P_2O_5 , Co , Se , Sb , Ba , Sr , Rb , Yr , Mo , Y , V , Ga , La , U i Th bile su niže od njihovih geohemijskih (background) vrednosti (Tabela 20).

7.2.1. Distribucija elemenata u zalivu u 2019.-oj godini

7.2.1.1. Distribucija makroelemenata u obliku oksida u zalivu

Rezultati merenja pokazala su da je elementarni sastav površinskog sedimenta u vezi sa matičnom stenom i odražava mineralogiju i litologiju ispitivanog sedimenta. Usled doprinosa različitih izvora i različitih uslova sredine, varijacije u hemijskom sastavu sedimenta na mestima

uzorkovanja su evidentne. Na osnovu prosečnih vrednosti prikazanih u Tabeli 17, koncentracije makroelemenata (deset oksida (u *mas. %*) i dva makroelementa (u *mg/kg*) opadaju sledećim redosledom: SiO₂ (43,9) > CaO (12,2) > Al₂O₃ (10,6) > Fe₂O₃ (6,23) > K₂O (2,24) > MgO (1,74) > TiO₂ (0,63) > Na₂O (0,53) > P₂O₅ (0,15) > MnO (0,14) i Cl (8190) > S (2038). Hemijskim analizama je utvrđeno prisustvo SiO₂ i CaO u visokim koncentracijama; SiO₂ je drugi po zastupljenosti element u Zemljinoj kori, i jedna je od glavnih komponenti peska i gline. Kalcijum je obično prisutan u karbonatnim mineralima u stenama. Koncentracija SiO₂ je varirala od 7,91 do 76,6 %, sa prosečnom vrednošću od 43,9 %, što je iznad odgovarajuće geohemijske (background) vrednosti koja iznosi 15,6 %. Maksimalne vrednosti SiO₂ dobijene su u uzorcima sa lokacije S3, Kumbor (76,6 %) u Tivatskom zalivu. Vrednosti SiO₂ iznad 70 % ukazuju na prisustvo sedimenta bogatog kvarcom, što karakteriše morsko dno ove lokacije kao siliklastično-dominatno. Ovakvi sedimenti potiču od nekarbonatnih klastičnih stena koje sadrže SiO₂, bilo u obliku kvarca ili silikatnih minerala [156]. Istovremeno, na istoj lokaciji su zabeležene najniže vrednosti Na₂O, K₂O, MgO, MnO, TiO₂ i P₂O₅. Minimalne koncentracije SiO₂, Al₂O₃ i Fe₂O₃ dobijene su na lokaciji S5 (Lipci), ukazujući na vrlo mali udeo gline, što je u skladu sa udelo gline dobijenim granulometrijskom analizom (Tabela 16).

Tabela 17. Minimalne, maksimalne i prosečne vrednosti koncentracija oksida (u *mas. %*) i sumpora i hlora (u *mg/kg*) u morskom površinskom sedimentu zaliva

	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	Cl
min	0,26	0,56	7,91	2,30	2,81	4,17	0,49	0,04	0,11	0,04	1037	4025
max	0,82	3,05	76,6	13,7	9,49	44,5	2,43	0,23	0,82	0,22	4996	12700
mean	0,53	2,24	43,9	10,6	6,23	12,2	1,74	0,14	0,63	0,15	2038	8190
GBV*	1,29	3,13	15,6	15,1	6,75	3,09	2,49	0,11	0,77	0,16	2400	180
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Pb	Sn	Sb	Ba	Sr
min	65,0	0,10	30,0	18,2	66,6	11,1	0,06	16,5	0,04	0,14	63,55	105
max	1652	49,1	389	1296	830	90,8	0,60	351	78,3	7,61	451	910
mean	295	9,02	177	170	249	23,2	0,35	74,6	13,8	0,97	254	288
GBV*	90,0	19,0	68,0	45,0	95,0	13,0	0,60	19,0	6,00	1,50	580	300
	Br	Rb	Zr	Mo	Cs	Y	V	Ga	La	U	Th	Nb
min	31,9	16,1	19,4	1,27	0,38	5,11	11,3	3,70	20,9	1,08	1,32	2,32
max	174	149	173	2,83	25,0	30,2	144	19,1	93,3	4,11	11,4	18,8
mean	127	105	133	1,87	11,4	23,1	107	14,2	53,2	2,97	8,46	12,8
GBV*	4,00	140	160	2,60	5,00	26,0	130	19,0	92,0	3,70	12,0	11,0

*Geohemijske (background) vrednosti elemenata - prosečne vrednosti u škriljcima [78]

Na ovoj lokaciji je zabeležen maksimalni sadržaj CaO, što je u saglasnosti sa podacima koje su prijavili Tanaskovski i sar. (2016a) [24]. Koncentracije CaO imale su vrednosti od 4,71 % (lokacija S4) do 44,5 % (lokacija S5), sa prosečnom vrednošću od 12,2 %. Vrednosti koncentracija CaO takođe su u saglasnosti sa vrednostima sadržaja karbonatnog sastava dobijenim sukcesivnim žarenjem (*LOI* 2, %) (Tabela 16). Generalno, koncentracije CaO na svim lokacijama u zalivu bile su iznad odgovarajuće geohemijske vrednosti (3,09 %) (Tabela 17). U poređenju sa drugim oksidima, zastupljenost oksida MnO (0,04 – 0,23 %) i P₂O₅ (0,04 – 0,22 %) bile je relativno niska u svim tačkama uzorkovanja, ali u opsegu svojih odgovarajućih geohemijskih vrednosti (Tabela 17). Najviše vrednosti koncentracija Al₂O₃, MnO, TiO₂ i P₂O₅ dobijene su na lokaciji S8 (Orahovac). Na lokaciji S4, Bijela, u Tivatskom zalivu, dobijene su maksimalne vrednosti za Fe₂O₃ (2,81 – 9,49 %) i Na₂O (0,26 – 0,82 %), ali i minimalne za CaO. Maksimalna vrednost MgO (0,49

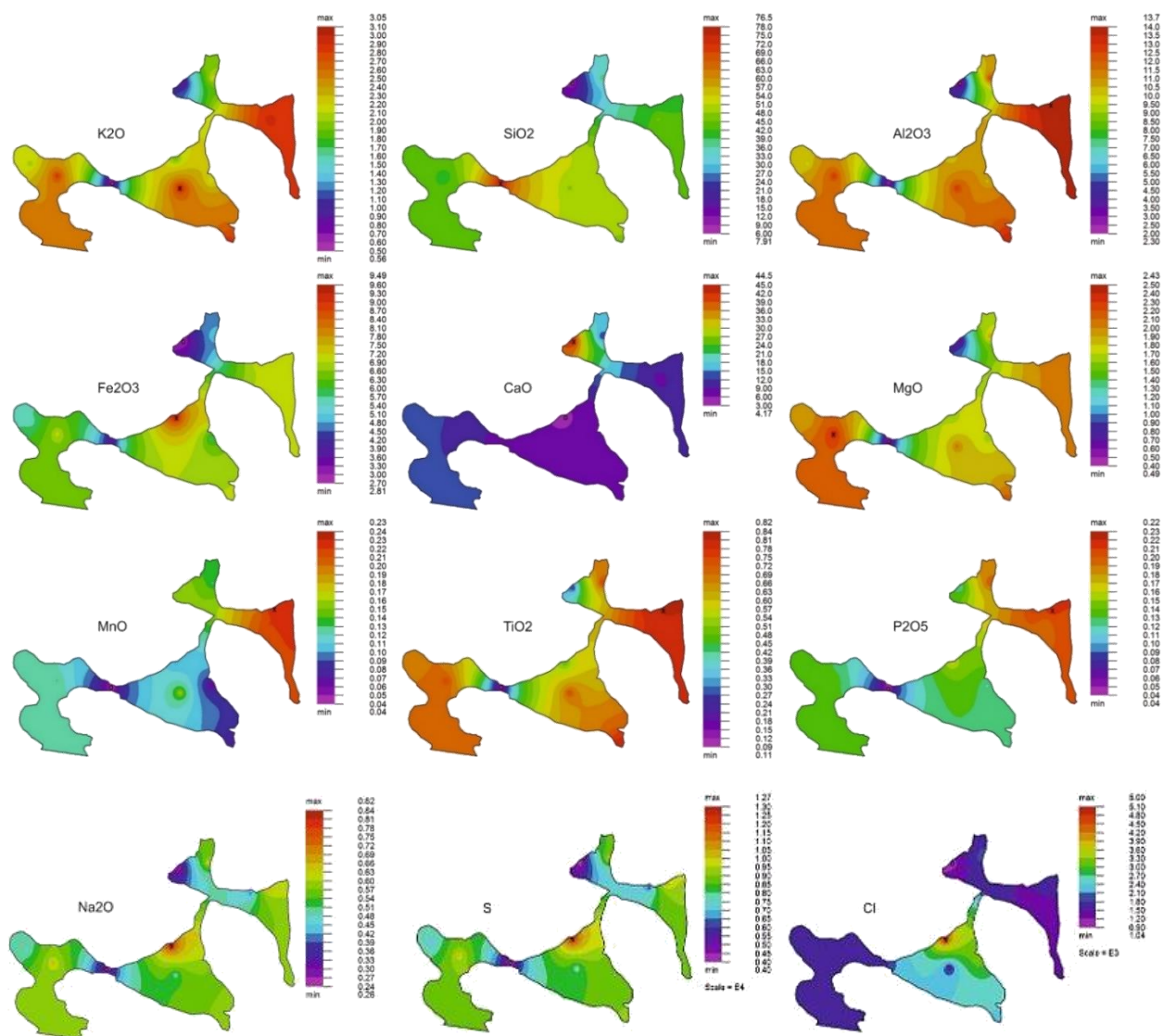
– 2,43 %) zabeležena je u centralnom delu HercegNovskog zaliva, na lokaciji S2; dok su najveće vrednosti koncentracija K_2O dobijene na lokaciji S11, obala Đuraševića.

Sadržaj Cl je varirao između 4025 i 12700 mg/kg; povećanje koncentracije Cl uporedno su pratile povećanje sadržaja Na_2O (Prilog 1). Hlor, kao dominantan anjon, odražava salinitet morske vode. Najniže vrednosti Cl zabeležene su u Risanskom zalivu (S5) i Kotorskom zalivu (S7), a mogu se objasniti prisustvom i dotokom sveže vode (nizak nivo saliniteta) iz podzemnih izvora i kraških reka. Stoga, specifična hidrologija, klimatski uslovi uz najveće količine precipitacije zabeležene u ovom delu zaliva [114] (mogu biti razlog varijacija saliniteta unutar zaliva. Takođe, sadržaj Cl imao je minimalne vrednosti na lokaciji S3 i S5 (4025 i 4126 mg/kg, respektivno), gde su zabeležene maksimalne vrednosti koncentracija za SiO_2 i CaO , respektivno. Pored Cl, na lokacijama S3 i S5 su takođe primećene i najniže vrednosti za Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O i Br (Prilog 1).

U vodenim sistemu i sedimentu, S se prirodno pojavljuje u različitim organskim i neorganskim oblicima (vodene i čvrsto-tečne vrste) i u različitim oksidacionim stanjima [157]. Vrednosti koncentracija S varirale su između 1037 i 4996 mg/kg, a povećanje vrednosti zabeleženo je na lokacijama S4, S10, i S12, prateći smanjenje dubine uzorkovanja (Tabela 12). Generalno, najviši sadržaj S dobijen je na lokacijama S4 i S10, gde su zabeležene i maksimalne koncentracije Fe_2O_3 , Na_2O i Cl, kao i teških metala Cr, Co, Ni, Zn. Najniži sadržaj S dobijen je na lokacijama S3 i S5 (Kumbor i Lipci, respektivno), kao što je to bio slučaj za Cl, ali i za Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O i Br (Prilog 1).

Sulfidna frakcija se taloži sa Fe_2O_3 i drugim metalima ili reaguje sa organskom materijom, taložeći se u organskoj frakciji sedimenta koji akumulira na morskom dnu. U istraživanju [158], autori su izneli da je taloženje S izraženije u eutrofnim vodenim sredinama usled povećane redukcije sulfata i taloženja organskog sumpora, kao i usled reoksidacije sulfida pri većim dubinama. Mikrobna redukcija sulfata u sulfide predstavlja dominantan put mineralizacije organske materije gde se prevode u neorganske oblike. Hemijskom ili mikrobnom oksidacijom nastali sulfidi delimično prelaze ponovo u sulfate, a drugim delom oksiduju u intermedijere koji uključuju elementarni sumpor, polisulfide, tiosulfate i sulfite, koji predstavljaju supstrate za dalju mikrobnu oksidaciju, redukciju ili disporporcionisanje [159]. U dubljim slojevima, u anoksičnim uslovima morskog dna, odnos FeS i intermedijera sumpora se značajno povećava, što ukazuje upravo na brze procese redukcije sulfata i reoksidacije sulfida sa povećanjem dubine. Reakcija redukcije sulfata je široko raspostranjena u prirodi, budući da je S jedan od glavnih izvora za biosintezu proteina za mnoge organizme, više biljke, gljive i alge [157]. Mogući antropogeni izvori S u sedimentu mogu biti izvedeni iz poljoprivrednih i/ili industrijskih aktivnosti, usled upotrebe uglja i nafte, ali i usled atmosferskog taloženja [158], što može biti uzrok maksimalnih vrednosti S zabeleženih na lokacijama S4 (4996 mg/kg) i S10 (3273 mg/kg). Izuzev navedenih visokih vrednosti na S4 i S10, vrednosti koncentracija S u uzorcima sedimenta na preostalim lokacijama u zalivu bile su u rasponu od 1037 do 2271 mg/kg.

Geostatističkim prostornim mapama predstavljene su radi sistematičnijeg prikazivanja koncentracija elemenata u uzorcima sedimenta, pružajući mogućnost lakšeg praćenja potencijalnog zagađenja u zalivu [1]. Prostorne mape su pokazale sličnu raspodelu K_2O , Al_2O_3 , TiO_2 i MgO , dok su sa druge strane sličnu raspodelu imali i Fe_2O_3 , Na_2O i S. Distribucija koncentracija CaO u zalivu ukazala je na suprotan obrazac u odnosu na SiO_2 , pri čemu je najveći sadržaj CaO bio dominantan u Risanskom zalivu (lokacija S5), dok je na istoj lokaciji zabeležen najniži sadržaj SiO_2 . Najviše vrednosti MnO i P_2O_5 primećene su na u severoistočnim i istočnim delovima zaliva koje su opadale u pravcu jugozapada, kao što se vidi na Slici 26.



Slika 26. Prostorna raspodela oksida (*mas. %*), i sumpora i hlora (*mg/kg*) u površinskom sedimentu zaliva

7.2.1.2. Distribucija elemenata u tragovima u zalivu

Koncentracije mikroelemenata i elemenata u tragovima (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Sn, Sb, Ba, Sr, Br, Rb, Zr, Cs, Y, Co, Se, Mo, V, Ga, La, U, Th, Nb) u uzorcima sedimenta sa lokacija ispitivnog područja sumirane su Prilogu 2. Prosečne minimalne, maksimalne i srednje vrednosti prikazane su u Tabeli 17. Za analizu skupova podataka pojedinih elemenata koji nisu detektovani na nekoliko lokacija (Co, Cs, Sb, Se), korišćene su vrednosti jednake polovini granice detekcije

(LOD/2). Dobijeni rezultati analize ukazale su na prosečan sadržaj elemenata prateći sledeći opadajući niz (u mg/kg):

Cr (295) > Sr (289) > Ba (254) > Zn (249) > Ni (177) > Cu (170) > Zr (133) > Br (127)
> V (107) > Rb (105) > Pb (74,6) > La (53,2) > As (23,2) > Y (23,1) > Ga (14,2) > Sn (13,8)
> Nb (12,8) > Cs (11,4) > Co (9,02) > Th (8,46) > U (2,97) > Mo (1,87) > Sb (0,97) > Se (0,35)

Prostorne mape koje prikazuju distribuciju ispitivanih elemenata, predstavljene su na Slici 26. Ovim obrascima raspodele se lako uočava visok sadržaj pojedinih elemenata na lokacijama S4 (brodogradilište Bijela) i S10 (Porto Montenegro), koje se nalaze u Tivatskom zalivu (Slika 5); lokacija S10 se nalazi u blizini grada Tivta, urbanog centra i turističkog područja sa lukom i međunarodnog aerodroma. Većina teških metala na lokacijama S4 (Cr, Ni, Cu, Zn, Ba i Sn) i S10 (As, Pb), imala je maksimalne vrednosti (Prilog 1), što obično sugerise na postojanje zajedničkih izvora zagađenja. Otuda, podaci dobijeni na područjima luke Tivat i brodogradilišta Bijela, ukazuju na priliv elemenata u tragovima u vrlo visokom nivou, što je rezultat antropogenih aktivnosti poput lučke aktivnosti, ispuštanja otpadnih voda i iskopavanja grita u blizini brodogradilišta Bijela.

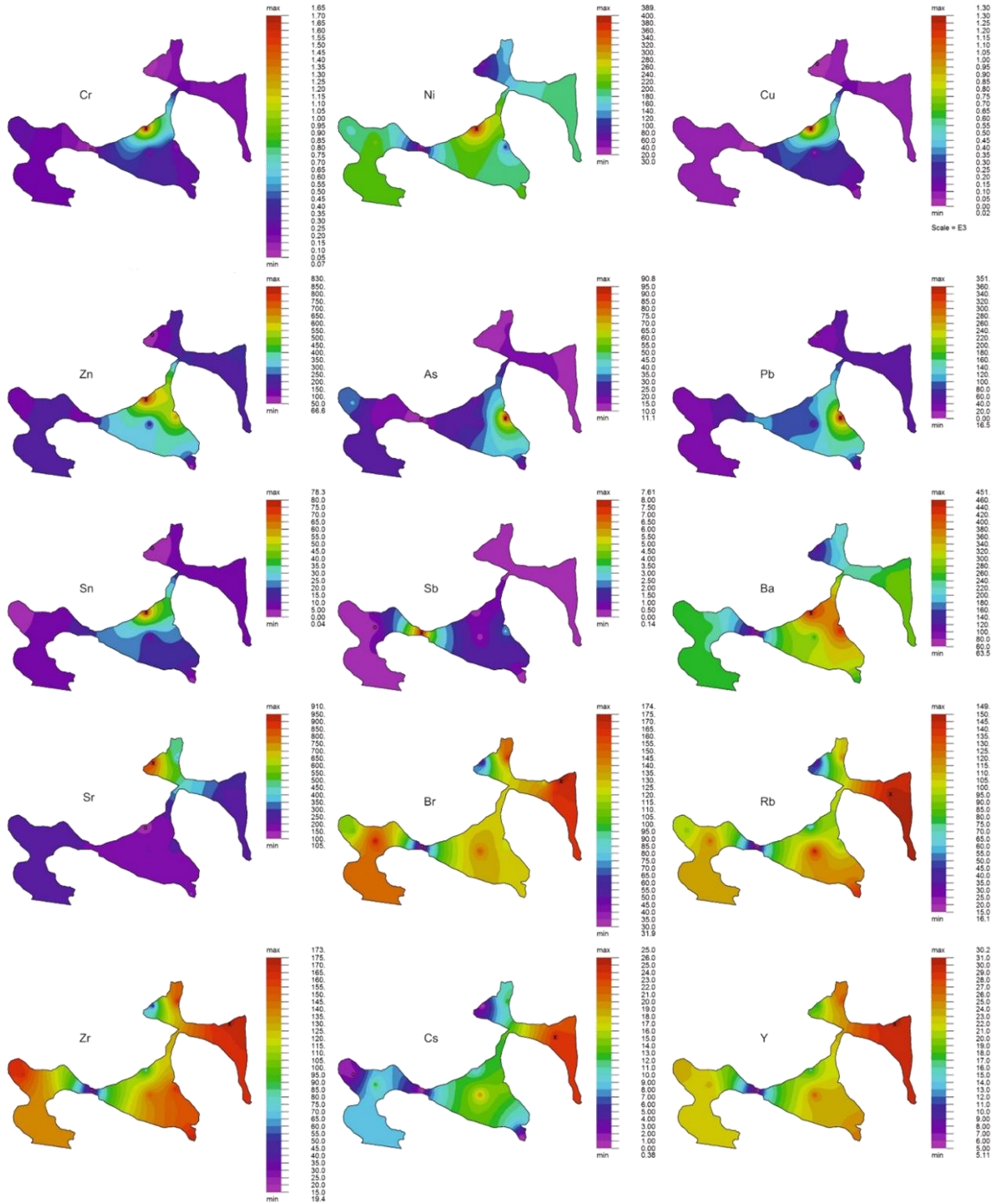
Visoke vrednosti elemenata poput Br, Zr, Y, Th i Nb, zabeležene su na lokaciji S8, Orahovac (Kotorski zaliv), gde je dobijen i vrlo visok sadržaj organske materije u sedimentu (Tabela 16). Najviše vrednosti koncentracija Rb, Cs i La izmerene su na lokaciji S9, na približno istoj dubini uzorkovanja kao što je i na lokaciji S8. Maksimalne koncentracije elemenata retke zemlje, Y i La dobijene su na lokacijama S8 i S9, pa se može zaključiti da su njihove visoke vrednosti povezane se dubinom uzorkovanja (33,9 i 30,9 m) (Prilog 1). Na lokacijama u Kotorskom zalivu, V je imao povišene vrednosti i maksimalnu na lokaciji S7. Prema autorima [160], V se može ugraditi u minerale gline i Fe oksida. Najviša vrednost V (144 mg/kg) podudara se sa vrednostima u površinskom sedimentu u južnom Jadranskom moru [23, 24]. Vanadijum je jedan od elemenata u tragovima koji se specifično pojavljuju u sedimentu duž crnogorske, južne hrvatske i albanske obale Jadranskog mora usled geologije basena [23].

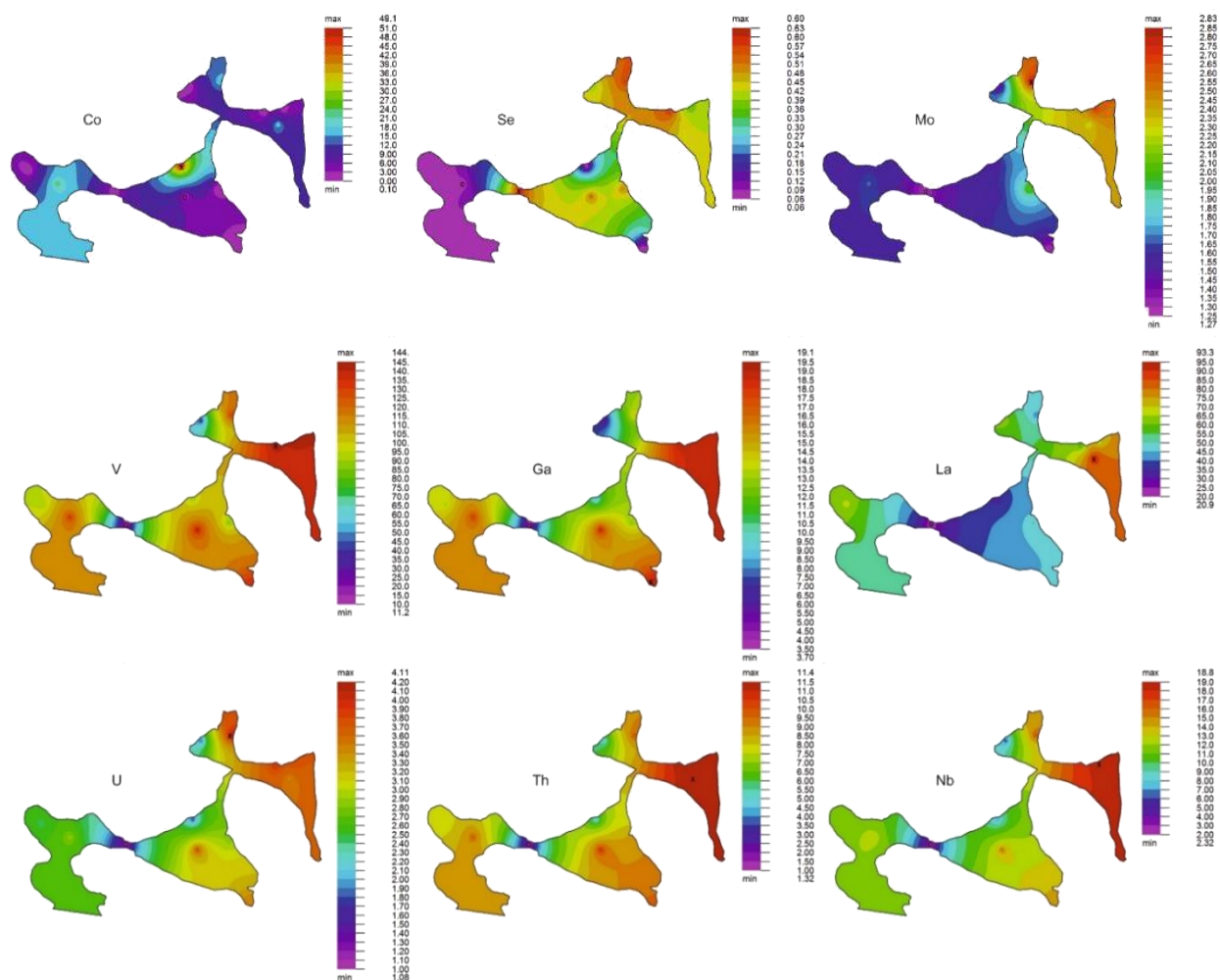
Sadržaj većine elemenata sistematski je varirao sa promenom veličine zrna sedimenta. Prema tome, najniže koncentracije su zabeležene na lokaciji S3, Kumbor, za sledeće okside i elemente: Na₂O, K₂O, MgO, MnO, TiO₂, P₂O₅, Cl, Ni, As, Ba, Br, Rb, Zr, Mo, Y, V, Ga, La, U, Th i Nb. Sediment na ovoj lokaciji sastojao se od dominantnih frakcija peska i šljunka sa najnižim sadržajem organske materije (4,49 %) i karbonata (5,40 %), Tabela 16. Nasuprot minimalnim vrednostima navedenih elemenata i oksida, za Sb je na ovoj lokaciji izmerena najveća vrednost (Prilog 1). Uzimajući u obzir da je Sb izmeren u Hercegnovskom zalivu u prethodnom istraživanju (Tanaskovski et al. 2016a) nedaleko od lokacije S3 u ovom istraživanju, njegovo prisustvo na bi se verovatno moglo objasniti hidrologijom zaliva ili mogućoj mobilnosti Sb u životnoj sredini [160]. Antropogeno izvedeni Sb može biti prenesen pod uticajem morskih struja i talasa sa otvorenog mora kroz Hercegnovski zaliv. U ovom istraživanju, Sb nije otkriven na drugim lokacijama u zalivu, osim na S3 i S10 u Tivatskom zalivu.

Na lokaciji S5, Lipci, u Risanskom zalivu, može se uočiti grupa oksida i elemenata sa minimalnim vrednostima, poput SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, S, Co, Cu, Zn, Sn i Cs. Na istoj lokaciji utvrđene su maksimalne koncentracije CaO i Sr (Prilog 1), gde je sediment klasifikovan kao karbonatno dominantan sa najvišim sadržajem LOI 2 (35,2 %) (Tabela 16), što se podudara sa podacima istraživanja iz prethodnih godina [24, 31].

Generalno, vrednosti koncentracija elemenata u tragovima (Br, Rb, Zr, Cs, Y, Se, Mo, V, Ga, La, U, Th, Nb) u severoistočnom delu zaliva bile su više u odnosu na jugozapadni deo. S obzirom da dinamika sredine voda-sediment zavisi od vodne snage (energije plime, odnosno, intenziteta i smera morskih struja i talasa), treba napomenuti da se unutrašnji, Risanski i Kotorški zalivi karakterišu nižom stepenom izmene vode sa otvorenim morem usled svoje specifične poluzatvorene konfiguracije. Pored toga, za sediment sa lokacija S6, S7, S8, i S9, zajedničko je da su dubine uzorkovanja bile približno 30 m i da su sadržali veliki udeo sitnozrnastog sedimenta (frakcije čestica < 63 μm) i najviše vrednosti sadržaja organske materije u zalivu. Shodno tome, i razlog povišenih vrednosti elemenata u tragovima u sedimentu sa ovih lokacija, može se objasniti velikim udelom frakcija gline i mulja velikog kapaciteta adsorpcije i dobrih sorpcionih svojstava, što doprinosi akumulaciji elemenata na većim dubinama. Takođe, taloženje čestica je potpomognuto usled slabijeg kretanja vode u ovom delu zaliva, doprinoseći akumulaciji. Blizina uzgajališta školjki i prisustvo zajednica brojnih morskih vrsta u ovom delu zaliva, utiče na povećanu biološku produktivnost i taloženje što dovodi do obogaćenja sedimenta organskim materijama [24, 74].

Izuzev gore navedenih elemenata i njihovih ekstremnih vrednosti i/ili elemenata koji nisu detektovani na više lokacija, distribucija pojedinih elemenata u zalivu je bila slična, kao što je bio slučaj za Cr, Cu, Pb, As, i Sn, kao i za Br, Rb, Zr, Y, V, Ga i Th (Slika 27). Upoređivanjem prostorne raspodele oksida (Slika 26) i elemenata (Slika 27) u zalivu, može se zaključiti da je CaO pokazao generalno sličan obrazac prostorne raspodele sa Sr, dok su raspodele oksida K_2O , Al_2O_3 , TiO_2 , i MgO bile slične elementima kao što su Br, Rb, Zr, Y, V, Ga i Th.



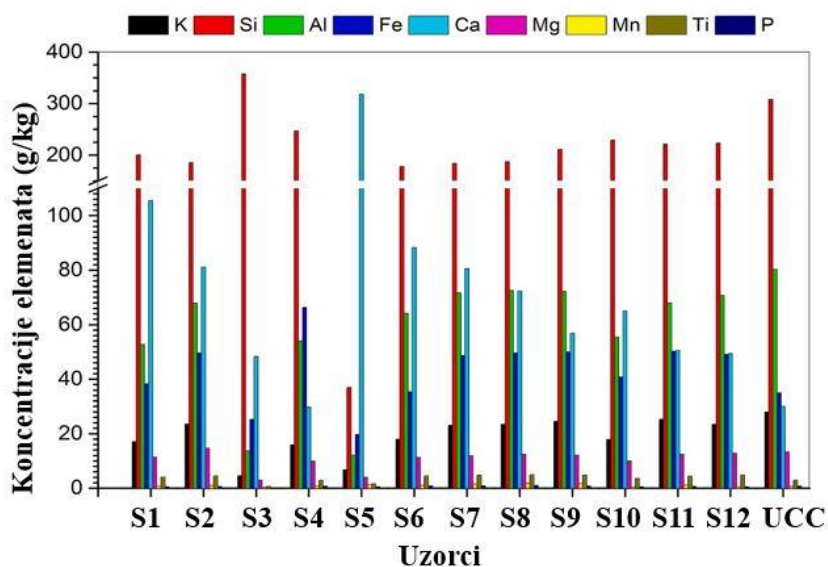


Slika 27. Prostorna distribucija mikroelemenata i elemenata u tragovima (mg/kg) u površinskom sedimentu zaliva

7.2.1.3. Distribucija radionuklida i makroelemenata u zalivu

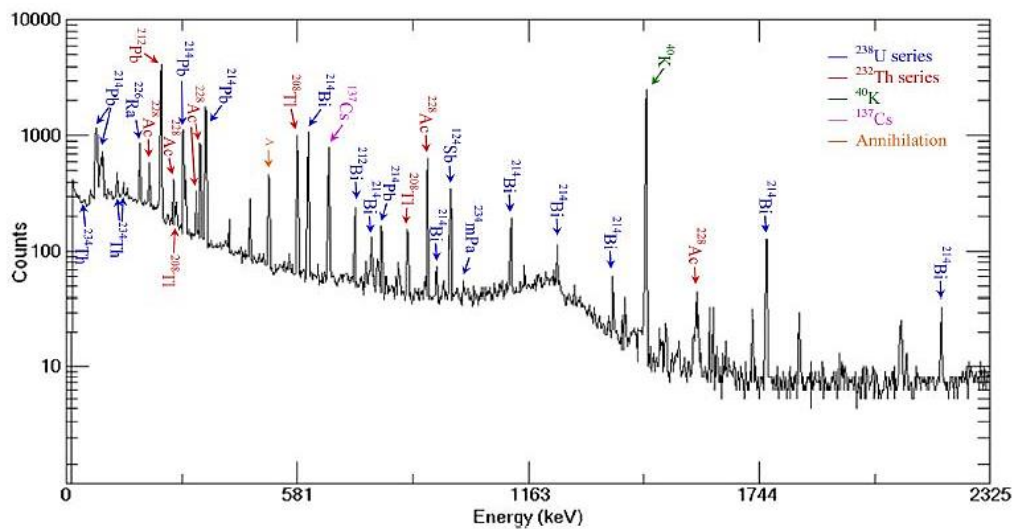
Kao što je već navedeno, sastav morskog sedimenta funkcija je vremenskih prilika, minerala stena, klime, površinskog oticanja voda i svojstva materijala iz slivova [161]. Rezultati merenja koncentracija makroelemenata u obliku oksida (u *mas. %*) u uzorcima sedimenta prikazani su na Slici 26, dok je na Slici 28 prikazan sadržaj u mg/kg . Uzorak sa lokacije S5, u kojem je dominantan Ca, značajno se razlikuje od ostalih uzoraka sedimenta; visok sadržaj Ca potiče od biogenih karbonata (usled akumulacije skeleta morskih organizama) i litogenog krečnjačkog materijala (usled atmosferskog delovanja na okolne stene). Uzorak sedimenta koji se takođe može izdvojiti je S3 sa povišenim sadržajem Si. Prosečan sadržaj makroelemenata u drugim uzorcima sedimenta smanjuje se sledećim redosledom: Si > Ca > Al > Fe > K > Mg > Ti > Mn > P. Vrednosti koncentracija makroelemenata u gornjem sloju kontinentalne kore (UCC) [162] iznose: 30,8; 3,0;

8,04; 3,5; 2,8; 1,3; 0,30; 0,060; i 0,07 za Si, Ca, Al, Fe, K, Mg, Ti, Mn i P, respektivno. Kada uporedimo dobijene vrednosti sa UCC vrednostima, može se zaključiti da je sediment u Bokokotorskom zalivu znatno obogaćen sa Ca. Niske vrednosti koncentracija Si i Al u ovim uzorcima morskih sedimenta, uglavnom se pripisuju efektima razblaženja Ca [161]. Jedino su uzorci sa lokacije S3 imali veći sadržaj Si u odnosu na njegovu odgovarajuću UCC vrednost.



Slika 28. Sadržaj makroelemenata u uzorcima sedimenta zaliva

Tipičan spektar gama zraka za ispitivani sediment (lokacija Bijela brodogradilište, S4) prikazan je na Slici 29.

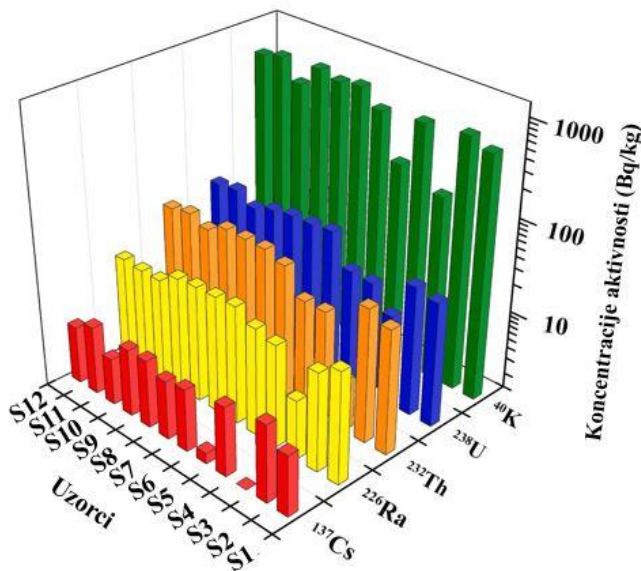


Slika 29. Tipičan gama spektar morskog sedimenta (lokacija S4, Bijela brodogradilište)

Sekularna ravnoteža je pretpostavljena u lancima raspada radionuklida u dužini merenja odbroja gama zraka uzoraka. Iako različiti fizičko-hemijski procesi koji se javljaju na granici faza sedimenta i vode mogu rezultirati neravnotežom između ^{232}Th , ^{238}U i njihovih potomaka [163], uzrokovanom uglavnom većom rastvorljivošću ^{228}Ra , ^{226}Ra i ^{224}Ra u vodi, u poređenju sa rastvorljivošću njihovih prethodnika ^{232}Th , ^{230}Th i ^{228}Th , respektivno.

Da bi se proverilo i osiguralo da podaci dobijeni merenjem gama zraka nisu kompromitovani problemom neravnoteže, izvršena je analiza odnosa ćerka/roditelj i komplementarno određivanje ^{232}Th i ^{238}U metodom ICP-MS. Odnosi $^{208}\text{Tl}/^{228}\text{Ac} \approx 0,36$ i $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U} \approx 1,0$ mogu ukazivati na stanje sekularne radioaktivne ravnoteže raspada za ^{232}Th i ^{238}U , respektivno. Osim uzorka S3 (0,52) (prelazna ravnoteža) i S5 (0,44), svi odnosi $^{208}\text{Tl}/^{228}\text{Ac}$ kreću se od 0,34 do 0,39. S obzirom da je ^{238}U loš gama emiter, nije bilo moguće izmeriti ^{238}U gama-spektrometrijom. Zbog toga su ^{238}U i ^{232}Th izmereni primenom ICP-MS. Dobijeni ICP-MS rezultati bili su u skladu sa onima izvedenim iz gama spektrometrije i razlikuju se u okviru merne nesigurnosti ($\pm 10\%$). Ovo ukazuje da je pretpostvka sekularne ravnoteže za ^{232}Th i ^{238}U i njihovih potomaka u ovom istraživanju pouzdana. Odstupanje između ove dve tehnike vidljivo je samo za uzorak S3, za koji su izabrani rezultati merenja dobijeni metodom ICP-MS. Radi dalje procene, za sve ostale uzorke uzete su prosečne koncentracije aktivnosti merenih metodom gama spektrometrije i koncentracije merene metodom ICP-MS. Zahvaljujući mnogo dužem vremenu poluraspada ^{40}K ($1,248 < 10^9$ godina), ^{226}Ra ($1,6 \times 10^3$ godina), ^{232}Th ($1,405 \times 10^{10}$ godina) i ^{238}U ($4,47 \times 10^9$ godina) u odnosu na proteklo vreme od datuma uzorkovanja do datuma merenja, korekcija na raspad njihovih aktivnosti bila je zanemarena [164]. Izmereni podaci za ^{137}Cs (period raspada 30,17 godina) su jedino bili korigovani na raspad za svaki uzorak, što je doprinelo povećanju aktivnosti od 1,9 %.

Vrednosti koncentracija aktivnosti radionuklida (Bq/kg suve mase) u sedimentu Bokotorskog zaliva prikazane su na Slici 30, i iznosile su: ^{137}Cs (0,52–9,9); ^{226}Ra (6,1–26); ^{232}Th (7,9–48); ^{238}U (16–49); i ^{40}K (135–815), dok su prosečne vrednosti koncentracija aktivnosti bile: 6,1; 20; 35; 37; i 580, za ^{137}Cs ; ^{226}Ra ; ^{232}Th ; ^{238}U ; i ^{40}K , respektivno.



Slika 30. Koncentracije aktivnosti radionuklida u Bokotorskom zalivu

Prosečne vrednosti aktivnosti za ^{226}Ra (20 Bq/kg) i ^{232}Th (35 Bq/kg) ne prelaze svetske prosečne vrednosti od 32 i 45 Bq/kg za ^{226}Ra i ^{232}Th , respektivno [12]. Dok prosečan sadržaj ^{238}U (37 Bq/kg) blago prelazi UNSCEAR vrednost (33 Bq/kg), koncentracija aktivnosti ^{40}K od 580 Bq/kg dosta je viša od UNSCEAR prosečne ponderisane vrednosti za ^{40}K od 420 Bq/kg.

U Tabeli 18, prikazane su prosečne vrednosti koncentracija aktivnosti sedimenta Bokokotorskog zaliva, upoređene sa literaturnim podacima dobijenim sa različitih lokacija širom sveta. Vrednosti u Tabeli 18 se značajno razlikuju. Najviša vrednost prosečne koncentracije aktivnosti tehnogenog ^{137}Cs od 25 Bq/kg zabeležena je na lokaciji u blizini obale Irana u Kaspijskom moru [165]. Na ovoj lokaciji postoji određeno žarište gde aktivnost ^{137}Cs dostiže vrednost čak od 131 Bq/kg. Pored ^{137}Cs , aktivnost ^{238}U na ovoj lokaciji bila je veća od svih ostalih navedenih u Tabeli 18. Tvrdi se da je uzrok tako velike antropogene kontaminacije bio transport radionuklida u more putem rečnog oticanja, kao i obrasci cirkulacije vode od severne obale do južnog Kaspijskog mora. Najviši nivo aktivnosti ^{232}Th prijavljen je u Tirenskom moru, za koji se tvrdi da je prirodnog porekla [166]. Na malezijskoj obali Južnog kineskog mora, pronađene su najviše aktivnosti ^{226}Ra od 30 Bq/kg [167]. Obala Rio de Žaneira (Brazil) obogaćena je sa ^{40}K (678 Bq/kg), koja potiče od minerala gline [168].

Prijavljen je neobično nizak nivo aktivnosti na obali Crvenog mora u Saudijskoj Arabiji (^{226}Ra = 3,31 Bq/kg; ^{232}Th = 0,92 Bq/kg; ^{40}K = 34,34 Bq/kg; ^{137}Cs = 0,14 Bq/kg), čineći ovu lokaciju jednom od onih sa sedimentom najnižih koncentracija aktivnosti.

Tabela 18. Poređenje svetskih koncentracija aktivnosti (Bq/kg) u sedimentu

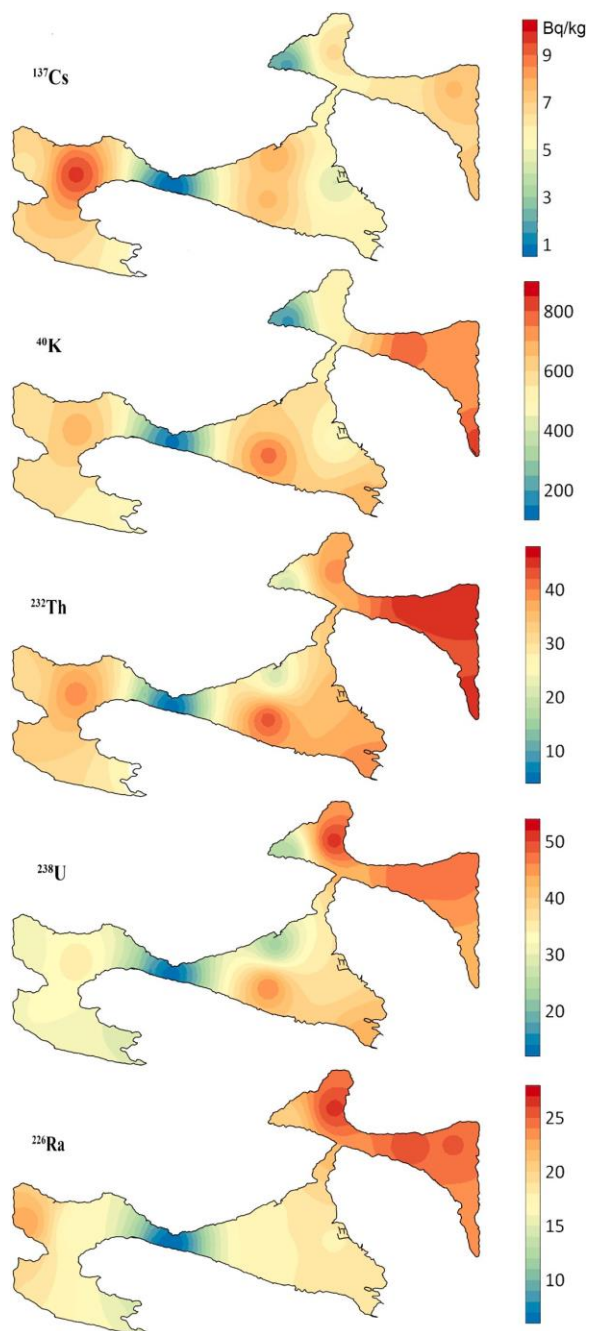
Lokacije	^{226}Ra	^{238}U	^{232}Th	^{40}K	^{137}Cs	Reference
Albanija (južna obala)	23	27	40	550	9	[169]
Brazil (obala Rio de Žaneira)	24	n.p.	44	678	0,5	[168]
Kina (zaliv Beibu)	23,0	25,9	n.p.	263	n.p.	[170]
Kipar (severna obala)	20,1	n.p.	18,4	467	n.p.	[171]
Egipat (Crveno more)	n.p.	24,6	31,4	428	n.p.	[172]
Gana (Velika Akra)	14	34	30	320	1,5	[14]
Grčka (obala Patrasa)	22,6	21,8	24,5	497	n.p.	[173]
Grčka (Saronski zaliv)	9,7	29	7,8	132	3,3	[174]
Indija (obala Tamil Nada)	n.d.	n.p.	14,3	360	n.p.	[175]
Iran (Kaspijsko more)	n.p.	61	49	537	25	[165]
Italija (Tirensko more)	n.p.	28,2	91,7	603,7	8,82	[166]
Malezija (Južno kinesko more)	30	n.p.	27	462	n.p.	[167]
Rusija (Barencovo more)	14,2	n.p.	21,1	439,1	3,2	[176]
Saudijska Arabija (Akapski zaliv)	11,4	n.p.	22,5	641,1	3,5	[177]
Saudijska Arabija (Crveno more)	3,31	35,46	0,92	34,34	0,14	[178]
Sudan (Crveno more)	4,09	29,6	6,02	158,4	n.p.	[179]
Turska (Mramorno more)	23,8	n.p.	23,0	558,6	9,14	[180]
Turska (Izmirski zaliv)	9,5	n.p.	6,6	561	n.p.	[181]
Turska (Aliaga)	42	n.p.	51	666	n.p.	[182]
Svetski prosek	32	33	45	420	n.p.	[12]
Crna Gora (Bokokotorski zaliv)	20	37	35	580	6,1	[183]

n.d. - nije detektovano; n.p. - nije dostupno

Prostorna distribucija radionuklida u sedimentu Bokokotorskog zaliva vizuelizovana je kako bi se procenili njihovi mogući izvori i prepoznala potencijalna žarišna područja (Slika 31).

Geostatističko (GIS) mapiranje primenom metode inverzne udaljenosti, za interpolaciju podataka primenjena je gridding metoda.

Primordijalni radionuklidi pokazuju slične obrasce prostorne distribucije, dok tehnogeni ^{137}Cs pokazuje najveću aktivnost na drugoj lokaciji. Očigledno je da je primordijalna radioaktivnost intenzivnija u unutrašnjosti zaliva.



Slika 31. Prostorna distribucija ^{137}Cs , ^{40}K , ^{226}Ra , ^{238}U , i ^{232}Th u sedimentu Bokotorskog zaliva

7.2.2. Distribucija teških metala u u zalivu za period od 2005. – 2019. godine

Analiziran je sadržaj As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn i Fe u površinskom sedimentu sakupljenog sa četrdeset lokacija u Bokokotorskom zalivu za ispitivani period koje uključuju 2005.-u; 2007.-u; 2013.-u; i 2019.-u godinu. Sadržaj teških metala (mg/kg) u odnosu na lokacije uzorkovanja predstavljen je u Prilogu 2.

Kako bi razlikovali prirodne koncentracije teških metala u uzorcima sedimenta od povišenih koncentracija usled antropogenih uticaja, često se primenjuju prosečne vrednosti elemenata u škriljcima [78] i u gornjem sloju kontinentalne kore [162] koje predstavljaju referentne geohemijske (background) vrednosti elemenata. Ovim istraživanjem ukazano je na izuzetno visoke koncentracije pojedinih teških metala na određenim lokacijama u zalivu u odnosu na referentne geohemijske vrednosti [78] (Prilog 2).

U Tabeli 19 prikazana deskriptivna statistika koncentracija teških metala (minimalne, maksimalne i prosečne vrednosti) u uzorcima sedimenta i njihove odgovarajuće geohemijske vrednosti (mg/kg), odnosno, prosečne koncentracije ovih elemenata u škriljcima [78].

Tabela 19. Deskriptivna statistika koncentracija teških metala (mg/kg) u sedimentu zaliva

	Koncentracije metala (mg/kg)								
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Fe
2005. godina									
min	10,2	0,22	109	19,0	0,16	69,0	16,0	46,0	17355
max	40,0	0,70	225	52,5	1,15	152	108	240	40737
mean	17,4	0,45	163	33,7	0,43	108	46,9	127	28503
2007. godina									
min	11,2	0,17	89,2	14,5	0,11	36,6	19,3	51,8	12090
max	76,1	0,52	293	82,1	0,87	202	138	212	50780
mean	23,6	0,32	189	46,3	0,53	120	44,4	117	34724
2013. godina									
min	10,5	0,40	49,0	1,20	0,08	21,7	14,2	27,0	26578
max	18,6	1,00	378	26,4	0,28	114	51,8	107	98620
mean	13,4	0,87	158	15,6	0,19	84,3	25,5	64,6	84748
2019. godina									
min	11,1	0,15	65,0	18,2	0,06	30,0	16,5	66,6	19677
max	90,8	0,88	1652	1296	0,11	389	351	830	66355
mean	23,2	0,48	295	170	0,08	177	74,6	249	43594
GBV*	13,0	0,30	90,0	45,0	0,40	68,0	19,0	95,0	47200

*Geohemijske (background) vrednosti elemenata (prosečne vrednosti elemenata u škriljcima [78])

Prosečne vrednosti sadržaja ispitivanih elemenata dobijenih za svaku godinu istraživanja, predstavljene su sledećim redosledom:

2005: Fe > Cr > Zn > Ni > Pb > Cu > As > Cd > Hg
 2007: Fe > Cr > Ni > Zn > Cu > Pb > As > Hg > Cd
 2013: Fe > Cr > Ni > Zn > Pb > Cu > As > Cd > Hg
 2019: Fe > Cr > Zn > Ni > Cu > Pb > As > Cd > Hg

Rezultati su pokazali da je Hg imala najniže (0,06 – 1,15 mg/kg), a Fe najviše vrednosti koncentracija (19 667–98 620 mg/kg) za date godine istraživanja, što se poklapa sa podacima objavljenim u prethodnim studijama koje se odnose na Jadransko priobalno područje [19, 24, 25, 22]. Dominantan element u površinskom sedimentu za ispitivani period od 2005. do 2019. godine, bio je Fe sa najvišim prosečnim vrednostima (28503 – 84748 mg/kg), a zatim Cr (158 – 295 mg/kg), dok su najniže prosečne vrednosti dobijene za As (13,4 – 23,6 mg/kg), Cd (0,32 – 0,87 mg/kg), i Hg (0,08 – 0,53 mg/kg). Prosečne koncentracije Fe, Cr, As i Hg u površinskom sedimentu Bokotorskog zaliva bile su veće od vrednosti ovih elemenata u površinskom sedimentu južnog Jadrana [23]: Fe (20400 – 41800 mg/kg), Cr (53 – 246 mg/kg), As (1,0 – 19 mg/kg), i Hg (0,069 – 0,419 mg/kg).

Prosečne vrednosti sadržaja Fe, Cr, Ni i Zn u površinskom sedimentu usko su povezane sa geološkim sastavom ispitivanog područja [23, 18, 19] i hidrogeološkim uticajima [114, 24, 3]. Pored hidrogeološkog uticaja i atmosferskih unosa [24], opterećenja ovih elemenata u Bokotorskom zalivu uključuju i poljoprivreni, komunalni i industrijski otpad.

Sa aspekta svih analiziranih godina istraživanja, u 2019. -oj godini su dobijene maksimalne vrednosti koncentracija Cr (1652 mg/kg), Cu (1296 mg/kg), Zn (830 mg/kg) i Ni (389 mg/kg) na lokaciji S4; kao i Zn (631 mg/kg), Pb (351 mg/kg), Cu (205 mg/kg) i As (90,8 mg/kg) na lokaciji S10. Obe lokacije se nalaze u Tivatskom zalivu sa značajnim uticajima antropogenih aktivnosti [24, 22] (Prilog 2). Generalno se može izvesti zapažanje da su prosečne vrednosti navedenih elemenata, u svakoj od godina ispitivanja, bile veće u odnosu na svoje geohemijske vrednosti. Najviše koncentracije ovih navedenih elementa bile su izmerene na lokacijama S4 i S10 u Tivatskom zalivu (Prilog 2). U pogledu gore navedenih elemenata, njihove najniže koncentracije su generalno zapažene na lokaciji Lipci u Risanskom zalivu, i to na mestima uzorkovanja S15 u 2013. i i S5 u 2019. godini (Prilog 2).

Povišene vrednosti Cr takođe mogu biti izvedene iz antropogenih izvora, ali se mogu objasniti uzimajući u obzir geološki sastav i hidrografiju basena jugoistočnog Jadrana [23, 18]. Prisustvo pojedinih elemenata u tragovima (Cr, Cu, Co, Ni, Sc, V) snažno je povezano sa geologijom sliva, pri čemu se najveće koncentracije javljaju u priobalnim sedimentima duž albanske, crnogorske i južne obale Dalmacije. Ovo područje karakteriše dominantno prisustvo pelitičnih muljevitih sedimenata, koji potiču od rečnih unosa albanskih reka [23]. U priobalnom području jadranske obale koja pripada Albaniji prijavljene su relativno visoke vrednosti Cr u uzorcima morskog sedimenta (u blizini ušća reke Drini u Jadran), koje nisu bile veće u poređenju sa vrednostima Cr u Bokotorskom zalivu. S obzirom da je područje Albanije poznato po nalazištima Cr na jugoistoku sa vulkanogenim nalazištima sulfidnog bakra u severnom delu [18], visoke vrednosti Cr u sedimentu su verovatno rezultat rudarskih aktivnosti i industrijskih ispuštanja velikih količina čvrstih materija u reke koje se potom ulivaju u Jadransko more. Distribucija ovih metala rezultat je ulivanja i drugih albanskih reka, a njihov dalji trend kretanja u Jadranu ka severozapadu (ka Dubroniku) kontrolisan je cirkulacijom vode u smeru suprotnom od kazaljke na satu [23].

Kontaminacija površinskog sedimenta elementima kao što su As, Cd i Hg često je posledica antropogenih aktivnosti (pomorski saobraćaj, brodarske aktivnosti, industrijske, poljoprivredne i druge aktivnosti), ali takođe lako mogu dospeti do priobalnih područja putevima atmosferskog taloženja (taloženjem prašine i lebdećih čestica iz atmosfere) [184, 27, 22]. Zapaženo je da su prosečne vrednosti sadržaja As, za svaku ispitivanu godinu, premašivale geohemijsku prosčenu vrednost u škrljcima (13,0 mg/kg). Sa aspekta godina uključenih u istraživani period, predstavljen je sledeći niz prosečnih vrednosti As: 2013 (13,4 mg/kg) > 2005 (17,4 mg/kg) > 2007 (23,6 mg/kg)

> 2019 (90,9 mg/kg). Dakle, otkriveno je da su najniže vrednosti za As u zalivu dobijene u 2013.-oj, dok su najviše bile u 2019.-oj godini.

Jedno su vrednosti Hg imale opadajući trend tokom datog perioda istraživanja. U poređenju sa vrednostima dobijenim u 2005., 2007., i 2013.-oj godini, a u vezi sa podacima prethodnih istraživanja [22], primećen je značaj pad vrednosti Hg u 2019.-oj godini. Iako se prirodno pojavljuje u Zemljinoj kori, zagađenje Hg je uglavnom indikator ljudskih izvora zagađenja [185].

Visoko toksični metali, poput Cd i Hg, pokazali su vrlo niske koncentracije (0,32 – 0,87 mg/kg, i 0,08 – 0,53 mg/kg, respektivno) u poređenju sa drugim ispitivanim elementima. U sedimentu koji se bio ispitivan u 2007.-oj god., istovremeno je primećen najniži sadržaj Cd (0,32 mg/kg) i najviši sadržaj Hg (0,53 mg/kg). Nasuprot tome, u 2013.-oj godini je zabeležen najviši sadržaj Cd (0,87 mg/kg), dok je najniži sadržaj Hg dobijen u sedimentu iz 2019.-e godine. U pogledu geohemijskih referentnih vrednosti za Cd i Hg (0,30 i 0,40 mg/kg, respektivno), prosečne vrednosti koncentracija Cd bile su iznad referentnih za svaku godinu tokom istraživanog perioda. Prosečne koncentracije Hg u uzorcima analiziranim u 2013. i 2019. -oj godini, bile su niže u odnosu na referentnu vrednost, kao i u odnosu na koncentracije Hg u uzorcima analiziranim u 2005. i 2007.-oj godini (Tabeli 19).

U poređenju sa referentnim nivoima, povišene vrednosti toksičnog teškog metala, Pb u sedimentu, otkrivena je skoro na svim lokacijama uzorkovanja, osim na S5, S15, S20, S39 i S40, sa aspekta razmatranog perioda 2005. – 2019. Ovo je uglavnom uzrokovano ispuštanjima otpadnih voda iz urbanih područja, akumulacijom otpada i spiranjem zemljišta, i taloženjem zagađujućih čestica iz atmosfere [185].

Poređenjem prosečnih vrednosti elemenata u uzorcima sedimenta (Tabeli 19) sa odgovarajućim prosečnim vrednostima elemenata u škriljcima, uočeno je sledeće;

- prosečni sadržaj Hg u uzorcima iz 2005. godine (0,43 mg/kg) bio je blago iznad referentne geohemijske vrednosti za Hg koja iznosi 0,40 mg/kg; nešto veći sadržaj Hg nađen je u uzorcima iz 2007. godine (0,53 mg/kg), dok su vrednosti u 2013. i 2019. godini bile znatno niže od nivoa referentne geohemijske vrednosti, i iznosile 0,19 mg/kg i 0,008 mg/kg, respektivno;
- u 2005. godini, prosečne vrednosti Cu (33,7 mg/kg) i Fe (28503 mg/kg) bile su niže u odnosu na njihovu referentnu vrednost, 45,0 mg/kg i 47200 mg/kg, respektivno, za razliku od koncentracija istih elemenata u 2005.-oj godini koje su bile mnogo više u odnosu na GBV;
- u 2007. godini, primećeno je da su prosečne koncentracije Cd (0,32 mg/kg) i njegove geohemijske vrednosti (0,30 mg/kg) imale gotovo iste vrednosti, dok je u 2013.-oj godini sadržaj Cd imao najveću vrednost (0,87 mg/kg) sa aspekta sveobuhvatnog perioda istraživanja (2005.-2019. god.). Prosečni sadržaj Fe (34724 mg/kg) u uzorcima iz 2007.-e god. bio je ispod GBV vrednosti, dok su preostali elementi u 2007.-oj god., osim Hg, imali dosta veće koncentracije u poređenju sa GBV vrednostima;
- u 2013. godini, prosečne vrednosti koncentracija za Cu (15,6 mg/kg) i Zn (64,6 mg/kg) bile su niže u odnosu na GBV vrednosti (45,0 mg/kg i 95,0 mg/kg, respektivno). U isto vreme, sadržaj Fe (84748 mg/kg) je bio dosta veći od svoje odgovarajuće GBV;

- u istraživanju sprovedenom 2019. godine, pored prosečnog sadržaja Hg, i sadržaj Fe (43594 mg/kg) je takođe bio niži u odnosu na referentnu GBV vrednost. Vrednosti koncentracija drugih analiziranih elemenata u 2019. godini bile su dosta više u poređenju sa referentnim (Tabeli 19). U 2019. -oj godini su zabeležene najniže vrednosti Hg (0,06 mg/kg) i Cd (0,15 mg/kg) na lokacijama S5 i S3, respektivno.

Najniže koncentracije ispitivanih elemenata na lokaciji Lipci ukazuju da nije bilo značajnog unosa iz antropogenih izvora s obzirom da ovaj deo zaliva karakteriše mala gustina naseljenosti i prilivi podzemnih slatkovodnih izvora i kraških reka koje nisu pogođene ljudskim aktivnostima [154]. Iako se ovaj deo zaliva karakteriše nižim stepenom izmene vode sa otvorenim morem usled svoje specifične poluzatvorene konfiguracije, vrlo niske vrednosti ovih elementa mogu se objasniti podzemnim strujama koje utiču na pomeranje sedimenta u okviru zaliva Morinj-Risan [114, 24].

Ako uzmemo u obzir sve lokacije koje pripadaju Risanskom zalivu vezano za period 2005. – 2019. (S5, S15, S30), kao i koncentracije svih ispitivanih elemenata u ovom delu zaliva, može se izvesti zapažanje da su na lokaciji S30 u 2007.-oj godini (Slika 6), svi elementi imali vrednosti iznad svojih GBV, što nije bio slučaj za koncentracije elemenata na lokacijama S5 i S15 (u 2013. i 2019. ojoj godini, respektivno) (Prilog 2). Variranje vrednosti sadržaja metala u istom zalivu može se objasniti vremenskom i prostornom raspodelom površinskih sedimenata, na koje utiče režim morskih struja i aktivnosti talasa koji se menja na sezonskom nivou i utiče više na površinski deo vode, odnosno, veći je uticaj u plitkim vodama zaliva [25].

8. PROCENA ZAGAĐENJA SEDIMENTA ZA 2019. I PERIOD OD 2005. – 2019. GODINE

Indeksi zagađenja se danas široko primenjuju za efikasnu i sveobuhvatnu procenu zagađenja sedimenta teškim metalima i potencijalno toksičnim elementima. Koriste se različite metode proračuna za pokazatelje zagađenja, koji se mogu podeliti u dve grupe: (i) pojedinačni ili individualni indeksi, kod kojih se nivo zagađenja zasniva na izračunavanju za svaki pojedinačni element odvojeno; i (ii) složeni ili kompleksni indeksi, koji opisuju zagađenje sedimenta na sveobuhvatniji način, uzimajući u obzir više od jednog teškog metala ili izračunavaju se kao suma pojedinačnih indeksa.

U ovom istraživanju, iz prve grupe indeksa, korišćeni su: faktor obogaćenja (EF), faktor kontaminacije (C_f) i geoakumulacioni indeks (I_{geo}), dok su iz druge grupe primenjeni: indeks opterećenja zagađenjem (PLI), indeks potencijalnog ekološkog rizika (RI), indeks prosečnog ERM kvocijenta ($MERMQ$), indeks toksičnog rizika (TRI), i indeks ozbiljnosti zagađenja (CSI).

Ovi indeksi međusobno se razlikuju prema načinu izračunavanja, nameni i informacijama koje pružaju. Prema nameni, indeksi C_f i I_{geo} , su korišćeni za procenu kvaliteta tj. nivoa zagađenja sedimenta koje se određuje individualno za svaki od razmatranih teških metala. Pored nivoa zagađenja za svaki metal pojedinačno, primarna svrha proračuna EF indeksa bila je da obezbedi informacije o poreklu zagađenja i da proceni nivo obogaćenja, odnosno, mogući antropogeni unos teških metala.

Za procenu ukupnog obima kontaminacije teškim metalima, korišćeni su indeksi PLI i CSI ; PLI indeks kombinuje uticaj ukupnog broj razmatranih analiziranih teških metala; dok je CSI namenjen za procenu inteziteta akumulacije teških metala. Svrha primene CSI indeksa korisna je prilikom određivanja granice toksičnosti. Za procenu potencijalnog ekološkog rizika od teških metala korišćeni su indeksi poput RI i $MERMQ$; RI za sveobuhvatnu procenu kontaminacije i potencijalnog zagađenja teškim metalima, uzimajući u obzir sinergetsko dejstvo, nivo toksičnosti i ekološku osetljivost teških metala; a $MERMQ$ se pored procene nivoa rizika od zagađenja, primenjuje i za prepoznavanje štetnih efekata teških metala i može dati procenu prioriteta lokacijama od potencijalnih štetnih supstanci (hazarda) [70]. Pored toga, indeksi poput $MERMQ$, CSI i TRI uključuju i štetne biološke efekte i pomažu prilikom procene ekotoksičnosti sedimenta.

Za procenu radiološkog rizika usled izloženosti spoljašnjem ili unutrašnjem zračenju, primenjeni su sledeći spoljašnji hazard indeksi i doze: ekvivalent aktivnosti radijuma (Ra_{eq}), eksterni hazard indeks (H_{ex}), ukupna apsorbovana doza (D), i rizik od nastanka kancera tokom života ($ELCR$). Za predstavljanje mera izlaganja ljudi unutrašnjem zračenju korišćeni su: interni hazard indeks (H_{in}), godišnja efektivna doza ($AEDE$), godišnji ekvivalent gonadne doze ($AGDE$), indeks iskorišćenja aktivnosti (AUI).

8.1. PROCENA EKOLOŠKOG I RADIOLOŠKOG RIZIKA USLED ZAGAĐENJA SEDIMENTA ZA 2019. GODINU

8.1.1. Indeksi zagađenja (EF , I_{geo} , C_f , PLI)

Za procenu kontaminacije sedimenta Bokokotorskog zaliva potencijalno toksičnim elementima (Al, Fe, Mn, Cr, Zn, Ni, Cu, Pb, As, Co, U) u istraživanju u 2019.-oj godini, korišćena su tri individualna indeksa (EF , C_f , I_{geo}) i PLI kao jedan od kompleksnih indeksa. U Tabeli 20 su predstavljene minimalne, maksimalne i prosečne vrednosti EF , C_f , i I_{geo} za jedanaest potencijalno toksičnih elemenata (PTE); dok su vrednosti EF , I_{geo} , kao i za C_f i PLI za navedene elemente na svim lokacijama u zalivu, predstavljene su u Prilozima 3, 4, i 5, respektivno.

Tabela 20. Minimalne, maksimalne i prosečne vrednosti faktora obogaćenja (EF), indeksa geoakumulacije (I_{geo}) i faktora kontaminacije (C_f) potencijalno toksičnih elemenata za sediment zaliva

Sastav sedimenta	EF min	EF max	EF mean	I_{geo} min	I_{geo} max	I_{geo} mean	C_f min	C_f max	C_f mean
Al	0,32	1,07	0,74	-2,13	0,44	-0,11	0,15	0,91	0,70
Fe	1,00	1,00	1,00	-0,68	1,08	0,40	0,42	1,41	0,92
Mn	0,64	3,50	1,44	-0,76	1,65	0,74	0,39	2,10	1,24
Cr	1,35	13,1	3,05	0,12	4,78	1,67	0,72	18,4	3,27
Zn	0,93	7,67	2,70	0,07	3,71	1,58	0,70	8,74	2,62
Ni	0,83	4,07	2,66	-0,59	3,10	1,72	0,44	5,72	2,60
Cu	0,97	20,5	3,28	-0,72	5,43	1,32	0,40	28,8	3,78
Pb	1,73	21,4	4,60	0,38	4,79	2,05	0,87	18,5	3,93
As	0,94	8,07	2,07	0,35	3,39	1,11	0,85	6,99	1,78
Co	0,005	1,84	0,43	-6,98	1,96	-4,34	0,005	2,59	0,47
U	0,36	1,49	0,90	-1,18	0,74	0,18	0,29	1,11	0,80

8.1.1.1. Individualni indeksi zagađenja (EF , C_f , I_{geo})

Faktor obogaćenja (EF)

Vrednosti faktora obogaćenja u opsegu između 0,5 i 1,5 ukazuju na to da je metal u potpunosti prirodnog porekla, dok za vrednosti EF iznad 1,5 sugerise se da je veća verovatnoća da ispitivani element potiče iz antropogenih izvora [74]. Prema rezultatima dobijenih proračunom, prosečne EF vrednosti za ispitivane elemente u sedimentu predstavljene su sledećim nizom:

$$EF : \text{Pb (4,60)} > \text{Cu (3,28)} > \text{Cr (3,05)} > \text{Zn (2,70)} > \text{Ni (2,66)} > \text{As (2,07)} > \text{Mn (1,44)} \\ > \text{Fe(1,00)} > \text{U (0,90)} > \text{Al (0,74)} > \text{Co (0,43)}$$

Prema prosečnim vrednostima faktora obogaćenja (Tabela 20), otkriveno je umereno obogaćenje za Pb, Cu, Cr, čime je naglašeno da su njihove vrednosti očigledan pokazatelj antropogenih izvora i da predstavljaju potencijalni rizik po vodu, sredinu i ekosistem. Manje obogaćenje zapaženo je za Zn, Ni i As, dok za elemente poput Al, Fe, Mn, Co i U, vrednosti EF bile su ispod 1,5 ukazujući na njihovo litogeno poreklo kao dominantan izvor.

Prilikom razmatranja vrednosti elemenata u odnosu na lokacije (Prilog 3), zapaža se da su EF vrednosti dobijene za Cu i Cr bile maksimalne na lokaciji S4, što se definiše kao jako obogaćenje sedimenta ovim metalima ($10 < EF < 25$). Na lokaciji S10, takođe u Tivatskom zalivu, dobijena je maksimalna EF vrednost za Pb, sugerišući istu klasu obogaćenja kao i za slučaj Cr i Cu na S4, odnosno, jako obogaćenje sedimenta ($10 < EF < 25$). Na istoj lokaciji S10, zapaža se umereno obogaćenje sedimenta elementima As, Zn i Cu, što je jasan pokazatelj prisustva antropogenog unosa u ovaj deo zaliva. Visoki nivoi Pb i Zn potiču od premaza i boja za brodove, kao i od sagorevanja goriva koje koriste plovila (čamci, brodovi) u zalivu [186]. Rekreativna i komercijalna pomorska plovila nanose boje i antialgine koji mogu sadržati značajne količine Cu i manje količine Pb [79]. Osim toga, usled prisustva sitnozrnastog sedimenta u ovom delu zaliva (Tabela 16), većina teških metala, bez obzira na njihovo prirodno ili antropogeno poreklo, pokazuje veći afinitet prema finim česticama sedimenta u odnosu na grubu frakciju [3].

U Risanskom zalivu na lokaciji S5 (Lipci), dobijene vrednosti ukazuju na umereno obogaćenje sedimenta sa Mn ($EF < 2$), minorno obogaćenje sa Pb i As ($2 < EF < 3$), dok su vrednosti za preostale elemente pokazale odsustvo do minimalno obogaćenje ($EF < 2$). Na lokaciji S3 (Kumbor), u odnosu na ispitivane elemente, jedino su Pb (10,4) i Zn (2,32) imali povišene EF vrednosti, koje su prema klasifikaciji pokazatelji jakog obogaćenja sedimenta Pb-om i umerenog obogaćenja Mn-om. Najniže EF vrednosti ispitivanih elemenata dobijene su na lokacijama S3 i S5, dok je više metala imalo značajno više vrednosti na lokacijama S4 i S10, koje se prema ovom indeksu mogu klasifikovati kao zagađenijim područjem zaliva. Stoga, na osnovu dobijenih vrednosti faktora obogaćenja za razmatrane elemente, više pažnje treba posvetiti zagađenju prisutnom u blizini područja brodogradilišta (S4) i u blizini lokacije Porto Montenegro (S10) usled povišenih nivoa Cu, Cr, Zn kao i Pb i As.

Geoakumulacioni indeks (I_{geo})

Izračunate vrednosti indeksa geoakumulacije za PTE u sedimentu sa dvanaest lokacija u ispitivanom području, predstavljene su u Prilogu 4. Prosečne vrednosti I_{geo} (Tabela 20) razmatranih elemenata smanjivale su se sledećim redosledom:

$$I_{geo} : \text{Pb (2,05)} > \text{Ni (1,72)} > \text{Cr (1,67)} > \text{Zn (1,58)} > \text{Cu (1,32)} > \text{As (1,11)} > \text{Mn (0,74)} > \\ \text{Fe (0,40)} > \text{Al (-0,11)} > \text{Co (-4,34)}$$

Sa aspekta prosečnih vrednosti, I_{geo} se kretao u rasponu od -4,34 do 2,05, tj. od nezagađenog do jakog zagađenja. Sedimenti je smatran nezagađenim od strane Al i Co ($I_{geo} < 0$), zatim nezagađenim do umereno zagađenim elementima poput Fe, Mn i U ($1 < I_{geo} \leq 2$). Proračunom je utvrđeno da Pb ima najveću prosečnu I_{geo} , što implicira umerenu do jaku kontaminaciju sedimenta ovim elementom u okviru zaliva. Vrednosti Ni, Cr, Zn, Cu i As klasifikovali su sediment zaliva kao umereno zagađenim ovim metalima ($1 < I_{geo} < 2$).

Sa aspekta vrednosti dobijenih na različitim lokacijama (Prilog 4), smatra se da su sedimenti značajno zagađeni samo na dve lokacije: na S4 (izuzetno zagađen sa Cu (5,43), jako do izuzetno

zagađen sa Cr (4,78), i jako zagađen sa Zn (3,71) i Ni (3,10); i na S10 (ako do izuzetno zagađen sa Pb (4,79) i jako zagađen sa As (3,39). Na lokaciji S3, svi razmatrani elementi u sedimentu imali su vrednosti u opsegu nezagađenog do umereno zagađenog nivoa, osim Pb čije je prisustvo ukazivalo na jaku kontaminaciju sedimenta ($3 < I_{geo} < 4$). Osim Mn čija je vrednosti ukazivala na umereno zagađenje sedimenta Na lokaciji S5 ($1 < I_{geo} < 2$), nije bilo značajnih doprinosa drugih elemenata. Nije bilo izraženog vezivanja i raspodele PTE na lokacijama S3 (siliklastičano dominantan sediment) i na S5 (karbonatno dominantan sediment), što je očekivano u skladu sa fizičko-hemijskim parametrima sedimenta (Tabela 16).

Faktor kontaminacije (C_f)

Kako bi se izvršila procena nivoa kontaminacije svakog elementa u odnosu na referentne geohemijske vrednosti (GBV), uveden je faktor kontaminacije (C_f) koji obuhvata razlike između referentnih vrednosti i onih u uzorku za svaki ispitivani metal.

Prosečne vrednosti faktora kontaminacije, C_f (Tabela 20) potencijalno toksičnih elemenata, predstavljene su sledećim nizom:

$$C_f: \text{Pb (3,93)} > \text{Cu (3,78)} > \text{Cr (3,27)} > \text{Zn (2,62)} > \text{Ni (2,60)} > \text{As (1,78)} > \text{Mn (1,24)} \\ > \text{Fe (0,92)} > \text{U (0,80)} > \text{Al (0,70)} > \text{Co (0,47)}$$

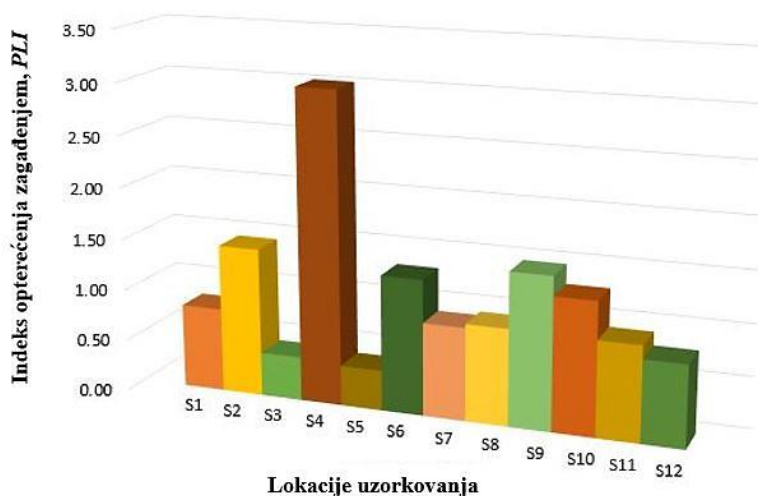
Prosečne vrednosti C_f svih ispitivanih analiziranih elemenata varirale su između 0,47 i 3,93 (Tabela 20), što može okarakterisati da je sediment generalno bio nisko do umereno kontaminiran. Osim na lokacijama S4 i S10, vrednosti faktora kontaminacije razmatranih elemenata nisu mnogo varirali u okviru zaliva (Prilog 5) i bile su u klasi niskog do umerenog zagađenja sedimenta.

Izračunate vrednosti C_f faktora za Pb (0,87 – 18,5), Cu (0,40 – 28,8), i Cr (0,72 – 18,4) ukazale su na vrlo visok stepen kontaminacije, dok su vrednosti za Zn (0,70 – 8,74), As (0,85 – 6,99) i Ni (0,44 – 5,72) pokazale značajan stepen kontaminacije. Vrednosti C_f za druge elemente dobijene su i klasi niskog do umerenog nivoa kontaminacije, sugerišući da vrednosti ovih elemenata u sedimentu zalivu ne predstavljaju rizik ili zabrinutost na vodeno okruženje.

Najveći stepen kontaminacije u zalivu otkriven je na dve lokacije: na S4 za elemente Cu, Cr, Zn, Ni i Pb, kao i na lokaciji S10 za Pb, Zn i As. Vrednosti faktora C_f za Cu, Cr, Zn, Ni i Pb na lokaciji S4, i za Pb, Zn i As na lokaciji S10, bile su u opsegu $3 \leq C_f < 6$), ukazujući na značajan nivo kontaminacije. Ovakva zapažanja su u skladu sa zapažanjima izvedenim prethodno razmatranih indeksa a uzimajući u obzir razlike koje proističu iz različitog načina izračunavanja. Prisustvo značajno povišenih vrednosti potencijalno toksičnih elemenata na ove dve lokacije implicira da navedeni elementi mogu imati slične izvore usled antropogenih aktivosti poput reparacije brodova i drugih morskih plovila, iskopavanja grita i peska na lokaciji S4. Druga lokacija po povišenom nivou zagađujućih materija u sedimentu, S10, nalazi se u blizini najgušće naseljenog primorskog grada unutar zaliva sa velikom lukom, lučkim saobraćajem, nekadašnjim institutom za remont brodova, obližnjim aerodromom i poljoprivrednim zemljištem, kao što je prethodno već navedeno [27]. Osim toga, treba napomenuti da se obe lokacije (S4 i S10) nalaze u istom, centralnom Tivatskom zalivu. Usled značajnog rizika po sediment i vodeni ekosistem, posebno u području lokacija brodogradilišta Bijela i Porto Montenegro, ispitivano područje Tivatskog zaliva identifikovano je kao prioritet za monitoring životne sredine u Bokokotorskom zalivu [26].

8.1.1.2. Kompleksni indeksi zagađenja (*PLI*)

Indeks opterećenja zagađenjem (*PLI*) primenjen je za sveobuhvatnu procenu zagađenja sedimenta kombinujući uticaje svih 11 potencijalno toksičnih elemenata. Izračunate *PLI* vrednosti na svim lokacijama nalaze se u Prilogu 5. Prostorna raspodela vrednosti ovog indeksa u zalivu prikazana je na Slici 32.



Slika 32. Prostorna raspodela *PLI* vrednosti u površinskom sedimentu zaliva

Opadajući trend prosečnih *PLI* vrednosti predstavljen je sledećim redosledom u odnosu na lokacije uzorkovanja:

$$PLI : S4 (3,02) > S9 (1,47) > S2 (1,44) > S6 (1,31) > S10 (1,29) > S8 (0,94) > S11 (0,92) \\ > S7 (0,90) > S1 (0,81) > S12 (0,80) > S3 (0,42) > S5 (0,39)$$

Prema vrednostima prikazanih u Prilogu 5, najviša vrednost *PLI* indeksa dobijena je za lokaciju S4 (3,02), dok su uzorci sa S9, S2 i S10 imali približno slične vrednosti (1,47; 1,44; 1,31 i 1,29, respektivno). Indeks *PLI* ukazao je na lokacije S5 i S3, kao delove zaliva sa minimalnim *PLI* vrednostima, 0,39 i 0,42, respektivno. Na osnovu kriterijuma iz literature [83, 94], *PLI* vrednosti u rasponu od 2 do 10 ukazuju na jako zagađenje, što je primećeno na S4, dok je umereno zagađenje ($1 < PLI \leq 2$) bilo prisutno na S2, S6, S9 i S10. Izračunate *PLI* vrednosti koje se odnose na uzorke sedimenta sa lokacija S1, S3, S5, S7, S8, S11 i S12, klasifikovani su kao nezagađeni.

Intenzivno zagađenje sedimenta potencijalno toksičnim elementima pronađeno je u blizini bivšeg pogona za remont i popravku brodova (S4), gde su glavni uticaji na životnu sredinu povezani sa antikorozivnim radovima na brodovima (upotreba sredstava za uklanjanje starih boja i otpada koji se nakupljaju), upotrebom boja, hemijskih sredstava za pranje i prihvatanje i rukovanje zaueljnog otpada i kaljužnih voda iz brodova [121]. Treba napomenuti da je u toku sanacija i remedijacija tla već oko godinu dana ili dve do sada, uz uklanjanje ogromne količine grita koji je sakupljan godinama (pretpostavlja se da ga ima oko 60 000 t). Grit je otpad koji je

nastao usled peskarenja i skidanja boja sa brodova. Vrlo je verovatno da je tokom procesa prepakivanja ili utovara došlo do rasipanja grita, naročito u vetrovitom i kišovitom zimskom periodu su bili izraženi. Stoga dobijene vrednosti i rezultati očigledno ukazuju da je došlo do rasipanja grita nazad u more.

Umereno zagađenje sedimenta primećeno je u blizini primorskih gradova Kotor (S9), Herceg Novi (S9), Risna (S6) i Tivta (S10), usled prisustva antropogenih aktivnosti kao komponenti antropogenog zagađenja na ovim lokacijama [3]. Umereno zagađenje na lokacijama S6 (Risan) i S9 (Kotor) može se pripisati procesima razgradnje organske materije koja se akumulirala u sedimentu, kao rezultat visoke biološke produktivnosti i terestrijalnih unosa [24]. Uopšteno, smanjenje *PLI* vrednosti se primećuje sa povećanjem udaljenosti od izvora zagađenja, što potvrđuje da lučke i brodarske aktivnosti, gradske otpadne vode predstavljaju glavne izvore zagađenja sedimenta u lokalnim područjima Bokokotorskog zaliva.

8.1.2. Radiološki indeksi rizika (R_{eq} , D , $AEDE$, H_{in} , H_{ex} , $AGDE$, AUI , $ELCR$)

U okviru istraživanja sprovedenom u 2019.-oj godini, za procenu radiološkog rizika sedimenta Bokokotorskog zaliva, korišćeni su indeksi R_{eq} , D , $AEDE$, H_{in} , H_{ex} , $AGDE$, AUI i $ELCR$. Jednačine za izračunavanje ovih indeksa (20) – (29), koristile su uglavnom koncentracije aktivnosti primordijalnih radionuklida ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , kao i tehnogenog ^{137}Cs (za izračunavanje jačine apsorbovane doze, D). Dobijene vrednosti navedenih indeksa prikazane su u Tabeli 21.

Ekvivalent aktivnosti radijuma (R_{eq}) izračunava se pomoću relacije (21), gde se uzima u obzir kombinovani uticaj ^{226}Ra , ^{232}Th , i ^{40}K . Koncept ovog indeksa zasnovan je pretpostavci da 370 Bq/kg ^{226}Ra , 259 Bq/kg ^{232}Th i 4810 Bq/kg ^{40}K daju jednake jačine doza gama zračenja. Koncentracije aktivnosti primordijalnih radionuklida ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K označene su kao A_{Ra} , A_{Th} , i A_{K} , respektivno. Dobijene vrednosti indeksa R_{eq} varirale su od 28 do 155 Bq/kg, sa prosečnom vrednošću od 115 Bq/kg. Ove vrednosti su daleko ispod maksimalno dozvoljene R_{eq} vrednosti od 370 Bq/kg [12].

Iz jednačine (23), procenjuje se brzina apsorbovane doze u vazduhu na 1 m iznad površine tla (D). Faktor korekcije 0,1234 u jednačini (23) za koncentracije aktivnosti ^{137}Cs (A_{Cs}), preuzeta je iz literature [99, 187, 100]. Vrednosti indeksa D mogu se takođe konvertovati u vrednosti godišnje efektivne doze, $AEDE$, iz jednačine (24), primenom koeficijenta konverzije doze apsorbovane u vazduhu (0,7 Sv/Gy), vremena okupiranosti na otvorenom (8760 h/y) i faktora okupiranosti na otvorenom (0,2). Prosečne vrednosti D (55 nGy/h), kao i $AEDE$ indeksa (63 $\mu\text{Sv/y}$), nešto su niži od svetskih prosečnih vrednosti od 57 nGy/h i 70 $\mu\text{Sv/y}$, respektivno.

Za bezbednu i sigurnu upotrebu ispitivanog sedimenta kao građevinskog materijala u svrhu izgradnje stambenih prostora, vrednost internog (H_{in}) i eksternog hazard indeksa (H_{ex}) trebali bi da zadovolje uslov $H_{in} \leq 1$, kako bi se otklonila mogućnost radiološke opasnosti po ljude. Sve vrednosti eksternog hazard indeksa, H_{ex} izračunate prema jednačini (22) i internog hazard indeksa, H_{in} , izračunate su prema jednačini (27), bile su ispod vrednosti kriterijuma.

Rezultati indeksa godišnjeg ekvivalenta gonadne doze ($AGDE$) takođe su date u Tabeli 21. Ovaj indeks predstavlja meru ekvivalenta doze koji prime polne žlezde (reproduktivni organi stanovništva), a proizilazi iz prisustva specifičnih aktivnosti prirodnih radionuklida ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K . Ukoliko izuzemo uzorke sa lokacije S3 ($AGDE = 0,09$ mSv/y) i S5 ($AGDE = 0,20$ mSv/y), vrednosti $AGDE$ za preostale uzorke kretale su se u rasponu 0,33 – 0,53 mSv/y. Ove vrednosti su

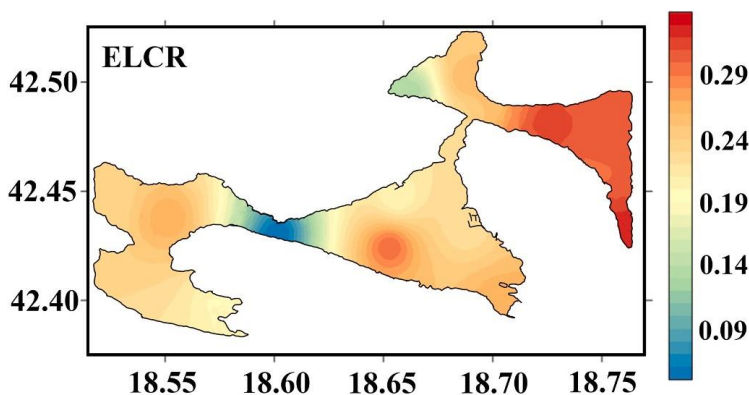
bile više od svetske *AGDE* vrednosti od 0,3 mSv/y [12]. Da li se ispitivani sediment može koristiti kao građevinski materijal ili ne, zavisi od vrednosti indeksa iskorišćenja aktivnosti vrednosti (*AUI*). Maksimalna dobijena vrednost *AUI* od 0,88 je dosta niža od 2, što je preporučena vrednost. Stoga se ovi sedimenti mogu bezbedno koristiti kao građevinski materijal.

Tabela 21. Radiološki indeksi rizika

Lokacije uzorkovanja sedimenta	$R_{a_{eq}}$ (Bq/kg)	D (nGy/h)	AEDE, (μ Sv/y)	H_{in}	H_{ex}	AGDE, (mSv/y)	AUI	ELCR $\times 10^3$
S1	111	54	0,066	0,36	0,30	380	0,64	0,23
S2	125	61	0,075	0,38	0,34	428	0,68	0,26
S3	28	13	0,016	0,09	0,07	94	0,16	0,06
S4	95	47	0,058	0,30	0,26	334	0,47	0,20
S5	63	29	0,036	0,22	0,17	204	0,44	0,13
S6	127	60	0,074	0,41	0,34	423	0,78	0,26
S7	155	75	0,091	0,49	0,42	528	0,88	0,32
S8	148	71	0,087	0,47	0,40	502	0,86	0,31
S9	154	75	0,091	0,48	0,42	527	0,86	0,32
S10	108	51	0,063	0,34	0,29	361	0,65	0,22
S11	137	67	0,082	0,42	0,37	472	0,74	0,29
S12	129	62	0,076	0,40	0,35	439	0,71	0,27

Rizik od nastanka kancera tokom života (*ELCR*) se procenjuje pomoću jednačine (26). Za ovu procenu, koristi se vrednost faktora rizika (*RF*) za izloženost javnosti od $0,05 \text{ Sv}^{-1}$, dok se 70 godina pretpostavlja kao prosečni vek trajanja života (*DL*). Tabela 21 rezimira izračunate vrednosti *ELCR*, koje su kretale od $0,06 \times 10^{-3}$ do $0,32 \times 10^{-3}$, sa prosečnom vrednošću od $0,24 \times 10^{-3}$, što je nešto niže od svetske prosečne vrednosti od $0,29 \times 10^{-3}$ [12]. Treba napomenuti da postoji nekoliko uzoraka koji blago premašuju ovu vrednost. Slika 32 prikazuje prostornu distribuciju vrednosti *ELCR* (10^3) u istraživanom području.

S obzirom da na *ELCR* vrednosti u ovom istraživanju najviše utiču koncentracije aktivnosti primordijalnih radionuklida, dobijena prostorna raspodela na Slici 33 prilično je slična onoj koja je dobijena raspodelom pojedinačnih primordijalnih radionuklida (Slika 31). Može se videti da kako je udaljenost od otvorenog mora veća, veće su i *ELCR* vrednosti. Stoga je u unutrašnjosti Bokotorskog zaliva veća sklonost i mogućnost akumulacije radionuklida.



Slika 33. Mapa prostorne distribucije *ELCR* ($\times 10^3$) usled prisustva radionuklida u sedimentu Bokotorskog zaliva

8.2. PROCENA EKOLOŠKOG RIZIKA ZA SEDIMENT ZALIVA U PERIODU OD 2005. DO 2019. GODINE

Za sveobuhvatnu procenu zagađenja teškim metalima (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) u površinskom sedimentu u periodu istraživanja u koje su uključene 2005., 2007., 2013. i 2019. godina, korišćeno je pet kompleksnih indeksa (*PLI*, *RI*, *MERMQ*, *CSI* i *TRI*), i C_f kao individualni indeks. Zbog nepoznatih prirodnih nivoa ispitivanih elemenata u sedimentu Bokokotorskog zaliva, procena zagađenja sedimenta na ovom području izvršena je u odnosu na prosečne vrednosti škrljaca [78] korišćene kao referentne geohemijske vrednosti. Za ovaj deo istraživanja koji pokriva uporednu analizu zagađenja sedimenta, korišćena su dva široko prihvaćena indeksa poput C_f i *PLI*. Indeks *PLI* predstavlja broj koliko puta vrednost sadržaja teških metala u sedimentu prevazilazi prosečnu prirodnu geohemijsku vrednost i daje sumarnu indikaciju ukupnog nivoa toksičnosti teških metala u određenom uzorku.

Kako bi se pratio uticaj navedenih teških metala na sedimente i biotu iz zaliva i procenio ekotoksikološki rizik, izračunati su *RI*, *MERMQ*, *TRI*, *CSI*. Indeksi poput *MERMQ*, *TRI* i *CSI* se oslanjaju na smernice za kvalitet sedimenta (SQG) i primenjuju skupove podataka u cilju procene moguće toksičnosti površinskog sedimenta. Vrednosti indeksa na svim lokacijama u ispitivanom periodu prikazani su u Prilogu 6 (za C_f i *PLI*) i Prilogu 7 (*RI*, *MERMQ*, *CSI*, *TRI*).

8.2.1. Individualni indeksi (C_f)

U Tabeli 22 su predstavljene minimalne, maksimalne i prosečne vrednosti faktora kontaminacije (C_f) za ispitivane teške metale u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva u periodu 2005 – 2019.godine. Vrednosti C_f za osam teških metala u uzorcima sedimenta sa ispitivanih četrdeset lokacija, varirale su u rasponu od 0,15 do 28,8. Među vrednostima sa svih lokacija u ispitivanom periodu, najniže i najviše vrednosti dobijene su u 2019.-oj godini, pri čemu je najniža bila za Hg na lokaciji S3, a najviša za Cu na S5.

Za celokupan period ispitivanja, većina prosečnih C_f vrednosti elemenata bila je veća od 1. Prosečne C_f vrednosti elemenata u ispitivanom periodu, pokazale su da je kvalitet sedimenta uglavnom varirao od klase niske ($C_f < 1$) do umerene ($1 \leq C_f < 3$) kontaminacije i to sledećim redosledom:

2005 : Pb (2,47) > Cr (1,81) > Ni (1,59) > Cd (1,49) > As = Zn (1,34) > Hg (1,07) > Cu (0,75)

2007 : Pb (2,33) > Cr (2,10) > As (1,81) > Ni (1,77) > Hg (1,33) > Zn (1,24) > Cd (1,07)
> Cu (1,03)

2013 : Cd (2,91) > Cr (1,76) > Pb (1,34) > Ni (1,24) > As (1,03) > Zn (0,68) > Hg (0,47)
> Cu (0,35)

2019 : Pb (3,93) > Cu (3,78) > Cr (3,27) > Zn (2,62) > Ni (2,60) > As (1,70) > Cd (1,61)
> Hg (0,20)

Prosečne C_f vrednosti u 2005. i 2007. godini, bile su opsegu niske ($C_f < 1$) do umerene kontaminacije ($1 \leq C_f < 3$); niska kontaminacija za Cu, a umerena kontaminacija za preostale teške metale, odnoseći se na obe godine ispitivanja. Nisu zapažene bitnije razlike u C_f vrednostima elemenata u odnosu na lokacije; takođe su bile u klasi niske do umerene kontaminacije za većinu elemenata na većini lokacija, sa izuzetkom As (3,08 na S40 i 5,85 na S28) i Pb (5,68 na S38 i 7,25 na S28) koji su bili u kategoriji značajne i vrlo visoke kontaminacije sedimenta, respektivno.

U 2013. godini, prosečne C_f vrednosti kretale su se u rasponu niske ($C_f < 1$) do umerene kontaminacije ($1 \leq C_f < 3$); niska kontaminacija sedimenta usled prisustva Cu, Hg i Zn, a umerena kontaminacija za As, Cd, Cr, Ni i Pb. Govoreći o vrednostima C_f na ispitivanim lokacijama, može se reći da je situacija bila ista kao u 2005. i 2007. godini, odnosno, vrednosti su klasifikovale sediment u klasi niske do umerene kontaminacije za većinu elemenata na većini lokacija, osim za Cr na lokaciji S23 (4,20) u Tivatskom zalivu, gde je sediment bio u klasi značajne kontaminacije.

U 2019. godini dobijene su ujedno najviše i najniže prosečne C_f vrednosti ispitivanih elemenata: došlo je do značajne kontaminacije sedimenta usled prisustva Pb (3,93) > Cu (3,78) > Cr (3,27), i umerene kontaminacije usled Zn (2,62) > Ni (2,60) > As (1,70) > Cd (1,61). Najniža prosečna C_f vrednost za celokupni period ispitivanja dobijena je u 2019.-oj godini za Hg (0,20) (Tabela 22). Osim na lokacijama S4 i S10, vrednosti C_f na preostalim lokacijama bile su generalno u klasi niskog ili umerenog zagađenja. Zapaža se značajno do vrlo visoko zagađenje na lokaciji S4 za elemente Pb (4,67), Ni (5,72), Zn (8,74), Cr (18,4) i Cu (28,8), i na lokaciji S10 za Cu (4,56), As (6,99), Zn (6,64) i Pb (18,5) (Prilog 6). Ovakve vrednosti očigledno ukazuju na prisustvo antropogenih izvora kontaminacije u uzorcima sedimenta sa lokacija S4 i S10 [31, 22], usled odlaganja otpada koji sadrži metale.

Tabela 22. Faktor kontaminacije (C_f) i indeks opterećenja zagađenjem (PLI) teških metala u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva u periodu 2005.–2019.

	Faktor kontaminacije (C_f)								PLI
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	
Godina 2005									
min	0,79	0,72	1,21	0,42	0,40	1,01	0,84	0,48	0,91
max	3,08	2,33	2,50	1,17	2,88	2,23	5,68	2,53	1,96
mean	1,34	1,49	1,81	0,75	1,07	1,59	2,47	1,34	1,31
Godina 2007									
min	0,86	0,58	0,99	0,32	0,28	0,54	1,02	0,54	0,85
max	5,85	1,75	3,26	1,82	2,18	2,97	7,25	2,23	2,09
mean	1,81	1,07	2,10	1,03	1,33	1,77	2,33	1,24	1,38
Godina 2013									
min	0,81	1,33	0,54	0,03	0,21	0,32	0,75	0,28	0,37
max	1,43	3,33	4,20	0,59	0,70	1,67	2,73	1,12	1,42
mean	1,03	2,91	1,76	0,35	0,47	1,24	1,34	0,68	0,97
Godina 2019									
min	0,85	0,50	0,72	0,40	0,15	0,44	0,87	0,70	0,61
max	6,99	2,93	18,4	28,8	0,28	5,72	18,5	8,74	4,36
mean	1,78	1,61	3,27	3,78	0,20	2,60	3,93	2,62	1,63

8.2.2. Kompleksni indeksi (PLI , RI , $MERMQ$, TRI , CSI)

Indeks opterećenja zagađenjem (PLI)

Vrednosti $PLI < 1$ impliciraju postojanje zagađenja, dok $PLI > 1$ ukazuju na to da nema zagađenja [188, 99]. U Prilogu 6 su prikazane PLI vrednosti za svako mesto uzorkovanja u ispitivanom periodu. Najniža prosečna PLI vrednost (0,97) dobijena je u 2013.-oj godini, a najviša (1,63) u 2019.-oj godini (Tabela 22). Prosečne PLI vrednosti dobijene u 2005.-oj i 2007.-oj godini bile su međusobno slične, 1,31 i 1,38, respektivno.

Sa aspekta PLI vrednosti izračunatih za različite lokacije (Prilog 6), može se videti da su izuzetno visoke vrednosti dobijene u 2019. godini na dve lokacije u Tivatskom zalivu, S4, brodogradilište Bijela i S10, Porto Montenegro (4,36 i 2,69, respektivno). Najniže PLI vrednosti dobijene su u Risanskom zalivu na lokaciji Lipci, i to na S5 (0,61) u 2019.-oj godini, i na S15 (0,37) u 2013.-oj godini. Vrednosti dobijene u 2005. i 2007.-oj godini bile su u rasponu od 0,91 – 1,96 i od 0,85 – 2,09, respektivno, što pokazuje sličan trend.

U 2005. i 2007.-oj godini, vrednosti PLI ukazuju da su neke od najmanje zagađenih lokacije bile S33, S39, S40 (2005.god.) i S25 i S32 (2007. god.). Preostale lokacije ovih godina bile su u klasi umerenog zagađenja, osim S28 u 2007.-oj godini ($PLI = 2,08$) koja je u klasi umerenog-djakog zagađenja.

U 2013.-oj godini, dobijene su uglavnom vrednosti $PLI \leq 1$, osim na četiri lokacije: S18, S19, S23 i S24, sa vrednostima koje su bile između 1,10 i 1,42. Najniža PLI vrednost je dobijena u 2013.-oj godini na lokaciji S15, Lipci (0,37).

Takođe, u 2019.-oj godini, uzorci površinskog sedimenta su klasifikovani kao nezagađeni na lokacijama S3 i S5 (0,76 i 0,61) i umereno zagađeni na S1, S2, S6–S9, S11, S12, osim na

lokacijama S10 (2,69) i S4 (4,36) gde je sediment bio umereno do visoko zagađen, respektivno (Prilog 6).

Prostorna distribucija vrednosti *PLI* indeksa u odnosu na ispitivane lokacije u Bokokotorskom zalivu prikazana je na Slici 33a. Niske *PLI* vrednosti na lokacijama S3, S5 i S15 nisu podrazumevale značajan doprinos iz antropogenih izvora. Uopšteno, sve *PLI* vrednosti u datom periodu ispitivanja bile su rasponu od 0,37 do 4,36; što je potvrdilo da je sediment zaliva umereno zagađen ispitivanim teškim metalima, sa najvećim zagađenjem u Tivatskom zalivu [3, 24, 22].

Indeks potencijalnog ekološkog rizika (*RI*)

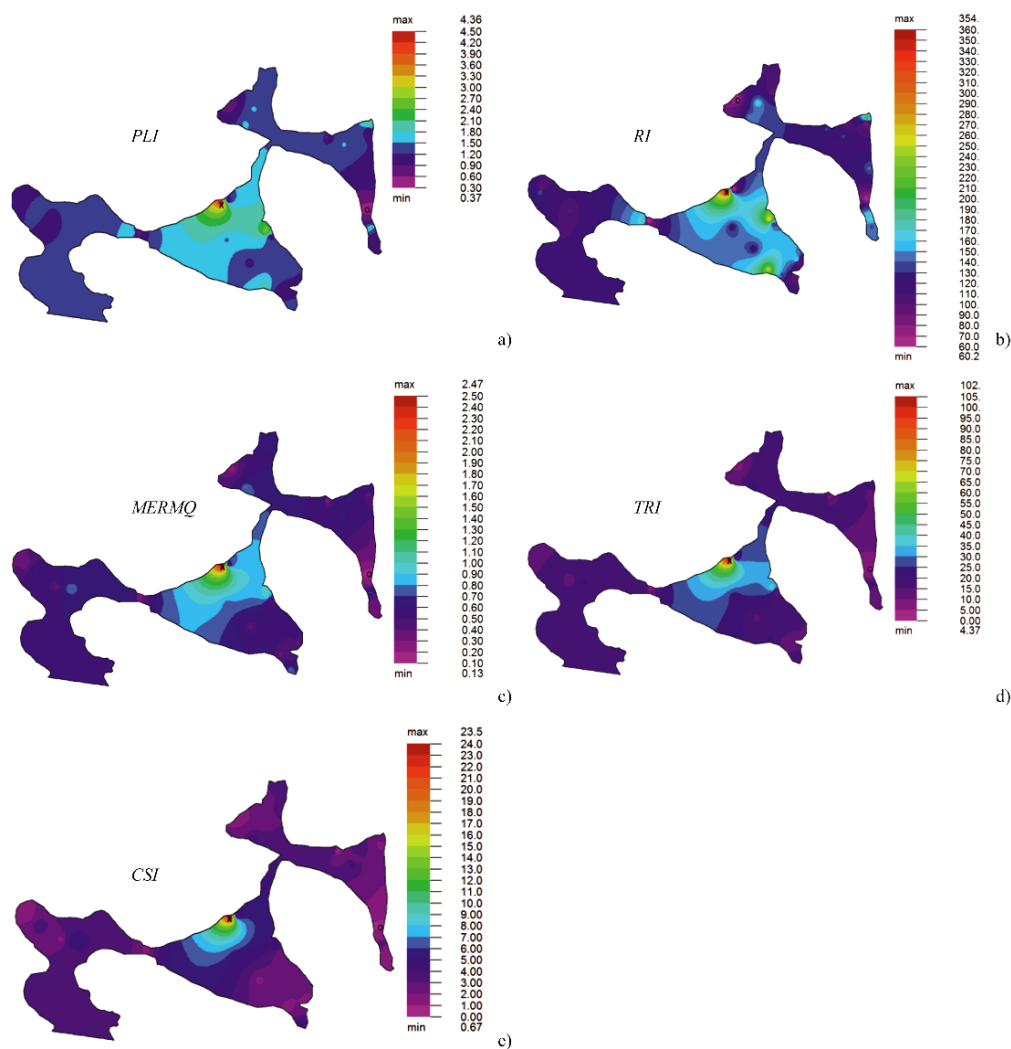
U skladu sa kriterijumima za indeks potencijalnog ekološkog rizika, procenjivan je kvalitet sedimenta u zalivu. Na osnovu dobijenih *RI* vrednosti, uočeno je da su uzorci sedimenta na većini ispitivanih lokacija pokazali pretežno nizak ekološki rizik ($RI < 150$). Umereni rizik ($150 \leq RI < 300$) dobijen je uzorcima na sledećim lokacijama: S10 u 2019.-oj godini, zatim, S18, S19, S23 u 2013.-oj godini, kao i na S28, S30, S31 u 2007.-oj godini, i S34, S38 u 2005.-oj godini. Najviša *RI* vrednost (354) dobijena je na lokaciji S4 u 2019.-oj godini u neposrednoj blizini brodogradilišta, ukazujući na značajan ekološki rizik ($300 \leq RI < 600$). Ovakve vrednosti indeksa *RI* mogu predvideti uticaj teških metala na ekosistem sedimenta sa značajnim negativnim posledicama [82]. Nasuprot tome, najniže vrednosti *RI* dobijene su na lokaciji Lipci u Risanskom zalivu, i to na S5 (60,2) u 2019.-oj, i S15 (64,6) u 2013.-oj godini (Prilog 7). Dakle, maksimalne (354) i minimalne vrednosti *RI* (60,2) dobijene su u uzorcima iz 2019. godine (Tabela 23).

Tabela 23. Potencijalni ekološki rizik (*RI*), prosečni ERM kvocijent (*MERMQ*), indeks toksičnog rizika (*TRI*), i indeks jačine zagađenja (*CSI*) u morskom sedimentu zaliva u 2005., 2007., 2013., i 2019.-oj godini

Godine istraživanja	<i>RI</i>	<i>MERMQ</i>	<i>TRI</i>	<i>CSI</i>
Godina 2005				
min	80,8	0,38	11,7	1,46
max	241	0,70	21,2	3,12
mean	130	0,51	15,3	2,17
Godina 2007				
min	66,4	0,29	9,50	0,95
max	191	0,80	24,7	4,26
mean	135	0,58	17,6	2,57
Godina 2013				
min	64,6	0,13	4,37	0,67
max	166	0,50	16,9	2,37
mean	136	0,37	11,2	1,64
Godina 2019				
min	60,2	0,23	6,81	1,12
max	354	2,47	102	23,5
mean	135	0,79	25,8	5,28

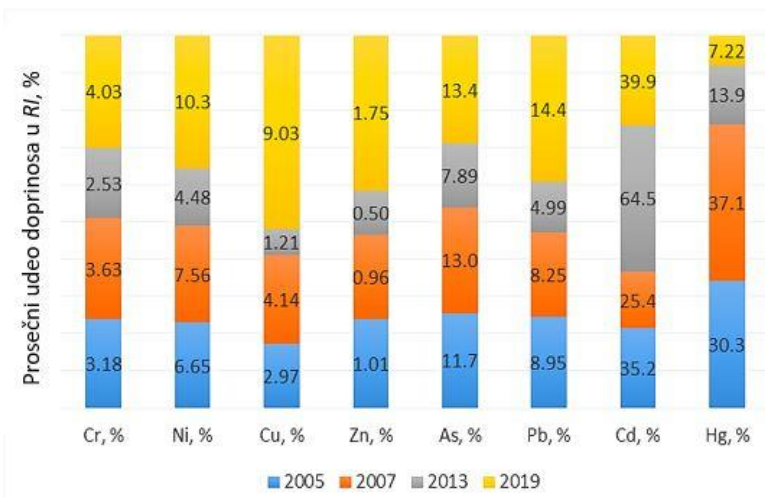
Na osnovu dobijenih vrednosti *RI* u sedimentu (Prilog 7), i u skladu sa kriterijumima, može se primetiti da je potencijalni ekološki rizik za ekosistem ovog zaliva generalno klasifikovan kao

„nizak do umeren“ u pogledu elemenata ispitivanih u periodu od 2005. do 2019. godine (Slika 34b).



Slika 34a-e. Prostorna distribucija *PLI*, *RI*, *MERMQ*, *TRI* i *CSI* vrednosti koje se odnose na lokacije u Bokotorskom zalivu u periodu od 2005. do 2019. godine

Prosečan doprinos pojedinačnih metala u proceni potencijalnog ekološkog rizika pomoću indeksa *RI*, predstavljen je sledećim redosledom: $Cd > Hg > As > Pb > Ni > Cu > Cr > Zn$, a predstavljen na Slici 35. Elementi *Cd* i *Hg* bili su takođe na vrhu liste rizika u nedavno objavljenim studijama procene ekološkog rizika [189, 190, 191, 84]. Ovim istraživanjem je stoga, u smislu procene rizika po životnu sredinu, otkriveno da je *Cd* metal sa najvećim doprinosom u indeksu rizika za period 2005. – 2019., dok se doprinos *Hg* očigledno smanjio u poslednjih nekoliko godina.



Slika 35. Prosečni procentualni doprinos odabranih teških metala u okviru *RI*, za 2005., 2007., 2013., 2019. godinu

Indeks prosečnog ERM kvocijenta (*MERMQ*)

U skladu sa SQG, izračunate vrednosti *MERMQ* mogu predvideti toksičnost sedimenta i mogućnost negativnog, odnosno, štetnog uticaja teških metala na sediment i i morsku sredinu zaliva [192, 2].

Prema klasifikaciji prioriteta, u zalivu nije bilo lokacija sa vrednostima *MERMQ* $\leq 0,1$ koje ukazuju na nizak prioritet rizika. Dobijene vrednosti generalno su bile između 0,13 i 1,00 sa rastućim trendom u periodu idući od 2005. ka 2019. (Prilog 7), što je ukazivalo da su sedimenti bili u kategoriji srednje-niskog do srednje-visokog prioriteta sa 21 do 49 % verovatnoće toksičnosti sedimenta.

U 2005.-oj godini, uzorci sa povišenim vrednostima *MERMQ* bili su na lokacijama S34, S35 i S38 sa vrednostima između 0,58 i 0,70. što svrstava sedimente ovih lokacija u kategoriju srednje-visokog prioriteta sa verovatnoćom toksičnosti sedimenta od 49 %. Uzorci sa preostalih lokacija bili su u kategoriji srednje-niskog prioriteta sa verovatnoćom toksičnosti sedimenta od 21 %.

Iz Priloga 7, može se videti da je većina uzoraka u 2007.-oj godini imala veće *MERMQ* vrednosti u odnosu na *MERMQ* vrednosti u 2005.-oj godini. Izuzev dve lokacije u 2007.-oj godini, S29 (0,34) i S32 (0,29) koje su bile u kategoriji srednje-niskog prioriteta, sedimenta sa preostalih lokacija imali su *MERMQ* vrednosti u rasponu od 0,60 do 0,80, što je ukazivalo da su bili u kategoriji srednje-visokog prioriteta.

MERMQ vrednosti u 2013.-oj godini bile su u rasponu od 0,13 do 0,53 sa verovatnoćom toksičnosti od 21 %, u kategoriji srednje-niskog prioriteta.

U 2019.-oj godini, *MERMQ* vrednosti bile su u kategoriji srednje-visokog prioriteta za sedimente na devet lokacija (S1, S2 i S6–S12), i srednje-niskog prioriteta za sedimente na lokacijama S3 i S4.

Najviše *MERMQ* vrednosti od 2,47 dobijene su u sedimentu na lokaciji S4. Na osnovu kriterijuma, kvalitet sedimenta na S4 u blizini brodogradilišta svrstan je u kategoriju visokog prioriteta i ukazuje na verovatnoću toksičnosti od 76 %. Odatle, morska sredina na ovom području

može biti vrlo toksična sa štetnim posledicama na biotu. Prostorna distribucija *MERMQ* vrednosti u zalivu predstavljena je na Slici 34c.

Indeks toksičnog rizika (*TRI*)

Na osnovu SQG skupa vrednosti *TEL/PEL* [89], *TRI* je korišćen za kategorizaciju uzoraka sedimenta u zalivu u pogledu verovatnoće toksičnosti. Prikazana je prostorna distribucija indeksa toksičnog rizika (*TRI*) na Slici 34d, pokrivajući sva mesta uzorkovanja u zalivu za period ispitivanja od 2005 do 2019. godine. Vrednosti *TRI* za ovaj period dobijene su u sledećim rasponima: 2005 (11,7 do 21,2); 2007 (9,50 do 24,7); 2013 (4,37 to 16,2); 2019 (6,81 do 102). U periodu ispitivanja, vrednosti *TRI* su se uglavnom kretale od niskog ($5 < TRI \leq 10$) do značajnog toksičnog rizika ($15 < TRI \leq 20$).

Vrlo visoke vrednosti ($TRI > 20$) u 2005.-oj godini, primećene su u uzorcima sedimenta na dve lokacije S34 (20,2) i S38 (21,2), gde postoji vrlo visok rizik od toksičnosti. Vrednosti indeksa koje su ukazivale na umereni rizik od toksičnosti ($10 < TRI \leq 15$) zapažene su za sedimente sa lokacija S33, S39, S37 i S36 (Prilog 7).

U 2007.-oj godini je bila slična situacija u pogledu vrlo visokih *TRI* vrednosti ($TRI > 20$), koje su dobijene na lokacijama S26 (22,1) i S28 (24,7), dok je značajan toksični rizik dobijen na lokacijama S25, S27, S30, S31.

TRI indeks imao je generalno najniže vrednosti na većini lokacija u 2013.-oj godini; bez toksičnog rizika (S15), niskog toksičnog rizika (S17, S20) i umerenog na preostalim lokacijama osim na S23 gde su *TRI* vrednosti bile povišene i ukazivale na značajan toksični rizik.

Procenjene vrednosti *TRI* u 2019. godini bile su najviše tokom ispitivanog perioda 2005.–2019 (Prilog 7). Izuzetno visoke *TRI* vrednosti ($TRI > 20$) dobijene su u 2019.-oj godini, i to sledećim redosledom po lokacijama: S4 (102) > S10 (37,8) > S2 (21,3) > S1 = S11 (20,3) > S12 (20,1), što je klasifikovalo sedimente ovih lokacija u kategoriju vrlo visokog toksičnog rizika. Naročito visoke vrednosti odnosile su na uzorke sa lokacije S4 (102) i S10 (37,8).

Najniže *TRI* vrednosti u zalivu dobijene su u 2013.-oj godini na S15 (4,37), zatim S5 (6,81) u 2019. godini, u istom Zalivu na lokaciji Lipci.

Indeks težine zagađenja (*CSI*)

Koristeći rezultate PCA/FA i koncepta SQG (*ERM* i *ERL* vrednosti), predstavljen je i izračunat *CSI* indeks [2, 94]. PCA analizom, odnosno, analizom glavnih komponenti, izdvojene su dve glavne komponente, PC1 i PC2 sa sopstvenim vrednostima (eigenvalue) većim od 1. Ove spostvene vrednosti su specifikirale značajne glavne komponente koje su se koristile za dalju analizu. *CSI* indeks je korisno sredstvo prilikom određivanja granice toksičnosti iznad koje se mogu uočiti neželjeni efekti na sredinu sedimenta [2, 94].

Vrednosti ovog indeksa na 40 ispitivanih lokacija bile su između 0,67 i 23,5, kao što je prikazano na Slici 34e. Iz Priloga 7, može se videti da su vrednosti ovog indeksa na lokacijama u celokupnom periodu istraživanja, varirale između kategorija „niske do umerene“ ($1,5 \leq CSI < 2$) i „umerene jačine kontaminacije“ ($2 \leq CSI < 2,5$), izuzev lokacija iz 2019.-e godine. Većina vrednosti u delu istraživanja vezanog za 2019., ukazuje da se sediment mogao svrstati u kategoriju visoke ($3 \leq CSI < 4$) i veoma visoke ($4 \leq CSI < 5$) jačine kontaminacije.

Intenzivno zagađenje veoma visoke jačine ($4 \leq CSI < 5$), pronađeno je na nekoliko lokacija u 2019. godini, poput S9, S10, S11, S12, ali i u 2007. godini na lokaciji S26. Takođe, sa aspekta

čitvog perida istraživanja, maksimalne *CSI* vrednosti utvrđene su na lokacijama u 2019. godini, na S4 (23,5) i S2 (5,22), ukazujući na kategoriju zagađenje sedimenta „ultra-velike jačine“. Nasuprot ovome, utvrđene su *CSI* vrednosti u uzorcima S3 i S5 ($1 \leq CSI < 1,5$) koje ove lokacije grupišu u područja niske kontaminacije.

Minimalna *CSI* vrednost u zalivu (0,67) otkrivena je na u uzorcima iz 2013. godine, na lokaciji S15. U poređenju sa drugim lokacijama iz iste godine, drugi uzorci su pokazali da se imali vrednosti u klasi niske kontaminacije (S17, S20), niske do umerene (S13, S14, S16, S21, S22) i umerene (S19, S23, S24).

U 2007. godini, *CSI* vrednosti imale su stepene težine kontaminacije u opsegu od 0,95 do 4,26: od niskih (S32), niskih do umerenih (S29), umerenih (S28, S31), umerenih do visokih (S30), visokih (S25, S27) i vrlo visokih nivoa (S26).

U 2005.-oj godini, procenjene vrednosti u uzorcima bile su između 1,46 i 2,17, sugerišući nizak do umeren i umerenu jačinu kontaminacije.

Uopšteno, može se sumirati da su u 2019.-oj godini dobijene maksimalne *CSI* vrednosti, konkretno na lokaciji S4 (23,5), dok su u 2013.-oj godini bile najniže, na lokaciji S15 (0,67).

9. HEMOMETRIJSKA ANALIZA POVRŠINSKOG SEDIMENTA ZALIVA ZA PERIOD 2019. I 2005-2019.

9.1. Korelaciona analiza podataka za površinski sediment za 2019. godinu

9.1.1. Korelaciona analiza podataka za makroelemente, elemente u tragovima, LOI 1, LOI 2

Pirsonova (Pearson-ova) korelaciona analiza sprovedena je kako bi se bolje rešili odnosi između ispitivanih elemenata i oksida u površinskom sedimentu, kao i da bi se razlikovale mogućnosti povezanosti sa sadržajima organske materije (LOI 1) i karbonata (LOI 2). Korelacione matrice su takođe izračunate u cilju tumačenja podataka i korelacija između koeficijenata koji su bili statistički značajni, sa p-vrednostima manjim od 0,05. Koeficijenti korelacije između oksida, elemenata, organske materije (LOI 1) i sadržaja karbonata (LOI 2) navedeni su Prilogu 8.

U zavisnosti od sastava sedimenta, nivoi vezanih elemenata u tragovima se razlikuju. Analiza je otkrila značajnu korelaciju između Al_2O_3 , K_2O , MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 i P_2O_5 sa elementima retke zemlje i elementima u tragovima (Y i Rb, Zr, Cs, V, Ga, U, Th, Nb), halogenim elementima (Br, Cl), kao i LOI 1. Sa druge strane, svi makroelementi pokazali su negativne korelacije sa Sb. Ove korelacije ukazuju na uobičajene izvore ili slično geohemijsko ponašanje ovih elemenata i povezanost sa glinovitim sedimentima, izuzev Sb [21, 24]. U ovom istraživanju, sadržaj Sb bio je u negativnoj korelaciji sa: većinom oksida na nivou $p < 0,05$ (jedino sa TiO_2 i P_2O_5 na nivou $p < 0,01$), zatim, sa pojedinim elementima u tragovima (uglavnom na nivou $p < 0,05$), i LOI 1 (na nivou $p < 0,01$). Jedina pozitivna korelacija Sb bila je sa SiO_2 , na nivou $p < 0,05$ (Prilog 8). Korelacije koje nisu statistički značajne između SiO_2 i preostalih oksida i elemenata, sugerišu da je većina njih bila akumulirana u glinovitim frakcijama [156].

Budući da frakcije gline i mulja ukazuju na veću mogućnost kompleksacije usled veće specifične površine sitnijih čestica i većeg broja dostupnih mesta za vezivanje [149, 151] glina se može smatrati adsorbentom elemenata i organskih materija, pri čemu dolazi do akumulacije i njihovo obogaćenje u ovoj frakciji [23]. To je potvrđeno značajnim pozitivnim korelacijama (na nivou $p < 0,01$) između sadržaja elemenata u tragovima i Al_2O_3 i K_2O (Prilog 8). Usled sličnosti u prostornoj raspodeli koncentracija Al_2O_3 i K_2O u zalivu (Slika 26) i snažne međusobne pozitivne korelacije (na nivou $p < 0,01$), sugeriše se da su ova dva oksida povezana prema načinu taloženja [156] i da su sastavni deo minerala gline. Sličan obrazac prostorne distribucije dobijen je i za MgO i TiO_2 (Slika 26). Takođe, Al_2O_3 i K_2O imali su statistički značajne korelacije sa sadržajima većine oksida, među kojima su MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 , P_2O_5 i Na_2O . Osim SiO_2 i MgO , i Al_2O_3 i K_2O čine deo aluminosilikatnih minerala gline. Prema [23], pozitivne korelacije između Al_2O_3 , K_2O , MgO i Fe_2O_3 i njihove negativne korelacije sa CaO , najverovatnije ukazuju na prisustvo aluminosilikatnih minerala koji sadrže Mg. Prema [193], pozitivne korelacije između Al_2O_3 , Fe_2O_3 i TiO_2 ukazuju da su ove frakcije sadržane u mineralima gline. Osim Al_2O_3 , Fe_2O_3 i TiO_2 , sitne čestice u frakcijama gline mogu adsorbovati i akumulirati i V. Vanadijum je pozitivno korelisan (na nivou $p < 0,01$) sa Al_2O_3 ($r = 0,965$) i TiO_2 ($r = 0,968$). Sadržaji oba oksida (Al_2O_3 i TiO_2) bili

su u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa Fe_2O_3 , što bi moglo ukazivati na povezanost sa mineralima oksida gvožđa [156]. Vanadijum se može adsorbovati na kaolinitu ili ugraditi u strukturu gline sa Fe oksidima [160, 156]. Stoga, visoki sadržaji Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 i V, kao i njihove međusobne pozitivne korelacije koje su bile statistički značajne, upućuju na prirodno poreklo V, usled njegove povezanosti sa aluminosilikatnim mineralima gline kao litogenom komponentom sedimenta. Drugi izvori V mogu biti antropogenog porekla usled značajne korelacije sa *LOI 1* ($p < 0,01$) (Prilog 8). Takođe, alkalni elementi, joni Rb i Cs, mogu se adsorbovati u mineralima gline [193]. Utvrđeno je da je Rb u pozitivnoj korelaciji sa K_2O ($r = 0,975$), a zbog svoje geohemijske sličnosti, Rb može zameniti K u mineralnoj rešetki. U skladu sa pozitivnim korelacijama Rb sa većinom oksida (Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , P_2O_5), elementima (Zr, Cs, Y, V, Ga, U, Th, Nb), kao i *LOI 1*, može se zaključiti da je u frakciji gline akumuliran sadržaj većine elemenata u tragovima sa organskim materijama. Slično objašnjenje može se odnositi i na Cs koji je takođe bio dobro korelisano sa Al_2O_3 , K_2O , MnO, TiO_2 , P_2O_5 , Rb, Y, V, Ga, U, Th, Nb, Br i Mo (Prilog 8).

Značajne pozitivne korelacije Fe_2O_3 sa elementima u tragovima (Cr, Co, Ni, Cu) i halogenima (Br, Cl) sa jedne strane, i značajne negativne korelacije sa Sr i CaO sa druge strane, upućuju na povezanost ovih elemenata u tragovima sa nekarbonatnim mineralima poput minerala gline i oksida/hidroksida gvožđa [21]. Statistički značajne pozitivne korelacije pronađene su između Fe_2O_3 , Ni, Br, Cl i bile su očekivane kada su pitanju Fe i Ni ($r = 0,926$) budući da se u prirodi pojavljuju zajedno. Takođe, statistički značajna korelacija između Br i Cl ($r = 0,749$) nije iznenađujuća kako je Cl glavna komponenta saliniteta morske vode, a prema [160] soli Br su lako rastvorljive, te zbog geohemijske sličnosti blisko je povezan sa hemijom vode. Prema [194, 195, 196], Br kao halogeni element terigenog i biogenog porekla u vodenom sistemu smatra se povezanim sa sadržajem organskih materija u sedimentu. Ovo se može potvrditi značajnom korelacijom između Br i *LOI 1* (na nivou $p < 0,01$), kao i značajnim korelacijama Br sa Rb, Zr, Mo, Cs, Y, V, Ga, U, Th i Nb (Prilog 8).

Kao što je navedeno, Cl^- je jedan od glavnih konstituenata morske vode i nosilac saliniteta, a zajedno sa SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ i Mg^{2+} čine 90 % koncentracije svih anjona morske vode. Dobijene su značajne pozitivne korelacije Cl sa Na_2O , K_2O , MgO , Al_2O_3 i Fe_2O_3 , kao i sa Co, Ni, Cu, Zn ($p < 0,05$), Br i S ($p < 0,01$). Takođe, uočene su statistički značajne pozitivne korelacije S sa elementima Cl, Co, Cu, Zn, Ba, i Sn ($p < 0,01$), i Cr i Ni ($p < 0,05$). Pozitivna korelacija između S i Cl može se pripisati sastavu morske vode, dok značajne korelacije sa ostalim navedenim elementima mogu biti objašnjene izvorima S u morskim sedimentima. U sedimentu, S se često može naći kao deo organskih ostataka na morskom dnu, dok se antropogeni izvor S može pripisati upotrebi fungicida ili ulja za loženje (mazuta) [186].

Treba napomenuti da je As u ovom istraživanju pokazao statistički značajnu pozitivnu korelaciju samo sa Pb ($r = 0,896$), ukazujući na zajedničke antropogene izvore oba toksična elementa. Najviše koncentracije ova dva elementa otkrivena su u blizini luke Tivta (Porto Montenegro), gde se izvorima As i Pb mogu smatrati benzin (rafinisana nafta), zaštitne boje za brodove (antialgini) i pesticidi [3].

Utvrđena je visoka značajna pozitivna korelacija CaO samo sa Sr ($r = 0,967$) i *LOI 2* ($r = 0,904$), što upućuje na prisustvo visokog sadržaja kalcijum karbonata u sedimentima. Značajna pozitivna korelacija *LOI 2* sa CaO ($r = 0,904$) i Sr ($r = 0,913$), kao i jaka negativna korelacija sa SiO_2 ($r = -0,969$), ukazuju da je CaO glavni konstituent karbonatnog sedimenta [24]. Rezultati su pokazali da su najviše vrednosti *LOI 2* (Tabela 16), CaO, Sr, ali i najniže vrednosti SiO_2 (Prilog 1) dobijene na lokaciji S5, Lipci u Risanskom zalivu. Korelacije CaO i drugih ispitivanih elemenata i oksida bile su negativne i bez statističkog značaja, izuzev Sr ($p < 0,01$), sugerišući da

CaO u sedimentu potiče od morskih biogenih karbonata koji su se vremenom nataložili (usled raspadanja skeleta morskih organizama njihovih ostataka) i litogenog krečnjačkog materijala (usled atmosferskog delovanja na okolne stene) [24, 3]. Stroncijum je prirodno prisutan u morskoj vodi, a njegov sadržaj kontrolisan je mineralogijom sedimenta. Visoke vrednosti Sr u sedimentima mogu poticati od karbonatnih stena (krečnjaka), ali i od biogenih karbonata koji se talože i akumuliraju na morskom dnu [160, 197, 198, 24]. Značajne pozitivne korelacije *LOI* 1 sa oksidima: K₂O (0,651), Al₂O₃ (0,694), MgO (0,725), MnO (0,625), TiO₂ (0,803) i P₂O₅ (0,828), i elementima: Br (0,774), Rb (0,696), Zr (0,804), Mo (0,725), Y (0,867), V (0,757), Ga (0,677), La (0,588), U (0,776), Th (0,805) i Nb (0,806), dovele su do zaključka da su *LOI* 1 vrednosti povezane sa terigenim elementima u zalivu.

9.1.2. Korelaciona analiza podataka za makroelemente i radionuklide

Za procenu jačine odnosa među parovima analita u uzorcima sedimenta, korišćen je Spirmanov korelacioni faktor (Tabela 24). Koeficijenti korelacije od $r < 0,5$; $0,5 < r < 0,7$; i $r > 0,7$; opisuju slabe, umerene i jake korelacije, respektivno [84]. Može se videti da su prirodni radionuklidi (⁴⁰K, ²³⁸U, ²³²Th) snažno međusobno pozitivno povezani i korelisani sa Al, P, i Ti, što implicira sličan način na koji dopiru do sedimenta na ovim lokacijama. Slično zapažanje objavili su Diesdri i sar. (2002) [199], koji su приметili da su prirodni ²³²Th i ²³⁸U povezani sa refraktornim elementima (Al, Ti). Sa druge strane, Ca nije u korelaciji ni sa jednim drugim analitom, međutim, u snažnoj je anti-korelaciji sa Si. Tehnogeni ¹³⁷Cs pokazuje snažnu pozitivnu korelaciju samo sa Fe. Vrednosti koeficijenta korelacije $> 0,7$ su istaknute u Tabeli 24.

Tabela 24. Matrica (Spirmanovih) koeficijenata korelacije za radionuklide i makroelemente u sedimentu zaliva

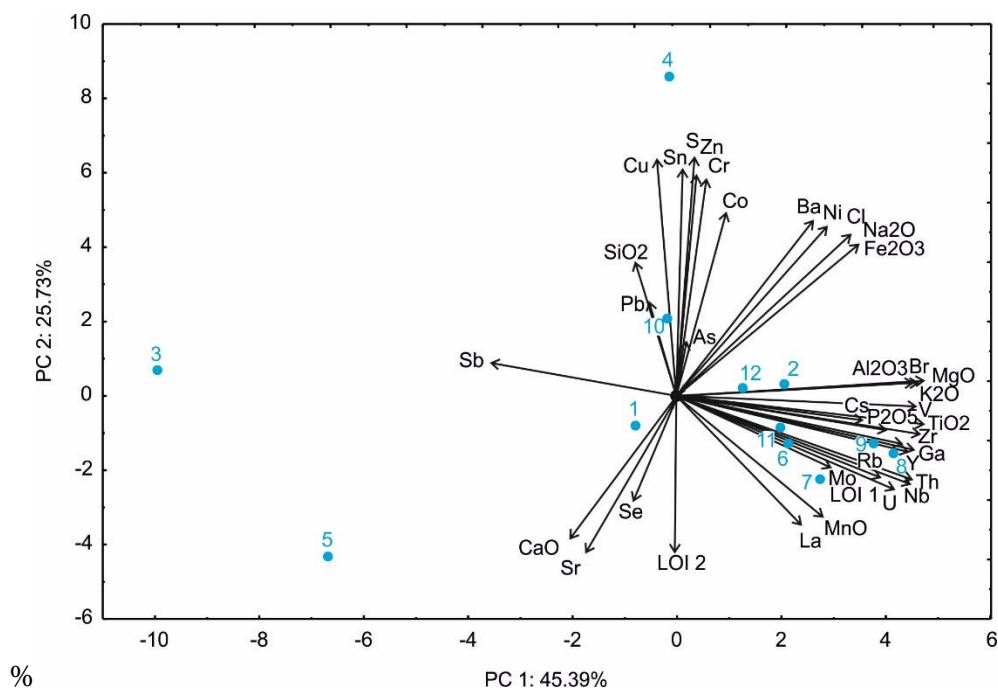
	K	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Mn	Ti	P	⁴⁰ K	¹³⁷ Cs	²³⁸ U	²³² Th
Si	-0,147												
Al	0,809	-0,154											
Fe	0,644	0,322	0,580										
Ca	-0,070	-0,874	-0,126	-0,538									
Mg	0,872	-0,196	0,790	0,532	0,035								
Mn	0,522	-0,657	0,594	0,301	0,399	0,413							
Ti	0,767	-0,280	0,944	0,441	0,042	0,853	0,559						
P	0,494	-0,382	0,726	0,509	0,105	0,421	0,681	0,656					
¹³⁷ Cs	0,830	-0,119	0,860	0,734	-0,168	0,720	0,657	0,783	0,681				
⁴⁰ K	0,599	-0,084	0,448	0,797	-0,091	0,566	0,392	0,385	0,621	0,552			
²³⁸ U	0,633	-0,469	0,722	0,186	0,224	0,522	0,525	0,732	0,722	0,588	0,231		
²³² Th	0,844	-0,348	0,934	0,487	0,082	0,728	0,735	0,878	0,763	0,881	0,416	0,844	
²²⁶ Ra	0,105	-0,622	0,406	-0,091	0,469	0,091	0,573	0,503	0,684	0,343	0,014	0,669	0,519

9.2. Analiza glavnih komponenti (PCA)

9.2.1. Evaluacija podataka za površinski sediment za period 2019. godine

9.2.1.1. PCA obrada podataka makroelemenata, elemenata u tragovima, LOI 1, LOI 2

PCA je izvedena na matrici podataka sastavljenoj od 38 promenljivih, uključujući i LOI 1, LOI 2, na 12 lokacija uzorkovanja. Kako bi se dobio uvid o odnosima između promenljivih, matrica je podvrgnuta Varimax ortogonalnoj rotaciji kojom je dobijen dvodimenzionalni grafik na Slici 36. Tri glavne komponente ekstrahovane su sa sopstvenim vrednostima (eigenvalue) većim od 1, čime je objašnjeno 81,8 % ukupne varijanse. Na Slici 36 prikazan je dvodimenzionalni dijagram korelisanih podataka sa prve dve glavne komponente, odnosno, faktorske koordinate (PC1 i PC2) koje su objasnile ukupno 71,12 % varijanse, uz doprinos prve od 45,39 % i druge komponente od 25,73 %. Na osnovu interpretacije grafika, prva glavna komponenta (PC1) pokazuje pozitivne vrednosti faktorskih opterećenja za sledeće promenljive (sa sopstvenim vrednostima > 1): Al_2O_3 (5,27), V (5,27), TiO_2 (5,18), Br (5,10), K_2O (5,01), Rb (4,88), MgO (4,86), Y (4,83), Th (4,83), Nb (4,73), Ga (4,69), U (4,15), P_2O_5 (3,82), LOI 1 (3,57), Cs (3,02), Na_2O (2,67), Mo (2,08), Ni (1,98), MnO (1,85), Ba (1,63), La (1,35).



Slika 36. Biplot korelisanih elemenata, oksida, LOI 1, LOI 2 u površinskim sedimentima na 12 lokacija u zalivu

Navedeni oksidi i elementi uglavnom su terigenog porekla [24], čime je istaknut uticaj minerala gline i oksida gvožđa prilikom distribucije ispitivanih elemenata na lokacijama S2 i S12, kao i S7, S8, S9 i S11 (Prilog 1).

Faktorska koordinata PC1 dala je negativne vrednosti faktorskih opterećenja za promenljive poput: Sr, CaO i LOI 2, čije je prisustvo u povišenom sadržaju bilo specifično samo na lokaciji S5, Lipci, a čije se poreklo objašnjava izvorima litogenih i biogenih karbonata u sedimentu [200, 24].

Druga faktorska koordinata PC2 čini ukupno 25,73 % varijanse i pripadaju joj sledeće promenljive sa pozitivnim vrednostima faktorskih opterećenja: Na₂O (4,04), Fe₂O₃ (3,66), SiO₂ (2,86), kao i S (8,92), Cu (8,08), Cr (7,72), Zn (7,41), Co (5,35), Ba (4,83), Ni (4,51), Cl (4,13), Pb (1,41), i As (0,49), i sa negativnim faktorskim opterećenjima: MnO, Mo, Br, elementi retke zemlje i LOI 1. Na osnovu PCA dijagrama (Slika 36), u gornjem desnom delu, može se uočiti da je Cl u vezi sa oksidima Na i Fe, kao i sa elementima Ni i Ba. U desnom donjem delu grafika, Br je grupisan sa Al₂O₃, K₂O i MgO, LOI 1, kao i drugim elementima (Cs, Zr, Mo, Rb, Ga, Th, U), što se može i očekivati u sistemu morske vode i sedimenta [201], a prethodno je objašnjeno terigenim i biogenim poreklom Br, naglašavajući zavisnost sadržaja Br i organske materije (LOI 1) u sedimentu [195, 201], posebno na lokacijama S2, S12, i S6–S9 (Tabela 16; Prilog 1).

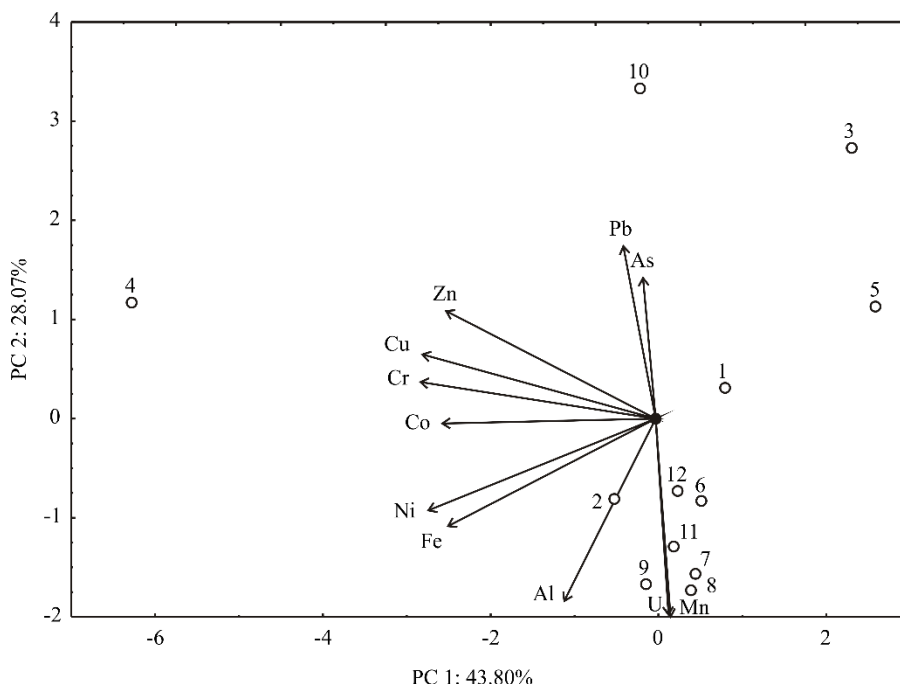
Lokacija S4 karakteriše se veoma visokim koncentracijama Cu, Zn, Cr, Co, Sn i S, kao i Ba, Ni, Cl, Fe₂O₃, koje su ujedno predstavljale maksimalne vrednosti ovih elemenata u zalivu. Maksimalne vrednosti Pb i As u zalivu dobijene su u uzorcima sedimenta sa lokacije S10. Razmatrajući elemente iz druge faktorske koordinate u gornjem delu dijagrama na Slici 36, može se zaključiti da visoki sadržaji Cr, Cu, Co, Zn, S, Ba, Ni, Pb i As na lokacijama S4 i S10, očigledno proističu iz antropogenih izvora.

Anomalno visoka vrednost metaloida Sb, primećena je na lokaciji S3 u tesancu Kumbor, između dva zaliva, Hercegovačkog i Tivatskog (Slika 5). Pretpostavlja se da je antropogenog porekla ili od spoljnih faktora izazvanih morskim strujama i specifičnom klimom, što je već navedeno ranije u tekstu.

9.2.1.2. PCA obrada podataka potencijalno toksičnih elemenata

PCA analiza je izvedena na matrici podataka sastavljenoj od 11 promenljivih na 12 lokacija uzorkovanja. Tri glavne komponente (PCs) izvedene sa sopstvenim vrednostima, objasnile su 90,45 % ukupne varijanse. Za prikazivanje PCA dijagrama korišćene su prve dve glavne komponente. Prva glavna komponenta (PC1) čini 43,80 % ukupne varijanse i pokazuje pozitivne vrednosti faktorskih opterećenja za 6 promenljivih sa sopstvenim vrednostima većim od 0,7: Fe (0,74), Cr (0,98), Co (0,89), Ni (0,87), Cu (0,96) i Zn (0,78). Na Slici 37, u levom delu dvodimenzionalnog dijagrama, koncentracije elemenata poput Cr, Cu, Co, Zn, Ni i Fe bile su grupisane oko lokacije S4. Visok nivo zagađenja na ovoj lokaciji utvrđen je rezultatima izračunavanja svih primenjenih indeksa zagađenja.

PC2 je činila 28,07 % ukupne varijanse i takođe je pokazala pozitivne vrednosti faktorskih opterećenja za dve promenljive sa sopstvenim vrednostima većim od 0,7: Al (0,96) i U (0,93). U sklaadu sa povećanom sadržaju Al, Mn, i U na lokacijama S2, S6–S9, S11 i S12, ova grupa uzoraka se nalazi pri dnu dijagrama (Slika 37). Rezultati individualnih indeksa zagađenja upućivale su na to da nije utvrđeno obogaćenje ovih elemenata (Tabela 20), čime ukazuje na njihovo litogeno porekla kao preovlađujući izvor [23, 202, 24].



Slika 37. Biplot korelisanih PTE u površinskom sedimentu na 12 lokacija uzorkovanja u zalivu

Poreklo U najverovatnije potiče od terigenih frakcija u sedimentu usled dugotrajnih atmosferskih uticaja na stene. Pored toga, sediment glinovitog mulja i veći sadržaj organske materije (*LOI* 1) na ovim lokacijama doprineli su akumulaciji i taloženju U (Tabela 16; Prilog 1).

PC3 činila je 18,58 % ukupne varijanse sa pozitivnim vrednostima faktorskog opterećenja za 2 promenljive sa sopstvenom vrednošću većom od 0,7: As (0,96) i Pb (0,97). U gornjem delu biplota sa Slike 36, mogu se uočiti Pb i As na lokaciji S10. Iz Priloga 1, na S10 su dobijene maksimalne vrednosti koncentracija za Pb i As u zalivu. Sa druge strane, primenom indeksa zagađenja potvrđena je značajna kontaminacija prisustvom ovih elemenata na lokaciji S10.

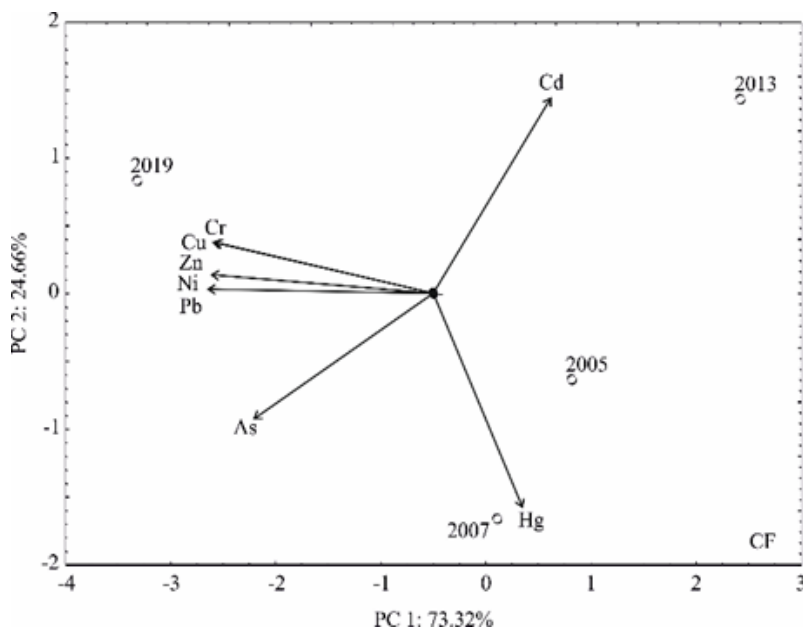
9.2.2. Evaluacija podataka za površinski sediment za period 2005–2019

Individualni indeksi (C_f)

Za period istraživanja od 2005. 2019. godine, analiza glavnih komponenti (PCA) izvedena je kako bi se ispitala prostorna i vremenska raspodela kvaliteta sedimenta sa aspekta vrednosti teških metala (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn) koji su obuhvaćeni primenom C_f indeksa. Ovom analizom se predvidelo stanje i varijabilnost kvaliteta površinskog sedimenta za period od 2005. do 2019. godine. Na Slici 38 je prikazan dvodimenzionalni PCA dijagram korelisanih podataka predstavljenih sa prve dve glavne komponente, uz doprinos prve (PC1) od 73,32 % i druge komponente (PC2) od 24,66 %.

Dobijeni PCA dijagram ukazao je da su vrednosti sadržaja Cr, Cu, Zn, Ni i Pb bile najviše u 2019.-oj godini, vrednosti Cd u 2013.-oj godini, dok je sadržaj Hg bio najveći u 2007.-oj godini, i

nešto niži u 2005.-oj godini. Prema poziciji As na grafiku, može se zaključiti da su prosečne koncentracije bile sličnih vrednosti u 2019.-oj i 2007.-oj godini (Prilog 2).



Slika 38. Grafički prikaz rasporeda elemenata ispitivanih u okviru C_f indeksa za period istraživanja od 2005.–2019. godine

Kompleksni indeksi (*PLI*, *RI*, *MERMQ*, *TRI*, *CSI*)

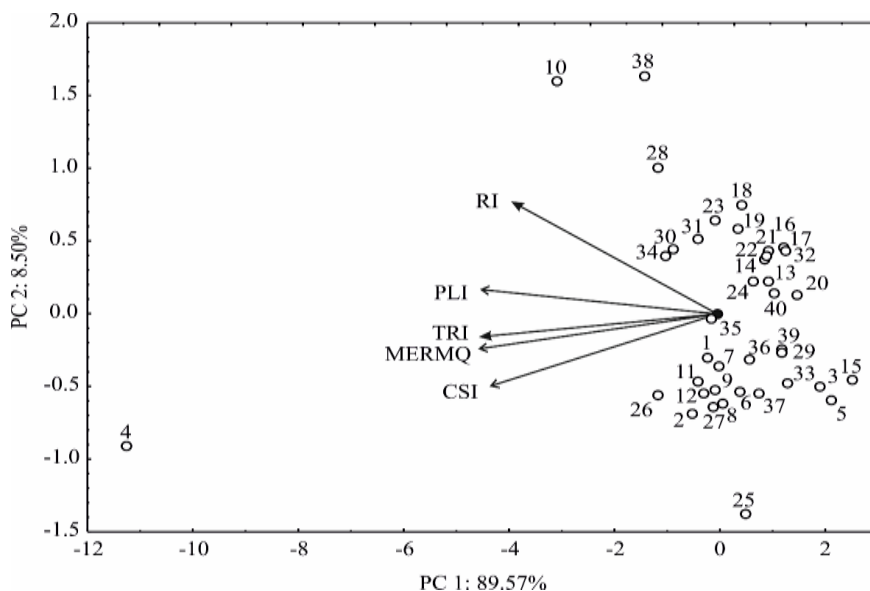
Za analizu glavnih komponenti (PCA) u periodu od 2005. do 2019. godine, korišćeno je 5 kompleksnih indeksa (*PLI*, *RI*, *MERMQ*, *TRI*, *CSI*) za procenu kvaliteta sedimenta na 40 lokacija uzorokovanja u razmatranom periodu istraživanja. Na ovaj način izvršena je vremenska i prostorna raspodela ispitivanih indeksa, najpre ukazujući na njihove međusobne razlike prilikom evaluacije kvaliteta sedimenta, a potom ukazujući i na vremenske promene u kvalitetu sedimenta.

Na Slici 39 prikazano je vremensko grupisanje kompleksnih indeksa (*PLI*, *RI*, *MERMQ*, *TRI*, *CSI*) prema lokacijama uzorkovanja koje se odnose na ispitivani period od 2005. do 2019. godine.

Na osnovu PCA dijagrama, karakterizacija nivoa kontaminacije u sedimentu pomoću indeksa *PLI*, *TRI* i *MERMQ* približno je usklađena u odnosu na većinu ispitivanih lokacija, iako su klasifikacije izvedene u četiri nivoa za *MERMQ*, pet nivoa za *PLI* i *TRI*. Na osnovu prosečnih vrednosti *PLI*, *TRI* i *MERMQ* (Tabele 22 i 23), uzorci sedimenta u zalivu se generalno bili u kategoriji umereno do umereno-visokog zagađenja, pri čemu je *TRI* varirao od niskog do značajnog nivoa toksičnog rizika, *MERMQ* vrednosti su se uglavnom kretale od srednje nisko do srednje visokog rizika od toksičnosti, osim lokacija S4 i S10.

Treba napomenuti da se indeksi *TRI* i *MERMQ* zasnivaju na korišćenju PEL/TEL vrednosti, dok se proračuni *PLI* vrednosti zasnivaju na vrednostima C_f . Dobijeni rezultati ukazuju na 90 % povezanosti svih prikazanih kompleksnih indeksa, uprkos različitim metodama izračunavanja. U pogledu kvaliteta sedimenta i potencijalnog ekološkog rizika, svi indeksi su upućivali na istu lokaciju S4 sa najvećim stepenom kontaminacije, svrstavajući je u kategoriju visokog prioriteta i

ukazujući na verovatnoću toksičnosti po ekosistem od 76 %. PCA dijagram ukazuje na to da primena svih prikazanih indeksa nije neophodna, te se preporučuje određivanje samo nekih od indeksa, poput *RI* i *CSI*.



Slika 39. PCA dijagram raspodele indeksa *PLI*, *RI*, *TRI*, *MERMQ*, *CSI* prema mestima uzorkovanja u zalivu u periodu od 2005.–2019. godine

9.3. Klasterska analiza podataka

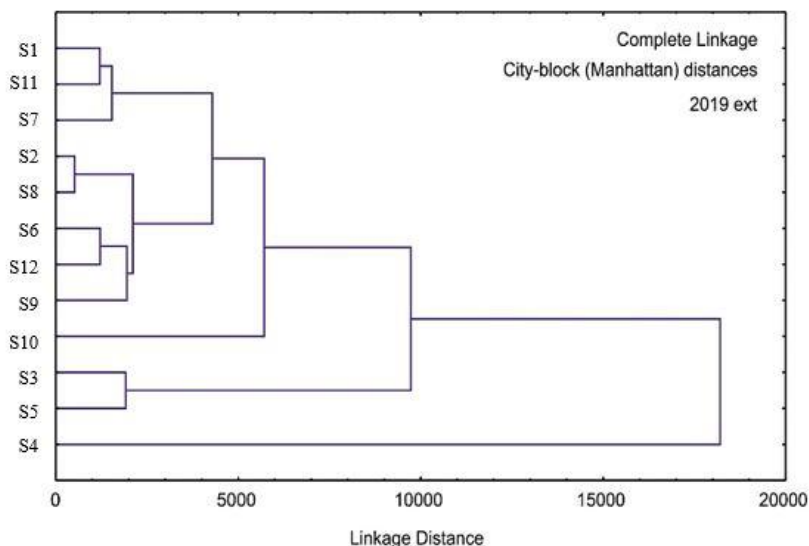
9.3.1. Klasterska analiza površinskog sedimenta za 2019. godinu

9.3.1.1. Klasterska analiza ispitivanih makroelemenata i elemenata u tragovima

Klasterska analiza je izvedena za trideset-šest elemenata u uzorcima sedimenta sa dvanaest lokacija, radi boljeg tumačenja i razmevanja sličnosti između sastava uzoraka sedimenta u odnosu na lokacije uzorkovanja. Na Slici 40, predstavljen je dendrogram koji je diferencirao uzorke po prostornoj sličnosti uzoraka sedimenta na 12 lokacija u zalivu na osnovu njihovog hemijskog sastava.

Iz dendrograma prikazanog na Slici 40, može se videti da su uzorci grupisani u četiri klastera prema sličnosti u odnosu na kvalitet i hemijski sastav sedimenta. Klusterske grupe su formirane prema mestima uzorkovanja koja se međusobno razlikuju elementarnom sastavu sedimenta. Prvi klaster sačinjen je iz dve podgrupe: prva obuhvata uzorke sa lokacija S1, S11 i S7, a druga uzorke sa lokacija S2 i S8, kao i S6, S12 i S9 sa najvećim sličnostima u hemijskom sastavu. Prvi klaster grupiše se sa drugim klasterom koga čini sediment sa lokacije S10. Treći klaster formiran je od uzoraka sa lokacija S3 i S5, dok je četvrti klaster obuhvatao sediment sa lokacije S4. Očigledno je

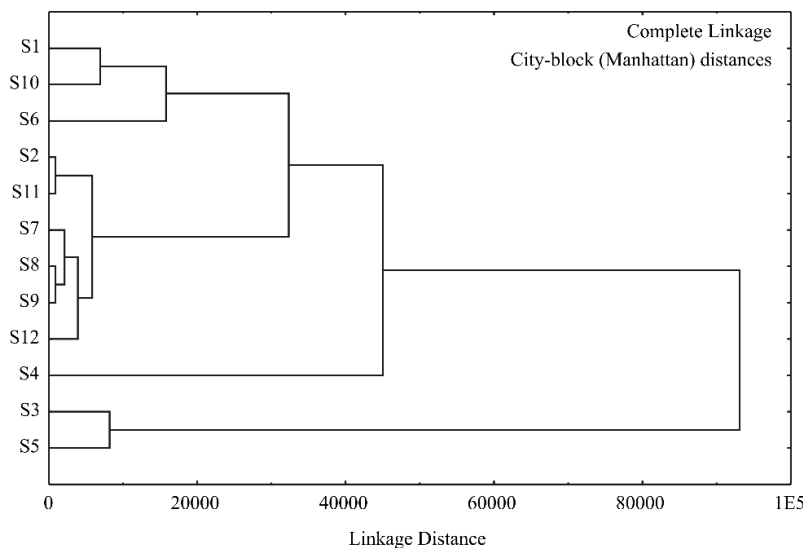
veće rastojanje trećeg, a naročito četvrtog klastera u odnosu na druge, što upućuje na veće razlike odnosno veću udaljenosti između njih. Uzorci sa ovih lokacija specifični su po izuzetno visokom sadržaju teških metala, odnosno po visokom nivou kontaminacije sedimenta, što je izdvaja i razlikuje od ostalih lokacija u zalivu. Rezultati klasterske analize u potpunosti su u skladu sa rezultatima izvedenih iz PCA analize.



Slika 40. Dendrogram klasterske analize koji prikazuje prostorno grupisanje uzoraka sa lokacija u zalivu u odnosu na sličnosti hemijskog sastava sedimenta

9.3.1.2. Klasterska analiza potencijalno toksičnih elemenata

Isti skup ulaznih podataka primenjen u PCA analizi za 11 PTE, korišćen je i u klusterskoj analizi, kako bi se omogućilo grupisanje varijabli prema sličnostima. Dendrogram dobijen CA analizom, na Slici 41, da se sve lokacije uzorkovanja mogu grupisati u četiri glavna klastera. Prvi klaster formira se od uzoraka sedimenta sa lokacija S1, S10 i S5. Drugi klaster sastoji se iz dva potklastera; S2 i S11 je jedan, i drugi S7, S8, S9 i S12, pri čemu se grupisanje zasniva na sličnosti uzoraka sa ovih lokacija u sadržaju ispitivanih elemenata u sedimentu. Uzorci sa ovih lokacija karakteriše nešto niži sadržaj teških metala, odnosno srednji nivo zagađenja. Treći klaster odgovara lokaciji S4, koju karakteriše povećano zagađenje usled povišenog sadržaja teških metala u sedimentu. Četvrti klaster (S3 i S5 lokacije) nalazi se na najvećoj udaljenosti od drugih klastera, što ukazuje na značajnije razlike koje su ih diferencirale od drugih klastera. Sa aspekta razmatranih indeksa zagađenja u ovom istraživanju, lokacije S3 i S5 su klasifikovane kao nezagađene, što je sada potvrđeno i klusterskom analizom.

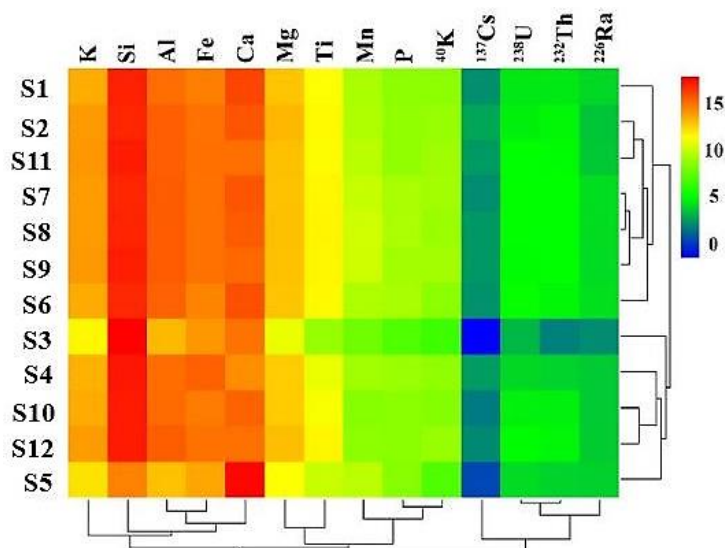


Slika 41. Dendrogram klusterske analize za ispitivane koncentracije PTE u uzorcima sedimenta sa 12 lokacija

9.3.1.3. Klusterska analiza ispitivanih radionuklida i makroelemenata

U ovom istraživanju, za klasifikaciju radionuklida (^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th , ^{137}Cs , ^{226}Ra) i makroelemenata (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Si i Ti) izabrana je hijerarhijska klusterska analiza, odnosno grupisanje primenom prosečne udaljenosti i kvadrata euklidske udaljenosti sa ciljem izdvajanja različitih klasa iz podataka. Na Slici 42. prikazana je klusterska toplotna karta makroelemenata i radionuklida u sedimentu Bokokotorskog zaliva kojom je izvedeno hijerarhijsko grupisanje. Toplotna mapa predstavila je statističku matricu sa ciljem unakrsnog ispitivanja multivarijacionih podataka. Pojedinačne vrednosti u matrici prikazane su grafički; radionuklidi (^{40}K) blisko us povezani u jednom klasteru, sa potklasterom u koju je klasifikovan ^{137}Cs . Većina makroelemenata (K, Si, Al, Fe, Ca) grupisana je zajedno, osim Mg, P, Mn, Ti koji su klasifikovani sa ^{40}K .

Na toplotnoj karti, Si je postojano crvene boje, a ^{137}Cs umereno plave boje. Ova dva elementa pokazuju u određenoj meri različitost unutar svojih klasa. Otuda je evidentno da Si i ^{137}Cs ne potiču iz istog izvora iz kojeg potiču članovi njihove grupe. Generalno, može se napraviti razlika između četiri različita izvora iz kojih potiču ispitivani elementi.

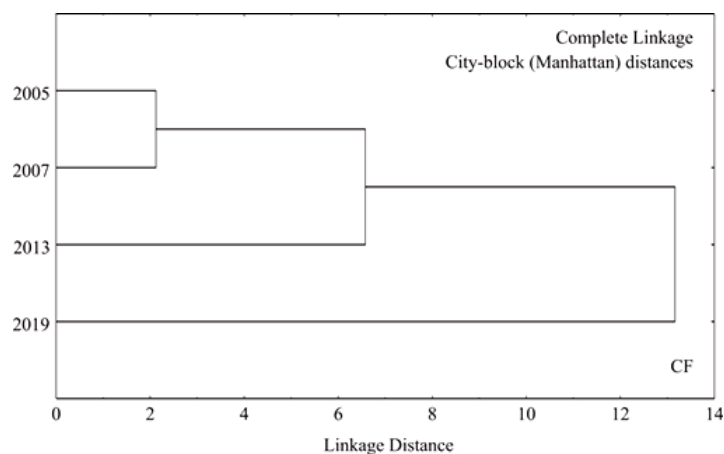


Slika 42. Toplotna karta (heatmap) makroelemenata i radionuklida i uzoraka sedimenta Bokotorskog zaliva

9.3.2. Klasteraska analiza uzoraka površinskog sedimenta za period 2005.–2019.

9.3.2.1. Individualni indeksi

Za period istraživanja 2005.–2019., klasteraska analiza izvedena je sa ciljem praćenja sličnosti i razlika u kvalitetu površinskog sedimenta u razmatranom periodu pomoću C_f indeksa, a u pogledu sadržaja 8 teških metala (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn). Na Slici 43 je prikazan dendrogram koji je pokazao vremensko razdvajanje faktora kontaminacije (C_f) površinskog sedimenta u vidu klastera.

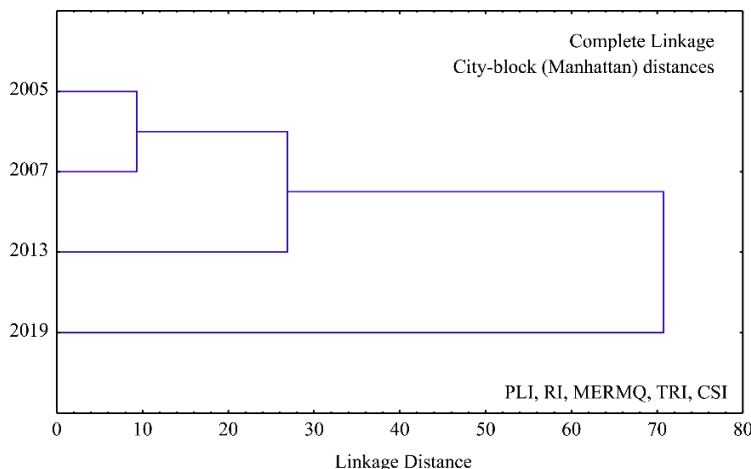


Slika 43. Dendrogram ispitivanog C_f indeksa za procenu kvaliteta sedimenta u periodu 2005.–2019. godine

Na osnovu razmatranih vrednosti C_f u datom periodu istraživanja, pomoću dendrograma dobijenog CA izdvojena su tri klastera, grupisana prema sličnosti prema stepenu kontaminacije sedimenta. Prvi klaster formiran je od godina: 2005. i 2007., koji se vezuje za drugi klaster formiran od godine: 2013. Treći klaster obuhvata godinu: 2019., koju karakterišu dve lokacije sa izuzetno visokim vrednostima (S4 i S10). S obzirom da razdaljina između klastera ukazuje na meru bliskosti ispitivanih vrednosti C_f , može se zaključiti da je opterećenje sedimenta ispitivanim teškim metalima bilo slično u jesen 2005. i proleće 2007. godine, što se može objasniti malom vremenskom razlikom između uzorkovanja. Nasuprot tome, treći klaster bio je izdvojen budući da su najniže prosečne C_f vrednosti teških metala dobijene u 2013. godini (Tabela 22). Četvrti klaster karakteriše najveća razdaljina u odnosu na druge klastere, ukazujući na značajnije razlike koje se odnose na C_f vrednosti teških metala u sedimentu u 2019. godini. Četvrti klaster karakterišu vrlo visoke vrednosti faktora kontaminacije za Cr, Cu, Ni, Pb i Zn, u uzorcima na lokaciji S4, kao i As, Cu, Pb, Zn na lokaciji S10. Rezultati dobijeni klusterskom analizom (Slika 43) potvrdili su PCA analizu (Slika 38).

9.3.2.2. Kompleksni indeksi (*PLI, RI, MERMQ, TRI, CSI*)

Kompleksni indeksi zagađenja (*PLI, RI, MERMQ, TRI, CSI*) podvrgnuti su klusterskoj analizi kako bi se uporedili nivoi kontaminacije i ekotoksičnost sedimenta u periodu istraživanja od 2005. do 2019. godine. Indeksi zagađenja su za procenu kvaliteta sedimenta uključili prosečne vrednosti 8 teških metala (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn). Dendrogram prikazan na Slici 44, sastoji se od tri odvojene grupe (godine uzorkovanja) koje se statistički razlikuju jedna od druge u pogledu različitih vrednosti razmatranih kompleksnih indeksa zagađenja za sediment.



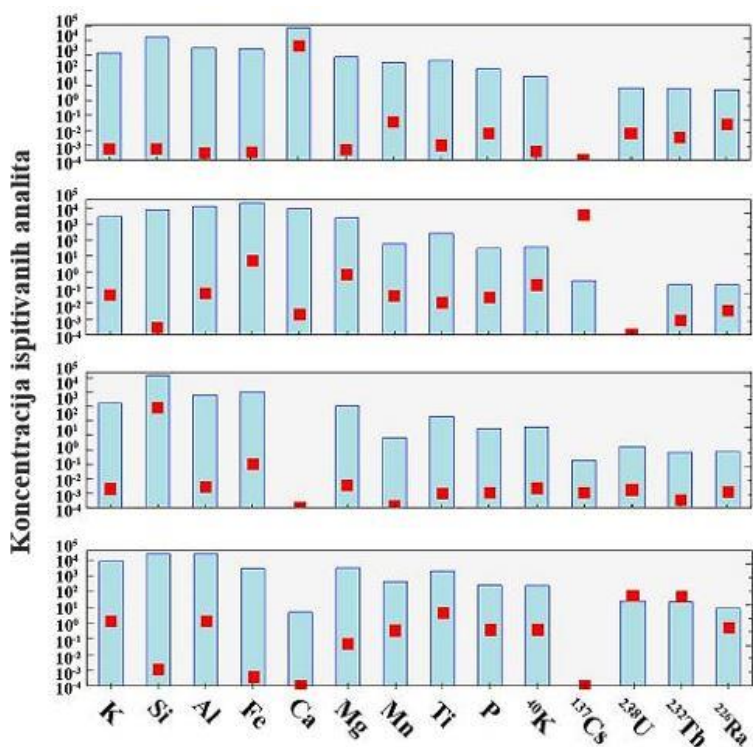
Slika 44. Dendrogram ispitivanih indeksa *PLI, RI, MERMQ, TRI, CSI* za procenu kvaliteta sedimenta u periodu 2005.–2019. godine

Klusterska raspodela razmatranih kompleksnih indeksa (Slika 44) bila je ista CA dobijenoj za C_f indekse u istom periodu, što se može videti sa dendrograma na Slici 43. U oba slučaja, dendrogrami individualnih (C_f) i kompleksnih indeksa (*PLI, RI, MERMQ, TRI, CSI*), pokazuju da dolazi do istog obrasca vremenskog grupisanja indeksa a koji se odnose na 2005., 2007., 2013. i

2019. godinu. Na osnovu ispitivanih indeksa zagađenja *PLI*, *RI*, *MERMQ*, *TRI*, *CSI* u datom periodu istraživanja, izdvojena su tri klastera, grupisana prema sličnosti po nivou kontaminacije sedimenta. Prvi klaster formiraju 2005. i 2007. godina, drugi klaster čini 2013. godina, a treći 2019. godina. Pored toga, treba napomenuti da ista vremenska raspodela indeksa C_f i *PLI* na dendrogramima se mogla očekivati s obzirom na to da se izračunavanje indeksa *PLI* zasniva na korišćenju C_f vrednosti.

9.4. Faktorizacija pozitivne matrice za površinski sediment 2019. godine

Model PMF izveden je korišćenjem koncentracija makroelemenata i koncentracija aktivnosti radionuklida. Broj faktora u osnovnom modelu PMF je uzastopno postavljan na 2;3; 4; 5; i 6. Broj serija je podešen na 29, a početni broj semena izabran je nasumično. Najmanja i najstabilnija Q vrednost dobijena je kada je broj izvora faktora postavljen na 4. Tako je većina vrednosti u zaostaloj matrici varirala unutar ± 5 . Koeficijenti korelacije između izmerene i procenjene koncentracije (aktivnosti) kretali su se od 0,7774 (^{226}Ra) do 0,9980 (^{137}Cs). Ovo sugeriše da je model PMF na odgovarajući način rasporedio i makroelemente i radionuklide. Četiri potencijalna izvora identifikovana modelovanjem usklađena su sa prethodnim rezultatima multivarijacione analize. Profili izvora radionuklida, zajedno sa makroelementima sedimenta, prikazani su na Slici 45. Otisci faktora (Slika 46) pokazuje da je većina analita doprinela svim faktorima, osim Ca i ^{137}Cs . Kalijum (K) i ^{40}K , Mg, Ti i P pokazuju slično ponašanje. Doprinos Mn faktoru 1, i doprinos S faktoru 4 može se zanemariti. Prvi faktor činio je 84,9 % doprinosa Ca. Visok faktor opterećenja može biti povezan sa Ca obogaćenjem biogenim karbonatima i krečnjakom [203]. Izmereni nivo koncentracije Ca u uzorku sedimenta S5 daleko je iznad nivoa u drugim uzorcima (Ca ne predstavlja pretnju od zagađenja). Promene u nivou Ca u sedimentu, verovatno su uzrokovane trošenjem karbonatnih i krečnjačkih stena na proučavanom području. Zbog toga je faktor 1 smatran komponentom trošenja (atmosferskog uticaja na stene), zahvaljujući obogaćenju Ca.



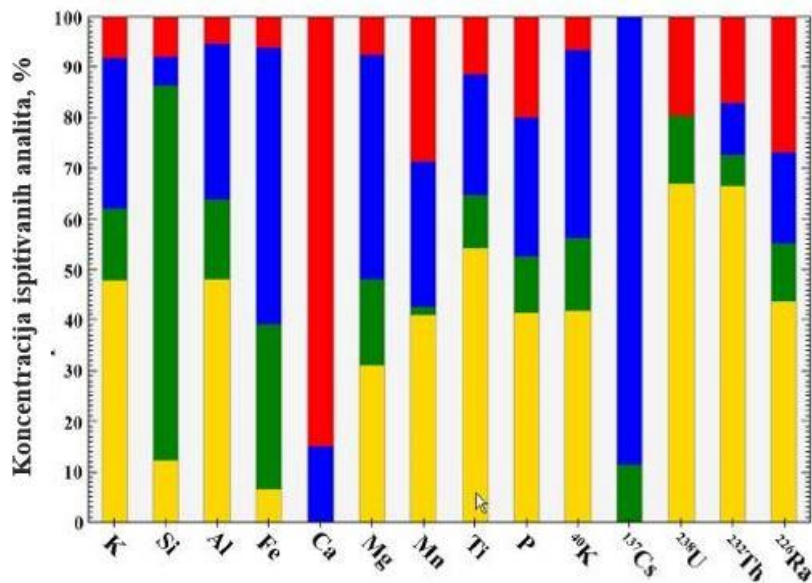
Slika 45. Profili sastava izvora gama-emitujućih radionuklida i makroelemenata iz PMF modela

Pokazalo se da je drugi faktor radioaktivan, i da ga čini 88,7 % doprinosa ^{137}Cs , koji dominira u ovom faktoru. Ovaj faktor se pripisuje tehnogenoj/tehnološki izazvanoj radioaktivnoj kontaminaciji. Ova kontaminacija može delimično nastati usled černobiljske nesreće 1986. godine i testiranja nuklearnog oružja. Prostorna distribucija otkrila je da se žarište ^{137}Cs nalazi na ulazu u zaliv. Otuda, zagađenje verovatno dolazi sa otvorenog morskog puta. Tako je faktor 2 određen kao tehnogena radioaktivna kontaminacija.

Treći faktor predstavljao je visoka opterećenja Si (74,1 %). Visok nivo Si karakterističan je za sediment sa lokacije S3 u tesancu Kumbor. U takvom hidrauličnom obliku favorizuje se prirodno ispiranje. Stoga se očekuje da bi različita mineralogija mogla biti odgovorna za varijaciju Si [204], odnosno, očigledno obogaćenje Si u ovom slučaju. Prirodno ispiranje identifikovano je kao faktor 3.

Faktor 4 je definisan sa K (47,8 %), Al (48,1 %), Mg (31,1 %), Mn (41,0 %), Ti (54,1 %), P (41,4 %), zajedno sa ^{40}K (41,8%), ^{238}U (67,0%), ^{232}Th (66,5%) i ^{226}Ra (43,6%). Smatra se da su ovi makroelementi i primordijalni radionuklidi pokazatelji prirodnog porekla analita u sedimentu. Dakle, faktor 4 je identifikovan kao prirodni litogeni izvor.

Generalno, dva izvora radionuklida i dva glavna izvora makroelemenata se mogu rasporediti prema modelu PMF.



Slika 46. „Otisci prstiju“ ili fingerprints PMF faktora gama-emitujućih radionuklida i makroelemenata. Faktor 1 (crvena boja); Faktor 2 (plava boja); Faktor 3 (zelena boja); Faktor 4 (žuta boja)

ZAKLJUČAK

U ovoj disertaciji, kroz istraživanje razmatrano je hemijsko, teksturalno i radiološko karakterisanje morskog površinskog sedimenta iz Bokokotorskog zaliva, zatim procena ekološkog i radiološkog rizika na 12 lokacija za period 2019. godine, kao i praćenje parametara zagađenja na 40 lokacija za period od 2005. do 2019. godine.

Deo istraživanja koje se odnosi na 2019. godinu obuhvatalo je karakterizaciju sedimenta, što je uključivalo određivanje hemijskog sastava, sadržaj organske materije i karbonata, granulometrijskog sastava, kao i stepen kontaminacije sedimenta na dvanaest lokacija u 2019. godini. Analize su pokazale da je najzastupljeniji element u zalivu Si, potom Ca i Al. U poređenju sa vrednostima UCC, sediment je značajno obogaćen Ca. Za dve lokacije, jedna sa visokim sadržajem Si (Kumbor, S3) i druga sa visokim sadržajem Ca (Lipci, S5), uočljiva je razlika i značajno drugačiji sastav sedimenta. Rezultati izvedeni za ovaj deo, pružili su uvid u prostornu raspodelu 26 elemenata i 10 oksida u sedimentu zaliva, pri čemu je sličan obrazac distribucije primećen za većinu elemenata u zalivu, ukazujući na prirodu njihovog porekla i izvore, zavisno od fizičko-hemijskih svojstava sedimenta i litologije. U okviru rezultata dobijenih indeksima zagađenja za 2019. godinu, kvalitet sedimenta je varirao u zavisnosti od prirodnih faktora, ali i od faktora izazvanih čovekom, naročito usled aktivnosti u blizini bivših brodogradilišta na lokacijama Bijela brodogradilište i Porto Montenegro. Indeksi koji su se bavili procenom stepena kontaminacije svakog elemenata pojedinačno (EF, C_f, I_{geo}) rezultirali su u opštoj usaglašenosti, uključujući i indeks PLI , ukazujući na značajan antropogeni uticaj u Tivatskom zalivu, koji predstavlja rizik po ekosistem ovog područja zaliva. Metode multivarijacione statističke analize (PCA/CA) za 2019. godinu potvrdile su rezultate indeksa zagađenja i otkrile uticaj antropogenih faktora za navedene lokacije u zalivu.

U delu disertacije koji se bavio procenom statusa kvaliteta sedimenta Bokokotorskog zaliva u poslednjih petnaest godina, uključujući 2005., 2007., 2013. i 2019. godinu, primenjeno je šest indeksa zagađenja; jedan individualni i pet kompleksnih. Analiza nivoa zagađenja i odgovarajućeg potencijalnog rizika po životnu sredinu ispitivani su korišćenjem indeksa na osnovu vrednosti koncentracija As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn i Fe, među kojima su: opterećenje zagađenjem indeksa toksičnog rizika, indeks potencijalnog ekološkog rizika, indeksa jačine kontaminacije i integrisane multivarijacione statističke metode. Vremenska raspodela vrednosti C_f u razmatranom periodu 2005.-2019. godine, u skladu je sa vremenskom distribucijom složenih indeksa u istom periodu. Prostorna distribucija korišćenih indeksa pokazala je slične rezultate u vezi sa ekotoksikološkim rizikom i zagađenjem sedimenta u odnosu na razmatrane lokacije u zalivu. Ispitivano područje Tivatskog zaliva identifikovano je i smatrano kao prioritet za monitoring i kontrolu kvaliteta sedimenta u Bokokotorskom zalivu, usled značajnog ekološkog rizika po ekosistem sedimenta, naročito u području lokacija Bijela brodogradilište i Porto Montenegro. U pogledu indeksa rizika za analizirani period od 2005. do 2019. godine, prosečni udeli Cd, Hg, Pb i As u okviru RI , imali su najviši doprinos prilikom procene potencijalnog rizika od zagađenja morskog sedimenta u zalivu. Prosečne koncentracije teških metala ispitivanih u sedimentu 2019.-e godine, bile su iznad referentnih geohemijskih vrednosti, naročito Cr, Cu, Ni i Pb. U svakoj godini istraživanog perioda, Pb je pokazivao najveće prosečne vrednosti koncentracija, dok je za sadržaj Hg primećen trend pada od 2005. do 2019. godine, sa minimanim vrednostima u 2019. godini. Multivarijaciona statistička analiza za period od 2005. do 2019. godine potvrdila je da su

svi razmatrani indeksi pokazali prilično iste rezultate u proceni rizika za čitavo područje zaliva i istraživani period.

Dobijene prosečne koncentracije aktivnosti gama emitujućih radionuklida nisu prelazile svetske prosečne UNSCEAR vrednosti za ^{238}U i ^{232}Th , blago su ih premašivale za ^{226}Ra i znatno za ^{40}K . Uprkos tome, radiološki rizik je na prihvatljivom nivou što su pokazali primenjeni radiološki indeksi, stoga se ispitivani morski sedimenti mogu bezbedno koristiti kao građevinski materijal. Prostornom distribucijom radionuklida ukazano je na sličan obrazac raspodele primordijalnih radionuklida i otkriveno je da je primordijalna radioaktivnost intenzivnija u unutrašnjosti zaliva. Nasuprot tome, tehnogeni ^{137}Cs imao je najveću aktivnost u na lokaciji u blizini otvorenog mora. Osim Ca i Si, pronađena je snažna korelacija između makroelemenata i ispitivanih radionuklida. Rezultati multivarijacione statističke analize (CA) pokazali su razlikovanje grupe radionuklida od grupe makroelemenata, kao i jasno razlikovanje ^{137}Cs od ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K i ^{238}U . Metoda PMF harmonizovala je rezultate klasifikacije klusterske toplotne karte i dodelila četiri faktora kao potencijalne izvore; faktor 1 predstavljao je obogaćenje Ca-om usled litološkog sastava stena i atmosferskog delovanja na stene; faktor 2 određen je kao tehnogena radioaktivna kontaminacije, zatim, faktor 3 je identifikovan kao prirodno ispiranje koje karakteriše veliko opeterećenje Si-om, dok se prirodni litogeni izvor pripisuje faktoru 4.

Sa aspekta svih primenjenih indeksa zagađenja u 2019.-oj godini, značajan nivo zagađenja uočen je na lokaciji Bijela brodogradilište, dok su lokacije Kumbor i Lipci klasifikovane kao nezagađene. Na osnovu dobijenih vrednosti svih razmatranih indeksa za period 2005. do 2019. godine, najveći nivo zagađenja distribuiran je u Tivatskom zalivu, dok je odsustvo ili nizak nivo zagađenja zabeležen u Risanskom zalivu. Opšta procena kvaliteta sedimenta pružila je uvid u stepen kontaminacije i varijabilnost statusa sedimenta tokom razmatranog petnaestogodišnjeg perioda. Dugoročno, monitoring Bokokotorskog zaliva, koji je priznat kao jedno od zaštićenih područja UNESCO-a, trebalo bi da ostane prioritet u zaštiti i očuvanju životne sredine kao deo svetske kulturne i prirodne baštine.

LITERATURA

- [1] Rubio, B., Nombela, M. A., Vilas, F. (2000). Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 40(11), 968–980. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00039-4).
- [2] Pejman, A., Bidhendia, G. N., Ardestania, M., Saeedib, M., Baghvand, A. (2015). A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: a case study. *Ecological Indicators*, 58, 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.06.012>.
- [3] Joksimović, D., Castelli, A., Mitrić, M., Martinović, R., Perošević, A., Nikolić, M., Stanković, S. (2016). Metal pollution and ecotoxicology of the Boka Kotorska Bay. In: A. Joksimović et al (Eds.), *The Boka Kotorska Bay Environment, The Handbook of Environmental Chemistry* (Vol. 54, pp. 129–150). Springer International Publishing Switzerland, Cham. https://doi.org/10.1007/698_2016_40.
- [4] Ustaoglu, F., Islam, S. (2020). Potential toxic elements in sediment of some rivers at Giresun, Northeast Turkey: A preliminary assessment for ecotoxicological status and health risk. *Ecological Indicators*, 113, 106237. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106237>.
- [5] Boyd, R. S. (2010). Heavy metal pollutants and chemical ecology: Exploring new frontiers. *Journal of Chemical Ecology*, 36(1), 46–58. <https://doi.org/10.1007/s10886-009-9730-5>.
- [6] Baba-Ahmed, L., Benamar, M. E. A., Belamri, M., Azbouche, A., Benarous, S., Benkhalifa, A. (2018). Natural radioactivity levels in sediments in Algiers Bay using instrumental neutron activation analysis. *Radiochimica Acta*, 106(11), 939–948. <https://doi.org/10.1515/ract-2018-2926>.
- [7] Chapman, P. M., Wang, F., Janssen, C., Persoone, G., Allen, H. E. (1998). Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 55(10), 2221–2243. <https://doi.org/10.1139/f98-145>.
- [8] He, Z., Li, F., Dominech, S., Wen, X., Yang, S. (2019). Heavy metals of surface sediments in the Changjiang (Yangtze River) Estuary: Distribution, speciation and environmental risks. *Journal of Geochemical Exploration*, 198, 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.12.015>.
- [9] Ip, C. C. M., Li, X. D., Zhang, G., Wai, O. W. H., Li, Y. S. (2007). Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. *Environmental Pollution*, 147(2), 311–323. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.06.028>.
- [10] Tessier, A., Campbell, P. G. C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149, 43–52. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00048645>.
- [11] SureshGandhi, M., Ravisankar, R., Rajalakshmi, A., Sivakumar, S., Chandrasekaran, A., & Pream Anand, D. (2014). Measurements of natural gamma radiation in beach sediments of north east coast of Tamilnadu, India by gamma ray spectrometry with multivariate statistical approach. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(1), 7–17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jrras.2013.11.001>.

- [12] UNSCEAR, 2000. Sources and Effects of Ionizing Radiation, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes.
- [13] Johansson, L. Y. (2008). Determination of Pb-210 and Po-210 in aqueous environmental samples. Sweden, Dissertation, Leibniz Universität Hannover.
- [14] Botwe, B. O., Schirone, A., Delbono, I., Barsanti, M., Delfanti, R., Kelderman, P., Nyarko, E., Lens, P. N. L. (2019). Radioactivity concentrations and their radiological significance in sediments of the Tema Harbour (Greater Accra, Ghana). *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 10, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2016.12.002>.
- [15] Baudo, R., Giesy, J. P., Muntau, H. (Eds.). (1990). Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780367810894>.
- [16] Abi-Ghanem, C., Khalaf, G., Najjar, E. (2014). Distribution of Lead, Cadmium, and Vanadium in Lebanese Coastal Sediments and Mussels. *Journal of Coastal Research*, 297, 1074–1080. <https://doi.org/10.2112/jcoastres-d-12-00187.1>.
- [17] Nour, H. E., El-Sorogy, A. S., Abd El-Wahab, M., Nouh, E. S., Mohamaden, M., Al-Kahtany, K. (2019). Contamination and ecological risk assessment of heavy metals pollution from the Shalateen coastal sediments, Red Sea, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, 144, 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.04.056>.
- [18] Rivaro P., Ianni C., Massolo S., Ruggieri N., Frache R. (2004). Heavy metals in Albanian coastal sediments. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 86, 85–97. <https://doi.org/10.1080/02772240410001688260>.
- [19] Rivaro, P., Çullaj, A., Frache, R., Lagomarsino, C., Massolo, S., De Mattia, M. C., Ungaro, N. (2011). Heavy Metals Distribution in Suspended Particulate Matter and Sediment Collected from Vlora Bay (Albania): A Methodological Approach for Metal Pollution Evaluation. *Journal of Coastal Research*, 270, 54–66. https://doi.org/10.2112/SI_58_6.
- [20] Stanković, S., Tanaskovski, B., Zlatić, B., Arsenović, M., Pezo, L. (2014). Analysis of trace elements in surface sediments, mussels, seagrass and seawater along the southeastern Adriatic coast – a chemometric approach. *Pure and Applied Chemistry*, 86(7), 1111–1127. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-0201>.
- [21] Stanković, S., Jović, M., Tanaskovski, B., Mihajlović, M. L., Joksimović, D., Pezo, L. (2015). Can the origin of some metals in the seagrass *Posidonia oceanica* be determined by the indexes of metals pollutions? *Environmental Science and Pollution Research*, 22(11), 8253–8263. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3953-x>.
- [22] Joksimović, D., Perošević, A., Castelli, A., Pestorić, B., Šuković, D., Đurović, D. (2019). Assessment of heavy metal pollution in surface sediments of the Montenegrin coast: a 10-year review. *Journal of Soils and Sediments*, 20, 2598–2607. <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02480-7>.
- [23] Dolenc, T., Faganeli, J., Pirc, S. (1998). Major, minor and trace elements in surficial sediments from the open Adriatic sea: a regional geochemical study. *Geologia Croatica*, 51(1), 47–58.
- [24] Tanaskovski, B., Jović, M., Miličić, L., Pezo, L., Mandić, M., Stanković, S. (2016). The geochemistry model of the surface sediment determined by using ED-XRF technique: a case study of the Boka Kotorska bay, Adriatic Sea. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(12), 11777–11789.

- [25] Perošević, A., Pezo, L., Joksimović, D., Đurović, D., Milašević, I., Radomirović, M., Stanković, S. (2018). The impacts of seawater physicochemical parameters and sediment metal contents on trace metal concentrations in mussels—a chemometric approach. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2855-8>.
- [26] Radomirović, M., Tanaskovski, B., Pezo, L., Ceccotto, F., Cantaluppi, C., Onjia, A., Stanković, S. (2021). Spatial and temporal distribution of pollution indices in marine surface sediments—a chemometric approach. *Environmental Science of Pollution Research*, 28(31), 42496–42515. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13644-9>.
- [27] Jović, M., Stanković, S. (2014). Determination of marine pollution by comparative analysis of metal pollution indices. *Archives of Biological Sciences*, 66(3):1205–1215. <https://doi.org/10.2298/ABS1403205J>.
- [28] Liu, K., Wang, F., Li, J., Tiwari, S., Chen, B. (2019). Assessment of trends and emission sources of heavy metals from the soil sediments near the Bohai Bay. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(28), 29095–29109. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06130-w>.
- [29] Balasubramanian, A. (2017). Marine Sediments, Report number 2, Centre for Advanced Studies in Earth Science, University of Mysore, Mysore-6, 1–11. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.33210.59841>.
- [30] Thorne, P. D., Hurther, D., Moate, B. D. (2011). Acoustic inversions for measuring boundary layer suspended sediment processes. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 130(3), 1188–1200. <https://doi.org/10.1121/1.3618728>.
- [31] Tanaskovski, B. (2016). Karakterizacija hemijskog sastava sedimenta Bokokotroškog zaliva korišćenjem energeski disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF), doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu.
- [32] Fenchel, T., King, G., Blackburn, T. H. (2012) Aquatic sediments. In book: *Bacterial Biogeochemistry (Third Edition)*, Academic Press, Elsevier, 121–142.
- [33] Suami, R. B., Sivalingam, P., Salah, D. M. A., Grandjean, D., Mulaji, C. K., Mpiana, P. T., Breider, F., Otamonga, J. P., Poté, J. (2020). Heavy metals and persistent organic pollutants contamination in river, estuary, and marine sediments from Atlantic coast of Democratic Republic of the Congo. *Environmental science and pollution research international*, 27(16), 20000–20013. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08179-4>.
- [34] Håkanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975–1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8).
- [35] Li, Y. H., Schoonmaker, J. E. (2004). Chemical composition and mineralogy of marine sediments, in: *Treatise on Geochemistry*, 7, 1–35. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/07088-2>.
- [36] Wentworth, C. K. (1922). A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology*, 30(5), 377–392. <https://doi.org/10.1086/622910>.
- [37] USEPA, 2007. Framework for Metals Risk Assessment. Dostupno na: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2013-09/documents/metals-risk-assessment-final.pdf> [poslednji put pristupljeno 23.06.2021].

- [38] Brborić, M. (2020). Distribucija lipofilnih organskih polutanata u heterogenom multikomponentnom rečnom sistemu, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu.
- [39] Chuan, O. M., Yunus, K. (2019). Sediment and organisms as marker of metal pollution. In: Fouzia HB (ed.) Monitoring of marine pollution, IntechOpen. Dostupno na: <https://doi.org/10.5772/intechopen.85569>.
- [40] Snelgrove, P. V. R. (2001). Marine sediments. Invited contribution to The Encyclopedia of Biodiversity, Vol. 4, 71–84. Edited by S.A. Levin. Academic Press.
- [41] Buljac, M. (2012). Prostorna i vremenska raspodjela antropogenih elemenata u sedimentu Kaštelanskog zaljeva, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu.
- [42] Ansari, T. M., Marr, I. L., Tariq, N. (2004). Heavy metals in marine pollution perspective - A mini review. *Journal of Applied Sciences*, 4(1), 1–20. <https://doi.org/10.3923/jas.2004.1.20>.
- [43] Bryan, G. W., Langston, W. J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, 76, 89–131. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(92\)90099-V](https://doi.org/10.1016/0269-7491(92)90099-V).
- [44] Phillips, D. J. H., Rainbow, P. S. (1993). The Biomonitoring of Trace Metals and Radionuclides. In: Biomonitoring of trace aquatic contaminants. Elsevier Applied Science, London; 1993; Pages 79–132. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2122-4_5.
- [45] Guo, W., Liu, X., Liu, Z., & Li, G. (2010). Pollution and Potential Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in the Sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin. *Procedia Environmental Sciences*, 2, 729–736. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2010.10.084>.
- [46] Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 133–164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6.
- [47] Duffus, J. H. (2002). “Heavy metals” a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793–807. <https://doi.org/10.1351/pac200274050793>.
- [48] USEPA, 2021. United States Environmental Protection Agency. Terminology services. Dostupno na: https://iaspub.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/termsandacronyms/search.do?search=&term=heavy%20metals&matchCriteria=Contains&checkedAcronym=true&checkedTerm=true&hasDefinitions=false. [poslednji put pristupljeno 22.06.2021]
- [49] Crichton, R. R. (2016). Metal Toxicity – An Introduction. In: Crichton, R.R., Ward, R. J., Hider, R.C., (Eds), Metal Chelation in Medicine, pp. 1-23. The Royal Society of Chemistry; Cambridge, UK. <https://doi.org/10.1039/9781782623892-00001>.
- [50] Pearson, M. (2017). Geochemical fractionation, speciation, and bioavailability of heavy metals in stream sediments in Aurora, MO, Master thesis, Missouri State University.
- [51] Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60–72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>.
- [52] Bathla, S., Jain, T. (2016). Heavy Metals Toxicity. *International Journal of Health Sciences and Research*, 6(5), 361–368.
- [53] John, D. A., Leventhal, J. S. (1995). Bioavailability of Metals. In: E. A. du Bray (Ed.) Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposit models Open-File Report. <https://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr-95-0831/CHAP2.pdf> 95–831.

- [54] Calvert, S. E., Pedersen, T. F. (1993). Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology*, 113, 67–88. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(93\)90150-T](https://doi.org/10.1016/0025-3227(93)90150-T).
- [55] Wojciechowska, E., Nawrot, N., Walkusz-Miotk, J., Matej-Łukowicz K., Pazdro K. (2019). Heavy metals in sediments of urban streams: contamination and health risk assessment of influencing factors. *Sustainability*, 11(3), 563. <https://doi.org/10.3390/su11030563>.
- [56] Bryan, G. W., Langston, W. J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, 76, 89-131. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(92\)90099-V](https://doi.org/10.1016/0269-7491(92)90099-V).
- [57] NFESC User's Guide, Part 1: Overview of Metals Bioavailability (2000). Dostupno na: http://www.cprm.gov.br/publique/media/gestao_territorial/geologia_medica/usnavy1.pdf [poslednji put pristupljeno 22.06.2021].
- [58] Luoma, S.N. (1989). Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements?. *Hydrobiologia* 176, 379–396. <https://doi.org/10.1007/BF00026572>
- [59] Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., Gupta, R. (2011). Heavy metals and living systems: an overview. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 43(3), 246–253. <https://doi.org/10.4103/0253-7613.81505>.
- [60] Salomons, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 52(1-2), 5–23. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(94\)00039-E](https://doi.org/10.1016/0375-6742(94)00039-E).
- [61] Knoll, G. F. (2009). Radiation Detection and measurement, third edition, Wiley India Pvt. Ltd. Dostupno na: https://cds.cern.ch/record/441925/files/0471073385_TOC.pdf [poslednji put pristupljeno 08.08.2021].
- [62] Theodorsson, P. (1996). Measurement of weak radioactivity, World Scientific, Singapore. <https://doi.org/10.1142/2800>.
- [63] Turner, J. E. (2007). Atoms, Radiation, and Radiation Protection. Third Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN 978-3-527-40606-7 Dostupno na: https://cds.cern.ch/record/1099760/files/9783527406067_TOC.pdf [poslednji put pristupljeno 08.08.2021].
- [64] Lieser, K. H. (2001). Nuclear and Radiochemistry. Fundamentals and Applications. 2nd Ed. Weinheim: Wiley-VCH. –ISBN 3-527-30317-0 Dostupno na: <https://addyrachmat.files.wordpress.com/2018/12/Nuclear-and-Radiochemistry-Fundamental-and-Application.pdf> [poslednji put pristupljeno 08.08.2021].
- [65] IAEA, 2013. Measurement and Calculation of Radon Releases from NORM Residues, Technical Reports Series No. 474., Vienna, Austria. Dostupno na: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/trs474_webfile.pdf [poslednji put pristupljeno 20.07.2021].
- [66] Siehl, A. (1996). Grundlagen und geowissenschaftliche Aspekte der natürlichen Radioaktivität. In: Siehl, A. (Ed.): Umweltradioaktivität. Berlin: Ernst & Sohn Verlag.– ISBN 3-433-01813-8 Dostupno na: https://www.fs-ev.org/fileadmin/user_upload/90_Archiv/FS-Pub-Archiv-final/FS-2006-141-T%20JT%2038%20Dresden%20Strahlenschutz-

- [Aspekte%20bei%20nat%C3%BCrlicher%20Radioaktivit%C3%A4t'.pdf](#) [poslednji put pristupljeno 08.08.2021].
- [67] Von Gunten H. R., Benes P. (1994). Speciation of radionuclides in the environment (technical report), Paul Scherrer Institute, Switzerland, PSI-BER-94-03. Dostupno na: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/25/025/25025064.pdf> [poslednji put pristupljeno 08.08.2021].
- [68] Qureshi, A. A., Tariq, S., Din, K. U., Manzoor, S., Calligaris, C., Waheed, A. (2014). Evaluation of excessive lifetime cancer risk due to natural radioactivity in the rivers sediments of Northern Pakistan. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(4), 438–447. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.07.008>.
- [69] El-Reefy, H. I., Sharshar, T., Elnimr, T., Badran, H. M. (2010). Distribution of gamma-ray emitting radionuclides in the marine environment of the Burullus Lake: II. Bottom sediments. *Environmental Monitoring and Assessment*, 169, 273–284. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-1169-1>.
- [70] Kowalska, J. B., Mazurek R., Gasiorek, M., Zaleski, T. (2018). Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—A review. *Environmental Geochemistry and Health*, 40, 2395–2420. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0106-z>.
- [71] Violintzis, C., Arditoglou, A., Voutsas, D. (2009). Elemental composition of suspended particulate matter and sediments in the coastal environment of Thermaikos Bay, Greece: Delineating the impact of inland waters and wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1250–1260. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.046>.
- [72] Zhang, G., Bai, J., Zhao, Q., Lu, Q., Jia, J., Wen, X. (2016). Heavy metals in wetland soils along a wetland-forming chronosequence in the Yellow River delta of China: levels, sources and toxic risks. *Ecological Indicators*, 69, 331–339. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.04.042>.
- [73] Pekey, H. (2006). The distribution and sources of heavy metals in İzmit Bay surface sediments affected by a polluted stream. *Marine Pollution Bulletin*, 52(10), 1197–1208. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.02.012>.
- [74] Hakima, Z., Mohamed, M., Aziza, M., Mehdi, M., Meryem, E. B., Bendahhou, Z., Jean-Francois, B. (2017). Environmental and ecological risk of heavy metals in the marine sediment from Dakhla Bay, Morocco. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(9), 7970–7981. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8367-0>.
- [75] Mao, L., Ye, H., Li, F., Yang, M., Tao, H., Wen, H. (2018). Enrichment assessment of Sb and trace metals in sediments with significant variability of background concentration in detailed scale. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3836-7>.
- [76] Çelo, V., Babi, B., Baraj, B., Çullaj, A. (1999). An assessment of heavy metal pollution in the sediments along the Albanian Coast. *Water, Air & Soil Pollution*, 111(1/4), 235–250. <https://doi.org/10.1023/A:1005086208998>.
- [77] Esen, E., Kucuksezgin, F., Uluturhan, E. (2010). Assessment of trace metal pollution in surface sediments of Nemrut Bay, Aegean Sea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 160(1-4), 257–266. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0692-9>.

- [78] Turekian, K. K., Wedepohl, D. H. (1961). Distribution of elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72, 175–192. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1961\)72\[175:DOTAIS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTAIS]2.0.CO;2).
- [79] Özkan, E.Y. (2012). A new assessment of heavy metal contaminations in an eutrophicated bay (inner Izmir Bay, Turkey). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 12, 135–147. https://doi.org/10.4194/1303-2712-v12_1_16.
- [80] Uluturhan, E. (2009). Heavy metal concentrations in surface sediments from two regions (Saros and Gökova Gulfs) of the Eastern Aegean Sea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 165, 675–684. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-0978-6>.
- [81] Müller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, 2(3), 108–118.
- [82] Huang, F., Xu, Y., Tan, Z., Wu, Z., Xu, H., Shen, L., Xu, X., Han, Q., Guo, H., Hu, Z. (2017). Assessment of pollutions and identification of sources of heavy metals in sediments from west coast of Shenzhen, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(4), 3647–3656. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0362-y>.
- [83] Tomlinson, D. C., Wilson, J. G., Harris, C. R., Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy metal level in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33, 566–575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>.
- [84] Egbueri, J. C., Ukah, B. U., Ubido, O. E., Unigwe, C. O. (2020). A chemometric approach to source apportionment, ecological and health risk of heavy metals in industrial soils from southwestern Nigeria. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98, 1–19. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1769615>.
- [85] Rajić, Lj. M. (2010). Unapređivanje elektrokinetičke remedijacije sedimenta zagađenog teškim metalima, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu.
- [86] Long, E. R., MacDonald, D. D. (1998). Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Human and Ecological Risk Assessment*, 4(5), 1019–1039. <https://doi.org/10.1080/10807039891284956>.
- [87] MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G., Berger, T.A. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39, 20–31. <https://doi.org/10.1007/s002440010075>.
- [88] Rogan Šmuc, N. R., Dolenc, M., Kramar, S., Mladenović, A. (2018). Heavy metal signature and environmental assessment of nearshore sediments: port of Koper (Northern Adriatic Sea). *Geosciences*, 8(11), 398. <https://doi.org/10.3390/geosciences8110398>.
- [89] MacDonald, D. D., Carr, R. S., Calder, F. D., Long E. R., Ingersoll, C. G. (1996). Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*, 5(4), 253–278. <https://doi.org/10.1007/BF00118995>.
- [90] Long, E. R., MacDonald, D. D., Smith, S. L., Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19(1), 81–97. <https://doi.org/10.1007/BF02472006>.
- [91] Smith, S. L., MacDonald, D. D., Keenleyside, K. A., Ingersoll, C. G., Field, J. (1996). A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems.

- Journal of Great Lakes Research*, 22(3), 624–638. [https://doi.org/10.1016/S0380-1330\(96\)70985-1](https://doi.org/10.1016/S0380-1330(96)70985-1).
- [92] Long, E. R., Severn, C. G., Hong, C.B. (2000). Classifying probabilities of acute toxicity in marine sediments with empirically derived sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(10), 2598–2601. <https://doi.org/10.1002/etc.5620191028>.
- [93] Benson, N. U., Adedapo, A. E., Fred-Ahmadu, O. H., Williams, A. B., Udosen, E. D., Ayejuyo, O. O., Olajire, A. A. (2018). New ecological risk indices for evaluating heavy metals contamination in aquatic sediment: a case study of the Gulf of Guinea. *Regional Studies in Marine Science*, 18, 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2018.01.004>.
- [94] Zhang, M., He, P., Qiao, G., Huang, J., Yuan, X., Li, Q. (2019). Heavy metal contamination assessment of surface sediments of the Subei Shoal, China: spatial distribution, source apportionment and ecological risk. *Chemosphere*, 223, 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.058>.
- [95] Dizman, S., Görür, F. K., Keser, R., Görür, O. (2019). The assessment of radioactivity and radiological hazards in soils of Bolu province, Turkey. *Environmental Forensics*, ISSN: 1527–5922 (Print) 1527–5930 (Online) <https://doi.org/10.1080/15275922.2019.1629129>.
- [96] EC, 2002. Radiation protection 122: Practical use of the concepts of clearance and exemption (Part II, Application of the concepts of exemption and clearance to natural radiation sources). Directorate-General Environment. Dostupno na: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/122_part2.pdf [poslednji put pristupljeno 15.07.2021].
- [97] WHO, 2009. World Health Statistics. Dostupno na: https://www.who.int/gho/publications/world_health_statistics/EN_WHS09_Full.pdf [poslednji put pristupljeno 16.07.2021].
- [98] Beretka, J., Mathew, P. J. (1985). Natural radioactivity of Australian building materials, waste and by-products. *Health Physics*, 48, 87–95. <https://doi.org/10.1097/00004032-198501000-00007>.
- [99] Taskin, H., Karavus, M., Ay, P., Topuzoglu, A., Hidiroglu, S., Karahan, G. (2009). Radionuclide concentrations in soil and lifetime cancer risk due to gamma radioactivity in Kırklareli, Turkey. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100, 49–53. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.10.012>.
- [100] Baltas, H., Sirin, M., Dalgic, G., Cevik, U. (2018). An overview of the ecological half-life of the ¹³⁷Cs radioisotope and a determination of radioactivity levels in sediment samples after Chernobyl in the Eastern Black Sea, Turkey. *Journal of Marine Systems*, 177, 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2017.09.005>.
- [101] Issa, S. A. M., Uosif, M. A. M., Hefni, M. A., El-Kamel, A. H., Makram, A. (2012). Estimation of the radiation hazard indices from the natural radioactivity of building materials. *XI Radiation Physics & Protection Conference*, 25-28 November 2012, Nasr City - Cairo, Egypt. Dostupno na: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/45/099/45099919.pdf> [poslednji put pristupljeno 08.08.2021].
- [102] ICRP, 1993. Protection Against Radon-222 at Home and at Work. ICRP Publication 65. Ann. ICRP 23 (2).

- [103] ICRP, 2007. The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 103. Ann. ICRP 37 (2-4).
- [104] Darwish, D. A. E., Abul-Nasr, K. T. M., El-Khayatt, A. M. (2015). The assessment of natural radioactivity and its associated radiological hazards and dose parameters in granite samples from South Sinai, Egypt. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 8(1), 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.10.003>.
- [105] Hassan, N. M., Mansour, N. A., Fayez-Hassan, M. (2013). Evaluation of radionuclide concentrations and associated radiological hazard indexes in building materials used in Egypt. *Radiation Protection Dosimetry*, 157(2), 214–220. <https://doi.org/10.1093/rpd/nct129>.
- [106] Hassan, N. N., Khoo, K. S. (2014). Measurement of natural radioactivity and assessment of radiation hazard indices in soil samples at Pengerang, Kota Tinggi, Johor. *AIP Conference Proceedings* 1584, 190; <https://doi.org/10.1063/1.4866130>.
- [107] Mamont-Ciesla, K., Gwiazdowski, B., Biernacka, M., Zak, A. Sadasivan, S. (Ed.). (1982). Radioactivity of building materials in Poland. United States: John Wiley and Sons, Inc.
- [108] Raghu, Y., Ravisankar, R., Chandrasekaran, A., Vijayagopal, P., Venkatraman, B. (2016). Assessment of natural radioactivity and radiological hazards in brick samples Used in Tiruvannamalai District, Tamilnadu, India, with a statistical approach. *Health Physics*, 111(3), 265–280. <https://doi.org/10.1097/HP.0000000000000530>.
- [109] Sivakumar, S., Chandrasekaran, A., Ravisankar, R., Ravikumar, S. M., Prince Prakash Jebakumar, J., Vijayagopal, P., Vijayalakshmi, I., Jose, M. T. (2014). Measurement of natural radioactivity and evaluation of radiation hazards in coastal sediments of east coast of Tamilnadu using statistical approach. *Journal of Taibah University for Science*, 8(4), 375–384. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2014.03.004>.
- [110] Tholkappian, M., Chandrasekaran, A., Ganesh, D., Chandramohan, J., Harikrishnan, N., Ravisankar, R. (2018). Determination of Radioactivity Levels and Radiation Hazards in Coastal Sediment Samples of Chennai Coast, Tamilnadu, India using Gamma-Ray Spectrometry with Statistical Approach. *Journal of Radiation and Nuclear Applications*, 3, 171-182. <https://doi.org/10.18576/jrna/0303077>.
- [111] Najam, L. A., Majeed, F. A., Kheder, M. H., Younis, S. A. (2017). Estimation the Radiological Hazard Effects for Soil Samples of Nineveh Province. *International Journal of Physics*, 5(2), 53-56. <https://doi.org/10.12691/ijp-5-2-4>.
- [112] Magaš, D. (2002). Natural-geographic characteristics of the Boka Kotorska area as the basis of development. *Geoadria*, 7(1), 51–81. <https://doi.org/10.15291/geoadria.77>.
- [113] Russo, A., Artegiani, A. (1996). Adriatic Sea hydrography. *Scientia Marina*, 60(2), 33–43.
- [114] Bellafiore, D., Guarnieri, A., Grilli, F., Penna, P., Bortoluzzi, G., Giglio, F., Pinardi, N. (2011). Study of the hydrodynamical processes in the Boka Kotorska Bay with a finite element model. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 52, 298–321. <https://doi.org/10.1016/j.dynatmoce.2011.03.005>.
- [115] Stevanović, Z., Maksimović, Č. (2007). Boka Kotorska hydro model—sea current. Technical Note XXI, Centre for Urban Water - CUW-UK.
- [116] Tanaskovski, B., Jović, M., Mandić, M., Pezo, L., Degetto, S., Stanković, S. (2016b). Elemental analysis of mussels and possible health risks arising from their consumption as

- a food: the case of Boka Kotorska Bay, Adriatic Sea. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 130, 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.04.007>.
- [117] Joksimović, D., Tomić, I., Stanković, A. R., Jović, M., Stanković, S. (2011). Trace metal concentrations in Mediterranean blue mussel and surface sediments and evaluation of the mussels quality and possible risks of human consumption. *Food Chemistry*, 127(2), 632–637. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.01.057>.
- [118] Stanković, S., Kljajić, Z., Degetto, S. (2012). Analysis of macro and microelements in surface sediments by XRF to evaluate potential contamination of Boka Kotorska bay, Montenegro. *MarCoastEcos2012*, Tirana, Albania, 25–28 April, pp 123–134. ISBN: 978-9928-137-14-2.
- [119] Jokanović, S., Huter, A., Orlić, S. (2016). Bacterial diversity of Boka Kotorska Bay. In: Joksimović A et al. (eds.), *The Boka Kotorska Bay environment (The handbook of environmental chemistry)*, vol 54. Springer, pp 151-168. https://doi.org/10.1007/698_2016_32.
- [120] Mandić, S., Radović, I., Radović, D. (2016). Physical and geographical description of the Boka Kotorska bay. In: In: Joksimović A et al. (eds.): *The Boka Kotorska Bay environment. The handbook of environmental chemistry*, vol 54. Springer International Publishing Switzerland, pp 43–67. https://doi.org/10.1007/698_2016_2.
- [121] Coastal area management programme (2008). Montenegro - Feasibility study. na: <https://iczmplatform.org/storage/documents/FCsyYBrsrF4EGd7y37JTg6yWWqYajyAVtDuAxST8.pdf> [poslednji put pristupljeno 20.07.2021].
- [122] Lichte, F. E., Meier, A. L., Crock, J. G. (1987). Determination of the rare-earth elements in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 59 (8), 1150–1157. <https://doi.org/10.1021/ac00135a018>.
- [123] Negre, C., Thomas, A. L., Mas, J. L., Garcia-Orellana, J., Henderson, G. M., Masque, P., Zahn, R. (2009). Separation and measurement of Pa, Th, and U isotopes in marine sediments by microwave-assisted digestion and multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* 81 (5), 1914–1919. <https://doi.org/10.1021/ac802341y>.
- [124] Folk, R. L. (1974). *Petrology of sedimentary rocks*. Hemphill Publishing Co, Austin, Texas.
- [125] Mehanika tla: laboratorijska identifikacija i klasifikacija tla. Dostupno na: <http://www.gf.uns.ac.rs/predmeti/mehanikatla/2.%20Laboratorijska%20identifikacija%20i%20klasifikacija%20tla.pdf> [poslednji put pristupljeno 24.07.2021].
- [126] Dean, W. E. Jr. (1974). Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Petrology*, 44, 242–248. <https://doi.org/10.1306/74D729D2-2B21-11D7-8648000102C1865D>.
- [127] Heiri, O., Lotter, A. F., Lemcke, G. (2001). Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*, 25, 101–110. <https://doi.org/10.1023/A:1008119611481>.
- [128] Vanhoof, C., Corthouts, V., Tirez, K. (2004). Energy-dispersive X-ray fluorescence systems as analytical tool for assessment of contaminated soils. *Journal of Environmental Monitoring*, 6(4), <https://doi.org/10.1039/b312781h>.

- [129] Spectro Xepos, ED-XRF Spectrometer (Brochure). Dostupno na: https://www.spectro.com/-/media/ametekspectro/documents/brochure/spectro_xepos_en.pdf [poslednji put pristupljeno 27.07.2021].
- [130] Möhwald, M. (2017). Aspherical, nanostructured microparticles for pulmonary gene delivery to alveolar macrophages, Dissertation, Universität des Saarlandes.
- [131] Hou, X., Amais, R. S., Jones, B. T., Donati, G. L. (2006). Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, In R.A. Meyers (Ed.): Encyclopedia of Analytical Chemistry (pp. 9468–9485). John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- [132] Bulska, E., Wagner, B. (2016). Quantitative aspects of inductively coupled plasma mass spectrometry. *Philosophical transactions. Series A: Mathematical, physical, and engineering sciences*, 374(2079), 20150369. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0369>.
- [133] Wilschefski, S. C., Baxter, M. R. (2019). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *The Clinical biochemist Reviews*, 40(3), 115–133. <https://doi.org/10.33176/AACB-19-00024>.
- [134] The Milestone DMA-80: Innovation Delivered. Dostupno na: http://milestonesci.com/wp-content/uploads/2017/08/DMA-80_HowItWorks.pdf [poslednji put pristupljeno 30.07.2021].
- [135] Comero S, Capitani L, Gawlik B. (2009). Positive Matrix Factorisation (PMF) - An Introduction to the Chemometric Evaluation of Environmental Monitoring Data Using PMF. EUR 23946 EN. Luxembourg (Luxembourg): OP; 2009. JRC Scientific and Technical Reports 52754 <https://doi.org/10.2788/2497>.
- [136] Erić, M. (2017). Razni koncepti pozitivnosti matrica. Master rad, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za matematiku i informatiku.
- [137] Mukaka, M. M. (2012). Statistics corner: A guide to appropriate use of correlation coefficient in medical research. *Malawi Medical Journal*, 24(3),69-71. PMID: 23638278; PMCID: PMC3576830.
- [138] Schober, P., Boer, C., Schwarte, L. A. (2018). Correlation coefficients: appropriate use and interpretation. *Anesthesia & Analgesia*, 126(5), 1763–1768. <https://doi.org/10.1213/ANE.0000000000002864>.
- [139] Jolliffe, I. T., Cadima, J. (2016). Principal component analysis: a review and recent developments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2065), 20150202.
- [140] Singh, K. P., Malik, A., Mohan, D., Sinha, S. (2004). Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India)—a case study. *Water Research*, 38(18), 3980–3992. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.06.011>.
- [141] Paatero, P., Tapper, U. (1994). Positive matrix factorization, A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5, 111–126. <https://doi.org/10.1002/env.3170050203>.
- [142] Jiang, H. H., Cai, L. M., Wen, H. H., Hu, G. C., Chen, L. G., Luo, J. (2019). An integrated approach to quantifying ecological and human health risks from different sources of soil heavy metals. *Science of the Total Environment*, 134466. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134466>.

- [143] Liang, J., Feng, C., Zeng, G., Gao, X., Zhong, M., Li, X., Li, X., He, X., Fang, Y. (2017). Spatial distribution and source identification of heavy metals in surface soils in a typical coal mine city, Lianyuan, China. *Environmental Pollution*, 225, 681-690. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.03.057>.
- [144] EPA, 2014. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. Environ. Prot. Agency Off. Res. Dev. Publusing House, Washington, DC 20460, p. 136.
- [145] Belal Hossain, M., Marshall, D., Senapathi, V. (2014). Sediment granulometry and organic matter content in the intertidal zone of the Sungai Brunei estuarine system, northwest coast of Borneo. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 9(2), 231-239.
- [146] Lepetić, V. (1965). Sastav i sezonska dinamika ihtiobentosa i jestivih avertebrata u Bokokotorskom zalivu i mogućnosti njihove eksploatacije. *Studia Marina*, 1, 3-127.
- [147] Srivastava, J., Farooqui, A., Hussain, S.M. (2012). Sedimentology and salinity status in Pichavaram mangrove wetland, South East coast of India. *The International Journal of Earth Sciences*, 2(1), 7-15.
- [148] Buljan, M., Zore-Armanda, M., (1971). Osnovi oceanografije i pomorske meteorologije. Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split.
- [149] Bergamaschi, B. A., Tsamakis, E., Keil, R. G., Eglinton, T. I., Montluçon, D. B., Hedges, J. I. (1997). The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(6), 1247-1260. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00394-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00394-8).
- [150] Farah, O. M., Ali, S. M., Rahama, I. H., Elnaiem, A. G. (1990). Organic matter and carbonate contents of bottom sediments of Shanaab Bay, Sudanese Red Sea. *Journal of King Abdulaziz University, Marine Science*, 1,41-51.
- [151] De Falco, G., Magni, P., Teräsvuori, L. M. H., Matteucci, G. (2004). Sediment grain size and organic carbon distribution in the Cabras lagoon (Sardinia, Western Mediterranean). *Chemistry and Ecology*, 20(sup1), 367-377. <https://doi.org/10.1080/02757540310001629189>.
- [152] RAC/SPA-UNEP/MAP (2014) Marine biodiversity of Boka Kotorska bay-Pilot project on testing ecosystem approach (EcAp) application. Dostupno na: http://www.rac-spa.org/sites/default/files/doc_medmpanet/marine_biodiversity_in_boka_kotorska_bay_e_cap_montenegro.pdf. [poslednji put pristupljeno 08.08.2021]
- [153] Maksimović, Z. (1993). Authigenic minerals of nickel and rare earth elements in karstic bauxites and karstic nickel deposits in Yugoslavia and Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 28, 429-437.
- [154] Campanelli, A., Bulatović, A., Cabrini, M., Grilli, F., Kljajić, Z., Mosetti, R., Paschini, E., Penna, P., Marini, M. (2009). Spatial distribution of physical, chemical and biological oceanographic properties, phytoplankton, nutrients and coloured dissolved organic matter (CDOM) in the Boka Kotorska Bay (Adriatic Sea). *Geofizika*, 26, 215-228.
- [155] Badr, N. B. E., El-Fiky, A. A., Mostafa, A. R., Al-Mur, B. A. (2009). Metal pollution records in core sediments of some Red Sea coastal areas, Kingdom of Saudi Arabia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 155, 509-526. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0452-x>.

- [156] Rudi, A. M., Afarin, M. (2016). Interpretation of the origin and tectonic setting of coastal sediments in the northeastern of Oman Sea. *International Journal of Waste Resources*, 6(2). <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000224>.
- [157] Goldhaber, M. B. (2003). Sulfur-rich sediments. In: Holland HG, Turekian KK (eds) *Treatise on geochemistry*, vol 7, 2nd edn. Elsevier, pp 257–288. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/07139-5>.
- [158] Jingfu, W., Jingan, C., Zhihui, D., Haiquan, Y., Chenyan, M. (2016). Sulfur speciation in the surface sediments of lakes from different regions, China: characterization by S K-Edge XANES Spectroscopy. *Journal of Chemistry*, 2016(3), 1–9. <https://doi.org/10.1155/2016/3672348>.
- [159] Jørgensen, B.B., Findlay, A. J., Pellerin, A. (2018) The Biogeochemical Sulfur Cycle of Marine Sediments. *Frontiers in Microbiology*, 10:849. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.0084>.
- [160] Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (2001). Trace elements in soils and plants, 3rd edn. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida.
- [161] Lone, A. M., Shah, R. A., Achyuthan, H., Fousiya, A. A. (2018). Geochemistry, spatial distribution and environmental risk assessment of the surface sediments: Anchar Lake, Kashmir Valley, India. *Environmental Earth Sciences*, 77(3), 1–20. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7242-8>.
- [162] Taylor, S. R., McLennan, S. M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2), 241–265. <https://doi.org/10.1029/95RG00262>.
- [163] Chen, H. Y., Huh, C. A. (1999). 232Th-228Ra-228Th disequilibrium in East China Sea sediments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 42, 93–100. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(98\)00030-7](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(98)00030-7).
- [164] Lin, W., Yu, K., Wang, Y. (2019). Radioactive level of coral reefs in the South China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 142, 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.030>.
- [165] Reza Abdi, M., Hassanzadeh, S., Kamali, M., Reza Raji, H. (2009). 238U, 232Th, 40K and 137Cs activity concentrations along the southern coast of the Caspian Sea, Iran. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 658–662. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.01.009>.
- [166] Desideri, D., Meli, M.A., Roselli, C., Testa, C. (2002). Geochemical partitioning of actinides, 137Cs and 40K in a Tyrrhenian Sea sediment sample: comparison to stable elements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 251, 37–41. <https://doi.org/10.1023/A:1015086009384>.
- [167] Yii, M. W., Zaharudin, A., Abdul-Kadir, I. (2009). Distribution of naturally occurring radionuclides activity concentration in east Malaysian marine sediment. *Applied Radiation and Isotopes*, 67, 630–635. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.11.019>.
- [168] de Carvalho, F.M., da C. Lauria, D., Ribeiro, F.C.A., Fonseca, R.T., da S Peres, S., Martins, N.S.F. (2016). Natural and man-made radionuclides in sediments of an inlet in Rio de Janeiro State, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 107, 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.059>.
- [169] Tsabaris, C., Eleftheriou, G., Kapsimalis, V., Anagnostou, C., Vlastou, R., Durmishi, C., Kedhi, M., Kalfas, C.A. (2007). Radioactivity levels of recent sediments in the Butrint Lagoon and the adjacent coast of Albania. *Applied Radiation and Isotopes*, 65, 445–453. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2006.11.006>.

- [170] Lin, W., Feng, Y., Yu, K., Lan, W., Wang, Y., Mo, Z., Ning, Q., Feng, L., He, X., Huang, Y. (2020). Long-lived radionuclides in marine sediments from the Beibu Gulf, South China Sea: spatial distribution, controlling factors, and proxy for transport pathway. *Marine Geology*, 424, 106157. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2020.106157>.
- [171] Abbasi, A., Mirekhtiary, F. (2020). Heavy metals and natural radioactivity concentration in sediments of the Mediterranean Sea coast. *Marine Pollution Bulletin*, 154, 111041. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111041>.
- [172] El Mamoney, M.H., Khater, A.E.M. (2004). Environmental characterization and radioecological impacts of non-nuclear industries on the Red Sea coast. *Journal of Environmental Radioactivity*, 73, 151–168. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2003.08.008>.
- [173] Papaefthymiou, H., Papatheodorou, G., Moustakli, A., Christodoulou, D., Geraga, M. (2007). Natural radionuclides and ¹³⁷Cs distributions and their relationship with sedimentological processes in Patras Harbour, Greece. *Journal of Environmental Radioactivity*, 94, 55–74. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2006.12.014>.
- [174] Papaefthymiou, H., Gkaragkouni, A., Papatheodorou, G., Geraga, M., (2017). Radionuclide activities and elemental concentrations in sediments from a polluted marine environment (Saronikos gulf-Greece). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 314, 1841–1852. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5600-8>.
- [175] Ravisankar, R., Sivakumar, S., Chandrasekaran, A., Prakash, J. P., Vijayalakshmi, I., Vijayagopal, P., Venkatraman, B. (2014). Spatial distribution of gamma radioactivity levels and radiological hazard indices in the East Coastal sediments of Tamilnadu, India with statistical approach. *Radiation Physics and Chemistry*, 103, 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.05.037>.
- [176] Yakovlev, E., Puchkov, A. (2020). Assessment of current natural and anthropogenic radionuclide activity concentrations in the bottom sediments from the Barents Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 160, 111571. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111571>.
- [177] Al-Trabulsy, H. A., Khater, A. E. M., Habbani, F. I. (2011). Radioactivity levels and radiological hazard indices at the Saudi coastline of the Gulf of Aqaba. *Radiation Physics and Chemistry*, 80, 343–348. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.09.002>.
- [178] Al-Zahrany, A. A., Farouk, M. A., Al-Yousef, A. A. (2012). Distribution of naturally occurring radioactivity and ¹³⁷Cs in the marine sediment of Farasan island, Southern Red Sea, Saudi Arabia. *Radiation Protection Dosimetry*, 152, 135–139. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncs207>.
- [179] Sam, A. K., Ahamed, M. M. O., El Khang, F. A., El Nigumi, Y. O., Holm, E. (1998). Radioactivity levels in the Red Sea coastal environment of Sudan. *Marine Pollution Bulletin*, 36, 19–26. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(98\)90025-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(98)90025-X).
- [180] Otansev, P., Taskin, H., Bassari, A., Varinlioglu, A. (2016). Distribution and environmental impacts of heavy metals and radioactivity in sediment and seawater samples of the Marmara Sea. *Chemosphere*, 154, 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.122>.
- [181] Aközcan, S. (2012). Distribution of natural radionuclide concentrations in sediment samples in Didim and Izmir Bay (Aegean Sea-Turkey). *Journal of Environmental Radioactivity*, 112, 60–63. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.03.016>.

- [182] Ozden, S., Aközcan, S. (2021). Natural radioactivity measurements and evaluation of radiological hazards in sediment of Aliağga Bay, İzmir (Turkey). *Arabian Journal of Geosciences*, 14. <https://doi.org/10.1007/s12517-020-06446-9>.
- [183] Radomirović, M., Ćirović, Ž., Maksin, D., Bakić, T., Lukić, J., Stanković, S., Onjia, A. (2020). Ecological risk assessment of heavy metals in the soil at a former painting industry facility. *Frontiers in Environmental Science*, 8, 1–15. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.560415>.
- [184] Mason, R. P., Choi, A. L., Fitzgerald, W. F., Hammerschmidt, C. R., Lamborg, C. H., Soerensen A. L., Sunderland, E. M. (2012). Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications. *Environmental Research*, 119, 101–117. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.03.013>.
- [185] Khan, M. Z. H., Hasan, M. R., Khan, M., Aktar, S., Fatema, K. (2017). Distribution of heavy metals in surface sediments of the Bay of Bengal coast. *Journal of Toxicology*, 2017, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2017/9235764>.
- [186] Jović, M., Stanković, A., Slavković-Beskoski, L., Tomić, I., Degetto, S., Stanković, S. (2011). Mussels as a bio-indicator of the environmental quality of the coastal water of the Boka Kotorska Bay (Montenegro). *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76(6), 933–946. <https://doi.org/10.2298/JSC101007075J>.
- [187] Antović, I., Antović, N. M. (2011). Determination of concentration factors for Cs-137 and Ra-226 in the mullet species *Chelon labrosus* (Mugilidae) from the South Adriatic Sea. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102, 713–717. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.04.006>.
- [188] Harikumar, P. S., Nasir, U. P., Mujeebu Rahma, M. P. (2009). Distribution of heavy metals in the core sediments of a tropical wetland system. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 6(2), 225–232. <https://doi.org/10.1007/BF03327626>.
- [189] Men, C., Liu, R., Xu, F., Wang, Q., Guo, L., Shen, Z. (2018). Pollution characteristics, risk assessment, and source apportionment of heavy metals in road dust in Beijing, China. *Science of the Total Environment*, 612, 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.123>.
- [190] Gan, Y., Huang, X., Li, S., Liu, N., Li, Y.C., Freidenreich, A., Wang, W., Wang, R., Dai, J. (2019). Source quantification and potential risk of mercury, cadmium, arsenic, lead, and chromium in farmland soils of Yellow River Delta. *Journal of Cleaner Production*, 221, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.157>.
- [191] Zhao, K., Fu, W., Qiu, Q., Ye, Z., Li, Y., Tunney, H., Doue, C., Zhouac, K., Qianb, X. (2019). Spatial patterns of potentially hazardous metals in paddy soils in a typical electrical waste dismantling area and their pollution characteristics. *Geoderma*, 337, 453–462. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.10.004>.
- [192] Gao, X., Chen, C. T. A. (2012). Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water Research*, 46(6), 1901–1911. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.007>.
- [193] Cai, G., Guo, F., Liu, X., Sui, S., Li, C., Zhao, L. (2008). Geochemistry of Neogene sedimentary rocks from the Jiyang basin, North China Block: the roles of grain size and clay minerals. *Geochemical Journal*, 42(5), 381–402. <https://doi.org/10.2343/geochemj.42.381>.

- [194] Mayer, L. M., Macko, S. A., Mook, W. H., Murray, S. (1981). The distribution of bromine in coastal sediments and its use as a source indicator for organic matter. *Organic Geochemistry*, 3, 37–42. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(81\)90011-5](https://doi.org/10.1016/0146-6380(81)90011-5).
- [195] Leri, A. C., Hakala, J. A., Marcus, M. A., Lanzirrotti, A., Reddy, C. M., Myneni, S.C.B. (2010). Natural organobromine in marine sediments: new evidence of biogeochemical Br cycling. *Global Biogeochemical Cycles*, 24. <https://doi.org/10.1029/2010GB003794>.
- [196] Ribeiro Guevara, S., Rizzo, A., Daga, R., Williams, N., Villa, S. (2019). Bromine as indicator of source of lacustrine sedimentary organic matter in paleolimnological studies. *Quaternary Research*, 92, 257–271. <https://doi.org/10.1017/qua.2018.125>.
- [197] Basaham, A.S. (2008). Mineralogical and chemical composition of the mud fraction from the surface sediments of Sharm Al-Kharrar, a Red Sea coastal lagoon. *Oceanologia*, 50(4), 557–575. <http://water.iopan.gda.pl/oceanologia/504basah.pdf>
- [198] Desideri, D., Meli, M. A., Roselli, C., Testa, C. (2002). Geochemical partitioning of actinides, ^{137}Cs and ^{40}K in a Tyrrhenian Sea sediment sample: comparison to stable elements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 251, 37–41. <https://doi.org/10.1023/A:1015086009384>.
- [199] Brems, D., Ganio, M., Latruwe, K., Balcaen, L., Carremans, M., Gimeno, D., Silvestri, A., Vanhaecke, F., Muchez, P., Degryse, P. (2013). Isotopes on the beach, Part 1: Strontium isotope ratios as a provenance indicator for lime raw materials used in Roman glass-making. *Archaeometry*, 55(2), 214–234. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2012.00702.x>.
- [200] Dart, R. C., Barovich, K. M., Hill, S. M., Chittleborough, D. J. (2012). Sr-isotopes as a tracer of Ca sources and mobility in profiles hosting regolith carbonates from southern Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, 59, 373–382. <https://doi.org/10.1080/08120099.2012.662912>.
- [201] El-Said, F. G., El Zokm, M. G., El Sayed, A. A., El Ashmawy, A. A., Shreadah, A. M. (2020). Anomalous fluctuation of halogens in relation to the pollution status along lake Mariout. *Egypt. Journal of Chemistry*, 2020, 8102081. <https://doi.org/10.1155/2020/8102081>.
- [202] Hu, B., Li, G., Li, J., Bi, J., Zhao, J., Bu, R. (2013). Spatial distribution and ecotoxicological risk assessment of heavy metals in surface sediments of the southern Bohai Bay, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 4099–4110. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1332-z>.
- [203] Konstantinova, E., Burachevskaya, M., Mandzhieva, S., Bauer, T., Minkina, T., Chaplygin, V., Zamulina, I., Konstantinov, A., Sushkova, S., (2020). Geochemical transformation of soil cover and vegetation in a drained floodplain lake affected by long-term discharge of effluents from rayon industry plants, lower Don River Basin, Southern Russia. *Environmental Geochemistry and Health*, 3. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00683-3>.
- [204] Türk Çulha, S., Karaduman, F. R. (2020). The influence of marine fish farming on water and sediment quality: Ildır Bay (Aegean Sea). *Environmental Monitoring and Assessment*, 192. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08487-9>.

PRILOG

Prilog 1. Zastupljenost makroelemenata (*mas.%*), mikroelemenata i elemenata u tragovima (*mg/kg*) u sedimentu

Sastav sedimenta	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	GBV*
Na ₂ O	0,47	0,65	0,26	0,82	0,27	0,61	0,42	0,65	0,56	0,57	0,49	0,60	1,29
K ₂ O	2,05	2,84	0,56	1,91	0,82	2,17	2,78	2,82	2,96	2,15	3,05	2,82	3,13
SiO ₂	42,9	39,6	76,6	52,8	7,91	38,0	39,4	40,1	45,1	49,0	47,3	47,8	15,6
Al ₂ O ₃	9,97	12,9	2,59	10,2	2,30	12,1	13,5	13,7	13,6	10,5	12,8	13,4	15,1
Fe ₂ O ₃	5,47	7,10	3,61	9,49	2,81	5,05	6,97	7,10	7,15	5,84	7,18	7,02	6,75
CaO	14,8	11,4	6,76	4,17	44,5	12,4	11,3	10,1	7,95	9,11	7,07	6,91	3,09
MgO	1,90	2,43	0,49	1,64	0,66	1,87	1,98	2,06	2,02	1,66	2,05	2,12	2,49
MnO	0,12	0,13	0,04	0,10	0,16	0,13	0,20	0,23	0,22	0,06	0,16	0,07	0,11
TiO ₂	0,68	0,75	0,11	0,49	0,27	0,75	0,79	0,82	0,80	0,61	0,74	0,81	0,77
P ₂ O ₅	0,13	0,14	0,04	0,16	0,12	0,20	0,21	0,22	0,19	0,12	0,14	0,12	0,16
Cl	7181	10033	4025	12700	4126	9400	6473	10094	8658	8819	7585	9183	180
S	1731	1757	1568	4996	1037	1920	1457	1637	1363	3273	1448	2271	2400
Cr	280	233	65,0	1652	66,2	166	154	163	156	154	191	255	90,0
Co	0,10	23,6	0,10	49,1	0,10	17,3	0,10	0,10	17,4	0,10	0,10	0,10	19,0
Ni	175	228	30,0	389	53,4	158	179	185	190	115	210	213	68,0
Cu	50,1	65,6	34,7	1296	18,2	57,0	62,8	64,8	64,6	205	68,4	55,8	45,0
Zn	129	176	118	830	66,6	171	188	204	197	631	182	92,4	95,0
As	36,4	15,1	11,1	17,2	11,6	15,4	15,4	14,6	15,0	90,8	17,9	17,7	13,0
Se	0,06	0,06	0,60	0,06	0,40	0,57	0,57	0,37	0,43	0,49	0,52	0,06	0,60
Pb	27,5	37,0	106	88,8	16,5	46,3	44,0	50,3	49,5	351	43,9	34,2	19,0
Sn	3,19	6,47	17,4	78,3	0,04	6,01	6,21	7,23	8,84	23,1	5,13	4,17	6,00
Sb	0,14	0,14	7,61	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	2,58	0,14	0,14	1,50
Ba	249	249	63,5	451	108	227	231	257	271	436	257	249	580
Sr	233	235	187	105	910	397	341	262	217	217	200	150	300
Br	106	172	31,9	128	54,1	164	129	174	166	121	151	126	4,00
Rb	92,6	125	16,1	64,5	31,1	119	137	143	149	91,4	147	139	140
Zr	166	133	19,4	84,3	54,3	163	163	173	162	161	149	168	160
Mo	1,49	1,67	1,27	1,47	1,43	2,83	2,40	2,67	2,30	2,10	1,53	1,30	2,60
Cs	0,38	12,6	0,38	8,93	0,38	12,7	20,5	21,7	25,0	14,7	19,4	0,38	5,00
Y	23,1	23,6	5,11	16,8	17,1	27,4	29,2	30,2	29,5	23,2	26,5	25,6	26,0
V	90,3	131	11,3	92,3	43,7	129	144	142	136	88,3	140	133	130
Ga	13,4	17,7	3,70	9,06	5,60	14,3	18,8	18,9	18,7	12,9	18,7	19,1	19,0
La	66,6	52,1	20,9	31,8	62,7	43,4	59,1	69,4	93,3	50,2	43,4	45,3	92,0
U	2,47	2,86	1,08	1,85	1,93	4,11	3,89	3,80	3,47	2,88	3,75	3,50	3,70
Th	7,55	9,60	1,32	5,09	5,12	9,69	11,3	11,4	11,4	8,83	10,6	9,69	12,0
Nb	11,8	12,8	2,32	7,34	6,73	16,1	17,6	18,8	18,1	12,2	15,1	15,0	11,0

*Geohemijske (background) vrednosti elemenata (prosečne vrednosti elemenata u škriljcima [78])

Prilog 2. Koncentracije teških metala (mg/kg) u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva za period 2005., 2007., 2013., i 2019. godine

Koncentracije metala (mg/kg)									
Lokacije u 2019.	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Fe
S1	36,4	0,50	280	50,1	0,09	175	27,5	129	38282
S2	15,1	0,50	233	65,6	0,10	229	37,0	176	49639
S3	11,1	0,15	65,0	34,7	0,06	30,0	106	118	25257
S4	17,2	0,88	1652	1296	0,11	389	88,8	830	66355
S5	11,6	0,33	66,2	18,2	0,06	53,4	16,5	66,6	19677
S6	15,4	0,40	166	57,0	0,08	158	46,3	171	35321
S7	15,4	0,55	154	62,8	0,09	179	44,0	188	48760
S8	14,6	0,41	163	64,8	0,07	185	50,4	204	49660
S9	15,0	0,48	156	64,6	0,08	190	49,5	197	50009
S10	90,8	0,49	154	205	0,06	115	351	631	40847
S11	17,9	0,56	191	68,4	0,08	210	43,9	182	50219
S12	17,7	0,56	255	55,8	0,09	214	34,2	92,4	49107
min	11,1	0,15	65,0	18,2	0,06	30,0	16,5	66,6	19677
max	90,8	0,88	1652	1296	0,11	389	351	830	66355
mean	23,2	0,48	295	170	0,08	177	74,6	249	43594
Lokacije u 2013.	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Fe
S13	14,1	0,81	164	20,8	0,19	93,8	18,0	50,4	85331
S14	11,0	0,89	147	13,0	0,25	96,6	21,4	52,3	93724
S15	10,5	0,40	49,0	1,20	0,08	21,7	18,9	33,8	26578
S16	14,0	0,92	106	16,2	0,19	85,1	25,3	67,4	83932
S17	13,5	0,96	98,0	12,1	0,15	64,2	22,4	57,5	76938
S18	11,2	1,00	134	17,8	0,28	90,4	51,8	107	91626
S19	18,6	1,00	119	23,7	0,21	114	32,0	85,5	93724
S20	14,1	0,77	149	8,30	0,15	64,5	14,2	27,0	83233
S21	10,7	0,94	201	12,7	0,19	78,5	24,1	63,6	97921
S22	12,4	0,97	194	12,8	0,15	85,3	21,8	57,3	96522
S23	16,0	1,00	378	26,4	0,25	108	33,0	87,9	98620
S24	15,0	0,83	158	21,7	0,18	110	23,4	85,8	88828
min	10,5	0,40	49,0	1,20	0,08	21,7	14,2	27,0	26578
max	18,6	1,00	378	26,4	0,28	114	51,8	107	98620
mean	13,4	0,87	158	15,6	0,19	84,3	25,5	64,6	84748
Lokacije u 2007.	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Fe
S25	11,2	0,17	293	37,8	0,11	165	19,3	89,7	35334
S26	18,6	0,26	231	47,4	0,70	202	28,1	118	50780
S27	18,5	0,17	204	41,9	0,47	157	34,1	117	45000
S28	76,1	0,22	161	82,1	0,53	81,7	138	212	32982
S29	16,9	0,39	99,1	60,4	0,16	68,9	31,5	97,5	27950
S30	17,9	0,44	154	51,7	0,87	146	40,7	136	42829
S31	14,9	0,39	282	34,2	0,84	104	43,1	118	30827
S32	14,4	0,52	89,2	14,5	0,57	36,6	20,3	51,8	12090
min	11,2	0,17	89,2	14,5	0,11	36,6	19,3	51,8	12090
max	76,1	0,52	293	82,1	0,87	202	138	212	50780
mean	23,6	0,32	189	46,3	0,53	120	44,4	117	34724
Lokacije u 2005.	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Fe
S33	10,2	0,22	225	20,1	0,31	77,7	26,4	81,7	17578
S34	10,5	0,57	182	52,5	0,65	152	75,8	211	40737
S35	15,5	0,47	155	48,0	0,39	135	53,2	152	40121
S36	12,9	0,52	151	34,7	0,16	120	39,9	123	34039
S37	10,3	0,39	188	30,3	0,16	119	36,8	116	30312
S38	12,0	0,70	148	44,0	1,15	105	108	240	28481
S39	28,0	0,30	109	21,0	0,30	88,0	16,0	46,0	17355
S40	40,0	0,40	145	19,0	0,30	69,0	19,0	47,0	19404
min	10,2	0,22	109	19,0	0,16	69,0	16,0	46,0	17355
max	40,0	0,70	225	52,5	1,15	152	108	240	40737
mean	17,4	0,45	163	33,7	0,43	108	46,9	127	28503
GBV*	13,0	0,30	90,0	45,0	0,40	68,0	19,0	95,0	47200

*Geoheimske (background) vrednosti elemenata (prosečne vrednosti elemenata u škriljcima [78])

Prilog 3. Faktor obogaćenja (EF) za PTE na lokacijama uzorkovanja u Bokokotorskom zalivu

Elementi /PTE	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	EF mean	EF max	EF min
Al	0,81	0,81	0,32	0,48	0,36	1,07	0,87	0,86	0,85	0,80	0,80	0,85	0,74	1,07	0,32
Fe	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Mn	1,35	1,15	0,74	0,67	3,50	1,58	1,73	1,99	1,89	0,67	1,34	0,64	1,44	3,50	0,64
Cr	3,83	2,46	1,35	13,1	1,76	2,46	1,66	1,72	1,64	1,98	2,00	2,72	3,05	13,1	1,35
Zn	1,67	1,76	2,32	6,21	1,68	2,40	1,92	2,04	1,96	7,67	1,80	0,93	2,70	7,67	0,93
Ni	3,17	3,20	0,83	4,07	1,88	3,10	2,55	2,58	2,64	1,95	2,90	3,02	2,66	4,07	0,83
Cu	1,37	1,39	1,44	20,5	0,97	1,69	1,35	1,37	1,35	5,27	1,43	1,19	3,28	20,5	0,97
Pb	1,79	1,85	10,4	3,32	2,09	3,26	2,24	2,52	2,46	21,4	2,17	1,73	4,60	21,4	1,73
As	3,45	1,11	1,59	0,94	2,14	1,58	1,15	1,06	1,09	8,07	1,29	1,31	2,07	8,07	0,94
Co	0,01	1,18	0,01	1,84	0,01	1,22	0,01	0,01	0,87	0,01	0,005	0,01	0,43	1,84	0,005
U	0,82	0,74	0,55	0,36	1,25	1,49	1,02	0,98	0,88	0,90	0,95	0,91	0,90	1,49	0,36

Prilog 4. Geoakumulacioni indeks (I_{geo}) za PTE na lokacijama uzorkovanja u Bokokotorskom zalivu

Elementi /PTE	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	I_{geo} mean	I_{geo} max	I_{geo} min
Al	-0,02	0,35	-1,96	0,02	-2,13	0,27	0,43	0,44	0,44	0,06	0,35	0,41	-0,11	0,44	-2,13
Fe	0,28	0,66	-0,32	1,08	-0,68	0,17	0,63	0,66	0,67	0,38	0,67	0,64	0,40	1,08	-0,68
Mn	0,71	0,87	-0,76	0,50	1,13	0,83	1,43	1,65	1,59	-0,21	1,10	0,003	0,74	1,65	-0,76
Cr	2,22	1,96	0,12	4,78	0,14	1,47	1,36	1,44	1,38	1,36	1,67	2,09	1,67	4,78	0,12
Zn	1,02	1,48	0,90	3,71	0,07	1,43	1,57	1,69	1,64	3,32	1,53	0,54	1,58	3,71	0,07
Ni	1,95	2,33	-0,59	3,10	0,24	1,80	1,98	2,03	2,07	1,34	2,21	2,24	1,72	3,10	-0,59
Cu	0,74	1,13	0,21	5,43	-0,72	0,93	1,07	1,11	1,11	2,77	1,19	0,89	1,32	5,43	-0,72
Pb	1,12	1,55	3,06	2,81	0,38	1,87	1,79	1,99	1,97	4,79	1,79	1,43	2,05	4,79	0,38
As	2,07	0,80	0,35	0,99	0,42	0,83	0,83	0,75	0,79	3,39	1,05	1,03	1,11	3,39	0,35
Co	-6,98	0,90	-6,98	1,96	-6,98	0,45	-6,98	-6,98	0,46	-6,98	-6,98	-6,98	-4,34	1,96	-6,98
U	0,003	0,22	-1,18	-0,41	-0,35	0,74	0,66	0,62	0,49	0,22	0,61	0,50	0,18	0,74	-1,18

Prilog 5. Faktor kontaminacije (C_f) i indeks opterećenja zagađenjem (PLI) za PTE na lokacijama uzorkovanja u Bokokotorskom zalivu

Elementi /PTE	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	C_f mean	C_f max	C_f min
Al	0,66	0,85	0,17	0,68	0,15	0,80	0,90	0,91	0,90	0,69	0,85	0,88	0,70	0,91	0,15
Fe	0,81	1,05	0,54	1,41	0,42	0,75	1,03	1,05	1,06	0,87	1,06	1,04	0,92	1,41	0,42
Mn	1,09	1,21	0,39	0,94	1,46	1,18	1,79	2,10	2,00	0,58	1,43	0,67	1,24	2,10	0,39
Cr	3,11	2,59	0,72	18,4	0,74	1,84	1,71	1,81	1,74	1,72	2,12	2,83	3,27	18,4	0,72
Zn	1,36	1,86	1,24	8,74	0,70	1,80	1,98	2,15	2,08	6,64	1,92	0,97	2,62	8,74	0,70
Ni	2,57	3,36	0,44	5,72	0,79	2,32	2,63	2,72	2,80	1,69	3,09	3,14	2,60	5,72	0,44
Cu	1,11	1,46	0,77	28,8	0,40	1,27	1,40	1,44	1,43	4,56	1,52	1,24	3,78	28,8	0,40
Pb	1,45	1,95	5,56	4,67	0,87	2,44	2,31	2,65	2,60	18,5	2,31	1,80	3,93	18,5	0,87
As	2,80	1,16	0,85	1,32	0,89	1,18	1,19	1,12	1,15	6,99	1,38	1,36	1,78	6,99	0,85
Co	0,01	1,24	0,01	2,59	0,01	0,91	0,01	0,01	0,92	0,01	0,01	0,01	0,47	2,59	0,01
U	0,67	0,77	0,29	0,50	0,52	1,11	1,05	1,03	0,94	0,78	1,01	0,94	0,80	1,11	0,29
<i>PLI</i>	0,81	1,44	0,42	3,02	0,39	1,31	0,90	0,94	1,47	1,29	0,92	0,80	1,14	3,02	0,39

Prilog 6. Faktor kontaminacije (C_f) i indeks opterećenja zagađenjem (PLI) za površinski sediment u Bokotorskom zalivu za period od 2005. do 2019. godine

Lokacije u 2019	Faktor kontaminacije (C_f)								PLI
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	
S1	2,80	1,67	3,11	1,11	0,24	2,57	1,45	1,36	1,45
S2	1,16	1,67	2,59	1,46	0,25	3,36	1,95	1,86	1,47
S3	0,85	0,50	0,72	0,77	0,15	0,44	5,56	1,24	0,76
S4	1,32	2,93	18,4	28,8	0,28	5,72	4,67	8,74	4,36
S5	0,89	1,10	0,74	0,40	0,15	0,79	0,87	0,70	0,61
S6	1,18	1,33	1,84	1,27	0,19	2,32	2,44	1,80	1,28
S7	1,19	1,83	1,71	1,40	0,24	2,63	2,31	1,98	1,40
S8	1,12	1,37	1,81	1,44	0,19	2,72	2,65	2,15	1,36
S9	1,15	1,60	1,74	1,43	0,20	2,80	2,60	2,08	1,39
S10	6,99	1,63	1,72	4,56	0,15	1,69	18,5	6,64	2,69
S11	1,38	1,87	2,12	1,52	0,21	3,09	2,31	1,92	1,48
S12	1,36	1,87	2,83	1,24	0,22	3,14	1,80	0,97	1,34
min	0,85	0,50	0,72	0,40	0,15	0,44	0,87	0,70	0,61
max	6,99	2,93	18,4	28,8	0,28	5,72	18,5	8,74	4,36
mean	1,78	1,61	3,27	3,78	0,20	2,60	3,93	2,62	1,63
Lokacije u 2013	Faktor kontaminacije (C_f)								PLI
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	
S13	1,08	2,70	1,82	0,46	0,48	1,38	0,95	0,53	0,97
S14	0,85	2,97	1,63	0,29	0,63	1,42	1,13	0,55	0,95
S15	0,81	1,33	0,54	0,03	0,21	0,32	0,99	0,36	0,37
S16	1,08	3,07	1,17	0,36	0,48	1,25	1,33	0,71	0,97
S17	1,04	3,20	1,09	0,27	0,38	0,94	1,18	0,61	0,84
S18	0,86	3,33	1,49	0,40	0,70	1,33	2,73	1,12	1,22
S19	1,43	3,33	1,32	0,53	0,53	1,67	1,68	0,90	1,20
S20	1,08	2,57	1,66	0,18	0,38	0,95	0,75	0,28	0,71
S21	0,82	3,13	2,24	0,28	0,48	1,15	1,27	0,67	0,97
S22	0,95	3,23	2,15	0,28	0,38	1,25	1,15	0,60	0,94
S23	1,23	3,33	4,20	0,59	0,63	1,59	1,74	0,93	1,42
S24	1,15	2,77	1,75	0,48	0,45	1,62	1,23	0,90	1,10
min	0,81	1,33	0,54	0,03	0,21	0,32	0,75	0,28	0,37
max	1,43	3,33	4,20	0,59	0,70	1,67	2,73	1,12	1,42
mean	1,03	2,91	1,76	0,35	0,47	1,24	1,34	0,68	0,97
Lokacije u 2007	Faktor kontaminacije (C_f)								PLI
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	
S25	0,86	0,58	3,26	0,84	0,28	2,43	1,02	0,94	0,99
S26	1,43	0,87	2,56	1,05	1,76	2,97	1,48	1,24	1,54
S27	1,42	0,58	2,26	0,93	1,16	2,30	1,80	1,23	1,34
S28	5,85	0,73	1,79	1,82	1,33	1,20	7,25	2,23	2,09
S29	1,30	1,31	1,10	1,34	0,40	1,01	1,66	1,03	1,07
S30	1,38	1,46	1,71	1,15	2,18	2,14	2,14	1,43	1,65
S31	1,15	1,31	3,14	0,76	2,10	1,52	2,27	1,24	1,54
S32	1,11	1,75	0,99	0,32	1,42	0,54	1,07	0,54	0,85
min	0,86	0,58	0,99	0,32	0,28	0,54	1,02	0,54	0,85
max	5,85	1,75	3,26	1,82	2,18	2,97	7,25	2,23	2,09
mean	1,81	1,07	2,10	1,03	1,33	1,77	2,33	1,24	1,38
Lokacije u 2005	Faktor kontaminacije (C_f)								PLI
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	
S33	0,79	0,72	2,50	0,45	0,76	1,14	1,39	0,86	0,95
S34	0,81	1,90	2,02	1,17	1,64	2,23	3,99	2,22	1,81
S35	1,19	1,56	1,73	1,07	0,98	1,99	2,80	1,60	1,53
S36	0,99	1,75	1,67	0,77	0,40	1,77	2,10	1,29	1,20
S37	0,80	1,31	2,09	0,67	0,40	1,75	1,94	1,22	1,12
S38	0,92	2,33	1,64	0,98	2,88	1,54	5,68	2,53	1,96
S39	2,15	1,00	1,21	0,47	0,75	1,29	0,84	0,48	0,91
S40	3,08	1,33	1,61	0,42	0,75	1,01	1,00	0,49	1,01
min	0,79	0,72	1,21	0,42	0,40	1,01	0,84	0,48	0,91
max	3,08	2,33	2,50	1,17	2,88	2,23	5,68	2,53	1,96
mean	1,34	1,49	1,81	0,75	1,07	1,59	2,47	1,34	1,31

Prilog 7. Potencijalni ekološki rizik (*RI*), prosečni ERM kvocijent (*MERMQ*), indeks toksičnog rizika (*TRI*), i indeks jačine zagađenja (*CSI*) na lokacijama uzorkovanja u Bokokotorskom zalivu u 2019., 2013., 2007. i 2005. -oj godini

Lokacije u 2019.	<i>RI</i>	<i>MERMQ</i>	<i>TRI</i>	<i>CSI</i>
S1	121	0,68	20,3	3,76
S2	113	0,79	21,3	5,22
S3	66,2	0,24	8,58	1,18
S4	354	2,47	102	23,5
S5	60,2	0,23	6,81	1,12
S6	95,1	0,59	16,6	3,22
S7	113	0,65	18,0	3,74
S8	99,4	0,67	18,4	3,94
S9	107	0,68	18,6	4,05
S10	259	1,00	37,8	4,22
S11	119	0,74	20,3	4,65
S12	116	0,73	20,1	4,69
min	60,2	0,23	6,81	1,12
max	354	2,47	102	23,5
mean	135	0,79	25,8	5,28
Lokacije u 2013.	<i>RI</i>	<i>MERMQ</i>	<i>TRI</i>	<i>CSI</i>
S13	129	0,39	11,6	1,74
S14	141	0,39	11,4	1,71
S15	64,6	0,13	4,37	0,67
S16	140	0,35	10,6	1,56
S17	136	0,29	8,99	1,26
S18	163	0,42	12,5	1,75
S19	158	0,45	13,4	2,08
S20	116	0,29	9,05	1,25
S21	140	0,36	11,2	1,56
S22	140	0,37	11,3	1,64
S23	166	0,53	16,9	2,37
S24	134	0,44	12,8	2,04
min	64,6	0,13	4,37	0,67
max	166	0,53	16,9	2,37
mean	136	0,37	11,2	1,64
Lokacije u 2007.	<i>RI</i>	<i>MERMQ</i>	<i>TRI</i>	<i>CSI</i>
S25	66,4	0,60	16,4	3,36
S26	145	0,80	22,1	4,26
S27	109	0,64	18,1	3,11
S28	191	0,67	24,7	2,31
S29	91,5	0,34	11,3	1,55
S30	177	0,68	20,0	2,82
S31	165	0,60	18,6	2,17
S32	132	0,29	9,50	0,95
min	66,4	0,29	9,50	0,95
max	191	0,80	24,7	4,26
mean	135	0,58	17,6	2,57
Lokacije u 2005.	<i>RI</i>	<i>MERMQ</i>	<i>TRI</i>	<i>CSI</i>
S33	80,8	0,39	11,7	1,63
S34	174	0,70	20,2	3,12
S35	132	0,58	16,9	2,68
S36	106	0,48	13,6	2,31
S37	90,6	0,47	13,5	2,31
S38	241	0,69	21,2	2,21
S39	97,5	0,39	12,0	1,61
S40	117	0,38	12,9	1,46
min	80,8	0,38	11,7	1,46
max	241	0,70	21,2	3,12
mean	130	0,51	15,3	2,17

Prilog 8. Matrica korelacije sadržaja elemenata i oksida, *LOI 1* i *LOI 2* u uzorcima sedimenta

	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Pb	Sn
Na ₂ O	0,580**	0,099	0,683*	0,829+	-0,541	0,684*	0,086	0,567	0,521	0,633*	0,691*	0,850+	0,598**	0,606*	0,109	-0,506	0,104	0,538
K ₂ O		-0,056	0,970+	0,720+	-0,488	0,952+	0,492	0,954+	0,643*	-0,026	0,063	0,549	-0,093	0,000	0,018	-0,193	-0,130	-0,178
SiO ₂			0,018	0,229	-0,818+	-0,066	-0,512	-0,174	-0,381	0,187	0,100	0,088	0,207	0,251	0,106	0,086	0,324	0,366
Al ₂ O ₃				0,756+	-0,577**	0,959+	0,432	0,965+	0,716+	0,068	0,159	0,605*	0,004	0,099	0,048	-0,195	-0,080	-0,070
Fe ₂ O ₃					-0,665*	0,719+	0,230	0,601*	0,490	0,641*	0,576**	0,926+	0,594**	0,544	-0,028	-0,436	-0,020	0,530
CaO						-0,484	0,192	-0,384	-0,117	-0,295	-0,271	-0,489	-0,280	-0,359	-0,121	0,067	-0,242	-0,362
MgO							0,375	0,952+	0,615*	0,067	0,186	0,624*	-0,022	0,046	0,054	-0,380	-0,144	-0,119
MnO								0,504	0,769+	-0,173	-0,029	0,143	-0,202	-0,261	-0,391	0,167	-0,470	-0,305
TiO ₂									0,734+	-0,094	0,007	0,474	-0,173	-0,077	0,046	-0,204	-0,167	-0,273
P ₂ O ₅										0,101	0,224	0,434	0,077	0,093	-0,159	0,075	-0,230	-0,026
Cr											0,828+	0,807+	0,983+	0,774+	-0,064	-0,505	0,021	0,931+
Co												0,746+	0,810+	0,624*	-0,202	-0,415	-0,072	0,770+
Ni													0,732+	0,557	-0,140	-0,603*	-0,176	0,624*
Cu														0,857+	0,034	-0,387	0,167	0,975+
Zn															0,493	-0,178	0,619*	0,892+
As																0,048	0,896+	0,113
Se																	0,249	-0,277
Pb																		0,5310
Sn																		
Sb																		
Ba																		
Sr																		
Br																		
Rb																		
Zr																		
Mo																		
Cs																		
Y																		
V																		
Ga																		
La																		
U																		
Th																		
Nb																		
S																		
Cl																		
<i>LOI 1</i>																		

*Korelacije statistički značajne na p<0,01 nivou; *Korelacije statistički značajne na p<0,05 nivou;

**Korelacije statistički značajne na p<0,1 nivou. Neobeležene korelacije nisu statistički značajne.

Prilog 9. Matrica korelacije sadržaja elemenata i oksida, LOI 1 i LOI 2 u uzorcima sedimenta (nastavak)

	Sb	Ba	Sr	Br	Rb	Zr	Mo	Cs	Y	V	Ga	La	U	Th	Nb	S	Cl	LOI 1	LOI 2
Na ₂ O	-0,490	0,796⁺	-0,542	0,755⁺	0,476	0,472	0,284	0,361	0,432	0,588^{**}	0,451	0,018	0,349	0,412	0,399	0,672[*]	1,000	0,420	-0,281
K ₂ O	-0,640[*]	0,452	-0,453	0,893⁺	0,975⁺	0,861⁺	0,412	0,691[*]	0,878⁺	0,966⁺	0,978⁺	0,433	0,832⁺	0,924⁺	0,886⁺	-0,034	0,576^{**}	0,651[*]	-0,116
SiO ₂	0,689[*]	0,109	-0,819⁺	-0,125	-0,101	-0,166	-0,203	-0,032	-0,396	-0,184	-0,106	-0,519	-0,261	-0,303	-0,250	0,315	0,102	-0,527	-0,969⁺
Al ₂ O ₃	-0,614[*]	0,528	-0,522	0,920⁺	0,950⁺	0,888⁺	0,516	0,676[*]	0,870⁺	0,965⁺	0,943⁺	0,365	0,840⁺	0,896⁺	0,888⁺	0,092	0,678[*]	0,694[*]	-0,200
Fe ₂ O ₃	-0,470	0,739⁺	-0,672[*]	0,685[*]	0,585^{**}	0,455	0,123	0,502	0,453	0,671[*]	0,587^{**}	0,064	0,360	0,475	0,446	0,563	0,832⁺	0,273	-0,398
CaO	-0,187	-0,462	0,967⁺	-0,436	-0,425	-0,340	-0,126	-0,358	-0,150	-0,390	-0,410	0,263	-0,238	-0,232	-0,267	-0,409	-0,541	0,038	0,904⁺
MgO	-0,673[*]	0,504	-0,480	0,910⁺	0,909⁺	0,865⁺	0,377	0,547	0,829⁺	0,929⁺	0,919⁺	0,365	0,757⁺	0,854⁺	0,812⁺	0,067	0,680[*]	0,725⁺	-0,137
MnO	-0,595^{**}	-0,063	0,268	0,527	0,550	0,402	0,582^{**}	0,700⁺	0,672[*]	0,573	0,528	0,761⁺	0,556	0,641[*]	0,669[*]	-0,441	0,084	0,625[*]	0,510
TiO ₂	-0,708⁺	0,410	-0,343	0,894⁺	0,967⁺	0,951⁺	0,540	0,609[*]	0,946⁺	0,968⁺	0,965⁺	0,502	0,895⁺	0,951⁺	0,943⁺	-0,080	0,561	0,803⁺	-0,003
P ₂ O ₅	-0,703⁺	0,346	0,012	0,772⁺	0,686[*]	0,668[*]	0,829⁺	0,724⁺	0,827⁺	0,782⁺	0,643[*]	0,527	0,771⁺	0,766⁺	0,818⁺	0,001	0,517	0,828⁺	0,284
Cr	-0,196	0,622[*]	-0,346	0,088	-0,182	-0,192	-0,237	-0,085	-0,199	-0,016	-0,198	-0,327	-0,301	-0,261	-0,267	0,868⁺	0,641[*]	-0,146	-0,283
Co	-0,237	0,508	-0,268	0,317	-0,059	-0,157	-0,007	0,104	-0,094	0,101	-0,102	-0,170	-0,176	-0,125	-0,141	0,677[*]	0,695[*]	0,045	-0,215
Ni	-0,565	0,702⁺	-0,521	0,591^{**}	0,409	0,316	-0,008	0,264	0,326	0,547	0,400	-0,032	0,216	0,299	0,271	0,648[*]	0,854⁺	0,272	-0,277
Cu	-0,107	0,655[*]	-0,314	0,038	-0,250	-0,247	-0,195	-0,041	-0,249	-0,087	-0,271	-0,353	-0,340	-0,302	-0,312	0,906⁺	0,606[*]	-0,202	-0,279
Zn	-0,008	0,857⁺	-0,375	0,126	-0,159	-0,048	0,013	0,163	-0,119	-0,043	-0,177	-0,270	-0,212	-0,140	-0,182	0,929⁺	0,612[*]	-0,102	-0,310
As	0,138	0,574	-0,179	-0,017	-0,047	0,285	0,072	0,035	0,058	-0,096	-0,024	0,012	-0,020	0,066	-0,005	0,366	0,108	0,057	-0,122
Se	0,411	-0,339	0,260	-0,171	-0,065	-0,120	0,457	0,386	-0,022	-0,131	-0,127	-0,044	0,187	0,023	0,075	-0,396	-0,510	-0,083	0,071
Pb	0,413	0,526	-0,242	-0,110	-0,198	0,023	0,090	0,101	-0,160	-0,238	-0,193	-0,209	-0,157	-0,113	-0,166	0,469	0,105	-0,202	-0,290
Sn	0,096	0,631[*]	-0,386	-0,043	-0,332	-0,325	-0,192	-0,040	-0,361	-0,196	-0,354	-0,430	-0,424	-0,392	-0,394	0,918⁺	0,547	-0,324	-0,406
Sb		-0,369	-0,180	-0,659[*]	-0,621[*]	-0,625[*]	-0,292	-0,331	-0,772⁺	-0,727⁺	-0,613[*]	-0,540	-0,613[*]	-0,688[*]	-0,645[*]	-0,019	-0,488	-0,767⁺	-0,516
Ba			-0,493	0,507	0,306	0,445	0,175	0,356	0,343	0,393	0,297	0,037	0,204	0,321	0,262	0,801⁺	0,799⁺	0,280	-0,257
Sr				-0,368	-0,360	-0,309	0,053	-0,222	-0,080	-0,314	-0,366	0,240	-0,107	-0,156	-0,173	-0,451	-0,543	0,099	0,913⁺
Br					0,878⁺	0,789⁺	0,611[*]	0,734⁺	0,841⁺	0,919⁺	0,845⁺	0,403	0,797⁺	0,857⁺	0,840⁺	0,078	0,749⁺	0,774⁺	-0,041
Rb						0,889⁺	0,515	0,696[*]	0,922⁺	0,972⁺	0,991⁺	0,485	0,915⁺	0,960⁺	0,950⁺	-0,190	0,470	0,696[*]	-0,050
Zr							0,572	0,541	0,926⁺	0,863⁺	0,887⁺	0,522	0,870⁺	0,912⁺	0,913⁺	-0,074	0,465	0,804⁺	0,011
Mo								0,719⁺	0,663[*]	0,544	0,456	0,431	0,702⁺	0,634[*]	0,711⁺	-0,147	0,276	0,725⁺	0,190
Cs									0,687[*]	0,694[*]	0,653[*]	0,471	0,671[*]	0,742⁺	0,735⁺	-0,091	0,358	0,531	-0,002
Y										0,928⁺	0,907⁺	0,650[*]	0,935⁺	0,981⁺	0,977⁺	-0,197	0,425	0,867⁺	0,257
V											0,959⁺	0,427	0,910⁺	0,945⁺	0,931⁺	-0,060	0,583^{**}	0,757⁺	0,011
Ga												0,487	0,882⁺	0,952⁺	0,931⁺	-0,200	0,445	0,677[*]	-0,047
La													0,422	0,607[*]	0,613[*]	-0,427	0,015	0,588^{**}	0,493
U														0,941⁺	0,957⁺	-0,259	0,340	0,776⁺	0,142
Th															0,980⁺	-0,233	0,405	0,805⁺	0,169
Nb																-0,255	0,392	0,806⁺	0,132
S																	0,679[*]	-0,175	-0,411
Cl																		0,412	-0,283
LOI 1																			0,400

⁺Korelacije statistički značajne na p<0,01 nivou; ^{*}Korelacije statistički značajne na p<0,05 nivou;

^{**}Korelacije statistički značajne na p<0,1 nivou. Neobeležene korelacije nisu statistički značajne.

BIOGRAFIJA AUTORA

Milena Radomirović, diplomirani-master inženjer tehnologije, rođena je 30.11.1985. godine u Požarevcu gde je završila srednju medicinsku školu (odsek farmacija). Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je u oktobru školske akademske 2004/2005. godine, na katedri za Farmaceutsko inženjerstvo, gde je stekla zvanje diplomirani inženjer tehnologije - master hemijski inženjer. Po završetku fakulteta, radila je u laboratoriji za kontrolu kvaliteta, Anahem d.o.o. na ispitivanju hrane i prehrambenih proizvoda, suplemenata, predmeta za opštu upotrebu, vode i zemljišta, zatim i u firmi Fyltris d.o.o. kao tehnolog, sa zaduženjima u projektima koji su se odnosili na optimizaciju, revitalizaciju i automatizaciju tehnoloških postupaka u okviru tretmana vode, na primeni konvencionalnih i naprednih oksidacionih procesa u problematici prisustva polutanata u površinskim i otpadnim vodama.

Postdiplomske doktorske akademske studije upisala je u oktobru školske akademske 2015/2016. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu na studijskom programu Hemijsko inženjerstvo i sve ispite predviđene planom i programom doktorskih studija položila je sa prosečnom ocenom 9,91. Tokom dva semestra školske akademske 2017/2018. godine bila je angažovana kao asistent-demonstrator u izvođenju eksperimentalnog dela nastave u okviru predmeta Kvalitet vode, na institutu za hidrotehniku i vodno-ekološko inženjerstvo na Građevinskom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Od decembra 2017. godine pa do sada, zaposlena je u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta, kao istraživač, gde je obavljala istraživački i eksperimentalni deo doktorata u okviru projekta integralnih i interdisciplinarnih istraživanja "Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja", Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, broj projekta III43009 (rukovodilac projekta: prof. Dr Antonije Onjia). U toku dva semestra školske akademske 2018/2019. godine bila je gostujućim istraživač, stipendista PMU Salzburg, na katedri za farmaceutsku hemiju na Univerzitetu u Beču.