

**UNIVERZITET U BEOGRADU**  
**TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

**Bojan M. Tanaskovski**

**KARAKTERISANJE HEMIJSKOG SASTAVA  
SEDIMENTA BOKOKOTORSKOG ZALIVA  
KORIŠĆENJEM ENERGETSKI DISPERZIVNE  
RENDGENSKE FLUORESCENTNE SPEKTROMETRIJE  
(ED-XRF)**

**doktorska disertacija**

Beograd, 2016.

**UNIVERSITY OF BELGRADE**  
**FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY**

**Bojan M. Tanaskovski**

**THE CHEMICAL CHARACTERIZATION OF A  
SEDIMENT IN THE BOKA KOTORSKA BAY  
BY USING ENERGY DISPERSIVE  
X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY  
(ED-XRF)**

**Doctoral Dissertation**

Belgrade, 2016.

Mentor:

---

Dr Slavka Stanković, van. prof.

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

---

Dr Ljubinka Rajaković, red. prof.

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

---

Dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina - Beograd

---

Dr Mihajlo Jović, naučni saradnik

Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

*Dragoj profesorki Slavki Stanković sam neizrecivo zahvalan na usmeravanju tokom studija, razumevanju, velikoj posvećenosti kao i na nesebičnoj pomoći i podršci tokom višegodišnje saradnje. Ova doktorska disertacija je i rađena pod rukovodstvom dr Slavke Stanković, vanrednog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.*

*Najveći deo eksperimentalnih istraživanja urađen je na Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina – Beograd i ovom prilikom se najiskrenije zahvaljujem dr Mirjani Stojanović koja mi je omogućila sprovođenje eksperimentalnih analiza na ED-XRF instrumentu, kao i ostalim članovima Instituta.*

*Zahvaljujem se Ljiljani Miličić, dipl.ing., sa Instituta za ispitivanje materijala - IMS Beograd, koja mi je pomogla da uradim deo eksperimenata vezanih za pripremu uzoraka za analizu i sprovođenje termičkih tretmana uzoraka.*

*Takođe se zahvaljujem profesorki dr Ljubinki Rajaković koja mi je izašla u susret kada je to bilo neophodno, i u najkraćem roku pregledala disertaciju dajući veoma korisne sugestije.*

*Zahvaljujem se dr Mihajlu Joviću na uspešnoj saradnji prilikom pisanja radova tematski vezanih za disertaciju.*

*Posebno se zahvaljujem svojoj supruzi Sandri čija ljubav, strpljenje, razumevanje i podrška su mi, umnogome, olakšali da završim doktorsku disertaciju.*

*I na kraju bih se zahvalio svojim roditeljima i bratu, za pruženu podršku, moralnu potporu i na tome što su verovali u mene kada je to bilo najpotrebnije.*

*Najlepše vam hvala.*

## Karakterisanje hemijskog sastava sedimenta Bokokotorskog zaliva korišćenjem energetski disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF)

### REZIME

Prostorna raspodela glavnih oksida ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) i velikog broja elemenata ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Hf}$  i  $\text{Ce}$ ) u uzorcima površinskog sedimenta Bokokotorskog zaliva određena je merenjem njihovih koncentracija primenom metode energetski disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF) na osnovu prethodno determinisanog sadržaja organske materije i karbonata u ispitivanim uzorcima površinskog sedimenta. Optimalni uslovi primene i promenljive ED-XRF metode za ispitivane okside i elemente određeni su korišćenjem pet standardnih referentnih materijala. Određen je tip i kvalitet površinskog sedimenta (aluminosilikatni ili karbonatni; kao i nezagađeni ili zagađeni).

Ovim ispitivanjem utvrđeno je da karbonatni tip sedimenta karakterišu veoma visoke koncentracije  $\text{Sr}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Hf}$  i  $\text{Yb}$ .

Takođe je utvrđeno prisustvo negativne Ce-anomalije (fenomena koji karakteriše vrlo niska koncentracija  $\text{Ce}$  u sedimentu u odnosu na sve ostale retke zemne elemente) za razliku od aluminosilikatnog tipa sedimenta.

Ispitivani površinski sedimenti klasifikovani su kao nezagađeni ili zagađeni na osnovu Faktora obogaćenja ( $EF$ ), Kontaminacionog faktora ( $CF$ ), Indeksa opterećenja zagađenjem ( $PLI$ ), Indeksa zagađenja elementima ( $EPI$ ) i Geoakumulacionog indeksa ( $I_{geo}$ ). Ovi parametri su izračunati na osnovu literaturnih podataka o elementarnom nivou analiziranih elemenata u sedimentnim stenama, ili „background“-vrednosti. Na osnovu vrednosti po smernicama za kvalitet sedimenta ( $SQG$ ) od strane USEPA praćen je negativan uticaj elemenata na morske organizme.

Na osnovu izračunatih indeksa i faktora vezanih za zagađenje površinskog sedimenta u zalivu, procenjena je zagađenost površinskog sedimenta koja se menja od nezagađenog do jako zagađenog, u zavisnosti od primenjenih vrednosti „background“-a ispitivanih elemenata u proračunima. Na osnovu indeksa i faktora zagađenja ne mogu se izvršiti potpune procene zagađenja. Za pouzdanu procenu neophodno je imati

uspostavljen početni sastav elemenata, tj. „background” ispitivanih elemenata u priobalnom delu jugoistočnog Jadranskog mora ili čak samog zaliva, a ti podaci nisu raspoloživi.

Na osnovu dobijenih rezultata u ovom radu, kao i na osnovu prethodnih istraživanja, utvrđeno je da elementi: Si, Ca, Sr i Cr u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva potiču iz prirodnih, a Pb i As, iz antropogenih izvora. Na osnovu dobijenih  $CF$ ,  $EF$  i  $I_{geo}$  vrednosti u odnosu na sve ispitivane lokacije u zalivu, utvrđeno je da je površinski sediment Bokokotorskog zaliva bogat i sledećim elementima: Br, Co i Hf. Kada su u pitanju morski organizmi, a na osnovu  $SQGs$  vrednosti, može se zaključiti da je površinski sediment u celom zalivu veoma zagađen elementima As, Ba, Cr, Mn i Ni, a koncentracije Zn, Pb i Cu ne predstavljaju opasnost po žive organizme.

Veliki broj podataka, kao i njihova složenost, poreklo, povezanost, kao i međusobni uticaj ispitivanih elemenata, oksida, organskih materija i karbonata, obrađeni su statističkom analizom glavnih komponenta (PCA), klusterskom analizom (CA) i koeficijentom korelacije u cilju identifikacije geohemijskog sastava površinskog sedimenta zaliva, čime su ujedno određene i sličnosti i razlike u karakterisanju površinskog sedimenta između ispitivanih lokacija.

Dobijeni rezultati u ovoj doktorskoj disertaciji su značajni iz dva suštinska razloga: razvijena je ED-XRF metoda za određeni tip uzoraka-sediment (određeni su optimalni merni uslovi kao što su: napon i struja rendgenske lampe, vreme merenja, primenjeni fileter, način pobude itd.) za ispitivane okside i elemente i određen je hemijski sastav površinskog sedimenta u Bokokotorskom zalivu po prvi put. Optimizacijom metode dobijena je velika tačnost i preciznost metode, povećana je njena selektivnost i postignute su niže vrednosti granica detekcije elemenata i postignuta je reproduktivnost rezultata tokom dugoročnog korišćenja metode. Pravilnom pripremom uzoraka za analizu ED-XRF metodom otklonjeni su matrični efekti koji utiču na greške u određivanju elemenata u složenim matriksima kao što je sediment.

**Ključne reči:** Površinski sediment, Oksidi, Mikro i retki elementi, ED-XRF analiza, Optimalni uslovi, Granice detekcije, Matrični efekti, Bokokotorski zaliv

**Naučna oblast:** Inženjerstvo zaštite životne sredine

**UDK broj:** 552.5:543.427.4

## **The chemical characterization of a sediment in the Boka kotorska bay by using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (ED-XRF)**

### **ABSTRACT**

The spatial distribution of major oxides ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) and numerous elements (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pb, Sn, Sb, Ba, Sr, Br, Rb, Zr, Mo, Cs, Y, V, Ga, La, U, Th, Nb, W, Sc, Ge, Gd, Yb, Hf, and Ce) was determined by using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (ED-XRF) on the basis of previously measured content of organic matter and carbonates in the investigated surface sediments of the Bay. The optimal measuring variables for the investigated oxides and elements were determined by using five standard reference materials. Based on measurements of ED-XRF method were determined by the type and quality of surface sediment (aluminosilicate or carbonated; and unpolluted or polluted).

Oxides, minor and rare earth elements were measured for the first time in surface sediments at twelve locations in the Bay by ED-XRF technique.

In this research found that the carbonated sediment type is characterized by very high concentrations Sr, Sc, La, Nb, Hf, and Yb. It was also found the presence of negative Ce-anomaly (the phenomenon in which the concentration of Ce in the sediment rather small compared to all the other rare earth elements) as opposed to , unlike the aluminosilicate type of sediment.

Sediments were classified as non-polluted or polluted by counting Enrichment Factor (EF), Contamination Factor (CF), Pollution Load Index (PLI), Element Pollution Index (EPI) and Geo-accumulation index ( $I_{\text{geo}}$ ). These parameters were calculated on the basis of literature data on the elementary level of the analyzed elements in sedimentary rocks, or "background"-values. Based on the literature elemental background level of the analyzed elements or on the sediment quality guidelines (*SQG*) of USEPA followed possible negative impact on marine organisms. On the basis of the calculated indexes and factors related to the pollution of surface sediments in the Bay, the assessment of sediment pollution of surface changing from unpolluted to very polluted, depending on the applied values of „background” tested elements in the calculations. Therefore on the basis of the gotten indexes and pollution factors, our

estimations are not so sure about surface sediment pollution of the Bay, since for their certain values it is necessary to have background values of the southeastern Adriatic Sea or even the Bay background of the investigated elements, but that is not the case.

On the basis of obtained results in this work and compared with earlier research of the Bay, it can be concluded that surface sediments in Bokakotorska Bay are rich with Si, Ca, Sr, i Cr from geo-natural sources, and polluted by Pb i As from antropogenic sources. Also, on the basis of the obtained  $CF$ ,  $EF$  and  $I_{geo}$  values, compared to all test sites in the Bay, the surface sediments of the Bay is rich with natural Br, Ca, Co and Hf related to the marine organisms, on the basis of  $SQG_s$  values, the surface sediment in the whole bay is very polluted by As, Ba, Cr, Mn and Ni, and unpolluted with Zn, Pb and Cu. The complexity of the obtained data was also examined by principal component analysis (PCA), cluster analysis (CA), and correlation coefficient to identify and determine geochemical composition of the Bay surface sediment, and also some similarities and differences in the characterization of surface sediment between the tested locations.

The results obtained in this doctoral thesis are important for two fundamental reasons: the developed application ED-XRF method (were determined measuring optimal conditions such as voltage and current X-ray lamp, measurement time, applied filter, mode excitation etc.) for investigated oxides and the elements and is determined by the chemical composition of the surface sediment in the bay of Kotor for the first time. By optimizing methods is obtained the great precision of the method, increased its selectivity and achieved high detection limits of elements in the sediment. By correct preparation of samples for analysis of ED-XRF method eliminated the matrix effects that influence errors in the determination of elements in complex matrices such as sediment.

**Keywords:** Surface sediment, Oxides, Minor and trace elements, ED-XRF analysis, Optimal conditions, Detection limits, Matrix effects, Boka Kotorska bay

**Scientific field:** Environment Protection Engineering

**UDC Number:** 552.5:543.427.4



## SADRŽAJ

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA .....	i
SPISAK SLIKA.....	ii
SPISAK TABELA.....	v
UVOD.....	1
TEORIJSKI DEO.....	7
1. RENDGENSKO FLUORESCENTNA SPEKTROMETRIJA (XRF) .....	8
1.1. Fizika X-zraka.....	9
1.1.1. Tipovi zračenja.....	9
1.1.1.1. Elektromagnetni spektar .....	10
1.1.1.2. Prodor radijacije: X-zraci i gama zraci.....	12
1.1.2. Karakteristike i poreklo X-zraka .....	13
1.1.3. Borov atomski model .....	14
1.1.4. Nomenklatura .....	15
1.1.5. Emisija X-zraka.....	16
1.1.5.1. Zakočno zračenje.....	16
1.1.5.2. Karakteristično zračenje .....	17
1.1.6. Interakcija X-zraka sa materijom .....	18
1.1.6.1. Fotoelektrična apsorpcija.....	19
1.1.6.2. Komptonov efekat .....	21
1.1.6.3. Rejljevo rasejanje (elastično rasejanje) .....	22
1.1.7. Fluorescentni prinos .....	24
1.2. Izvori proizvodnje X-zraka .....	25
1.2.1. Rendgenske cevi.....	25
2. ENERGETSKI DISPERZIVNA RENDGENSKA FLUORESCENCIJA .....	28
2.1. Mod ekscitacije .....	29
2.1.1. Direktna pobudna cev.....	29
2.1.2. Sekundarna ciljna pobuda .....	30
2.1.3. Radio-izotopska pobuda.....	30
2.2. Detektori u ED-XRF .....	31
2.2.1. Detektori u ED-XRF .....	31
2.2.2. Rezolucija detektora.....	33
2.2.3. Analiza veličine pulsa .....	34
2.2.4. Rezolucija energije.....	35
2.3. Evaulacija spektra .....	36

2.4. Detektor artefakti (tehničke greške) .....	37
2.4.1. Izmakli pikovi .....	37
2.4.2. Ukupna spektralna pozadina .....	38
2.5. Pristup kvantifikaciji u ED-XRF analizi .....	39
2.6. Rendgenska spektrometrija .....	39
2.6.1. Karakteristični X-zraci .....	40
2.6.2. Karakteristične energije X-zraka elemenata .....	42
2.7. Proces fluorescencije X-zraka .....	43
2.8. Kvalitativna analiza .....	47
2.9. Kvantitativna analiza .....	48
2.9.1. Izračunavanje koncentracija .....	50
2.9.2. Preciznost i tačnost XRF instrumenta .....	50
2.10. XRF analizatori .....	52
2.11. Cev X-zraka .....	53
2.12. Filteri .....	56
2.13. Komora uzorka i merna atmosfera .....	61
2.14. Spiner .....	61
2.15. Detektor X-zraka .....	61
2.15.1. Granice detekcije .....	64
2.16. Sekundarne mete .....	65
2.17. Multi-kanalni analizator (MCA) .....	65
2.18. Računar .....	67
2.19. Tipovi XRF uređaja .....	67
2.20. Geometrija ED-XRF spektrometra .....	71
2.20.1. ED-XRF spektrometri sa različitom optikom .....	71
3. EFEKTI OMETANJA .....	74
3.1. Fizički i hemijski matrični efekti .....	74
3.1.1. Interelementarno zračenje .....	76
3.1.2. Matrični efekti .....	77
3.1.2.1. Efekti apsorpcije .....	78
3.1.2.2. Apsorpcija i analiza dubine .....	79
3.1.2.3. Efekat obogaćenja .....	80
3.1.3. Efekti veličine čestica .....	82
3.1.4. Mineraloški efekti .....	83
3.1.5. Površinski efekti .....	84
4. METODE KALIBRACIJE U XRF ANALIZI .....	85

4.1. Metod fundamentalnih parametara (FP) .....	85
4.2. Komptonova normalizacija .....	86
4.3. Spektralna podudaranja.....	87
4.4. Empirijska kalibracija .....	87
4.5. Standardni referentni materijali .....	88
4.6. Analitičko ispitivanje uzoraka pomoću XRF metode.....	89
5. PRIPREMA UZORAKA ZA ANALIZU ED-XRF METODOM .....	90
5.1. Čvrste materije .....	91
5.2. Puderi i brikete.....	91
5.3. Fuzionisani materijali .....	92
5.4. Filteri i jono-izmenjivačke smole .....	93
5.5. Tanki filmovi .....	93
5.6. Tečnosti.....	94
5.7. Postupak pripreme čvrstih uzoraka .....	94
5.7.1. Priprema uzoraka presovanjem .....	97
5.7.2. Priprema uzoraka metodom fuzije .....	102
6. MORSKI SEDIMENT .....	105
6.1. Klasifikacija morskog sedimenta.....	105
6.1.1. Litogeni sedimenti.....	108
6.1.2. Biogeni sedimenti.....	109
6.1.3. Hidrogeni sedimenti .....	110
6.1.4. Kosmogeni sedimenti .....	110
6.2. Hemijski sastav sedimenta.....	110
7. KVALITET MORSKE SREDINE.....	113
7.1. Kontaminacija sedimenata .....	113
7.2. Procena zagađenja morskih sedimenata .....	116
7.3. Proces koji utiču na biodostupnost .....	117
7.4. Izvori teških metala, dostupnost i toksičnost.....	118
7.4.1. Raspodela teških metala u sedimentima.....	119
7.5. Zagađenje sedimenata teškim metalima .....	120
7.5.1. Tekstura sedimenta.....	120
7.5.2. Sedimentni sastav .....	121
7.5.3. Redoks reakcije .....	122
7.5.4. Adsorpcija/desorpcija.....	122
7.5.5. Fizički transport.....	123
7.5.6. Sadržaj organske materije u površinskom sedimentu .....	123

7.5.7. Sadržaj karbonata u površinskom sedimentu .....	125
7.6. Opšte karakteristike sedimenta Jadranskog mora i Bokokotorskog zaliva.....	126
7.7. Mikroelementi u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva .....	127
EKSPERIMENTALNI DEO .....	129
8. MATERIJAL I METODA RADA .....	130
8.1. Lokacije uzorkovanja površinskog sedimenta .....	130
8.2. Uzorkovanje i priprema uzoraka.....	132
8.3. Primenjene analitičke metode za karakterisanje površinskog sedimenta zaliva.	134
8.3.1. Metode za određivanje sadržaja karbonata i organske materije.....	134
8.3.2. Energetski disperzivna fluorescentna rendgenska spektrometrija .....	135
8.4. Statistička analiza .....	136
9. ODREĐIVANJE OPTIMALNIH USLOVA ZA ANALIZU ELEMENATA ED-XRF METODOM.....	137
9.1. Optimalni uslovi kalibracije instrumenta.....	137
9.1.1. Parametri praćenja kalibracije ED-XRF spektrometra.....	138
9.1.1.1. Faktor prinosa (R).....	139
9.1.1.2. Procenat relativne standardne devijacije (% RSD).....	140
9.2. Kalibracija ED-XRF spektrometra .....	140
REZULTATI I DISKUSIJA.....	149
10. GEOHEMIJSKI MODEL POVRŠINSKOG SEDIMENTA BOKOKOTORSKOG ZALIVA ODREĐEN UPOTREBOM ED-XRF METODE.....	150
10.1. Raspodela organske materije i karbonata u površinskom sedimentu zaliva.....	150
10.2. Raspodela oksida u površinskom sedimentu zaliva.....	153
10.3. Raspodela mikroelementa, elemenata u tragovima i retkih elemenata u površinskom sedimentu zaliva .....	156
10.4. Uticaj sadržaja organske materije i karbonata na sadržaj oksida i elemenata u površinskom sedimentu zaliva .....	159
10.5. Statistička analiza dobijenih podataka površinskog sedimenta zaliva.....	165
10.6. Procena kvaliteta površinskog sedimenta u Bokokotorskom zalivu.....	169
10.6.1 Klasifikacija površinskog sedimenata zaliva prema standardnim indeksima zagađenja.....	169
10.6.2. Klasifikacija površinskih sedimenata zaliva prema SQG USEPA standardima .....	182
ZAKLJUČAK.....	184
BIOGRAFIJA AUTORA .....	207
Izjava o autorstvu.....	208
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada.....	209
Izjava o korišćenju.....	210

## SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

**ADC** – (engl. *Analog-to-digital converter*) – Analogno digitalni konvertor

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

**CF** – (engl. *Contamination Factor*) – Kontaminacioni faktor

**cps** – (engl. *counts per second*) - Broj tačaka u sekundi

**DW** – (engl. *dry weight*) – Suva materija

**ED-XRF** – (engl. *Energy dispersive X-ray spectroscopy*) – Energetski disperzivna X-zraka fluorescentna analiza

**EF** – (engl. *Enrichment factor*) – Faktor obogaćenja

**EPI** – (engl. *Element Pollution Index*) – Indeks zagađenja elementima

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

**FET** - (engl. *Field-effect transistor*) - Tranzistor sa efektom polja

**FP** – (engl. *Fundamental Parameter*) - Fundamentalni parametri

**FWHM** – (engl. *Full width at half maximum*) - Puna širina na polovini maksimalne amplitude

**Ge(HP) detector** - (engl. *High-purity germanium detectors*) – Germanijumski detektor visoke čistoće

**Igeo** – (engl. *Geo-accumulation index*) – Geoakumulacioni indeks

**ISQG** – (engl. *Interim sediment quality guidelines*) – Privremene smernice za kvalitet sedimenta

**IUPAC** – (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) – Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju

**LOI** – (engl. *Loss on Ignition*) – Gubitak mase žarenjem

**LLD** – (engl. *Lower Limit of Detection*) – Donja granica detekcije

**MCA** – (engl. *Multichannel analyzed*) – Multikanalni analizator

**PCA** – (engl. *Principal Component analysis*) – Analiza glavnih komponenti

**PEL** – (engl. *Probable effect level*) – Nivo verovatnih efekata

**PLI** – (engl. *Pollution Load Index*) - Indeks taloženja polutanata

**ppm** – (engl. *parts-per-million*) – Milioniti deo standardne koncentracije

**REE** – (engl. *Rare earth element*) – Retki zemni elementi

**RMS** – (engl. *Root mean square error*) – Koren srednje kvadratne greške

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

**SDD** – (engl. *Silicon drift detector*) - Silicijum drift detektor

**SI** - (engl. *International System of Units*) – Međunarodni sistem jedinica

**Si(Li) detector** – (engl. *Silicon Lithium Detector*) – Silicijum-litijumski detektor

**SQGs** – (engl. *sediment quality guidelines*) – Smernice za kvalitet sedimenta

**SRM** – (engl. *Standard reference material*) – Standardni referentni materijal

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

**WLD-XRF** – (engl. *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*) - X-zraka fluorescentna analiza sa disperzijom talasnih dužina

## SPISAK SLIKA

<b>Slika 1.</b> Prodorna moć različitih tipova zračenja[32] .....	10
<b>Slika 2.</b> Elektromagnetni spektar[32] .....	11
<b>Slika 3.</b> Predstavljanje fluorescencije X-zraka primenom opšteg atoma i generičkih nivoa energije [30].....	14
<b>Slika 4.</b> Borov atomski model, model ljuski[30].....	14
<b>Slika 5.</b> Šematski prikaz nastanka K i L linija[30] .....	15
<b>Slika 6.</b> Označavanje linija X-zraka[30].....	16
<b>Slika 7.</b> Zakočno zračenje: a) klasični model proizvodnje Bremsstrahlunga, b) spektar emisije zakočnog zračenja X-zraka [30].....	17
<b>Slika 8.</b> Eksponencijalno slabljenje energije fotona sa dužinom puta u materijalu[30].....	18
<b>Slika 9.</b> Šematski prikaz fotoelektričnog principa[30] .....	20
<b>Slika 10.</b> Apsoptione ivice za različite ljuske[33] .....	21
<b>Slika 11.</b> Komptonov efekat[33] .....	22
<b>Slika 12.</b> Koherentno rasejanje X-zraka od strane atoma[33] .....	23
<b>Slika 13.</b> Komptonovo i Rejljevo rasejanje za lake i teške elemente[33] .....	23
<b>Slika 14.</b> Energija ekscitacije iz unutrašnjeg atoma se prenosi na jedan od spoljnih elektrona izazivajući da on bude izbačen iz atoma (Ožeev elektron)[30] .....	24
<b>Slika 15.</b> Fluorescentni prinos u odnosu na atomski broj za K i L linije[30] .....	25
<b>Slika 16.</b> Bremsstrahlung (zakočno zračenje) sa karakterističnim zračenjem Rh anode[30].....	26
<b>Slika 17.</b> Princip bočnog-prozora cevi[30].....	27
<b>Slika 18.</b> Princip kraj-prozorske cevi[30].....	27
<b>Slika 19.</b> Tipičan ED-XRF uređaj za detekciju[30] .....	29
<b>Slika 20.</b> Sekundarna ciljna ekscitacija[30].....	30
<b>Slika 21.</b> Geometrija ED-XRF spektrometra sa prstenastim izvorom ekscitacije[30] .....	30
<b>Slika 22.</b> Poređenje rezolucija različitih tipova detektora koji se koriste u ED-XRF [36]..	32
<b>Slika 23.</b> Presek jednog kristala Si(Li) detektora sa p-i-n strukturom i proizvodnjom eelektron-šupljina[30] .....	32
<b>Slika 24.</b> Mn-K $\alpha$ spektar i kalibrisan pulser[30] .....	35
<b>Slika 25.</b> Spektar As K, preklopljen sa Pb L linijom spektra, obe ekscitovane korišćenjem Mo X-zraka cevi, pod identičnim uslovima [30]. .....	37
<b>Slika 26.</b> Efekat odbeglog fotona[30].....	38
<b>Slika 27.</b> Raspodela pozadine u EDX spektrometru sa monohromatskom 17,5 keV ekscitacijom [30] .....	39
<b>Slika 28.</b> Spektar X-zraka[38] .....	40
<b>Slika 29.</b> X-zruci iz mete molibdena bombardovane na 30 keV[32].....	41
<b>Slika 30.</b> Obeležavanje linija X-zraka[80] .....	41
<b>Slika 31.</b> Primer merenja sadržaja metala u uzorku ED-XRF spektrometrom [39] .....	44
<b>Slika 32.</b> Proces fluorescencije X-zraka. Primer: Atom titanijuma (Ti = 22)[30] .....	45
<b>Slika 33.</b> K-linija. Proces fluorescencije X-zraka. Primer: Atom titanijuma (Ti = 22) .....	45
<b>Slika 34.</b> L-linija. Proces X-zraka fluorescencije. Primer: Atom titanijuma (Ti = 22)[30]..	46
<b>Slika 35.</b> As i Pb spektri[40].....	47

<b>Slika 36.</b> Pb KLM marker[40] .....	48
<b>Slika 37.</b> XRF spektar elemenata otkrivenih u uzorku zemljišta[32] .....	48
<b>Slika 38.</b> Spektri mereni različitim vremenima merenja[33] .....	51
<b>Slika 39.</b> Osnovne komponente XRF analizatora[32] .....	52
<b>Slika 40.</b> Cev za dobijanje X-zraka .....	53
<b>Slika 41.</b> Emitovani spektar Gd cevi na naponu od 30kV [33] .....	54
<b>Slika 42.</b> Zakočno zračenje rendgenske cevi zavisi od primenjenih: kV, mA i anodnog materijala [33] .....	55
<b>Slika 43.</b> Osnovni dizajn bočnog prozora X-zraka cevi[33] .....	55
<b>Slika 44.</b> Dizajn ciljnog prenosa cevi[33] .....	56
<b>Slika 45.</b> Tipovi filtera (filter izvora i filter detektora) .....	56
<b>Slika 46.</b> Energetski spektar cevi X-zraka na 35keV uz korišćenje različitih filtera [32].....	57
<b>Slika 47.</b> Funkcije filtera: a) fileter za filtriranje linija cevi i pozadine, b) filter za smanjenje pozadine i poboljšanje limita detekcije[33].....	58
<b>Slika 48.</b> Efekat Al filtera na primarni zrak: (1) nefiltriran; (2) tanak Al filter; (3) debeo Al filter[33].....	59
<b>Slika 49.</b> Debljina filtera u zavisnosti od energija zračenja. ....	60
<b>Slika 50.</b> Debljina Fe filtera potrebna za dobijanje optimalnih rezultata u ispitivanju uzoraka bakra.....	60
<b>Slika 51.</b> Proces dobijanja naponskog signala: a) iz fotona sa malom enegrijom i b) iz fotona sa velikom energijom[32] .....	63
<b>Slika 52.</b> Šematski prikaz neto pika i definicije pozadine[30] .....	64
<b>Slika 53.</b> MCA pravi histogram energija detektovanih fotona[33] .....	66
<b>Slika 54.</b> Šematski prikaz rada ED-XRF spektrometra [43] .....	68
<b>Slika 55.</b> Šematski prikaz dobijanja spektra karakterističnih X-zraka različite fluorescentne energije X-zraka, emitovanih od strane različitih elemenata ED-XRF tehnikom[39].....	68
<b>Slika 56.</b> Poređenje rezolucija ED i WLD-XRF tehnika.....	69
<b>Slika 57.</b> ED-XRF sa 2D optikom i direktnom ekscitacijom (levo) i polarizovanom optikom (3D) sa indirektnom ekscitacijom (desno)[33].....	71
<b>Slika 58.</b> Tipični spektar uzorka zemljišta merenog sa ED-XRF spektrometrom sa 2D optikom i direktnom ekscitacijom[33] .....	72
<b>Slika 59.</b> Tipični spektar uzorka zemljišta merenog sa ED-XRF spektrometrom sa 3D optikom i indirektnom ekscitacijom.....	73
<b>Slika 60.</b> Poređenje spektra standardnog referentnog materijala (BCR-186) sa direktnom ekscitacijom (žuto) i polarizovanom radijacijom (plavo)[36].....	73
<b>Slika 61.</b> Apsorpcija dolaznog i fluorescentnog X-zraka[33] .....	79
<b>Slika 62.</b> Šematski prikaz primarne i sekundarne fluorescencije[33] .....	80
<b>Slika 63.</b> Maseni koeficijent apsorpcije za Cr kao funkcija energije X-zraka. Jaka apsorpcija X-zraka Fe u Cr [30] .....	81
<b>Slika 64.</b> Efekat veličine čestica [30] .....	82
<b>Slika 65.</b> Varijacije u intenzitetima fluorescentnih X-zraka u odnosu na prečnik zrna uzorka: 1 - slaba apsorpcija fluorescentnog zračenja u lakoj matrici, 2 - jaka apsorpcija fluorescentnog zračenja u matrici teških elemenata [30].....	83
<b>Slika 66.</b> Mineraloški efekti [30].....	84

<b>Slika 67.</b> Tipovi uzoraka analiziranih pomoću XRF spektrometra: a) praškasti, b) presovani c) fuzioniasani) .....	90
<b>Slika 68.</b> Efekat ponovljenih XRF merenja na istim praškastim uzorcima uz korišćenje različitih veziva [77].....	98
<b>Slika 69.</b> Sendvič metoda za pripremu uzorka sa smanjenom količinom uzorka materijala[76].. .....	99
<b>Slika 70.</b> Čelija za veoma malu količinu uzorka .....	100
<b>Slika 71.</b> Kalup sa valjcima i Al držač uzorka .....	100
<b>Slika 72.</b> Tipovi presa za presovanje uzoraka: a) Ručna presa, b) Hidraulična presa.....	100
<b>Slika 73.</b> Odnos između primenjenog pritiska i intenziteta X-zraka (uzorak: cement) [86]	101
<b>Slika 74.</b> Lokacije uzorkovanja: L1. Igalo, L2. Kumbor, L3. Lipci, L4. Dražin vrt, L5. Orahovac, L6. Institut za biologiju mora (IBM), L7. Kotor (centralni deo), L8. Kalardovo, L9. Ostrvo cvijeća, L10. Obala Đuraševića, L11. Tivatski zaliv (centralni deo), L12. Hercegnovski zaliv (centralni deo).....	130
<b>Slika 75.</b> ED-XRF instrumetnt MiniPal 4 na kome su izvršene analize sedimenta .....	135
<b>Slika 76.</b> Kalibraciona kriva za $Fe_2O_3$ .....	146
<b>Slika 77.</b> Kalibraciona kriva za CaO .....	147
<b>Slika 78.</b> Kalibraciona kriva za $Al_2O_3$ .....	147
<b>Slika 79.</b> Kalibraciona kriva za $SiO_2$ .....	147
<b>Slika 80.</b> Kalibraciona kriva za Pb .....	148
<b>Slika 81.</b> Kalibraciona kriva za Ga .....	148
<b>Slika 82.</b> Raspodela LOI 1 i LOI 2 (u %) u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva.....	152
<b>Slika 83.</b> Raspodela oksida (u %) u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva.....	155
<b>Slika 84.</b> Distribucija elemenata (u mg/kg suve mase) u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva.....	158
<b>Slika 85.</b> Biplot korelacije ispitivanih komponenti i lokacija površinskih sedimenata .....	166
<b>Slika 86.</b> Dendogram dobijen klaster analizom koncentracija elemenata sedimenta. ....	168
<b>Slika 87.</b> Indeks zagađenja elementima (EPI) uzorkovanih lokacija Bokokotorskog zaliva.....	173
<b>Slika 88.</b> PLI vrednosti za različite vrednosti background-a ispitivanih elemenata.....	179



## SPISAK TABELA

<b>Tabela 1.</b> Opsezi i nazivi različitih opsega talasnih dužina [30].....	11
<b>Tabela 2.</b> Energije karakterističnih X-zraka nekih odabranih elemenata u (keV) [32].....	43
<b>Tabela 3.</b> Dostupni filteri koji se mogu koristiti za XRF uređaje .....	59
<b>Tabela 4.</b> Dubina analiza u $\mu\text{m}$ (drugačije naznačeno) za tri različite linije i razne materijale.....	80
<b>Tabela 5.</b> Debljina sloja (u $\mu\text{m}$ ) gde 90% od fluorescentnog zračenja potiče iz različitih vrsta materijala[80] .....	96
<b>Tabela 6.</b> Poređenje XRF tehnika za pripremu uzoraka [77,88].....	103
<b>Tabela 7.</b> Wentworth-ova skala veličine zrna [95] .....	106
<b>Tabela 8.</b> Klasifikacija morskih sedimenata [94].....	107
<b>Tabela 9.</b> Mineralni sastav morskih sedimenata klasifikovanih prema poreklu [99].....	111
<b>Tabela 10.</b> Prosečni sastavi Zemljine kontinentalne kore iz gornjeg dela, škriljaca, morskih sedimenata	112
<b>Tabela 11.</b> Lokacije uzorkovanja sa osnovnim podacima: koordinate, dubine mesta uzorkovanja, udaljenosti od obale kao i sadržajem LOI 1 i LOI 2 .....	133
<b>Tabela 12.</b> Optimalni parametri i merni uslovi za ED-XRF.....	142
<b>Tabela 13.</b> Rezultati analize standardnog referentnog materijala NIM-GBW 87102 koji je korišćen kao „pravi nepoznati uzorak” .....	144
<b>Tabela 14.</b> Instrumentalni parametri praćenja kalibracije (RMS, LLD, korelacija, K-vrednost).....	145
<b>Tabela 15.</b> Sadržaj LOI 1 i LOI 2, ispitivanih oksida (maseni % suve mase), mikro i retkih elemenata (mg/kg suve mase) u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva.....	151
<b>Tabela 16.</b> Deskriptivna statistika koncentracija ispitivanih oksida (%) i elemenata (mg/kg) u ispitivanim uzorcima .....	154
<b>Tabela 17.</b> Koeficijenti korelacije za masene frakcije LOI 1 i LOI 2, ispitivanih oksida i elemenata u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva, markirane korelacije su statistički značajne na nivou poverenja $p < 0,05$ , 95% limit poverenja.....	160
<b>Tabela 18.</b> Faktori obogaćenja (EF) površinskog sedimenta u zalivu normalizovani u odnosu na sadržaj Fe i „background” vrednosti Fe .....	172
<b>Tabela 19.</b> Kontaminacioni faktor (CF), indeks taloženja polutanata (PLI) i indeks zagađenja elementima (EPI) za površinske sedimente na lokacijama u zalivu .....	175
<b>Tabela 20.</b> Geoakumulacioni indeks ( $I_{\text{geo}}$ ) za merene elemente u površinskom sedimentu na lokacijama Bokokotorskog zaliva .....	178
<b>Tabela 21.</b> Kompatibilnost indeksa zagađenja za ispitivane elemente u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva .....	180
<b>Tabela 22.</b> Klasifikacija površinskih sedimenata prema SQG USEPA standardima (sve izraženo u mg/kg)[8] .....	182
<b>Tabela 23.</b> Poređenje vrednosti mikroelementa u površinskom sedimentu po lokacijama u zalivu sa vrednostima datim za ISQG i PEL za toksične elemente (u mg/kg)....	183

## UVOD

Postoje brojne oblasti putem kojih čovek negativno utiče na morski ekosistem, uključujući industrijske, poljoprivredne i komunalne delatnosti. Morska sredina i organizmi koji žive u njoj postaju sve neophodniji izvor hrane za rastuću populaciju ljudi na planeti Zemlji. Prirodnim izvorima hrane iz mora, sve više se pridružuje organizovana proizvodnja hrane u morskoj sredini, kroz uzgajališta različitih morskih vrsta. Stoga je veoma bitno da se proizvodnja hrane odvija u čistim i održivim uslovima. Poslednjih decenija evidentna je sve veća urbanizacija i industrijalizacija, koja je dovela do obimnog naseljavanja priobalnog područja uključujući i Bokokotorski zaliv, što prouzrokuje zagađenje životne okoline zaliva, kao i njegovog sedimenta.

Bokokotorski zaliv (dužine obale 105,7 km, površine 87,3 m<sup>2</sup>, zapremine 2,4·10<sup>6</sup> km<sup>3</sup>, maksimalne dubine 60 m) je na listi svetske kulturne baštine UNESCO-a koja se nalazi u Crnoj Gori, na jugoistoku Jadranskog mora. Zaliv karakteriše složena geohidrološka struktura, koja se sastoji od četiri ulegnuća na obali prirodno podeljena na više manjih zaliva: Herceg Novi, Tivat, Risan-Morinj i Kotorski zaliv. Oni su povezani i njihova interakcija sa morem je kroz uske moreuze tako da se zaliv može smatrati jednim od glavnih slatkovodnih ulaza u južnom Jadranu [1]. Svaki od ovih zaliva ima specifične hidrografske i reljefne karakteristike i u odnosu na otvoreni deo crnogorskog primorja ove vodene površine pokazuju veliku različitost i specifičan morski život.

Zaliv, čija srednja dubina varira od 30 do 40 metara, na dnu ima oblik platoa ispunjenog depositima [1]. Najdublji i najuži deo zaliva je mali kotorski zaliv (70 m) okružen visokim planinama i sa najvećim prosekom količine padavina u Evropi, sa kopnenim i različitim fizičkim i hemijskim i antropogenim uticajima. Najplići i najširi zaliv je mali tivatski zaliv sa visokim antropogenim uticajima.

Bokokotorski zaliv je polu-zatvoreni zaliv u kome sediment nije dovoljno istražen.

Kao i ostala područja Mediterana i Jadranskog mora, Bokokotorski zaliv je pod velikim uticajem čoveka i aktivnosti koje se odvijaju na njegovoj obali. Uticaj antropogenih aktivnosti na morske ekosisteme je postala jedna od najčešće ispitivanih tema u naučnim istraživanjima u oblasti životne sredine u poslednjoj deceniji.

Akvakultura, uzgoj biljnih i životinjskih vrsta u prirodnoj sredini na veštački način, doživela je brz rast, uglavnom zbog sve veće potražnje za prehrambenim proizvodima u svetu [2]. Intenzivna akvakultura može da utiče na kvalitet vode i sedimenta u priobalnim područjima. Intenzivna akvakultura takođe ima potencijal da izmeni prirodne koncentracije metala u lokalnim sedimentima [3]. U poslednjoj deceniji proizvodnja školjki postaje komercijalno važna u Boki Kotorskoj. Karakteristike reljefa Boke Kotorske stimulišu razvoj urbanih naselja duž obale; posebno pogodne zone akvakulture su smeštene u kotorskom, risanskom i tivatskom zalivu. Mediteranska školjka (*Mytilus galloprovincialis*) se uspešno gaji na 16 farmi u zalivu. Svaka farma proizvodi od 5 do 30 tona godišnje. Uticaj morske akvakulture na hemijski sastav morskih sedimenata u Bokokotorskom zalivu nije dovoljno istražen.

Generalno, sediment je znatno više ispitivan duž italijanske jadranske obale nego duž istočne obale Jadranskog mora [4]. Ispitivanja sadržaja teških metala u sedimentima jugoistočnog Jadranskog mora uglavnom su fokusirani na priobalna područja [4 - 6], sa izuzetkom istraživanja koje je sproveo Dolenc [7] ispitujući elemente u površinskom sedimentu otvorenog Jadranskog mora.

Da bi se unapredio kvalitet već moguće zagađene morske sredine, odnosno zaštitila još nezagađena, neophodno je sprovoditi mere kontrole i zaštite, i primeniti naučnu metodologiju koja zaštitu od zagađenja posmatra u vidu jednog kompleksnog sistema.

Glavni pokazatelji zagađenja u vodenoj sredini su kontaminirani sedimenti [8] koji se definišu kao matrica materijala, sastavljena od nanosa, neorganskih i organskih čestica na prostoru morskog dna, relativno heterogen u smislu fizičkih, hemijskih i bioloških karakteristika [9]. Sediment se sastoji čestica različite veličine koje se ugrubo mogu podeliti na: šljunak, pesak, mulj i glinu [10].

Sedimenti deluju kao veliki rezervoar za organska i neorganska jedinjenja koja se unose u vodenu sredinu putem atmosferskog taloženja, erozije geoloških matrica, ili iz antropogenih izvora (kao što su industrijske otpadne vode, rudarstvo, komunalni otpad, itd) [9 - 12]. Pod određenim uslovima, zagađujuće materije koje se nalaze u sedimentima mogu biti otpuštene u vodu i na taj način, sedimenti postaju važan izvor zagađenja u morske vode [9, 13 - 15]. Zbog toga, sedimenti zaslužuju posebnu pažnju u planiranju i projektovanju vodenih istraživačkih studija zagađenja [16].

Cilj ovog rada bio je da se ispita hemijski sastav površinskih sedimenata i izvrši hemijska karakterizacija sedimenta Bokotorskog zaliva praćenjem sadržaja deset oksida ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$  i  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) i trideset jednog elementa (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pb, Sn, Sb, Ba, Sr, Br, Rb, Zr, Mo, Cs, Y, V, Ga, La, U, Th, Nb, W, Sc, Ge, Gd, Yb, Hf i Ce). Sadržaj oksida i elemenata u sedimentima su analizirani primenom energetski disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF). Pored sadržaja elemenata i oksida određen je i sadržaj organskih materija i karbonata, kako bi se utvrdilo poreklo i vrsta sedimenta.

Sediment iz Bokotorskog zaliva uzorkovan je sa različitih lokacija i različitih dubina (delom priobalnih, delom iz većim dubinama i delom u središnjem delu manjih zaliva), sa ciljem da se prati stanje morske sredine Bokotorskog zaliva, tj. kvalitet sedimenta, utvrdi prostorni raspored elemenata i oksida u okviru zaliva, proceni prirodni uticaj kao i uticaj određenih ljudskih aktivnosti na njegov kvalitet. Posebno je ispitan uticaj farmi školjki na kvalitet sedimenta u oblasti akvakulture sa šest uzorkovanih lokacija sedimenta koje su u neposrednoj blizini uzgajališta školjki i šest u centralnim delovima Boke Kotorske. Prostorna raspodela oksida i preostalih elemenata, njihovi prirodni i mogući antropogeni izvori, organska materija i ukupan sadržaj karbonata, ispitivani su i dobijeni rezultati su statistički analizirani.

Rezultati ispitivanja sastava površinskog sedimenta su poređeni sa rezultatima ispitivanja drugih istraživačkih grupa za centralni južni Jadran [7] i albansku i crnogorsku obalu mora [4 - 6, 17].

Prethodna istraživanja su ukazala na mogućnost primene ED-XRF metode za određivanje koncentracije velikog broja elemenata u sedimentu. Međutim, primena ove metode je zbog karakteristika, specifičnosti i složenosti matriksa sedimenta veoma ograničena u pogledu dobijanja reprezentativnih i preciznih rezultata. Sediment je izuzetno kompleksan sistem i zbog činjenice da sadržaj elemenata u sedimentu primenom ED-XRF metode nije lako utvrditi, osnovni zadatak ove disertacije bio je odabir adekvatnih metoda pripreme uzoraka za instrumentalnu analizu, kao i u prilagođavanju metode analizi ovog složenog matriksa. Pored pripreme uzoraka posebna pažnja posvećena je procesu kalibracije instrumenta.

ED-XRF metoda se zasniva na instrumentalnoj tehnici kojom se bez razaranja uzoraka vrši kvalitativna, semikvantitativna i kvantitativna hemijska analiza uzoraka. Metoda zahteva jednostavnu pripremu uzorka, a može dati pouzdane rezultate u razumnom vremenskom roku

(nekoliko minuta u zavisnosti od tipa uzorka). Ovom metodom se direktno analiziraju gotovo svi hemijski elementi periodnog sistema (od Na do U) u čvrstim uzorcima, prahu ili tečnostima i to u veoma visokim koncentracijama do 100%, kao i u vrlo niskim koncentracijama od nekoliko ppm [18, 19], i to bez procesa rastvaranja i razblaživanja uzoraka. Zato je XRF analiza univerzalna metoda analize, koja je zbog jednostavne i brze pripreme uzoraka široko prihvaćena i našla je veliki broj korisnika u oblasti istraživanja, a pre svega u industriji. Posebno u složenim analizama uzoraka iz životne sredine, u proizvodnji i kontroli kvaliteta među i gotovih proizvoda, postoje sve veće mogućnosti za XRF analizu [17, 20 - 23]. U poslednjih nekoliko godina, primena ED-XRF tehnike, za analizu uzoraka zemjišta i sedimenta [22, 24], značajno je povećana.

Primenom ED-XRF tehnike utvrđena je razlika/sličnost između sadržaja elemenata u ispitivanim uzorcima sedimenta. Rezultati ED-XRF analize omogućili su analizu geo-hemijskih, bioloških, hidroloških i prostornih uticaja na sadržaj teških metala, oksida, retkih elemenata, kvalitet sedimenta, stepen zagađenja, kao i posredni uticaj sedimenta na ispitivanu morsku sredinu. Pošto je ED-XRF osetljiva metoda u odnosu na matriks uzoraka, kao i u odnosu na određene parametre merenja, neophodno je prilagođavanje metode ispitivanom medijumu-sedimentu i njena optimizacija [24, 25]. Posebna pažnja u razvoju metode za analizu sedimenta bila je posvećena: procesu kalibracije, kvalitetnoj pripremi uzoraka, kao i izboru optimalnih uslova merenja. Ovi bitni metodološki segmenti sprovedeni su serijom eksperimenatalnih merenja standardnih uzoraka, kao i statističkom obradom dobijenih podataka, kako bi se dobili pouzdani parametri merenja, sa ciljem dobijanja reprezentativnih rezultata merenja.

Izbor optimalnih parametara i uslova merenja ED-XRF metodom je složen i kritičan deo istraživanja primenom XRF spektrometrije. Izbor odgovarajućih uslova akvizicije može omogućiti merenja elementa čak na nivou ppm [25].

Istraživanja su pokazala da je način pripreme uzoraka za ED-XRF analizu pojedinačnih oksida i elemenata u sedimentu izuzetno važan [26]. Kvalitetna priprema uzoraka, koja podrazumeva termičku obradu na različitim temperaturama u cilju dobijanja podataka o sadržaju vlage, količini organske materije i ukupnom sadržaju karbonata, od izuzetnog je značaja za otklanjanje efekata matriksa što direktno utiče na dobijanje pouzdanih rezultata merenja [27]. Zbog ove činjenice u radu je posebno dat akcenat na pripremi uzoraka za analizu (konzerviranje,

homogenizaciju, sušenje, prosejavanje, presovanje uzoraka) sa ciljem da se dobije jedinstvena metodologija koja bi davala pouzdane rezultate.

Na osnovu ovih istraživanja došlo se do najidealnijih parametara kalibracije ED-XRF tehnikom na osnovu merenja standardnih uzoraka za svaki oksid i element pojedinačno, i tako dobijeni optimalni uslovi merenja su korišćeni prilikom merenja svakog pojedinačnog oksida i elemenata u uzorcima sedimenta Bokokotorskog zaliva. U ovom istraživanju korišćeni su standardni referentni materijali za zemljište i sediment koji su tako odabrani da u svom sastavu imaju veliki broj sertifikovanih koncentracija oksida, makro, mikro i retkih elementata kojima je izvršena kalibracija instrumenta. Pokazano je da su pravilan izbor standardnih referentnih materijala koji se koriste za kalibraciju ED-XRF, kao i očekivan opseg koncentracija ispitivanih elemenata u uzorku, bitan uslov za kalibraciju instrumenta, a samim tim i za dobijanje što reprezentativnijih rezultata prilikom merenja nepoznatih uzoraka.

Na osnovu internih uzoraka formiranih od standardnih referentnih materijala u toku sprovođenja empirijske kalibracije instrumenta izvršeno je određivanje pet ključnih parametara neophodnih za precizno merenje ED-XRF metodom za svaki element pojedinačno, a to su: napon i struja rendgenske lampe, vrsta filtera, tip ekscitacije i vreme merenja. Na osnovu usvojenih parametara i optimizacije rada instrumenta izvršeno je merenje oksida i elemenata u sedimentu Bokokotorskog zaliva.

Nakon ED-XRF analize, korišćene su standardne i posebne metode za obradu rezultata merenja. Standardne metode uključuju evaulaciju rezultata, tačnost i kontrolu kvaliteta merenja ED-XRF metodom. Ključni parametri u karakterisanju uzoraka sedimenta, kao i njihova lokacijska varijabilnost, su određeni primenom hemometrijskih metoda (multivarijantne statističke metode). Hemometrijske metode određuju nekoliko pravaca u istaživanju i karakterisanju sedimenta i klasifikaciji i praćenju određenih uticaja na njegov tip i sastav. Hemometrijske metode identifikuju prirodno grupisanje oksida i elemenata u uzorku, kao i grupe promenljivih na bazi sličnosti između uzoraka. Urađena je i deskriptivna statistička obrada dobijenih podataka i praćen je koeficijent korelacije između izmerenih elemenata i oksida u nepoznatim uzorcima. Korišćenjem koeficijenta korelacije razmatrani su dobijeni rezultati koncentracije elemenata sa svrhom utvrđivanja njihovog porekla, prirodnih i antropogenih izvora, kao i za procenu uticaja akvakulture na koncentraciju pojedinih elemenata u sedimentu.

Posebno je preko koeficijenta korelacije razmatrana koncentracija elemenata u odnosu na sadržaj organskog ugljenika i ukupan sadržaj karbonata u sedimentu. Takođe je određivan tip sedimenta i geo-hidrografski uticaj u odnosu na sadržaj i koncentracije elemenata.

Primenom ED-XRF metode razvijena je metodologija određivanja sadržaja elemenata i oksida u morskim sedimentima što je bitan doprinos u karakterisanju sedimenta i sagledavanju njegovog uticaja na ekosistem Bokotorskog zaliva.

# **TEORIJSKI DEO**



# 1. RENDGENSKO FLUORESCENTNA SPEKTROMETRIJA (XRF)

Od demonstracije prvih principa u 1940. godini pa do razvoja prvog komercijalnog instrumenta u 1970. godini [28], rendgensko fluorescentna spektrometrija (XRF) je postala dobro uspostavljena i razvijena tehnika koja meri više elemenata istovremeno. XRF je u stanju da ne-destruktivno daje precizne kvantitativne podatke o elementarnom sastavu različitih materijala u kratkom vremenskom periodu. Materije se mogu analizirati direktno sa malo ili bez pripreme uzorka. Svi elementi sa atomskim brojevima većim od 11 se mogu detektovati [29]. XRF podrazumeva merenje intenziteta X-zraka emitovanih iz uzorka kao koji su u funkciji energije ili talasne dužine [30].

XRF spektrometrija je tehnika koja se široko koristi u raznim poljima ljudske delatnosti i to su:

- Umetnost i arheologija,
- Hemija,
- Premazi i tanki slojevi,
- Kozmetika,
- Ekologija,
- Kontrola hrane,
- Forenzika,
- Metali i rude,
- Minerali i mineralni proizvodi,
- Istraživanja nafte,
- Farmaceutske aplikacije,
- Plastika, polimeri, i gume,
- Oplate i prerada kade,
- Ostale aplikacije [31].

Ona pokriva analizu metala, legura, minerala, keramike, arheoloških i forenzičkih uzoraka, katalizatora i razne naučno-istraživačke svrhe.

Najširu primenu XRF spektrometrija ima u naučnim istraživanjima čovekove okoline [22]. Istraživanja u arheologiji i forenzici takođe zahtevaju primenu XRF spektrometrije gde se ona koristi za ispitivanje umetničkih i arheoloških vrednosti jer se zbog originalnosti i unikatnosti ovi predmeti i objekti ne smeju oštetiti, što bi se inače desilo da se koristi neka hemijska metoda. U te svrhe, najkorisniji su portabl spektrometri zbog svoje mobilnosti. Veza između elementarnog sastava kovanog novca i njihovog istorijskog i geografskog porekla proučavana je takođe ovim spektrometrima. Ta proučavanja podrazumevala su analize japanskog srednjovekovnog novca, drevnog novca iz Rumunije, mađarskog kovanog novca iz 15. veka kao i srebrnog novca iz doba Aleksandra Velikog.

U industriji, fluorescentna X-zraka spektroskopija se koristi, na primer, za određivanje sadržaja sumpora u naftnim derivatima zatim u utvrđivanju procenta Cr, Mn, Ni, P, S i Si u valjanom i livenom čeliku. Nije izostavljena ni primena u medicini gde je XRF spektrometrija našla ulogu u proučavanju krvi, seruma i urina [31].

Kako bi se objasnio princip X-zraka fluorescencije potrebno je objasniti neke osnovne pojmove.

## **1.1. Fizika X-zraka**

### 1.1.1. Tipovi zračenja

Zračenje se sastoji od nevidljivih talasa ili energije čestica koje mogu imati efekat na zdravlje ljudi ukoliko su oni izloženi ovom zračenju u prevelikim količinama. Postoje dva različita tipa zračenja: nejonizujuće i jonizujuće.

Jonizacija:

- Disocijacija molekula u konstitutivne naelektrisane atome (jone),
- Proces uklanjanja elektrona iz neutralnih atoma.

Nejonizujuće zračenje nema energiju potrebnu da jonizuje atome (na primer, ~ 4 do 25 eV za uklanjanje elektrona sa neutralnih atoma). Nejonizujuće zračenje obuhvata radio-talase, mikrotalase, svetlo, itd. Iako ovo zračenje može da dovede do biološkog oštećenja, kao i opekotina, ono je manje opasno od jonizujućeg zračenja.

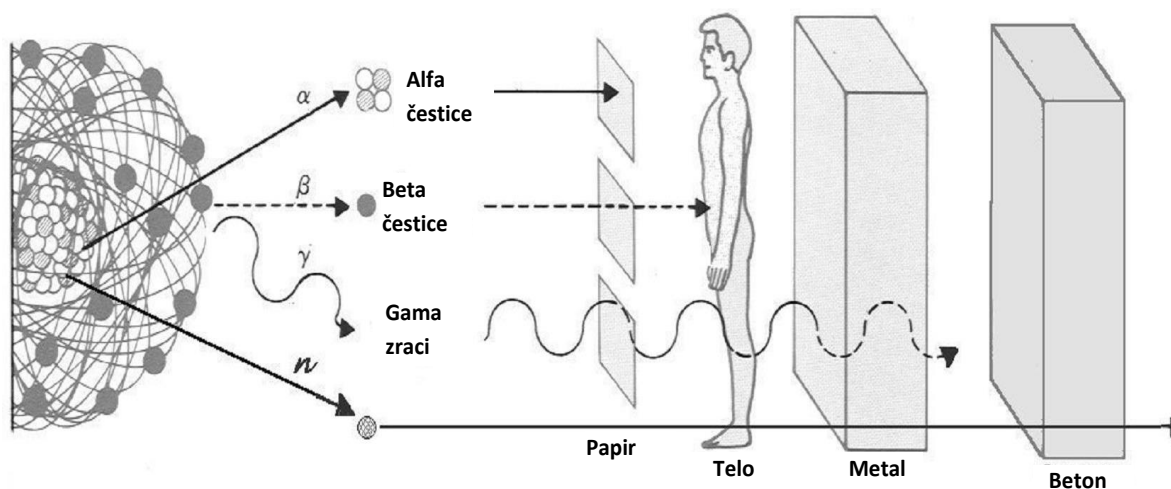
Jonizujuće zračenje ima dovoljno energije da jonizuje atom (> 4 eV). Jonizujuće zračenje izaziva

zdravstvene probleme jer može da izmeni hemijsku strukturu živih ćelija i time mogu da utiču na normalno funkcionisanje ćelija. Dovoljne količine jonizujućeg zračenja mogu da izazovu gubitak kose, promene krvi, bolest i smrt.

Četiri vrste jonizujućeg zračenja su:

- Alfa čestice,
- Beta čestice,
- Neutron čestice i
- Gama zraci i X-zraci (XRF analizatori).

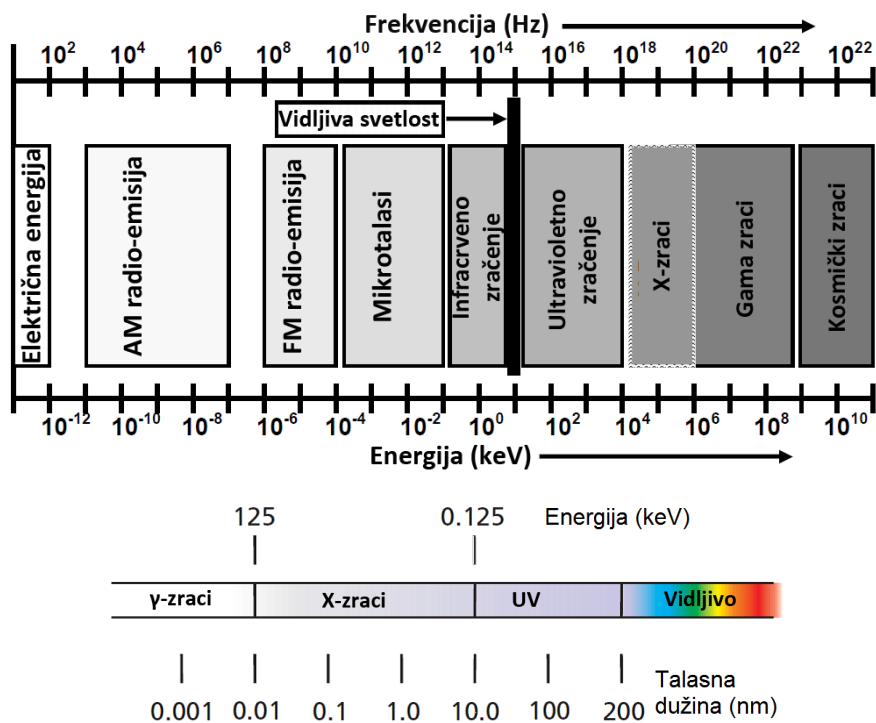
Prodorna moć četiri tipa zračenja značajno se razlikuje i to je prikazano na Slici 1.



**Slika 1.** Prodorna moć različitih tipova zračenja[32]

#### 1.1.1.1. Elektromagnetni spektar

Elektromagnetni spektar je termin koji se koristi da opiše čitav niz učestalosti svih elektromagnetnih talasa i njihove energije - električna energija od 60 Hz pa do pojasa visoke energije kosmičkih zraka. On je prikazan na Slici 2.



**Slika 2.** Elektromagnetni spektar[32]

Sa fizičke tačke gledišta, X-zraci su iste prirode kao i vidljiva svetlost. Vidljiva svetlost se može opisati kao elektromagnetni talas radijacije čiju raznolikost u bojama (npr. boje duge) mi interpretiramo kao različite talasne dužine. Jonizacija zahteva oko 4 eV energije. Taj energetski nivo se postiže kao jedan pomeraj ka ultraljubičastim i dalje ka X i gama zracima [32]. Svi X-zraci imaju veoma velike energije elektromagnetnog spektra (Tabela 1) i imaju kratke talasne dužine oko 0,01 do 12 nm. Oni su omeđeni ultraljubičastom svetlošću na dugim talasnim dužinama i gama zračenjem na kratkim talasnim dužinama. X-zraci u rasponu od 0,01 do 6 nm se nazivaju meki X-zraci, jer oni imaju niže energije i lako se apsorbuju [30].

**Tabela 1.** Opsezi i nazivi različitih opsega talasnih dužina [30]

Opseg energije (keV)	Opseg talasne dužine	Naziv
$< 10^{-7}$	cm do km	Radio talasi (kratki, srednji, dugi talasi)
$< 10^{-3}$	mm do cm	Mikro talasi
$< 10^{-3}$	mm do mm	Infra crveni
0,0017 – 0,0033	380 do 750 nm	Vidljiva svetlost
0,033 – 0,1	10 do 380 nm	Ultra ljubičasta
0,11 - 100	0,01 do 12 nm	X-zraci
10 – 5.000	0,0002 do 0,12 nm	Gama zračenje

Odnos između talasne dužine elektromagnetnog zračenja i njegove energije ( $E$ ) je izveden na sledeći način. Za sva elektromagnetna zračenja:

$$E = h \nu \quad (1)$$

gde je:

$h$  - Plankova konstanta ( $6,62 \cdot 10^{-24}$  J·s)

$\nu$  - frekvencija izražena u hercima [30]

Za sve talasne dužine važi:

$$\nu = c \lambda \quad (2)$$

gde je:

$c$  - brzina svetlosti ( $2,99782 \cdot 10^8$  ms<sup>-1</sup>) i

$\lambda$  - talasna dužina.

Tako da važi:

$$E = hc / \lambda = 1.9863610^{-24} / \lambda \quad (3)$$

gde je  $E$  u džulima i  $\lambda$  u metrima.

#### *1.1.1.2. Prodor radijacije: X-zraci i gama zraci*

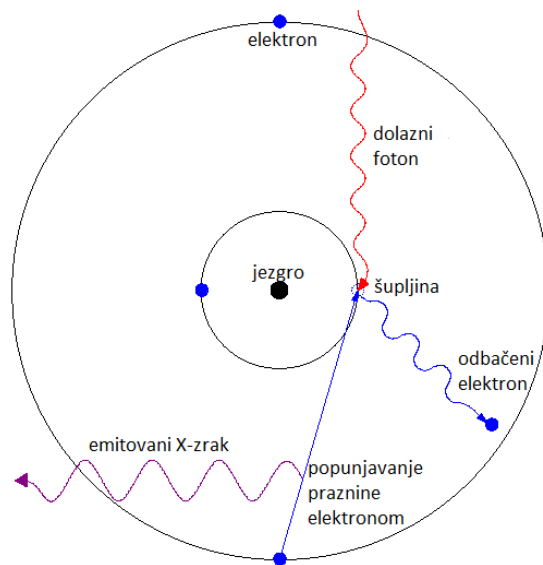
Rendgenski zraci (X-zraci) pripadaju delu spektra elektromagnetnog zračenja veoma malih talasnih dužina od 0,01 do 10 nm (30 – 30.000 PHz). Otkrio ih je Vilhelm Konrad Rendgen 1895. godine i za to otkriće dobio prvu Nobelovu nagradu za fiziku 1901. godine. X-zraci i gama zraci su elektromagnetni talasi, ili fotoni visoke energije koji nemaju masu ili naelektrisanje. Zbog toga što X-zraci i gama zraci imaju visoke energije i nemaju masu, oni su veoma prodorni i mogu da putuju prilično daleko. Za male energije (~ 40 keV) XRF zračenja, domet u vazduhu je ograničen na oko 3 metra. X-zraci i gama zraci su najbolje zaštićeni upotrebom materijala velike gustine, kao što su olovo, čelik ili beton. Ne postoji primetna razlika između X-zraka i gama zraka. Suštinska razlika između X-zraka i gama zračenja je njihovo poreklo. X-zraci potiču iz ubrzavanja elektrona, dok gama zraci potiču iz radioaktivnog raspada atomskog jezgra.

### 1.1.2. Karakteristike i poreklo X-zraka

Karakteristike X-zraka su:

- nevidljivi;
- propagiraju sa brzinom svetlosti;
- nepromenjeni električnim i magnetnim poljima;
- različito se apsorbuju prolazeći kroz strukture različitih gustina i debljina;
- reflektovani, difraktovani, prelomljeni i polarizovani;
- mogućnost jonizacije gasova;
- mogu uticati na električna svojstva čvrstih tela i tečnosti;
- mogućnost zatamnjenja fotografskih ploča;
- mogu da oslobode fotoelektron i mogu otpuštati elektrone;
- emituju se u neprekidnom spektru;
- emituju se takođe sa linije spektra koje su karakteristike hemijskog elementa i
- pronađeno je da imaju apsorpcioni spektar koji je karakteristika hemijskog elementa [30].

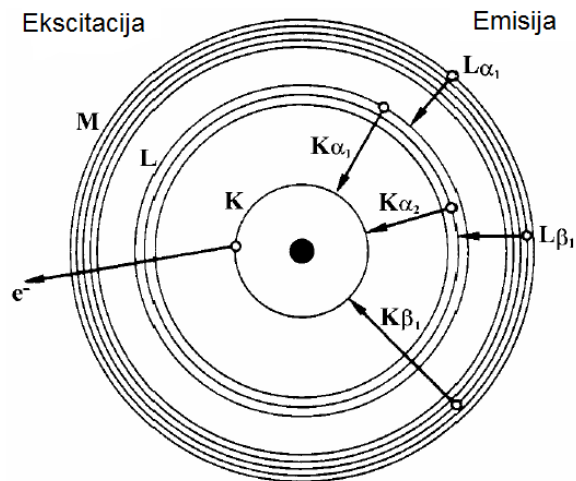
Elektron može biti izbačen iz njegove atomske orbitale apsorpcijom svetlosnog talasa (fotona) dovoljne energije. Energija fotona ( $h\nu$ ) mora biti veća od energije sa kojom je elektron vezan za jezgro atoma. Kada se unutrašnji orbitalni elektron izbacuje iz atoma, elektron sa orbitale višeg energetskog nivoa će se preneti u upražnjenu orbitalu niže energije (Slika 3). Tokom ove tranzicije foton može biti emitovan iz atoma. Da bi se razumeo proces u atomskoj ljusci, neophodno je imati u vidu Borov atomski model, Slika 3 [30].



**Slika 3.** Predstavljanje fluorescencije X-zraka primenom opšteg atoma i generičkih nivoa energije [30]

### 1.1.3. Borov atomski model

Borov atomski model opisuje strukturu atoma kao atomsko jezgro okruženo elektronskim ljuskama (Slika 4). Pozitivno naelektrisano jezgro je okruženo elektronima koji se kreću u određenim oblastima (ljuskama). Razlike u snazi elektronskih veza u atomskom jezgru su vrlo jasne u zavisnosti od oblasti ili nivoa koji one zauzimaju, odnosno, one se razlikuju u njihovoj energiji. Kada se govori o ovome, misli se na nivoe energije ili energije ljuski.

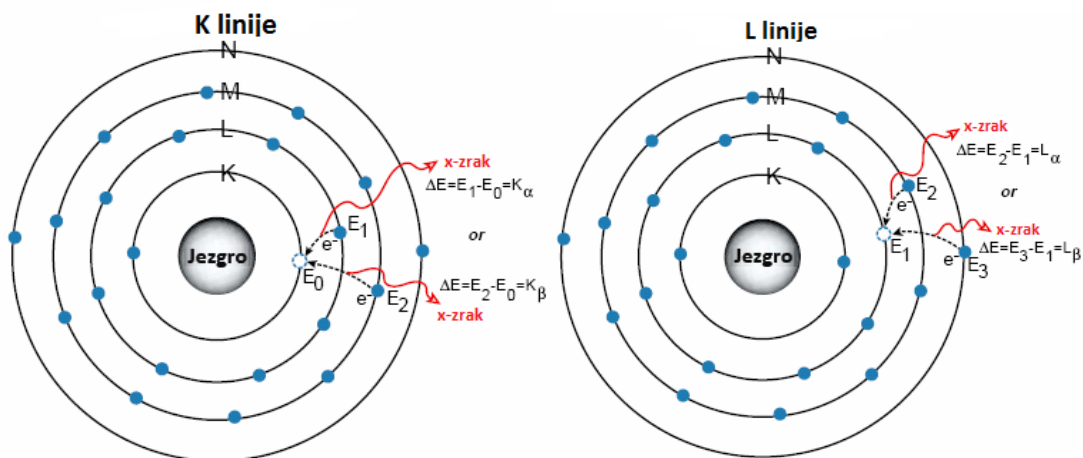


**Slika 4.** Borov atomski model, model ljuski[30]

To znači da je jasno definisana minimalna količina energije koja je potrebna da se oslobodi jedan elektron iz najdublje ljuske atoma. Za otpuštanje elektrona druge najdublje ljuske atoma, tačno definisana minimalna količina energije koja je potrebna je niža od potrebne da se oslobodi elektron iz najdubljeg nivoa. Veza elektrona za atom je slabija udaljavanjem elektrona od jezgra atoma. Minimalna količina energije potrebna da oslobodi elektron iz atoma, a to je energija sa kojom je on vezan za atom, se takođe naziva energija vezivanja elektrona za atom [30]. Pojedinačne ljuske se označavaju slovima K, L, M, N,..., najdublja ljuska je K-ljuska, druga najdublja ljuska je L-ljuska itd. K-ljuska je popunjena sa dva elektrona, L-ljuska ima tri podnivoa i može da sadrži i do 8 elektrona ukupno. M-ljuska ima pet podnivoa i može da sadrži do 18 elektrona.

#### 1.1.4. Nomenklatura

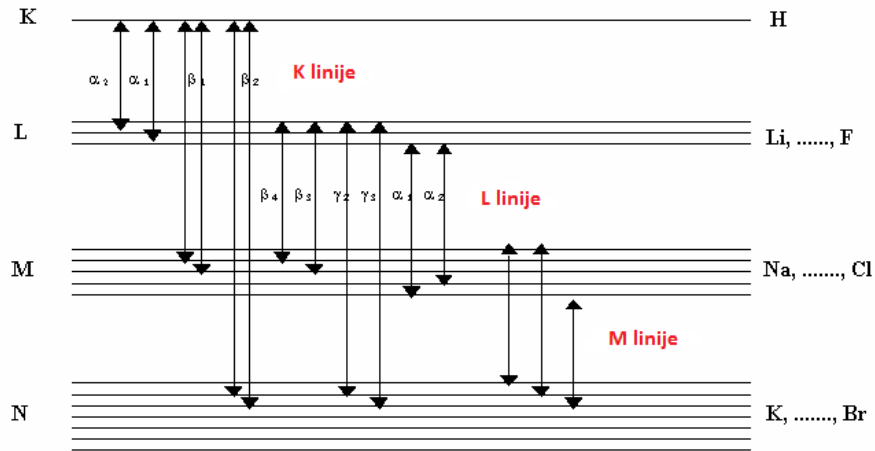
Proizvodnja X-zraka obuhvata tranzicije orbitalnog elektrona na atomu u mestu između dozvoljenih orbita ili energetske stanja, povezanu sa jonizacijom unutrašnje atomske ljuske. Kada je elektron izbačen iz K-ljuske usled elektronskog bombardovanja ili apsorpcije fotona, atom postaje jonizovan. Ako se ovo nastalo elektronsko upražnjeno mesto popunjava elektronom koji dolazi od L ljuske, tranzicija prati emisiju X-zraka linije poznate kao K linija i ovaj proces ostavlja upražnjeno mesto u L ljusci. S druge strane, upražnjeno mesto u L ljusci može biti popunjeno elektronom iz M ljuske koja je praćena emisijom neke L linije (Slika 5).



Slika 5. Šematski prikaz nastanka K i L linija[30]



Terminologija označavanja nivoa energije i linija X-zraka je prikazana na Slici 6 [30].



**Slika 6.** Označavanje linija X-zraka[30]

#### 1.1.5. Emisija X-zraka

X-zraci se generišu usled poremećaja elektronskih orbitala atoma. Ovo se može postići na nekoliko načina, od kojih su najčešći da se bombarduje ciljani element sa elektronima visoke energije, X-zracima ili ubrzanim naelektrisanim česticama. Prva dva načina se često koriste u XRF spektrometriji, bilo direktno ili indirektno. Elektronskim bombardovanjem proistiću obe energije zakočnog zračenja X-zraka i radijacija koja je karakteristična za ciljane elemente (karakteristično zračenje). Pošto se obe vrste zračenja sreću u XRF spektrometriji, obe su objašnjene.

##### 1.1.5.1. Zakočno zračenje

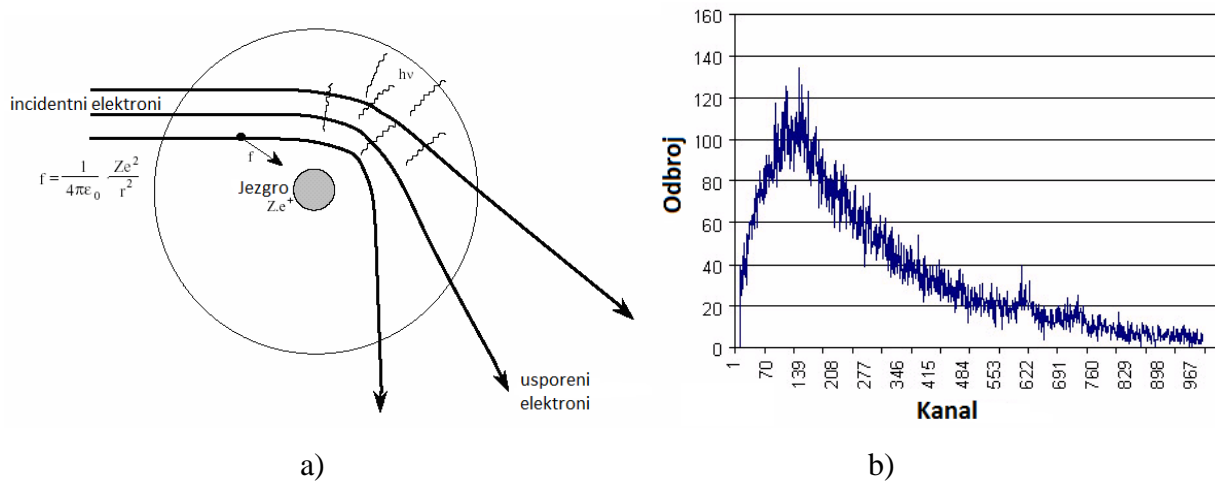
Zakočni X-zraci se proizvode kada elektroni ili naelektrisane čestice visoke energije izgube energiju pri prolazu kroz Kulonovo polje jezgra atoma. U ovoj interakciji, energija zračenja (foton) izgubljena od strane elektrona se zove Bremsstrahlung (zakočno zračenje) (Slika 7). Emisija kontinuiranih X-zraka nalazi jednostavno objašnjenje u smislu klasične elektromagnetne teorije, jer prema ovome, ubrzanje naelektrisanih čestica treba da bude praćeno emisijom zračenja. U slučaju takvog udaranja mete elektronima visoke energije, oni moraju da se brzo usporavaju kako prođu kroz ciljani materijal, i tako visoko negativno ubrzanje treba da proizvede impuls zračenja [30].

Verovatnoća radijacionog gubitka energije (Bremsstrahlung) je otprilike proporcionalna  $q^2 z^2 T/M_0^2$  gde je  $q$  naboj čestica u jedinicama elektron naboja  $e$ ,  $Z$  je atomski broj ciljnog materijala,  $T$  je kinetička energija čestice, i  $M_0$  je gubitak mase čestice. Zbog činjenice da protoni i teže čestice imaju velike mase, u odnosu na masu elektrona, oni zrače relativno malo, na primer, intenzitet kontinuiranih X-zraka generisanih od strane protona je oko četiri reda veličine niži od intenziteta generisanog od strane elektrona.

Odnos izgubljene energije usled zakočnog zračenja (Bremsstrahlung) u odnosu na gubitak usled jonizacije može se aproksimirati:

$$\left(\frac{m_0}{M_0}\right)^2 = \frac{ZT}{1600m_0c^2} \quad (4)$$

gde je  $m_0$  ostatak mase elektrona [30].



**Slika 7.** Zakočno zračenje: a) klasični model proizvodnje Bremsstrahlunga, b) spektar emisije zakočnog zračenja X-zraka [30]

### 1.1.5.2. Karakteristično zračenje

Svrha fluorescencije X-zraka je da se odrede hemijski elementi i kvalitativno i kvantitativno merenjem njihovog karakterističnog zračenja. Da se to uradi, hemijski elementi u uzorku moraju biti podstaknuti i moraju prouzrokovati emisiju X-zraka. Kako se karakteristični X-zraci grade samo u tranziciji elektrona sa viših atomskih ljuski na niže (slobodne energetske

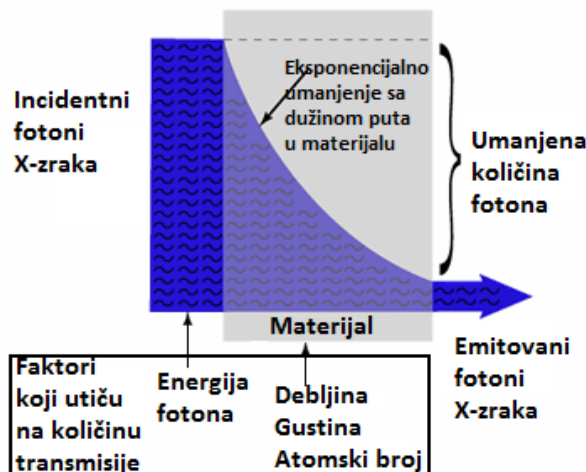
nivoje atoma), mora biti primenjen pogodan metod za oslobađanje elektrona iz najdubljih ljuski atoma. Ovo uključuje dodavanje količine energije na unutrašnjim ljuskama elektrona koja je viša od energije vezivanja elektrona za atom [30].

Ovo se može uraditi na više načina:

- Zračenjem upotrebom elementarnih čestica dovoljnih energija (elektronima, protonima,  $\alpha$ -česticama...) koje prenose energiju potrebnu za oslobađanje elektrona sa atomske ljuske tokom procesa sudara;
- Zračenjem upotrebom X ili gama zraka iz radionukleida; i
- Zračenjem upotrebom X-zraka iz rendgenske cevi.

### 1.1.6. Interakcija X-zraka sa materijom

Kada su X-zruci usmereni u objekat, neki od fotona interaguju sa česticama materije i njihova energija može biti apsorbovana ili razbacana. Ova apsorpcija ili rasejanje naziva se prigušenje. Drugi fotoni putuju kompletno kroz objekat bez interakcije sa bilo kojom od čestica materijala. Broj fotona koji se prenose kroz materijal zavisi od debljine, gustine i atomskog broja materijala, i energije pojedinačnih fotona. Čak i kada imaju istu energiju, fotoni putuju sa različitim rastojanjima unutar materijala prosto na osnovu verovatnoće njihovog susreta sa jednom ili više čestica materije kao i tipa susreta koji se javljaju. Pošto se verovatnoća susreta povećava sa razdaljinom puta, broj fotona koji je dostigao određenu tačku u okviru materije opada eksponencijalno sa rastojanjem (Slika 8) [30].



**Slika 8.** Eksponencijalno slabljenje energije fotona sa dužinom puta u materijalu[30]

Formula koja opisuje ovu krivu je:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad - \text{ Beer-Lambertov zakon} \quad (5)$$

Gde je:

$I_0$ - početni intenzitet fotona;

$\mu$ - linearni koeficijent apsorpcije; i

$x$ - udaljenost.

Linearni koeficijent apsorpcije ima dimenzije [1/cm] i zavisi od energije ili talasne dužine kvantnog X-zraka i specifične gustine  $\rho$  (u [g/cm<sup>3</sup>]) materijala kroz koji je prošao. To nije linearni koeficijent apsorpcije koji je specifičan za apsorpciona svojstva elementa, ali je koeficijent primenjen na gustine  $\rho$  materijala kroz koji je prošao:

$$\mu/\rho = \text{koeficijent gubitka mase.} \quad (6)$$

Koeficijent gubitka mase ima dimenziju [cm<sup>2</sup>/g] i zavisi samo od atomskog broja elementa apsorbera i energije, ili talasne dužine kvantnog X-zraka. Koeficijent gubitka mase se računa za različite interakcije i stoga čini ovde glavne komponente:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma_{coh}(E) + \sigma_{inc}(E) \quad (7)$$

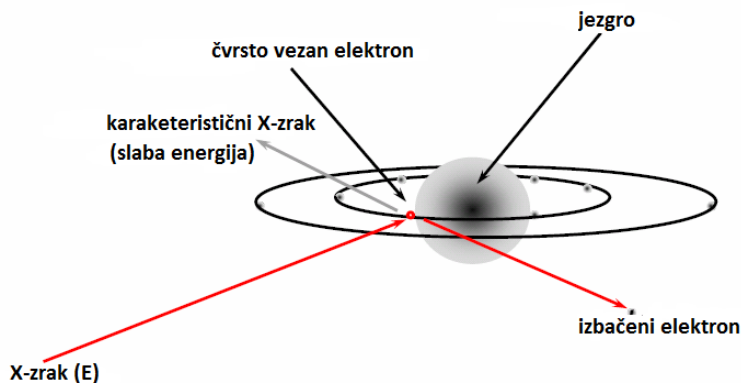
$\tau(E)$  je fotoelektrični maseni koeficijent apsorpcije;

$\sigma_{coh}(E)$  je koherentni maseni koeficijent apsorpcije; i

$\sigma_{inc}(E)$  je nekoherentni maseni koeficijent apsorpcije.

### 1.1.6.1. Fotoelektrična apsorpcija

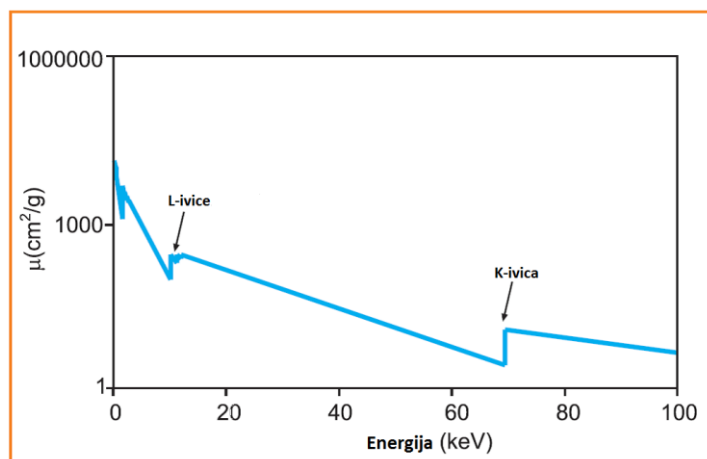
U fotoelektričnoj interakciji, foton prenosi svu svoju energiju na elektron koji se nalazi u jednoj od atomskih ljuski (Slika 9). Elektron biva izbačen iz atoma tom energijom i počinje da prolazi kroz okolnu materiju. Elektron brzo gubi svoju energiju i premešta se samo relativno na kratkom rastojanju od svoje prvobitne lokacije. Energija fotona je, dakle, deponovana u mestu blizu mesta fotoelektrične interakcije. Prenos energije je proces u dva koraka. Fotoelektrična interakcija u kojoj foton prenosi svoju energiju elektrona je prvi korak. Deponovanje energije u okolnoj materiji od strane elektrona je drugi korak.



**Slika 9.** Šematski prikaz fotoelektričnog principa[30]

Fotoelektrične interakcije obično se javljaju sa elektronima koji su čvrsto vezani za atom, to jest, kod onih sa relativno visokom energijom vezivanja. Fotoelektrične interakcije su najverovatnije kada je energija vezivanja elektrona samo malo manja od energije fotona. Ako je energija vezivanja viša od energije fotona, do fotoelektrične interakcije ne može da dođe. Ova interakcija je moguća samo kada foton ima dovoljno energije da prevaziđe energiju vezivanja i ukloni elektron iz atoma. Verovatnoća nastalih fotoelektričnih interakcija takođe zavisi od atomskog broja materijala [30].

Opšti odnos je da je verovatnoća fotoelektričnih interakcija proporcionalna  $Z^3$ . U principu, uslovi koji povećavaju verovatnoću fotoelektrične interakcije su niske energije fotona i visoki atomski broj materijala. Ovaj proces je često glavni doprinos apsorpcije X-zraka, a jeste način pobude spektra X-zraka emitovanih od strane elemenata u uzorcima. Prvenstveno kao rezultat fotoelektričnog procesa, maseni koeficijent apsorpcije opada postepeno sa povećanjem energije upadnog X-zračenja. Postoje oštri diskontinuiteti na kojima je fotoelektrični proces posebno efikasan. Energije u kojima ovi prekidi nastaju se zovu apsorpcione ivice (Slika 10).



**Slika 10.** *Apsorpcione ivice za različite ljuske[33]*

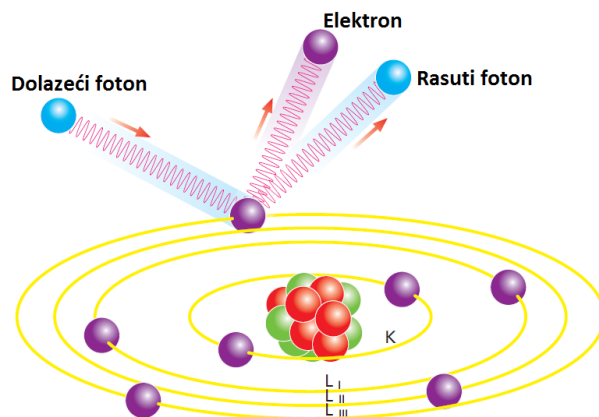
Na Slici 10 prikazano je sledeće:

- ukupna progresija koeficijenta opada kako raste energija, odnosno veća energija kvanta X-zraka, oni se manje apsorbuju;
- brze promene u koeficijentu prigušenja mase otkrivaju energije vezivanja elektrona u odgovarajućim školjkama. Ako kvant X-zraka ima nivo energije koji je ekvivalentan energiji vezivanja atomske ljuske elektrona u odgovarajućoj ljusci, onda je u stanju da prenese svu svoju energiju na ovaj elektron i iseli ga iz atoma. U ovom slučaju, apsorpcija se naglo povećava. Kvanti čija je energija samo malo ispod ivice apsorpcije se apsorbuju daleko sporije [30].

#### *1.1.6.2. Komptonov efekat*

Deo dolaznih X-zraka se razbacuje (biva reflektovan) po uzorku umesto da proizvodi karakteristično zračenje. Raspršenje se dešava kada foton pogodi elektron koji se odbija daleko. Foton gubi deo svoje energije, koja se uzima od elektrona kao što je prikazano na Slici 11 što se može uporediti sa jednom bilijar loptom koja se sudara sa drugom. Nakon sudara, lopta prvo gubi deo svoje energije na loptu koju je pogodila. Frakcija koja se izgubila zavisi od ugla pod kojim je pogoden elektron (lopta). Ova vrsta rasejanosti zove Komptonov efekat [33]. Takođe poznat kao nekoherentno rasejanje, Komptonov efekat je interakcija fotona sa slobodnim ili slabo vezanim elektronom. Slabe veze elektrona sa atomom mogu se zanemariti, pod uslovom da

impuls prenosa do elektrona u velikoj meri prevazilazi impuls elektrona u vezanom stanju. Na Slikci 11 šematski je prikazan Komptonov efekat.



**Slika 11.** Komptonov efekat[33]

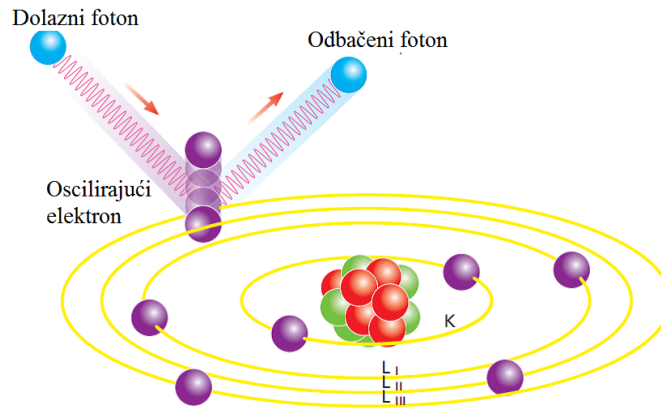
Relativistička energija i impuls su konzervirani u ovom procesu i razbacani X-zraka foton ima manje energije, a time i dužu talasnu dužinu od incidentnog fotona. Komptonovo rasejanje je bitno kod elemenata sa niskim atomskim brojevima [30, 34].

### 1.1.6.3. Rejljevo rasejanje (elastično rasejanje)

Još jedan fenomen je Rejljevo rasejanje. Ono se dešava kada se fotoni sudaraju sa čvrsto vezanim elektronima u svojoj ljusci. Elektroni ostaju u svojoj ljusci, ali počinju da osciliraju na frekvenciji dolazećeg zračenja. Zbog ovih oscilacija, elektroni emituju zračenje na istoj frekvenciji (energiji) kao dolazeće zračenje. Ovo daje utisak da se dolazno zračenje reflektuje (razbacuje) od atoma. Ova vrsta rasejanja se zove Rejljevo ili koherentno rasejanje [33].

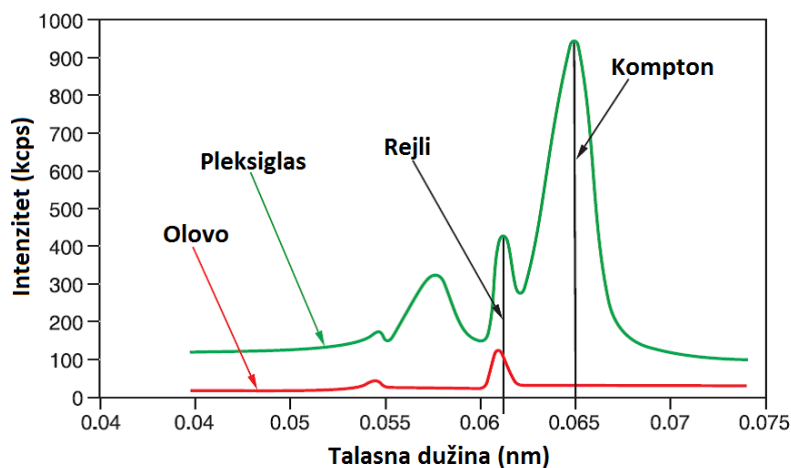
Ovo elastično rasejanje je proces kojim su fotoni razbacani od strane vezanih atomskih elektrona i u kojem atom nije niti jonizovan niti uzbuđen. Incidentni fotoni su razbacani sa nepromenjenom energijom i sa određenom fazom odnosa između dolaznih i razbacanih talasa (Slika 12). Intenzitet rasejanog zračenja od strane atoma se određuje sabiranjem amplituda koherentnih zračenja rasejanih od strane svih elektrona vezanih u atomu. Treba naglasiti da se

koherentnost prostire samo preko  $Z$  elektrona pojedinačnih atoma. Interferencija je uvek konstruktivna, pod uslovom da je promena faza iznad prečnika atoma manja od polovine talasne dužine. Rejljevo rasejanje se javlja uglavnom na niskim energijama i za materijale sa visokim  $Z$  [30].



**Slika 12.** Koherentno rasejanje X-zraka od strane atoma[33]

Uzorci sa lakim elementima dovode do izazivanja visokog Komptonovog rasejanja i niskog Rejljevog rasejanja, jer oni imaju veliki broj labavo vezanih elektrona. Kada su prisutni elementi teži, rasejanje se smanjuje. Za teške elemente, Komptonovo rasejanje nestaje potpuno, a samo Rejljevo ostaje. Slika 13 prikazuje Komptonovo i Rejljevo rasejanje za olovo (teški element) i za pleksiglas (sastavljen od lakih elemenata). Širenje energije u Komptonovom rasejanju je veće nego za Rejljevo rasejanje; u spektru se to može posmatrati sa strane da je Komptonov pik širi od Rejljevog pika.



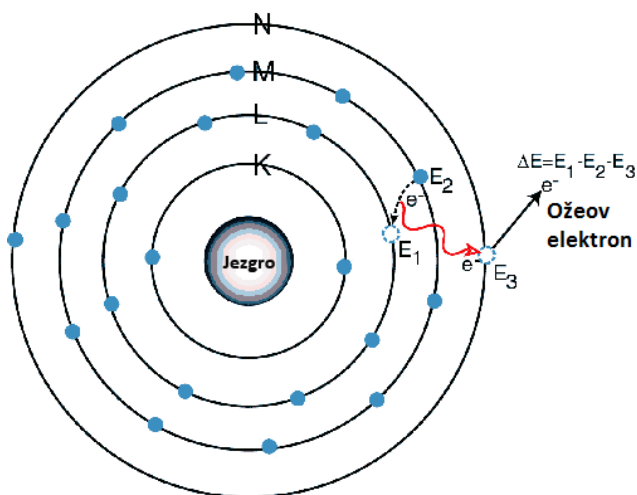
**Slika 13.** Komptonovo i Rejljevo rasejanje za lake i teške elemente[33]



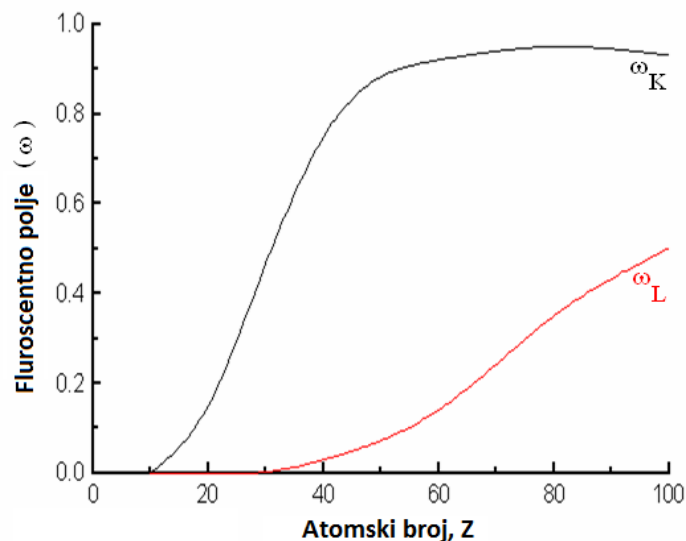
Za lake matrice, dominantan uticaj ima Komptonov efekat, dok za teške matrice Rejljev efekat preuzima glavni uticaj [35].

### 1.1.7. Fluorescentni prinos

Kada se elektron izbacuje iz atomske orbitale usled fotoelektričog procesa, postoje dva moguća rezultata: emisija X-zraka, ili izbacivanje Ožeovog elektrona (Slika 14). Jedan od ova dva događaja javlja se za svaki pobuđen atom, ali ne i oba. Dakle, proizvodnja Ožeovog elektrona je proces koji je konkurentan emisiji X-zraka fotona iz pobuđenih atoma u uzorku. Frakcija pobuđenih atoma koja emituje X-zrake se zove fluorescentni prinos. Ova vrednost je svojina elementa i linije X-zraka koji se razmatraju. Slika 15 prikazuje dijagram X-zraka fluorescentnog prinosa u odnosu na atomski broj elemenata za K i L linije. Tu se vidi činjenica da elementi sa niskim atomskim brojem takođe imaju nizak fluorescentni prinos.



**Slika 14.** *Energija ekscitacije iz unutrašnjeg atoma se prenosi na jedan od spoljnih elektrona izazivajući da on bude izbačen iz atoma (Ožeov elektron)[30]*



**Slika 15.** Fluorescentni prinos u odnosu na atomski broj za K i L linije[30]

## 1.2. Izvori proizvodnje X-zraka

### 1.2.1. Rendgenske cevi

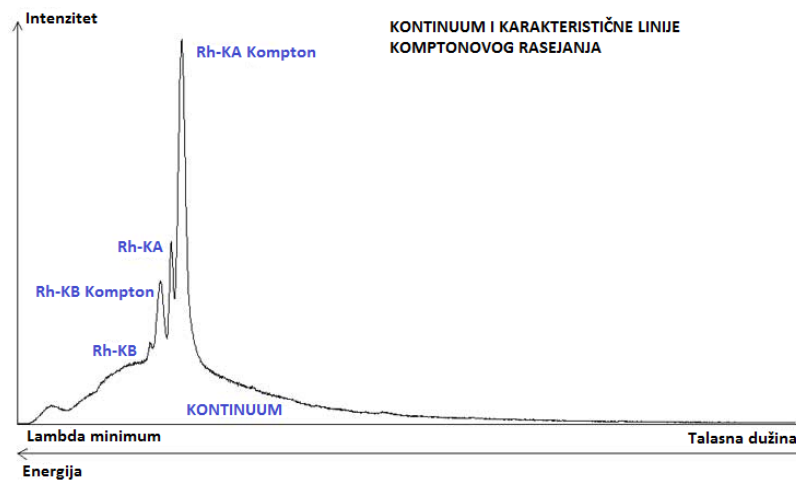
Različiti izvori zračenja dovoljnih energija koji emituju: etarske čestice,  $\gamma$ -zrake, ili X-zrake, su potencijalni kandidati, kao izvori za ekscitaciju elemenata od interesa u uzorku da bi se emitovalo karakteristično zračenje. Većina XRF analizatora ima rendgenske cevi ili cevi X-zraka za pobuđivanje uzorka.

Sve savremene rendgenske cevi duguju svoje postojanje Kulidžovoj toplo-katodnoj cevi X-zraka. Ona se u suštini sastoji od vakuumski zatvorene staklene cevi koja sadrži volframovo vlakno za proizvodnju elektrona, anodu i berilijumski prozor. Od raznih modifikacija, dve geometrije su se pojavile kao najpogodnije za sve praktične svrhe: kraj-prozorska cev i bočno-prozorska cev, obe imaju svoje prednosti i ograničenja. Opšti uslovi su sledeći:

- Dovoljan fluks fotona u širokom spektralnom opsegu, sa sve većim akcentom na intenzitetu nisko-energetskog zakročnog zračenja. Stvarni intenzivan interes za analizom elemenata sa niskim Z sigurno aktivira istraživanja u tom pravcu;

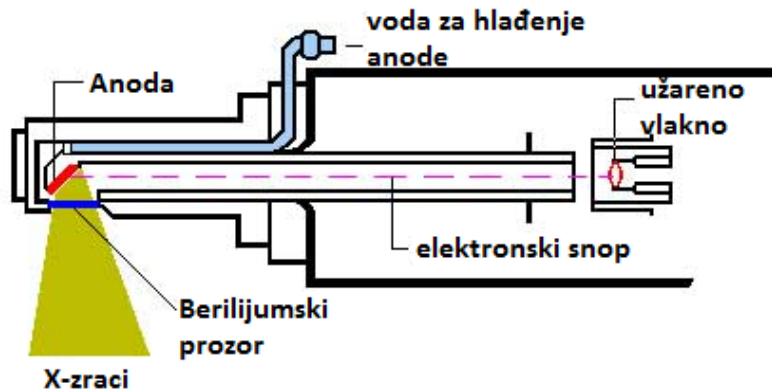
- Dobra stabilnost fluksa fotona ( $< 0,1\%$  najmanje). Kratkoročna stabilnost je apsolutni uslov za dobijanje prihvatljive preciznosti;
- Podesiv napon cevi omogućava stvaranje najefikasnijih uslova ekscitacije za svaki element, jer intenzitet linija analita znatno varira sa ekscitacionim uslovima.
- Oslobođenje više od dve interferentne linije iz karakterističnog spektra anode (rasejani pikovi).

Sve rendgenske cevi rade na istom principu: ubrzavanje elektrona u električnom polju i njihovo usporavanje u pogodnom materijalu anode. Region snopa elektrona u kojem se ovo dešava mora biti evakuisan u cilju sprečavanja sudara sa molekulima gasa. Otuda je vakuum unutar kućišta. X-zraci se oslobađaju iz kućišta na posebnom mestu koje je naročito transparentno sa tankim berilijumskim prozorom. Rendgenska cev emituje karakteristično zračenje anodnog materijala, kao dodatak Bremsstrahlung-zakočnom zračenju; tipičan spektar X-zraka anode od Rh prikazan je na Slici 16.



**Slika 16.** *Bremsstrahlung (zakočno zračenje) sa karakterističnim zračenjem Rh anode[30]*

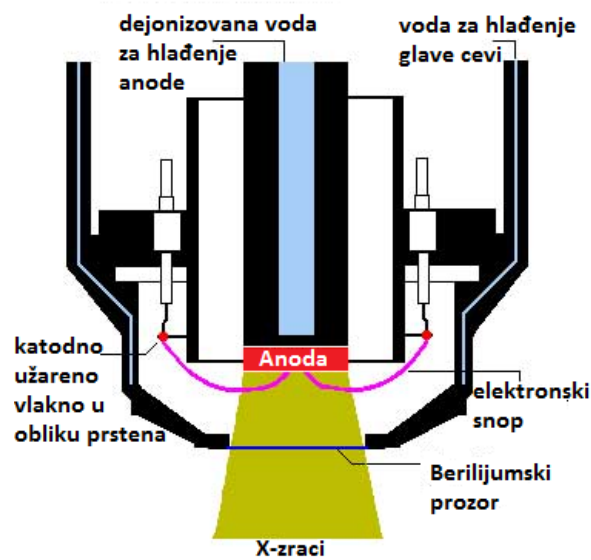
Osnovne razlike između tipova cevi su u polarizaciji anode i katode i položaju izlaznog prozora X-zraka [30]. Kod cevi sa izlaznim bočnim prozorom za X-zrake, negativan visoki napon se primenjuje na katodi. Elektroni potiču iz užarene katode i ubrzavani su u pravcu anode. Anoda je podešena na nultom naponu i tako nema razlike u potencijalu u odnosu na materiju okolnog prostora a bočno je postavljen berilijumski izlazni prozor (Slika 17).



Slika 17. Princip bočnog-prozora cevi[30]

Zbog fizičkih razloga, elektroni su srazmerno uvek razbacani na površini anode. U kojoj meri ovo pozadinsko-rasejanje elektrona nastaje, zavisi, između ostalih faktora, od materijala anode i može biti čak 40%. Kod cevi sa bočnim prozorom, ovo pozadinsko rasejanje elektrona doprinosi zagrevanju materijala okruženja, posebno izlaznog prozora. Izlazni prozori moraju da izdrže visok nivo toplotnog stresa i zbog toga oni ne mogu biti bilo koje debljine. Minimalna upotrebljiva debljina prozora od berilijuma za bočno-prozorske cevi je 300  $\mu\text{m}$ . Ovo izaziva visoku apsorpciju nisko-energetskog karakterističnog L zračenja materijala anode u izlaznom prozoru, a time i ograničenje na pobuđivanje lakih elemenata u uzorku [30].

Karakteristika kojom se razlikuju kraj-prozorske cevi jeste da anoda ima pozitivan visoki napon i izlazni prozor od berilijuma se nalazi na prednjem kraju kućišta (Slika 18).



Slika 18. Princip kraj-prozorske cevi[30]

Katoda je postavljena oko anode u prstenu (prstenasta katoda) i podešena je na nulti napon. Elektroni potiču iz zagrejane katode i ubrzani su pred linijama električnog polja na anodi. Zbog činjenice da postoji razlika u potencijalu između pozitivno naelektrisane anode i materijala okruženja, uključujući prozor od berilijuma, elektroni pozadinskog rasejanja su vođeni nazad na anodu i na taj način ne doprinose porastu temperature na izlazu prozora. Prozor od berilijuma ostaje hladan i zbog toga može biti tanji od bočne-prozorske cevi. Prozori se izrađuju sa debljinama od 125  $\mu\text{m}$  i 75  $\mu\text{m}$ . Ovo pruža preduslov za pobuđivanje lakih elemenata sa karakterističnim L zračenjem materijala anode (npr. rodijuma). Zbog primenjenog visokog napona, neprovodna, dejonizovana voda mora da se koristi za hlađenje. Instrumenti sa kraj-prozorskim cevima su stoga opremljeni zatvorenim, internim sistemom cirkulacije koji sadrži dejonizovanu vodu koja dobro hladi glavu cevi. Kraj-prozorske cevi su primenjivane od strane svih renomiranih proizvođača spektrometara sa disperzijom talasne dužine još od ranih 80-tih godina [30].

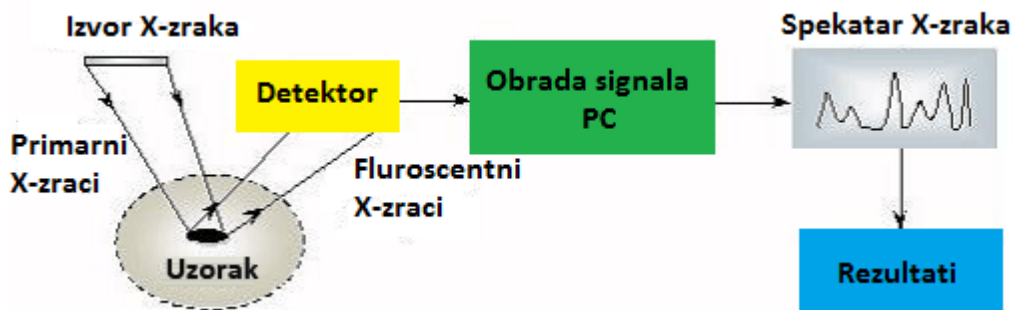
## **2. ENERGETSKI DISPERZIVNA RENDGENSKA FLUORESCENCIJA**

U energetski disperzivnoj X-zraka fluorescentnoj spektrometriji (ED-XRF), identifikacija karakterističnih linija se vrši pomoću detektora koji direktno mere energiju fotona. U najjednostavnijem slučaju elektron je izbačen iz atoma detektovanog materijala sa fotoapsorpcijom. Gubitak energije iz ovako upravo stvorenih primarnih elektrona rezultira u zasipanju elektron-jonskih parova u slučaju proporcionalnog brojača, optičkoj ekscitaciji u slučaju svetlucavog brojača ili obasipanju parova elektron-šupljina u poluprovodničkom detektoru.

Rezultujući signal detektora je proporcionalan energiji fotona.

Najčešće korišćen detektor u ED-XRF je silicijum poluprovodnički detektor, koji danas može da ima odličnu rezoluciju energije. Druge dve vrste detektora, gore pomenute, sa lošijom energetskom rezolucijom su ograničene na upotrebu u posebnim slučajevima gde određene osobine poluprovodnika nisu prihvatljive [30].

ED-XRF sistem sastoji se od nekoliko osnovnih funkcionalnih komponenti, prikazanih na Slici 19 i to su: izvor pobuđivanja X-zraka, ležište uzorka, Si (Li) detektor, prepojačivač, pojačivač i glavni multikanalni analizator veličine pulsa. Svojstva i performanse jednog ED-XRF sistema razlikuju se po elektronici i unapređenjima programa računara.



**Slika 19.** Tipičan ED-XRF uređaj za detekciju[30]

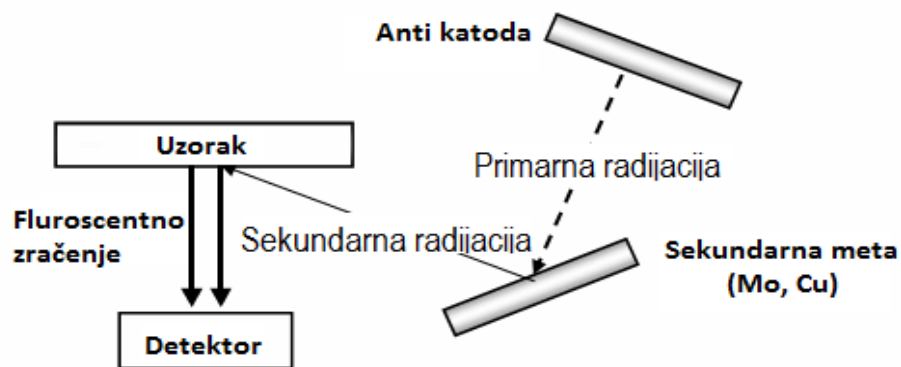
## 2.1. Mod ekscitacije

### 2.1.1. Direktna pobudna cev

Zbog jednostavnosti instrumenta i dostupnosti visokog izlaznog fluksa fotona kod XRF spektrometra opremljenog sa cevi koja je direktan izvor pobude X-zraka, ovaj sistem dobija sve više i više pažnje od strane analitičkih hemičara. Najpopularnija cev koja se koristi u direktnoj pobudi ED spektrometra je cev sa bočnim prozorom zbog svoje jednostavnosti i bezbednosti. Kada su u pitanju cevi sa direktnom pobudom X-zraka, to znači da se može koristiti niska snaga lampe (< 100 W). Ove cevi su veoma kompaktne, manje skupe, i samo zahtevaju kompaktan, lagan, jeftin, visoko regulisan i izdržljiv izvor napajanja s vazдушnim hlađenjem. Sa cevima male snage korišćenim u ED spektrometru postiže se bolja ekscitacija lakih elemenata (tj. nizak-Z element) i može se analizirati mala količina uzorka. Upotreba cevi sa anodom od više elemenata za dobijanje X-zraka je takođe često primenjiva i obično ima tanak sloj niskog Z elementa (npr. Cr) rasprašenog po meti od teškog elementa (npr. Mo). Optimizovane pobude mogu se dobiti sa cevi sa više-elementnom anodom za prebacivanje na različite napone radi pobude ciljanih lakih i teških elemenata [30].

### 2.1.2. Sekundarna ciljna pobuda

Princip sekundarne ciljne ekscitacije je razvijen da bi se izbegao intenzivni Bremsstrahlung sa X-zraka cevi korišćenjem mete između cevi i uzorka (Slika 20).

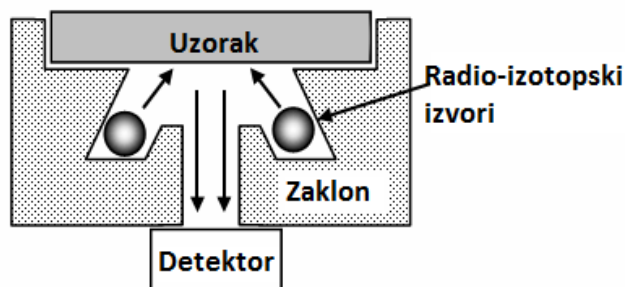


**Slika 20.** Sekundarna ciljna ekscitacija[30]

Odnos intenziteta karakterističnih linija kod zakočnog zračenja u sekundarnoj ciljnoj ekscitaciji je mnogo veći nego da je u direktnoj cevi pobude jer je zakočni deo ekscitacije spektra sekundarnog cilja generisan samo od rasipanja. On može efikasno pobuditi različite elemente izborom sekundarnog cilja koji ima karakteristične linije odmah iznad apsorpcione ivice elemenata od interesa u uzorku [30].

### 2.1.3. Radio-izotopska pobuda

Radio-izotopski izvori su jednostavni, jeftini i kvazi-monohromatski izvori pobude. Oni su veoma pogodni izvori kada se kombinuju sa detektorom čvrstog stanja za in situ analizu (Slika 21).



**Slika 21.** Geometrija ED-XRF spektrometra sa prstenastim izvorom ekscitacije[30]

X-zraci i/ili  $\gamma$ -zraci emitovani iz ovih radio-izotopskih izvora pokrivaju širok spektar energija (10 - 60 keV) pobude. Sa visokim energijama izvora kao što je  $^{241}\text{Am}$ , K linija umesto L linije se može koristiti za kvantifikaciju u slučaju analiziranja elemenata sa visokim Z, retkih zemnih elemenata, sa znatno manje matričnih efekata i spektarnih preklapanja. Ponekad se ista ideja kao u sekundarnoj ciljnoj pobudi koristi da se izbegne ne-fotonsko zračenje. Pravilan raspored geometrije pobuda-detekcija može uveliko poboljšati osetljivost i tačnost analize XRF sa takvim izvorom pobude. Nedostaci korišćenja radio-izotopskih izvora međutim leže u svojim niskim izlaznim fotonima, intenzitetu raspada i problemu skladištenja [30].

## 2.2. Detektori u ED-XRF

Selektivno određivanje elemenata u smeši, upotrebom X-zraka spektrometrije, zavisi od razdvajanja spektralnih linija emitovanih od strane različitih elemenata kao odvojenih komponenti. Ovaj proces zahteva neki oblik sortiranja energije ili uređaje sa disperzijom talasne dužine.  $10^5$

### 2.2.1. Detektori u ED-XRF

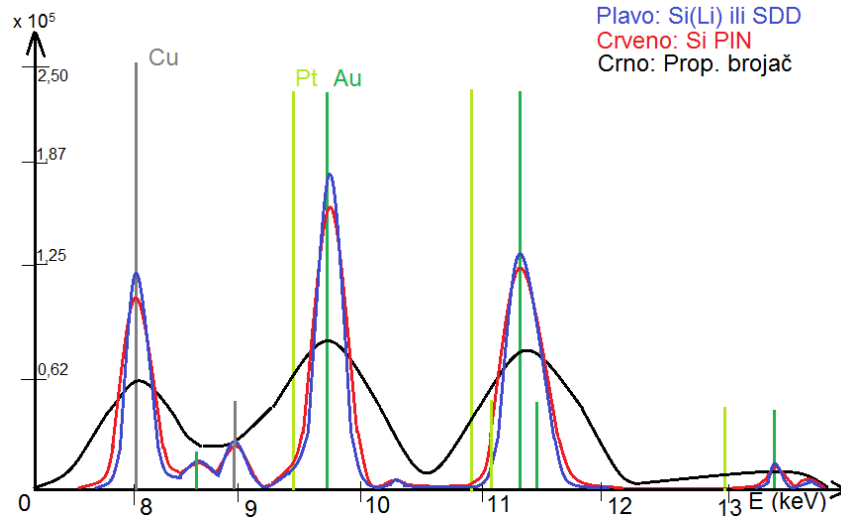
Postoje različite vrste detektora koje se koriste u ED-XRF. Razlike u sistemima za detekciju mogu da se vide iz različitih spektralnih rezolucija, od protoka impulsa i apsorpcije karakterističnih X-zraka. Neki od sistema za detekciju zahtevaju hlađenje sa tečnim azotom, drugi su električno ohlađeni ili ne zahtevaju nikakvo hlađenje. Trenutno postoje četiri različite vrste detektora koje se koriste u ED-XRF. Za bilo koju aplikaciju, važno je odabrati pravi detektor [36].

Na Slici 22, rezolucija različitih sistema za detekciju je prikazana za Mn  $K\alpha$  liniju. Proporcionalni brojač detektor (PC) nije u stanju da razdvoji linije susednih elemenata. Silcijum PIN-diodni pokazuje mnogo bolju rezoluciju od PC-a i može razdvojiti susedne elemente. Silikonski drift detektor (SDD) postiže bolju rezoluciju od prethodna dva navedena sistema. Suštinska prednost SDD je najviša raspoloživa stopa računanja protoka, što može dovesti do bolje preciznosti analize ili kraćeg vremena merenja [36].

Za bilo koju aplikaciju, važno je odabrati pravi detektor. Ako samo jedan element mora biti otkriven, a on neće biti preklapljen od strane drugih elemenata, rezolucija nije važna, već samo osetljivost. U tom slučaju može se izabrati PC. U istoj situaciji u kojoj susedni elementi

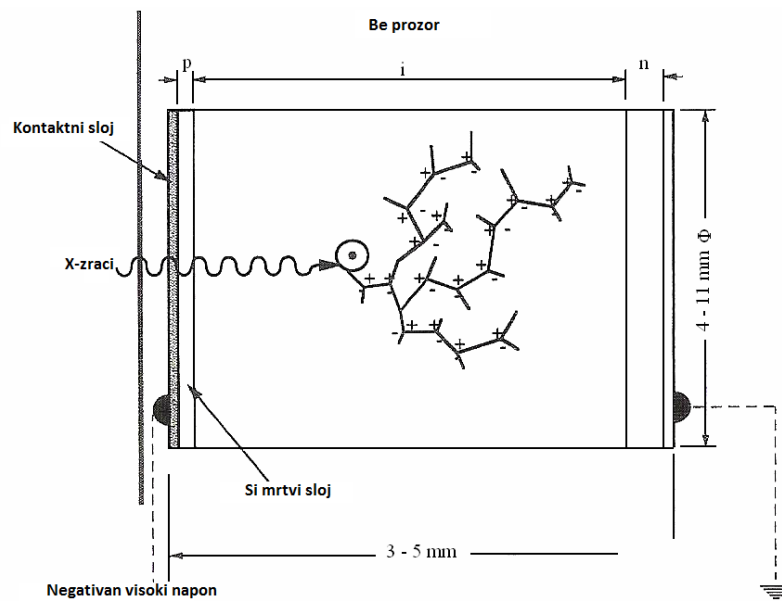


moraju da se razdvoje, potreban je poluprovodnički detektor. Ovde je važno razmotriti da li se analiziraju elementi u tragovima ili se žele analizirati elementi u tragovima i glavne komponente. U tom slučaju samo silicijum drift detektor ili Si(Li) detektor može da izvrši analizu [36].



**Slika 22.** Poređenje rezolucija različitih tipova detektora koji se koriste u ED-XRF [36]

Glavna prednost Si(Li) detektora je njegova odlična rezolucija. Na Slici 23 prikazan je dijagram Si(Li) detektora.



**Slika 23.** Presek jednog kristala Si(Li) detektora sa p-i-n strukturom i proizvodnjom eelektron-šupljina[30]

Si(Li) detektor se može smatrati kao slojevita struktura u kojoj litijum-drift aktivni region odvaja p-tip ulaznu stranu od jedne n-tipa strane. Pod reverznim naponom od oko 600 V, aktivna oblast deluje kao izolator sa gradijentom električnog polja širom po obimu detektora. Kada X-zraka foton ulazi u aktivni region detektora, javlja se fotojonizacija sa parom elektron-šupljina stvorenim za svaku energiju fotona od 3,8 eV. U idealnom slučaju, trebalo bi da u potpunosti detektor prikupi naelektrisanje stvoreno od svakog ulaznog fotona, i dovede do odziva na samo toj energiji. U stvarnosti, neki pozadinski pikovi se pojavljuju zbog gubitka energije u detektoru. Iako se ovo održava na minimumu od strane inženjeringa, nepotpuno prikupljanje naboja u detektoru je uzrok doprinosa pozadinskih pikova.

Za X-zraka spektrometriju, važan region 1 - 20 keV, silicijumski detektori imaju odličnu efikasnost za konverziju energije fotona X-zraka u naboj. Neki deo energije fotona može da se izgubi od strane fotoelektrične apsorpcije upadnog X-zraka, stvarajući uzbuđen Si atom koji relaksacijom daje Si  $K\alpha$  X-zrak. Ovaj X-zrak može biti izgubljen od detektora, što dovodi do gubitka energije ekvivalentnog sa energijom fotona; u slučaju Si  $K\alpha$ , ovo je 1,74 keV. Stoga, gubitak pika 1,74 keV koji je niži od prave fotonske energije detektovanog X-zraka može biti posmatran kod intenzivnih pikova. Za Si(Li) detektore, oni su obično nekoliko desetih delova jednog procenata, a ne više od 2 %, od intenziteta glavnog pika. Maksimum izgubljenog intenziteta pika u odnosu na glavni pik je energetski zavisano, ali nije izračunata stopa zavisnosti. Za precizna kvantitativna određivanja, spektroskopist mora biti svestan mogućnosti interferencija od strane izgubljenog pika [30].

### 2.2.2. Rezolucija detektora

Rezolucija ED-XRF spektrometra se normalno izražava kao puna širina pika na polovini maksimalne amplitude (FWHM) Mn X-zraka na 5,9 keV. Energija X-zraka za koju se definiše rezolucija je 5,9 keV, koja odgovara  $K\alpha$  energiji Mn i ona je konvencionalno odabrana. Rezolucija je sposobnost detektora da pravi razliku između različitih nivoa energija.

Komercijalni spektrometri se isporučuju sa detektorima koji prikazuju rezoluciju od oko 145 eV (FWHM na 5,9 keV). Rezolucija sistema je rezultat elektronskog šuma i statističkih varijacija u pretvaranju energije fotona. Elektronski šum je sveden na minimum hlađenjem detektora sa tečnim azotom i povezivanjem pretpojačala.

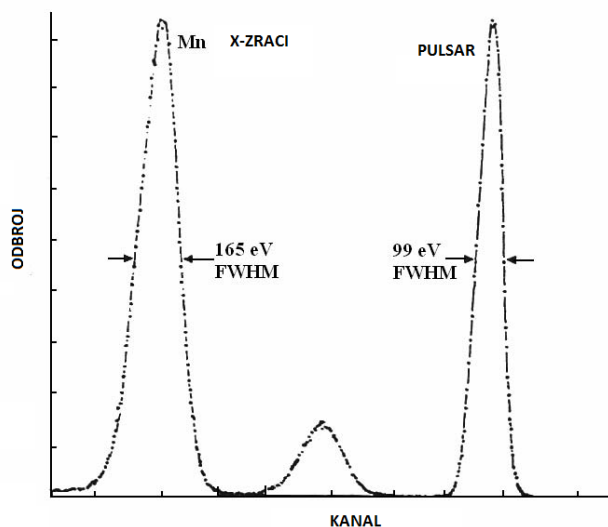
Visoka rezolucija znači da detektor može da napravi veliku razliku između različitih energija. Kod ED-XRF-a rezolucija je izračunata kao rastojanje u elektron voltima između leve i desne strane pika na polovini maksimalne visine za određeni element (npr. Mn-K $\alpha$ ), ili još jednostavnije, širina pika na polovini njegove visine [19]. Što je ovo rastojanje manje, tj. što je vrednost ovog rastojanja u eV manja, veća je mogućnost razdvajanja bliskih pikova u spektru a samim tim je i rezolucija veća. Ovo znači da ako je vrednost u eV za rezoluciju detektora u ED-XRF-u manja, rezolucija detektora je veća a samim tim je i mogućnost razdvajanja bliskih pikova veća.

### 2.2.3. Analiza veličine pulsa

Spektar X-zraka uzorka je dobijen distribucijom energije X-zraka fotona koji ulaze u detektor. Jedan događaj usled jednog ulaska fotona X-zraka u detektor izaziva fotojonizaciju i proizvodi naboj proporcionalan sa energijom fotona. Brojne električne sekvence se moraju odvijati pre nego što ovaj naboj može biti konvertovan do tačke podataka u spektru. Kada X-zraka fotoni ulaze u Si(Li) detektor, oni se pretvaraju u električni naboj koji se spaja na tranzistor sa efektom polja (FET). FET, i ostatak povezane elektronike koju čini pretpojačalo, proizvede izlaz proporcionalan energiji fotona X-zraka. Korišćenjem pulsirajućeg optičkog pretpojačala, ovaj izlaz je u obliku stepenastog signala. Zbog toga što fotoni variraju i u energiji i broju po jedinici vremena, izlazni signal, usled sukcesivnih fotona koji se emituju od strane multielementarnog uzorka, liči na stepenište sa različitim visinama stepenika u vremenskom razmaku. Kada izlaz dostigne unapred određeni nivo, detektor i FET kolo se vraćaju na njegov početni nivo, a proces se ponavlja. Faza pretpojačala integriše svaki signal naboja detektora za generisanje stepenastog napona proporcionalnog sa nabojem. Ovo se zatim pojačava i oblikuje u nizu faza integrisanja i diferencijacija. Zahvaljujući konačnom vremenu puls-preoblikovanja, u rasponu od mikrosekundi, sistem neće prihvatiti nikakve druge dolazne signale u međuvremenu (mrtvo vreme), ali umesto toga produžiće svoje vreme merenja. U daljoj fazi visina ovih signala je digitalizovana kao broj kanala (analogno-digitalni konvertor, ADC), koji se nalaze u memoriji (višekanalni analizer, MCA) i konačno je prikazan kao spektar, gde se broj tačaka odražava odgovarajućim intenzitetom. U savremenijem pristupu, izlazni signali iz pretpojačala su direktno digitalizovani, što može značajno povećati propusnu moć sistema [30].

#### 2.2.4. Rezolucija energije

Rezolucija energije ED-XRF spektrometra određuje sposobnost datog sistema za rešavanje karakterističnih X-zraka iz složenih uzoraka i obično je definisana kao cela širina na polovini maksimuma (FWHM) visine-impulsa distribucije izmerene za monoenergetski X-zrak. Konvencionalni izbor energije X-zraka je 5,9 keV, koji odgovara  $K\alpha$  energiji Mn. Slika 24 prikazuje tipični puls-rast spektar X-zraka za Mn- $K\alpha$  istovremeno sa kalibrisanim pulserom. Svrha merenja pulsera je da prati rezoluciju elektronskog sistema nezavisno od bilo kog proširenja pika zbog samog detektora. Tipični Si(Li) i Ge(HP) detektori postižu rezoluciju od 130 do 170 eV, ali snažno zavise od veličine kristala. Manji kristal, bolja je rezolucija.



**Slika 24.** *Mn- $K\alpha$  spektar i kalibrisan pulser[30]*

Instrumentalna energija rezolucije poluprovodničkog detektora spektrometra je funkcija 2 nezavisna faktora:

$$(\Delta E_{total})^2 = (\Delta E_{det})^2 + (\Delta E_{elec})^2. \quad (8)$$

FWHM linija X-zraka ( $\Delta E_{total}$ ) se opisuje kao konvolucija doprinosa usled procesa detektora ( $\Delta E_{det}$ ), koji se određuju statistikom slobodnih proizvodnih procesa punjenja zajedno sa komponentom povezanom sa ograničenjima u elektronskoj obradi impulsa ( $\Delta E_{elec}$ ).

Prosečan broj parova elektrona-šupljina proizvedenih od strane fotona može se izračunati kao energija fotona podeljena sa srednjom energijom potrebnom za proizvodnju jedog para elektron-šupljina. Ako se fluktuacija u ovom proseku reguliše sa Puasonovom statistikom, varijansa će biti  $n^{1/2}$ . U poluprovodničkim uređajima detalji procesa gubitka energije su takvi da pojedinačni događaji nisu strogo nezavisni i odstupanje od Poasonovog ponašanja se posmatra. Ovo se razmatra sa strane dodavanja FANO-faktora u izrazu za doprinos detektora FWHM:

$$(\Delta E_{det})^2 = (2,35)^2 E \epsilon F. \quad (9)$$

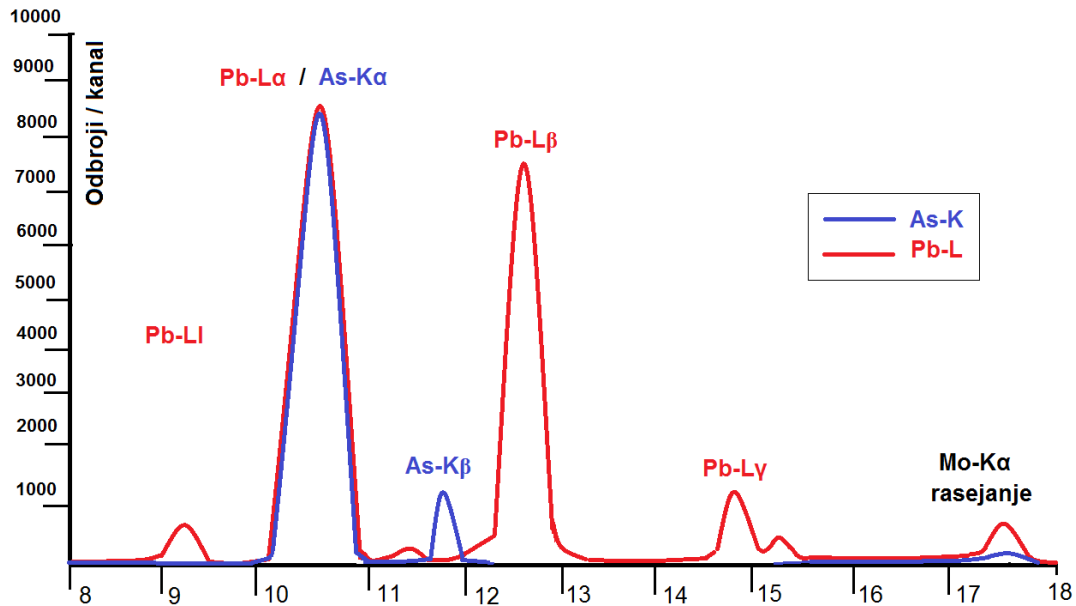
$E$  je energija fotona,  $\epsilon$  je prosečna energija potrebna da proizvede slobodan par elektron-šupljina,  $F$  je faktor FANO i 2,35 pretvara u kvadratni koren srednje vrednosti kvadrata odstupanje na FWHM. Za ekvivalent energije, detektor doprinos rezoluciji je 28% manji za slučaj Ge u odnosu na Si. Doprinos rezoluciji povezan sa elektronskim šumom ( $\Delta E_{elec}$ ) je rezultat slučajnih fluktuacija u toplotno generisanim strujama protoka unutar detektora i u ranim fazama pojačivač komponenti [30].

### 2.3. Evaulacija spektra

U ED-XRF karakteristično zračenje određene linije može se opisati u adekvatnoj aproksimaciji prvog reda sa Gausovom funkcijom (funkcija odgovora detektora). Spektralni pozadinski rezultati različitih procesa: za foton ekscitacije, glavni doprinos je nekoherentno razbacano primarno zračenje i stoga zavisi od oblika ekscitacije spektra i od kompozicije uzorka. Za čestice-indukovane emisije X-zraka i ekscitacije elektrona, primetna je pozadina uglavnom zbog Bremsstrahlunga.

Najjednostavniji način da se dobije podatak neto površine pod linijom od interesa sastoji se od interpolacije pozadine ispod pika i sumiranja sadržaja pozadinski-ispravljenog kanala u prozoru nad pikom. U praksi, ovaj pristup je ograničen zakrivljenošću pozadine i prisustvom drugih pikova i stoga se ne može koristiti kao opšte sredstvo za obradu spektra u ED-XRF.

Primer preklapanja pikova je analiza olova i arsena istovremeno prisutnih u uzorku (Slika 25) sa koje se vidi da energije As  $K\alpha_{1,2}$  (10,53 keV) i Pb  $L\alpha_{1,2}$  (10,55 keV) ne mogu biti razdvojene sa Si(Li) detektorom [30]. $\gamma$

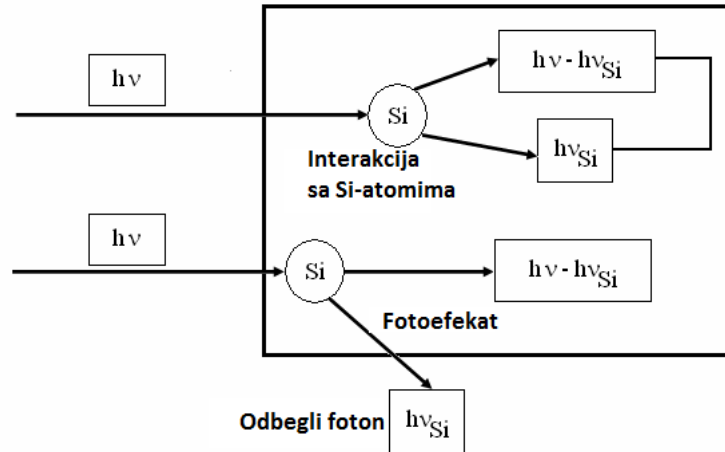


**Slika 25.** Spektar As K, preklopljen sa Pb L linijom spektra, obe ekscitovane korišćenjem Mo X-zraka cevi, pod identičnim uslovima [30].

## 2.4. Detektor artefakti (tehničke greške)

### 2.4.1. Izmakli pikovi

Foton je prvenstveno detektovan u Si(Li) diodi jonizacijom K-ljuske Si atoma isključivo interakcijom elastičnog i neelastičnog rasejanja. Naknadno Si- $K\alpha$  foton je proizveden. Ako je Si- $K\alpha$  foton absorbovan u okviru aktivne zapremine detektora, amplituda dobijenog impulsa će imati amplitudu koja je proporcionalna originalnoj energiji fotona. Ako se Si- $K\alpha$  foton izmiče aktivnoj zapremini detektora, događaj će biti snimljen u vidu energije koja je preniska za iznos jednak energiji odbeglog fotona. Tako će se pik sa energijom E-E (Si- $K\alpha$ ) pojaviti u spektru. Slika 26 pokazuje ovo šematski.

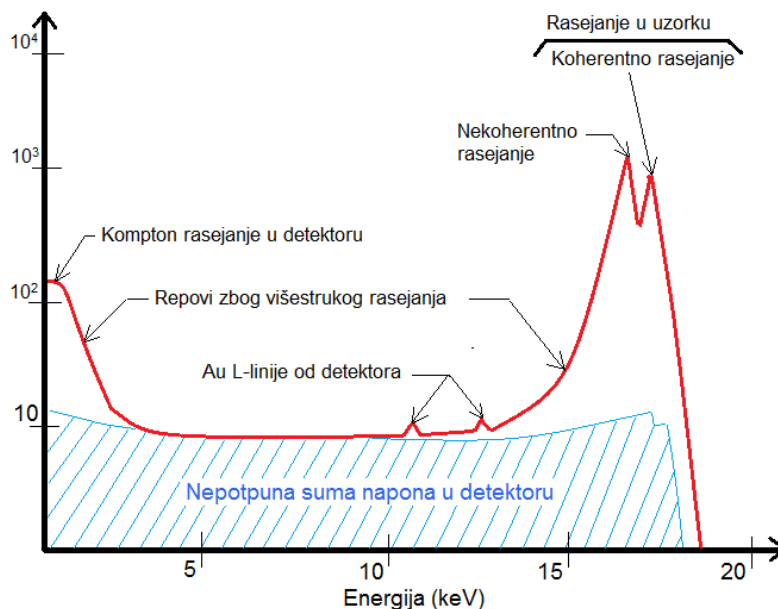


**Slika 26.** *Efekat odbeglog fotona[30]*

#### 2.4.2. Ukupna spektralna pozadina

Na Slici 27 je spektar dobijen monohromatskom ekscitacijom na 17,5 keV i Si(Li) detektoru. Širina koherentnog rasipanja pika reflektuje rezoluciju detektora na 7,4 keV. Nekoherentan pik je mnogo širi usled opsega uglova rasejanja obuhvaćenih oko nominalnog ugla rasejanja od 90 °. Rep niske energije na inkoherentnom piku koji se proteže do oko 10 keV je prvenstveno usled višestrukog Kompton rasejanja u uzorku.

Glavnu pozadinu predstavlja unakrsno-šrafirana oblast, koja je usled nepotpuno sakupljanog naboja u Si (Li) detektoru. Ovo se dešava kada se deo pozitivnih i negativnih naboja proizvedenih u detektoru od 16,8 i 17,4 keV fotona rekombinuje pre nego što biva prikupljen. Rezultat je impuls nenormalno niske amplitude zabeležen u energiji manjoj od normalne. Intenzitet pozadine usled prikupljanja nepotpunog naboja je funkcija kvaliteta detektora i energije X-zraka [30].



**Slika 27.** Raspodela pozadine u EDX spektrometru sa monohromatskom 17,5 keV ekscitacijom [30]

## 2.5. Pristup kvantifikaciji u ED-XRF analizi

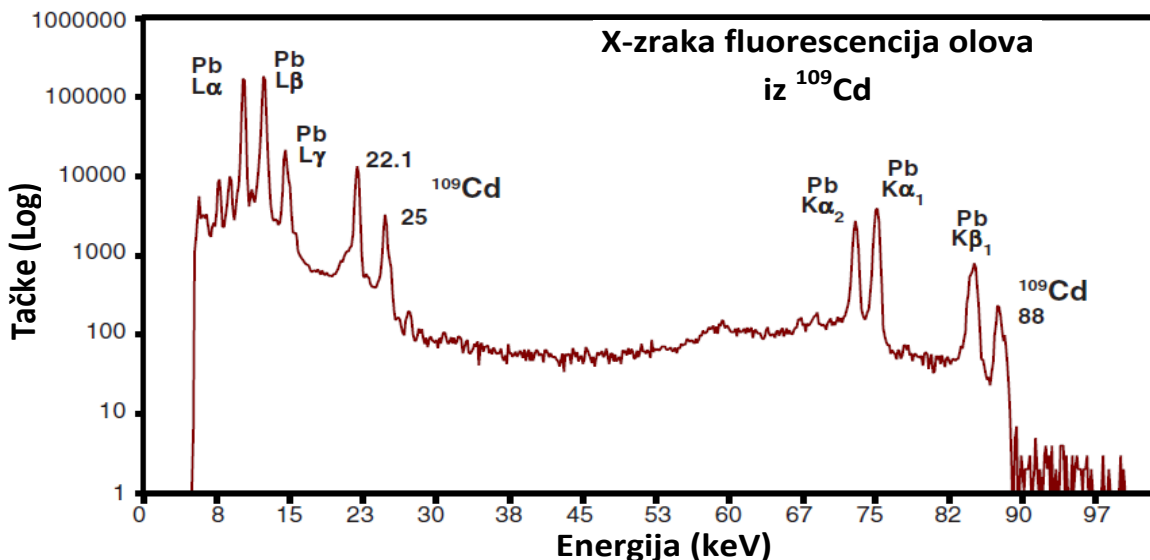
Pristup kvantifikaciji u ED-XRF analizi je obično različit za različite tipove uzoraka koji se analiziraju. Trenutno su razne metode kvantifikacije dostupne za pojedine vrste uzoraka. Izbor optimalne (adekvatne) metode kvantifikacije nije lak zadatak koji često zahteva veliko znanje i iskustvo. Poseban izazov postoji u ED-XRF analizi primenjenoj za in situ merenja gde većina interferirajućih efekata ne može biti eliminisana (ili čak smanjena) sa pravilnom pripremom i postupanjem sa uzorkom. Shodno tome, tumačenje i kvantifikacija rezultata zahtevaju ozbiljan pristup u analizi i dobro poznavanje fizike X-zraka. Uzimajući sve prednosti ED-XRF metode, posebno nedestruktivnost uzoraka pri radu, to čini čitav analitički postupak složenijim i stvara potencijalni rizik za generisanje manje pouzdanih analitičkih podataka [37].

## 2.6. Rendgenska spektrometrija

Kada se primarnim izvorom ekscitacije X-zraka iz cevi X-zraka ili radioaktivnog izvora napada uzorak, X-zrak može biti ili apsorbovan od strane atoma ili rasut kroz materijal. Proces u



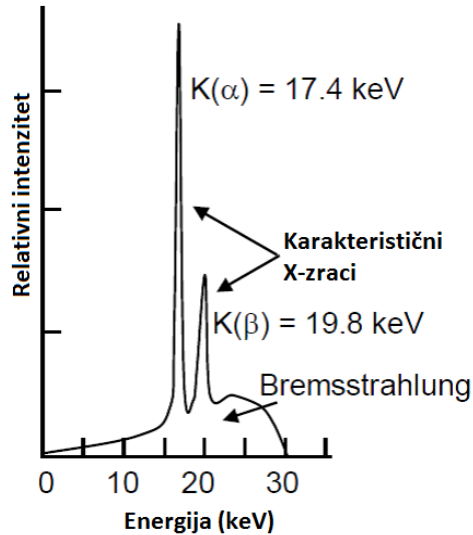
kome je X-zrak apsorbovan od atoma sa prenosom sve svoje energije na unutrašnje elektrone se zove „foto-električni efekat”. Tokom ovog procesa, ukoliko primarni X-zrak ima dovoljno energije, elektroni se izbacuju iz unutrašnje ljuske, stvarajući slobodna mesta-šupljine. Ova mesta predstavljaju nestabilno stanje za atom. Pošto se atom vraća u stabilno stanje, elektroni iz spoljašnje ljuske se prenose na unutrašnje ljuske i u tom procesu izbacuju karakterističan X-zrak čija je energija razlika između dve vezivne energije odgovarajućih ljuski. Emitovanje X-zraka proizvedenih iz ovog procesa se naziva „fluorescencija X -zraka” ili XRF. Proces otkrivanja i analiziranja emitovanog X-zraka se zove „fluorescentna analiza X-zraka”. U većini slučajeva najdublje K i L ljuske su uključene u XRF detekciju. Tipičan spektar X-zraka iz ozračenog uzorka će prikazati više vrhova različitog intenziteta što je prikazano na Slici 28 [38].



Slika 28. Spektar X-zraka[38]

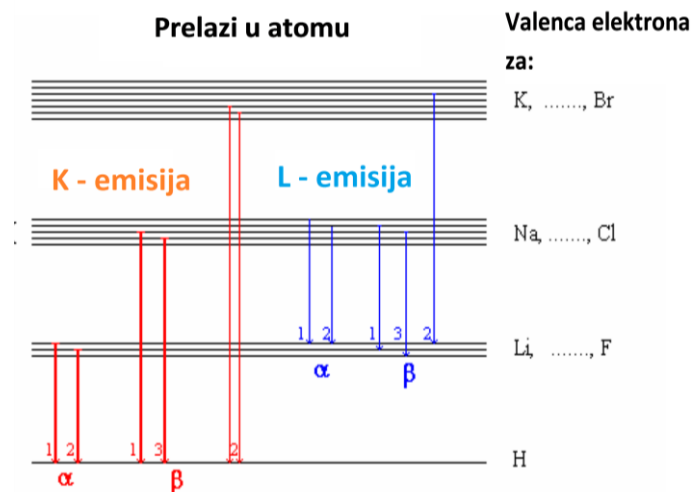
### 2.6.1. Karakteristični X-zraci

Karakteristični X-zraci su dobili naziv zbog toga što su im svojstva vezana za atome materijala antikatode, ali za razliku od optičkih spektara, ne zavise od hemijskih veza u kojima atomi eventualno učestvuju. Karakteristični X-zraci su X-zraci emitovani tokom transfera elektrona iz elektronske ljuske.



**Slika 29.** X-zruci iz mete molibdena bombardovane na 30 keV[32]

Velika brzina elektrona i Bremsstrahlung X-zruci mogu izbaciti elektrone iz unutrašnje ljuske atoma. Ova slobodna mesta se brzo popunjavaju elektronima transferom sa viših nivoa energije na niže, elektronima iz spoljne ljuske. Kada se to desi, emituju se „karakteristični X-zruci”. Kada elektron prelazi iz spoljašnje elektronske ljuske u unutrašnje elektronske ljuske, emituje se precizna energija zračenja X-zraka. Energija X-zraka je karakteristika razlike u nivoima energija između dve elektronske ljuske [32]. Ovaj prelazak elektrona sa jedne u drugu ljusku je prikazan na Slici 30.



**Slika 30.** Obeležavanje linija X-zraka[80]

Rastojanje između elektronskih ljuski je različito za svaki element. Tako je energetski nivo elektrona svake ljuske, i razlika u oblasti energije između ljuski različita za svaki element. To je razlog zašto se ovi X-zraci nazivaju karakteristični – oni su karakteristike elementa koji ih emituju. Emisija karakterističnih X-zraka je osnova za X-fluorescentnu analizu. Karakteristični X-zraci su označeni kao K, L, M ili N što označava ljuske iz kojih potiču. Druga oznaka alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) ili gama ( $\gamma$ ) se koristi da obeleži X-zrake koji potiču od prelaza elektrona sa viših ljuski.

Dakle,  $K_{\alpha}$  je proizveden premeštanjem elektrona sa L na K ljusku, a  $K_{\beta}$  X-zrak je proizveden prelazom elektrona sa M na K ljusku i slično. Pošto unutar ljuske postoji više orbita viših i nižih vezujućih energija elektrona, dodatne oznake se koriste kao što su  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  ili  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ , i slične za označavanje prelaza elektrona iz ovih orbita u niže orbite iste ljuske.

#### 2.6.2. Karakteristične energije X-zraka elemenata

Zbog prelaska elektrona sa jednog na drugi nivo dolazi do emitovanja određene energije zračenja X-zraka. Količina te energije je razlika u nivoima energija između dve elektronske ljuske. U Tabeli 2 date su količine energija karakterističnih X-zraka nekih odabranih elemenata.

Izvor X-zraka može emitovati karakteristične X-zrake samo ako je energija izvora X-zraka veća od emitovane energije karakterističnih X-zraka. Svaki element se može razlikovati po različitim energijama od dva karakteristična X-zraka koja dolaze iz K-ljuske. Za dati element, postoji razlika oko 500 eV između  $K_{\alpha}$  i  $K_{\beta}$  linija. Međutim, kada su mnogi od ovih elemenata prisutni u uzorku, može biti izazov odvojiti i identifikovati određene linije energije koje su blizu jedna drugoj [32]. Na primer, kada su u pitanju hrom  $K_{\beta}$  je na 5,95 keV i mangan  $K_{\alpha}$  je na 5,9 keV.

**Tabela 2.** Energije karakterističnih X-zraka nekih odabranih elemenata u (keV) [32]

Element	Simbol	Atomski broj	$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$	$L_{\alpha}$	$L_{\beta}$
Vodonik	H	1	0	0	0	0
Ugljenik	C	6	0,282	0	0	0
Neon	Ne	10	0,851	0,86	0	0
Natrijum	Na	11	1,04	1,07	0	0
Magnezijum	Mg	12	1,25	1,30	0	0
Silicijum	Si	14	1,74	1,83	0	0
Kalcijum	Ca	20	3,69	4,01	0,34	0
Vanadijum	V	23	4,95	5,43	0,51	0,52
Hrom	Cr	24	5,41	5,95	0,57	0,58
Mangan	Mn	25	5,9	6,49	0,64	0,65
Gvožđe	Fe	26	6,4	7,06	0,70	0,72
Kobalt	Co	27	6,93	7,65	0,78	0,79
Nikl	Ni	28	7,47	8,26	0,85	0,87
Bakar	Cu	29	8,04	8,9	0,93	0,95
Zink	Zn	30	8,63	9,57	1,01	1,03
Molibden	Mo	42	17,48	19,63	2,29	2,4
Antimon	Sb	50	25,27	28,5	3,44	3,66
Gadolijum	Gd	64	42,6	49,3	6,06	6,71
Volfram	W	74	59,31	67,23	8,39	9,67
Bizmut	Bi	83	77,1	87,34	10,84	13,02
Uranijum	U	92	98,43	111,29	13,61	17,22

Ova tabela 2 pokazuje nekoliko važnih činjenica:

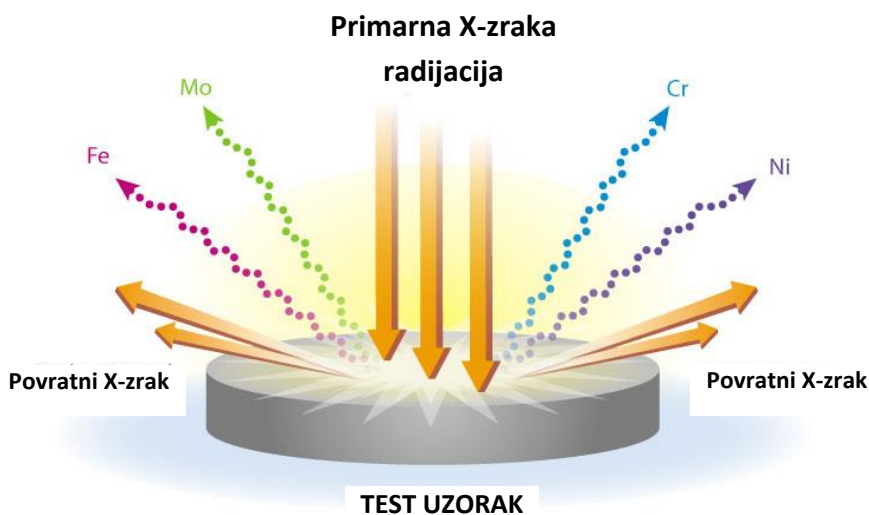
- K-linije su mnogo višeg energetskeg nivoa (~ 7 puta) od L-linija istog elementa;
- Kako atomski broj  $Z$  raste, karakteristični X-zraci imaju veću energiju;
- Merenje lakih elemenata ( $Z < 14$  Si) je teško zbog slabljenja niske energije X-zraka (<2 keV) i detektor/elektronskih problema; i
- Za merenje elemenata sa visokim  $Z$  (U 92) koriste se L linije X-zraka cevi ~ 20-40 keV.

## 2.7. Proces fluorescencije X-zraka

XRF analizator bombarduje atome uzorka sa primarnim X-zrakom, Slika 31. Ovo stvara mlaz elektrona, Bremsstrahlung X-zrake i karakteristične X-zrake. Neki od X-zraka sudaraju se sa K i L ljuskama elektrona iz uzorka, izbacuju elektrone iz svojih atomskih orbita. Ovo ostavlja mesta u K (ili L ljuskama) koja se odmah popunjavaju elektronima koji dolaze sa spoljnih, L, M,

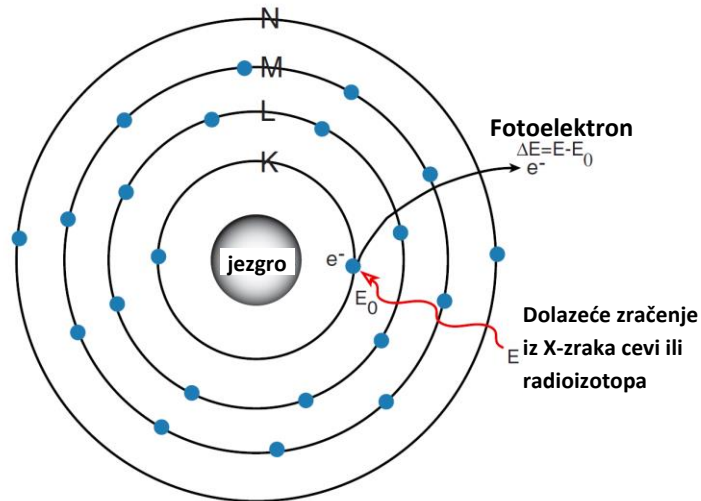
ili N ljuski. Svaka tranzicija elektrona emituje karakterističan X-zrak (fluorescentni foton) sa energijom jednakom energetskej razlici između dve ljuske određenog elementa.

Pošto elektronske ljuske imaju isti fiksni nivo energije u svim atomima istog elementa, svaki sličan elektron u tranziciji emituje X-zrak iste diskretne energije. Tako, kada su elektroni izbačeni iz atoma istog elementa, oni emituju X-zrake koji su identični. Ovi X-zraci mogu da se otkriju i količinski. Količina prisutnih karakterističnih zraka, tj. merenje ovih X-zraka će biti proporcionalno broju atoma određenog elementa ili elemenata prisutnih u uzorku.



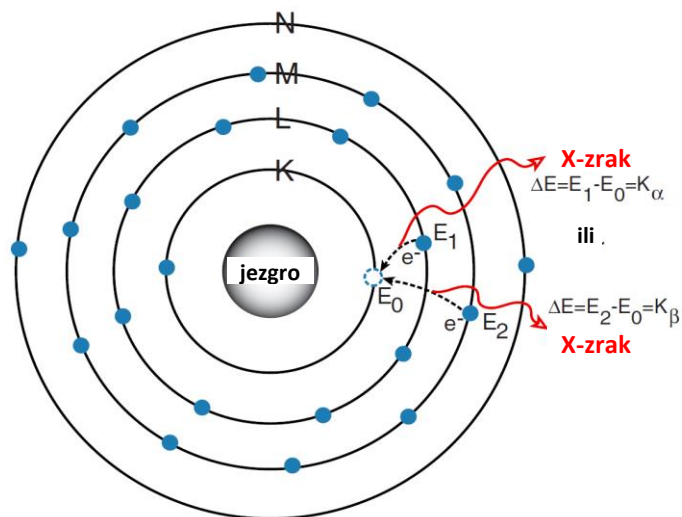
**Slika 31.** Primer merenja sadržaja metala u uzorku ED-XRF spektrometrom [39]

Fluorescentna analiza X-zraka je metoda koja koristi karakteristične X-zrake (fluorescentne X-zrake) koji se generišu kada se X-zrakom ozrači određena supstanca. Ovaj postupak generisanja X-zraka prikazan je na Slikama od 32 do 34.



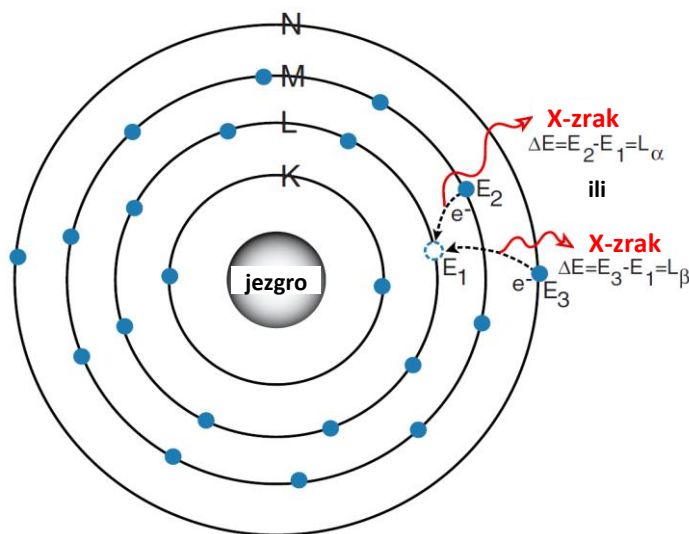
**Slika 32.** Proces fluorescencije X-zraka. Primer: Atom titanijuma ( $Ti = 22$ )[30]

1) Elektron u K ljusci je izbačen iz atoma od strane spoljnog primarnog ekscitacionog X-zraka, i stvoreno je prazno mesto.



**Slika 33.** K-linija. Proces fluorescencije X-zraka. Primer: Atom titanijuma ( $Ti = 22$ )

2) Elektron sa L ili M ljuske „uskače” da popuni upražnjeno mesto. U tom procesu, on emituje karakterističan X-zrak jedinstven za ovaj element i zauzvrat proizvodi upražnjeno mesto u L ili M ljusci.



**Slika 34.** L-linija. Proces X-zraka fluorescencije. Primer: Atom titanijuma ( $Ti = 22$ )[30]

3) Kada je upražnjeno mesto stvoreno u L ljusci bilo primarnom pobudom X-zraka ili prethodnim događajem, elektron iz M ili N ljuske „uskače” da zauzme upražnjeno mesto. U ovom procesu, on emituje karakterističan X-zrak jedinstven za ovaj element i zauzvat proizvodi upražnjeno mesto u M ili N ljusci.

Ponekad, kada se atom vraća u stabilno stanje, umesto da emituje karakteristični X-zrak on prenosi energiju ekscitacije direktno na jedan od spoljnih elektrona, uzrokujući da bude izbačen iz atoma. Izbačen elektron se zove „Ožeov” elektron. Ovaj proces je konkurentski proces XRF-u. Ožeovi elektroni su više verovatni kod elemenata sa niskim  $Z$  nego kod elemenata sa visokim  $Z$  zato što su kod elemenata sa nižim  $Z$  elektroni slabije vezani u atomskom omotaču. Ova pojava se negativno odražava na detekciju elemenata sa niskim  $Z$  i zato se atomi sa  $Z$  manjim od 12 ne mogu određivati XRF metodom.

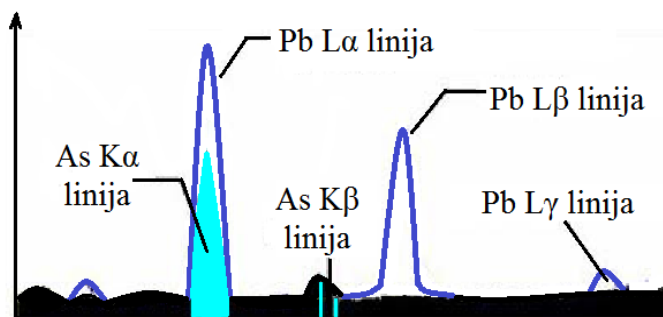
X-zrak je vrsta elektromagnetnih talasa kao što je vidljivi svetlosni zrak, ali ključna razlika je njegova izuzetno mala talasna dužina od 0,01 do 10 nm (30 – 30.000 PHz). U odnosu na normalne elektromagnetne talase, X-zrak lako prolazi kroz materijal i postaje jači kako atomski broj materijala opada. X-zraka fluorescentna analiza je metod koji koristi karakteristične X-zrake (fluorescentne X-zrake) koji se generišu kada X-zrak ozračava supstance.

Svaki element, ima više ili manje jedinstvene energetske nivoe pa je i talasna dužina emitovanog zračenja karakteristična za svaki element, a intenzitet zračenja je proporcionalan

koncentraciji elementa. Dakle, analizom emitovane energije X-zraka, može se odrediti koji su elementi prisutni u uzorku. Takođe, analizirajući intenzitet emitovanog X-zraka, može se odrediti relativan iznos svakog elementa prisutnog u uzorku.

## 2.8. Kvalitativna analiza

U definisanju XRF analize, koriste se talasne dužine karakterističnih X-zraka ili činjenica da rastom atomskog broja elementa raste i energija na kojoj se pojavljuje karakteristični X-zrak, ali važno je imati na umu različite spektralne interferencije koje se pojavljuju [40]. Zavisno od tipa elemenata sadržanih u uzorku, energetska položaja karakterističnih X-zraka može biti blizu jedan drugom ili se opsezi mogu preklapati. Slika 35 pokazuje primer sa As i Pb XRF spektrima.



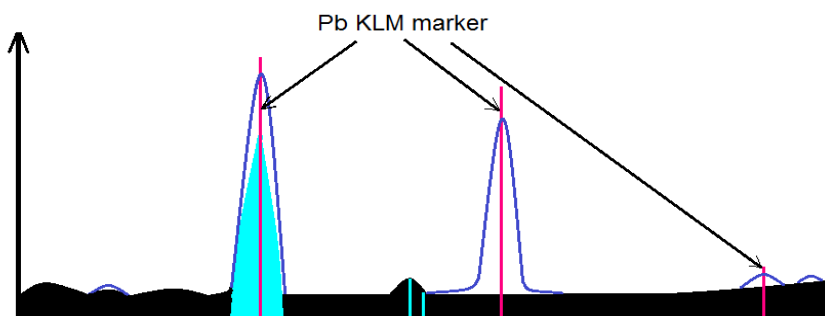
**Slika 35.** As i Pb spektri[40]

Kao što je prikazano na Slici 35, ako je Pb sadržan u uzorku, energetska položaja As Kα linije se preklapa sa Pb La linijom, i to će dovesti do greške u identifikaciji i merenju. Postoje višestruki karakteristični X-zraci elemenata, kao što su Kα linija, Kβ linija, La linija, Lβ linija itd. U slučajevima kao što je ovaj, potvrda sa KLM markerom, prikazana je na Slici 36, je neophodna. KLM marker upoređuje intenzitet i teorijsku poziciju energije više karakterističnih X-zraka [40].

Intenzitet Pb X-zraka je prikazan i ako uzorak sadrži Pb, pik će biti prisutan na svakoj poziciji energije oko istog intervala gde i KLM marker. Ako pikovi ne postoje na pozicijama Pb energije osim na Pb La liniji, može se zaključiti da Pb ne postoji u uzorku. Isto tako, ako ne postoje vrhovi As Kα linije, kao i Kβ linije, uzorak ne sadrži As. Kao što je iznad prikazano,



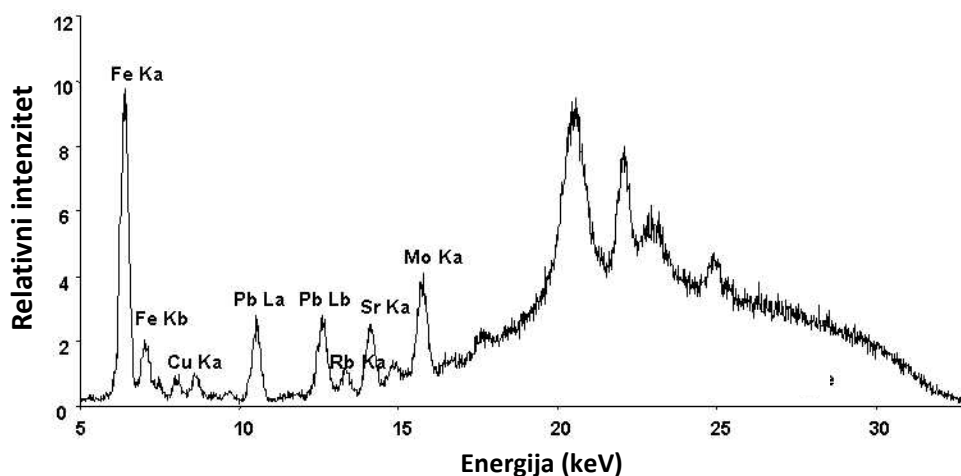
korišćenjem KLM markera i posmatranjem poređenja intenziteta više karakterističnih X-zraka, kvalitativna analiza može precizno da se izvodi [40].



Slika 36. *Pb KLM marker*[40]

## 2.9. Kvantitativna analiza

Na Slici 37 prikazan je tipičan spektar XRF energije (intenzitet u odnosu na energiju) koja pokazuje koncentraciju (intenzitet) različitih elemenata registrovanih u uzorku. Karakteristični X-zraci nekih elemenata se jasno vide. Veća visina pika, znači da je veća koncentracija tog elementa prisutna u uzorku [32].



Slika 37. *XRF spektar elemenata otkrivenih u uzorku zemljišta*[32]

Kvantitativna analiza se sprovodi pomoću fluorescentnih X-zraka. Kada je uzorak koji sadrži element A ozračen primarnim X-zrakom, generiše se fluorescentni X-zrak elementa i intenzitet ovog fluorescentnog X-zraka zavisi od količine elementa u uzorku. Više elemenata koji se nalaze u uzorku, veći intenzitet fluorescentnih X-zraka koji se generišu. Uzimajući ovo u obzir, tj. ako su intenzitet fluorescentnog X-zraka i koncentracija elementa koji se nalazi u uzorku poznati, onda se može ići unazad i naći koliko se elementa sadrži u drugom uzorku sa svojim intenzitetom fluorescentnih X-zraka [33, 40].

Prilikom sprovođenja kvantitativne analize sa fluorescentnim X-zrakom, postoje dve osnovne metode.

Prva je konstruisanje standardne krive. Ova metoda podrazumeva merenje nekoliko uzoraka sa poznatim koncentracijama elemenata, i pronalaženje odnosa između intenziteta fluorescentnih X-zraka merenih elemenata i njihovih koncentracija. Pozivajući se na ovaj odnos koncentracija elemenata nepoznatog uzorka i standarda, dobija se samo informacija o sopstvenom intenzitetu fluorescentnog X-zraka.

Druga metoda je poznata kao osnovna metoda parametara teorijskog izračunavanja, ili metoda fundamentalnih parametara (FP). Sa ovom metodom, ako su vrsta i svojstva svih elemenata koji čine uzorak poznati, onda intenzitet svakog fluorescentnog X-zraka može biti teorijski izveden. Korišćenjem ove metode, sastav nepoznatog uzorka može se ekstrapolirati svojim intenzitetom fluorescentnog X-zraka svakog elementa [40].

Posmatrani tempo fotona iz elementa analita u uzorku je funkcija mnogih faktora, uključujući koncentraciju (masena frakcija) elementa, matrice (prateći element), tipa uzoraka (rasut, prah, tečnost, struktura tankog filma, itd.), veličina, priprema, geometrijsko podešavanje, spektralne distribucije incidentnog zračenja, i sistema detekcije. Za određivanje koncentracija iz fluorescentnih intenziteta spektra ispitivane supstance koriste se teorijski i empirijski pristupi.

Teoretske metode su zasnovane na matematičkim modelima za ekscitacije atoma i kasnijih procesa relaksacije, apsorpcije zračenja unutar uzorka, kao i efekata inter-elemenata. U poređenju sa realnim podešavanjem, pojednostavljujuće pretpostavke su napravljene, na primer da je uzorak savršeno ravan i homogen, i da je incidentni primarni zrak paralelan.

Alternativa je metod empirijskih parametara, koji koristi relativno jednostavne matematičke opise odnosa između broja fotona i koncentracije (krive kalibracije). Opšti princip je pretpostavka da je idealna kalibraciona kriva linearna funkcija, koji se dobija iz (nelinearnog)

eksperimentalnog odnosa primenom određenog broja korekcija (ispravki). Koeficijenti, koji se uvode su mere raznih ispravki, i nazivaju se empirijski parametri. Oni se određuju eksperimentalno iz standarda za kalibraciju ili ponekad po teorijskim pristupima.

### 2.9.1. Izračunavanje koncentracija

Nakon dobijanja neto intenziteta X-zraka, drugi korak je da se konvertuje neto intenzitet u koncentracije elemenata. Ovo se radi u matematičkom procesu (algoritam), koristeći empirijske koeficijente i/ili linearne polinome više parametara regresije. Kalibracija se postiže merenjem mnogih referentnih standarda precizno i tačno poznatih koncentracija elemenata. Mikroprocesor unutar analizatora izračunava faktore korekcije za svaki element.

Relacija intenziteta koncentracija, jednačina 10:

$$I = N / t = kI_0C \quad (10)$$

Koncentracija elemenata ( $C$ ) u uzorku je direktno proporcionalna intenzitetu X-zraka (u odbroju u sekundi) u energetsom spektru.

gde je:

$I$  = intenzitet X-zraka (odbroj u sekundi);

$N$  = neto broj tačaka (nakon oduzimanja pozadine i preklapanja);

$t$  = vreme merenja (u sekundama);

$k$  = konstanta (detektor / geometrija uzorka, poprečni presek, matrica);

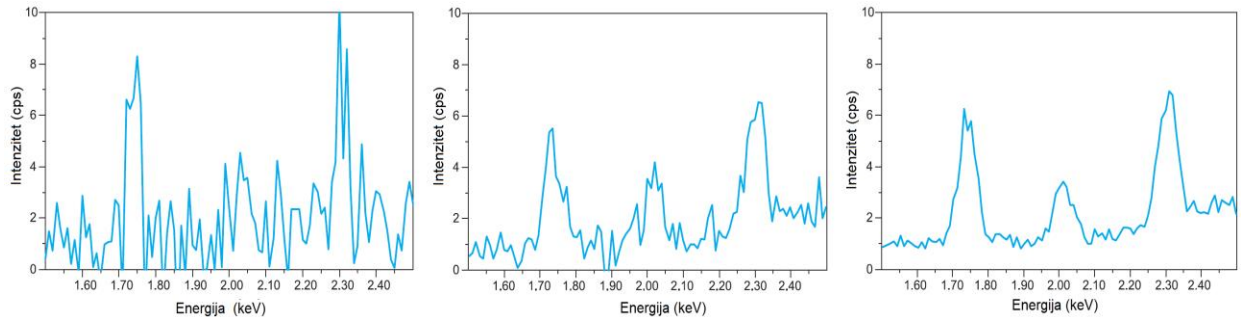
$I_0$  = intenzitet originalnog X-zraka; i

$C$  = frakcija mase elemenata.

### 2.9.2. Preciznost i tačnost XRF instrumenta

Detektor procesira hiljade tačaka po sekundi. Tipična očitavanja su duga nekoliko sekundi. Pošto je skup podataka veliki, može se primeniti statistika. Za takav proces, preciznost se povećava sa povećanjem broja i vremena merenja.

Za XRF, kako se broj tačaka povećava, neizvesnost u rezultatu se smanjuje. Prema tome, operater može da poveća preciznost povećanjem vremena merenja.



**Slika 38.** *Spektri mereni različitim vremenima merenja[33]*

Na Slici 38 prikazana su tri spektra istog materijala, ali sa različitim vremenima merenja. U prvom spektru je teško odrediti visine njihovih vrhova. U drugom, vrhovi su izraženiji i kod trećeg se mogu jasno videti i njihove neto visine koje se mogu precizno odrediti. Najčešće prihvaćena definicija za granice detekcije je da neto intenzitet vrha mora da bude 3 puta veći od standardne devijacije pozadinskog šuma. Standardna devijacija pozadinskog šuma jednaka je kvadratnom korenu intenzitet (u tačkama), čime se kaže da su elementi detektovani ako je:

$$\frac{N_p}{\sqrt{N_b}} \geq 3 \quad (11)$$

gde je  $N_p$  je broj tačaka merenih na piku i  $N_b$  je broj tačaka izmerenih u pozadini, jednačina 11.

Sa niskom pozadinom, linije niskog intenziteta su dovoljne da ispunjavaju uslov, tako da niska pozadina daje niske granice detekcije.

Tačnost XRF je pod uticajem faktora kao što su:

- kvalitet referentnih standarda koji se koriste za kalibraciju;
- proces kalibracije; i
- trajanje merenja.

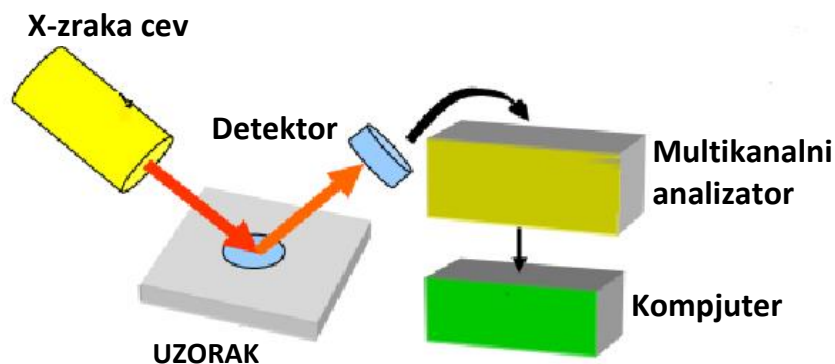
Dakle X-zraka fluorescentna analiza može se smatrati spektrohemijskom analizom regiona X-zraka. Ona ima iste karakteristike kao i atomska apsorpciona spektrometrija i optička

emisiona spektrometrija koje obavljaju merenja postavljanjem uzorka u rastvor. Na primer, u plamenoj atomskoj apsorpcionoj spektrometriji, elementi u uzorku su atomizovani plamenom na 2000 do 3000°C i u indukovanu spregnutoj plazmi-atomskoj emisionoj spektroskopiji, uzorak je uzbuđen plamenom plazmom na 6000 do 9000°C. X-zraka fluorescencija isto tako pobuđuje uzorak pomoću X-zraka za dobijanje informacija [40].

## 2.10. XRF analizatori

XRF analizator se sastoji od pet osnovnih komponenti, Slika 39:

- Cevi X-zraka;
- Komore uzorka i merne atmosfere;
- Detektora X-zraka;
- Multi-kanalnog analizatora; i
- Računara.



**Slika 39.** Osnovne komponente XRF analizatora[32]

X-zraci iz cevi „bombarduju” uzorak proizvodeći fluorescentne X-zrake koji su „karakteristika“ elemenata u uzorku. Fluorescentni X-zraci su otkriveni od strane detektora i konvertovani u naponske impulse. Višekanalni analizator kategorizuje impulse napona u fiksni broj kvantifikujući (digitalno) energetske vrednosti i računajući koliko puta se pojavljuje svaka energetska vrednost. Izlaz je energetska spektar: broj pojavljivanja impulsa po sekundi u odnosu

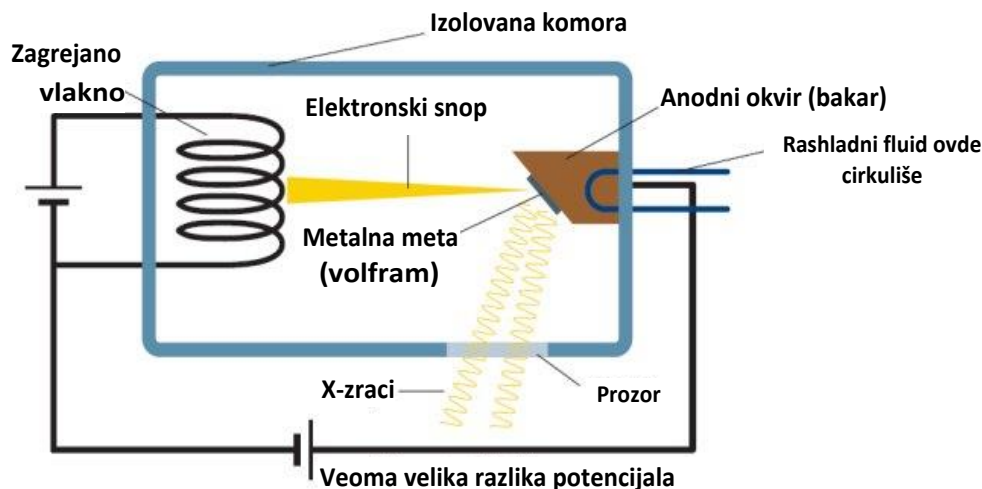
na energiju fotona u keV što se prikazuje u obliku spektra. Računar preuzima podatke iz višekanalnog analizatora, podešava podatke za nekoliko faktora i izračunava hemijski sastav uzorka iz „prilagođenog” energetskog spektra [32].

## 2.11. Cev X-zraka

X-zrak je generisan kada cev X-zraka (Slika 40) ubrzava elektrone na visokom naponu i oni bombarduju metalnu anodu (anti katodu). Postoje dve vrste cevi X-zraka, tip bočnog prozora i tip kraj prozora, i oba su dizajnirana da zrače intenzivne X-zrake na površinu uzorka što je ravnomernije moguće.

Berilijumska folija se najčešće koristi kao prozor za preuzimanje primarnog X-zraka. Za izradu anti-katode najčešće se koriste: volfram, rodijum, molibden i hrom. Ove anti-katode se biraju na osnovu analiza uzoraka. X-zraka cevi sa anti-katodama koje su slične elementima koji se analiziraju se u suštini ne koriste [40].

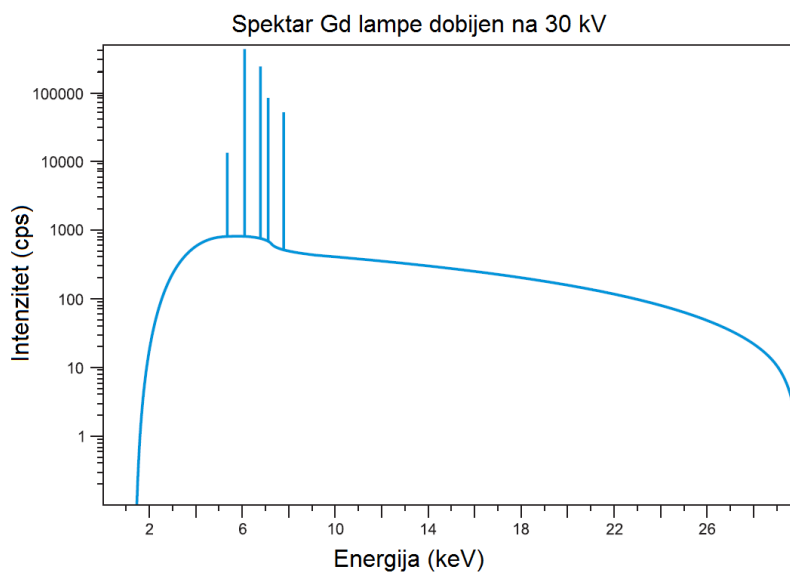
Osnovni dizajn cevi za dobijanje X-zraka prikazan je na Slici 40. Ona sadrži vlakno (žicu) i anodu (cilj) smeštene u kućište ispunjeno vakuumom. Električna struja zagreva vlakno i emituju se elektroni. Visoki napon (20 do 100 kV) se primenjuje preko vlakna i anode, on ubrzava elektrone prema anodi. Kada elektroni udare anodu oni se uspire, što dovodi do emisije X-zraka. Ovo zračenje se naziva Bremsstrahlung („Brems” je nemačka reč za usporavanje, a „strahlung“ za zračenje).



Slika 40. Cev za dobijanje X-zraka

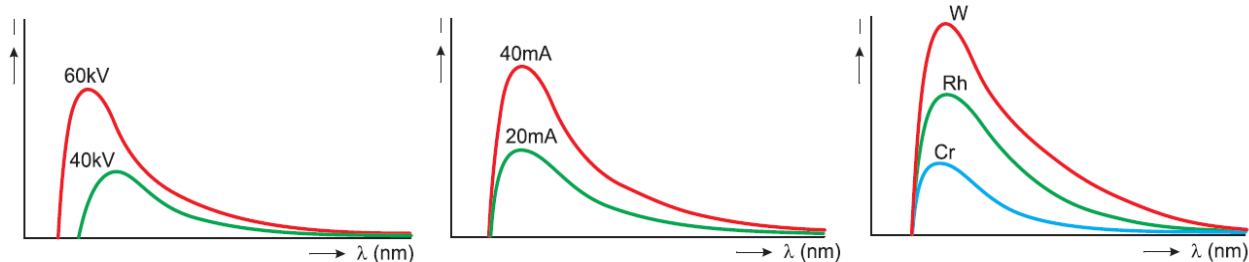
Energija i intenzitet emitovanih X-zraka su uniformni i postoji spektar energija od kojih se svaka sa svojim intenzitetom emituje. Ovaj deo spektra se često naziva kontinuum (zakočno zračenje), jer je kontinuirani pojas emitovanih energija [33].

Fracija elektrona koji su pogodili atome u anodi proteruju elektrone iz ovih atoma, izazivaju emisiju karakterističnog zračenja. Energija ovog zračenja određena je elementom(ima) u anodi. X-zruci koje emituje anoda mogu napustiti cev kroz berilijumski (Be) prozor. Slika 41 prikazuje tipični spektar iz cevi sa gadolinijumskom (Gd) anodom koja je radila na 30 kV. Tu su pokazani kontinuum, i karakteristične L-linije Gd. Energija emitovanih X-zraka ne može biti veća od primenjenog napona od 30 kV, i X-zruci sa veoma niskim energijama nisu u stanju da prolaze kroz berilijumski prozor.



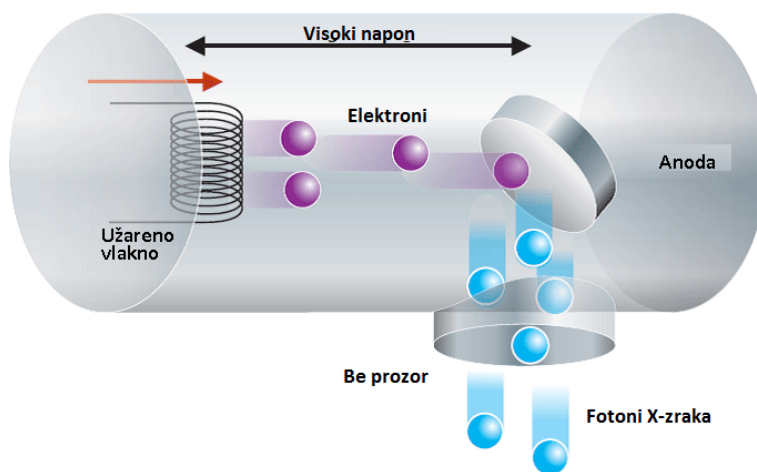
**Slika 41.** Emitovani spektar Gd cevi na naponu od 30kV [33]

Zakočno zračenje rendgenske cevi zavisi od primenjenog napona u kV, struje u mA, i od korišćenog materijala za izradu anode, kao što je prikazano na Slici 42.



**Slika 42.** Zakočno zračenje rendgenske cevi zavisi od primenjenih: kV, mA i anodnog materijala [33]

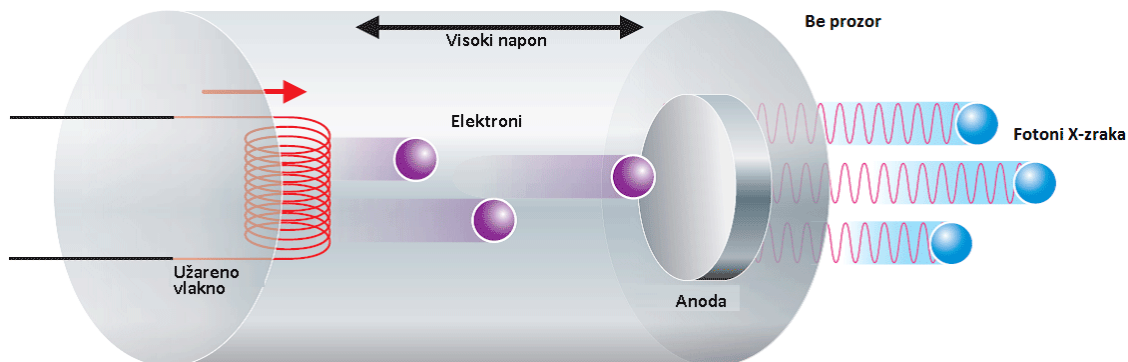
Rendgenske cevi kod kojih je Be prozor na bočnoj strani kućišta cevi se nazivaju bočnog prozora cevi. Tip ove cevi je prikazan na Slici 43. Takođe je moguće preurediti vlakno i anodu, tako da postoji i prozor na kraju cevi (kraj prozorska cev).



**Slika 43.** Osnovni dizajn bočnog prozora X-zraka cevi[33]

Alternativni dizajn je prikazan na Slici 44. Elektroni udaraju anodu na jednoj strani, X-zraci prolaze kroz anodu ostavljajući je na suprotnoj strani, i zračenje napušta cev kroz Be prozor. Ove cevi se nazivaju kraj-prozorske cevi [33].



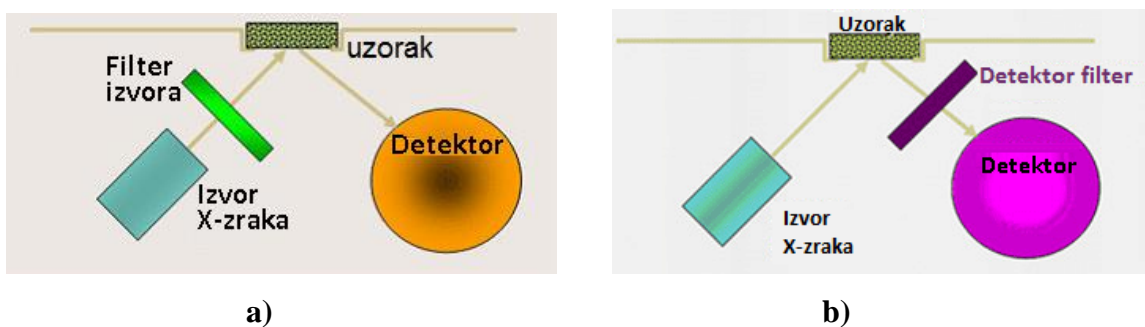


**Slika 44.** Dizajn ciljnog prenosa cevi[33]

## 2.12. Filteri

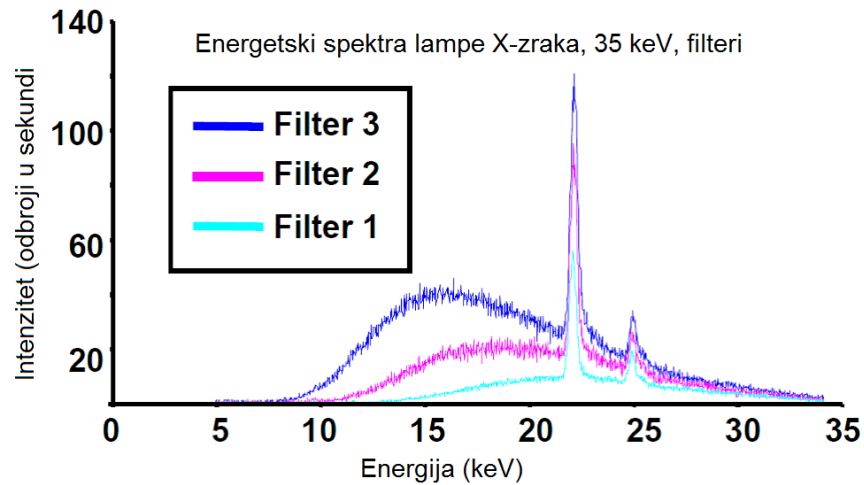
Filteri se koriste za modifikaciju karakteristika primarnog snopa X-zraka emitovanog iz rendgenske cevi i izabrani su na osnovu elemenata koji se analiziraju, Slika 45a. Filteri postavljeni između uzorka i detektora se koriste za filtriranje neželjenih pikova X-zraka, Slika 45b, [41]. Filteri izvora vrše i jednu od dve funkcije:

- Smanjenje pozadine; i
- Poboljšanje fluorescencije.



**Slika 45.** Tipovi filtera (filter izvora i filter detektora)

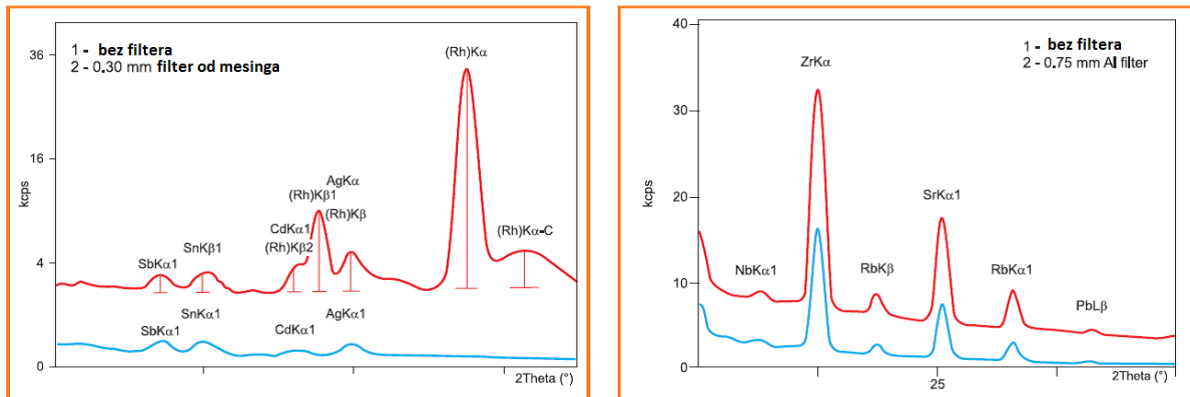
Razni filteri mogu biti postavljeni ispred cevi da promene izlazni energetski spektar. Ovi različiti spektri su prikazani na Slici 46.



**Slika 46.** Energetski spektar cevi X-zraka na 35keV uz korišćenje različitih filtera [32]

Filteri smanjuju intenzitet ometajućih linija i pozadine, a samim tim i poboljšavaju odnos signal-šum. U nekim slučajevima linije spektra cevi mešaju se sa linijama koje dolaze iz uzorka (na primer, Rh K linije koje dolaze iz cevi mogu se mešati sa Ag i Cd K linijama iz uzorka). Postavljanjem filtera između cevi i uzorka, linije cevi su apsorbivane a linije koje dolaze iz uzorka nisu. Primer spektra je dat na Slici 47a. Sa Slike 47b može se videti da pozadinsko zračenje može biti smanjeno više od analitičkih linija. Zatim, analitičke linije mogu se odrediti sa većom preciznošću, i sa boljim granicama detekcije. Obično korišćeni materijali za filtriranje su aluminijum i mesing sa debljinama između 100 i 1000  $\mu\text{m}$ , u zavisnosti od linija koje trebaju biti filtrirane [33].

Ako je intenzitet previsok za detektor tako da on može postati zasićen, filter može da apsorbuje deo zračenja da spreči zasićenje detektora. Filteri mogu biti od bilo kog elementa koji može biti formiran u stabilni čvrst materijal ili film. Oni su obično metalni ili plastični iako plastični filteri gube funkciju usled produženog bombardovanja od strane X-zraka.



a)

b)

**Slika 47.** *Funkcije filtera: a) fileter za filtriranje linija cevi i pozadine, b) filter za smanjenje pozadine i poboljšanje limita detekcije[33]*

Ključ za funkciju filtera je energija apsorpcione ivice elementa filtera. To je granična energija za određeni element koji se analizira a koja omogućava propuštanje željenih izvornih X-zraka određenih energija kroz filter koji omogućavaju laku detekciju tog elementa. Ujedno se dobija na smanjenju pozadine prilikom analize čime se utiče na granicu detekcije ili se dobija lakše razdvajanje bliskih pikova. Filter lako apsorbira izvorne X-zrake neposredno iznad apsorpcione ivice dok se oni ispod apsorpcione ivice emituju tj. bivaju propušteni kroz filter. Veoma visoke energije X-zraka se takođe emituju. To stvara niske pozadinske doline odmah iznad apsorpcione ivice filtera koja je od ključnog značaja za analizu elemenata u energetskom opsegu počevši od 2 FWHM (širina pika na polovini maksimuma pika) širine rezolucije detektora iznad apsorpcione ivice.

Filteri takođe fluoresciraju svoje karakteristične linije energije, koje se kombinuju sa bremsstrahlung koji se prenosi od strane filtera na deo spektra. Ovaj pik sekundarne fluorescencije filtera može da se koristi kao izvor pika za elemente koji su oko 3 atomska broja ili više manja od elementa filtera.

Drugi tip filtera je filter neutralne apsorpcije, kao što su aluminijum ili celuloza. Ovi filteri su namenjeni za filtriranje X-zraka izvora manje energije u cilju smanjenja pozadine ili šuma u oblasti ispitivanog elementa. Tanak filter neutralne gustine može biti koristan za merenje elemenata kao što su S ili P sa X-zracima cevi od Rh, Pd, ili Ag metom, dok deblji Al filteri mogu eliminisati ove ciljane pikove potpuno, stvarajući izvor X-zraka koji je dobar za analiziranje ( $K\alpha$  linija) između 2 i 10 keV (elementi od P do Ge).

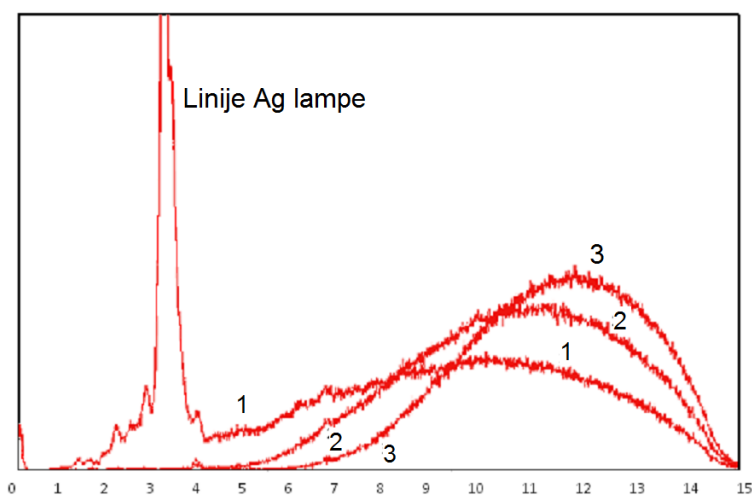
Za određivanje nekih elemenata ne koriste se filteri i to za elemente u najnižem kraju spektra ( $Z = 11-16$ ; Na-S). U ovom slučaju, energija je toliko mala da bi bilo koji filteri smanjili veoma nisku fluorescenciju čak blisku nuli i u vakuumu. U novijim XRF instrumentima, kombinuje se nekoliko filtera (npr. aluminijum, paladijum) da se omogući širok spektar elementarne akvizicije [19].

U Tabeli 3 prikazane su neke vrste filtera za određene aplikacije [42].

**Tabela 3.** Dostupni filteri koji se mogu koristiti za XRF uređaje

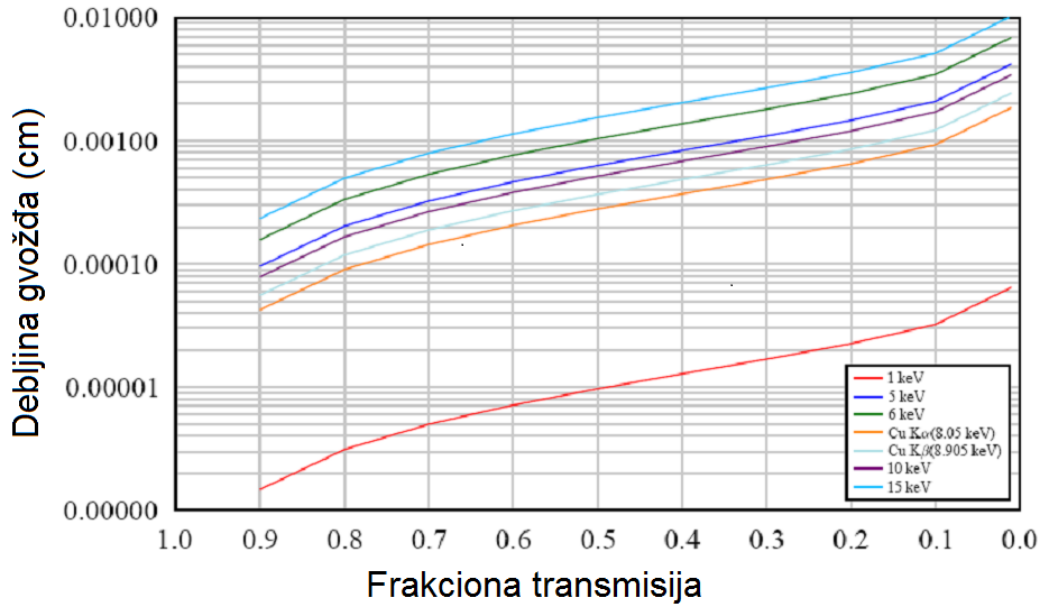
Filter	Debljina filtera	Opseg kV	Elementi
Bez filtera		4-50	Svi, Na-Ca
Celuloza jedan list	jedan list	5-10	Si-Ti
Tanak aluminijum	25-75 $\mu\text{m}$	8-12	S-V
Debeo aluminijum	75-200 $\mu\text{m}$	10-20	Ca-Cu
Tanji element anode	25-75 $\mu\text{m}$	25-40	Ca-Mo
Deblji element anode	100-150 $\mu\text{m}$	40-50	Cu-Mo
Bakar	200-500 $\mu\text{m}$	50	>Fe

Na Slici 48 prikazan je uticaj filtera na spektar X-zraka iz Ag cevi:

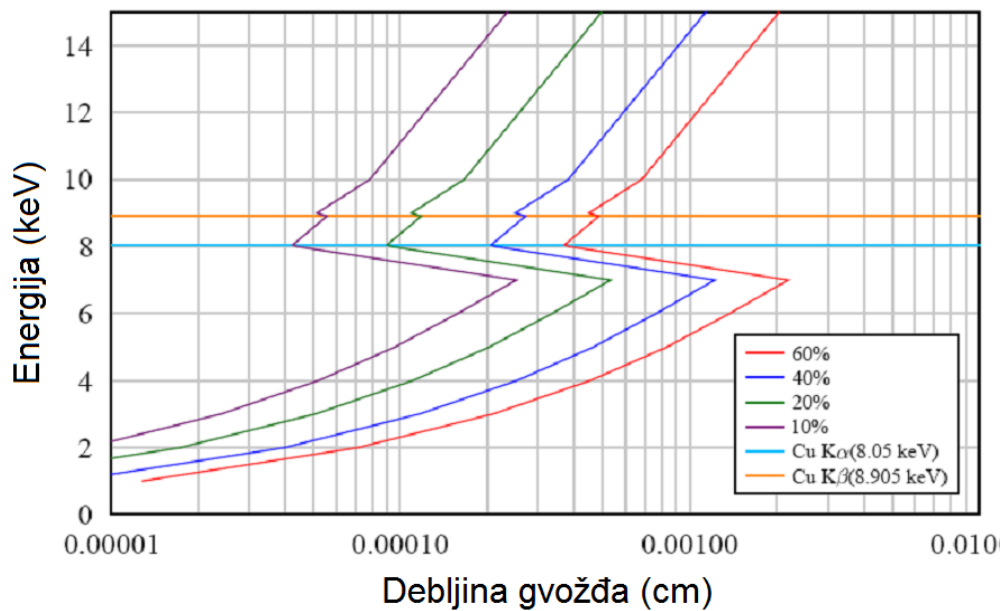


**Slika 48.** Efekat Al filtera na primarni zrak: (1) nefiltriran; (2) tanak Al filter; (3) debeo Al filter[33]

Primeri grafika prigušenja za filtere sastavljen od Fe raznih debljina prikazani su na Slikama 49 i 50.



**Slika 49.** Debljina filtera u zavisnosti od energija zračenja.



**Slika 50.** Debljina Fe filtera potrebna za dobijanje optimalnih rezultata u ispitivanju uzoraka bakra

### **2.13. Komora uzorka i merna atmosfera**

Postoje dve vrste komora uzoraka, u zavisnosti od međusobnog položaja uzorka i izvora zračenja. Tip sa gornje-površinskim zračenjem kod koje se uzorak ozračava X-zracima odozgo, i tip sa donje-površinskim zračenjem kod koje se uzorak zrači odozdo. Nema mnogo razlike između dve vrste komora u detekciji, ali za posmatranje uzorka i sprovođenje merenja u fazi kretanja, tip gornje-površinskog zračenja je bolji [33].

U većini uređaja, atmosfera u komori uzorka može biti dekompresovana. To je zato što se X-zraci apsorbuju i gube intenzitet u atmosferi. Za merenja lakših elemenata, podešavanje merne atmosfere je od vitalnog značaja [40]. Izvor, uzorak i sistem za detekciju su postavljeni u komori uzorka koja je ispunjena određenom mernom atmosferom. Vazduh apsorbuje zračenja cevi, naročito nisko-energetska zračenja. Ovo analizu lakih elemenata čini nemogućom, jer sve X-zrake apsorbuje vazduh i oni ne mogu da stignu do detektora. Tečnosti i vlažni puderi ne mogu da se mere u vakuumu jer će ispariti. Ove vrste uzorka se obično mere u atmosferi helijuma. Helijum apsorbuje zračenje lakih elemenata, do oko fluora, tako da nije moguće meriti ove elemente u tečnosti. Međutim, helijum nema uticaja na zračenje iz težih elemenata [33].

### **2.14. Spinner**

Uzorci nisu uvek savršeno homogeni i nepravilnosti na njihovoj površini takođe mogu uticati na merenja. Spinner služi da rotira uzorak tokom merenja i da time vrši ujednačavanje efekata nehomogenosti i neravnina na površini uzorka.

### **2.15. Detektor X-zraka**

Različite vrste detektora se koriste u XRF. ED-XRF uglavnom koristi poluprovodničke detektore dok WLD-XRF (talasno dužinski X-zraka fluorescentni spektrometar) koristi gasom-ispunjene detektore i svetlucave detektore. ED-XRF detektor je detektor širokog-spektra i meri sve elemente od Na do U. Gasom-punjeni detektori mere elemente od Be do Cu a svetlucavi detektori od Cu do U. Svi ovi detektori proizvede električni impuls kada foton X-zraka ulazi u

detektor, i visina ovog impulsa je proporcionalna energiji dolazećeg fotona. Impulsi se pojačavaju, a zatim broje u višekanalnom analizatoru [25].

Postoje tri važne osobine sistema za detekciju: rezolucija, osetljivost i disperzija.

**Rezolucija** je sposobnost detektora da pravi razliku između različitih nivoa energija. Visoka rezolucija znači da detektor može da napravi veliku razliku između različitih energija.

Kod ED-XRF-a rezolucija je izračunata kao rastojanje u elektron voltima između leve i desne strane pika na polovini maksimalne visine za određeni element (npr. Mn-K $\alpha$ ), ili još jednostavnije, širina pika na polovini njegove visine [19]. Što je ovo rastojanje manje, tj. što je vrednost ovog rastojanja u eV manja, veća je mogućnost razdvajanja bliskih pikova u spektru a samim tim je i rezolucija veća.

**Osetljivost** pokazuje koliko efikasno se dolazni fotoni broje. Ako je, na primer, detektor veoma tanak, dolazeći fotoni mogu da prođu bez proizvedenog pulsa. Osetljivost je visoka ako je visok odnos broja impulsa prema broju dolaznih fotona.

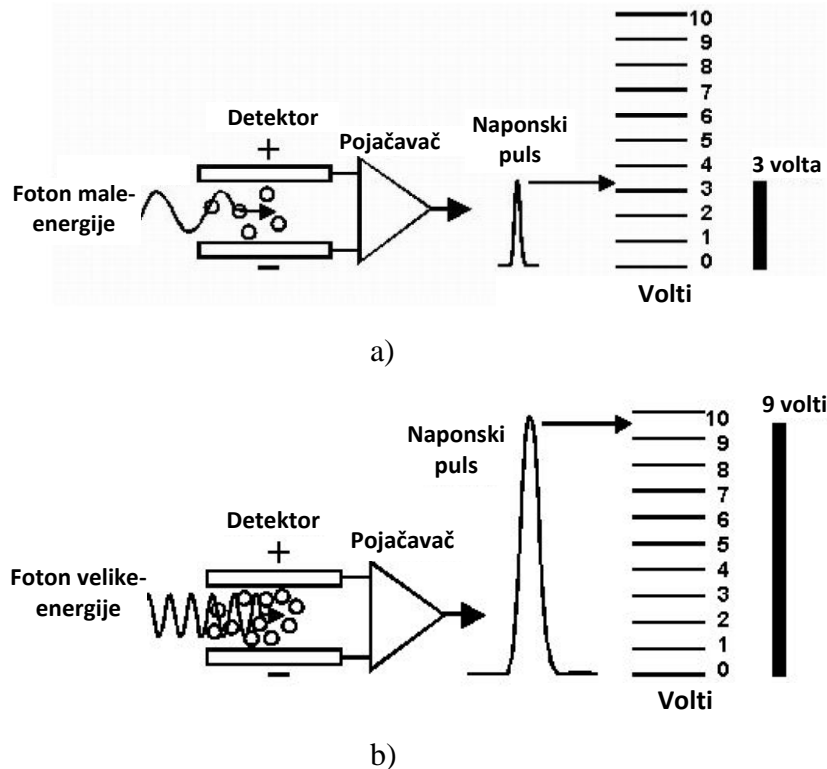
**Disperzija** pokazuje sposobnost detektora da odvoji X-zrake sa različitim energijama. Visoka disperzija znači da su različite energije dobro razdvojene [33].

Si (Li), poluprovodnički detektor je dioda sa Li slojem preko jednog Si kristala visoke čistoće, koji je hlađen tranzistorom sa efektom polja i tečnim azotom održavanim u vakuumu. Na postojećim uređajima, temperatura površine detektora se prati i kada poraste iznad određene temperature, zaštitna kola isključuju visoki napon detektora, eliminišući oštećenja detektora od slučajno primenjenog visokog napona [40].

Detektorske osobine berilijumskog ( $Z = 4$ ) prozora omogućavaju prenos niskih energija X-zraka bez stvaranja dodatnih karakterističnih X-zraka. Detektor redukuje pozadinske elektronske šumove radom na niskim temperaturama što se postiže njegovim hlađenjem.

Proces otkrivanja X-zraka obuhvata sledeće korake:

1. Konverzija fotona X-zraka u elektronski naboj;
2. Akumulacija ukupnog naelektrisanja i prelazak na naponski impuls; i
3. Pojačanje tako da je visina pulsa u voltima proporcionalna energiji X-zraka



**Slika 51.** Proces dobijanja naponskog signala: a) iz fotona sa malom enegrijom i b) iz fotona sa velikom energijom[32]

Dolazni foton X-zraka ulazi u detektor i počinje da oslobađa određenu količinu naelektrisanja. Visoki napon primenjen kroz detektor izaziva premeštanje ovih promena ka strani detektora gde oni stvaraju malu promenu napona odnosno pojačavaju napon na izlazu iz detektora.

Vremenom, X-zraka foton prolazi dublje u detektor, oslobađajući više naboja, pri čemu gubi energiju sve dok se foton konačno ne apsorbuje. U ovom procesu, izlazni napon detektora kreće od blizu nule u pozadini do nekog maksimalnog napona i nazad u pozadinu u veoma kratkom roku - stvaranje naponskog impulsa. Fotoni visokih energija će dati više naboja nego fotoni niskih energija, stvarajući veći naponski impuls iz detektora.

Visina vrha naponskog impulsa je proporcionalna energiji fotona X-zraka što je prikazano na Slici 51. Na izlazu iz detektora visine serija naponskih impulsa proporcionalne su energiji fotona X-zraka koji je pogodio detektor. Znajući energije karakterističnih X-zraka za



svaki element, visine impulsa se mogu koristiti za identifikaciju elemenata koji su prisutni u nepoznatoj supstanci.

Takođe treba napomenuti da detektori procesiraju na hiljade X-zraka u sekundi. Još jedan bitan uslov koji detektor mora ispunjavati jeste brzo vreme odziva, koje omogućava da se svaki foton X-zraka pojedinačno detektuje.

Važnost brzine odziva detektora se objašnjava na primeru posmatranja pulseva visine od 9,7 i 19,5 keV, oni odgovaraju  $K\alpha$  za cink na 9,6 keV i  $K\alpha$  za molibden na 19,6 keV.

Razmatranjem uzorka cinka bez prisustva molibdena moguće je da su dva fotona energije 9,7 keV iz cinka napala detektor u skoro isto vreme. Ovo će proizvesti jedan impuls visine  $= 9,7 + 9,7 = 19,4$  keV. Ovo ukazuje na to da uzorak sadrži molibden.

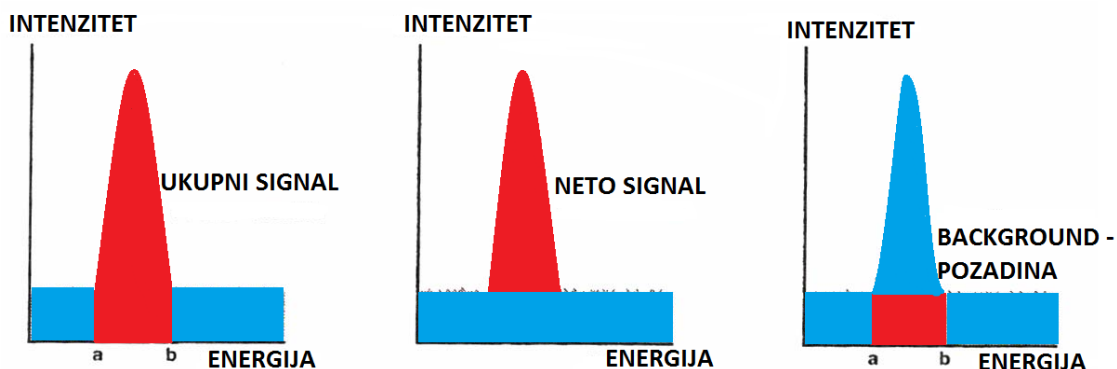
### 2.15.1. Granice detekcije

Granica detekcije je najniži nivo koncentracije koji može da se odredi a da bude statistički značajna sa analitičkog gledišta. Granica detekcije je izražena kao koncentracija ili količina i potiče iz najmanje izmerene nepoznate vrednosti. Standardna devijacija  $\sigma$  za prebrojavanje fotona emitovanih u komplementarnim nasumičnim intervalima od vremena  $t$  pokorava se prosečnom broju akumuliranih tačaka  $N$  jednačinom 12:

$$\sigma_N = \sqrt{N} \quad (12)$$

prateći Puasonovu statistiku.

Na Slici 52 prikazana je evaluacija pozadine:



Slika 52. Šematski prikaz neto pika i definicije pozadine[30]

Pod pretpostavkom sa nivoom poverenja od 95% ukupno odstupanje je dato sa  $2\sigma$ . Standardna devijacija pika i pozadine pretpostavlja se da je jednaka:

$$\sigma_T = \sqrt{\sigma_P^2 + \sigma_B^2} = \sqrt{2\sigma_B^2} \quad (13)$$

$$LLD = 2\sigma_T = 2\sqrt{2\sigma_B^2} = 3\sqrt{\sigma_B^2} = 3\sqrt{N_B} \quad (14)$$

$$LLD = \frac{3\sqrt{N_B}}{N_N} m = \frac{3\sqrt{I_B t}}{I_N t} m = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{I_B}{t}} \quad \text{sa: } S = I_N / m \quad (15)$$

generalno normalizovana vremenom merenja do 1000 s.

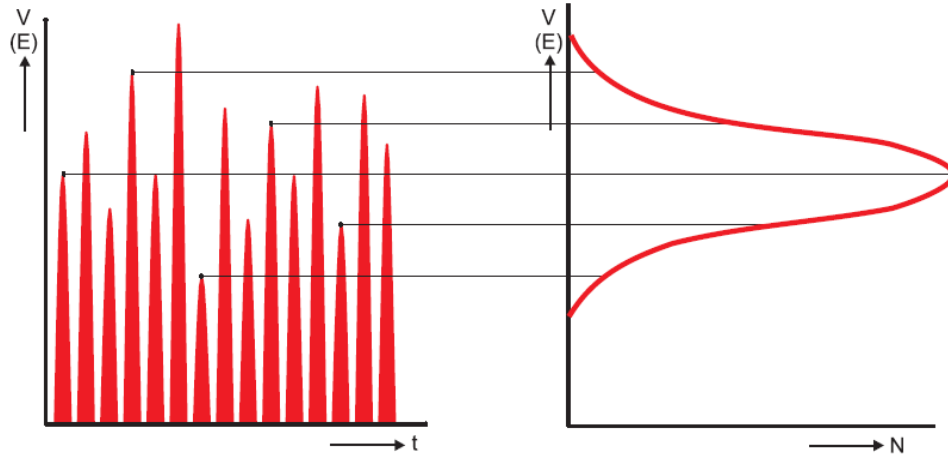
Granica detekcije (LLD) je najmanja moguća izmerena koncentracija nekog elementa, jona ili jedinjenja određenom analitičkom tehnikom. LLD za ED-XRF dat je izrazom (15). Generalno limiti detekcije za XRF metodu su izvedeni iz pojedinačnih uzoraka elemenata, tako da se smatra da nema linija smetnji. Oni su idealizovani i ekstrapoliraju vrednosti i moraju da se umnožavaju za vrednost 3 da se dođe do minimalnog iznosa merljivog u realnom uzorku [30].

## 2.16. Sekundarne mete

Sekundarne mete (ciljevi) su ozračene od strane primarnog izvora i emituju svoje karakteristično zračenje na sličan način kao meta (anoda) u cevi. Meta deluje kao izvor, a zračenje koje dolazi iz cilja (mete) se koristi za ozračavanje uzorka. Postoje tri vrste sekundarnih ciljeva: Fluorescentne mete, Barkla mete i Bragg mete [33].

## 2.17. Multi-kanalni analizator (MCA)

MCA broji koliko impulsa generisanih u svakom intervalu po visini. Broj impulsa određene visine daje intenzitet odgovarajuće energije. Sposobnost detektora i MCA da naprave razliku između različitih energija se naziva rezolucija.



**Slika 53.** MCA pravi histogram energija detektovanih fotona[33]

U ED-XRF spektrometriji, detektor i MCA su u stanju da prave razliku između 1.000 i 16.000 različitih nivoa energija. Ovo je dovoljno za analizu spektra i za razdvajanje zračenja iz različitih elemenata u uzorku [33].

Da bi se identifikovao element prisutan u supstanci, visina pulsa iz svakog fotona X-zraka koji udara detektor mora biti zabeležena za analizu.

Intenzitet karakterističnog X-zraka zavisi od broja pojavljivanja identičnih prenosa elektron-ljuska. Što je veća koncentracija elementa, veća je pojava X-zraka sa istom energijom ili visinom impulsa. Da bi se utvrdila koncentracija elemenata prisutnih u supstanci, broj pojavljivanja istih visina impulsa (tačaka) mora biti snimljen za analizu.

Višekanalni analizator sortira i broji naponske impulse. On sortira slične naponske impulse. Višekanalni analizator uzima svaki naponski impuls opet čim stigne od detektora, određuje njegovu visinu pulsa u voltima (sortiranje), zatim inkrementira tačku odgovarajućeg naponskog okvira za jedan. Ovo stvara grafikon tačaka (Y-osa) u odnosu na visine impulsa u voltima (X-osa). Visina pulsa označava energiju fotona X-zraka (keV). Tačke označavaju intenzitet zračenja fotona. Za upoređivanje grafikona, tačke su samo normalizovane u intervalu od jedne sekunde, a Y-osa postaje broj tačaka u sekundi (cps) [36].

Spektralna analiza energije X-zraka nije tako jednostavna zbog:

- Bremsstrahlung zračenja iz X-zraka cevi i razbacivanja elektrona;
- Niske energetske pozadine kod lakih elemenata;
- Širenja impulsa izazvanog detektorom;

- Varijacija u visini impulsa i odbroja usled statističkih procesa;
- Preklapanja impulsa iz različitih elemenata; i
- Matričnih apsorpcionih efekata.

## 2.18. Računar

Računar je sastavni deo XRF instrumenta i ima nekoliko funkcija:

- da kontroliše cevi X-zraka, detektor i multi-kanalni analizator;
- da obračunava i primenjuje ispravke energetske spektara;
- za prikazuje detalje o hemiji uzorka; i
- da identifikuje elemente upoređivanjem energetske spektara uzoraka iz biblioteke-baze podataka.

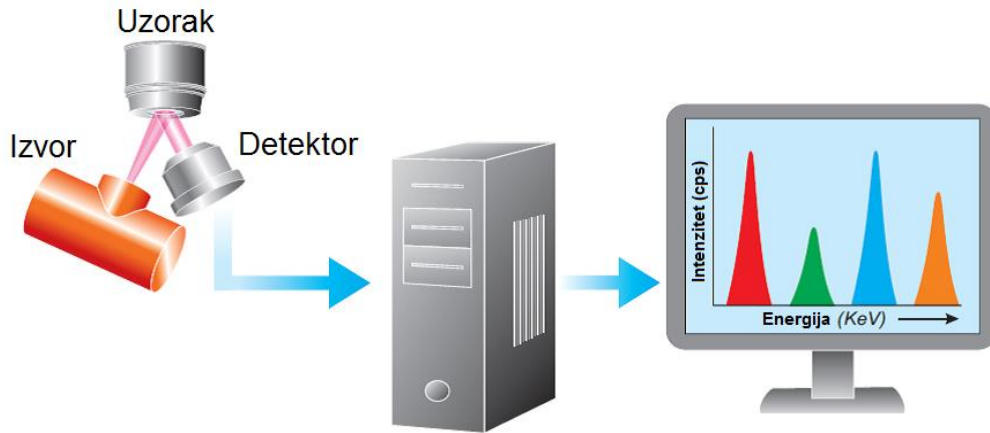
## 2.19. Tipovi XRF uređaja

Uređaji XRF se generalno mogu podeliti na:

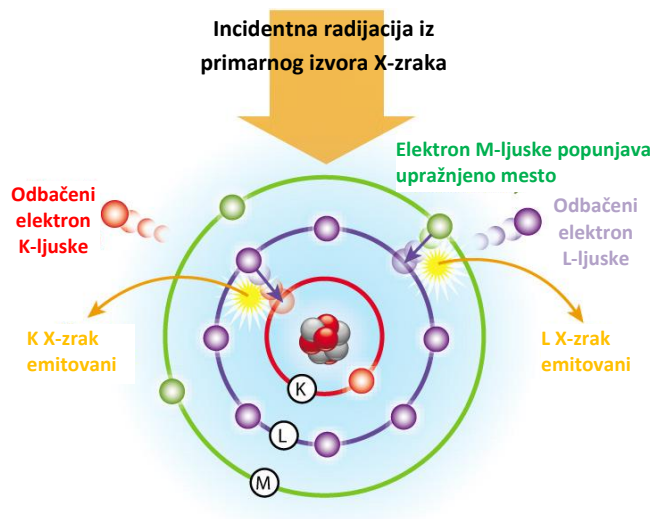
- talasno dužinske-disperzivne X-zraka spektroskopske (WLD-XRF) i
- energetski-disperzivne X-zraka spektroskopske (ED-XRF).

Jedni se zasnivaju na disperziji talasne dužine, a drugi na disperziji energije.

ED-XRF spektrometri, koji se zasnivaju na disperziji energije (Slika 54), fokusiraju ceo snop X-zraka različitih energija na jednu energiju analizirajućeg detektora. Taj način je brži i manje skup, dok je talasnodužinski spektrometar mnogo osetljiviji i daje bolju rezoluciju. Detektor u ED ima predpostavljenu energetsku rezoluciju i ne zahteva disperzivni sistem, što omogućava smanjenje uređaja [40].



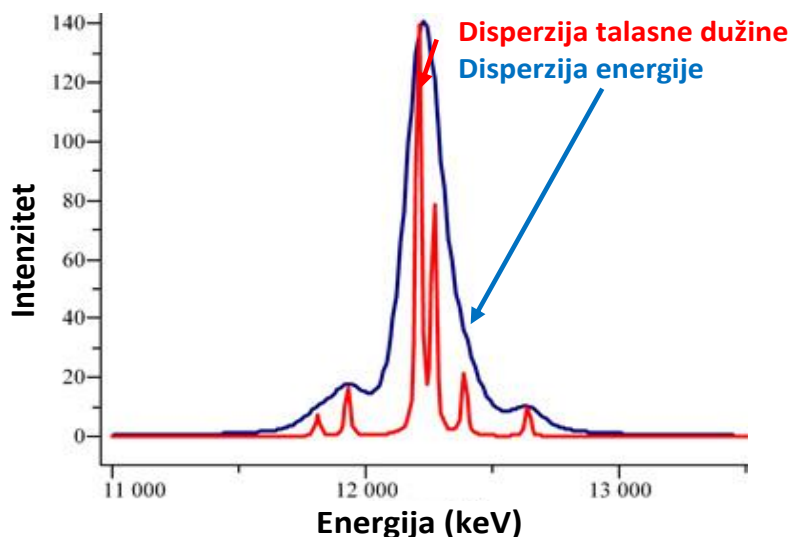
**Slika 54.** Šematski prikaz rada ED-XRF spektrometra [43]



**Slika 55.** Šematski prikaz dobijanja spektra karakterističnih X-zraka različite fluorescentne energije X-zraka, emitovanih od strane različitih elemenata ED-XRF tehnikom [39]

Dakle, osnovna razlika između ED-XRF i WLD-XRF tehnike leži u energiji (spektralne) rezolucije. WLD-XRF sistemi mogu pružiti stalan rad na rezolucijama između 5 eV i 20 eV, u zavisnosti od podešavanja, dok ED-XRF sistemi obično pružaju rezolucije u rasponu od 150 eV do 300 eV ili više, u zavisnosti od tipa detektora.

Veća rezolucija WLD-XRF omogućava prednosti u smanjenim spektralnim preklapanjima, tako da se mogu kompleksniji uzorci lakše i preciznije okarakterisati. Poređenje rezolucija za ova dva sistema XRF je prikazano na Slici 56.



**Slika 56.** Poređenje rezolucija ED i WLD-XRF tehnika

Pored toga, sa visokom rezolucijom pozadinske smetnje se smanjuju, obezbeđujući poboljšane granice detekcije i veću osetljivost. Međutim, dodatne optičke komponente WLD-XRF sistema (na primer, difrakcioni kristali i kolimatori) znače da je kod ovog tipa XRF instrumenta znatno smanjena efikasnost. Tipično se ovo kompenzuje visokom snagom izvora X-zraka. Konačna razlika leži u dobijenim spektrima. Sa ED-XRF sistemom gotovo da je moguće čitav spektar dobiti praktično istovremeno, tako da se elementi iz gotovo celog periodnog sistema mogu detektovati u roku od nekoliko minuta. Spektar dobijen ED-XRF spektrometrom je prikazan na Slici 58. Sa WLD-XRF sistemom dobijanje spektra iziskuje izuzetno puno vremena [44].

Postoje i takvi ED-XRF spektrofotometri kod kojih se umesto izvora rendgenskog zračenja koristi izvor gama zraka iz nekog radioaktivnog elementa. To uslovljava mnogo manje dimenzije celog uređaja, tako da instrument postaje lako prenosiv i njegovo korišćenje je moguće i van laboratorije.

Nekoliko desetina elemenata može biti brzo simultano, kvantitativno određeno, bez razaranja uzoraka, sa niskom granicom detekcije (ppm), uz veliku preciznost i tačnost, bez pravljenja rastvora uz automatsko očitavanje rezultata. Ovom tehnikom može se odrediti sastav metalnih uzoraka, stena, zemljišta, drveta, građevinskog materijala, bioloških uzoraka, kao i teški metali iz gasova sakupljenih na filterima [45, 46]. Ono što je jako bitno kod korišćenja ove tehnike, za razliku od ostalih tehnika, je merenje hemijskog sastava uzoraka sa velikom raznolikošću u sastavu, bez empirijske kalibracije za svaku pojedinačno različitu vrstu uzorka [39].

Energetsko-disperzivni XRF ima sledeće karakteristike:

- Nedestruktivna analiza uzoraka;
- Jednostavna i brza priprema uzoraka različitih materijala (čvrstih uzoraka, tečnosti, prahova, filmova, izolacionih materijala, polimera itd.);
- Velika komora za uzorke omogućuje analiziranje uzoraka većih dimenzija i postavljanje više uzoraka koji se mere jedan za drugim automatski;
- Brza, simultana, multielementarna detekcija elemenata od natrijuma do urana;
- Širok nivo određivanja sadržaja elemenata, od ppm do 100%; i
- Analiza u vazduhu, vakuumu ili helijumu.

Analiziranje se vrši u vazduhu, vakuumu ili u helijumu u zavisnosti od fizičke prirode uzoraka i elemenata koje treba odrediti. Kada se koristi vakuum, izvor X-zraka, uzorak i sistem za detekciju su montirani u vakuum komori. Vazduh apsorbuje radijaciju cevi, posebno nisko-energetskog zračenja, tako da bi analiza lakih elemenata bila nemoguća jer bi se svi X-zraci apsorbivali u vazduhu i ne bi stigli do detektora. Tečnosti i vlažni praškovi ne mogu da se mere u vakuumu, jer bi oni isparavali. Ove vrste uzorka se obično mere spektrometrom ispunjenim He. Helijum apsorbuje zračenje od strane lakih elemenata, sve do F, tako da nije moguće izmeriti ove elemente u tečnosti. He, međutim, ne utiče na zračenje od strane težih elemenata [33].

## 2.20. Geometrija ED-XRF spektrometra

ED-XRF spektrometri se mogu podeliti na spektrometre sa 2D i 3D optikom. Oba tipa imaju izvor i detektor sa disperzijom energije, ali razlika je u optičkom putu X-zraka. Za 2D spektrometre put X-zraka je u jednoj ravni, ili u 2 dimenzije. Za 3D spektrometre, put nije ograničen na jednu ravan tako da uključuje i treću dimenziju [33].

### 2.20.1. ED-XRF spektrometri sa različitom optikom

Konfiguracija uređaja sa 2D optikom je prikazana na Slici 57 (levoj). Cev zrači uzorak direktno, a fluorescencija dolazi iz uzorka merenog sa detektorom sa disperzijom energije. Alternativa je da se postavi sekundarna meta između cevi i uzorka kao što je prikazano na Slici 57 (desno). Cev zrači sekundarni cilj ili metu i ovaj cilj emituje svoje karakteristično zračenje. Prednost sekundarne mete je da emituje (skoro) monohromatsko zračenje ali njen nedostatak je da se gubi energija. Korišćenjem različitih sekundarnih meta može se postići optimalna pobuda za sve elemente.



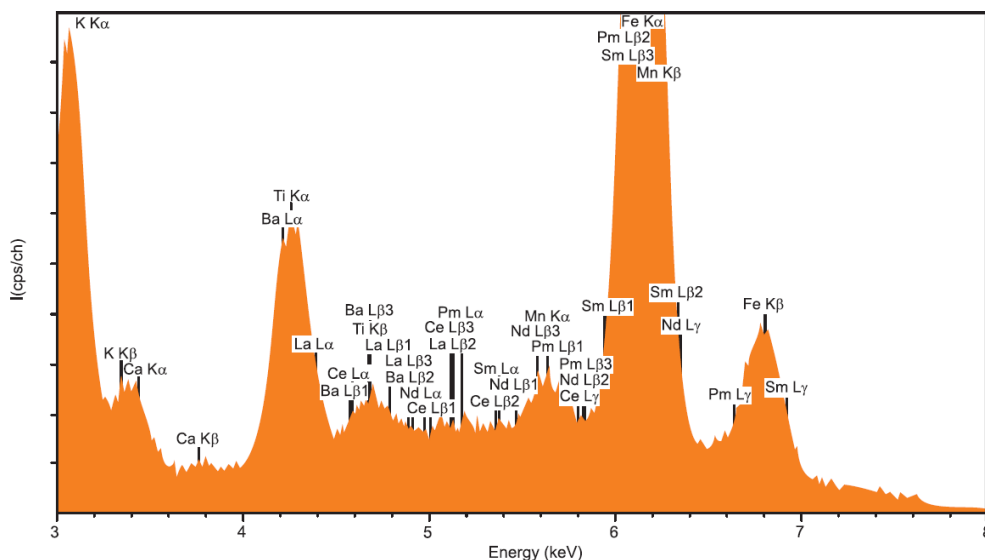
**Slika 57.** ED-XRF sa 2D optikom i direktnom ekscitacijom (levo) i polarizovanom optikom (3D) sa indirektnom ekscitacijom (desno)[33]

Detektor je u stanju da izmeri energije dolazećeg zračenja direktno. Osim fluorescencije, razbacano zračenje cevi dostiže do detektora, što rezultira u pozadinskom profilu i pozadinskom



šumu. Zbog ove pozadine, teško je otkriti niske pikove i kao rezultat dobiti niske koncentracije. Put X-zraka je u jednoj ravni, pa je dvodimenzionalan, a X-zraka optika se naziva 2D optika.

Na Slici 58 je prikazan tipičan spektar uzorka zemljišta izmeren sa ED-XRF spektrometrom sa 2D optikom.

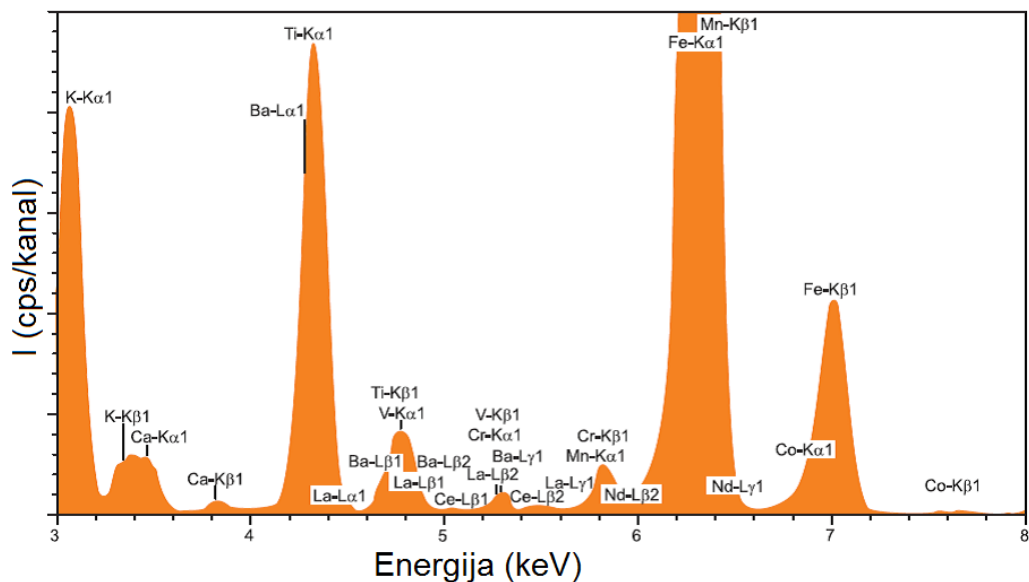


**Slika 58.** *Tipični spektar uzorka zemljišta merenog sa ED-XRF spektrometrom sa 2D optikom i direktnom ekscitacijom[33]*

Slika 57 desna prikazuje ED-XRF spektrometar sa 3D optikom. Put X-zraka nije u jednoj ravni već u dve normalne ravni, a optika za ovu vrstu spektrometara se zove 3D optika. Cev zrači sekundarni cilj koji emituje svoje karakteristično zračenje i rasipa deo dolaznih X-zraka. Zračenje koje dolazi iz mete se koristi da ozrači uzorak, tako da se meta ili cilj ponaša kao izvor.

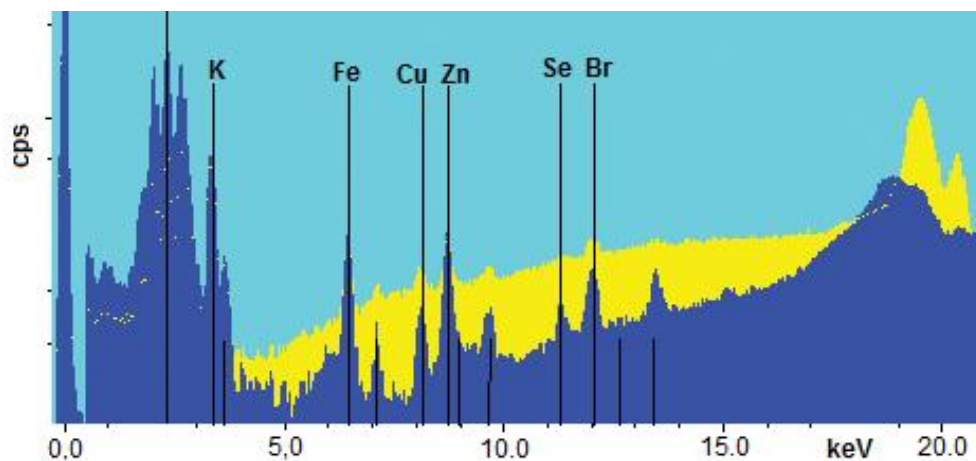
Prednost ove geometrije je da rasuto zračenje cevi ne može doći do detektora zbog polarizacije. Kao posledica toga, dolazeće zračenje iz cevi ne dolazi do detektora. Ovo rezultira u veoma niskom pozadinskom spektru [47] i omogućava detekciju veoma slabih pikova, i stoga određivanje veoma niskih koncentracija.

Slika 59 prikazuje tipičan spektar uzorka zemljišta meren sa ED-XRF spektrometrom sa 3D optikom. To je spektar istog uzorka koji je meren sa 2D optikom - pozadina na spektru izmerena sa 3D optikom je znatno niža nego u istom spektru merenom sa 2D optikom [33].



**Slika 59.** Tipični spektar uzorka zemljišta merenog sa ED-XRF spektrometrom sa 3D optikom i indirektnom ekscitacijom

Glavni razlog korišćenja polarizacije je poboljšanje analitičke osetljivosti instrumenta. Ovo dovodi do boljeg odnosa pika i pozadine i samim tim do bolje osetljivosti. U klasičnoj ED-XRF i WLD-XRF, koriste se direktne pobude. Ove tehnike pate od visoke spektralne pozadine koja je rezultat rasejanja pobuđenih X-zraka, Slika 60.



**Slika 60.** Poređenje spektra standardnog referentnog materijala (BCR-186) sa direktnom ekscitacijom (žuto) i polarizovanom radijacijom (plavo)[36]

Jedan od glavnih uzroka za pozadinu je rasipanje pobuđenih X-zraka uzorka. Uzorci teških materijala, kao što je legura, nemaju gotovo nikakvo rasejanje, što znači da polarizacija nema efekta. Uzorci lakih materijala, kao što su polimeri, tečnosti, silikati, pa čak i mnogi minerali generišu visok nivo rasejanja. Ovde je tehnika polarizacije neophodna [36]. Limit detekcije ED-XRF (2D) je u rasponu koncentracija od mg/g- $\mu$ g/g dok je kod ED-XRF (3D) u rasponu od  $\mu$ g/g do ng/g [43].

## 2. EFEKTI OMETANJA

### 3.1. Fizički i hemijski matrični efekti

Talasna dužina ( $\lambda$ ) spektralne linije je funkcija atomskog broja elementa ( $Z$ ). Stoga se može povezati svaka posmatrana spektralna linija sa elementom. Tako se kvalitativna analiza može postići. Intenzitet ( $I$ ) spektralne linije je funkcija koncentracije elementa ( $c$ ) prisutnog u uzorku. Tako se kvantitativna analiza može uraditi ako se utvrdi ova funkcija. Ovaj odnos intenzitet/koncentracija može biti prilično komplikovana funkcija jer ne zavisi samo od koncentracije ispitivanog elementa, već i od koncentracija drugih elemenata prisutnih u uzorku. Efekti drugih elemenata na intenzitet analita se obično označavaju kao fizički i hemijski efekti matriksa.

Generalno, mogu se razlikovati sledeći efekti:

- Linijsko preklapanje linija sa istim difrakcionim redom;
- Linijsko preklapanje linija viših difrakcionih redova;
- Linijsko preklapanje linija rendgenske cevi;
- Efekti između elemenata; i
- Efekti usled morfologije uzorka (efekti između- i unutar-čestica) [41].

Pošto se prva tri efekta mogu eliminisati odabirom različitih kristala, detektora, linija elementa ili upotrebom filtera primarnog X-zraka ili sa energijom diskriminacije ili sa pogodnom korekcijom; a poslednji efekti se mogu eliminisati različitom pripremom uzorka, pa zato nisu uvek označeni kao matrični efekti [41].

U XRF metodi efekti apsorpcije-obogaćenja nastaju iz sledećih razloga:

1. Matrica apsorbuje primarne X-zrake (primarni-apsorpcioni efekat); ona može imati veći ili manji koeficijent apsorpcije primarnih X-zraka od analita;
2. Matrica apsorbuje sekundarne X-zrake analita (efekat sekundarne apsorpcije); može imati veći ili manji koeficijent apsorpcije od analit-linije zračenja; i
3. Elementi matrice emituju sopstvene karakteristične linije, na taj način sam pobuđeni analit emituje dodatno zračenje onom koje je poteklo iz pobuđivanja usled primarnog izvora X-zraka (obogaćenje) [41].

Fizički matrični efekti su rezultat varijacija u fizičkim karakteristikama uzorka, uključujući i veličine čestica, uniformnost, homogenost i stanje površine. Homogenost uzorka je uvek problem kada se analiziraju uzorci. Istraživanja su pokazala da heterogenost uzorka generalno ima najveći uticaj na uporedivost sa obrazloženim uzorcima [48]. Da bi se smanjili ovi efekti, sprovođenje temeljne i dosledne pripreme uzorka je od ključnog značaja.

Sadržaj vlage u uzorku može uticati na tačnost analize, na primer zemljišta i sedimenta [48]. Kada je sadržaj vlage između 5 i 20 procenata, ukupna greška usled postojanja vlage može biti minimalna. Međutim, sadržaj vlage može biti glavni izvor greške prilikom analize uzoraka površine zemljišta ili sedimenta koji su zasićeni vodom [49]. Ove greške se mogu smanjiti sušenjem uzoraka u sušnici. Mikrotalasno sušenje se ne preporučuje, jer istraživanja su pokazala da mikrotalasna sušenja mogu povećati varijabilnost između podataka dobijenih XRF analizom jer metalni fragmenti u uzorku mogu prouzrokovati nastanak varničenja u mikrotalasnoj rerni [48].

Nepravilno pozicioniranje uzoraka ispred prozora cevi je potencijalni izvor greške, jer X-zraka signal opada kako se udaljenost od radioaktivnog izvora povećava. Ove greške se minimiziraju održavanjem istog rastojanja između prozora cevi i svakog uzorka. Za najbolje rezultate, prozor cevi mora biti u direktnom kontaktu sa uzorkom, što znači da uzorak treba da bude ravan i gladak kako bi se obezbedila što veća površina kontakta [48].

Hemijski matrični efekti su rezultat prisustva različitih elemenata u uzorku. Ovi efekti se javljaju bilo kao spektralne smetnje (preklapanja pikova) ili kao apsorpcije X-zraka i fenomena obogaćivanja. Oba efekta se javljaju kod ispitivanja zemljišta i sedimenta ED-XRF metodom [48].

Kada su prisutne u uzorku, određene linije X-zraka iz različitih elemenata mogu biti vrlo blizu u energiji i stoga mogu izazvati smetnje koje proizvode ozbiljno preklapanje spektra.

### 3.1.1. Interelementarno zračenje

Pod terminom „interelement“ podrazumevamo one elemente uzorka koji postaju pobuđeni zajedno sa željenim elementom, pod uticajem primarnog zračenja izvora. Fluorescentno zračenje interelemenata može da omete X-zraka fluorescentno određivanje elementa od interesa, ili čak da ga potpuno onemogući. Ovi ometajući efekti se mogu klasifikovati na sledeći način:

1. K-serije pik željenog elementa delimično preklapaju K-serije pikovi interelementa. Ukoliko je razlika između atomskih brojeva dva elementa niža od 3 ( $\Delta Z < 3$ ), njihovi karakteristični signali mogu biti odvojeni samo pomoću detektora čvrstog stanja (Si(Li)) ili odgovarajućih filtera apsorpcionih ivica;
2. K-serije pik željenog elementa preklapaju L-serije pikovi nekih interelementa. Kao primer, razmatrano je određivanje cinka ( $Zn K\alpha = 8,64 \text{ keV}$ ) u uzorku koji takođe sadrži volfram ( $W L\alpha = 8,39 \text{ keV}$ ). Iz energetske vrednosti  $Zn K\alpha$  i  $W L\alpha$  linija evidentno je da potpuno odvajanje pikova može biti težak zadatak, čak i ako se koristi čvrstog-stanja detektor; i
3. Karakteristični pik željenog elementa preklapaju ispušteni pikovi interelementa. Primer ovakve situacije je određivanje vanadijuma ( $V K\alpha = 17,47 \text{ keV}$ ) u uzorku koji takođe sadrži volfram ( $W L\alpha = 8,39 \text{ keV}$ ).

Najčešća spektralna preklapanja podrazumevaju  $K\beta$  liniju elementa Z-1 sa  $K\alpha$  linijom elementa Z. Ovo se zove  $K\alpha / K\beta$  interferencija. Zato je  $K\alpha:K\beta$  odnos intenziteta za dati element obično oko 7:1, tako da element uplitanja, Z-1, mora biti prisutan na velikim koncentracijama da izaziva probleme. Dva primera ove vrste spektralnih smetnji podrazumevaju prisustvo velike koncentracije vanadijuma u pokušaju da se izmeri Cr ili prisustvo velikih koncentracija Fe u pokušaju da se izmeri kobalt.

Vanadijumove  $K\alpha$  i  $K\beta$  energije su 4,95 i 5,43 keV, odnosno Cr  $K\alpha$  energija je 5,41 keV. Fe  $K\alpha$  i  $K\beta$  energije su 6,40 i 7,06 keV, respektivno, a Co  $K\alpha$  energija je 6,92 keV.

Razlika između V  $K\beta$  i Cr  $K\alpha$  energija je 20 eV, a razlika između Fe  $K\beta$  i Co  $K\alpha$  energije je 140 eV. Rezolucija detektora u nekim XRF instrumentima je 170 eV. Dakle, velike količine V i Fe će ometati kvantifikaciju Cr ili Co, respektivno. Prisustvo Fe je čest problem, jer se često nalazi u zemljištu u desetinama hiljada delova na milion (ppm).

Ostale smetnje mogu da nastanu iz K / L, K / M , i L / M linija koje se preklapaju, mada su ta preklapanja manje uobičajena [48].

Iz ovih primera sledi da izbor optimalnih uslova merenja za X-zraka fluorescentno određivanje određenog elementa u datom materijalu zahteva informacije o hemijskom sastavu i očekivanim opsegom koncentracija svih sastojaka u uzorku i za svaki analizirani uzorak. Stepen do kojeg detektor može da razdvoji dva različita pika zavisi od energije rezolucije detektora. Ako je razlika energija između ova dva pika u elektron voltima manja od rezolucije detektora u elektron voltima, onda detektor nije u mogućnosti da u potpunosti razdvoji pikove.

Matematički modeli za određivanje interelementarnih efekata u X-zraka fluorescentnoj spektrohemijskoj analizi su dobro uspostavljeni i jednostavni. Korekcije linija preklapanja uključuju smanjenja izmerenih intenziteta analita [50].

### 3.1.2. Matrični efekti

Uopšteno govoreći, matrični efekti u X-zraka fluorescentnoj analizi su rezultat uticaja varijacija hemijskih sastava matrice uzorka na fluorescentni intenzitet traženog elementa. Ovi efekti mogu da se manifestuju bilo preko razlike u apsorpciji primarnog i fluorescentnog zračenja u uzorcima različitog sastava matrice (efekat apsorpcije) ili preko povećanja intenziteta zračenja (efekat obogaćenja) zbog fluorescencije zračenja nekih od interelementa. Elementi čije različite koncentracije u analiziranim uzorcima dovode do pomenutih efekata se zovu elementi ometanja.

Matrični efekti čine u većini slučajeva glavne i ne tako lako uklonjive izvore grešaka u X-zraka fluorescentnim analizama [30].

Upotreba analitičkog uređaja za određivanje elemenata ili drugih fizičkih svojstava se zasniva na posebnim uslovima. Dokle god se ovi uslovi znaju i drže se konstantnim, dotle postoji mogućnost dobijanja reproduktivnih rezultata.

U atomskoj apsorpcionoj spektrometriji to bi značilo da se mora koristiti isti rastvarač za standarde i uzorke. Takođe, moraju se zadržati parametri plamena konstantnim.

U XRF je ovo slično, ali vrlo često se mere čvrsti uzorci. Ako jedna od glavnih komponenti čvrstog uzorka menja svoju koncentraciju, dobiće se „efekat matrice” za sve ostale elemente.

Efekat matrice se može lako pokazati sa tečnostima. Ako se izvrši promena rastvarača, element od interesa će pokazati drugačiji intenzitet [36].

U principu, efekti matriksa se javljaju kada jedna komponenta uzorka menja njenu koncentraciju više od 0,5%.

Najveća prednost XRF je njena laka priprema uzorka, posebno za čvrste uzorke gde prikupljen oblik uzorka ili čak izrada presovanog uzorka je manje obiman posao od digestije za atomsku apsorpcionu spektrometriju. Dobro je poznato da jedan tip digestije nije efikasan za sve elemente između Na i U. Još jedna mana je da se digestija vrši za uzorak male količine, generalno manje od 0,5 g. Za XRF uzorke, količine između 3 i 8 g su tipične. Ovo je veoma važno za nehomogene uzorke gde više materijala uzorka smanjuje uticaj nehomogenosti. Nedostaci analize čvrste supstance sa XRF su povezani sa efektom matrice. Da bi se dobila tačna analiza, treba uzeti u obzir i korigovati sve ove efekte [36].

### 3.1.2.1. Efekti apsorpcije

Da bi došao do atoma unutar uzorka, X-zrak mora da prođe kroz sloj uzorka iznad traženog elementa i taj sloj će apsorbovati deo dolazećeg zračenja. Proizvedeno karakteristično zračenje takođe prolazi kroz ovaj sloj i napušta uzorak tako da i ovim procesom dolazi do apsorpcije nastalog karakterističnog zračenja [33].

Primarni snop zračenja prodire u uzorak, podleže slabljenju zbog fotoelektrične apsorpcije koja može biti ne samo u atomima željenog elementa, već i u atomima svih drugih konstituenata matriksa. Neto slabljenje primarnog zračenja u matrici koja se sastoji od  $n$  elemenata kao funkcija srednje vrednosti masenog koeficijenta apsorpcije  $\mu_0^m$ , izražena je prema formuli 16:

$$\mu_0^m = \sum_{i=1}^n \mu_{oi}^m w_i, \quad (16)$$

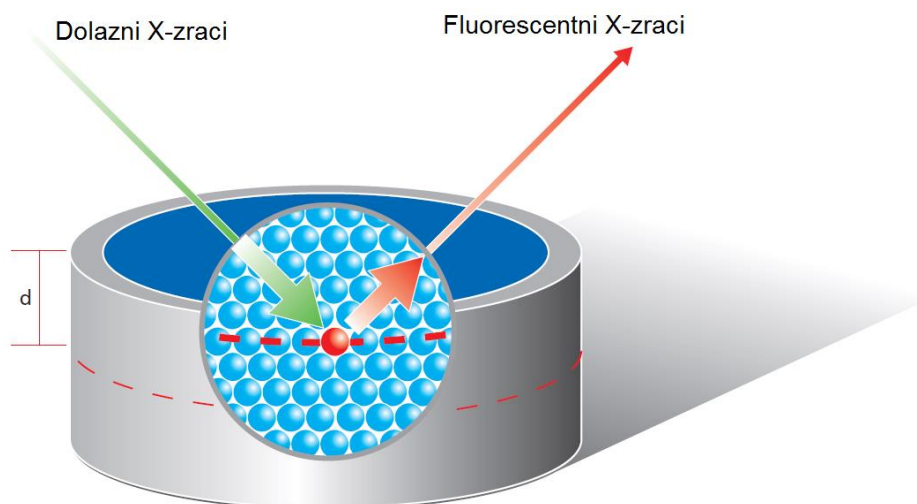
gde su:

$\mu_{oi}^m$  maseni apsorpcioni koeficijenti za primarno zračenje svih konstituenta matriksa;  $i$

$w_i$  su njihove koncentracije izražene kao težinske frakcije.

Apsorpcioni efekti koji se javljaju u matrici mogu smanjiti ili povećati intenzitet fluorescencije zračenja elementa koji se određuje.

Snažno smanjenje fluorescentnog zračenja traženog elementa se posmatra ukoliko koncentracije ometajućih elemenata sa nešto nižim atomskim brojevima postaju veće.



**Slika 61.** *Apsorpcija dolaznog i fluorescentnog X-zraka[33]*

Magnituda apsorpcije zavisi od energije zračenja, dužine puta  $d$  atoma od koga je usvojena, i od gustine uzorka. Apsorpcija se povećava kako dužina puta, gustina i atomski broj elemenata u sloju rastu, a kako se energija zračenja smanjuje. Apsorpcija može biti toliko visoka da elementi duboko u uzorku nisu dostignuti od strane dolazećeg zračenja ili karakteristično zračenje ne može više da napusti uzorak. To znači da se samo elementi blizu površine mogu detektovati [33].

### 3.1.2.2. *Apsorpcija i analiza dubine*

Kako uzorak postaje deblji, više se zračenja apsorbuje. Na kraju zračenje proizvedeno u dubljim slojevima uzorka više nije u stanju da napusti uzorak. Trenutak dostizanja ovog limita zavisi od materijala i od energije zračenja. U Tabeli 7 date su približne dubine analize u različitim materijalima za tri linije sa različitim energijama: Mg  $K\alpha$  ima energiju 1,25 keV, Cr  $K\alpha$  5,41 keV i Sn  $K\alpha$  25,19 keV.



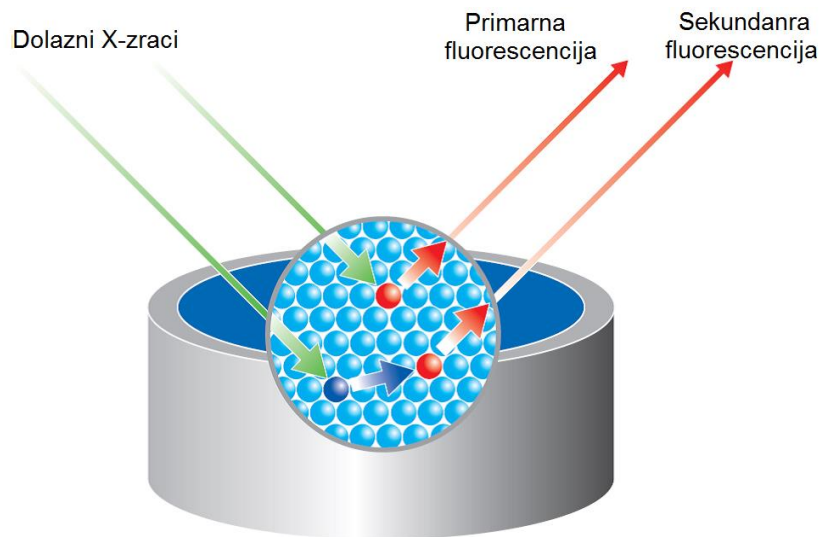
**Tabela 4.** Dubina analiza u  $\mu\text{m}$  (drugačije naznačeno) za tri različite linije i razne materijale

Materijal	Mg $K\alpha$	Cr $K\alpha$	Sn $K\alpha$
Pb	0,7	4,5	55
Fe	1	35	290
SiO <sub>2</sub>	8	110	0,9 cm
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	13	900	4,6 cm
H <sub>2</sub> O	16	1.000	5,3 cm

Kada se uzorak meri, samo atomi unutar analizirane dubine se analiziraju. Ako se analiziraju uzorci i standardi sa različitim debljinama, debljina mora biti uzeta u obzir [33].

### 3.1.2.3. Efekat obogaćenja

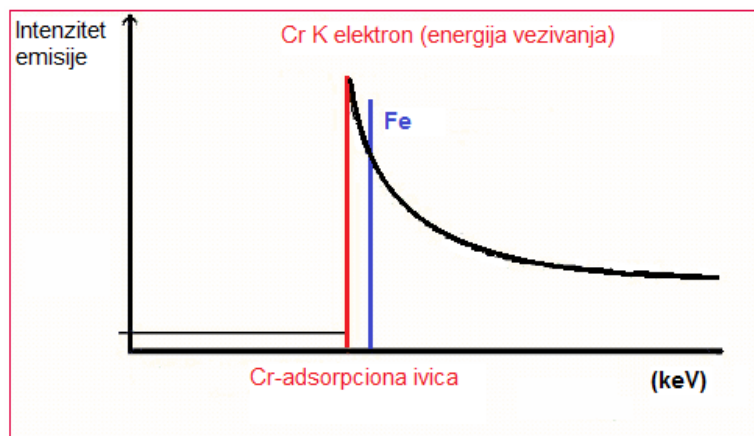
Ovaj efekat uključuje ekstra ekscitacije atoma željenog elementa od strane fluorescentnog zračenja nekih elemenata matrice, koji u ovom slučaju postaju interferentni. Primer ovog fenomena je prikazan na Slici 62.



**Slika 62.** Šematski prikaz primarne i sekundarne fluorescencije[33]

Mehanizam efekta obogaćenja podrazumeva reemitovanje energije izvora primarnog zračenja u vidu sekundarnog zračenja (fluorescencije) interelementa. Energija ovog sekundarnog zračenja je neznatno veća od adsorpcione ivice željenog elementa (Slika 63), kojom je on pobuđen još efikasnije nego od strane primarnog izvora zračenja, a čija je energija veća od sekundarnog zračenja i, shodno tome, daleko od adsorpcione ivice.

Dolazno zračenje je sačinjeno od X-zraka, a karakteristično zračenje je zračenje koje emituje atom u samom uzorku i to su takođe X-zraci. Ovi fluorescentni X-zraci su ponekad u stanju da izbace elektrone drugih elemenata u uzorku. Karakteristično zračenje proizvedeno direktno od X-zraka iz izvora naziva se primarna fluorescencija, dok ono proizvedeno u uzorku primarnom fluorescencijom drugih atoma naziva se sekundarna fluorescencija. Spektrometar meri zbir primarne i sekundarne fluorescencije, i tu je nemoguće napraviti razliku između dva doprinosa. Doprinos sekundarne fluorescencije karakterističnom zračenju može biti značajan (reda od 20%) [33].



**Slika 63.** Maseni koeficijent apsorpcije za Cr kao funkcija energije X-zraka. Jaka apsorpcija X-zraka Fe u Cr [30]

Efekti obogaćenja predstavljaju kaskadu događaja, koja uključuje pobuđivanje lakih atoma od strane fluorescentnog zračenja atoma većeg atomskog broja. Shodno tome, intenzitet fluorescentnog zračenja željenog elementa u uzorku koji takođe sadrži neke teže elemente zavisi od njihovih atomskih brojeva i koncentracija.

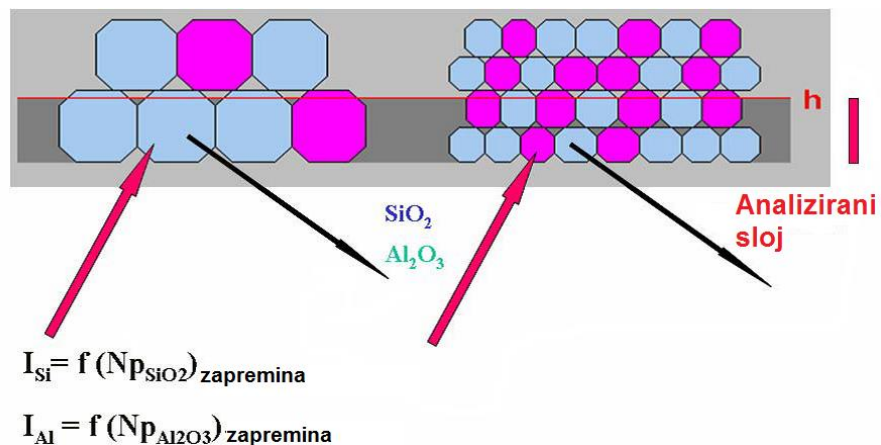
Doprinosi obogaćenju date linije X-zraka zbog pojedinačnih elemenata matrice ne mogu se kvantitativno izraziti nekim odgovarajućim koeficijentima, koji bi se mogli dodati zajednički na jednostavan način kao maseni apsorpcioni koeficijenti. Ovaj fenomen je razmatran u teorijskom smislu od strane brojnih naučnika. Ukupan intenzitet fluorescentnog zračenja elementa pobuđenog u uzorku i od strane primarnog zračenja izvora i fluorescentnih X-zraka jednog od elemenata matrice, u najopštijem načinu, izražen je prema formuli 17:

$$I_f = I_f^0(1 + S) \quad (17)$$

gde je  $I_f^0$  intenzitet fluorescentnog zračenja atoma pobuđenih od strane primarne radijacije izvora i  $S$  je faktor obogaćenja koji zavisi, između ostalog, od atomskog broja i masene frakcije elementa matrice.

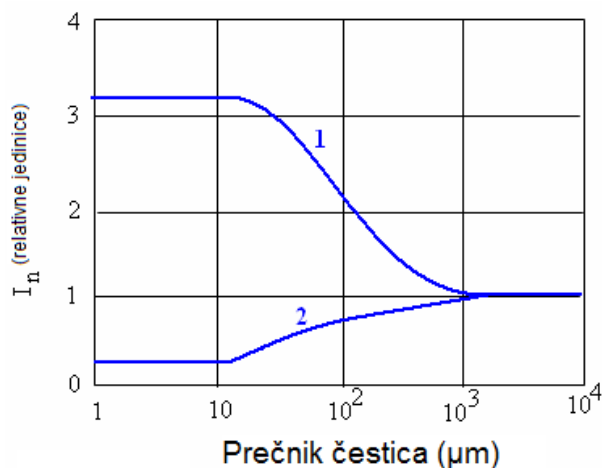
### 3.1.3. Efekti veličine čestica

Efekti veličine čestica (efekti veličine zrna, efekti granulacije) uključuju zavisnost intenziteta sekundarne radijacije iz heterogenog uzorka na veličinu pojedinačnih zrna (čestica) uzoraka (Slika 64). Ovi efekti mogu biti uklonjeni adekvatnom homogenizacijom analiziranog materijala koji se najlakše vrši fuzionisanjem uzorka ili njegovim ispitivanjem u rastvornom obliku. Međutim, takva priprema uzoraka čini celokupnu analizu komplikovanom i iziskuje previše vremena.



**Slika 64.** Efekat veličine čestica [30]

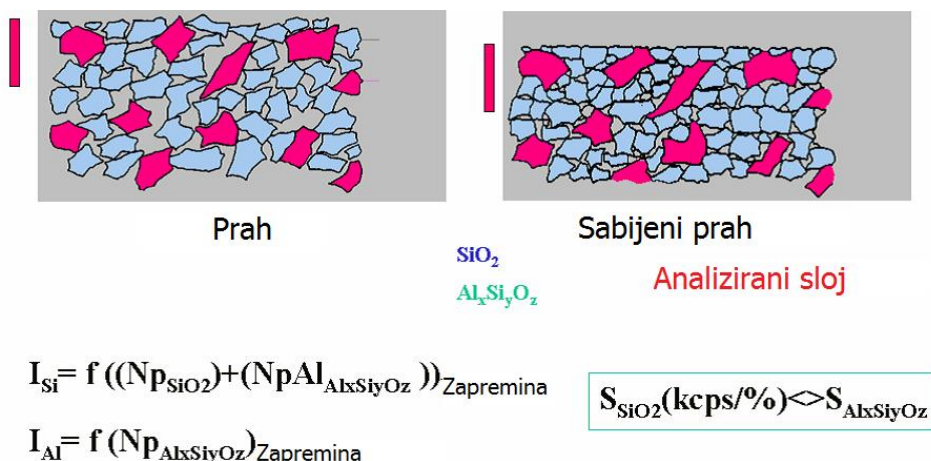
Pravac promena u fluorescentnom intenzitetu koji sledi date promene u veličini čestica zavisi od odnosa apsorpcionih koeficijenata za ovo fluorescentno zračenje od čestica koje sadrže uzbuđeni element (fluorescentne čestice) i od matričnih čestica. Za prilično slabo absorbirajuće matrice, fluorescentni intenzitet se smanjuje sa veličinom čestica. U snažno absorbirajućim matricama, taj odnos je upravo suprotan (Slika 65).



**Slika 65.** Varijacije u intenzitetima fluorescentnih X-zraka u odnosu na prečnik zrna uzorka: 1 - slaba apsorpcija fluorescentnog zračenja u lakoj matrici, 2 - jaka apsorpcija fluorescentnog zračenja u matrici teških elemenata [30]

#### 3.1.4. Mineraloški efekti

Pokušaj objašnjenja mineraloških efekata polazi od hipoteze prema kojoj će intenzitet fluorescencije zavistiti od međuatomskih rastojanja koja razdvajaju uzbuđene atome u kristalnoj rešetki. Čini se, međutim, da je glavni razlog mineraloških efekata jednostavno drugačija apsorpcija fluorescentnog zračenja u česticama minerala različitog hemijskog sastava.



**Slika 66.** Mineraloški efekti [30]

Utjecaji veličine mineraloških efekata se eliminišu pravilnom homogenizacijom i načinom presovanja uzoraka u postupku njihove pripreme, pre instrumentalne analize, Slika 66 [51].

### 3.1.5. Površinski efekti

U fluorescentnoj rendgenskoj analizi čvrstih uzoraka, posmatraju se neki efekti zbog površinskih nepravilnosti. Ovi efekti su uzrokovani uticajem površinske grubosti (ili površinske obrade) na intenzitet detektovanog fluorescentnog zračenja. Hrapavost površine može biti kvantitativno definisana sa dimenzijama mikro-nepravilnosti, odnosno, mikro-izbočinama i mikro-šupljinama koje se javljaju na površini uzorka. Njihova pojava se može pripisati zaštitnim (apsorpcionim) efektima koji se javljaju u individualnim izbočinama na površini uzorka sa fluorescentnim zračenjem koje izlazi iz uzorka pod različitim uglovima. Prema određenim istraživanjima efekti površinske nepravilnosti mogu biti od značaja u slučajevima gde su zraci primarnog i sekundarnog zračenja paralelni. Veličina neregularnosti površinskih efekata treba da zavisi od energije fluorescentnog zračenja i od hemijskog sastava uzorka (tj., koeficijenta apsorpcije uzorka). Takva zavisnost je stvarno osnovana [30]. Ovi efekti se prevazilaze mlevenjem uzoraka u mlinovima čime se dobijaju što sitnije frakcije praha koji se presuje pod velikim pritiscima korišćenjem glatkih površina kalupa čime se dobija ravna staklasta površina otpresovanog uzorka za analizu. U slučajevima čvrstih uzoraka čija se površina koja se ozračava prvo brušenjem i poliranjem dovodi do fino uglačane, npr za analizu legura.

## 4. METODE KALIBRACIJE U XRF ANALIZI

Većina proizvođača XRF instrumenata nudi različite analitičke režime kalibracije. Imena ovih režima variraju od jednog do drugog proizvođača. Ova imena se mogu odnositi na funkciju režima rada (na primer analiza zemljišta ili legura) ili se odnositi na samu metodu kalibracije koja se koristi. One su teorijski i empirijski pristupi u kvantitativnom XRF merenju [31].

Uobičajene metode analize uključuju:

1. Metod fundamentalnih parametara;
2. Komptonova normalizacija;
3. Spektralna podudaranja; i
4. Empirijska kalibracija [32].

### 4.1. Metod fundamentalnih parametara (FP)

Metod fundamentalnih parametara je kalibracija uz korišćenje manjeg broja standarda. Ona se zasniva na teoretskom odnosu između merenih intenziteta X-zraka i koncentracija elemenata u uzorku. Ovaj teoretski odnos se zasniva na fizičkim i izmerenim vrednostima fundamentalnih atomskih parametara X-zraka u regionu elektromagnetskog spektra X-zraka [52]. Ugrađeni matematički algoritmi se koriste za korekciju efekata matrice. Uvod u FP teorije bazirane na matematičkim temeljima dali su Šerman [53 - 55] i Shiraiwa i Fujino [55, 56]. Ovo se zatim proširilo na analizu višeslojne strukture, i diskusiju o analizi lakih elemenata sa specifičnim indirektnim ekscitacionim efektima [31].

Primena metoda fundamentalnih parametara zahteva zadovoljenje određenih uslova, npr homogenost i ravnoća uzoraka. Međutim, glavni nedostatak je složenost kompletne procedure i posebno obrade spektra za automatizaciju. Metod fundamentalnih parametara je posebno interesantan jer omogućava polu-kvantitativnu analizu potpuno nepoznatih uzoraka. Na žalost, ovaj pristup „boluje” od neizvesnosti u koeficijentima masene apsorpcije i fluorescentnog prinosa pojedinih elemenata [57].

Ova kalibracija se vrši od strane proizvođača, ali dozvoljava mogućnost prilagođavanja krivih kalibracije (nagib i presek sa y-osom) na osnovu provere rezultata analiza uzoraka [32].

„Fundamentalni parametri” se obično koriste za analizu uzoraka ruda i legura. Softverski paketi često uključuju biblioteku ocena legura koja sadrži skup min/max specifikacija legura. Nakon izvršenja hemijskih proračuna, softver pretražuje biblioteku da proizvede ocenu srodnosti sa hemijskim proračunima.

Programi sa manje korišćenih standarda jedino daju tačne rezultate (relativna greška 20-30%) ukoliko je poznata matrica. Najveća prednost ove metode u poređenju sa svim klasičnim metodama je njena nezavisnost od matriksa [36].

#### **4.2. Komptonova normalizacija**

Da bi se upravljalo različitim matricama sa jednom kalibracijom, intenziteti prvo trebaju da se koriguju radi korekcije efekta matrice. Ovo se može postići korišćenjem poznatog Komptonovog metoda. Ovaj metod se zasniva na činjenici da svi elementi sadržani u uzorku doprinose Komptonovom rasejanju pobuđenog zračenja. To znači da se intenzitet Komptonovog pika odnosi na masene koeficijente apsorpcije uzorka. Ovo se može koristiti za izračunavanje masenih koeficijenata apsorpcije nepoznatih uzoraka bazirano na Komptonovom piku, a zatim se intenziteti linija elementa naknadno koriguju na osnovu masene apsorpcije (ovo važi za tečnosti i čvrste materije) [36].

Matrica uzorka utiče na način rasturanja izvora zračenja po uzorku. Komptonovo povratno rasturanje je proporcionalno ukupnom sadržaju lakih elementa u uzorku i u direktnoj je vezi sa intenzitetom Komptonovog pika. Metod kalibracije komptonovom normalizacijom sastoji se od analize jednog, dobro okarakterisanog standarda u cilju prikupljanja intenziteta Komptonovog vrha. U upotrebi, Komptonovi pikovi u spektrima uzoraka su normalizovani do „standardnog” Komptonovog pika. Ovaj pristup smanjuje probleme sa efektima matrice koji su različiti među uzorcima. Kompton normalizacija se primarno koristi za analizu uzoraka zemljišta [32].

### 4.3. Spektralna podudaranja

Model spektralnih podudaranja poredi X-zrake spektra iz uzoraka sa mnogim rendgenskim spektrima prethodno sačuvanim u memoriji uređaja. Najbliže podudaranje se prikazuje zajedno sa brojem koji ukazuje na kvalitet podudaranja. Na primer nerđajući čelik, SS-316, 98%. Spektralna podudaranja se primarno koriste za analizu legura. Ovaj metod se koristi za brzi test (3 sekunde) poklapanje uzoraka u odnosu na poznate spektre legura sačuvane u memoriji uređaja. Uređaji mogu biti isporučeni sa fabrički instaliranim bibliotekama ili analitičar može kreirati prilagođenu biblioteku svojim potrebama za testiranje poznatih legura i skladištenje njegovih podataka u biblioteci.

Spektralna podudaranja se takođe mogu koristiti za proizvodnju preciznih hemijskih informacija ako su test informacije sačuvane [32].

### 4.4. Empirijska kalibracija

Empirijski metod kalibracije koristi seriju kalibracionih standarda za uspostavljanje parametara kalibracije. Odgovor instrumenta na poznatim analitima se meri i koristi za kreiranje krive kalibracije, intenzitet u zavisnosti od koncentracije elemenata. Empirijska kalibracija je efikasna, jer su standardni referentni materijali istog matriksa kao i matriks uzorka.

Standardi treba da sadrže sve analite od interesa i ometajuće analite kao nepoznati uzorak. Empirijska kalibracija takođe može biti instalirana od strane proizvođača. Empirijska kalibracija se može koristiti za bilo koju vrstu uzoraka pod uslovom da ima dovoljno standarda na raspolaganju za kalibraciju [32]. Standardi za empirijske kalibracije su izrađeni od referentnih materijala sa precizno poznatim sastavom, praćeni istim pripremnim koracima kao i nepoznati uzorci. Efektivna veličina, kao i kvalitet površine standardnih i nepoznatih uzoraka trebaju biti iste što znači da nepoznati uzorci i korišćeni referentni materijali moraju biti pripremljeni na isti način [58]. U analizi lakih elemenata, mikrostruktura uzorka, kao i hemijsko stanje analiziranih atoma, mogu uticati na izmerene stope odbroja i stoga moraju biti identične za standard(e) i nepoznate uzorke [31].



Empirijske kalibracije koriste relativno jednostavne matematičke opise odnosa između brojanja fotona i koncentracije (radne krive ili krive kalibracije). One mogu biti ograničene u njihovoj primeni u određenom opsegu koncentracija i raditi najbolje sa pažljivo odabranim i pripremljenim setovima standardnih uzoraka sličnog sastava kao i nepoznatih uzoraka [31].

Tačnost empirijske metode (gde se uticaj koeficijenata određuje merenjem standarda) može biti vrlo visoka i ograničena je uglavnom brojem ponavljanja i reproduktivnošću merenja, postupkom pripreme uzorka, kvalitetom standarda kao i sličnošću njihovog sastava tj. matriksa sa onim kod nepoznatog uzorka. U praksi je često teško da se održi zahtevani kvalitet, jer ponekad nije moguće pribaviti ili proizvesti standardne uzorke [31, 59].

#### **4.5. Standardni referentni materijali**

Sertifikovani referentni materijal (SRM) je referentni materijal, zajedno sa sertifikatom, jednim ili više, čija svojina vrednosti ima sertifikat od strane procedure koja uspostavlja svoju sledljivost do precizne realizacije jedinice u kojoj su izražene vrednosti svojine, i za koje svaku sertifikovanu vrednost prati i nesigurnost za određeni nivo poverenja [60].

Referentni materijal (RM) je materijal ili supstanca jedna ili više čija je imovina vrednosti u dovoljnoj meri homogena, stabilna i dobro uspostavljena da se koristi za kalibraciju aparature, procenu metoda merenja ili za dodeljivanje vrednosti materijalima [60].

Rendgenska spektrometrija je u suštini komparativna metoda analize. Stoga je neophodno da svi standardi i ispitivani uzorci imaju visok stepen sličnosti (približno isti sastav matrica) i da se pripremaju na reproduktivan i identičan način [61].

Standardi mogu biti sertifikovani referentni materijali ili uzorci sami po sebi. Mnogi uzorci mogu biti u upotrebi i pripremljeni takođe u laboratoriji. Obično se sastoje od jednog ili više elemenata na različitim nivoima koncentracije unutar različitih matrica. Od suštinskog je značaja za standard da obezbedi visoku stopu odbroja za element koji treba utvrditi. Ponekad se koriste interni standardi. Standardi mogu biti tečnosti, gasovi ili čvrste supstance. To mogu biti čiste supstance, mešoviti prah, prirodni ili sintetički materijali. Ovi standardi uključuju rude, metale i legure, kamenje, minerale, otpadne materije, itd.

Obično se broj referentnih materijala za XRF analize kreće u opsegu od 4-5 do 18-20. Ovaj broj se povećava kako broj utvrđenih elemenata i njihovi međusobni efekti postaju veći. Za

veću tačnost rezultata XRF analize, potrebna je analiza većeg broja referentnih materijala (standarda).

#### **4.6. Analitičko ispitivanje uzoraka pomoću XRF metode**

Tokom poslednje decenije, energetski ED-XRF tehnika je doživela preporod. Poboljšanja u elektronici, detektorima i tehnologiji izrade cevi X-zraka u kombinaciji sa sve većom snagom računara dovela je do novih, različitih, raznovrsnih, i jeftinijih ED-XRF instrumenata.

Međutim, glavni nedostaci ED-XRF su spektralne smetnje karakterističnih linija elementa zbog ograničene rezolucije čvrstog-stanja detektora i prisustva efekata matrice, koje čine teškom neposrednu konverziju intenziteta pika u koncentracije ispitivanih elemenata [55].

XRF tehnika je metod bez razaranja uzoraka koji zahteva malo ili ni malo pripreme uzorka i daje pouzdane rezultate u razumnom vremenskom roku (nekoliko minuta) u zavisnosti od tipa uzorka [21, 26, 51, 62]. Takođe ova tehnika omogućava visoku preciznost i tačnost, takođe meri širok opseg koncentracija, od ppm do %, uz nisku granicu detekcije za veliki broj elemenata periodnog sistema (Na - U). U poslednjih nekoliko godina primena ED-XRF metode za analizu uzorka zemjišta i sedimenata za određivanje sadržaja oksida, makro i mikro elemenata značajno je povećana. [18, 32, 45, 62 - 64].

Svi elementi periodnog sistema od berilijuma do uranijuma mogu biti kvalitativno i kvantitativno izmereni i u prahu, čvrstim materijama i tečnostima. Ovi materijali mogu biti čvrste materije kao što su: geološki materijali [65], staklo, keramika, metal, plastika ili tečnosti, kao što su benzin, ulja, boje, rastvori, krv, vino [44, 66 - 74], ili čak mlečni proizvodi [75].

Koncentracije do 100% se direktno analiziraju i bez razblaživanja - sa reproduktibilnošću boljom od  $\pm 0,1\%$ . Tipične granice detekcije su od 0,1 do 10 ppm. Većina komercijalno dostupnih XRF spektrometara imaju izvore pobude sa strujom u rasponu od oko 0,4 do 20 A (40eV do 0,6 keV), a ovaj raspon dozvoljava merenje K pikova od fluora ( $Z = 9$ ) do lutecijuma ( $Z = 71$ ), a L pikova od mangana ( $Z = 25$ ) pa do uranijuma ( $Z = 92$ ) [76].

XRF metoda je univerzalni metod analize elemenata i oksida, koja je na osnovu jednostavne i brze pripreme uzoraka široko prihvaćena pre svega u industriji, u proizvodnji i kontroli kvaliteta među i krajnjih proizvoda, u istraživanjima, kao i u složenim analizama životne sredine.

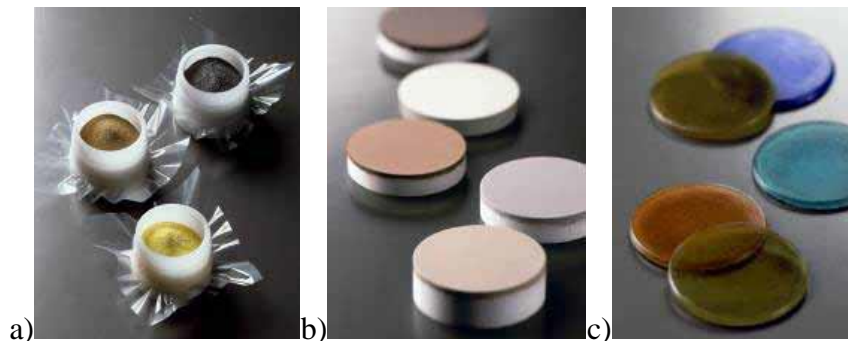
## 5. PRIPREMA UZORAKA ZA ANALIZU ED-XRF METODOM

XRF analiza je fizički metod koji direktno analizira skoro sve hemijske elemente periodnog sistema u čvrstim telima, prahovima ili tečnostima. Ovi materijali mogu biti čvrste materije, kao što su: keramika, metal, stene, uglj, plastika ili tečnosti: kao što su benzin, ulja, boje, rastvori ili krv. Sa XRF spektrometrom, vrlo male koncentracije od nekoliko ppm kao i vrlo visoke koncentracije do 100% mogu biti direktno analizirane, bez procesa razblaženja. Zato je XRF analiza veoma univerzalan metod analize, koji je na osnovu jednostavne i brze pripreme uzorka, široko prihvaćen i pronašao je veliki broj korisnika u oblasti istraživanja i iznad svega u industriji.

Kvalitet pripreme uzorka u X-zraka fluorescentnoj analizi je barem jednako važan kao kvalitet merenja. Idealan uzorak je pripremljen ukoliko je:

- reprezent materijala;
- homogen;
- dovoljne debljine da ispuni zahteve beskonačno debelih uzorka;
- bez površinskih nepravilnosti;
- sastoji se od dovoljno malih čestica tako da se talasne dužine mogu meriti.

Preduzeta odgovornost da se odredi najbolji način pripreme uzorka za dati materijal, kao i pažljiva privrženost toj metodi, često će odrediti kvalitet dobijenih rezultata. Zato se sigurno može reći da je priprema uzorka verovatno najvažniji korak u analizi. Širok spektar tipova uzorka može biti analiziran X-zraka spektrometrom, stoga je potreban širok spektar tehnika pripreme uzorka (Slika 67).



**Slika 67.** Tipovi uzoraka analiziranih pomoću XRF spektrometra: a) praškasti, b) presovani c) fuzionisani)

Uzorci se često mogu podeliti na dva tipa na osnovu njihove debljine merene slabljenjem X-zraka. Beskrajno debeli uzorci su oni koji potpuno ublaže X-zrake emitovane sa zadnje strane uzorka pre nego što izađu iz uzorka. Dalje povećanje debljine ne daje nikakav porast u posmatranom intenzitetu X-zraka. Jasno, kritična vrednost za beskonačne debljine će zavistiti od energije emitovanog X-zračenja i koeficijenta masene apsorpcije matrice uzorka ovih X-zraka [30].

### **5.1. Čvrste materije**

Čvrsti uzorci su definisani kao pojedinačni, komadi materijala, za razliku od prahova, strugotina ili opiljaka. U mnogim slučajevima oni se mogu mašinski obraditi do oblika i dimenzija držača uzorka. Treba voditi računa da obrada ne kontaminira površinu uzorka koji će se koristiti za analizu. U drugim slučajevima, mali delovi i komadi moraju biti analizirani onakvim kao što jesu. Ponekad je korisno napraviti deo kalupa od voska koji će se uklopiti u držač uzorka. Upotrebom kalupa kao pomoćnog sredstva za pozicioniranje uzorka, omogućeno je da se i drugi identični uzorci mogu ponovljivo smeštati u spektrometar. Ova tehnika je posebno korisna za male proizvedene delove.

### **5.2. Puderi i brikete**

Praškasti uzorci se mogu koristiti kao puderi, ili mogu biti pripremljeni iz zdrobljenih rasutih materijala koji je previše nehomogen za direktnu analizu. Tipični rasuti uzorci koji su pre analize zdrobljeni su rude, minerali, vatrostalni materijali, i liofizirana biološka tkiva. Praškovi mogu biti kao takvi predstavljeni spektrometru, ili presovani u pelete ili brikete. Takođe, oni mogu biti spojeni tehnikom fuzionisanja fluksom kao što je litijum tetraborat. Ovakvi fuzionisani proizvodi se mogu ponovo samleti i presovati ili izliti kao disk. Za precizna kvantitativna određivanja, nepresovani praškovi su retko prihvatljivi, naročito kada se detektuju niskoenergetski X-zraci. Presovani uzorci su mnogo pouzdaniji.

Briketi ili presovani praškovi, daju bolju preciznost od praškastih uzoraka i relativno jednostavno i ekonomično se mogu pripremiti. U mnogim slučajevima sve što je potrebno je

hidraulična presa i pogodan kalup. U najjednostavnijem slučaju, prečnik kalupa treba da bude isti kao nosač uzorka, tako da se otpresovani uzorci direktno mogu staviti u držač uzoraka.

Jačina pritiska koja je potrebna da pritisne briket koji daje maksimalni intenzitet zavisi od matrice uzorka, energije X-zraka koji će se koristiti, kao i početne veličine čestica uzorka. Dakle, prethodno mlevenje uzorka do male veličine čestica (<100 mikrometara) je preporučljivo. U slučajevima materijala koji ne mogu biti povezani kako bi formirali stabilne brikete, moraju se koristiti vezujućí agensi-veziva.

Širok, spektar vezujućih agenasa se koristi, kao što su: celuloza u prahu, deterdžent prah, škrob, stearinska kiselina, borna kiselina, litijum karbonat, polivinil alkohol i komercijalna veziva [30].

Borna kiselina se često koristi kao podloga pri presovanju uzoraka. Podloga apsorbuje stres i šok u procesu presovanja, i daje glatku i sjajnu površinu otpresovanim uzorcima (briketima) [77].

### **5.3. Fuzionisani materijali**

Fuzija materijala sa fluksom se koristi iz nekoliko razloga. Neki vatrostalni materijali ne mogu biti rastvoreni, samleveni u fine prahove, ili na drugi način pripremljeni u pogodnom, homogenom obliku za spektrometrijsku analizu. Ostali uzorci mogu imati sastave koje dovode do nekih efekata između elemenata, i razblaživanja u fluksu će ih smanjiti. Fuzionisani proizvod izliven u obliku staklastog diska, obezbeđuje stabilan, homogen uzorak pogodan za spektrometrijska merenja. Fuzionisani materijali se mogu koristiti u slučajevima kada je nedovoljna količina uzorka pristupačna kako bi se koristila metoda presovanja [78] jer je za ovaj način pripreme uzoraka potrebna neuporedivo manja količina materijala uzorka. Najveće mane tehnike fuzije su vreme i materijalni troškovi koji su uključeni, i razblaživanje elemenata koje može rezultirati u smanjenju jačine intenziteta X-zraka. Međutim, kada se druge metode pripreme uzorka ne mogu koristiti, metoda fuzionisanja često obezbeđuje potrebne rezultate.

Češće su staklo-formirane fuzije sa litijum boratom, litijum tetraboratom, ili natrijum tetraboratom. Razmere fluks(topitelj) u odnosu na uzorak se kreću od 1:1 do 10:1. Litijum topitelji imaju niže masene koeficijente apsorpcije i, samim tim, manje uticaja na intenzitet niskih energetske X-zraka. Litijum karbonat se može dodati da pruži kiselim uzorcima još

rastvorljivosti u fluksu, dok litijum fluorid ima isti efekat na bazni uzorak. Litijum karbonat takođe može da smanji temperaturu fuzije. Oksidanti kao što su natrijum nitrat, kalijum hlorat ili drugi mogu da se dodaju sulfidima i drugim miksturama da se spreči gubitak ovih elemenata [30].

#### **5.4. Filteri i jono-izmenjivačke smole**

Različiti filteri, kuglice jonoizmenjivačkih smola, i impregniran filter papir jonoizmenjivačkih smola su postali važni supstrati uzorkovanja za izradu uzoraka za X-zraka spektrometrijsku analizu. Filter materijal može biti sastavljen od filter papira, membranskih filtera, filtera od staklenih vlakana, i drugih. Filteri se koriste u različitim aplikacijama.

Jedna od najčešće korišćenih aplikacija filtriranja je u prikupljanju uzoraka aerosola iz atmosfere. Zasićenje od nekoliko miligrama uzorka na filteru može odgovarati uzorkovanju nekoliko stotina kubnih metara atmosfere. Mnogi elementi se mogu odrediti direktno sa ovih filtera spektrometrijskom analizom X-zraka.

Filteri se takođe mogu koristiti za ne-aerosolne atmosferske komponente kao što su reaktivni gasovi. Filter materijali mogu biti impregnirani sa reaktivnim reagensom na gas koji će se hemijski hvatati [30].

#### **5.5. Tanki filmovi**

Uzorci tankih filmova su idealni za spektroskopske analize X-zraka. Intenzitet X-zraka beskonačno tankih uzoraka je proporcionalan masi elementa na filmu, a spektralni intenziteti su bez interelementa i efekata masenih apsorpcionih koeficijenata. Međutim, u praksi, uzorci sa savršeno tankim filmovima se teško nailaze.

Uzorci u prahu dovoljno male i homogene veličine čestica mogu biti distribuirani na adhezivnu površinu kao što je selotejp.

Važnije vrste tankih filmova su pozlate i premazi na različitim podlogama. Analiza ovih vrsta uzoraka je od sve većeg značaja za elektronsku industriju [30].

## 5.6. Tečnosti

Iako je spektrometrija X-zraka metoda kvalitativne i kvantitativne elementarne analize čvrstih uzoraka, njom se analiziraju i tečnosti. Dizajn instrumenata u kojem je uzorak iznad izvora X-zraka i detektora olakšava korišćenje tečnih uzoraka. Ova pogodna geometrija zahteva oprez u pripremi tečnih uzoraka tako da prosipanja i curenja čaše sa uzorkom ne oštete izvor X-zraka ili detektor.

Tečni uzorci imaju prednost jer se kvantitativni standardi kod njih lako pripremaju. Međutim, oni imaju i manu jer se rastvarači obično sastoje od elemenata niskih atomskih brojeva, tako da je Rejli i Kompton intenzitet rasejanja visok; što povećava pozadinu i dovodi do visokih granica detekcije. Srećom, problemi se mogu svesti na minimum upotrebom odgovarajućih filtera primarne cevi. Oni smanjuju rasipanje X-zračenja u analitički korisnom regionu. Mora se voditi računa sa tečnostima koje sadrže suspendovane materije [30].

## 5.7. Postupak pripreme čvrstih uzoraka

Kvalitet pripreme čvrstog uzorka u XRF analizi je barem podjednako važan kao i kvalitet merenja. Osnovni preduslov za tačnu i reproduktivnu analizu je analiza ravne, homogene i čiste površine uzorka.

Dve metode pripreme uzoraka dominiraju u XRF analizi čvrstih uzoraka, a to su, metoda presovanja praha u pelete i metoda fuzionisanja u staklasti disk [79], i svaka ima specifične prednosti u odnosu na drugu. Svojstveno je bilo kojoj metodi presovanja, da se javljaju ograničenja koja nameću mineraloški efekti, koji su izraženi kod analize lakih elemenata. Kako su fluorescentni X-zraci znatno oslabljeni u uzorku postoji kritična dubina preko koje X-zraci više ne mogu prodreti da bi se detektovali spektrometrom. Ova dubina se razlikuje i zavisi od energije fotona X-zraka i sastava uzorka, Tabela 5. Mineraloški efekti postaju intenzivniji kako kritične dubine penetracije opadaju (tj. za lake elemente gde je primerak heterogenosti od istog reda kao dubina prodiranja X-zraka). Iz tog razloga, kod elemenata kao što su F, Na, Mg, Al i Si se očekuje da imaju slabu preciznost i tačnost kod primene metode presovanja u odnosu na metod fuzionisanja [23].

Za analizu veoma lakih elemenata, na primer berilijuma, bora i ugljenika, fluorescentno zračenje potiče iz sloja čija je debljina od samo nekoliko slojeva atoma i do nekoliko desetina mikrometara, a koje zavisi od materijala uzorka (Tabela 5).

Stoga, posebno kod analiza lakših elemenata, priprema uzorka mora biti sprovedena veoma pažljivo [80]. Ovo praktično znači da površinska hrapavost uzorka mora biti svedena na minimum [81].

Uzorak se mora prvo sušiti i pretvoriti mlevenjem u prah, obično su veličine čestice manje od 100 mikrona. Prečnik zrna posle drobljenja-mlevenja treba da bude manji od 50  $\mu\text{m}$  [80]. Bolji rezultati se mogu postići ako se prah presuje u pelete, jer to pomaže u otklanjanju praznina u materijalu. Kada mineraloški efekti i veličina čestica imaju veliku ulogu, uzorak treba napraviti postupkom fuzionisanja čestica, koji eliminiše ove efekte [82, 83].

Mlin ne služi samo za mlevenje, već i za mešanje, jer se u njega ubacuje i vezivni materijal koji se meša sa samlevenim uzorkom dok smeša ne postane dovoljno homogena. Vezivo se dodaje, jer pri presovanju potpomaže izradi uzoraka u obliku tableta i deluje kao vezivni materijal, a pri tome ne ometa rendgensku analizu. Poslednja faza pripreme uzorka za fluorescentnu rendgensku spektroskopiju je presovanje.



**Tabela 5.** Debljina sloja (u  $\mu\text{m}$ ) gde 90% od fluorescentnog zračenja potiče iz različitih vrsta materijala[80]

<b>Matrica uzorka</b>	<b>Grafit h (90%, <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Staklo h (90%, <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Gvožđe h (90%, <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Olovo h (90%, <math>\mu\text{m}</math>)</b>
U L <sub><math>\alpha</math>1</sub>	28.000	1.735	154	22,4
Pb L <sub><math>\beta</math>1</sub>	22.200	1.398	125	63,9
Hg L <sub><math>\alpha</math>1</sub>	10.750	709	65,6	34,9
W L <sub><math>\alpha</math>1</sub>	6.289	429	40,9	22,4
Ce L <sub><math>\beta</math>1</sub>	1.484	113	96,1	6,72
Ba L <sub><math>\alpha</math>1</sub>	893	71,3	61,3	4,4
Sn L <sub><math>\alpha</math>1</sub>	399	44,8	30,2	3,34
Cd K <sub><math>\alpha</math>1</sub>	144.600	8197	701	77,3
Mo K <sub><math>\alpha</math>1</sub>	60.580	3.600	314	36,7
Zr K <sub><math>\alpha</math>1</sub>	44.130	2.668	235	28,9
Sr K <sub><math>\alpha</math>1</sub>	31.620	1.947	173	24,6
Br K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	18.580	1.183	106	55,1
As K <sub><math>\beta</math>1</sub>	17.773	1.132	102	53
Zn K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	6.861	466	44,1	24
Cu K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	5.512	380	36,4	20
Ni K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	4.394	307	29,8	16,6
Fe K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	2.720	196	164	11,1
Mn K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	2.110	155	131	9,01
Cr K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	1.619	122	104	7,23
Ti K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	920	73,3	63	4,52
Ca K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	495	54,3	36,5	3,41
K K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	355	40,2	27,2	3,04
Cl K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	172	20,9	14,3	2,19
S K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	116	14,8	10,1	4,83
Si K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	48,9	16,1	4,69	2,47
Al K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	31,8	10,5	3,05	1,7
Mg K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	20	7,08	1,92	1,13
Na K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	12	5,56	1,15	0,728
F K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	3,7	1,71	0,356	0,262
O K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	1,85	2,5	0,178	0,143
N K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	0,831	1,11	0,08018	0,07133
C K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	13,6	0,424	0,03108	0,03124
B K <sub><math>\alpha</math>1,2</sub>	4,19	0,134	0,01002	0,01166

### 5.7.1. Priprema uzoraka presovanjem

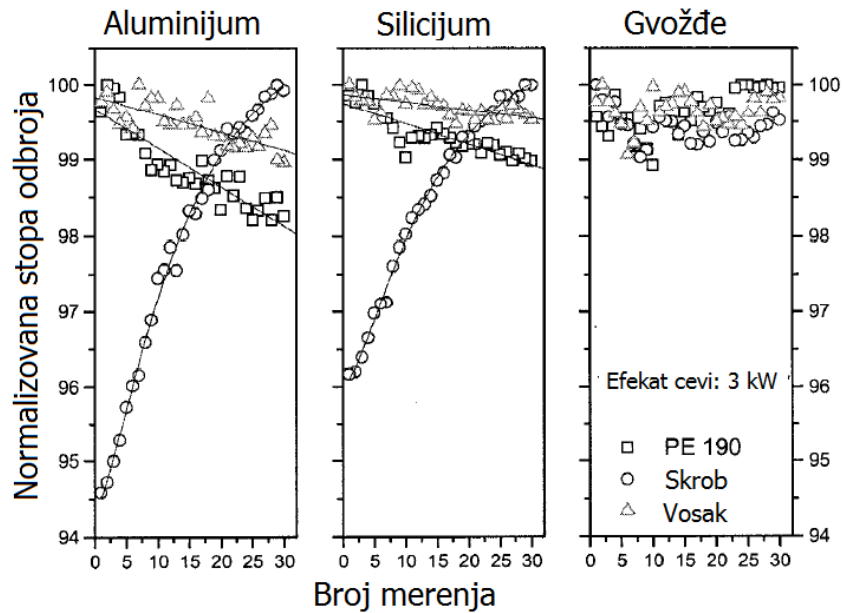
Pošto je intenzitet elementarne fluorescencije kod praškastih materijala zavistan od dva nezavisna parametra, veličine čestica i primenjenog pritiska za presovanje [84] to govori da se uzorci za analizu moraju tako pripremiti da budu sastavljeni od što manjih uniformnih čestica, koje će se zatim presovanjem pretvoriti u čvrst uzorak za analizu.

Dakle, smeša iz mlina, u kojoj je masa ispitivanog uzorka pretvorena u praškasti materijal stavlja se u kalupe, prikazane na Slici 71, a oni se stavljaju u prese i tretiraju visokim pritiskom da bi se kao konačni proizvod dobio čvrst uzorak u obliku tablete spreman za rendgensku analizu.

Gde prahovi ne utiču sa ograničenjem veličine čestica, najbrži i najjednostavniji način pripreme je da se presuju direktno u pelete jednake gustine, sa ili bez korišćenja dodatnog veziva. U principu, pod uslovom da su čestice praha manje od 50  $\mu\text{m}$  u prečniku, uzorak se peletizira na oko 10 do 30 tona.

Gde su samo-vezivajuća svojstva praha siromašna, viši pritisak mora biti korišćen ili se u ekstremnim slučajevima koriste veziva. Pored dobrih svojstava vezivanja, vezivo mora biti čisto i mora imati nisku apsorpciju zračenja. Neka od veziva sadrže značajne količine nečistoća koje mogu uticati na rezultate analize. Na primer skrob sadrži fosfor i signal fosfora brzo opada sa vremenom merenja do stabilnog nivoa [77]. Vezivo takođe mora da bude stabilno i pod vakuumom i pod uslovima zračenja i ne sme da uvede značajne smetnje između elemenata. Od velikog broja veziva koja se uspešno koriste verovatno najviše korišćeni su vosak i etilceluloza [80].

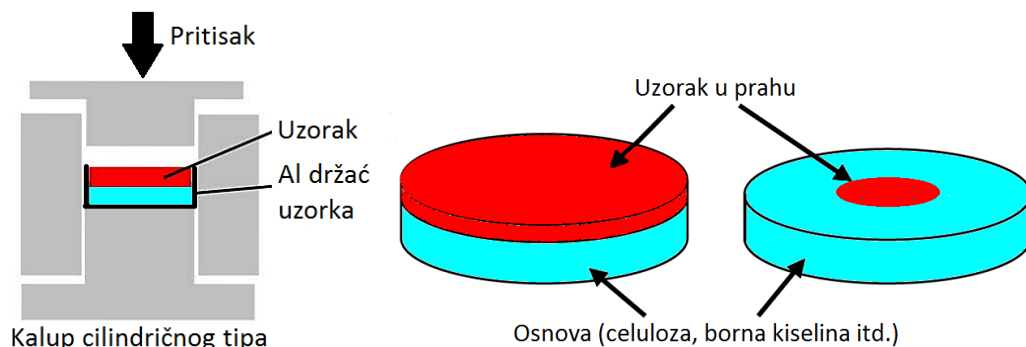
Otpresci tri uzorka, pripremljeni sa tri različita sredstva za vezivanje su istraženi. Ova tri uzorka se prave od standardnih uzoraka na isti način. Slika 68 prikazuje rezultat 30 ponovljenih merenja na svakom uzorku [77].



**Slika 68.** *Efekat ponovljenih XRF merenja na istim praškastim uzorcima uz korišćenje različitih veziva [77]*

Rezultati naknadnih i ponovljenih merenja uzoraka kod kojih je korišćeno vezivo pokazuju da postoji promena u uzorku usled rendgenskog zračenja. Ovo je najjasnije iskazano kada se koristi skrob kao vezivo. Rendgenski efekat se takođe najjasnije vidi kod najlakših elemenata [77]. Razlozi za ovaj efekat nisu dobro proučeni. Međutim, razumno je pretpostaviti da fotohemijske reakcije i degradacija polimera mogu postojati u uzorcima. Vlaga i drugi isparljivi fragmenti iz reakcije isparavaju iz uzorka i smanjuju apsorpciju X-zraka u površini uzorka i povećavaju signal. Takav mehanizam je u skladu sa rezultatima dobijenim korišćenjem skroba. Takođe signal X-zraka se smanjuje tokom ponovljenih merenja na uzorcima sa polietilenom i voskom, izabranim kao veziva u cilju dobijanja stabilnijih uzoraka. Bez obzira na izbor veziva, presovane uzorke koje u sebi sadrže vezivo ne treba koristiti kao kontrolne uzorke instrumenta. Ponovljena merenja ovakvih uzoraka radi kalibracije treba izbegavati [77].

Isto tako, mora se imati u vidu da uvođenje veziva tokom pripreme uzoraka dovodi do razblaženja uzorka. Ova činjenica može biti od posebnog interesa ako se vrši određivanje mikroelemenata [76]. U slučajevima smanjene količine supstance uzorka, on može biti pripremljen korišćenjem sendvič metode koja je prikazana na Slici 69.



**Slika 69.** *Sendvič metoda za pripremu uzorka sa smanjenom količinom uzorka materijala [76]*

Kod ovog načina pripreme uzorka za presovanje potrebno je obratiti pažnju na to da se napravi dovoljno debeo sloj uzorka na bornoj kiselini tako da XRF instrument vidi uzorak kao uzorak beskonačne debljine. Opšte je pravilo da debljina uzorka sa bornom kiselinom mora biti najmanje 1,5 mm [60, 65].

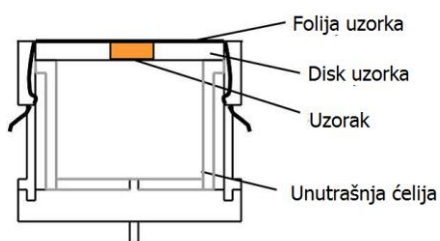
Specifičniji način pripreme uzorka za analizu se sprovodi ako je uzorak dostupan u ekstremno maloj količini. Tada se sprášeni uzorak (10 mg) stavlja u centar prethodno formirane osnove od borne kiseline i ponovo se izvrši presovanje da se formira ugrađeni otpresak (pastila) u kome je ispresovan uzorak (Slika 69). Količina uzorka korišćena za ovu metodu treba da bude konstantna kako bi se izbegle greške izazvane razlikama u debljini i u metodi kalibracije [85].

Postoji i način koji ne uključuje presovanje uzorka, već se on meri u rasutom stanju. Vrlo mala količina (100 mg) praha može se meriti u vakuumskoj atmosferi bez presovanja. Dve vrste ćelija u takvim slučajevima trebaju biti dostupne. U prsten kao što je prikazano na Slici 70 sa prečnikom otvora od 12 mm ili 23 mm i dubinom od 1 mm se izvrši ubacivanje uzorka. Površina uzorka je prekrivena filmom za uzorke a uzorak se nalazi na paropropusnom filter papiru. Ventilacioni otvori na dnu ćelije moraju ostati otvoreni za vreme merenja [85].

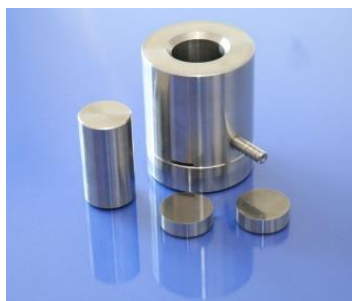
Analiza uzoraka u prahu je uvek složenija od analize metalnih uzoraka, jer su pored interferencije između elementa i heterogenosti na makro nivou, efekti veličina čestica takođe važni. Iako se nehomogenost i veličina čestica često mogu smanjiti sa mlevenjem i paletiziranjem na visokim pritiscima, često se efekti ne mogu potpuno ukloniti, jer teža jedinjenja prisutna u određenoj matrici nisu razbijena. Ovi efekti proizvode sistematske greške u analizi specifičnih vrsta materijala, npr silikatnih jedinjenja u šljaci i određenim mineralima.

Čvrsti uzorci u obliku otpresaka mereni XRF metodom, posle izvesnog vremena stajanja ponovnim merenjem neće dati iste merne podatke u poređenju sa predhodnim analizama.

Analitički podaci za duže talasne dužine ponekad budu bolji ako je fino samleven prah presovan na višim pritiscima (recimo do 30 t). Skup kalupa dobrog kvaliteta (Slika 71) je neophodno koristiti za proizvodnju kvalitetno opresovanih praškastih uzoraka. Izbor može biti između presovanja u aluminijumskim šoljicama ili čeličnim prstenovima. Prese za presovanje mogu biti mehaničke, električne, hidraulične ili kombinacija ova tri tipa.



**Slika 70.** Čelija za veoma malu količinu uzorka



**Slika 71.** Kalup sa valjcima i Al držač uzorka



a)

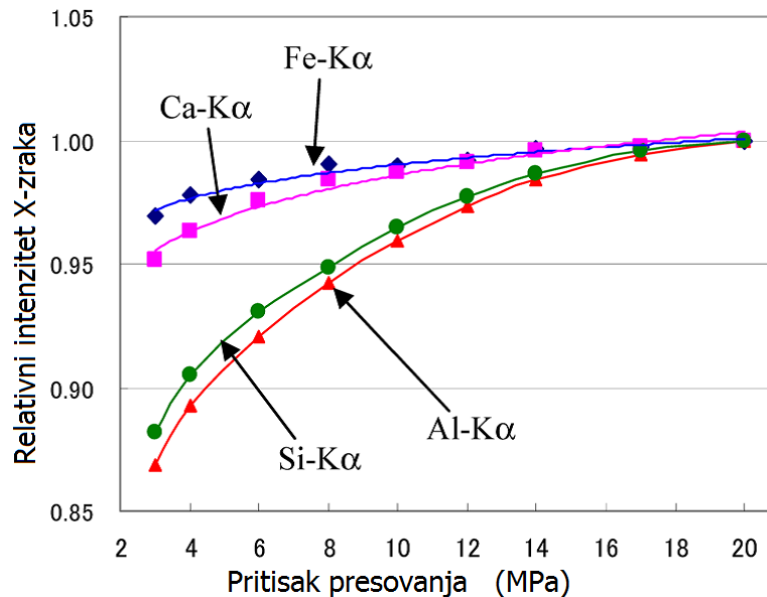


b)

**Slika 72.** Tipovi presa za presovanje uzoraka: a) Ručna presa, b) Hidraulična presa

Na Slici 72a prikazana je ručna mehanička presa kojom se pripremaju pastile ispitivanih praškastih uzoraka za analizu. Mnogo češće, naročito u savremenijim laboratorijama, koriste se elektro-hidraulične prese, Slika 72b.

Na Slici 73 prikazan je odnos primenjenog pritiska i intenziteta fluorescentnih X-zraka [86] na cementu.



**Slika 73.** Odnos između primenjenog pritiska i intenziteta X-zraka (uzorak: cement) [86]

Rendgenski intenzitet se menja i raste u zavisnosti od pritiska paletizacije, Slika 73. Ovaj grafikon pokazuje da se rendgenski intenzitet povećava sa primenjenim pritiskom zbog veće gustine uzorka. Iznad određenog intenziteta pritiska rendgenski intenzitet je zasićen. Greške zbog ovog efekta mogu biti minimizirane korišćenjem iste količine uzorka i konstantnog pritiska za svaki otpresovani uzorak koji se priprema. Reproductivnost pripreme uzorka može dodatno da se poboljša presovanjem uzorka sa pritiskom na kojem se rendgenski intenzitet zasićuje. Veoma bitna je takođe i primena istih uslova presovanja za nepoznate uzorke i standardne referentne materijale koji se koriste pri kalibraciji instrumenta [87].

Ako se ciljni pritisak dostigao prebrzo, uzorak se može polomiti ili biti nepravilnog oblika zbog širenja vazduha zarobljenog u uzorku kada se on oslobađa pritiska. Stoga se

preporučuje da se uzorak nekoliko puta oslobađa pritiska pre nego što se postigne ciljani pritisak čime će se dozvoliti vazduhu da napusti uzorak i time se izbegne lomljenje uzorka [85].

Važno za XRF analize uzoraka u prahu je homogenost i finoća uzorka u prahu, ne samo u slučaju merenja veoma lakih elemenata, već i na primer za analizu Si u uzorcima koji sadrže kvarc. U isto vreme, reproduktivnost uzoraka je veoma važna, jer je XRF analiza metoda analize poređenjem, to znači da se svi nepoznati uzorci mere u odnosu na kalibracione krive tako da moraju pokazivati iste raspodele veličine čestica, kao standardni uzorak koji se koristi za kalibraciju. Značaj ovog zahteva se često jednostavno zanemaruje. Dakle neophodno je da su svi standardi i nepoznati uzorci pripremljeni na identičan i reproduktivan način. Svaka metoda pripreme uzoraka mora obezbediti da uzorci budu reproduktivni i da, u određenim opsezima podešavanja, imaju slične fizičke karakteristike, uključujući maseni koeficijent apsorpcije, gustinu i veličinu čestica.

#### 5.7.2. Priprema uzoraka metodom fuzije

Metod fuzije čvrstih uzoraka nudi velike prednosti u odnosu na metod presovanja u pogledu preciznosti i tačnosti, što je najviše izraženo kod lakih elemenata. Tehnika trpi zbog ugroženog ograničenja određivanja elemenata usled razblaženja 1:5, iako ne u istoj meri srazmerno razblaženju [23]. U Tabeli 6 data su poređenja različitih priprema uzoraka za XRF analizu.

**Tabela 6.** Poređenje XRF tehnika za pripremu uzoraka [77,88]

<b>Tehnika pripreme uzorka</b>	<b>Prednosti</b>	<b>Nedostaci</b>
<b><i>Tehnika presovanja uzorka</i></b>	<p>Kratko vreme pripreme <math>\leq 15</math> minuta po uzorku</p> <p>Pogodan za analizu elemenata u tragovima</p> <p>Kraće vreme analize u odnosu na tehniku fuzije može biti postignuto</p> <p>Idealan za analize životne sredine.</p> <p>Cena isplativa- minimalna oprema za pripremu uzorka, potrošni materijal i potrebno osoblje</p>	<p>18 grama uzorka potrebno za 20 grama presovane supstance</p> <p>Efekti veličine čestica</p> <p>Mineraloški matrični efekti</p> <p>Hrapavost – analitička površina mora imati ogledalo- površinu</p> <p>Problemi segregacije (izdvajanja)</p> <p>Preferencijalna orijentacija</p> <p>Hidratacija peleta u vlažnoj atmosferi</p> <p>Unakrsna kontaminacija između peleta od strane opreme za granulaciju</p>
<b><i>Tehnika fuzije</i></b>	<p>Bez efekta veličine čestica</p> <p>Bez mineraloških efekata</p> <p>Homogena (staklasta) čvrsta forma</p> <p>Savršeno homogeni uzorci su pogodni za teorijske korekcije između elemenata</p> <p>Tehnika daje veći opsek kalibracije za sve elemente</p> <p>Domaći standardi mogu biti pripremljeni</p> <p>Samo jedan gram uzorka je potreban za (1+9) fuzionisani uzorak</p>	<p>Potrebno je duže vreme pripreme uzorka- preko 30 minuta po uzorku.</p> <p>Platinska tehnika (tj oprema i alat) su skupi</p> <p>Prisustvo metalika ili sulfida može u uzorku oštetiti platinski proizvod</p> <p>Na analitičku površinu uzorka mogu uticati uslovi stanja kalupa</p> <p>Uzorak: fluks kritični odnos</p> <p>Postoji rizik za kompozicione promene uzorka kada je fuzionisan</p> <p>Tehnika zahteva kvalifikovano laboratorijsko osoblje</p> <p>Može se javiti kristalizacija fuzionisanog uzorka</p>



Tehnika fuzije je izuzetno rigorozna i, uz dodatnu prednost analize na gubitke žarenjem koja se može u ovoj tehnici izvršiti, kvalitet analitičkog podatka je odmah jasan od posmatranja ukupne vrednosti oksida i elemenata u tragovima, a visok kvalitet XRF analiza ovom metodom treba da obezbedi ukupan prinos između 99,25 i 100,75%. Važno je da se tehnika fuzije ne može koristiti za analizu F i oprezno je treba koristiti analizi potencijalno isparljivih elemenata kao što je S [23].

Praškasti uzorci zajedno sa vezujućim aditivom koji se zove fluks takođe mogu biti topljeni (1000 °C - 1200 °C) u staklasti uzorak. Ovaj uzorak je homogen i može se direktno meriti. Zbog procesa topljenja, deo uzorka može ispariti kao H<sub>2</sub>O ili CO<sub>2</sub> tako da uzorak gubi deo njegovog sadržaja. Elementi poput S, Hg i Cd su takođe kandidati za napuštanje uzorka kada se on zagreva. Ovaj gubitak se zove gubitak mase žarenjem (*LOI*).

Merenje uzorka pre i posle fuzionisanja pomaže u određivanju ukupnog *LOI*. Analiza treba da uzme u obzir fluks koja se koristi i *LOI*. Posebni koeficijenti za korekciju matrice se određuju i uzimaju u obzir zbog gubitaka isparljivih komponenata (npr CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) u toku postupka topljenja [89].

Materijali fluksa sadrže najviše lakih elemenata kao što je Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, tako da oni ne mogu da se mere. Da bi se izvršila korekcija zbog njihovog prisustva, analitičar mora uzeti u obzir koji i koliko materijala fluksa se koristi [33]. Metoda pripreme uzorka fuzionisanjem ima prednosti prilikom određivanja lakih elemenata kao što su: F, Na, Mg, Al, Si i Ca i za njihovo određivanje se dobijaju bolji rezultati [23,90]. Za teže elemente kao što su npr. Ba, Y, Rb, tehnika presovanja daje bolju preciznost određivanja [23].

Metod fuzije je efikasna tehnika pripreme uzorka za preciznije rezultate XRF analiza ruda, stena i vatrostalnog materijala, zemljišta jer tehnika eliminiše heterogenosti zbog veličine zrna i mineraloške efekte [91, 92]. Verovatno najefikasniji način za dobijanje homogenog uzorka je boraks fuzionisanje. Ono uključuje fuziju sa viškom Na ili Li tetraborata i izlivanje uzorka u čvrste uzorke sa površinama nalik ogledalu [93].

Upotreba tiglova u kojima se vrši tehnika fuzionisanja od Pt sa 3% Au daje najbolje rezultate jer ovi elementi nisu predmet oksidacije putem kiseonika iz vazduha na visokim temperaturama [31].

## 6. MORSKI SEDIMENT

Sediment (latinski. *sedimentum* = taloženje) je opšti naziv za labave mineralne materije koje su se staložile iz vodenog stuba i akumulirale na dnu mora, okeana. Sediment se razlikuje od stena, jer stena je napravljena od konsolidovanih („zalepljenih zajedno”) čestica, a sediment je napravljen od nekonsolidovanih („rasutih”) čestica. Tokom vremena, sedimenti mogu postati čvrsta koherentna masa i formirati sedimentne stene. Sedimenti su veoma važni jer pružaju mnoštvo informacija u otkrivanju tajni istorije Zemlje [94].

Sedimenti dubina morskog dna predstavljaju jednu od retkih, potpunih i nesmetanih evidencija istorije Zemlje u proteklih nekoliko stotina miliona godina. Na primer, oni daju naznake klime u prošlosti, kretanja morskog dna, obrasce cirkulacije okeana i isporuke hranljivih materija do morskih organizama. Takođe sedimenti mogu imati različite izvore i poreklo, poput rečnih nanosa, erupcija vulkana, kao i od životinja i biljaka koje žive u okeanu. Na bilo kojoj lokaciji, može se naći jedan ili nekoliko vrsta sedimenata, a njegov tip daje važne podatke o istoriji morskog i okeanskog basena [94].

### 6.1. Klasifikacija morskog sedimenta

Sedimenti se mogu podeliti na osnovu veličine čestica (veličina zrna) ili na osnovu njihovog načina formiranja gde klasifikacija zahteva tumačenje porekla depozita.

Veličina čestica proizvedenih raspadom stena kreće od ogromnih stena do sitnih zrna mikroskopske gline ili čak manjih čestica pod nazivom koloidi. Od najveće do najmanje čestice u sedimentima zajednički postoje šljunak, pesak, mulj i glina (Tabela 7). Čestice mulja i gline obično formiraju depozit od blata.

**Tabela 7.** *Wentworth-ova skala veličine zrna [95]*

<b>Sediment</b>	<b>Tip</b>	<b>Prečnik (mm)</b>
	Veliki kamen	>256,0
Šljunak	Kaldrma	65,0 - 256,0
	Šljunak	4,0 - 64,0
	Zrnca	2,0 - 4,0
Pesak	Krupan pesak	1,0 - 2,0
	Sitniji pesak	0,50 - 1,0
	Sitan	0,25 - 0,50
	Fini	0,125 - 0,25
	Veoma fini	0,0625 - 0,125
Blato	Mulj	0,0039 – 0,0625
	Glina	0,0002 – 0,0039
Koloid		<0,0002

Pošto je sediment sastavljen uglavnom od kombinacije različitih frakcija čestica navedenih u Tabeli 7, određivanje tipa sedimenta na osnovu granulometrijskog sastava se vrši korišćenjem Šepard-ove klasifikacije [96, 97].

Kada je u pitanju klasifikacija morskih sedimenata prema vrsti, sastavu, izvorima i lokacijama pronalaska, sediment se može podeliti u četiri kategorije (Tabela 8):

1. **Litogeni (klastični sedimenti):** fina i gruba zrna koja su proizvedena usled vremenskih uslova i erozije stena na kopnu; tipično pesak i blato;
2. **Biogeni sediment:** fina i gruba zrna koja su nastala iz teških delova organizama, kao što su ljuske i skeletni ostaci: običan kreč (koji se sastoji od kalcijum karbonata) i silikatno blato (sastavljeno od silicijum dioksida);
3. **Hidrogeni sediment:** čestice koje su istaložene hemijskim odnosno biohemijskim reakcijama u morskoj vodi u blizini morskog dna;
4. **Kosmogeni sediment:** veoma male čestice koje potiču iz svemira i imaju tendenciju da se mešaju u terigenim (klastičnim) i biogenim sedimentima.[94].

**Tabela 8. Klasifikacija morskih sedimenata [94]**

Tip	Sastav		Izvori	Glavne lokacije pronalaska	
Litogeni	Kontinentalne margine	Fragmenti stena, Kvarcni pesak, kvarcni talog, glina	Reke; obalna erozija; odroni-klizišta	Kontinentalni pojas Kontinentalni pojas u visokim geografskim širinama Kontinentalne padine i provalije; Magrine okeanskih basena	
			Glečeri		
Zamućene struje					
Okeanski	Kvarcni talog, glina Vulkanski pepeo	Vetar-duvanje prašina; reke Vulkanske erupcije	Dubokih-okeana baseni		
Biogeni	Kalcijum-karbonat (CaCO <sub>3</sub> )	Krečnjački mulj (mikroskopski)  Ljuske i fragmenti korala	Tople površinska vode	Kokolithore (alge); Foraminifere (protozoe)	Niske-geografske širine regioni; morsko dno iznad dubine na kojoj nema neto akumulacije karbonatnih sedimenata; duž srednjeokeanskih grebena i krovova vulkanskih vrhova  Kontinentalni pojas; plaže  Plitki niske-geografske širine regioni
				Makroskopski ljuska-proizvođači organizmi	
Koralni grebeni					
	silicijum-dioksid (SiO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O)	Silikatni mulj	Hladne površinske vode	Diatome (alge) Radiolarije (protozoe)	Visoke-geografske širine regioni; morsko dno ispod dubine na kojoj nema neto akumulacije karbonatnih sedimenata; nadolazeće vode oblasti u kojima hladna, duboka voda izlazi na površinu, posebno onih uzrokovanih divergencijom površinskih struja u blizini ekvatora
Hidrogeni	Grumeni		Precipitacija rastvorenih materijala direktno iz morske vode zbog hemijskih reakcija	Podvodne ravnice na velikim dubinama	
	Fosforit (fosfor)			Kontinentalne oblasti pod vodom od kontinenta do plitke vode (plato pod vodom)	
	Ooliti (CaCO <sub>3</sub> )			Plitko zaravni u regionima male geografske širine	
	Metal sulfidi (gvožđe, nikl, bakar, cink, srebro)			Hidrotermalni otvori u srednje okeanskom grebenu	
	Evaporiti (gips, halit, ostale soli)			Plitke ograničene kotline, gde je isparavanje visoko u regionima niske-geografske širine	
Kosmogeni	Gvožđe-nikl minijaturene kuglice; Tektiti (silicijumsko		Kosmička prašina	U veoma malim razmerama pomešani sa svim vrstama sedimenta i u svim morskim sredinama	
	Gvožđe-nikl meteoriti		Meteoriti	Lokalizovani pored struktura nastalih udarom meteora	

### 6.1.1. Litogeni sedimenti

Sedimenti dobijeni iz već postojećih stena se nazivaju litogeni ili terigeni. Oni se mogu naći uglavnom u blizini kontinenata i imaju raznovrstan sastav i teksturu [98]. Litogeni sediment je nastao kao erodiran (pokupljen) materijal zemljišta (kontinenata ili ostrva), sproveden do mora rekama, glečerima, klizištima, vulkanskim erupcijama, gravitacijom i vetrovima (raznesena prašina). Nakon pada na površinu mora, čestice tonu i akumuliraju se na morsko dno veoma sporo. One mogu ostati suspendovane u vodenom stubu dugi niz godina. Nasuprot tome, velike čestice se brzo deponuju kako se brzina nošenja pokretnog agensa smanjuje.

Depoziti blizu obala dominantno su krupnih čestica (šljunak i pesak), dok veličina čestica generalno opada od obale ka manjim česticama (glina) koje zauzimaju veće dubine. Mikroskopske čestice mogu da se raznesu daleko od mesta nastanka vetrovima i vulkanskim erupcijama.

Sastav litogenih sedimenata odražava materijal od koga je nastao. Sve stene su sastavljene od minerala. Jedan od najbogatijih minerala u zemljinoj kori, i stoga stena, je kvarc ( $\text{SiO}_2$ ). Većina litogenih sedimenata se prvenstveno sastoji od kvarca. Pošto je kvarc veoma otporan na habanje, može se transportovati na daljinu i deponovati daleko od svog izvora nastanka. Jedna od glavnih karakteristika za klasifikaciju litogenih sedimenata je njihova tekstura, uključujući i njihove veličine zrna, (Tabela 7). Uobičajeno, veličine čestica sedimenata se smanjuju sa povećanjem udaljenosti od obale.

Morski sedimenti se takođe klasifikuju po lokaciji na kojoj se nalaze. Morski sedimenti su kategorisani kao neritični i pelagični depoziti. Sediment pronađen u blizini kontinentalnih platoa i susednih ostrva se naziva neritični depozit. Neritični depoziti imaju širok spektar veličine čestica i dominiraju u grubim česticama. Većina neritičnih sedimenata su litogeni sedimenti erodirani od terestrijalnih stena i transportovani u okeane rekama i potocima. Najveće neritične čestice su blizu obale. Najmanje se transportuju najdalje od obale preko zemljišne mase koja se prostire od kontinenta.

Sedimenti koji se nalaze u duboko-okeanskim basenima se zovu pelagični depoziti. Pelagični sedimenti su obično finije strukture. Debljina pelagičnih depozita je funkcija dužine vremena njihove akumulacije, ili starosti morskog dna koje pokrivaju. Ponorna (abisalna) glina je pelagični litogeni depozit koji se sastoji od najmanje 70% finih čestica gline. Čestice gline su

veoma male i sprovedene su na velikim udaljenostima od svojih izvora vetrovima i morskim strujanjima. Ponorna glina se često naziva crvena glina zbog crvenkasto ili smeđe boje zbog oksidacije gvožđa [94, 99].

### 6.1.2. Biogeni sedimenti

Sedimenti izvedeni iz ostataka delova nekada živih organizama se nazivaju biogeni. Većina biogenih sedimenata su napravljeni ili od silicijum dioksida ili od kalcijum karbonata. Biogeni sedimenti potiču iz čvrstih delova živih organizama, od mikroskopskih jednoćelijskih biljaka (algi) i životinja (protozoičnih) do velikih organizama (npr riba i kitova). Fitoplankton i zooplankton posle njihovog umiranja čine depozit pod nazivom mulj.

Dva najčešća tipa skeletnih materijala su silicijum dioksid ( $\text{SiO}_2$ ) i kalcijum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ). Hidratisana forma  $\text{SiO}_2$  naziva se opal. Kada sedimenti okeana u svom sastavu imaju više od 30% ovih skeletnih ostataka, oni se zovu krečnjački ili silikatni mulj.  $\text{SiO}_2$  u silikatnom mulju potiče prvenstveno od mikroskopskih planktonskih organizama.

**Krečnjački mulj** nastaje od mikroskopskih jednoćelijskih algi pod nazivom nanoplankton. Kada krečnjački mulj očvrsne, formira beli depozit pod nazivom kreda.

Biogeni sediment je jedan od najčešćih tipova pelagičnih depozita. Distribucija biogenih sedimenata na morsko dno zavisi od tri osnovna procesa: produktivnosti, destrukcije, i razblaživanja.

**Produktivnost** se odnosi na broj organizama prisutnih na površini vode iznad morskog dna. Depozit biogenih sedimenata odražava distribuciju i gustinu formiranja čvrstih čestica od strane živih mikroorganizama u površinske vode direktno iznad. Biogeni depoziti imaju veće šanse da se akumuliraju na morsko dno kada su vrlo produktivne površinske vode.

**Destrukcija** nastaje kada se ove čestice rastvore u morskoj vodi na dubini, ponekad pre nego što stignu na morsko dno, ili pre nego što imaju priliku da se akumuliraju u depozite na morskom dnu.

**Razblaživanje** nastaje kada taloženje ostalih sedimenata smanjuje procenat biogenih sedimenata u morskim depozitima. Na primer, druga vrsta sedimenata može razrediti biogeni material ispod praga od 30% koji je potreban da se on klasifikuje kao mulj. Razblaženje se javlja u neritičnim sredinama zbog visokog sadržaja krupnozrnastih litogenih sedimenata, tako da je biogeni mulj obično redak duž kontinentalnih margina [94, 99].

### 6.1.3. Hidrogeni sedimenti

Sedimenti izvedeni iz hemijskih reakcija u vodi nazivaju se hidrogeni. Pod posebnim hemijskim uslovima, rastvorene materije u morskoj vodi se talože (formiraju čestice). Neorganski hemijski procesi utiču na formiranje hidrogenih sedimenata taloženjem rastvorenih minerala iz vode. Taloženje se javlja kada se menjaju uslovi kao što su temperatura, pritisak ili hemijski sastav morske vode.

Hidrogeni sedimenati predstavljaju relativno mali deo ukupnih sedimenata u svetskom okeanu, ali su veoma raznovrsni u sastavu i rasprostranjeni su u različitim okruženjima [94, 99].

### 6.1.4. Kosmogeni sedimenti

Sedimenti koji su poreklom iz vanzemaljskih izvora nazivaju se kosmogeni. Ova vrsta sedimenta je najmanje rasprostranjena u izobilju morskih sedimenata. Postoji neprestana kiša meteorske prašine i čestica koje ulaze u atmosferu u kojoj neke od njih izgore a ostatak ( $\approx 10\%$ ) prodire na površinu planete [94, 99].

## 6.2. Hemijski sastav sedimenta

Sedimenti su heterogeni u fizičkim, hemijskim i biološkim karakteristikama, a mogu da sadrže organski materijal, minerale i neorganski materijal biogenog porekla.

Identifikovane su četiri glavne komponente sedimenata [100]. Najviše je zastupljena intersticijalna voda, koja okružuje delove sedimenata i koja čini oko 50% njihove ukupne zapremine. Druga komponenta po zastupljenosti kod sedimenata, sastoji se od neorganskih faza koje uključuju delove stena i minerale. Neorganske faze kontrolišu biodostupnost mnogih dvovalentnih metala. Treći sastojak je organski materijal koji čini mali deo sedimenata. Organski deo u sedimentima predstavlja važnu komponentu, jer kontroliše apsorpciju i biodostupnost mnogih nejonских organskih zagađivača. Četvrtu komponentu čine materijali koje unosi čovek, gde su uključeni i kontaminanti. Kada je u pitanju koncentracija određenih elemenata u sedimentu, tu je raspored elemenata vrlo raznolik a uglavnom zavisi od mineralnog sastava tj. minerala koji dominantno određuju sastav sedimenta [99]. U Tabeli 9 dat je pregled najčešćih minerala u morskim sedimentima koji su grupisani u odnosu na podelu sedimenata prema poreklu.

**Tabela 9.** Mineralni sastav morskih sedimenata klasifikovanih prema poreklu [99]

Kosmogeni		Biogeni	
Kuglice		Kalcit	$\text{CaCO}_3$ ; $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{CO}_3$
Gvožđe	FeNi	Aragonit	$\text{CaCO}_3$
Olivin	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	Opal	$\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Piroksen	$(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	Frankolit	$\text{Ca}_{10-x-y}\text{Na}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z\text{F}_{0,4z}\text{F}_2$
		Barit	$\text{BaSO}_4$
		Celestit	$\text{SrSO}_4$
Litogeni		Hidrogeni	
Kvarc	$\text{SiO}_2$		FeMn oksidi/oksihidroksidi
Plagioklas	$(\text{Ca,Na})(\text{Al,Si})\text{AlSi}_2\text{O}_8$	Frankolit	$\text{Ca}_{10-x-y}\text{Na}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z\text{F}_{0,4z}\text{F}_2$
Minerali gline		Barit	$\text{BaSO}_4$
Ilit	$\text{K}_x\text{Al}_2(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Celestit	$\text{SrSO}_4$
Hlorit	$(\text{Mg,Fe})_5(\text{Al,Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Montmorilonit	$(\text{Na,K})_x(\text{Al}_{2-x}\text{R}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Nontronit	$(\text{Na,K})_x\text{Fe}_2(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Smecit	$(\text{M})_{x-y}(\text{R}_{2-y}^{3+}\text{R}_y^{2+})(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Glaukonit	$\text{K}_{0,85}(\text{Fe,Al})_{1,34}(\text{Mg,Fe})_{0,66}(\text{Si}_{3,76}\text{Al}_{0,24})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Vulkansko staklo		Zeoliti	
Amfiboli	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Filipsit	$\text{K}_{2,8}\text{Na}_{1,6}\text{Al}_{4,4}\text{Si}_{11,6}\text{O}_{32} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Piroksen	$(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	Klinoptilolit	$\text{K}_{2,3}\text{Na}_{0,8}\text{Al}_{3,1}\text{Si}_{14,9}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Olivin	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	Getit	$\text{FeOOH}$
		Palogorskit	$(\text{OH})_4\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		Sepiolit	$(\text{OH})_4\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

U Tabeli 10 prikazane su koncentracije makro, mikro i retkih elemenata u različitim tipovima morskih sedimenata, u odnosu na ispitivane elemente u ovom radu [46, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109].



**Tabela 10.** Prosečni sastavi Zemljine kontinentalne kore iz gornjeg dela, škriljaca, morskih sedimenata

Element	Jedinica	Gornja kora (x)	Škriljac (x)	Pelagična glina (x)	Fe-Mn čvorići (x)	Fe-Mn crust (x)	Bazalni sediment (y)	Greben sediment (z)	Fosforit (x)
Al	%	7,83	8,8	8,4	2,7	0,41	2,73	0,5	0,91
As	ppm	1,6	13	20	140	230		145	23
Ba	ppm	570	580	2.300	2.300	1.000	6.230	6.000 hd	350
Br	ppm	2,1	20	-	21,0	-	58	-	-
Ca	%	3,15	1,6	1,0	2,3	2,2	1,47	0	31,4
Ce	ppm	58	82	101	530	900	34	8,4	104
Co	ppm	17	19	74	2.700	8.400	82	105	7
Cr	ppm	69	90	90	35	9,1	15d	55	125
Cs	ppm	3,7	5	6	1,0	-	-	-	-
Cu	ppm	39	45	250	4.500	380	790	730	75
Fe	%	4,17	4,72	6,5	12,5	12,3	20	18	0,77
Ga	ppm	18	19	20	10	0	6,8	0	4
Gd	ppm	3,9	5,1	8,3	32	39	22,6	6	12,8
Ge	ppm	1,5	1,6	1,6	0,8	0	3,3	-	-
Hf	ppm	4	5	4,1	8	0	1,6	-	-
K	%	2,56	2,66	2,5	0,7	0,38	1,15	-	0,42
La	ppm	30	43	42	157	190	98	29	133
Mg	%	1,64	1,5	2,1	1,6	0,88	2,08	-	0,18
Mn	%	0,077	0,085	0,67	18,6	20,4	6,1	6	0,12
Mo	ppm	1,6	2,6	27	400	370	-	30	9
Na	%	2,54	0,59	2,8	1,7	1,5	2,56	-	0,45
Nb	ppm	15	11	14	50	-	5,1	-	10
Ni	ppm	55	50	230	6.600	3.900	460	430	53
P	ppm	860	700	1.500	2.500	3.900	-	9.000 b	138.000
Pb	ppm	17	20	80	900	1400	100	152 h	50
Rb	ppm	110	140	110	17	-	16	-	
Sb	ppm	0,2	1,5	1	40	-	17d	-	7
Sc	ppm	14	13	19	10	-	-	-	11
Se	ppm	0,14	0,6	0,2	0,6	-	2,6	-	4,6
Si	%	30	27,5	25	7,7	2,2	10,8	6,1	5,6
Sn	ppm	3,3	3	4	2	-	0,6	-	3
Sr	ppm	350	170	180	830	1.200	351	-	750
Th	ppm	11	12	13	30		2,4	-	6,5
Ti	ppm	3.300	4.600	4.600	6.700	7.700	-	240	640
U	ppm	2,8	2,7	2,6	5	-	4,2	22 f	120
V	ppm	140	130	120	500	500	-	450	100
W	ppm	1,3	1,8	4	100	-	-	-	-
Y	ppm	22	26	40	150	190	128	-	260
Yb	ppm	2	2,8	3,82	20	24	13	5,7	13
Zn	ppm	67	95	170	1.200	540	470	380	200
Zr	ppm	170	160	150	560		225		70

Izvori podataka: x = [102]; y=[103]; z=[104]; b=[105]; d=[106]; h=[107]; hd=[108]; f=[101]; REE = Retki elementi = [46, 109].

## **7. KVALITET MORSKE SREDINE**

Priobalna područja pružaju značajne prednosti za ljude koji žive na tim obalama u smislu ekonomskih resursa i hrane. Istovremeno, ljudske aktivnosti mogu da imaju značajne negativne uticaje na zdravlje ekosistema i održivost morskih resursa. Stoga je kontrola priobalja i kvaliteta morske sredine neophodna da predvidi i prati posledice ljudskih aktivnosti na morski i primorski ekosistem, jer različiti zagađivači dovode kako do trenutne, tako i do dugoročne štete u priobalnim i morskim ekosistemima [110].

Poremećaji izazvani ljudskim aktivnostima u morskoj sredini imaju različite forme i realno najveći efekat imaju u priobalnom pojasu [111]. Morska voda i sedimenti u takvim oblastima su na udaru industrijskih i otpadnih voda sa priobalja i podležni su promeni kvaliteta [112]. Zagađivači su obično uvedeni u morsku sredinu iz više različitih antropogenih izvora [113]. Kada ovakvi zagađivači jednom uđu u površinske vode brzo se absorbuju na suspendovani sediment i organsku materiju i tako se talože iz vodenog stuba na morsko dno [114, 115, 116]. Dakle, sve je neophodniji razvoj novih rešenja i pravila u borbi protiv zagađenja mora.

Sedimenti igraju značajnu ulogu u definisanju glavnih hemijskih, fizičkih i bioloških osobina vodene sredine. Sedimenti mogu biti izvor ili taložište za nutrijente, metale u tragovima, organski materijal, koji direktno utiču na veliki broj hemijskih reakcija. Vrlo je pogodno i to što stanje sedimenata može da dokumentuje istoriju i prošle događaje i omogućiti rekonstrukciju ukupnog stanja okoline [100].

### **7.1. Kontaminacija sedimenata**

Zagađenje mora teškim metalima pod uticajem antropogenog faktora, značajno je poraslo u poslednjih nekoliko decenija. Ovi zagađivači teže da se akumuliraju u sedimentima. Kao rezultat pomenutog, morska sredina u blizini luka ili drugih industrijalizovanih delova obale, koji imaju stalni ulaz metala, ima visoko kontaminirane sedimente.

Sedimenti predstavljaju stanište mnogih vodenih organizama, a takođe i ležište velikog dela hemijskih supstanci koje se talože i istovremeno rastvaraju u vodeni stub iznad sedimenta u zavisnosti od njihovih hemijskih ravnoteža za date uslove. U vodenim sredinama veliki deo

hemikalija i otpadnih materija koje unosi čovek, uključujući toksične organske i neorganske zagađivače, na kraju se akumuliraju u sedimentima. Koncentracije kontaminanata u sedimentima mogu biti nekoliko puta veće u odnosu na one u vodenom stubu iznad njih. Deo zagađivača, kao i hemijska jedinjenja iz sedimenata koji mogu dospeti u vodu, zavisi od mnogo faktora, uključujući njihovu rastvorljivost, pH, redoks reakcije, afinitet za sedimentni i rastvoreni organski ugljenik, veličinu čestica sedimenta, mineralni sastav sedimenata (oksidi Fe, Mg i Al) itd. Neka hemijska jedinjenja, tj. zagađivači jako su vezana za sedimente, i ova jedinjenja ipak mogu biti dostupna živom svetu [117].

Bioakumulacijski lanac ishrane obično je povezan sa zagađivačima koji su u sastavu sedimenata. Na primer, kod bentosnih organizama koji žive na dnu vodenih sistema i imaju direktan kontakt sa sedimentom, nivo zagađenosti u sedimentu može imati veći uticaj na njihov opstanak nego na nivo zagađenosti u vodenom stubu [118]. Sedimenti su takođe dobro skladište za jone metala koji kao zagađivači dopiru u morsku sredinu. U vodenim sredinama, mnogi teški metali se transportuju uglavnom u kombinaciji sa česticama, uključujući toksične organske i neorganske materije, i samim tim, visoka koncentracija teških metala je često otkrivena u sedimentima [119 -122]. Kontaminirani sedimenti su ključni pokazatelji zagađenja vodene sredine [8]. Teški metali i različiti hemijski elementi koji se nalaze u sedimentima kao zagađivači, mogu biti oslobođeni u vodeni stub, tako da sedimenti mogu biti važni izvori zagađenja vodenog stuba [14, 123] i time postaju sekundarni izvor zagađenja teškim metalima [124].

Poznato je da se površinski sedimenti ponašaju kao rezervoar za teške metale koji su uvedeni u mora i okeane ulivanjem reka i usled suvih i vlažnih atmosferskih padavina [125]. Ovi zagađivači se i direktno ispuštaju od strane različitih industrijskih i komunalnih postrojenja, a drugi dolaze iz oticanja vezanog za ljudske i poljoprivredne aktivnosti, a neki su rezultat istorijskog zagađenja [12, 124]. Tako kontaminirani sedimenti mogu ugroziti živi svet u morskoj sredini. Neke vrste toksičnih sedimenata ubijaju bentosne organizme, a time smanjuju hranu na raspolaganju preostalim organizmima u lancu ishrane, kao što su na primer ribe. Neki zagađivači iz sedimenta su preuzeti od strane bentoskih organizama u procesu bioakumulacije. Kada se drugi organizmi hrane ovim kontaminiranim organizmima, toksini se tako akumuliraju i ulaze u lanac ishrane i povećavaju koncentracije u procesu poznatom kao bio-akumulacija. Kao rezultat

toga, školjke i ribe, a zatim i morski sisari mogu da akumuliraju visoke koncentracije toksičnih elemenata [124].

Kontaminirani sedimenti ne ostaju uvek na dnu. Sve što uzburka vodu, kao što su talasi i morske struje, može ponovo suspendovati sedimente. Ponovna suspenzija može značiti da svi organizmi u vodi, a ne samo oni koji žive na dnu, mogu biti direktno izloženi zagađivačima. U kojem će obliku i količini element biti u vodi, sedimentu ili hrani, određuje stepen njegove akumulacije [126].

Sedimenti igraju značajnu ulogu u definisanju glavnih hemijskih, fizičkih i bioloških osobina vodene sredine. Sedimenti mogu biti izvor ili taložište za nutrijente, metale u tragovima, organski materijal itd. Koncentracije kontaminanata u sedimentima mogu biti nekoliko puta veće nego u vodenom stubu iznad njih [100, 127, 128]. Kontaminirani sedimenti mogu biti direktno toksični za vodeni svet ili mogu biti izvor bioakumulacije zagađivača u lancu ishrane [100]. Vrlo je bitno to što stanje sedimenata može da dokumentuje istoriju i prošle događaje i omogućiti rekonstrukciju ukupnog stanja okoline [100].

Deo zagađivača i hemijskih jedinjenja iz sedimenata može dospeti u vodeni stub, i to zavisi od mnogo faktora, uključujući njihovu rastvorljivost, pH, redoks reakcije, afinitet za sedimentni i rastvoreni organski ugljenik, veličinu zrna sedimenta, mineralni sastav sedimenata (oksidi Fe, Mg i Al) itd. Koncentracije teških metala u sedimentima obično prevazilaze one u vodenom okruženju tri do pet puta. Utvrđeno je da koncentracije i biodostupnost metala u sedimentima zavise od više različitih procesa koji uključuju:

- mobilizaciju metala u intersticijalnu vodu i njihovu hemijsku specijaciju;
- transformaciju metala kao što su As, Hg, Pb i Sn;
- kontrolu glavnih sastojaka sedimenata (npr. oksida gvožđa i organske materije) za koje su metali često vezani;
- takmičenje između metala iz sedimenata (npr. Cu i Ag, Zn i Cd) pri akumulaciji u različite delove morskih organizama; i
- uticaja saliniteta, oksido-redukcionih procesa ili pH na ove procese.

## 7.2. Procena zagađenja morskih sedimenata

Studija morskih sedimenata pruža korisne informacije o zagađenju morske sredine u morskim i geohemijskim istraživanjima kao i istraživanjima zaštite životne sredine [11]. Urbani razvoj i industrijske aktivnosti doprinose sve većem zagađenju morske sredine i direktno utiču na priobalne sisteme u kojima se zagađivači često deponuju [129, 130]. Rastuća bojazan o potencijalnim efektima toksičnosti sedimenta na morsku faunu i floru, tj. po životnu sredinu mora, usled zagađenja nagomilanih u sedimentima izazvala je porast istraživanja kvaliteta morskih sedimenata [11, 131].

Cilj i priroda monitoringa sedimenta i biote razlikuje se od monitoringa vode. Monitoring sedimenta i procena njegovog kvaliteta najčešće se sprovodi u cilju određivanja u kojoj meri je sediment rezervoar i sekundarni izvor kontaminanata u vodenom stubu iznad sedimenta.

Procena kvaliteta sedimenata često je ograničena na hemijsku karakterizaciju. Uglavnom, samo određivanje polutanata i njihovih koncentracija ne može da pruži dovoljno informacija da bi se adekvatno odredili eventualni suprotni efekti ili interakcije između polutanata ili odredila vremenska zavisnost dostupnosti ovih materijala akvatičnim organizmima. Pošto nije dovoljno dobro shvaćena veza između koncentracije kontaminanata u sedimentima i njihova biodostupnost, ispitivanje efekata zagađenja sedimenata na vodene organizme zahteva vremenski određeno kontrolisanje kvaliteta sedimenata i bioakumulacione testove.

Kvalitet sedimenta u smislu njegove ekološke valjanosti procenjuje se na osnovu rezultata sadržaja teških metala koji se odnose na uzorke površinskog sedimenta (0-2 cm) i za frakciju sedimenta veličine zrna  $< 63 \mu\text{m}$ , upoređujući ih sa kanadskim kriterijumima kvaliteta propisanim u Vodiču za kvalitet sedimenta u cilju zaštite vodenog sveta [132]. Kanadski standardi definišu tri opsega hemijske koncentracije u odnosu na biološke efekte: ispod ISQG nivoa, između ISQG (teorijski moguća vrednost uticaja) i PEL (empirijski verovatna vrednost uticaja) nivoa i iznad PEL nivoa, koji ukazuju na retko, povremeno i učestalo negativno biološko dejstvo površinskog sedimenta na živi svet.

### 7.3. Procesi koji utiču na biodostupnost

Pri promeni uslova sredine (pH, redoks potencijal) oksidativna remobilizacija-povećanje redoks potencijala, dovešće do rastvaranja sulfida metala i njihovog oslobađanja u poru vodu u intersticijalnom prostoru između čestica sedimenta. Ova promena nije postepena i dešava se naglo. Hemijska mobilizacija polutanata iz sedimenta je kompleksan nelinearan proces koji se ne može opisati kvantitativnim modelima. Metode za procenu biodostupnosti metala često precenjaju stvarnu biodostupnost zbog promene pH vrednosti i oksido-redukcionog potencijala tokom manipulacije uzorcima i ekstrakcije u odnosu na uslove u akvatičnoj sredini, što može u izvesnoj meri da promeni prvobitni način vezivanja metala [133].

Toksičnost sedimenata može se definisati kao ekološka i biološka promena izazvana kontaminiranjem sedimenata [134]. Čak i kada se koncentracije kontaminanata mogu precizno izmeriti (kao što je slučaj kod merenja koncentracija metalnih jona), hemijske analize ne daju informaciju o njihovoj biodostupnosti ili o mogućnosti loših efekata zagađenja [135]. Pojedini zagađivači su manje biodostupni od drugih [100, 136]. Na primer, mnogi metali vezani su za sedimente ili čestice u vodi u takvim količinama da su inertni u delovanju na živi svet. Prema tome, određeni visoki izmereni nivoi nekih metala, čak veoma zabrinjavajući, mogu biti od minimalnog uticaja na živi svet. Za razliku od toga, neka druga jedinjenja (hloro-fenoli) mogu biti prisutna u relativno malim koncentracijama, a mogu imati veliki uticaj na prisutne organizme. Iz navedenog sledi zaključak da merenje samo ukupnih različitih hemijskih materija nije dovoljno da bi se odredilo potencijalno štetno zagađenje [100, 137].

Na primer, kao uzrok visokog nivoa metala u sedimentima turske obale [138, 139] naveden je prirodni ulaz sa kopna sa manjim uticajem ljudske aktivnosti. Glavni izvori Pb, Zn, Cu i Hg, u ovom delu sveta, su produkti erozije mineralizovanih zona u drenažnim basenima reka. Najverovatniji izvor velikog sadržaja Cu, Ni i Cr su stene vulkanskog porekla, dok u slučaju obale Koreje [140] u sedimentima je uočen visok nivo Cd, Cu, Pb i Zn, a kao najznačajniji izvori visokog sadržaja ovih metala navedeni su brodovi i industrijska aktivnost.

#### 7.4. Izvori teških metala, dostupnost i toksičnost

Metali su prirodni konstituenti stena, sedimentata, zemljišta i vode [141]. Međutim teški metali u sedimentima ne dolaze samo iz prirodnih izvora, već i usled antropogenih aktivnosti itd [123]. Da bi metali bili obilni po svojoj prirodi i lako dostupni kao rastvorljive vrste u morskoj sredini, moraju biti sa atomskim brojevima ispod 40, od kojih su neki praktično nedostupni zbog niske rastvorljivosti njihovih hidroksida. Gledano sa stanovišta zagađenja životne sredine, metali se mogu klasifikovati prema tri kriterijuma [142]:

- nekritični (Na, Mg, Fe, K, Ca, Al, Sr, Li, Rb);
- otrovni ali vrlo nerastvorljivi i veoma retki (Ti, Hf, Zr, W, Ta, Ga, La, Os, Ir, Ru, Ba, Rh); i
- veoma otrovni i relativno pristupačni (Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Cr, As, Se, Te, Ag, Cd, Hg, Tl, Pb, Sb, Bi).

Teški metali se prirodno javljaju jer su komponente litosfere i otpušteni su u životnu sredinu preko vulkanskih stena i atmosferskih uticaja [10]. Međutim, veliko oslobađanje teških metala u vodenoj sredini je često rezultat uticaja čoveka [15, 143, 144]. Priobalni regioni su neke od najosetljivijih sredina jer su podložni sve većem uticaju čoveka [145] povećanjem urbanizacije, industrijskog razvoja, i rekreativnih aktivnosti. Komunalne otpadne vode, kanalizacioni mulj i vode iz odlagališta čvrstog otpada su očigledni izvor teških metala u rekama, ušćima i priobalnim vodama [143]. Procenat ukupnog ulaza antropogenih metala u vodama i sedimentima u blizini morske obale pored gradskih i industrijskih centara raste i usled sagorevanja fosilnih goriva. Drugi izvori su pristaništa, luke i marine, kao i rekreativne, komercijalne i povremeno, vojne plovidbene i aktivnosti brodogradnje [15]. Do napretka u dobijanju informacija o distribuciji i koncentraciji metala u tragovima u morskoj sredini je došlo od sredine 1970-ih godina upravo sa naglim razvojem instrumentalnih analitičkih metoda za analizu ovih elemenata u niskim koncentracijama [143, 146, 147].

#### 7.4.1. Raspodela teških metala u sedimentima

Podeljeno ponašanje teških metala je takvo da oni imaju tendenciju da se akumuliraju u sedimentima do nivoa koji su nekoliko redova veličine veći nego u okolnoj vodi [15]. Dalje, njihove stope taloženja su uglavnom u vezi sa njihovim stopama ulaza u okolne vode [148]. Analiza teških metala u sedimentima omogućava detekciju supstanci koje mogu biti odsutne ili u niskim koncentracijama u vodenom stubu, a njihova distribucija u primorskim sedimentima predstavlja evidenciju o prostornoj i vremenskoj istoriji zagađenja u određenoj oblasti ili ekosistemu [149].

Stoga je hemijska analiza sedimenata veoma važna sa aspekta zagađenja životne sredine, jer sediment koncentriše metale iz vodenih sistema, i predstavlja odgovarajući medijum za praćenje zagađenja životne sredine [9, 15].

Granulometrijski sastav sedimenta je vrlo važan pokazatelj svojstva sedimenta [150 - 152]. On govori o udelu čestica različitog odnosa u posmatranom sedimentu, a to znači o procentualnom sadržaju šljunka, peska i gline [153]. Poznavanjem granulometrijskog sastava sedimenta mogu se oceniti njegova fizička i hemijska svojstva. Granulometrijski sastav određuje procenat čestica određenog odnosa u uzorku sedimenta [152]. Distribucija veličine zrna određuje se mokrim sejanjem kroz sita različite veličine i to: mulj + glina (<63  $\mu\text{m}$ ), pesak (63-2000  $\mu\text{m}$ ) i šljunak (>2000  $\mu\text{m}$ ) [152]. Frakcija sedimenta < 2000  $\mu\text{m}$  stavlja se u tamno obojenu polietilensku kesu i zamrzava. Koncentracija teških metala i organskog ugljenika uvek se određuje u ovoj frakciji [154].

Sadržaj teških metala zavisi i od tipa sedimenta. U fino zrnastom sedimentu veće su koncentracije teških metala u odnosu na peskovite frakcije sedimenta. Ovo ukazuje da je više teških metala vezano za mulj i glinu u odnosu na peskoviti sediment [152, 155]. Ranija istraživanja pokazala su da je glina najvažnija podloga vezivanja teških metala i koncentracije metala imaju tendenciju da se povećavaju i do dva puta više u sedimentima peska prema mulju, dok je povećanje koncentracije metala od mulja ka glini u proseku i do četiri puta u zalivima na ušću reke u more [151, 156].

Adsorpcija metala se povećava u nizu pesak < mulj < glina zbog povećanja površine sedimentnih čestica, mineralnih i organskih materija kako se sadržaj veličine čestica smanjuje od peska ka glini. Ovaj trend da se više metala akumulira u sitnozrnastim frakcijama sedimenata,



nije univerzalan za sve metale i može varirati između metala. Metali kao što su Cu, Zn, Mn i Fe imaju povećane vrednosti finijih čestica sedimenta, dok Cr ima tendenciju opadanja. Za razliku od njih Pb ne pokazuje značajne promene u odnosu na veličinu zrna [155].

## **7.5. Zagađenje sedimenata teškim metalima**

Sedimenti imaju korisnu ulogu u proceni kontaminacije vodenih sredina teškim metalima [63]. Pod određenim uslovima, metalni joni koji se nalaze vezani u sedimentu mogu biti otpušteni u vodeni stub i na taj način sedimenti mogu biti i važan izvor zagađenja vodene sredine metalima [14]. Sediment istovremeno služi i kao rezervoar za metalne jone, i samim tim, zaslužuje posebnu pažnju u planiranju i projektovanju istraživačkih studija zagađenja morske sredine. Teški metali, kao što su Cd, Hg, Pb, Cu i Zn, smatraju se ozbiljnim morskim zagađivačima zbog njihove toksičnosti, tendencije da se ugrade u lance ishrane, i sposobnosti da ostanu u datom okruženju u dužem vremenskom periodu [16].

Koncentracija teških metala u sedimentima može biti pod uticajem varijacija u svojoj teksturi, sastavu, reakcijama redukcije/oksidacije, adsorpcije/desorpcije, i fizičkog transporta [157]. Potencijalno, toksična jedinjenja, naročito teški metali, se apsorbuju na mineralnim ili organskim česticama ili na njihovim organskim i neorganskim oblicima [158, 159]. Teški metali se transportuju ili kao rastvoreni joni u vodi ili kao sastavni deo suspendovanih materija. Oni mogu da ostanu kao rastvorni joni u morskoj vodi ili suspenziji i istaložiti se na dno ili mogu biti apsorbirani od strane morskih organizama [160]. Studije o raspodeli metala u tragovima u sedimentima i drugim morskim medijima su od velikog značaja u kontekstu procene zagađenja morske sredine [161].

### **7.5.1. Tekstura sedimenta**

Koncentracija metala morskih sedimenata određena je ne samo unosom metala već i karakteristikama sedimenta. Distribucija veličine zrna utiče na koncentracije metala u tragovima u morskim sedimentima [162]. Generalno, metali u tragovima su uglavnom koncentrisani u mulj/glina frakciji sedimenta, koja se sastoji od čestica veličine zrna  $<0,063$  mm. Obogaćivanje

mulj/glina frakcije antropogenim metalima u tragovima je zahvaljujući velikom procentu površinskog sedimenta pod ovom frakcijom i jakim adsorptivnim sposobnostima od strane minerala gline [163]. Frakcija sedimenta sa sitnim česticama ima veliki potencijal apsorpcije jer sediment ima veliku površinu i sadrži velike količine intersticijalne vode [164].

Funkcija gline, koja je od značaja u vezi sa metalima u tragovima, ima sposobnost da apsorbuje jone metala po svojoj spoljašnoj površini od strane hidroksilnih grupa [10]. Površina gline može biti i negativno naelektrisana što je od ključnog značaja za pružanje potencijalne lokacije apsorpcije metalnih jona [10]. Minerali gline imaju veliki odnos površina-zapremina i mogu apsorbovati metalne jone u okvirima svoje kristalne rešetke [164].

Luoma je međutim, utvrdio da je odnos koncentracije metala i raspodele veličine zrna ponekad komplikovan. Na primer, mulj/glina veličine čestica u morskom sedimentu su obično agregati i čestice agregata koje mogu zakomplikovati odnos koncentracije metala i površine. Drugi potencijalni faktor koji može uticati na taj odnos su fizički i hemijski procesi koji mogu uticati na stepen akumulacije metal-reaktivnih komponenti na površini sedimenta [162].

#### 7.5.2. Sedimentni sastav

Jedna od najvažnijih karakteristika sedimenata je koncentracija metal-reaktivnih komponenti sedimenata. Koncentracije važnih metal-reaktivnih komponenti sedimenata mogu varirati između estuarskih i morskih okruženja [162] i povećavaju se kako tekstura sedimenta postaje finija. Komponente sedimenata sadrže mnoge faze koje snažno adsorbuju metale poput amorfni oksida gvožđa, Mn oksida i polarne organske materije [165]. Priroda Fe oksida, organskih materijala, ili Mn oksida određuje gustinu mesta za komponente sedimenata, a relativne koncentracije Fe, Mn i organskih materija određuju ukupne razlike u gustini mesta vezivanja ili intenzitete vezivanja [162].

Hidrirani oksid amorfno gvožđa ima veliku površinu po jedinici težine. Zbog ove činjenice on može biti važan medij za adsorpciju metala u tragovima. Amorfna koncentracija Mn oksida je niža od Fe oksida, mada njegove brze izmene između redukovanih i oksidisanih oblika mangana, kao i između sedimenata i vode, znače da je važan u mobilizaciji metala u tragovima od strane sedimenata [166].

### 7.5.3. Redoks reakcije

Biološka oksidacija metaboličkih oblika organskog ugljenika je prepoznata kao najvažniji faktor u ranoj dijagenezi [166]. U površinskim sedimentima, organska materija je dekomponovana organizmima u prisustvu kiseonika. U finijim sedimentima kao što je glina, sa izuzetkom grubih sedimenata i drugih visoko energetskih oblasti gde postoji brzi prenos oksigenisane vode, ovo razlaganje brzo iskoristi kiseonik u sedimentu. Dekompozicija se događa brže od stope difuzije kiseonika u sedimentu i, kao rezultat toga, većina sedimenta je anaerobna odmah ispod površine [165]. Razgradnja prinosa organskih materija pod anoksičnim uslovima koristi alternativne elektron akceptore za kiseonik, kao što su nitrati, Mn i Fe oksidi i sulfati za oksidaciju organskog ugljenika.

Ova oksidacija, zajedno sa rezultujućim anoksičnim uslovima, stvara velike izmene na formi Fe, Mn i S, koje su važne za vezivanje metala u tragovima u sedimentu [166]. Na primer, kada se u ovom procesu koristi sulfat, sulfid se proizvodi i teški metali reaguju sa sulfidom i proizvode rastvorljive taloge. Sulfid takođe reaguje sa Fe tako da se formira crni fero sulfid i pirit. Tako se dobijaju površinski sedimenti sa karakterističnom crnom i sivom bojom [165].

### 7.5.4. Adsorpcija/desorpcija

Oslobađanje metala iz kiseoničkih sedimenata se događa sa povećanjem saliniteta ili dolazi do promene stanja redukcije/oksidacije zbog visoke jonske jačine morske vode i potencijalne konkurencije za mesta vezivanja sa Ca i Mg [162]. Tok kiseonika iz vode do sedimenta je pod kontrolom reakcije na graničnoj površini, stoga trošenje kiseonika posledično ograničava oslobađanje metala u vodi. Stepem gubitka metala iz kiseoničkih sedimenata može se smanjiti readsorpcijom da se istalože Fe i Mn oksidi.

Uklanjanje metala iz estuarskih sedimenata može doći zbog desorpcije metala iz čestica ka rastvoru kada se mešaju slatkovodna i morska voda i to je pokazano u laboratorijskim eksperimentima [162]. Ipak, readsorpcija se odvija između slatkovodne/slane vode granica u estuarima zbog formiranja novih čestica, povećanja zamućenosti, povećanja pH i pojave složenih recirkulacionih obrazaca [166]. Navedeni procesi nisu samo podstaknuti redoks i pH promenama

životne sredine nego i metabolizmom ugljenika iz organske materije, promjenama uslova životne sredine koje su izazvane bioturbacijom (blato i pesak) ili talasima (pesak) i irigacijom sedimenta.

#### 7.5.5. Fizički transport

Poznato je da tip i dinamika sedimenta utiču na koncentraciju i sudbinu zagađivača. U primorskim sredinama sa niskom hidrodinamičkom energijom, fine čestice imaju tendenciju da budu zarobljene, dok u oblastima gde je hidrodinamička energija visoka, fine čestice nastavljaju svoje kretanje. Postoje tri glavne zone koje se mogu razlikovati na osnovu tri vrste procesa [165, 166,]:

1. područja akumulacije (taloženja). Ovo je mesto gde se stalno deponuju fini materijali. Talasi i energije struja su veoma niske u ovoj oblasti;
2. područja transporta. Ovo je mesto gde se fini materijali diskontinualno deponuju; i
3. oblasti erozije. Ovde ima malo taloženja finih materijala. Talasi i / ili energije struja su visoke u ovoj oblasti.

Za mnoge metale srednja sudbina je deponovanje u oblasti u kojoj se najfinije čestice sedimenata uglavnom akumuliraju [162]. Krajnja sudbina teških metala je pokop imajući u vidu da metali ne mogu da se pokvare. Kada su pokopani, teški metali postaju imobilisani kao nerastvorljivi sulfidni talozi zbog raspadanja organskih materijala (uginulih životinja, biljnog materijala) [165].

#### 7.5.6. Sadržaj organske materije u površinskom sedimentu

Organske materije u sedimentu potiču od biljnih i životinjskih ostataka. One uglavnom postoje u čestičnoj formi i igraju veliku ulogu u transformacijama teških metala. U akvatičnim sistemima organska materija se sastoji u najvećoj meri od huminskih i fulvinskih kiselina. Kompleksacija metala sa organskim materijama je jedna od najvažnijih reakcija prema kojoj se određuje biodostupnost metala [167].

Sadržaj organske materije se smanjuje sa povećanjem dubine [166].

Generalno, sadržaj organske materije sedimenata se povećava kako tekstura sedimenta postaje finija [144]. Organska materija ima izobilje negativno naelektrisanih lokacija koje

privlače i lepe teške metale i stoga sedimenti koji sadrže visok nivo organske materije imaju tendenciju da zadrže veće koncentracije teških metala u odnosu na one sa niskim sadržajem organske materije.

U okviru vodenih ekosistema, sedimenti imaju važnu funkciju kao efikasna prirodna „zamka” za različite supstance (uključujući zagađivače), a takođe i kao prirodni regulator procesa koji se dešavaju unutar morskog dna. Oni mogu skladištiti velike količine organske materije i uticati na sadržaj kiseonika u vodi na dnu. Sedimenti takođe predstavljaju izvor nutrienata za vodeni stub iznad njih što dovodi do bentosno-pelagične sprege i utiče na primarnu produktivnost [168].

Prisustvo organskih materija može potencijalno povećati koncentracije metala u sedimentu apsorpcijom metala iz okolne životne sredine na organskoj materiji [164]. Takođe uginuli organizmi mogu unositi teške metale u sedimente, ili uzimanjem od samih organizma koji su sorbovani na organizmu pre ili posle uginuća [10] što direktno doprinosi nivou metala u sedimentima. Organska jedinjenja koja sadrže jone metala takođe mogu biti sorbovana na Fe-Mn oksidima.

Organske materije mogu uticati na rastvaranje metalnih vrsta stvaranjem kompleksa metalnih jona, ali takođe mogu da apsorbuju metalne jone iz vodenog stuba i talože ih na površinu sedimenta. Istovremeno razlaganje organskog materijala proizvodi organske ligande koji mogu ekstrahovati metalne jone iz sedimenta i na taj način mogu da mobilišu metale povećavajući njihovu koncentraciju u vodenom stubu.

Ugljenik i azot su dve glavne komponente organske materije. Sadržaj organskog ugljenika u površinskim sedimentima zavisi od niza faktora, kao što su sedimentološke karakteristike, stopa degradacije mikroba, produktivnost vodenog stuba i ulaza sa kopna. Organska materija biljnog porekla ima pretežno niži sadržaj azota, a time i veći C:N odnos. Visoki C:N odnosi morskih sedimenata ukazuju na doprinos terigene organske materije [169, 170]. Fitoplankton je bogat jedinjenjima azota i niski C:N odnosi sedimenata ukazuju na dominaciju morske organske materije [170, 171].

Skoro svi ekosistemi morske obale imaju kompleksne strukturne i dinamičke karakteristike koje se mogu menjati pod prirodnim i pod antropogenim uticajima. Bokokotorski zaliv zbog svoje fiziografije i slabe razmene vode sa otvorenim morem, ima ograničenu disperziju elemenata u poređenju sa oblastima otvorenog mora. Jedan od ciljeva ovog rada je da

se ispituju distribucija i međusobni odnosi organske materije i sadržaji karbonata, sadržaji oksida i ostalih elemenata (makro, mikro i retkih elemenata) u površinskim sedimentima Bokotorskog zaliva. Iz tih razloga, proučavanje sadržaja organske materije i karbonata u površinskom sedimentu zaliva, kao i njihovo poreklo, važne su komponente za razumevanje uslova životne sredine ekosistema zaliva, kao i za geohemijsku raspodelu ispitivanih elemenata zaliva.

#### 7.5.7. Sadržaj karbonata u površinskom sedimentu

Karbonati su, pored organskih materija, oksida gvožđa i mangana, sulfida i porne vode, sastavni deo sedimenata, koji predstavljaju mešavinu zemlje i vode, koja se transportuje i taloži u akvatičnoj sredini. Oni se mineraloški dele na: kalcit, aragonit, dolomit, magnezit, siderit i ostale [167]. Ukupan sadržaj karbonata je svakako najvažniji činilac i jedan od faktora ravnoteže sistema u morskoj sredini. On igra važnu ulogu u izgradnji ljuski kod svih vrsta morskih organizama [172].

Sadržaj ovih konstituenata sedimenta (fizičke karakteristike), kao i pH, oksido-redukциони uslovi sredine, gustina, salinitet vodnog tela (hemijske karakteristike) utiču na interakciju između čestica sedimenta i teških metala, a time i na njihovu dostupnost organizmima odnosno na toksičnost [173].

Metali u prisustvu karbonata u sedimentu grade frakciju (na primer  $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , malahit) iz koje se mogu lako mobilisati. Dodatno, sediment sa visokim sadržajem karbonata pokazuje visok puferski kapacitet, pa je sniženje pH vrednosti ovakvih sedimenata sporije [174].

Povećanje sadržaja karbonata u sedimentu se može pripisati uticaju vodenih biljaka i fitoplanktona koji se primenjuju za izvlačenje  $\text{CO}_2$ , i na taj način dolazi do taloženja karbonata sa povećanjem pH. Distribucija karbonata je funkcija hidrodinamičkih režima i veličine fizičke energije koji utiču na stepen raspada skeletnih materijala i njihovu kasniju preraspodelu. Generalno, sadržaj karbonata zavisi od vrste sedimenata [172].

Faktori koji kontrolišu izvore, mineralogiju, i dijageneze karbonata u ovim sredinama su veoma različiti [175].

Skoro svi morski sedimenti bogati karbonatima se sastoje od kalcita sa niskim sadržajem magnezijuma (99%  $\text{CaCO}_3$ ). Ovaj materijal je prvenstveno dobijen iz pelagičnih skeletnih organizama. Prirodna organska materija može snažno da inhibira taloženje  $\text{CaCO}_3$  [175].

## 7.6. Opšte karakteristike sedimenta Jadranskog mora i Bokotorskog zaliva

Jadransko more je zaliv Mediterana. Jadran je sa ostalim delom mediteranskog bazena povezan Otrantskim vratima širine oko 72 km i dubine oko 741 m. Jadransko more deli se na severni, srednji i južni deo. Dužina Jadranskog mora iznosi 783 km, prosečna širina 248 km, kod Bara 355 km, prosečna dubina 239 m, a površina 138595 km<sup>2</sup>, što je oko 4,6% od ukupne površine Mediterana. Zapremina je oko 34.977 km<sup>3</sup>. Površina južnog Jadrana je 57.000 km<sup>2</sup>, zapremina 28.182 km<sup>3</sup> a prosečna dubina 449 m.

Jadran je plitko more. Idući od severozapada prema jugoistoku, dubina Jadranskog mora se lagano povećava. U Tršćanskom zalivu, najveća dubina je 25 m a prosečna dubina celog severnog Jadrana je oko 50 m. Prosečna dubina srednjeg dela je oko 200 m (najveća je na području Jabučke kotline 273 m) [176]. Najveća dubina Jadrana je na području južnojadranske kotline i iznosi 1.228 m. Srednja dubina celog Jadrana je 251 m.

Morsko dno jadranskog šelfa (priobalnog podvodnog dela) prekriveno je sedimentima različite strukture i mineraloško-petrografskog sastava. S obzirom na fizičku strukturu i različite strukture morskog dna, razlikujemo hridinasto (kamenito), šljunkovito, ljuštorno, peskovito i muljevito dno. Najveću površinu jadranskog šelfa prekrivaju muljeviti i peskoviti sedimenti. Peskoviti sedimenti se formiraju u priobalnom području i u plićim delovima jadranskog šelfa, a sastoje se od zrnaca peska terigenog i biogenog porekla, maksimalnog promera 2 mm, što uslovljava njegovu rastresitu konzistenciju. Muljeviti sedimenti, koje formiraju čestice manje od 0,01 mm, prekrivaju najveći deo jadranskog bazena. Ti se sedimenti formiraju tamo gde nema znatnijeg gibanja morske vode. Oni prekrivaju gotovo celo područje južnog i veći deo srednjeg Jadrana, zatim kanalsko područje severiostočnog Jadrana, Tršćanski zaliv i uski pojas uz severozapadnu obalu Italije. Peskoviti sedimenti prekrivaju najveći deo severnog Jadrana, manji deo srednjeg i samo neka ograničena područja južnog Jadrana. Prema tome, severni Jadran karakterišu peskoviti, a južni Jadran muljeviti sedimenti, dok je srednji Jadran prelazno područje [83].

Obala Grne Gore izgrađena je od stena različite otpornosti (fliš, krečnjaci i dolomiti) te je ovde veoma izražena selektivna abrazija [177]. Obala je uglavnom stenovita, sa klifovima i potkapinama, isprekidana brojnim prirodnim pešćanim i šljunkovitim plažama. Na osnovu

fizičkih kriterijuma obala se može podeliti na tri glavna dela: Bokokotorski zaliv, rivijera Budve (srednji deo) i Barsko-Ulculjski deo [178]. Dužina crnogorske obale je oko 300 km, od čega 105,7 km pripada Bokokotorskom zalivu a 11 km su ostrva.

Prema istraživanjima Lepetića [179] na morskom dnu u Kotorskom i Risanskom zalivu uglavnom je zastupljena glina, u Tivatskom zalivu je osim gline prisutna i glinasta-ilovača i glinasto-ilovasti pesak, dok je u Hercegnovskom zalivu morsko dno prekriveno glinom, ilovastom glinom, peskom i glinastim peskom. Centralne delove zaliva prekriva fini terigeni mulj [180]. Podvodni grebeni nalaze se u priobalnom pojasu unutrašnjeg dela Bokokotorskog zaliva (dno je peskovito i muljevito), kao i na ulazu u zaliv i u tesnacu Verige (terigeni mulj). Srednji deo crnogorske obale karakterišu peščane plaže, koje su duge od nekoliko stotina metara do nekoliko kilometara.

## **7.7. Mikroelementi u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva**

Prva istraživanja o prisutnosti teških metala u sedimentu Bokokotorskog zaliva započinju krajem XX veka. Prema tim istraživanjima koncentracija Mn kretala se od 389-1.046 mg/kg; Fe 12.447-47.117 mg/kg; Cu 22,6-128,2 mg/kg; Zn 43,4-532,4 mg/kg; Co 0-11,6 mg/kg; Ni 42,1-156,8 mg/kg; Pb 0-68,4 mg/kg; Cd 0-2,7 mg/kg; Hg 0,06-0,25 mg/kg i As 1,7- 6,7 mg/kg [181]. Na osnovu ovih rezultata značajne količine teških metala deponovane su u sedimentu Bokokotorskog zaliva.

U sedimentima priobalja Kotora najzastupljeniji su Pb, Cu, Zn, Hg i As, dok je sadržaj Cd najveći u sedimentima Tivatskog i Risanskog zaliva. Tokom istraživanja koja su vršena u jesen 2005 i jesen 2006. godine, dobijeni rezultati pokazali su da postoje značajne razlike u koncentracijama ispitivanih metala na istraživanim lokacijama. Koncentracije elemenata iznosile su: Mn 155 - 497 mg/kg; Fe 1.594 -12.253 mg/kg; Cu 4,7-11,8 mg/kg; Zn 5,1- 46,2 mg/kg; Co 1,0-10,2 mg/kg; Ni 12,7-74,5 mg/kg; Pb 0,1-9,5 mg/kg; Cd 0,05-0,8 mg/kg; Hg 0,01-0,09 mg/kg i As 1,1-19,6 mg/kg [182]. Vrednosti koncentracije ispitivanih mikroelemenata u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva bile su veće u odnosu na pojedine lokacije koje su pod uticajem otvorenog mora [131], što je i logično. Poređenjem vrednosti ispitivanih elemenata površinskog sedimenta Bokokotorskog zaliva, sa literaturnim podacima za crnogorsko primorje, Jadransko



more i druge delove Sredozemnog mora, može se uočiti da su dobijene vrednosti u približno istom intervalu, pa i manje u zalivu, u odnosu na poređena područja [183-191].

Opsežnija istraživanja morskog dna Bokokotorskog zaliva sprovedena su tokom 6 okeanografskih krstarenja u okviru međunarodnog projekta ADRICOSM-STAR [192], u periodu od 2007-2010. godine. Tokom ovih istraživanja, u uzorcima površinskog sedimenta iz 2007. godine (Kotorski, Tivatski, Hercegnovski zaliv i pozicija ispred zaliva) određen je ukupni sadržaj teških metala za frakciju sedimenta < 2 mm. Koncentracije teških metala bile su sledeće, izražene u mg/kg s.m.: Pb (18,2-45,3); Cd (0,27-0,73); Zn (61,4-146); As (15,8-33,0); Cu (20,5-58,6); Ni (162-209); Mn (598,7-1.052,5); Hg (0,36-1,45) i Cr (141,4-548,3), [192].

Maksimalne vrednosti dobijene su na poziciji u Kotorskom zalivu za Pb, Cd, Zn i Mn, dok je najveći udeo Cu, Cr i Hg određen u Tivatskom površinskom sedimentu na poziciji Tivat. Najveći sadržaj As nađen je u sedimentu na samom ulazu u Tivatski zaliv, dok je Hercegnovski zaliv imao najveći sadržaj Ni. Najmanji sadržaji Pb, Cd, Zn, Cu, Mn i Hg izmereni su na poziciji ulaza u zaliv, dok je površinski sediment u Kotorskom zalivu imao najmanji sadržaj As, Ni i Cr od ispitivanih pozicija [192].

Tokom 2008. godine na pozicijama u Bokokotorskom zalivu (Kotorski, Risanski, Tivatski i Hercegnovski zaliv) određen je sastav sedimenta u pogledu sadržaja Cu, Pb, Zn, Ni i Cr. U ovim istraživanjima sediment je analiziran po slojevima sa frekvencijom poduzoraka od 2 cm, za frakciju sedimenta veličine čestica < 63  $\mu$ m, odnosno određena je vertikalana distribucija sedimenta u pogledu sadržaja analiziranih elemenata za prvih 10 cm površinskog sedimenta. Prostorna raspodela udela za površinski sloj sedimenta 0-2 cm ukazuje da je najveći udeo Cu, Pb i Ni na poziciji u Tivatskom zalivu i iznosi 42,8 mg/kg, 41,9 mg/kg i 139,2 mg/kg, respektivno. Najveći udeli Cr (87,0 mg/kg) i Zn (108,0 mg/kg) izmereni su u sedimentu Kotorskog zaliva. Slično, najmanji sadržaj Cu (37,1 mg/kg), Pb (29,1 mg/kg) i Zn (86,0 mg/kg), i imala je pozicija u Hercegnovskom zalivu, odnosno za Ni (120,0 mg/kg) i Cr (71,0 mg/kg) pozicija u Risanskom zalivu, respektivno [192].

Takođe, podaci monitoringa iz 2008. pokazali su da su minimalni sadržaji svih ispitivanih elemenata (Cd, Hg, Cu, Ni, Fe, Mn, Pb, Zn, Cr i As) izmereni u sedimentu referentne pozicije kod poluostrva Luštica, koja je udaljena od antropogenih izvora zagađenja, i iznose: 0,11 mg/kg; 0,05 mg/kg; 12,48 mg/kg; 68,27 mg/kg; 12.200,00 mg/kg; 341,08 mg/kg; 8,97 mg/kg; 34,52 mg/kg, 44,90 mg/kg i 11,08 mg/kg, respektivno [192].

## **EKSPERIMENTALNI DEO**

## 8. MATERIJAL I METODA RADA

### 8.1. Lokacije uzorkovanja površinskog sedimenta

Jadransko more kao najseverniji deo, ali i najveći zaliv Sredozemnog mora sa kojim je povezano preko Otranskih vrata i Jonskog mora, smešteno je između Balkanskog i Apeninskog poluostrva. Posebnu celinu u južnom delu Jadranskog mora čini Bokokotorski zaliv koji trpi snažan uticaj kopna, a smanjen uticaj otvorenog mora. Zaliv je sastavljen iz četiri manja zaliva koji se međusobno nadovezuju (hercegrovski i tivatski čine spoljašnji, dok risanski i kotorski čine unutrašnji deo zaliva), Slika 74. Na Slici 74 prikazane su lokacije uzorkovanja površinskog sedimenta u Bokokotorskom zalivu.



**Slika 74.** Lokacije uzorkovanja: L1. Igalo, L2. Kumbor, L3. Lipci, L4. Dražin vrt, L5. Orahovac, L6. Institut za biologiju mora (IBM), L7. Kotor (centralni deo), L8. Kalaridovo, L9. Ostrvo cvijeća, L10. Obala Đuraševića, L11. Tivatski zaliv (centralni deo), L12. Hercegrovski zaliv (centralni deo).

Površina akvatorije iznosi 87,3 km<sup>2</sup> (0,06% Jadranskog mora), dužina obale 105,7 km, a zapremina vode 2,4·10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>. Maksimalna dubina iznosi 60 m dok je prosečna dubina 40 m. Karakterišu ga izrazite oscilacije hidrografskih svojstava. Velike količine padavina (Crkvice – 5840 mL godišnje) i ogromni priliv vode putem reka i podvodnih izvora, značajno utiču na svojstva morske vode ovog zaliva.

U principu u Bokokotorskom zalivu površinska voda se odliva u more, a sam zaliv ima priliv vode iz dubine, iz podzemnih izvora-vrulja i kraških reka ponornica [1]. Najdublji i najuži deo zaliva je mali Koterski zaliv (širina oko 70 m) okružen visokim planinama, sa najvećom prosečnom količinom padavina u Evropi, a time i sa različitim geofizičkim i antropogenim uticajima u odnosu na preostali deo Bokokotorskog zaliva. Najplići i najširi zaliv je mali Tivatski zaliv sa izraženim antropogenim uticajima [193, 194].

Kao i ostala područja Mediterana i Jadranskog mora, Bokokotorski zaliv je pod velikim uticajem čoveka i aktivnosti koje se odvijaju na njegovim obalama. Jedna od aktivnosti je svakako i proizvodnja akvakulture, koja je doživela brz rast, uglavnom zbog veće potražnje za prehrambenim proizvodima [2]. Intenzivna marikultura može da utiče na kvalitet vode i sedimenta u priobalnim područjima i time ima potencijal da izmeni prirodne koncentracije elemenata u lokalnim sedimentima [3]. Međutim, do sada u ovom polu-zatvorenom zalivu, sediment nije dovoljno istražen.

Karakteristike reljefa Boke Koterske stimulišu razvoj urbanih naselja duž obale, a time u poslednjoj deceniji gajenje školjki postaje komercijalno važna aktivnost za ovo područje. Posebno pogodne zone za farme školjki nalaze se u kotorskom, risanskom i tivatskom zalivu. Mediteranska školjka se uspešno gaji na 16 farmi u zalivu, tako da svaka farma proizvodi od 5 do 30 tona godišnje. Mogući uticaj marikulture na hemijski sastav morskih sedimenata u Bokokotorskom zalivu takođe još nije istražen [17, 193, 194]. Generalno, sediment je znatno više ispitan duž Italijanske Jadranske obale nego duž istočne obale Jadranskog mora [4]. Rezultati ispitivanja sadržaja teških metala u površinskom sedimentu jugoistočnog Jadrana uglavnom su fokusirani na priobalna područja [4, 5, 6, 195], sa izuzetkom istraživanja koje je sproveo Dolenc (1998) [104] ispitujući elemente u površinskom sedimentu na otvorenom moru, uključujući severni, srednji i južni Jadran.

Izabrano je uzorkovanje površinskog sedimenta u zalivu, jer ovaj sloj kontroliše razmenu elemenata između sedimenta i vode, a što može ukazati na eventualno postojanje zagađenja

sedimenta. Ujedno površinski sediment je uziman na različitim dubinama i različitom rastojanju od obale. Uzorci površinskog sedimenta koji su uzorkovani neposredno u blizini farmi školjki bično su bili bliže obali i na manjoj dubini. U Tabeli 11 su prikazane karakteristike lokacija na kojima je izvršeno uzorkovanje sedimenta.

Površinski sediment uzorkovan je je u aprilu 2013.godine na dubini od 6-42 m sa sledećih dvanaest lokacija: L1. Igalo; L2. Kumbor; L3. Lipci (marikultura); L4. Dražin vrt (marikultura); L5. Orahovac (marikultura); L6. IBM-a (Institut za biologiju mora); L7. Kotorski zaliv (centralni deo); L8. Kalardovo (marikultura); L9. Ostrvo cveća (marikultura); L10. Obala Đuraševića (marikultura); L11. Tivatski zaliv (centralni deo); L12. Hercegnovski zaliv (centralni deo), kao što je prikazano na Slici 74. Uzorci L1-2, L7, L11-12 su uzeti na dubini od 25 do 42 m i na 900-2400 m od obale, a L6 na dubini od 22 m i 50 m od obale. Preostali uzorci sedimenta (L3-5 i L8-10) su uzeti blizu uzgajališta školjki, odnosno 50 m od obale zaliva i na različitim dubinama: L3-5 na 15 do 31 m i L8-10 na 6 do 7 m, Tabela 11.

## **8.2. Uzorkovanje i priprema uzoraka**

Oko 1,5 kg površinskog sedimenta je uzorkovano uz pomoć graba sa broda. Uzorci su uzeti sa površine i do dubine od 15 cm. Da bi se osigurala reprezentativnost uzoraka, tri uzorka su uzimana sa svake lokacije na udaljenosti od po 3 m, i tako sveže prikupljeni uzorci čuvani su u plastičnim kutijama. Pre sušenja u pećnici na 105°C u periodu od 24 h, svaki uzorak je kombinovan sa ostala dva nakon uklanjanja grube frakcije ( $> 2$  mm) mokrim prosejavanjem. Uzorci sedimenta za ED-XRF analize su pripremljeni na sledeći način: nakon sušenja u pećnici, mlevenja, homogenizacije i prosejavanja (veličina čestica manja od 0,071 mm u prečniku), formirane su pastile čvrstih uzoraka od 32 mm u prečniku odmeravanjem i presovanjem 1 g svakog praškastog uzorka sedimenta i 5 g dodate borne kiseline u kalup za presovanje. Vreme trajanja presovanja svakog uzorka je bilo 30 sekundi, a jačina pritiska je bila 15 tona. Uzorci pet standardnih referentnih materijala su pripremani na isti način kao ispitivani uzorci površinskog sedimenta. Koncentracije ispitivanih oksida i elementa merene su ED-XRF metodom, uz korišćenje vazduha kao radnog medijuma. Dobijeni rezultati su zasnovani na analiziranoj suvoj masi ispitivanih uzoraka. Takođe, da bi se odredio tip i kvalitet sedimenta bilo je neophodno

odrediti sadržaj organske materije (*LOI 1*) i karbonata (*LOI 2*) u ispitivanim uzorcima, Tabela 11. Način određivanja sadržaja organske materije i karbonata u površinskom sedimentu dat je u narednom poglavlju.

**Tabela 11.** Lokacije uzorkovanja sa osnovnim podacima: koordinate, dubine mesta uzorkovanja, udaljenosti od obale kao i sadržajem *LOI 1* i *LOI 2*

Lokacija	Dubina (m)	Udaljenost od obale (m)	<i>LOI 1</i> (%)	<i>LOI 2</i> (%)	Geogr. širina (N)	Geogr. dužina (E)
L1 Igalo	25	800	7,36	17,04	42°27'1,1"	18°30'54,9"
L2 Kumbor	42	900	7,72	16,59	42°25'58"	18°35'20,2"
L3* Lipci	15	50	2,84	37,29	42°29'40,3"	18°40'26,2"
L4* Dražin Vrt	31	50	5,50	21,12	42°28'59,6"	18°43'41,4"
L5* Orahovac	22	50	11,51	25,35	42°29'14,6"	18°45'47,2"
L6 IMB	22	50	7,87	17,88	42°26'18,8"	18°45'29,6"
L7 Kotorski zaliv (centralni deo)	34	1.500	12,93	19,54	42°28'51"	18°44'47"
L8* Kalardovo	6	50	4,08	10,94	42°24'41,3"	18°42'34,1"
L9* Ostrvo cvijeća	7	50	3,41	12,34	42°24'13,6"	18°42'22,4"
L10* Obala Đuraševića	7	50	6,83	12,21	42°24'26,1"	18°40'43,6"
L11 Tivatski zaliv (centralni deo)	39	2.400	7,84	16,06	42° 25'9,7"	18°39'53"
L12 Zaliv H. Novi (centralni deo)	41	1.400	6,73	17,40	42° 26'28"	18°32'6,8"

\*Marikultura

### 8.3. Primjenjene analitičke metode za karakterisanje površinskog sedimenta zaliva

U ovom radu određivanje sadržaja organske materije u sedimentu i sadržaja karbonata izvršeno je pomoću osnovne LOI metode (metode gubitka mase žarenjem), dok su koncentracije oksida i ostalih elemenata u sedimentu u svim ispitivanim uzorcima određivane primenom energetski disperzivne fluorescentne rendgenske spektrometrije, ED-XRF metode.

#### 8.3.1. Metode za određivanje sadržaja karbonata i organske materije

Sekvencijalni gubitak mase žarenjem (LOI) je česta i široko korišćena metoda za procenu sadržaja karbonata i organskih materija u sedimentima [196, 197, 198]. Određivanje mase organske materije i sadržaja karbonata u sedimentu putem gubitka mase žarenjem zasniva se na sekvencijalnom grejanju uzorka u peći za žarenje.

Žarenjem uzorka sedimenta na 500-550 °C (obično 1 h do konstantne mase) organska materija sagoreva do ugljen dioksida i vode. U drugom stupnju žarenja, ugljen dioksid se razvija iz karbonata na 900-1000 °C (obično 1 h do konstantne mase), ostavljajući okside. Gubitak težine tokom žarenja se može lako odrediti merenjem uzoraka pre i posle žarenja i usko je povezan sa organskom materijom i sadržajima karbonata u sedimentima [196, 197].

Nakon sušenja sedimenta u pećnici do konstantne mase (obično 12-24 h na 105 °C) organska materija sagoreva u prvom koraku na temperaturi između 500 i 550 °C. LOI se zatim izračunava pomoću jednačine 18:

$$LOI_{550} = ((DW_{105} - DW_{550})/DW_{105}) \cdot 100 \quad (18)$$

gde  $LOI_{550}$  predstavlja LOI na 550 °C (u procentima),  $DW_{105}$  je suva masa uzorka osušena na 105 °C pre procesa sagorevanja i  $DW_{550}$  suhu masu uzorka posle žarenja na 550 °C (obe su u gramima). Dobijeni gubitak mase u % odgovara količini organske materije koja se nalazi u ispitivanom uzorku površinskog sedimenta.

U drugom koraku, ugljen dioksid nastaje od karbonata, ostavljajući okside i LOI se izračunava kao:

$$\text{LOI}_{950} = ((\text{DW}_{550} - \text{DW}_{950})/\text{DW}_{105}) \cdot 100 \quad (19)$$

gde  $\text{LOI}_{950}$  je LOI na 950 °C (u procentima),  $\text{DW}_{550}$  je suva masa uzorka posle sagorevanja organske materije na 550 °C,  $\text{DW}_{950}$  predstavlja masu uzorka sedimenta posle žarenja na 950 °C, i  $\text{DW}_{105}$  je početna suva masa uzorka (sve izraženo u gramima) [199]. Sadržaji organske materije i karbonata su određeni korišćenjem standardne operativne procedure za LOI metod za geohemijske analize [197] izdate od strane Limnološkog istraživačkog centra, Fakulteta za nauku i inženjering, Univerziteta u Minesoti.

### 8.3.2. Energetski disperzivna fluorescentna rendgenska spektrometrija

Koncentracije deset oksida i trideset jednog elementa su izmerene metodom ED-XRF korišćenjem PANalitical MiniPal 4 (Almelo, Netherland) ED-XRF spektrometra, Slika 75 u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) Beograd.



**Slika 75.** ED-XRF instrument MiniPal 4 na kome su izvršene analize sedimenta

Ovaj instrument može da analizira sve hemijske elemente periodnog sistema od Na do U. Instrument je opremljen rendgenskom cevi maksimalne jačine napona 30 kV sa anodom od Rh (maksimalne snage: 9 W; otvor: 75 µm od Be; maksimalna struja: 1000 mA; medijumi u kojima



je merenje moguće su: vazduh, vakuum i helijum), silicijum drift detektorom (SDD) visoke rezolucije, i spinnerom sa 12-položaja za uzorke sa prenosivim ležištem. Rezolucija SDD je 145 eV za Mn-K $\alpha$  pik [27]. Instrument je opremljen softverskim paketom MANIPAL/MiniMate, verzija softvera 3.0.-63 (2.64) (PANalitical, Almelo, Holandija) [17, 193, 194].

U cilju smanjenja greške koja nastaje usled nehomogenosti uzorka u samoj pripremi, sistem centrifuge, kojim je opremljen instrument, pruža konstantnu rotaciju uzoraka u toku merenja i time otklanja mogućnost nastanka greške u merenju. Granice detekcije za elemente, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr i Pb u uzorcima zemljišta i sedimenta su 20; 6,1; 1,3; 1,9; 5,2; 4; 1,3; 1,2; 1,7; 4,2; 1,1; 1,5 i 0,6 mg/kg respektivno. S obzirom da su koncentracije elemenata u uzorcima iz zivotne sredine, u ovom slucaju zemljiste i sediment, obicno znatno vise od minimalnih vrednosti koje instrument moze da izmeri, moze se zakljuciti da je spektrometar MiniPal 4 odlican za analizu ovih medijuma zivotne sredine [21].

#### **8.4. Statistička analiza**

Osnovne statističke analize (srednja vrednost, standardna devijacija, minimum, maksimum i varijansa) izračunate su za prezentovanje *LOI 1*, *LOI 2* i koncentracija oksida i elemenata. Multivariacione statističke tehnike su korišćene za evaluaciju i karakterizaciju podataka o geohemijskom modelu površinskog sedimenta zaliva, o antropogenom uticaju i neposrednom uticaju marikulture na kvalitet sedimenta [4]. Analiza glavnih komponenti (PCA) je multivariaciona metoda koja se koristi za redukciju broja podataka, kao i za klasifikaciju i utvrđivanje razlika između velikog broja uzoraka. Klaster analiza (CA) se koristi za prostornu klasifikaciju uzoraka. Svi uzorci su grupisani u multidimenzionalnom prostoru faktora - dendogram, koji definiše sličnosti i/ili različitosti površinskih sedimenata u hemijskom sastavu.

PCA je korišćena kako bi se omogućilo lako predstavljanje elemenata i oksida kao i uzoraka u dvodimenzionalnom dijagramu. Rotacija glavnih komponenti izvršena je Varimax metodom sa Kaiser normalizacijom. Rezultati su pokazali postojanje dobre diskriminacije između uzoraka uzetih sa različitih lokacija. PCA je primenjena za analizu sličnosti lokacija uzorkovanja i identifikaciju izvora i raspodele elemenata i oksida u površinskim sedimentima. Prva dva faktora opterećenja (PC1 i PC2) izdvojena su i korišćena u dvodimenzionom dijagramu i oba PC su razmatrana za procenu korelacije između promenljivih.

Klaster analiza se koristi za dostizanje maksimalnog razdvajanja između parametara klastera. CA je izvedena da bi se klasifikovali uzorci površinskog sedimenta. U ovoj studiji, single linkage algoritam radi utvrđivanja povezanosti i City block (Manhattan) sistem merenja rastojanja su korišćeni.

Korišćenjem koeficijenta korelacije razmatrani su dobijeni rezultati koncentracija elemenata i oksida u uzorcima ispitivanih sedimenata sa ciljem utvrđivanja njihovog antropogenog porekla, uticaja marikulture na koncentracije elemenata u sedimentu, kao i mogućih izvora određenih elemenata u uzorcima. Posebno je preko koeficijenata korelacije razmatrana koncentracija elemenata u odnosu na sadržaj organskog ugljenika i ukupan sadržaj karbonata u sedimentu.

Pored toga, koeficijenti linearne korelacije su izračunati zbog razumevanja odnosa između elemenata, tj. njihovog sinergetskog i antagonističkog efekta. Podaci su analizirani softverskim paketom Statistica (softverski sistem analize podataka, v.10.0, StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA). Pre PCA i CA, skupovi podataka ispitani su izvan intervala [200].

## **9. ODREĐIVANJE OPTIMALNIH USLOVA ZA ANALIZU ELEMENATA ED-XRF METODOM**

U ovom radu korišćena ja empirijska kalibracija instrumenta, kao najbolja kalibracija koja daje najniže limite detekcije instrumenta, ali koja je vrlo zavisna od dobrog poznavanja matriksa nepoznatog uzorka, tj. od dobre karakterizacije uzorka i od postojanja standardnih referentnih materijala koji sadrže isti ili veoma sličan matriks kao i nepoznati uzorak.

Suština preciznog određivanja elemenata ED-XRF metodom je kalibracija instrumenta.

### **9.1. Optimalni uslovi kalibracije instrumenta**

Izbor optimalnih uslova akvizicije za XRF analizu je složen i kritičan deo posla, i u izvesnoj meri deo „umetnosti” XRF spektrometrije. Izbor odgovarajućih uslova akvizicije može značiti razliku između merenja elementa na nivou ppm, ili ih ne videti uopšte. Postoje dva osnovna principa koja moraju biti ispunjena za postizanje optimalnih uslova za analizu.

Prvi osnovni princip je da mora postojati značajan porast pika iznad energije apsorpcione ivice (gornje granice K ili L zračenja) elementa od interesa. To može biti ili K ili L linija. Energija izvora koja je bliža apsorpcionoj ivici, proizvešće veći intenzitet i osetljivost (odbroja u s/ppm) za element od interesa.

Drugi osnovni princip je da pozadina X-zraka u okviru regiona elemenata od interesa treba da bude manja koliko je god to praktično izvodljivo. Problem je u tome što su ova dva principa u suprotnosti jedan sa drugim, tako da se najbolja osetljivost često postiže kada je pozadina najviša, a pozadina je najniža kada je slaba osetljivost - slabost XRF analize. Pored ovoga treba dodati činjenicu da su najbolje tj. najniže teoretske granice detekcije postignute kada je osetljivost najveća, dok su: stopa neto ekstrakcije, korekcije matrice i dugoročna analitička stabilnost najbolje kada je pozadina najniža.

Optimalne analitičke performanse se ostvaruju pronalaženjem najboljeg kompromisa između ova dva principa, s obzirom na hardver instrumenta. U modernim instrumentima, ova pitanja su delimično korigovana veoma realnim povećanjem osetljivosti savremenih detektora i prelaskom sa analognog na digitalno povezivanje između instrumenta i računara odnosno softvera [19].

Dostizanje optimalnih parametara kalibracije instrumenta tj. provera izvršenja kalibracije je vršena praćenjem parametara koje automatski nakon sprovođenja kalibracije određuje instrument softverski: koren srednje kvadratne greške, koeficijent korelacije, parametar procenjene ponderisane greške i donja granica detekcije, dok je provera kalibracije merenjem standardnih referentnih materijala kao nepoznatih uzoraka vršena izračunavanjem faktora prinosa i procenta relativne standardne devijacije.

#### 9.1.1. Parametri praćenja kalibracije ED-XRF spektrometra

Koren srednje kvadratne greške (*RMS*) je greška dobijena u procesu kalibracije u odnosu na korekciju uticaja inter-elementa iz standarda. Koren srednje kvadratne greške daje meru tačnosti i ona zavisi od opsega koncentracije kalibrisanih elemenata. Vrednost *RMS* kalibracije je statističko poređenje (1 sigma) sertifikovanih hemijskih koncentracija elemenata u standardima sa koncentracijom izračunate regresije u postupku kalibracije.

RMS i koeficijent korelacije su mere kvaliteta sprovedene kalibracije. *RMS* treba da je bliska nuli, a koeficijent korelacije treba da bude blizak jedinici. Koeficijent korelacije je izračunat kroz postupak regresione analize.

Pored koeficijenta korelacije i *RMS*, tokom merenja prati se i parametar procenjene ponderisane greške, *K*-vrednost, koji ne zavisi od koncentracije a koji je pouzdaniji parametar tačnosti. *K*-vrednosti manje od 0,02 su znak dobre kalibracije.

Donja granica detekcije (*LLD*) je vrednost koja zavisi od sastava matrice uzorka tj. od intenziteta pozadinske radijacije. Donja granica detekcije se izračunava iz jednačine 21:

$$LLD = \frac{3}{s} \sqrt{\frac{r_b}{t_b}} \quad (20)$$

Gde je:

*s* – osetljivost (cps/ppm);

*r<sub>b</sub>* – pozadinska stopa odbroja; i

*t<sub>b</sub>* – vreme merenja.

Vrednosti: *RMS*, *K*-vrednost, *LLD*, koeficijent korelacije automatski izračunava softver programa nakon kalibracije instrumenta.

#### 9.1.1.1. Faktor prinosa (*R*)

Oporavak, ili faktor prinosa, *R*:

$$R = c_{obs} / c_{ref} \quad (21)$$

je odnos posmatrane koncentracije (ili iznos) *c<sub>obs</sub>* dobijene primenom analitičkog postupka na materijalu koji sadrži analit sa referentnim nivoom *c<sub>ref</sub>*. *c<sub>ref</sub>* može biti: (a) sertifikovana vrednost referentnog materijala, (b) merena određenom alternativnom metodom, ili (c) definisana metodom standardnog dodatka [201].

Ovaj parametar je korišćen kao pokazatelj provere izvršene kalibracije i on daje vezu između sertifikovanih vrednosti koncentracija elemenata iz standardnih referentnih materijala i podataka dobijenih njihovim merenjem pomoću ED-XRF nakon izvršene kalibracije instrumenta za određeni element [202].

### 9.1.1.2. Procenat relativne standardne devijacije (% RSD)

Evaluacija merenja preciznosti se može izraziti kao procenat relativne standardne devijacije koji se definiše kao: standardna devijacija za izmerene masene frakcije podeljena prosečnom izmerenom masenom frakcijom i pomnožena sa 100. Preciznost varira od uzorka do uzorka i od elementa do elementa i obično je obrnuto proporcionalna masenoj frakciji. Stoga je % RSD za visoke i niske masene frakcije pojedinačnih elemenata dobar pokazatelj analitičke preciznosti.

Standard od strane Međunarodne unije za čistu i primenjenu hemiju (IUPAC) za granice kvantifikacije je  $\leq 10$  % RSD, i zato se smatra da je dobijena masena frakcija elementa za koju je % RSD između 0 i 10% postignuta sa visokim stepenom preciznosti prilikom merenja [203].

## 9.2. Kalibracija ED-XRF spektrometra

ED-XRF sistem za analizu sedimenta je kalibrisan na osnovu pet standardnih referentnih materijala: NIM-GBW 07428, NIM-GBW 07427, NIM-GBW 07430, NIM-GBW 07402 i NIM-GBW 87102. Ovi referentni materijali su izabrani zato što sadrže veliki broj sertifikovanih elemenata i oksida u širokom rasponu sertifikovanih koncentracija tako da potencijalno omogućavaju kalibraciju velikog broja elemenata.

Da bi se dobile najbolje moguće performanse spektrometra, sledeće instrumentalne varijable moraju da se prilagode svakom pojedinačnom elementu: struja rendgenske cevi, napon, vrsta pobude (kontinuirana ili monohromatska, koja se može postići uz primenu odgovarajućeg filtera), vremena merenja i sredine (u ovom slučaju vazduh) kroz koju prolazi X-zrak između rendgenske lampe, uzorka i detektora.

U cilju smanjenja uticaja pozadine (background-a) i poboljšanja intenziteta elementa, četiri filtera su korišćena u analizi elemenata. Filteri su postavljeni između izvora X-zraka i uzoraka da bi filtrirali neželjene pikove X-zraka: Al tanji filter - debljine 50  $\mu\text{m}$ ; Al filter - debljine 200  $\mu\text{m}$ , Ag filter - debljine 200  $\mu\text{m}$  i Mo filter - debljine 100  $\mu\text{m}$ . Ovi filteri su u sklopu samog PANalitical MiniPal 4 instrumenta.

Optimizacija ED-XRF metode za određivanje pojedinačnih elemenata i oksida u površinskom sedimentu dobijena je serijom merenja tj. kalibracijom instrumenta korišćenjem

četiri (proizvođač: Kina) standardna uzorka (NIM-GBW 07428, NIM-GBW 07427, NIM-GBW 07430 i NIM-GBW 07402) kombinovanjem različitih parametara instrumenta kako bi se našli optimalni uslovi merenja za svaki od ispitivanih oksida i elementa i uz korišćenje petog standardnog referentnog materijala NIM-GBW 87102 koji je korišćen za proveru same kalibracije jer je meren kao nepoznati uzorak nakon sprovedenih postupaka kalibracije.

Ispitivani i kombinovani su različiti parametri tokom kalibracije, a dobijeni optimalni parametri su prikazani u Tabeli 12. Odgovarajući napon lampe je dobijen tako što je menjan počev od 8 kV, za stupanj od po 1 kV, do maksimalne vrednosti napona lampe od 30 kV, i pri tom je praćen njegov uticaj na dobijene rezultate kalibracije elemenata (*RMS*, corelacija, *LLD*, *K*-vrednost). Promena napona lampe je praćena u kombinaciji sa promenom primenjene jačine struje lampe. Struja lampe je menjana od 200  $\mu\text{A}$  (početna), za po 100  $\mu\text{A}$ , do maksimalne struje rendgenske lampe instrumenta od 1000  $\mu\text{A}$ . Dobijene najbolje kombinacije struja i napona bez korišćenja filtera su korišćene ponovo za kalibraciju određenih elemenata, ali uz korišćenje filtera kao promenljive tako da su dobijeni novi optimalni parametri kalibracije koji sada uključuju struju, napon i primenjeni filter za kalibraciju elemenata od interesa.

Zatim su izvršene nove kalibracije sa finim podešavanjima struje oko oblasti u kojima su do tada dobijeni najbolji rezultati već sprovedenih kalibracija. Nakon ovih predhodnih merenja utvrđeno je da se elementi grupišu u zavisnosti od primenjenih instrumentalnih podešavanja, kao što je prikazano u Tabeli 12, sa koje se vidi da postoji ukupno deset dobijenih grupa parametara po kojima su elementi grupisani.

Linije spektra na kojima su vršena merenja i detekcija elemenata od interesa ( $K\alpha$  i  $L\alpha$ ) instrument je određivao softverski po automatizmu. Vrste filtera, njihova debljina i gustina, su karakteristike instrumenta i to nisu promenljive veličine, ali je za svaki element nađen odgovarajući filter od ukupno četiri koja su bila na raspolaganju.

Poslednji parametar koji je menjan, i čiji je uticaj na kalibraciju praćen, bilo je vreme merenja. Ono je do tada za sve sprovedene postupke kalibracije bilo 100 s. Zatim su vršene kalibracije sa već do tada ustanovljenim optimalnim parametrima kalibracije i sa različitim vremenima merenja standardnih uzoraka tako što je vreme povećavano za iznose od po 100 s i dobijeno je da vreme merenja bitno utiče na preciznost kalibrisanja određenih elemenata [49], Tabela 12. Ustanovljeno je da vreme kalibracije od 600 s i 700 s nema bitnog uticaja na

kalibraciju preko vremena od 500 s tj. na dobijene rezultate za *LLD*, *RMS*, korelaciju i *K*-vrednost.

Na primer za drugu grupu elemenata gde je dobijeno optimalno vreme merenja od 200 s, Tabela 12, vršena su četiri merenja i to sa sledećim vremenima 100, 200, 300 i 400 s. Kod ove grupe elemenata je dobijeno da povećanje vremena merenja iznad 200 s ne utiče na poboljšanje parametara praćenja kalibracije, odnosno pri merenjima na 300 s i 400 s, parametri su bili bez promena u odnosu na merenja od 200 s. Tako su i za sve ostale grupe elemenata vršena merenja do trenutka stabilizacije parametara kalibracije sa 3 uzastopna merenja, kako bi se pokazalo da povećanje vremena u odnosu na optimalno dobijeno, Tabela 12, nema više uticaja na dobijene rezultate kalibracije.

Na osnovu navedena četiri standarda izvršena je kalibracija ED-XRF instrumenta (MANIPAL/MiniMate, verzija softvera 3.0.-63 (2.64), PANalitical, Almelo, Holandija), Slika 75, i dobijeni su optimalni parametri za merenje koncentracija elemenata i oksida, Tabela 12.

**Tabela 12.** *Optimalni parametri i merni uslovi za ED-XRF*

Element	Ime linije	El. napon (V)	El. struja ( $\mu\text{A}$ )	Filter cevi	Debljina filtera ( $\mu\text{m}$ )	Masena gustina ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Vreme merenja (s)
Ba, V	$L\alpha$ , $K\alpha$	12.000	750	Al tanji	50	2,7	100
P, Sc	$K\alpha$ , $K\alpha$	12.000	750	Al tanji	50	2,7	200
As, Cu, Zn, Sn, La, Sr, Zr, Nb, W, U, Br, Cs, Ge, Gd, Yb, Hf	$K\alpha$ , $K\alpha$ , $K\alpha$ , $L\alpha$ , $L\alpha$ , $K\alpha$ , $K\alpha$ , $K\alpha$ , $L\alpha$ , $L\alpha$ , $K\alpha$ , $L\alpha$ , $K\alpha$ , $L\alpha$ , $L\alpha$ , $L\alpha$	30.000	300	Ag	100	10,5	100
Co, Cr	$K\alpha$ , $K\alpha$	20.000	300	Al	200	2,7	200
$K_2O$ , Ce	$K\alpha$ , $L\alpha$	13.000	650	Al tanji	50	2,7	400
Ti, CaO	$K\alpha$ , $K\alpha$	15.000	540	Al tanji	50	2,7	200
Ga, Th, Y	$K\alpha$ , $L\alpha$ , $K\alpha$	30.000	200	Al	200	2,7	400
Mn, Ni, $Fe_2O_3$	$K\alpha$ , $K\alpha$ , $K\alpha$	20.000	405	Mo	100	10,22	200
Rb, Pb	$K\alpha$ , $L\alpha$	30.000	270	Mo	100	10,22	200
MgO, $SiO_2$ , $Al_2O_3$	$K\alpha$ , $K\alpha$ , $K\alpha$	8.000	750	bez filtera	0	0	500

Pre ED-XRF analize, za dobijanje preciznih vrednosti ispitivanih elemenata u ispitivanim uzorcima, preostala („tamna”) matrica je merena u uzorcima sedimenta kao gubitak mase žarenjem (*LOI 1*) sa uzorcima zagrevanim u peći za žarenje pri 450 °C za period od 2 h, dok je *LOI 2* na 950 °C, za period od 4 h.

Gubitak mase žarenjem - *LOI* je izračunat na osnovu razlike između mase suvih uzoraka na 105 °C i gubitka mase nakon žarenja na 450 °C i na 950 °C [199]. Sadržaji organske materije navedeni u standardnim referentnim materijalima (SRM) su korišćeni u kalibraciji instrumenta i radi korekcije matričnih efekata. *LOI 1* (% organske materije) i *LOI 2* (% karbonata) su eksperimentalno određeni u svim merenim uzorcima površinskog sedimenta, Tabela 11.

Da bi se testirali preciznost i tačnost metode, kao i kalibracija korišćenog instrumenta, ponavljena merenja pod zadatim uslovima, Tabela 12, dva standardna uzorka (NIM-GBW 07428 i NIM-GBW 87102) koji su korišćeni kao nepoznati uzorci. Standardni referentni materijal NIM-GBW 07428 je bio uključen u kalibraciju, a nakon kalibracije je korišćen kao nepoznati uzorak za prvu proveru, dok je druga provera izvršena merenjem NIM-GBW 87102 standarda koji nije bio uključen u kalibraciju i predstavlja „pravi nepoznati uzorak”. U Tabeli 13, prikazani su rezultati deset uzastopnih merenja uzoraka standardnog referentnog materijala NIM-GBW 87102 pod uslovima datim u Tabeli 12.

Procenat relativne standardne devijacije (% *RSD*) merenih elemenata određen je na osnovu deset uzastopnih merenja istog elementa pod određenim parametrima u standardnom referentnom materijalu NIM-GBW 87102 i odnosom dobijenih vrednosti sa sertifikovanim vrednostima istog elementa u SRM. Najviše % *RSD* vrednosti dobijene su za Rb, V, Nb, P, Th, Cu, As, Cr i V (najviši je za Rb, 19%, a najmanji za V, 5%), a za preostale elemente i okside % *RSD* je bila manja od 1,0 %. Brom, Cs, Mo, Sc, Ge, Yb, Gd, Hf i Ce nisu bili uključeni u testiranju sa NIM-GBW 87102 standardom, jer nema sertifikovanih vrednosti koncentracija ovih elemenata u ovom standardu.

Dobijeni rezultati izmerenih elemenata u standardnim referentnim materijalima, kao nepoznatim uzorcima, NIM-GBW 07428 i NIM-GBW 87102, bili su u dobroj saglasnosti sa sertifikovanim vrednostima koncentracija elemenata u ovim standardima što pokazuje da je sprovedena kalibracija ED-XRF instrumenta bila dobra i da su parametri kalibracije instrumenta navedeni u Tabeli 12 validni.



**Tabela 13.** Rezultati analize standardnog referentnog materijala NIM-GBW 87102 koji je korišćen kao „pravi nepoznati uzorak”

Element	Jedinica	Srednja vrednost (X)	RSD (%)	Sertifikovana vrednost	Faktor prinosa (R)
As	mg/kg	9,63	7,28	10	98,3%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	11,67	0,98	11	108,3%
Ba	mg/kg	514,89	0,96	469	109,8%
CaO	%	5,58	0,78	5,21	107,1%
Co	mg/kg	10,89	0,25	9	115,9%
Cr	mg/kg	63,98	5,33	61	104,9%
Cu	mg/kg	13,17	7,53	12	109,7%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	2,09	0,93	2	91,7%
Ga	mg/kg	18,02	0,27	17	106,0%
K <sub>2</sub> O	%	2,39	0,26	2	111,2%
La	mg/kg	37,82	0,50	36	105,0%
MgO	%	1,63	0,35	2	94,2%
MnO	mg/kg	730,81	0,22	1171	62,4%
Na <sub>2</sub> O	%	1,86	0,96	1,95	95,4%
Nb	mg/kg	13,49	12,86	12	112,4%
Ni	mg/kg	22,59	0,45	23	98,2%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg/kg	1.616,77	10,23	1500	107,8%
Pb	mg/kg	23,08	0,53	21	109,9%
Rb	mg/kg	87,59	19,00	86	101,8%
Sb	µg/g	0,78	0,743	0,83	94,0%
Se	µg/g	0,12	0,263	0,14	85,7%
SiO <sub>2</sub>	%	65,13	0,59	67	96,9%
Sn	mg/kg	3,24	0,69	3	111,8%
Sr	mg/kg	178,39	0,79	197	90,6%
Th	mg/kg	10,94	8,71	10	113,9%
TiO <sub>2</sub>	mg/kg	5.943,91	0,20	5599	106,2%
U	µg/g	1,79	6,18	1,90	94,2%
V	mg/kg	63,93	5,00	63	101,5%
W	mg/kg	1,41	14,56	2	94,1%
Y	mg/kg	23,91	0,33	21	113,9%
Zn	mg/kg	54,01	0,69	51	105,9%
Zr	mg/kg	294,93	0,35	291	101,4%

U Tabeli 14 pregledno su dati svi dobijeni parametri za sve ispitivane elemente i okside koji su praćeni tokom sprovođenja postupaka kalibracije i vršenja njene optimizacije a na

Slikama: 76-81 su prikazane kalibracione krive pojedinih oksida i elemenata dobijene u procesu kalibracije pod optimalnim uslovima kalibracije, koje su generisane softverski od strane instrumenta.

**Tabela 14.** Instrumentalni parametri praćenja kalibracije (RMS, LLD, korelacija, K-vrednost)

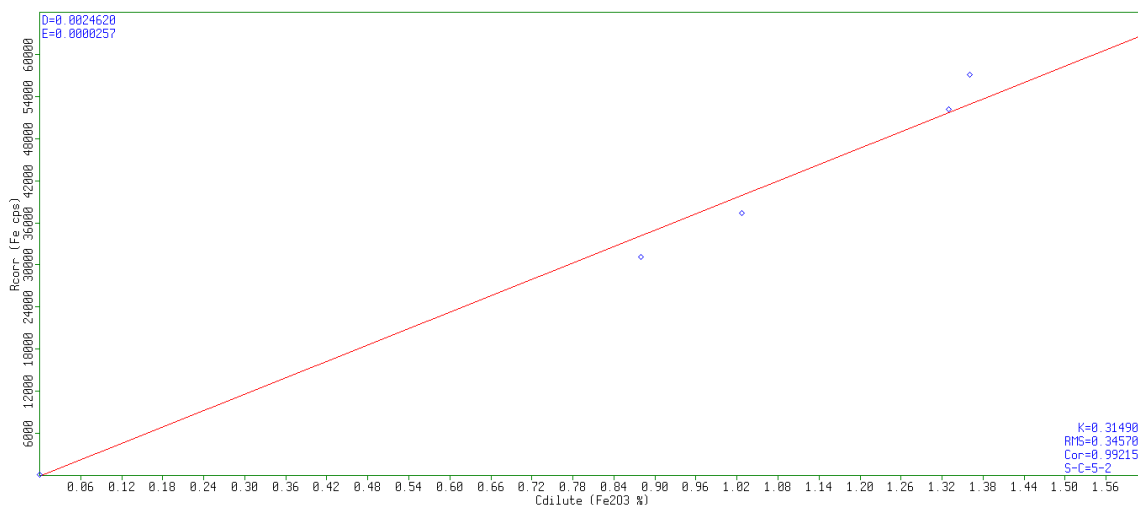
Element	LLD	RMS	Korelacija	K-vrednost	Element	LLD	RMS	Korelacija	K-vrednost
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,8	0,5562	0,9975	0,20162	Nb	2,94	7,07	0,83	0,00279
As	0,88	2,93	0,92988	0,00092	Ni	1,89	3,27	0,976	0,00153
Ba	3,68	69,8	0,9838	0,01809	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	35,7	227,87	0,859	0,11172
Br	3,86	0,7968	0,9246	0,000252	Pb	7,2	3,694	0,989	0,001156
CaO	89	0,1927	0,99716	0,2134	Rb	0,7	3,989	0,9984	0,001199
Ce	4,34	8,96	0,965	0,0431	Sb	0,28	0,93	0,989	0,00092
Co	0,2	0,906	0,9909	0,000285	Sc	0,962	1,46	0,9485	0,00192
Cr	5,34	9,96	0,965	0,003134	Se	0,125	0,236	0,9978	0,00236
Cs	0,756	1,56	0,896	0,00143	SiO <sub>2</sub>	53,60	2,42	1,00	0,58414
Cu	6,32	7,22	0,86	0,0044	Sn	0,086	0,864	0,963	0,00167
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125	0,171	0,9979	0,0787	Sr	2,14	4,68	0,998	0,001364
Ga	1,1	0,914	0,996	0,000289	Th	0,8	2,015	0,968	0,00284
Gd	1,56	1,72	0,895	0,00054	TiO <sub>2</sub>	79	271	0,994	0,06363
Ge	0,89	0,217	0,9576	0,00007	U	0,59	1,02	0,9153	0,00032
Hf	1,26	2,21	0,8	0,00069	V	21,6	14,41	0,949	0,004534
K <sub>2</sub> O	75,8	0,1386	0,994	0,0163	W	0,24	2,26	0,9985	0,00071
La	3,42	12,3	0,95	0,01779	Y	0,6	1,469	0,995	0,008459
MgO	55,00	0,06	1,00	0,004182	Yb	0,963	0,704	0,8985	0,00022
MnO	69	33,08	0,994	0,008454	Zn	1,58	3,39	0,997	0,001056
Mo	0,2	0,806	0,9949	0,001285	Zr	2,6	8,5938	0,997	0,002433
Na <sub>2</sub> O	43,9	0,1386	0,994	0,0263					

Iz Tabele 14 i sa Slike 78 i Slike 79 se može videti da K-vrednosti za Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub> iznose 0,20162 i 0,58414.

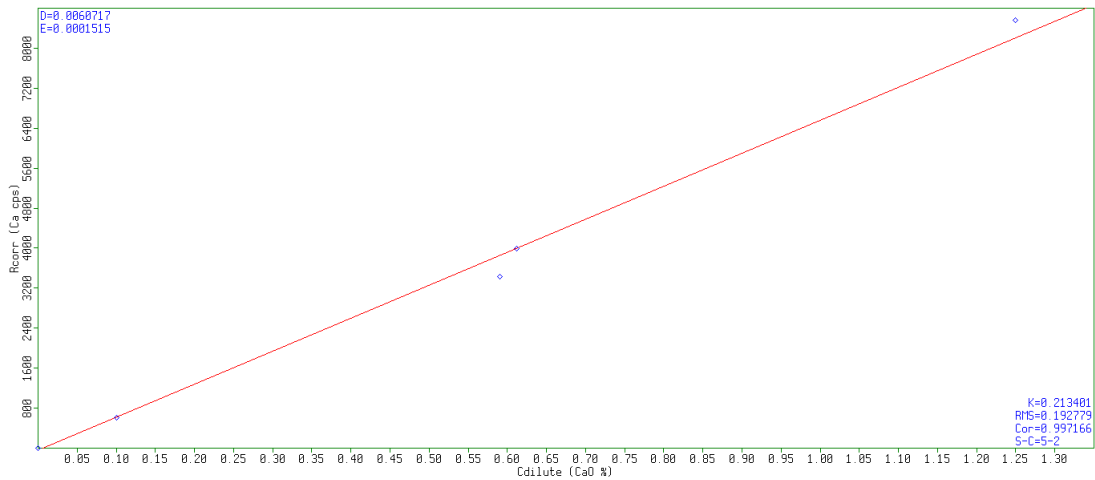
Pošto je već spomenuto da je pravilo da kod dobre kalibracije K-vrednosti trebaju biti manje od 0,02, ovaj podataka navodi na zaključak da instrument nije dobro kalibrisan u odnosu

na okside  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ . Na Slici 78 i Slici 79 prikazane su krive kalibracije za  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  sa kojih se vidi da pored K-vrednosti, RMS i korelacija iznose 0,5562; 0,9975, za  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 2,4198; 0,9976 za  $\text{SiO}_2$ . Zaključuje se da sam izgled kalibracione krive govori suprotno.

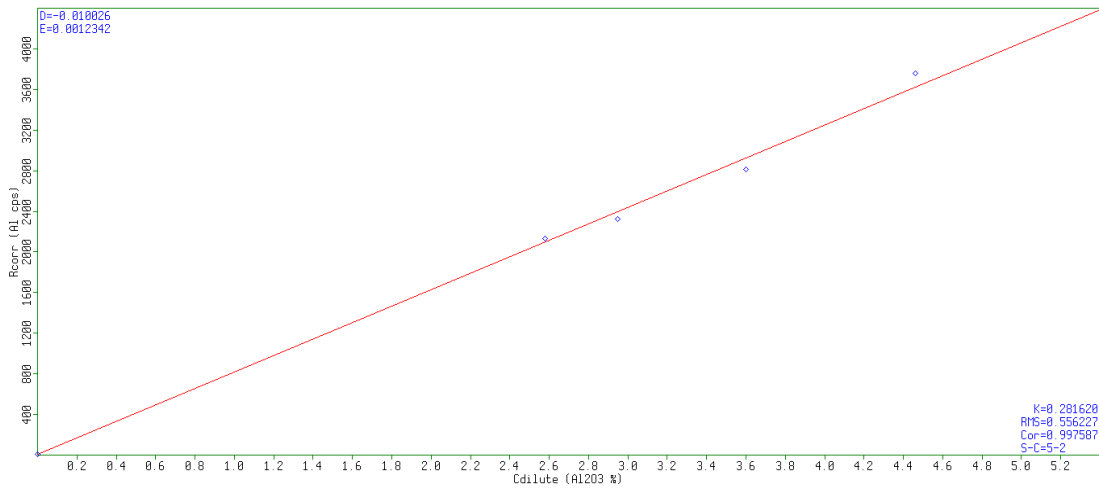
Iz svega navedenog sledi da posmatranje samo jednog od parametara iz Tabele 14 radi procene kvaliteta izvedene kalibracije nije dovoljno, već je neophodno pratiti vrednosti i ostalih parametara i izvršiti kontrolna merenja na standardnim uzorcima sa poznatim koncentracijama elemenata, kako bi se izveo pravi zaključak i dala potvrda o tome da li je kalibracija instrumenta izvedena na pravi način. Merenjem uzorka standardnog referentnog materijala NIM-GBW 87102 koji nije korišćen prilikom kalibracije instrumenta dobijeno je da % *RSD* i *R* iznose 0,98% i 108.3% (Tabela 13) što dodatno pokazuje da je kalibracija za  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dobro izvedena.



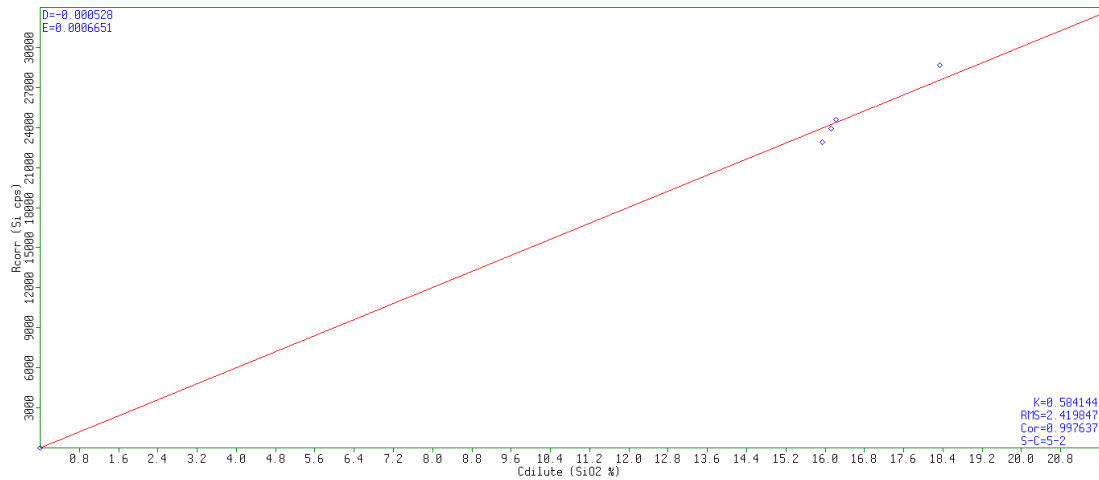
**Slika 76.** Kalibraciona kriva za  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



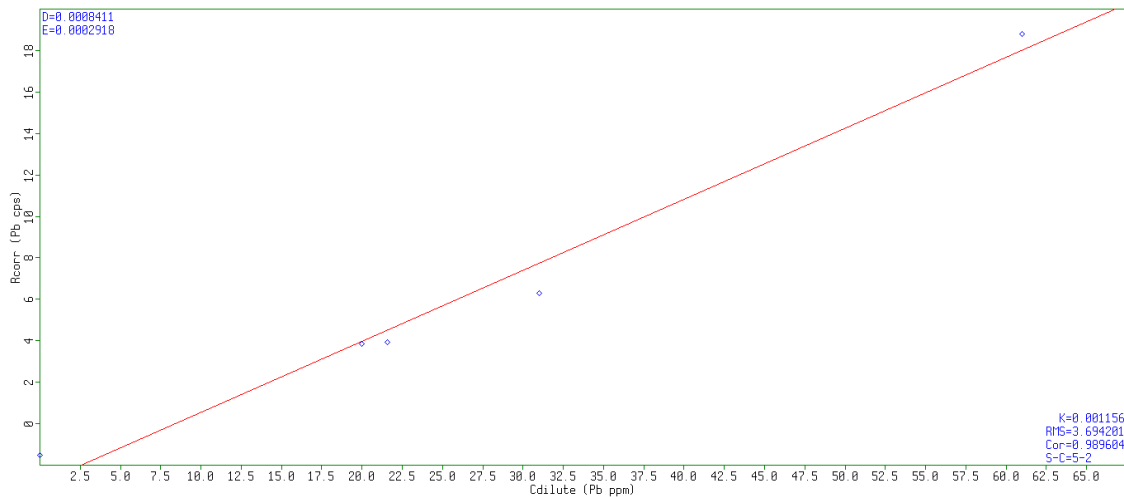
Slika 77. Kalibraciona kriva za CaO



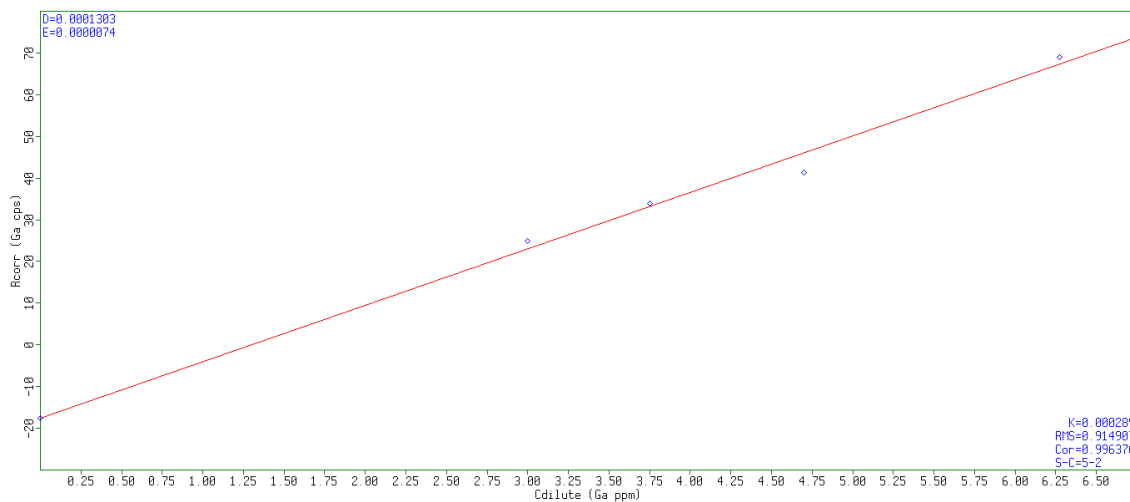
Slika 78. Kalibraciona kriva za Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Slika 79. Kalibraciona kriva za SiO<sub>2</sub>



**Slika 80.** Kalibraciona kriva za Pb



**Slika 81.** Kalibraciona kriva za Ga

## **REZULTATI I DISKUSIJA**

## **10. GEOHEMIJSKI MODEL POVRŠINSKOG SEDIMENTA BOKOKOTORSKOG ZALIVA ODREĐEN UPOTREBOM ED-XRF METODE**

Geohemijski model površinskog sedimenta Bokokotorskog zaliva određen je merenjem sadržaja organske materije, *LOI 1*, sadržaja karbonata, *LOI 2*, koncentracije deset oksida ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$  i  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), kao i trideset jednog elementa (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pb, Sn, Sb, Ba, Sr, Br, Rb, Zr, Mo, Cs, Y, V, Ga, La, U, Th, Nb, W, Sc, Ge, Gd, Yb, Hf i Ce) na dvanaest lokacija [232]. Dobijeni rezultati merenja ispitivanih elemenata, oksida, organske materije i karbonata u površinskom sedimentu zaliva prikazani su u Tabeli 15. U istoj tabeli prikazane su i vrednosti za „background” ispitivanih oksida i elemenata za prosečne škriljce [204].

### **10.1. Raspodela organske materije i karbonata u površinskom sedimentu zaliva**

Sadržaj organske materije veći od 4% obično se može naći u visoko produktivnim oblastima i u sedimentima sa preovlađujućim česticama male veličine [205]. Takođe, dubina vode predstavlja važan faktor u deponovanju organske materije i karbonata [206]. Organska materija u morskim sedimentima može poticati iz različitih izvora, od kopnenih preko morskih, bilo prirodnih ili antropogenih izvora. Organska materija (*LOI 1*) u površinskom sedimentu prvenstveno potiče iz fito i zooplanktona, kao i kopnenih izvora koji se uglavnom unose rečnim slivom i padavinama u more. Organska materija nastala od morskih organizama u sedimentu generalno je više labilna od svojeg refraktornog, terigenog duplikata [207]. Karbonati u morskim sedimentima (*LOI 2*) su rezultat uticaja atmosferskih okolnih krečnjačkih stena (karbonatnih i flišnih) i taloženja različitih biogenih čestica (prvenstveno minerala kalcita i aragonita) [208].

Sedimenti uzeti iz Bokokotorskog zaliva na sličnim dubinama razlikuju se u procentu organske materije i karbonata: sadržaj organske materije u rasponu je od 2,84 do 12,93 % dok je sadržaj karbonata od 10,94 do 37,29 %, Tabela 15. Najniži organski sadržaj, *LOI 1*, i najviši sadržaji karbonata, *LOI 2*, određeni su u uzorku sedimenta L3 iz Morinjskog zaliva na dubini od 15 m i na 50 m od obale, u blizini uzgajališta školjki Lipci, Tabela 11.

**Tabela 15.** Sadržaj LOI 1 i LOI 2, ispitivanih oksida (maseni % suve mase), mikro i retkih elemenata (mg/kg suve mase) u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva

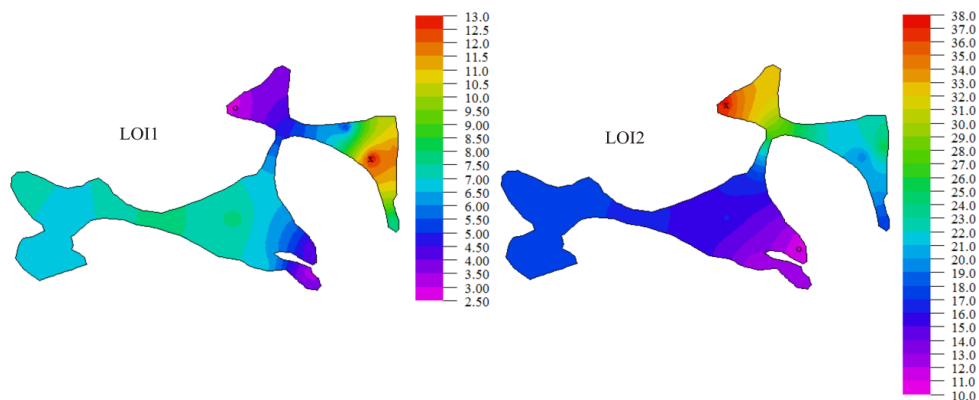
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11	L12	Background*
LOI 1	7,36	7,72	2,84	5,50	11,51	7,87	12,93	4,08	3,41	6,83	7,84	6,73	-
LOI 2	17,04	16,59	37,29	21,12	25,35	17,88	19,54	10,94	12,34	12,21	16,06	17,40	-
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,00	0,38	0,20	0,35	0,01	0,18	0,37	0,47	0,55	0,39	0,56	1,29
K <sub>2</sub> O	2,6	3,3	0,6	2,8	2,3	2,8	3,2	3,2	3,4	3,4	3,6	3,1	3,13
SiO <sub>2</sub>	37,6	39,0	9,1	33,0	29,0	36,7	37,3	49,4	44,9	44,8	41,3	36,7	15,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	10,0	2,7	9,8	9,0	10,1	10,5	10,9	11,3	11,4	10,8	9,5	15,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,2	13,4	3,8	12,0	11,0	13,1	13,4	11,9	14,0	13,8	14,1	12,7	6,75
CaO	17,4	12,3	44,1	16,0	18,2	14,1	9,7	8,9	8,7	8,3	8,5	14,5	3,09
MgO	2,2	2,5	1,0	2,3	2,1	2,5	2,4	2,0	2,5	2,8	2,4	2,7	2,49
MnO	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,11
TiO <sub>2</sub>	1,1	1,0	0,3	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2	1,1	1,1	0,77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,16
Cr	163,6	147,0	49,00	105,6	98,00	134,1	118,5	149,2	201,3	193,5	378,0	157,6	90
Co	71,80	67,70	41,20	66,50	60,10	71,80	87,10	62,60	66,80	72,00	81,70	80,40	19
Ni	93,80	96,60	21,70	85,10	64,20	90,40	113,5	64,50	78,50	85,30	107,9	110,1	68
Cu	20,80	13,00	1,20	16,20	12,10	17,80	23,70	8,30	12,70	12,80	26,40	21,70	45
Zn	50,40	52,30	33,80	67,40	57,50	106,6	85,50	27,00	63,60	57,30	87,90	85,80	95
As	14,10	11,00	10,50	14,00	13,50	11,20	18,60	14,10	10,70	12,40	16,00	15,00	13
Se	2,50	0,00	1,10	0,00	2,10	0,80	0,60	0,00	0,00	0,70	1,50	0,70	0,6
Pb	18,00	21,40	18,90	25,30	22,40	51,80	32,00	14,20	24,10	21,80	33,00	23,40	19
Sn	0,10	0,0	0,50	1,60	1,30	2,40	2,80	1,40	1,70	0,80	2,10	1,50	6
Sb	1,20	0,00	0,00	0,00	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,5
Ba	62,80	41,80	28,40	45,70	43,30	65,20	78,20	58,90	36,60	47,30	67,70	90,20	580
Sr	117,1	91,30	481,8	160,1	110,3	119,2	138,0	63,90	77,50	58,80	108,1	142,5	300
Br	59,00	56,10	28,90	70,10	61,90	80,10	120,7	39,10	49,80	40,90	90,40	95,40	4
Rb	50,50	46,10	18,40	51,60	43,40	63,00	84,20	45,00	57,40	53,70	78,80	72,30	140
Zr	71,90	42,90	37,20	56,00	66,20	71,90	92,30	72,70	65,00	57,80	74,70	79,00	160
Mo	2,50	1,30	0,00	2,00	1,40	1,10	2,40	1,70	1,20	1,20	1,70	1,80	2,6
Cs	5,30	0,80	5,00	3,70	4,00	0,90	3,00	3,10	2,40	1,30	1,10	5,60	5
Y	11,70	9,70	13,80	20,40	14,50	17,30	20,10	17,60	13,40	14,50	12,60	16,80	26
V	101,4	129,9	24,30	119,0	118,4	115,8	134,1	92,60	121,2	116,1	140,7	95,30	130
Ga	7,80	4,30	5,20	8,80	7,80	11,10	9,00	4,30	10,60	10,30	12,80	12,00	19
La	79,06	78,51	116,7	79,58	80,62	78,50	78,81	77,06	77,01	76,95	77,47	78,31	92
U	1,72	1,74	0,08	1,71	1,52	1,72	1,84	2,18	2,09	2,51	2,09	1,62	3,7
Th	4,18	5,63	0,90	6,67	8,34	7,17	7,90	8,14	6,70	6,67	6,99	5,29	12
Nb	22,85	22,16	24,96	22,66	21,98	22,12	21,73	21,98	21,22	21,29	21,86	22,54	11
W	2,19	1,27	0,00	0,91	1,61	2,04	0,00	2,38	3,96	4,26	1,28	1,42	-
Sc	17,93	13,20	409,5	17,35	17,97	15,60	12,11	11,22	11,33	11,15	12,42	15,73	13
Ge	0,95	0,85	1,09	0,85	0,88	0,90	0,81	1,00	0,91	0,93	0,90	0,85	1,6
Gd	6,60	6,55	6,61	6,51	6,58	6,55	6,49	6,69	6,67	6,68	6,54	6,55	6,4
Yb	2,84	2,89	3,46	2,77	2,83	2,89	2,82	2,92	2,94	3,03	2,86	2,89	2,6
Hf	7,08	6,46	9,31	6,23	7,11	5,59	6,25	6,71	7,02	6,91	5,99	6,73	1,8
Ce	60,28	69,51	33,51	74,48	74,10	74,57	134,8	62,97	82,54	62,81	75,94	86,00	59

\* Pozadinske vrednosti metala iz Turekian i Wedepohl, (1961) [204]: za prosečne škrljice



U malom Kotorskom zalivu lokacije L5 (Orahovac) i L7 (Kotor, centralni deo) imale su najviše i približno iste vrednosti sadržaja organske materije, 11,51% i 12,93%, respektivno. Uzorak površinskog sedimenta na lokaciji Orahovac uzet je na 50 m od obale i na dubini od 22 m u blizini komercijalnog uzgajališta školjki, dok je uzorak u centralnom delu malog Kotorskog zaliva bio 1500 m od obale i na 34 m dubine. Uočava se jako velika razlika između sadržaja karbonata u površinskom sedimentu u Kotorskom zalivu, i vrednosti *LOI 2* su na lokacijama L3 - L5 u intervalu od 21.12 do 37.29 %, dok su u Tivatskom zalivu vrednosti *LOI 2* znatno niže i na lokacijama L8 - L10 su u intervalu od 10,94 do 12,34 %. Neophodno je napomenuti da su uzorci površinskih sedimenta sa lokacija L3 - L5 i L8 - L10 uzorkovani u blizini farmi školjki, Tabela 11.

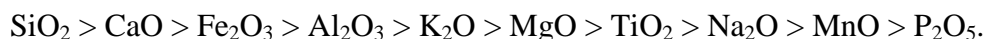
Lokacije L1 - 2 i L11 - 12 sa kojih je uzorkovan površinski sediment su generalno imale slične vrednosti *LOI 1* i *LOI 2*, od 6,73 do 7,84 %, i od 16,06 do 17,88 %, respektivno, i nisu se nalazile u blizini farmi školjki, Tabela 11. Na ovim lokacijama površinski sediment je uzorkovan u proseku na većim dubinama, 25 - 42 m, i na većoj udaljenosti od morske obale, 800 do 2400 m, Tabela 11. Načelno, organska materija sedimenta je rezultat doprinosa raspadanja morskih organizama i terigenog materijala. Fitoplankton i zooplankton su najrasprostranjeniji izvori organskog materijala u sedimentima. Količina organske materije i karbonata u sedimentu je u velikoj meri u zavisnosti od dubine vode, produkcije iz morskih organskih izvora i tipa sedimenta [206]. Pored toga, visoke vrednosti karbonata na malim dubinama mogu ukazivati na povećanje produktivnosti, ukoliko ne postoji karbonat prisutan iz litološkog izvora [209]. Distribucija sadržaja organske materije (*LOI 1*) i karbonata (*LOI 2*) u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva prikazana je na Slici 82.



**Slika 82.** Raspodela *LOI 1* i *LOI 2* (u %) u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva

## 10.2. Raspodela oksida u površinskom sedimentu zaliva

Deskriptivna statistika 10 makro elemenata merenih kao oksidi i 31 elementa (mikroelemenata, elemenata u tragovima i retkih elemenata) u površinskom sedimentu Boke Kotorske prikazana je u Tabeli 16. Podaci su prikazani u mas. % za okside i u mg/kg suve mase za preostale elemente. Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 16 prosečan sadržaj oksida u površinskom sedimentu zaliva dobijen je u sledećem nizu:



Poznato je da se koncentracije makro elemenata u morskim sedimentima razlikuju u zavisnosti od tipa sedimenta i od geo-hidrografske depozicije okoline [17, 210]. Morski sedimenti su suštinski sastavljeni od dve frakcije, kopnene - litogena frakcija i frakcije dobijene iz morske vode - biogena frakcija. Aluminiјum je sinonim za litogenu frakciju i ova frakcija je pretežno domaćin alkalnim metalima i teškim mineralima (kojima je specifična težina ne manja od 2,9 g/cm<sup>3</sup>, a u svom sastavu najčešće imaju sledeće elemente: Ti, Zr, Si, Sn, Cr, Fe i td.) koji su domaćini elementima u tragovima, kao što su W, Zr, Rb, Ga, Th, U [211, 212], izuzimajući površinski sediment sa lokacije L3, Lipci u Morinjskom zalivu (Tabela 15). Na ovoj lokaciji (L3) sadržaj Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bio je najmanji i iznosio je 2,7 %, ali na preostalim ispitivanim lokacijama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je bio u intervalu od 8,5 – 11,4 %, Tabela 15.

Na osnovu dobijenih prosečnih, minimalnih i maksimalnih vrednosti u površinskom sedimentu zaliva, veliki rasponi su nađeni za koncentracije SiO<sub>2</sub> i CaO, Tabela 16. Najveća koncentracija SiO<sub>2</sub> je bila u Tivatskom (41,3 - 49,4%), a najniža u Morinjskom zalivu, L3 (9,1%), dok je za sadržaj CaO bilo suprotno: koncentracija CaO bila je najniža u Tivatskom zalivu (8,3-8,9%), a najviša u Morinjskom zalivu na istoj L3 lokaciji (44,1%), Tabela 15. Na drugim lokacijama SiO<sub>2</sub> je bio u rasponu od 29 do 39%, CaO od 9,7 do 18,2 % (Tabela 15). Visoke vrednosti SiO<sub>2</sub> u Tivatskom zalivu (41,3 - 49,4%) kao i CaO u Morinjskom zalivu (44,1%), ukazuju da su te vrednosti funkcije i neorganskog i biogenog silicijuma i kalcijum karbonata. Istovremeno ovi rezultati ukazuju da su SiO<sub>2</sub> i CaO glavne komponente površinskog sedimenta u zalivu i da se sastav i poreklo deponovanih oksida u površinskom sedimentu zaliva značajno razlikuju od lokacije do lokacije uzorkovanja, tj. u celom Bokokotorskom zalivu.

**Tabela 16.** Deskriptivna statistika koncentracija ispitivanih oksida (%) i elemenata (mg/kg) u ispitivanim uzorcima

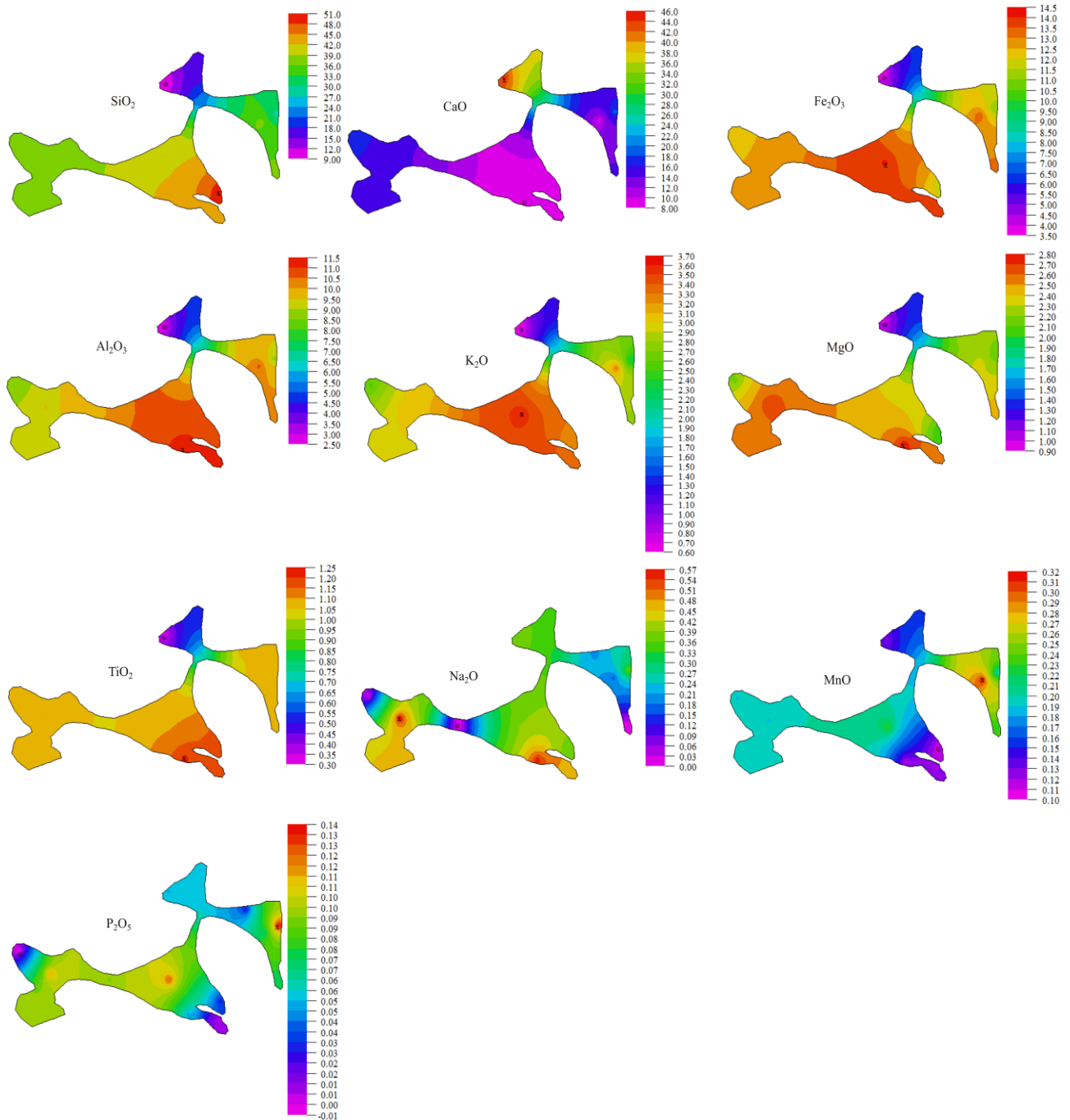
	<b>LOI 1</b>	<b>LOI 2</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>MnO</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>
Ave	7,1	18,6	0,3	2,9	36,6	9,5	12,1	15,0	2,3	0,2	1,0
SD	3,0	7,1	0,2	0,8	10,3	2,3	2,8	9,8	0,5	0,1	0,2
Min	2,8	10,9	0,0	0,6	9,1	2,7	3,8	8,3	1,0	0,1	0,3
Max	12,9	37,3	0,6	3,6	49,4	11,4	14,1	44,1	2,8	0,3	1,2
Var	9,0	50,5	0,0	0,6	105,3	5,4	7,8	96,7	0,2	0,0	0,1
	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Cr</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Pb</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>
Ave	0,1	146,9	69,1	84,3	15,6	64,6	13,4	0,8	25,5	1,5	0,2
SD	0,0	91,0	11,9	25,4	7,1	23,4	2,4	0,8	9,8	0,8	0,4
Min	0,0	14,7	41,2	21,7	1,2	27,0	10,5	0,0	14,2	0,1	0,0
Max	0,1	378,0	87,1	113,5	26,4	106,6	18,6	2,5	51,8	2,8	1,2
Var	0,0	8278,7	140,8	645,8	49,8	547,4	5,9	0,7	96,7	0,6	0,1
	<b>Ba</b>	<b>Sr</b>	<b>Br</b>	<b>Rb</b>	<b>Zr</b>	<b>Mo</b>	<b>Cs</b>	<b>Y</b>	<b>V</b>	<b>Ga</b>	<b>La</b>
Ave	55,5	139,1	66,0	55,4	65,6	1,5	3,0	15,2	109,1	8,7	81,6
SD	18,1	112,3	26,7	17,8	15,3	0,7	1,7	3,3	30,4	2,9	11,1
Min	28,4	58,8	28,9	18,4	37,2	0,0	0,8	9,7	24,3	4,3	77,0
Max	90,2	481,8	120,7	84,2	92,3	2,5	5,6	20,4	140,7	12,8	116,8
Var	329,0	12613,6	711,2	315,8	234,6	0,4	3,1	10,8	926,7	8,4	124,3
	<b>U</b>	<b>Th</b>	<b>Nb</b>	<b>W</b>	<b>Sc</b>	<b>Ge</b>	<b>Gd</b>	<b>Yb</b>	<b>Hf</b>	<b>Ce</b>	
Ave	1,7	6,2	22,3	1,8	47,1	0,9	6,6	2,9	6,8	74,3	
SD	0,6	2,1	1,0	1,3	114,2	0,1	0,1	0,2	0,9	23,4	
Min	0,1	0,9	21,2	0,0	11,1	0,8	6,5	2,8	5,6	33,5	
Max	2,5	8,3	25,0	4,3	409,5	1,1	6,7	3,5	9,3	134,8	
Var	0,4	4,3	1,0	1,7	13.031	0,0	0,0	0,0	0,9	546,5	

Ave – Srednja vrednost; SD – Standardna devijacija; Min - Minimum; Max - Maksimum; Var – Varijansa

Koncentracija K<sub>2</sub>O u površinskom sedimentu zaliva je u rasponu od 0,6 do 3,6 %, Tabela 16, i dva puta je veća u odnosu na površinski sediment centralnog i južnog Jadrana [7]. Koncentracija Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je blago varirala između uzoraka od 11,0 do 14,1%, sa izuzetkom L3 gde je izmereno samo 3,8% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabela 15). Generalno, koncentracije Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su bile veće u zalivu u odnosu na centralni i južni Jadran i Albansku obalu [5, 7]. Distribucije MgO, TiO<sub>2</sub>, MnO i P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> imaju homogeniji trend u zalivu (Tabela 16) nego na otvorenom moru. Sadržaj Mg je bio niži u zalivu u odnosu na sadržaj Mg u centralnom delu južnog Jadrana, dok su sadržaji TiO<sub>2</sub> i MnO bili veći u zalivu [5, 7].

Sadržaj Na<sub>2</sub>O dobijen u ispitivanim uzorcima kretao se od 0 do 0,56 %, na lokaciji L2 nije detektovan, a u uzorcima L1 i L6 je bio blizu nule (0,01 – 0,04 %), Tabela 15, dok je na primer koncentracija Na<sub>2</sub>O u površinskom sedimentu na hrvatskoj obali veća i iznosi od 0,81 do 1,80 % [213]. Na drugim lokacijama Na<sub>2</sub>O koncentracije su otkrivene u nešto većem procentu sa najvećim Na<sub>2</sub>O sadržajem od 0,56 % u centralnom delu zaliva Herceg Novi (L12), odnosno na

ulazu u zaliv u odnosu na otvoreno Jadransko more. Koncentracija  $P_2O_5$  je bila veoma niska u odnosu na ostale ispitivane okside, 0,10 %, ili  $P_2O_5$  nije detektovan uopšte (L1, L4 i L8-9), Tabela 15. Izmerene  $P_2O_5$  vrednosti za Bokotorski zaliv slične su sa literaturnim podacima [7, 210]. Raspodela sadržaja oksida u površinskom sedimentu Bokotorskog zaliva prikazana je na Slici 83.



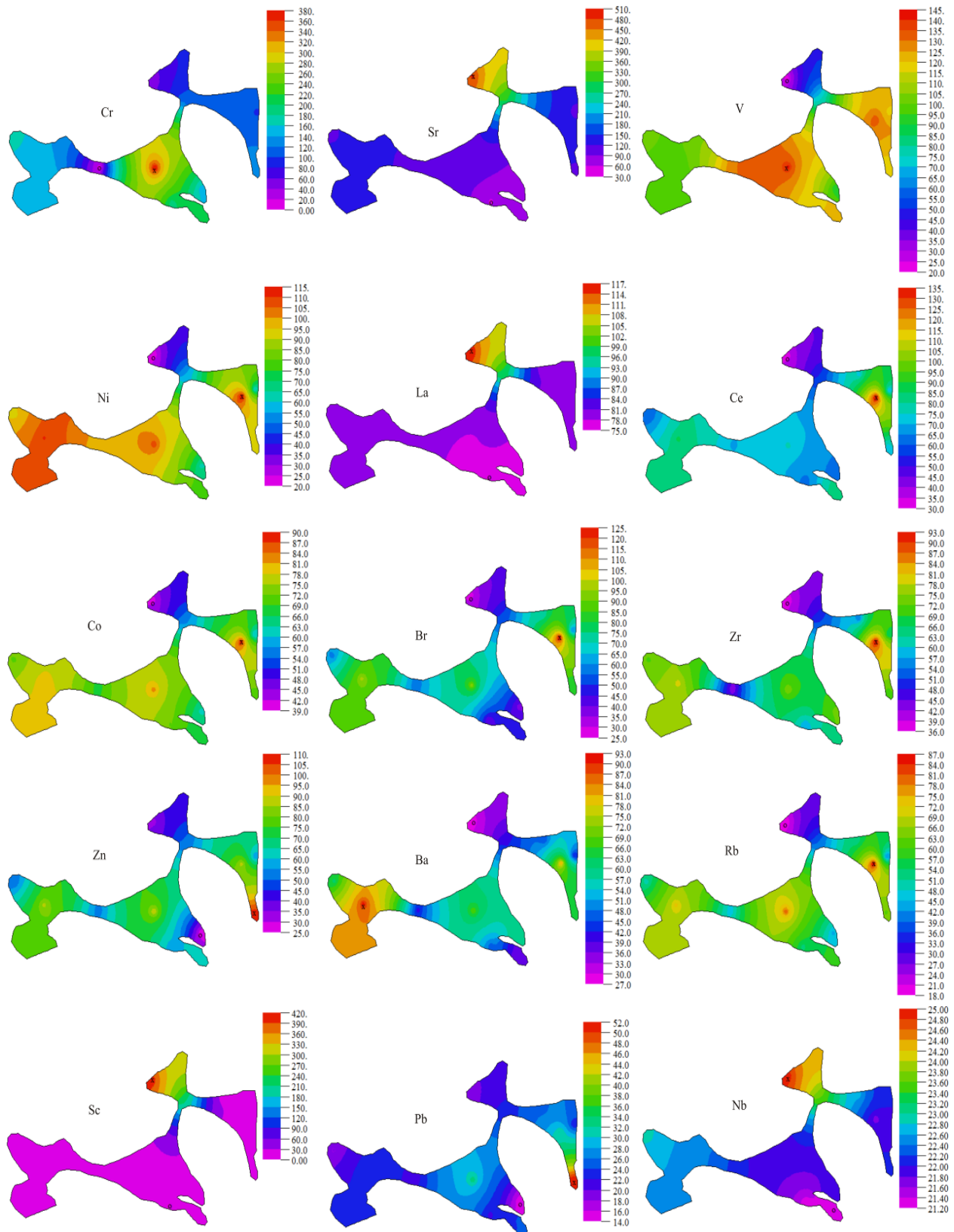
**Slika 83.** Raspodela oksida (u %) u površinskom sedimentu Bokotorskog zaliva

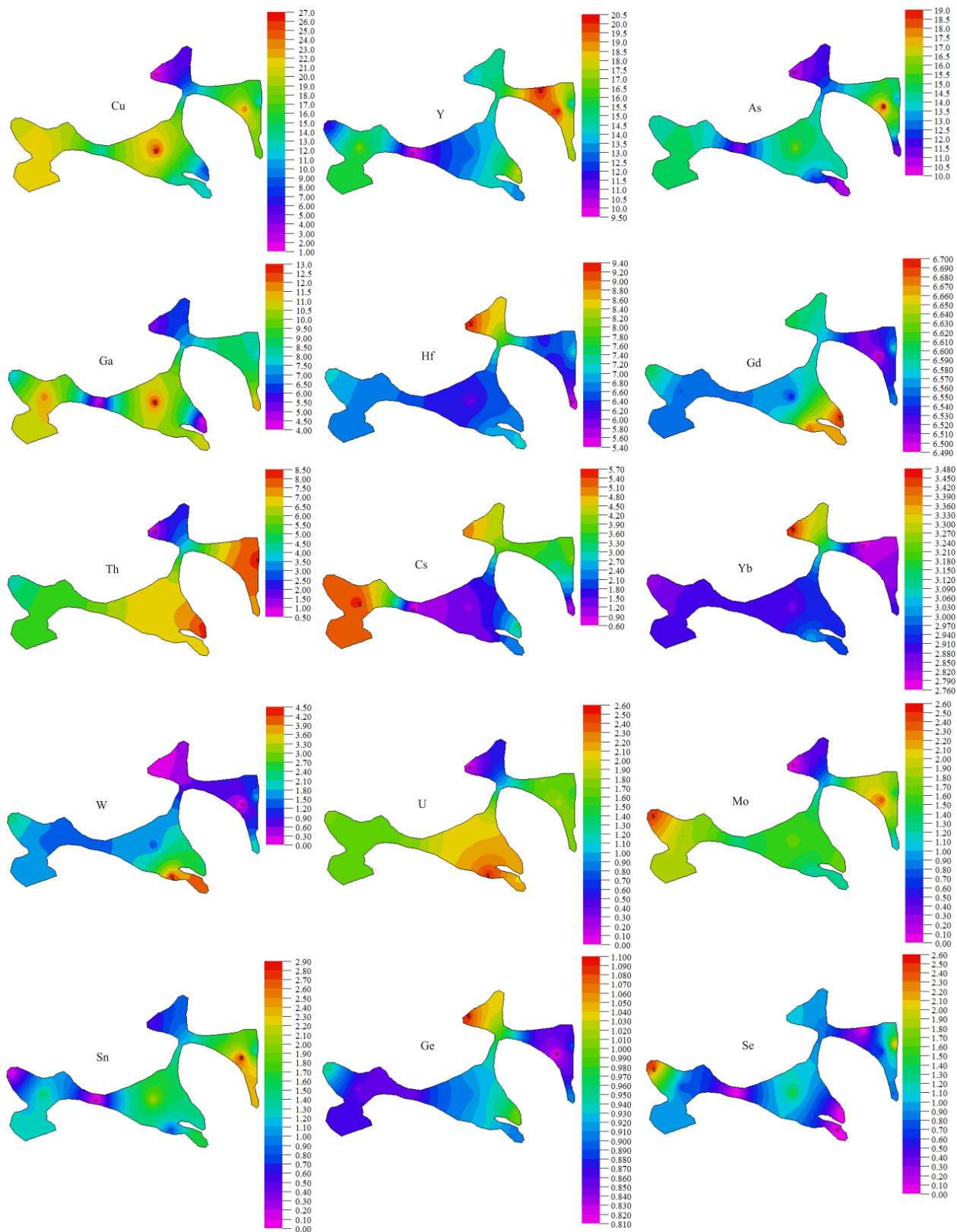
### 10.3. Raspodela mikroelementa, elemenata u tragovima i retkih elemenata u površinskom sedimentu zaliva

Sadržaji karbonata i organske materije u površinskom sedimentu važan su kontrolni faktor za koncentraciju metala u tragovima, kao i za koncentraciju retkih zemnih elemenata (REE) [214]. Prosečni sadržaji ispitivanih elemenata dobijenih u površinskom sedimentu u Boki Kotorskoj su detektovani u sledećem nizu, Tabela 15:

Cr > Sr > V > Ni > La > Ce > Co > Br > Zr > Zn > Ba > Rb > Sc > Pb > Nb > Cu >  
Y > As > Ga > Hf > Gd > Th > Cs > Yb > W > U > Mo > Sn > Ge > Se > Sb.

Antimon je registrovan samo u površinskom sedimentu na lokaciji L1 - Igalo i L5 - Orahovac, dok Se nije detektovan na L4 - Dražin vrt, L8 - Kalardovo i L9 - Ostrvo cvijeća, a Sn nije registrovan samo na lokaciji L2 – Kumbor, Tabela 15. Niže koncentracije ovih elemenata ne mogu se detektovati korišćenom analitičkom tehnikom u ovoj studiji. Koncentracija Sr bila je najveća u površinskom sedimentu L3 - Lipci (481,8 mg/kg), gde je bila određena i najveća koncentracija CaO, dok je najmanja koncentracija Sr (58,8 - 77,5 mg/kg) na lokacijama L8 - 10, gde je bila i najmanja vrednost CaO u površinskom sedimentu. Generalno srednja vrednost Sr u zalivu (139,1 mg/kg) bila je manja nego u površinskom sedimentu Jadranskog mora [7, 17]. Koncentracije retkih zemnih elemenata, zabeležene su u kraškom području Crne Gore u obliku bastnezit karbonatnih minerala koji su pronađeni uglavnom obogaćeni sa lakim REE, kao što su Ce, La i Y [215], tako da REE nalazimo i u površinskom sedimentu zaliva. Koncentracije Ge, Mo, U, Yb, W, Gd, Th, Sc, Y, Nb i La su skoro ravnomerno raspoređene u površinskom sedimentu zaliva, osim u površinskom sedimentu na lokaciji L3 - Lipci, koji je imao najviše koncentracije Sr, Sc, La, Nb, Hf i Yb, i najmanje koncentracije U i Th (Tabela 15). Takođe, na lokaciji Lipci sadržaj Mo, Sb i V nije detektovan, dok su elementi: Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ba, Br, Rb, Zr, V i Ce, bili sa najmanjim sadržajem na ovoj lokaciji u odnosu na preostale lokacije (Tabela 15). Raspodela sadržaja ispitivanih elemenata u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva prikazana je na Slici 84.





**Slika 84.** Distribucija elemenata (u mg/kg suve mase) u površinskom sedimentu Bokkotorskog zaliva

#### 10.4. Uticaj sadržaja organske materije i karbonata na sadržaj oksida i elemenata u površinskom sedimentu zaliva

Površinski sediment Crnogorskog primorja je uglavnom peskovit, osim u Bokokotorskom zalivu, gde je procenat fine frakcije veći [195]. Kako je zaliv skoro zatvoren sistem, ne postoji mogućnost većeg kretanja ili uklanjanja sedimenta u odnosu na oblasti otvorenog mora [98]. Dobijeni eksperimentalni rezultati oksida i elemenata površinskog sedimenta zaliva se razmatraju u odnosu na sadržaje organske materije i karbonata, kao i u odnosu na dubinu sa koje su uzorkovani.

Većina ispitanih oksida ( $K_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  i  $TiO_2$ ) bila je u pozitivnoj međusobnoj korelaciji, kao i u pozitivnoj korelaciji sa većinom teških metala ( $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $V$ ,  $Mo$ ,  $Rb$ ,  $Zr$ ,  $U$  i  $Th$ ) u ispitivanim sedimentima, Tabela 17. U ovoj tabeli su prikazane vrednosti međusobnih koeficijenata korelacije svih ispitvanih elemenata i oksida sa istaknutim vrednostima koje su boldovane i statistički značajne. Pozitivna korelacija između teških metala i oksida ukazuje na njihove zajedničke izvore i asocijaciju sa glinovitim sedimentima [195, 210]. Pored toga, značajna korelacija između  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$ , i sa  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cu$ ,  $V$ ,  $Mo$ ,  $Rb$ ,  $Zr$ ,  $U$  i  $Th$  potvrđuje da su ti elementi povezani sa aluminosilikatnim mineralima u sedimentu [210].

Ali, pošto je  $CaO$  bio u negativnoj korelaciji sa preostalim oksidima, najmanje je bio sa  $MgO$  ( $r = -0,88$ ), i najviše sa  $Al_2O_3$  ( $r = -0,99$ ), uključujući i negativne korelacije sa  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Rb$ ,  $Zr$ ,  $Mo$ ,  $W$ ,  $V$ ,  $U$  i  $Th$  sadržajima, može se zaključiti da  $CaO$  potiče od morskih biogenih karbonata u površinskom sedimentu zaliva [7, 194, 216]. Takođe, kako je i  $Sr$  u negativnoj korelaciji sa  $Mo$ ,  $V$ ,  $U$ ,  $Th$  i  $W$  (Tabela 17), time se dalje potvrđuje biogeno poreklo depozita karbonata u zalivu [194, 217], kao i dobijena negativna korelacija između sadržaja  $SiO_2$  i  $CaO$  ( $r = -0,95$ ) statistički značajna na  $p < 0,05$  nivou, 95 % granice poverenja (Tabela 17).



**Tabela 17.** Koeficijenti korelacije za masene frakcije LOI 1 i LOI 2, ispitivanih oksida i elemenata u površinskom sedimentu Bokotorskog zaliva, markirane korelacije su statistički značajne na nivou poverenja  $p < 0,05$ , 95% limit poverenja.

	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Sn	Sb	Ba	Sr	Br	Rb	Zr	Mo	Y	V	Ga	La	U	Th	Nb	W	Sc	Ge	Gd	Yb	Hf	Ce		
LOI 2	<b>-0,92</b>	<b>-0,99</b>	<b>-0,91</b>	<b>-0,88</b>	<b>0,93</b>	<b>-0,81</b>	0,13	<b>-0,89</b>	0,13	<b>-0,62</b>	<b>-0,62</b>	-0,42	-0,18	-0,17	-0,05	-0,17	0,09	-0,36	<b>0,91</b>	-0,13	-0,53	-0,45	-0,50	0,02	<b>-0,66</b>	-0,29	<b>0,88</b>	<b>-0,94</b>	-0,62	<b>0,84</b>	<b>-0,68</b>	<b>0,84</b>	0,39	-0,31	<b>0,61</b>	<b>0,68</b>	-0,32		
LOI 1	0,26	0,08	0,29	0,38	-0,32	0,34	<b>0,72</b>	0,31	<b>0,97</b>	0,57	0,54	0,57	0,48	<b>0,61</b>	0,36	0,36	0,28	0,45	-0,33	<b>0,69</b>	0,53	0,54	0,50	0,16	<b>0,58</b>	0,20	-0,39	0,21	0,50	-0,37	-0,30	<b>-0,65</b>	<b>-0,59</b>	-0,54	-0,45	<b>0,68</b>	0,54		
K <sub>2</sub> O		<b>0,93</b>	<b>0,96</b>	<b>0,96</b>	<b>-0,98</b>	<b>0,90</b>	0,17	<b>0,89</b>	0,08	<b>0,79</b>	<b>0,79</b>	<b>0,61</b>	0,39	0,36	0,18	0,34	-0,21	0,44	<b>-0,90</b>	0,40	<b>0,73</b>	0,51	0,57	0,04	<b>0,86</b>	0,42	<b>-0,92</b>	<b>0,94</b>	<b>0,72</b>	<b>-0,90</b>	0,47	<b>-0,89</b>	<b>-0,65</b>	0,00	<b>-0,72</b>	<b>-0,81</b>	0,54		
SiO <sub>2</sub>			<b>0,94</b>	<b>0,88</b>	<b>-0,95</b>	<b>0,79</b>	-0,09	<b>0,91</b>	0,12	<b>0,63</b>	<b>0,61</b>	0,42	0,16	0,24	0,04	0,22	-0,09	0,37	<b>-0,92</b>	0,16	0,55	0,49	0,53	0,03	<b>0,69</b>	0,26	<b>-0,89</b>	<b>0,96</b>	<b>0,70</b>	<b>-0,87</b>	<b>0,64</b>	<b>-0,85</b>	-0,41	0,29	<b>-0,64</b>	<b>-0,70</b>	0,37		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				<b>0,96</b>	<b>-0,99</b>	<b>0,89</b>	0,16	<b>0,96</b>	0,14	<b>0,72</b>	<b>0,71</b>	0,53	0,38	0,32	0,23	0,41	-0,16	0,38	<b>-0,95</b>	0,35	<b>0,67</b>	0,54	0,56	0,17	<b>0,86</b>	0,41	<b>-0,95</b>	<b>0,97</b>	<b>0,84</b>	<b>-0,96</b>	0,54	<b>-0,93</b>	<b>-0,65</b>	0,05	<b>-0,77</b>	<b>-0,83</b>	0,55		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					<b>-0,97</b>	<b>0,95</b>	0,28	<b>0,92</b>	0,12	<b>0,83</b>	<b>0,85</b>	0,70	0,52	0,34	0,31	0,36	-0,06	0,46	<b>-0,93</b>	0,47	<b>0,76</b>	0,55	<b>0,62</b>	0,04	<b>0,92</b>	0,50	<b>-0,96</b>	<b>0,92</b>	<b>0,73</b>	<b>-0,91</b>	<b>0,47</b>	<b>-0,95</b>	<b>-0,74</b>	-0,10	<b>-0,81</b>	<b>-0,87</b>	<b>0,59</b>		
CaO						<b>-0,88</b>	-0,17	<b>-0,95</b>	0,12	<b>-0,77</b>	<b>-0,75</b>	-0,58	-0,37	-0,38	-0,20	-0,38	0,12	-0,44	<b>0,95</b>	-0,39	<b>-0,71</b>	<b>-0,58</b>	<b>-0,61</b>	-0,12	<b>-0,87</b>	-0,39	<b>0,96</b>	<b>-0,97</b>	<b>-0,82</b>	<b>0,94</b>	-0,50	<b>0,94</b>	<b>0,64</b>	-0,03	<b>0,78</b>	<b>0,83</b>	-0,57		
MgO							0,21	<b>0,88</b>	0,24	<b>0,78</b>	<b>0,83</b>	0,63	0,55	0,22	0,30	0,26	-0,11	0,46	<b>-0,87</b>	0,43	0,70	0,44	0,49	0,02	<b>0,82</b>	0,56	-0,90	0,85	0,63	-0,85	0,52	<b>-0,89</b>	<b>-0,76</b>	-0,09	<b>-0,71</b>	<b>-0,78</b>	0,52		
MnO							0,11	<b>0,88</b>	0,54	<b>0,58</b>	<b>0,66</b>	<b>0,64</b>	<b>0,60</b>	<b>0,53</b>	0,49	0,03	0,44	-0,08	<b>0,83</b>	0,56	0,40	0,54	0,40	0,52	0,25	-0,25	0,01	0,30	-0,09	<b>-0,62</b>	-0,30	<b>-0,71</b>	<b>-0,94</b>	-0,56	<b>-0,55</b>	<b>0,66</b>	0,52		
TiO <sub>2</sub>								0,19	<b>0,67</b>	<b>0,67</b>	0,52	0,32	0,31	0,13	0,30	0,07	0,40	<b>-0,98</b>	0,30	<b>0,60</b>	0,56	<b>0,63</b>	0,14	<b>0,81</b>	0,39	<b>-0,98</b>	<b>0,94</b>	<b>0,82</b>	<b>-0,91</b>	<b>0,60</b>	<b>-0,97</b>	<b>-0,62</b>	0,11	<b>-0,83</b>	<b>-0,78</b>	0,47	0,52		
Cr									0,50	0,40	0,56	0,37	0,37	0,22	0,40	-0,04	0,36	-0,37	0,26	0,57	0,48	0,26	-0,08	0,39	<b>0,71</b>	-0,38	0,52	0,29	-0,43	0,34	-0,35	-0,05	0,10	-0,25	-0,35	0,13	0,52		
Co										<b>0,97</b>	<b>0,93</b>	<b>0,70</b>	<b>0,70</b>	0,41	0,52	-0,06	<b>0,81</b>	<b>-0,64</b>	<b>0,82</b>	<b>0,96</b>	<b>0,78</b>	<b>0,74</b>	0,22	<b>0,76</b>	<b>0,63</b>	<b>-0,75</b>	<b>0,67</b>	0,53	<b>-0,65</b>	0,07	<b>-0,74</b>	<b>-0,76</b>	-0,43	<b>-0,71</b>	<b>-0,78</b>	<b>0,78</b>	0,52		
Ni											<b>0,92</b>	<b>0,69</b>	<b>0,59</b>	0,38	0,38	-0,02	<b>0,74</b>	-0,66	<b>0,78</b>	<b>0,90</b>	<b>0,65</b>	<b>0,74</b>	0,11	<b>0,79</b>	0,57	<b>-0,78</b>	<b>0,64</b>	0,47	<b>-0,61</b>	0,05	<b>-0,78</b>	<b>-0,82</b>	-0,49	<b>-0,76</b>	<b>-0,81</b>	<b>0,71</b>	0,52		
Cu												<b>0,75</b>	<b>0,70</b>	0,46	0,48	0,13	<b>0,78</b>	-0,48	<b>0,86</b>	<b>0,91</b>	<b>0,74</b>	<b>0,75</b>	0,15	<b>0,69</b>	<b>0,69</b>	<b>-0,63</b>	0,48	0,39	-0,45	-0,10	<b>-0,64</b>	<b>-0,70</b>	<b>-0,59</b>	<b>-0,71</b>	<b>-0,72</b>	<b>0,66</b>	0,52		
Zn													0,33	<b>0,87</b>	<b>0,70</b>	-0,22	<b>0,60</b>	-0,26	<b>0,81</b>	<b>0,79</b>	0,54	0,26	0,31	0,54	<b>0,81</b>	-0,40	0,24	0,35	-0,35	-0,10	-0,41	<b>-0,65</b>	<b>-0,63</b>	-0,45	<b>-0,68</b>	<b>0,60</b>	0,52		
As														0,06	0,52	0,08	<b>0,73</b>	-0,24	<b>0,76</b>	<b>0,70</b>	<b>0,78</b>	<b>0,77</b>	0,47	0,40	0,29	-0,36	0,29	0,41	-0,25	-0,38	-0,38	-0,46	-0,48	-0,51	-0,39	<b>0,70</b>	0,52		
Se															-0,01	-0,20	<b>0,81</b>	0,13	0,14	0,07	-0,05	0,17	0,15	-0,34	-0,11	0,15	0,14	-0,23	-0,20	0,24	-0,11	0,11	0,19	-0,09	0,00	0,21	-0,19		
Pb																<b>0,68</b>	-0,27	0,34	-0,11	0,56	0,52	0,34	-0,02	0,28	0,38	0,58	-0,20	0,10	0,29	-0,22	-0,11	-0,21	-0,37	-0,50	-0,24	<b>-0,59</b>	0,37		
Sn																	-0,42	0,49	-0,20	<b>0,70</b>	<b>0,71</b>	<b>0,70</b>	0,25	<b>0,69</b>	0,41	<b>0,58</b>	-0,31	0,27	<b>0,59</b>	-0,40	-0,14	-0,31	-0,43	-0,38	-0,36	-0,55	<b>0,71</b>		
Sb																	0,00	-0,10	-0,10	-0,19	0,12	0,38	-0,34	-0,02	-0,13	-0,08	-0,07	-0,11	0,11	0,07	-0,11	0,10	0,06	-0,24	0,15	-0,17	0,52		
Ba																			-0,34	<b>0,79</b>	<b>0,79</b>	<b>0,84</b>	<b>0,64</b>	0,38	0,32	0,50	-0,47	0,33	0,30	-0,26	-0,18	-0,47	-0,47	-0,41	-0,49	-0,55	<b>0,59</b>		
Sr																				-0,24	-0,54	-0,49	<b>-0,59</b>	0,00	<b>-0,83</b>	-0,29	<b>0,97</b>	<b>-0,94</b>	<b>-0,81</b>	<b>0,92</b>	<b>-0,60</b>	<b>0,97</b>	<b>0,59</b>	-0,13	<b>0,81</b>	<b>0,77</b>	-0,42		
Br																																							
Rb																																							
Zr																																							
Mo																																							
Cs																																							
V																																							
La																																							
U																																							
Th																																							
Nb																																							
W																																							
Sc																																							
Ge																																							
Yb																																							
Hf																																							

Najniža *LOI 1* i najviša *LOI 2* vrednost (Slika 82) određene su u uzorku sedimenta L3 u Morinjskom zalivu na dubini od 15 metara i 50 m od obale, Tabela 15, u blizini uzgajališta školjki Lipci, Slika 74. Najniža *LOI 1* vrednost na ovoj lokaciji podrazumeva da nema značajnijeg uticaja antropogenih izvora, jer ovaj zaliv karakterišu malobrojno lokalno stanovništvo, upliv čiste podzemne vode sa dna Morinjskog zaliva, vrulje (izvori sa morskog dna), kao i kraške reke koje nisu zagađene [218], i generalno ovaj zaliv ima malu razmenu vode sa morem [1]. Niska detektovana vrednost *LOI 1* na ovoj lokaciji može se pripisati taloženju organski-siromašnih silikatnih terigenih materijala (Tabela 15), kao i brzom degradaciji novoformiranih, lako biorazgradivih organskih materija usled priliva čiste vode bogate kiseonikom [207]. Pored toga, ova najniža vrednost može se objasniti delovanjem morske struje locirane u Morinjskom zalivu koja odnosi fini talog u dublje delove zaliva, pošto se morsko dno na severnom i zapadnom delu Bokotorskog zaliva odlikuje prirodnim supstratom sa većim nagibima [219]. Najviše nađene vrednosti karbonata i CaO na ovoj lokaciji su zbog biogenog taloženja i razlaganja morskih organizama, kao i zbog vode bogate kalcijumom u kojoj se sa povećanjem pH tokom fotosinteze staloži  $\text{CaCO}_3$  [209]. Jedan od razloga relativno visoke koncentracije karbonata i CaO na ovoj lokaciji može se objasniti prisustvom vodenih biljaka, fitoplanktona i koralata koji su specifični za ovu oblast [219, 220], kao i prisustvom i uticajem prirodnih karbonata u krečnjačkom okruženju [221].

Slično objašnjenje za visoke koncentracije karbonata može se odnositi i na lokaciju L4 i za L5 gde su *LOI 1* i CaO takođe visoki, Tabela 15 [219]. Dakle, taloženje karbonata povećano je iz pravca severa ka zapadnoj strani zaliva, Slika 82. Vrlo visoke korelacije između Sr sa *LOI 2* i sa CaO (0,91 i 0,95; respektivno) pokazale su da je velika koncentracija Sr na lokaciji L3-Lipci prvenstveno biogenog porekla. Visoke koncentracije Sr su uobičajene u morskim biogenim karbonatima [207], i kako na ovoj lokaciji ne postoji mešanje vode sa preostalim delom zaliva [1], očigledno je da ostaci morskih organizama tu gde se razlože i ostanu tokom vremena. Takođe, najviši sadržaj Sc na lokaciji L3 (409,5 mg/kg suve mase) kao i pozitivna korelacija Sc sa *LOI 1*, CaO, La, Sr i Nb (Tabela 17) ukazuju na postojanje krečnjačkih predela sa zemljištem u vrtačama na karbonatnim stenama oko Morinjskog zaliva [222].

Kako je Sr veoma snažno u pozitivnoj korelaciji sa CaO, a oba su u negativnoj korelaciji sa  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tabela 17), to ukazuje da Sr i CaO dolaze iz izvora nezavisnih od aluminosilikatnih minerala [217] i ukazuje na biogenu karbonatnu prirodu površinskog sedimenta na

lokaciji Lipci-L3, jer L3 ima najveći sadržaj *LOI 2* i CaO i najniži sadržaj SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Tabela 15). Karbonatni sedimenti obično sadrže <2% K<sub>2</sub>O i do 2,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [223], a površinski sediment na lokaciji L3 sadrži 0,6% K<sub>2</sub>O i 2,7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tabela 15. Takođe, karbonatom-dominantni tip sedimenta u Lipcima karakteriše, pored najvišeg sadržaja *LOI 2* (37,3 %), Sr (481,8 mg/kg) i CaO (44,1 %), najniži sadržaj alumino-silikatnih elemenata: Si, Al, Fe, Mn, Ni, Cr, V i Ba, Tabela 15.

Takođe, najmanja koncentracija *LOI 1*, kao i najveća koncentracija karbonata, *LOI 2*, na lokaciji Lipci - L3, povezana je sa najnižim koncentracijama elemenata u tragovima u površinskom sedimentu sa ove lokacije [210, 214], ali takođe veći sadržaj *LOI 1* je direktno povezan sa većim sadržajem metala u tragovima, kao što je to u centralnom delu malog Kotorskog zaliva, lokacija L7 [224]. To je jasno vidljivo u Tabeli 15.

Vrlo visoke pozitivne korelacije La sa *LOI 1* i Sr potvrđuju njegovo poreklo iz morskih organskih izvora, ali pošto je La takođe u pozitivnoj korelaciji sa CaO, Nb, Sc, Ge, Yb i Hf (Tabela 17) time se potvrđuje i njegovo kraško poreklo od bastnezit minerala, (Ca,La)(CO<sub>3</sub>)F, u L3. U isto vreme korelacije REE sa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub> su bile negativne (Tabela 17). Ovo potvrđuje činjenicu da karbonatni sedimenti deluju kao važna sredstava za koncentrisanje REE [215]. Sadržaj Ce je najniži i praćen je sa najnižim sadržajem Zr u površinskom sedimentu Lipci-L3, ali je zato najveći u površinskom sedimentu u centralnom delu malog Kotorskog zaliva, lokacija L7, i praćen je sa najvećom koncentracijom Zr (Tabela 15).

Dobijene pozitivne korelacije Ce sa *LOI 2*, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ba, i negativne sa *LOI 1*, CaO i sa preostalim REE izmerenim u ovoj studiji, rezultat su efikasnog i lakšeg apsorbovanja Ce od strane MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i barita (BaSO<sub>4</sub>), u odnosu na apsorbovanja Ce od strane karbonata [225, 226]. Ova pozitivna Ce-anomalija je potvrđena u L1-2 i L4-12, zbog ugradnje Ce<sup>4+</sup> u cirkon [227], a takođe je potvrđena od strane visoke korelacije Ce i Zr,  $r = 0,75$  (Tabela 17). Ovo takođe potvrđuje biogeni karbonatni površinski sediment na lokaciji Lipci - L3, jer biogena frakcija pokazuje negativnu Ce-anomaliju [212], a što se reflektovalo najmanjom koncentracijom Ce i Zn na ovoj lokaciji, 33,51 i 37,20 mg/kg, respektivno (Tabela 15).

Očigledno, dobijene koncentracije ispitivanih oksida i elemenata zavise od sadržaja organske materije i karbonata u ispitivanom površinskom sedimentu, kao i od vrste sedimenata deponovane u zalivu. Koncentracije CaO, Sr, Sc, La, Nb, Hf i Yb beleže znatnu pozitivnu korelaciju sa *LOI 1* i pojedinačno svaki element sa preostalim u grupi (Tabela 17), a svi zajedno

su u negativnoj korelaciji sa preostalim ispitivanim oksidima i elementima, što ujedno ukazuje na prisustvo prvenstveno biogenog karbonata, kao i na prisustvo prirodnog karbonata iz kraški obogaćene okoline Morinjskog zaliva sa REE [215, 228].

Najmanji i najveći sadržaj organske materije je primećen na lokacijama Lipci-L3 u Morinjskom zalivu i Orahovac - L5 u Kotorskom zalivu, 2,84 i 11,5 %, respektivno. Na obe lokacije površinski sediment je uzorkovan u blizini farmi školjki i na istoj dubini od 50 m, Tabela 15. Veoma visok procenat organske materije na lokaciji Orahovac - L5 (11,5 %) ukazuje na visoku primarnu produktivnost u morskoj sredini na ovoj lokaciji [219], dok su karbonati (*LOI 2*) bili niži nego na lokaciji Lipci - L3 i iznosili su 25,35 % (Tabela 15, Slika 82). Orahovac takođe karakteriše niža koncentracija Sr (110,3 mg/kg) i mnogo viša koncentracija SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u poređenju sa površinskim sedimentom na lokaciji Lipci (Slika 82 i Slika 83), što ukazuje na više kopneni ulaz organske materije u L5 i stoga je remineralizacija organske materije sporija, a to je karakteristično za blatnjave lokacije [229].

Ako se prihvati da su elementi Al i Fe u morskoj sredini uglavnom kopnenog porekla, a sadržaj Sr pripada morskom karbonatu [207], na osnovu toga može se zaključiti da u površinskom sedimentu na lokaciji Orahovac (L5) sadržaj organske materije čine morske organske i kopnene organske materije. Lokacije bez farmi školjki i bez velike organske produkcije imaju slične procentne sadržaje organske materije i karbonata u površinskom sedimentu sa njegovom dubinom, L1-2, L6-7 i L11-12, Slika 82, što očigledno ukazuje da se organska materija manje razlaže i povećava sa smanjenjem rastvorenog kiseonika sa dubinom [206]. Rastvaranje kiseonika u morskoj vodi opada sa dubinom i povećava se sa pokretanjem i mešanjem morske vode (talasima i morskim strujama), kao i od temperature morske vode, tj. opada sa povećanjem njene temperature. Sve to zajedno utiče i na % organske materije u površinskom sedimentu, tako da izuzetno niske vrednosti na lokaciji Lipci, kao i na lokacijama u Tivatskom zalivu L8 – L10, mogu biti objašnjene ovim predhodno gore navedenim činjenicama.

Najveća koncentracija kiseonika je na samoj površini morske vode i opada sa dubinom. U centralnom delu Kotorskog zaliva L7 (34 m dubine i 1500 m od obale) % organske materije je najviši, 12,93%, i definitivno potiče od ostataka morskih organizama i kopnenih organskih materija koje su akumulirane tokom vremena. Udeo kopnene organske materije u površinskom sedimentu centralnog dela malog Kotorskog zaliva može se potvrditi i visokim sadržajima Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabela 15).

Takođe, centralni deo malog Kotorskog zaliva ograničen je vezano za razmenu vode sa preostalim delom zaliva [1]. Ovaj duboki a uzani deo zaliva je anaeroban pa dovodi do većeg sadržaja organske materije u njegovom površinskom sedimentu [206], dok su L1-2 i L11-12, zbog njihove blizine otvorenom moru sa više razmenjene vode [1], a time i više oksidovane, razložene organske materije, što je dovelo do manjeg sadržaja organskih materija u sedimentima na ovim lokacijama. Distribuciju sadržaja organske materije uglavnom karakteriše najveća vrednost u najdubljem delu Bokotorskog zaliva, Slika 82. Najniže vrednosti za sadržaj organske materije, karbonata, Sr i CaO u površinskom sedimentu u Tivatskom zalivu na lokacijama L8-10 (Slike 82 - 84) se mogu objasniti malom dubinom (6 - 7 m) i visokom koncentracijom kiseonika koji redukuje organsku materiju, i različitim akumuliranim matičnim materijama. Uzorci sedimenata sa lokacija L8-10 uzeti su u blizini obale u plitkom delu malog Tivatskog zaliva sa slabijom morskom strujom i talasima, ali znatno višim mešanjem vode nego na lokacijama L3 - L7 u malom Morinjskom i Kotorskom zalivu, Slika 74 [1].

Karbonati u plitkoj vodi (od 6 do 7 m dubine), mogu ukazivati na povećanje produktivnosti, jer ne postoji visok sadržaj karbonata prisutan u litološkim izvorima L8 - 10 (8,3 - 8,9 % CaO), ali povećani procenat distribucije peska na lokacijama L8-10 (44,8 - 49,4%, SiO<sub>2</sub>), Slika 83, po Brigsu (2011) ukazuje na veću stopu remineralizacije organske materije na plitkim peščanim lokacijama [229], gde dominira više labilna, morsko-dominirajuća organska materija.

Koncentracije Ni, Co i Cu u površinskom sedimentu zaliva su u negativnoj korelaciji sa nađenim koncentracijama Sr, La, Nb, Sc, Ge, Yb i Hf, ali i u pozitivnoj su korelaciji sa Zn, As, Ba, Br, Rb, Zr, Mo, V, U i Ce sadržajima zalivskog površinskog sedimenta (Tabela 17). Pošto su Ni, Co i Cu blisko korelisani sa Zn i As sa jedne strane, i sa Ba, Rb, Zr, Mo, V, U i Ce sa druge strane (Tabela 17), to potvrđuje da su Ni, Co i Cu u površinskom sedimentu zaliva antropogenog [230, 231] i litogenog porekla vezani sa frakcijom teških minerala [211, 228, 212, 217]. Najveći zagadjivači teškim metalima u istočnom Jadranu su: Cu, Zn, As i Pb [232]. Glavni izvori zagadjenja ovih elemenata u sedimentima su saobraćaj, poljoprivreda i industrijski izvori [230, 231].

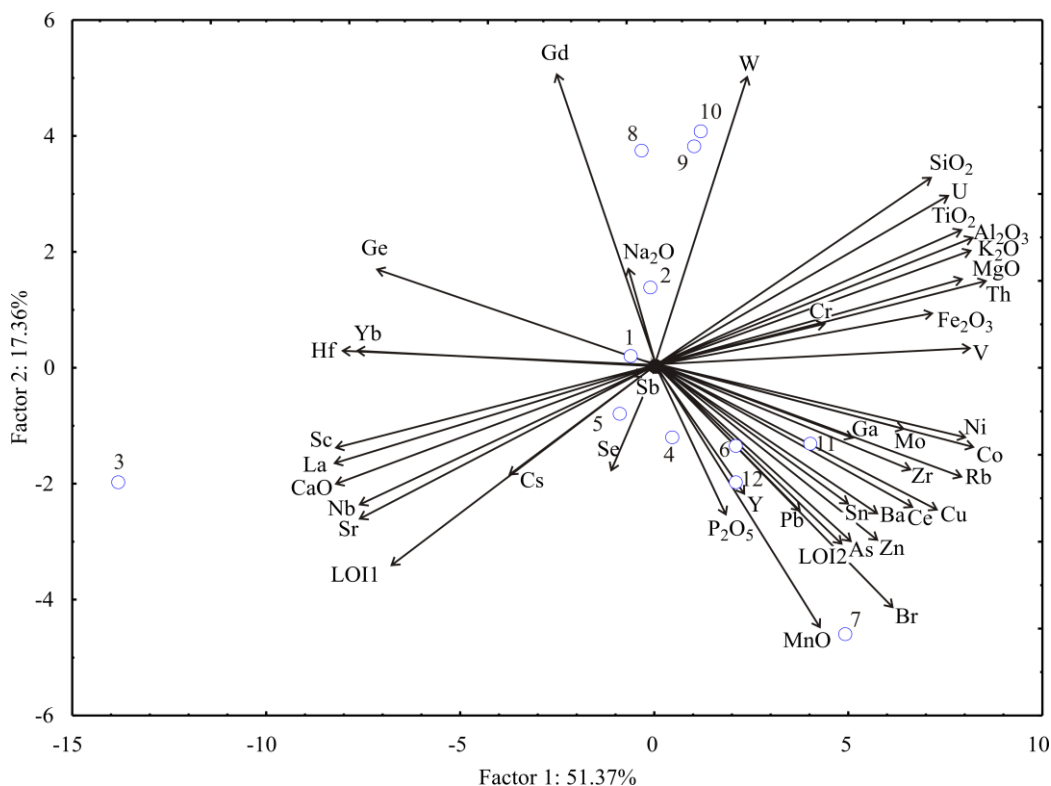
Generalno, na osnovu Slike 82 distribucija sadržaja organske materije u površinskom sedimentu se uglavnom karakteriše najvišim vrednostima u dubljim slojevima Bokotorskog zaliva. Mali Tivatski zaliv je širi i plići, sa većim mešanjem vode u obliku talasa i morskih struja u odnosu na Kotorski i Morinjski zaliv [1]. Kako kopneni unosi u Bokotorskom zalivu nisu

toliko bogati organskim materijama [218], može se zaključiti da organski sadržaj u površinskom sedimentu varira između lokacija zbog različitih uslova hidrologije zaliva, morske organske produkcije i različitih antropogenih uticaja [17, 195, 230].

Vrlo visoke pozitivne korelacije  $\text{SiO}_2$  sa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{MgO}$  (Tabela 17) i vrlo niske negativne korelacije  $\text{CaO}$ , ne samo sa  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{K}_2\text{O}$ , već i sa drugim oksidima iz alumino-silikatnih minerala ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) i sa elementima (Rb, Zr, Mo, V, U, Th, Co, Ni i Cu) koji su vezani sa teškim mineralima [212], statistički značajne na  $p < 0,05$  nivou (Tabela 17), ukazuju na uglavnom glinovito poreklo površinskog sedimenta u zalivu [195, 210]. Takođe značajne korelacije između Rb, V, U, Th i  $\text{SiO}_2$  (Tabela 17) pripisane sa većim alumino-silikatnim mineralima u sedimentnim stenama oko zaliva, a time i u sedimentu zaliva [217, 233].

### **10.5. Statistička analiza dobijenih podataka površinskog sedimenta zaliva**

Rezultati PCA (Slika 85) su identifikovali tri glavne grupe koje su sastavni delovi površinskog sedimenta Bokokotorskog zaliva: a)  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , Cr, V, Th, U i W grupisani zajedno ukazuju na njihovo slično i litogeno poreklo, kao i način distribucije; b) vektor organske materije koji je praćen sa najvišim koncentracijama  $\text{CaO}$ , uključujući i povećane koncentracije Sr, La, Nb, Sc, Ge, Yb, Hf, i time ukazuju da visoke koncentracije  $\text{CaO}$  podrazumevaju niže koncentracije preostalih ispitivanih elemenata u površinskom sedimentu, kao što je slučaj sa lokacijom Lipci - L3; i c) preostali elementi su pokazali veću koncentraciju u površinskom sedimentu sa većim koncentracijama  $\text{MnO}$  i njihovih karbonata, uključujući Zn, Sn, As i Pb iz antropogenih izvora na lokacijama L6, L7, L11 i L12, i elemenata u sklopu teških minerala kao što su Ce, Co, Cu, Ga, Mo, Ni, Rb i Zr iz naturalnih i antropogenih izvora, prvenstveno na većoj dubini u centralnom delu Tivatskog zaliva, na lokaciji L11.



**Slika 85.** *Biplot korelacije ispitivanih komponenti i lokacija površinskih sedimenata*

Prema Slici 85 i na osnovu dobijenih korelacija u Tabeli 17, MnO i Br, Zn, Pb, Ni, Co, Cu i LOI 2 (karbonati) su glavni faktori kontrolisanja distribucije u površinskom sedimentu na lokacijama L6, L7 i L12, dok je Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glavni faktor kontrolisanja distribucije V, Co, Ni, Rb, Mo, Cu i Ce u površinskom sedimentu na lokaciji L11. U finoj strukturi površinskog sedimenta sa višim koncentracijama ispitivanih elemenata, posebno sa Pb, Sn, Zn i As poreklom iz antropogenih izvora dominira MnO u površinskom sedimentu na lokaciji IBM Kotor - L6, u centralnom delu Kotora – L7 i centralnom delu zaliva Herceg Novi - L12, dok je površinski sediment sa lokacije L11 – centralni deo Tivatskog zaliva sa najvišim koncentracijama elemenata aluminosilikata i teških minerala, Slika 85.

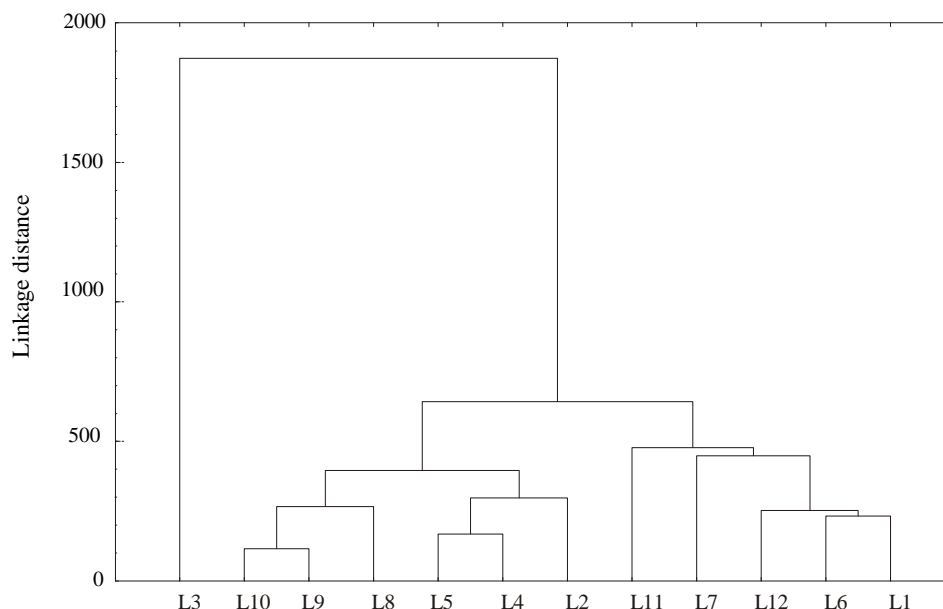
Na osnovu Slike 85 svi uzorci površinskog sedimenata su imali terigenu (klastičnu) grupu elemenata iz aluminosilikata i teških minerala. Terigena frakcija sedimenata dobijena je atmosferskom erozijom stena usled kiše i nanosom malih reka u zalivu, a biogeni deo sedimenata potiče od bioloških procesa skeletnih materijala morskih organizama i njihovog taloženja na morskom dnu tokom vremena. Druga grupa koja je sastavljena od CaO, Sr i sadržaja organske

materije sedimenta, koja ima posebne karakteristike i ukazuje na to da se takvi sedimenti sastoje iz izvora karbonata nezavisno od aluminosilikata i teških minerala, kao što je površinski sediment sa loacije L3, Lipci, ukazuju da su njihovi najveći izvori karbonatni minerali morskog porekla, pošto biogeni karbonati (posebno karbonati ljuske) predstavljaju najvećim delom „skladište” tih elemenata [17].

Ispitivani uzorci površinskih sedimenata su prikazani kao odvojeni dendogrami na Slici 86. Klusterska analiza, CA, pokazuje postojanje tri odvojene grupe klastera površinskih sedimenata. Ove tri klusterske grupe dobijene od ispitivanih sedimenata sa različitih lokacija se statistički značajno razlikuju u svom hemijskom sastavu. Klusterska grupa na desnoj strani obuhvata površinski sediment u zalivu sa lokacija L1, L6, L7, L11 i L12 koje su bile udaljene od obale 800 - 2400 m i na dubini od 22 - 41 m, osim lokacije L6 koja je bila udaljena od obale 50 m, i uglavnom su sa višim koncentracijama ispitivanih elemenata, a klusterska grupa na levoj strani obuhvata L2, L4, L5, L8, L9 i L10, lokacije sa manjim koncentracijama elemenata od klusterske grupe na desnoj strani. Obe grupe klastera povezane su sa potpuno različitim trećim klasterom, koji pripada površinskom sedimentu u Morinjskom zalivu, lokacija Lipci - L3.

Očigledno je da se koncentracije ispitivanih oksida i elemenata menjaju sa hidrologijom i dubinom (L11-12) i znatno više sa sadržajem karbonata (L3). Poznato je da su sadržaj karbonata, kao i sadržaj organske materije, dva važna faktora koja kontrolišu vrste i sadržaj metala u tragovima u površinskom sedimentu. Sedimenti fine strukture teže da imaju relativno visoke sadržaje metala i vezuju razne elemente u tragovima, delimično i usled organske materije koja preovladava u obliku fine strukture sedimenata [195, 217].





**Slika 86.** Dendrogram dobijen klaster analizom koncentracija elemenata sedimenta.

S druge strane, visoki sadržaji karbonata su povezani sa niskim koncentracijama metala u tragovima. Ovo je evidentno ako se poredi hemijski sastav površinskog sedimenta centralnog dela Kotorskog zaliva - L7 i u Morinjskom zalivu, Lipci - L3. Najveći sadržaj karbonata je povezan sa nižim koncentracijama prema većini analiziranih elemenata, osim Sr, Sc, La, Nb, Hf, i Yb, na ovoj lokaciji. Na preostalim lokacijama su, pre svega, aluminosilikatni minerali sa udelom teških minerala i elemenata iz antropogenih izvora doprineli u visokom sadržaju mikro i elemenata u tragovima, u odnosu na Morinjski zaliv.

Konačno, prostorna raspodela metala i hemijski sastav površinskog sedimenta u zalivu prvenstveno je određena geohidrologijom zaliva i dubinom uzorkovanja površinskog sedimenta (centralni deo Tivatskog zaliva - L11), povezivanjem metala sa MnO i organski bogatom fazom koja se nakupila u oblastima niske turbulencije u unutrašnjim delovima zaliva (centralni deo malog Kotorskog zaliva - L7), i sadržajem karbonata (L3 u Morinjskom zalivu). S druge strane, površinski sedimenti bliski lokacijama marikulture u Bokokotorskom zalivu (L4 i L5) i u Tivatskom zalivu (L8 - 10) sa različitom dubinom i geo-hidrologijom [1], imaju sličan sadržaj mikro i elemenata u tragovima, Tabela 15.

## 10.6. Procena kvaliteta površinskog sedimenta u Bokokotorskom zalivu

Kako je kvalitet površinskog sedimenta bilo koje vodene sredine zbir prirodnih i antropogenih komponenti, proučavanje površinskog sedimenta može da omogući razumevanje načina transporta polutanata i čestica, njihovog recikliranja i taloženja na morskom dnu. Ova istraživanja hemijskog sastava površinskog sedimenta mogu da budu upotpunjena nekim budućim praćenjem geoloških, hidrodinamičkih i meteoroloških procesa koji imaju značajan uticaj na sedimentaciju makro, mikro i elemenata u tragovima generalno u svakoj morskoj sredini, pa i u ovoj ispitivanoj.

### 10.6.1 Klasifikacija površinskog sedimenta zaliva prema standardnim indeksima zagađenja

Trenutno se na osnovu ispitanog hemijskog sastava površinskog sedimenta u Bokokotorskom zalivu može izvršiti procena kvaliteta sedimenta i njegovo moguće zagađenje, izračunavanjem faktora i sledećih indeksa za karakterisanje sedimenta i sadržaja elemenata u površinskom sedimentu zaliva, kao što su: *EF* (*faktor obogaćenja elementima*), *CF* (*kontaminacioni faktor*), *PLI* (*indeks taloženja polutanata*), *EPI* (*indeks zagađenja elementima*), i *I<sub>geo</sub>* (*geoakumulacioni indeks*), u odnosu na prirodne vrednosti (*background*) koje se mogu naći u literaturi [216].

Faktor obogaćenja *EF* koristi se za procenu antropogenih i litogenih udela metala u sedimentu koji se ispituje. Ova analiza se radi kako bi se saznalo da li je došlo do obogaćivanja (uvećanja) analiziranih elemenata u odnosu na prirodne nivoe [204, 234]. Obično se koristi geohemijska normalizacija podataka metala do konzervativnog elementa, kao što su Al i Fe, čiji nivoi nisu pod uticajem zagađivača, kako bi se identifikovale anomalije koncentracija preostalih elemenata [235]. Oni su deo fine frakcije alumino-silikatnih minerala. Najčešće se *EF* definiše kao odnos posmatranog metala u odnosu na Al ili Fe u uzorku podeljen pozadinskim odnosom: ispitivani metal/Al, ili ispitivani metal/Fe, kao što je prikazano u jednačini 23. *EF* metodu analize površinskog sedimenta predložili su Simeks i Helz (1981) [236] za procenu koncentracije elemenata u tragovima, koja je matematički izražena kao:

$$EF = (c_x / Fe)_{\text{uzorak}} / (c_x / Fe)_{\text{background}} \quad (22)$$

gde  $c_x$  označava koncentracije metala „x”. Fe je najčešće korišćeno za normalizaciju koncentracija metala u sedimentima [235, 237], a prosečne vrednosti škrljaca [204] za background koncentraciju elemenata [6, 238].  $EF$  za svaku pojedinačnu lokaciju i element je izračunat i prikazan u Tabeli 18.

Kada su vrednosti  $EF$  u opsegu  $0,5 \leq EF \leq 1,5$  to ukazuje da su metali dospeli u površinski sediment prirodnim procesima [150], ali kada je  $EF > 1,5$  to ukazuje da postoje i antropogeni izvori metala [240, 241]. Ostale kategorije  $EF$  mogu biti:  $< 1$  što znači da je to prosečna vrednost novoistaložene količine elementa,  $EF$  1-2 je manja vrednost obogaćenja ispitivanog elementa, 2-5 ograničeno uvećanje, 5-20 značajno uvećanje, 20-40 visok nivo uvećanja i preko 40 vrlo visok nivo uvećanja novoistaložene količine ispitivanog elementa [242]. To se može izraziti i na sledeći način:  $EF$  vrednost od 0,5 do 2 se smatra prirodnim obogaćenjem sedimenta elementom, vrednost od 2-10 podrazumeva da je do uvećanja koncentracije elementa u površinskom sedimentu došlo zbog neznatnog uticaja čoveka, a kada je  $EF$  veći od 10 to onda znači da su povećane vrednosti uzrokovane ljudskim faktorom i njegovom aktivnošću, odnosno antropogenim uticajem [243].

U ovom istraživanju  $EF$  vrednosti za Si, Br, Co, Ca, i Hf su veće od jedan za sve uzorke sedimenta koji su ispitivani, Tabela 18. Najviše  $EF$  vrednosti su za Ca (25,3), Br (12,8), Hf (9,19), Nb (4,03) i Co (3,85) na lokaciji L3, Tabela 18, što takođe ukazuje na karbonatni tip sedimenta i malu koncentraciju Al i Fe, odnosno malu koncentraciju alumino-silikata na ovoj lokaciji, a time i na nefunkcionalnost jednačine 23 u odnosu na obogaćenje elemenata na ovoj lokaciji. Takođe, i rezultati klusterske analize navode na isti zaključak, jer se sa Slike 86 vidi da je uzorak površinskog sedimenta na lokaciji L3 veoma atipičan u odnosu na preostale uzorke.

$EF$  vrednosti za Br su u opsegu od 5,0 do 12,8, Tabela 18, što ukazuje da bi mogao postojati značajan antropogeni uticaj na koncentraciju ovog elementa u zalivu. Međutim, ovaj rezultat ne pokazuje pravo poreklo Br, jer je korišćena referentna vrednost za Br pri proračunu  $EF$ -a u iznosu od 5 mg/kg. Ova korišćena referentna vrednost je veoma niska, s obzirom da su određena istraživanja pokazala da se vrednosti koncentracija Br u Jadranskom moru kreću od 14 do 373 mg/kg [244], a da prosečna koncentracija Br, kod morskih sedimenata sa većim sadržajima karbonata i u sedimentima kod kojih je većinski sadržaj glina, iznosi 70 mg/kg [204].

Korišćenjem ovih referentnih vrednosti dobijene vrednosti  $EF$  za Br bile bi u opsegu od 0,39 do 1,2 iz čega sledi da je Br dospao u površinski sediment prirodnim procesima.

Vrednost  $EF$  za Si ima približno slične vrednosti na svim lokacijama od 1,03-1,70. Skoro izjednačene vrednosti  $EF$  za Si i manje od vrednosti 2 potvrđuju činjenicu da je njegovo prisustvo duž celog Bokokotorskog zaliva uglavnom prirodnog porekla [17]. Sa druge strane  $EF$  vrednosti za Al, Ba, Ce, Cu, Ga, K, Mg, Na, Mo, Ni, P, Rb, Sb, Sn, Th, Ti, U, V, Y, Zn i Zr imaju  $EF \leq 1$  za površinski sediment na svim lokacijama, što takođe znači da su geohemijskog, prirodnog porekla [245]. Površinski sediment sa lokacije L3 imao je značajno uvećane  $EF$  vrednosti za veći broj elemenata u odnosu na dobijene  $EF$  vrednosti na preostalim ispitivanim lokacijama, a što je u suprotnosti sa najmanje izmerenim koncentracijama ispitivanih elemenata na ovoj lokaciji, i najviše izmerenim koncentracijama elemenata u površinskom sedimentu na preostalim lokacijama.

Uzorak sedimenta sa lokacije L3 je imao značajno velike  $EF$  vrednosti za Ca (25,3) i Sr (2,85). To ukazuje na značajan uticaj prirodnog krečnjaka u okruženju Morinjskog zaliva, kao i biogenog sa morskog dna. Značajan je hidrološki uticaj ovog dela zaliva, gde skoro da nema kretanja morske vode, tako da površinski sediment postaje i ostaje obogaćen sa Ca i Sr. Takođe, Ca u obliku kalcita, aragonita ili bio-aragonita (neki morski organizmi kao sto su mekušci, školjke, puževi i koralni izlučuju bioaragonit ili kalcit) praćeni su prisustvom Sr [246], s obzirom da ova dva elementa imaju slične hemijske karakteristike [247].

$PLI$  (indeks taloženja polutanata) za određenu lokaciju, se po Tomlinson-u (1980) [220] izračunava preko jednačine 23:

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{1/n} \quad (23)$$

gde je  $n$  broj elemenata (u ovoj studiji istraženo 40) a  $CF$  kontaminacioni faktor.

Generalno, indeks zagađenja taloženjem ili  $PLI$  je pogodna metoda za praćenje i merenje geohemijskih tendencija i koristi se za poređenje pojedinih oblasti. Ako je vrednost  $PLI > 1$  označava zagađeno područje, a ako je  $PLI < 1$  onda ukazuje da zagađenja nema [241].

**Tabela 18.** Faktori obogaćenja (EF) površinskog sedimenta u zalivu normalizovani u odnosu na sadržaj Fe i „background” vrednosti Fe

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11	L12
Al	0,31	0,33	0,32	0,36	0,37	0,34	0,35	0,41	0,36	0,37	0,34	0,33
As	0,60	0,43	1,43	0,61	0,64	0,44	0,72	0,62	0,40	0,47	0,59	0,61
Ba	0,06	0,04	0,09	0,04	0,05	0,06	0,07	0,06	0,03	0,04	0,06	0,08
Br	8,16	7,06	12,83	9,86	9,49	10,32	15,20	5,54	6,00	5,00	10,82	12,67
Ca	3,11	2,00	25,33	2,91	3,61	2,35	1,58	1,63	1,36	1,31	1,32	2,49
Ce	0,57	0,59	1,01	0,71	0,77	0,65	1,15	0,61	0,67	0,52	0,62	0,77
Co	2,09	1,79	3,85	1,97	1,94	1,95	2,31	1,87	1,69	1,85	2,06	2,25
Cr	1,01	0,82	0,97	0,66	0,67	0,77	0,66	0,94	1,08	1,05	2,01	0,93
Cs	0,59	0,08	1,78	0,42	0,49	0,09	0,30	0,35	0,23	0,13	0,11	0,60
Cu	0,26	0,15	0,05	0,20	0,16	0,20	0,27	0,10	0,14	0,14	0,28	0,26
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
Ga	0,23	0,11	0,49	0,26	0,25	0,30	0,24	0,13	0,27	0,27	0,32	0,34
Gd	0,57	0,52	1,83	0,57	0,63	0,53	0,51	0,59	0,50	0,51	0,49	0,54
Ge	0,33	0,27	1,21	0,30	0,34	0,29	0,25	0,35	0,27	0,28	0,27	0,28
Hf	2,18	1,81	9,19	1,95	2,42	1,60	1,75	2,11	1,88	1,88	1,59	1,99
K	0,45	0,52	0,33	0,49	0,44	0,45	0,50	0,57	0,51	0,52	0,54	0,51
La	0,48	0,43	2,25	0,49	0,54	0,44	0,43	0,47	0,40	0,41	0,40	0,45
Mg	0,49	0,51	0,71	0,52	0,52	0,52	0,49	0,46	0,48	0,55	0,46	0,58
Mn	1,01	0,92	1,62	1,54	1,12	0,94	1,38	0,52	0,44	0,45	0,87	0,97
Mo	0,53	0,25	0,07	0,43	0,33	0,22	0,46	0,37	0,22	0,23	0,31	0,37
Na	0,02	0,00	0,52	0,09	0,17	0,00	0,07	0,16	0,18	0,21	0,14	0,23
Nb	1,15	1,01	4,03	1,16	1,23	1,04	0,99	1,13	0,93	0,95	0,95	1,09
Ni	0,76	0,72	0,57	0,70	0,58	0,68	0,84	0,54	0,56	0,61	0,76	0,86
P	0,01	0,28	0,55	0,11	0,50	0,22	0,22	0,11	0,03	0,15	0,36	0,36
Pb	0,52	0,57	1,77	0,75	0,72	1,40	0,85	0,42	0,61	0,56	0,83	0,65
Rb	0,20	0,17	0,23	0,21	0,19	0,23	0,30	0,18	0,20	0,19	0,27	0,27
Sb	0,44	0,03	0,12	0,04	0,29	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04
Sc	0,76	0,51	55,94	0,75	0,85	0,62	0,47	0,49	0,42	0,42	0,46	0,64
Se	2,30	0,08	3,26	0,09	2,15	0,69	0,50	0,09	0,08	0,57	1,20	0,62
Si	1,33	1,26	1,03	1,19	1,14	1,21	1,20	1,79	1,39	1,40	1,27	1,25
Sn	0,01	0,004	0,15	0,15	0,13	0,21	0,24	0,13	0,14	0,07	0,17	0,13
Sr	0,22	0,15	2,85	0,30	0,23	0,20	0,23	0,12	0,12	0,10	0,17	0,25
Th	0,19	0,24	0,13	0,31	0,43	0,31	0,33	0,38	0,27	0,27	0,28	0,23
Ti	0,79	0,66	0,69	0,81	0,88	0,74	0,72	0,89	0,75	0,76	0,69	0,76
U	0,26	0,24	0,04	0,26	0,25	0,24	0,25	0,33	0,27	0,33	0,27	0,23
V	0,43	0,50	0,33	0,51	0,56	0,46	0,52	0,40	0,45	0,44	0,52	0,39
Y	0,25	0,19	0,94	0,44	0,34	0,34	0,39	0,38	0,25	0,27	0,23	0,34
Yb	0,60	0,56	2,36	0,60	0,67	0,57	0,55	0,64	0,55	0,57	0,53	0,59
Zn	0,29	0,28	0,63	0,40	0,37	0,58	0,45	0,16	0,32	0,29	0,44	0,48
Zr	0,25	0,14	0,41	0,20	0,25	0,23	0,29	0,26	0,20	0,18	0,22	0,26

U tabeli 19 date su vrednosti PLI za sve ispitivane lokacije, iz koje se vidi da su vrednosti *PLI* najviše na lokaciji L7 (0,95) i L11 (0,97) i L12 (0,96), Tabela 19. Niske vrednosti *PLI* su na

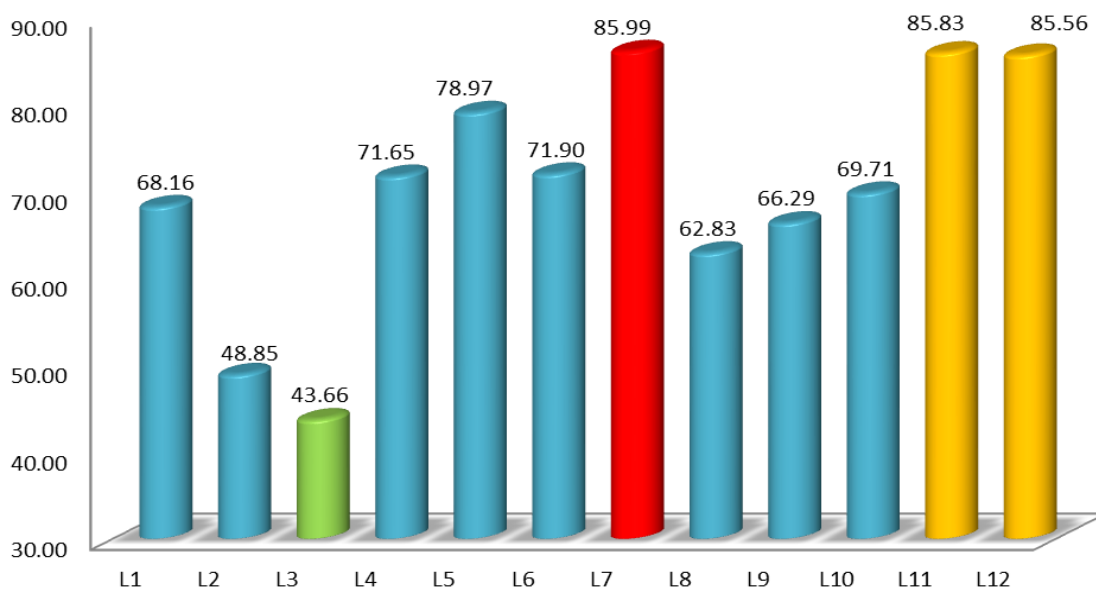
svim lokacijama i one pokazuju da antropogeni faktori nemaju poseban uticaj na površinski sediment u dužem vremenskom periodu. Najmanja vrednost *PLI* je na lokaciji L3 (0,49), gde je i vrednost *LOI 1* najmanja, 2,84 %, a najveća na lokaciji L7 (0,97), gde *LOI 1* takođe ima najveću vrednost od 12,93 % , Tabela 15 i 19.

*EPI* (indeks zagađenja elementima) se izračunava preko jednačine 23 [234]:

$$EPI = (Cs_1 \times Cs_2 \times Cs_3 \times \dots \times Cs_n)^{1/n} \quad (24)$$

gde je *n* broj elemenata (u ovoj studiji istraženo 40) a *Cs* koncentracija elemenata u uzorku.

Na lokaciji Lipci - L3 indeks zagađenja elementima *EPI* ima najmanju vrednost, Slika 87, i to ponovo gde je najmanja vrednost *LOI 1*, što je i logično, dok površinski sediment u centralnom delu malog Kotorskog zaliva - L7 ima najveću vrednost *EPI* (85,99), sličnu vrednostima *EPI* na lokacijama L11 i L12, Slika 87, tj. udaljenim od obale i u dubokim centralnim delovima Tivatskog i Herceg Novsko zaliva, kod kojih je vrednost *LOI 1* i najveća. Ovo je u skladu sa činjenicom da zagađujuće materije ili metali jesu najviše prisutni na mestima gde je sadržaj organske materije najveći, jer se lako vezuju za organsku materiju i njeni su pratioci. Očigledno da površinski sediment u Morinjskom zalivu na lokaciji Lipci nije zagađen.



**Slika 87.** Indeks zagađenja elementima (*EPI*) uzorkovanih lokacija Bokotorskog zaliva

Kontaminacioni faktor ( $CF$ ) može da se izračuna iz jednačine 25:

$$CF = c_{\text{element}} / c_{\text{background}}. \quad (25)$$

$CF$  je odnos koncentracije elemenata u izučavanoj oblasti i literaturnog prosečnog prirodnog nivoa [234, 249]. Ovaj indeks se koristi za poređenje nivoa zagađenja različitih mesta i kreće se od 0 (nezagađeno) do 10 (veoma zagađeno). Vrednosti  $CF$  koje se koriste da bi se opisao stepen zagađenja površinskog sedimenta elementima su sledeće [238]:

- malo zagađen  $CF < 1$ ;
- umereno zagađen  $1 < CF < 3$ ;
- značajno zagađen  $3 < CF < 6$ ; i
- visok nivo zagađenja  $CF > 6$ .

Izračunate vrednosti  $CF$  za istraživane elemente u površinskom sedimentu na ispitivanim lokacijama u zalivu date su u Tabeli 19. Iz Tabele 19 se vidi da je  $CF > 6$  samo za Br i to na svim ispitivanim lokacijama u zalivu što ukazuje na visok nivo zagađenja bromom. Međutim referentna vrednost za Br, korišćena za procenu  $CF$  parametra je 4 mg/kg (Tabela 15) što je izuzetno mala vrednost, s obzirom da je koncentracije Br u morskim sedimentima u opsegu od 20 do preko 200 ppm [250], kao i da je prosečna koncentracija Br u morskom sedimentu 70 mg/kg [204], kao što je već predhodno navedeno. Na osnovu ovoga se zaključuje da su dobijene koncentracije u Bokokotorskom zalivu u iznosima od 28,9 do 120,7 mg/kg (Tabela 16), zapravo prirodne koncentracije Br u površinskom sedimentu i da zagađenje Br nije prisutno. U odnosu na ove referentne vrednosti u iznosu od 70 mg/kg, faktori  $CF$  se u uzorkovanim lokacijama kreću u opsegu od 0,41 do 1,72. Iz ovoga se zaključuje da je sediment u Bokokotorskom zalivu malo ili umereno zagađen sa Br. Najveća vrednost 1,72 je dobijena za lokaciju L7 kod koje  $LOI 1$  ima najveću vrednost a koja iznosi 12,93 %. Smatra se da je Br u potpunosti povezan sa sadržajem organske materije u sedimentu [251], tako da se koristi i kao indikator postojanja organske materije [250], a što je u ovom slučaju i potvrđeno relativno visokom pozitivnom korelacijom između Br i  $LOI 1$  ( $r=0,69$ , Tabela 17).

Potvrda većih prirodnih koncentracija Br u sedimentu Jadranskog mora u odnosu na korišćenu koncentraciju od 4 mg/kg za referentnu vrednost radi procene kontaminacije sa Br je dobijena istaživanjem koje je sprovedeno od strane Valković i saradnika (2006.) koji su u svom

istraživanju dobili da se koncentracije Br u ispitivanom području Jadranskog mora kreću u iznosima od 14 do 373 mg/kg [224].

**Tabela 19.** Kontaminacioni faktor (CF), indeks taloženja polutanata (PLI) i indeks zagađenja elementima (EPI) za površinske sedimente na lokacijama u zalivu

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11	L12
Al	0,56	0,66	0,18	0,65	0,60	0,67	0,69	0,72	0,75	0,75	0,71	0,63
As	1,08	0,85	0,81	1,08	1,04	0,86	1,43	1,08	0,82	0,95	1,23	1,15
Ba	0,11	0,07	0,05	0,08	0,07	0,11	0,13	0,10	0,06	0,08	0,12	0,16
Br	14,75	14,03	7,23	17,53	15,48	20,03	30,18	9,78	12,45	10,23	22,60	23,85
Ca	5,63	3,98	14,26	5,17	5,89	4,56	3,14	2,88	2,81	2,68	2,75	4,69
Ce	1,02	1,18	0,57	1,26	1,26	1,26	2,28	1,07	1,40	1,06	1,29	1,46
Co	3,78	3,56	2,17	3,50	3,16	3,78	4,58	3,29	3,52	3,79	4,30	4,23
Cr	1,82	1,63	0,54	1,17	1,09	1,49	1,32	1,66	2,24	2,15	4,20	1,75
Cs	1,06	0,16	1,00	0,74	0,80	0,18	0,60	0,62	0,48	0,26	0,22	1,12
Cu	0,46	0,29	0,03	0,36	0,27	0,40	0,53	0,18	0,28	0,28	0,59	0,48
Fe	1,81	1,99	0,56	1,78	1,63	1,94	1,99	1,76	2,07	2,04	2,09	1,88
Ga	0,41	0,23	0,27	0,46	0,41	0,58	0,47	0,23	0,56	0,54	0,67	0,63
Gd	1,03	1,02	1,03	1,02	1,03	1,02	1,01	1,05	1,04	1,04	1,02	1,02
Ge	0,59	0,53	0,68	0,53	0,55	0,56	0,51	0,63	0,57	0,58	0,56	0,53
Hf	3,93	3,59	5,17	3,46	3,95	3,11	3,47	3,73	3,90	3,84	3,33	3,74
K	0,81	1,03	0,19	0,87	0,72	0,87	1,00	1,00	1,06	1,06	1,12	0,97
La	0,86	0,85	1,27	0,87	0,88	0,85	0,86	0,84	0,84	0,84	0,84	0,85
Mg	0,88	1,01	0,40	0,92	0,84	1,01	0,96	0,80	1,01	1,13	0,96	1,09
Mn	1,82	1,82	0,91	2,73	1,82	1,82	2,73	0,91	0,91	0,91	1,82	1,82
Mo	0,96	0,50	0,04	0,77	0,54	0,42	0,92	0,65	0,46	0,46	0,65	0,69
Na	0,03	0,00	0,29	0,15	0,27	0,01	0,14	0,29	0,36	0,43	0,30	0,43
Nb	2,08	2,01	2,27	2,06	2,00	2,01	1,98	2,00	1,93	1,94	1,99	2,05
Ni	1,38	1,42	0,32	1,25	0,94	1,33	1,67	0,95	1,15	1,25	1,59	1,62
P	0,01	0,56	0,31	0,19	0,81	0,44	0,44	0,19	0,06	0,31	0,75	0,69
Pb	0,95	1,13	0,99	1,33	1,18	2,73	1,68	0,75	1,27	1,15	1,74	1,23
Rb	0,36	0,33	0,13	0,37	0,31	0,45	0,60	0,32	0,41	0,38	0,56	0,52
Sb	0,80	0,07	0,07	0,07	0,47	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Sc	1,38	1,02	31,5	1,33	1,38	1,20	0,93	0,86	0,87	0,86	0,96	1,21
Se	4,17	0,17	1,83	0,17	3,50	1,33	1,00	0,17	0,17	1,17	2,50	1,17
Si	2,41	2,50	0,58	2,11	1,86	2,35	2,39	3,16	2,88	2,87	2,64	2,35
Sn	0,02	0,01	0,08	0,27	0,22	0,40	0,47	0,23	0,28	0,13	0,35	0,25
Sr	0,39	0,30	1,61	0,53	0,37	0,40	0,46	0,21	0,26	0,20	0,36	0,48
Th	0,35	0,47	0,08	0,56	0,70	0,60	0,66	0,68	0,56	0,56	0,58	0,44
Ti	1,43	1,30	0,39	1,43	1,43	1,43	1,43	1,56	1,56	1,56	1,43	1,43
U	0,46	0,47	0,02	0,46	0,41	0,46	0,50	0,59	0,56	0,68	0,56	0,44
V	0,78	1,00	0,19	0,92	0,91	0,89	1,03	0,71	0,93	0,89	1,08	0,73
Y	0,45	0,37	0,53	0,78	0,56	0,67	0,77	0,68	0,52	0,56	0,48	0,65
Yb	1,09	1,11	1,33	1,07	1,09	1,11	1,08	1,12	1,13	1,17	1,10	1,11
Zn	0,53	0,55	0,36	0,71	0,61	1,12	0,90	0,28	0,67	0,60	0,93	0,90
Zr	0,45	0,27	0,23	0,35	0,41	0,45	0,58	0,45	0,41	0,36	0,47	0,49
<i>EPI</i>	68,16	48,85	43,66	71,65	78,97	71,9	85,99	62,83	66,29	69,71	85,83	85,56
<i>PLI</i>	0,77	0,55	0,49	0,81	0,89	0,81	0,97	0,71	0,75	0,78	0,97	0,96



Iz Tabele 19 se vidi da su kontaminacioni faktori  $CF$  veći od 1 u manjem broju slučajeva, a ekstremne vrednosti  $CF$  dobijene su za elemente Br (30,18; 22,60; 23,85) i Co (4,58; 4,30 i 4,23) na lokacijama L7, L11 i L12, respektivno. Takođe  $CF$  vrednosti Ca i Hf su iznad vrednosti 3 na svim lokacijama, pa bi moglo da se zaključi da je površinski sediment u celom zalivu, pored Br i Co, značajno zagađen i sa ova dva elementa, Tabela 19. Isto tako  $CF$  vrednosti za Si su veće od 2, a za Nb su oko 2, na svim lokacijama u zalivu, pa je prema njihovim  $CF$  vrednostima sediment zaliva umereno zagađen i ovim elementima.

Interesantno je uočiti da su vrednosti  $CF$  za Gd, Y, La i Ge skoro iste za sve uzorke sedimenta, Tabela 19, bez obzira na sadržaj organske materije ili dubinu uzorkovanja sedimenta. Evidentno je da su ovi elementi istog naturalnog porekla u zalivu. Slično ponašanje se može uočiti za Hf i Nb, sa tom razlikom što su  $CF$  vrednosti za Hf  $> 3$ , a za Nb  $> 2$  i uvode sediment zaliva u kategoriju kao značajno zagađen.

U odnosu na gore navedenu raspodelu  $CF$  vrednosti i dobijene  $CF$  vrednosti za sve ispitivane elemente na svih dvanaest ispitivanih uzoraka sedimenta iz zaliva, Tabela 19, dobijen je sledeći niz elemenata: Br  $>$  Ca  $>$  Co  $>$  Hf  $>$  Si  $>$  Nb  $>$  Fe  $>$  Cr  $>$  Ti  $>$  Ni  $>$  Ce od kojih zavisi zagađenje površinskog sedimenta zaliva. Iz ovog niza za  $CF$  vrednosti ne mogu se isključiti Mn i Pb, posebno Pb kao toksičan element. Njegova najveća vrednost za  $CF$  iznosila je 2,73 na lokaciji IBM Kotor-L6, kao i za Mn na lokaciji Dražin vrt -L4 i u centralnom delu Kotorskog zaliva - L7, Tabela 19.

$I_{geo}$  je uveo Muller (1979) [252] i on je takođe korišćen pored  $CF$  i  $EF$  za procenu zagađenja sedimenta elementima. To uključuje različite stepene obogaćivanja iznad prirodnih vrednosti metala u rasponu kvaliteta sedimenata od nezagađenih do visoko zagađenih. Najviši stepen (klasa šest) podrazumeva 100 puta veće obogaćenje iznad prirodne ili background vrednosti [247]. Da bi se odredio stepen akumulacije metala u sedimentima,  $I_{geo}$  su koristili mnogi istraživači u svojim studijama [6, 253].

$I_{geo}$  se matematički izražava jednačinom 26:

$$I_{geo} = \log_2[c_n / 1,5 B_n], \quad (26)$$

gde je  $c_n$  koncentracija elementa „ $n$ ” i  $B_n$  je prosečna geohemijska naturalna vrednost nekog elementa „ $n$ ”, svetskih prosečnih škriljaca koju su dali Turekian i Wedepohl, (1961) [204].

Faktor 1,5 uveden je u ovaj odnos zbog mogućih varijacija u vrednostima usled litogenog efekta. Prema skali koju je ustanovio Muller, sediment može biti klasifikovan kao:

1. nezagađen ( $I_{geo} < 1$ );
2. vrlo malo zagađen ( $1 < I_{geo} < 2$ );
3. malo zagađen ( $2 < I_{geo} < 3$ );
4. umereno zagađen ( $3 < I_{geo} < 4$ );
5. veoma zagađen ( $4 < I_{geo} < 5$ ); i
6. vrlo visokog stepena zagađenja ( $I_{geo} > 5$ ).

Geoakumulacioni indeks je izračunat za svaki element sa svake lokacije koristeći literaturne podatke za škrljce [204]. Izračunate vrednosti  $I_{geo}$  prikazane su u Tabeli 20.

U odnosu na vrednosti indeksa  $I_{geo}$ , Tabela 20, površinski sedimenti su zagađeni na svim lokacijama sa Br, Ca, Co i Hf i samo za njih je  $I_{geo} > 1$ , i jedino je za Br  $I_{geo}$  u rasponu od 2 do 4, tako da je na svim lokacijama zaliva prisutno malo ili umereneo zagađenje sa Br. Lokacije L8, L9, L10 su vrlo malo zagađene Si, i to su lokacije u blizini Tivta, i ove vrednosti su u saglasnosti sa ranijim istraživanjima sedimenta iz 2007.godine [17] gde su se takođe rezultati  $I_{geo}$  za Si kretali oko  $1 < I_{geo} < 2$ .

Takođe, poređenjem rezultata sa istraživanjem površinskih sedimenata iz 2007.godine [17] može se zaključiti izuzetno poklapanje vrednosti  $I_{geo}$  za Ca na istim lokacijama. Naime, tada su dobijene vrednosti  $I_{geo} > 1$  za lokacije Tivat-Arsenal, Kotor, Orahovac, Risan i Herceg Novi i to: 1,6; 2,2; 2,9; 1,2 i 1,2; respektivno. U ovom istraživanju vrednosti  $I_{geo} > 1$  za Ca su na lokacijama L1-6 i L12 (Tabela 20) i to su lokacije kod Herceg Novog (L1, L2 i L12) kao i lokacije blizu Kotora, Risana i Orahovca (Slika 74).

Sve ove analize na osnovu  $I_{geo}$ ,  $EPI$  i  $PLI$  navode na zaključak da površinski sediment u zalivu skoro da nije zagađen ili je zagađenje prisutno u izuzetno niskom nivou od strane nekoliko ispitivanih elemenata.

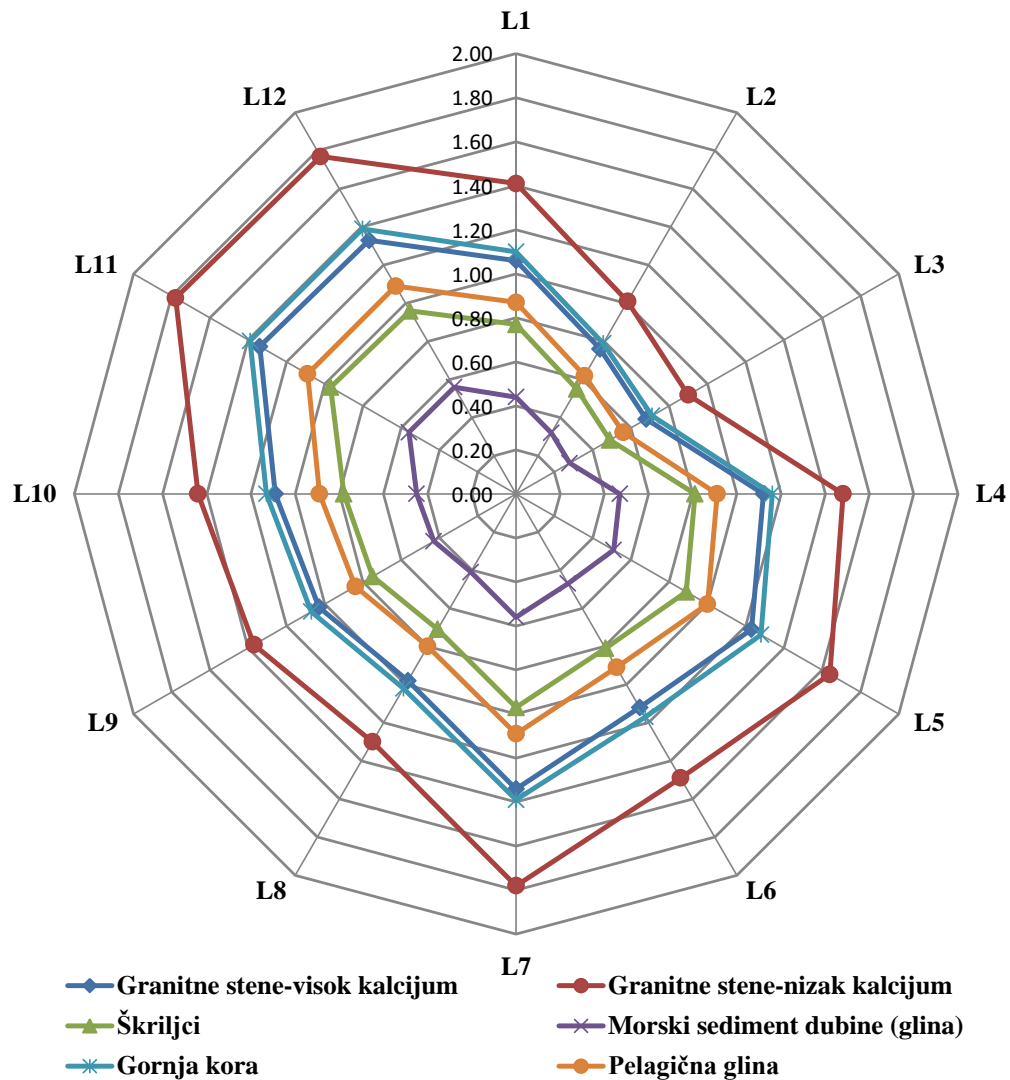
Međutim pošto se proračuni svih ovih indeksa zagađenja zasnivaju na korišćenju „background” vrednosti u sedimentu koje su prirodno prisutne, na osnovu Slike 88 se može zaključiti da je vrlo bitno imati definisane (odmerene) ili odabrati dobre „background” vrednosti za određeni region koji se istražuje, radi pravilne procene mogućeg postojanja zagađenja. Naime na Slici 88 je su prikazane vrednosti  $PLI$  za različite „background” vrednosti date u literaturi

[102, 204] i dobijene su na osnovu sprovedenih istraživanja za svaku lokaciju uzorkovanja površinskog sedimenta zaliva.

**Tabela 20.** *Geoakumulacioni indeks ( $I_{geo}$ ) za merene elemente u površinskom sedimentu na lokacijama Bokotorskog zaliva*

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11	L12
Al	-1,42	-1,18	-3,07	-1,21	-1,33	-1,17	-1,11	-1,06	-1,00	-0,99	-1,07	-1,26
As	-0,47	-0,83	-0,89	-0,48	-0,53	-0,80	-0,07	-0,47	-0,87	-0,65	-0,29	-0,38
Ba	-3,79	-4,38	-4,94	-4,25	-4,33	-3,74	-3,48	-3,88	-4,57	-4,20	-3,68	-3,27
Br	3,30	3,22	2,27	3,55	3,37	3,74	4,33	2,70	3,05	2,77	3,91	3,99
Ca	1,91	1,41	3,25	1,79	1,97	1,60	1,06	0,94	0,91	0,84	0,87	1,64
Ce	-0,55	-0,35	-1,40	-0,25	-0,26	-0,25	0,61	-0,49	-0,10	-0,49	-0,22	-0,04
Co	1,33	1,25	0,53	1,22	1,08	1,33	1,61	1,14	1,23	1,34	1,52	1,50
Cr	0,28	0,12	-1,46	-0,35	-0,46	-0,01	-0,19	0,14	0,58	0,52	1,49	0,22
Cs	-0,50	-3,23	-0,58	-1,02	-0,91	-3,06	-1,32	-1,27	-1,64	-2,53	-2,77	-0,42
Cu	-1,70	-2,38	-5,81	-2,06	-2,48	-1,92	-1,51	-3,02	-2,41	-2,40	-1,35	-1,64
Fe	0,27	0,40	-1,41	0,25	0,12	0,37	0,40	0,23	0,47	0,45	0,48	0,33
Ga	-1,87	-2,73	-2,45	-1,70	-1,87	-1,36	-1,66	-2,73	-1,43	-1,47	-1,15	-1,25
Gd	-0,54	-0,55	-0,54	-0,56	-0,54	-0,55	-0,56	-0,52	-0,53	-0,52	-0,55	-0,55
Ge	-1,34	-1,50	-1,14	-1,50	-1,45	-1,42	-1,57	-1,26	-1,40	-1,37	-1,42	-1,50
Hf	1,39	1,26	1,79	1,21	1,40	1,05	1,21	1,31	1,38	1,36	1,15	1,32
K	-0,89	-0,54	-3,00	-0,78	-1,06	-0,78	-0,59	-0,59	-0,50	-0,50	-0,42	-0,63
La	-0,80	-0,81	-0,24	-0,79	-0,78	-0,81	-0,81	-0,84	-0,84	-0,84	-0,83	-0,82
Mg	-0,76	-0,58	-1,90	-0,70	-0,83	-0,58	-0,64	-0,90	-0,58	-0,41	-0,64	-0,47
Mn	0,28	0,28	-0,72	0,87	0,28	0,28	0,87	-0,72	-0,72	-0,72	0,28	0,28
Mo	-0,64	-1,58	-5,29	-0,96	-1,48	-1,83	-0,70	-1,20	-1,70	-1,70	-1,20	-1,12
Na	-5,60	-13,81	-2,35	-3,28	-2,47	-7,60	-3,43	-2,39	-2,05	-1,82	-2,32	-1,79
Nb	0,47	0,43	0,60	0,46	0,41	0,42	0,40	0,41	0,36	0,37	0,41	0,45
Ni	-0,12	-0,08	-2,23	-0,26	-0,67	-0,17	0,15	-0,66	-0,38	-0,26	0,08	0,11
P	-6,71	-1,42	-2,27	-3,00	-0,89	-1,78	-1,78	-3,00	-4,59	-2,27	-1,00	-1,13
Pb	-0,66	-0,41	-0,59	-0,17	-0,35	0,86	0,17	-1,01	-0,24	-0,39	0,21	-0,28
Rb	-2,06	-2,19	-3,51	-2,02	-2,27	-1,74	-1,32	-2,22	-1,87	-1,97	-1,41	-1,54
Sb	-0,91	-4,49	-4,49	-4,49	-1,68	-4,49	-4,49	-4,49	-4,49	-4,49	-4,49	-4,49
Sc	-0,12	-0,56	4,39	-0,17	-0,12	-0,32	-0,69	-0,80	-0,78	-0,81	-0,65	-0,31
Se	1,47	-3,17	0,29	-3,17	1,22	-0,17	-0,58	-3,17	-3,17	-0,36	0,74	-0,36
Si	0,68	0,74	-1,36	0,49	0,31	0,65	0,67	1,08	0,94	0,94	0,82	0,65
Sn	-6,49	-7,49	-4,17	-2,49	-2,79	-1,91	-1,68	-2,68	-2,40	-3,49	-2,10	-2,58
Sr	-1,94	-2,30	0,10	-1,49	-2,03	-1,92	-1,71	-2,82	-2,54	-2,94	-2,06	-1,66
Th	-2,11	-1,68	-4,32	-1,43	-1,11	-1,33	-1,19	-1,14	-1,43	-1,43	-1,36	-1,77
Ti	-0,07	-0,20	-1,94	-0,07	-0,07	-0,07	-0,07	0,06	0,06	0,06	-0,07	-0,07
U	-1,69	-1,67	-6,12	-1,70	-1,87	-1,69	-1,59	-1,35	-1,41	-1,14	-1,41	-1,78
V	-0,94	-0,59	-3,00	-0,71	-0,72	-0,75	-0,54	-1,07	-0,69	-0,75	-0,47	-1,03
Y	-1,74	-2,01	-1,50	-0,93	-1,43	-1,17	-0,96	-1,15	-1,54	-1,43	-1,63	-1,22
Yb	-0,46	-0,43	-0,17	-0,49	-0,46	-0,43	-0,47	-0,42	-0,41	-0,36	-0,45	-0,43
Zn	-1,50	-1,45	-2,08	-1,08	-1,31	-0,42	-0,74	-2,40	-1,16	-1,31	-0,70	-0,73
Zr	-1,74	-2,48	-2,69	-2,10	-1,86	-1,74	-1,38	-1,72	-1,88	-2,05	-1,68	-1,60

Na Slici 88 može se uočiti da se izračunate *PLI* vrednosti, u zavisnosti od tipa predpostavljene prirodne vrednosti elemenata, kreću od 0,28 do 1,78 dok se na osnovu predpostavljene prirodne vrednosti za škriljce[64] na osnovu kojih su izvršene kompletne analize sedimenta zaliva u ovoj disertaciji i prikazane u Tabeli 18, Tabeli 19 i Tabeli 20, one kreću od 0,49 do 0,97 (Tabela 19).



**Slika 88.** *PLI vrednosti za različite vrednosti background-a ispitivanih elemenata*

Pošto je dobijena vrednost za  $PLI < 1$  na osnovu naturalnih vrednosti elemenata u škriljcima, Slika 88, može se reći da nema zagađenja površinskog sedimenta u Bokokotorskom zalivu. Međutim na osnovu proračuna *PLI* vrednosti za granitne stene sa visokim i niskim

sadržajem kalcijuma zagađenje je tada prisutno na svim lokacijama, izuzev na lokacijama L2 i L3, jer tada maksimalne *PLI* vrednosti iznose 1,34 i 1,78, Slika 88.

Razmatrajući različite indekse zagađenja, kao i njihovu kompatibilnost za ispitivane elemente, njihovi rezultati su rezimirani u Tabeli 21. Na osnovu podataka iz Tabele 21 može se zaključiti da su površinski sedimenti sa svih lokacija zagađeni sa Br i Hf. Lokacija L11 je zagađena sa Cr. Sve lokacije izuzev L3 su zagađene Co. Lokacija L3 je jedina zagađena Sc. Lokacije L1-7 i L12 su obogaćene Ca i locirane su van Tivatskog zaliva.

**Tabela 21.** Kompatibilnost indeksa zagađenja za ispitivane elemente u površinskom sedimentu Bokotorskog zaliva

Lokacija	CF > 3	EF > 1,5	$I_{geo} > 1$
L1	Br, Ca, Co, Hf	Br, Ca, Co, Hf	Br,Ca, Co, Hf
L2	Br, Ca, Co, Hf	Br, Ca, Co, Hf	Br,Ca, Co, Hf
L3	Br, Ca, Hf, Sc	Br, Ca, Hf, Sc	Br, Ca, Hf, Sc
L4	Br, Ca, Co, Hf	Br, Ca, Co, Hf	Br,Ca, Co, Hf,
L5	Br, Ca, Co, Hf	Br, Ca, Co, Hf	Br, Ca, Co, Hf,
L6	Br, Ca, Co, Hf	Br, Co, Hf	Br,Ca, Co, Hf
L7	Br, Ca, Co, Hf	Br, Ca, Co, Hf	Br, Ca, Co, Hf
L8	Br, Co, Hf	Br, Ca, Co, Hf	Br, Co, Hf
L9	Br, Co, Hf	Br, Co, Hf	Br, Co, Hf
L10	Br, Co, Hf	Br, Co, Hf	Br, Co, Hf
L11	Br, Co, Cr, Hf	Br, Co, Cr, Hf	Br, Co, Cr, Hf
L12	Br, Ca, Co, Hf	Br, Ca, Co, Hf	Br, Ca, Co, Hf

Veliki sadržaji Sr (481,8 mg/kg) i Sc (409,5 mg/kg) u površinskom sedimentu na lokaciji Lipci u Morinjskom zalivu (Slika 74) uglavnom potiče iz morskih škrljaca koji se vremenom taložio u površinskom sedimentu na ovoj lokaciji. U isto vreme površinski sediment na ovoj lokaciji nije pod uticajem hidrologije preostalog dela zaliva i malo se meša sa drugim delovima vode zaliva.

Vrlo visoka koncentracija Cr na lokaciji L11, uzorkovanoj na dubini od 39 metara i najudaljenije od obale (daljina od obale 2.400 m), Tabela 11, u centralnom delu Tivatskog zaliva, Slika 74, potvrđena je kroz dobijene visoke vrednosti indeksa: *CF*, *EF* i  $I_{geo}$ , Tabela 21, a podatak da je Cr snažno pozitivno korelisan sa sadržajem organske materije [205] ( $r = 0,97$ , Tabela 17), navodi na poznato postojanje gline u ovom delu zaliva čiji je Cr prirodni pratilac [7].

Takođe je evidentno da su na lokacijama sa najvišim sadržajem Cr, L9 (201,3 mg/kg) i L11 (378,0 mg/kg), najveće i koncentracije  $Fe_2O_3$  i to: 14,0 i 14,1 %, redpektivno, Tabela 15.

Ovo potvrđuje činjenicu da je Fe idealan adsorbent za Cr, čime se gradi najstabilnija čvrsta faza Cr u obliku minerala hromita,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  [254] iz čega se zaključuje da je u ovom centralnom delu zaliva Cr prvenstveno prirodno u visokim koncentracijama kao i duž cele obale Crnogorskog i Albanskog primorja [7, 255].

Sadržaj Br u sedimentu je pozitivno korelisan sa sadržajem organske materije ( $r=0,69$ , Tabela 17 a najveća koncentracija Br je pronađena na lokaciji L7, 120,7 mg/kg, u kojoj je sadržaj organske materije takođe najveći i iznosi 12,93%. Poznato je da je Br pratilac organske materije sedimenta i da se čak koristi kao indikator njenog sadržaja [256, 257].

Iz Tabele 21 se vidi da je Hf prisutan na svim ispitivanim lokacijama o čemu govore velike vrednosti ispitivanih indeksa zagađenja. Uzrok ovako velikih indeksa je nepostojanje adekvatne background vrednosti ovog elementa za ispitivano područje, kao i celog Jadrana. Naime, referentna prirodna vrednost Hf iz Tabele 15 koja je korišćena za proračun indeksa iz Tabele 21 je 1,8 mg/kg dok je prosečna koncentracija Hf u zemljinoj kori 5,3 mg/kg [258, 259], a srednje vrednosti koncentracija Hf u svetskim sedimentima se kreću od 4,51 do 8,32 mg/kg [260]. Iz ovoga se zaključuje da se vrednosti background-a značajno razlikuju. Iz Tabele 16 se vidi da prosečna koncentracija Hf dobijena u ovom istraživanju iznosi 6,8 mg/kg što je u granicama za Hf u svetskim sedimentima, tako da se zaključuje da je prirodna, background, vrednost korišćena za procenu zagađenja Hf verovatno nekorektno izabrana i da antropogenog zagađenja sedimenata u zalivu, kao i njegovog obogaćenja ovim elementom nema, već su dobijene koncentracije zapravo prirodne koncentracije Hf za područje zaliva.

Sa druge strane, najveće koncentracije Co sedimentima istraživanim širom Evrope izmerene su u pojedinim oblastima Grčke i Albanije gde su se koncentracije kretale preko 50 mg/kg [259]. Najveće koncentracije Co su zabeležene upravo u jugoistočnom delu Jadrana duž crnogorske i albanske obale [7] a visoka koncentracija povezana je sa njihovim poreklom odnosno sa silikatnim i magnezit mineralima bogatim sa Fe i Mg. Takođe, dobijene visoke pozitivne korelacije Co sa Al ( $r = 0,72$ ) i K ( $r = 0,79$ ), Tabela 17, indiciraju na visok stepen asocijacije sa mineralima gline [7]. Kobalt je jedan od elemenata koji je snažno povezan sa geologijom sliva i prisutan je u najvećim koncentracijama duž albanske, crnogorske i obale južne Dalmacije u odnosu na celu obalu Jadranskog mora [7]. Visoke koncentracije Co kao i dobijene visoke indeksne vrednosti, Tabela 21, se mogu objasniti njegovom pozitivnom korelacijom sa Ni, Cu, Cr, Zn, Ba, Br, Rb Zr, Mo, V, Ga, i skoro svim oksidima  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,

MnO, TiO<sub>2</sub> što ukazuje na njegovo prirodno poreklo u obliku metalnih sulfida u verovatno anoksičnom okruženju, u saradnji sa piritom i / ili delimično kao faza čistih metal-sulfida [7]. Ostali izvori Co u sedimentu zaliva su verovatno antropogenog porekla [7].

#### 10.6.2. Klasifikacija površinskih sedimenata zaliva prema SQG USEPA standardima

Koncentracije teških metala kao što su As, Fe, Mn, Ba, Cr, Cu, Ni, Zn i Pb, u površinskom sedimentu zaliva Tabela 15, posmatrane su u kontekstu ekološkog rizika za morske organizme, Tabela 22, tako što su poređenja vršena u odnosu na standard kvaliteta sedimenata, Standard Quality Guidelines (SQGs) Američke agencije za zaštitu životne sredine (USEPA) [8], u odnosu na izmerene koncentracije teških metala u površinskom sedimentu. Prema SQGs standardima sedimenti su generalno grupisani u tri kategorije, nezagađeni, umereno zagađeni i veoma zagađeni, a u odnosu na propisane koncentracije gore pomenutih teških metala.

Prema SQGs USEPA standardnim vrednostima (Tabela 22) površinski sediment u celom zalivu je veoma zagađen elementima As, Ba, Cr, Mn i Ni, a nezagađen sa Zn, Pb i Cu, vezano za morske organizme koji žive u toj morskoj sredini. Na osnovu SQGs vrednosti površinski sediment u centralnom delu Kotora je veoma zagađen sa As, Ba, Cr, Mn i Ni, dok je površinski sediment u blizini marikulture Lipci nezagađen, osim sa As, Cr i Mn čije su koncentracije nešto malo iznad dozvoljenih vrednosti datih u Tabeli 22.

**Tabela 22.** Klasifikacija površinskih sedimenata prema SQG USEPA standardima (sve izraženo u mg/kg)[8]

Elementi	Nezagađeni	Umereno zagađeni	Veoma zagađeni
As	<3	3-8	>8
Fe	< 17.000	17.000 – 25.000	> 25.000
Mn	< 300	300 – 500	> 500
Ba	< 20	20 - 60	> 60
Cr	<25	25-75	>75
Cu	<25	25-50	>50
Ni	<20	20-50	>50
Pb	<40	40-60	>60
Zn	<90	90-200	>200

Neznatno zagađenje Zn pokazuje samo lokacija L6, površinski sediment na lokaciji IBM Kotor, Tabela 15. Interesantno je da koncentracija As ima relativno homogen sadržaj u

sedimentu Bokokotorskog zaliva i sadržaj As je u intervalu od 10 do 19 mg/kg, kao što je dobijeno i u istraživanju koje je u zalivu sprovedeno 2007. godine [17].

Prema kanadskim standardima koji definišu tri opsega hemijske koncentracije elemenata iz sedimenata u odnosu na biološke efekte: ispod *ISQG* nivoa, između *ISQG* i *PEL* nivoa i iznad nivoa verovatnog efekta ili *PEL* nivoa, Tabela 23, koji ukazuju na retko, povremeno i učestalo negativno biološko dejstvo elemenata iz površinskog sedimenta na živi svet [132] može se zaključiti da su koncentracije As na svim lokacijama u opsegu između *ISQG* i *PEL* nivoa. Ovo pokazuje da postoji povremeno toksično dejstvo sedimenta na živi svet. Kada su u pitanju koncentracije Zn u sedimentima zaključuje se da je redak uticaj koncentracija Zn iz površinskih sedimenata na živi svet na svim ispitivanim lokacijama u zalivu.

**Tabela 23.** Poređenje vrednosti mikroelementa u površinskom sedimentu po lokacijama u zalivu sa vrednostima datim za *ISQG* i *PEL* za toksične elemente (u mg/kg)

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11	L12	<i>ISQG</i>	<i>PEL</i>
As	14,10	11,00	10,50	14,00	13,50	11,20	18,60	14,10	10,70	12,40	16,00	15,00	7,2	41,6
Cr	163,6	147,0	49,00	105,6	98,00	134,1	118,5	149,2	201,3	193,5	378,0	157,6	52,3	160
Cu	20,80	13,00	1,20	16,20	12,10	17,80	23,70	8,30	12,70	12,80	26,40	21,70	18,7	108
Ni	93,80	96,60	21,70	85,10	64,20	90,40	113,5	64,50	78,50	85,30	107,9	110,1	15,9	42,8
Pb	18,00	21,40	18,90	25,30	22,40	51,80	32,00	14,20	24,10	21,80	33,00	23,40	30,2	112
Zn	50,40	52,30	33,80	67,40	57,50	106,6	85,50	27,00	63,60	57,30	87,90	85,80	124	271

Iz Tabele 23 je takođe očigledno da na osnovu vrednosti *ISQG* i *PEL* [132] koncentracije Ni iz površinskog sedimenta imaju učestalog štetnog uticaja na živi svet u vodi zaliva na svim lokacijama izuzev lokacije L3, dok sadržaji Cu i Pb generalno nemaju negativnog efekta, izuzev pojedinih lokacija na kojima postoji povremeno negativno dejstvo na živi svet.

Sadržaj Cr u ovom pogledu je dosta specifičan jer kod njega je karakteristično veliko odstupanje koncentracija po lokacijama. Postoji lokacija na kojoj sadržaj Cr u površinskom sedimentu nema negativnog uticaja na živi svet, lokacija L3. Istovremeno postoje i lokacije na kojima postoji učestali negativan uticaj i to na lokacijama L9, L10 i L11, dok na ostalim lokacijama postoji povremeni negativan uticaj na živi svet.

Na osnovu vrednosti za *ISQG* i *PEL* može se zaključiti da je najmanji toksični bioefekat elemenata iz površinskog sedimenta na živi svet mora na lokaciji L3 a najveći na lokacijama L7 i L11 i to elementima As, Cr, Cu, Ni i Pb.



## ZAKLJUČAK

Cilj ispitivanja u okviru ove doktorske teze bio je da se izvrši optimizacija ED-XRF metode za analizu jednog složenog matriksa kao što je morski sediment i da se zatim ovom metodom ispita sastav površinskih sedimenata i izvrši hemijska karakterizacija sedimenta Bokotorskog zaliva praćenjem njegovog sastava tj. određivanjem sadržaja deset oksida ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ , i  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) i trideset jednog elementa (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pb, Sn, Sb, Ba, Sr, Br, Rb, Zr, Mo, Cs, Y, V, Ga, La, U, Th, Nb, W, Sc, Ge, Gd, Yb, Hf, i Ce) uključujući sadržaje organske materije i karbonata, kako bi se utvrdilo njihovo poreklo i vrsta sedimenta. Zbog činjenice da sadržaj elemenata u sedimentu primenom ED-XRF metode nije jednostavno i lako utvrditi zbog činjenice da je sediment veoma kompleksan sistem, osnovni elementi ove disertacije su se sastojali i u odabiru adekvatnih metoda pripreme uzoraka za instrumentalnu analizu kao i u prilagođavanju metode analizi ovog matriksa kroz procese kalibracije korišćenog instrumenta i uspostavljanje optimalnih parametara kalibracije instrumenta (primenjeni način pobude uzoraka, monohromatski ili kontinuirano, napon i struja rendgenske cevi, primenjeni filter između lampe i uzorka za filtraciju neželjenih rendgenskih zraka, vreme merenja itd.).

Kroz obavljene postupke optimizacije metode ED-XRF i analize površinskog sedimenta Bokotorskog zaliva došlo se do sledećih zaključaka i saznanja:

Optimizacijom metode, koja je izvršena praćenjem odabranih parametara (K-vrednost, korelacija, faktor prinosa, relativna standardna devijacija, donja granica detekcije, koren srednje kvadratne greške) došlo se do pravih vrednosti neophodnih parametara kalibracije ED-XRF tehnikom na osnovu merenja standardnih uzoraka za svaki oksid i element pojedinačno. Na ovaj način postignuta je velika preciznost metode, povećana je njena selektivnost, dobijena je niska granica detekcije elemenata u sedimentu i znatno su smanjeni uticaji matričnih efekata. Time je uspostavljena jedinstvena metodologija za pripremu uzoraka i kalibraciju instrumenta koja daje tačne, precizne i reproduktivne rezultate merenja u širokom opsegu posmatranih elemenata i oksida.

Sa druge strane, analizom sedimenata zaliva utvrđeno je da geologija planina koje okružuju zaliv, velike količine padavina tokom jeseni i zime, kraške reke i podzemni izvori u

zalivu, vrulje, kao i specifična hidrologija zaliva, igraju važnu ulogu u nivou i raspodeli ispitivanih oksida i elemenata u površinskom sedimentu zaliva. Specifična topografija i geohemija Boke Kotorske, kao i hidrogeologija dna značajno utiču na hemijski sastav i kvalitet površinskog sedimenta.

Dobijeni rezultati pokazuju da površinski sediment u Bokokotorskom zalivu ima relativno visok sadržaj organske materije, prosečno 7,1% i karbonata, prosečno 18,6%. Količina organske materije i karbonata u sedimentu u velikoj meri zavisi od dubine uzorkovanog sedimenta, organske produkcije morskih organizama, hidrogeologije zaliva i uticaja konfiguracije obale. Sastav površinskog sedimenta je dominantno određen litogenim materijalom pod uticajem biogenog i antropogenog materijala.

Sadržaj elemenata u površinskom sedimentu zaliva zavisi od sadržaja organske materije i karbonata. Visoka koncentracija karbonata, 37,29% i CaO, 44,1%, praćena je znatno višom koncentracijom Sr, Sc, La, Nb i Hf (od 481,8 do 9,31 mg/kg) na jednoj strani, i znatno nižom koncentracijom svih preostalih elemenata na drugoj strani, što jasno ukazuje na tip površinskog sedimenta u Bokokotorskom zalivu: sediment u Morinjskom zalivu je karbonatni, organskog i neorganskog porekla, a na preostalim lokacijama aluminosilikatni. U Morinjskom zalivu je vrednost sadržaja organske materije najniža, 2,84%, a najviša u dubokom centralnom delu malog Kotorskog zaliva, 12,93%.

Na osnovu izračunatih indeksa i faktora obogaćenja površinskog sedimenta u Bokokotorskom zalivu posebno se ističu dve lokacije u kojima su ove vrednosti najekstremnije: lokacija Lipci u Morinjskom zalivu u blizini komercijalne farme školjki i centralni deo malog Kotorskog zaliva. U površinskom sedimentu Lipci, vrednosti *PLI*, *EPI*, *I<sub>geo</sub>* i *CF* imaju uglavnom najniže vrednosti za skoro sve ispitivane elemente, dok su *EF* vrednosti uglavnom najviše kod najvećeg broja elemenata usled niske koncentracije Fe, odnosno karbonatnog sedimenta. Na lokaciji Kotor (centralni deo) vrednosti *PLI*, *EPI*, *I<sub>geo</sub>* i *CF* uglavnom imaju najveće vrednosti u odnosu na sve ostale lokacije u zalivu dok su vrednosti za *EF* uglavnom najniže za najveći broj ispitivanih elemenata usled visoke koncentracije Fe, odnosno aluminosilikatnog sedimenta. Ujedno ovo je i lokacija sa najvećim sadržajem organske materije, 12,93%.

Imajući u vidu dobijene rezultate u ovom radu, Si, Ca, Sr i Cr u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva su iz prirodnih, a Pb i As iz antropogenih izvora. Na osnovu dobijenih *CF*, *EF* i *I<sub>geo</sub>* vrednosti u odnosu na sve ispitivane lokacije u zalivu, može se reći da je površinski

sediment Bokokotorskog zaliva bogat i naturalnim elementima Br, Co i Hf na šta ukazuju sledeće vrednosti faktora zagađenja:  $CF > 3$ ,  $EF > 1,5$  i  $I_{geo} > 1$ . U odnosu na morske organizme koji žive u morskoj sredini Bokokotorskog zaliva prema *SQGs* USEPA standardnim vrednostima, površinski sediment u celom zalivu je veoma zagađen As, Ba, Cr, Mn i Ni jer su prosečne vrednosti: As 13,4 mg/kg > 3 mg/kg; Ba 55,5 mg/kg > 20 mg/kg; Cr 146,9 mg/kg > 25 mg/kg; Mn 1540 mg/kg > 300 mg/kg; i Ni 84,3 mg/kg > 20 mg/kg, a nezagađen sa Cu, Pb, i Zn, jer su prosečne vrednosti: Cu 15,6 mg/kg < 25 mg/kg; Pb 25,5 mg/kg < 40 mg/kg; i Zn 64,6 mg/kg < 90 mg/kg.

Na osnovu *SQGs* vrednosti površinski sediment u centralnom delu Kotora je veoma zagađen sa As, Ba, Cr, Mn i Ni, dok je površinski sediment u Morinjskom zalivu nezagađen, osim neznatno sa As, Cr i Mn čije su koncentracije nešto malo iznad dozvoljenih *SQGs* USEPA vrednosti. Površinski sediment sa lokacije L3 Lipci (marikultura) je nezagađen osim sa Cr i As čije su koncentracije malo iznad dozvoljenih vrednosti.

Takođe na osnovu kanadskih standarda za uticaj sedimenata na živi svet, tj. vrednosti za *ISQG* i *PEL*, može se zaključiti da je najmanji toksični bioefekat elemenata iz površinskog sedimenta na živi svet mora na lokaciji L3, a najveći na lokacijama L7 i L11 i to elementima As, Cr, Cu, Ni i Pb. Prema ovim standardima u Bokokotorskom zalivu nema zagađenja sa Zn jer je maksimalno izmerena koncentracija 106,6 mg/kg dok je referentna dozvoljena vrednost po ovom standardu 124 mg/kg. Koncentracije Ni su iznad dozvoljene vrednosti (15,9 mg/kg), na svim lokacijama u zalivu, jer minimalna izmerena koncentracija iznosi 21,7 mg/kg. Kada je u pitanju Cu, evidentno je da je zagađenje ovim metalom prisutno samo na nekim lokacijama i da je na tim lokacijama koncentracija Cu malo iznad dozvoljene vrednosti od 18,7 mg/kg.

Sa druge strane, površinski sedimenti u blizini lokacija sa uzgajalištima školjki na različitim dubinama imali su sličan ili manji sadržaj elemenata u tragovima, u odnosu na centralne delove Kotorskog, Tivatskog i HercegNovskog zaliva na većim dubinama. Konačno, geografski položaj Boke Kotorske, oreografski položaj i hidrografske karakteristike zaliva utiču na geohemijski model površinskog sedimenta, sasvim drugačije od otvorenog mora.

Ovo istraživanje i rezultati predstavljaju široki osnov za sva buduća istraživanja u hemijskom karakterisanju površinskog sedimenta, kao i u distribuciji oksida, mikro i retkih elemenata u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva. U cilju dobijanja tačnih i nedvosmislenih podataka, za buduće karakterisanje kvaliteta površinskog sedimenta u Bokokotorskom zalivu,

kao i preostalih delova Crnogorskog primorja i generalno čitave obale Jadranskog mora, neophodno je analizirati i odrediti prirodan sadržaj elemenata u tom delu Jadranskog mora, odnosno background vrednosti elemenata. Takođe, ova istraživanja bi trebalo da budu potpora za dalja istraživanja i praćenja hidrodinamičkih i meteoroloških procesa koji imaju značajan uticaj na sedimentaciju i kvalitet sedimenata u zalivu.

## LITERATURA

- [1] Bellafiore D., Guarnieri, A., Grilli, F., Penna, P., Bortoluzzi, G., Giglio, F., Pinardi, N. - Study of the hydrodynamical processes in the Boka Kotorska Bay with a finite element model. *Dynam. Atmos. Oceans*. 52, 298-321, (2011).
- [2] Tovar A., Moreno, C., Mánuel-Vez, M.P., García-Vargas, M. - Environmental impacts of intensive aquaculture in marine waters. *Water Res.* 34, 334-342. (2000).
- [3] Tovar A., Moreno C., Mánuel-Vez M.P., García-Vargas M. - Environmental implications of intensive marine aquaculture in earthen ponds. *Mar. Pollut. Bull.* 40, 981-988. (2000).
- [4] Stanković S., Tanaskovski B., Zlatić B., Arsenović M., Pezo L. - Analysis of trace elements in surface sediments, mussels, seagrass and seawater along the southeastern Adriatic coast -a chemometric approach. *Pure Appl. Chem.* 86, 1111-1127, (2014).
- [5] Rivaro P., Ianni C., Massolo S., Ruggieri N., Frache R. - Heavy metals in Albanian coastal sediments. *Toxicol. Environ. Chem.* 86, 85-97, (2004).
- [6] Rivaro P., Çullaj A., Frache, R., Lagomarsino C., Massolo S., De Mattia M.C., Ungaro N., - Heavy metals distribution in suspended particulate matter and sediment collected from Vlora Bay (Albania): A methodological approach for metal pollution evaluation. *J. Coast Res.* 58, 54-66, (2011).
- [7] Dolenc, T., Faganelli, J., Pirc, S. - Major, minor and trace elements in surficial sediments from the open Adriatic sea: a regional geochemical study. *Geol. Croat.* 51, 47-58 (1998).
- [8] USEPA, - EPA's Contaminated Sediment Management Strategy. 823-R-98-001. (1998).
- [9] Sarkar, K., Franciskovic-Bilinski, S., Bhattacharya, A., Saha, M., Bilinski, H. - Levels of elements in the surficial estuarine sediments of the Hugli River, northeast India and their environmental implications, *Environment International*, 30, 8, 1089-1098. (2004).
- [10] Fergusson, E. - The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, Pergamon Press, Oxford, England. (1990).
- [11] Calace N., Ciardullo S., Petronio M., Pietrantonio M., Abbondanzi F., Campisi T., Cardellicchio N. - Influence of chemical parameters (heavy metals, organic matter, sulphur and nitrogen) on toxicity of sediments from the Mar Piccolo (Taranto, Ionian Sea, Italy), *Microchemical Journal*, 79, 1-2, 243-248. (2005).
- [12] Pempkowiak J., Sikora A., Biernacka E. - Speciation of heavy metals in marine sediments vs their bioaccumulation by mussels. *Chemosphere* 39(2): 313-321. (1999).
- [13] Adamo P., Arienzo M., Imperato M., Naimo D., Nardi, G. and Stanzione D. - Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port, *Chemosphere*, 61, 6, 800-809. (2005).

- [14] Allen H.E. - Metal Contaminated Aquatic Sediments. Michigan, *Ann Arbor Press.*, (1995).
- [15] Denton W., Wood R., Concepcion P., Siegrist G., Eflin S., Narcis K., Pangelinan T. - Analysis of In-Place Contaminants in Marine Sediments from Four Harbor Locations on Guam: A Pilot Study, Water and Environmental Research Institute of the Western Pacific, Technical Report 87, University of Guam, Mangilao, Guam. (1997).
- [16] Puyate T., Rim-Rukeh A., Awatefe K. - Metal Pollution Assessment and Particle Size Distribution of Bottom Sediment of Orogodo River, Agbor, Delta State, Nigeria. *J. Appl. Sci. Res.* 3(12): 2056-2061. (2007).
- [17] Tanaskovski B., Petrović M., Kljajić Z., Degetto S., Stanković S. - Analysis of major, minor and trace elements in surface sediments by X-ray fluorescence spectrometry for assessment of possible contamination of Boka Kotorska bay, Montenegro- *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 33, 1, 139–150, (2014).
- [18] Elemental Analysis of Geological Materials Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy (ED-XRF), [www.spectro.com](http://www.spectro.com).
- [19] Shackley S. - An Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis in Archaeology, X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology, (2011).
- [20] Fellin M., Negri M., Zanuttini R. - Multi-elemental analysis of wood waste using energy dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) analyzer, *European Journal of Wood and Wood Products*, 72, 2, pp 199-211 (2013).
- [21] Oreščanin V., Lovrenčić Mikelić I., Mikelić L. and Lulić S. - Applicability of MiniPal 4 compact ED-XRF spectrometer for soil and sediment analysis, , *X-Ray Spectrom.* 37: 508 – 511, Zagreb, Croatia (2008).
- [22] Melquiades F. L. , Appoloni C. R. - Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 262, 2 533-541, (2004).
- [23] Mori P. E. , Reeves S., Correia C. T. , Haukka M. - Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociencias, Sao Paulo University, *Revista Brasileira de Geociencias* 29(3):441-446, (1999).
- [24] Pritchard G. - Environmental Applications of X-ray spectroscopy, Marketing Manager & Maurice Wicks, Regional ED XRF Marketing Specialist XRF Asia Pacific Region, Australia, (2005).
- [25] Beckhoff B., Kanngießner B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H. - Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Berlin, (2005).

- [26] Wai Ting Tung J. - Determination of metal components in marine sediments using energy-dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) spectrometry, *Annali di Chimica*, 94, Società Chimica Italiana, (2004).
- [27] Trace element analysis of toxic heavy metals in soils and contaminated land using Minipal 4-Panalytical B.V., Almelo, Netherlands.
- [28] Jenkins R., - X-Ray Fluorescence Spectrometry; John Wiley and Sons: New York, 51-53, 78-83, 87, (1988).
- [29] Bertin E.P. - Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis, 2nd edn, Plenum, Press, New York (1975).
- [30] Bounakhla M. and Tahri M. - X-Ray Fluorescence Analytical Techniques , CNESTEN (Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires), Rabat, Morocco.
- [31] <http://www.ixrf.com/products/xrf/xrf-applications> (last accessed: May, 2016)
- [32] Operator of Portable X-ray Fluorescence Analyzers Certification Information and Examination Preparation Booklet, Natural Resources Canada (NRCan) Government of Canada, Version 3, (2010).
- [33] Brouwer P.- Theory of XRF, Getting acquainted with the principles, PANalitical, (2013).
- [34] Pavlinskya V. and Portnoy Y. - The role of Compton scattering in the low-Z elements X-ray fluorescence formation, *X-Ray Spectrom.* 43, 118–121, (2014).
- [35] Pessanha S., Guilherme A. Carvalho M.L. - Comparison of matrix effects on portable and stationary XRF spectrometers for cultural heritage samples, *Appl Phys A* 97: 497–505, (2009).
- [36] <http://www.spectro.com>, XRF fundamentals (last accessed: May, 2016).
- [37] Markowicz A. - An overview of quantification methods in energy-dispersive X-ray fluorescence analysis, *Pramana – J. Phys.*, 76, 2,, 321–329, (2011).
- [38] <http://www.amptek.com> (last accessed: May, 2016).
- [39] <http://www.niton.com/default.aspx?sflang=en> (last accessed: May, 2016).
- [40] X-Ray Fluorescence Analysis - Seiko Instruments GmbH NanoTechnology.
- [41] Clapera R. S. - Energy dispersive X-ray fluorescence: Measuring elements in solid and liquid matrices, Antwerpen, (2006).
- [42] Kaiser B. and Wright A. - Draft Bruker XRF Spectroscopy User Guide: Spectral Interpretation and Sources of Interference, (2008).
- [43] Margu' E., Queralt I., Hidalgo M. - Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material, *Trends in Analytical Chemistry*, 28, 3, (2009).

- [44] Giannoni M., Calzolari G., Chiari M., Lucarelli F., Mazzinghi A., Nava S. and Ruberto C. - Feasibility study of ED-XRF analysis of atmospheric particulate matter samples collected with high time resolution, *X-Ray Spectrometry*, 44, 4, 282–288, (2015).
- [45] Georgiades CA., - Automation of dihydroxyaluminum sodium carbonate analysis in antacid tablets by energy dispersive X-ray fluorescence, *J. Assoc. off Anal. Chem.*, 73 (3) 385-8, (1990).
- [46] Jarvis I.- Geochemistry and origin of Eocene–Oligocene metalliferous sediments from the central equatorial Pacific: Deep Sea Drilling Project sites 573 and 574. In Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 85, 781–804. (1985).
- [47] Gonzalez-Fernandez O., Queralt I., Carvalho M.L., Garcia G. - Elemental analysis of mining wastes by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 262, 81–86, (2007).
- [48] EPA METHOD 6200 - Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment, (2007).
- [49] Tolner M., Molnár M., Feigl V., Klebercz O., Ujaczki É., GruizK. - Field portable XRF analyser for mine waste and red mud polluted soil, Conference Proceedings of AquaConSoil 2013, 16–19. , Barcelona, Spain, ThS C2, paper 2247. (2013).
- [50] Thomsen V., Schatzlein D., and Mercurio D. - Interelement Corrections in Spectrochemistry, *Spectroscopy* 21(7) (2006).
- [51] Carvalho M.L. , J. G. Ferreira, P. Amorim, M.I.M. Marques & M.T. Ramos - Study of heavy metals and other elements in macrophyte algae using Energy-dispersive X-ray fluorescence, *Environmental Toxicology and Chemistry* 16(4):807 – 812, (1997).
- [52] Volker Thomsen-Basic Fundamental Parameters in X-Ray Fluorescence, *Spectroscopy* 22(5), (2007).
- [53] Sherman J, The correlation between fluorescent X-ray intensity and chemical composition. *ASTM Spec Tech Publ I57*, 27–33 (1954).
- [54] Sherman J, The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. *Spectrochim Acta* 7, 283–306 (1955).
- [55] S. Akbulut- Validation of classical quantitative fundamental parameters method using multivariate calibration procedures for trace element analysis in ED-XRF, *J. Anal. At. Spectrom.*, 29, 853 (2014).
- [56] Shiraiwa T, Fujino N, Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent X-ray spectrochemical analysis. *Jpn J Appl Phys* 5, 886–899 (1966).
- [57] K. Janssens and P. Van Espen, Evaluation of energy-dispersive x-ray spectra with the aid of expert systems, *Anal. Chim. Acta*, 184, 117 (1986).



- [58] Alice H, Robert S. - Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics, *Journal of Archaeological Science*, 53, 626-638, (2015).
- [59] Yusoff M., Masliana M. and Wilfred P.- Reducing matrix effect error in ED-XRF: Comparative study of using standard and standardless methods for stainless steel samples, *Journal of Nuclear and Related Technologies*, 10, 2, (2013).
- [60] ISO Guide 30: 1992. [http://www.iso.org/iso/remco\\_2009.pdf](http://www.iso.org/iso/remco_2009.pdf) (last accessed: May, 2016)
- [61] Rousseau R. - Detection Limit and Estimate of Uncertainty of Analytical XRF Results, *The Rigaku Journal*, 18, 2, (2001).
- [62] Ene A., Boşneagă A., Georgescu L. - Determination of heavy metals in soils using XRF technique, Romania, (2009).
- [63] Gangaiya P., Tabudravu J., South R. and Sotheeswaran S. - Heavy metal contamination of the Lami coastal environment, Fiji, *South Pacific Journal of Natural Science*, 19, 24 - 29. (2001).
- [64] Tiwari M., Sahu K., Bhangare C., Ajmal Y., Pandit G. - Depth profile of major and trace elements in estuarine core sediment using the ED-XRF technique, *Applied Radiation and Isotopes*, 80, 78–83, (2013).
- [65] Lee F., McConchie M., - Comprehensive major and trace element analysis of geological material by x-ray fluorescence, using low dilution fusions, *X-Ray Spectrom.* 11, 55 (1982).
- [66] Zwicky C. and Lienemann P. - Quantitative or semi-quantitative?—laboratory-based WD-XRF versus portable ED-XRF spectrometer: results obtained from measurements on nickel-base alloys, *X-Ray Spectrometry*, 33, 4, 294–300, (2004).
- [67] Lemberge P. and Van Espen J. - Quantitative energy-dispersive x-ray fluorescence analysis of liquids using partial least-squares regression, *X-Ray Spectrometry*, 28, 2, 77–85, (1999).
- [68] Potts J., Webb P. C. and Watson J. S. - Energy-dispersive x-ray fluorescence analysis of silicate rocks for major and trace elements, *X-Ray Spectrometry*, 13, 1, 2–15, (1984).
- [69] Nguyen H., Boman J. and Leermakers M. - EDXRF and ICP-MS analysis of environmental samples, *X-Ray Spectrometry*, 27, 4, 265–276, (1998).
- [70] Hołyńska B., de Koster G., Ostachowicz J., Samek L. and Węgrzynek D. - Determination of metals in polycarbonate foils by energy dispersive x-ray fluorescence methods, *X-Ray Spectrometry*, 29, 4, 291–296, (2000)
- [71] Thi Hong N., and Vinh Ha H. - Application of EDXRF to the determination of lead and other trace elements in the body fluids of industrial workers in Vietnam, *X-Ray Spectrometry*, 25, 1, 3–14, (1996)

- [72] Carvalh oM. L., Brito J. and Barreiros M. A. - Study of trace element concentrations in human tissues by EDXRF spectrometry, *X-Ray Spectrometry*, 27, 3, 198–204, (1998)
- [73] Potts P., Ellis A., Kregsamer P., Marshall J., Strelj C., Weste M. and Wobrauschek P. - Atomic Spectrometry Update. X-ray fluorescence spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 1217–1237, (2001)
- [74] Anjos J., Barroso C., Lopes T., O. de Jesus F., Simabuco M. and Castro F. - EDXRF analysis of red and white wines from Brazil, *X-Ray Spectrometry*, 33, 6, 407–409, (2004).
- [75] Smagunova N. and Pashkova V. - Choice of optimal conditions for X-ray fluorescence analysis of milk products with varying fat content, *X-Ray Spectrom.*, 42, 546–551, (2013)
- [76] Margui G. E. - Analytical methodologies based on X-ray fluorescence spectrometry(XRF) and inductively coupled plasma spectroscopy (ICP) for assessment of metal dispersal around mining environments, University of Girona, PhD Dissertation, Girona, (2006).
- [77] Eivindson T., Mikkelsen O. - Problems by using pressed powder pellets for XRF analysis of ferrosilicon alloys, *Advances In X-Ray Analysis*, 44, (2001).
- [78] Enzweiler J., Webb P. - Determination of trace elements in silicate rocks by X-ray fluorescence spectrometry on 15 glass discs: comparison of accuracy and precision with pressed powder pellet analysis, *Chemical Geology* 130, 195-202, (1996).
- [79] Zivanovic V. - XRF analysis of mineralogical matrix effects and differences between pulverized and fused ferromanganese slag, *Chemical industry & chemical engineering quarterly* 17 (2) 231–237 (2011).
- [80] Bruker advanced X-ray solutions - Introduction to X-ray Fluorescence Analysis (XRF), User's Manual, doc-M84-E06001 (2004).
- [81] Kitov I., Smagunova V., Portnov A. - Effect of the sample quality on the analytical line intensity in XRFA, *Zh Anal Khim* 45, 1927 (1990).
- [82] Tani K., Kawabata H., Chang Q., Sato K. and Tatsumi Y. - Quantitative analyses of silicate rock major and trace elements by X-ray fluorescence spectrometer: Evaluation of analytical precision and sample preparation, *Frontier Research on Earth Evolution*, Volume. 2.
- [83] Buljan M., and Zore-Armanda M. - Osnovi oceanografije i pomorske meteorologije. Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split, (1971).
- [84] Zagorodniy V. - Effect of technological characteristics of powder material on the fluorescence intensity of elemental analytical lines, *X-Ray Spectrom.* 32, 40–45, (2003).
- [85] Takahashi G. - Sample preparation for X-ray fluorescence analysis, III. Pressed and loose powder methods, *Rigaku Journal*, 31(1), (2015).

- [86] Smagunova N., Rozova F., Prekina M. - Effect of the load developed in the pressing of radiators on the intensity of X-ray fluorescence, *Zh Anal Khim* 49( 7), 711-714 (1994)
- [87] Blank B., Eksperiandova P. - Specimen Preparation in X-Ray Fluorescence Analysis of Materials and Natural Objects, *X-Ray Spectrom* 27, 147 (1998).
- [88] Krusberski N. - Exploring Potential Errors In XRF Analysis, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Analytical Challenges in Metallurgy.
- [89] Hettipathirana T, Grey N, Naidu R - Elimination of analytical error due to the use of catch weights with loss-eliminated alphas in X-ray fluorescence spectrometric analysis of limestone using borate fusions, *Spectrochim Acta B* 58, 85 (2003).
- [90] Busatlic I., Haracic N., Merdic N. - XRF Spectrometer Sample Preparation by using Fused Beads Technique, 13th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2009, Hammamet, Tunisia, (2009).
- [91] Yamada Y. - X-ray fluorescence analysis by fusion bead method for ores and rocks, *The Rigaku Journal*, 26(2), (2010).
- [92] Mori Y. - X-ray fluorescence analysis of major and trace elements in carbonate rocks using glass bead samples, *Bull. Kitakyushu Mus, Nat. Hist. Hum. Hist., Ser. A*, 5: 1-12, (2007).
- [93] Tertian R., Claisse F. - Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Wiley-Heyden, London (1982).
- [94] Trujillo A., Thurman H. - Essentials of Oceanography, 11th Edition, Pearson Prentice Hall, (2014).
- [95] Wentworth C. - A Scale of Grade and Clas Terms for Clastic Sediments, *The Journal of Geology*, 30, (1922).
- [96] Bogner D. - Površinski sedimenti i sedimentacija na djelu Sjevernojadranskog hrvatskog šelfa, Doktorska disertacija, Zagreb, (2001).
- [97] Shepard P. - Nomenclature based on sand-silt-clay relation. *J. Sed. Petrol.* 24, 151-158, (1954).
- [98] Folk L. - The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature. *J. Geol.* 62, 344-356. (1954).
- [99] Li Y. and Schoonmaker J. - Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments, *Treatise on Geochemistry*, 7. (2003).
- [100] Ansari M., Marr L. and Tariq N. - Heavy metals in marine pollution Perspective-A: mini review. *J. Apl. Sci.* 4, 1-20, (2004).

- [101] Fisher E. and Bostrom K. - Uranium rich sediments on the East Pacific Rise. *Nature* 224, 64–65. (1969).
- [102] Li Y. H. A - Compendium of Geochemistry: from Solar Nebula to the Human Brain. Princeton University Press, Princeton, NJ, (2000).
- [103] Cronan S. - Basal metalliferous sediments from the eastern Pacific. *Geol. Soc. Am. Bull.* 87, 928–934, (1976).
- [104] Bostrom K. and Peterson A. - The origin of aluminum-poor ferromanganoan sediments in areas of high heat flow on the east Pacific rise. *Mar. Geol.* 7, 427–447. (1969).
- [105] Bostrom K. - The origin and fate of ferromanganese active ridge sediments, Stockholm Contrib, Geology, *Acta Universitatis Stockholmiensis* 27, 149–243. (1973).
- [106] Dymond J., Corliss B., Heath R., Field W., Dasch J. and Veeh H. - Origin of metalliferous sediments from the Pacific Ocean, *Geol. Soc. Am. Bull.* 84, 3355–3372. (1973).
- [107] Horowitz A. -The distribution of Pb, Ag, Sn, Tl, and Zn in sediments on active oceanic ridge. *Mar. Geol.* 9, 241–259, (1970).
- [108] Heath R. and Dymond J. - Genesis and transformation of metalliferous sediments from the East Pacific Rise, Bauer Deep, and Central Basin, northwest Nazea Plate, *Geol. Soc. Am. Bull.* 88, 723–733, (1977).
- [109] Bender M., Broecker W., Gornity V., Middel U., Key R., Sun S., and Biscaye P. - Geochemistry of three cores from the East Pacific Rise. *Earth Planet. Sci. Lett.* 12, 425–433. (1971).
- [110] Valentukevičienė M. and Brannvall E. - Marine pollution: an overview. *Geologija.* Vilnius. 1(61): 17–23. (2008).
- [111] Goldberg E. - Marine metal pollutants: a small set. *Mar. Pollut. Bull.* 25: 45-47. 1992.
- [112] Hester E. and Harisson M. - Chemistry in the Marine Environment. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, (2000).
- [113] Matthai C., Birch F., Bickford P. - Anthropogenic trace metals in sediment and settling particulate matter on a highenergy continental shelf. *Mar. Environ. Res.* 54: 99-127. (2002).
- [114] Huh A., Finey P., Stull K. - Anthropogenic inputs of several heavy metals to nearshore basins off Los Angeles. *Prog. Oceanogr.* 30: 335-51. (1992).
- [115] Honeyman D. and Santschi H. - Metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.* 22: 862-871. (1988).

- [116] Hatje V., Payne E., Hill M., McOrist G., Birch F., Szymczak R. - Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. *Environ. Int.* 29: 619-629. (2003).
- [117] Burden K., McKelvie I., Forstner U., and Guenther A. - Environmental Monitoring Handbook. eBook, McGraw-Hill Company, (2002).
- [118] Malins C. - Chemical pollutants in sediments and diseases of bottom-dwelling fish in Puget Sound, Washington. *Environ. Sci. Technol.* 18: 705-713, (1984).
- [119] Miller S., Pirie D., Redshaw J. - An Assessment of the Contamination and Toxicity of Marine Sediments in the Holy Loch, Scotland. *Mar. Pollut. Bull.* 40: 22 – 35, (2000).
- [120] Chen Z., Kostaschuk R., Yang M. - Heavy metals on tidal flats in the Yangtze Estuary, China. *Environ. Geol.* 40: 742 – 749, (2001).
- [121] Feng H., Han F., Zhang G., Yu Z. - A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization. *Mar. Pollut. Bull.* 49: 910 – 915, (2004).
- [122] Wang C., Feng H., Ma Q. - Assessment of Metal Contamination in Surface Sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Clean* 35(1): 62 – 70. (2007).
- [123] Güven D.E. and Akıncı G. - Heavy metals partitioning in the sediments of Izmir Inner Bay. *J. Environ. Sci-China.* 20: 413–418. (2008).
- [124] Begum A., Krishna H., S., Khan I. - Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka. *Int. J. of Chem Tech Res.* 1(2): 245-249. (2009).
- [125] Aksu E., Yasar D., Uslu O. - Assessment of marine pollution in Izmir Bay: heavy metal and organic compound concentrations in surficial sediments, *Tr. J. Eng. Environ. Sci.* 22: 387-415. (1998).
- [126] Begum A., HariKrishna S., Khan I. - Chemical Composition of Rainwater in South Bangalore, Karnataka, *Rasayan. J. Chem.* 1(4): 774-781. (2008).
- [127] De Forest K., Brix V. and Adams J. - Assessment metal bioaccumulation in aquatic environments: The inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration, *Aqua. Tox.* 84, 236-246. (2007).
- [128] Rivero-Huguet, M., Marshal W. - Scaling up a treatment to simultaneously remove persistent organic pollutants and heavy metals from contaminated soils. *Chemosphere* 83, 668-673. (2011).
- [129] Angelidis O. - The Impact of Urban Effluents on The Coastal Marine Environment of Mediterranean Islands, *Water Science Technology*, 32, 9 - 10, 85 - 94. (1995).

- [130] Dassenakis M., Andrianos H., Depiazi G., Konstantas A., Karabela M., Sakellari A. and Scoullou M. - The use of various methods for the study of metal pollution in marine sediments, the case of Euvoikos Gulf, Greece, *Applied Geochemistry*, 18, 6, 781-794. (2003).
- [131] Vernet P. (ed) - Heavy Metals in the Environment. Elsevier Science Publishers B.V, New York, USA. (1991).
- [132] CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 2002, Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, Canadian Council of Ministers of the Environment. <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/en/index.html#void> (last accessed: May, 2016).
- [133] Kamau N., Dehairs F., Marteen L. and Kazungu J. - Sediment-Water exchange of selected heavy metals at the backwaters of Macupa Creek, Kenya. Western India Ocean. *J. Mar. Sci.* 5, 153-162. (2006).
- [134] Balkis N. and Çağatay N. - Factors controlling metal distribution in the surface sediment in the Erdek Bay, Sea of Marmara, Turkey. *Environ. Intern.* 27, 1-13. (2001).
- [135] Chapman M. - Determining when contamination is pollution – weight of evidence determinations for sediments and effluents, *Environ. Intern.* 33, 492-501. (2007).
- [136] Cenci M., Basset A., Sena F., Dabergami D., Di Nicolantonio S., Liggetta G., Bo F. and Murray N. - Trace elements in sediment cores of Lake Alimini (Lecce Italy). *Fres. Environ. Bull.* 11, 681-685. (2002).
- [137] Papatheodorou G., Hotos G., Gerada M., Avramidou D. and Vorinakis T. - Heavy metal concentrations in sediments of Klisova lagoon (Southeast Mesalonghi-Aetolikon lagoon complex), W. Greece. *Fres. Environ. Bull.* 11, 951-956. (2002).
- [138] Irwin J. - Environmental contaminants Encyclopedia, Silver Entry, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 279, 591-598. (1997).
- [139] Yilmaz F. - Bioaccumulation of heavy metals in water, sediment, aquatic plants and tissues of *Cyprinus carpio* from Kizilirmak, Turkey. *Fres. Environ. Bull.* 15, 360-369, (2006).
- [140] Szefer P., Kim S., Kim C. K., Kim H. and Lee B. - Distribution and co associations of trace elements in soft tissue and byssus of *Mytilus galloprovincialis* relative to the surrounding seawater and suspended matter of the southern part of the Korean Peninsula. *Environ. Poll.* 129, 209-228, (2004).
- [141] Wood M. and Wang K. - Microbial resistance to heavy metals. *Environ. Sci. Technol.* 17: 582A-590A, (1983).

- [142] Wood M. - Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science* 183: 1049-1052, (1974).
- [143] Mance G. - Pollution Threat of Heavy Metals in Aquatic Environments, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, New York, USA. (1987).
- [144] Denton W., Bearden G., Concepcion P., Siegrist G., Vann T., Wood R. - Contaminant Assessment of Surface Sediments from Tanapag Lagoon, Saipan, Water and Environmental Research Institute of the Western Pacific, Technical Report 93, University of Guam, Mangilao, Guam. (2001).
- [145] David P. - Heavy metal concentrations in growth bands of corals: a record of mine tailings input through time, *Mar. Pollut. Bull*, 46(2): 187-196, (2003).
- [146] Burton D. and Statham J. Trace Metals in Seawater, in R. W. Furness & P. S. Rainbow (ed.), *Heavy Metals in the Marine Environment*, CRC Press, Inc, Florida, United States of America. (2000).
- [147] Plant A., Kinniburgh G., Smedley L., Fordyce M., Klinck A. - Arsenic and Selenium, in H. D. Holland & K. K. Turekian (ed.), *Treatise on Geochemistry* 9: Environmental Geochemistry, Pergamon, Oxford, 17-66. (2003).
- [148] Forstner U. - Inorganic Sediment Chemistry and Elemental Speciation, in R. Baudo, J. Giesy & H. Muntau (ed.), *Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants*, Lewis Publishers, Inc, 61 - 105. (1990).
- [149] Binning K. and Baird D. - Survey of heavy metals in the sediments of the Swartkops River Estuary, Port Elizabeth South Africa, *Water South Africa*, 27, 4, 461 – 465, (2001).
- [150] Ujević I., Kljaković-Gašpić Z. and Bogner D. - Influence and suspended matter on cadmium accumulation in the sediment from Kaštela Bay, Adriatic Sea, Croatia. *Acta Adriat.* 51, 79-88, (2010).
- [151] Ünlü S., Topcuoğlu S., Alpar B., Kirbaşoğlu Ç. and Yilmaz Z. - Heavy metal pollution in surface sediments and mussel samples in the Gulf of Gemlik. *Environ. Monit. Assess.* 144, 169-178, (2008).
- [152] Zabetoglou K., Voutsas D. and Samara C. - Toxicity and heavy metal contamination of surficial sediment from the Bay of Thessaloniki (Northwestern Aegean Sea) Greece. *Chemosphere* 49, 17-26, (2002).
- [153] Đorđević R. - Pedologija (geneza, sastav i osobine zemljišta. Poljoprivredni fakultet, Beograd. (2003).

- [154] ASTM, American Society for Testing and Materials - Standard guide for collection, storage, characterization and manipulation of sediments for toxicological testing. Publ. E. 1391-90, ASTM, Philadelphia. (1991).
- [155] Tam Y. and Wong S. - Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. *Environ. Poll.* 10, 195-205, (2000).
- [156] Aloupi M., Angelidis O., Gabriel A., Karantanelli M. Koulousaris M., Nikolaou A., Petsas A., Tsirtisis G., Vagi, M. and Vlatsiotou F. - Marine monitoring along the eastern coastal area of the island of Lesbos, Greece during 2004 in the framework of MedPol III. *J. Global Nest* 9, 83-97. (2007).
- [157] Basaham S. and El-Sayed A. - *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 46: 185-194. (1997).
- [158] Forstner U. and Wittman T. - *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 486. (1983).
- [159] Kabata-Pendias A. and Pendias H. - *Trace Elements in Soil and Plants*. (third ed.), CRC Press, Boca Raton, FL. (2000).
- [160] Topcuoglu S., Kirbasoglu C., Gungor N. - Heavy metals in organisms and sediments from Turkish coast of the Black Sea, 1997–1998. *Environ. Int.* 27(7): 521–526. (2002).
- [161] Howari M. - Distribution of Heavy Metal Concentrations in Surface Sediments in Dubai Creeks, United Arab Emirates. *Annali di Chimica* 95. (2005).
- [162] Luoma N. - Processes Affecting Metal Concentrations in Estuarine and Coastal Marine Sediments, in R. W. Furness & P. S. Rainbow (ed.), *Heavy Metals in the Marine Environment*, CRC Press, Inc, Florida, USA, 51-66. (2000).
- [163] Krungalz S., Fainshtein G., Cohen A. - Grain size effect on anthropogenic trace metals and organic matter distribution in marine sediments, *The Science of the Total Environment*, Elsevier Science Publishers 116: 15 - 30. (1992).
- [164] Loomb M. - Muddy Sedimentation in a Sheltered Estuarine Marine, Westpark Marina, Auckland, New Zealand, Thesis, The University of Waikato. (2001).
- [165] Williamson B., Lewis G., Mills G., Vant B. - Contaminants on the coast, in J. R. Goff, S. L. Nichol & H. L. Rouse (ed.), *The New Zealand Coast: Te Tai o Aotearoa*, Dunmore Press, Palmerston North, New Zealand, 237 - 259. (2003).
- [166] Williamson B. and Wilcock J. - *The Distribution and Fate of Contaminants in Estuarine Sediments: Recommendations for environmental monitoring and assessment*, Technical Publication, 47, New Zealand. (1994).
- [167] Rajić Lj. - Unapređivanje elektrokinetičke remedijacije sedimenta zagađenog teškim metalima, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički Fakultet, (2010).



- [168] Jørgensen B.- Material flux in the sediment. In: Jørgensen B and Richardson K. (eds.). Coastal and estuarine studies. American Geophysical Union. p: 115-135. (1996).
- [169] Faganelli J, Malej A, Pezdic J. and Malacic V. - C:N:P ratios and stable C isotopic ratios as indicator of sources of organic matter in the Gulf of Trieste (northern Adriatic). *Oceanologia Acta* 11: 377-382, (1988).
- [170] Burone L., Muniz P., Pires-Vanin A.M.S., Rodrigues M. - Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern – Brazil), *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 75(1): 77-90, (2003)
- [171] Carpenter J. and Capone J. - Nitrogen in the marine environment. Stony Brook, Marine Science Research Center. 900p, (1983).
- [172] Hamad M.I. H., Mojahid ul Islam - The concentrations of some heavy metals of Al-Gabal Al-Akhdar Coast Sediment, *Arch. Appl. Sci. Res.*, 2 (6): 59-67, (2010).
- [173] Reis E., Lodolo A., Miertus S. - Survey of sediment remediation technologies, (2007), [www.ics.trieste.it/media/117892/df5310.pdf](http://www.ics.trieste.it/media/117892/df5310.pdf) (last accessed: May, 2016).
- [174] Ottosen M., Jensen E. - Electro-remediation of heavy-metal contaminated soil, U: Soil and sediment remediation: mechanisms, technologies and applications, *Eds. Lens, P., Grotenhuis, T.*, 265-288, (2005).
- [175] Morse J. W. - Formation and Diagenesis of Carbonate Sediments, *Treatise on Geochemistry*, 7; 67–85, (2003).
- [176] Jardas I. - Jadranska ihtiofauna. Školska knjiga, Zagreb, 165, (1996).
- [177] Radović M. - Geografske karakteristike crnogorskog primorja. Godišnjak geografskog društva SR Crne Gore, Cetinje, 55-73. (1964).
- [178] MacClenahan F. - Preliminarna nacionalna strategija upravljanja obalnim područjem – dijagnoza, GTZ. (2006).
- [179] Lepetić V. - Sastav i sezonska dinamika ihtiofentosa i jestivih avvertebrata u Bokotorskom zalivu i mogućnosti njihove eksploatacije. *Stud. Mar.* 1, 3-127. (1965).
- [180] Karaman G. and Gamulin-Brida H. - Contribution aux recherches des biocenoses benthiques du golfe de Boka Kotorska. *Studia Marina* 4, 3-43. (1970).
- [181] Mihajlović R. and Joksimović D. - Heavy metals in sediments from Boka Kotorska Bay. *Stud. Mar.* 23(1): 49-56, (2002).
- [182] Joksimović D. and Stanković S. - Contents of heavy metals in coastal surface sediments from Montenegrin coast. The 40th Annual Conference of the Serbian Water Pollution Control Society, 251-256. (2011).

- [183] Stanković S., Tanaskovski B., Zlatić B., Arsenović M., Pezo L. - Analysis of trace elements in surface sediments, mussels, seagrass and seawater along the southeastern Adriatic coast – a chemometric approach, *Pure Appl. Chem.* 86(7): 1111–1127, (2014).
- [184] Stankovic S., Kljajić Z., Degeto S., - Analysis of macro and micro elements in surface sediments by XRF to evaluate potential contamination of Boka Kotorska bay, Montenegro, MarCoastEcos2012, Tirana, Albania, 25-28 Proceedings, p.123-134, ISBN: 978-9928-137-14-2. (2012).
- [185] Joksimović D., Tomić I., Stanković A., Jović M., Stanković S. - Trace metal concentrations in Mediterranean blue mussel and surface sediments and evaluation of the mussels' quality and possible risks of high human consumption. *Food Chem.*, 127, 632-637., (2011).
- [186] Giusti L. and Zhang H. - Heavy metals and arsenic in sediments, mussels and marine water from Murano (Venice, Italy). *Environ. Geochem. Health.* 24 (1), 47-65. (2002).
- [187] Bogner D., Ujević I., Zvonarić T. and Barić A. - Distribution of selected trace metals in coastal surface sediments from the Middle and South Adriatic sea. *Fres. Environ. Bull.* 13(11), 1281-1287. (2004).
- [188] Sprovieri M., Sammartino S., Manta S., Marsella E. and Ferraro L. - Heavy metals in top core sediments from the southern Campania shelf (Italy): Hints to define large-scale geochemical backgrounds. *Chem. Ecol.* 22 (1), 65-91. (2006).
- [189] Kljaković-Gašpić Z., Bogner D. and Ujević I. - Trace metals (Cd, Pb, Cu, Zn and Ni) in sediment of the submarine pit Dragon ear (Soline Bay, Rogozica, Croatia), *Environ. Geol.* 58, 751-760. (2009).
- [190] UNEP Monitoring Programme of the Eastern Adriatic Coastal area. Report for 1983-1991. MAP Technical Reports Series No. 86. UNEP, Athens, Greece, 311, (1994).
- [191] UNEP/FAO/WHO - Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by zinc, copper and their compounds and proposed measures. MAP Technical Reports Series No. 105. UNEP, Athens, Greece, 288, (1996).
- [192] <http://gnoo.bo.ingv.it/adriocosm-star>, 2007-2009.
- [193] Tanaskovski B., Jović M., Mandić M., Pezo L., Degetto S., Stanković S. - 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, (2016).
- [194] Tanaskovski B., Jović M., Miličić Lj., Pezo L., Mandić M., Stanković S. - 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), 11777-89 (2016).
- [195] Stanković S., Jović M., Tanaskovski B., Mihajlović L., Joksimović D., Pezo L. - Can the origin of some metals in the seagrass *Posidonia oceanica* be determined by the indexes of metals pollutions? *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 8253-8263, (2015).
- [196] Dean W. - Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods. *J. Sed. Petrol.* 44: 242–248., (1974).
- [197] Loss on Ignition, Standard Operating Procedure, Nacional Lacustrine Core Facility, 2013., <http://lrc.geo.umn.edu/laccore/assets/pdf/sops/loi.pdf> (last accessed: June, 2016).
- [198] Sutherland A. - Loss-on-ignition estimates of organic matter and relationships to organic carbon in fluvial bed sediments. *Hydrobiologia* 389: 153–167, (1998).
- [199] Heiri O., Lotter A.F., Lemcke G. - Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: Reproducibility and comparability of results. *J. Paleolim.* 25, 101-110, (2001).
- [200] Grubbs E. - Procedures for detecting outlying observations in samples. *Technomet.* 11, 1-21, (1969).
- [201] Thompson M., Ellison S., Fajgelj A., Willetts P. and Wood R. - Harmonised guidelines for the use of recovery information in analytical measurement, *Pure & Appl. Chem.*, 71, 2, 337–348, (1999).
- [202] Tezotto T., Favarin J.L., Neto A.P., Gratão P., Azevedo R., Mazzafera P. - Simple procedure for nutrient analysis of coffee plant with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (ED-XRF), *Sci. Agric.* 70, 4, 263-267, (2013).
- [203] Alice M. W. Hunt, Douglas K. Dvoracek, Michael D. Glascock, Robert J. Speakman - Major, minor and trace element mass fractions determined using ED-XRF, WLD-XRF and INAA for five certified clay reference materials: NCS DC 60102–60105; NCS DC 61101 (GBW 03101A, 03102A, 03103, and 03115), *J Radioanal Nucl Chem*, (2014).
- [204] K. K. Turekian, K. H. Wedepohl - Distribution of elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 72, 175–192 (1961).
- [205] Bogner D., Ujevic I., Baric A. - Trace metal (Cd, Pb, Cu, Zn and Cr) distribution in sediments along east coast of the Adriatic Sea (Croatia). *Fresen. Environ. Bull.* 14, 50-58. (2005).
- [206] Farah M.O., All M.S., Rahama H.I., Elnaiem G.A. - Organic Matter and Carbonate Contents of Bottom Sediments of Shanaab Bay, Sudanese Red Sea. *K.A.U. Mar. Sci.* I, 41-51 (1410A.H./1990 A.D.), (1990).

- [207] Basaham S.A. - Mineralogical and chemical composition of the mud fraction from the surface sediments of Sharm Al-Kharrar, a Red Sea coastal lagoon. *Oceano*. 50, 557-575. (2008).
- [208] Mihelcic G., Suriya B., Juracic M., Barisic D., Branica M. - History of the accumulation of trace metals in sediments of the saline Rogoznica Lake (Croatia). *Sci. Total. Environ.* 182, 105–115, (1996).
- [209] Hasan M.I.H., Ul Islam M., - The concentrations of some heavy metals of Al-Gabal Al-Akhdar coast sediment. *Arch. Appl. Sci. Res.* 2, 59-67, (2010).
- [210] Popadić A., Vidović J., Čosović V., Medaković D., Dolenc M., Felja I. - Impact evaluation of the industrial activities in the Bay of Bakar (Adriatic Sea, Croatia): Recent benthic foraminifera and heavy metals. *Mar. Pollut. Bull.* 76, 333-348. (2013).
- [211] Cai G., Guo F., Liu X., Sui S., Li C., Zhao L. - Geochemistry of Neogene sedimentary rocks from the Jiyang basin, North China Block: The roles of grain size and clay minerals. *Geochem. J.* 42, 381-402, (2008).
- [212] Piper Z.D., Bau M. - Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *Am. J. Anal. Chem.* 4, 69-83, (2013).
- [213] Žvab Rožič, P., Dolenc T., Baždarić B., Karamarko V., Kniewald G., Dolenc M. - Major, minor and trace element content derived from aquacultural activity of marine sediments (Central Adriatic, Croatia). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 2708-2721, (2012).
- [214] Alagarsamy R., Zhang J. - Geochemical characterisation of major and trace elements in the coastal sediments of India. *Environ. Monit. Assess.* 161, 161-176. (2010).
- [215] Maksimović Z. - Authigenic minerals of nickel and rare earth elements in karstic bauxites and karstic nickel deposits in Yugoslavia and Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece.* 28, 429-437, (1993).
- [216] Goudeau M.L.S., Grauel A. L., Bernasconi, S.M., De Lange G.J. - Provenance of surface sediments along the southeastern Adriatic coast off Italy: An overview. *Estuar. Coast Shelf Sci.* 134, 45-56. (2013).
- [217] Rubio B., Nombela M.A., Vilas F. - Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): An assessment of metal pollution, *Mar. Pollut. Bull.* 40, 968-980. (2000).
- [218] Campanelli A., Bulatović A., Cabrini M., Grilli F., Kljajić Z., Mosetti R., Paschini E., Penna P., Marini M. - Spatial distribution of physical, chemical and biological oceanographic properties, phytoplankton, nutrients and coloured dissolved organic matter (CDOM) in the Boka Kotorska Bay (Adriatic Sea). *Geofiz.* 26, 215-228. (2009).

- [219] RAC/SPA - UNEP/MAP, - Ecological quantitative description of Boka Kotorska Bay marine area (Montenegro). By Golder Associates. Ed. RAC/SPA - MedMPAnet Project, Tunis: 82 pp + Appendices, (2013).
- [220] Mohamed A. - Geochemistry and sedimentology of core sediments and the influence of human activities; qusier, safaga and hurghada harbors, red sea coast, Egypt. *Egypt. J. Aquatic. Res.* 31, 1. ISSN 1110-0354, (2005).
- [221] Magaš D. - Natural-geographic characteristics of the Boka Kotorska area as the basis of development. *Geoadria.* 7/1, 51-81. (2002).
- [222] Fedele L., Plant J.A., De Vivo B., Lima A. - The rare earth element distribution over Europe: Geogenic and anthropogenic sources. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* 8, 3-18. (2008).
- [223] De Vos W., Tarvainen T. - Geochemical atlas of Europe, Part 2. Interpretation of geochemical maps, additional tables, figures, maps, and related publications. Geological Survey of Finland, Espoo, (2006).
- [224] Ujević I., Odžak N., Barić A. - Relationship between Mn, Cr, Pb and Cd concentrations, granulometric composition and organic matter content in the marine sediments from a contaminated coastal area. *Fresenius Environ. Bull.* 7, 183-189. (1998).
- [225] Guichard F., Church M., Treuil M., Jaffrezic H. - Rare earths in barites: distribution and effects on aqueous partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 43, 983-997, (1979).
- [226] Pattan N., Pearce G., Mislankar G. - Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: A case study from the Central Indian Ocean Basin. *Chem. Geol.* 221, 260-278, (2005).
- [227] Thomas B., Bodnar J., Shimizu N., Chesner A. - Melt inclusions in zircon. *Rev Mineral Geochem* 53:63-87. (2003).
- [228] Maksimović Z., Pantó G.- Contribution to the geochemistry of the rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece. *Geoderma.* 51, 93-109, (1991).
- [229] Briggs R., - PhD theses, Department of Oceanography, the University of Hawaii, USA, (2011).
- [230] Jović M., Stanković A., Slavković-Beskoski L., Tomić I., Degetto S., Stanković S. - Mussels as a bio-indicator of the environmental quality of the coastal water of the Boka Kotorska Bay (Montenegro). *J. Serb. Chem. Soc.* 76, 933-946, (2011).
- [231] Zhuang W., Gao X. - Integrated assessment of heavy metal pollution in the surface sediments of the Laizhou Bay and the coastal waters of the Zhangzi Island, China: Comparison among typical marine sediment quality indices. *PLoS ONE.* 9, 1-17. (2014).

- [232] Obhodaš J., Valković V. - Contamination of the coastal sea sediments by heavy metals. *Appl. Radiat. Isot.* 68, 807-811, (2010).
- [233] Lovrenčić Mikelić, I., Oreščanin, V., Barišić, D. - Distribution and origin of major, minor, and trace elements in sediments and sedimentary rocks of the Kaštela Bay (Croatia) coastal area. *J. Geochem. Explor.* 128, 1-13, (2013).
- [234] Stanković S., Jović M., Mihajlović M. L., Joksimović D., Tanaskovski B. - Metal Pollution Determined by Pollution Indices for Sea Grass P. Oceanica and Surface Sediments, *Arch. Biol. Sci.*, Belgrade, 67 (1), 91-101, (2015).
- [235] E. Esen, F. Kucuksezgin, E. Uluturhan - Assessment of trace metal pollution in surface sediments of Nemrut Bay, Aegean Sea. *Environ. Monit. Assess.*, 160, 257–266 (2010).
- [236] Simex S. A., Helz R. - Regional geochemistry of trace elements in Chesapeake Bay. *Environ. Geol.*, 3, 315–323 (1981).
- [237] Çelo V., Babi D., Baraj B., Çullaj. A. - An assessment of heavy metal pollution in the sediments along the Albanian Coast. *Water Air Soil Pollut.*, 111, 235–250 (1999).
- [238] Pekey H. - Heavy metals pollution assessment in sediments of the Izmir Bay, Turkey. *Environ. Monit. Assess.*, 123, 219–231 (2006).
- [239] Scuollos, M. - Mediterranean pollution chemical and ecological aspects, In F. Briand (Ed) Pollution of Mediterranean Sea, STOA projects, Technical working document for the meeting, (1993).
- [240] Zhang L., Ye X., Feng H., Jing Y., Ouyang T., Yu X. - Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China, *Mar. Poll. Bull.* 54, 974. (2007).
- [241] Harikumar P., Jisha T. - Distribution Pattern of Trace Metal Pollutants in the Sediments of an Urban Wetland in the Southwest Coast of India, *International Journal of Engineering, Science and Technology* 2, 840, (2010).
- [242] Bam P. K. E., Akiti T., Osea D., Ganyaglo Y., Gibrilla A. - Multivariate cluster analysis of some major and trace elements distribution in an unsaturated zone profile, Densu River Basin, Ghana. *Afr. J. Environ. Sci. Technol.*, 3, 155–167 (2011).
- [243] Hernandez L., Probst A., Probst L., Ulrich E. - Heavy metal distribution in some French forest soils: Evidence for atmosphere contamination. *Sci. Total Environ.*, 312, 195–210 (2003).
- [244] Valković V., Obhodaš J., Črnjar M. - Concentration of some elements in the Adriatic coastal sea sediments. Case study: the Kvarner Bay, *X-Ray Spectrom.*; 36: 11–19, (2007)
- [245] Mason B., Moore C. - Principles of geochemistry. John Wiley & Sons, New York, USA, 46. (1982).

- [246] Antao M. S. - The crystal structure of a biogenic aragonite from the nacre of an ammonite shell, *RSC Advances* 2 526, (2012)
- [247] Singh K., Hasnain I., Banerjee K. - Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sedi-ments of the Damodar River – A tributary of the Lower Ganga. *Environ. Geol.*, 39, 90–98 (2003).
- [248] Tomlinson L., Wilson G., Harris R., Jeffrey W. - Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Hel-gol. Mar. Res.*, 33, 566–575 (1980).
- [249] Jaredić J. and Vučetić I. - Mikroelementi u biološkom materijalu. *Privredni pregled*, 110. (1982).
- [250] Lawrence M. Mayer, Stephen A. Macko, William H. Mook, Susan Murray - The distribution of bromine in coastal sediments and its use as a source indicator for organic matter, *Organic Geochemistry* Vol 3, pp 37 to 42, (1981).
- [251] Harvey R. - A study of the chemistry of iodine and bromine in marine sediments. *Mar. Chem.* 8, 327–332, (1980).
- [252] Müller G. - Schwermetalle in den Sediment des Rheins. *Veränderungen Seit*, 79, 778–783 (1979).
- [253] Tavakoly Sany B., Salleh A., Sulaiman H., Mehdiinia A., Monazami G. H. - Geochemical assessment of heavy metals concentration in surface sediment of West Port, Malaysia. *Eng. Techn.*, 80, 83–87 (2011).
- [254] Sadiq M.- Toxic Metal Chemistry in Marine Environments, Marcel Dekker, Inc. (1992).
- [255] Ilijanić N., Miko S., Petrinc B., Franić Z. - Metal deposition in deep sediments from the Central and South Adriatic Sea, *Geologia Croatica* 67/3 185–205 (2014).
- [256] Lawrence M., Stephen M., William M., Murray S. - The distribution of bromine in coastal sediments and its use as a source indicator for organic matter, *Organic Geochemistry*, 3, 37-42, (1981).
- [257] Malcolm J., Price B. - The behaviour of iodine and bromine in estuarine surface sediments, *Marine Chemistry*, 15: 263-271. (1984).
- [258] White, M. and Klein E. - Composition of the Oceanic Crust, in R. L. Rudnick (ed.), *Treatise on Geochemistry* Volume 3: The Crust, Elsevier, Amsterdam (2012).
- [259] Rudnick L. and Gao S. - Composition of the Continental Crust, *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, Amsterdam. 3: 1-64. (2004).
- [260] Geochemical Atlas of Europe - Hafnium, <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/text/Hf>, (last accessed: May, 2016).

## **BIOGRAFIJA AUTORA**

Bojan Tanaskovski je rođen 03. avgusta 1985.godine u Pančevu. Osnovnu i srednju školu završio je sa odličnim uspehom u Pančevu.

Vojnu akademiju, Univerzitet odbrane u Beogradu, upisao je školske 2004/2005. godine, smer Tehnička služba-Ubojna sredstva, a diplomirao 2009. godine sa prosečnom ocenom 9,40 i ocenom 10 odbranio diplomski rad na Katedri vojnohemijškog inženjerstva. Postdiplomske doktorske studije upisao je školske 2009/2010. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerzitet u Beogradu, studijski program Inženjerstvo zaštite životne sredine, pod mentorstvom prof. dr Slavke Stanković.

U okviru doktorskih studija položio je sve ispite predviđene planom i programom sa prosečnom ocenom 9,50.

Svoje rezultate u okviru doktorske disertacije je potvrdio objavljivanjem radova u časopisima međunarodnog značaja i saopštavanjem radova na međunarodnim skupovima. Iz disertacije su proistekla dva rada objavljena u vrhunskim međunarodnim časopisima, jedan rad objavljen u časopisu od međunarodnog značaja, pet saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u celini i pet saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u izvodu.

U toku školske 2014/2015. godine bio je angažovan kao demonstrator za izvođenje vežbi na ED-XRF-u na Katedri za Analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, za studente V semestra na predmetu Instrumentalne metode.

Odlukom Ministarstva odbrane - Vojne akademije u novembru 2015.godine izabran je za asistenta na Katerdi vojnohemijškog inženjerstva, za užu naučnu oblast Inženjerstvo ubojnih sredstava.



**Prilog 1.**

**Izjava o autorstvu**

Potpisani-a: Bojan Tanaskovski

Broj indeksa: 4042/2009

**Izjavljujem**

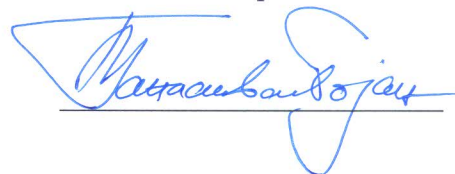
da je doktorska disertacija pod naslovom:

Karakterisanje hemijskog sastava sedimenta Bokokotorskog zaliva korišćenjem  
energetski disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF)

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica

U Beogradu, 25.08.2016.

Potpis doktoranda



**Prilog 2.**

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije  
doktorskog rada**

Ime i prezime autora: Bojan Tanaskovski

Broj indeksa: 4042/2009

Studijski program: Inženjerstvo zaštite životne sredine

Naslov rada: Karakterisanje hemijskog sastava sedimenta Bokokotorskog zaliva korišćenjem  
energetski disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF)

Mentor: Dr Slavka Stanković

Potpisani/a: Bojan Tanaskovski

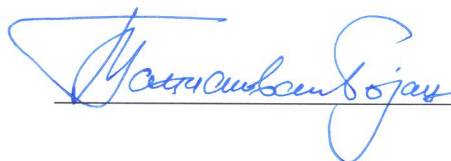
Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portal **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 25. 08. 2016.



### Prilog 3.

## Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković” da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Karakterisanje hemijskog sastava sedimenta Bokokotorskog zaliva korišćenjem  
energetski disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF)

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

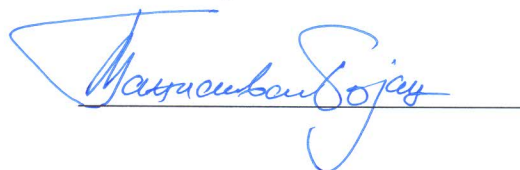
Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo,
2. Autorstvo – nekomercijalno,
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerađe,
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima,
5. Autorstvo – bez prerađe,
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima,

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

U Beogradu, 25.08.2016.

**Potpis doktoranda**



1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.