

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU

Predmet: Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata Tanaskovski M. Bojana

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu održanoj 14.04.2016, Odluka br. 35/173, imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije Tanaskovski M. Bojana, dipl. inž. hemijske tehnologije pod naslovom:

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

Posle pregleda i analize dostavljene doktorske disertacije Tanaskovski M. Bojana, I drugih pratećih materijala, Komisija podnosi Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta sledeći

R E F E R A T

1. UVOD

Doktorska disertacija pod naslovom „**Karakterisanje hemijskog sastava sedimenta Bokokotorskog zaliva korišćenjem energetski disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF)**“, kandidata Tanaskovski M. Bojana, dipl. inž. hemijske tehnologije, napisana je na 211 strana, sadrži 88 slika, 23 tabele i 260 literaturnih navoda. Sadržaj teze ima uobičajenu strukturu: Rezime (na srpskom i engleskom jeziku), Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultati i diskusija, Zaključak i Literatura.

1.1. Hronologija odobravanja i izrade disertacije:

- 29.09.2015. godine - na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka br. 35/435 o prihvatanju predloga teme doktorske disertacije kandidata Tanaskovski M. Bojana, dipl. inž. hemijske tehnologije, pod naslovom „Karakterisanje sastava sedimenta Bokokotorskog zaliva korišćenjem energetski disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF)“, a za mentora je imenovana dr Slavka Stanković, vanredni profesor TMF-a.
- 04.12.2015. godine- na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka br.35/530 o prihvatanju Referata Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata za izradu doktorske disertacije Tanaskovski M. Bojana dipl. inž. hemijske tehnologije, pod nazivom „Karakterisanje sastava sedimenta Bokokotorskog zaliva korišćenjem energetski disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF)“,
- 21.12.2015. godine - na sednici Veća naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu data je saglasnost na predlog teme doktorske disertacije Tanaskovski M. Bojana, dipl. inž. hemijske tehnologije, Odlukom br. 2065/1 pod naslovom

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

- 14.04.2016. godine- na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka br. 35/173 o imenovanju članova Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije Tanaskovski M. Bojana, dipl. inž. hemijske tehnologije pod naslovom: „Karakterisanje hemijskog sastava sedimenta Bokokotorskog zaliva korišćenjem energetski disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF)“.

1.2. Naučna oblast disertacije

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Inženjerstva zaštite životne sredine za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu.

1.3. Biografski podaci o kandidatu

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 vojnohemijskog 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.

Temu završnog ispita na doktorskim studijama „Određivanje sadržaja elemenata u zemljištu korišćenjem XRF metode“ odbranio je sa ocenom 10.

U toku školske 2014/2015. i 2015/2016. godine bio je angažovan kao demonstrator za izvođenje vežbe 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 vojnohemijskog inženjerstva, za užu naučnu oblast Inženjerstvo ubojnih sredstava.

2. OPIS DISERTACIJE

2.1. Sadržaj disertacije

Doktorska disertacija Tanaskovski M. Bojana sadrži sledeća poglavlja: Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultate i diskusiju i Zaključak. Na početku disertacije dat je Rezime na srpskom i engleskom jeziku, Spisak skraćenica i simbola, Spisak slika i Spisak tabela, dok su na kraju disertacije dati Literatura i Biografija autora.

2.2. Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U Uvodu disertacije istaknuti su problemi sve većeg zagađenja sedimenata prvenstveno izazvanih čovekovom aktivnošću, kao i njihov povratni negativni uticaj na živi svet, ekosistem i planetu u celini. Ukazano je na ozbiljnost teških metala kao zagađivača vodene sredine i sedimenta i njihovu sposobnost da preko zagađenih sedimenata ovi zagađivači mogu biti otpušteni u vodi a time i postati važni izvori zagađenja. U ovom delu dat je opis važnosti proučavanja zagađenja sedimenta u Bokokotorskom zalivu jer postoji sve veća potreba za uzgajanjem školjki u njemu, tako da preko sedimenta i one mogu biti kontaminirane. Ukazano je na veoma slabu istraženost sedimenta duž obale Jadranskog mora izuzev italijanske obale i na glavne uzroke zagađenja sedimenta. Dat je cilj istraživanja koji se sastoji u karakterizaciji sedimenta zaliva praćenjem njegovog hemijskog sastava i to velikog broja oksida i elemenata u njemu. Uvodni deo je takođe dao i kratak uvid u problematiku određivanja elemenata i karakterizaciju složenih matriksa kao što je sediment. Istaknuta je specifičnost analiziranja ovakvih matriksa ED-XRF metodom, dat je kratak prikaz mogućnosti ove metode i istaknuta su njena ograničenja, način njihovog prevazilaženja i način maksimalnog iskorišćenja performansi ED-XRF uređaja.

Navedene su prednosti korišćenja ove metode i neophodnost izvršenja optimizacije metode pri merenju elemenata u složenom matriksu kao što je sediment u cilju dobijanja što reprezentativnijih rezultata. U uvodnom delu jasno su predstavljeni ciljevi ove doktorske disertacije.

Teorijski deo doktorske disertacije podeljen je na sedam poglavlja. U prvom i drugom poglavlju prikazani su osnovni principi X-zraka fluorescentne spektrometrijske analize i osnovni principi ED-XRF uređaja. Prikazan je osnovni uticaj primenjenih parametara instrumenta na kvantitativno i kvalitativno određivanje elemenata, kao i na preciznost i tačnost dobijenih rezultata. Date su razlike između dva tipa XRF uređaja i izvršeno je njihovo međusobno poređenje. U trećem delu opisani su svi efekti ometanja pri ED-XRF analizi uzoraka: interelementarno zračenje i matrični efekti (efekti apsorpcije, efekat obogaćenja, efekat debljine uzorka, efekti veličine čestica, površinski efekti) sa načinom njihovog prevazilaženja odgovarajućom pripremom uzoraka.

U četvrtom delu razmatrani su teorijski principi kalibracije u XRF analizi i dat je opis najčešće korišćenih vrsta kalibracija sa njihovim međusobnim poređenjima.

U petom delu razmatrane su metode pripreme uzoraka za analizu ED-XRF metodom i date su prednosti i mane svake od primenjenih metoda. U šestom delu razmatran je morski sediment, odnosno dati su hemijski sastav i karakteristike morskog sedimenta, definisani su pojam, poreklo i tipovi sedimenata. Izvršena je podela sedimenata prema njihovom poreklu i mineralnom sastavu. U sedmom delu je razmatrana kontaminacija i zagađenje morske sredine i posebno morskog sedimenta. Dat je opis zagađenja sedimenata teškim metalima sa opisom osnovnih parametara koji utiču na apsorpciju teških metala od strane sedimenata (tekstura sedimenata, sastav, redoks reakcije, apsorpcija/desorpcija, fizički transport, sadržaj organske materije). Posebno je teoretski razmatran morski sediment Jadranskog mora i Bokokotorskog zaliva i date su opšte karakteristike ovog sedimenta.

U Eksperimentalnom delu prikazano je i opisano područje ispitivanja, lokacije uzorkovanja u kojima je uzorkovano, postupak uzorkovanja morskog sedimenta, priprema uzoraka morskog sedimenta za analizu, postupak sušenja, postupak mlevenja, prosejavanja i presovanja uzoraka, kao i primena referentnih standarda za kalibraciju instrumenta. Dat je kratak opis korišćene analitičke metode za analizu oksida i elemenata: energetski disperzivne

fluorescentne rendgenske spektrometrije (ED XRF) kao i opis metode za određivanje sadržaja karbonata i organske materije u sedimentu.

U ovom delu prikazan je postupak izvršenja kalibracije instrumenta i objašnjen je uticaj različitih faktora: koren srednje kvadratne greške (RMS), parametar procenjene ponderisane greške (K-vrednost), donja granica detekcije (LLD), faktor prinosa (R) i koeficijent korelacije, preko kojih je praćen kvalitet izvršenja kalibracije i dat je prikaz određenih optimizovanih uslova pod kojim je izvršena kalibracija instrumenta (primenjeni napon, struja, tip filtera, vreme merenja, tip ekscitacije i dr).

Takođe su definisane primenjene statističke metode za obradu velikog broja eksperimentalnih podataka: analiza glavnih komponenti (PCA), klasterka analiza (CA), i Pearson–ov koeficijent korelacije (r).

U delu Rezultati i diskusija prikazani su eksperimentalni rezultati istraživanja i izvršena je njihova analiza i diskusija. Izvršeno je određivanje geohemijskog modela površinskog sedimenta Bokokotorskog zaliva. Prikazane su i analizirane vrednosti sadržaja organske materije i sadržaja karbonata u sedimentu zaliva po lokacijama i njihovi distributivni obrasci sa razmatranjem istih u odnosu na blizinu i prisustvo farmi školjki u okolini uzorkovanih lokacija.

Zatim je prikazan sadržaj oksida u ispitvanim uzorcima sedimenta. Izvršeno je razmatranje sadržaja oksida u odnosu na tip uzorkovanog sedimenta i lokacije uzorkovanja.

Zatim su prikazane i razmatrane koncentracije mikro elemenata, elemenata u tragovima i retkih elemenata i dato je tumačenje dobijenih rezultata.

Na kraju je izvršeno karakterisanje sedimenta na osnovu dobijenih rezultata, preko izvršenja asocijacije oksida i elemenata u lokacijama površinskih sedimenata koje je izvršeno određivanjem koeficijenta korelacije masene frakcije sadržaja organske materije i sadržaja karbonata, ispitivanih oksida i elemenata, kao i preko statističke obrade dobijenih podataka korišćenjem PCA i CA. U sledećem delu izvršena je procena kontaminacije i kvaliteta sedimenata u Bokokotorskom zalivu izračunavanjem faktora i sledećih indeksa za karakterisanje sedimenta i sadržaja elemenata u površinskom sedimentu kao što su: CF (koncentracioni faktor), MPI (indeks zagađenja metalima), EF (indeks obogaćenja metalima), i I_{geo} (geoakumulacioni indeks), u odnosu na prirodne vrednosti (background) koje se mogu naći u literaturi. Navedeni faktori i indeksi su prvo matematički definisani i dobijeni rezultati su prikazani tabelarno i grafički.

U odnosu na vrednosti I_{geo} indeksa površinski sedimenti su zagađeni na svim lokacijama sa Br, Ca, Co i Hf i samo za njih je $I_{geo} > 1$ sto znači da je prisutno vrlo malo zagađenje dok je jedino za Br I_{geo} u rasponu od 2 do 4 tako da je na svim lokacijama zaliva prisutno malo ili umereno zagađenje sa Br.

Izvršeno je poređenje vrednosti dobijenih rezultata ovih indeksa za različite prirodne vrednosti elemenata u različitim tipovima sedimenata i izveden je zaključak o postojanju kontaminacije Bokokotorskog zaliva i nemogućnosti njegovog sigurnog utvrđivanja usled nepostojanja ovih prirodnih vrednosti za Bokokotorski zaliv. Zatim su koncentracije teških metala određenih elemenata izdvojene i posmatrane u kontekstu ekološkog rizika za morske organizme, tako što su poređenja vršena u odnosu na standard kvaliteta sedimenata, Standard Quality Guidelines ($SQGs$) Američke agencije za zaštitu životne sredine (USEPA) i izvedeni su zaključci na osnovu ovih poređenja.

Prema $SQGs$ vrednostima površinski sedimenti u celom Bokokotorskom zalivu su veoma zagađeni elementima As, Ni, Mn, Ba i Cr a nezagađeni sa Zn, Pb i Cu. Na osnovu $SQGs$ vrednosti lokacija Kotor (centralni deo) je veoma zagađena elementima Cr, As, Mn, Ni i Ba, dok je površinski sediment sa lokacije Lipci (marikultura) nezagađen, neznatno sa Mn,

Cr i As čije su koncentracije malo iznad dozvoljenih vrednosti. Takođe je izvršena karakterizacija sedimenta 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 *PEL* nivoa a koji ukazuju na retko, povremeno i učestalo negativno biološko dejstvo površinskog sedimenta na živi svet, čime se može se zaključiti da je najmanji toksični bioefekat elemenata iz površinskog sedimenta na živi svet mora u Morinjskom zalivu, a najveći na lokacijama u centralnom delu Tivatskog i Kotorskog malog zaliva..

Na kraju rada izveden je Zaključak u kome su koncizno izneti postignuti rezultati u istražovanju, a koji odgovaraju postavljenim ciljevima disertacije. Na kraju rada dat je spisak korišćene literature, biografija kandidata, izjave o autorstvu i istovetnosti štampane i elektronske verzije rada.

3. OCENA DISERTACIJE

3.1. Savremenost i originalnost

Sa porastom svih vidova aktivnosti savremenog čoveka pojavila su se i povratna upozorenja da resursi osnovnih komponenti čovekove okoline, vazduh, zemlja i voda, nisu neograničeni. Pojavom sve većeg broja različitih zagađivača u vazduhu, vodi i zemlji, smanjuje se njihova moć samoprečišćavanja, a degradacija prirode i biosfere kontinualno se nastavlja, posledično delujući na čoveka.

Postoje brojne oblasti u kojima čovek negativno utiče na zone obala morskih ekosistema, uključujući industrijske, poljoprivredne, i komunalne delatnosti. Takođe morska sredina i organizmi koji žive u njoj postaju neophodan izvor hrane za sve veću populaciju na planeti. 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 takve hrane odvija u čistim i održivim uslovima. Poslednjih decenija evidentna je sve veća urbanizacija i industrijalizacija, koja je dovela do obimnog naseljavanja primorja, naročito Bokokotorskog zaliva, što je uslovalo zagađenje životne okoline zaliva, kao i njegovog sedimenta.

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 nauci životne sredine u poslednjoj deceniji

Proizvodnja akvakulture je doživela brz rast, uglavnom zbog veće potražnje za prehrambenim proizvodima i ona može da utiče na hemijske uslove vode i sedimenta u priobalnim područjima. Intenzivna akvakultura takođe ima potencijal da izmeni prirodne koncentracije metala u lokalnim sedimentima.

U poslednjoj deceniji akvakultura 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 se gaji na 16 farmi u zalivu, svaka proizvodeći do 30 tona godišnje. Mogući uticaj morske akvakulture na hemijski sastav morske sredine, a time i površinskog sedimenata u Bokokotorskom zalivu takođe još nije istražen.

Glavni pokazatelji zagađenja u vodenoj sredini su kontaminirani sedimenti u koje se talože i deponuju mnoge organske i neorganske toksične supstance. One se unose u vodenu sredinu usled atmosferskog taloženja, erozije geoloških matrica ili iz antropogenih izvora (kao

što su industrijske otpadne vode, rudarstvo, komunalni otpad, itd). Pod određenim uslovima, zagađivači koji se nalaze u sedimentima mogu biti otpušteni u vodi i na taj način, sedimenti istovremeno mogu biti važni izvori zagađenja u morskoj sredini.

Stoga je cilj ovog rada bio da se ispita sastav površinskog sedimenata Bokotorskog zaliva i izvrši njegova hemijska karakterizacija praćenjem njegovog sastava tj određivanjem sadržaja deset oksida (SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O , MgO , TiO_2 , Na_2O , MnO , i P_2O_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) koji su analizirani korišćenjem energetske disperzivne X-zraka fluorescentne spektrometrije (ED-XRF), uključujući sadržaje organske materije i karbonata, kako bi se utvrdilo njihovo poreklo i vrsta sedimenta.

U okviru doktorske disertacije Tanaskovski M. Bojana, dipl. inž. hemijske tehnologije, pod nazivom „**Karakterisanje hemijskog sastava sedimenta Bokotorskog zaliva korišćenjem energetske disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF)**“, po prvi put je sistemski praćena koncentracija oksida, mikro elemenata, retkih elemenata u morskom sedimentu na više lokacija Bokotorskog zaliva, kao i organska materija i karbonati površinskog sedimenta zaliva. Ustanovljeni su prirodni i/ili antropogeni izvori elemenata, kao i njihov uticaj na ispitivane koncentracije elemenata u sedimentu. U isto vreme hemijski sastav površinskog sedimenta zaliva poređen sa literaturnim podacima za južni Jadran, kao i albansku i crnogorsku obalu mora.

Istovremeno, ova istraživanja su ukazala na mogućnost upotrebe ED-XRF metode za određivanje koncentracije velikog broja elemenata u površinskom sedimentu. Sadržaj elemenata u sedimentu primenom ED-XRF metode nije jednostavno i lako utvrditi zbog toga što je sediment jedan kompleksan sistem, pa se osnovni elementi ove disertacije sastoje u odabiru adekvatnih metoda pripreme uzoraka za analizu, kao i u prilagođavanju metode analizi ovog matriksa kroz procese kalibracije korišćenog instrumenta. Zbog ove činjenice u radu je posebno dat akcenat na kvalitetnoj pripremi uzoraka za analizu (konzerviranje, njegovu homogenizaciju, sušenje, prosejavanje, presovanje uzoraka), sa ciljem da se dobije jedinstvena metodologija koja bi davala pouzdane rezultate.

Na osnovu ovih istraživanja prvo se došlo do pravih vrednosti neophodnih parametara kalibracijom ED-XRF tehnike 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 elementa u uzorcima sedimenta Bokotorskog zaliva.

Primenom ED-XRF tehnike utvrđena je razlika/sličnost između sadržaja merenih elemenata u ispitivanim uzorcima sedimenta, geo-hemijski, biološki, hidrološki i prostorni uticaj na izmerene vrednosti teških metala, oksida, retkih elemenata, kvalitet sedimenta u odnosu na ispitivane teške metale i ostale ispitivane elemente, stepen zagađenja sedimenta, kao i njegov posredni uticaj na ispitivanu morsku sredinu.

Definisane su lokacije unutar Bokotorskog zaliva sa najvećim zagađenjem površinskog sedimenta u odnosu na ispitivane teške metale, kao i njihovo moguće poreklo. Na osnovu koeficijenta korelacije ustanovljeno je postojanje sinergetskog i/ili antagonističkog efekta između određenih parova elemenata, kao i mogući mehanizmi putem kojih dospevaju u sediment. Na osnovu merenja koncentracije oksida i elemenata u uzorcima sedimenata, došlo se do validacije korišćene metode za određivanje većeg broja različitih elemenata u jednom istom uzorku.

U skladu sa propisanim *SQG* USEPA vrednostima za sadržaj teških metala u površinskom sedimentu i izmerenim koncentracijama teških metala procenjena je zagađenost sedimenata Bokotorskog zaliva u odnosu na živi svet ove morske sredine.

Na osnovu opsežnog pregleda literature, može se zaključiti da se istraživanja u okviru ove doktorske disertacije uklapaju u svetske trendove i ukazuju na značaj i aktuelnost proučavane problematike: prvi put je na istočnoj obali Jadranskog mora istovremeno određen veliki broj oksida i elementa, uključujući po prvi put i elemente retkih zemalja, kao i U i Th. Istovremeno, prvi put je literaturno data tabela mernih parametara za veliki broj elemenata prilikom merenja u sedimentu ovom metodom.

3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

U literaturnom pregledu doktorske disertacije dato je 260 literaturnih navoda, od kojih najveći broj čine najnoviji radovi iz međunarodnih časopisa sa tematikom značajnom za izradu doktorske disertacije. Navedene reference su novijeg datuma i sadrže eksperimentalne rezultate istraživanja mnogih istraživača, analizu i diskusiju dobijenih rezultata i izvedene zaključke, kao i teorijske osnove primenjenih metoda ispitivanja, njihove mogućnosti i ograničenja. Kandidat je proširio svoja saznanja o prirodi, kvalitetu i hemijskom sastavu površinskog sedimenta u odnosu na okside, makro, mikro i retke metale, kao i njihovoj povezanosti sa geološkim, hidrološkim, geohemijskim i antropogenim faktorima i primeni ED-XRF metode radi njihovog određivanja. Iz obrazloženja predložene teme doktorske disertacije i objavljenih radova koje je kandidat priložio, kao i iz pregleda literature koja je korišćena u istraživanju, uočava se adekvatno poznavanje predmetne oblasti istraživanja, kao i poznavanje aktuelnog stanja istraživanja u ovoj oblasti u svetu.

3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

U ovoj doktorskoj disertaciji primenjene su savremene analitičke metode za sušenje uzoraka sedimenta radi utvrđivanja sadržaja organske materije i sadržaja karbonata na tri različite temperature i određivanje koncentracija oksida i elemenata u uzorcima sedimenata: energetski disperzivna fluorescentna rendgenska spektrometrija (ED-XRF).

Za kvalitativno i kvantitativno određivanje oksida i elemenata u uzorcima sedimenta ED-XRF tehnikom određen se sadržaj vlage, sadržaj organske materije i sadržaj karbonata u ispitivanim uzorcima sedimenta koji je korišćen za korekciju efekta matriksa pri instrumentalnoj analizi elemenata i oksida.

Takođe, korišćen je savremeni program hemometrijske metode Statistica (multivarijantne statističke tehnike): analiza glavne komponente (PCA), klusterska analiza (CA) i Pearson-ov koeficijent korelacije.

Primenom ovih različitih metoda analize razvijena je metodologija određivanja sadržaja elemenata i oksida u morskim sedimentima i izvršeno je karakterisanje sedimenta jednom relativno brzom tehnikom kao što je ED-XRF, kao i korišćenjem statističke analize, jer je bilo neophodno obraditi veliki broj podataka.

3.4. Primenjivost ostvarenih rezultata

Na osnovu objavljenih literaturnih podataka iz ove oblasti, eksperimentalnih ispitivanja i dobijenih rezultata iz ovog rada, ostvaren je veliki doprinos u tome što su određene optimalne merne promenljive ED-XRF metode za ispitivane okside i elemente i uspostavljen je kvalitativni i kvantitativni hemijski sastav površinskog sedimenta u Bokokotorskom zalivu. Verifikacija rezultata potvrđena je i od strane međunarodne naučne

javnosti, objavljivanjem dobijenih rezultata u vodećim međunarodnim časopisima iz domena ove problematike.

Specifična topografija Boke Kotorske i geohemija, kao i hidrogeologija dna zaliva utiču na sastav površinskog sedimenta. Sastav sedimenta je dominantno određen litogenim materijalom pod uticajem biogenog i antropogenog materijala. Očigledno je da površinski sediment u Bokokotorskom zalivu ima relativno visok sadržaj organske materije i karbonata. Količina organske materije i karbonata u površinskom sedimentu u velikoj meri zavisi od njegove dubine, produkcije morskih organizama i hidrografski-povezane depozicije zaliva. Dobijeni rezultati vezani za elemente u površinskim sedimentima zaliva zavisili su od organskih materija i sadržaja karbonata.

Koncentracije Sr, Sc, La, Nb, Hf, Yb, Ce, i Zr na jednoj strani, i koncentracije svih ostalih elemenata na drugoj strani, jasno ukazuju na tip sedimenta u zalivu i na osnovu toga može se zaključiti da je sediment u Morinjskom zalivu karbonatni sediment organskog i neorganskog porekla, a kod preostalih ispitivanih lokacija su aluminosilikatni sedimenti.

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 nezagađen sa Zn, Pb i Cu. Na osnovu *SQGs* vrednosti lokacija Kotor (centralni deo zaliva) je veoma zagađena elementima Cr, As, Ni i Ba, dok je površinski sediment sa lokacije Lipci (Morinjski zaliv) nezagađen, osim neznatno sa Cr i As čije su koncentracije malo iznad dozvoljenih vrednosti.

Na osnovu izračunatih indeksa zagađenja i faktora obogaćenja površinskog sedimenta zaliva dolazi se do zaključka da se u Bokokotorskom zalivu posebno ističu dve lokacije u kojima su ove vrednosti najekstremnije a to su Lipci (marikultura) i Kotor (centralni deo). Na lokaciji Lipci, vrednosti *PLI*, *MPI*, *I_{geo}* i *CF* poprimaju uglavnom najniže vrednosti za skoro sve ispitivane elemente, dok su *EF* vrednosti uglavnom najviše kod najvećeg broja elemenata. Na ovoj lokaciji je vrednost sadržaja organske materije najniža, a sadržaj karbonata i sadržaj Ca su najveći.

Na lokaciji Kotor (centralni deo) dobijene vrednosti ovih indeksa i faktora su totalno suprotne u odnosu na lokaciju Lipci, Morinjski zaliv: vrednosti *PLI*, *MPI*, *I_{geo}* 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. Ovo je lokacija sa najvećim sadržajem organske materije.

Geologija planina koje okružuju zaliv, uticaj velike količine padavina tokom jeseni i zime, kraške reke i podzemni izvori, vrulje, kao i specifična hidrologija zaliva igraju važnu ulogu u nivou i distribuciji ispitivanih oksida i elemenata u površinskom sedimentu zaliva. Imajući u vidu dobijene rezultate u ovom radu, kao i na osnovu predhodnih istraživanja, 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_{geo}* vrednosti u odnosu na sve ispitivane lokacije u zalivu, može se reći da je površinski sediment Bokokotorskog zaliva bogat i naturalnim Br, Co i Hf.

Konačno, prostorna distribucija metala i hemijski sastav površinskih sedimenata u Bokokotorskom zalivu prvenstveno je određen geohidrologijom zaliva, kao i dubinom mesta uzorkovanja (centralni deo Tivatskog zaliva), pre nego asocijacijom metala sa MnO i bogatom organskom fazom u oblasti niske turbulencije zaliva, tj u najužem delu zaliva (centralni deo malog kotorskog zaliva), kao i sadržajem karbonata (u zalivu Morinj). S druge strane, površinski sedimenti u blizini lokacija sa uzgajalištima školjki na različitim dubinama imali su sličan i manji sadržaj elemenata u tragovima.

Ovo istraživanje je osnov za sva buduća istraživanja u proceni kvaliteta i hemijskog sastava, kao i distribucije oksida, mikro i retkih elemenata u površinskom sedimentu Bokokotorskog zaliva. Da bi se ustanovilo pravo stanje stvari vezano za sediment u Bokokotorskom zalivu i na jugoistočnoj Jadranskoj obali, neophodno je ustanoviti regionalni prosek sadržaja elemenata, odnosno njihov background za ovaj deo Jadrana.

3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Kandidat Tanaskovski M. Bojan, dipl. inž. hemijske tehnologije je tokom izrade doktorske disertacije ispoljio izuzetnu stručnost u pripremi i realizaciji eksperimenata, korišćenju različitih instrumentalnih tehnika/metoda i analizi rezultata. Kandidat poseduje sve kvalitete koji su neophodni za samostalni naučni rad, izuzetnu sposobnost za saradnju sa kolegama iz različitih oblasti istraživanja, kao i kompetentnost za rešavanje novih izazova i problema.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

Poseban naučni doprinos ove doktorske disertacije ogleda se u sistematskom ispitivanju kvaliteta morskog sedimenta zaliva Boka Kotorska primenom izabrane instrumentalne tehnike ED-XRF. U okviru ove doktorske disertacije ostvaren je značajan doprinos u razumevanju međusobnih odnosa u sistemu teški metali – morski sediment – geološki i hidrološki faktori – čovek, objedinjujući i proširujući znanja o:

- Koncentraciji oksida, mikro i retkih elemenata u morskome sedimentu sa dna na izabranim lokacijama zaliva,
- Prirodnim/antropogenim izvorima elemenata u morskome sedimentu i njihovom uticaju na hemijski sastav sedimenta,
- Načinu i poreklu teških metala, oksida i retkih elemenata putem kojeg su u vezi sa različitim tipovima i poreklom sedimenta,
- Stepenu zagađenja ispitivanih lokacija na kojima su uzorkovani morski sedimenti,
- Kvalitetu morskog sedimenta Bokokotorskog zaliva na osnovu izmerenih koncentracija teških metala i poređenja sa prirodnim vrednostima (background) istih u svetskim sedimentima,
- Uticaju različitih hemijskih, bioloških, geoloških i hidroloških faktora na akumulaciju i bioakumulaciju ispitivanih elemenata u morskome sedimentu,
- Kvalitetu morske sredine zaliva i njegovog potencijala za potrebe industrijske akvakulture dagnji (*Mytilus galloprovincialis*),
- Uzajamnoj povezanosti sadržaja oksida, organske materije i sadržaja karbonata u odnosu na sadržaj mikro elemenata u sedimentu, čime su sedimenti analizirani kao indikatori vezivanja određenih mikro elemenata za određeni tip sedimenta,
- Primenjivosti ED-XRF metode za određivanje elemenata u sedimentu radi uspostave jedinstvene metodologije koja je dala pouzdane i precizne rezultate,
- Načinu utvrđivanja optimalnih parametara instrumenta pri izvođenju merenja nepoznatih uzoraka koji doprinosi u dobijanju novog, efikasnog, ekonomski povoljnijeg načina za dobijanje preciznijih i reprezentativnih rezultata uz maksimalno iskorišćenje performansi instrumenta sa kojim se raspolaže,

- Utvrđivanju načina prevazilaženja i otklanjanja mineraloških efekata i efekta matriksa prilikom analize elemenata metodom ED-XRF,
- Određivanju limita detekcije ED-XRF instrumenta pri određivanju elemenata u veoma složenom medijumu kao što je sediment.

Na osnovu izloženog može se zaključiti da je kandidat svojim rezultatima dao značajan naučni doprinos pre svega u oblasti primene i optimizovanja izabrane analitičke ED-XRF metode za izvršenje karakterizacije složenih matriksa kao što je morski sediment. Na osnovu statističke obrade podataka utvrđeno je da geografski položaj Boke Kotorske, oreografski položaj i hidrografske karakteristike zaliva utiču na geohemijski model površinskog sedimenta, sasvim drugačije od otvorenog mora. Na osnovu indeksa i faktora vezanih za zagađenje površinskog sedimenta u zalivu, procena zagađenosti površinskog sedimenta menja se od nezagađenog do jako zagađenog, u zavisnosti od primenjenih vrednosti „background”-a ispitivanih elemenata u proračunima. Na osnovu proračuna indeksa i faktora zagađenja u ovom radu doprinos je ostvaren i utvrđivanjem da rezultati vezani za kvalitet sedimenta, zagađen-nezagađen, nisu dovoljno pouzdani, jer je za njihovu pouzdanost neophodno imati uspostavljen početni sastav elemenata, tj. „background” ispitivanih elemenata u priobalnom delu jugoistočnog Jadranskog mora ili čak samog zaliva.

4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Istraživanja u okviru ove disertacije koncipirana su na osnovu definisanih ciljeva i detaljne analize literature iz oblasti istraživanja morskog sedimenta i njegove karakterizacije, odnosno praćenja i kontrole zagađenja životne sredine teškim metalima, u ovom slučaju morskog sedimenta.

S obzirom na složenost problematike i činjenicu da sadžaj elemenata, oksida, teških metala u morskom sedimentu nije jednostavno i lako pratiti zbog izuzetne složenosti njegovog matriksa, primenjena je naučna metodologija koja problem posmatra u vidu jednog kompleksnog sistema.

Osnovni elementi ove metodologije sastojali su se u odabiru adekvatne metode pripreme uzoraka za analizu, odabiru lokacija na kojima je vršeno uzorkovanje, odabiru adekvatnih uslova pod kojima je vršeno merenje elemenata, merenju koncentracije elemenata preko kojih je utvrđena razlika/sličnost između sadržaja merenih elemenata u ispitivanim uzorcima sedimenta, geo-hemijski, biološki, hidrološki i prostorni uticaj na izmerene vrednosti teških metala, oksida, retkih elemenata, kvalitet sedimenta u odnosu na ispitivane teške metale i ostale ispitivane elemente, stepen zagađenja sedimenta, kao i njegov posredni uticaj na ispitivanu morsku sredinu.

Primenjena metodologija omogućila je da se dobiju relevantni podaci o poreklu oksida i elemenata (prirodni/antropogeni) u odabranom području uzorkovanja, a samim tim, po prvi put, i definiše postojeće stanje ispitivanog ekosistema u pogledu zagađenja teškim metalima.

Poseban doprinos predstavlja celovitost i povezanost analitičkog i statističkog postupka, koji je na osnovu grupisanosti elemenata po lokacijama ukazao na njihovo poreklo i verifikovao predpostavljeni antropogeni uticaj na njihovu koncentraciju.

Uvidom u dostupnu literaturu iz ove oblasti istraživanja i rezultate istraživanja dobijene u okviru ovog rada, može se zaključiti da dobijeni rezultati predstavljaju napredak u ovoj oblasti, bilo kada je u pitanju primenjena analitička metoda merenja, bilo kada je u pitanju određen veliki broj ispitivanih elemenata, posebno retkih metala.

Posebno je značajno što je uspostavljen "početni" i kvalitativni i kvantitativni hemijski sastav površinskog sedimenta u Bokokotorskom zalivu koji se dalje može koristiti za utvrđivanje mogućeg zagađenja sedimenata na ovom području kroz sprovođenje adekvatnog monitoringa.

Kako su istraživanja obuhvaćena ovom doktorskom disertacijom izvedena prateći najsavremenije svetske trendove, postignuti rezultati mogu se koristiti kao osnova za procenu kvaliteta morskog sedimenta Bokokotorskog zaliva radi utvrđivanja mogućeg zagađenja sedimenata na drugim lokacijama jugoistočnog Jadranskog mora. S obzirom na potencijal uzgajanja dagnji u Bokokotorskom zalivu, kao i ekonomsku isplativost koju može doneti razvoj ove industrijske grane, podaci iz ove doktorske disertacije mogu se upotrebiti za definisanje standarda koji se odnose na kvalitet morskog sedimenta kao dela sredine za proizvodnju hrane u morskoj sredini, kroz uzgajališta dagnji.

Ovi propisi/standardi odnosili bi se na kvalitet sedimenta, koje većina evropskih zemalja već primenjuje. Od posebnog značaja je i mogućnost da se na osnovu izvršenih ispitivanja prate efekti antropogenog uticaja na područje Bokokotorskog zaliva teškim metalima i ublaže ili zaustave ove aktivnosti koje imaju direktnog uticaja na kvalitet morskog sedimenta. Sa druge strane, utvrđivanjem optimalnih parametara instrumenta pri izvođenju merenja nepoznatih uzoraka ED-XRF metodom, dobijen je novi, efikasan i ekonomski povoljniji način za dobijanje preciznijih i reprezentativnih rezultata analize velikog broja oksida i elemenata uz maksimalno iskorišćenje performansi instrumenta sa kojim se raspolaže. Zato se ovi rezultati i metodologija optimizacije instrumenta, tj njenog prilagođavanja analizi složenih matriksa kao što je morski sediment, mogu koristiti za dalja istraživanja.

4.3. Verifikacija naučnih doprinosa

Kandidat Tanaskovski M. Bojan je svoje rezultate 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 rada objavljena u časopisu od međunarodnog značaja, pet saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u celini i pet saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u izvodu.

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu – M21

1. **Bojan Tanaskovski**, Mihajlo Jović, Ljiljana Miličić, Lato Pezo, Milica Mandić, Slavka Stanković, *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, DOI 10.1007/s11356-016-6353-6. (2016) (ISSN: 0944-1344; **IF(2014) = 2.83**)
2. **Bojan Tanaskovski**, Mihajlo Jović, Milica Mandić, Lato Pezo, Sandro Degetto, Slavka Stanković, *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 (2016) 65–73. (ISSN: 0147-6513; **IF(2014) = 2.76**)

Rad u časopisu od međunarodnog značaja – M23

1. **B. Tanaskovski**, M. Petrovic, Z. Kljajic, S. Degetto, S. Stankovic, *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, (2014), Vol. 33, No. 1, pp. 139–150. (ISSN 1857-5552; IF(2014) = 0.53)

2.

Predavanja po pozivu sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (M32)

1. **B. Tanaskovski**, B. Zlatic, M. Arsenovic, L. Pezo, S. Stankovic, *Principal component analysis (PCA) of trace elements in surface sediments sampled along the Southeastern Adriatic coast*, - Symposium IV, 44 -th World Chemistry Congress, IUPAC 2013, Book of Abstracts, p. 1035, Instambul, Turkey, 11-16 August, **2013**.
2. **B. Tanaskovski**, B. Zlatic, M. Arsenovic, L. Pezo, S. Degetto, S. Stankovic, *A multiple trace element study in surface sediments by ED-XRF from the southeastern adriatic, Boka Kotorska bay*, - Symposium IV, 44 -th World Chemistry Congress, IUPAC **2013**, Book of Abstracts, p. 1034, Instambul, Turkey, 11-16 August, **2013**.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini – M33

1. **Bojan Tanaskovski**, Ljiljana Milicic, Mihajlo Jovic, Marjana Stojanovic, Slavka Stankovic, *The sediment type determination by ED – XRF spectrometry measurements*, - 7. Simpozijum hemija i zaštita životne sredine EnviroChem2015 – 7-th International conference, Palić, June 9-12, Serbia, 2015.
2. **Bojan Tanaskovski**, Mihajlo Jovic, Marjana Stojanovic, Slavka Stankovic, *Determination of the optimal measuring parameters for analysis major, minor, trace and rare earth elements in marine sediment by using ED – X - ray fluorescence spectrometry*, - 7. Simpozijum hemija i zaštita životne sredine, EnviroChem2015 – International conference, Palić, June 9-12, Serbia, 2015.
3. Slavka Stanković, Milena Radomirovic, **Bojan Tanaskovski**, Mihajlo Jovic, Lato Pezo, Sandro Degetto, *Analysis of major and minor elements in surface sediments and mussels from the Boka Kotorska bay, Montenegro – chemometric approach*, - VODE2015 – 44-th International conference, Kopaonik, June 02-05, Serbia, 2015.
4. Slavka Stanković, **Bojan Tanaskovski**, Mihajlo Jović, *Concentration data for 30 elements in the mussel Mytilus galloprovincialis*, *Water & Fish* – 7-th International conference, Belgrade, June 10-12, Serbia, 2015.
5. Slavka Stanković, M. Radomirovic, **B. Tanaskovski**, M. Jovic, *The impact of major and minor elements from sediments on their content in M. galloprovincialis from the Boka Kotorska Bay, Montenegro*, Eco-Ist'15 – XXIII Međunarodna Konferencija, Kopaonik, June 17. - 20. Serbia, 2015.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu – M34

1. **Bojan Tanskovski**, Bozidarka Zlatic, Slavka Stankovic, *Principal component analysis (PCA) of trace elements in the mussel M. galloprovincialis collected in the coastal area of southeastern Adriatic*, - ICOSECS 8 – 8th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, Belgrade, Serbia, June 27-29, Book of Abstracts p. 237, 2013.
2. **Bojan Tanaskovski**, Sandro Degetto, Slavka Stankovic, *A multiple element analysis of a food by ED-XRF: mussels as a case study*, - ICOSECS 8 – 8th International Conference of

the Chemical Societies of the South-East European Countries, Belgrade, Serbia, June 27-29, Book of Abstracts, p. 257, 2013.

3. M. Jović, A. Onjia, **B. Tanaskovski**, S. Stanković, *Macro- and microelements health risk assessment for population via consumption of mussels *Mytilus galloprovincialis**. - II International Congress, Food Technology, Quality and Safety, October 28-30, Novi Sad, Serbia, 2014, Book of Abstracts, p. 143, ISBN: 978-86-7994-041-4, Publisher: University of Novi Sad, Institute of Food Technology.

5. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Na osnovu svega navedenog Komisija smatra da doktorska disertacija kandidata Tanaskovski M. Bojana, dipl. inž. hemijske tehnologije, pod nazivom „**Karakterisanje hemijskog sastava sedimenta Bokotorskog zaliva korišćenjem energetski disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrije (ED-XRF)**“ predstavlja značajan i originalan naučni doprinos u naučnoj oblasti Inženjerstva zaštite životne sredine, što je potvrđeno objavljivanjem radova u časopisima međunarodnog značaja i saopštenja na međunarodnim konferencijama. Komisija takođe smatra da doktorska disertacija u potpunosti ispunjava sve zahtevane kriterijume i da je kandidat ispoljio izuzetnu naučno-istraživačku sposobnost u svim fazama izrade ove disertacije. Imajući u vidu kvalitet, obim i naučni doprinos postignutih rezultata, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da podnetu doktorsku disertaciju Tanaskovski M. Bojana prihvati, izloži na uvid javnosti u zakonski predviđenom roku i uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu, kao i da nakon završetka ove procedure pozove kandidata na usmenu odbranu disertacije, pred Komisijom u istom sastavu.

Beograd, 10.06.2016.

ČLANOVI KOMISIJE

Dr Slavka Stanković, van. prof.
Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

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