UNIVERZITET U BEOGRADU

dr Miroslav Đ. Kukučka
dr Nikoleta M. Kukučka

FIZIČKO–HEMIJSKI SASTAV SVETSKIH PRIRODNIH VODA

Tehnološko-metalurški fakultet
Beograd, 2013

dr Miroslav Đ. Kukučka
dr Nikoleta M. Kukučka

FIZIČKO-HEMIJSKI SASTAV SVETSKIH PRIRODNIH VODA
Monografija

Recenzenti :
Prof. dr Ljubinka Rajaković, red. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd
Prof. dr Vojislav Tomić, red. prof. Rudarsko-geološkog fakulteta, Beograd

Lektor: Neda Mićić, profesor književnosti

Izdavač:
Tehnološko-metalurški fakultet
Univerzitet u Beogradu
Beograd, Karnegijeva 4

Suizdavač:
Envirotech, d.o.o.
Kikinda, Sterije Popovića 42

Za izdavača:
Prof. dr Đorđe Janaćković, dekan

Za suizdavača:
dr Miroslav Kukučka, direktor

Tiraž: 1000 primeraka

ISBN: 86-7401-254-X

Štampa: Razvojno-istraživački centar Grafičkog inženjerstva
Tehnološko-metalurški fakultet
Beograd, Karnegijeva 4

Slika na koricama je delo dizajnerke Tatjane Zeljković u akvarel tehnici iz 1990. godine, izrađena za potrebe prvog plakata firme „Envirotech“.

_____
© Zabranjeno preštampavanje i fotokopiranje
Sva prava zadržavaju izdavač, suizdavač i autori

Sadržaj

Oznake i simboli....1
Predgovor....11
I Poglavlje – O vodi....13
Podzemne vode....17
Reke i jezera....20
Mora i okeani....23
Konzervacija uzoraka prirodnih voda....26
Reference I....33
II Poglavlje - Suspendovane materije....34
Reference II....49
III Poglavlje - Gasovi rastvoreni u vodi....52
Vodonik-sulfid i drugi sulfidi....52
Metan....63
Radon....70
Ugljen-dioksid....83
Kiseonik....89
Ostali gasovi....98
Reference III....107
IV Poglavlje - Organske materije....116
Reference IV....181
Poglavlje V – Nutrijenti....188
Azotna jedinjenja....188
Fosfor....205
Silicijum....236
Reference V....253
VI Poglavlje - Teški metali....261
Gvožđe i mangan....277
Arsen....291
Antimon....333
Bizmut....360
Vanadijum....362
Olovo....377
Bakar....388
Živa....401
Cink....430
Nikl....440
Kobalt....446
Hrom....457
Srebro....467
Zlato....480
Reference VI....484
VII Poglavlje - Retki zemni elementi i metali u tragovima....509

Stroncijum 522
Bor 548
Litijum 566
Cezijum 579
Molibden 589
Selen 603
Barijum 619
Volfram 629
Fluorid 638
Jod 652
Aluminijum 669
Bromidi 681
Bromati 690
Reference VII 693
VIII Poglavlje - Radioaktivne materije 714
Uran 728
Radijum 746
Torijum 777
Reference VIII 792

Oznake i simboli

AOM	Anaerobna oksidacija metana
°E	Stepeni istočne geografske dužine
°N	Stepeni severne geografske širine
°S	Stepeni južne geografske širine
°W	Stepeni zapadne geografske dužine
2-AEP	2-aminotilfosfonoična kiselina
AA	Amino kiseline
AAS	Atomska absorpciona spektrometrija
ACC	Morska struja koja okružuje Antarktik
ACP-QMS	Indukovana kuplovana plazma četvropolne masene spektrometrije
ACSV	Adsorpciona katodna striping voltametrija
ACWS	Studija o priobalnoj vodi u oblasti Adelaide
Ag_D	Rastvoreno srebro
Ag-MCNPs	Molekularno zaštićene nanočestice srebra
AgNPs	Nanočestice srebra
Ag_P	Čestično srebro
ALD	Razjedinjavanje aktivnog sloja
Al_i	Neorganski aluminijum
Al_o	Organski aluminijum
AL_T	Ukupna koncentracija aluminijuma
$Al_{T(p)}$	Čestice aluminijuma
AMM	Zanatsko rudarenje žive
amu	Jedinica atomske mase
AOM	Anaerobna oksidacija metana
APCI-MS	Masene spektrometrija hemijske jonizacije pri atmosferskom pritisku
APDC	Amonijum pirolidinditiokarbamat
APF	Antarktički polarni front
ARS	Ostatak arsenopiritnih zaliha
ASP	Alkalni površinski aktivni polimeri
As_T	Ukupni arsen
ASV	Anodna striping voltametrija
AVS	Kiselo-volatilni sulfid
BAP	Ukupni bioraspoloživi fosfor
B-DOP	Bioraspoloživa frakcija DOP

BDP	Rastvoreni biodostupni fosfor
BIOS	Bakteriogeni oksidi gvožđa
BM	$Ba(Sr)SO_4$
BOD5	Biološka potrošnja kiseonika
bSiO2	Biogeni silicijum
BTR	*Baton Rouge*
CA	Klaster analiza
cal god BP	Kalibrisane godine
CAP	Fabrika hlornih preparata
CBL	*Chesapeake Biological Laboratory*
CBP	Centralni delovi balkanskog poluostrva
CBZ	Karbamazepin
CCA	Hromovani bakar arsenat
CDC	Centri za kontrolu bolesti
CDOM	Hromoforna rastvorena organska materija
CFe	Koloidno gvožđe
Chl a	Hlorofil a
CIA	Hemijski indeks promene
C_L	Koncentracija labilnog oblika
C_{NL}	Nelabilni organski ugljenik
CNT	Ugljenične nanocevi
COD	Permanganatni broj
COM	Koloidne organske materije
COS	Karbonil-sulfid
COX	Basen Callovo-Oxfordian
CPE	Ekstrakcija tačke zamagljenja
CP-MAS	Unakrsna polarizacija uz okretanje pri magičnom uglu
CRs	Odnosi koncentracija
CT	Ukupna koncentracija
CVAFS	Atomska fluorescentna spektroskopija hladne pare
DBL	Duboki slani sloj
DBPFP	Potencijal formiranja nuzproizvoda dezinfekcije
DBPs	Nuzproizvodi dezinfekcije vode
DCAA	Dihloracetatna kiselina
DCo	Rastvoreni kobalt
DDT	Dihlorodifeniltrihloro etan
DFe	Rastvoreno gvožđe

DFT	Funkcionalna teorija gustine
DGM	Rastvorena gasovita živa
DGT	Difuzni gradijent tankog filma
DIC	Rastvoreni neorganski ugljenik
DIP	Rastvoreni neorganski fosfor
DISb	Rastvoreni neorganski antimon
DJ	Reka *Dongjiang*
DMA	Dimetilarsinska kiselina
DMeHg	Dimetil živa
DMG	Dimetilglioksim
DMGe	Dimetil-germanijum
DMS	Dimetil-sulfid
DMV	Dvurechenski blatni vulkan
DOBr	Rastvoreni organski vezani brom
DOC	Rastvoreni organski ugljenik
DOI	Rastvoreni organski jod
DOM	Rastvorena organska materija
DOM_H	DOM iz huminskih zemljišta
DOM_R	DOM relevantna referentna jedinjenja
DOM_{RI}	DOM ekstrahovan iz pirinča
DOM_s	DOM ekstrahovan iz komposta
DON	Rastvoreni organski azot
DOP	Rastvoreni organski fosfor
DPASV	Diferencijalna plusna anodna striping voltmetrija
DP-MAS	Direktna polarizacija uz okretanje pri magičnom uglu
DPSS	Stepen zasićenja sorpcije fosfora
DRIFTS	Infracrvena difuzna spektroskopija stepena refleksije
DSB	Basen Mrtvog mora
DSBS	Prekidi dvostrukih lanaca DNK - DNA
D_{Si}	Rastvoreni silicijum
DU	Osiromašeni uran
DW	Suva masa
DWC	Bitno preporučena izvedena koncentracija aktivnosti
EAA	Poljoprivredna oblast *Everglades*
EAC	Kapacitet primanja elektrona
EB	Zaliv *Eckernförder Bay*
EC	Elektroprovodljivost

EDA	Elektron donor akceptor
EDC	Elektron donorskI kapacitet
EDS	Spektroskopija disperzije energije
EDTA	Etilendiamin tetrasirćetna kiselina
EDX	Energo-disperzivna spektroskopija X-zraka
Eh	Redoks potencijal
EHP	Fosfor koji hidrolizuje enzimatski
EI-MS	Masena spektrometrija pod uticajem elektrona
EMC	Pojedinačne srednje koncentracije
EPA	Američka agencija za zaštitu životne sredine
$EpCO_2$	Parcijalni pritisak ugljen-dioksida
EPR	Elektronska paramagnetična rezonanca
EPS	Ekstracelularne polimerne supstance
ESI	Elektrospej jonizacija
ET-AAS	Elektrotermalna atomska apsorpciona spektrometrija
EU	Evropska unija
EUC	Ekvatorijalne podpovršinske vodene struje
EXAFS	*Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*
FA	Fulvo kiselina
$FDOM_M$	Fluorescentna rastvorena organska materija
FFQ	Upitnik o učestastalosti ishrane
FOP	Filtrabilni organski fosfor
FRP	Filtrabilni reaktivni fosfor
FSI	Dodirni sloj slatke i slane vode
FTICR-MS	Fourijer trasformisana jonsko ciklotronska rezonantna masena spektrometrija
FTIR	Furije transformisana infracrvena spektroskopija
GC/MS	Gasna hromatografija-masena spekrometrija
GEM	Gasovi elementarne žive
GF-AAS	Atomska absorpciona spektrometrija sa grafitnom peći
Ggod	Milijarda godina
GIS	Geografski informacioni sistem
GM	Geometrijska sredina
GNV	*Gainesville*
GoA	Zaliv Aljaske
GSL	Veliko slano jezero
HA	Huminska kiselina
HAA	Halosirćetne kiseline

HCA	Hijerarhijska klaster analiza
H_{ex}	Spoljni indeks opasnosti
HFO	Hidratisani oksidi gvožđa
HFSE	Grupa elemenata visokog polja jačine
HG-AAS	Atomskom apsorpcionom spektrometrijom generisanih hidrida
H_{in}	Unutrašnji indeks opasnosti
HIX	Humifikacioni indeks
HLF/FLF	Odnos huminska/fulvo nalik fluorescencija
HMDE	Elektroda sa visećom živinom kapi
HMO	Hidratisani oksidi mangana
HNCL	Visoko nitratne i nisko hlorofilne vode
HPLC	Tečna hromatografija visokih performansi
HPSEC	Ekskluziona hromatografija pod visokim pritiskom
HRE	Ušće reke *Hudson*
HREE	Teški retki zemni elementi
HR-SF-ICP-MS	Masena spektroskopija indukovane plazme visoke rezolucije sektor polja
HS	Huminska supstanca
HSP	Park nauke *Hsinchu*
ICD	Nepravilno rastvaranje kalcita
IC-ICP-MS	Jonska hromatografija vezana na ICP-MS
ICP-MS	Induktivno kuplovana plazma i masene spektrometrije
ICP-OES	Metoda induktivne kuplovane plazme na optičkom emisionom spektrometru
ICRP	Međunarodna komisija za radiološku zaštitu
IEF	Izoelektrično fokusiranje
IHSS	Internacionalno društvo za huminske supstance
ISE	Jon selektivna elektroda
ITCZ	Međutropska zona konvergencije
I-THMs	Jodirani trihalometani
I_{yr}	Predstavnik gama indeks
KBD	Bolest Kašin Bek
KD	Kešanska bolest
kgod	Hiljadu godina
K_{OC}	Prividna konstanta vezivanja
Ksat	Zasićena hidraulička provodlljivost
LAM	Model srazmerne podele punjenja
LC	Tečna hromatografija

LGM	Poslednji maksimum ledenog doba
LIS	Morskog tesnac *Long Island Sound*
LMAV	Dolina - *Lower Mississippi Alluvial Valley*
LOIS	Studija interakcije kopna i okeana
LREE	Laki retki zemni elementi
LS	Tečno scintilaciono brojanje
LSMM	Veliki rudnici žive
MAB	Zaliv srednjeg Atlantika
MALS	Višeugaono rasipanje
MAS-NMR	Magnetnea rezonancea magičnog ugla okretanja
MCAA	Hloroacetatna kiselina
MCL	Maksimalno dozvoljenih koncentracija
MDF	Maseno zavisna frakcija
MeHg	Monometil živa
MG	Malahitno zeleno
Mgod	Milion godina
MIF	Maseno nezavisna frakcija
MIU	Podzemna istraživačka laboratorija Mizunami
Mm^3	Miliona kubnih metara
MMA	Monometilarsonska kiselina
MMGe	Monometil-germanijum
MORB	Svež bazalt iz planinskog lanca srednje oblasti okeana
MPV	Središte doline *Pecora*
MRP	Molibdat reaktivni fosfor
MSE	Srednja greška kvadrata
MTW	Mineralime i termalne vode
MW	Molarna masa
MWCNT	Višezidne CNT
MX	3-hloro-4-(dihlorometil)-5-hidroksi-2(5*H*)-furanon
nAg/TiO_2	Srebrno legirane nanočestice titanijum dioksida
NGT	Temperatura plemenitih gasova
$NH_4(T)$	Ukupni neorganski amonijak
NMR	Nuklearna magnetna rezonanca
NOEC	Koncentracije bez uočenog efekta
NOM	Prirodne organske materije
NP	Nanočestice
NVSS	Neisparljive suspendovane materije

NY/NJ Harbor	Ušće *New York/New Jersey*
OC	Organski ugljenik
ODP	Program bušenja dna okeana
OM	Organska materija
OP	Organski fosfor
P.B.	Laguna *Pialassa Baiona*
PAC	Polialuminijum-hlorid
PAFC	Poli aluminijum gvožđe(III)-hlorid
PAHA	Prečišćene huminske kiseline proizvođača Aldrih
PAH_s	Policiklični aromatični ugljovodonici
PAN	1-(2-piridilazo)-2-naftol
PARAFAC	Analiza paralelnih faktora
PAs	Glavni i drugi veći sistemi akvifera
Pb I.R.	Odnosi izotopa olova
PCA	Analiza glavnih komponenata
PCB	Polihlorovani bifenili
PDI	Indeks desorpcije fosfora
PEC	Fotoelektrokataliza
PF	Polarni front
PFA	Fosfonomravlja kiselina
PFe	Čestice gvožđa
PHg	Čestice žive
P_{Inorg}	Neorganski fosfor
P_{IP}	Čestični neorganski fosfor
PM	Čestice materije
P_{mobile}	Fosfor osetljiv na otpuštanje
PNEC	Nepredviđeni efekat koncentracije
PNG	Papua Nova Gvineja
POC	Čestični organski ugljenik
POM	Čestice organske materije
PON	Čestice organskog azota
P_{OP}	Čestični organski fosfor
P_{org}	Organski fosfor
PRD	Delta reke *Pearl*
PRE	Ušće reke *Pearl*
PRI	Indeks uslovnog rizika fosfora
Py-GC-MS	Piroliza u sprezi sa gasnom hromatografijom i masenom

	spektrometrijom
RaDeCC	Aparat za merenje aktivnosti radijuma - *Radium Delayed Coincidence Counter* (RaDeCC)
Ra_{eq}	Ekvivalentna aktivnost radijuma
R-DOP	Otporna frakcija DOP
REE	Retki zemni elementi
RGM	Reaktivni gasovi žive
RHg	Reaktivna živa
RMP	Regionalni monitoring program
RN	Redukovani azot
RNAA	Aktivaciona analiza neutrona sa radiohemijskom separacijom
ROS	Jedinjenja reaktivnog kiseonika
RSC	Rezidualni natrijum karbonat
RTR	Brzina transfera radona
S/S	Solidifikacije/stabilizacije
SASW	Subantarktička površinska voda
SAZ-N	Severna subarktička zona
SBTZ	Zona subtropskog fronta
SC	Koeficijent sakupljanja
SCM	Jednostavan površinski model kompleksiranja
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija
SFB	Zaliv San Franciska
SGD	Pražnjenje podmorskih podzemnih voda
Sh	Šervudov broj
SHC	Hidraulička provodljivost zasićenja
SLLE	*St. Lawrence Lower Estuary*
SLW	Površinski sloj vode
SMC	EMC po mestu uzorkovanja
SMT	Tranzicija sulfat-metan
SO	Južni okean
SOD	Superoksid dismutaza
SOM	Organske materije u zemljištu
SPE	Ekstrakcija čvrstom fazom
SPM	Suspendovane čestice materije
SPME/GC–MS	Mikroekstrakcija čvrste faze kuplovana sa gasnom hromatografijom–masenom spektrometrijom
SR	Redukcija sulfata
SRB	Sulfat redukujuće bakterije

SRHA	Huminska kiselina reke *Suwanee*
SRP	Rastvorljivi reaktivni fosfor
S_s	Spektralni nagib
SS	Suspendovane materije
SSC	Koncentracija suspendovanog sedimenta
SSD	Raspodela osetljivosti vrsta
STE	Podzemlje ušća
STW	Subtropska površinska voda
STZ	Tranziciona zona saliniteta
SUP	Rastvorljivi nereaktivni fosfor
SUVA	Specifična ultravioletna absorpcija
SWASV	Striping voltmetrija sa pravougaonim impulsima
SWCNT	Jednozodne CNT
SWI	Dodirna površina sediment-voda
SYS	Južno Žuto more
$T_{1/2}$	Vreme poluraspada radioaktivnog izotopa
TC	Koeficijent transfera
TCAA	Trihloracetatna kiselina
TDBr	Ukupni rastvoreni brom
TDN	Ukupni rastvoreni azot
TDP	Ukupni rastvoreni fosfor
TEM	Transmisiona elektronska mikroskopija
TGA	Termogravimetrijska analiza
TGAb	Antitela tiroglobulina
TGM	Ukupna gasovita živa
TGR	Tri rezervoara u klisuri u Kini
THg	Ukupna živa
THM	Trihalometani
THMFP	Potencijal formiranja THM
TI	Ukupni jod
TII	Ukupni neorganski jod
TMC	*Ten Mile Creek*
TMVB	Transmeksički vulkanski pojas
TN	Ukupni azot
TOBr	Ukupan organski bromid
TOC	Ukupni organski ugljenik
TOCl	Ukupni organski hlor

TOX	Ukupni organski halogeni
TP	Ukupni fosfor
TPOAb	Antitela tiroid peroksidaze
TSA	Analiza površinskog trenda
TSR	Termohemijska redukcija sulfata
TSS	Ukupne suspendovane materije
TVI	Ukupni isparljivi jod
UBL	Gornji slani sloj
UCBLs	Nivoi hroma u krvi koji ostaju u placenti i na pupčanoj vrpci posle rođenja
UF	Ultrafiltracija
URRB	Gornji basen Crvene reke
USA	Sjedinjene Američke Države
UV-Vis	Spektroskopija u UV i vidljivoj oblasti spektra
VSS	Isparljive suspendovane materije
WHO	Svetska zdravstvena organizacija
WWTP	Postrojenje za prečišćavanje otpadne vode
XANES	Struktura rentgenske apsorpcije blizu ruba
XAS	Absorpciona spektroskopija x-zraka
XPS	Fotoelektronska spektroskopija X-zraka
XRD	Difrakcija X zraka
XRF	Fluoresencija x zraka
YDWTP	Postrojenje za prečišćavanje vode Yangshupu
YNP	Nacionalni park *Yellowstone*

Predgovor

Velik broj neorganskih i organskih materija, u bezbrojnim međusobnim srazmerama, sačinjavaju svetsku prirodnu vodu. Dobro poznati ciklus kruženja prirodne vode, potpomognut meteorološkim uticajima, doprinosi da se različiti gasovi iz atmosfere, kao posledica hemijskih reakcija ili tektonskih poremećaja u zemljištu, nalaze rastvoreni u prirodnim vodama. Kao posledica dugotrajnog konstantnog procesa razlaganja stena, prirodne vode se obogaćuju mineralnim i organskim materijama u svim finoćama disperzija, od suspendovanih čestica materije, preko koloidno dispergovanih materija, do pravih rastvora koje čine molekularne i jonske dimenzije čestica rastvora. Rastvorene materije u prirodnim vodama mogu biti zastupljene u većoj ili manjoj meri, čime ukupni udeo prisutnih supstanci, geografski položaj i položaj u odnosu na zemljino jezgro ili površinu zemljine kore, određuje specifičan tip pojedinačnih prirodnih voda. Dakle, u prirodi postoje vode sa višim ili manjim salinitetom, sa većim ili manjim sadržajem prirodnih rastvorenih organskih materija, sa značajnijim ili manje značajnim količinama rastvorenih gasova, nutrijenata, teških metala, elemenata u tragovima ili radioaktivnih materija, na višim ili nižim temperaturama. Pored navedenih činilaca prirodnih voda, posebno tokom XX veka, značajni konstituenti prirodnih voda su, na žalost, postali gradivni elementi efluenata ljudskih delatnosti, počevši od stanovanja, preko zemljoradnje i stočarstva, do industrije i mirnodopskih ili vojnih upotreba i eksperimenata sa radionuklidima. Tačkasti izvori emisija ljudskih delatnosti prisutni su širom naše planete i toliko su raširenи da se njihovi uticaji na veće ili manje promene fizičko-hemijskog sastava prirodnih voda uočavaju širom sveta, od Antarktika do Arktika.

Poštovani čitaoci, u štivu *Fizičko-hemijski sastav svetskih prirodnih voda*, po profesionalnom uverenju i ličnom izboru autora, obrađeni su rezultati naučno-istraživačkih radova, objavljeni najvećim delom u eminentnim svetskim naučnim žurnalima, iz čijih se rezultata prvenstveno može doći do uvida u dugogodišnje promene fizičko–hemijskih sastava različitih prirodnih voda širom sveta, iz više od 50 država i to za period od poslednjih 70-80 godina, zaključno sa početkom 2013. godine. Literarni pregled preko 1.300 naučnih radova i knjiga, od kojih su 13 autocitati autora, imaju ulogu da Vam dočaraju istraživačku logiku, naučnu metodologiju eksperimentalnog i teoretskog rada, donošenje zaključaka i, na osnovu toga, projekcije budućih istraživanja.

Knjiga *Fizičko-hemijski sastav svetskih prirodnih voda* sadrži više od dve stotine slika i pedeset tabela i namenjena je prvenstveno studentima završnih godina studija, budućim masterima i doktorima nauka, kao vodilja i izvor ideja u naučno-istraživačkom radu specijalne oblasti koju knjiga obrađuje. S obzirom na specifičnost tematike knjige, ali istovremeno i na njenu interdisciplinarnost, ista može biti veoma korisna studentima i doktorantima različitih prirodnih nauka. Uzimajući u obzir sadržaj citiranih istraživanja, nesumnjivo je da će najveći interes pokazati čitaoci iz redova fundamentalnih hemičara, tehnologa, hidrogeologa, geologa, termodinamičara, fizičara i biologa, kao i studenata primenjenih oblasti hidrohemije, biogeohemije, pedologije, melioracija i, naravno, zaštite životne sredine.

Svi značajniji naučni termini napisani su na srpskom i engleskom jeziku, kako bi ova knjiga i na taj način doprinela dodatnoj edukaciji čitalaca. U tekstu knjige je prisutan veliki broj fusnota, sa izuzetno značajnim pojašnjenjima objavljenih pojmova, počevši od geografskih, preko mineroloških, bioloških, hemijskih, fizičkih, matematičkih, statističkih, informatičkih i drugih. Svakako, u cilju bržeg razumevanja obrađivane materije, podaci iz fusnota će biti vrlo dragoceni čitaocu.

Knjiga je podeljena na nekoliko poglavlja: uvod, suspendovane materije, gasovi, organske materije, nutrijenti, teški metali, retki zemni elementi i metali u tragovima i radioaktivne materije. Tok elaboriranja po pojedninim poglavljima u knjizi nije obuhvatio enciklopedijski poznate, kao ni obrađene u nižim stepenima obrazovanja, fizičko-hemijske osobine određenih sastojaka prirodnih voda, izuzev u nekoliko subjektivno izabranih slučajeva za koje su autori smatrali da su zbog aktuelnosti neophodni.

Svakako, želja autora je da knjiga *Fizičko-hemijski sastav svetskih prirodnih voda* postane rasadnik genijalnih ideja koji će u narednom periodu dovesti do značajnog porasta kvalitetnih naučnih istraživanja, kao i publikovanja većeg broja naučnih radova u svetskim i domaćim časopisima.

Ovom prilikom autori knjige se najljubaznije zahvaljuju izdavačkim kućama *Elsevier*, *Francis & Taylor, Springer* i *Nature Publishing Group* koji su tokom pisanja knjige izdavanjem licenci omogućili korišćenje apstrakata, slika i tabela iz njihovih izdanja časopisa.

I Poglavlje – O vodi

Stari Grci su dobro naslutili istinu o poreklu naše planete, jer su verovali da je majka Zemlja (Gea) iznikla iz praiskonskog Haosa. Haos je zapravo etimološki koren reči *gas*, a Zemlja je bila stvorena baš iz gasa i praha zajedno sa Suncem i sestrinskim planetama, što je 1775. godine utvrdio Imanuel Kant. Nakupljanje prašine i gasa u sunčevoj maglini stvorilo je manja stenovita tela čija se veličina kretala od kamenih gromada do asteroida veličine Meseca. Ti rojevi, takozvanih planetezimala, međusobno su se sudarali i pri tom se raspadali na krhotine, ali su se onda krhotine iz svih tih kolizija, delovanjem vlastite gravitacije, lepile u jedinstveno, veće telo. Veće planetezimale su rasle na račun manjih, sve dok se nisu stvorile planete. Pre oko 4,5 milijardi godina, na Zemlji ogromne temperature dogodio se sudar sa nebeskim telom veličine Marsa, pri čemu se otkinuo veliki deo planete od kojeg je nastao Mesec. Posledica velikog sudara je bila kompletno isparena atmosfera, a istovremeno su sve stene bile istopljene. Takvo stanje se zadržalo nekoliko miliona godina. Sudari, kao što je bilo opisano, nisu bili isključivo destruktivni, naprotiv, oni su planeti dali atmosferu, vodu i sposobnost nastanka života. U delu sunčeve magline u kojem se kondenzovala Zemlja, bilo je malo isparljivih supstanci poput vode i ugljen-dioksida. Samo na periferiji magline, gde su temperature bile dovoljno niske, nastala je kondenzacija, smrzavanje vode i CO_2 pri čemu su ove materije postale bitni sastojci planetezimala. Ta hladnija tela su mogla iz prašine i gasa skupiti plašt od leda. Pretpostavlja se da su takva nebeska tela dodala vodu u stenovitu smesu koja se kasnije pretvarala u Zemlju. Hlađenjem planete, njeni sastojci su se razdvajali. Posle oko 50 miliona godina, gvožđe, od kojeg je sačinjen veliki deo planete, sleglo se u jezgru, dok su lakši elementi - silicijum, alumijium, kalcijum, magnezijum, natrijum, kalijum i kiseonik, zajedno sa malom količinom preostalog gvožđa - stvorili kamenu koru na površini. Među kamenitom građom bili su i isparljivi elementi i jedinjenja, dospeli u sudarima u doba nastanka planete - vodonik, azot, vodonik-sulfid, oksidi ugljenika i voda. Dok je Zemlja bila u stopljenom stanju, isparljive materije su bile rastvorene u magmi. Kada su se rastopljene stene ohladile i postale čvrste, para se oslobodila degazacijom. Na taj način, nastala atmosfera je bila drugačija od današnje i sastojala se uglavnom od ugljen-dioksida, azota i vodene pare. Vodonik je bio suviše lagan da bi ga zadržalo Zemljino gravitaciono polje, te je postepeno izvetrio u Svemir. Godine nastanka Zemlje su bile veoma tople, pošto je sva voda bila u atmosferi. Pre oko 4 i 4,4 milijarde godina temperatura je pala dovoljno nisko i voda se počela kondenzovati. Započeo je dugotrajni proces sakupljanja oblaka na nebu, kao i velikih padavina koje su ogromne količine vode dovele na tlo *(Ball, 2004)*.

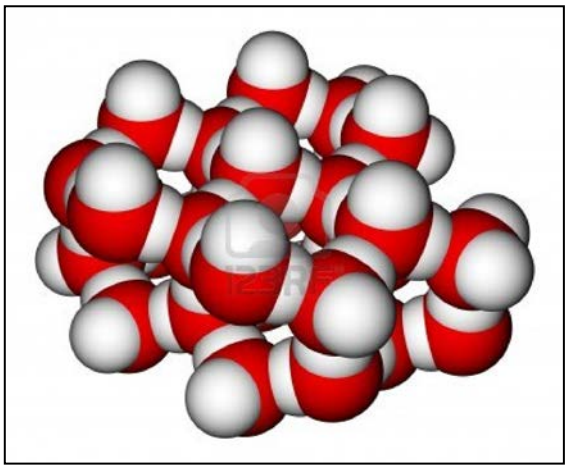
Voda, najrasprostranjenije jedinjenje na svetu, poznato svima, osnovni sastojak čoveka i svih živih bića, u osnovi predstavlja poigravanje prirode hemijskim zakonima. Najpoznatija anomalija vode da je najgušća na +4 ^{o}C , tek je vrh ledenog brega nelogičnosti hemijskog sastava vode. Posmatrajući Periodni sistem elemenata Mendeljejeva, odmah se uočava da je osnovni gradivni element vode vodonik u prvoj

grupi, pod normalnim pritiskom i na normalnoj temperaturi u gasovitom stanju. Svi ostali elementi prve grupe su u čvrstom agregatnom stanju. Oksidi ostalih elemenata prve grupe su u normalnim uslovima, takođe, u čvrstom stanju. Oksid vodonika – voda je u istim uslovima u tečnom stanju, a trebalo bi da i voda u normalnim uslovima bude u čvrstom stanju.

Nadalje, voda prelazi u čvrsto stanje na 0 ^{o}C, kad joj je gustina najmanja, dok svi ostali srodni oksidi ne menjaju agregatno stanje na toj temperaturi. Voda ključa na +100 ^{o}C, a tačke ključanja oksida iz prve grupe Periodnog sistema, Li_2O, Na_2O, K_2O i ostalih, su značajno više.

Voda je jedina supstanca koja se u prirodi može naći u sva tri agregatna stanja na uobičajenim temperaturama koje su zastupljene na zemlji.

Molekuli vode su međusobno povezani vodoničnim vezama. Te veze, ostvarene između vodonika i kiseonika iz susednih molekula vode, slabije su od kovalentnih veza unutar molekula vode. Ipak one su dovoljno jake, posebno na temperaturi od 0 ^{o}C, i nižim. Vodonične veze omogućavaju stvaranje tetraedarske strukture kristala leda. U unutrašnjosti pravilnih tetraedara se nalaze šupljine koje smanjuju gustinu leda u odnosu na vodu i omogućavaju svima znanu pojavu plivanja leda na vodi (slika 1/I). Kada se temperatura leda postepeno povećava iznad 0 ^{o}C, lagano počinje narušavanje njegove kristalne strukture, uz povećanje gustine, koja dostiže najveću vrednost upravo na +4 ^{o}C. Iz ovoga se može zaključiti da se na toj temperaturi u stvari nalazi voda u poslednjem stadijumu postojanja leda, pre njegovog prelaska u tečno stanje.



Slika 1/I *– Tetraedarski raspored molekula vode*
Izvor: www.123rf.com/photo_12416229_fragment-of-water-molecules-packing-in-a-crystal.html

Voda ima visoki indeks specifične toplote, odnosno ekstremno veliki toplotni kapacitet. To znači da voda upija veliku količinu toplote pre nego što postane vruća, odnosno da se sporo hladi. Veliki toplotni kapacitet vode omogućava okeanima da budu rezervoari solarne energije i da nas čuvaju od naglih vremenskih promena.

Veoma je upečatljiva uloga vode kao rastvarača. Naime, voda u manjoj ili većoj meri rastvara gotovo sve poznate supstance. Voda odlično rastvara neorganske supstance poput krečnjaka ili, pak, organske supstance poput huminskih materija ili nafte. Kišnica je najčistiji vodeni rastvor u prirodi koji sadrži svega nekoliko rastvorenih supstanci. Visoka dielektrična konstanta vode (78,4 na 25 °C) i njena mala molekularna veličina zajedno u kombinaciji dodeljuju vodi veliku pogodnost rastvaranja soli. Polarni molekuli, kod kojih su razdvojeni centri pozitivnog i negativnog naelektrisanja, poseduju dipolni moment koji znači da u primenjenom električnom polju polarni molekuli imaju tendenciju da se izravnaju sa poljem. Mada

je molekul vode polaran, njegova mreža vodoničnih veza teži da se suprotstavi navedenom izravnavanju. Stepen do kojeg supstanca uspeva u težnji suprotstavljanja izravnavanju sa električnim poljem naziva se dielektrična konstanta (permitivnost). Pošto voda poseduje mrežu vodoničnih veza koja prenosi pomeranja polariteta ekstentivno kroz brze i povezane kolektivne promene orijentacije njenih vodoničnih veza, voda ima visoku vrednost dielektrične konstante *(Sharma, et al. 2007)*.

Voda ima veliki površinski napon, odnosno izraženu koheziju svojih molekula. Kap vode ima težnju da zauzme sferični oblik za razliku od većine drugih tečnosti. Voda je lepljiva i elastična i više teži da se zgusne u oblik kapi nego da se raširi u tanak film. Površinski napon je uzrok kapilarnih pojava koje omogućavaju vodi, i u njoj rastvorenim supstancama, da se kreću kroz korenje biljaka ili kroz tanke krvne sudove u ljudskom organizmu.

Voda je odličan provodnik elektriciteta samo u slučaju da su u njoj rastvoreni joni polarnih neorganskih supstanci. Molekuli vode nisu provodnici električne struje. Merenje elektroprovodljivosti (EC) vode je odličan način za određivanje količine rastvorenih supstanci, odnosno za određivanje njene čistoće, posebno u odnosu na neorganske supstance.

Voda se sastoji od smeše molekula i jona, uključujući H_2O, HDO, H_3O^+ i OH^-*(Needham, 2008)*. Čista tečnost – voda, koja se sastoji samo od molekula H_2O, postoji jedino u kompjuterskim simulacijama. Voda se sastoji od mešavine orto i para oblika molekula H_2O. Zanemarivanjem ove kompleksnosti voda uobičajeno podrazumeva molekule H_2O, bez obzira na njihovo magnetno stanje. H_2O je, takođe, poznata kao *laka voda* koja uz prisustvo D_2O postaje teška voda (gustina D_2O = 111% gustine H_2O, na 25 °C). Prisustvom T_2O postaje super teška voda (gustina T_2O = 122% gustine H_2O, na 25 °C). Osobine H_2O, D_2O i T_2O su različite.

Voda je od najveće važnosti za sve žive organizme. U nekim organizmima i do 90% telesne težine čini voda. Do 60% ljudskog organizma je voda. Mozak sadrži oko 70% vode, krv 82%, a pluća blizu 90% ove supstance.

Procenjeno je da na Zemlji ima oko $1,4 \times 10^9$ km^3 vode. Oko 97% vode je zarobljeno u okeanima, 0,6% su podzemne vode, a 2% je u obliku leda na Severnom i Južnom polu. Preostala voda, sa izuzetkom male količine vodene pare u atmosferi, nalazi se u jezerima i rekama. Slatka voda u obliku leda za sada je nedostupna za korišćenje. Preostalih 1% slatke vode je na raspolaganju čovečanstvu. Ovaj delić ukupne mase svetske vode trebalo bi da bude sasvim dovoljan za normalan život čovečanstva.

Danas je sve prisutniji i problem zagađenja prirodnih resursa vode i svakodnevno smanjivanje raspoloživih količina higijenski ispravne vode za piće. Globalni problem nejednake raspoređenosti vode u prirodi, uz porast populacije i povećanje potrošnje slatke vode postaje svakim danom sve veći, tako da su prirodni izvori kvalitetne vode sve više na ceni.

Veći deo vode je slan ili slankast i sadrži visoke koncentracije rastvorenih supstanci. Najveći vodeni rezervoar na zemaljskoj kugli čine svetska mora i velika jezera. Voda koju ljudi koriste za piće, industriju i navodnjavanje se naziva sveža ili slatka voda. Ova voda, takođe, sadrži određenu količinu rastvorenih materija, ali značajno manju od one u slanim vodama. Najlakše se potrebne količine sveže vode pronalaze u jezerima,

rekama i glečerima. Samo 3% sveže vode u tečnom stanju se nalazi u površinskim slojevima zemlje. Ostatak od 97% se nalazi ispod površine zemlje (podzemna voda) i do nje se dolazi korišćenjem izvora ili bunara.

Voda stalno kruži u prirodi. Kada atmosferska voda u obliku padavina dospe na površinu zemlje, jedna trećine te vode se ponovo vraća u atmosferu zahvaljujući evaporaciji, druga trećina se sliva u površinske vode (mora, jezera i tekuće vode), dok treća ponire u dubinu zemlje. Oko jedan metar visine sloja vode svetskog okeana isparava svake godine. Oko pola metra vode godišnje isparava sa površine jezera i reka. Biljke, takođe, evapo-transpiracijom svakodnevno oslobađaju vodu. Sve te količine vode formiraju vodenu paru koja odlazi u atmosferu. Količina vodene pare koju može prihvatiti atmosfera zavisi od temperature vazduha. Topao vazduh može primiti više vodene pare. Vodena para u atmosferi se kondenzuje na česticama prašine. Velike količine vodenih kapljica u atmosferi se grupišu u oblake. Ako su kapljice smrznute, formiraju se sneg ili led. Precipitacija ili padavine nastaju kada je vazduh prezasićen, odnosno kada vazduh ne može da primi više kapljica. Padavine se dešavaju u obliku kiše, snega ili grada, u zavisnosti od temperature i drugih atmosferskih uslova. Zahvaljujući toj ravnoteži kružnog toka vode u prirodi nema bojazni od opšteg potopa ili sveopšte suše, što bi značilo kraj životu na Zemlji. Reke i jezera predstavljaju mali deo hidrosfere, iako se cirkulacija njihove vode odvija velikom brzinom. Ukupna zapremina rečnih voda koja se svake godine ulije u mora, jednaka je ukupnoj zapremini vode reka i jezera.

Uz pomoć sunčeve energije sa okeana godišnje ispari količina vode koja odgovara sloju debelom jedan metar ili ukupno 875 km^3 dnevno. Još oko 160 km^2 svakodnevno ispari sa kopna. Isparavanja sa tla i biljaka predaju vodu atmosferi, dok se kopno napaja precipitacijom, najviše u obliku kiše i snega. Razlika između precipitacije i evaporacije određuje koliko slatke vode ostaje za jezera, reke i ostale zalihe na kopnu. Oticanje reka, kojim se slatka voda vraća u okeane, u čitavom svetu dnevno prenese oko 100 km^3. U pustinjama su padavine otprilike jednake isparavanju, pa tamo nema oticanja. Iz Amazonskog basena otiče otprilike polovina padavina i to najvećim delom u veliku reku Amazon koja u svetske okeane unosi približno petinu ukupne količine slatke vode. Hidrološki ciklus je veoma složen proces. Padavinama u gornjem toku reke su ponekad potrebne nedelje da stignu do mora, dok je vodenoj pari dignutoj sa površine mora potrebno oko deset dana da se vrati u obliku kiše. U kriosferi je hidrološki ciklus izuzetno usporen. Voda na dnu ledenih ploča je smrznuta stotinama hiljada godina. Većina planinskih glečera se u današnjim uslovima spusti svakih deset godina za nekoliko kilometara, dok se morski led u polarnim oblastima širi i skuplja sezonski *(Ball, 2004)*. Postojanje hidrološkog ciklusa je posledica jedinstvene sposobnosti vode da postoji u tri fizička stanja. Zemljina površina se nikad ne zagreje dovoljno da bi voda proključala, međutim ona stalno isparava, zato što je sadržaj vodene pare u vazduhu po pravilu niži od pritiska zasićenja, odnosno najveće moguće vlažnosti vazduha iznad koje počinju da se kondenzuju kapljice vode.

Podzemne vode

Čak ni najsušnija zemljišta nisu uvek tako suva kako izgledaju. Pustinje imaju svoje oaze, a krajevi kilometrima udaljeni od najbliže reke ili potoka napajaju se vodom iz dubokog izvora. Veoma mali, ali za ljudske potrebe veoma značajan, deo svetske vode sačuvan je ispod površine zemlje. Oko dve trećine kišnice se direktno vraća u atmosferu evaporacijom i transpiracijom, a većina preostale vode oteče napajajući reke i potoke. Ipak, mali deo kišnice prodire u tlo, cedeći se kroz slobodan prostor između zrnaca tla sve dok ne stigne do nepropusnog sloja stene ili guste ilovače. Tada voda počinje da teče po nepropusnom sloju, prolazeći kroz pore u tlu i kroz pukotine i procepe u steni iznad. To je takozvana podzemna voda, a propusni materijal kroz koji protiče naziva se vodonosni sloj. Kanali u tom sloju su zasićeni vodom, a gornja granica tog zasićenog područja naziva se nivo podzemnih voda. U užem smislu govoreći, podzemna voda je samo voda u tom zasićenom području, a voda iznad nje, koja prodire u tlo ali ga ne zasićuje, naziva se vadozna voda koja održava u životu većinu kopnenih biljaka i biološku aktivnost tla *(Ball, 2004)*. Kada se podzemne vode podignu do površine tla ono postaje poplavno, a na njemu mogu uspevati samo biljke koje podnose neprestanu uronjenost korenja u vodu. Takvi zasićeni ekosistemi su močvare, bare i poplavne zone u kojima se odigravaju ključni biogeohemijski procesi kopnenih masa. Nivo podzemnih voda nije tako jasno definisan kao površina reke. Dubina podzemne vode zavisi od osobina pora u kojima je ležište vode, jer se u vrlo uskim vertikalnim porama voda diže mnogo više nego što joj to dopušta gravitacija. Usled delovanja molekulskih sila, između zidova pora i vode nastaje kapilarni efekat, kojim se voda usisava u pore. Visina kapilarnog penjanja vode je veća što su pore uže. Tako u glinovitom terenu gde su zrna materijala sitna, a pore između njih uzane, usled kapilarnog efekta može nastati povećanje nivoa vode preko tri metra. Bušenjem tla ispod nivoa podzemne vode može se dospeti do vodonosnog sloja, pri čemu nastaje bunar. Ukoliko prirodnim putem kroz pukotine u nepropusnom dnu vodonosnog sloja i proticanjem ispod njega voda dospe na površinu, nastaje prirodni izvor. Neki vodonosni slojevi su zatvoreni između dva sloja nepropusnog materijala, tako da se ne može definisati nivo podzemnih voda pošto ga voda ne može sama uspostaviti nego je primorana da ostane ispod gornjeg sloja. U takvom slučaju voda može biti i pod pritiskom, što je slučaj kod podzemnih dolina u koje su slojevi doveli vodu. Ukoliko se u takvom sloju izradi bušotina, voda će se osloboditi i spontano isticati pod pritiskom kao arteški bunar *(Ball, 2004)*.

Iz stena kroz koje prolaze, podzemne vode rastvaraju raznovrsne minerale. U rastvoru podzemne vode nalazi se ugljen-dioksid, delimično poreklom iz atmosfere, a delimično nastao raspadanjem biljnih materijala, zbog čega je voda blago kisela. Ako takva voda dođe u kontakt sa krečnjakom, usledиće hemijske reakcije rastvaranja karbonata i stvaranja bikarbonata uz propratno nastajanje blago alkalne sredine. U zavisnosti od sastava tla i posledičnog rastvaranja karbonata kalcijuma i magnezijuma, podzemne vode mogu biti tvrde i meke. Pored toga, podzemna voda rastvara sve prisutne mineralne i organske materije u vodonosnom sloju, u većoj ili manjoj meri.

Na različitim dubinama nalaze se slojevi popunjeni vodom. Ogledalo podzemnih voda je površina razdvajanja između slojeva zemlje, slojeva koji su delimično ispunjeni vazduhom i slojeva koji su u potpunosti popunjeni vodom. Precizno govoreći, ogledalo podzemnih voda se odnosi na sisteme kod kojih su slojevi zemlje dovoljno veliki da je efekat kapilarnog penjanja vode beznačajan. Prostranstvo iznad vodenog ogledala podzemnih voda bi mogli nazvati nezasićenom zonom, a onu ispod ogledala freatskom ili zasićenom zonom. Često se zemljište i voda u sloju razmatraju kao odvojeni sistemi, jer su vlažnost i hemija vode u površinskom delu zemljišta veoma izmenljivi, a u dubljim slojevima relativno stabilni.

Pored vode koja neprestano kruži na opisan način, u prirodi postoje i ogromni podzemni rezervoari vode koja je zarobljena u određenim geološkim fazama stvaranja zemljine kore. Kruženje vode se odnosi, pre svega, na podzemne vode prve izdani koje se nalaze između površine tla i prvog vodonepropusnog sloja gline. Moćni slojevi glinovitih materijala ne dozvoljavaju brzu filtraciju kišnice. Brzinu difuzije molekula vode kroz slojeve gline određuje veličina koeficijenta propustljivosti gline. U svakom slučaju, potrebne su desetine i stotine godina da kišnica dospe u dublje slojeve zemljine kore. Zato su podzemni rezervoari slatke vode velike starosti, rudno blago koje se mora racionalno trošiti.

Vode iz prve izdani (dubine do oko 18 m) su po pravilu bogate solima kalcijuma i magnezijuma, odnosno to su vode povišene ukupne tvrdoće (UT), sa malim sadržajem rastvorenih prirodnih organskih materija (*natural organic matter* - NOM) i blago povišenim sadržajem amonijaka, gvožđa i mangana, kao i niskim koncentracijama natrijuma.

Podzemne vode druge izdani (dubine do oko 80 m), u odnosu na vode prve izdani, mekše su sa većim koncentracijama amonijaka, NOM-a, Fe i Mn, blago povećanim sadržajem arsena i hlorida, kao i niskim koncentracijama natrijuma.

Sadržaj minerala i NOM-a u vodama plitkih izdani, a posebno u vodama prve izdani, nije konstantan tokom vremena i značajno se menja sa sezonskim promenama tokom godine koje su, opet, uslovljene rasporedom i intenzitetom padavina.

Vode treće izdani koje su zarobljene u podzemnim rezervoarima više desetina hiljada godina, izuzetno su meke, sa povećanim sadržajem natrijuma, NOM-a, amonijaka, arsena i ortofosfata. Dominantni anjon u ovim podzemnim vodama je najčešće bikarbonat.

Definitivno se tokom prolaska vode na putu od prve do treće izdani odvija prirodni proces omekšavanja na zeolitskim materijalima. Usled velikog kontaktnog vremena zarobljene vode i geološkog materijala okruženja dolazi do pojave dinamičke ravnoteže između rastvaranja NOM-a i minerala u vodi i njihovog povratka u okrilje materijala okruženja. Ovo je razlog što podzemne vode treće izdani decenijama tokom eksploatacije imaju prilično konstantan fizičko-hemijski sastav.

Faktori formiranja hemijskog sastava podzemnih voda predstavljaju uslove koji omogućavaju stvaranje hemijskog sastava podzemnih voda. Oni uslovljavaju i iniciraju čitav niz kompleksnih procesa koji se javljaju kao neposredan mehanizam u formiranju hemijskog sastava podzemnih voda. Pored prirodnih, na stvaranje hemijskog sastava podzemnih voda, sve veći uticaj imaju antropogeni faktori *(Dragišić i Stevanović,*

1997). Osnovni prirodni faktori formiranja hemijskog sastava podzemnih voda mogu biti fizičko-geografski (reljef, klima, hidrografija i hidrologija), geološko-tektonski (geološki sastav terena, hemijsko-mineraloški sastav stena, tektonika i magmatizam), fizičko-hemijski (rastvorljivost hemijskih jedinjenja, hemijska svojstva elemenata, kiselinsko-bazni i oksido-redukcioni uslovi), fizički (temperatura, pritisak, vreme i prostor) i biološki (uticaj mikroorganizama, biljaka i životinja). Sve zastupljeniji faktori koji kao posledica ljudskih aktivnosti utiču na hemijski sastav podzemnih voda su: narušavanje prirodnog režima u toku eksploatacije mineralnih sirovina, eksploatacija podzemnih voda, navodnjavanje i odvodnjavanje poljoprivrednih površina i zagađivanje podzemnih voda.

Mehanizam formiranja hemijskog sastava podzemnih voda ogleda se kroz procese koji se odvijaju pri postojanom uzajamnom dejstvu podzemnih voda, stena, gasova i žive materije. Osnovni procesi koji učestvuju u formiranju hemijskog sastava podzemnih voda prevode materiju u rastvor, prenose je često na znatna rastojanja, odnose iz rastvora, koncentrišu ili razblažuju rastvore *(Dragišić i Stevanović, 1997)*.

Podzemne vode čine raznovrsni rastvoreni minerali u obliku jona, molekula i raznovrsnih metalnih kompleksa prvenstveno sa prirodnom organskom materijom i anjonima iz okruženja. U najvećem broju su prisutni slobodni joni koji istovremeno i određuju tip podzemne vode. Posebnost sastava i osobina podzemnih voda čine nedisosovani kompleksi, svojom simboličnom prisutnošću u rastvoru. Ukupnu mineralizaciju podzemnih voda određuje zbir svih katjona i anjona. Najveći udeo ukupne mineralizacije čine katjoni kalcijuma, magnezijuma i natrijuma, kao i anjoni bikarbonata, sulfata, hlorida i silicijumova kiselina. Ostali hemijski elementi, poput K, B, Sr, F, Fe i Mn, kao i azotna jedinjenja (amonijak, nitrati i nitriti) i karbonati, manje su zastupljeni u podzemnim vodama i određuju specifične osobine pojedinih podzemnih voda. Pored navedenih, u podzemnim vodama se često detektuje široka paleta od preko 50 hemijskih elemenata u obliku katjona, anjona, oksianjona i drugih hemijskih oblika, uključujući i radioaktivne materije i proizvode njihovog raspada.

Reke i jezera

Reke predstavljaju najpokretniji deo hidrosfere u kojem se zajedničko dejstvo vode sa stenama odigrava u uslovima najslobodnije razmene u atmosferi. Osnovne osobine reka od kojih zavisi hidrohemijski sastav rečnih voda i njen hidrohemijski režim su: brza promena vode u koritu (pri čemu voda deluje na stene vremenski kratko i neznatno isparava), formiranje sastava vode u površinskim slojevima zemljine kore, velika zavisnost vodenog režima od klimatskih uslova, zajedničko dejstvo vode i atmosfere, kao i intenzivno dejstvo biljnih i životinjskih organizama na vodu. Navedene osobine reka utiču na osnovne osobine hemijskog sastava rečnih voda, kao što su mala mineralizacija u odnosu na druge vodne objekte, brza promena sastava pod dejstvom hidrometeoroloških uslova, dominantno prisustvo atmosferskih gasova u vodi i beznačajno male količine drugih gasova kojih nema u atmosferi i intenzivno dejstvo bioloških procesa na mineralni i gasni sastav.

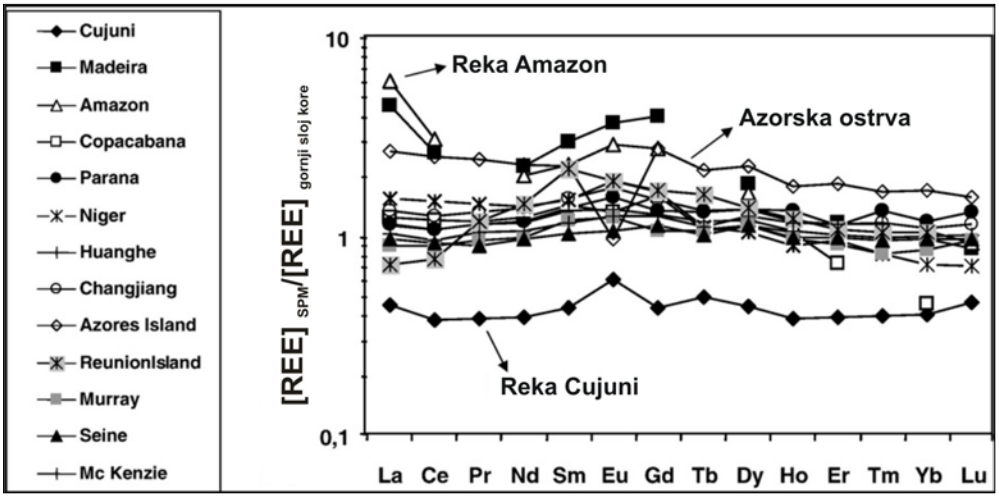
Najznačajnija voda za ljudski život je slatka voda, a ima je najmanje. Reke su izvor vode za kućne potrebe, hlađenje, čišćenje i druge industrijske svrhe, za navodnjavanje poljoprivrednog zemljišta, kao i za proizvodnju energije u hidrocentralama. Za mnoge ljude u svetu reke su glavni izvor proteina koji dobijaju u obliku ribe. Vrednost reka kao puteva trgovine i transporta nije moguće proceniti. Geološka uloga reka i potoka je višestruka. Reke prosečno odnose oko 30% kiše i otopljenog snega koji padnu na površinu njihovog sliva. Slivovi reka su određeni topografijom zemljišta. Oblik slivova je određen mrežom reka koje zemljištu urezuju svoje kanale. Kanali se polako ukopavaju u kamenu podlogu ispirajući materijal erozijom. Reke i potoci mogu poprimiti mnogo raznih oblika, ali su među njima najzastupljeniji meandrirajući i razvedeni. Reke koje teku niz blage nizbrdice uglavnom muljevitog i glinastog zemljišta sklone su stvaranju meandara i vremenom menjaju tok. Razvedene reke prate složenu isprepletanu mrežu staza, razdeljenih ostrvima i rtovima. Reke i potoci su velika geološka sila koja godišnje preraspodeli oko šesnaest milijardi tona sedimenata, a taj je broj od praistorijskog doba dramatično porastao zbog poljoprivrednih delatnosti i podizanja brana *(Ball, 2004)*.

Većina reka naše planete ima malu (< 200 mg/L) i srednju mineralizaciju (200-500 mg/L), dok se visoka mineralizacija (< 1.000 mg/L) retko nalazi. Najčešće zastupljene neorganske materije u većim svetskim rekama su joni natrijuma, kalijuma, kalcijuma, magnezijuma, bikarbonata, sulfata i hlorida.

Rastvorene materije koje se nalaze u rečnom vodenom koritu su poreklom iz raznih izvora, poput zemljanih rastvora, sedimentnih i efuzivnih stena, atmosferskih padavina, prašine koja se prenosi vetrom, proizvoda koji se obrazuju pri mineralizaciji ostataka organizama i podzemne vode. Istovremeno se odigrava i proces smanjenja sadržaja rastvorenih materija kao rezultat raznih procesa u koje se ubrajaju iznošenja mineralnog sastava rečnim tokom, iznošenja soli sa površine tla vetrom, usvajanje rastvorenih materija putem životnog procesa biljaka i infiltracija u najdublje horizonte podzemnih voda. Mineralizacija rečnih voda povezana je sa petrohemijskim sastavom stena, ali na njenu veličinu veliki uticaj imaju indirektni faktori kao što su klima, reljef i hidrogeologija basena. Posebno je značajna uloga klime. Povećanje količine

atmosferskih padavina doprinosi boljem prodiranju vode u dublje stene i velikom ispiranju soli iz njih. Prethodna stabilna filtracija vode doprinosi podlokavanju debljih slojeva stena solubilizacijom lako rastvorljivih soli. Povećanje temperature uslovaljava isparavanje, a samim tim i kapilarno penjanje soli prema površini podzemih voda. Takođe, porastom temperature ubrzava se rastvaranje soli i proces hemijske erozije. Reljef terena indirektno utiče na mineralizaciju vode. Dubina erozionog osnova korita reka olakšava prodiranje jače mineralizovanih podzemnih voda nižih horizonata, čemu doprinose i drugi vidovi depresija.

Koncentracija rastvorenih gasova u reci zavisi, osim temperature i procesa fotosinteze, od trajanja perioda sa ledenim pokrivačem i karaktera prihranjivanja vodom. Ledeni pokrivač, koji izoluje rečnu vodu od atmosfere, otežava razmenu gasova na međupovršini voda-vazduh. Led značajno smanjuje doprinos kiseonika iz vazduha i utiče na smanjenje koncentracije O_2 u reci. Za razliku od kiseonika, sadržaj ugljen-dioksida u vodi je povećan u zimskom periodu u odnosu na odgovarajuće količine pri datoj temperaturi i pritisku, jer ledeni pokrivač ne dozvoljava izdvajanje ugljen-dioksida u atmosferu. Vodno prihranjivanje se odražava na režim rastvorenih gasova u slučaju povećanja zemljanog prihranjivanja i oticaja sa močvara. Zemljano prihranjivanje, posebno dubokovodno, karakteriše se malim sadržajem, a često i potpunim odsustvom kiseonika i povišenim sadržajem ugljen-dioksida. Zimski period je najnepovoljniji za režim kiseonika u rekama. Bez obzira na niske temperature koje povećavaju rastvorljivost kiseonika, postojanje ledenog pokrivača i povećanje zemljanog prihranjivanja pri krajnje oslabljenom procesu fotosinteze izaziva u vodi reka opadanje zasićenja kiseonikom. Za sastav rečnih voda, naročito njegov režim, značajni izvori prihranjivanja su sneg, kiša, planinski sneg i lednici. Prihranjivanje snegom je karakteristično po tome što stvara malu mineralizaciju vode u kojoj preovlađuju joni $HC0_3^-$ i Ca^{2+}, čija koncentracija najviše zavisi od sastava atmosferskih padavina. Prihranjivanje reka intenzivnim kišnim padavinama, pored toga što stvara površinski oticaj, uslovljava i malu mineralizaciju vode, ali obično nešto veću nego pri prihranjivanju snegom. Pri tom načinu površinskog prihranjivanja, veliki značaj ima karakter vremena koji je prethodio padanju kiše. Prihranjivanja planinskim snegom i lednicima, takođe, uslovaljava malu mineralizaciju vode. Ono je karakteristično za visoke planinske oblasti u kojima je velika vlažnost.

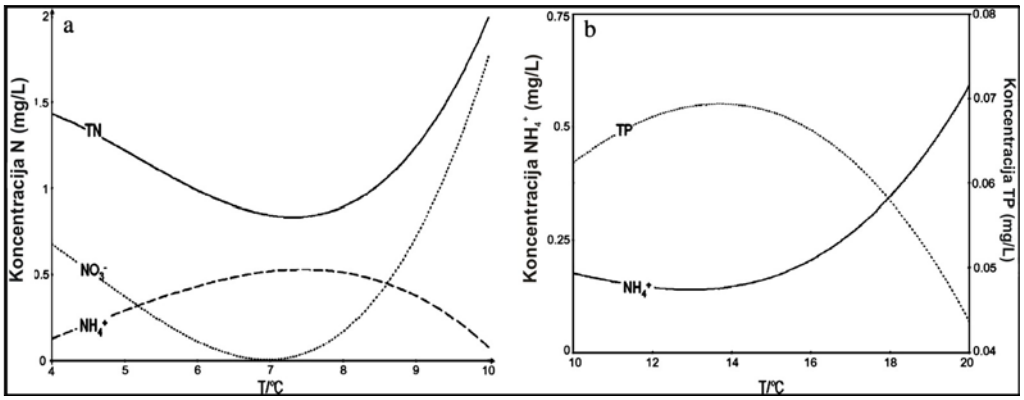


Slika 2/I *- Izobilje REE vezanih za suspendovane čestice materije nekih reka*

Pored glavnih jona nosioca mineralizacije u rekama i jezerima su rastvoreni i drugi mnogobrojni hemijski elementi. Na slici 2/I su prikazani dijagrami retkih zemnih elemenata (*rare earth element* - REE), normalizovani na gornji sloj kore *(Viers, et al. 2009)* za selektovane svetske reke. Ova grupa elemenata se često koristi kao obeleživač za praćenje procesa razlaganja geoloških materijala i mobilnosti elemenata u slivovima reka *(Braun, et al. 1998)*. Ovaj prilaz je najvećim delom zasnovan na poređenju velike zastupljenosti REE geološkog materijala (npr. zemljišta) sa sadržajem u izvornom materijalu (npr. kamenu). U smislu apsolutnog obogaćenja, suspendovane čestične materije u svetskim rekama generalno prikazuju koncentracije REE koje su bliske podacima objavljenim za gornji sloj kontinentalne kore (radi ilustracije, oko 30 mg/kg za lantan).

Xu, et al. (2012) su istraživali uticaj temperature (T) na kvalitet vode tri mala plitka jezera u regionu jezera Taihu u Kini. Godišnja temperatura je klasifikovana unutar tri nivoa temperaturnih opsega, i to: niski (LT, 4 °C < *T* < 10 °C), srednji (MT, 10 °C < *T* < 20 °C), visoko temperaturni (HT, 20 °C < *T* < 30 °C). Rezultati pokazuju da koncentracije ukupnog azota (*total nitrogen* - TN) i ukupnog fosfora (*total phosphorus* - TP) imaju sposobnost zadržavanja fiksnih vrednosti (ili opsega) u malim plitkim jezerima koja primaju otpadnu vodu domaćinstava i ocedne vode farmi. Koncentracije azota u jezerima su najvećim delom u obliku nitrata, za tri navedena temperaturna nivoa, pri čemu su se koncentracije azota u oblicima TN, ukupnog neorganskog azota i nitrata povećavale poraslim inputom nutrijenata. Pri temperaturnim nivoima LT i MT, određene su serije dobrih odnosa kubnih kriva između temperature i tri oblika azota (TN, NO_3^- i NH_4^+). Na krivama su uočene tačke u kojima se konkavni oblik menja u konveksni, na 7 °C i 14 °C (slika 3/I). Međutim, nije uočen značajan odnos između temperature i bilo kojeg parametra kvaliteta vode u temperaturnom opsegu HT. Značajna veza ukupnog neorganskog azota sa TN, NO_3^- prema TN i NH_4^+ prema rastvorenom kiseoniku (*dissolved oxygen* - DO), postojala je u tri temperaturna

opsega. Takođe, određena je zavisnost TP prema hemijskoj potrebi za kiseonikom (*chemical oxygen demand* - COD), određenoj kao utrošak K-permanganata u LT i MT, kao i odnos TP prema pH ili DO u HT. COD je određen kao manji od 6 mg/L na svakom nivou temperature. Najveće pH vrednosti su bile u HT, a manje u LT ili MT. Tako, promene između temperature i parametara kvaliteta vode (TN, NO_3^-, NH_4^+ i TP) na temperaturi od približno 7 °C ili 14 °C u jezerima pokazuju da je samoprečišćavanje prirodnih malih plitkih jezera bilo evidentno pri promenama temperature vode.



Slika 3/I *- Odgovarajuće krive promena različitih parametara vode u temperaturnim opsezima LT i MT. a) Kriva promene koncentracije TN, NO_3^- i NH_4^+ u opsegu LT. b) Kriva promene koncentracije TP i NH_4^+ u opsegu MT*

Mora i okeani

Mora i okeani su izvor života na zemlji. Bez mora, život, kakvog mi danas poznajemo, ne bi mogao postojati. Ogromno prostranstvo mora, površine od oko 360 miliona km^2 i zapremine oko 1.440 miliona km^3, koja je oko 11 puta veća od zapremine kopna koje se nalazi iznad srednjeg nivoa mora, povezano je međusobno morskim strujama. Morska voda čini jedinstvenu životnu sredinu, najveću, najstariju i naročito važnu za život na zemlji, zbog proizvodnje organskih materija i održavanja ravnoteže gasova u atmosferi.

Mnogobrojne i raznovrsne funkcije mora imaju veliki uticaj na održavanje i razvoj života na našoj planeti. More deluje kao ogroman termostat, odnosno toplotni rezervoar ili akumulator koji omogućava izjednačavanje temperaturnih ekstrema između dana i noći koji bi prevladali bez njegovog ublažujućeg delovanja. Mora i okeani su Zemljin rezervoar i snabdevač vode. Bez ciklusa isparavanja i kondenzacije kontinenti bi bili beživotna pustinja. Morski basen omogućava najjeftiniji način transporta ljudi i tereta i služi za rekreaciju, odmor, kupanje i jedrenje. On je živi obnovljivi resurs koji ljudi tradicionalno koriste za podmirivanje svojih potreba. Jedno je od najvažnijih morskih blaga je izvor hrane za čovečanstvo (morska flora i fauna). Takođe, mora i okeani su neiscrpan izvor minerala, koji su osnova za razvoj društva u

industrijskom smislu. Okeani dominiraju hidrološkim ciklusom s obzirom da sadrže 97% od ukupnog potencijala vode na zemlji.

Promene sadržaja vode na kopnu bi trebalo da budu znatne, da bi se značajno odrazile na ukupan sadržaj vode u okeanima. Utvrđeno je da se za vreme ledenog doba, pre više od 2.000.000 godina, 50.000 x 10^{15} kg vode pretvorilo u lednike i ledene pokrivače, što je povećalo njihovu zapreminu za oko 2,5 puta u odnosu na savremeno doba. Taj proces je spustio nivo mora na svim morskim prostranstvima više od 100 m. Padanje nivoa je bilo dovoljno da većina kontinentalnih nagiba postane deo kontinenta što je za posledicu imalo smanjenje ukupne zapremine vode u okeanima za oko 3,5% *(Martinac, 2007)*.

Tabela 1/I *- Ukupni sadržaj soli u morskoj vodi širom sveta*

Naziv morske površine	***Vrednosti saliniteta (%)***
Atlantski okean	3,6
Persijski zaliv	4,0
Jadransko more	3,8 – 4,05
Sredozemno more	3,3 – 3,8
Crno more	1,7
Baltičko more	1,0

Mora i okeani predstavljaju neiscrpnu i neograničenu zalihu mineralnih sirovina. Sa tog stanovišta, najinteresantnija osobina mora i okeana je sadržaj i sastav soli u morskoj vodi. Morska voda sadrži rastvorene raznovrsne neorganske soli, a okeani predstavljaju ogromnu hemijsku laboratoriju rastvora elektrolita. Hemijskim sastavom morske vode dominira šest glavnih elemenata, i to: Na, Mg, Ca, K, Cl i S, čije su količine u međusobnom odnosu skoro konstantne pored činjenice da se ukupni rastvoreni sadržaj soli otvorenog okeana menja od 3,3 – 3,75 masena %, odnosno 33 – 37,5‰. Znatna odstupanja od navedene srednje vrednosti su prikazana u tabeli 1/I.

Udeo pojedinih soli zavisi od geografskog položaja mora. Koncentracija soli se menja od 2,9% u severnim morima do 3,55% i više na Ekvatoru. Zatvorena mora, poput Sredozemnog, Jadranskog i Crvenog mora, sadrže veću koncentraciju soli od otvorenih mora i okeana na istoj geografskoj širini. Uopšte rečeno morska voda u proseku sadrži 3,5% različitih elemenata. Zalihe soli u morima stalno se obogaćuju delovanjem vulkana i dotokom mineralnih materija preko rečnih tokova. Svake godine u svetska mora se uliva približno 3 x 10^{16} kg rečnih voda koje sa sobom donesu oko 2,7 x 10^{12} kg rastvorenih neorganskih soli, i zato je svetsko more praktično neiscrpan izvor soli. O postanku soli u morskoj vodi postoji niz pretpostavki. Uglavnom su izražene dve. Po prvoj, već pri hlađenju Zemlje stvorene su ogromne količine soli koje je voda isprala u okeane. Po drugoj, soli su nastale razaranjem primarnih stena pod uticajem klimatskih uslova. Smatra se da su katjoni dospeli u more rečnim vodama posle razaranja i ispiranja sedimentnih stena kišnicom *(Martinac, 2007)*. Procena količine jona dospelih u more na opisani način je prikazana u tabeli 2/I.

Tabela 2/I *- Procenjene količine metala dospelih u morsku vode putem rečne vode*

Katjon	*Masa (t)*
Na^+	$1{,}47 \times 10^{16}$
Mg^{2+}	$1{,}80 \times 10^{15}$
Sr^{2+}	$9{,}80 \times 10^{12}$
K^+	$5{,}30 \times 10^{14}$
Ca^{2+}	$5{,}60 \times 10^{14}$

Da bi se oslobodila ovako velika količina katjona (tabela 2/I) potrebno ispiranje 170.000.000 km^3 sedimentne mase, što je moguće s obzirom da su količine sedimentne mase procenjene na 400 – 875.000.000 km^3. Prisustvo anjona u morskoj vodi nije poreklom od razaranja stena, pošto stene ne sadrže dovoljne količine anjona. Udeo hlorida u svim solima morske vode je oko 88%, što je 20 – 40 puta veći sadržaj nego prosečni sadržaj u rečnim vodama. Prisustvo anjona objašnjava se kao posledica vulkanskih aktivnosti, što znači da su CO_3^{2-}, Cl^-, Br^- SO_4^{2-}, $H_2BO_3^-$ vulkanskog porekla. Vulkani tokom erupcija lave i gasova izbacuju HCl, H_2S, SO_2, a delimično i CO_2 koji reaguju sa karbonatima iz morske vode ili iz stena oslobađajući hloride, sulfate, borate, bromide i druge anjone.

Tabela 3/I *- Srednja koncentracija glavnih jona u morskoj vodi pri salinitetu od 34,32‰ i maseni % od ukupno prisutnih soli (Martinac, 2007).*

Jon	*Sadržaj u morskoj soli (g/kg)*	*Sadržaj u ukupno prisutnim solima (Maseni %)*
Cl^-	18,980	55,04
Na^+	10,556	30,61
SO_4^{2-}	2,649	7,68
Mg^{2+}	1,272	3,69
Ca^{2+}	0,400	1,16
K^+	0,380	1,10
HCO_3^-	0,140	0,41
Br^-	0,065	0,19
$H_2BO_3^-$	0,026	0,07
Sr^{2+}	0,013	0,04
F^-	0,001	0,003

Hemija savremene morske vode postoji već 600 miliona godina. Dominantni joni u morskoj odnosno okeanskoj vodi, nosioci sadržaja soli (saliniteta), prikazani u tabeli 3/I, uvek su, ili skoro uvek, prisutni u istim relativnim odnosima i pored toga što je ukupna količina soli u opsegu 33–37,5‰ i čine 99,7% ukupno rastvorenih konstituenata morske vode. Postoje brojni opšti trendovi raspodele saliniteta u blizini površine okeana koji najčešće iznose između ~ 32‰ i 37‰. Veće vrednosti saliniteta su zabeležene u nekim poluzatvorenim morima srednjih geografskih širina gde isparavanje uveliko nadmašuje padavine i prilive od pritoka, kao u Sredozemnom moru (37 - 39‰) i Crvenom moru (40 - 41‰). U priobalnim vodama dotoci

površinskih ili podzemnih voda mogu izazvati smanjenje saliniteta ispod površine morske vode.

Konzervacija uzoraka prirodnih voda

Konzervacija uzoraka vode je neophodna da bi se sačuvale ispitivane komponente u obliku u kom su se nalazile u momentu uzimanja probe prilikom uzorkovanja. Konzervacija se naročito izvodi u slučajevima kada se nesumnjivo očekuju fizičko-hemijske promene određivane komponente sastava vode i/ili kada se analiza uzorka ne može realizovati odmah na mestu izorkovanja, ili tokom istog dana u laboratoriji. U zavisnosti od stepena promenljivosti uzorkovane vode (ako proba nije bila konzervisana), određivanja se izvode:

a) Odmah, odnosno na mestu uzimanja probe ili u laboratoriji ako se ona nalazi u blizini mesta uzorkovanja;
b) Što je moguće ranije, ali ne kasnije od dva časa posle uzimanja probe; i
c) Istog dana, kada se analizi pristupa na dan uzorkovanja, ali ne kasnije od 12 časova posle uzorkovanja.

U međuvremenu, od uzimanja uzorka do analize određivane komponente se mogu izmeniti u različitom stepenu. Vrlo brzo se menjaju temperatura vode i pH. Gasovi koji su rastvoreni u vodi (O_2, CO_2, H_2S i Cl_2) mogu ispariti iz uzoraka ili se pak, rastvoriti u vodi (O_2 i CO_2). Takve i slične komponente vode treba određivati na mestu uzorkovanja ili ih fiksirati. Promena pH, sadržaj karbonata, slobodnog CO_2 i drugih parametara može izazvati promenu osobina drugih sastojaka iz uzorka. Neki sastojci vode se mogu izdvojiti u obliku taloga ili iz nerastvorenog oblika preći u rastvor. Ovo se odnosi posebno na soli gvožđa, magnezijuma i kalcijuma.

U nekonzerviranoj probi obično protiču različiti biohemijski procesi, izazvani delovanjem mikroorganizama ili planktona. Ovi procesi protiču intenzivnije u uzorkovanoj vodi nego u prvobitnoj sredini i dovode do oksidacije ili redukcije nekih komponenata probe. Tako se nitrati redukuju do nitrita ili do amonijaka, a sulfati do sulfida, pri čemu se smanjuje količina rastvorenog kiseonika. U procesu oksidacije menjaju se sulfati, sulfidi, gvožđe(II), cijanidi i drugi činioci sastava prirodne vode.

U uzorkovanoj probi se menjaju organoleptička svojstva vode, miris i ukus, takođe i boja, mutnoća i prozračnost. Neke komponente (gvožđe, bakar, kadmijum, aluminijum, magnezijum, cink ili fosfati) mogu se adsorbovati na zidovima boce (za uzimanje uzorka) ili se rastvarati iz staklene ili plastične mase boce (bor, silicijum, natrijum, kalijum i dr.) za uzimanje uzorka.

Ne može se izvesti opšte pravilo, niti se mogu utvrditi jedinstvene norme u vezi sa načinom konzervacije probe. Tačnost rezultata hemijske analize zavisi od eksperimenta analitičara i u značajnoj meri od ocene dobijenih podataka. Dužina vremena između uzimanja uzoraka i analize istog mora da zavisi samo od karaktera

probe i uslova čuvanja uzoraka. Uopšte rečeno, što je veća verovatnoća hemijske promene kod sastojaka vode i što je voda složenija po sastavu, trebalo bi ranije izvršiti analizu. Primena sredstava za konzervaciju u potpunosti ne može sačuvati određivanu komponentu od promena i zbog toga konzervirane probe treba analizirati već sledećeg dana, ali ne nakon trećeg dana od uzorkovanja.

Datum uzimanja uzorka i datum početka analize moraju biti naznačeni na protokolu uz analizu, pogotovu ako analiza ima veliki značaj, trebalo bi naznačiti i način konzervacije. Pri izračunavanju koncentracije određivane komponente trebalo bi upisati moguću promenu zapremine probe, izazvanu dodatkom sredstava za konzerviranje.

Shodno izloženom, a na osnovu empirijskih i literaturnih podataka *Kukučka i Živanov (1983)* su objavili kratak prikaz mogućnosti i načina konzervacije uzoraka površinskih voda, koji se, ni uz kakve ili manje praktične korekcije, mogu primeniti na sve tipove voda. U prikazu su obuhvaćeni najčešće određivani sastojci voda pri rutinskim analizama (tabela 4/I).

Tabela 4/I *- Prikaz načina za konzervisanje nekih sastojaka površinskih voda*

Parametar	***Način konzervisanja***	***Napomena***
Aciditet (CO_2, pH)	a. Odmah određivati b. Uzorkovati u kiseoničnu bocu	Ne može se konzervisati
Alkalitet	a. Odmah određivati b. Uzorkovati u kiseoničnu bocu, određivati najkasnije za 24 časa	Ne može se konzervisati
Aluminijum	a. Određivati odmah b. Dodati 5 mL c.c. HCl/L uzorka	Vidi bakar
Amonijak i amonijum jon	a. Određivati odmah b. Čuvati uzorak na 3 - 4 ^oC c. Dodati 1 mL c.c. H_2SO_4/L uzorka d. Dodati 2 - 4 mL $CHCl_3$/L uzorka	Vidi bakar
Aromatični ugljovodonici	Uzorci se čuvaju na hladnom mestu najduže 24 časa	Ne konzervišu se
Arsenati	a. Dodati 5 mL c.c. HCl/L uzorka b. Određivati najkasnije za 1 čas c. Biološki procesi se usporavaju dodatkom 2 mL $CHCl_3$/L uzorka	Vidi bakar

Parametar	*Način konzervisanja*	*Napomena*
Bakar	a. Dodati 5 mL 5% HNO_3 /L uzorka b. Dodati 5 - 10 mL c.c. HCl (1+1) na litar uzorka **Pažnja**: moguća je adsorpcija jonova bakra na zidovima boce	Ne sme se konzervisati ako su prisutni cijanidi
Bakteriologija	Prema popisima zdravstvene službe	
Boja	Dodati 2 mL $CHCl_3$/L uzorka radi sprečavanja biohemijskih procesa koji izazivaju promene boja	Ne može se konzervisati
Borati	Uzorci se uzimaju u polietilenske boce ili boce od stakla iz koga se bor neznatno rastvara	Obično se ne konzerviše
Biološka potrošnja kiseonika - BPK	Čuvati uzorak na 3 - 4 ^oC, a određivati najkasnije za 24 časa	Ne može se konzervisati
Cijanidi	a. Određivati pri uzorkovanju b. Podesiti pH uzorka na 11 dodatkom čvsrstog NaOH i isti čuvati na 3 - 4 ^oC	Uzorci koji sadrže cijanide ne smeju se konzervisati kiselinom
Cink	Dodati 1 mL c.c. H_2SO_4/L uzorka	Ukoliko uzorak sadrži cijanide ne sme se konzervisati
Ekstraktivne materije	a. Određivati što pre posle uzorkovanja b. Ukoliko uzorak sadrži mineralna ulja	Uzorkovati u boce sa širokim grlom
Električna provodljivost	Određivati najkasnije za 24 časa	Ne može se konzervisati
Fenoli	a. Uzorkovati u staklene boce b. Dodati 5 mL 0,3% $CuSO_4$ /500 mL uzorka i zakiseliti do pH 4 fosfornom kiselinom. Ovakav uzorak se može održati 24 časa na 5 - 10 ^oC c. Uzorci koji sadrže više od 0,05 mg/L fenola konzervišu se dodatkom 4g NaOH/L	Ne konzervišu se ako je koncentracija fenola veća od 150 mg/L

Parametar	*Način konzervisanja*	*Napomena*
Fluoridi	Uzorkovati u polietilensku bocu	Ne konzervišu se
Fosfati	a. Određivati odmah b. Dodati 2 - 4 mL $CHCl_3$/L uzorka i određivati na isti način Pažnja: moguća je adsorpcija fosfata na zidovima boce	Uzorak se ne sme konzervisati kiselinom
Formaldehid	Određivati što pre posle uzorkovanja	Ne konzerviše se
Gustina		Ne može se konzervisati
Gvožđe	**Ukupno:** dodati 25 mL 5% HNO_3/L **Pojedinačno:** dodati 25 mL rastvora CH_3COONa (68 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ u 500 mL vode) i 25 mL razblažene sirćetne kiseline (166,72 mL glacijalne CH_3COOH/500 mL vode na litar uzorka. **Pažnja:** moguća je adsorpcija jonova gvožđa na zidovima boce.	Bocu napuniti do vrha. Sprečiti kontakt vode sa vazduhom. Ne sme se konzervisati ukoliko su prisutni cijanidi
Hlor	Uzorkovati u boce od tamnog stakla i određivati odmah	Ne može se konzervisati
Hloridi	Dodati 2 - 4 mL $CHCl_3$/L uzorka i određivati najkasnije posle 72 časa.	Ne konzervišu se
Hlordioksid	Određivati odmah	Ne može se konzervisati
Hrom	Dodati 5 mL 5% HNO_3 uzorka **Pažnja:** moguća je adsorpcija jonova hroma na zidovima boce	Cr (III) odrediti istog dana. Ne konzervisati u prisustvu cijanida
Huminske materije	Određivati najkasnije 72 časa posle uzorkovanja	Ne konzervišu se
Jonski broj	Određivati odmah, a najkasnije za 24 časa	Ne može se konzervisati
Kadmijum	Dodati 5 mL 5%HNO_3 uzorka **Pažnja:** moguća je adsorpcija jonova hroma na zidovima boce	Vidi bakar
Kalcijum		Ne konzerviše se
Kiseonik	Uzorkovati u kiseoničnu bocu i fiksirati	Ne može se konzervirati

Parametar	*Način konzervisanja*	*Napomena*
Lignin-sulfonske kiseline	Određivati najkasnije 72 časa posle uzorkovanja	Ne konzervišu se
Magnezijum		Ne konzerviše se
Mangan	a. Odrediti odmah b. Dodati 5 mL 5%HNO_3 uzorka	Vidi bakar
Masne kiseline	Određivati istog dana	Ne konzervišu se
Miris	Određivati najkasnije 24 časa posle uzorkovanja	Ne može se konzervisati
Mutnoća	a. Određivati istog dana b. Dodati 2 - 4 mL $CHCl_3$/L uzorka	
Natrijum	Uzorkovati u polietilensku bocu	Ne konzerviše se
Nikl	Dodati 5 mL HNO_3/L uzorka	Ne sme se konzervisati u prisustvu cijanida
Nitrati i nitriti	a. Određivati istog dana b. Dodati 1 mL c.c. H_2SO_4/L c. Čuvati uzorak na 3 - 4 ^oC d. Dodati 2 - 4 mL $CHCl_3$/L	Vidi nikl
Oksidabilnost	a. Dodati 2 mL H_2SO_4/L (1+2) na 100 mL uzorka b. Čuvati uzorak na 3 - 4 ^oC i određivati istog dana	Vidi nikl
Olovo	a. Dodati 3 mL 5% HNO_3 /L uzorka b. Dodati 2 mL glacijalne CH_3COOH/L	Vidi nikl
Organski azot	a. Dodati 1 mL c.c. H_2SO_4/L b. Dodati 2 - 4 mL $CHCl_3$/L	Vidi nikl
Organski ugljenik	a. Određivati istog dana c. Dodati 1 mL c.c. H_2SO_4	Vidi nikl
Ozon	Određivati odmah (stabilnost ozona u uzorku se povećava sniženjem temperature i pH)	Ne može se konzervirati

Parametar	*Način konzervisanja*	*Napomena*
Pesticidi	a. Određivati istog dana b. Uzorkovati u staklenu bocu sa teflonskim poklopcem c. Održavati temperaturu uzorka na 3 - 4 ^{o}C	Ne konzervišu se
Piridinske baze	Dodati 2 mL H_2SO_4/L (1+3)	Otpadne vode se ne konzervišu
Providnost	Određivati odmah ili najkasnije kroz 1 čas	Ne može se konzervisati
Rastvoreni gasovi	a. Određivati odmah b. Upotrebiti specijalnu ampulu nepropusnu za gasove	Ne može se konzervisati
Rodanidi	Određivati istog dana	Ne konzervišu se
Saprobiologija	a. Planktonski materijal uliti u opdeldok bocu i dodati 3 - 4 kapi formalina b. Meterijal faune dna ispirati u situ, izdvojiti organizme i konzervisati 5% - nim formalinom ili 75% - nim etanolom	
Silikati	a. Dodati 1 mL c.c. H_2SO_4/L b. Uzorkovati u polietilensku bocu	Vidi nikl
Srebro	Dodati 5 mL 5% HNO_3/L uzorka **Pažnja:** moguća je adsorpcija jona srebra po zidovima	Vidi nikl
Sulfidi	a. Dodati 10 mL 10% - nog $(CH_3COO)_2$ Cd ili $(CH_3COO)_2$Zn na 1 litar b. Rastvorljivi sulfidi se određuju odmah po uzimanju u nekonzerviranom obliku	
Sulfati	Određivati istog dana	Obično se ne konzervišu

Parametar	*Način konzervisanja*	*Napomena*
Sulfiti	a. Određivati odmah b. Dodati 0,2 mL 20% - nog NaOH i 2 mL glicerina u 100 mL uzorka	
Šećeri i skrob	Određivati odmah ili najkasnije za 24 časa	
Temperatura	Merenje se vrši odmah	
Tenzidi	**Anjonaktivni:** dodati 2 - 4 mL $CHCl_3$ na 1 litar uzorka **Katjonaktivni:** uzorkovati u staklene boce **Nejonogeni:** uzorkovati u staklene boce	Ne konzervišu se
Ukupan azot	a. Dodati 1 mL c.c. H_2SO_4/L b. dodati 2 - 4 mL $CHCl_3$/L	
Ukupan fosfor	Određivati istog dana	Obično se ne konzervišu
Ukupne, rastvorene i nerastvorene materije	**Ukupne:** čuvati uzorak na 3 - 4 ^oC i određivati istog dana **Rastvorene i nerastvorene:** Određivati istog dana	Ne konzervišu se
Ukupni sumpor	Dodati 3 - 4g NaOH/L uzorka	
Ukus	Uzorkovati u polietilenske boce i određivati najkasnije posle 2 časa	Ne može se konzervirati
Živa	a. ne uzorkovati u staklenu bocu b. rastvor filtrirati i zakiseliti odmah Zbog rastvorene žive dodaje se 10 mL 10% H_2SO_4/L, a zbog suspendovane žive dodaje se količina kiseline do rezidualne	

Reference I

Ball Ph (2004). H_2O A Biography of Water. H_2O Biografija vode - Prevod na hrvatski jezik. Izvori:Zagreb.

Braun JJ, Viers J, Dupré B, Polvé M, Ndam J, Muller JP (1998). Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: the implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. Geochim Cosmochim Ac 62(2):273–99.

Dragišić V, Stevanović Z (1997). Opšta hidrogeologija. Rudarsko-geološki fakultet, Institut za hidrogeologiju, Beograd.

Kukučka M, Živanov Ž (1983). O konzervaciji uzoraka površinskih voda. Voda i sanitarna tehnika 13(2):31-7.

Martinac V (2007). Magnezijev oksid iz morske vode. Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet; Split.

Needham P (2008). Is water a mixure? Bridging the distinction between physical and chemical properties. Stud Hist Philos Sci 39:66-77.

Sharma M, Resta R, Car R (2007). Dipolar correlations and the dielectric permittivity of water. Phys Rev Lett 98(24):247401.

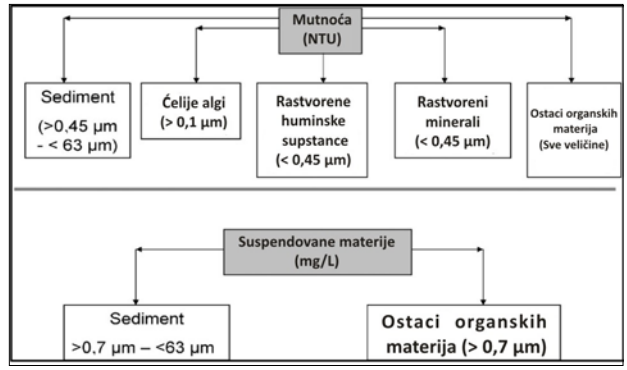
Viers J, Dupré B, Gaillardet J (2009) Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. Sci Total Environ 407(2):853-68.

Xu L, Li H, Liang X, Yao Y, Zhou L, Cui X (2012). Water quality parameters response to temperature change in small shallow lakes. Phys Chem Earth Pt A/B/C 47-48:128-34.

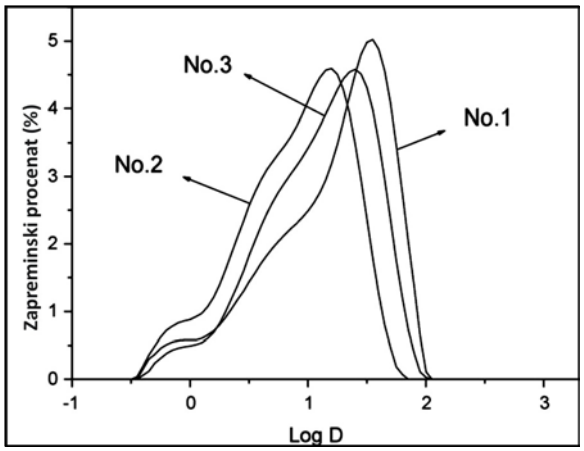
II Poglavlje - Suspendovane materije

Poslednjih pedeset godina efekti suspendovanih materija (*suspended solids* - SS) na ribe i vodeni svet su proučavani intenzivno širom sveta. U najnovije vreme je prihvaćeno da su SS ekstremno važan uzrok pogoršanja kvaliteta vode koji dovodi do estetskih problema, visoke cene tretmana vode, pada resursa ribarstva i ozbiljnih ekoloških degradacija vodenih životnih sredina. Zbog toga su vlade mnogih država, u saradnji sa telima za zaštitu životne sredine, postavile niz preporučljivih smernica za kvalitet vode i koncentracije SS u slatkovodnim sistemima. Međutim, ove referentne vrednosti su često pogrešne ili bazirane na osnovu mutnoće kao surogatne mere koncentracije SS. Adekvatnost preporučenih vrednosti kvaliteta vode se ocenjuju kao:
1) Velika promenljivost i neizvesnost u podacima dostupnim iz istraživanja koja opisuju efekte SS na vodene sredine;
2) Raznovrsnost okruženja za koje se očekuje da su ovi podaci povezani; i
3) Niz uslova isprobanih u ovim okruženjima.

Bilotta and Brazier (2008) predlažu da se oslanjanje isključivo na podatke o zamućenosti kao zameni za SS mora sprovoditi sa pažnjom, jer određivanje mutnoće uključuje i druge faktore, a ne samo koncentracije SS, kao i da na veličinu mutnoće utiču i veličine i oblici čestica SS. Pored toga, zamućenje je merenje samo jednog od mnogih štetnih efekata. U cilju da se poboljša razumevanje efekata SS na vodene organizme, posmatranje zamućenja visoke rezolucije trebalo bi da se dopuni direktnim merenjem SS, čak i kod nižih rezolucija zbog onečišćenja izvora. Navedeno će omogućiti da se podaci o mutnoći provere i kalibrišu prema SS, efektivno definišući korelaciju sadržaja SS i zamućenja, što će zauzvrat obezbediti jasniju sliku u smislu veličina čestica i hemijskog sastava. Na taj način, se obezbeđuju informacije o potpunijem shvatanju posmatranih varijabilnih efekata datih koncentracija SS u vodenim staništima. Dva predložena poboljšanja, kombinovana merenjima niskih rezolucija vodenih ekoloških statusa, unapredиće razumevanje efekata SS u vodenim okruženjima i uz detaljnije kvalifikacije vodenih okruženja, obezbediće specifične baze podataka vodene sredine za ostvarivanje efektivnih vodiča kvaliteta vode za SS. Na slici 1/II su prikazani različiti činioci koji utiču na mutnoću vode.



***Slika 1/II** - Šematski prikaz različitih komponenti koje su uključene pri merenju mutnoće (gore) i suspendovanih materija koje se određuju konvencionalnim metodama (dole)*



***Slika 2/II** - Raspodela suspendovanih materija po veličini iz izlivanja vode (No.1), izlivanja polimera (No.2), i izlivanja ASP (No.3)*

Koncentracija i veličina SS u tretiranoj proizvedenoj vodi izvan kriterijuma za injektiranje vode u naftno polje Daking, u Kini, podigla je zabrinutost u poslednjih nekoliko godina. SS u proizvedenoj vodi, polimeri i alkalni površinski aktivni polimeri (*alkali surfactant polymer* - ASP), iz naglo izlivene vode uspešno su razdvojeni i definisani u studiji koju su izradili *Shubo, et al. (2009)*. Upotrebljene su analitičke tehnike fluoresencije x zraka (*X-rays fluorescence* - XRF), fotoelektronske spektroskopije X-zraka (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS), Furije transformisane infracrvene spektroskopije (*Fourier transform infrared spectroscopy* - FTIR) i metoda zagrevanja. Rezultati određivanja pokazuju da su neka organska jedinjenja, osim sirove nafte, prisutna u uzorcima SS, a polikrilamid je pronađen u SS poreklom od polimera i ASP. Difrakcija X zraka (*X-ray diffraction* - XRD) pokazuje prisustvo nekih kristalnih neorganskih supstanci kao što su SiO_2, Fe_2O_3, Fe_3O_4 i $BaSO_4$ u uzorcima SS, a analize XPS pokazuju da je nekoliko jedinjenja gvožđa sa različitim valencama prisutno u tri uzorka SS. Preovladavajući prečnik tri uzorka SS je bio 22,89, 11,28 i 17,61 μm. Tri agregata su formirana od strane SS i naftne kapljice, kao i malih SS adsorbovanih na površini naftnih kapljica, gde su posmatrane pomoću mikroskopa, što ukazuje da SS mogu biti odstranjene sirovom naftom, pri čemu sirova nafta doprinosi određivanju SS vrednosti (slika 2/II).

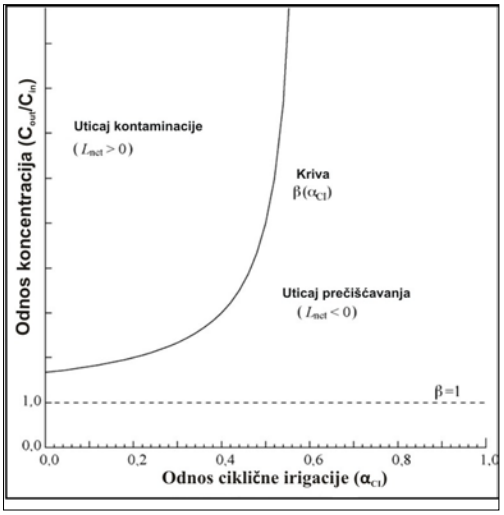
Smanjenje sadržaja suspendovanih materija, nutrijenata i opterećenja organske materije u dreniranoj vodi iz pirinčanih polja važno je pitanje za upravljanje kvalitetom vode u zatvorenim vodenim površinama Japana. *Hama, et al. (2010)* je procenio mogućnost cikličnog navodnjavanja da bi se smanjila količina suspendovanih materija iz pirinčanih polja. U 2006. i 2007. godini istražen je vodeni i maseni balans tokom perioda navodnjavanja u nižem pirinčanom polju u susedstvu jezera Biva (Biwa), najvećem jezeru u Japanu. Potvrđeno je da ciklično navodnjavanje smanjuje količine otpadnih voda tokom sezone zamućenih voda. Cikličnim navodnjavanjem je 118 kg/ha suspendovanih materija vraćeno pirinčanim poljima u 2006. godini i 199 kg/ha u 2007. godini. Efekti cikličnog navodnjavanja na neto količinu suspendovanih materija mogu se prikazati preko tri relacije:

1) Odnos koncentracija, koji predstavlja odnos koncentracija rastvorenih materija u drenažnoj vodi sa istim u jezerskoj vodi;

2) Odnos cikličnog navodnjavanja, koji predstavlja odnos zapremine ponovno upotrebljene vode sa vodom iz cikličnog navodnjavanja; i

3) Odnos viška navodnjavajuće vode, koji predstavlja odnos zapremine viška navodnjavajuće vode sa navodnjavajućom vodom.

4) Odnos cikličnog navodnjavanja i odnos viška vode navodnjavanje je u interakciji i pomoću njega se može odrediti efekat cikličnog navodnjavanja na mrežu suspendovanih materija. Istovremeno, povećanje količine cikličnog navodnjavanja i smanjenje količine viška vode za navodnjavanje maksimalno će povećati efekat prečišćavanja drenažne vode iz pirinčanih polja (slika 3/II). Srednja vrednost ukupnih suspendovanih materija (*total suspended solids* - TSS) u 135 vodenih akumulacija države Misuri u SAD-u, variraju od 1,2 do 47 mg/L. Isparljive SS (*volatile suspended solids* - VSS) i neisparljive SS (*Non-volatile* - NVSS) frakcije su bile u rasponu od 0,6 do 9,6 mg/L i 0,5 do 37 mg/L, respektivno. *Jones, et al. (2005)* su pronašli da procenat NVSS čini veću frakciju i opada tokom leta, a sadržaj VSS raste. Suspendovane materije (posebno VSS) su bile u korelaciji metrike trofičnog stanja jezera i pozitivno povezane sa proporcijom obradivog zemljišta preko sadržaja ugljenika (r = 0,69 - 0,74) u njihovim slivovima, u lošoj korelaciji sa šumskim pokrivačem (r = 0,54 do 0,56) i veoma slabo povezane sa prirodnim livadama (r < 0,31). Trofična metrika je po mišljenju *Karr, et al. (1986)*, *Cummins, et al. (1989)* i *Plafkin, et al. (1989)* surogat za kompleksne procese, kao što su trofične interakcije, produkcija i raspoloživost izvora hrane. Regresije koje povezuju procenat ugljenika sa visinom brane, što predstavlja morfometriju, i stopa ispiranja koja predstavlja hidrologiju, objašnjavaju približno 70% ukrštenih sistemskih varijacija u TSS i 67% u VSS. Rezidualna analiza pokazuje modele nepredviđenih suspendovanih materija u gradskim rezervoarima širom SAD-a. Efekti slivova na letnji sadržaj TSS u velikoj meri odražavaju unutrašnji rast planktona posredovan uticajem hranljivih materija, koji utiče na VSS preko direktnog sedimentnog inputa, koji utiče na NVSS.



Slika 3/II *- Uticaj cikličnog navodnjavanja na neto doprinos suspendovanih materija (L_{net}) kao funkcija odnosa cikličnog navodnjavanja*

Violintzis, et al. (2009) su izradili integrisanu studiju o pojavi glavnih, manje zastupljenih, i elemenata u tragovima u priobalnom području Solunskog zaliva (*Thermaikos*) u Grčkoj. Tokom 2005-2006. godine ispitivan je elementarni sastav morskih sedimenata i suspendovanih čestica iz zaliva, kao i sastav suspendovanih čestica iz različitih kopnenih voda, odnosno iz tri reke i četiri potoka, kao i četiri tipa otpadnih voda komunalnog i industrijskog porekla koje se ulivaju u zaliv. Određen je elementarni sastav i karakteristike čestica iz ispitivanih tipova vode. Status zagađenja morskih sedimenata je procenjen korištenjem faktora obogaćenja i lokalnih smernica kvaliteta sedimenta (*Sediment Quality Guidelines*), kao što su uticaj ulaznog nivoa

(*treshold effect level*) i verovatni uticaj ulazne koncentracije (*probable effect level*). Takođe, po rezultatima koje su dobili *O'Connor (2004)*, bitne smernice su i niski ili srednji kontinualni nivoi koncentracija hemijskih supstanci u sedimentima koji značajno utiču na njihovu toksičnost – *effects range low* i *effects range median*. Pronađeno je da Zn, Cu, Pb, As i Ag imaju značajan doprinos poreklom od antropogenih izvora. Mesta locirana na severnom delu zaliva izložena su većim indeksima zagađenja i mogu se smatrati srednje visokim prioritetom. Upotrebljena je analiza glavnih komponenti da se pronađu faktori koji utiču na sastav sedimenata i suspendovanih materija i rasvetljene su sličnosti i razlike u elementarnim profilima između različitih tipova vode.

Novi trend u proučavanju količine suspendovanih materija su i razni statistički proračuni. *Altunkaynak and Wang (2011)* su razvili ekspertski sistem povezanih modela koristeći statističke koncepte Geno-Kalman filtriranja (*Geno-Kalman Filtering* - GKF) i varijabilne logike da se predvide koncentracije ukupnih suspendovanih čestica inputom brzine vetra na lokacijama *Cat Point* i *Dry Bar* u zalivu *Apalachicila* u SAD-u. Korišćeni su podaci TSS i brzine vetra zabeleženi od 1. juna 2005. godine do 30. jula 2005. godine za modelovanje u studiji. Skup podataka za razvoj modela je podeljen u dva dela. Podaci iz juna su odabrani za kalibraciju, a oni iz jula za verifikaciju modela. Predviđene koncentracije TSS iz Geno-Kalman filtriranja i varijabilni logički modeli su upoređeni sa onim iz hidrodinamičkog modela i podataka izmerenih prema *Liu and Huang (2009)*. Predstavljene su statističke vrednosti u smislu srednje greške kvadrata (*mean squared error* - MSE), koeficijenta efikasnosti (*coefficient of efficiency*) i parametra kvadrata *hi* (χ^2) između posmatranih podataka i predviđenih rezultata za procenu učinka svakog modela. Primećeno je da su oba modela, i hidrodinamički i model Geno-Kalman filtracije, sposobni za predviđanje koncentracije TSS sa trendom dinamičke varijacije. Takođe, varijabilna logika i filtracioni model Geno-Kalman premašuju hidrodinamički model. Geno-Kalman filtracioni model se pokazao kao relevantan da ponudi najpreciznije rezultate na ispitivanim lokacijama. Varijabilni logički model ima tendenciju da predvidi koncentracije TSS.

Pronalaženje zajedničkih skupova promenljivih karakteristika padavina, da bi se objasnile koncentracije suspendovanih materija u oticajima i tipičnim gradskim nepropusnim površinama, znatno se primenjuju u planiranju padavina. *Brodie and Dunn (2010)* su opisali statistički proces za identifikaciju ključne promenljive finih čestica (suspendovane čestice veličine < 500 μm) srednjih koncentracija, izmerenih na putu, parkingu i krovnim površinama lociranim u mestu Tuvumba (*Toowoomba*) u Australiji. Dominantne promenljive za sve površine su bile količina padavina i maksimum šestominutnog inteziteta padavina. Trajanje oluje, definisano kao vremenski period kada intezitet padavine dostigne 0,25 mm/h, i kiša kao prethodnik oluje bili su važni predskazivači, ali manje dominantni. Regresioni model opremljen za koncentracije finih čestica na svim površinama bio je proporcionalan visini padavina podignutih do negativne sile i najvećeg šestominutnog intenziteta padavine koji raste do pozitivne sile, pri čemu proporcionalne konstante variraju u zavisnosti od tipa površine. Oblici ovog zajedničkog modela imaju fizičku osnovu i analogne su jednačini

modifikovanog gubitka zemljišta, široko upotrebljavane za procenu zemljišnog gubitka za neurbane sredine.

Informacije o fluksevima suspendovanih sedimenata malih reka do obalnih područja su retke, što je izraženo za Iberijske reke. Poboljšanju ovih informacija doprineli su *Prego, et al. (2008)* koji su analizirali vezu između rečnih pražnjenja i ukupnih suspendovanih materija za 26 glavnih španskih reka, koristeći podatke iz 22-godišnjeg monitoringa od strane mreže COCA i kvantifikovali su flukseve materijalnih čestica do obala Biskajskog zaliva (*Biscay bay*). Španski rečni sistem, koji čini sliv površine 20.333 km^2, može se smatrati kvazi-homogenim rečnim sistemom sa prosečnim pražnjenjem od 561 m^3/s i prosečnim opterećenjem TSS od 35 kg/s, i rekama koje pokazuju sličan prosečni prinos od 56 t/km god. Prosečan udeo TSS je $1,2 \pm 0,2x10^9$ kg/god. Ovaj fluks sedimenta prema moru je raspršen duž cele obale severnog dela Pirinejskog poluostrva i prilično je skroman, sa 25% učešća od ukupnog, u poređenju sa količinom iz francuskih reka do Biskajskog zaliva. Količine TSS u španskim rekama ukazuju da su slične svetskim planinskim rekama i onima iz drugih delova severne Evrope prema *Milliman and Syvistki (1992)* i *Miliman (2001)*. Iako je njihov fluks TSS praktično zanemarljiv (13.000 puta manji) kada se uporedi sa svetskim prosečnim fluksom, oni obezbeđuju dobar primer uloge malih atlantskih umerenih reka.

Minaberry and Gordillo (2007) su određivali afinitet vode prema vezivanju kadmijuma u višim delovima estuara Rio de la Plata[1] tokom trogodišnjeg perioda. Uzorci su prikupljeni u različitim hidrodinamičkim uslovima. Kompleksirajući kapacitet je određen striping voltmetrijom sa pravougaonim impulsima (s*quare wave anodic stripping voltammetry* - SWASV). Podaci titracione krive su analizirani korišćenjem multivarijabilne regresije. Suspendovane čestice materije (*suspended particulate matter* - SPM) su identifikovane XR difrakcijom i primenom tehnike FTIR. Ove analize pokazuju da su glavne komponente SPM u stvari gline (ilit[2], montmorilonit[3] i hlorit[4]). Istraživanja su primenjena na netretirane, filtrirane i centrifugalne frakcije svakog

[1] **Rio de la Plata** je najveći estuar na svetu koji nastaje spajanjem ušća reka Parana i Urugvaj u Atlantski okean. Rio de la Plata predstavlja granicu između Argentine i Urugvaja. Površina estuara iznosi 35.000 km², dužina 320 km, a širina od 80 do 220 km. Estuar Rio de la Plata je relativno plitak, od 2 do 8 metara, što objašnjava veliku količinu materijala koji nanose obe reke. Površina sliva iznosi oko 3.200.000 km². Prvi Evropljanin koji je otkrio Rio de la Platu bio je Huan Dijaz de Solis, između 1515. i 1516. godine, ali je ime dao Magelan 1519. godine. Na Rio de la Plati se nalaze sledeći gradovi Buenos Ajres, Montevideo i La Plata.

[2] Mineral **ilit** je vrsta neekspandirajuće gline koju čine više tankih slojeva alumo silikata. Struktura ilita su naizmenični tetraedarsko-okatedarsko-tetraedarski slojevi. Prostor između slojeva je uglavnom popunjen slabo hidratisanim katjonima kalijuma koji je odgovoran za odsustvo ekspandiranja mase ilita. Formula ilita se može izraziti na sledeći način: $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$.

[3] **Montmorilonit** je vrlo mek silikatni mineral koji se najčešće nalazi u mikroskopskim kristalima koji formiraju glinu. Ova vrsta gline je glavni konstituent vulkanskog pepela. Sadržaj vode u montmorilonitu je promenljiv i povećava zapreminu pri adsorpciji vode. Po hemijskom sastavu ova glina je hidratisani Na-Ca-Al-Mg-silikat hidroksid, odnosno $(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$.

[4] **Hloriti** su zajedničko ime za nekoliko minerala koji sačinjavaju glinu. Opšta formula hlorita je (Fe, Mg, Al)6(Si, Al)4O10(OH)8. Ova formula je generalizovana za mnoge zajedničke predstavnike ove grupe minerala. Hloriti su najčešće zelene boje i kristališu u monokliničkom simetričnom sistemu.

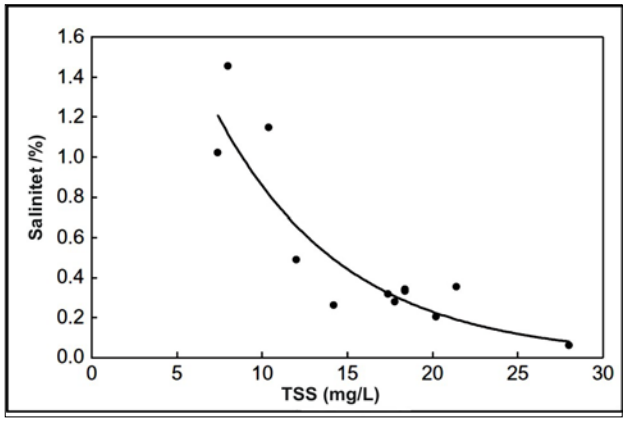
uzorka pri pH koji je kao kod prirodnih voda i pri pH od 1. Rezultati pokazuju da je udeo organskih materija u ukupnom kompleksirajućem kapacitetu zanemarljiv kada se uporedi sa SPM. Na neutralnim pH vrednostima, kompleksirajući kapacitet filtriranih i netretiranih frakcija može se opisati razmatranjem dva tipa vezujućih mesta. Povezane uslovno vezujuće konstante su nezavisne od koncentracije suspendovane materije. Ovi prosečni logaritmi su oko 6,5 i oko 4,4. Ukupne koncentracije vezujućih mesta (S_T) su u mikromolarnom opsegu, što je oko tri reda veličina veće nego one objavljene za većinu ispitivanih estuara. Razlika se objašnjava na osnovu velike količine SPM. Hidrodinamički uslovi proizvode promene u koncentracijama i sastavu SPM. Pri pH 1 uzorci i dalje izražavaju značajan kompleksirajući kapacitet sa samo jednim vezujućim mestom, sa log K^{cond} oko 5,4. Ove razlike mogu biti pripisane površinskim modifikacijama koje se odigravaju pri veoma niskim pH vrednostima.

Hu, et al. (2011) su upotrebili fizički i sediment transportni model da bi se proučio maseni fluks količine vode i suspendovanih sedimenata u delti Biserne reke (*Pearl*[5]) - PRD. Ispitivani zajednički model obuhvata mrežu Biserne reke, ušće-estuar Biserne reke - PRE, i obližnje obalne vode u jednom sveobuhvatnom model sistemu. Rezultati ukazuju da rečna mreža i PRE imaju izražene vremenske i prostorne promene u fluksevima vode i sedimenata, u hidrodinamičkim karakteristikama i u modelima prirodnog taloženja sedimenta. U rečnoj mreži, rečni fluks vode i suspendovani sedimenti dominiraju Zapadnom rekom, koja ih odvodi do PRE, što je definisano kao fluks rečnog ušća, koji primarno doprinosi kanalskom sistemu *Modaomen*. Rečni ispusti, definisani kao mesta uliva reke u veće rečno korito, veoma su osetljivi na glavne pritoke u smislu vodenih i sedimentnih flukseva, otkrivajuće bliske sprege između uzvodnih i nizvodnih graničnih linija. Većina godišnjih rečnih i estuarskih flukseva suspendovanih sedimenata je 94%, odnosno 87%, respektivno. Premda se vodeni i sedimentni transport odvija uglavnom preko rečnog pražnjenja, plima i oseka, takođe, mogu biti važan faktor, naročito u regulisanju struktura sezonskih depozita u mreži reke, kao što je stvaranje depozita u vlažnoj sezoni i erozije u suvoj sezoni. Različiti tipovi fizičkog uticaja u PRE, uključujući rečno pražnjenje, monsunske vetrove, plimu i oseku, priobalne struje i gravitacione cirkulacije povezane gustinom gradijenta, odvijaju se usaglašeno da bi se kotrolisao vodeni i sedimentni transport u estuaru. Većina okeanskih flukseva vode i suspendovanih sedimenata koji ulaze u Istočno kinesko more (*South China Sea*) zauzimaju mesto u suvoj sezoni i, pre svega, prenose se snažnim zapadnim priobalnim strujama. PRE je sedimentni sistem

[5] **Biserna reka** (eng. *Pearl river,* kineski: *珠江),* poznata još kao reka *Guangdong* ili kao reka *Kanton,* predstavlja ekstenzivni rečni sistem u južnoj Kini. Naziv Biserna reka se obično koristi kao naziv sliva koji se odnosi na razvođa Zapadne, Severne i Istočne reke, njenih pritoka koje su objedinjene u zajedničku deltu - PRD. Ovaj rečni sistem, čiji je tok 2.400 km, po dužini je treći u Kini, posle reke Jangce i Žute reke, a drugi, iza reke Jangce, po zapremini vode. Rečni basen Biserne reke sa prostorom od 409.480 km^2 drenira najveći deo južnih i jugozapadnih provincija Kine, kao i površinu severoistočnog Vijetnama. Naziv reke potiče od sedefasto obojenih školjki koje nastanjuju rečno dno u delu reke koji prolazi kroz grad *Guangzhou*.

okarakterisan složenim depozitnim strukturama u prostoru i vremenu. Identifikovano je nekoliko depozitnih obrazaca i povezanih vodećih mehanizama. Lepezasta depoziciona zona, najintezivniji depozicioni pojas u PRE, pronađen je u spoljašnosti zaliva *Modaomen*, gde je uočena hipoksija, odnosno nedovoljno prisustvo kiseonika. Navedena istraživanja obezbeđuje osnovu za kasnija istraživanja kvaliteta vode u PRD, uključujući istraživanje hipoksije, eutrofikacije i maksimalne zamućenosti.

Poslednjih nekoliko godina proučava se prodiranje morske vode u Bisernu reku, jer utiče na kvalitet pijaće vode i izaziva ozbiljne probleme u industrijskoj i poljoprivrednoj proizvodnji. *Fang, et al. (2010)* su *in situ*[6] u kanalu *Modaomen*, ispitivali značajne odnose između stepena refleksije na 549 nm i koncentracije TSS. Pored toga, pronađena je dobra linearna korelacija između sadržaja TSS i površinskog saliniteta od R = 0,7 pri salinitetu od 1,46%. Rezultati ukazuju na to da TSSs imaju tendenciju da dominiraju rastvorenom i dispergovanom organskom materijom. Korelacija između apsorpcije žutih supstanci na 440 nm i refleksije vode, ukazuje da je refleksija u plavo-zelenoj oblasti obrnuto proporcionalna prema merenju na 440 nm. Odnosno, maksimalna korelacija je dobijena na 548 nm sa koeficijentom regresije od 0,8207. Dodatno, određena zavisnost između merenja na 440 nm i TSS, takođe, ukazuje da je koncentracija TSS proporcionalna apsorbanciji na 440 nm (R = 0,75). Na ovaj način je dobijena mogućnost razvijanja nove metode za određivanje površinskog saliniteta preko daljinskog očitavanja kolor fotografija dela okeana. Ovaj novi pristup je primenjen za određivanje koncentracija TSS i sanliniteta u kanalu *Modaomen*, delu PRE. Mape koncentracija TSS i saliniteta su izvedene iz izvora *Advanced Land Imager* dobijene sa satelita agencije NASA (*Earth Observing-1*), na bazi poluempirijskih odnosa u studiji. Pored toga, poređenje između sinhronizacije *in situ* proučavanih podataka i onih dobijenih sa satelitskih slika, ukazuje da su empirijski odnosi značajni i dovoljno moćni za mapiranje koncentracija TSS i saliniteta u PRE. Novi pristup ovih istraživanja može proceniti promene saliniteta u kompleksnoj mreži brojnih rečnih pritoka i kanala u PRE, kao i mapirati koncentracije TSS i salinitet (slika 4/II) u bilo koje vreme pomoću pogodnog daljinskog očitavanja slika, što unapređuje mogućnosti praćenja intruzije mora. Novi model je razvijen na bazi istovremenih *in situ* spektralnih i podataka TSS koji rezultuje boljom primenljivošću modela za visoko spektralno daljinsko stvaranje slika sa visoko očekivanom tačnošću. Nadalje, za razliku od

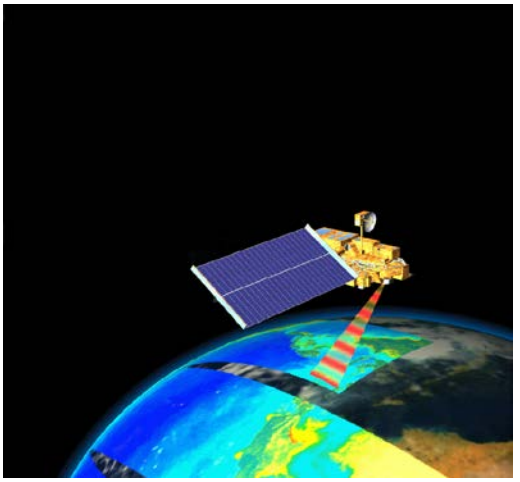


***Slika 4/II** - Odnos između saliniteta (‰) i koncentracija (mg/L)*

[6] U biologiji, **in situ** znači ispitati pojavu tačno na mestu njenog dešavanja.

uobičajenih primenjenih pristupa u ušćima ili morima, validnost podataka ovog modela je u potpunosti sinhronizovana podacima sa slika, što donosi korist većem razumevanju spektralnih karakteristika TSS, posebno u rečnom sistemu. Novi pristup, takođe, može pomoći razumevanju mehanizma dinamike priobalne slane vode radi obezbeđivanja podnošljivog uticaja morske intruzije prema ekologiji obale, poljoprivrede, industrije i naselja.

Tradicionalna merenja koncentracija suspendovanog sedimenta (*suspended sediment concentration* - SSC) preko *in situ* uzorkovanja su skupa i treba vremena za njihovo obavljanje. Uz to, ove metode ne mogu obezbediti kontinuirane evidencije SSC. Iako se daljinska detekcija koristi za procenu SSC, malo istraživanja je izvedeno na unutrašnjim rekama, posebno za visoko mutnu reku kao što je Jangce. Prethodne studije su predložile *Landsat TM/ETM+ Band 4* kao spektralni indikator SSC za Jangce, ali njegova ograničenja vremenske rezolucije su nedovoljna za istraživanje dinamičkih promena sedimenta. *Wang and Lu (2010)* su razvili metodu procene SSC reke Jangce u gradu Đuđang (*Jiujiang*), koristeći vremenske serije satelitskih podataka visoko vremenske rezolucije *Terra MODIS* (slika 5/II). Pronađeno je da razlika u refleksiji vode između grupe 2 i grupe 5 treba da obezbedi relativno precizne procene SSC, čak i kad su nepoznati *in situ* atmosferski uslovi. Posle unakrsne validacije, srednja apsolutna relativna greška i relativna srednja greška kvadrata su bile relativno niske (25,5% i 36,5%, respektivno). Ova empirijska veza je bila uspešna pri primenjivanju za procenu SSC u oblasti Datong, nižem delu reke Jangce, iako su vrednosti SSC generalno potcenjene. Istraživanje sugeriše da se *Terra MODIS* može koristiti za procenu SSC u veoma zamućenim rekama, iako se neki važni faktori uticaja i dalje proučavaju da bi se poboljšala tačnost procene SSC.



***Slika 5/II** - Izgled satelita Terra MODIS*
Izvor: http://oceanmotion.org/guides/fd_3/fd_student_3.htm

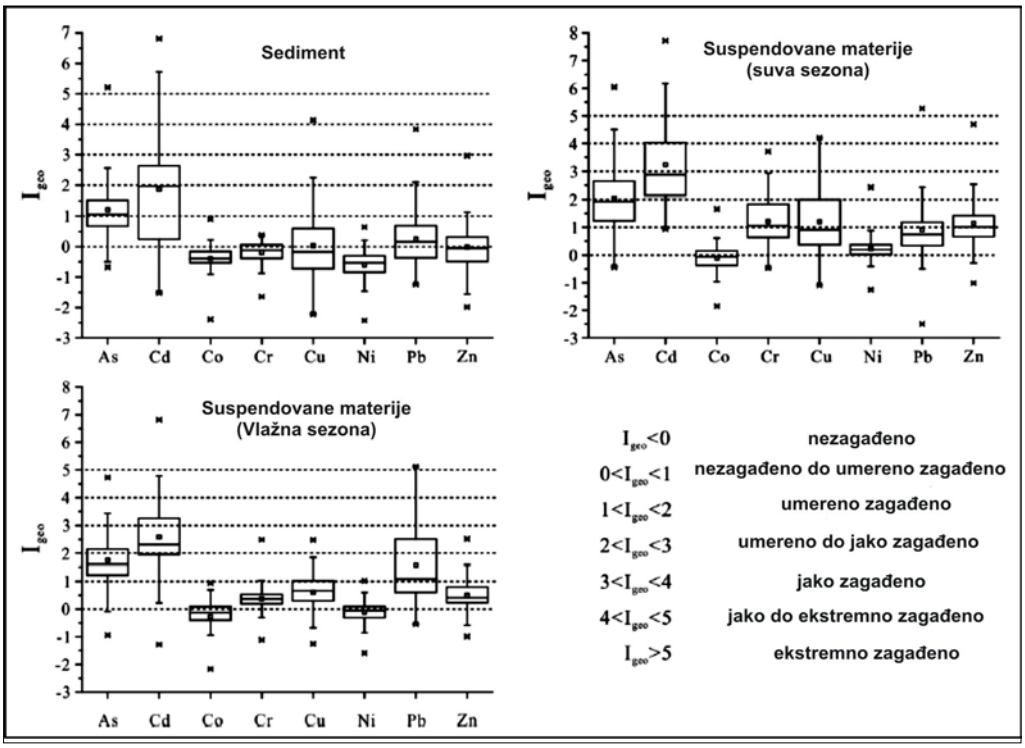
Menadžerima kvaliteta vode koji žele informacije o vremenskim i prostornim varijacijama koncentracija zagađivača i magnituda sliva, kao i količinama sedimenata korita u zalivu San Francisko (*San Francisco Bay* - SFB) u SAD-u, svojim istraživanjem doprinos su dali *Schoellhamer, et al. (2007).* Da bi pomogli u pribavljanju tih informacija, Regionalni monitoring program (RMP) za praćenje supstanci u estuaru San Francisko koristi prednosti udruživanja mnogih zagađivača sa česticama sedimenta tako što kontinualno meri koncentracije suspendovanog sedimenta, koji je precizan, jeftiniji i lakši surogat merenja za nekoliko praćenih metala i organskih zagađivača. Kontinualne vremenske serije SSC su prikupljene sa nekoliko mesta u zalivu. Iako su prisutne poludnevne i dnevne fluktuacije plime, većina varijacija SSC se javlja u dvonedeljnim, mesečnim i polugodišnjim plimskim skalama. Posmatran je

sezonski ciklus priliva sedimenta, resuspenzija vetar-talasi i izdvajanje finog sedimenta. SSC, samim tim i zagađivači povezani sa sedimentom, imaju tendenciju da budu veći u plićim vodama i kopnenim krajevima zaliva, kao i na nekoliko lokaliteta u estuaru koji su maksimalno zamućeni. Iako je spoznaja transporta sedimenta poboljšana u prvih deset godina odvijanja RMP, određivanje jednostavnog masenog budžeta sedimenta ili povezanih zagađivača je neizvesno u pogledu flukseva sedimenta na granicama, promenama u skladištenju sedimenta korita i prigodnim tehnikama modeliranja. Ipak, upravljanje zagađivačima povezanih sa sedimentima, znatno je poboljšano. Bolje razumevanje sedimenta i zagađivača povezanih sa sedimentom u zalivu je od velikog interesa za procenu vrednosti kontrole preduzetih radnji i potreba za dodatnim kontrolama.

Uloga prirodnih koloida u biogeohemijskom ciklusu, definisanje vrsta čestica, transport i biodostupnost praćenih zagađivača kao što su tragovi metala, dugo je bila prepoznatljiva, što je podstaklo interesovanje za prirodnim koloidima u sistemima životne sredine. Istraživanja ovakvog dinamičkog sistema pokazala su se kao složena. Novi stepen složenosti je dodat u skorije vreme otkrićem nanotehnologije, što je dovelo do oslobađanja nanočestica (*nanoparticles* - NP) u sistem životnog okruženja. Nanočestice upotrebljene u nanotehnologiji imaju slična ponašanja kao prirodni koloidi, ali se mogu smatrati kao dodatni zagađivači i mogu biti biodostupni i toksični za životnu sredinu samih organizama. *Baalousha, et al. (2011)* su proučavali definicije prirodnih koloida i proizvedenih NP, kao i njihova preklapanja. Glavni tipovi ove dve vrste koloida, kao i suštinska svojstva svakog, detaljno su prodiskutovani. Razmatrani su mehanizmi i interakcije prirodnih koloida, praćeni diskusijama o potencijalnim mehanizmima i interakcijama proizvedenih NP u okruženju i lekcijama iz literature o prirodnim koloidima.
Song, et al. (2010) su ispitivali prostorne i vremenske promene kontaminacije elementima As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u sedimentu i suspendovanim česticama tokom suvih i poplavnih sezona na 75 lokacija širom basena reke Jangce[7]. Najveći udeo vrednosti i u sedimentu i u suspendovanim česticama reke imali su As i Cd. U glavne analize komponenti *Varimax* rotacijom (promena koordinata korišćenih u glavnoj analizi komponenti i faktor analizi koja maksimizuje zbir odstupanja kvadratnih ulaza), uključeni su i rudnici *Panzhihua* i *Nanling* kao najvažniji izvori zagađenja metalima reke Jangce. Region jezera *Poyang* je veoma zagađen teškim metalima i izraženo obogaćen teškim metalima u sedimentu i suspendovanim česticama poreklom od glavnog kanala i pritoka koje se pojavljuju u poplavnim sezonama. Erozije pritoka se povećavaju i kontaminacioni nivoi teških metala u pritokama su veći nego u glavnom kanalu. Na slici 6/II je prikazan dijagram indeksa geoakumulacije teških metala u sedimentima.

[7] Reka **Jangce** (*Yangtze* ili *Chang Jiang*) je najduža reka u Aziji i treća po dužini u svetu. Ova reka teče 6.418 km od glečera Tibeta kroz jugozapadnu, centralnu i istočnu Kinu, pre uliva u Istočno kinesko more kod Šangaja. Reka Jangce drenira jednu petinu teritorije Narodne republike Kine, na kojoj je nastanjena trećina populacije.

Da bi se istražili faktori koji regulišu sezonske varijacije TSS i njihove dve frakcije u džinovskoj razgranatoj akumulaciji koju čine tri rezervoara u klisuri *Three Gorges Reservoir of China* (TGR) u subtropskom monsunskom regionu, suspendovane čestice,



Slika 6/II *- Box dijagram indeksa geoakumulacije (I_{geo}) teških metala u sedimentima i suspendovanim česticama reke Jangce*

hlorofil *a* (*Chl a*) kao surogat za jezerske interne procese i vreme boravka vode (indeks hidrološkog ispiranja) su proučavali *Xu, et al. (2009)* u intervalu od avgusta 2005. godine do jula 2006. godine. TSS su izmerene u granicama od 0,6 do 200,3 mg/L i od 0,6 do 78 mg/L, uglavnom u matici i u tipičnom zalivu-akumulaciji TGR pod nazivom *Xiangxi*. TSS su pokazivale tipično sezonski obrazac uglavnom, pre nego TGR u zalivu *Xiangxi*. Frakcije neisparljivih suspendovanih materija su često dominantne u matici u odnosu na zaliv *Xiangxi*, naročito tokom plavnih sezona. Regresione analize su pokazale da se 87,6% i 89,8% sezonskih varijacija u TSS i NVSS u matici, objašnjavaju vremenom boravka vode. Nasuprot tome, suspendovane materije, a naročito isparljive suspendovane materije zaliva *Xiangxi,* pokazuju značajnu korelaciju sa biomasom algi i nemaju veze sa hidrološkim parametrima. To ukazuje da je zaliv *Xiangxi* više autohtoni sistem od matice TGR gde egzogeni uticaji imaju više određujućih faktora.

Marttila and Kløve (2010) su proučavali dinamiku erozije i transporta suspendovanih materija u isušenim tresetnim šumama, u sezoni otvorenih voda od aprila do novembra, tri godine uzastopno. Kontinualno je posmatrano odlivanje materijala i suspendovane materije, a osobine sedimenta razmatrane u pojedinačnim uzorcima.

Dinamika transporta sedimenta proučavana je korišćenjem statističkih metoda i prikazana je kao histereza, trajanje i efektivno odlivanje. Realizovane su krive rejtinga sedimenta za prosečne dnevne podatke za mesec ili ukupnu sezonu da bi se istražio empirijski sedimentni prinos predviđenog modela. Za model pražnjenja odlivanjem u proučavanom razvođu bili su dominantni maksimalni oticaji koji se pojavljuju posle topljenja snega ili intezivnih padavina. Promene u koncentracijama suspendovanog sedimenta su povezane fluktuacijama pražnjenja. Transport sedimenta značajno varira tokom proučavanih meseci i godina, uključujući organski sediment koji igra važnu ulogu. Istraživanja pokazuju procese transporta sedimenta i otkriva mehamizme koji se odigravaju u šumskim tresetnim oblastima. Ovo uključuje skladištenje sedimenta u oluji, kolaps nasipa i ulogu stope maksimalnog oticaja na eroziju u vršnim protočnim veličinama. Dostupnost sedimenata u mreži drenažnih kanala, takođe, igra veliku ulogu u eroziji i SSC. Rezultati pokazuju da letnje oticanje vode može biti dominantan element koji kontroliše godišnje prinose sedimenta, što je delimično u suprotnosti sa prethodnim studijama o isušenim zemljištima gde se prolećno topljenje snega nalazi kao dominantan element. Predviđanje prinosa sedimenta sa empirijskom krivom stope procene transporta sedimenta dalo je dobru regresiju za neke podatke, ali jednostavni regresioni modeli nisu bili adekvatni da se obezbede tačne godišnje prognoze.

Chua, et al. (2009) su prikazali rezultate istraživanja koji karakterišu hranljive i suspendovane materije sadržane u vodi u slivu Kranji, u Singapuru. Proučavani su uzorci atmosferske vode koji su prikupljeni sa četiri lokacije i analizirano je jedanaest parametara: ukupni organski ugljenik (*total organic carbon* - TOC), rastvoreni organski ugljenik (*dissolved organic carbon* - DOC), ukupni azot, ukupni rastvoreni azot (*total dissolved nitrogen* - TDN), NH_4^+, NO_2^- + NO_3^- (NO_x), TP, ukupni rastvoreni fosfor (*total dissolved phosphorus* - TDP), organski fosfor (*organic phosphorus* - OP), SiO_2 i TSS. Atmosferske vode su uzorkovane iz slivova sa različitim proporcijama ruralnog i urbanog korišćenja zemljišta, uključujući i pošumljene teritorije, sa zelenih površina, poljoprivrednih, stambenih i komercijalnih površina. Pojedinačne srednje koncentracije (*event mean concentrations* - EMC) nutrijenata i TSS sa uzorkivačkih stanica koje imaju velika poljoprivredna zemljišta i koriste uzvodno, imaju veće vrednosti. Upoređivanje EMC po mestu uzorkovanja (*Site* EMC - SMC) sa objavljenim podacima pokazuju da su SMC nutrijenata i TSS generalno veći nego SMC iz šumovitih područja, ali niži nego objavljeni SMC za urbana područja. Pozitivne korelacije (< 5%) pronađene su između količine i trenutnog protoka na lokacijama koje su najviše pod uticajem urbanih i poljoprivrednih aktivnosti. Korelacije količina i varijabli padavina su bile manje izražene. EMC je pokazao manju korelaciju sa padavinama i varijablama protoka u odnosu na količine zagađivača. Za razliku od količine, ne postoji konzistentan obrazac koji povezuje EMC sa bilo kojim određenim olujnim ili protočnim varijablama u bilo kom slivu. Na kraju, pozitivne korelacije su dobijene između oblika čestica azota i fosfora, kao i TSS.

Dinamika priobalnih laguna i zaliva okarakterisana je kao delikatan balans između bioloških i fizičkih procesa, kao i da shvatanje i praćenje takvog procesa zahteva opservacije preko široke lepeze vremenskih i prostornih skala. Tehnike daljinske

detekcije u ovom kontekstu imaju velike prednosti i potencijalno omogućavaju prevazilaženje prostornih ograničenja tradicionalnih posmatranja *in situ*, obezbeđujući nove mogućnosti za bolje razumevanje relevantnih biogeomorfoloških procesa i za kalibraciju i validaciju prostrorno distribuiranih hidrodinamičkih i transportnih modela. Daljinska detekcija koncentracija suspendovanih čestica materije u plitkim vodama, mora prevazići neke poteškoće povezane sa:

1) Uticajem refleksije dna, koja može da ometa precizno pronalaženje;
2) Neophodnosti tačnog saznanja o optičkim svojstvima suspendovane materije; i
3) Važnošću procene neizvesnosti u vezi sa datim procenama.

Volpe, et al. (2011) su prikazali metodu za procenu koncentracija SPM u zalivskoj vodi upotrebom pojednostavljenih transfernih modela zračenja. Korišćena je kalibraciono-validaciona metoda bazirana na unakrsnoj validaciji i *bootstrap* tehnika da bi se obezbedila statistička zvučna determinacija parametara modela i procena neizvesnosti izazvane od strane njihovih netačnih determinacija, kao i nesigurnog poznavanja refleksije sedimenta dna. Model je primenjen u Venecijanskoj laguni, u Italiji, korišćenjem opservacije iz mreže senzora zamućenosti i iz nekoliko multispektralnih satelitskih senzora (LANDSAT, ASTER i ALOS AVNIR). *Bootstrap* i procedure unakrsne validacije pokazale su skladne procene koncentracija SPM koje mogu biti vraćene iz satelita za daljinsku detekciju, pod uslovom da je dostupno dovoljno *in situ* pratećih informacija za odgovarajuću kalibraciju. Kvantifikacija procene neizvesnosti pokazuje da su povratni podaci, dobijeni od daljinske detekcije, tačni i ponovljivi. Napravljene koncentracione mape SPM pokazuju opštu povezanost sa poznatim karakteristikama u Venecijanskoj laguni i, zajedno sa odgovarajućim biološkim informacijama, ukazuju na ulogu koju igra vegetacija bentosa u stabilizaciji sedimenta dna.

Silicijumski izotopski sastav rastvorenog silicijuma i suspendovanih čestica su *Ding, et al. (2011)* sistemski istražili u vodenim uzorcima iz matice Žute reke (*Yellow river*[8]) i četiri velike pritoke. Sadržaj SPM u Žutoj reci varira od 1,4 do 38.560 mg/L, sa prosekom od 3.568 mg/L, a δ^{30}Si suspendovane materije ($\delta^{30}Si_{SPM}$) varira od 0,3‰ do – 0,4‰, sa prosekom − 0,02‰. Glavni faktor koji utiče na sadržaj SPM i vrednosti $\delta^{30}Si_{SPM}$ u ispitivanoj reci su minerološke, hemijske i izotopske karakteristike sedimenta iz lesnog platoa, kombinacija klime i protok pražnjenja reke. Glavni joni u ispitivanoj vodi su bili Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-, SO_4^{2-} i Cl^-. Visoka koncentracija soli je primećena u uzorcima srednjeg i nižeg toka, verovatno kao posledica efekata evaporacije i navodnjavanja zbog Na^+, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, a koncentracije K^+ su bile u korelaciji sa koncentracijama Cl^-. Koncentracije rastvorenog Si (*dissolved Si* - D_{Si}) su bile povećane nizvodno, varirajući od 0,016 do 0,323 mmol/L. δ^{30}Si rastvorenog Si

[8] **Žuta reka** (*Yellow River* ili *Huang He*) je, posle reke Jangce, druga po dužini reka u Kini i šesta po dužini u svetu, dužine toka 5.464 km i površine sliva 742.443 km². Izvire u planinama *Bazan Har*, u provinciji *Qinghai* u zapadnoj Kini i protiče kroz devet provincija. Uliva se u Bohajsko more koje je deo Žutog mora.

($\delta^{30}Si_{Diss}$) variraju od 0,4‰ do 2,5‰, sa prosekom 1,28‰. Glavni procesi koji kontrolišu D_{si} i $\delta^{30}Si_{Diss}$ Žute reke su:

1) Raspadanje silikatnih stena;
2) Formiranje fitolita (*phytolith*[9]) u biljkama;
3) Evaporacija vode i dodatak meteorskih voda u rečni sistem, koji utiču samo na koncentraciju;
4) Adsorpcija i desorpcija rastvorene monosilikatne kiselina na gvoždje oksidu; i
5) Raspadanje fitolita u zemljištu.

D_{si} i vrednosti $\delta^{30}Si_{Diss}$ globalnih reka variraju prostorno i vremenski kao odgovor na klimatske promene, hemijski vremenski intenzitet i biološke aktivnosti. Umereno pozitivne $\delta^{30}Si_{Diss}$ vrednosti posmatrane u ispitivanoj reci mogu se pripisati većim vrednostima hemijskih vremenskih i bioloških aktivnosti koje su posmatrane u ovom slivu u poređenju sa onim iz drugih proučavanih slivova, osim reke Jangce.

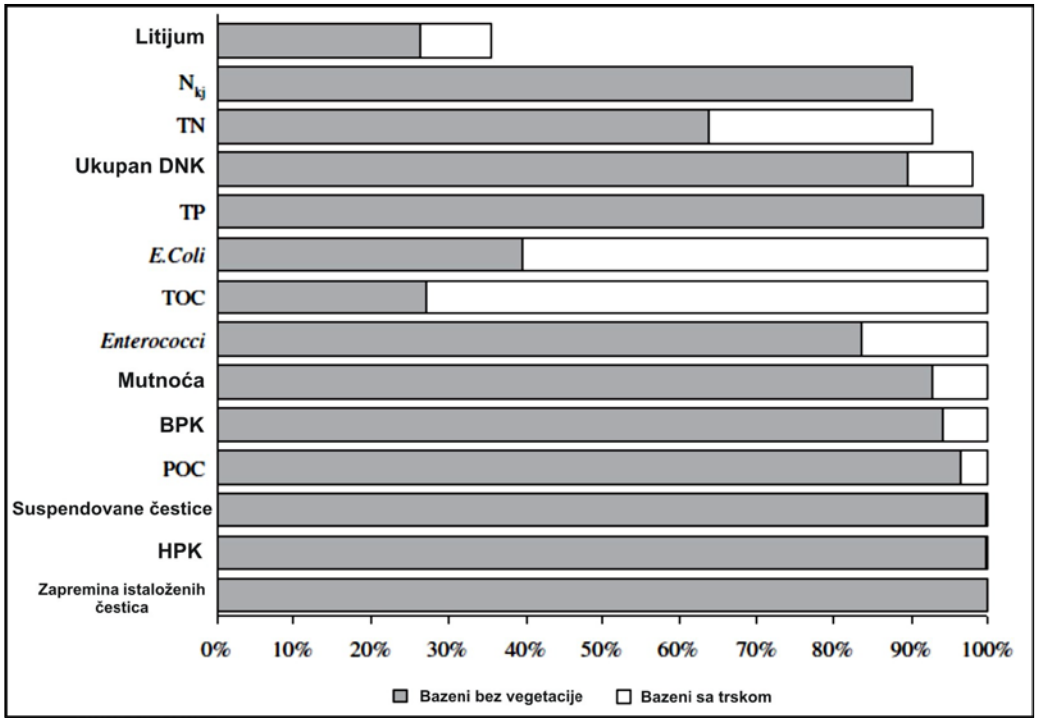
Sedimenti reprezentuju važan činilac površinskih voda. Oni obezbeđuju stanište ili mesto mrešćenja za mnoge organizme, a, takođe, osnovni su trofični resurs za organizme viših nivoa. Sedimenti mogu biti pod uticajem antropogenih aktivnosti, posebno putem pražnjenja urbanih voda poreklom od olujnih padavina kombinovanih velikim protocima kroz odvodne kanale. *Rossi, et al. (2013)* su prikazali prilaz proceni rizika izazvanog urbanim pražnjenjem vode kao posledicom vlažnog vremena na odeljke sedimenta zasnovane na TSS. TSS je rutinski meren u terenskom okruženju i mogao bi se uzeti u obzir kao obeležívač za kontaminaciju od urbanog zagađenja poreklom od atmosferskih padavina. Procenjeni zaključci povezani sa TSS su predložili sledeće:

1) Zamuljivanje rečnog korita;
2) Potrebu za kiseonikom usled degradacije organske materije; i
3) Akumulaciju egzotoksičnih kontaminanata u rečnom dnu (teški metali, PAHs)

Ovi kriterijumi su prevedeni u izraze maksimalnog akumulacionog punjenja TSS i vreme izloženosti (procenat vremena koji premašuje kriterijume akumulacije) da bi se obračunali za dinamiku akumulacije sedimenata i resuspenziju u vodenim masama pod uticajem urbanih pražnjenja atmosferskih voda. Predloženi zaključci su implementirani u stohastički model koji izračunava interakcije TSS u pridošlim vodama i zbog toga dozvoljava procenu potencijalnih uticaja. Opisani prilaz je primenjen na tri studije u Švajcarskoj. Za svaku studiju je dobijeno dobro slaganje između predviđanja rizika i terenskih merenja, potvrđujući pouzdanost proučavanog pristupa.

[9] Neke biljke mogu usvajati silicijum iz zemljišta, pri čemu se on deponuje unutar različitih unutar i izvan ćelijskih struktura biljke. Posle razlaganja takvih biljaka, silicijum se ponovo deponuje u zemljištu u obliku **fitolita** (od grčkog izraza: kamena biljka), koje su stabilne mikroskopske strukture različitih dimenzija i oblika.

Mulling, et al. (2013) su prikazali da izgrađene močvare (*Constructed wetlands* - CWs) unapređuju kvalitet tretirane otpadne vode. Kapacitet CWs da redukuju sadržaj nutrijenata, patogena i organske materije, kao i režim obnavljanja kiseonika pod uobičajenim radnim uslovima ne može biti ekstrapoliran na periode indicentnih vršnih pražnjenja vode. Puferski kapacitet CWs za vreme vršnih pražnjenja je potencijalni ključni faktor za kvalitet vode u vodoprijemniku. Zbog toga je smisao studije bio istraživanje interakcija vršnih pražnjenja suspendovanih čestica, povezanih fizičko-hemijskih parametara i patogenih organizama iz postrojenja za tretman otpadnih voda (*wastewater treatment plant* - WWTP) u kompletan opseg izgrađene močvare (CW). Mešanjem prečišćene vode i vode bogate muljem iz sedimentacionog tanka WWTP, koncentracija suspendovanih čestica je porasla toko 8 h sa ± 3,5 na ± 230 mg/L. Navedena vodena smeša je ispražnjena u izgrađenu močvaru. Porast



***Slika 7/II** - Ukupna redukcija vršnih unosa i relativni doprinos dva različita odeljka CW (bazen bez vegetacije –sivo, i bazen sa trskom-belo) na ovu redukciju*

koncentracije suspendovanih čestica, koje je posledica vršnog pražnjenja, odvijao istovremeno sa porastom turbiditeta i potrebe za kiseonikom, unosom ukupnih nutrijenata (N, P i C), kao i patogena (*Escherichia coli* i *Enterococci*). Temperatura, pH vrednost, elektroprovodljivost i koncentracije rastvorenih nutrijenata (N, P i C) nisu bili pod uticajem inicijalnog vršnog pražnjenja. Posle zadržavanja u ispitivanim bazenima (prvi odeljak CW) primenjeni pik suspendovanih čestica sa ukupnim opterećenjem od 86,2 kg je bio smanjen > 99%. Sličan puferski efekat je uočen za turbiditet, potrebu za kiseonikom i zapreminu istaloženih čestica. Istovremeno su koncentracije rastvorenih nutrijenata porasle, ukazujući na parcijalnu mineralizaciju

suspendovanih čestica za vreme retencije u bazenima bez vegetacije. Puferski efekat je bio niži za patogene (40 – 84%), naznačavajući razlike u procesima uklanjanja između ostalih suspendovanih čestica i patogena. Dobijeni rezultati pokazuju da su suspendovane čestice verovatno najviše uklonjene sedimentacijom i mineralizacijom, gde su patogeni bili najverovatnije puferovani zadržavanjem na biofilmu, mortalitetom i predacijom, najvećim delom u kanalima sa trskom. Na slici 7/II su prikazani efekti zadržavanja vode u odeljcima bez i sa vegetacijom, na procentualno uklanjanje ispitivanih parametara kvaliteta vode. Posle prolaska kroz kompletan CW reziduali suspendovanih čestica vršnog pražnjenja su privremeno povećale koncentracije neorganskog ugljenika, NH_4^+ i *E. coli* (respektivno 11%, 17% i 160% više od koncentracija stacionarnog stanja).

Reference II

Altunkaynak A, Wang KH (2011). A comparative study of hydrodynamic model and expert system related models for prediction of total suspended solids concentrations in Apalachicola Bay. J Hydrol 400(3-4):353-63.

Baalousha M, Lead JR, Ju-Nam Y (2011). Natural Colloids and Manufactured Nanoparticles in Aquatic and Terrestrial Systems. In: Peter Wilderer, editors. Treatise on Water Science. IWA Publishing; 3:89-129.

Bilotta GS, Brazier RE (2008). Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota. Water Res 42(12):2849-61.

Brodie IM, Dunn PK (2010). Commonality of rainfall variables influencing suspended solids concentrations in storm runoff from three different urban impervious surfaces. J Hydrol 387(3-4):202-11.

Chua LHC, Lo EYM, Shuy EB, Tan SBK (2009). Nutrients and suspended solids in dry weather and storm flows from a tropical catchment with various proportions of rural and urban land use. J Environ Manage 90(11):3635-42.

Cummins KW, Wilzbach MA, Gates DM, Perry JB, Taliaferro WB (1989). Shredders and riparian vegetation. Bioscience 39(1):24-30.

Ding TP, Gao JF, Tian SH, Wang HB, Li M (2011). Silicon isotopic composition of dissolved silicon and suspended particulate matter in the Yellow River, China, with implications for the global silicon cycle. Geochim Cosmochim Ac 75(21):6672-89.

Fang L, Chen S, Wang H, Qian J, Zhang L (2010). Detecting marine intrusion into rivers using EO-1 ALI satellite imagery:Modaomen Waterway, Pearl River Estuary, China. Int J Remote Sens 31(15):4125–46.

Hama T, Nakamura K, Kawashima S (2010). Effectiveness of cyclic irrigation in reducing suspended solids load from a paddy-field district. Agr Water Manage 97(3):483-9.

Hu J, Li S, Geng B (2011). Modeling the mass flux budgets of water and suspended sediments for the river network and estuary in the Pearl River Delta, China. J Marine Syst 88(2):252-66.

Jones JR, Matthew F, Knowlton MF (2005). Suspended solids in Missouri reservoirs in relation to catchment features and internal processes. Water Res 39(15):3629-35.

Karr JR, Fausch KD, Angermeier PL, Yant PR, Schlosser IJ (1986). Assessing biological integrity in running waters: A method and its rationale. Illinois Natural History Survey. Special publication 5, 1986.

Liu X, Huang W (2009). Modeling sediment resuspension and transport induced by storm wind in Apalachicola Bay, USA. Environ Modell Softw 24(11):1302–13.

Marttila H, Kløve B (2010). Dynamics of erosion and suspended sediment transport from drained peatland forestry. J Hydrol 388(3-4):414-25.

Milliman JD, Syvitski JPM (1992). Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: The importance of small mountainous rivers. J Geol 100(5):525-44.

Milliman JD (2001). Delivery and fate of fluvial water and sediment to the sea: a mirine`s geologist view of European rivers. Sci Mar 65 Suppl 2:121-32.

Minaberry YS, Gordillo GJ (2007). Complexing capacity of natural waters carrying a great amount of suspended matter. Chemosphere 69(9):1465-73.

Mulling BTM, van den Boomen RM, van der Geest HG, Kappelhof JWNM, Admiraal W (2013). Suspended particle and pathogen peak discharge buffering by a surface-flow constructed wetland. Water Res 47(3):1091–100.

O`Connor TP (2004). The sediment quality guideline, ERL, is not a chemical concentration at the threshold of sediment toxicity. Mar Pollut Bull 49(5-6):383–5.

Plafkin JL, Barbour MT, Porter KD, Gross SK, Hughes RM (1989). Rapid bioassessment protocols for use in streams and rivers: Benthic macroinvertebrates and fish. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards, Washington, D.C. EPA 440-4-89-001.

Prego R, Paola Boi P, Cobelo-García A (2008). The contribution of total suspended solids to the Bay of Biscay by Cantabrian Rivers (northern coast of the Iberian Peninsula). J Mar Syst 72(1-4):342-9.

Rossi L, Chèvre N, Fankhauser R, Margot J, Curdy R, Babut M, Barry DA (2013). Sediment contamination assessment in urban areas based on total suspended solids. Water Res 47(1):339–50.

Schoellhamer DH, Mumley TE, Leatherbarrow JE (2007). Suspended sediment and sediment-associated contaminants in San Francisco Bay. Environ Res 105(1):119-31.

Shubo D, Gang Y, Zhongxi C, Di W, Fujun X, Neng J (2009). Characterization of suspended solids in produced water in Daqing oilfield. Colloid Surface A 332(1):63-9.

Song Y, Ji J, Mao C, Yang Z, Yuan X, Ayoko GA, Frost RL (2010). Heavy metal contamination in suspended solids of Changjiang River — environmental implications. Geoderma 159(3-4):286-95.

Violintzis C, Arditsoglou A, Voutsa D (2009). Elemental composition of suspended particulate matter and sediments in the coastal environment of Thermaikos Bay, Greece: Delineating the impact of inland waters and wastewaters. J Hazard Mater 166(2-3):1250-60.

Volpe V, Silvestri S, Marani M (2011). Remote sensing retrieval of suspended sediment concentration in shallow waters. Remote Sens Environ 115(1):44-54.

Wang J-J, Lu XX (2010). Estimation of suspended sediment concentrations using Terra MODIS: An example from the Lower Yangtze River, China. Sci Total Environ 408(5):1131-8.

Xu Y, Cai Q, Shao M, Han X, Cao M (2009). Seasonal dynamics of suspended solids in a giant subtropical reservoir (China) in relation to internal processes and hydrological features. Quatern Int 208(1-2):138-44.

III Poglavlje - Gasovi rastvoreni u vodi

U prirodne vode gasovi dospevaju iz atmosfere, tokom degazacije zemljine kore i kao posledica hemijskih i biohemijskih procesa u zemljinoj kori.
Najrasprostranjeniji gasovi u prirodnim vodama, atmosferskog, biogenog i radioaktivnog porekla su: kiseonik, ugljendioksid, vodoniksulfid, vodonik, ugljovodonici (metan, etan, propan i butan), azot i plemeniti gasovi (helijum – He, radon - Rn i argon - Ar).

Vodonik-sulfid i drugi sulfidi

Vodonik-sulfid je otrovan gas koji u vazduhu može da bude smrtonosan čak i u malim količinama od 0,03 vol%, pri izlaganju kraćem od 30 minuta. Miris mu je napadan i prepoznatljiv (poput pokvarenih jaja), u vazduhu se oseti pri koncentraciji do 8 $\mu g/m^3$ *(WHO, 1987)*. Pri koncentracijama od 50 do 150 mg/m^3 u vazduhu se oseća lažni slatki ukus *(Patwardhan and Abhyankar, 1988)*. U vodi se prag osetljivosti na ukus i miris H_2S-a nalazi u granicama od 0,05 do 0,1 mg/L *(National Health and Welfare Canada, 1978)*. Letalna doza vodonik-sulfida je 300 mg/kg.
Tobler, et al. (2006) su ispitivali uticaj visoke koncentracije H_2S-a na život i razvoj riblje vrste *Poecilia Mexicana* koja nastanjuje vodu u pećini. Koncentracija vodonik-sulfida u pećinskoj vodi je izmerena u koncentraciji od 300 µmol/L. Pri tako visokom sadržaju H_2S-a koji je veoma toksičan, sve vrste riba osim *P. Mexicana* su izumrle. Očigledno je da ekstremni uslovi življenja dovode do osiromašivanja raznolikosti vrsta živih organizama.
Alge i druge biljke u vodi usvajaju sulfate koje redukuju i inkorporiraju kao organo-sumporna jedinjenja. Morske alge proizvode dimetilsulfonijum-propionat, koji ima osmoregulacionu funkciju, ali se može i enzimatski razložiti do isparljivog dimetil-sulfida (DMS). Deo biogeno nastalog DMS-a difunduje u atmosferu, gde se najvećim delom oksiduje do sulfata u obliku aerosola. Karbonil-sulfid (COS) nastaje fotohemijskim putem od organske materije u morskoj vodi. Mehanizam ovih reakcija je još uvek nepoznat. Difuzija COS-a iz okeana u atmosferu je globalno najvažniji izvor ovog gasa koji učestvuje u stratosferskom ciklusu ozona. Vodonik-sulfid i ugljen-disuflid nastaju u površinskom delu okeana putem, takođe, nedovoljno istraženih procesa koji najverovatnije imaju podlogu u biogenoj aktivnosti *(Andreae, 1990)*.
Al-Farawati and van den Berg (1999) su istraživali stvaranje kompleksa bakra sa sulfidnim jonima u morskoj vodi. Dobijeni rezultati pokazuju da se prvenstveno stvaraju kompleksi sulfida sa jonima Cu(I) u većoj meri nego sa Ag(I). Konstante stabilnosti kompleksa su korišćene za izračunavanje zastupljenosti različitih kompleksa bakra. Pri koncentraciji sulfida od 0,5 nmol/L u morskoj vodi preovladava Cu(II)-monobisulfid koji čini 99% ukupnih sulfida. U prisustvu prirodnih organskih kompleksirajućih liganada mali procenat (oko 28%) sulfida je vezan za bakar, a ostatak je određen kao bisulfid, pri čemu je oko 71% bakra kompleksirano organskom materijom. Istraživanjima je potvrđena potencijalna važnost sulfida kao

kompleksirajućeg liganda u morskoj vodi, mnogo veća od ostalih glavnih jona koji ima najveću kompeticiju sa prirodnom organskom materijom.

Tokom truljenja organskog materijala nastaje H_2S, posebno u prisustvu gvožđa i sumpora. Vodonik-sulfid je prisutan u biogasu koji nastaje tokom anaerobne digestije biodegradabilnih supstanci. Ovaj gas nastaje degradacijom proteina i drugih jedinjenja koja sadrže sumpor. Koncentracija H_2S-a u biogasu varira između 0,1 i 2% *(Lastella, et al. 2002)*. Generalno, biogas proizveden iz gnojiva i proteina bogatih industrijskih otpadaka sadrži veće količine vodonik-sulfida *(Schieder, et al. 2003)*. Značajne količine vodonik-sulfida se, takođe, emituju iz industrijskih aktivnosti kao što su: rafinacija nafte *(Henshaw, et al. 1999)*, papirna kaša i papir *(Wani, et al. 1999)*, proizvodnja hrana i gajenje domaćih životinja *(Chung, et al. 2001)* i tehnologija eksploatacije prirodnog gasa *(Kim, et al. 1992)*. Određen je, takođe, i u biogasu deponija smeća, a nosilac je mirisnih komponenti otpadnih gasova iz kolektora otpadnih voda i postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda *(Cox and Deshusses, 2002)*. Biogas nastao u procesima stabilizacije otpada se obično ne koristi kao obnovljivi energetski izvor, ali se sagoreva kao višak gasa bez korišćenja za zagrevanje prostora ili procesa *(Tchobanoglous, et al. 2003)*. Najveći ograničavajući faktor za korišćenje biogasa je prisustvo H_2S-a, koji je veoma korozivan prema unutrašnjim delovima motora za sagorevanje *(Tchobanoglous, et al. 2003; Ross, et al. 1996).*

Kada se rastvorni sulfidi hidrolozuju u vodi, formira se H_2S. U vodenoj sredini H_2S disocira, pri čemu formira monohidrigensulfidne (HS^-) i sulfidne (S^{2-}) jone. Relativne koncentracije ovih jona su u funkciji pH vrednosti vode, pri čemu koncentracije vodonik-sulfida rastu smanjenjem pH vrednosti. Pri pH vrednosti 7,4 oko jedne trećine je zastupljen nedisosovani H_2S, a ostatak je anjon HS^-. Sulfidni jon je prisutan u značajnijim koncentracijama iznad pH 10 *(WHO, 1981)*. U dobro aerisanoj vodi, H_2S se odmah oksiduje do sulfata i biološki oksiduje do elementarnog sumpora. U anaerobnim vodama, odvija se mikrobiološka redukcija sulfata do sulfida *(Mance, et al. 1988)*.
Razlika u stabilnim izotopima sumpora sulfata i sulfida u vodi močvare je korišćena za proučavanje mehanizma potrošnje vodonik-sulfida barskom trskom *Spartina alterniflora* u slanoj bari, u državi Severna Karolina u SAD-u. Veći deo biljnog sumpora nastalog iz vodenog sulfida je određen kao sulfat, što je indikacija da je sulfid oksidovan u biljci. Analiza odnosa sumpornog izotopa u ostalim priobalnim halofitama može biti korisna tehnika za određivanje sposobnosti biljaka sa staništa zaslanjenog vlažnog zemljišta da usvoje sulfide tokom metabolitičkih procesa.
Redukovana sumporna jedinjenja su univerzalne komponente anaerobnih sedimenata u morima. Prvenstveno nastaje više rastvorenih i čvrstih proizvoda kroz kompleksni niz hemijskih i bioloških indirektnih reakcija *(Morse, et al. 1987)*.

Radford-Knęry and Cutter (1994) su proučavali biogeohemiju rastvorenog vodonik-sulfida i karbonil-sulfida u severozapadnom Atlantskom okeanu. Biogeohemija ukupnog sulfida rastvorenog u okeanu je nedovoljno istražen deo globalnog ciklusa

sumpora. U istraživanjima su ispitivani ukupni sulfidi (čestice i rastvoreni sulfidi) u koncentracijama manjim od 2 do 550 pmol/L. Veće koncentracije sumpornih jedinjenja su detektovane u plićim slojevima vode. Značajan nivo slobodnog sulfida od 19 pmol/L je određen u prvih 50 m dubine vode. Ukupni sulfidi potiču od COS-a, koji se razlaže hidrolizom u skladu sa okeanografskim uslovima. Model povećavanja koncentracije u blizini površine (do 150 pmol/L) i smanjenje prilikom povećanja dubine, posmatrano u dubinskim profilima sa prisutnim COS-om, ukazuje na *in situ* produkciju COS-a. Izvršena je kvantifikacija izvora sulfida u mešanom sloju Sargasovog mora (*Sargasso Sea*) poreklom od lebdećeg i potonulog materijala. Brzina produkcije ukupnih sulfida kao posledica hidrolize COS i uticaja atmosfere je bila 5,5 pmol/L/h, dok je vrednost brzine uklanjanja ukupnih sulfida kao rezultat oksidacije i delimične sedimentacije bila 115 pmol/L/h. Značajna razlika između poznatih izvora i tonjenja ukazuje da su drugi procesi važni za kružni tok sulfida. Sličnosti u raspodeli po dubini ukupnih sulfida i hlorofila *a*, kao i rezultati najnovijih laboratorijskih eksperimenata, ukazuju na uključenost bioloških procesa u produkciju ukupnih sulfida u okeanima.

Takođe, ispitivana je oksidacija H_2S-a u slanoj vodi *(Cline and Richards, 1969)*. Potenciometrijskim merenjima Ag/Ag_2S membranskim elektrodama su određivani stepen i brzina oksidacije sulfida kiseonikom iz morske vode, pri pH vrednostima 8,0 i 8,5. Reakcija se odvija kroz mehanizam pseudo prvog stepena, pri čemu je prisutan višak kiseonika, a poluživoti međuproizvoda su mereni za različite odnose kiseonika i sulfida. Zavisnost pH je kompleksna i verovatno izazvana katalizatorima. Mikrobiološka aktivnost je ukratko proučavana, pri čemu nisu primećene razlike između sterilnih i nesterilisanih uzoraka. Prema tome, bakterije najverovatnije ne učestvuju u procesu određivanja brzine uklanjanja sulfida *(Kim, et al. 2001)*.

U istraživanju mehanizma i brzine oksidacije sumpora ^{35}S izvedenom u Crnom moru, uporedo su vršena merenja sadržaja rastvorenog kiseonika, vodonik-sulfida, elektropotencijala i bakterijske biomase. Oksidacija sulfida se odvijala preko dva glavna stepena, i to: hemijske oksidacije sulfida do sulfata i tiosulfata i biološke oksidacije tiosulfata do sulfata. Brzina oksidacije sulfida je varirala od 0,4 - 0,9 gH_2S/m^2d. Maksimalna brzina oksidacije se odvijala na dubinama od 150 - 170 m, pri potencijalu od - 10 do - 20 mV i maksimalnoj brzini hemosinteze od 8 $mgC/m^3/d$ *(Sorokin, 1972)*.

Millero (1986) je kritički sagledao termodinamiku i kinetiku sistema H_2S u prirodnim vodama. Izvedene su jednačine funkcije rastvorljivosti i jonizacije H_2S-a u vodi i morskoj vodi od saliniteta, temperature i pritiska. Određeni su *Pitzerovi* parametri međusobnih odnosa glavnih katjona (Na^+, Mg^{2+} i Ca^{2+}) sa jonima HS^-, kao i ograničavajući faktori za interakciju metala u tragovima sa HS^-. Kinetika oksidacije H_2S-a određena je kao funkcija pH, temperature i saliniteta.

Yao and Millero (1996) su proučavali oksidaciju vodonik-sulfida u morskoj vodi hidratisanim Fe(III) oksidima u funkciji pH (4,0 - 8,5), temperature (5 - 45 ^oC) i jonske sile (0 - 4 m). Određivan je uticaj glavnih jona (Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, $B(OH)_4^-$ i HCO_3^-), sporednih rastvoraka (PO_4^{3-}, $Si(OH)_4$, NH_4^+ i Mn^{2+}), kao i nekih organskih liganada (etilendiamin tetrasirćetna kiselina - EDTA, oksalati, huminske i fulvo kiseline) na brzinu oksidacije. Brzina oksidacije izrazito zavisi od pH sa maksimumom oko pH 6,5.

Glavni dvovalentni joni smanjuju brzinu reakcije. Fosfati i silikati inhibiraju reakciju. Reaktivnost $Fe(OH)_3$ (s) veoma zavisi od uslova njegovog taloženja. Neki organski ligandi, kao EDTA pojačavaju ciklus Fe(II)-Fe(III). Dominantni proizvod oksidacije H_2S-a pomoću $Fe(OH)_3$ (s) je elementarni sumpor (S^0).

Proučavanja oksidacije H_2S-a kiseonikom su izvedena u mešavinama dubokih i površinskih morskih voda. Dobijene brzine oksidacije sa dodatim vodonik-sulfidom su bile deset puta veće od brzina u površinskoj morskoj vodi Crnog mora. S obzirom da su brzine bile identične u filtriranoj (0,2 μm) i nefiltriranoj vodi, povećanje brzina potiče od abiotičkih faktora i izazvano je rastvorcima rastvorenim u dubokim vodama. Laboratorijska merenja ukazuju da rastvoreni joni Fe(II) verovatno uzrokuju povećanje brzine. Oksidacija Fe(II) jona proizvodi Fe(III) jone koji katalitički utiču na oksidaciju H_2S-a, SO_3^{2-} i $S_2O_3^{2-}$ jona u dubokim vodama ispitivanog mora *(Millero, 1991)*.

Elsgaard and Jørgensen (1992) su koristili radioaktivni sulfid ($H^{35}S^-$) za praćenje anoksičnih sumpornih transformacija u morskim i slatkovodnim sedimentnim muljevima. Ispitivanja praćena u funkciji vremena jednoobrazno su pokazivala brzo formiranje $^{35}S_2O_3^-$ jona i progresivnu akumulaciju $^{35}SO_4^{2-}$ jona, što ukazuje na anoksičnu oksidaciju sulfida u sulfate. Tiosulfat je delimični nuzproizvod nastao oksidacijom pri stvaranju sulfata. Oksidacioni i redukcioni ciklus sumpora se mogu uočiti simultano u sedimentima mora i slatkih voda. Ukoliko se u vodu doda nitrat kao egzogeni oksidans reakcija oksidacije sulfida do sulfata se stimuliše na taj način. Dodati joni Fe(III) u obliku lepidokrocita[10] (γ-FeOOH) izazivaju taloženje gvožđe-sulfida i samo delimičnu oksidaciju do pirita i elementarnog sumpora.

Vodonik-sulfid može biti razvijen u anoksičnim rečnim ili jezerskim sedimentima koji sadrže sumpor ($H^{34}S$). *Rowland, et al. (1977)* su razmatrali uticaj prisustva sumpora na raspoloživost neorganske žive za biološku metilaciju. Izvorna živa u obliku Hg(0) ili Hg(II) u anoksičnim sedimentima može biti konvertovana do Hg(II)-sulfida ($H^{35}S$). Ova činjenica ukazuje na to da ovo teško rastvorno jedinjenje praktično nije dostupno za metilaciju i da nastanak sulfida može biti objašnjen kao način za uklanjanje žive iz uticaja na životnu sredinu. Ponekad je u kompleksnim prirodnim sistemima, kao što su vodeni sedimenti, moguća metilacija HgS-a u sedimentima. Prema tome, mada se može očekivati da H_2S u sedimentima redukuje brzinu metilacije žive u značajnoj meri formiranjem Hg(II)-sulfida, istovremeno se ne može sprečiti nastajanje metil-žive. Uticaj vodonik-sulfida na metil živu je, takođe, proučavan korišćenjem neorganskog model. U vodenom rastvoru metil živinog hlorida (1 mg/L), pri njegovom izlaganju H_2S-u, ravnomerno tokom tri dana smanjuje se sadržaj metil žive. Isparljivi proizvod se izdvaja u prostoru iznad rastvora i adsorbuje u sredini Na-karbonata i dinatrijum-fosfata. Iz ovog rastvora se vrši ekstrakcija proizvoda toluenom. *Craig and Bartlett (1978)* su zaključili da je nastali proizvod isparljivi organo-sumporni derivat žive, koji je pri ekstrakciji transformisan u metil-živu. Rezultati ovih istraživanja sugerišu da reakcija između metil-žive i H_2S-a generisanog u sedimentima smanjuje količinu metil-

[10] **Lepidokrocit** (γ-FeO(OH)), često nazivan esmeraldit ili hidrohematit, je mineral po hemijskom sastavu gvožđe-oksid-hidroksid. Mineral sadrži ortorombičku kristalnu strukturu, tvrdoću 5 po Mosovoj skali, metalni odsjaj i žuto-braon linije.

žive koja se akumulira u ribama i ljuskarima, kao i da predstavlja snažni mehanizam u okviru opšte mobilnosti živinih komponenti u životnoj sredini. Reakcija je, takođe, važna za identifikaciju nepoznatog živinog jedinjenja izdvojenog u opisanom sistemu.
Redoks reakcije sulfida sa rastvorenom organskom materijom (*dissolved organic matter* - DOM) potencijalno su važne za ciklus sumpora u anoksičnom okruženju. Istraživanja hemijske oksidacije H_2S-a huminskim materijama poreklom iz treseta pri pH 6, kvantifikovala su kapacitet primanja elektrona (*electron accepting capacity* - EAC) i primenom kinetičkog modela prvog reda odredila reakcione konstante. Rastvoreni joni Fe(III) su korišćeni za kvantifikaciju elektron donorskog kapaciteta (*electron donating capacity* - EDC). Vodonik-sulfid je oksidovan do tiosulfata, kao i inkorporiran u DOM. Primenom FTIR je pronađena najverovatnija struktura aril-polisulfida. Infracrvena apsorbancija redukovanih i neredukovanih DOM je bila slična na većim talasnim dužinama, a razlikovala se kod karbonilnog dela spektra i u opsegu identifikacije < 1.000 cm^{-1}. Elektronski transfer je u značajnoj korelaciji sa koncentracijom DOM-a i iznosio je 0,60 (EAC) i 0,63 (EDC) meqC/g. Koncentracije DOM > 60 mg/L su izazivale smanjenje kapaciteta po jediničnoj masi ugljenika. Kompletna reakcija sulfida sa DOM-om se može adekvatno opisati kao kinetički model koji obuhvata redoks aktivnosti i inkorporaciju sumpora. Reakcija se odigrava brzo, sa poluživotom H_2S-a reda veličine od nekoliko sati. Rezultati sugerišu da DOM mogu hemijski reoksidovati H_2S u organski bogate komponente zemljišta i sedimente *(Heitmann and Blodau, 2006)*.
Redukciju urana U(VI) vodonik-sulfidom su istraživali *Hua, et al. (2006)* laboratorijskim eksperimentima i modelovanjem nastalih čestica transmisionom elektronskom mikroskopijom (*transmission electron microscopy* - TEM). Molarni odnos redukovanog U(VI) i utrošenog sulfida i rezultati TEM sugerišu da se stehiometrija reakcije može prikazati kao:

$$UO_2^{2+} + HS^- = UO_2 + S° + H^+$$

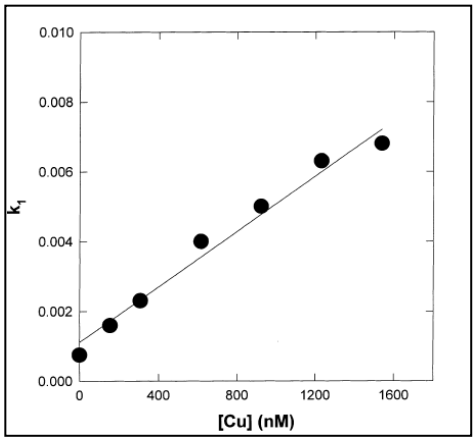
Pri pH 6,89 i ukupnoj koncentraciji karbonata ($[CO_3^{2-}]_T$) = 4,0 mmol/L, reakcija se odvija po sledećoj kinetici :

$$-d[U(VI)]/dt = 0{,}0103[U(VI)][S^{2-}]_T^{0,54}$$

Gde je [U(VI)] koncentracija šestovalentnog urana, a $[S^{2-}]_T$ ukupna koncentracija sulfida. Kinetika redukcije jona U(VI) je zavisna od $[CO_3^{2-}]_T$ u ispitivanom dijapazonu od 0,0 do 30,0 mmol/L i pH vrednosti koja se menjala od 6,37 do 9,06. Redukcija je potpuno inhibirana pri kombinacijama $[CO_3^{2-}]_T$ i pH od ≥ 15,0 mmol/L, pH 6,89; ≥ 4,0 mmol/L, pH 8,01; i ≥ 2,0 mmol/L, pH 9,06. Upoređivanjem eksperimentalnih rezultata sa izračunatom specifikacijom uranovih jedinjenja nađeno je da postoji jaka korelacija između izmerenih početnih brzina reakcije i izračunate ukupne koncentracije čestica uran-hidroksila.

Sulfat redukujuće bakterije u vodi proizvode sulfide koji redukuju i uklanjanju hrom i druge teške metale iz vode *(Smillie, et al. 1981; Pettine, et al. 1994)*. Kinetika redukcije šestovalentnog hroma Cr(VI) je merena preko različitih inicijalnih koncentracija Cr(VI) i sulfida, kao i vrednosti pH kontrolisanih fosfatnim i boratnim puferima. Rezultati pokazuju da je celokupna reakcija drugog stepena, pri čemu je prvostepena reakcija pomatrana posebno u odnosu na Cr(VI), odnosno na sulfid. Brzina reakcije raste smanjivanjem pH vrednosti, a zavisnost pH je u dobroj korelaciji sa frakcijom potpuno protonizovanog sulfida u opsegu pH od 6,5 - 10. Priroda pufera ne utiče značajno na brzinu reakcije u homogenom sistemu. Kinetika reakcije može se interpretirati trostepenim mehanizmom:

1) Nastankom unutrašnje sfere hromat-sulfid intermedijarnog kompleksa ($\{H_2O_4Cr^{VI}S\}^{2-}$);
2) Intermolekularnim elektronskim prenosom na čestice Cr(VI); i
3) Narednim brzim reakcijama u kojima nastaje Cr(III).



Slika 1/III *- Vrednosti konstanti pseudo prvog reda k1 za redukciju Cr(VI) vodonik-sulfidom u 0,5 mol/L rastvoru NaCl u prisustvu različitih koncentracija Cu^{2+} (pH 8,1 ± 0,1; T=30 °C; Cr(VI)=1,9 µmol/L; H_2S = 727 µmol/L); nM = nmol/L*

U rastvoru Na-hlorida je meren uticaj više vrsta metala (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} i Fe^{3+}) na brzine redukcije hroma (VI) vodonik-sulfidom. Ca^{2+} i Zn^{2+} (0,01 do 0,02 mol/L i 0,5 do 3 µmol/L) nemaju neki značajniji efekat. Mg^{2+} i Mn^{2+} (0,05 do 0,2 mol/L i 1,8 do 14,2 µmol/L) proizvode samo umeren porast brzina u 0,5 mol/L NaCl, koji nije proporcionalan koncentracijama metala. Proučavani metali (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} i Ni^{2+}) izazivaju veliko povećanje brzina redukcije pri mikromolarnim koncentracijama. Ovaj efekat se pripisuje formiranju kompleksa $MeCrO_4$ koji reaguju brže sa sulfidima nego slobodan hromatni anjon. Iz podataka o brzinama u funkciji dodatih metala određene su konstante brzine za metalne hromatne komplekse. Brzine rastu u sledećem nizu $k(NiCrO_4) > k(PbCrO_4) > k(CuCrO_4) > k(CdCrO_4)$. Konstante brzine pseudo prvog reda dobijene u prisustvu Cu^{2+} su prikazane u odnosu na koncentraciju metala (slika 1/III). Dodatak Fe(III) jona u koncentracijama od 0,2 do 1,8 µmol/L izaziva značajan porast brzina u skladu sa katalitičkim cikličnim redoks reakcijama gvožđa *(Pettine, et al. 1998)*.

Sublette and Sylvester (1987) su u laboratorijskom reaktoru u anaerobnim uslovima uz ograničenu koncentraciju H_2S-a iskultivisali bakterijski soj *Thiobacillus denitrificans*. Koncentracije sulfida u medijumu bakterijske kulture ispod 1 µmol/L su ishodovale veoma male koncentracije vodonik-sulfida u izlaznom gasu reaktora. Stehiometrija reakcije je određena i stabilni proces je demonstriran pri punjenju reaktora sa 4 - 5

mmol oksidovanog H_2S/h/g biomase. *T. Denitrificans* je pokazao veliku osetljivost prema CH_3SH, kao i veliku toleranciju prema CS_2, COS i CH_3SCH_3 .

Prisustvo i rastvorljivost sulfida gvožđa u prirodnim vodama, prilikom proučavanja kinetike reakcija, pokazuje difuziju Fe(III) i sulfidnih jona iz sedimenata *(Davison, 1991)*.

Vodonik sulfid je prisutan u vazduhu prvenstveno kao rezultat prirodnih emisija. Koncentracije uopšteno variraju od 0,1 do 1 μg/m^3 u stambenom vazdušnom okruženju. U blizini industrijskih pogona sadržaj H_2S-a je iznad 100 μg/m^3 *(WHO, 1987)*. Uobičajena doza H_2S-a koju svaki čovek dnevno udahne je 2-20 μg, na osnovu kalkulacije da se dnevno prosečno udahne 20 m^3 vazduha koji sadrži vodonik-sulfid u prirodnim koncentracijama.
Saltzman and Cooper (1989) su istraživali raspodelu dimetil-sulfida i vodonik-sulfida u morskom vazduhu merenjem sadržaja DMS-a i H_2S-a iznad okeana i modelovanjem i postavljanjem koncepta ciklusa ovih komponenti u troposferi. Utvrđena je zavisnost očekivanih brzina razmene navedenih jedinjenja između morske vode i atmosfere i fotohemijske oksidacije pri atmosferskim koncentracijama DMS-a i H_2S-a u površinskom sloju mora.
Interakcija sunčeve svetlosti i rastvorene hromoforne materije proizvodi reaktivne hemijske čestice koje su značajne u procesu uklanjanja dimetil-sulfida u površinskom delu okeana. Koristeći veštačku sunčevu radijaciju *Bouillon and Miller (2005)* su odredili nekoliko neorganskih komponenti morske vode na kinetici proizvoda fotolize nitrata, koji su indukovali uklanjanje DMS-a iz vodenog rastvora. Ova studija ukazuje da fotolitički proizvodi nitrata reaguju značajno sa DMS-om u vodenom rastvoru, verovatno putem elektrofilnog dejstva na sumporni atom bogat elektronima. Navedeno doprinosi posmatranjima koja indiciraju da fotoliza NO_3^- predstavlja materijalno upravljanje fotohemijom DMS-a u vodama bogatim nutrijentima. Oksidaciona brzina DMS-a indukovana nitratima putem fotolize se veoma značajno povećava u prisustvu bromidnih jona. Pored toga, rezultati nagoveštavaju da su bikarbonatni i karbonatni joni uključeni u produkciju slobodnih radikala, što je veoma važno za fotohemiju DMS-a. Ispitivane reakcije su zavisne od pH vrednosti.

Većina vodonik-sulfida prisutnog u sirovim vodama je poreklom iz prirodnih izvora i industrijskih procesa. Ovo je posebno primetno u nekim podzemnim vodama, u zavisnosti od minerologije stena i prisutnih mikroorganizama. Proučavanje kinetike i mehanizma reakcije vodonik-sulfida sa mineralom gvožđa lepidokrocitom pokazuje da oksidi trovalentnog gvožđa imaju važnu ulogu u ciklusu elemenata u jezerima. Ova osobina je posebno izražena tako što se na mineral adsorbuju reaktivne čestice, a zatim otpuštaju u vodu. Fe(III)-oksid se rastvara reduktivnim procesom.

$$FeOOH + e^- + 3H_3O^+ \rightarrow Fe^{2+} + 5H_2O$$

Za redoks hemiju gvožđa su posebno povezani fosfati i elementi u tragovima. Redukciono rastvaranje Fe(III)-oksida je od velike važnosti za biogeohemiju sumpora u jezerima, zato što se nastali joni Fe(II) vezuju za sulfidne jone stvarajući nerastvorni Fe(II) sulfid koji sedimentira na dno jezera.

$$Fe^{2+} + H_2S + 2H_2O \rightarrow FeS + 2H_3O^+$$

Početnu reakciju vodonik-sulfida i površine lepidokrocita su proučavali *Peiffer, et al. (1992)* u pH oblasti između 4,0 i 8,6. Brzina oksidacije H_2S-a je pseudo prvog reda u odnosu na H_2S i pokazuje veliki uticaj pH vrednosti sa maksimumom na pH = 7. Brzina oksidacije H_2S je proporcionalna koncentraciji kompleksa HS^- jona formiranih sa neutralnim i protonizovanim Fe(III)-oksidima na unutrašnjoj strani sfere čestica minerala. Količina protona utrošenih po molu ukupnog H_2S ukazuje da su tokom eksperimenta nastali polisulfidi i elementarni sumpor kao inicijalni proizvodi.

Kombinacija merenja sadržaja ugljenikovog izotopa ^{13}C i vodonik-sulfida u Crnom moru, sa poznatim podacima o koncentraciji ukupnog ugljen-dioksida u tim vodama, ukazuje da je učešće organskog sumpora u vodonik-sulfidu od 3 - 5% i da raste povećanjem dubine. Ovo pokazuje da se tokom poslednjih 2.000 god anoksična zona morske vode lagano kreće prema površini *(Deuser, 1970)*.
U SAD-u je u slatkoj vodi detektovano maksimalno 500 µg/L H_2S *(Torrans and Clemens, 1982).* Mnoge namirnice i pića mogu sadržati vodonik-sulfid. Međutim, očekivana izloženost poreklom iz hrane se komplikuje zbog stvaranja sulfida u kuvanoj hrani. Nivo H_2S u mlečnim proizvodima nastalim zagrevanjem, kreće se u opsegu od 0,8 mg/L u obranom mleku sa 0,1% masti, do 1,84 mg/L u kremu sa 30,5% mlečne masti. Sadržaj vodonik-sulfida u kuvanom mesu je pronađen u opsegu od 0,276 mg/kg u goveđem, do 0,394 mg/kg u jagnjećem mesu. H_2S nastaje u principu od proteinskih aminokiselina koje sadrže sumpor. Veći sadržaj H_2S-a je određen u mesu pakovanom pod anaerobnim uslovima. Dimetil-sulfid je korišćen u proizvodnji želea, bombona, bezalkoholnih pića i krema kod kojih je izračunat verovatni maksimalni unos u organizam od 1,7 mg/d *(Kraft, et al. 1956).*

Vodonik-sulfid i rastvorljivi alkalni sulfidi se velikom brzinom apsorbuju tokom varenja hrane *(Mance, et al. 1988)*. Inhalirani vodonik-sulfid se distribuira u mozgu, jetri, bubrezima, pankreasu i tankim crevima *(Voigt and Muller, 1955)*. Najvećim delom H_2S se metaboliše u jetri, i to u dva stepena, prvo nastaje oksidacija do sulfata i metilacija do metan-etiola i dimetil-sulfida *(Weisiger and Jakoby, 1980)*. Najveći deo sulfida i sulfata se brzo izlučuje preko bubrega, a preostali deo preko pluća. Neki metalni sulfidi se izlučuju preko izmeta *(WHO, 1981)*.
Rezultati laboratorijskih *in vitro* test sistema pri akutnim ekspozicijama Na-sulfida na životinjama pokazuju da se kod miševa i pacova oralna LD_{50} doza nalazi u granicama između 205 i 208 mg/kg telesne mase *(Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, 1989, nepublikovani rezultati).*

Pri kratkotrajnoj izloženosti pacova oralnom dozom dimetil-sulfida od 250 mg/kg telesne mase nisu zabeleženi nastanci bolesti. Navedena doza je jednaka dnevnom unosu od 15 g za čoveka prosečne mase od 60 kg. Međutim, vodonik-sulfid je toksičniji od dimetil-sulfida pedeset puta *(Susman, 1978)*.

Unošenje termalne mineralne vode koja sadrži 4 - 12 mg/L vodonik-sulfida je embriotoksično za pacove, dok voda koja sadrži 2 - 3 mg/L H_2S nema efekta. Međutim, značaj ovih činjenica je nepouzdan pošto je publikovano svega nekoliko eksperimentalnih detalja, a mineralna voda je sadržavala i druge supstance *(Beruashvili, 1980).*

Ima veoma malo podataka o oralnoj toksičnosti vodonik-sulfida. Alkalni sulfidi iritiraju sluzokožu i mogu izazvati gađenje, povraćanje i bolove u stomaku. Oralna doza Na-sulfida za ljude je procenjena na 10 - 15 g *(WHO, 1981)*. Inhalirani vodonik-sulfid je visoko toksičan za ljude *(Gosselin, et al. 1984)* tako što se velikom brzinom formiraju kompleksi sa Fe(III) jonom mitohondrijalnog metaloenzima *citohrom oksidaze*, pri čemu se blokira oksidativni metabolizam *(Patwardhan and Abhyankar, 1988; Gosselin, et al. 1984)*. Ostali enzimi koji se mogu inhibirati sulfidima su *sukcinat dehidrogenaza, adenozin-trifosfataza, karbonik-anhidraza, dipeptidaza, benzamidaza*, kao i neki enzimi koji sadrže gvožđe kao što su *katalaza* i *peroksidaze (WHO, 1981)*. Redukcija disulfidnih mostova u proteinima je najverovatniji mehanizam pomoću kojeg se menja funkcija enzima *(WHO, 1987)*. Iritacija očiju i respiratornog trakta se primećuje pri koncentracijama od 15 - 30 mg/m^3, a koncentracije od 700 - 1.400 mg/m^3 mogu izazvati prestanak disanja i smrt *(WHO, 1987)*.

Zhu, et al. (2011) su ispitivali prirodne gasove i povezana kondenzovana ulja iz gasnog polja *Zhonba* u zapadnom basenu Sečuan (*Sichuan*) u *Kin*i. Ispitivano je poreklo H_2S pomoću integrisanih gasova i lake ugljovodonične geohemije uz formiranja vodenih sastava, sumpornog izotopa ($\delta^{34}S$) i geoloških podataka. U proučavanom području postoje dva tipa akumulacije prirodnog gasa. Gasovi iz trećeg reda srednjeg trijasa *Leikoupo* geološke formacije (T_2l^3) su uskladišteni u morskoj karbonatnoj sekvenci i okarakterisani kao gasovi visoke suvoće, visokog sadržaja H_2S i CO_2, neznatno težih C izotopnih vrednosti CH_4 i široko promenljivih C izotopskih vrednosti vlažnih gasova. Ovi gasovi su veoma stari termogeni gasovi, uglavnom dobijeni iz perm[11] kerogen tipa II, mešani sa malom proporcijom trijas[12] gasova ugljenog tipa. Gasovi iz drugog sloja gornje trijas formacije *Xujiahe* (T_3x^2) su sačuvani u kontinentalnim peščanim stenama i okarakterisani su kao gasovi niske suvoće, slobodni od H_2S, neznatno slabije C izotopske vrednosti CH_4, teže i manje promenljive C izotopske vrednosti vlažnog gasa. Oni su gasovi ugljenog tipa i dobijeni su iz uglja iz trijas formacije *Xujiahe*. H_2S iz *Leikoupo* formacije je najverovatnije formiran termohemijskom redukcijom sulfata (*thermochemical SO_4 reduction* - TSR), mada se i druge mogućnosti ne mogu potpuno isključiti. Predloženo TSR poreklo H_2S-a je podržano geohemijskim sastavom i

[11] **Perm** (primarna era) je geološki period i sistem koji je trajao u periodu od 299,0 ± 0,8 do 251,0 ± 0,4 miliona godina. Dobio je naziv po oblasti Perm u Rusiji, 1841. godine od strane škotskog geologa Roderika Murčisona. Perm je trajao posle karbonifera, a pre trijasa.

[12] **Trijas** je geološki period i sistem koji se protezao pre oko 200 do 250 miliona godina. Kao prvi period mezozoika, trijas je egzistirao posle perma, a pre jure.

geološkim interpretacijama. Rezervoar u *Leikoupo* formaciji je dolomitno dominirajući karbonat koji sadrži gips i mineral anhidrit - sumporno kiseli kreč kome je oduzeta voda. Naftna jedinjenja rastvorena u vodi reaguju sa vodenim sulfatnim česticama koje su dobijene kao proizvod raspada anhidrita. Analiza istorije zasipanja tla otkriva da je od temperature na kojoj se odigravala TSR u doba kasne jure do doba rane krede[13] (donje krede) i TSR inhibiran zbog rasta temperature i kasnijeg hlađenja. Promena TSR je nepotpuna i uglavnom se odigrava u gasnim komponentama kao što je prikazano približnom konstantnim vrednostima CH_4 $\delta^{13}C$, širokim spektrom varijacija etana, vrednostima $\delta^{13}C$ propana i butana i umereno visokoj suvoći gasa. Vrednosti $\delta^{34}S$ u SO_4, elementarni S i H_2S se smanjuju u frakcionoj oblasti TSR-izvedenog H_2S. Visoke koncentracije organskih sumpornih jedinjenja zajedno sa pojavom 2-tiaadamantana (2-Tiatriciklo [3.3.1.1(3,7)] dekan) u T_2I rezervoaru obezbeđuju dodatne dokaze za odgovarajuće promene TSR.

Stefánsson, et al. (2011) su proučavali geohemiju i mineralizaciju H_2S u geotermalnom sistemu smeštenom u bazaltnoj formaciji stena u *Hellisheidi*, na jugozapadnom Islandu. Planirano je ubrizgavanje mešavine H_2S-a, geotermalnih otpadnih voda i kondenzovane pare u geotermalni vodeni sloj na temperaturi većoj od 230 ^oC, gde je očekivano da će se H_2S otkloniti u obliku sulfida. Prirodne koncentracije H_2S-a u izdanima prosečno iznose 130 mg/L. Smatra se da se mogu upravljati bliskim prbližavanjem ravnoteži sa piritom[14], pirhotitom[15], prehnitom[16] i epidotom[17].

Ubrizgavanje H_2S-a će značajno povećati ravnotežnu koncentraciju vodonik-sulfida, što rezultuje mineralizacijom pirita, verovatno i drugih sulfida, kao što utiče i na formiranje prehnita i epidota. U cilju maksimiziranja mineralizacije vodonik-sulfida, favoritozano je injektiranje u akvifere na temperaturama ispod ~ 230 °C, odnosno ispod stabilnosti epidota (slika 2/III). Na osnovu modeliranja reakcionog puta, glavni faktori koji utiču na kapacitet mineralizacije H_2S-a su povezani sa mobilnošću i oksidacionim stanjem gvožđa. Na temperaturama iznad 250 ^oC mineralizacija pirita je znatno smanjena jer formiranje epidota vodi većem raspadu bazalta potrebnog za sekvestraciju H_2S. Na osnovu ovih nalaza, optimalne izdani za ubrizgavanje H_2S-a su

[13] Period **krede** predstavlja jedan od najvažnijih delova geološke hronologije, koji pokriva vreme od kraja perioda jure, pre 146 Mgod, do početka paleocenske epohe tercijarnog perioda (65,5 Mgod). Kraj krede, takođe, definiše granicu između mezozojske i kenozojske ere.

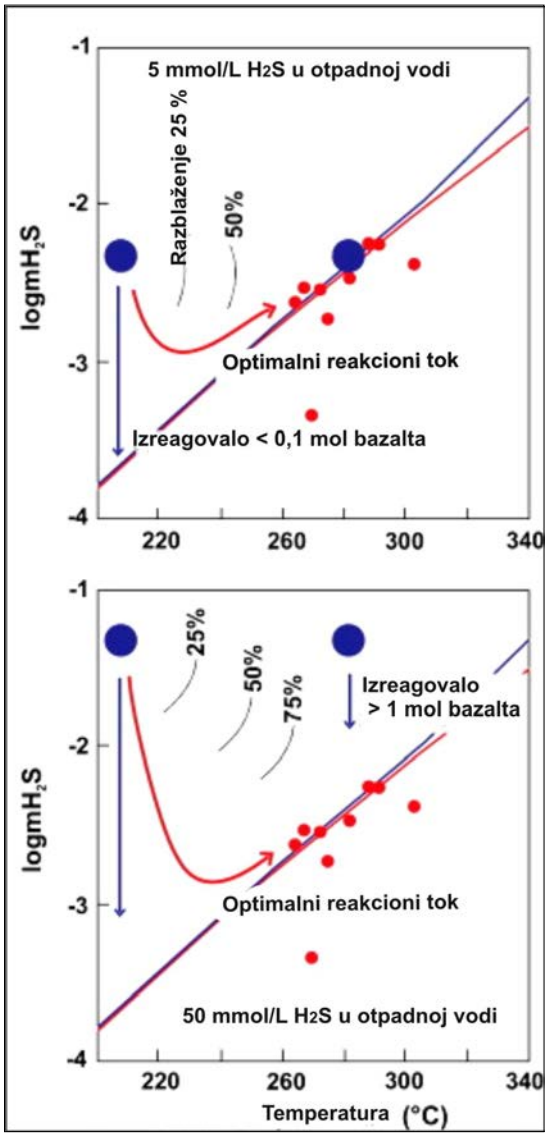
[14] Mineral **pirit** je sulfid gvožđa – FeS_2. U prirodi se najčešće javlja u obliku heksaedarskih kristala različite veličine, a u manjem broju slučajeva u obliku masivnih i zrnastih agregata.

[15] **Pirhotit** je neuobičajeni mineral na bazi gvožđe-sulfida sa promenljivim brojem atoma gvožđa u molekulu, kao što prikazuje izraz $Fe_{(1-x)}S$ (x = 0 to 0,2). Poslednji član u nizu je poznat kao **troilit**. Pirhotit se često naziva i magnetni pirit zbog toga što ima boju sličnu piritu i pokazuje slabo izražene magnetne osobine. Njegov magnetizam raste sa smanjenjem sadržaja gvožđe, da bi troilit bio nemagnetičan.

[16] **Prehnit** je Ca-Al silikat čija je formula: $Ca_2Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. Male količine Fe^{3+} jona substituišu aluminijum u prikazanoj formuli. Ovaj mineral najčešće kristališe u ortorombičnoj strukturi i formira agregate u obliku stalaktita.

[17] **Epidot** je Ca-Al-Fe silikat, formule $Ca_2Al_2(Fe^{3+};Al)(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$, koji kristališe u monokliničkom sistemu.

one sa temperaturama ispod ~ 250 °C gde je formiranje epidota zanemarljivo. Osim toga, rezultati ukazuju da je moguća sekvestracija H_2S-a u geotermalni sistem. Ukupni fluks H_2S-a iz elektrane *Hellisheidi* je 12.950 t/god. Ubrizgavanje u izdani na 250 ^oC rezultira raspadom približno 1.000 t/god bazalta za mineralizaciju H_2S-a kao pirita, što odgovara 320 m^3/god.



Slika 2/III - *Geohemija i transfer masa vodonik-sulfida u geotermalnom sistemu Hellisheidi i mešanje tokom injektiranja*

Metan

Metan nastaje za vreme anaerobnog razlaganja organske materije u geološkim podzemnim slojevima i prilikom dekompozicije na organskim đubrištima gde se i akumulira. Emisije metana iz đubrišta zavise od načina upravljanja đubrištem. Odlagališta biodegradabilnog otpada sa tečnim sistemima proizvode više metana od čvrstih đubrišnih sistema. Takođe, na produkciju metana utiču temperatura i vlažnost. Pri višim temperaturama i većim vlažnostima se proizvode veće količine metana. Obično se nalazi u akviferima koji su u blizini nalazišta nafte i gasa.

Gasovi koji se ne rastvaraju u vodi, poput metana, mogu migrirati u izvorišta, ukoliko ova nisu propisno zaštićena. Neophodno je da se svaka bušotina propisno zapečati pošto je prisustvo metana potencijalna opasnost za operacije pri procesu bušenja i eksploatacije bunara.

Metan može, takođe, migrirati iz sloja bogatog ugljem u peščane podzemne slojeve bogate vodom. Prilikom ispumpavanja vode iz bunara dinamički nivo vode u bušotini opada, pri čemu se smanjuje pritisak u bunaru koji omogućava veće izdvajanje gasa iz vode. Metan se velikom brzinom izdvaja iz vodene u gasnu fazu, pri čemu se pritisak vode smanjuje do nivoa atmosferskog pritiska na površini zemlje.

Strayer and Tiedje (1978) su ispitivali kinetičke parametre konverzije prekursora metana do metana u hipertrofičnim jezerskim sedimentima. Kinetički parametri su određeni za konverziju vodonika i acetata do metana brzom metodom uz inkubaciju na temperaturama od 10 do 14 ^{o}C. Potrošnja vodonika i konverzija vodonika do metana uz učešće mikroflore sedimenata je bila oko 0,024 µmol/g suvog sedimenta. Maksimalna brzina reakcije je u proseku iznosila 4,8 µmol H_2/g/h za potrošnju vodonika, i 0,64 µmol CH_4/g/h za konverziju vodonika u metan tokom zimskog perioda. Testirano je više potencijalnih donora vodonika, pri čemu su samo soli mravlje kiseline stimulisale brzinu sedimentne metanogeneze. Konverzija formata do metana je veoma brza, toliko da je veoma teško izmeriti kinetičke parametre. Kinetički eksperimenti sa acetatima i sedimentima, sakupljenim u letnjem periodu, nagoveštavaju da se acetati kovertuju u metan gotovo maksimalnom brzinom. Minimalna prirodna brzina konverzija acetata u metan je očekivana u vrednosti od 110 nmol CH_4/g/h, što iznosi 66% od maksimalne brzine, odnosno od 163 nmol CH_4/g/h.

Burwicz, et al. (2011) su izradili studiju koja je obezbedila nove procene globalne količine metan hidrata ispod okeana, formiranog zahvaljujući proizvodnji CH_4 u kvartarnoj i holocenskoj[18] epohi. Prikazan je multi-1D model za specifičnu organsku degradaciju čestica ugljenika (*Particular Organic Carbon* - POC), formiranje hidrata i njihovo rastvaranje. Novi model reakcionog transporta sadrži otvoreni trofazni sistem dva čvrsta jedinjenja (organski ugljenik, gasni hidrati), tri rastvorene vrste supstanci (metan, sulfati, neorganski ugljenik) i jednu gasnu fazu (slobodni metan). Model omogućava izračunavanje promena koncentracije rastvorenih supstanci u realnom

[18] **Holocenska** epoha je geološki period koji se proteže od pre 10.000 radiokarbonskih godina, otprilike 11.430 ± 130 kalendarskih godina (između 9.560. and 9.300. pre nove ere) do danas.

vremenu u odnosu na fizički položaj u rastvoru, odnosno u koncentracionim profilima kroz proračune za hemijske reakcije, difuzne i advektivne[19] transportne procese. Reakciona procedura se zasniva na novom kinetičkom modelu procesa POC koji se smatra drastičnim smanjivanjem reaktivnosti organske materije. Razne hemijske reakcije, kao što je raspad organskog ugljenika, anaerobne oksidacije metana, metanogeneza i sulfatna redukcija, rešavaju se korišćenjem odgovarajućih zakona kinetičkih brzina i konstanti. Gasni hidrati i slobodni gas se formiraju ako koncentracije rastvorenog metana prelaze pritisak, temperaturu i granice rastvorljivosti hidrata i/ili slobodnog gasa koje zavise od saliniteta, uz poznatu brzinu na osnovu kinetičkih parametara. Prikupljene su globalne karakteristike inputa od različitih okeanografskih, geoloških i geofizičkih skupova podataka, uključujući novu parametrizaciju sedimentacionih stopa u odnosu na dubinu vode. Pronađena je oblast sa značajnom količinom gas-hidrata ispod okeanske površine kod Centralne Amerike, gde su sedimenti bogati organskim ugljenikom, kao i u okeanu u blizini Arktika, gde niske temperature vode u blizini dna stabilizuju hidrate metana. Svetska ukupna količina gas-hidrata je procenjena na 0,82 x 10^{13} - 2,10 x 10^{15} m^3CH_4 pri STP[20] uslovima ili, ekvivalentno, 4,18 - 995 Gt metanovog ugljenika. Prva vrednost odgovara sadašnjim uslovima, procenjeno upotrebom relativno niskih holocenskih sedimentnih stopa, druga vrednost odgovara scenariju kvartarnih[21] sedimentacionih brzina duž kontinentalnih margina. Dobijeni rezultati jasno pokazuju da *in situ* degradacija POC nije efikasan proces formiranja hidrata. Značajni depoziti hidrata u morskoj sredini najverovatnije su formirani u vremenu izražene sedimentacije tokom kvartara ili su posledica transporta tečnosti naviše na kontinentalnim marginama.



Slika 3/III - *Impresija umetnika o pejzažu zemljine površine za vreme ranog arhaika. U to vreme je bilo izobilje vulkana, nebo je bilo narandžasto i puno metana, more je bilo zeleno usled prisustva gvožđa, a obala oivičena slojevitim krečnjakom.*
Izvor: http://essayweb.net/geology/timeline/archean.shtml

Bange and Uher (2005) su istraživali mogućnost fotohemijskog formiranja metana u eksperimentima ozračivanja rečnih, estuarskih i morskih uzoraka vode. Foto produkcija CH_4 nije uočena pod aerobnim uslovima ili u odsustvu prekusora metil radikala, što ukazuje da je fotohemijsko formiranje neznatno u

[19] Advektivni transport: horizontalno kretanje supstanci kroz vodu.

[20] **STP** uslovi *(McNaught and Wilkinson, 1997)*: Standardni uslovi temperature i pritiska - 273,15 K (0 °C, 32 °F) i apsolutni pritisak od 100 kPa (14,504 psi, 0,986 atm, 1 bar)

[21] **Kvartar** je najmlađa geološka perioda kenozoika koja je počela završetkom epohe pliocena, odnosno završetkom periode neogena, pre oko 1,806 miliona godina i traje i dan danas. U okviru kvartara izdvojene su dve geološke epohe: pleistocen, od 1,87 miliona godina do 10.000 i holocen od pre 10.000 godina, pri čemu holocen traje i dan danas. Naziv kvartar (u značenju - četvrti) prvi je upotrebio 1829. godine Denoaje, istraživajući sedimente u basenu reke Sene u Francuskoj, a 1839. Lejl uvodi naziv pleistocen. Nemački naučnici su koristili termine diluvijum i aluvijum. P. Pavlov je 1922. godine uveo termin antropogen.

savremenom okeanu. Značajnija fotohemijska produkcija CH_4 je uočena u prisustvu prekusora metil radikala, kao što je aceton pod egzaktno anaerobnim uslovima. Dobijeni rezultati ukazuju na indirektne mehanizme formiranja u prisustvu obojene rastvorene organske materije koja deluje kao foto-senzibilizator[22]. Najverovatnije se fotohemijsko formiranje CH_4 moglo odigrati u anaerobnom površinskom sloju okeana u vreme arhaika[23] pre početka akumulacije O_2 u atmosferi pre oko 2.300 Mgod (slika 3/III). Okeanska fotoprodukcija CH_4 preko prekursora metil radikala i njegovog naknadnog otpuštanja u atmosferu je verovatno doprinela visokoj stopi mešanja CH_4 u tadašnjoj atmosferi.

Damm, et al. (2005) su tokom 2000. i 2001. godine izmerili koncentracije metana dva reda veličine veće od ravnotežne sa atmosferom u vodenoj koloni na jugozapadnom kontinentalnom grebenu *Spitsbergen*[24]. Ova metanska anomalija se širi od centra ka zapadu preko gornje padine i istočno, duboko u unutrašnje basene dva najjužnija fjorda *Spitsbergen*, *Hornsundfjord* i *van Mijenfjord*. Koncentracije metana i ugljenikov izotopski odnos varirali su između 2 i 240 nmol/L i između − 53‰ i − 20‰ VPDB[25]. Metan je u visokim koncentracijama siromašan izotopom ^{13}C, dok su u niskim koncentracijama metana vrednosti $\delta^{13}C$ veoma promenljive. U kontinentalnom pojasu nađeno je da je otpušteni metan koji se oslobađa na vrhu peščanog ili šljunkovitog nanosa, izotopski teži nego metan koji iscuri iz korita punih mulja i sedimenata gline. Ove različite izotopske vrednosti ukazuju da je metan lagano oslobađan iz nekoliko intergranularnih ili mikrocurećih mesta, široko rasprostranjenih u pojasu. Potencijalna migraciona putanja za termogeni ili hidratni metan može biti *Hornsund Fracture Zona*[26], u pravcu sever-jug nastala pokretanjem kontinentalne kore. Posle isticanja metana u vodene basene, lokalne vode koje su napajane atlantskom vodom, priobalne vode i odlivi slatkovodne vode koja otiče iz fjordova dalje su određivali putanje i dešavanja u vezi metana. Korišćena je voda sa izotopom kiseonika $\delta^{18}O$ i podaci za izotop radona ^{222}Rn u cilju praćenje porekla i advekcije lokalnih vodenih masa i procesa mešanja vode. Metan se širi uglavnom duž pinoklina[27] pomoću vertikalnog mešanja. Tokom transporta, metan je istovremeno pod uticajem oksidacije i razblaživanja, kao i gubitka u atmosferi. Zajedno ovi procesi uzrokuju

[22] **Foto-senzibilizator** je supstanca koja apsorbuje svetlost i, na taj način, započinje fotohemijsku ili fotofizičku reakciju u drugom molekulu, a ne troši se u reakciji.

[23] **Arhaik** je geološki eon koji prethodi proterozoiku, a završava pre 2,5 milijardi godina. Njegova podela se ne zasniva na stratigrafiji (identifikovanje i lociranje u vremenu događaja na osnovu proučavanja sedimenata i nataloženih stena vulkanskog porekla), nego je zbog nedostatka fosila definisana radiometrijski. Donja granica obično se postavlja na 3,8 milijardi godina.

[24] ***Spitsbergen*** (78°45′N 16°00′E) je najveće i jedino stalno nastanjeno ostrvo arhipelaga *Svalbard* u Norveškoj. Ostrvo zauzima površinu od 39,044 km^2 što ga čini najvećim ostrvom u Norveškoj i 36-im po veličini u svetu.

[25] Ugljenik ima dva stabilna izotopa ^{12}C i ^{13}C, i jedan radioaktivni izotop, ^{14}C. Odnosi izotopa uljenika se mere prema *Dickin (2005)*, kao *Vienna Pee Dee Belemnite (**VPDB**)* standard. Odnos izotopa ugljenika se koristi za praćenje cirkulacije vode u okeanima.

[26] ***Hornsund Fracture Zona*** podrazumeva velike tektonski poremećaje pre 36 miliona godina *(Nøttvedt, et al. 1988).*

[27] **Pinoklina** je blast u okeanu gde gustina vode raste relativno brzo povećanjem dubine.

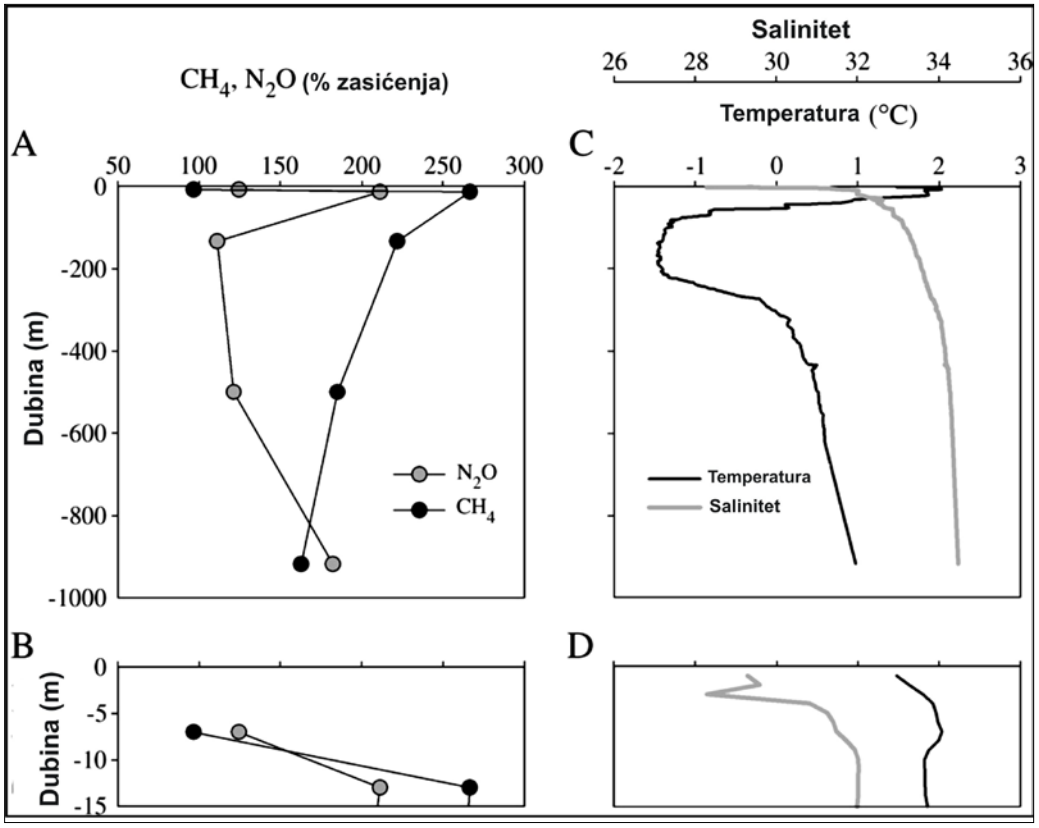
prostorne različitosti anomalija i heterogenosti u metanovom sadržaju izotopa $\delta^{13}C$ u polarnom pojasu.

Da bi se bolje razumela emisija metana iz slatkovodnih rečnih močvara, merene su sezonske i prostorne emisije metana tokom perioda od jedne godine u novostvorenim slatkovodnim močvarama, rečnim lagunama i meandrima i ivicama plavne reke u državi Ohajo u SAD-u *(Sha, et al. 2011)*. Ispitivane oblasti su podeljene od priliva do odliva, i od plitkih prelaznih ivica do dubokih vodenih zona u močvarama i meandrima. Srednje vrednosti emisije CH_4 su bile u rasponu od 0,33 do 85,7 $mgCH_4/m^2$ h na obalama reka i 0,02 - 20,5 mg CH_4-C/m^2 h u nastalim močvarama. Prirodno nastale močvare su imale veće emisije metana ($p = 0,047$) nego novostvorene močvare, verovatno zbog istorije veće primarne produktivnosti u prošlosti. Značajno sušniji period i manja produktivnost u meandrima može objasniti manji stepen emisije metana od - 0,04 do 0,09 mg CH_4/m^2 h. Značajno je veći stepen emisije metana u dubokim vodenim zonama u odnosu na močvare. Ukupna emisija CH_4 ima značajnu vezu sa organskim ugljenikom i temperaturom zemljišta i očigledno da zavisi od hidro perioda i vegatacionog razvoja. Priobalne močvare mogu biti prilogođene svrsi da se minimizira emisija gasova staklene bašte, dok obezbeđuje druge usluge ekosistemu. Atmosferska koncentracija metana, glavnog gasa staklene bašte, uglavnom se upravlja prema aktivnostima metano-proizvođačkih (metanogenih) i metano-potrošačkih (metanotrofnih) mikroorganizama.

Borrel, et al. (2011) su identifikovali slatkovodna jezera kao jedna od glavnih izvora CH_4 i procenili da su ona izvor za 6 - 16% prirodnih emisija CH_4. Uticaji faktora životne sredine na metanogene i metanotrofne stope su revidirani i data je količina metanogenih i metanotrofnih mikroorganizama na nivou rod-vrsta u slatkovodnim jezerima. Proučavana je anaerobna oksidacija metana, što je slabo poznat proces, ali se sve više istražuje za slatkovodna jezera.

Rastvoreni metan i oksidi azota u morskoj vodi mereni su duž 6.700 km preseka severozapadnog prolaza između severnog Atlantskog okeana i Boforovog mora (*Beaufort Sea*) u Arktičkom okeanu. *Kitidis, et al. (2010)* su posmatrali presićenje i podzasićenje u odnosu na atmosfersku ravnotežu za oba gasa. Metan i azot oksid su bili u rasponu od 58 - 528% i 82 - 181% zasićenja. Odvođenje N_2O je bilo prividno pri oko 180 m, ali ispod ove dubine N_2O postepeno je rastao, pri čemu je na dubini ispod 500 m postajao superzasićen i tako ukazivao na neto produkciju N_2O u dubljim vodama. Suprotno tome metan je jednoobrazno opadao ispod 13 m, mada je ostajao značajno superzasićen do 918 m dubine (slika 4/III). Podzasićenje se pripisuje vodi nastaloj otapanjem[28] sa malo metana i azot oksida, dok je prezasićenje pronađeno ispod višegodišnjeg morskog leda. Povišene količine metana su, takođe, pronađene u blizini

[28] **Voda od otapanja** je ona koja nastaje topljenjem snega ili leda uključujući lednike (glečere) i sante leda na okeanima.



Slika 4/III *- Raspodela saturacije metana i N_2O uz uvažavanje atmosferske ravnoteže (A.), saliniteta i temperature (C.) na dubinskom profilu Bafinovog zaliva (Baffin Bay). Površinski detalji su prikazani na panelima (B.) i (D.) respektivno*

marginalnih ledenih zona i matici reke Mekenzi (*Mackenzie*[29]). Podaci su dobijeni iz vodenih stubova i sedimentnih izvora metana i oksida azota. Pronađena je oksidacija metana prvog reda na površini morske vode sa konstantnom stopom 3,8 x 10^{-3}/h. Na osnovu ovih rezultata i konceptualnog modela, očigledno je da će buduće povlačenje morskog leda smanjiti rezidencijalni boravak metana i azot oksida na površini Arktičkog okeana i samim tim povećati fluks more-vazduh ovih klimatski aktivnih gasova.

[29] Reka **Mekenzi** (*Mackenzie*) je najveći rečni sistem u Kanadi. Ona protiče kroz ogroman izolovani region šuma i tundri preko Severnih teritorija. Glavni tok reke je dugačak 1.738 km u pravcu severa prema Severnom okeanu.

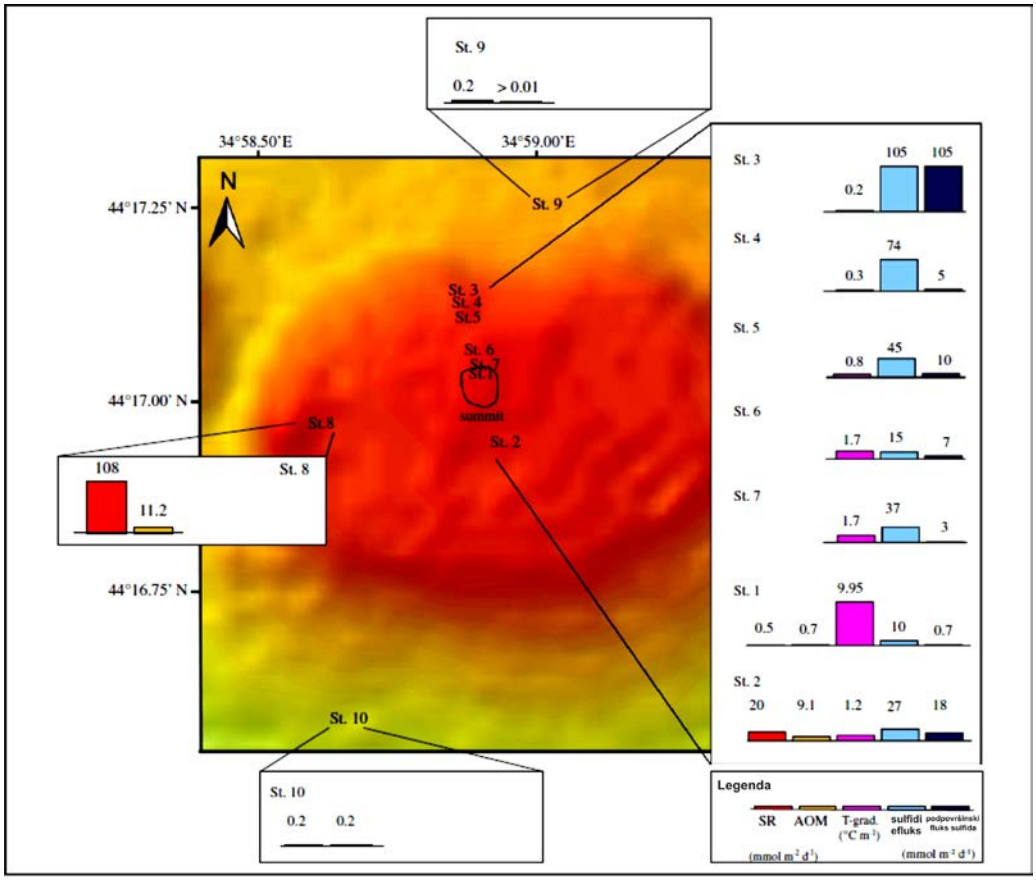
Dvurečenski blatni vulkan (*Dvurechenskii mud volcano* - DMV) lociran je u konstantno anoksičnoj[30] vodi na dubini od 2.060 m u udolini *Sorokin* kod Crnog mora, u Ukrajini. DMV je proučavan tokom ekspedicije RV Meteor M72/2[31] kao primer sistema aktivnog blatnog vulkana, da bi se ispitao značaj podvodnih blatnih vulkana na metanski i sulfidni sadržaj anoksične crnomorske hidrosfere. Studija koju su izradili *Lichtschlag, et al. (2010)* uključila je bentosni[32] fluks metana i sulfida, kao i faktore koji kontrolišu transport, potrošnju i proizvodnju obe vrste jedinjenja unutar sedimenta. Blatni vulkan u obliku pite pokazao je temperaturne anomalije, kao i da rastvorni i gasni fluks ukazuju na visok protok fluida na njegovom vrhu, severno od geografskog centra. Anaerobna oksidacija metana (*The anaerobic oxidation of methane* - AOM) u kombinaciji sa redukcijom sulfata (s*ulfate reduction* - SR) je potisnuta u ovoj zoni zbog protoka u pravcu na više osiromašenih tečnosti sulfatima kroz relativno skoro deponovano blato ispod površine, što očigledno ograničava mikrobiološku metanotrofnu aktivnost. Shodno tome, emisija rastvorenog metana u vodenom stubu je bila velika, sa procenjenim odnosom od 0,46 mol/m^2 d. Na širokom platou i ivici blatnog vulkana koja okružuje vrh, protok fluida i ukupan fluks metana su bili niži, omogućavajući viši stepen SR i AOM u korelaciji sa povećanjem prodora sulfata u sediment. Brzine AOM i SR nisu pokazale direktnu relaciju sa radijalnim smanjenjem temperaturnih gradijenata (slika 5/III). U ovom slučaju je potrošeno između 50% i 70% fluksa metana (0,07 - 0,1 mol/m^2 d) u gornjih 10 cm sedimenta. Ukupna količina rastvorenog metana otpuštenog iz cele strukture blatnog vulkana u vodenu masu je značajna sa protokom od 1,3 x 10^7 mol/god. DMV, takođe, održava visoke površinske koordinatne odnose nastanka sulfida usled nagomilavanja metana i emisijom u proseku 0,05 mol/m^2 d. Uočene su razlike u odnosu na blatne vulkane u oksičnim[33] vodama koji emituju slične količine metana, ali ne i sulfida. Međutim, na osnovu poređenja ispitivanog i drugih blatnih vulkana u Crnom moru, zaključeno je da emisije sulfida i metana, iz dubinskih blatnih vulkana u hidrosferu, ne doprinose značajno količini sulfida i metana u ispitivanom moru.

[30] Voda osiromašena rastvorenim kiseonikom naziva se **anoksična voda**.

[31] Ciljevi ekspedicije ***METEOR*** *M72/2 MICROHAB* bili su da se odrede lokacije specifičnih mikrobioloških staništa koja proizvode metan, da se kvantifikuje sastav, raspodela i razvoj mikrobioloških zajednica u anoksičnom Crnom moru, kao i da se otkrije mehanizam ciklusa raznih hemijskih elemenata i njihov uticaj na različite tipove proceđivanja tečnosti. Ova ekspedicija se odvijala februara i marta 2007. godine.

[32] **Bentos** – životinje i biljke koje žive na morskom dnu.

[33] Vode bogate rastvorenim kiseonikom nazivaju se **oksične** vode.



Slika 5/III *- Prostorna raspodela brzina SR i AOM, temperaturnih gradijenata, izlaznih flukseva sulfida u hidrosferu (kroz difuzni granični sloj) i podpovršinski fluksevi sulfida kroz DMV. Vremenska skala je zajednička za SR, AOM i flukseve sulfide; kolone za temperaturne gradijente su uvećane 10 puta*

Radon

Radon ^{222}Rn (Vreme poluraspada $T_{1/2}$ = 3,82 d) je gas bez boje, mirisa i ukusa, prirodno prisutan radioaktivni gas nastao radioaktivnim raspadom elementa radijuma (^{226}Ra) koji se nalazi u stenama i zemljištu širom sveta. ^{226}Ra je nastao od mnogo duže postojanog urana (^{238}U). Toron (^{220}Rn, $T_{1/2}$ = 56 s) je nastao od torijuma (^{232}Th) koji je rasprostranjeniji u zemljinoj kori od radona. Zbog kratkog vremena poluraspada toron se raspadne pre nego što napusti zemljinu koru i nema značajan radiobiološki uticaj *(Brill, et al. 1994).* Navedena serija radionuklida je prisutna u blago opadajućim količinama, uzimajući u obzir geološku vremensku skalu. Značajne razlike u nivou radona se beleže u različitim regionima, što je posledica specifičnosti sastava geoloških slojeva *(Tóth, et al. 1997)*.

Radon je jedan od najsvobuhvatnije proučavanih ljudskih karcinogena. To je plemenit gas koji se javlja u prirodi, a zbog rasprostranjenih načina konstrukcije građevina, koncentracije radona u zatvorenom prostoru često su povećane. Radon daje najveći pojedinačni doprinos zračenja pri prirodnoj izloženosti stanovništva. Dva njegova proizvoda raspadanja, polonijum-218 i polonijum-214, imaju udeo u većini doza zračenja na pluća, nego sam gas radon. U stvari, dugotrajna izloženost radonu i njegovim proizvodima raspada je jedna od najvećih ekoloških pretnji, prvenstveno utiče na zdravlje. *Field (2011)* navodi da je radon drugi vodeći uzrok raka pluća u Severnoj Americi i vodeći uzrok raka pluća za pojedince koji nikad nisu pušili. Sve u svemu, radon je vodeći uzrok smrtnosti od raka u Severnoj Americi. *In vitro* studije, kontrolisane studije životinja izloženih radonu, razne radiobiološke analize, 15 retrospektivnih kohortnih[34] studija podzemnih rudara izloženih radonu i analize 22 udružene stambene epidemiološke studije iz Severne Amerike, Kine i Evrope ubedljivo pokazuju da je radon kancerogen za ljudska pluća, čak i pri koncentracijama koje se najčešće susreću u stambenom okruženju. Zbog značajnog zdravstvenog rizika od izlaganja radonu u stambenim objektima, Svetska zdravstvena organizacija (*World Health Organization* – WHO) je Internacionalnim projektom o radonu uvela međunarodnu inicijativu 2005. godine kako bi se smanjio rizik od radona u zatvorenom prostoru. Ovaj članak i prateći članci o radonu pružaju opšti pregled njegovih karakteristika, izvora, javljanja i efekata po zdravlje, kao i uputstva za merenje radona i ublažavanje njegovog efekta.

Koncentracija ^{226}Ra u vodama potoka je praćena u regijama visokih koncentracija radona u zatvorenom prostoru: Ural, Severni Kavkaz (Rusija), Niška Banja (Srbija), *Piestany* (Slovačka) i *Issyk-Kul* (Kirgistan). *Onishchenko, et al. (2010)* su prikazali

[34] **Kohortna** ili panel studija je oblik longitudalne studije, odnosno korelaciono istraživanje koje uključuje ponovljena opažanja istih promenljivih kroz dugi period vremena, obično više dekada. Kohortne studije se primenjuju u medicini, socijalnim naukama i ekologiji i predstavljaju analize faktora rizika.

rezultate za koncentracije ^{226}Ra iznad 0,03 Bq/L[35]. Radijum u vodi može biti indikator radona u zatvorenom prostoru, pa je iz tih razloga ispitivanje vode korisno u početnoj fazi istraživanja radona. Čak i male koncentracije ^{226}Ra u vodi (0,1 - 0,6 Bq/L), uzrokovane velikom aktivnošću ^{226}Ra u travertinu[36] koje iznose i do 1.500 Bq/kg, rezultuje koncentracijama radona u zatvorenom prostoru 2.000 Bq/m^3 u Niškoj Banji.

Radon gas se može rastvoriti u podzemnoj vodi i kasnije oslobađati u vazduh za vreme uobičajenih aktivnosti kao što su tuširanje, pranje sudova ili veša. Ukoliko se radon akumulira u unutrašnjosti objekta, vazduh obogaćen radonom postaje rizičniji po zdravlje, pre svega uzrokuje nastanak kancera pluća. U SAD-u svake godine umire oko 20.000, a u Velikoj Britaniji 2.000 - 3.000 ljudi od raka pluća izazvanog udisanjem radona. Jedino je pušenje duvana rizičnije od inhalacije radona.

Radon se može pojaviti u kući na najmanje tri zajednička načina, i to: migracijom iz zemljišta u temelj kroz pukotine ili druge otvore, oslobađanjem iz sistema vodosnabdevanja, kao i izbacivanjem iz građevinskih i protivpožarnih materijala. Takođe, radon se može osloboditi i iz podnih i zidnih obloga.
Naravno, postoje i neki izuzeci. Uopšteno, migracija radona iz zemljišta doprinosi najvećem udelu radona koji se može pronaći u prosečnom domaćinstvu. Radon iz podzemne vode, posebno iz arteskog bunara, na drugom je mestu po zastupljenosti. Udeo radona iz građevinskih materijala je, u principu, veoma mali.
Rezultati istraživanja koja je izvršio *Ximing (1987)* pokazuju da se pre značajnih seizmičkih aktivnosti tla sadržaj radona u podzemnim vodama izrazito povećava, što se može iskoristiti kao jedan od načina za predviđanje zemljotresa.
Analize radona u uzorcima vazduha i vode na istom lokalitetu pokazuju različite varijacije koje su tokom vremena prouzrokovane ventilacijom i intenzitetom korišćenja vode *(Siniscalchi, et al. 1996)*.
Rizik od radona u vodi je relativno visok u poređenju sa drugim zagađivačima vode *(Hopke, et al. 2000)*. Američka agencija za zaštitu životne sredine (*Environmental Protection Agency* - EPA) je sačinila izveštajnu *granicu akcije* od 4 pCi/L za radon gas u vazduhu zatvorene prostorije. Ovaj preporučeni nivo radona je važan za ljude koji su često izloženi radu u zatvorenim prostorijama. Koncentracije ispod 4 pCi/L su prihvatljive.
Prilikom izlaska radona iz vode dolazi do povećanja nivoa radona u vazduhu u unutrašnjosti zgrade. Brzina transfera radona (*Radon Transfer Rate* - RTR) ukazuje na

[35] Jedinice za merenje koncentracije radona preko radioaktivnosti su **pCi/L** (piko Kiri/L) i **Bq/m^3** (Bekerel/m^3). Jedan pCi je trilioniti deo jednog Kirija i predstavlja 0,037 dezintegracija u sekundi, odnosno 2,22 dezintegracije u minuti, a jedan Bekerel je jednak jednoj dezintegraciji u sekundi, pri čemu je jedan pCi/L ekvivalentan 37 Bq/m^3. Apsorbovana doza izazvana različitim tipovima radijacije se izražava u Sv (Sievert) mernoj jedinici.

[36] **Travertin** je oblik krečnjaka koji se deponuje u potocima visoke mineralizacije i povišene temperature. Nalazi se u belim ili krem nijansama. Nastaje brzim taloženjem kalcijum-karbonata često na samom izvorištu potoka ili u krečnjačkim pećinama. Tokom vremena travertin formira stalaktite i stalagmite.

povećanje nivoa radona u vazduhu prostorije tokom degazacije radona iz vode. RTR se veoma razlikuje u različitim zgradama. U proseku ovaj transfer predviđa da 10.000 pCi/L radona u vodi može povećati srednju godišnju koncentraciju radona u vazduhu prostorije za približno 1 pCi/L.

Nivo radona u spoljašnjem vazduhu, unutrašnjosti prostorija, vazduhu u zemljištu i podzemnoj vodi može biti veoma različit. Sadržaj radona u atmosferi je relativno nizak i iznosi od 4 – 8 Bq/m^3, mada u dolinama, posebno u jutarnjim satima može dostići i 100 Bq/m^3. U unutrašnjosti prostorija vazduh sadrži od 20 do 110.000 Bq/m^3 radona *(Sujo, et al. 2004)*, mada je u nemačkim gradovima *Ellweileru* i Ninbergu (*Neuenburg*) izmereno 300.000 Bq/m^3 *(Keller, 1992).* Prosečna svetska koncentracija radona u atmosferskom vazduhu je 38 Bq/m^3, pri čemu je najmanja koncentracija od 9 Bq/m^3 izmerena u Egiptu *(UNSCEAR[37], 2000).* Radon u vazduhu zarobljenom u porama zemljišnog materijala se detektuje u koncentracijama manjim od 1 Bq/m^3, pa sve do 2.500 Bq/m^3. Prosečan sadržaj radona u zemljištu Velike Britanije je između 5 i 55 Bq/m^3. Očekivana godišnja efektivna doza gama zračenja iz zemljišta i inhalacija radona je 3,83 mSv.

Najveće koncentracije vazdušnog radona se mogu pronaći duboko u rudnicima. Tako je u engleskim rudnicima gvozdene rude izmereno 3.932.920 Bq/m^3. Sadržaj radona u vazduhu na površini tla iznad rudnika je iznosio 200.000 Bq/m^3 *(Gillmore, et al. 2002).*

U Kini su proporcionalno razvoju ekonomije i povećanju broja stanovnika, neki podzemni objekti korišćeni kao supermarketi, restorani i mesta za zabavu. Tuneli u planinama su jedan od tipova podzemnih objekata, a time nivo radona ^{222}Rn u tunelima predstavlja ozbiljnu pretnju. *Li, et al. (2010)* su odredili razliku u nivoima radona u različitim tipovima tunela, pri čemu su relativno veći nivoi ^{222}Rn povezani sa određenim vrstama stenovitih podloga. Ispitivani su nivoi ^{222}Rn u tunelima iz pet različitih geoloških područja. Tuneli koji su izgrađeni u granitu[38], sadržali su najviše nivoe ^{222}Rn sa geometrijskom sredinom (*geometric mean* - GM) od 280 Bq/m^3, dok su oni izgrađeni u krečnjacima (GM:100 Bq/m^3) i andezitnom porfiru[39] (GM:96 Bq/m^3) imali niže nivoe. Redosled po veličini koncentracija ^{222}Rn je bio: granit > tuff > kvarcni pesak > krečnjak > andezitni porfir. Tuneli izgrađeni u granitu, tufu[40], kvarcnom pesku, i krečnjaku teže da imaju veće koncentracije ^{222}Rn u leto nego u zimu, dok je u

[37] **UNSCEAR** je naučni komitet Ujedinjenih nacija za uticaj atomske radijacije *(United nations scientific commitee on the effects of atomic radiation).* Osnovala ga je Generalna skupština Ujedinjenih nacija 1955. godine. Njegov mandat u sistemu Ujedinjenih nacija je da proceni i izvesti o nivoima i uticajima izloženosti jonizujućeg zračenja.

[38] **Granit** je dubinska magmatska stena, iz grupe kiselih magmatskih stena. Široko je rasprostranjen u zemljinoj kori. Nastao je hlađenjem i učvršćenjem užarene magme u unutrašnjosti zemlje. Jedan je od najtvrđih materijala. Pošto je čvrst i otporan materijal, često se koristi u građevinarstvu. Stari Egipćani su ga koristili za izgradnju obeliska. Prosečna gustoća granita je 2750 kg po metru kubnom. Reč granit dolazi od latinske reči *granum*, koja znači zrno. Za razliku od drugih magmatskih stena granit nije nađen na Mesecu.

[39] **Andezit** je vulkanski kamen sa specijalnom strukturom formiranom hlađenjem magme u dva stepena.

[40] **Tuf** je vrsta vulkanoklastičnih stena koji nastaje taloženjem sitnijeg vulkanoklastičnog materijala. Ime su dobili po italijanskoj reči *tufo* što znači meka, rastresita, peskovita masa (stena). Obično se javljaju u slojevima i pošto su daleko transportovani, u basenima gde se talože mešaju se delimično sa terigenim materijalom.

tunelima u andezitnom porfiru obrnuto. Samo je razlika u krečnjaku bila statistički značajna.
U podzemnim vodama sadržaj radona je najčešće između 3 i 80.000 Bq/m^3. Rezultati iz države Meksiko pokazuju izmerene količine od 4.300 - 42.000 Bq/m^3 *(Sujo, et al. 2004)*. Na šest izvorišta vode u Sloveniji, u prostorijama zgrada za vodosnabdevanje, određeno je od 40 do 2.600 Bq/m^3, pri čemu su ljudi bili efektivno izloženi radioaktivnosti od 0,5 – 3,0 mSv. Istovremeno, u vodi su detektovani ^{222}Rn i ^{226}Ra u koncentracijama od 0,5 - 33k Bq/m^3 i 5 - 34 Bq/m^3 respektivno *(Vaupotič, 2002).*

De Francesco, et al. (2010) su utvrdili koncentracije ^{222}Rn pomoću radon detektora RAD-7[41] u plitkim podzemnim vodama nizije *Pietramelara*, na severozapadu pokrajine Kampania (*Campagnia*) u Italiji, gde talozi vulkanske mase, zajedno sa novijim nizom aluvijalnih sedimenata, dolaze u kontakt sa mezozoičkim karbonatnim rezervoarima. Cilj ove studije je bio da se prouče godišnje promene koncentracija ^{222}Rn u plitkim podzemnim vodama, što je malo razmatrano u literaturi i veoma značajno za procenu hazarda od radona. Rezultati pokazuju da se definitivno nivoi ^{222}Rn odlikuju jasnom godišnjom periodičnošću, striktno u vezi sa nivoom padavina i nivoima podzemnih voda, sa izraženom razlikom između suvih i vlažnih sezona. U ovom poslednjem slučaju, sa koncentracijama koje rastu do dva reda veličine (do dva puta niži prag nego dat u Propisima 2001/928/ EURATOM za javno snabdevanje vodom) prikazano je eksperimentalno polje podataka da bi se dokazalo da je navedena promena koncentracija posledica isključivo hidroloških mehanizama, uglavnom zbog ispiranja zemljišta i oticanja vode kojim upravlja efikasnost ceđenja, odnosno ekstrakcije. Detektovani ciklus (*Radon hydrological amplification cycle*) je generalizovan za mediteransko-tirensku klimu. Izraženo sezonsko perzistentno povećanje nivoa ^{222}Rn predstavlja problem za procenu epidemiološkog rizika izvedenog prethodnim, ne još do kraja razjašnjenim mehanizmom. Ovaj mehanizam, koji se javlja u plitkim podzemnim vodama, vrlo verovatno, snažno utiče na unutrašnje nivoe radona preko razmene podzemne vode-zemljište-objekti.
Tommasone, et al. (2011) je merio koncentracije ^{222}Rn na ivici velike *pleistocensko-holocenske* naslage sedimenata i pripadajućeg plitkog vulkanskog vodenog sloja nizije *Pietramelara*. Cilj ovih istraživanja je bio i da se okarakteriše hidrološki input koji određuje priliv ^{222}Rn u plitke izdani i da se razume povezanost između ^{222}Rn, glavnih jona, fizičko-hemijskih parametara i padavina. Rezultati dobijeni iz merenja u funkciji vremena ukazuju da studija pokazuje promenjivost sadržaja ^{222}Rn, koja je u suprotnosti sa mehanizmom čistih hidroloških uticaja na povećanje sadržaja radona, kao što je opisano u prethodnim istraživanjima plitkih podzemnih voda *(De Francesco, et al. 2010)*. Nasuprot postojećih rezultata, u ovoj hidrološkoj amplifikaciji izgleda da je povećanje koncentracije radona najviše povezano procesom kretanja vode iz dubine prema površini aluvijalnih ravni bogatih radonom, kao posledica povećanja pritiska u cilindričnom sloju zemljišta, nastalog usled dopune vodom u supstratu karbonata. Ovo kretanje voda aluvijalnih ravni odigrava se uglavnom tokom celog

[41] **RAD7** –detektor radona, proizvođač *DURRIDGE COMPANY Inc.,* SAD.

perioda godišnjih dopuna i, takođe, odgovorno je za konstantno povećanje nivoa ^{222}Rn tokom perioda jesen-proleće, kada opada i nivo vodenih površina i nivo nedeljnih padavina. Osim toga, brzi prenosni mehanizmi za ^{222}Rn verovatno funkcionišu preko pukotina kroz koje se ispušta tečnost praćena prvim kišama kasnog leta i rane jeseni, kada je iznos padavina uglavnom nedovoljan kako bi se zasitio zemljišni skladišni kapacitet. Rezultati dobijeni iz ove studije značajni su u podeli zona opasnosti radona u vezi sa plitkim izdanima, a verovatno i za unutrašnji radon, zbog mogućnosti razmene između plitkih izdani, zemljišta i objekata. Uočene su nagle i dugotrajne mesečne oscilacije koje mogu imati potencijalni značaj u tumačenju podataka vremenskih tokova radona kao seizmičkih i/ili vulkanskih prekusora. ^{222}Rn se pokazao kao odličan indikator za istraživanje hidroloških inputa plitkih podzemnih vodotoka u kombinaciji sa glavnim jonima, fizičko hemijskim podacima i geološkim, kao i geomorfološkim podlogama.

Načešće prihvaćena i široko korišćena merenja radona (^{222}Rn), kao alatka za istraživanje pekusora zemljotresa, deo su multiparametarne geofizičke opservacije u studijama o zemljotresu u oblasti *Gerhwal Lesser Himalaya*[42]. Sadržaj radona je određivan u kontinualnim intervalima od 15 min, na 10 m dubine u bušotini dubokoj 68 m *(Choubey, et al. 2011)*. Trogodišnji podaci visoke rezolucije pokazuju kompleksan trend i imaju snažan sezonalni efekat zajedno sa dnevnim, poludnevnim i višednevnim tokovima ponavljanja. Dobro definisan sezonalni model je uočljiv, sa visokim isparenjima leti i niskim vrednostima u zimskom periodu, sa oko 30% smanjenja u vrednostima koje se računaju zimi kada je temperatura vazduha veoma niska na ovoj lokaciji koja je 1,90 km iznad nivoa mora. Dnevni, poludnevni i višednevni trendovi u ovim vremenskim serijama su uglavnom posmatrani tokom perioda april-maj i oktobar-novembar, odnosno u periodu proleća i jeseni kada postoje velike razlike u atmosferskim temperaturama između dana i noći. Otuda potiču visoka kolebanja koncentracija Rn i uglavnom su uzrokovana temperaturnom razlikom između vazdušnih stubova unutar bušotine i atmosfere iznad zemljine površine.

Hassan, et al. (2011) su prikupili građevinski materijal iz Japana i u njemu merili koncentracije radionuklida. Za ovu studiju odabrano je petnaest uzoraka granita sa visokim aktivnim koncentracijama radionuklida. Da bi se ispitao uticaj sadržaja vode na koeficijent isparavanja radona, koeficijent je meren u 3 različita stanja materijala i to u suvom, sa prosečnom vlažnošću i u vlažnim uzorcima. Potom, koeficijent isparavanja je korišćen da se izračuna alfa ekvivalentna količina, odnosno količina radona generisanog iz građevinskog materijala u zatvorenoj prostoriji, uzimajući u obzir model jednostavne sobe. Koeficijent isparljivosti radona za suvo stanje je u rasponu od (3,7 ± 0,1)% do (27,2 ± 3,9)%, sa prosečnom vrednošću od (10,5 ± 1,4)%. Koeficijenti isparljivosti za mokro stanje su 2 - 5 puta veći. Slično tome, alfa količina postaje veća, zahvaljujući svojoj proporciji prema koeficijentu isparljivosti, što ukazuje

[42] ***Garhwal Lesser Himalaya*** su najfascinantniji segment planinskog venca Himalaji u po mnogo čemu veoma jedinstven po geomorfološkim osobinama i geološkim karakteristikama.

da voda koja je u građevinskom materijalu može biti važan faktor za koeficijent isparljivosti, a isto tako i za količinu zračenja. Takođe, merena je brzina isparavanja radona za suve uzorke. Brzina isparavanja radona i koncentracija radijuma imaju relativno nizak međuodnos, odnosno nisku korelaciju (R^2 = 0,40). Međutim, korelacija između brzine isparavanja radona i emanacione koncentracije radona (koncentracija radijuma x koeficijent isparenja) je bila mnogo veća (R^2 = 0,84). Na osnovu dobijenih rezultata koncentracija isparenog radona bi mogla biti koristan indeks za brzinu isparljivostii i alfa ekvivalentnu dozu, za čega koncentracija radijuma u građevinskom materiju sama po sebi ne bila koristan podatak.

Perrier and Richon (2010) su merili koncentracije radona-222 i ugljen-dioksida tokom nekoliko godina, na nekoliko tačaka, na dubini od 18 m, u atmosferi podzemnih krečnjačkih kamenoloma koji se nalaze u mestu Vensen (*Vincennes*), u blizini Pariza u Francuskoj. Koncentracije oba ispitivana gasa pokazuju sezonski ciklus. Koncentracija radona je pronađena u opsegu od 1.200 do 2.000 Bq/m^3 u vreme leta, do oko 800 - 1.400 Bq/m^3 u zimskom periodu, što ukazuje da se zimske ventilacione stope, odnosno brzine vetrenja menjaju od 0,6 do 2,5 x 10^{-6} s^{-1}. Koncentracije ugljen-dioksida su se menjale od 0,9 do 1,0% zimi. Koncentracija radona se može korigovati tokom prirodnog provetravanja koristeći podatke o merenjima temperature. Dobijeni rezultati pokazuju izmerene sezonske promene ugljen-dioksida. Nakon temperaturne korekcije, koncentracija radona i dalje pokazuje znatne promene tokom vremena, uglavnom povezane promenama atmosferskog pritiska, uz koeficijent spregnutosti (*Coupling coefficient*[43]) koji se menja od - 7 do - 26 Bq m^{-3} h Pa^{-1}. Ova promena može biti obračunata za korišćenje barometarskog pumpnog modela, kombinovanog prirodnom ventilacijom tokom zime, uključujući i unutrašnje mešanje. Posle korekcije, koncentracije radona pokazuju preostale promene tokom vremena, slabo povezane između različitih tačaka, sa standardnim promenama devijacija od 3 do 6%. Istraživanja pokazuju da se promene koncentracije radona u podzemnim šupljinama mogu objasniti koristeći nelinearno i vremenski zavisno modelovanje. Važno je shvatiti vremenske promene koncentracije radona i ograničenja u njihovom modelovanju za praćenje svojstva prirodnih ili veštačkih podzemnih sistema i biti u stanju proceniti postojanje novog budućeg procesa, npr. pripremne faze vulkanske erupcije ili zemljotresa.

Rezultate merenja aktivnosti radona u vodi iz javnih česmi, iz flaširane vode za piće i iz vodovoda u gradu Novom Sadu u Srbiji, prikazali su *Todorovic, et al. (2012)*. Merenja su izvođena pomoću radon detektora RAD7. Precizna vrednost koncentracije radona u jednom uzorku prelazi preporuke Evropske komisije za referentni nivo radona u vodi za piće od 100 Bq/L. Rezultati merenja ^{222}Rn u vodovodnoj vodi grada Novog Sada, tokom pet uzastopnih dana, prikazana su u tabeli 1/III. Da bi se napravila korelacija

[43] **Koeficijent spregnutosti** je odnos između pritiska i zapremine koji se menja u suprotnim šupljinama materijala i prikazuje meru interakcije između šupljina.

između koncentracija radona i radijuma u vodi iz vodovoda i vode iz javnih česmi, izvedena su gama-spektrometrijska merenja. Takođe, prikazani su rezultati merenja radioaktivnosti sadržanog ^{222}Rn u zemljištu Novog Sada.

Tabela 1/III *- Rezultati merenja ^{222}Rn u vodovodnoj vodi grada Novog Sada*

No.	^{222}Rn (Bq/L)	Godišnja efektivna doza (μSv/god)	
		Ingestija	Inhalacija
1.	1,59 ± 1,05	0,01	4,5
2.	1,29 ± 0,83	0,01	3,6
3.	2,30 ± 0,42	0,02	6,4
4.	1,85 ± 1,64	0,01	5,2
5.	1,77 ± 0,65	0,01	5,0

Papachristodoulou, et al. (2010) su izvršili merenja nivoa radona u zatvorenom prostoru i odnosa količina gama jonizujućeg zračenja na 42 radna mesta u naselju Janjina (*Joannina*), na severozapadu Grčke. Koncentracija radona praćena je logoritamskom-normalnom raspodelom sa aritmetičkim sredinom od 95 ± 51 Bq/m^3. U svim slučajevima, nivoi radona su bili ispod 400 Bq/m^3, što je granični nivo na osnovu grčkih propisa za zaštitu od radijacije, u skladu sa preporukama Evropske komisije. Upoređivanjem letnjih i zimskih rezultata merenja nisu ustanovljene statistički značajne sezonske promene. Međutim, koncentracije radona izmerene u podrumima i prizemljima u blizini radnih mesta bile su značajno veće ($p < 0,01$) nego one izmerene na prvom i višim spratovima. Godišnje količine efektivnih doza, kao posledica udisanja radona i proizvoda njegovog raspadanja, procenjena su u opsegu od 0,13 do 1,36 mSv/god, sa srednjom vrednošću od 0,62 mSv/god. Izlaganje gama zračenju u zatvorenom prostoru podrazumeva prosečne odnose efektivne količine od 0,13 mSv/god, od čega je oko 62% zemaljskog, a ostatak kosmičkog porekla. Objavljeni podaci doprinose proceni rasprostranjenosti i količina radona na nacionalnom nivou.

Savoy, et al. (2011) su istraživali upotrebu radona (^{222}Rn), radioaktivnog izotopa sa poluživotom od 3,8 dana i CO_2 kao prirodnih markera za procenu dinamike oticaja iz kraških izdani u različitim hidrološkim uslovima. Rastvoreni ^{222}Rn i ugljen-dioksid mereni su konstantno u podzemnom protoku testiranog područja *Milandre*, u Švajcarskoj. Procenjene aktivnosti ^{222}Rn u zemljišnoj vodi su bile veće nego osnovne protočne aktivnosti ^{222}Rn, što ukazuje na povišenu produkciju ^{222}Rn u zemljišnoj zoni u odnosu na krečnjak, u skladu sa obogaćivanjem radonom u zemljišnoj zoni u odnosu na krečnjak. Tokom malih poplava aktivnosti ^{222}Rn se nisu menjale, dok je primećeno trenutno povećanje koncentracije CO_2. Tokom srednjih i velikih poplava, koncentracije CO_2 su odmah rasle, a zakasnela aktivnost ^{222}Rn je porasla do 4,9 Bq/L i 11 Bq/L. Otkrivanje povećane aktivnosti ^{222}Rn tokom srednjih i velikih poplava ukazalo je da zemljišna voda učestvuje u poplavi. Zemljišno poreklo^{222}Rn je u skladu sa odloženim

povećanjem koncentracije u odnosu na pražnjenje koje pokazuje vreme putovanja ^{222}Rn od zemljišta do zasićenih zona sistema preko epikarsta[44]. Trokomponentni model mešanja ukazuje da zemljišna voda može doprineti pražnjenju iznosom od 4 - 6%, tokom srednjih poplava i 25 - 43% tokom velikih poplava. Za male poplave, voda mora ostati najmanje 25 dana ispod zemljišne zone da bi se objasnila pozadina aktivnosti ^{222}Rn, uzimajući u obzir poluživot ^{222}Rn od 3,8 dana. Za razliku od ^{222}Rn, povećanje sadržaja CO_2 se odigrava istovremeno sa povećanjem oticanja. Ova opažanja, kao i rast CO_2 tokom malih poplava, navode na to da povišen nivo CO_2 ne potiče od doticaja zemljišne vode, kao što je u slučaju ^{222}Rn. Moguće objašnjenje za tok CO_2 je što dugotrajno pražnjenje vode u protočnom sistemu ima niže vrednosti CO_2 zbog gubitka gasa u poređenju sa vodom koja je u zonama niske propustljivosti. Tokom poplava, zalihe vode se brže mobilišu nego za vreme niskog protoka sa kraćim intervalima, bez obzira na gubljenje gasa. Istraživanje pokazuje da ^{222}Rn i CO_2 obezbeđuju veoma vredne informacije o dinamici promena podzemnih voda karstnih izdani, što može biti od velikog interesa prilikom procene ugroženosti ovih sistema od kontaminacije.

McCoy, et al. (2011) su tokom letnjih meseci u proteklih nekoliko godina dokumentovali hipoksične uslove, rastvorenim kiseonikom (*dissolved oxygen* - DO) < 2 mg/L u blizini priobalnih voda u zalivu *Long Bay,* u Južnoj Karolini u SAD-u. Hipoksija je zabeležena u avgustu 2009. godine u blizini obale (< 500 m od obale) tokom deset uzastopnih dana i četiri dana u septembru 2009. godine, što odgovara prolećnoj plimi i oseki. Tokom ispitivanja merene su aktivnosti radona u plitkim podzemnim vodama plaže i obližnjim podzemnim vodama da bi se procenili odnosi mešanja i pražnjenje podmorskih podzemnih voda (*submarine groundwater discharge* - SGD) u priobalnim vodama centralnog dela zaliva. Statističke analize pokazuju značajne veze između aktivnosti radona u vodama većih dubina, niskog DO i temperatura hladnijih voda sa dna tokom hipoksičnih uslova. Povišene aktivnosti radona tokom hipoksije bile su značajno pod uticajem strujanja voda iz dubine prema površini, kao povoljnih uslova koji su ozbiljno ograničeni unakrsnim mešanjem. Rezultati modela ukazuju da je mešanje priobalnih voda i voda otvorenog mora ograničeno do 93% (raspon 43 - 100%) u odnosu na nehipoksična stanja. Podaci ukazuju da prethodno razmotren prirodni fenomen,, uključujući ograničeno unakrsno mešanje i SGD može znatno uticati na kvalitet voda u blizini obale.

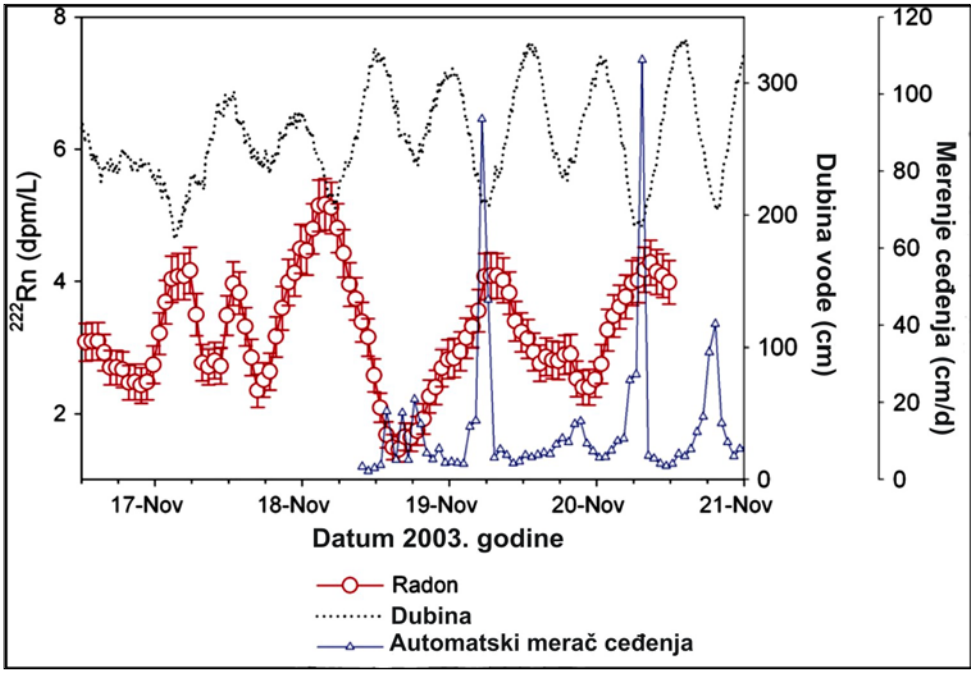
Zeeb, (2011) su definisali da kontrola radona uključuje nekoliko komponenti koje su često sveobuhvatno sažete u nacionalne politike i programe o radonu. Istraživanja radona su osnovni alat za procenu problema sa radonom u svakoj državi. Zavisno od načina gradnje objekata, istraživanja pomažu da se identifikuju područja koja su sklona radonu i koja imaju povišene nivoe radona u domovima. Referentni nivoi pružaju smernice o potrebi za remedijacijom postojećih domova i preventivne akcije u

[44] **Epikarst** je relativno debeo sloj stenovitog tla, čija debljina varira od 15 do 30 m i koji se proteže od osnove zemljišnog tla. Odvojen je od freatske zone neaktivnim relativno bezvodnim intervalom sastavljenim od stena koji je lokalno prekinut filtriranjem vode sa površine tla.

novim građevinama, što su važni ciljevi kontrole radona. Tokom godina, od strane međunarodnih institucija i nacionalnih agencija predloženi su više ili manje strogi referentni nivoi od 150 Bq/m^3. Upravljanje radonom, takođe, uključuje smernice za pijaću vodu kao retkog izvora povišenih nivoa radona i radona na radnom mestu. Plan istraživanja posmatra procese u programu realizacije praćenja radona i razmatra načine za procenu uticaja u smislu uticaja na zdravlje. Implementacija istraživanja i povezivanje sa drugim zdravstvenim smernicama koje se odnose na životno okruženje, može voditi efikasnijim programima u vezi sa radonom, ali to ostaje veliki izazov.

U cilju unapređenja zakonske regulative za upravljanje rizikom od radona u Francuskoj, razvijena je usklađena metodologija da bi se dobila jedinstvena mapa geogenog potencijala radona. *Ielsch, et al. (2010)* su opisali pristup koji se sastoji od određivanja kapaciteta geoloških jedinica za proizvodnju radona i olakšavanja njegovog prelaska u atmosferu na osnovu tumačenja postojećih geoloških podataka. Ovaj pristup je prvo baziran na klasifikaciji geoloških jedinica u skladu sa njihovim sadržajem urana, da bi se stvorila mapa potencijalnog izvora radona. Ova inicijalna mapa je poboljšana uvođenjem glavnih dodatnih parametara, kao što je linija greške koja kontroliše prioritetne puteve radona kroz tlo i koja može povećati nivoe radona u zemljištu. Primena ove metodologije na celoj teritoriji Francuske je trenutno u toku. U radu su predstavljeni rezultati dobijeni u jednom regionu (*Bourgogne*, *Massif Central*) koji pokazuju značajne promene geogenog potencijala radona. Mapa usmerava preciznijem zoniranju, odnosno podeli na zone, nego skala postojeće mape prioritetnih oblasti radona, koja se trenutno zasniva isključivo na administrativno-upravnim granicama.

Kozak, et al. (2012) su prikazali rezultate interkalibracionih merenja koncentracija ^{222}Rn u uzorcima vode. Cilj eksperimenta je bio da se ispitaju različite metode merenja radona u uzorcima vode. Eksperimenti su izvođeni u jedanaest laboratorija u Poljskoj, pri čemu su metode testirane pri terenskom radu. Od 2001. do 2003. godine organizovana su tri nacionalna eksperimenta internog poređenja rezultata merenja. Rezultati dozvoljavaju laboratorijama da poboljšaju njihove metodologije merenja i da dobiju bolje, odnosno rezultate koji teže nekoj konačnoj vrednosti u utvrđivanju koncentracija radona u uzorcima vode. Dobijeni rezultati pokazuju da je upotreba tečno-svetlećih tehnika najbolja metoda merenja. Uporedni eksperimenti, od suštinskog značaja za sve laboratorije, trebali bi biti izvođeni što češće, koliko je to moguće, bazirani na pripremljenim uzorcima poznatih vrednosti koncentracije ^{222}Rn i uzorcima prirodne vode, najčešće korišćene u laboratorijskoj praksi.



Slika 6/III *- Vremenska serija merenja radona na fiksnoj lokaciji oko 200 m od obale. Prikazan je i nivo vode radi poređenja. Potopna pumpa je dostavljala vodu sa ~1,5 m dubine na ispitivanoj stanici. Rezultati sa automatskog uređaja za merenje curenja postavljenog u blizini obale tokom drugog dela eksperimenta pokazuju slične rezultate. (Seep meter – merač ceđenja)*

Burnett, et al. (2008) su određivali brzine protoka podzemne vode ubrzo posle kišne sezone u jednom zalivu u blizini grada *Ubatuba*[45] u Brazilu. Istraživanja su bila deo međunarodnog uporednog eksperimenta za procenjivanje i određivanje procesa SGD. Očekivane brzine protoka su određene kombinovanjem kontinualnih merenja sadržaja radona i procenom modela izotopa radijuma. Prostorna distribucija kratko živećih radijumovih izotopa (^{223}Ra i ^{224}Ra) je obezbedila mogućnost za nezavisne procene gubitaka radona mešanjem i izlaskom u atmosferu. Na taj način, definisana je dobro ograničena masena ravnoteža za radon koji je uključen u fluks podzemne vode. Zapisi koncentracija radona pokazuju da se uglavnom kreću u opsegu od oko 2 do 6 dpm/L i pokazivali su najviše aktivnosti pri najnižim talasima (slika 6/III). Rezultati pokazuju da oticanje podzemne vode u zaliv iz akvifera, u okruženju izlomljenog kamena kristalne strukture, ne predstavlja stacionardo stanje, već se menja u zavisnosti od intenziteta vodenih talasa i padavina. Brzine SGD očekivane za radon iznose od 1 cm/d do 29 cm/d (cm^3/cm^2 d) sa srednjom standardnom devijacijom od 13 $\pm$ 6 cm/d. Ove procene su veoma slične rezultatima dobijenim kolorimetrijskom metodom (*Dye Dilution*[46]) pomoću automatskog merača prolaska vode kroz pore (15 $\pm$ 19 cm/d).

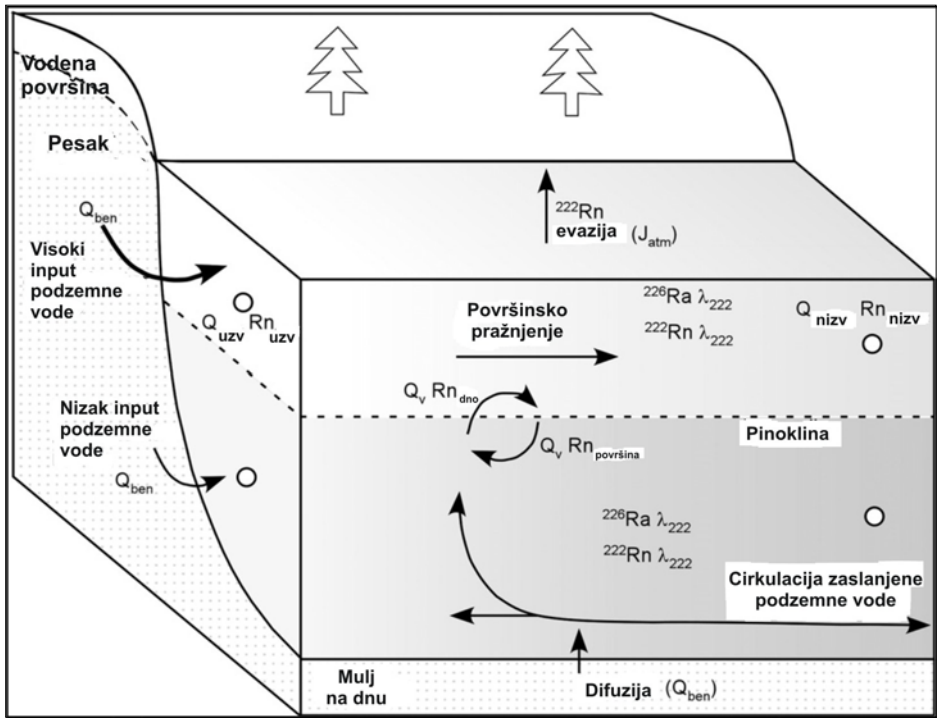
[45] ***Ubatuba*** je grad u Brazilu koji se nalazi na jugoistočnoj obali u državi *São Paulo*.

[46] **Dye-dilution** je metoda za procenu protoka kroz sistem injektiranjem poznate količine boje u sistem i praćenja njene koncentracije u vremenu na specifičnoj tački u sistemu.

Almeida, et al. (2004) su analizirali podzemnu vodu iz priobalnog područja *Região dos Lagos,* u Riu de Žaneiru u Brazilu, na sledeće parametre: ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{222}Rn, ^{238}U, koncentracije glavnih jona i fizičko-hemijske parametre. Izmerene su sledeće koncentracije u opsegu od < 0,002 do 0,492 Bq/L za ^{226}Ra, od < 0,01 do 1,50 Bq/L za ^{228}Ra i od < $1{,}0 \times 10^{-4}$ do $8{,}0 \times 10^{-2}$ Bq/L za ^{238}U. Detektujuće koncentracije ^{222}Rn koje su bile veće od 3 Bq/L pronađene su samo u dva uzorka. Prostorna distribucija koncentracija radijuma je skicirana na jednom području i nekoliko pojedinačnih najugroženijih tačaka sa visokom koncentracijom Ra. Niska pH vrednost je veoma važan parametar vode u vezi sa visokom koncentracije radijuma. Ova pojava je verovatno povezana ograničenom adsorpcijom radijuma na zemljišnim gvožđevim oksidima i hidroksidima pri niskoj pH vrednosti. Pronađena je značajna korelacija između koncentracija urana i vrednosti elektroprovodljivosti, kao i između koncentracija urana i sadržaja Ca, Mg, Na, K i hlorida koji ukazuju na uticaj morske vode. Koncentracije urana su bile manje od maksimalno dozvoljenih koncentracija (*Maximum Contaminant Level* - MCL) za pijaću vodu, pri čemu je 17 od 88 uzoraka podzemne vode sadržalo nivoe radijuma koji premašuju MCL za pijaću vodu. Ukupna godišnja efektivna doza za odrasle zavisno od količine konzumirane vode je prevazilazila 0,8 mSv.

Roba, et al. (2012) su analizirali geotermalne vode poreklom iz tri akvifera severo-zapadne Rumunije na nekoliko fizičko-hemijskih parametara kao što su temperatura, elektroprovodljivost, ukupne rastvorene materije, tvrdoća, redoks potencijal (Eh) i hemijska potrošnja kiseonika. Dodatno, analizirani su dominantno rastvoreni joni, sadržaj organskih materija i pojave radijuma i radona. Tri akvifera su bila u naprslinama krečnjačka i dolomita iz srednjeg trijasa iz mesta *Oradea*, jedan krečnjački akvifer iz doba donje krede u prvomajskoj banji *Feliks* i peščani akvifer koji datira iz kasnog miocena i nalazi se u mestu *Săcuieni*. Prva dva akvifera pripadaju panonskom basenu. Određeni su odnosi između nalaženja radijuma i radona u termalnim vodama i hidrohemijskih i geotermalnih osobina akvifera, koji mogu omogućiti sekundarni uticaj na aktivnost ovih radionuklida. U skladu sa svojom hemijom termalne vode su na lokaciji *Oradea* klasifikovane kao sulfatno-bikarbonatno-kalcijum-magnezijumske, a u drugom panonskom akviferu kao bikarbonanto-sulfatne-kalcijum-magnezijumske. U trećem akviferu (*Săcuieni*) vode su bikarbonatno-natrijum-hloridnog tipa. Aktivnosti radona i radijuma se bile veće u mestima *Săcuieni* (do 22,88 i 1,40 Bq/L) i *Oradea* (do 34,82 i 1,82 Bq/L) nego u prvomajskoj banji *Feliks* (do 16,76 i 0,19 Bq/L). Podaci pokazuju da termalni procesi upravljaju migracijom i distribucijom radionuklida i da na pokretljivost radionuklida mogu uticati razni fizičko-hemijski parametri, kao pH, TDS, redoks potencijal ili neki hemijski procesi, kao adsorpcija na huminskim kiselinama ili razdvajanje u organskoj, najčešće ugljovodoničnoj fazi. Dobijeni rezultati ilustruju nebitne razlike između parametara, analiziranih od februara do jula 2009. godine.

Pražnjenja reka se obično mere na profilima udaljenim uzvodno od ušća gde se pojavljuju pojačani talasi. Kao rezultat, globalna predviđanja flukseva rečnih voda i nutrijenata u okean su na sličan način nepredvidivi, kao što su često zanemareni tokovi podzemne vode uočeni u ušćima nizvodno od mernih mesta na rekama. *Santos, et al. (2010)* su koristili izotope radona i radijuma kao markere ispuštanja podzemne vode u ušće reke Sebastian, na Floridi u SAD-u. Tokom istraživanja je razvijen model prostorno-vremenske masene ravnoteže koji je odredio izvore radona u vodama iznad i ispod pinokline[47] ušća. Izotopi radijuma (^{224}Ra, ^{223}Ra i ^{226}Ra) nisu bili u povećanim koncentracijama u odnosu na površinsku vodu i, na taj način, bili su



Slika 7/III *- Šematski dijagram koji ilustruje model korišćen za procenu pražnjenja podzemne vode u estuaru reke Sebastian. Tamnije oblasti pokazuju veće salinitete*

ograničeno korisni kao markeri na ispitivanoj lokaciji. Za procenjivanje bentičkih flukseva (i konačno SGD) maseni bilans je prilagođen prethodno primenjenim za životna okruženja nekih kontinentalnih grebena *(Cable, et al. 1996; McCoy, et al. 2007)* i jezera *(Santos, et al. 2008).* Različit pristup u ovoj studiji je iskazan kroz procenu SGD u oba sloja, površinskom i sloju blizu dna (slika 7/III). Opažanje sveže podzemne vode neposredno ispod sedimenta je pokazalo međuvezu vode prekrivene sadržajem zaslanjene vode u blizini dna tako da sveža podzemna voda dominira nad zaslanjenom podzemnom vodom. Bočni ulivi podzemne vode iz peščanih naslaga u vodu iznad pinokline estuara su bili oko šest puta veći od inputa u vodu ispod

[47] **Pinoklina** je horizontalni sloj vode u kome je gradijent gustine veći nego u celokupnoj vodenoj masi.

pinokline. Brzine izliva podzemne vode u površinski sloj zaliva su sadržale očekivani maseni bilans radona u opsegu od 5 do 18 m^3/s (ili 18 do 63 cm/d ukoliko su podjednako raspoređeni kroz čitavu površinu estuara). Fluksevi u donjem sloju su bili u granicama od 0,8 do 1,1 m^3/s (ili 2,8 do 3,9 cm/d). Ovi inputi podzemne vode su uvećali pražnjenje reke, mereno uzvodno od plime ušća za oko 260% u vreme sušnog perioda, odnosno 135% za vreme kišnog perioda. S obzirom na to da je sadržaj nutrijenata i drugih rastvorenih supstanci često povišen u podzemnim vodama, velika je verovatnoća da podzemna voda upravlja kvalitetom površinske vode u ovom i drugim zalivima Floride.

Null, et al. (2011) su merili radon-222 i amonijum-jon u vodi sadržanoj u porama između čestica silikatnog materijala. Merenja su vršena u uzorcima iz ušća reke *Neuse*, u Severnoj Karolini u SAD-u. Određivan je advektivni fluks NH_4^+ iz sedimenata i vodenog stuba. Voda iz pora je sakupljana tokom godišnjeg ciklusa iz piezometara sa više nivoa koji su bili izvedeni u blizini zaliva. Koncentracije NH_4^+ jona u peščanom okruženju zaliva su bile deset puta veće od koncentracija u vodenoj masi zaliva. Plitke podzemne vode pokazuju sezonske promene koncentracija NH_4^+ jona, koje su posledica povremenih promena u fluksu NH_4^+ iz sedimenta. Pražnjenje podzemne vode ispod površine mora je mereno indirektno korišćenjem ^{222}Rn kao markera i direktno korišćenjem merača curenja. Brzine oticanja su bile promenljive u zavisnosti od mesta uzorkovanja i godišnjeg doba. Prosečan iznos pražnjenja je bio 9,1 $\pm$ 1,5 cm/d sa maksimalnom prolećnom vrednosti od 13,6 cm/d na bazi raspodele ^{222}Rn u porama. Visoke koncentracije NH_4^+ u porama peščanih sedimenata su doprinele povećanju sadržaja NH_4^+ u vodi pražnjenjem podzemne vode advektivnim procesom. Celokupan srednji fluks NH_4^+ jona je bio 11,2 $\pm$ 2,0 mmolNH_4^+/m^2 d. Sezonski trendovi u brzinama ceđenja podzemne vode i koncentracije NH_4^+ sugerišu da je podzemna voda važan mehanizam koji advektivno transportuje nutrijente iz vode pora u površinsku vodu.

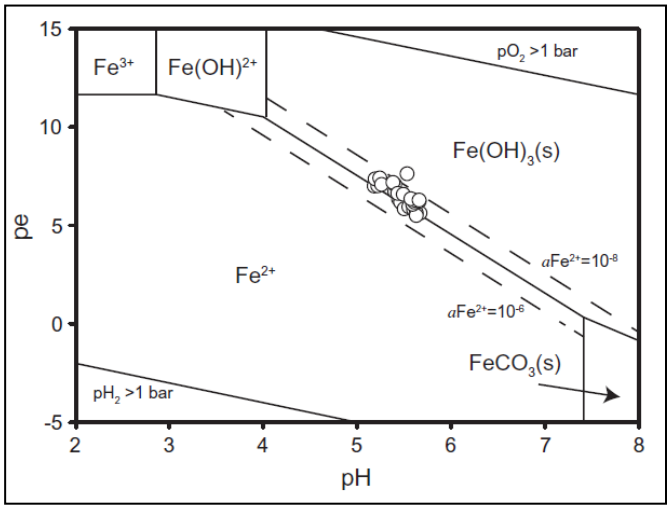
Korišćenjem metode intervjua o riziku od radona došlo se do saznanja o mentalnom modelu ljudi i predviđanju njihovog ponašanja pri suočavanju sa rizikom *(Bostrom, et al. 1992)*. Izrađena je studija u kojima su proučavani rizici i ponašanje stanovništva u državi Mejn, u SAD-u, posle dobijanja informacija o izloženosti radon, detektovanog u stambenim objektima, i potencijalnim zdravstvenim rizicima. Dobijeni rezultati ilustruju mentalni sklop ljudi u vezi sa izradom efikasnog programa informacija o rizicima. Posle objavljivanja rezultata o testovima, informacija o zajedničkom zdravstvenom riziku i predlozima kako da se izloženost radonu smanji, nastale su kompleksne interakcije između informacija, socioekonomskih i psiholoških promenljivih. U svakom slučaju, nadležne institucije koje sprovode program mitigacije radona, umesto korišćenja konvencionalnih standarda, moraju umešno i pažljivo da prilagode ovaj kompleksni proces *(Johnson and Luken, 1987)*.

Ugljen-dioksid

Ugljen(IV)-oksid se najbolje od svih gasova rastvara u kišnici sa 1,713 zapreminskih delova (Vol) u 1 volumenu vode. Nadalje, u kišnici se može rastvoriti kiseonik (0,049 vol/vol H_2O) i N_2 (0,0235 vol/vol H_2O), pri normalnim termodinamičkim uslovima. Kišnica prosečno sadrži 63,2% azota, 35,0% kiseonika i 1,8% CO_2. Količina CO_2 je 60 puta veća u odnosu na njenu količinu u atmosferi (0,03%). Uzrok dobroj rastvorljivosti CO_2 je hemijska reakcija sa vodom, pri čemu nastaje ugljena, odnosno, karbonatna kiselina H_2CO_3. Kiseonik i azot koji ne reaguju hemijski sa vodom, ponašaju kao idealni gasovi i rastvaraju se prema *Raulovom* zakonu u zavisnosti od njihovog o udela u vazduhu *(Reid, et al. 1987)*.

Vode površinskih vodotoka se oksidacionim delovanjem kiseonika iz vazduha osiromašuju karbonatima gvožđa i mangana koji se transformišu u nerastvorne, lako taložne, hidrokside i okside. Pored toga, površinske vode se razređuju atmosferskim padavinama. Iz navedenih razloga su površinske vode *mekše* od podzemnih ili izvorskih voda. Temperatura površinskih voda varira od 0 - 30 °C, podzemne vode karakteriše konstantna temperatura od oko 10 - 20 °C, a geotermalne vode imaju stalnu temperaturu koja varira od 28 - 60 °C u zavisnosti od dubine vodonosnog sloja.

Gysi and Stefánsson (2012) su izvodili CO_2-vodeno-bazaltno staklene serijske eksperimente sa ciljem proučavanja izvodljivosti nisko temperaturne sekvestracije[48] CO_2 u bazalt, uključujući ključne reakcije i hemijski maseni transfer povezan progresivnom interakcijom voda-kamen. Eksperiment je izvođen na 40 °C tokom 260 dana sa početnim koncentracijama rastvorenog CO_2 u opsegu od 24 do 305 mmol/kg. Izmena minerala je identifikovana na zrnastoj površini bazaltnog stakla i u matrici, sastojeći se od siromašnih kristalnih Ca-Mg-Fe karbonata, Fe hidroksida i/ili oksi-hidroksida i Ca-Mg-Fe gline. Druge kriptokristalne faze su identifikovane različitim količinama Al, Si i Fe



Slika 8/III *- Odnos pe i pH u sistemu Fe–H_2O–CO_2*

[48] **Sekvestracija** je inhibicija ili prevencija normalnih interakcija jona kombinacijom sa dodatim materijalima, posebno prevencija taloženja metalnih jona iz rastvora formiranjem koordinacionih jedinjenja.

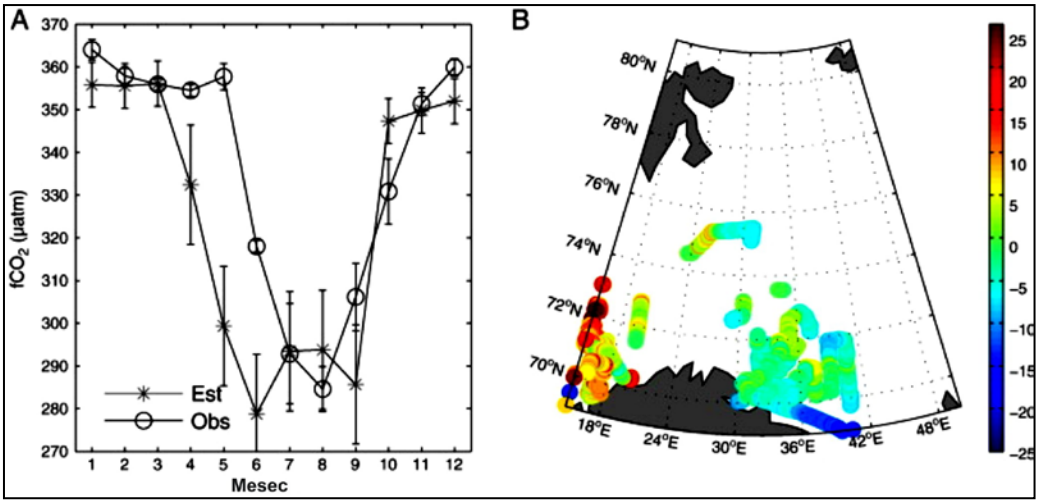
odraženim sekundarnim mineralnim kompozicijama. Hemija vode je praćena tokom eksperimenta i okarakterisana je povećanjem Si, Ca, Mg i Na tokom vremena, dok su se sadržaji Al, Fe i CO_2 smanjivali. Zapaženo je da rastvaranje bazaltnog stakla u vodi bogatoj CO_2 nije podudarno sa opštim vodenim sastavom i sekundarnom mineralogijom u zavisnosti od reakcionog procesa i pH. pH je primarno određen početnim koncentracijama CO_2 i konstantom jonizacije, količinom rastvorenog bazaltnog stakla, mase i sastava sekundarno formiranih minerala. U početku, pH naglo raste od < 4,5 do ~ 4,5 - 6. U ovim uslovima, primećeno je da su Mg i Ca mobilni i rastvoreni u odnosu na Na, dok su Si, Al i Fe imobilni. Po kvantitativnoj mineralizaciji CO_2, pH raste do > 6,5 i mobilnost većine elemenata posledično se smanjuje uključujući Mg i Ca. Eksperimentalni rezultati ukazuju da povećanje vodene koncentracije CO_2 znatno modifikuju prirodne reakcione puteve voda-bazalt. Mineralizacija CO_2 u karbonat je brza i kontrolisana od strane početnih koncentracija CO_2 i odnosa kamena i vode, uz sastav karbonata koji zavisi od dostupnosti Ca, Mg i Fe i oksidacionog stanja Fe. Pri pH < 5,5, Fe je u fero oksidacionom stanju što rezultuje formiranjem karbonata bogatih Fe sa ugrađivanjem Ca i Mg, kao i formiranjem Ca-(Mg)-Fe smektita[49]. Pri pH > 5,5, mobilnost Fe je smanjena zbog oksidacije Fe(II) u Fe(III) i kasnijeg formiranja feri hidrita. Pri pH > 6,5 eksperimentalni rastvori postaju progresivno superzasićeni kalcitom, zeolitima i glinom bogatom Mg što ograničava mobilnost Ca i Mg. Rezultati ukazuju da reakcije između gline (Ca-(Mg)- Fe smektiti) i karbonata pH < 6,5 i zeolita, gline (Ca-Mg-Fe smektiti) i karbonata na pH > 6,5, zajedno kontrolišu dostupnost Ca, Mg i Fe, igrajući ključnu ulogu za nisko temperaturnu mineralizaciju i sekvestraciju CO_2 u silikatne stene. Izračunato redoks stanje *pe* iz izmerenih sadržaja Fe(II) I Fe(III) prikazano je kao funkcija pH (slika 8/III). Eksperimentalni podaci ocrtavaju paralelu sa nagibom granične zone između vodenog Fe^{2+} i $Fe(OH)_3$ (s) pri pH u opsegu od 5 do 6, ukazujući da je oksidacija Fe(II) do Fe(III) bila puferovana ravnotežom između Fe^{2+} i ferihidrita.

Nastale su polemike o tome da li je hidroenergija i dalje čista energija, zajedno sa studijama o visokom emisionom fluksu CO_2 iz hidroelektričnih rezervoara u borealnim (subarktičkim) i tropskim regionima. U studiji koju su izradili *Wang, et al. (2011)* ispitivana su četiri subtropska rezervoara isušivanjem na kraškim oblastima u jugozapadnoj Kini, kako bi se shvatile njihove emisije CO_2. Sa mesečnim rasporedom uzorkovanja od jula 2007. do juna 2008. godine, pCO_2 vrednosti u površinskoj vodi ovih rezervoara su bile u rasponu od 38 do 3.300 µatm, što ukazuje da površina rezervoara nije samo izvor, već i apsorbuje atmosferski CO_2 u različitim godišnjim dobima. U rezervoaru *Hongfeng*, fluks CO_2 sa površinske vode varira od - 9 do 70 mmol m^{-2} d^{-2} i prosekom od 15 mmol m^{-2} d^{-2}, a u rezervoaru *Baihua*, imao je opseg od − 8 do 77 mmol m^{-2} d^{-2} sa prosekom od 24 mmol m^{-2} d^{-2}. Rezervoar *Hongyan* je imao sličan prosečni fluks CO_2 kao rezervoar *Baihua*. *Xiuwen* je imao najveći prosečni fluks CO_2 sa vrednostima od 47 mmol m^{-2} d^{-2} tokom proučavanja rezervoara. Nizvodno se brana prazni proizvodnjom vodene energije iz ovih rezervoara i uglavnom je imala

[49] **Smektiti** su dioktahedralni i trioktahedralni minerali gline i njihovi hemijski varijeteti koje karakterišu ispupćenja i veliki katjonski kapaciteti jonske izmene.

prilično visok fluks CO_2, prosečno od 489 ± 297 mmol m^{-2} d^{-2}, što je blizu onom iz tropskih reka. Rezultati ukazuju da voda koja se oslobađa iz ovih rezervoara može biti važan način emisije CO_2 u atmosferu. Očigledno je da izgradnja brane ima veliki uticaj na hemiju rečne vode, sa naglim promenama na pCO_2, DO, T, pH i indeksa saturacije kalcita (*calcite saturation index* - Slc) na površini vode i njenim ispustima. U poređenju sa drugim vodenim površinama (uključujući rezervoare, jezera i reke u različitim klimatskim regionima), oblast proučavana u ovoj studiji je pokazivala slične difuzione flukseve CO_2 sa površine akumulacije u odnosu na flukseve u umerenim regionima i sadržala je veće FCO_2 nego što su prosečni nivoi prirodnih jezera, ali značajno niže nego oni iz tropskih rezervoara (tabela 2/III). Pored toga, razvojem termalnog gradijenta u toplim sezonama, hemija vode duž vodenog stuba rezervoara je, takođe, pokazala sezonske promene, osim u rezervoaru *Xiuwen* koji ima samo dnevne skladištne kapacitete.

Barencovo more (*Barents Sea*) je najjači odvod CO_2 u arktičkom regionu, što je procenjeno fluksom CO_2 između vazduha i mora u ovom području, pokazujući veliki raspon koji reflektuje nesigurnost, kao i značajne sezonalne i regionalne promenljivosti. *Lauvset, et al. (2013)* su na bazi prethodnih neobjavljenih rezultata isparljivosti (*fugacity* CO_2 - fCO_2) iz morske vode izradili mapu ovih podataka širom zapadnog dela Barencovog mora korišćenjem multipromenljive linearne regresije, korišćenjem SeaWiFS/MODIS daljinskog očitavanja i modela polja podataka TOPAZ. Nađeno je da su potrebna dva algoritma da bi se obuhvatio kompletan ciklus, najviše zbog toga što nisu bile dostupne sve zamenljive promenljive tokom proučavane godine, kao i zbog promenljivosti u fCO_2 koja je bila vođena različitim mehanizmima u leto i zimu. Velika umešnost procenjivanja označava da postoje dobra celokupna slaganja između posmatranja i predviđanja. Algoritmi su, takođe, validirani dobrim rezultatima korišćenjem dva nezavisna kompleta podataka. Umrežena polja fCO_2 otkrivaju bliske veze između raspodele vodene mase i fCO_2 tokom svih meseci, a posebno zimi. Sezonalni ciklus pokazuje pikove ukupnog influksa fCO_2 između vazduha i mora tokom maja i septembra, izazvane uzajamno zavisnim biološkim smanjenjem CO_2 i niskom koncentracijom CO_2 u morskom ledu koji se oslobađa u velikom prostoru otvorenog mora. Određen je prosečni godišnji fluks CO_2 za 2007. godinu koji je iznosio – 48 ± 5 gC m^{-2}, što je uporedivo sa prethodnim procenama. Umešnost određivanja, korišćenjem instrumentalnih merenja pCO_2, ukazuje na dobre odnose predviđanja i opažanja uz odlične efikasnosti modela (slika 9/III(A)). Reziduali ugljen-dioksida pokazuju velike pozitivne vrednosti u toploj slanoj vodi otvorenog Barencovog mora i velike negativne vrednosti u hladnijoj, slatkoj vodi *SE* dela ispitivanog mora (slika 9/III(B)).



Slika 9/III *- (A) Sezonalni ciklus fCO_2 procenjen izračunavanjem i fCO_2 dobijen merenjima instrumentima na plovku (bovi) u Barencovom moru (crni kružići). Opažanje linija greške označava jedna standardna devijacija, dok procene linije grešaka označava kvadrat zbira algoritma RMSE i merne nesigurnosti fCO_2. (B) Ostatak između opažanja fCO_2 izvedenih na brodu R/V Johan Hjort od novembra 2007. do juna 2008. godine i fCO_2 dobijenih računskim putem*

Sakupljanje i geološko skladištenje CO_2 se pojavljuje kao atraktivno i ekonomski prihvatljivo sredstvo uklanjanja antropogenih emisija CO_2 iz tačkastih izvora. Međutim, da bi tehnologija bila široko upotrebljena, neophodna je pouzdana procena performansi skladištenja i postojanje usaglašenosti propisa. Kritična faza je sposobnost da se identifikuje poreklo svih curenja CO_2 merenih na mestima bliže površini i na podzemnoj površini i utvrđivanje činjenice da li potiče iz dubokih mesta skladištenja ili nekog drugog izvora. *Gilfillan, et al. (2011)* su ispitivali curenja nakon smeštaja CO_2 u podzemne prirodne rezervoare, pri čemu su posebnu pažnju posvetili rezervoarima CO_2, bogatim prirodnim izvorima CO_2 i podzemnim vodama bunara u blizini lokacije *St. Johns Dome* koji se nalazi na granici središnjeg dela države Arizona i države Novi Meksiko,u SAD-u. Rasprostranjene naslage travertina u regionu dokazuju dugu istoriju migracije tečnosti bogate ugljen-dioksidom ka površini. Prisustvo tečnosti bogatih CO_2 se otkriva preko visokog nivoa jona HCO_3^- na površinama izviranja vode i podzemnim vodama. U radu su dokumentovana merenja rastvorenih plemenitih gasova i izotopa ugljenika iz ovih izvora i bunara.

Tabela 2/III *- Fluksevi CO_2 sa površine reka, prirodnih jezera i akumulacija*

Nazivi	Lokacije	Klima	FCO_2 (mmol m^{-2} d^{-1})
Akumulacije			
Lokka	Finska	Umerena	24 - 45
Porttipahta	Finska	Umerena	35
Hydro-Quebec	Kanada	Umerena	25
Whatshan	Kanada	Umerena	15
Arrow	Kanada	Umerena	30
Skinnmuddselet	Švedska	Umerena	20
Balbina	Brazil	Tropska	76 ± 46
Petit Saut	F. Gijana	Tropska	133
Samuel	Brazil	Tropska	976 ± 1213
Tucurui	Brazil	Tropska	190
Hongfeng	Kina	Subtropska	15 (- 9 do 70)
Baihua	Kina	Subtropska	24 (- 8 do 77)
Xiuwen	Kina	Subtropska	47 (- 6 do 89)
Hongyan	Kina	Subtropska	22,4 (- 8 do 87)
Prirodna jezera			
Lake Donghu	Kina	Subtropska	7,8 Â ± 3
Postilampi	Finska	Umerena	6,6 - 29
Kevätön	Finska	Umerena	14
Örträsket	Švedska	Umerena	25
Prosek za prirodna jezera			16
Reke			
Sinnamary	F. Gijana	Tropska	30 - 461
Amazon	Brazil	Tropska	560
Xijiang	Kina	Subtropska	274
Changjiang	Kina	Subtropska	14,2
St. Lawrence	Kanada	Umerena	118
Ottawa	Kanada	Temperate	105
Upstream of Maotiao River	Kina	Subtropska	362 ± 395
Nizvodno od brane iz ove studije	Kina	Subtropska	489 ± 297

Navarro, et al. (2013) su izradili studiju koja je procenila uticaj izloženosti povećanih nivoa pCO_2 (750 – 1.200 mg/kg) na fiziološke procese mladih školjki *Mytilus chilensis* tokom perioda od 70 dana u sistemu mezokozmi. Tri rezervoara za izjednačavanje su napunjena filtriranom morskom vodom u kojoj su podešeni nivoi pCO_2 : ∼ 380 (kontrolni), ∼ 750 i ∼ 1.200 mg/kg aeracijom ili ubrizgavanjem smeše vazduh - CO_2 kroz vodu. U cilju kontrole, atmosferski vazduh (sa oko 380 mg/kg CO_2) je uduvavan u rezervoar. Tokom tretmana sa 750 i 1.200 mg/kg, mešani su suv vazduh i čist CO_2 za svaku ciljnu koncentraciju korišćenjem merača protoka vazduha i CO_2. Na početku eksperimenta nije uočen uticaj načina unošenja gasova, ali je značajno smanjenje brzine bistrenja utvrđeno posle 35 dana izlaganja visoko zakišeljenoj morskoj vodi. Brzina i efikasnost apsorpcije su bile smanjene pri visokim nivoima pCO_2. Pored toga, u navedenim uslovima je uočeno usvajanje kiseonika, ukazujući na metaboličku degradaciju. Ovi fiziološki odzivi školjki ispoljeni su značajnim smanjenjem energije raspoložive za rast (opseg rasta), sa važnim posledicama na uzgoj ovih vrsta tokom izlaganja srednjeg vremenskog trajanja u kiselim uslovima. Rezultati ove studije jasno ukazuju da visoki nivoi pCO_2 u morskoj vodi pokazuju negativan uticaj na zdravlje *M. chilensis*. Prema tome, predskazana acidifikacija morske vode povezana globalnim klimatskim promenama može biti štetna na ispitivanu i komercijalno važnu školjku.

Kiseonik

Kiseonik u vodu dospeva fotosintezom (5 - 20 g/m^3) i rastvaranjem iz atmosfere (1 - 5 g/m^3). Kiseonik iz atmosfere se najbolje rastvara u vodi kada voda pada u vodu. Tada dolazi do intenzivnog mešanja vode i mehurića vazduha, tako da površina kontakta vode i kiseonika više stotina puta premaši kontaktnu površinu vode i vazduha u mirovanju. Voda osiromašuje kiseonikom disanjem planktona (5 - 15 g/m^3), nektona (ribe 2 - 5 g/m^3) i bentosa (1 - 3 g/m^3), kao i oksidacionim procesima tokom raspadanje organske materije.

Wassenaar (2012) je u preko 50 mesta bogatih hranljivim supstancama jezera Vinipeg (*Lake Winnipeg*[50]), u Kanadi, razradio prostorno-vremenske modele rastvorenog kiseonika i $\delta^{18}O$ između 2006. i 2010. godine da bi odredio status rastvorenog kiseonika i metaboličku ravnotežu vodene zajednice pod trenutnim uslovima eutrofikacije. Površinsko super zasićenje kiseonikom i hipoksija na dnu su posledica plitke, dobro izmešane i veoma mutne prirode jezera. Prostorni obrasci rastvorenog kiseonika i stabilnog stanja izotopa $\delta^{18}O$ u formiranju masene ravnoteže su pokazali da je jezero Vinipegu velikoj meri heterotrofno (R:P > 1,1) i podzasićeno kiseonikom, uprkos visokim količinama hranljivih materija i ponovljenim cvetanjem fitoplanktona. Neto autotrofija je preovladala samo u leto 2006. godine. Prolazna depresija rastvorenog kiseonika u vodi pri dnu desila se u okviru < 1 m dubine hipolimniona u severnom basenu u leto i zimu, dostižući niske koncentracije kiseonika do 2,6 mg/L. Obim i uticaj potencijalno razvijenih hipoksija u severnom basenu nisu bili dovoljno proučavana oblast. Upotrebom prostorno-vremenskog mapiranja rastvorenog kiseonika i izotopskih analiza, predviđena je slika trenutnog rastvorenog kiseonika i metaboličkih stanja, kao i pokazatelja produktivnosti po kome se upoređuje ishod budućih razvoja upravljanja hranljivih supstanci u slivovima jezera Vinipeg.

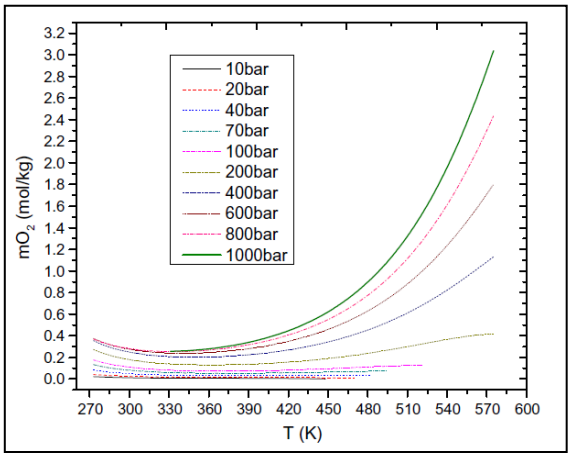
Japansko more[51], polu-zatvoreno marginalno more (najveća dubina ~ 3.700 m) u severozapadnom Tihom okeanu, ima nezavisan, duboki sistem konvekcije, koji je dobijen formiranjem i potapanjem hladnih, slanih površinskih vodenih prostora prema dnu tokom veoma hladnih zima. *Gamo (2011)* je vršio kontinuirana merenja rastvorenog kiseonika upotrebom veoma precizne verzije *Winkler* titracione metode, koja su otkrila povećanja od 8 - 10% u koncentracijama rastvorenog kiseonika pri dnu, tokom proteklih 30 godina. Vremensko smanjenje O_2 znači neravnotežu između snabdevanja O_2 sa površine i *in situ* potrošnju O_2 u raspadanju organskih materija, što

[50] **Vinipeg** *(Winnipeg*) je veliko jezero u centralnoj Severnoj Americi u pokrajini Manitoba,u Kanadi. Površina jezera je 24.514 km^2. Jezero je relativno plitko sa prosečnom dubinom od 12 m. Između severnog i južnog basena nalazi se 36 m duboki kanal. Ovo slatkovodno jezero jedanaesto u svetu po veličini.

[51] **Japansko more** *(Sea of Japan) je* deo zapadnog Pacifika između azijskog kopna, Japanskog arhipelaga i Sahalina. U Japanskom moru su zbog zatvorenog položaja prema Tihom okeanu zanemarljive plime. Ova izolacija se odražava na manji broj životinjskih vrsta i smanjen salinitet vode u odnosu na okean.

ukazuje da su promene u dubokim konvekcijama Japanskog mora verovatno posledica globalne klimatske promene koja smanjuje zimsko hlađenje površinske morske vode.

Geng and Duan (2010) su prikazali termodinamički model za izračunavanje rastvorljivosti kiseonika u čistoj vodi (273 – 600 K, 0 – 200 bar) i prirodnom slanom rastvoru koji sadrži Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^- i SO_4^{2-}, pri širokom spektru temperatura, pritisaka i jonskih sila sa (ili približnom) eksperimentalnom tačnošću. Ovaj model je zasnovan na preciznoj jednačini stanja pomoću koje se izračunava hemijski potencijal pare i specifičnih modela interakcija za hemijski potencijal tečne faze. Sa ovim pristupom, model ne samo da reprodukuje postojeće eksperimentalne podatke, nego vrši i ekstrapolaciju izvan opsega podataka od jednostavnog sistema slane vode do komplikovanih sistema slanih rastvora koji uključuju morsku vodu. U poređenju sa ranijim sistemom, ovaj model pokriva mnogo šire temperature i prostor pritiska u različitim sistemima slanih voda. Program za ovaj model može se upotrebiti sa adrese :*http://www.geochem-model.org.* Na slici 10/III je prikazana rastvorljivost kiseonika pri različitim temperaturama i pritiscima, pokazujući najmanju rastvorljivost na oko 350 K.



Slika 10/III *- Izračunata izobarska rastvorljivost kiseonika u čistoj vodi*

Pape, et al. (2010) su izradili studiju koja istražuje faktore upravljanja kiseoničnim izotopskim sastavom u odnosu na padavine i pećinske vode u centralnom delu države Teksas, u SAD-u. Uzorci padavina prikupljeni u mestu Ostin (*Austin*). U mesečnim i dvomesečnim intervalima između 1999. i 2007. godine imali su vrednosti $\delta^{18}O$ između − 12,6‰ i − 1,1‰ VSMOW[52] i procenjenu prosečnu vrednost od − 4,1‰. Ova prosečna ponderisana vrednost verovatno odražava izotopski sastav padavina koje su generisane pretežno od vlažnih masa koje potiču iz Meksičkog zaliva. Uzorci sa najnižim vrednostima $\delta^{18}O$ (− 12,6 ± 0,1‰) su povezani padavinama iz vlažne mase poreklom od pacifičkih tropskih ciklona. Količina padavina je po svemu sudeći od velike važnosti za upravjanje sastavom kiseoničnih izotopa kiša tokom letnjih perioda, ali ne podrazumeva promenjivost izotopskih parametara padavina za hladnije mesece. Uzorci vode pećinskih kapi su sakupljani, od mesečnih do kvartalnih intervala, sa više lokacija u tri regionalno raspoređene pećine centralnog dela države Teksas između

[52] ***Vienna Standard Mean Ocean Water*** - **VSMOW** je standard koji definiše izotopski sastav vode. Ovaj standard je 1968. godine proglasila Međunarodna agencija za atomsku energiju.

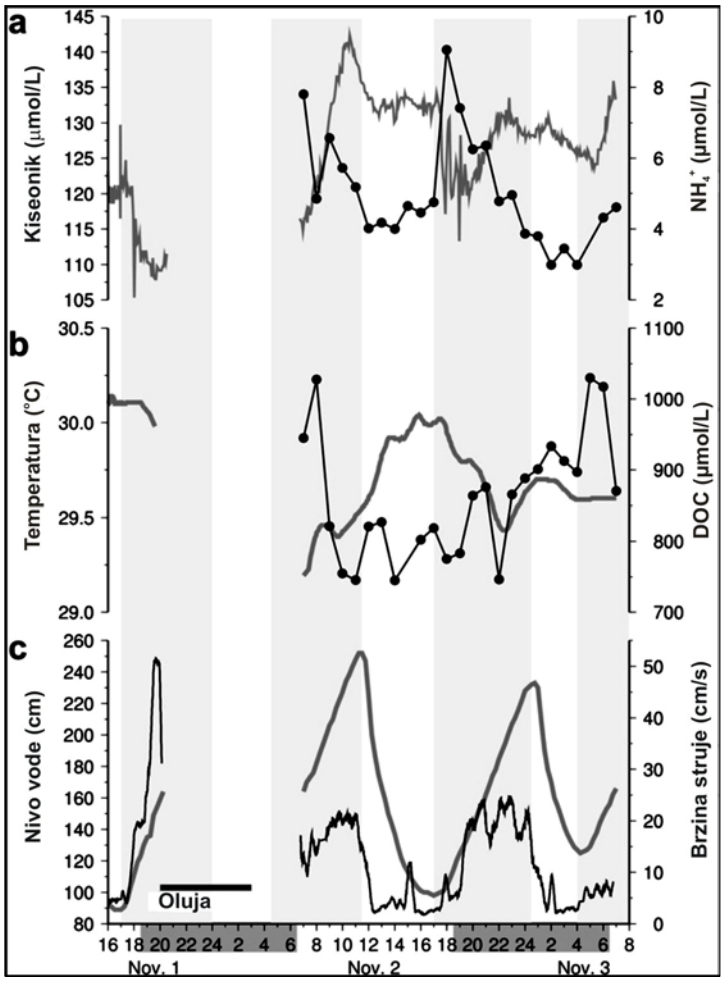
1998. i 2007. godine, a vrednosti $\delta^{18}O$ su bile između − 5,5‰ i − 0,6‰, uz individualne promene lokacija sa ne više od 1‰ od njihovih prosečnih vrednosti. Kod ovih merenja se znatno u vrednostima smanjio raspon $\delta^{18}O$ u odnosu na intervale za kiše koji su u skladu sa mešanjem meteorske vode u nezasićenoj zoni. Prosečne vrednosti $\delta^{18}O$ pećinskih kapi svih pećina su niže nego ponderisani prosek padavina u mestu Ostin, što može ukazati na to da se prag količina padavina mora prevazići da bi se dopunila mesta kapljanja. Za razliku od padavina u mestu Ostin, kapljućoj vodi na većini mesta nedostaju sezonske promene i zbog toga mora postojati vreme boravka u nezasićenim zonama koje traje godinu dana ili više. Kapljuće vode iz šest pećina od centralnog dela Teksasa do istočnog dela države Novi Meksiko pokazuju prostorni gradijent u kojem su njihove vrednosti $\delta^{18}O$ niže od vrednosti date za pećine lokalizovane od Meksičkog zaliva dalje ka unutrašnjosti. Ovo verovatno daje kombinovane kontinentalne i temperaturne efekte na padavine iznad pećina. Posmatrani prostorni gradijent u vrednostima $\delta^{18}O$ kapljućih voda ističe namenu upoređivanja speleoloških paleoklimatskih dokumenata iz regionalno raspoređenih pećina. Prošle promene u takvim gradijentima mogu da podrazumevaju promene u preovlađujućim putanjama oluja ili izvora vlage za region.

Tokom četiri različite sezonske plovidbe u 2005. i 2006. godini, *Rusak, et al. (2011)* su na površini morske vode istočno od Novog Zelanda, na paralelama *46° 38′ S* do *41° 10′ S,* duž meridijana *178° 30′ E*, merili koncentracije vodonik peroksida. Koncentracije H_2O_2 duže paralele se menjaju od 8,5 nmol/L do 138,5 nmol/L, a menjaju se i sezonski, kada su najveće koncentracije izmerene u letnjem, a najniže zimskom periodu. Razlike u intenzitetu fotosintetičkog dejstva zračenja između sezona najviše objašnjava ove sezonske promene u koncentracijama H_2O_2 (r^2 = 0,997, p < 0,01). Ovi podaci, kao i rezultati istraživanja formiranja i raspadanja, značajno podstiču hipotezu da fotohemijski inicirani mehanizmi formiranja uzrokuju sezonske promene H_2O_2 na površini mora, na pučini zapadno od Novog Zelanda. Koncentracije superoksida u stanju mirovanja ($HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$), merene u uzorcima sa dubine tokom plovidbe u februaru 2009. godine, izmerene su ispod granica detekcije (218 pmol/L) do maksimuma od 32,7 nmol/L. Maksimum sadržaja superoksida se poklapa sa izraženim maksimumom Chl a na dva mesta uzimanja uzoraka u subtropskom području istočno od Novog Zelanda. Rezultati istraživanja ukazuju na to da biološki posredovani mehanizmi proizvodnje mogu ponekad dovesti do stanja mirovanja koncentracije u morskoj vodi u nano molarnom opsegu. Ova studija potvrđuje da je samo solarno zračenje dovoljno da se objasne mnoge prirodne vremenske promene u koncentracijama H_2O_2 na površini morske vode.

Rucinski, et al. (2010) su u centralnom slivu jezera *Erie*[53] razvili i primenili jednodimenzionalni termalni model rastvorenog kiseonika. Model je korišćen da se kvantifikuje relativni doprinos meteoroloških pojava u odnosu na razlaganje

[53] Jezero ***Erie*** je četvrto po veličini površine jezero od pet Velikih jezera *(Great Lakes*) u Severnoj Americi i deseto po veličini na svetu. To je najjužnije, najpliće i najmanje po zapremini od svih Velikih jezera i, takođe, jezero sa najkraćim vremenom zadržavanja vode.

organskog ugljenika u hipolimnionu[54] na rastvoreni kiseonik. Model je izračunavao dnevne vertikalne temperaturne profile, mešanje i rastvoreni kiseonik za period od 1987. do 2005. godine. Kalibracija modela je bila u saglasnosti sa posmatranjem toplotne strukture i koncentracije kiseonika tokom vremena istraživanja. Jedini parametar kalibracije, potrošnja kiseonika u vodenom stubu, znatno se menjao tokom godina. U studiji nisu pronađene značajne veze između ovih promena i termičkih osobina, međutim uočena je značajna veza sa količinom rastvorljivog reaktivnog fosfora. Ovi rezultati ukazuju da same klimatske promene, izražene kao promene u termostrukturi, ne utiču na međugodišnje promene u hipoksiji. Tačnije, promena u proizvodnji organske materije je dominantan pokretač proučavanog procesa, i očigledno je osetljiva na promene u količini fosfora.



Slika 11/III *- Koncentracije kiseonika (siva linija), amonijaka (a) i DOC (b, crni krug) kao i temperature vode (b), nivo vode i brzina vodene struje (c) u funkciji vremena. Boldovana crna linija označava vreme odvijanja oluje. Svetlo siva linija označava periode visokog vodostaja, a tamno sive linije noći*

Siak[55] je tipična reka, siromašna nutrijentima, dobro izmešana, braon-crne vode u centralnom delu ostrva Sumatra u Indoneziji. Ova reka, siromašna nutrijentima, svoju

[54] **Hipolimnion** je niži sloj vode u slojevitom jezeru, koji karakteriše uniformna temperatura. Ovaj sloj je u opštem slučaju hladniji od ostalih slojeva jezera.

[55] **Reka *Siak*** (*Sungai Siak*) je 370 km duga reka koja teče kroz grad *Pekanbaru* i uliva se u moreuz između Malezije i ostrva Sumatra.

braon boju duguje raspadnutim organskim materijama koje su raskvašene u okolini teško poremećenog tresetnog zemljišta. *Rixen, et al. (2010)* su merili rastvoreni organski ugljenik i koncentracije kiseonika duž reke, izvodeći 36-časovni eksperiment u glavnom gradu pokrajine *Pekanbaru* i kvantifikujući organske materije i izlazne nutrijenate iz otpadnih voda gradskih kanala koji se izlivaju u reku *Siak*. U cilju izučavanja složenog kretanja kiseonika u rekama, korišćen je Simulacioni model difuzije (*Box Diffusion model*) za tumačenje izmerenih podataka. Rezultati ukazuju da su DOM nastale razlaganjem materijala zemljišta glavni faktor koji utiče na koncentracije kiseonika u ispitivanoj reci, koje su izmerene u opsegu od ∼ 100 do 140 µmol/L. Dodatni ulazni sadržaji DOM-a poreklom od uliva otpadnih voda, smanjuju koncentracije kiseonika za ∼ 20 µmol/L tokom maksimalne potrošnje vode u domaćinstvima u ranim jutarnjim i ranim večernjim satima. Ukupno povećanje koncentracija nutrijenata očigledno smanjuje uticaj antropogenih DOM favorizovanjem fotosintetske proizvodnje kiseonika u jutarnjim časovima. Smanjenje od ∼ 20 µmol/L, koje verovatno nije od velikog značaja u *Pekanbaruu*, ima veliki značaj za upravljanje otpadnim vodama u brzo razvijajućim područjima nizvodno od *Pekanbarua*, gde koncentracije kiseonika retko prelaze 20 µmol/L. Takođe, tokom istraživanja vršena su časovna uzorkovanja i određivane koncentracije kiseonika, DOC i amonijaka (slika 11/III).

Klimatski modeli sa biogeohemijskim komponentama predviđaju pad koncentracije morskog rastvorenog kiseonika u uslovima globalnog zagrevanja. U primorskim režimima deficit kiseonika predstavlja jak ekosistemski poremećaj. *Stramma, et al. (2010)* su procenili razlike u rastvorenom kiseoniku preko globalnih tropskih i subtropskih okeana, unutar minimalne zone kiseonika (200 - 700 dbar dubine) između 1960. i 1974. godine (raniji period sa pouzdanim podacima) i između 1990. i 2008. godine (raniji period u kome se pratio odgovor okeana na globalno zagrevanje). U većini regiona tropskog Pacifika, Atlantika i Indijskog okeana sadržaj kiseonika u sloju 200 - 700 dbar je opao. Osim toga, na 200 dbar-a, područje sa $O_2 < 70$ µmol/kg, gde veliki pokretljivi makroorganizmi nisu u stanju da se zadržavaju, povećano je za 4,5 miliona km^2. Tropske zone sa malo kiseonika su se proširile horizonatalno i vertikalno. Međutim, kiseonik je povećan na analiziranim dubinama u nekim regionima suptropskog pojasa. Poznato je da je izlov ribe veoma razvijen na otvorenom moru, što može otežati izolovanje uticaja pada kiseonika na ribarstvo. Na manjim dubinama predviđa se kompresija staništa koja će se desiti za taksone netolerantne na hipoksiju, sa eventualnim gubitkom biodiverziteta. Sa praćenjem trendova razlika sadržaja kiseonika potrebno je nastaviti i u budućnosti, pošto bi se promene u raspoređenosti životinja i promene u kulturama ekosistema mogle ubrzati.

Chatelain and Guizien (2010) su razvili jednodimenzionalni vertikalni nestabilni numerički model za difuzionu-potrošnju rastvorenog kiseonika, iznad i ispod granične površine nanosa vode da bi istražili dinamiku profila DO za vreme vetra i naleta morskih talasa (visoko frekventni oscilatorni tokovi sa periodima u rasponu od 2 do 30 s). Testiran je novi pristup u modelovanju profila DO koji je povezao model

oscilatornog turbulentnog donjeg graničnog sloja sa modelom potrošnje po *Mihaelis-Mentenu*. Režim protoka kontroliše srednje vrednosti i efikasnu promenu prenosa mase kiseonika za vreme ciklusa talasa, kao što je prikazano nedimenzionalnim Červudovim brojem[56] (*Sherwood number* - Sh), definisanim maksimalnom brzinom smicanja. Pokazalo se da je Červudov broj nezavisan od biogeohemijske aktivnosti sedimenata (μ). U laminarnom režimu, i prosečni ciklus i promenjuvost Červudovog broja su veoma niski, $Sh_{sr} < 0,05$, VAR(Sh) < 0,1%. U turbulentnom režimu, prosečni ciklus Červudovog broja je veći (Sh_{sr}~ 0,2). Takođe, ima fluktuacije unutar ciklusa talasa koje se povećavaju *Rejnoldsovim* brojem talasa (VAR(Sh) do 30%). Dobijeni proračuni pokazuju da je efikasnost prenosa mase DO u uslovima oscilatornih tokova visoke frekvencije u turbulentnom režimu od strane vode kontrolisana vremenom difuzije preko difuzionog graničnog sloja i dinamikom difuzionog graničnog sloja u toku ciklusa talasa. Kao rezultat ova dva procesa, kada se period talasa smanjuje, minimalni Sh se povećava i maksimalni Sh smanjuje. Vrednosti Sh_{sr} se malo razlikuju, u rasponu od 0,17 do 0,23. Za period od 30 s, duboko prodiranje kiseonika u sediment nije pokazalo nikakve promene unutar talasa. Vrednosti za laminarni režim su male (≤ 1 mm za μ = 2.000 g m^{-3} d^{-1}) i opadaju kada se period protoka povećava. U turbulentnom režimu, kiseonik duboko prodire dostižući vrednosti i do pet puta veće od onih u laminarnom režimu, i nastaje asimptotsko povećanje maksimalne brzine smicanja.

Izotopski sastav vode u polarnim ledenim sredinama se obično koristi da rekonstruiše klimatske uslove i na mestu padavina i na mestu okeanskog izvornog regiona. Teorijska istraživanja su ukazala na promenjivost parametara $^{17}O_{excess}$ što je rezultat trostrukog izotopskog sastava u vodi koji treba da bude vođen relativnom vlažnošću u okeanskom regionu. Najnovija merenja $^{17}O_{excess}$ u pari površinske vode i snegu na logoru *Greenland NEEM*[57], koja su izvršili *Landais, et al. (2012)* pokazuju potencijal $^{17}O_{excess}$ kao obeleživač izvora relativne vlažnosti. Korišćenjem istovremenog merenja vodene pare i padavina, utvrđena je teorijska veza između ravnoteže para-čvrsto frakcionim koeficijentima $\alpha^{17}_{eq_vap_sol}$ i $\alpha^{18}_{eq_vap_sol}$ dovedenim u vezu sa $\delta^{17}O$ i $\delta^{18}O$: $\ln(\alpha^{17}_{eq_vap_sol})/\ln(\alpha^{18}_{eq_vap_sol}) = 0,528$. Rezultati pokazuju sezonske promene $^{17}O_{excess}$ na Grenlandu tokom 2003-2005. godine. Njihova vrednost je reda veličine 25 mg/L. Sa početnim minimalnim porastom *d-excess*[58] u julu, postignut je maksimalni nivo posle 3 meseca. Ovo je u saglasnosti sa saznanjima o promenama $^{17}O_{excess}$ i *d-excess* u polarnim regionima sa minimalnim $^{17}O_{excess}$ u fazi maksimuma relativne vlažnosti izvora i maksimalnim *d-excess* izvora u velikoj meri pod uticajem povećanja temperature. U velikom severnom atlantskom sektoru, relativna vlažnost vazduha

[56] **Červudov broj** (*The Sherwood number)* je bezdimenzionalni broj koji se koristi u operacijama transfera masa. Predstavlja odnos konvektivnog i difuzivnog masenog transfera. Dobio je ime u čast Tomasa Červuda, američkog hemijskog inženjera.

[57] ***NEEM*** (*The North Greenland Eemian Ice Drilling*) je međunarodni projekat istraživanja ledenog jezgra (pozicija kampa 77.45°N 51.06°W) radi proučavanja prošlih ledenih doba.

[58] Izraz *deuterium excess* - višak deuterijuma, često kraće prikazan kao ***d-excess,*** definisao je *Dansgaard (1964)* kao $d=\delta^2H-8\delta^{18}O$.

dostiže sezonski maksimum u letnjem periodu, ranije nego temperaturni maksimum površine mora koji se dostiže u jesen. U tabeli 3/III je prikazan izotopski sastav precipitata i pare niskog sadržaja vode. U poslednje dve kolone, izračunati su nagibi odnosa izotopskih sastava vodene pare i precipitata u graficima ln ($\delta^{17}O + 1$) prema ln ($\delta^{18}O + 1$) i $\delta D/\delta^{18}O$.

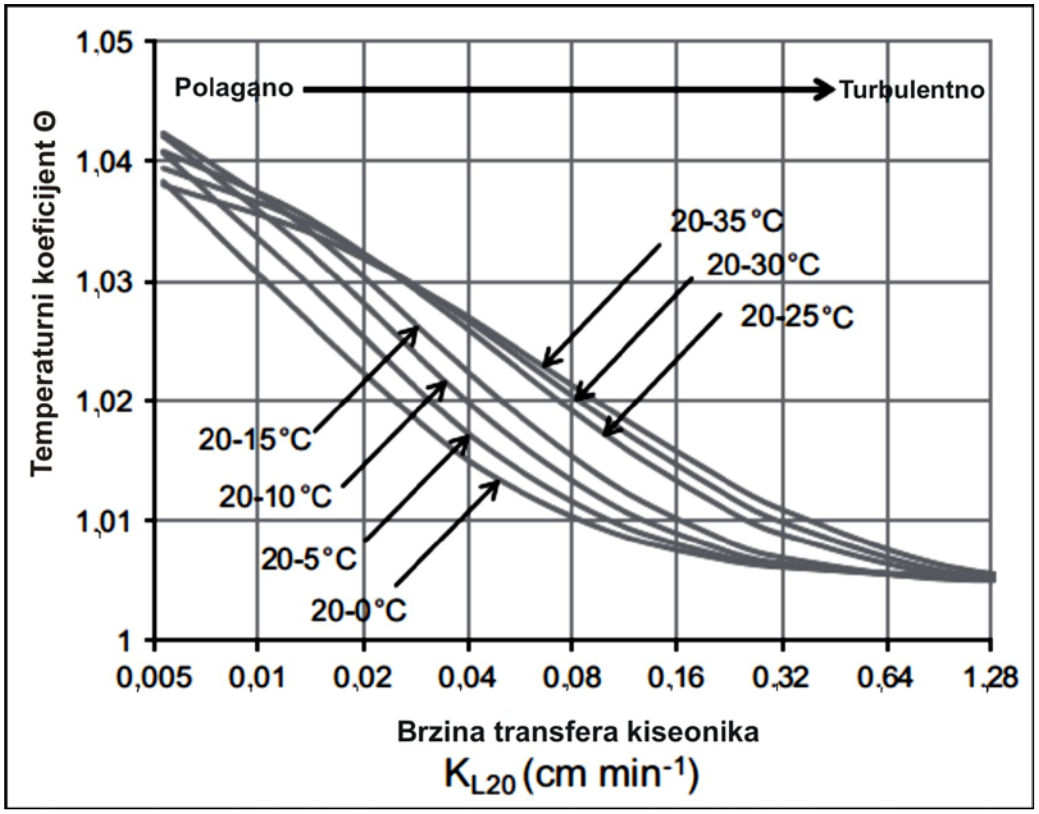
Tabela 3/III *- Izotopski sastav precipitata (prec) i pare niskog sadržaja vode (vap) uzorkovanih između 11.i 14. avgusta 2008. godine na NEEM-u*

Broj dana od 01.01.2008.	$\delta^{18}O$ prec (‰)	d-excess prec (‰)	$^{17}O_{excess}$ prec (mg/kg)	δ18O vap (‰)	d-excess vap (‰)	$^{17}O_{excess}$ vap (mg/kg)	$\lambda^{17}_{vap-prec}$	$\lambda^{D}_{vap-prec}$
224,6	- 24,91	12,6	29	-38,33	22,8	26	0,528	7,24
224,9	- 24,33	12,6	40	-38,83	24,2	29	0,529	7,20
225,5	- 31,98	9,4	42	-42,23	33,8	15	0,530	5,62
225,8	- 32,99	15,4	23	-43,50	32,0	39	0,527	6,42
226,4	- 35,53	18,1	43	-44,63	33,1	48	0,527	6,35
227,4	- 27,86	12,5	37	-43,08	30,2	37	0,528	6,83
λvap–prec,	prosek						**0,528**	**6,6**
λvap–prec,	SD						**0,001**	**0,6**

$\lambda^{17}_{vap-prec}$ i $\lambda^{D}_{vap-prec}$ su nagibi linija koje povezuju izotopske sastave pare niskog sadržaja vode i prateće precipitate na graficima zavisnosti ln ($\delta^{17}O + 1$) – ln ($\delta^{18}O + 1$) i $\delta D - \delta^{18}O$, respektivno. Neizvesnosti povezane sa pojedinačnim $\lambda^{17}_{vap-prec}$ and $\lambda^{D}_{vap-prec}$ mogu direktno biti izračunate iz neizvesnosti od 0,1 za $\lambda^{D}_{vap-prec}$ i od 0,001 za $\lambda^{17}_{vap-prec}$.

Demars and Manson (2013) su proučavali brzinu transfera gasa (K_L) i odgovarajući koeficijent transfera gasa ($k_2 = K_L A/V$, gde su: A - površina i V - zapremina) na dodirnoj površini vazduha i vode. K_L i k_2 su kritični parametri u svim studijama gasnog fluksa, kao što su emisija gasa staklene bašte, kompletan metabolizam vodotoka ili industrijskih procesa. Do sada nije postojao teoretski model sposoban da izvede precizne procene transfera gasa u vodotocima, zbog čega je reaeracija često procenjivana empirijskim jednačinama. Iz tih razloga, K_L je potrebno korigovati temperaturnim koeficijentom $\vartheta = 1{,}0241$. Međutim, postoji nekoliko studija koje su objavile promene ϑ sa temperaturom i turbulencijom vode (na primer ϑ nije konstanta). Posle otkrivanja značajnijih neusklađenosti, u studiji je ponovo detaljno istražen ključni teoretski model (model *Dobbinsa*) koji je upoređen sa ostalim izvedenim teoretskim modelima iz širokog spektra hidrauličkih interakcija (otpornih na proticanje vode, talase i vodopade sa mehurićima gasova). Dobijeno je da model *Dobbinsa* podržava, barem teoretski, u skladu sa najnovijim unapređenjima u oblasti hidraulike, mada se iz sveobuhvatnih rezultata studije uočava veći stepen kompleksnosti interakcije ϑ. U skladu sa modelom *Dobbinsa*, temperaturni koeficijent ϑ, može biti promenljiv od 1,005 do 1,042 unutar temperaturnog opsega od 0 – 35 °C

i širokog opsega K_L, odnosno uslova turbulencije ($0{,}005 < K_L < 1{,}28$ cm min^{-1}). Drugi teoretski modeli nisu pokazivali bilo kakvu značajnu promenljivost ϑ izmenom u turbulenciji i samo umerenom varijabilnošću u vrednostima ϑ tokom promena temperature. Međutim, ostali teoretski modeli nisu sadržavali identični temperaturni koeficijent ϑ (sa $1{,}000 < \vartheta < 1{,}056$ unutar opsega od 0 do 35 °C). Model koji objedinjava turbulenciju i K_L kontrolisanu mehurićima ukazuje manju temperaturnu zavisnost procesa upravljanih mehurićima ($1{,}013 < \vartheta < 1{,}017$) nego turbulencijom ($1{,}023 < \vartheta < 1{,}031$). Polazeći od navedenog, uticaj turbulencije na temperaturno zavisni transfer gasa na dodirnoj površini vazduh–voda nije dovoljno razjašnjen, mada mnogi modeli simuliraju različite uslove protoka koje mogu objasniti neke od uočenih



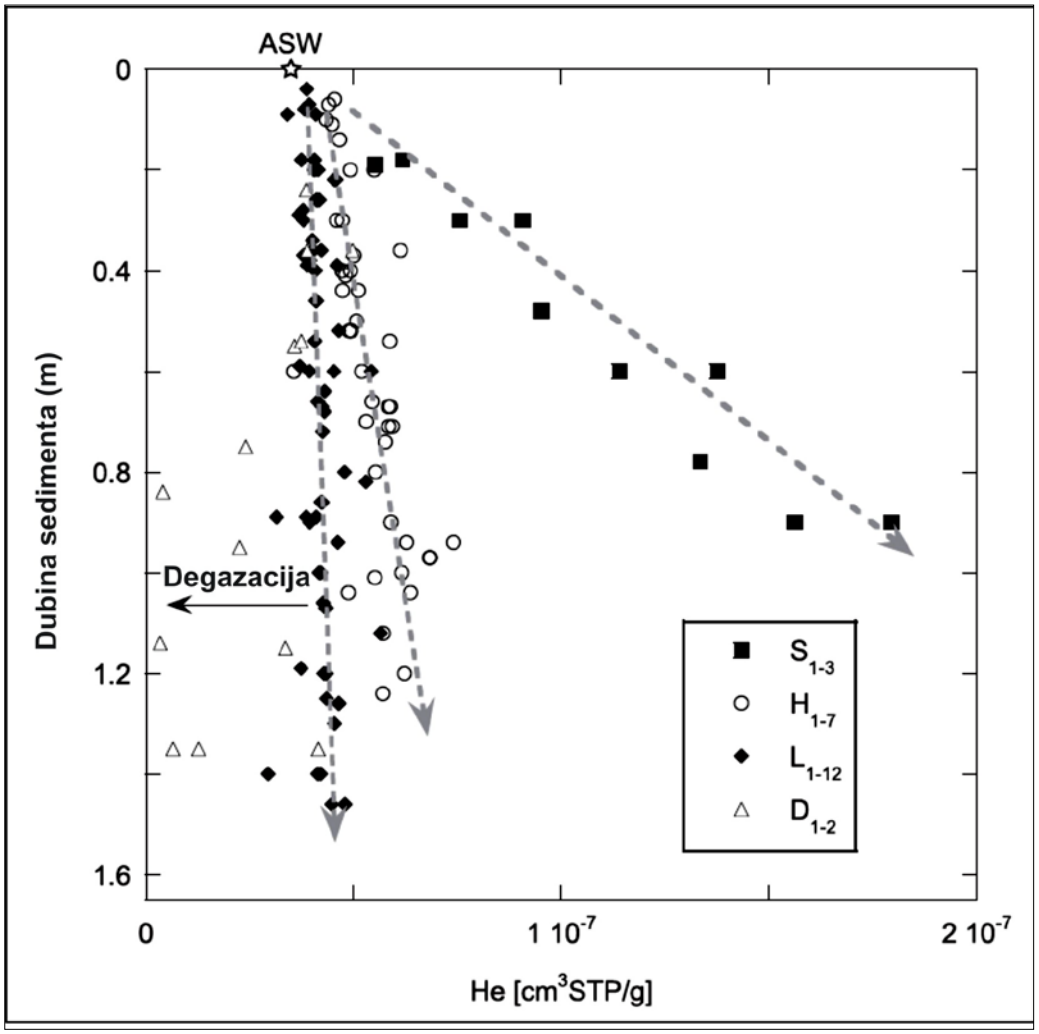
Slika 12/III *- Temperaturne korekcije izvedene iz modela Dobbinsa. Novodobijene izračunate vrednosti temperaturnog koeficijenta* θ pri *20 °C u odnosu na brzinu transfera kiseonika* K_L *pri 20 °C (od mirnih do visoko turbulentnih protoka vodotoka)*

neusaglašenosti. U studiji je ukazano da krive temperaturne zavisnosti dobijene modelom *Dobbinsa* mogu biti probno korišćene kao jednostavan teoretski vodič za vodotoke sa mirnim vodenim površinama, ali ne i za vodotoke koji se prirodno aerišu, poput brzaka, kaskada ili brana. Bolje poimanje različitih modela i uslova primena bi moglo pomoći odabiru odgovarajućih korekcija. U tri studije su istraživani uticaji koeficijenta temperature na reaeraciju i metabolizam vodotoka (fotosinteza i disanje). Praktično, temperaturna korekcija može biti važan parametar pod uslovima

konstantne turbulencije, ali kako se opseg turbulencije povećava, uticaj temperature može postati zanemarljiv pri određivanju K_L, bez obzira na korekciju temperature (slika 12/III). Teoretski modeli sagledavani u studiji su, takođe, korisni podaci za korekciju određenih vrednosti K_L, koristeći referentni gas obeleživač za druge supstance koje su predmet istraživačkih interesovanja.

Ostali gasovi

Tomonaga, et al. (2011) su izradili najveću studiju ikad sprovedenu za merenje plemenitih gasova u vodi pora nekonsolidovanih sedimenata u jezerima. Emisija helijuma u zemljištu kroz sedimentne stubove jezera *Van*[59] je uspešno sistematizovana na lokalnom nivou. Glavni ulaz He u vodu javlja se na ivicama basena



Slika 13/III *- Profili koncentracija helijuma u vodama pora jezgara "niskog gradijenta" (L_{1-12}), jezgara "visokog gradijenta" (H_{1-7}), "vulkanska" jezgra (S_{1-3}) i jezgra pod uticajem degazacije (D_{1-2})*

unutar jezera, koje je verovatno ostatak oštećenog kratera. Odnos $^{3}He/^{4}He$ identifikuje injektovan helijum u sedimentne stubove jezera *Van* kao mešavinu helijuma oslobođenog iz izvora omotača zemljinog jezgra i radiogenog helijuma

[59] **Jezero *Van*** (turski: *Van Gölü*) je najveće jezero u Turskoj koje se nalazi na dalekom istoku zemlje, u oblasti Van. Jezero sadrži sodu i veliku koncentraciju soli poreklom iz mnogobrojnih malih potoka koji se slivaju sa okružujućih planina.

poreklom iz zemljine kore ($^3He/^4He \sim 2,6 - 4,1\times10^{-6}$). Tokom prolaska kroz prostor pora, helijum iz omotača se dodatno obogaćuje radiogenim helijumom koji je najverovatnije proizveden u sedimentnim stubovima. Koncentracije rastvorenog helijuma, određene u vodama pora svih jezgara, prikazane su na slici 13/III. Dva različita trenda u izotopskom sastavu mogu se razlikovati na osnovu helijuma ubrizganog iz dna jezera u sedimente. Jedan od ovih karakteriše uzorke iz plitke vode, a drugi karakteriše uzorke iz dubine basena. Međutim, oba ova trenda su povezana istim izvorom helijuma u omotaču Zemlje. Determinisani tok helijuma je karakterističan za svaku lokaciju iz koje su uzimani uzorci i može se smatrati nosiocem tečne propustljivosti dubokih sedimentnih stubova. Novi nalazi iz ovog istraživanja omogućavaju uvid u proces transporta tečnosti između sedimenata i nova saznanja o procesu formiranja basena jezera. Izotopsko postojanje helijuma koji se izliva u vodenu masu jezera *Van* je pod snažnim uticajem kombinacije različitih uslova koji preovladavaju definisanjem vodenih osobina. Navedeni rezultati pokazuju da poreklo zemljišnog helijuma u jezeru *Van* nije isključivo iz omotača ($^3He/^4He \sim 10^{-5}$) kako su tumačili prethodni radovi.

Xu, et al. (2011) su istraživali karakteristike rastvorenog organskog azota (*dissolved organic nitrogen* - DON) u čistoj vodi iz reke *Huangpu*[60] i u vodi prečišćenoj u postrojenju za prečišćavanje vode *Yangshupu* (*Yangshupu drinking water treatment plant* - YDWTP) u Šangaju u Kini. Prosečna koncentracija DON-a u čistoj vodi je bila 0,34 mg/L, što čini relativno mali deo (~ 5%) mase TDN. Raspodela molarne mase DOM je bila podeljena u pet grupa: > 30, 10 – 30, 3 – 10, 1 – 3 i < 1kDa korišćenjem serija ultrafiltracionih (UF) membrana. Analizirani su DOC, UV apsorbancija pri talasnoj dužini od 254 nm (UV254) i DON za svaku molarnu masu čestica. DON je pokazao sličan raspored čestica kao i DOC i UV254. Čestice veličine < 1 kDa su dominirale u sastavu DON, DOC i UV254 kao i glavni potencijal formiranja N-nitrozodimetilamina u čistoj vodi. Međutim, ove čestice DON ne mogu se uspešno ukloniti u postupku prečišćavanja u YDTWTP uključujući pred-ozonaciju, prečišćavanje i procese filtriranja peskom. Rezultati analize linearne regresije pokazuju da je DON umereno povezan sa DOC, UV254 i formiranjem potencijala trihalometana, a snažno povezan halo sirćetnom kiselinom i N-nitrozodimetilaminom. Na osnovu rezultata DON može da posluži kao indirektni parametar za procenu reaktivnosti DOM-a i nuzproizvoda dezinfekcije vode.

Dyck and Jonasson (1977) su izveli dvogodišnje testove u cilju određivanja prirode i interakcija rastvorenih gasova u prirodnim vodama uzorkovanim iz različitih prirodnih okruženja. Ispitivana okruženja uključuju površinske potoke, jezera, podzemne vode iz izvora i bunara, kao i vode iz bušotina depozita urana i bakra. Analizirano je blizu 800 uzoraka vode na sledeće gasove: H_2, He, CH_4, Ne, N_2, O_2, H_2S, Ar, CO_2 i Rn. Prvih devet

[60] **Reka *Huangpu*** (kineski*: 黄浦江)* je duga 113 km i protiče kroz Šangaj. Ona je poslednja značajna pritoka reke Jangce pre uliva u Istočno kinesko more.

gasova je određivano masenom spektrometrijom, prosečnom preciznošću uzorkovanja i analitike od oko 20%. Sličnim preciznošću određivan je Rn koristeći ZnS brojač aktiviran srebrom. Utvrđeno je da su gasovi od interesa za biohemijske i geohemijske aktivnosti bili: H_2, He, CH_4, O_2, H_2S, CO_2 i Rn. Sastav rastvorenih gasova iz uzorkovanih okruženja je u širokom opsegu bio promenljiv. Generalno, prisustvo specifičnih gasova u specifičnim okruženjima bi se moglo interpretirati pojmovima poznatim u geohemiji životne sredine.
Prisustvo anomalija helijuma je bilo teško objasniti. Njegova hemijska inertnost i pripradajuća geohemijska mobilnost dozvoljavaju helijumu da se prenosi na velika rastojanja od izvora. He i Rn su bili prisutni u svim analiziranim uzorcima. Gasovi u površinskim vodama sadrže, kao po pravilu, samo ravnotežne količine He. U vodama blizu depozita urana uočena je pozitivna korelacija između He i Rn.

Tunis ima mnogobrojne termomineralne izvore. Mnoge studije su pokazale da su njihov hemijski sastav i pojava pod snažnim uticajem regionalne geologije. Međutim, malo je rezultata o ispitivanju promenjivog izotopskog sastava povezanog sa ovim geotermalnim pojavama. *Fourré, et al. (2011a)* su izvršili opsežno ispitivanje prirodnih toplih izvora i bunara širom Tunisa*,* čiji je cilj bio istraživanje prostorne distribucije geohemijskih karakteristika termalnih voda i izotopskog sastava He-C. Hemija analiziranih uzoraka ističe heterogenost procesa mineralizacije vode kao posledicu složenog geološkog i tektonskog položaja Tunisa. U pogledu hemijskog sastava, može se zaključiti da rastvaranje halita[61] i gipsa igra ključnu ulogu u hemiji podzemnih voda. Sistematika izotopa helijuma i ugljenika potvrđuje pretežno poreklo isparljivih sastojaka iz zemljine kore koji su, u interakciji sa sistemom akvifera, postojani sa odsustvom bilo kakvog skorijeg magmatizma. Većinu ispitivanih uzoraka je karakterisao helijum iz zemljine kore ($^3He/^4He$ u rasponu 0,02 – 0,4) povezan sa CO_2 uglavnom metamorfnog porekla, sa izuzetakom u visoravni *Saharan* gde je sadržaj ugljenika nizak i najvećim delom organskog porekla. U istočnom Tunisu, međutim, nekoliko uzoraka sadrže mešavinu izotopa He-C što delimično ukazuje na poreklo rastvorene faze gasa iz omotača Zemlje. Odnos $^3He/^4He$ dostiže 2,4 što odgovara iznosu od 30% količine helijuma dobijenog iz omotača na lokaciji *Ain Garci*, koji je mineralni izvor bogat CO_2. Ovaj uticaj omotača Zemlje je u skladu sa činjenicom da je Pelagijski čvor (*Pelagian Block)*, koji pripada istočnom Tunisu, bio duboko pogođen proširenim tektonima od nastanka *Tetisa*[62], i procesa koji još traje u Sicilijanskom kanalu (*Sicily Channel*). U celini rezultati pokazuju da se italijanska gasna anomalija zemljine kore samo marginalno prostire do severozapadne Afrike.

[61] **Halit** je mineral poznat kao kamena so i predstavlja oblik natrijum-hlorida. Halit formira izometrijske kristale koji su tipično bezbojni ili beli, ali mogu biti u svetlo plavi, tamno plavi, tirkizni, ružičasti, crveni, naranžasti, žuti ili sivi u zavisnosti od količine i tipa nečistoća.

[62] Okean **Tetis** (grč. *Τηθύς)* je bio okean koji je postojap između kontinenata Gondvana i laurasia za vreme ere mezozoika, pre nastanka Indijskog i Atlanskog okeana za vreme perioda krede.

Francuska agencija za nuklearni otpad (*French Nuclear Waste Agency* - Andra) razmatra basen *Callovo-Oxfordian* (COX) u istočnom delu Pariza, debljine 140 metara i bogatog naslagama gline, kao dugoročno podzemno skladište za nuklearni otpad. Adnra je izabrala prostor od 250 km^2 (zona premeštanja) za dalju karakterizaciju, posebno u pogledu svojstava ograničavanja izlaganja COX-u. Studija koju su izradili *Fourré, et al. (2011b)* pokazuje koncentraciju helijuma i odnose izotopa uzoraka vode iz akvifera iznad i ispod COX-a, koje predstavljaju respektivno akviferi *Oxfordian* i *Dogger*. Uzorci su bili prikupljeni iz pet bušotina tokom 2007. i 2008. godine. Podzemne vode akvifera *Oxfordian* i *Dogger* su meteorskog porekla i sadrže akumulisan radiogeni helijum, sa odnosom $^3He/^4He$ od približno 0,02. Koncentracije helijuma u podzemnim vodama su za dva reda veličine veće nego u vazduhom zasićenim vodama u *Oxfordianu*, a približno deset puta više u *Doggeru* nego u *Oxfordianu*. Jedna bušotina je izbušena u *trijasnim* sedimentima, što je omogućilo sakupljanje uzoraka iz akvifera *Bundsandstein*. Ovde je izmerena koncentracija helijuma istog reda veličine kao i one izmerene u *Doggeru*, ali je odnos izotopa za nijansu veći i iznosi 0,04. Međutim, ovaj odnos je približno 10 puta niži od izmerenih odnosa u istraživanjima koje su objavili *Marty, et al. 2003* u vodama prikupljenim bliže mestu pražnjenja, u sedimentima iz doba trijasa koja su bila povezana sa poreklom helijuma iz zemljinog omotača. Ovaj niži odnos je verovatno nastao zbog značajnog i brzog usporavanja kruženja u ovom akviferu, što omogućava znatnu akumulaciju radiogenog helijuma. Ključni zaključak ove studije tiče se periferne nehomogenosti proučavane oblasti. Koncentracije helijuma su bile veće u severnim delovima zona premeštanja. Ova konstatacija se može objasniti dužim vremenom boravka vode i/ili većim inputom helijuma sa dna. Izvedena vremena boravka izvedena iz ovog grubog modela su 0,3 – 0,5 Mgod (*Oxfordian*) i 0,5 – 0,6 Mgod (*Dogger*) za bušotinu postavljenu u centru zone istraživanja. Za najseverniju bušotinu ona dostižu 0,8 - 1,4 Mgod za *Oxfordian* i 1,5 Mgod za *Dogger*.

Odnosi i koncentracije halogena (Br/Cl i I/Cl) obezbeđuju važne informacije o tome kako sedimentne formacije vode dobijaju svoj salinitet, pri čemu je mogući uticaj organskog Br, dobijenog iz sedimentnih stena, retko kvantifikovan. *Kendrick, et al. (2011)* su pokazali da dijagrami mešanja Br/Cl, upoređeni sa I/Cl, mogu biti korišćeni za određivanje učešća organskog Br. Utvrđeno je da organska materija ima ograničen raspon odnosa Br/I i da je organski Br najvažnija komponenta u tečnom talogu rude Zn-Pb od svih prethodno prepoznatih. Važnost ovih nalaza je ilustrovana za skladišta cinka i olova na lokalitetu *Lennard Shelf*, u zapadnom delu Australije. Tečne inkluzije povezane sa mineralizacijom Zn-Pb na lokaciji *Lennard Shelf* imaju promenjivi salinitet i sadržaj ugljovodonika. Podaci o halogenima iz ovih tečnih inkluzija zahtevaju mešanje tri tečna krajnja sastojka:

1) Isparljivi rastvor morske soli (30 težinskih % ekvivalent NaCl) sa višim odnosom Br/Cl nego u morskoj vodi;

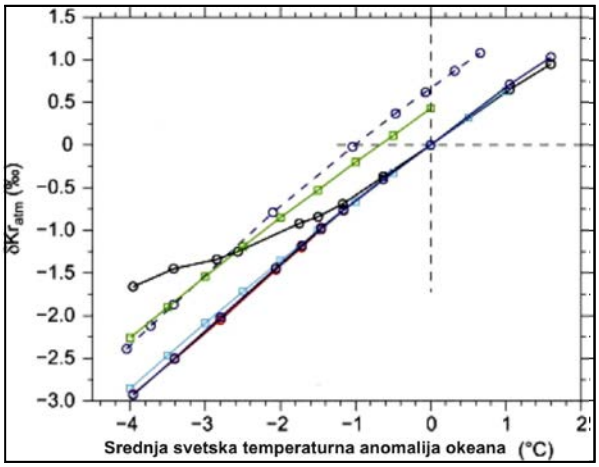
2) Niži salanitet tečnosti iz pora (5 težinskih % ekvivalent NaCl) sa umereno povišenim odnosima Br/Cl i I/Cl; i

3) Tečnosti sa odnosima Br/Cl za 5 puta većim od morske vode i izuzetno povišenim I/Cl odnosima za 11.500 puta većim od onih u morskoj vodi.

Prve dve tečnosti sadrže odnos $^{40}Ar/^{36}Ar$ od 300 – 400 i više nego vazduhom zasićenu vodu sa koncentracijama ^{36}Ar koje su tipične za tečne inkluzije vezane za mineralizaciju Zn-Pb. Treća organski-bogata tečnost ima najviši odnos $^{40}Ar/^{36}Ar$ od čak i do 1.500, kao i osiromašene koncentracije ^{36}Ar. Mineralizacija se tumači kao rezultat mešanja sedimentnih depozita nastalih isparavanjem morske vode bogatih cinkom i prisutnog H_2S u ugljovodonicima. U studiji je pretpostavljeno da vodeni rastvori uzimaju organski brom i jod iz ugljovodonika, a da su ugljovodonici izdvojeni iz tečnosti uklonili plemenite gasove iz rastvora. Interakcije različitih slanih rastvora i ugljovodonika mogu objasniti promenjiv sastav Br/Cl i I/Cl, kao i koncentracije ^{36}Ar, zabeležene za inkluzije tečnosti na grebenu *Lennard*. Upečatljive pojave $^{40}Ar/^{36}Ar$ u tečnostima sa visokim odnosom I/Cl sugerišu da ugljovodonici i slani rastvori potiču nezavisno iz različitih delova sedimentnog basena. Dobijeni podaci ukazuju na komplementarnu prirodu analize halogena i plemenitih gasova i obezbeđuju nova ograničenja o važnim procesima mešanja tokom mineralizacije Zn-Pb u sedimentima.

Iz koncentracija rastvorenih atmosferskih plemenitih gasova u vodi, odnosno tzv. temperature plemenitih gasova (*noble gas temperature* - NGT) može se odrediti da NGT odgovara temperaturi vode kada je ona poslednji put bila u kontaktu sa atmosferom. *Scheidegger, et al. (2011)* su pokazali da je koncept NGT primenljiv na inkluzije vode u stalagmite pećine i da su dobijene NGT u odličnoj korelaciji sa ambijentalnom temperaturom vazduha u pećinama. Analizirani su uzorci dva holocenska i jednog stalagmita nepoznate starosti. Ispitivani stalagmiti potiču iz tri pećine locirane u različitim klimatskim regionima koji imaju godišnje temperature vazduha 27°C, 12°C i 8°C, respektivno. U oko pola analiziranih uzoraka određene su koncentracije kriptona i ksenona koji potiču u potpunosti od dve dobro definisane komponente plemenitog gasa, vazduhom zasićene vode i atmosferskog vazduha. Ovo je omogućilo da NGT bude uspešno određen iz koncentracija Kr i Xe. Jedan stalagmit je bio posebno pogodan za odredjivanje NGT, jer su skoro svi njegovi uzorci posedovali današnju temperaturu pećine. Ovaj stalagmit je sadržao visoku proporciju primarnih inkluzija vode, što izvesno čuva temperaturno zavisan odnos u svojim koncentracijama Kr i Xe.

Globalna srednja temperatura okeana u prošlosti može biti rekonstruisana iz merenja koncentracije atmosferskih plemenitih gasova u mehurićima ledene kore. Pretpostavljajući konzervaciju plemenih gasova u sistemu atmosfera-okean, ukupna koncentracija u okeanu uglavnom zavisi od rastvorljivosti, koja opet zavisi od temperature. Što je okean hladniji to više gasa može biti rastvoreno i manje ga ostati u atmosferi. *Ritz, et al (2011)* su primenili novu paleoklimatsku aproksimaciju pri otkrivanju implementacije kriptona, ksenona, argona i azota u klimatskim modelima smanjene kompleksnosti. U radu je istraživana veza između koncentracije plemenitih gasova i globalne srednje temperature okeana, kao i njihova osetljivost na promene u zapremini i salinitetu okeana, kao i pritisku nivoa mora (slika 14/III). Takođe, kvantifikovan je geotermalni toplotni fluks. U studiji je zaključeno da su koncentracije atmosferskog plemenitog gasa pogodni faktori za izračunavanje globalne srednje temperature okeana. Promene u zapremini okeana moraju biti razmatrane prilikom rekonstrukcije temperature okeana iz sadržaja plemenitih gasova. Konstruisane su kalibracione krive u cilju povezivanja merenja sadržaja kriptona, ksenona i argona u ledenom pokrivaču i promene globalne srednje temperature okeana. Simulirani odnosi plemenitog gasa i azota za poslednji ledeni maksimum su iznosili δKr_{atm} = − 1,10‰, δXe_{atm} = − 3,25‰, i δAr_{atm} = − 0,29‰. Nesigurnost kalibracione krive vrednovanja kriptona zbog nesigurnosti koncentracije zasićenosti okeana je procenjena na ± 0,3°C. Dodatnih ± 0,3 °C neizvesnosti mora biti dodato za poslednje otopljavanje i do ± 0,4 °C zbog ranije promene duž vremenske skale u rekonstrukciji morskog nivoa.



Slika 14/III *- Uticaj morskog leda na kalibracionu krivu kriptona. Crna linija: standardna simulacija osetljivosti atmosferskog CO_2. Deblja plava linija: rezultati simulacija osetljivosti atmosferskog CO_2 kada morski led ne utiče na izmenu gasa između vazduha i mora. Crvena linija: osetljivost atmosferskog CO_2 gde je površinski sloj vode okeana stalno zasićen. Sličnost ove dve krive nagoveštava da se površinske vode zasite kada morski led nije prisutan. Tanka plava linija: nastaje iz jednostavnog two-box modela se odlično slaže sa rezultatima Bern 3D. Zelena linija: kalibraciona kriva iz Box modela (Headly and Severinghaus, 2007). Kriva je pomerena u odnosu na druge krive zato što je njen model podešen prema uslovima poslednjeg glacijalnog maksimuma, odnosno zapremini okeana, salinitetu i pritisku nivoa vode. Radi poređenja, simulacije osetljivosti CO_2 ,gde morski led ne utiče izmenu gasa između vazduha i mora, ponovljene su pod uslovima LGM (isprekidana tamno plava linija). Dobijeni rezultati se dobro slažu sa rezultatima koje su dobili (Headly and Severinghaus, 2007)*

Duboki rudnici zlata basena *Witwatersrand*[63] u Južnoj Africi su u poslednje vreme privukli pažnju ne samo zbog istraživanja voda iz dubokih pukotina i tamo detektovanih gasova bogatih metanom i vodonikom, već i zbog skorijih izveštaja o dubokim mikrobiološkim zajednicama koje su istrajale na dubinama od skoro 3 km, kao neobične ispostave Zemljine duboke biosfere. Dok je za pliće tečnosti u basenu (do otprilike 1 km) otkriveno da sadrže bogate populacije metanogena[64] i bakterija koje redukuju sulfate, najdublje, najstarije, najslanije pukotinske vode u basenu su sadržale do sada nepoznate hemoautotrofne[65] ekosisteme male biomase i male bioraznovrsnosti nezavisne od fotosfere. Plitki i duboki tokovi, takođe, pokazuju očigledne razlike u geohemiji gasa i tečnosti. Paleometeroskim vodama dominiraju ugljovodonični gasovi složenih izotopskih karakteristika koje odgovaraju proizvodnji metanogena iskorišćenog CO_2 redukcionim putem. Nasuprot tome, najdublje, najslanije pukotinske vode sadrže gasove kojima dominiraju visoke koncentracije gasa H_2, a CH_4 i viši ugljovodonični gasovi sa izotopskim oznakama se pripisuju abiogenim procesima u reakcijama između vode i kamena. Visoki saliniteti (čak i do više stotina g/L), visoko izmenjeni odnosi $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$, kao i ^{35}Cl i merenja okružujućih plemenitih gasova za ove pukotinske vode su konzistentni sa značajnim reakcijama voda-kamen tokom geološki dugih skala. Dok je osnovno poreklo ovih rastvora bilo alternativno pripisano slanim vodama koje su probile kristalne temeljne strukture, formaciju vode, ili hidrotermalne tokove u nekim slučajevima, njihov izotopski odnos $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$ je tipično bio toliko temeljno promenjen efektima dugotrajne reakcije voda-kamen, da, za većinu slanih krajnjih članova, ostaje malo dokaza o njihovom primarnom sastavu. Ključni cilj studije koju su izradili *Lippmann-Pipke, et al. (2011)* je da dalje istraži poreklo ovih tečnosti, uključujući za početak, izotopske analize neona u rastvorenim gasovima. Analize izotopa helijuma potvrđuju da nema značajne komponente poreklom iz zemljinog omotača povezane sa ovim tečnostima i gasovima. Rezultati merenja izotopa neona pokazuju značajne razlike u sastavu neona koji odgovara različitim tečnim geohemijskim sastojcima koji su prethodno identifikovani. Tipični dokazi prisustva neona iz zemljine kore (tip A) su identifikovani u paleometeorskim vodama koje u velikom broju naseljavaju metanogeni. Suprotno tome, duboke slanije pukotinske vode sadrže bogati odnos nukleogenog neona. Ovi uzorci pokazuju najviši odnos $^{21}Ne/^{22}Ne$ (0,160 ± 0,003) koji je ikad pronađen u podzemnoj vodi. Prodiranje tečnosti u kamen rezultuje još višim odnosom $^{21}Ne/^{22}Ne$, između 0,219 i 0,515, koji odgovaraju ekstrapolisanim vrednostima $^{21}Ne/^{22}Ne$ od 3,3 ± 0,2, pri $^{20}Ne/^{22}Ne = 0$. Pokazano je da ovaj obogaćeni nukleogeni neon predstavlja komponentu rastvora koja je nastala u arhajskim formacijama iscrpljenim fluorom i ranije zarobljenu u

[63] ***Witwatersrand*** je veliko sedimentarno područje kamenitih brda u Južnoafričkoj Republici. Mada se nalazi na 1.700 do 1.800 m ispod nivoa mora, ovo područje liči na dolinu pošto je okruženo visokim planinama.

[64] **Metanogeni** su mikroorganizmi koji proizvode metan kao metabolički nuzproizvod.

[65] **Hemoautotrofi** su organizmi koji dobijaju energiju oksidacijom elektron donora iz njihovog okruženja. Imaju osobinu da sintetišu sve neophodna organska jedinjenja iz ugljen-dioksida. Hemoautotrofi koriste neorganske energetske izvore kao što su vodonik-sulfid, elementarni sumpor, Fe(II)-jon, molekularni vodonik i amonijak.

tečnim inkluzijama pre ≥ 2 Ggod. Zapažanje odnosa obogaćenog nukleogenog neona u dubokim pukotinskim vodama implicira oslobađanje milijardu godina stare komponente neona iz tečnih inkluzija i njenu akumulaciju u izuzetno izolovanim sistemima pukotinskih voda. Zapažena povezanost ovog odnosa neona u arhaju sa geogasovima bogatim vodonikom i ugljovodonicima, predloženog abiogenog porekla rastvorenog u istim dubokim podzemnim vodama, nagoveštava da su pukotinski sistemi, takođe, bili u mogućnosti da akumuliraju različite proizvode interakcije između vode i kamena tokom geoloških razdoblja. Jedan od ovih sistema pukotina je sadržao najdublje karakterizovane mikrobiološke ekosisteme na zemlji – hemolitotrofe, čija je egzistencija nezavisna od sunčeve svetlosti. Odnos obogaćenog nukleogenog neonovog izotopa može ukazati na delove u arhajskoj kori gde bi moglo da se fokusira dalje istraživanje duboke biosfere. Analize glavnih i elemenata u tragovima izabranih morskih grebena, mase kamena koji prekriva mineralne depozite u rudniku i mase kamena ispod istih mineralnih depozita, prikazane su u tabeli 4/III.

Tabela 4/III *- Hemijski sastav, sadržaji U, Th, F i odnosi O/F selektovanih formacija kamenih masa iznad i ispod mineralnih depozita u rudnicima*

Basen/rudnik/formacija/ Komentar	**Klasifikacija**	**SiO_2**	**TiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**MnO**	**MgO**	**CaO**
		wt.%						
WW/Kloof/-/carbon leader	Vodeći ugljeniik	64,4	0,11	1,2	2,82	< d.l.	0,10	0,14
WW/Beatrix/Central Rand/Beatrix greben	Kogloamerat	90,0	0,12	3,1	2,29	< d.l.	0,10	0,07
WW/Beatrix/Central Rand/Beatrix greben	Kogloamerat	88,3	0,16	2,2	4,35	< d.l.	0,19	0,12
WW/Beatrix/Central Rand/Beatrix greben	Kogloamerat	83,9	0,29	4,6	4,97	0,01	0,84	0,07
WW/ Beatrix/-/ viseći	Kvarcit	89,2	0,12	7,0	0,18	< d.l.	0,06	0,11
WW/Beatrix/-/-	Kvarcit	79,0	0,44	15,4	0,22	< d.l.	0,12	0,07
WW/ Beatrix/-/-	Kvarcit	93,3	0,14	2,2	2,24	< d.l.	0,38	0,06
WW/Evander/Central Rand/viseći	Kvarcit	92,4	0,14	4,4	0,21	< d.l.	0,06	0,06
WW/Beatrix/Central Rand/footwall	Karbonatna žila	< d.l.	0,02	0,3	16,80	4,64	7,28	27,63
WW/Evander/-/-	Škriljac	46,0	0,69	14,8	7,83	0,21	9,86	5,2
Transvaal/East Driefontein/ Chuniespoort/-	Dolomit	3,1	0,03	0,4	0,83	0,65	16,80	32,33
Ventersdorp/Mponeng/- /MP104-VQ1, kvarcna žila	Kvarcit	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Ventersdorp/Mponeng/- /MP104-VQ1,stena	Kvarcit	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Ventersdorp/Mponeng/- /MP104-VQ2, kvarcna žila	Kvarcit	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Ventersdorp/Mponeng/- /MP104-VQ2, stena	Kvarcit	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Nastavak tabele 4/III

Basen/rudnik/formacija/ Komentar	**Klasifikacija**	**Na_2O**	**H_2O**	**CO_2**	**S**	**U** mg/kg	**Th** mg/kg	**F** mg/kg	**O/F** atomski
WW/Kloof/-/carbon leader	Vodeći ugljeniik	< d.l.	2,52	(26,83)	1,65	11,4	701	56	8.120
WW/Beatrix/Central Rand/Beatrix greben	Kogloamerat	< d.l.	0,88	0,14	1,7	174	17,6	66	9.220
WW/Beatrix/Central Rand/Beatrix greben	Kogloamerat	< d.l.	0,92	0,18	3,19	123	20,8	74	8.120
WW/Beatrix/Central Rand/Beatrix greben	Kogloamerat	< d.l.	1,34	0,08	2,92	135	16,2	79	7.550
WW/ Beatrix/-/ viseći	Kvarcit	0,20	1,27	0,05	0,08	2,4	5,7	61	10,2
WW/Beatrix/-/-	Kvarcit	< d.l.	2,81	0,06	0,10	8,4	10,9	78	7.970
WW/ Beatrix/-/-	Kvarcit	< d.l.	0,94	0,04	0,11	NA	NA	92	6.790
WW/Evander/Central Rand/viseći	Kvarcit	< d.l.	1,47	0,04	0,11	NA	NA	48	13,1
WW/Beatrix/Central Rand/footwall	Karbonatna žila	< d.l.	0,63	43,10	$< 10^{-3}$	NA	NA	87	4.300
WW/Evander/-/-	Škriljac	< d.l.	6,28	(7,60)	0,14	NA	NA	284	1.900
Transvaal/East Driefontein/ Chuniespoort/-	Dolomit	< d.l.	0,65	45,17	0,04	NA	NA	346	1.770
Ventersdorp/Mponeng/-/MP104-VQ1, kvarcna žila	Kvarcit	NA	NA	NA	NA	0,05	0,09	NA	NA
Ventersdorp/Mponeng/-/MP104-VQ1,stena	Kvarcit	NA	NA	NA	NA	0,5	0,5	NA	NA
Ventersdorp/Mponeng/-/MP104-VQ2, kvarcna žila	Kvarcit	NA	NA	NA	NA	0,02	0,01	NA	NA
Ventersdorp/Mponeng/-/MP104-VQ2, stena	Kvarcit	NA	NA	NA	NA	0,7	0,9	NA	NA
WW-Witwatersrand									

Reference III

Al-Farawati R, van den Berg CMG (1999). Metal–sulfide complexation in seawater. Mar Chem 63(3-4):331-52.

Almeida RMR, Lauria DC, Ferreira AC, Sracek O (2004). Groundwater radon, radium and uranium concentrations in Região dos Lagos, Rio de Janeiro State, Brazil. J Environ Radioactiv 73(3):323–34.

Andreae MO (1990). Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle. Mar Chem 30:1-29.

Bange HW, Uher G (2005). Photochemical production of methane in natural waters: implications for its present and past oceanic source. Chemosphere 58(2):177-83.

Beruashvili TA (1980). Hygienic evaluation of hydrogen sulfide-containing thermal waters used in hot water supply systems. Gigiena i sanitarija 6:11-3 (in Russian).

Borrel G, Jézéquel D, Biderre-Petit C, Morel-Desrosiers N, Morel JP, Peyret P, et al (2011). Production and consumption of methane in freshwater lake ecosystems. Res Microbiol 162(9):832-47.

Bostrom A, Fischhoff B, Morgan MG (1992). Characterizing Mental Models of Hazardous Processes: A Methodology and an Application to Radon. J Soc Issues 48(4):85–100.

Bouillon RCh, Miller WL (2005). Photodegradation of Dimethyl Sulfide (DMS) in Natural Waters: Laboratory Assessment of the Nitrate-Photolysis-Induced DMS Oxidation. Environ Sci Technol 39(24):9471–77.

Brill AB, Becker DV, Donahoe K, Goldsmith SJ, Greenspan B, Kase K, et al (1994). Radon Update: Facts Concerning Environmental Radon: Levels, Mitigation Strategies, Dosimetry, Effects and Guidelines. J Nucl Med 35(2):368-385.

Burnett WC, Peterson R, Moore WS, de Oliveira J (2008). Radon and radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge – Results from the Ubatuba, Brazil SGD assessment intercomparison. Estuar, Coast Shelf S 76(3):501–11.

Burwicz EB, Rüpke LH, Wallmann K (2011). Estimation of the global amount of submarine gas hydrates formed via microbial methane formation based on numerical reaction-transport modeling and a novel parameterization of Holocene sedimentation. Geochim Cosmochim Ac 75(16):4562-76.

Cable JE, Burnett WC, Chanton JP, Weatherly GL (1996). Estimating groundwater discharge into the northeastern Gulf of Mexico using radon-222. Earth Planet Sc Lett 144(3–4):591–604.

Chatelain M, Guizien K (2010). Modelling coupled turbulence – Dissolved oxygen dynamics near the sediment–water interface under wind waves and sea swell. Water Res 44(5):1361-72.

Choubey VM, Arora BR, Barbosa SM, Kumar N, Kamra L (2011). Seasonal and daily variation of radon at 10 m depth in borehole, Garhwal Lesser Himalaya, India. Appl Radiat Isotopes 69(7):1070-8.

Chung YC, Huang C, Tseng CP (2001). Biological elimination of H2S and NH3 from wastegases by biofilter packed with immobilized heterotrophic bacteria. Chemosphere 43(89):1043-50.

Cline JD, Richards FA (1969). Oxygenation of hydrogen sulfide in seawater at constant salinity, temperature and pH. Environ Sci Technol 3(9):838–43.

Cox HHJ, Deshusses AM (2002). Cox HHJ, Deshusses AM (2001). Co-treatment of H_2S and toluene in a biotrickling filter. Chem Eng J 87(1):101-110.

Craig PJ, Bartlett PD (1978). The role of hydrogen sulphide in environmental transport of mercury. Nature 275(5681):635–7.

Damm E, Mackensen A, Budéus G, Faber E, Hanfland C (2005). Pathways of methane in seawater: Plume spreading in an Arctic shelf environment (SW-Spitsbergen). Cont Shelf Res 25(12-13):1453-72.

Dansgaard W (1964). Stable isotopes in precipitation. Tellus 16(4):436–68.

Davison W (1991). The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. Aquat Sci 53(4):309-29.

De Francesco S, Tommasone FP, Cuoco E, Verrengia G, Tedesco D (2010). Radon hazard in shallow groundwaters: Amplification and long term variability induced by rainfall. Sci Total Environ 408(4):779-89.

Demars BOL, Manson JR (2013). Temperature dependence of stream aeration coefficients and the effect of water turbulence: A critical review. Water Res 47(1):1-15.

Deuser WG (1970). Carbon-13 in Black Sea Waters and Implications for the Origin of Hydrogen Sulfide. Science 168(3939):1575-7.

Dickin AP (2005). Radiogenic Isotope Geology. Cambridge University Press,2nd ed. Cambridge.

Dyck W, Jonasson IR (1977). The nature and behavior of gases in naturalwaters. Water Res 11(8):705–11.

Elsgaard L, Jørgensen BB (1992). Anoxie transformations of radiolabeled hydrogen sulfide in marine and freshwater sediments. Geochim Cosmochim Ac 56(6):2425-35.

Field RW (2011). Radon: An overview of health effects. In: Nriagu JO, editor. Encyclopedia of Environmental Health. Burlington: Elsevier; p. 745-53.

Fourré E, Di Napoli R, Aiuppa A, Parello F, Gaubi E, Jean-Baptiste P, Allard P, Calabrese S, Mamou AB (2011a). Regional variations in the chemical and helium–carbon isotope composition of geothermal fluids across Tunisia. Chem Geol 288(1-2):67-85.

Fourré E, Jean-Baptiste P, Dapoigny A, Lavielle B, Smith T, Thomas B, Vinsot A (2011b). Dissolved helium distribution in the Oxfordian and Dogger deep aquifers of the Meuse/Haute-Marne area. Phys Chem Earth Pt A/B/C 36(17-18):1511-20.

Gamo T (2011). Dissolved oxygen in the bottom water of the Sea of Japan as a sensitive alarm for global climate change. TRAC-Trend Anal Chem 30(8):1308-19.

Geng M, Duan Z (2010). Prediction of oxygen solubility in pure water and brines up to high temperatures and pressures. Geochim Cosmochim Ac 74(19):5631-40.

Gilfillan SMV, Wilkinson M, Haszeldine RS, Shipton ZK, Nelson ST, Poreda RJ (2011). He and Ne as tracers of natural CO_2 migration up a fault from a deep reservoir. Int J Greenhouse Gas Control 5(6):1507-16.

Gillmore GK, Grattan J, Pyatt FB, Phillips PS, Pearce G (2002) Radon, water and abandoned metalliferous mines in the UK: Environmental and Human Health implications. In: Merkel, B.J., Planer-Freidrich, B. and Woldersdorfer C. (Eds.) Uranium in the Aquatic Environment, Berlin Heilderberg:Springer; p. 65-76.

Gosselin RE, Smith RP, Hodge HC (1984). Hydrogen sulfide. In: Williams MD, Wilkins. Clinical toxicology of commercial products. 5th ed. Baltimore:III-198-III-202.

Gysi AP, Stefánsson A (2012). CO_2-water-basalt interaction. Low temperature experiments and implications for CO_2 sequestration into basalts. Geochim Cosmochim Ac 81:129–52.

Hassan NM, Ishikawa T, Hosoda M, Iwaoka K, Sorimachi A, Sahoo SK, et al (2011). The effect of water content on the radon emanation coefficient for some building materials used in Japan. Radiat Meas 46(2):232-7.

Headly MA, Severinghaus JP (2007). A method to measure Kr/N_2 ratios in air bubbles trapped in ice cores and its application in reconstructing past mean ocean temperature. J Geophys Res 112(D19).

Heitmann T, Blodau C (2006). Oxidation and incorporation of hydrogen sulfide by dissolved organic matter. Chem Geol 235(1-2):12-20.

Henshaw PF, Medlar D, McEwen J (1999). Selection of a support medium for a fixed-film green sulfur bacteria reactor. Water Res 33(14):3107-10.

Hopke PK, Borak TB, Doull J, Cleaver JE, Eckerman KF, Gundersen LCS, et al (2000). Health risks due to radon in drinking water. Environ Sci Technol 34(6):921–6.

Hua B, Xu H, Terry J, Deng B (2006). Kinetics of Uranium(VI) Reduction by Hydrogen Sulfide in Anoxic Aqueous Systems. Environ Sci Technol 40(15):4666–71.

Ielsch G, Cushing ME, Combes Ph, Cuney M (2010). Mapping of the geogenic radon potential in France to improve radon risk management: methodology and first application to region Bourgogne. J Environ Radioactiv 101(10):813-20.

Johnson R, Luken RA (1987). Radon Risk Information and Voluntary Protection: Evidence from a Natural Experiment. Risk Anal 7(1):97–107.

Keller G (1992). Mitigation Methods in High Radon Areas in Germany. Radiat Prot Dosim 45(1-4):565-8.

Kendrick MA, Phillips D, Wallace M, Miller JMcL (2011). Halogens and noble gases in sedimentary formation waters and Zn–Pb deposits: A case study from the Lennard Shelf, Australia. Appl Geochem 26(12):2089-2100.

Kim BW, Chang HN, Kim IK, Lee KS (1992). Growth kinetics of the photosynthetic)bacterium *Chlorobium thiosulfatophilum* in a fed-batch reactor. Biotechnol Bioeng 40(5):583-592.

Kim C, Zhou Q, Deng B, Thornton EC, Xu H (2001). Chromium(VI) Reduction by hydrogen sulphide in aqueous media: stoichiometry and kinetics. Environ Sci Technol 35:(11):2219–25.

Kitidis V, Upstill-Goddard RC, Anderson LG (2010). Methane and nitrous oxide in surface water along the North-West Passage, Arctic Ocean. Mar Chem 121(1-4):80-6.

Kozak K, Kozłowska B, Przylibski TA, Mazur J, Adamczyk-Lorenc A, Kalina Mamont-Cieśla K, et al (2012). Intercomparison measurements of ^{222}Rn concentration in water samples in Poland. Radiat Meas 47(1):89-95.

Kraft AA, Brant AW, Ayres JC (1956). Detection of hydrogen sulfide in packaged meats and in brokenout shell eggs. Food Technol 10:443-4.

Landais A, Steen-Larsen HC, Guillevic M, Masson-Delmotte V, Vinther B, Winkler R (2012). Triple isotopic composition of oxygen in surface snow and water vapor at NEEM (Greenland). Geochim Cosmochim Ac 77:304-16.

Lastella G, Testa C, Cornacchia G, Notornicola M, Voltasio F, Sharma VK (2002). Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: Biogas production and its purification. Energ Convers Manage 43(1):63-75.

Lauvset SK, Chierici M, Counillon F, Omar A, Nondal G, Johannessen T, Olsen A (2013). Annual and seasonal fCO_2 and air-sea CO_2 fluxes in the Barents Sea. J Marine Syst 113-114:62-74.

Li X, Song B, Zheng B, Wang Y, Wang X (2010). The distribution of radon in tunnels with different geological characteristics in China. J Environ Radioactiv 101(5):345-8.

Lichtschlag A, Felden J, Wenzhöfer F, Schubotz F, Ertefai TF, Boetius A, de Beer D (2010). Methane and sulfide fluxes in permanent anoxia: In situ studies at the Dvurechenskii mud volcano (Sorokin Trough, Black Sea). Geochim Cosmochim Ac 74(17):5002-18.

Lippmann-Pipke J, Lollar BS, Niedermann S, Stroncik NA, Naumann R, van Heerden E, Onstott TC (2011). Neon identifies two billion year old fluid component in Kaapvaal Craton. Chem Geol 283(3-4):287-96.

Mance G, O'Donnell AR, Campbell JA (1988). Proposed environmental quality standards for List 11 substances in water: sulphide. Medmenham:Water Research Centre; ESSL, TR 257.

Marty B, Dewonck S, France-Lanord C (2003). Geochemical evidence for efficient isolation over geological timeframes. Nature 425(6953):55–8.

McCoy C, Viso R, Peterson RN, Libes S, Lewis B, Ledoux J, Voulgaris G, Smith E, Sanger D (2011). Radon as an indicator of limited cross-shelf mixing of submarine groundwater discharge along an open ocean beach in the South Atlantic Bight during observed hypoxia. Cont Shelf Res 31(12):1306-17.

McCoy CA, Corbett R, McKee BA, Top Z (2007). An evaluation of submarine groundwater discharge along the continental shelf of Louisiana using a multiple tracer approach. J Geophys Res 112(C03013).

McNaught D, Wilkinson A (1997). Compendium of Chemical Terminology. The Gold Book 2nd ed. Blackwell Science.

Millero FJ (1986). The thermodynamics and kinetics of the hydrogen sulfide system in natural waters. Mar Chem 18(2-4):121-47.

Millero FJ (1991). The oxidation of H_2S in Black Sea waters. Deep-Sea Res Pt A 38 Suppl 2:1139-50.

Morse JW, Millero FJ, Cornwell JC, Rickard D (1987). The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. Earth-Sci Rev 24(1):1-42.

National Health and Welfare Canada (1978). Guidelines for Canadian drinking-water quality—supporting documentation. Ottawa:Canada.

Navarro JM, Torres R, Acuña K, Duarte C, Manriquez PH, Lardies M et al. (2013). Impact of medium-term exposure to elevated pCO_2 levels on the physiological energetics of the mussel *Mytilus chilensis*. Chemosphere 90(3):1242–8.

Nøttvedt A, Berglund LT, Rasmussen E, Steel RJ (1988). Some aspects of Tertiary tectonics and sedimentation along the western Barents Shelf. Geol Soc Special Publications 39:421-5.

Null KA, Corbett DR, DeMaster DJ, Burkholder JM, Thomas CJ, Reed RE (2011). Porewater advection of ammonium into the Neuse River Estuary, North Carolina, USA. Estuar Coast Shelf S 95(2–3):314–25.

Onishchenko A, Zhukovsky M, Veselinovic N, Zunic ZS (2010). Radium-226 concentration in spring water sampled in high radon regions. Appl Radiat Isotopes 68(4-5):825-7.

Papachristodoulou CA, Patiris DL, Ioannides KG (2010). Exposure to indoor radon and natural gamma radiation in public workplaces in north-western Greece. Radiat Meas 45(7):865-71.

Pape JR, Banner JL, Mack LE, Musgrove KL, Guilfoyle A (2010). Controls on oxygen isotope variability in precipitation and cave drip waters, central Texas, USA. J Hydrol 385(1-4):203-15.

Patwardhan SA, Abhyankar SM (1988). Toxic and hazardous gases. IV. Colourage 35(12):15-8.

Peiffer S, Afonso MDS, Wehrli B, Gaechter R (1992). Kinetics and mechanism of the reaction of hydrogen sulfide with lepidocrocite. Environ ScI Technol 26(12):2408–13.

Perrier F, Richon P (2010). Spatiotemporal variation of radon and carbon dioxide concentrations in an underground quarry: coupled processes of natural ventilation, barometric pumping and internal mixing. J Environ Radioactiv 101(4):279-96.

Pettine M, Barra I, Campanella L, Millero FJ (1998). Effect of metals on the reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide. Water Res 32(9):2807-13.

Pettine M, Millero FJ, Passino R (1994). Reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide in NaCl media. Mar Chem 46(4):335-44.

Radford-Knęry J, Cutter GA (1994). Biogeochemistry of dissolved hydrogen sulfide species and carbonyl sulfide in the western North Atlantic Ocean. Geochim Cosmochim Ac 58(24):5421-31.

Reid RC, Prausnitz JM, Poling BE (1987). The Properties of Gases & Liquids. 4th ed. New York: McGraw-Hill.

Ritz SP, Stocker TF, Severinghaus JP (2011). Noble gases as proxies of mean ocean temperature: sensitivity studies using a climate model of reduced complexity. Quaternary Sci Rev 30(25-26):3728-41.

Rixen T, Baum A, Sepryani H, Pohlmann T, Jose C, Samiaji J (2010). Dissolved oxygen and its response to eutrophication in a tropical black water river. J Environ Manage 91(8):1730-7.

Roba CA, Niță D, Cosma C, Codrea V, Olah S (2012). Correlations between radium and radon occurrence and hydrogeochemical features for various geothermal aquifers in Northwestern Romania. Geothermics 42:32-46.

Ross CC, Drake TJ, Walsh JL (1996). Handbook of Biogas Utilization. 2nd ed. Florence: SERBEP, c/o General Bioenergy.

Rowland JR, Davies MJ, GrassoP (1977). Volatilization of methilmercuric chloride by hydrogen sulphide. Nature 265:718–719.

Rucinski DK, Beletsky D, DePinto JV, Schwab DJ, Scavia D (2010). A simple 1-dimensional, climate based dissolved oxygen model for the central basin of Lake Erie. J Great Lakes Res 36(3):465-76.

Rusak SA, Peake BM, Richard LE, Nodder SD, Cooper WJ (2011). Distributions of hydrogen peroxide and superoxide in seawater east of New Zealand. Mar Chem 127(1-4):155-69.

Saltzman ES, Cooper DJ, editors (1989). Dimethyl Sulfide and Hydrogen Sulfide in Marine Air. In: Biogenic Sulfur in the Environment. ACS Symposium Series 393; Washington, D.C.: American Chemical Society; p. 330–51.

Santos IR, Niencheski F, Burnett W, Peterson R, Chanton J, Andrade CFF, et al (2008). Tracing anthropogenically driven groundwater discharge into a coastal lagoon from southern Brazil. J Hydrol 353(3–4):275–93.

Santos IR, Peterson RN, Eyre BD, Burnett WC (2010). Significant lateral inputs of fresh groundwater into a stratified tropical estuary: Evidence from radon and radium isotopes. Mar Chem 121(1–4):37–48.

Savoy L, Surbeck H, Hunkeler D (2011). Radon and CO_2 as natural tracers to investigate the recharge dynamics of karst aquifers. J Hydrol 406(3-4):148-157.

Scheidegger Y, Brennwald MS, Fleitmann D, Jeannin PY, Wieler R, Kipfer R (2011). Determination of Holocene cave temperatures from Kr and Xe concentrations in stalagmite fluid inclusions. Chem Geol 288(1-2):61-6.

Schieder D, Quicker P, Schneider R, Winter H, Prechtl S, Faulstich M (2003). Microbiological removal of hydrogen sulfide from biogas by means of a separate biofilter system: Experience with technical operation. Water Sci Technol 48(4):209-12.

Sha C, Mitsch WJ, Mander Ü, Lu J, Batson J, Zhang L, He W (2011). Methane emissions from freshwater riverine wetlands. Ecol Eng 37(1):16-24.

Siniscalchi AJ, Tibbetts SJ, Soto X, Beakes RC, van der Leeden K, Thomas MA, McHone NW (1996). Implications of temporal variations in radon exposures in schools. Environ Int 22 Supp 1:1015-24.

Smillie RH, Hunter K, Loutit M (1981). Reduction of chromium(VI) by bacterially produced hydrogen sulphide in a marine environment. Water Res 15(12):1351-4.

Sorokin Yu I (1972). The Bacterial Population and the Processes of Hydrogen Sulphide Oxidation in the Black Sea. J Cons/Cons Internat Explor Mer 34(3):423-54.

Stefánsson A, Arnórsson S, Gunnarsson I, Kaasalainen H, Gunnlaugsson E (2011). The geochemistry and sequestration of H_2S into the geothermal system at Hellisheidi, Iceland. J Volcanol Geoth Res 202(3-4):179-88.

Stramma L, Schmidtko S, Levin LA, Johnson GC (2010). Ocean oxygen minima expansions and their biological impacts. Deep-Sea Res Pt I 57(4):587-95.

Strayer RF, Tiedje JM (1978). Kinetic Parameters of the Conversion of Methane Precursors to Methane in a Hypereutrophic Lake Sediment. Appl Environ Microbiol 36(2):330-40.

Sublette KL, Sylvester ND (1987). Oxidation of hydrogen sulfide by *Thiobacillus denitrificans*: Desulfurization of natural gas. Biotechnol Bioeng 29(2):249–57.

Sujo LC, Cabrera MEM, Villalba L, Villalobos MR, Moye ET, León MG, et al (2004). Uranium-238 and thorium-232 series concentrations in soil, radon-222 indoor and drinking water concentrations and dose assessment in the city of Aldama, Chihuahua, Mexico. J Environ Radioactiv 77(2):205-19.

Susman JL (1978). Pulmonary excretion of hydrogen sulfide, methanethiol, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide in mice. Drug Chem Toxicol 1(4):327-38.

Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD, editors (2003). Wastewater Engineering - Treatment and Reuse. 4th edition. New York:McGraw-Hill Companies.

Tobler M, Schlupp I, Heubel KU, Riesch R, de León FJG, Giere O, Plath M (2006). Life on the edge: hydrogen sulfide and the fish communities of a Mexican cave and surrounding waters. Extremophiles 10(6):577-85.

Todorovic N, Nikolov J, Forkapic S, Bikit I, Mrdja D, Krmar M, Veskovic M (2012). Public exposure to radon in drinking water in SERBIA. Appl Radiat Isotopes 70(3):543–9.

Tommasone FP, De Francesco S, Cuoco E, Verrengia G, Santoro D, Tedesco D (2011). Radon hazard in shallow groundwaters II: Dry season fracture drainage and alluvial fan upwelling. Sci Total Environ 409(18):3352-63.

Tomonaga Y, Brennwald MS, Kipfer R (2011). Spatial distribution and flux of terrigenic He dissolved in the sediment pore water of Lake Van (Turkey). Geochim Cosmochim Ac 75(10):2848-64.

Torrans EL, Clemens HP (1982). Physiological and biochemical effects of acute exposure of fish to hydrogen sulfide. Comp Biochem Phys 71:183-90.

Tóth E, Deak F, Gyurkócza CS, Kasztovszky ZS, Kuczi R, Marx G, et al (1997). Radon variations in a Hungarian village. Environ Geol 31(1-2):123-127.

UNSCEAR - United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (2000). Report Vol. I. Sources and Effects of Ionizing Radiation. United Nations Scientific Committee in the Effects of Atomic Radiation Report to the General Assembly. p. 89–112.

Vaupotič J (2002). Radon Exposure At Drinking Water Supply Plants in Slovenia. Health Phys 83(6):901-6.

Voigt GE, Muller P (1955). The histochemical effect of hydrogen sulphide poisoning. Acta histochem 1:223-39.

Wang F, Wang B, Liu CQ, Wang Y, Guan J, Liu X, Yu Y (2011). Carbon dioxide emission from surface water in cascade reservoirs–river system on the Maotiao River, southwest of China. Atmos Environ 45(23):3827-34.

Wani AH, Lau AK, Branion MR (1999). Biofiltration control of pulping odors – hydrogen sulphide: Performance, microkinetics and coexistence effects of organo-sulfur species. J Chem Technol Biot 74:9-16.

Wassenaar LI (2012). Dissolved oxygen status of Lake Winnipeg: Spatio-temporal and isotopic ($\delta^{18}O–O_2$) patterns. J Great Lakes Res 38 Suppl 3:123–34.

Weisiger RA, Jakoby WB (1980). S-methylation: thiol S-methyltransferase. In: Jakoby WB, editor. Enzymatic basis of detoxification, Vol. 2. New York:Academic Press; p.131-45.

WHO (1981). Hydrogen sulfide. Environmental Health Criteria, No.19. World Health Organization. Geneva.

WHO (1987). Air quality guidelines for Europe. WHO Regional Office for Europe. Copenhagen.

Ximing FDZ (1987). Analysis on the characteristics of precursory anomaly and the fuzzy recognition of the variations of radon contents in ground water before the great tangshan earthquake in 1976. Earthquake Research In China.

Xu B, Ye T, Li D-P, Hu C-Z, Lin Z-L, Xia S-J, et al (2011). Measurement of dissolved organic nitrogen in a drinking water treatment plant: Size fraction, fate, and relation to water quality parameters. Science of The Total Environment 409(6):1116-22.

Yao W, Millero FJ (1996). Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater. Mar Chem 52(1):1-16.

Zeeb H (2011). Exposure Guidelines and Radon Policy. Encyclopedia of Environmental Health 624-9.

Zhu G, Zhang S, Huang H, Liang Y, Meng S, Li Y (2011). Gas genetic type and origin of hydrogen sulfide in the Zhongba gas field of the western Sichuan Basin, China. Appl Geochem 26(7):1261-73.

IV Poglavlje - Organske materije

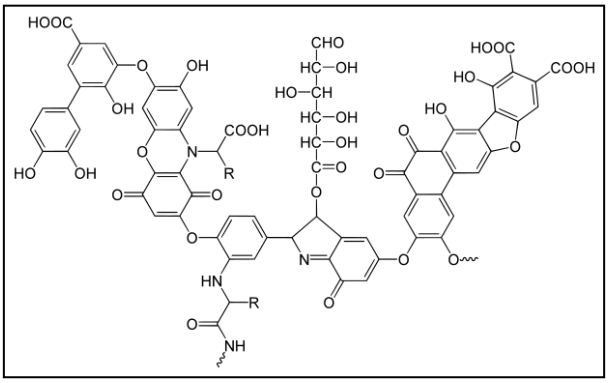
Prirodna organska materija je pronađena u svim površinskim i podzemnim vodama, kao i u vodama tla. Tokom proteklih decenija, izveštaji naučnih istraživanja širom sveta pokazuju neprestano povećanje boje i sadržaja NOM u površinskim vodama, što ima štetan uticaj na procese pripreme vode za piće. Prisustvo NOM-a u vodi za piće je nepoželjno iz nekoliko praktičnih i higijenskih razloga. Za otklanjanje NOM-a su predložene različite tehnologije, sa različitim stepenom uspeha. Osobine i količine NOM-a veoma značajno utiču na efikasnost procesa. Sa ciljem da se poboljšaju i optimizuju procesi pripreme pijaće vode, važna je karakterizacija i kvantifikacija NOM-a u različitim tehnološkim procesima i njihovim fazama. Takođe, važno je shvatiti i predvideti reaktivnost NOM-a ili njihovih frakcija u različitim fazama tretmana vode. Metode upotrebljavane u karakterizaciji NOM-a uključuju adsorpciju na smolama, tečnu hromatografiju, nuklearnu magnetnu rezonancu (*nuclear magnetic resonance* – NMR) i fluorescentnu spektroskopiju. Količina NOM-a u vodi se može predvideti određivanjem različitih parametara koji uključuju UV-Vis, TOC, i specifične ultravioletne absorpcije (*Specific ultraviolet absorptions* - SUVA). U skorije vreme su razvijene metode pomoću kojih se strukture NOM-a mogu preciznije odrediti, kao što su piroliza u sprezi sa gasnom hromatografijom i masenom spektrometrijom (*pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry* - Py-GC-MS), multidimenzionalna NMR tehnika, i *Fourijer* trasformisana jonsko ciklotronska rezonantna masena spektrometrija (*Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry* - FTICR-MS), *(Matilainen, et al. 2011)*.

Rastvorene organske materije se najčešće nalaze u podzemnim i površinskim vodama. Karakteristično žuto obojene podzemne vode sadrže NOM, od kojih i potiče boja. Sadržaj NOM-a je značajno povećan u severoistočnom delu Srbije, naročito u regionima gradova Kikinda *(Kukučka, et al. 2009; Kukučka, et al. 2011a)* i Zrenjanin *(Kukučka, et al. 2011b; Kukučka, et al. 2011c)* gde COD iznosi oko 6 mgO_2/L i oko 8 mgO_2/L, respektivno. Takođe, i istočni deo Hrvatske sadrži povećan sadržaj NOM *(Čikara, et al. 2011)*. Obično su NOM huminske supstance koje potiču od geološkog sastava tla, u kojem se nalazi izvorište podzemne vode *(Šmejkalová, et al. 2006)*. Molekuli NOM-a imaju supra molekulsku strukturu, nastalu spajanjem manjih molekula koji su nastali biološkom razgradnjom organske materije *(Stevenson 1994)*. Huminske materije poseduju veoma stabilnu strukturu o čemu svedoči i činjenica da su prisutne u zemljinoj kori hiljadama godina *(Stevenson, 1994*; *Piccolo, 2002)*. Na slici 1/IV je prikazan primer strukture tipične huminske kiseline koja je osnova kompozicije huminskih materija. *Piccolo and Stevenson (1982)* su prikazali da huminske kiseline imaju afinitet interakcije sa metalnim jonima iz zemljišta, pri čemu stvaraju metal-organske komplekse različite stabilnosti i karakteristika.

Prisustvo prirodnih organskih materija u podzemnoj vodi je iniciralo razvoj i primenu različitih metoda za njihovo uklanjanje *(Ødegaard, et al. 2009)*, posebno sa aspekta neophodne dezinfekcije pijaće vode. Naime, NOM su dokazani prekursori stvaranja

trihalometana (*trihalomethanes* - THM), posebno u reakciji sa hlornim preparatima *(Murray and Parsons, 2004)*.

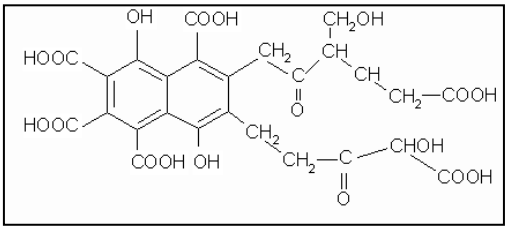
Ukupan sadržaj humina u površinskim i podzemnim vodama pored huminskih kiselina (*humic acids* - HA), čine i fulvo kiseline.



Slika 1/IV *- Huminska kiselina sadrži karboksilne, hidroksilne i karbonil grupe, kao funkcionalne grupe njenih sastavnih komponenti molekula hinona, fenola, katehola i šećera u njenom sastavu*

Izvor: Izradili autori ove knjige

Fulvo kiseline (*fulvic acids* - FA) su makromolekularni polimeri sa strukturom i karakteristikama koje su posledica njihovog porekla i procesa humifikacije. Fulvo kiseline, slično huminskim kiselinama, nalaze se u vodi, zemljištu i tresetu. Nastale su hemijskom i mikrobiološkom degradacijom biljaka, poznatom kao humifikacija. Postoje mišljenja da se fulvo kiseline formiraju posle konstitucije huminskih kiselina. Fulvo kiseline, za razliku od od huminskih kiselina, bogatije su kiseonikom i siromašnije ugljenikom. S druge strane, slično huminskim kiselinama, fulvo kiseline sadrže više reaktivnih funkcionalnih grupa, uključujući karboksilne, hidroksilne, fenolne, hinonske i semihinonske grupe *(Stevenson and Goh, 1971)*. Molarna masa fulvo kiselina je manja od molarne mase huminskih kiselina. Fulvo kiseline sadrže više gradivnih grupa strukturno sličnih ugljenim hidratima, poreklom od polisaharida. Slika 2/IV pokazuje model strukturu FA, prikazujući brojne funkcionalne grupe. Pri određivanju TOC-a u podzemnoj vodi, huminske i fulvo kiseline čine resurse ukupnog rastvorenog organskog ugljenika (*total carbon* - C_T). U ranijim israživanjima *(Blair, et al. 1995)* je utvrđeno da postoje labilne (nestabilne) i nelabilne komponte prirodnih organskih materija. Koristeći činjenicu da su labilne NOM osetljive prema hipermanganu, moguće je odrediti njihov udeo standardnom metodom kao COD. Udeo labilnog organskog ugljenika se označava kao C_L. Sadržaj nelabilnog organskog ugljenika (C_{NL}) se izračunava kao razlika između C_T i C_L.



Slika 2/IV *- Model strukturne formule fulvo kiseline*

Izvor: Izradili autori ove knjige

Anderson and Schoenau (1993) su pokazali da je frakcija FA u značajnoj zavisnosti sa sadržajem C_L, kao i da ne zavisi od C_{NL}. Nestabilne komponente organske materije se sastoje od ćelijskih biopolimera kao što su ugljeni hidrati, amino kiseline, peptidi, amino šećeri i masti. Huminska frakcija HA sadrži manje navedenih komponenti i zbog toga je biološki i hemijski otpornija. Jezgro huminskih kiselina sadrži snažno kondenzovane aromatične strukture okružene bočnim lancima alifatičnih komponenti. Frakcije fulvo kiselina se sastoje najviše od ugljenih hidrata, mikrobioloških metabolita i *mlađih* materijala koji nisu značajno povezani mineralnom frakcijom. Navedeno objašnjava jaku korelaciju između C_L i FA, koja ne postoji sa HA.
Izražena relacija između C_{NL} i HA pokazuje da se C_{NL} sastoji od frakcije organskog ugljenika koji je stabilizovan zahvaljujući hemijskim ili fizičkim asocijacijama sa mineralnim matriksom. Podzemne vode koje sadrže FA su obojene karakterističnom žutom bojom. U tabeli 1/IV je prikazan maseni udeo pojedinih gradivnih elemenata FA i HA.

Tabela 1/IV *- Maseni udeli elemenata u huminskim i fulvo kiselinama*

Element	*Huminska kiselina (%)*	*Fulvo kiselina (%)*
C	50 - 60	40 - 50
H	4 - 6	4 - 6
O	30 - 35	44 - 45
N	2 - 6	1 - 3
S	0 - 2	0 - 2

Zahvaljujući svojoj kompleksnoj strukturi molekuli humina mogu za sebe vezati neorganska i organska mikroonečišćenja, npr. metale, pri čemu nastaju kompleksi metala i huminskih materija. Nastali kompleksi imaju vrlo važnu ulogu pri migraciji metalnih jona. Relativna stabilnost humusnih kompleksa opada po sledećem redosledu: Fe^{3+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+} i Mg^{2+}.
U vodama koje sadrže huminske materije (HA i FA) se pri dezinfekciji vode hlorom stvaraju lako isparljivi halogenovani ugljovodonici trihalometani. Na taj način, nastaju hlorovana organska jedinjenja. THM imaju opštu formulu CHX_3, gde je X = Cl, Br i/ili J, a najčešće određivani THMs su nabrojani u tabeli 2/IV.

Tabela 2/IV *- Predstavnici trihalometana*

Formula	***Naziv***
$CHCl_3$	Trihlormetan (hloroform)
$CHCl_2Br$	Dihlorobrommetan
$CHClBr_2$	Hlordibrommetan
$CHBr_3$	Tribrommetan (bromoform)
$CHBr_2J$	Dibromjodmetan
$CHBrJ_2$	Bromdijodmetan
CHJ_3	Trijodmetan (jodoform)
$CHClJ_2$	Hlordijodmetan
$CHCl_2J$	Dihlorojodmetan
CHClBrJ	Hlorbromjodmetan

Mnogobrojne epidemiološke studije ukazuju na signifikantnu međuzavisnost hlorisane vode, sadržaja huminskih materija i učestalosti oboljenja od raka. Priroda i koncentracija trihalometana su funkcija stepena hlorisanja, kao i tipa i količine organskih materija u vodi. Maksimalno dozvoljena količina za ukupne trihalometane je različita u raznim državama i kreće se u granicama od 50 – 100 μg/L. Trihalometani u manjoj meri nastaju pri dezinfekciji vode hlor dioksidom, ultraljubičastim zracima i ozonom.
Hlor, hloramini, hlor-dioksid i ozon se široko koriste kao dezinficijensi pijaće vode. Korišćenje ovih dezinficijenasa omogućava veliki uspeh u eliminaciji štetnih mikroorganizama i akutnih bolesti koje se prenose vodom. U procesu dezinfekcije navedene hemikalije mogu reagovati sa NOM-om, bromidima i jodidima u sirovoj vodi, što za posledicu ima stvaranje nuzproizvoda dezinfekcije (*disinfection by-products* - DBPs).

Od kako je u vodi dokazano prisustvo THMs i DBPs *(Rook, 1974)*, mnogi proizvodi dezinfekcije pijaće vode su identifikovani u realnim ili simuliranim pijaćim vodama. DBPs sačinjavaju trihalometani, halosirćetne kiseline, haloacetonitrili, haloketoni, cijanogeni halidi, hloropikrin, hloral hidrat, N-nitrosodimetilamin, bromati i hloriti *(Zhang, 2012)*. *Richardson and Postigo (1998)* su izradili pregled DBPs nastalih u pijaćoj vodi korišćenjem četiri glavna sredstva za dezinfekciju, u kojoj je nabrojano oko 600 DBPs koji su identifikovani gasnom hromatografijom i masenom spektrometrijom (*gas chromatography and mass spectrometry* - GC/MS). Neki DBPs su pronađeni u koncentracijama od nekoliko μg/L. Jedan broj novonastalih jedinjenja je detektovan u submikrogramskim i nanogramskim koncentracijama, dok neki DBPs koji su utvrđeni kvalitativno, nisu mogli biti kvantifikovani. Zajednički parametar za sve organske halogenovane DBPs su ukupni organski halogeni (*total organic halogens* - TOX). *Singer and Chang (1989)* i *Krasner, et al. (2006)* su konstatovali da je samo deo TOX formiranih tokom dezinfekcije hemijski identifikovan ili kvalitetno okarakterisan. Simulacijom tipičnih uslova pri dezinfekcije pijaće vode *Zhang, et al. (2000)* su demonstrirali da sadržaji ukupnog organskog hlora (*total organic chlorine* - TOCl) koji se mogu prikazati preko opšte poznatih DBPs u uzorcima tretiranim hlorom, hlor-dioksidom i hloraminima iznose 50, 31 i 17% respektivno. Sadržaji ukupnog organskog

broma (*total organic bromine* - TOBr), koji se mogu reprezentovati kao bromovani DBPs u uzorcima tretiranim hlorom, hlor-dioksidom, hloraminima i ozonom, detektovani su u sadržaju od 60, 26, 14 i 8,2% respektivno. Neuračunati delovi TOX-a, TOCl-a i TOBr-a su najvećim delom opisani kao nepoznati ili neidentifikovani DBPs u pijaćoj vodi, usled ograničenja GC/MS metode koja nije u mogućnosti da identifikuje jako polarna jedinjenja i supstance molarne mase veće od 650 Da *(Zhang and Minear, 2002)*. U poslednje vreme korišćenjem ultra performansi tečne hromatografije, elektrosprej jonizacije i trostruke kvadropolne masene spektrometrije, razvijene su metode za brzu seletivnu detekciju polarnih hloro, bromo i jodo-DBPs u pijaćim vodama *(Zhang, et al. 2005; Zhang, et al. 2008; Ding and Zhang, 2009; Zhai and Zhang, 2011)*.



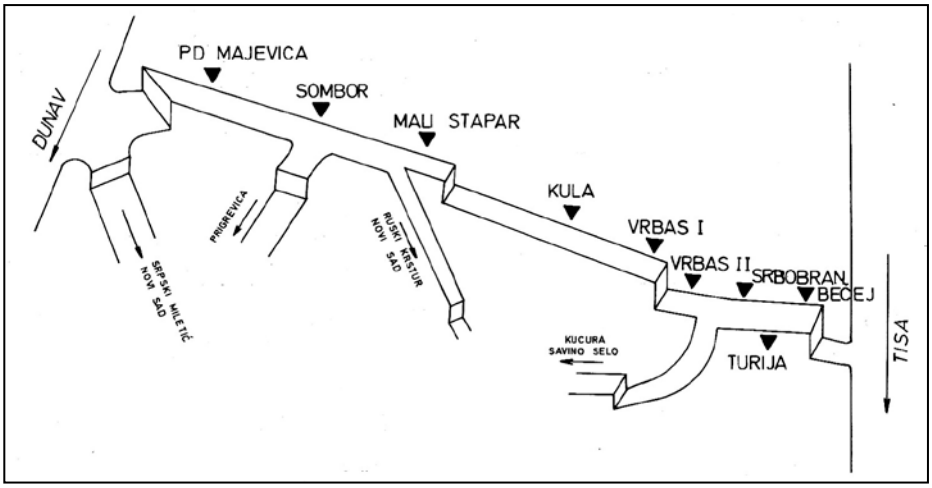
***Slika 3/IV** - Austrougarska mapa Bačke i velikog kanala Kiš Jožef (Kiss József), 1802. godine*
Izvor: http://www.vreme.com/cms/view.php?id=950354

Pored NOM-a, posebno u površinskim vodama su prisutne i DOM antropogenog porekla. Tako su *Kukučka, et al. (1983a)* izradili studiju o dugogodišnjim promenama kvaliteta vode u kanalu Dunav-Tisa-Dunav (DTD), na potezu od Bezdana do Bečeja (slika 3/IV). Kanal se snabdeva vodom kod Bezdana. Kapacitet crpke koja je u pogonu (Bezdan II) je 12 m^3/s. Manjim delom kanal napaja vodom iz Bajskog Kanala i Plazovića, koji dotiču iz susedne Mađarske. Tok kanala zatim prolazi pored Sombora, Kule i Vrbasa da bi kod Bečeja, uzvodno od brane, presekao Tisu i nastavio put Stare Palanke. Dužina toka kanala u Bačkoj je 120 km. Na ustavi Bezdan nivo vode u kanalu je oko 2 m viši od nivoa Dunava. Nadmorska visina na ustavi kod vodozahvata iznosi oko 85 m, a na mestu izliva u Tisu oko 78 m. Veličine protoka vode po pojedinim deonicama kanala se menjaju u zavisnosti od godišnjeg doba (zbog odvodnjavanje i navodnjavanje zemljišta). Na kanalu se nalaze tri ustave: Bezdan, Mali Stapar i Vrbas, i pet prevodnica: Bezdan, Sombor, Mali Stapar, Vrbas i Bečej (slika 4/IV). Kao paralelni hidroobjekti sa kanalom iskopani su kanali I 64 i I 68 koji odvode otpadne vode Crvenke, Kule i Vrbasa, a poznati su pod nazivom *leva* i *desna delta*. Otpadne vode iz ovih objekata se ulivaju u kanal neposredno nizvodno od ustave i prevodnice u Vrbasu. Nizvodno od Srbobrana u kanal se uliva reka Krivaja. Uzimajući u obzir hidrološke karakteristike kanala, pre petnaestak godina odabrani su profili uzorkovanja vode za hemijska i biološka ispitivanja. To su profil uzvodno (PD Majevica) i nizvodno od Sombora i somborske prevodnice, profil uzvodno od ustave i prevodnice Mali Stapar, zatim uzvodno od Kule i uzvodno od Vrbasa, profil nizvodno

od ustave i prevodnice Vrbas, profil nizvodno od Srbobrana i Turije, kao uzvodno od prevodnice Bečej na vodozahvatu bečejskog ribnjaka.

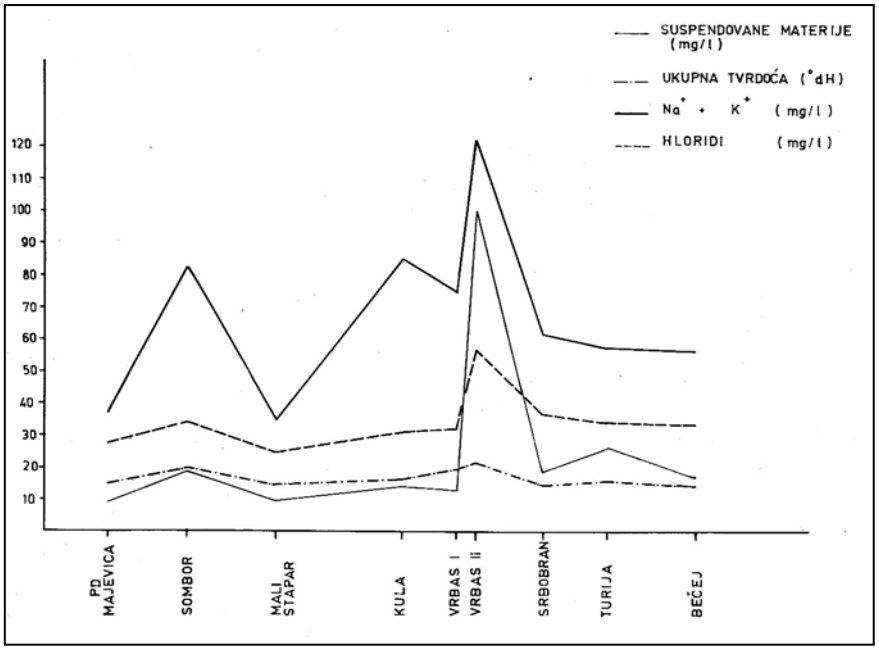
Ceo kanal od Bezdana do Bečeja prima ukupno oko 115.000 m^3/dan otpadnih voda. Godišnje opterećenje izraženo kao hemijska potrošnja kiseonika bihromatnom metodom (HPK) iznosi oko 21.000 t O_2, odnosno prosečna koncentracija HPK je 925 mgO_2/L. Određivanje hemijskog sastava kanalske vode je povereno Institutu za zdravstvenu zaštitu Medicinskog fakulteta u Novom Sadu, a određivanje bioloških pokazatelja kvaliteta vode Institutu za biologiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu. Uzimanje uzoraka su izvodili stručnjaci Instituta za zdravstvenu zaštitu. Uzorci su uzimani tokom četiri godišnja doba. Rezultati hemijskih ispitivanja (1972-1982. godine) su najvećim delom memorisani u banku podataka Instituta za uređenje voda Poljoprivrednog fakulteta u Novom Sadu, odakle su i bili dostupni za obradu. Rezultati bioloških ispitivanja (1969-1981. godine) su pribavljeni iz arhive Instituta za biologiju u Novom Sadu.

Duž toka kanala sadržaj navedenih pokazatelja je promenljiv u zavisnosti od godišnjeg



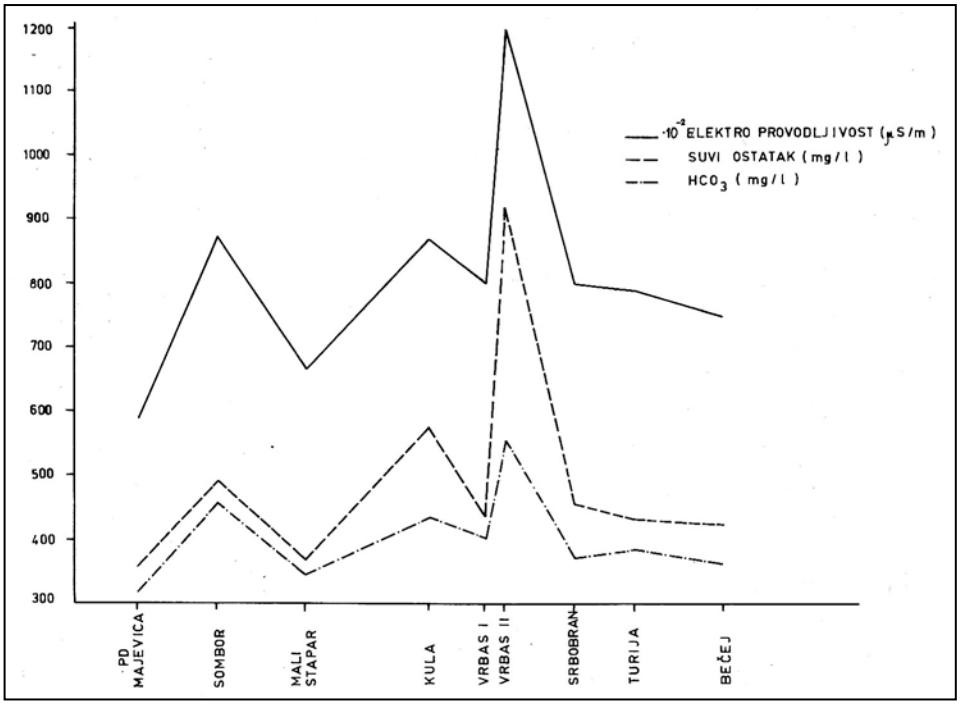
Slika 4/IV *- Šematski prikaz toka kanala sa profilima uzorkovanja*

doba i uticaja otpadnih voda prehrambene, kožarske i metaloprerađivačke industrije locirane u neposrednoj blizini kanala, kao i komunalnih otpadnih voda. Promena sadržaja mineralnih materija (prikazana preko koncentracija Cl^- Na^+, K^+, suspendovanih materija i ukupne tvrdoće, kao i elektroprovodljivosti, suvog ostatka i HCO_3^-) po podužnom profilu kanala je prikazana na slikama 5/IV i 6/IV. Svaka tačka na graficima odgovara srednjoj vrednosti pojedinih parametara za period od 10 godina. Razmaci pojedinih tačaka po apscisi su dati u razmeri stvarnog rastojanja među profilima dužinom toka kanala.



Slika 5/IV *- Promena koncentracija suspendovanih materija ukupne tvrdoće, $Na^+ + K^+$ i hlorida po podužnom profilu kanala*

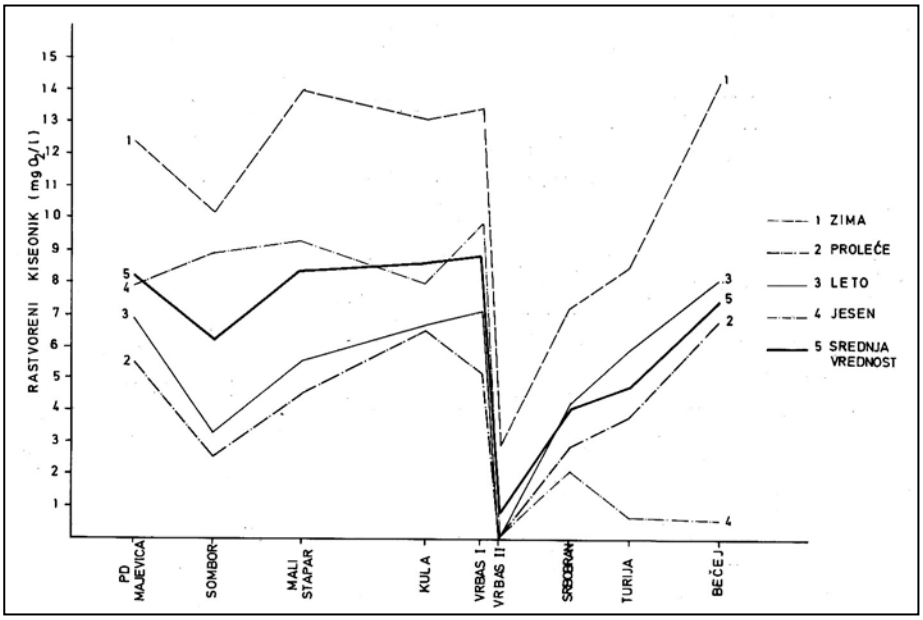
Zapaža se da postoje tri izrazita mesta na kojima dolazi do povećanja vrednosti svih parametara. To su profili kod Sombora, Kule i Vrbasa. Međutim, najizrazitije promene se dešavaju nizvodno od Vrbasa. U zimskom periodu je zabeleženo povećanje suvog ostatka oko 4 puta, suspendovanih materija 30 puta i povećanje ukupne tvrdoće sa 13 na 27 ^{o}dH (Ca^{2+} sa 73 na 146 mg/L, a Mg^{2+} sa 58 na 85 mg/L). Zbir $Na^+ + K^+$ se povećava sa 58 na 123 mg/L, a bikarbonati sa 370 na 560 mg/L. Koncentracija hlorida raste sa 28 na 52 mg/L. Nizvodno od uliva otpadnih voda kod Vrbasa, mineralizacija se smanjuje postepeno da bi kod Bečeja dostigla prirodni nivo za ovaj vodotok. Uobičajeni prosečni nivo koncentracija navedenih parametara je onaj koji je zastupljen na najvećem delu kanala, ako se izuzmu deonice kod kojih je antropogenim uticajem promenjena koncentracija. Na taj način su određene prirodne koncentracije za suvi ostatak (350 – 450 mg/L), suspendovane materije (10 – 20 mg/L), ukupnu tvrdoću oko 15 ^{o}dH, kalcijum (60 – 90 mg/L), magnezijum (30 – 60 mg/L), $Na^+ + K^+$ (50 – 60 mg/L), bikarbonate (350 – 400 mg/L) i hloride (25 – 35 mg/L). Na osnovu navedenih vrednosti kanalska voda se ubraja u vode srednje mineralizacije, prve, odnosno druge klase u zavisnosti od deonice kanala (Uredba o klasifikaciji voda, Službeni list SFRJ, 6/78).



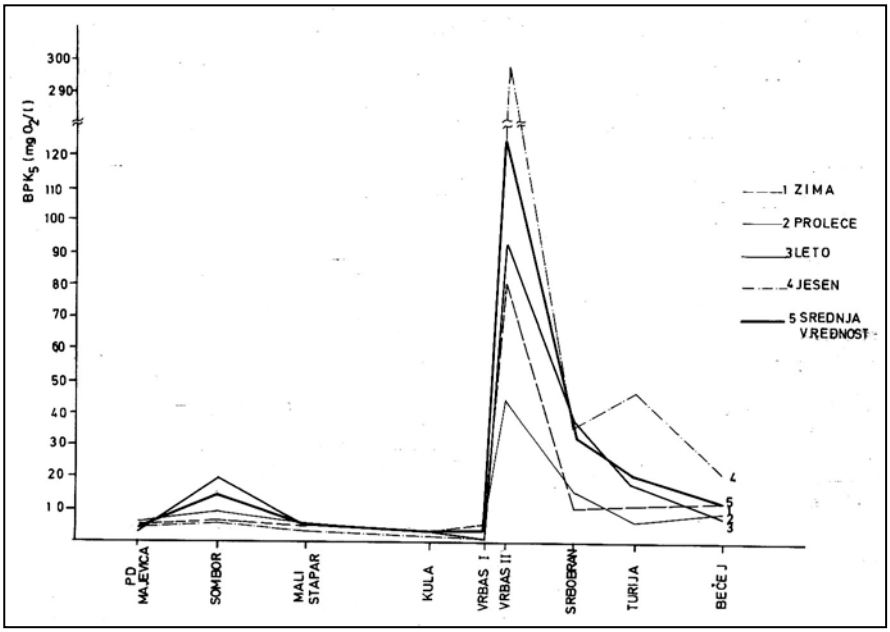
Slika 6/IV *- Promena koncentracija bikarbonata, suvog ostatka i elektroprovodljivosti duž toka kanala*

Rezultati određivanja rastvorenog kiseonika, zasićenja kiseonikom, petodnevne biološke potrošnje kiseonika - BPK_5 (*five days biological oxygen demand* - BOD_5)i COD su statistički obrađeni po godišnjim dobima. Izračunate su srednje i ekstremne vrednosti koncentracija pojedinih parametara za period od deset godina. Na slikama 7/IV i 8/IV prikazane su promene koncentracija rastvorenog kiseonika i BPK_5 po podužnom profilu kanala.

Kukučka, et al. (1983b) su izračunali da je srednja vrednost petodnevne biološke potrošnje kiseonika (BPK_5) tokom svih godišnjih doba, od početnog profila do Vrbasa II, gotovo konstantna i menja se od 3 mgO_2/L kod Kule do 6 mgO_2/L kod PD Majevice, sa izuzetkom kod Sombora gde iznosi 14 mgO_2/L, čemu doprinosi verovatno nekoliko industrijskih postrojenja koja nisu priključena na zajedničku instalaciju za odvod otpadnih voda u kanal Odžaci-Sombor. Po vrednostima petodnevne biološke potrošnje kiseonika ovaj deo vodotoka se svrstava na prelaz između II i III klase. Posle ustava i prevodnice Vrbas vrednost BPK_5 se u proseku povećava na 124 mgO_2, da bi u jesenjem periodu dostigla drastično povećanje na 298 mgO_2. Do Srbobrana se BPK_5 smanjuje na 33 mgO_2, kod Turije na 21 mgO_2, a na vodozahvatu bečejskog ribnjaka se spušta na 13 mgO_2. COD u kanalskoj vodi je u granicama od 6 – 10 mgO_2, što je odlika voda I klase. Nizvodno od Vrbasa BPK_5 se povećava oko četiri puta i lagano se smanjuje do uliva vode u Tisu do oko 10 mgO_2.



Slika 7/IV *- Sezonalne promene koncentracije rastvorenog kiseonika po podužnom profilu kanala*



Slika 8/IV *- Sezonalne promene koncentracije lako razgradljivih organskih materija*

Rezultati određivanja amonijaka, nitrita, nitrata i P_2O_5 su obrađeni po godišnjim dobima. Ekstremne i srednje vrednosti koncentracija navedenih parametara su izračunate za period od deset godina i predstavljene su tabelarno. Koncentracija amonijaka po podužnom profilu od PD Majevice do Vrbasa varira od 0,1 do 0,5 mg/L što je karakteristično za vode I i II klase. Kod Sombora amonijak u leto dostiže vrednost i do 2,8 mg/L. U jesenjem periodu nizvodno od Vrbasa koncentracija amonijaka prelazi 15 mg/L (maksimalno čak 50,5 mg/L). Na nizvodnim profilima koncentracija amonijaka se održava između 0,8 i 1,5 mg/L. Koncentracija nitrata je duž celog vodotoka manja od 10 mg/L (od 1,3 do 7,0 mg/L) i posebno je niska na profilima gde se povećane koncentracije amonijaka, što ukazuje na procese denitrifikacije. Nitriti su detektovani gotovo uvek i na svim profilima, ali njihova koncentracija (prosečno 0,05 mg/L, maksimalno 0,5 mg/L) nije zabrinjavajuća. Srednja koncentracija P_2O_5 varira od 0,5 mg/L do 4,6 mg/L (maksimalno 21 mg/L), što je u uobičajenim granicama za ovu vrstu vodotoka. Posle obrade ovih rezultata preračunat je amonijačni, nitratni i nitritni azota u ukupni, kao i P_2O_5 u fosfor. Pošto se vrednosti za suspendovane materije na ovoj deonici kanala nalaze u granicama od 10 – 20 mg/L, učinjena je aproksimacija da vodorastvorni oblici azota i fosfora predstavljaju ukupnu koncentraciju ovih elemenata. U tabeli 3/IV su prikazane srednje vrednosti koncentracija azota i fosfora, kao i odnos njihovih ekvivalentnih količina ($N_{sr} : P_{sr}$).

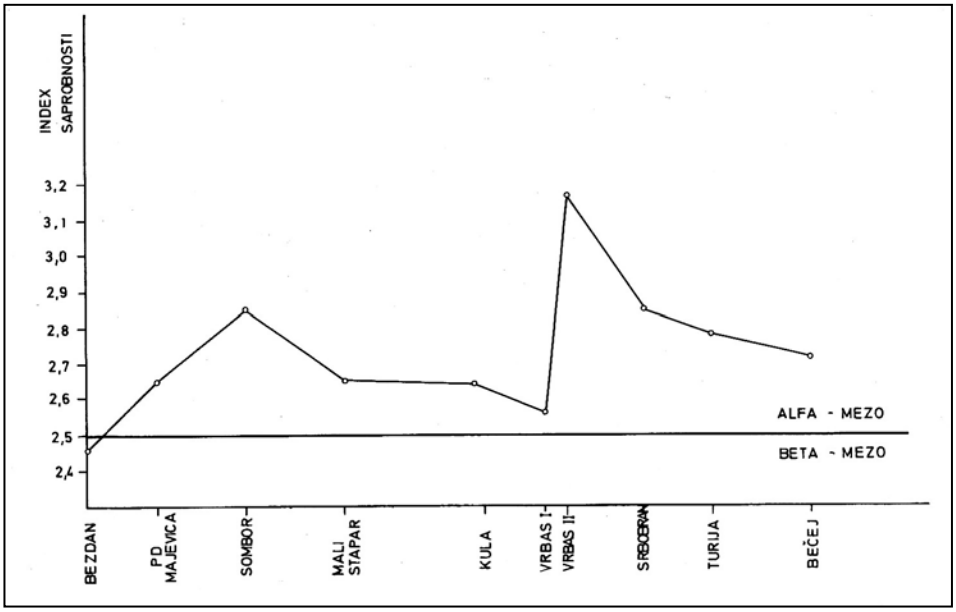
Tabela 3/IV *- Srednje koncentracije biogenih elemenata u vodi kanala DTD za period 1972-1981. godine*

Profil	N_{sr} *(mg/L)*	N_{sr} *(meq/L)*	P_{sr} *(mg/L)*	P_{sr} *(meq/L)*	$N_{sr} : P_{sr}$
PD Majevica	1,11	0,079	0,31	0,010	0,256
Sombor	1,76	0,126	0,55	0,018	0,229
Mali stapar	1,02	0,073	0,31	0,010	0,235
Kula	1,04	0,074	0,21	0,007	0,354
Vrbas I	0,76	0,054	0,28	0,009	0,194
Vrbas II	7,71	0,551	1,5	0,048	0,367
Srbobran	1,74	0,124	0,46	0,015	0,270
Turija	1,4	0,100	0,45	0,015	0,222
Bečej	1,33	0,095	0,44	0,014	0,216

Koncentracije azota (1,01 – 1,76 mg/L) i fosfora (0,21– 0,55 mg/L) su tokom ispitivanog perioda bile prilično ujednačene duž celog toka kanala. Zagađenje posle Vrbasa doprinosi znatno više povećanju sadržaja azotnih nego fosfornih materija, pošto se primećuje brži porast koncentracije azota. Takođe, odnos koncentracija azota i fosfora je konstantan i iznosi oko 0,23. Uzvodno od ustave Vrbas odnos je smanjen na 0,194 što se može protumačiti činjenicom da sporiji tok vode doprinosi intenzivnijem procesu denitrifikacije, a fosfor reaguje sa kalcijumom (u povoljnim hidrauličkim i toplotnim uslovima) i sedimentira. Nizvodno od Vrbasa se uočava

povećan odnos N : P od 0,367 , koji ukazuje na povećanu kontaminaciju organskom materijom.

Određene su karakteristične biljne i životinjske vrste u uzorcima ispitivane kanalske vode. Na osnovu kvalitativnih opažanja izračunati su procentualni udeli pojedinih vrsta (oligo, mezo i polisaprobi) na osnovu kojih je prikazan sumarni bonitet preko indeksa, odnosno stepena saprobnosti. Izračunate su srednje vrednosti indeksa



Slika 9/IV *- Biološki kvalitet vode duž kanala od Bezdana do Bečeja*

saprobnosti po profilima, za period 1968-1981. godine. Rezultati određivanja i izračunavanja indeksa saprobnosti po dužnom profilu kanala prikazani su na slici 9/IV. Sa se vidi da se jedino voda vodozahvata Bezdan nalazi u beta-mezosaprobnoj zoni. Ostali profili su u alfa-mezosaprobnoj zoni, sa izuzetkom koji je u alfa-beta-zoni, kao Vrbas I. Evidentno je biološko zagađenje vode kod Sombora i Vrbasa, kao i spori ali sigurni procesi vode samoprečišćavanja nizvodno od Vrbasa.

Prema prikazanim rezultatima, kanal DTD na potezu Bezdan-Bečej se po hemijsko-biološkim osobinama vode može podeliti na dva dela, uzvodno i nizvodno od Vrbasa. Na uzvodnom delu kanal je ujednačenog kvaliteta vode. Po hemijskim osobinama spada u I, odnosno II klasu, a po biološkim u III. Na nizvodnom delu voda je i po hemijskim i biološkim osobinama tokom godine uglavnom III, odnosno IV klasa, i van klase, zavisno od profila. Zabrinjava kvalitet vode u nizvodnoj deonici pošto je izuzetno zagađena organskom materijom. Usled porasta koncentracija organske materije u vodi (odnosno koncentracije azota i fosfora) nastaje pogoršanje kvaliteta vode, što prati povećanje vrednosti indeksa saprobnosti, BPK_5 i HPK, kao i smanjenje koncentracije rastvorenog kiseonika. Veoma slični oblici krivih koje prikazuju promene pojedinih parametara po podužnom profilu kanala nameću za razmišljanje ideju o korelaciji između pojedinih parametara. Ova ideja će biti zanimljiv izazov u narednom

periodu kako bi se povećao doprinos jednostavnijoj dijagnostici kvaliteta površinskih voda.

Bajski kanal je vodotok na severozapadu Vojvodine. Dotiče iz Mađarske i kod Bačkog Brega preseca državnu granicu. Kod mesta *Sebesfok,* uliva se u kanal DTD (Bečej-Bezdan). Dužina toka Bajskog kanala kroz našu zemlju je oko 16 km. Kao međunarodni vodotok, Bajski kanal je izuzetno interesantan po raznim pitanjima, naročito sa hemijsko-biološkog stanovišta. Ispitivanja kvaliteta vode ovog vodotoka izvode se do kraja 1972. godine. Uzorci su uzimani sezonski, a analize se izvodili stručnjaci Instituta za zdravstvenu zaštitu Medicinskog fakulteta i Instituta za biologiju Prirodno-matematičkog fakulteta iz Novog Sada. Pored redovnog osmatranja kvaliteta vode Bajskog kanala u proteklom periodu, nisu do sada sistematski obrađeni podaci hemijskih i bioloških analiza u cilju dobijanja prave slike o stanju vodotoka. Ocenu kvaliteta vode su izveli *Kukučka, et al. (1983c)* na osnovu rezultata dugogodišnjih ispitivanja. Svi određivani hemijski parametri su razvrstani na pokazatelje mineralizacije, pokazatelje kiseoničnog bilansa i biogene elemente. Pošto vodotok u poslednjih desetak godina nije pretrpeo nikakve bitnije izmene, posebno u pogledu količine otpadnih voda koje se ulivaju u njegovu vodu, izračunate su ekstremne i srednje vrednosti svih parametara za period 1972-1982. godine. Rezultati ispitivanja mineralnog sastava vode dati su u tabeli 4/IV.

Tabela 4/IV *- Ekstremne i srednje vrednosti koncentracije pokazatelja mineralizacije*

	proleće	***leto***	***jesen***	***zima***	***sr.vrednost***
pH	7,6 8,72 8,15	7,65 8,41 8,05	7,5 8,3 7,93	7,7 8,3 7,94	7,61 8,43 8,02
Elektroprovodljivost ($\mu S\ cm^{-1}$)	450 707 526,8	367 672 460,1	395 807 527,8	463 972 556,3	416 789 517,8
Suvi ostatak (mg/L)	262 443 308,5	204 346 265,2	125 425 302,1	270 425 394,7	215 434 317,6
Suspendovane materije (mg/L)	0 20 10,7	1 34 11	0 13 5,5	2 47 8	0,8 28,5 8,8
Ukupna tvrdoća (^{o}dH)	9,2 18,8 12,5	9,1 12,4 10,3	9,3 19,1 12,6	12,6 20,3 17,5	10,1 17,7 13,2
Ca^+ (mg/L)	43,9 83,9 65,7	30,4 86,2 60,9	48 124 74,7	56,9 127 93,7	44,8 105 73,8
$Na^+ + K^+$ (mg/L)	16,9 46 26,1	11,5 57 19,9	16,4 45,9 22,9	20,1 36 31	15,6 43,1 24,1
Cl^- (mg/L)	16 29 22	15 23 18,9	19 27 22,6	21 32 27,4	17,8 27,8 22,7
SO_4^{2-} (mg/L)	30,7 77 52,8	24 52 39,9	27 50 42,8	38 68 59	29,9 64 48,6
HCO_3^- (mg/L)	189 390 241	152 293 210	195 408 244	213 433 345	187 381 260

Vrednosti svih parametara menjaju se u zavisnosti od godišnjih doba. Ukupna mineralizacija, kao zbir udela svih prisutnih jona, najmanja je u leto (372 mg/L), maksimalana zimi. To je i očekivano s obzirom na to da u jesen i zimu raste nivo podzemnih voda koje mineralima obogaćuju kanalsku vodu. U letnjem periodu kada je

dominantniji uticaj atmosferske vode, koncentracija mineralnih materija je manja. Po vrednosti zbira jona kanalska voda je srednje mineralizovana. Najveći prosečni udeo u zbiru jona imaju bikarbonati sa 56,86% i kalcijum sa 16,14%. Ostali joni su zastupljeni u sledećim iznosima: sulfati 10,63%, magnezijum 6,14%, natrijum i kalijum 5,27% i hloridi 4,94%. pH vode je tokom godine blizu ili preko 8,00 (7,6 – 8,72), na šta dobrim delom utiče hemijski sastav okolnog zemljišta (aluvijalno ilovasto zemljište). Po svim vrednostima i parametarima mineralizacije voda Bajskog kanala spada u I klasu kvaliteta. *Kukučka, et al. (1983d)* su izračunali ekstremne i srednje vrednosti sadržaja DOM-a u vodotoku Bajski kanal, obradom podataka za BPK5 i COD. Takođe, obrađeni su rezultati određivanja rastvorenog kiseonika i zasićenja kiseonikom. Statistički rezultati dugogodišnjih određivanja sadržaja rastvorenog kiseonika i DOM-a su prikazani u tabeli 5/IV.

Tabela 5/IV *- Ekstremne i srednje vrednosti koncentracija pokazatelja kiseoničnog bilansa i sadržaja lako razgradljivih organskih materija*

	proleće	***leto***	***jesen***	***zima***	***sr.vrednost***
Rastvoreni kiseonik (mg/L)	5,10 20,5 11,2	4,0 10,8 7,1	4,5 11,75 8,59	6,9 26,8 12,8	5,13 17,5 9,94
Zasićenje O_2 (%)	63 196 113	49 127 81,4	47 91 71,5	52 209 98,6	52,8 156 91,1
BPK_5 (mgO_2/L)	1,9 9,3 5,7	2,7 6,8 4,6	1,9 6 3,7	28 7 4,8	2,3 7,3 4,6
COD (mgO_2/L)	5,2 10,4 7,6	4,5 8,9 6,6	4,5 9,8 6,8	3,7 12,9 7,6	4,4 10,5 7,1

Sadržaj kiseonika u vodi se menja sezonalno, u zavisnosti od temperature, kao i u funkciji organskog opterećenja. Zimi, u prisustvu ledenog pokrivača koji ne dozvoljava kiseoniku iz vazduha da se rastvori, sadržaj kiseonika u vodi se smanjuje. Međutim, u periodu kada nema leda, a niske su temperature, rastvorljivost kiseonika je intenzivna (6,9 – 26,8 mg/L). Visokim koncentracijama kiseonika pogoduju i usporeni aerobni biohemijski procesi. U proleće (5 - 20 mg/L) i leto (4 - 11 mg/L) usled porasta temperature nastaje sniženje koncentracije kiseonika. Procesi fotosinteze i aeracije ne mogu u potpunosti kompenzovati utrošak kiseonika na oksidaciju organskih materija iz vode. Po prosečnom sadržaju rastvorenog kiseonika voda Bajskog kanala je tokom godine u I klasi kvaliteta. U prolećnom, letnjem i zimskom periodu u vodi je zabeležena pojava supersaturacije. Po srednjoj vrednosti zasićenosti kiseonikom kanalska voda je zimi u I klasi, a u ostatku godine u II klasi. Sadržaj lakorazgradljivih organskih materija je karakterističan za vode I klase (COD oko 7 mg O_2/L), odnosno II klase (BPK_5 oko 4,6 mgO_2/L).

Od hranljivih elemenata određivani su azot (kao amonijačni, nitratni i nitritni) i fosfor kao P_2O_5. Preračunat je azot iz određivanih oblika u ukupni, kao i fosfor iz P_2O_5. Rezultati su prikazani u tabeli 6/IV.

Tabela 6/IV *- Ekstremne i srednje vrednosti koncentracija azota, fosfora i njihovih jedinjenja u vodi Bajskog kanala*

	proleće	***leto***	***jesen***	***zima***	***sr.vrednost***
Amonijak (mg/L)	0 0,5 0,17	0 0,40 0,18	0 0,6 0,23	0 0,8 0,33	0 0,58 0,23
Nitriti (mg/L)	0 1 0,08	0 0,15 0,03	0 0,17 0,07	0 10 0,05	0,17 0,36 0,06
Nitrati (mg/L)	0,07 11 3,74	0 4,5 2,3	0,6 18 5,23	0 18 6,72	0,17 12,3 4,5
Azot (mg/L)	0,02 3,18 1	0 1,37 0,67	0,14 4,59 1,38	0 4,72 1,79	0,04 3,46 1,21
N_{sr} (meq/L)	0,071	0,048	0,099	0,128	0,086
P_2O_5 (mg/L)	0 0,5 0,39	0,1 2,5 0,5	0 0,6 0,5	0,5 2,4 0,66	0,15 1,5 0,51
Fosfor (mg/L)	0 0,22 0,17	0,04 1,09 0,22	0 0,26 0,22	0,22 1,05 0,29	0,07 0,65 0,22
P_{sr} (meq/L)	0,005	0,007	0,007	0,009	0,007
$N_{sr} : P_{sr}$	14,20	6,86	14,14	14,22	12,29

Sadržaj amonijaka i amonijum jona je viši u hladnijem periodu godine (prosečno 0,25 mg/L), a najniži u proleće i leto (oko 0,17 mg/L). Koncentracija nitrata menja se sezonski. Najmanja je u letnjem periodu (oko 2,3 mg/L, maksimalno 4,5 mg/L), a najveća zimi kada iznosi prosečno 6,7 mg/L (maksimalno 18 mg/L). Nitriti su zastupljeni u prosečnoj koncentraciji od 0,06 mg/L, maksimalno 0,36 mg/L. Po sadržaju ovih azotnih jedinjenja, kanalska voda se ubraja u I ili II klasu. Količina P_2O_5 u vodi je uglavnom konstantna (najveća je zimi, a najmanja u proleće) i iznosi prosečno 0,51 mg/L. Odnos azota i fosfora je konstantan u svim godišnjim dobima (oko 14), osim u leto kada je upola manji. Ova anomalija nastaje usled velikog utroška azota u proleće i leto zbog rasta fitoplanktona.

Određivane su različite biljne i životinjske vrste u vodi Bajskog kanala. Svaki predstavnik fito i zooplanktona je karakterističan za određeni stepen zagađenosti vodotoka. Prema tim podacima i relativnoj zastupljenosti svake vrste računat je indeks saprobnosti, na osnovu koga je određivana klasa boniteta. Voda Bajskog kanala obiluje različitim vrstama zooplanktona (protozoa, rotatoria, copepoda i drugih) i fitoplanktona (razne vrste algi). U tabeli kao reprezentativni primer prikazana je relativna zastupljenost pojedinih vrsta organizama po mesecima za 1980. godinu. Kada su u pitanju alge, tokom čitave godine najzastupljeniji je razdeo *Chirsophyta* i to vrste: *Asterionella formosa*, *Melosira varians*, *Navicula criptocephala*, *Tribonema viride*. *Cyanophytae*, *Euglenophytae* i *Chlorophytae* najbrojnije su od IV do IX meseca. U zimskom periodu i(ili) u fazi mirovanja jednoćelijskih životinjskih organizama, primećuje se mali broj vrsta zooplanktona. U periodu od III do XI meseca njihova aktivnost i brojnost se povećava. Najbrojniji predstavnici tipa *Protozoa* se vrste *Parameciuma*, *Arcelle* i *Vorticelle*. Od klase *Rotatoria* su izrazito zastupljene *Branchionus Keratella* i *Rotaria*. Red *Cladocere* je manje zastupljen, a od *Copepoda* su najbrojnije vrste *Cyclopsa* i *Eudiatomusa*. Broj *Oligochaeta* je promenljiv tokom godine, ali se pravilno menja posmatrajući niz godina. Tako su *Oligochaete* najbrojnije

leti (oko 4.000 ind/m^2), a najmanje ih ima zimi (ispod 50 ind/m^2). Prema rezultatima bioloških ispitivanja voda Bajskog kanala je mezosaprobna zona rasta i razvoja mnogih mikroorganizama. Većina njih su karakteristični stanovnici voda beta-alfa mezosaprobne zone, a neki su indikatori alfa-beta zone (*Navicula*, *Tribonema*, *Branchionus* i drugi) i alfa-polisaprobne zone (*Chlorella* i *Euglena*). Indeks saprobnosti za dugotrajni period se nalazi u granicama od 2,1 do 2,6, prosečno 2,3. Kvalitativni sastav i relativna zastupljenost bioloških organizama u vodi Bajskog kanala, tokom 12 meseci 1980. godine, prikazani su u tabeli 7/IV.

Tabela 7/IV *- Biološki pokazatelji kvaliteta vode u Bajskom kanalu za 1980. godinu*

Kvalitativni sastav	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
CYANOPHYTA												
Anabena spiroides								3				
Aphanizomenom flos-aque								1				
Merismopedia tenuissima										1		
Microcyst is aeroginosa						1			1		1	
Oscilatoria planctonica			1			1						
O. tenuis				1					1		1	
EUGLENOPHYTA												
Euglena spirogira						1						
E. viridis		1										
Lepocinchis ovum				1		1	1					
Trachelomonas hispida							1					
Phacus longicauda									1			
Ph. pleuronectes									1			
PYRHOPHYTA												
Ceratium hirundinella							1	1				
CHRISOPHYTA												
Chrisophycae												
Dinobryon divergens	1		3	3			3	3	3	1	1	1
Bacillariophycae												
Asterionella formosa	1	1	1	3	3	3	3		1	3	3	3
Diatoma vulgare	1				1							
Fragillaria crotonensis		1		1	1	1				1	1	1

Nastavak tabele 7/IV

Kvalitativni sastav	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Menosira varians	1	1	1	3	1	3	5	1	5	1	3	1
Navicula criptocephala	1	1	1		3	3	3	1	1	1	1	
N. pigmen												1
Nitzschia palea				1								
N. sigmoidea					1	1					1	
Stephanodiscus hantzschii										1	1	
Synedra acus	3	1			1	1			1	1	1	1
S. ulna	1	1	1			1				1	1	1
Xantophycae												
Tribonema viride	1		1	1	1	1	3	3	5	3	3	1
CHOLOFHITA												
Astinasrum hantzschii							3		1			
Botryococus braunii							1	1			1	1
Chlamidomonas monadina							1					
Chlorella valgaris			1									
Coelastrum microporum											1	
Crucigenia tetrapedia											1	
Eudorina elegans			3	3		1	1	1	1			
Pediastrum boryanum				3	3	1	1	1	1	1	1	1
P.clathratum									1			
P.duplex									1		1	
P.tetras											1	
Scenedesmus acuminatus					3	3	1	3	1	1	3	
S. falcatus					1		1					
S. obliquus								1	1	1	1	
S. opoliensis					1	1	1		1			
S. quadricauda						1	1	3	1			1
Tetraedron minimum								1				
CONJUGALES												
Closterium ehrenberahii								1			1	
Cosmarium renoformis								1			1	
PROTOZOA												
Actinosphaerium eichornii									1			

Nastavak tabele 7/IV

Kvalitativni sastav	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Amoeba verrucosa			1									
A.vulgaris		1		1								
Arcella discoides		1							1	1		1
A.vulgaris	1		1	3	1	1	1	1			1	
Centropyxis aculeata										1		
Chilodonella cucclus						1		1		1		
Difflugia limnetica	1					1		1	1		1	
Paramecium aurelia	1		1	1	1		1	1	1	1	1	1
P. bursaria												1
P.caudatum											1	
Tinntinidium fluviatile											1	
Tinntinopsis lacustris											1	
Tokophrya quadripartita						3				1		
Vorticella companulata	1	3	3	1		1	1				1	1
V. convalaria					1		1	1	3			
V. microctona									3			
ROTATORIA												
Asplanchna priodonta												1
A.brightvelli								**1**				
A.herickii					1	1	1	1	1	1		
A.seiboldi				1								
Branchionus angularis	1		1	1	1		1	1		1		
B. calyciflorus	1	3	1	1	3	5		1	1	1	1	
B. diversicornis								1				
B.rubens				1	1	1	1					
Chromogaster testudo					1							
Euchlanis dilletata								1				
Filinia longiseta			1	1	1	1		1	1			
Hexartra mira								1				
Keratella cochlearis				3	1	1		1	1		3	1
K. testa						1		1	1	1		
K. quadrrata	1			5	5	3	1	1	1	1		
Lesane bulla								1			1	
L. luna									1			1
Polyarthra dolichoptera	1		1	5	3				1		1	

Nastavak tabele 7/IV

Kvalitativni sastav	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
P. major							1	1	1	3		
P. vulgaris					5	1	1	3	1		1	1
Rotaria rotatoria	3		1			1	1	1	1	1	1	1
Synchaeta oblonga						1					1	
S. pectinata		1	1	3		1			1		3	
Trichocerca cylindrica								1				
T. dixon-nuttalli								1	1			
T. rattus								1	1			
T. weberi								1	1			
CLADOCERA												
Alona quadrangularis					1					1		
Bosmina longirostris				1	1	1	1	1	1	1		1
Chydorus sphaericus						1			1			
Daphnia cuculata								1				
Moina micrura								1	1			
Sida crystalina								1				
COPEPODA												
Acanthocyclops robustus					1		1	1	1			
A.vernalis	1		1	1		1				1	1	
Cyclops vicinus			1		1	1	1	3				
Eucyclops serrulatus			1	1		1		1				
Eudiaptomus gracilis				1		1	1	1	1	1	1	1
Mesocyclops leuckarti									1			
Thermocyclops crassus				1	1	1	1	5				

Po količini rastvorenih mineralnih materija, voda Bajskog kanala je srednje mineralizovana i izuzetno pogodna za navodnjavanje bez prethodnog tretmana. Vodotok je izrazito bogat rastvorenim kiseonikom, zahvaljujući naročito razvijenom fitoplanktonu. Koncentracija organske materije u vodi je niska za ovu vrstu vodotoka. Sudeći po zastupljenosti nekih algi (*Asretionella*, *Dinobryon* i *Melosira*) vodotok je mezotrofnog tipa. Na taj način je smanjena mogućnost egzistencije saprofitnih mikroorganizama. Sudeći po ukupnim rezultatima ovog hemijsko-biološkog pregleda kvaliteta vode vodotoka Bajski kanal, po važećim propisima voda odgovara zahtevima za II klasu kvaliteta.

Kukučka i Živanov (1984) su matematički obradili sedamnaestogodišnje podatke o sadržaju DOM-a u reci Tisi, sa sedam profila na toku kroz Vojvodinu. Reka Tisa je pritoka Dunava. Izvire u severoistočnim Karpatima i zauzima slivno područje od oko

157.000 km^2, od čega je u Jugoslaviji 6,1%. Pre regulacija toka započetih u XVIII veku dužina toka Tise je iznosila 1.429km. Posle veštačkog presecanja meandara i ritova, dužina toka je skraćena za 463 km (1). U Jugoslaviju Tisa utiče 6 km nizvodno od Segedina i teče daljih 157 km (16,25% ukupnog toka) do uliva u Dunav, 10 km nizvodno od Titela. Ušće se nalazi na 69,5 m iznad mora. Tisa je plovna od Tokaja sve do ušća, ukupne dužine 532 km. Najviši vodostaji Tise beleži se u aprilu, nešto niži u maju, a najniži u oktobru mesecu. Visoka voda početkom proleća nastaje od snežnice, otapanjem snega u Karpatima i od prolećnih kiša koje su naročito jake u maju. Niska voda u letnjim mesecima je posledica jakog isparavanja u mađarskoj stepi i Vojvodini. U jesen kiše padaju najviše u oktobru, pa zbog toga dolazi do malog porasta vodostaja. Izuzev perioda od marta do juna, vodostaji su niži od srednjeg godišnjeg. Zavisno od vodostaja dubina reke je od 3 do 18 m, a širina vodenog ogledala od 100 do 2.000 m. Protok vode se menja u granicama od 200 do 4.000 m^3/s. Pri brzini toka do 1 m/s, u prilično uzanom i dubokom koritu, Tisa konstantno širi svoje obale, odnoseći peskoviti materijal terena kroz koji protiče. Radi regulacije toka reke, u cilju povećanja stabilnosti korita i obale, na Tisi su podignuta tri uspora. Dve stepenice su napravljene u Mađarskoj, a jedna kod Bečeja.

Redovne hemijske i biološke analize vode reke Tise, kao međunarodne reke i jedne od najvećih reka u našoj zemlji, izvode se od kraja šezdesetih i početka sedamdesetih godina XX veka. Radi konstantnog praćenja kvaliteta vode u proteklom periodu, određeni su lokaliteti na kojima su redovno uzimani uzorci. Lista profila na kojima je uzorkovana voda, vremensko razdoblje u kome je kvalitet vode praćen na pojedinim lokalitetima (I) i vremenski interval obuhvaćen u istaživanjima vezanim za ovaj rad (II) prikazani su u tabeli 8/IV.

Tabela 8/IV *- Lokaliteti na kojima je praćen kvalitet reke Tise*

Profil	*Oznaka*	*I*	*II*
Martonoš	**A**	1968 - 1983	1971 - 1981
Senta, uzvodno	**B**	1964 - 1977	1964 - 1977
Senta, nizvodno	**C**	1964 - 1974	1964 - 1974
Padej	**D**	1980 - 1983	1980 - 1981
Novi Bečej	**E**	1965 - 1983	1965 - 1981
Žabalj	**F**	1980 - 1983	1980 - 1981
Titel	**G**	1965 - 1983	1965 - 1981

Na profilu A uzorci su uzimani jednom ili dva puta mesečno, a na ostalim sezonski ili jednom mesečno. Uzorkovanje i hemijske analize su izvodili stručnjaci Instituta za zdravstvenu zaštitu Medicinskog fakulteta u Novom Sadu korišćenjem uobičajne metodologije (2,3,4). Rezultati određivanja su memorisani u Banci hidrometrijskih

podataka (5), zaključno sa 1979. godinom. Ostali podaci su pribavljeni iz hidrometeorološkog zavoda (6,7).

U radu su sažeti rezultati dugogodišnjih određivanja rastvorenog kiseonika i koncentracije lako rastvorljivih organskih materija, poput BPK_5 i COD, u vodi reke Tise. Rezultati dobijeni tokom godina su bili korisni za konstataciju trenutnog kvaliteta vode (stepena zagađenosti), posle čega su odlagani u arhivu. U radu je na osnovu većeg broja rezultata dobijena potpunija predstava o kolebanjima parametara kiseoničnog bilansa u zavisnosti od godišnjih doba (dakle, hidroloških i meteoroloških uslova) i njihovog uticaja na zagađenje vode.

Na osnovu interesantne interpretacije rezultata dugogodišnjih određivanja hemijskih parametara za vodu reke Volge (8) i Dnjepra (9) i drugih (10), kao i vlastitih iskustava (11), izračunate su ekstremne i srednje vrednosti navedenih parametara po godišnjim dobima, kao i za ukupan period 1964-1981. godine, na osnovu kojih su dobijeni najrealniji pokazatelji kiseoničnog bilansa. Rezultati su prikazani u tabelama 9/IV, 10/IV i 11/IV, kao i na slici 10/IV.

Tabela 9/IV *- Zavisnost ekstermnih (+ i -) i srednjih vrednosti (s) koncentracija rastvorenog kiseonika (mg/L) od godišnjih doba u reci Tisi*

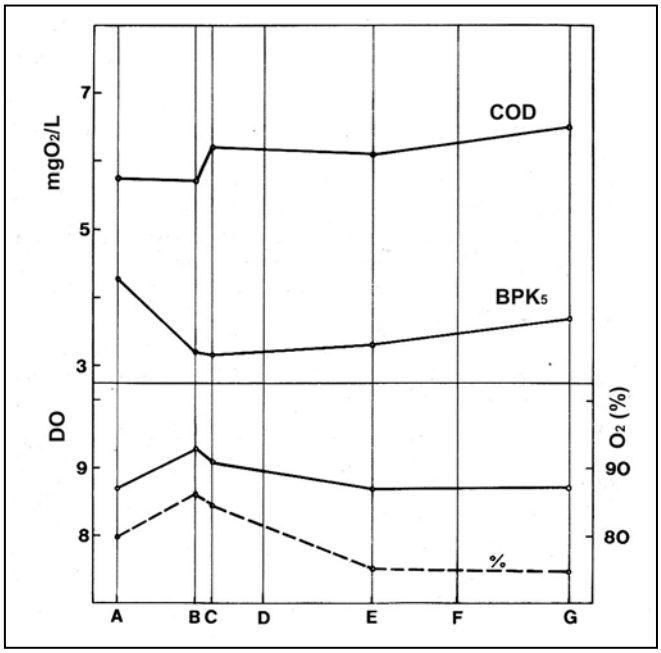
Profil		***A***	***B***	***C***	***D***	***E***	***F***	***G***
Godišnje doba								
Zima	+	14,3	11,9	11,7	9,9	11,6	10,1	11,3
	S	10,4	10,9	11,5	9,3	10,9	9,9	10,5
	-	5,5	9,2	11,3	8,7	9,1	9,7	8,3
Proleće	+	9,8	9,8	10	9.6	9,9	9,6	11,2
	S	7,7	8,6	8	8,5	7,8	5,5	7,6
	-	4,8	6,7	6,5	7,4	5,4	4,6	4,9
Leto	+	13,3	9,6	9,1	8,2	11,7	7,6	13,8
	S	7,5	7,2	6,8	5,5	7,2	5,5	7,8
	-	4,3	4,4	4,4	3,3	4,1	4,1	3,8
Jesen	+	13,9	12,4	12,4	10,7	15,2	10,2	16,5
	S	9,3	10,3	10,1	8	9,1	7,4	9,1
	-	6,5	8,4	8	5,8	4,4	4,9	2,4

Tabela 10/IV *- Ustanovljene ektremne (+ i –) i srednje (s) vrednosti koncentracije lako razgradljivih organskih materija (BPK_5 u mg/L) na posmatranim profilima reke Tise*

Profil		***A***	***B***	***C***	***D***	***E***	***F***	***G***
Godišnje doba								
Zima	+	7,6	4,0	4,6	6,7	6,1	7,1	7,9
	S	4,6	4,4	2,8	5,9	3,5	4,6	5,6
	-	2,8	4,2	1,1	5	2,2	2,1	3,8
Proleće	+	8,7	5,1	5,7	6,2	7,2	10,2	9,1
	S	4,2	2,9	2,6	48,8	3,2	5,9	3,4
	-	1,8	1,5	0,3	3,9	0,5	4	0,1
Leto	+	8	4,3	5,8	8,6	9,9	8,2	7,4
	S	4,3	2,3	3,2	6,4	3,6	5,9	3,2
	-	1	0,9	0,9	4,2	0,1	2,7	0,1
Jesen	+	7,5	4,8	10	6,2	11,6	6,3	6,5
	S	4,1	3,1	4	4,7	3	4,5	2,5
	-	1,7	1,7	1,2	3	0,8	3	0,2

Tabela 11/IV *- Maksimalne (+), minimalne (-) i srednje(s) vrednosti COD (mgO_2/L) na ispitivanim profilima reke Tise i periodu od 1964. do 1981. godine*

Profil		***A***	***B***	***C***	***D***	***E***	***F***	***G***
Godišnje doba								
Zima	+	13,3	6,9	5,6	8,1	6,3	7,4	10,7
	S	6,2	5,6	5,3	6,4	5,8	6,8	7,2
	-	3,4	4,8	5	4,6	5,5	6,1	5,1
Proleće	+	11,2	-	-	8,4	12	10,2	9,9
	S	5,3	-	-	6,2	6,5	7,2	6,4
	-	1,2	-	-	4,1	3,2	5,2	4,5
Leto	+	13	-	8,5	7,9	11,2	9,5	13,4
	S	5,7	-	6,7	6,3	6,4	6,8	6,4
	-	3,1	-	5,5	4,9	2,6	4,4	4,5
Jesen	+	11,9	6,9	7,1	8,3	7,8	5,8	11,5
	S	5,9	5,9	6,7	6,9	5,8	5,4	6,1
	-	3,4	4,4	6,3	5,8	3,9	5,2	3,8



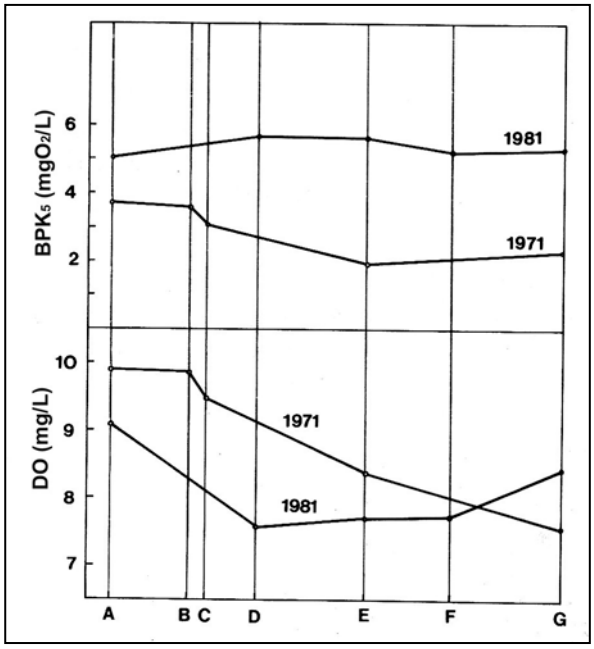
Slika 10/IV *- Srednje vrednosti koncentracija rastvorenog kiseonika (DO), saturacije kiseonikom, BPK_5 i COD za period od 1964. do 1981. godine*

Ekstremne i srednje vrednosti parametara su prilično ujednačene, ako se međusobno uporede lokaliteti, izuzev lokaliteta D i F, gde su vrednosti koncentracije rastvorenog kiseonika znatno manje nego kod ostalih, a vrednosti BPK_5 i COD značajno veće. Ta razlika potiče otuda što su dobijene vrednosti za D i F računate samo za poslednje dve godine, kada je nivo organskog opterćenja Tise bio znatno viši nego u periodu pre desetak godina. Razlika u koncentracijama rastvorenog kiseonika i veličini BPK_5 između 1971. i 1981. godine prikazana je na slici 11/IV.

Vidi se da je nivo organskog zagađenja porastao sa oko 3 mgO_2/L 1971. godine na 5,5 mgO_2/L 1981. godine. Zbog toga izračunate vrednosti za lokalitete D i F nisu uvrštene u grafičku interpretaciju na slici 11/IV, jer bi se u suprotnom na graficima pojavili nelogični munimumi i maksimumi. U proseku najveća razlika između ekstremnih vrednosti je zabeležena na profilu A, verovatno zbog najvećeg broja ispitivanja na tom lokalitetu, kao i zbog čestog periodičnog zagađenja u uzvodnom delu reke. Najmanje razlike između srednjih i ekstremnih vrednosti se uočavaju zimi, blago se povećavaju u toku proleća, da bi najveće bile tokom leta. U jesen je primetno ponovno približavanje ekstremnih vrednosti srednjim. Pošto je ovaj slučaj najbolje ilustrovan kod rastvorenog kiseonika, sigurno je u vezi sa razlikama u temperaturi vode i vazduha i dnevno-noćnim kolebanjima temperature u toku različitih godišnjih doba. Takođe, veliki uticaj ima i smanjena biološka aktivnost mikroflore i faune u vodi tokom zime, odnosno intenzivni procesi oksidacije organske materije i disanja u toplom periodu godine. Najveće koncentracije rastvorenog kiseonika zabeležene su zimi (oko 11

mg/L), a najmanje leti (oko 4 mg/L). U proseku koncentracija rastvorenog kiseonika na celom toku Tise kroz Vojvodinu je između 7 i 11 mg/L, što ispunjava uslove za prvu klasu kvaliteta (12). Supersaturacije se zapažaju vrlo retko, samo leti, ali nikad ne premašuju 115%. Zasićenje vode kiseonikom je u proseku oko 80%. Srednje vrednosti BPK_5 su bile u granicama od 2 do 5 mgO_2/L, što vodu svrstava u II klasu kvaliteta. Minimalne vrednosti su oko 1 - 2 mgO_2/L, a maksimalne od 9 mgO_2/L. Između profila A i B se odvija intenzivno samoprečišćavanje vode što se vidi na osnovu smanjenja vrednosti BPK_5 i porasta koncentracije rastvorenog kiseonika. Pod uticajem nizvodnih zagađenih pritoka, organsko opterećenje vode postepeno raste sve do uliva u Dunav. Vrednosti COD prate prethodne konstatacije, s tim što su uglavnom ispod 10 mg/L, što je istovremeno granica između prve i druge klase kvaliteta vode.

Reka Tisa je tokom cele godine zasićena dovoljnom količinom kiseonika, potrebnom za rast i razvoj akvatičnih organizama. Organsko opterećenje vode je znatno poraslo u proteklih deset godina, ali još uvek je značajno izražena samoprečišćavajuća moć vodotoka. Vrednosti rastvorenog kiseonika, BPK_5 i HPK, su u priličnoj meri ujednačene duž celog toka reke, ali je primetno povećanje zagađenja prema nizvodnom delu, izazvano ulivom nekoliko zagađenih pritoka.



Slika 11/IV *- Poređenje nivoa organskog zagađenja vode preko srednjih godišnjih koncentracija rastvorenog kiseonika (DO) i BPK_5 za 1971. i 1981.*

Na svetu postoje dvadeset dve reke duže od Dunava. U Evropi, Dunav po dužini toka nadmašuje jedino reka Volga. U Jugoslaviju Dunav utiče iz Mađarske, 8 km uzvodno od Bezdana, a napušta je na ušću Timoka. Od 2.875 km, koliko iznosi dužina Dunava, u

Jugoslaviji je 585 km ili 20,5%, a od 817.000 km^2 njegovog sliva u našoj zemlji je 21,6% ili 176.980 km^2. Pravac toka Dunava je promenljiv i lako menja širinu i dubinu korita. Pad mu je, takođe, promenljiv. Prosečna širina Dunava iznosi 600 m. Na svom putu kroz osam evropskih zemalja Dunav dnevno prima 365.000 m^3 otpadnih voda. U našim krajevima najviši vodostaj Dunava je u aprilu, a najniži u septembru. Na ulazu u Jugoslaviju protok ove velike reke je 1.300 do 3.000 m^3/s. Kukučka i Santo (1988) su izvršili matematičku interpretaciju dvadesetogodišnjih rezultata određivanja pokazatelja kiseoničnog bilansa vode reke Dunav na sedam profila u Jugoslaviji. Utvrđeno je da u ispitivanom periodu nije došlo do značajnih smanjenja sadržaja rastvorenog kiseonika u vodi, dok je istovremeno organsko opterećenje Dunava poraslo za oko 40%. Konstatovan je uticaj klimatskih promena tokom godišnjih doba na sadržaj kiseonika i lako razgradljivih organskih materija. Prema veličinama ispitivanih parametara, voda reke Dunav je u skladu sa klasifikacijom voda u prvoj, odnosno drugoj klasi kvaliteta.

Organizovana i redovna praćenja kvaliteta vode reke Dunav započeta su šezdesetih godina XX veka. Od tada kontrola obuhvata hemijske (kiseonični bilans, pokazatelje mineralizacije, sadržaj biogenih elemenata i mikropolutante), biološke parametre (indeks saprobnosti i druge.), kao i mikrobiološku sliku vode. Kvalitet vode reke Dunav u Jugoslaviji je pod nadleštvom Saveznog hidrometeorološkog zavoda. Postoji više profila na kojima se prati kvalitet dunavske vode. Na usvojenim profilima uzorci su prvih godina uzimani sezonski (svakog godišnjeg doba po nekoliko uzoraka), poslednjih desetak godina se uzimaju mesečno, a na važnijim profilima (kao što su pogranični) dva puta u mesecu. Hemijske analize dunavske vode u proteklih dvadeset godina su izvodili nadležni lokalni instituti za zdravstvenu zaštitu i hidrometeorološki zavodi. Biološke analize su bile u delokrugu rada nadležnih instituta za biologiju. Mikrobiološke analize su rađene, takođe, u institutima za zdravstvenu zaštitu. Svi rezultati ispitivanja vode iz proteklih dvadeset godina su bili dostupni prilikom izrade ovog rada. Profili uzorkovanja su obeleženi slovima od A do G. Na svim slikama su razmaci između tačaka (po x-osi) prikazani u relativnom odnosu rastojanja profila uzorkovanja.

Kiseonični bilans nekog vodotoka se najčešće izražava preko sadržaja rastvorenog kiseonika u vodi (u mg/L i % zasićenja), veličine BPK_5 i utroška K-permanganata. Analiziranjem vrednosti ova četiri pokazatelja za određeni profil posmatranog vodotoka dobija se konačna ocena o stepenu zagađenosti organskom materijom i uticaju meteoroloških uslova (padavina, vetra i temperature). U pomenutim izvorima informacija o kvalitetu dunavske vode za period od 1965. do 1986. godine, pronađeno je 3.008 rezultata ispitivanja parametara kiseoničnog bilansa. Na osnovu uzornih, uspelih statističkih obrada rezultata dugogodišnjih ispitivanja kvaliteta vode reka Volge *(Академия наук СССР, 1978)*, Dnjepra *(Денисова, 1979)* i drugih *(Академия наук Латвийской ССР, 1981)*, izračunate su maksimalne, srednje i minimalne vrednosti pojedinih pokazatelja sadržaja kiseonika i organskih materija po uzorkovanim profilima Dunava za taj vremenski period. Takođe, upoređen je nivo organskog opterećenja Dunava i sadržaja DO 1986. godine sa nivoom iz 1965. godini.

Tabela 12/IV *- Ekstremne i srednje vrednosti koncentracija rastvorenog kiseonika (mg/L)*

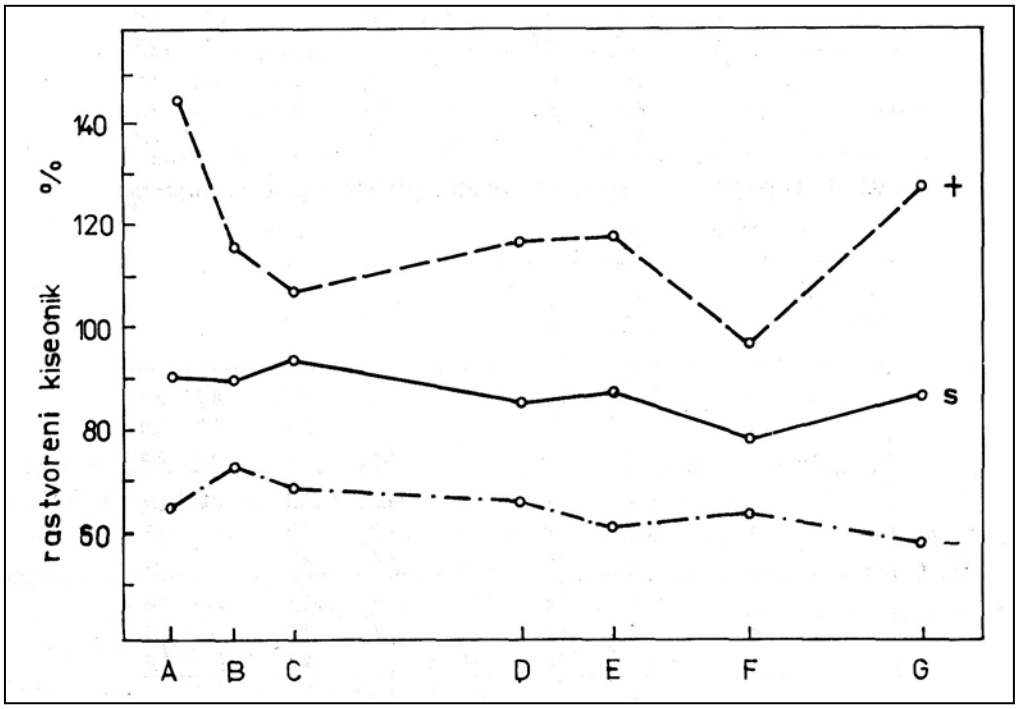
Profil		*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Godišnje doba								
Zima	+	15	13,7	20,9	12,5	13,8	11,3	14,3
	S	10,9	11,2	12,1	10,9	10,3	10,5	11,6
	-	6,7	9,8	8,6	9	4,7	9,1	8,6
Proleće	+	13,5	13,2	13,4	12,7	13	10,8	11,9
	S	10,5	10,2	9,7	8,6	8	8,1	8,1
	-	4,9	6,6	6,7	5,8	2,2	6	5,2
Leto	+	12,7	12,8	11,9	17,5	11,8	8,6	12,3
	S	9,8	10	9,2	8,7	7,9	6,9	8
	-	6,3	7,4	6,6	5,4	4,2	4,9	5,8
Jesen	+	14,2	10,6	12,1	14,5	13,4	10,3	13
	S	9,5	9,8	9,6	9,9	10,1	8,7	9
	-	6,4	8,9	7,7	5,7	5	7,3	5,7

Tabela 13/IV *- Ekstremne i srednje vrednosti zasićenja kiseonikom (%)*

Profil		*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Godišnje doba								
Zima	+	130	112	161	106	108	97	99
	S	81	86	100	87	91	85	90
	-	53	74	71	75	86	76	78
Proleće	+	135	125	122	127	116	98	117
	S	105	105	97	87	89	81	83
	-	76	71	74	62	43	67	57
Leto	+	142	143	132	128	130	103	148
	S	106	107	101	93	89	79	93
	-	72	81	69	64	49	58	51
Jesen	+	155	85	114	110	121	91	148
	S	76	78	81	80	84	73	86
	-	61	68	65	68	71	58	51

Srednja vrednost koncentracija rastvorenog kiseonika po uzdužnom profilu Dunava je, u ispitivanom periodu, bila u granicama od 8,5 do 10,5 mg/L. Uočava se ujednačavanje srednjih vrednosti koncentracija kiseonika na svim profilima (tabela 12/IV). Najmanja srednja koncentracija ovog parametra je zabeležena na profilu F. Minimalne vrednosti rastvorenog kiseonika su bile oko 6,5 mg/L, a maksimalne oko 12,5 mg/L. Najviše kiseonika u vodi je bilo u zimskom periodu, a najmanje u letnjem

(tabela 12/IV). Supersaturacije su zabeležene u malom broju slučajeva. Saturacija kiseonika je bila ujednačena po svojim srednjim i minimalnim vrednostima sa oko 85%, odnosno 65%, respektivno (tabela 13/IV). Maksimalne vrednosti saturacije su u priličnoj meri neujednačene duž toka Dunava (slika 12/IV).

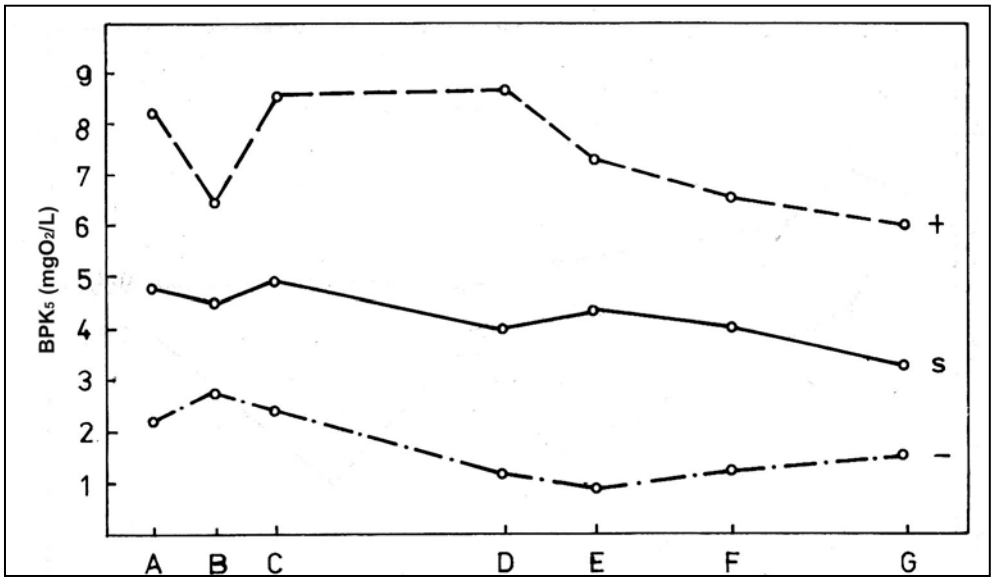


Slika 12/IV *- Srednje i ekstremne vrednosti zasićenja kiseonika po podužnom profilu reke Dunav*

Iz tabele 14/IV se vidi da je srednja vrednost BPK_5 bila oko 4 mgO_2/L, minimalna oko 1,5, a maksimalna oko 7 mg O_2/L. Srednje vrednosti ovih parametara su ujednačene po godišnjim dobima, dok su maksimalne vrednosti izražene u letnjem periodu, a minimalne u jesenjem. Posmatrano od profila A prema G (slika 13/IV), uočava se smanjenje sadržaja lako razgradljivih organskih materija, što u skladu sa dovoljnom količinom rastvorenog kiseonika (tabele 12/IV i 13/IV) svedoči o izraženom samoprečišćavanju vode. Srednje vrednosti BPK_5 na profilu G su oko 25% manje od istih na profilu A, bez obzira na godišnje doba.

Tabela 14/IV *- Ekstremne i srednje vrednosti sadržaja lako razgradljivih organskih materija, BPK_5 (mgO_2/L)*

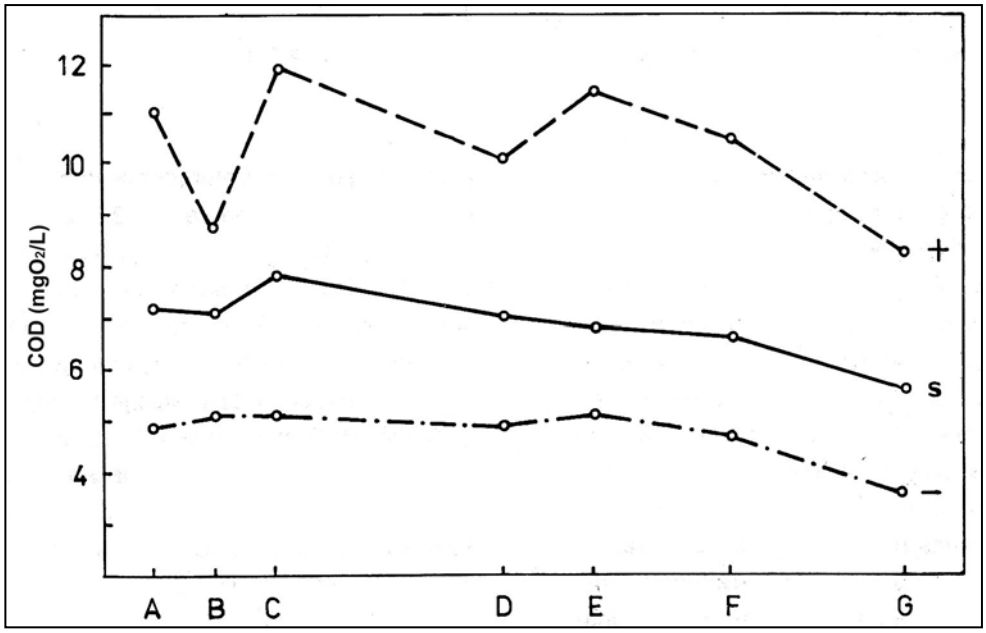
Profil		*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Godišnje doba								
Zima	+	9,9	5,9	10,6	6,3	5,4	4,4	6,9
	S	4,4	4,4	5,6	4,4	4,2	3,6	3,3
	-	1,4	3,5	2,8	2,6	3	3	1,6
Proleće	+	7,7	8,2	9,2	7,8	7,4	5,6	5,8
	S	5,2	5,8	4,7	3,7	4,8	3,9	3,3
	-	2,8	3	2,7	1	2,5	2	1,3
Leto	+	8,8	6,7	7,3	9,7	9,9	9,9	6,4
	S	5,6	4,5	5,6	4,2	4,1	5,1	4
	-	2	2,8	2,8	1,2	1	2,3	1,6
Jesen	+	6,5	5,1	6,9	10,6	6,4	6,1	5
	S	4,3	3,5	3,8	3,1	3	3,7	2,9
	-	2,7	2,2	1,3	0,3	1,2	1,5	1,7



Slika 13/IV *- Promena koncentracija lako razgradljivih organskih materija u reci Dunav*

Tabela 15/IV *- Ekstremne i srednje vrednosti COD (mgO_2/L)*

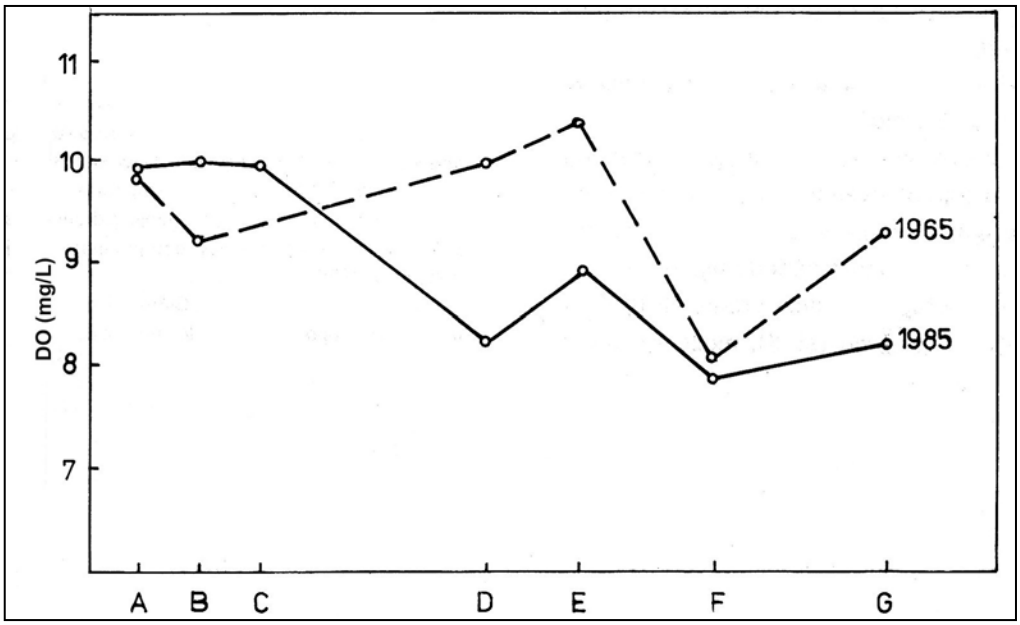
Profil		*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Godišnje doba								
Zima	+	11,1	8,8	11,8	9,3	8,7	8,7	8,1
	S	7,4	7,7	8,8	7,6	7,4	7,2	5,9
	-	5,1	5,9	6,2	5,8	6,4	6,1	4,5
Proleće	+	9,2	9,8	23,5	12,5	15	7,9	8,9
	S	7,1	7,4	7,4	7	7	6,2	5,4
	-	4,6	4,8	4,5	4,8	4,7	4,4	3,4
Leto	+	11,6	8,8	12,6	10,4	12,3	14,8	7,8
	S	6,8	7,4	6,7	6,7	7	7	5,5
	-	5,1	4,8	5	5	4,7	4,7	4
Jesen	+	12,1	7,7	9,9	10,2	9,6	10,2	8,1
	S	7,5	6,9	7,7	6,8	6,4	6,3	6
	-	5	5,2	4,9	4,3	4,6	3,8	3



Slika 14/IV *- Promena koncentracija COD uzduž toka Dunava*

Srednje i minimalne vrednosti sadržaja organskih materija (tabela 15/IV) su bile oko 7, odnosno 5 mgO_2/L, istovremeno, maksimalne vrednosti ovog parametra pokazuju neujednačene vrednosti koje iznose od 7,7 do 12,1 mgO_2/L. Uticaj klimatskih promena na koncentraciju organskih materija u vodi, tokom različitih godišnjih doba, nije utvrđen. Na slici 14/IV se vidi da sadržaj organskih materija (iz utroška $KMnO_4$) opada od profila A prema profilu G, što se podudara trendom promena BPK_5 uzduž toka Dunava (slika 13/IV).

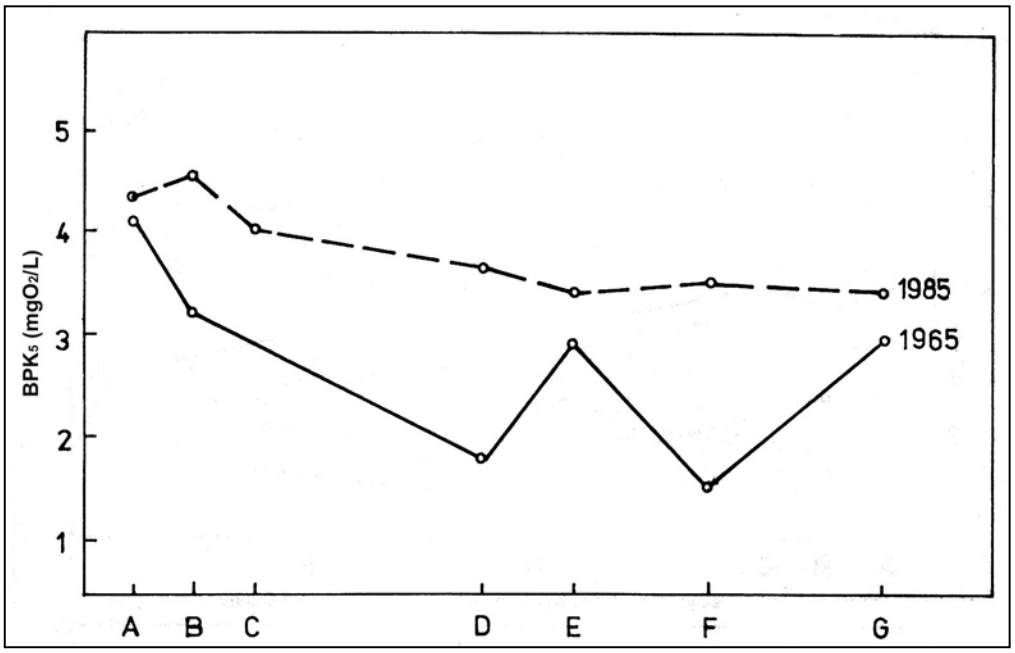
Sa slike 15/IV se vidi da su srednje vrednosti sadržaja rastvorenog kiseonika 1965. godine bile ujednačene i iznosile su oko 9,5 mg/L (sa izuzetkom profila F, oko 8,5 mg/L). Koncentracija kiseonika je 1986. godine pokazivala trend smanjivanja od profila A prema profilu G (od 10 do 8,5 mg/L).



Slika 15/IV *- Srednje vrednosti sadržaja rastvorenog kiseonika u Dunavu 1965. i 1986. godine*

Upoređujući navedene vrednosti i uzimajući u obzir da je istraživanje trajalo dvadeset godina, može se reći da nije došlo do značajnih promena u sadržaju rastvorenog kiseonika u posmatranom periodu (prosečno oko 9,5 mg/L, 1965. godine u odnosu na oko 8,5 mg/L 1985. godine). Ipak, vidan je trend smanjenja sadržaja DO po uzdužnom profilu Dunava.

Međutim, upoređujući srednje vrednosti BPK_5 u dvadesetogodišnjem periodu (slika 16/IV), može se uočiti porast organskog opterećenja dunavske vode. Naime, BPK_5 je porastao sa oko 2,5 mgO_2/L u 1965. godini na oko 3,5 mgO_2/L u 1986. godini na profilima od D do G, odnosno sa oko 3,5 na 4,25 mgO_2/L na profilima od A do C. Sumarno organsko opterećenje lako razgradljivom materijom poraslo je za oko 40%.



Slika 16/IV *- Poređenje srednjih vrednosti organskog opterećenja Dunava 1965. i 1986. godine*

Matematička interpretacija rezultata dvadesetogodišnjih analiziranja vode reke Dunav na toku kroz Jugoslaviju, pokazuje da se ispitivana voda svrstava u I klasu kvaliteta po vrednostima sadržaja rastvorenog kiseonika i utrošku $KMnO_4$, odnosno u II klasu po vrednostima saturacije i BPK_5.

Sadržaji amino kiselina (*Amino acid* - AA), heksozamina, TOC i ukupnog azota dobijeni pomoću *IMAGES core*[66] na lokaciji MD01-2379[67], ukazuju da dijagenetička[68] promena organske materije (*organic matter* - OM) nastavlja da se opaža u duboko prekrivenim sedimentima. Logaritamski trend smanjenja sadržaja AA nagoveštava da se amino kiseline raspadaju velikom brzinom u prvih nekoliko metara od jezgra, a ostatak amino kiselina, zaostao u duboko pokrivenim sedimentima, zaštićen je u krečnim krhotinama, biomasi mikroba i refraktornoj OM[69]. Usled prioritetnog gubitka amino kiselina, glacijalno-interglacijalne promene u sadržaju AA su male u dubljim

[66] ***Core image*** je nedestruktivna tehnologija za procesing slika sa tačnošću piksela, blizu realnog vremena, razvije za Mac OS X. Implementirana kao deo okvira *QurtzCore* za Mac OS X 10,4 i kasnije verzije, *Core image* omogućava arhitekturu za primenu filtera i efekata u okviru *Quartz* grafičkog sloja za renderovanje.

[67] **MD01-2379** je mesto uzorkovanja u zapadnom Pacifiku sa kordinatama 12.53° S 122.45°E, na dubini od 560m. Dimenzije čestica sedimenata na ovoj lokaciji su od 250-350 μm.

[68] U geologiji i okeanografiji **dijageneza** je bilo koja hemijska, fizička ili biološka promena koju je pretrpeo sediment posle inicijalnog prirodnog taloženja, za vreme i posle okamenjavanja, izuzev površinskih promena. Navedene promene se dešavaju na relativno niskim temperaturama i pritiscima, i imaju kao rezultat promene u originalnoj mineralogiji i teksturi.

[69] **Refraktorna** organska materija je ona koja nije rastvorljiva i koja ne hidrolizuje.

sedimentima. Amino kiseline i heksozamini čine oko 1/3 TOC-a, stoga spora degradacija refraktornih OM u sedimentima mora biti odgovorna za dugotrajni dijagenetički gubitak organskih materija iz uzoraka sedimenata. Primenom jednačine za izračunavanje ovog dugotrajnog dijagenetičkog gubitka OM, *Gupta and Kawahata (2006)* su izračunali nove vrednosti TOC-a iz izmerenih vrednosti TOC-a. Korišćenjem izračunatih vrednosti TOC-a, dobijeno je više vrednosti paleoproduktivnosti od onih koje su zasnovane na nekorigovanim vrednostima TOC-a, posebno u slučaju duboko pokrivenih sedimenata. Veće vrednosti paleoproduktivnosti, koje su izračunate korišćenjem dijagenetičke korekcije, zahtevaju ponovnu interpretaciju uticaja prošlih klimatskih promena na život planktona u okeanima kroz najnoviju geološku prošlost. Predložen metod korekcije za gubitak TOC-a je značajno unapređenje postojećih naučnih saznanja.

Vrlo važan aspekt dezinfekcije pijaće vode hlorom je nastajanje DBPs od NOM-a, posebno trihalometana. Stvaranje THMs se može ograničiti smanjenjem nivoa NOM-a pre procesa dezinfekcije. *Moncayo-Lasso, et al. (2012)* su istraživali *foto-Fenton*[70] sistem pod uticajem solarne simulacije da bi degradirali rastvore huminskih kiselina (model jedinjenja NOM), kao i NOM sadržane u rečnoj vodi reke *Pance* (u Kolumbiji, kod grada Kali), i tako značajno smanjili nastajanje THMs tokom kasnije hlorinacije. U oba slučaja početni pH tretirane vode je bio blizu 7. U rečnoj vodi koja nije predhodno tretirana, nastalo je 100 - 160 μg/L THMs za vreme hlorinacije, dok je svega 20 - 60 μg/L nastalo u vodi prethodno tretiranoj tokom četiri časa neutralnim *foto-Fenton* sistemom uz solarni simulator. Smanjenje u nastalom odnosu THMs/TOC ukazuje da su najvećim delom frakcije NOM-a osetljive na stvaranje THMs bile foto degradirane. Iz tih razloga foto *Fenton* reagens bi mogao biti implementiran kao tehnološka opcija za uklanjanje NOM-a u cilju limitiranja stvaranja trihalometana za vreme procesa hlorinacije vode. Slika 17/IV pokazuje da je degradacija HA (50 mgHA/L) izvedena na pH 5,0 bila efikasnija nego ona koja se odigrala bez modifikacije pH vrednosti. Opadanje UV_{254} i TOC je iznosilo 90% i 15%, respektivno, posle tročasovnog tretmana. Veći procenat smanjenja absorpcije je bio na 254 nm nego mineralizacioni dokazi strukturne transformacije molekula HA za vreme foto katalitičkog tretmana, mada ukupna mineralizacija nije dostignuta.

[70] ***Foto-Fenton*** sistem proizvodi hydroksilne radikale sledećim mehanizmom:

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow HO\bullet + Fe^{3+} + OH^-$

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO\bullet 2 + H^+$

$Fe^{2+} + HO\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$

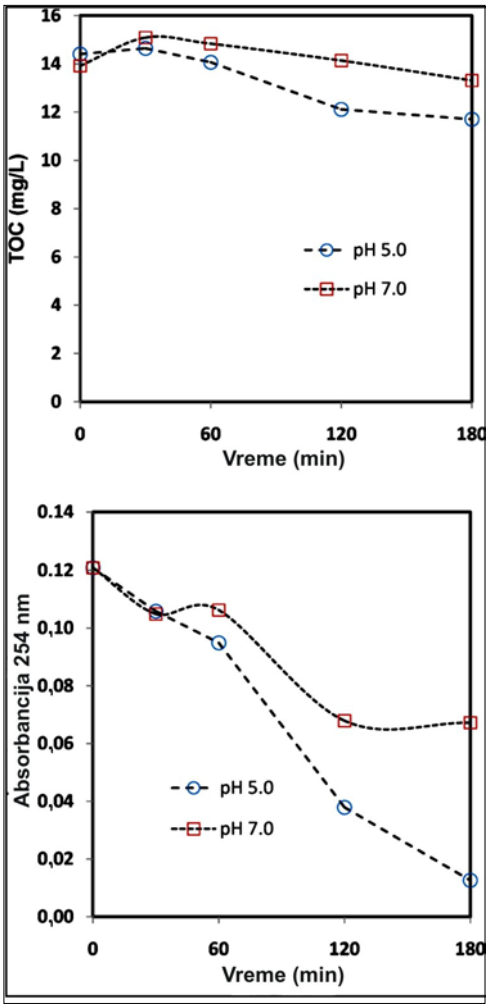
U procesima *Foto-Fenton* tipa, mogu se uzeti u obzir dodatni izvori HO• radikala: kroz fotolizu H_2O_2, i preko redukcije Fe^{3+} jona uz UV zračenje:

$H_2O_2 + h\nu \rightarrow HO\bullet + HO\bullet$

$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO\bullet + H^+$

Efikasnost procesa *Foto-Fenton* tipa je pod uticajem više operativnih parametara, kao što su koncentracija vodonik-peroksida, pH i intenzitet UV zraka.

Li, et al. (1996) su istraživali stvaranje THMs u vodi tretiranoj hlor-dioksidom (ClO_2) i(ili) hlorom (Cl_2), gde su HA korišćene kao prekursori THMs. Kada je ClO_2 korišćen samo kao dezinfekciono sredstvo, u vodi bez bromida nisu detektovani THMs. $CHBr_3$ nastaje u vodi koja sadrži bromidni jon zato što ClO_2 može oksidovati bromide i formirati hidrobromnu kiselinu koja u sledećem koraku reaguje sa HA, pri čemu nastaje $CHBr_3$ sa proporcionalno većim prinosom u odnosu na koncentraciju bromida i doziranje ClO_2. U slučaju vode tretirane ClO_2-om u kombinaciji sa Cl_2, u odsustvu bromida, formira se samo $CHCl_3$. U prisustvu bromida stvaraju se četiri dominantna jedinjenja THM. Potencijal stvaranja THMs opada postepeno porastom odnosa ClO_2/Cl_2 zato što ClO_2 reaguje sa huminskim kiselinama koje čini nereaktivnim i bez mogućnosti da proizvedu THMs. Kada se voda, sa ili bez bromidnog jona, ozrači svetlom, prinos THMs se povećava kao funkcija vremena zračenja do maksimalne vrednosti, da bi se posle toga značajno smanjio. Mogući mehanizam koji objašnjava ovu pojavu je da zračenje može aktivirati prekursore THMs u HA i istovremeno uništiti reaktivnost ClO_2 ili Cl_2. Isti rezultati su dobijeni u prirodnoj vodi tretiranoj ClO_2-om sa ili bez zračenja.



Slika 17/IV *- Evolucija TOC i absorbancije na 254 nm, za vreme foto-katalitičkog tretmana pri pH 5,0 (-○-) i pH 7,0 (-□-). Vreme ozračenja: 3 h; početna koncentracija HA: 50 mg/l; [H_2O_2]: 60 mg/l; [Fe^{3+}]: 1,0 mg/l. Svaka tačka odgovara prosečnim vrednostima tri merenja istog uzorka, a standardna devijacija je bila manja od 1%*

Veruje se da su pejzaži Arktika veoma osetljivi na klimatske promene i očekuje se da će ubrzano narušavanje večitog leda znatno uticati na stepen ugljenikovog ciklusa. Dok je procenjeno da se polovina globalne organske materije u zemljištu (*soil organic matter* - SOM) nalazi u arktičkom zemljištu, projektovane toplije temperature i narušavanje večitog leda će osloboditi veliki deo ovih SOM u vodene puteve, u obliku rastvorene organske materije. Prolećno topljenje snega i kasnije ispiranje zemljišta oslobodiće najveće doprinose DOM-a na godišnjem nivou, ali posmatrano istorijski postoji mali broj rezultata zbog poteškoća uzorkovanja tokom ovog perioda. *Woods, et al. (2011)* su postavili pasivne uzorkivače tokom trajanja prolećnih poplava 2008. godine u provinciji Nunavut

(*Nunavut*[71]) u Kanadi, širom uparenih visokih arktičkih slivova. Slivovi su veoma slični, sa izuzetkom razjedinjavanja aktivnog sloja sliva (*active layer detachments* - ALD) koji se dogodio u jednom od slivova tokom perioda povišenih temperatura u leto 2007. godine. Uzorci DOM-a su analizirani na strukturne i spektralne karakteristike pomoću NMR i fluorescentne spektroskopije, kao i osetljivosti na degradaciju simuliranom solarnom ekspozicijom. Fenoli poreklom iz lignina su dalje određivani pomoću oksidacije bakar(II)-oksidom (CuO) i (GC/MS). Pronađeno je da uzorci imaju veoma mali sardžaj rastvorenog ligninskog fenola (~0,07% od DOC) koji izgleda da potiče od primarno nedrvenaste vegetacije skrivenosemenarki. Odnosi kiselina/aldehid za rastvorene vanilil fenole su pronađeni kao visoki (do 3,6), ukazujući na prisustvo visoko oksidovanog lignina. Razlike između DOM-a oslobođenih od ALD, u odnosu na miran sliv, ukazuju da su ovi plitki odvojeni slajdovi imali značajan uticaj na kvalitet arktičkih DOM. Iako je materijal otpušten iz uzburkanih slivova određen kao visoko oksidovan, DOM u jezeru u koje se izliva ovaj sliv, imao je hemijske karakteristike koje ukazuju na visok doprinos od strane mikrobiološke i(ili) primarne produkcije. Rezultujući rastvoreni ugljenik u jezeru izgleda više biološki i fotohemijski labilan nego materijal iz mirnog sistema. Ovi poremećaji mogu imati implikacije na projektovano klimatsko zagrevanje pošto će dokazane povišene temperature verovatno ponavljati rasprostranjeni ALD i dalje uticati na ciklus ugljenika u ovom okruženju.

De Bruyn, et al. (2011) su fotohemijski proizveli karbonilna jedinjenja niske molarne mase iz hromoforne rastvorene organske materije (*chromophoric dissolved organic matter* - CDOM) u prirodnim vodama. Fotoproduktivne brzine za formaldehid, acetaldehid i aceton su merene u laboratoriji, koristeći prekolonski 2,4-dinitrofenilhidrazin derivacionu *high-performance liquid chromatography* – HPLC metodu kao funkciju optičkih osobina (absorpcioni koeficijent, spektralni nagib) i vreme zračenja. Brzine se smanjuju linearno smanjenjem absorpcionog koeficijenta na 350 nm (a(350 nm)), merenjem nivoa CDOM, značajnom promenljivošću u niskim a(350 nm) priobalnim vodama. Prividni kvantni prinosi (Θ) su bili nepromenjeni za a(350 nm) = 2 - 16 m^{-1}, ali naglo su porasli (pet puta) za priobalne vode niskih a(350 nm) vrednosti. Θ raste linearno sa rastom spektralnog nagiba za priobalne vode, što je u skladu sa poboljšanom efikasnošću proizvodnje uz fotobeljenje CDOM u priobalnim vodama. Trendovi Θ sa kiseonikom i sondama molekularne reakcije (sakupljači hidroksilnih radikala i proizvođači) ukazuju na kombinaciju direktne fotolize i suzbijanje singleta kiseonika kao primarnih proizvodnih mehanizama.

Rastvorene organske materije igraju važnu ulogu u procesu otpuštanja žive iz vodene mase. U studiji koju su izradili *Zhang, et al. (2011a)* istražen je uticaj DOM-a iz različitih izvora: DOM_{RI} ekstraktovane iz pirinčane slame, DOM_S iz komposta i DOM_H iz huminskih zemljišta) na smanjenje žive. Određena je raspodela molarne mase i

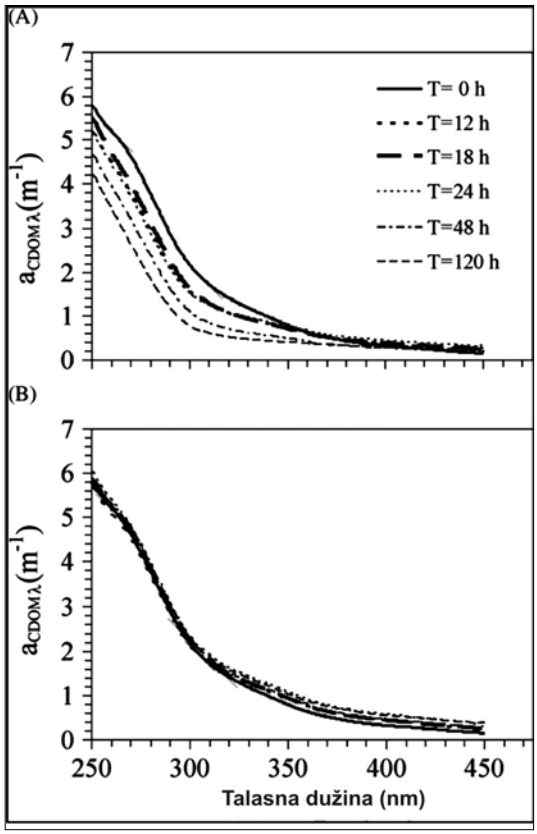
[71] **Nunavut** (*Nunavut*) je jedna od tri kanadske teritorije. Najveća je od svih kanadskih konstituenata i najnovija je članica federacije, zvanično od 1. aprila 1999. godine. Istovremeno, Nunavut je daleko najmanje nastanjena oblast u Kanadai i u svetu. Na teritoriji veličine zapadne Europe, nastanjeno je svega 29.300 ljudi. Ova teritorija zauzima površinu od oko 1.936.113 km². Glavni grad je Ikaluit (*Iqaluit*).

hemijski sastav DOM-a iz svakog izvora koristeći tehniku ultrafiltracione membrane i elementalne analize. Rezultati su pokazali da je sadržaj oslobođene žive iz uzoraka u koje je dodat DOM bio mnogo manji nego u kontrolnom uzorku. Najniži fluks otpuštene žive je primećen u tretmanu DOM_H, 25,02% kontrolnog uzorka, a kod DOM_S i DOM_{RI}, 62,46% i 64,95%. Viši stepen zasićenja i niža molarna masa DOM_H su odgovorni za najviši inhibicioni stepen oslobađanje žive. Takođe, određena je veza između koncentracija DOM_H i živinog fluksa, a rezultat je pokazao da se živin fluks povećao uz DOM_H pri nižim koncentracijama, dok je smanjenje sadržaja sa DOM_H bilo pri višim koncentracijama. Uočeni su različiti uticaji na DOM prilikom oslobađanje žive pri promenama koncentracije DOM-a.

Istraživanje CDOM i njihovih veza sa fizičkim i biogeohemijskim parametrima u antarktičkom ledu i okeanskoj vodi je pokazalo da topljenje leda može i menjati spektralne karakteristike CDOM u antarktičkim površinskim vodama i služiti kao izvor svežih autohtonih CDOM i labilnih DOC. *Norman, et al. (2011)* su prikupili uzorke iz rastopljenog morskog leda, slanih inkluzija u morskom ledu, površinskih pukotinskih voda i morske vode tokom tri ekspedicije, jedne tokom perioda od proleća do leta i dve tokom sezone prelaznog perioda zima-proleće. Promenjivost u fizičkim (temperatura i salinitet) i biogeohemijskim parametrima (rastvoreni i suspendovani organski ugljenik i azot, kao i hlorofil) posmatrana je tokom i između studija, ali se apsorpcioni koeficijent CDOM izmeren na 375 nm (a_{375}) nije bitno razlikovao. Poseban maksimum apsorpcionog spektra je konstantno posmatran za rasuti led, slanu vodu između kristala leda i vodu iz pukotina, ali je bio odsutan u uzorcima morske vode. Veza između izmerenih fizičkih i biogeohemijskih parametara ne bi mogla odrediti izvor ovih maksimuma, ali su posmatrane granične vrednosti i maksimumi između 260 i 280 nm i između 320 i 330 nm, naročito u uzorcima uzetim iz površinskih pukotina jako izloženih suncu, što ukazuje na moguću vezu sa aromatičnim i mikosporinskim[72] amino kiselinama. Osetljivost CDOM morskog leda na foto obezbojavanje je prikazano u *in situ* 120-časovnom izlaganju, tokom kojeg je posmatran gubitak u absorpciji CDOM od 53% na 280 nm, 58% na 330 nm, i 30% na 375 nm. Pikovi dobijeni u većini uzoraka morske vode nisu bili prisutni u vodi sakupljenoj za eksperiment foto obezbojavanja. Međutim, uz dodatak na 375 nm je bilo moguće aplicirati dve dalje referentne talasne dužine od 280 nm i 330 nm za izračunavanje procentualne promene u absorbanciji CDOM tokom eksperimentalnog perioda od 120 sati. Jasno opadanje u a_{CDOM} je uočeno na 280 nm i 330 nm u uzorcima slane vode izložene svetlosti, sa malim promenama uočenim u kontrolnim neosvetljenim uzorcima (slika 18/IV). Tokom eksperimentalnog perioda nije izmeren ukupni slučajni gubitak DOC ili DON. Odnos između spektralnog nagiba (S_s) i specifične absorpcije ugljenika (a_{375}) ukazuje da karakteristike CDOM mogu biti opisane mešanjem dve primese i starog

[72] **Mikosporinske amino kiseline** (*mycosporine-like amino acids*) su porodica jedinjenja koje služe kao zaštita od sunca u morskoj životnoj sredini. Plitke vodeni ekosistemi tropskih koralnih grebena su karakteristični po visokim nivoima ultraljubičastih UV-A i UV-B zračenja. Korali imaju razvijenu efikasnu odbranu protiv potencijalnog oštećenja od dugotrajne iradijacije, koja često sadrži produkciju prirodnih zaštitinih tipova jedinjenja koje apsorbuju UV zrake.

materijala, prisutnog u slanom rastvoru i uzorcima morske vode okarakterisanih visokim S_s vrednosti i niskim a_{375} i svežeg materijala, koji je zbog povišene *in situ* proizvodnje, prisutnan u uzorcima rasutog leda okarakterisanih niskim S_s, a visokim a_{375}. Dobijeni podaci za DOC su korišćeni za procenu da li približno 8 Tg C/god, što čini ∼11% godišnje primarne proizvodnje algi morskog leda, može biti izbačeno na površinu okeana tokom sezona topljenja leda u obliku DOC.



Slika 18/IV *- Promene u spektrima absorbancije CDOM tokom vremena (t* = 0 do *t = 120 C), u slanom rastvoru morskog leda izloženog svetlosti (A) i kontrolnim uzorcima u mraku (B) in situ, za vreme eksperimenta foto obezbojavanja CDOM u cilju istraživanja dinamike obezbojavanja slanog rastvora CDOM pri salinitetu od 55,2*

Sader, et al. (2011) su ispitivali specijaciju i rastvorljivost metala markera kimberlita[73] (Ni, Nd, Ba i K) u plitkim tresetnim podzemnim vodama u nalazištima kimberlita *Yenkee*, *Zulu* i *Golf*, u nizijskom regionu *Attawapiskat*, u Džejmsovom zalivu u Kanadi. Svrha ove studije je bila da se ispita veza između kompleksa rastvorene organske materije sa markerima kimberlit metala i da se odredi prostorna raspodela ovih metala u plitkim tresetnim podzemnim vodama duž uzorkujućih preseka u nalazištima kimberlita. Kompleksiranje nikla, Nd, Ba i K sa DOM-om i adsorpcija ovih metala na ferihidratima je izračunata upotrebom modela *Visual MINTEQ*[74] 3.0. Kalkulacije predviđaju skoro 100% rastvorljivih oblika kompleksa Nd, Ni, i Ba sa DOM-

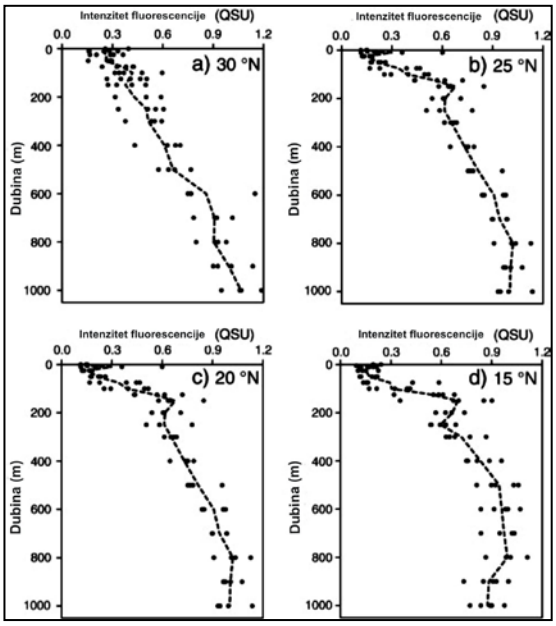
[73] **Kimberlit** je tip kalijumovog vulkanskog kamena, najbolje poznat po tome što često sadrži dijamante. Dobio je naziv po gradu Kimberli u Južnoafričkoj Republici, gde je 1871. godine pronađen dijamant od 83,5 karata (16,7 g). Kimberlit se opaža u zemljinoj kori, u vertikalnim strukturama poznatim kao kimberlitne cevi, koje su najvažniji izvor dijamanata. Ovaj vulkanski kamen je formiran u plaštu Zemlje na dubinama od 150 do 450 km.

[74] ***Visual Minteq*** je model hemijske ravnoteže za izračunavanje tipova metala, ravnoteže rastvorljivosti, sorpcije i drugih parametara prirodnih voda. Model kombinuje opise najvišeg nivoa razvoja reakcija sorpcije i kompleksacije sa lako upotrebljivim menijima i opcijama za uvoz i izvoz podataka u ili iz eksela. Ova alatka omogućava jednostavno modelovanje hemijske ravnoteže.

om na uzorkivačkim mestima sa malim ili nikakvim doprinosom od strane podzemnih voda koje se kreću ka površini tla. Pri tome su koncentracije rastvorenog organskog ugljenika jednake 40 – 132 mg/L, pH = 3,9 – 5,5, a logaritam jonske sile −3. Samo u najizraženijim ombrotrofnim[75] tresetnim podzemnim vodama postoji dominantna frakcija kalijumovih jona povezanih sa DOM-om. Nasuprot tome, u uslovima većeg udela dubinskih podzemnih voda, pri koncentracijama DOC od 40 mg/L, pH = 5,5 – 6,5, i logaritam jonske sile −3 do −2, manje od 10% Nd i Ni, i 0% K i Ba su potencijalno kompleksirani DOM-om. Kalkulacije modelovanja predviđaju da je dominantan uticaj kompleksiranja metal-DOM, posebno u odnosu na Ni i Nd, konkurentni efekat za funkcionalne grupe DOM zbog povećane jonske sile gde postoje dokazi jakog prodiranja duboke podzemne vode prema površini. Vizuelno *MINTEQ* modelovanje adsorpcije metala na površinama ferihidrita predviđa da su pod jakim uticajem duboke podzemne vode Ni i Nd odstranjeni iz rastvora, zbog povećanja precipitacije ferihidrita i smanjenja frakcija metala kompleksiranih sa DOM-om. Analitički geohemijski podaci su u skladu sa predviđanjem modela adsorpcije metala na ferihidritu. Ukupne koncentracije rastvorenih Ni i Nd na lokacijama jakih uticaja podzemnih voda su do pet puta niže nego u vodama sa malo ili ni malo podzemnih voda, a početni saturacioni indeks ferihidrita ukazuje na precipitaciju (vrednosti do 5) na mestima jakog podizanja podzemnih voda. Tamo gde je većina kompleksa Ni i Nd sa DOM i ferihidritima visoko ispod zasićenja ($\log SI_{ferr}$ = −18 do −5), koncentracije ukupnog Ni i Nd su povišene u odnosu na druga mesta uzorkovanja. Kompleksiranje metala DOM-om efikasno sprečava izbacivanje metala iz rastvora preko adsorpcije i(ili) formiranje sekundarnih mineralnih taloga. Pored toga, zato što zemnoalkalni metali nisu jako konkurentni sa Ni i Nd za adsorpciona mesta na površini ferihidrita, oni se znažno bore za nerastvorljiva organska mesta, a Ni i Nd se preferencijalno adsorbuju na ferihidrite.

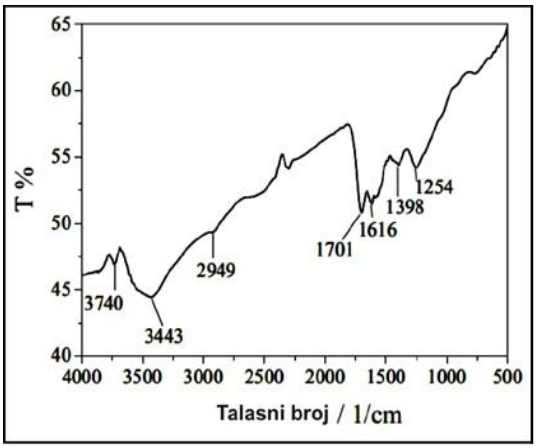
[75] Pojam **ombrotrofni** (hranjen iz oblaka) se odnosi na zemljište ili vegetaciju koja dobija svu potrebnu vodu i nutrijente iz atmosferskih taloga radije nego iz vodenih tokova. Ombrotrofični ekosistemi su hidrološki izolovani od okružujuće okoline, da bi pri dejstvu kiselih kiša ili veoma malih količina nutrijenata postali stanište organizama tolerantnih na kiselo okruženje sa malom količinom hranljivih elemenata. Vegetacijom ombrotrofnih močvarnih tresetišta dominira mahovina *Sphagnum*.

Omori, et al. (2011) su u subtropskom severnom Pacifiku ispitivali vertikalne promene u sastavu morske fluorescentne rastvorene organske materije nalik huminima (*fluorescent dissolved organic matter* - $FDOM_M$) i njenih kontrolnih faktora. Meren je fluorescenti intezitet i molarna masena raspodela hidrofobnih frakcija $FDOM_M$ ($O\text{-}FDOM_M$) frakcionisanih oktadecilsilila (ODS) ekstrakcijom čvrste faze. Posmatrani su isti vertikalni trendovi sa niskim fluorescentnim intenzitetom u površinskim vodama i visokim u dubokim vodama za rasuti $FDOM_M$ i $O\text{-}FDOM_M$, pri čemu se doprinos $O\text{-}FDOM_M$-a $FDOM_M$-u smanjuje dubinom. Profili intenziteta fluorescencije $FDOM_M$ na četiri istraživačke stanice su prikazani na slici 19/IV. Eksperiment sa iradijacijom sunčevim zracima u dubokoj vodi otkriva da intenzitet fluorescencije $O\text{-}FDOM_M$ i rasuti $O\text{-}FDOM_M$ imaju tendenciju smanjenja, dok je doprinos $O\text{-}FDOM_M$-a $FDOM_M$-u porastao sa 42% na 62% tokom eksperimenta zračenja. Ovo ukazuje da je hidrofobna frakcija otpornija na foto zračenje nego hidrofilna i da razlika foto labilnosti rezultuje vertikalnom promenom distribucije $O\text{-}FDOM_M$ do $FDOM_M$. Distribucija molarne mase $O\text{-}FDOM_M$ je merena ekskluzionom hromatografijom visokih performansi. $O\text{-}FDOM_M$ u uzorcima je bio sastavljen od tri frakcije molarnih masa (*molar weigth* - MW) i primećena je kompoziciona promena udela visoke frakcije MW povećanjem dubine. Eksperiment sa svetlosnim zračenjem uzoraka duboke morske vode jasno pokazuju da su visoke frakcije MW $O\text{-}FDOM_M$-a više osetljive nego niske frakcije MW. Ova studija jasno pokazuje da je $FDOM_M$ sastavljen od nekih frakcija različite foto-reaktivnosti i da je svetlosno zračenje glavni faktor upravljanja promenama u sastavu $FDOM_M$ sa dubinom. Reaktivni tok svake frakcije $FDOM_M$-a nakon foto zračenja je verovatno jedan od ključnih procesa u biohemijskom ciklusu morskih rastvorenih organskih materija.



Slika 19/IV *- Vertikalni profile intenziteta fluorescencije $FDOM_M$ (pri Ex/Em = 310/410 nm) na 30°N (a), 25°N (b), 20°N (c) i 15°N (d). Tačke označavaju sve podatke dobijene od aprila 2006. do aprila 2007. godine, a isprekidane linije prikazuju prosečne profile. Intenzitet fluorescencije je iskazan nazivom jedinica kinin sulfata-quinine sulfate units (QSU); 10 QSU su bili jednaki intenzitetu fluorescencije10 µg/l rastvora dehidriranog kinin sulfata pri Ex/Em = 350/450 nm (Coble, et al. 1998). Ex i Em označavaju eksitacione i emisione talasne dužine, respektivno*

U cilju proučavanja mehanizama adsorpcije policikličnih aromatičnih ugljovodonika (*polycyclic aromatic hydrocarbons* - PAHs) od strane huminskih supstanci, *He and Wang (2011)* su izradili eksperimentalnu studiju upotrebom komercijalnih huminskih kiselina i nekoliko organskih kiselina kao modela segmenata HA, u cilju ispitivanja njihovih interakcija sa antracenom. Korišćenjem FTIR i 3D fluorescentne spektrometrije, identifikovano je da su molekuli HA uglavnom sastavljeni od aromatičnih funkcionalnih grupa sa karboksilnim i hidroksilnim supstituentima, kao i određenih N-heteroaromatičnih prstenova. Kao što se može videti sa slike 20/IV, karakteristične talasne dužine FTIR spektara pružaju dokaze o postojanju karboksilnih i hidroksilnih ili amino grupa (3.442 cm^{-1}), alifatičnih lanaca (2.949 cm^{-1}), $\nu_{C=O}$ karboksila (1.701 cm^{-1}), $\nu_{C=C}$ fenil skeleta (1.616 cm^{-1}), δ_{OH} fenolnih grupa (1.398 cm^{-1}), i δ_{N-H} heterocikličnih jedinjenja (1.253 cm^{-1}). Upotrebom serijskih anjonskih i nejonskih smola, HA je frakcionisan u 10 frakcija, od kojih je svaka imala različitu specifičnu UV absorbanciju (UV_{254}/TOC), karboksilne i hidroksilne sadržaje i prividnu konstantu vezivanja (*apparent binding constant* - K_{OC}). Kao rezultat istraživanja dobijene su dobre korelativne veze između K_{OC} i UV_{254}/TOC, što ukazuje da bi afinitet HA prema antracenu mogao biti uglavnom pod uticajem njegove aromatičnosti. Izvedena su dalja detaljna istraživanja ispitivanjem odabranih aromatičnih kiselina i heterocikličnih jedinjenja kao modela segmenata HA za reakciju sa antracenom. Evidentne informacije su dobijene metodom FTIR, UV diferencijalnim spektrima i fluorescentnom spektroskopijom na očigledne interakcije π – π elektron donor-akceptor (*electron donor–acceptor* - EDA) između planarnih aromatičnih π-elektron sistema segmenata modela i antracena. Protonovan N-heterociklični prsten je identifikovan kao jači π–primalac nego benzenov prsten koji igra važnu ulogu za vezivanje antracena. Niže pH vrednosti i(ili) koegzistencija određenih dvovalentnih metalnih jona (Cu^{2+} i Zn^{2+}) pogodniji su za vezivanje HA-antracen zbog povećanja udaljenosti elektrona od reakcionog jezgra, što će izazvati interakciju π – π EDA.



Slika 20/IV *- FTIR spektri HA*

Uyguner-Demirel and Bekbolet (2011) su poseban interes posvetili obezbeđivanju informacije o alternativnim parametrima izražavanja, kako kvaliteta, tako i kvantiteta organskih materija za bolje razumevanje fotokatalitičke oksidacije huminskih supstanci. Detaljno istraživanje je bilo usmereno na primenu fotokatalize u vezi sa izvorom, poreklom i modelovanjem organske materije. Ocena literaturnih nalaza ističe da su organske materije uzete iz prirodnih voda karakterističnih za lokaciju i da bi trebale biti detaljno okarakterisane kako bi bile uporedive sa drugim studijama. Uzimajući u obzir studije fotokatalitičke degradacije prirodnih organskih materija,

huminskih supstanci, huminskih kiselina i fulvo kiselina u disperznim sistemima, može se zaključiti da procedura zavisi od odabira standardnog modela uzorka sa reprezentativnom koncentracijom, odabirom standardnog foto katalizatora i doze (na primer, TiO_2 Degussa P-25, 0,25 mg/ml) primene standardizovanih reakcionih uslova, kao što su intenzitet svetlosti, pH i temperatura. Osim toga, standardizovani filtracioni korak uz anuliranje organskog ceđenja i odabir najpogodnijih analitičkih parametara su ključne tačke koje treba razmotriti. Upotreba ovakvog protokola može definisati osnovu za određivanje relativne efikasnosti degradacije bilo kog uzorka koji sadrži prirodnu organsku materiju, huminske supstance, huminske kiseline i fulvo kiseline bez obzira na izvor i poreklo.

Wang, et al. (2010) su istraživali uticaj fulvo i huminskih kiselina na specijaciju aluminijuma u vodi za piće, uključujući koncentraciju rezidualnog hlora i pH vrednost. Vrste aluminijuma ispitivane u eksperimentima su bile neorganske mononuklearne, organske mononuklearne, mononuklearne, polimeri, rastvorljivi i suspendovani oblici. Nađeno je da efekti fulvo kiselina i huminskih kiselina na specijaciju aluminijuma najviše zavise od njihove molarne mase. Fulvo kiseline molarne mase manje od 5.000 Da imaju malo uticaja na specijaciju aluminijuma, dok fulvo kiseline molarne masa veće od 5.000 Da i huminske kiseline mogu značajno povećati koncentracije rastvorljivog aluminijuma, čak i u koncentracijama nižim od 0,5 mg/L (izračunato kao TOC). U prisustvu fulvo kiselina molarne mase veće od 5.000 Da i huminskih kiselina, ispitivane vrste aluminijuma su mnogo stabilnije nego u prisustvu fulvo kiselina molarne mase manje od 5.000 Da, a tokom reakcionog vremena se malo menjaju. U okviru opsega pH 6,5 - 7,5, raste rastvorljivost aluminijuma, posebno u vodi sa prisutnom organskom materijom. Kako koncentracija rezidualnog hlora raste, efekti fulvo i huminskih kiselina postaju slabiji. Reakcije između huminskih kiselina, fulvo kiselina velike molarne mase i aluminijuma definisane su kao multidentatni[76] koordinacioni procesi. Uzimajući u obzir bioraspoloživost aluminijuma, smanjivanje koncentracija fulvo i huminskih kiselina, kao i održavanje pH vrednosti između 6,5 - 7,5 preporučljivo je tokom tretmana vode za piće.

Huminske supstance kao koloidne organske materije (*colloidal organic matter* – COM) u vodenim okruženjima su široko prepoznate kao važni kompleksirajući ligandi za elemente u tragovima. *Nagao, et al. (2009)* su pročavali efekte masenih osobina huminskih kiselina na kompleksiranje americijuma upotrebom HA iz zemljišta i njihovih frakcija odvojenih po veličini da bi se pojasnila svojstva kompleksiranja trovalentnih aktinoida huminskim kiselinama. Korišćenjem Sephadex G-25, gel hromatografije, od HA pripremljenih iz tri tipa zemljišta (entisol[77], andisol[78] i zatrpani

[76] **Multidentatni** ligand u reakciji kompleksacije za stvaranje koordinativne veze ima mogućnost donacije dva ili više para elektrona

[77] **Entisoli** su zemljišta koja ne pokazuju nikakav razvoj profila u odnosu na površinski sloj. Entisol nema dijagnostičle horizonte I najvećim delom je nepromenjen u odnosu na početni material, koji može biti nekonsolidovani sediment ili kamen.

andisol) izdvojene su više (HR) i niže (FL) frakcije molekularnih veličina. U prisustvu HA, dominantne veličine Am su u opsegu od 450 nm - 100 kDa za entisol i andisol HA i njihove HR frakcije, i 100 - 30 kDa za HA frakcije zatrpanog andisola u 0,01mol/L rastvoru $NaClO_4$ pri pH 7. S druge strane, oko 50% Am u prisustvu FL frakcija je pronađeno u opsegu molekularnih veličina od 30 - 10 kDa. Međutim, pozitivna korelacija je pronađena između sadržaja Am i HA u svakom opsegu veličina, osim za HA manje od 10 kDa. Kompleksacione osobine Am sa HA zavise od njihovih makromolekularnih karakteristika kao što su raspodela molekularnih veličina i usaglašenost funkcionalnih grupa.

Rastvorena organska materija igra ključnu ulogu u transportu nanočestica ugljenika (na primer C_{60}) u vodenom okruženju. Međutim, mehanizam za interakciju C_{60}-DOM i njihovu implikaciju u okruženju nije dovoljno ispitan. *Wang, et al. (2011)* su kompjuterski simulirali interakciju C_{60} sa relevantnim referentnim jedinjenjima DOM-a (*relevant reference compounds* - DOM_R) postupkom molekularne mehanike i funkcionalnom teorijom gustine (*density functional theory* - DFT). Svi kompleksi C_{60}-DOM_R su prvo optimizovani klasičnim zagrevanjem i hlađenjem, a onda pomoću DFT koristeći Dmol[3] kod[79]. Izračunate su adsorpcione energije C_{60} i DOM_R. Dobijeni elektrostatički potencijal ukazuje da su DOM_R elektron akceptori u kompleksima C_{60}-DOM_R, a termodinamička izračunavanja ukazuju da je elektrostatička interakcija dominantna pokretačka snaga za kompleksirajuće procese C_{60}-galske kiseline u vodi. Prisustvo DOM_R povećava prividnu rastvorljivost C_{60} u vodi. Takođe, pronađeno je da se prividna rastvorljivost C_{60} u vodi smanjuje povećanjem energetskih praznina na granicama molekularnih orbitala (E_{LUMO} - E_{HOMO})[80] za svaki kompleks C_{60}-DOM_R. Ovi rezultati ukazuju na to da je kompjuterska simulacija važan alat za predviđanje ponašanja i daljeg reakcionog toka nanočestica ugljenika u vodenoj sredini.

Plitko severno Jadransko more prima velike količine vode iz reka, uglavnom iz reke Po[81], koje je glavni alohtonski[82] izvor hranljivih supstanci i organske materije. Poreklo i kvalitet organskih materija deponovanih u sedimentima može uticati na degradacione procese i potrošnju kiseonika u vodama na dnu kao i na interakcije mnogih zagađivača. *Giani, et al. (2010)* su kvantifikovali huminske kiseline u površinskim i podpovršinskim sedimentima, prikupljenim u oblastima severozapadne jadranske

[78] **Andisol** je zemljište nastalo u vulkanskom pepelu koje sadrži veliki udeo stakla i amorfnih koloidnih materijala, uključujući ferihidrit.

[79] **Dmol[3]** je prvi princip (*ab initio*) softvera kvantne hemije koji može predstaviti: geometrijsku optimizaciju, pretragu prelaznih stanja, energetske kalkulacija i molekularnu dinamiku.

[80] **HOMO i LUMO** su akronimi za najviše zauzete molekularne orbitale(*highest occupied molecular orbital*) i najniže nezauzete molekularne orbitale (*lowest unoccupied molecular orbital*). Energetska razlika između HOMO i LUMO se naziva HOMO-LUMO pukotina (praznina). HOMO i LUMO se često definišu kao granične orbitale.

[81] **Reka Po** (lat. *Padus*) teče kroz severni deo Italije, od izvorišta u kamenitim brdima *Pian del Re* do uliva u Jadransko more u blizini Venecije. Površina sliva iznosi 74.000 $km^{2,}$ sa dužinom vodotoka od 652 km.

[82] U strukturnoj geologiji, **alohton** ili alohtonski blok je veliki blok stene koji je pomeren sa njegovog originalnog mesta na kome je nastao, obično pomeranjem pukotina u stenama pod malim uglovima.

platforme, južno od reke Po. Rezultati pokazuju da huminske kiseline imaju relevantan doprinos organskoj materiji u sedimentima. Sadržaj HA u sedimentima je u pozitivnoj korelaciji sa koncentracijom organskog ugljenika i u negativnoj sa redoks potencijalom i pH, posebno u podpovršinskim redukovanim sedimentima, ukazujući na njihovu važnu ulogu u procesima dijageneze koji se odigravaju u anoksičnim uslovima. Elementarni sastav HA izolovanih iz površinskih i podpovršinskih sedimenata pokazao je široki spektar promena odnosa C_{org}/N koji može biti posledica mešovitog kopneno-morskog porekla i(ili) povišene bakterijske degradacije azota tokom procesa dijageneze u sedimentima. Spektroskopski odnosi izmerenih absorbancija huminskih kiselina potvrdili su mešovito poreklo sa visokim stepenom kondenzacije HA izolovanih iz sedimenata.

Imai, et al. (2009) su izveli degradaciju huminskih kiselina izolovanih iz sedimenata morskog dna, koji su prikupljeni sa dve različite lokacije u Japanu, upotrebom tehnike delovanja ozonom. Degradacija je ocenjena absorbancijom UV_{254} i VIS_{400}, tečnom hromatografijom i ukupnim organskim ugljenikom. Sedimenti su prikupljeni u zalivima Ago i Ariake (slika 21/IV), u Japanu. Posle delovanja ozonom, primećeno je smanjenje absorbancije huminskih kiselina u širokom opsegu pH. Absorbanca UV_{254} svih huminskih kiselina je pokazala značajan pad. Pored toga, na neutralnim pH vrednostima, više od 80% degradacije je dobijeno za oba sedimenta, sa početnom koncentracijom HA od 30 mg/L. Ukupni organski ugljenik u rastvorima tretiranim ozonom nije pokazao značajne promene. Smanjenje molarne mase huminskih kiselina je procenjeno upotrebom vrednosti dobijenih tečnom hromatografijom visokih performansi. Huminske kiseline u ekstrahovanim rastvorima su povezane ključnim materijalima u sedimentima, što je posledica poluzatvorenih morskih okruženja.



Slika 21/IV *- Pogled iz svemira na zaliv Ariake*
Izvor: http://en.wikipedia.org/wiki/Ariake_Sea

Li, et al. (2011) su izradili studiju u kojoj je istražena je degradacija huminske kiseline fotoelektrokatalitičkim (*photoelectrocatalysis* - PEC) procesima. Takođe, istraživan je odgovarajućim potencijalom formiranja nuzproizvoda dezinfekcije (*disinfection byproduct formation potential* - DBPFP). Posebno je proučavana korelacija strukturne promene i kasniji DBPFP huminske kiseline tokom PEC tretmana. Dobijeno je da je PEC proces efikasan u smanjivanju koncentracija rastvorenog organskog ugljenika za 75,0% i UV absorbancije na 254 nm za 92,0%. Osim toga, 90,3% potencijala formiranja haloacetnih kiselina i 89,8% potencijala formiranja trihalometana je smanjeno u roku od 180 min. Na osnovu molarne mase i rezultata frakcija smole, pokazano je da je HA sa velikim aromatičnim, hidrofobnim i dugim alifatičnim lancima transformisana u male i hidrofilne organske materije tokom PEC procesa. Kombinovano sa FTIR i ^{13}C

analizom spektra nuklearne magnetne rezonance HA frakcija, zaključeno je da fenolni hidroksil i konjugovane duple veze imaju tendenciju da budu napadnute hidroksilnim radikalima tokom PEC procesa. Ove grupe su bile reaktivne sa hlorom i proizvodile su DBPs, naročito trihalometane i trihlorsirćetnu kiselinu. Nasuprot tome, amino, karboksil i alkoholne hidroksilne grupe su bile relativno teške za oksidovanje tokom PEC procesa, pri čemu ove grupe imaju potencijal da formiraju dihlorsirćetnu kiselinu tokom hlorinacije. Rezultati ovih studija su potvrdili da je PEC proces bezbedna i efektivna tehnika za značajno smanjenje formiranja DBPs u postrojenjima za tretman vode.

Karakterizacija huminskih supstanci je izazovna zbog njihove strukturne kompleksnosti i heterogenosti. Nuklearna magnetna rezonanca čvrstog stanja smatra se najboljim alatom za objašnjavanje struktura huminskih supstanci. Primarna tehnika NMR čvrstog stanja koja se koristila do sad je rutinska ^{13}C unakrsna polarizacija uz okretanje pri magičnom uglu (*cross polarization-magic angle spinning* - CP-MAS). Iako je ova tehnika značajno unapredila spoznaju o huminskim supstancama, još uvek nije realizovan maksimalni potencijal NMR za karakterizaciju huminskih supstanci. Skoriji tehnički razvoji i primena naprednih NMR čvrstog stanja otkrili su mogućnosti dubljeg uvida u strukture huminske supstance. *Mao, et al. (2011)* su saželi i demonstrirali sistematski protokol NMR čvrstog stanja za karakterizaciju huminskih supstanci upotrebom huminske kiseline kao primera. Protokol uključuje:

1) Identifikaciju specifičnih funkcionalnih grupa upotrebom tehnika uređivanja spektra, povremeno pomognutim ^{1}H—^{13}C dvodimenzionalnim heteronuklearnim korelacijama (2D HETCOR)[83] NMR

2) Kvantifikaciju specifičnih funkcionalnih grupa na osnovu direktne polarizacije uz okretanje pri magičnom uglu (*direct polarization-magic angle spinning* - DP-MAS) i DP-MAS sa ponovno uparenim dipolarnim faznim pomerajem, ukombinovanim tehnikama uređivanja spektra,

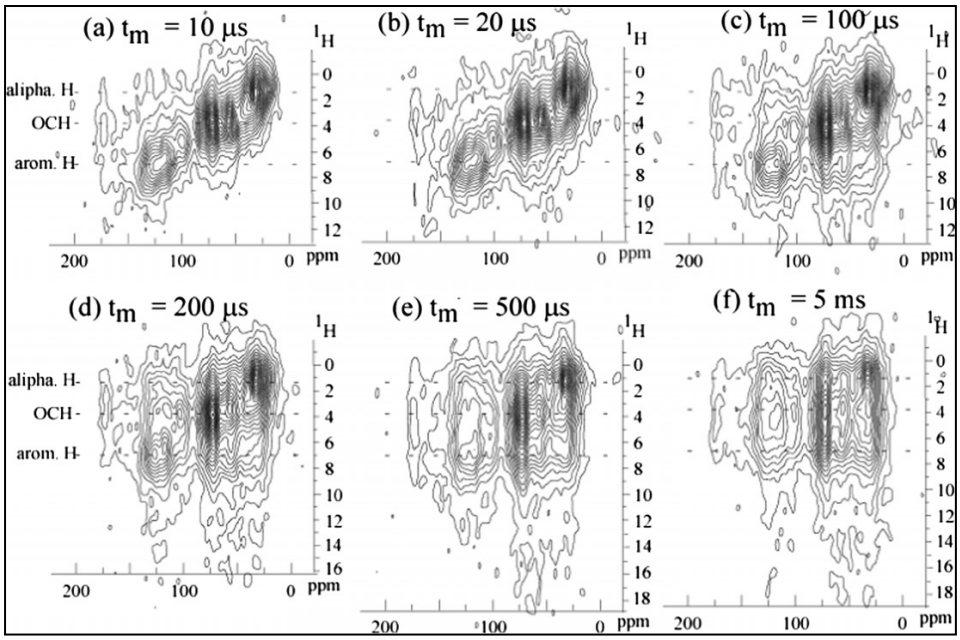
3) Određivanje povezanosti i neposrednosti specifičnih funkcionalnih grupa od strane ^{1}H—^{13}C 2D HETCOR ili 2D HETCOR u kombinaciji sa tehnikama uređivanja spektra, i

4) Ispitivanje domena i heterogenosti od strane ^{1}H—^{13}C 2D HETCOR sa ^{1}H spin difuzijom.

[83] **2D HETCOR** *(HETeronuclear CORrelation)* je eksperiment NMR tehnike koji podrazumeva dva atomska jezgra. Najjednostavnija sekvenca pulsa koja je preporučena samo za dvodimenzionalnu tehniku se sastoji od dva 90-minutna pulsa, od kojih je poslednji primenjen istovremeno na oba jezgra. Prvi puls ekscitira proton u jezgru čiji se pokret detektuje za vreme perioda evolucije. Poslednji puls protona premešta magnetizaciju protona prema X-jezgara čiji se intenzitet modulira hemijskim pomerajem protona.

Slika 22/IV pokazuje serije spektara ^{1}H—^{13}C 2D HETCOR sa serijama ^{1}H spin vremena difuzije (ili vremena mešanja t_m) 10 μs, 20 μs, 100 μs, 200 μs, 500 μs, i 5 ms. U istraživanjima je korišćena huminska kiselina iz zemljišta, kao primer demonstracije da je ovaj protokol primenjen u karakterizaciji huminskih supstanci, korak po korak. Posle toga, na osnovu tipičnog ^{13}C NMR spektra huminskih supstanci, opisano je kako bi trebalo kombinovati različite NMR tehnike da bi se mogle identifikovati specifične funkcionalne grupe. U studiji su ukratko pomenute potencijalne nove NMR tehnike koje mogu biti razvijene kako bi se obogatio sistematski protokol. Ovaj sistematski protokol nije primenljiv samo na huminske supstance, već i na druge uzorke prirodne organske materije.

U cilju da se unapredi razumevanje strukturnih i reaktivnih osobina sedimentnih organskih materija iz mangrovskih[84] bara, kao i da se proceni veza između ovakvih



Slika 22/IV *- Istraživanje domena heterogenosti korišćenjem ^{1}H—^{13}C 2D HETCOR sa ^{1}H spin difuzijom tokom t_m. (a) t_m = 10 μs, pokazuje signale samo direktno vezanih parova proton-C; b) t_m = 20 μs, (c) t_m = 100 μs, počinju da pokazuju značajnu spin difuziju između različitih funkcionalnih grupa; (d) t_m = 200 μs, (e) t_m = 500 μs, i (f) t_m = 5 ms,pokazuju izjednačenje magnetizacije obogaćeno za sve komponente, izuzev nepolarnih alifatičnih jedinjenja koji pokazuju pik u gornjem desnom uglu*

osobina i uticaja iz različitih izvora (morski i kopneni), *Zhang, et al. (2011b)* su izolovali huminske i fulvo kiseline iz dva sedimenta mangrovskih bara lociranih u lukama

[84] **Mangrove** su tip vegetacije koja se razvija na muljevitim terenima zaliva, laguna i ušća reka u tropskim oblastima, a koju karakterišu uglavnom zimzelene drvenaste biljke. U oblastima umerenog pojasa na ovim terenima se nalaze slane močvare.

Qinglan na ostrvu Hajnan (*Hainan*[85]) u Kini. Jedno mesto gde je uzorkovan sediment je šumska površina, a drugo je u podvodnom sedimentu ušća. Huminske i fulvo kiseline su okarakterisane i upoređene korišćenjem hemijskih i spektroskopskih metoda, uključujući elementarne analize, termogravimetrijsku analizu (*thermogravimetric analysis* - TGA), FTIR, ^{13}C NMR i potenciometrijske titracije. Rezultati pokazuju da je u fulvo kiselinama postojalo manje alifatičnih jedinjenja, ali i više aromatičnih jedinjenja i funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik. Huminske kiseline su sadržale više ugljovodinka sa dugim lancima i azotnih jedinjenja. Poređenje odnosa C/N i vrednosti δ^{13}C huminskih supstanci na obe lokacije ukazuje na veći morski i/ili mikrobiološki doprinos u podvodnom sedimentu ušća. Huminske supstance iz površinskog šumskog sedimenta imaju više kiselih funkcionalnih grupa nego one iz podvodnog sedimenta ušća. U odnosu na literaturu, više fenolnih grupa je postojalo u uzorcima sa oba mesta, što može biti posledica doprinosa autohtonih mangrovskih biljaka.

Esteves, et al. (2009) su izolovali huminske supstance iz okeana, vode estuara i sveže vode upotrebom dvokolonskog sistema XAD-8 i XAD-4 smola u serijama. Ekstrahovane fulvo kiseline i frakcije XAD-4 različitog porekla okarakterisane su upotrebom UV-VIS, molekulane fluorescencije, FTIR i NMR. Procedura izolacije je omogućila da se dobije potrebna količina uzorka za karakterizaciju, čak i u slučaju vode otvorenog okeana, koja ima veoma malu količinu rastvorenog organskog ugljenika. Huminske supstance iz otvorenog okeana pokazuju najmanji sadržaj hromofora i fluorofora, i pokazuju relativno veću fluorescenciju na nižim talasnim dužinama nego one iz sveže vode. FTIR i ^{13}C NMR spektri su istakli ideju da huminske supstance iz morskog okruženja imaju razgranatiju alifatičnu strukturu i manju aromatičnu strukturu nego one koje su pod visokim uticajem kopnenih izvora. Spektri, takođe, ukazuju da huminske supstance iz otvorenog okeana imaju veći sadržaj olefinskih ugljenika nego aromatičnih ili alkil-supstituisanih ugljenika.

Selberg, et al. (2011) su proučavali sezonske i prostorne promene u sadržaju i sastavu rastvorenog organskog ugljenika u vodi koji ističe iz močvare. Voda je uzorkovana iz reke Kuke, koja ističe iz močvare *Koigi Bog*, na teritotiji *Saaremaa* u Estoniji, i u poređenju sa uzorcima vode iz močvarnog jezera *Pitkjärv*, uzorci su analizirani redovno tokom osamnaest meseci. Izmerena je absorbancija uzoraka na 250, 254, 285, 364 i 436 nm na UV-Vis spektrofotometru, kao i vrednosti pH, elektroprovodljivosti i DOC. Da bi se definisala priroda rastvorenog organskog ugljenika, izračunate su vrednosti SUVA i odnosi absorpcija. Značajne promene u koncentraciji DOC su primećene u uzorcima vode iz reke Kuke tokom suvih dana, dok je sadržaj DOC bio mnogo postojaniji tokom preostalog vremena uzorkovanja. Analize vode iz jezera *Pitkjärv* pokazuju relativno visok sadržaj makromolekularnih organskih jedinjenja bogatih aromaticima ($SUVA_{254}$ = 4,58 L $mg^{-1}m^{-1}$), dok vodeni uzorci iz reke

[85] **Ostrvo Hajnan**, locirano u Južnom kineskom moru, odvojeno je od poluostrava Lejdžoj na severu plitkim i uzanim tesnacom Ćimgdžou (*Qiongzhou*). Provincija Hajnan je najveća specijalna ekonomska zona u Kini.

Kuke sadrže više homogenih materijala male molarne mase siromašnih aromaticima ($SUVA_{254}$ = 2,96 L $mg^{-1}m^{-1}$). Izračunate vrednosti $SUVA_{285}$ potvrđuju da organski ugljenik u rečnoj vodi, takođe, može poticati od raspadanja otpada korena. Vrednosti odnosa UVA_{250}/A_{365} za uzorke vode iz reke Kuke ukazuje na fulvo prirodu DOC kao što je potvrđeno vrednostima $SUVA_{254}$ i $SUVA_{285}$. Vrednosti A_{254}/A_{436} za reku su bile veće od 14 što ukazuje da organska materija u vodi iz jezera i reke sadrži puno UV absorbujućih funkcionalnih grupa.

Brigante, et al. (2009) su analizirali kinetiku raspada čestica čvrste huminske kiseline pod različitim uslovima. Brzina raspada na pH 4 i 5 je veoma spora, a da bi se postigla ravnoteža može biti potrebno nekoliko godina. Međutim, brzina je značajno porasla povećanjem pH, da bi se pri pH 11 kompletan raspad postigao za 30 min. Stepen raspada je, takođe, značajno povećan u prisustvu monokarboksilnih kiselina i anjonskih herbicida kao što je glifosat[86] i 2,4-D[87]. Nasuprot tome, brzina je smanjena u prisustvu neorganskih dvovalentnih katjona (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} i Ba^{2+}). Dvovalentni katjoni parakvata[88] imaju dvostruko ponašanje, preko smanjivanja brzine razgradnje HA na pH > 7, ali i uz smanjivanje brzine pri pH < 7. Pretpostavljanje jednostavnog modelovanja površinski kontrolisane kinetike raspada može reprodukovati prilično dobro dejstvo anjona i katjona. Čini se da različiti joni utiču na brzinu raspada HA modifikovanjem intermolekularnih sila između molekula HA koji se nalaze na površini čestica.

Galgani, et al. (2011) su proučavali uticaje fotodegradacije i procesa mešanja na optičke osobine rastvorene organske materije upotrebom distribucije absorpcije spektralnih nagiba i merenjem fluorescencije u dva jezera u Argentini. Ispitivanjem promenjivosti absorpcije spektralnog nagiba pomoću ultraviolentnih i talasnih dužina vidljivog dela spektra, bilo je moguće odrediti koji su intervali talasnih dužina najosetljiviji na dominantne procese razgradnje organske materije. Za fotodegradaciju DOM, rezultati su pokazali da je povećanje u absorpcionom spektru nagiba između

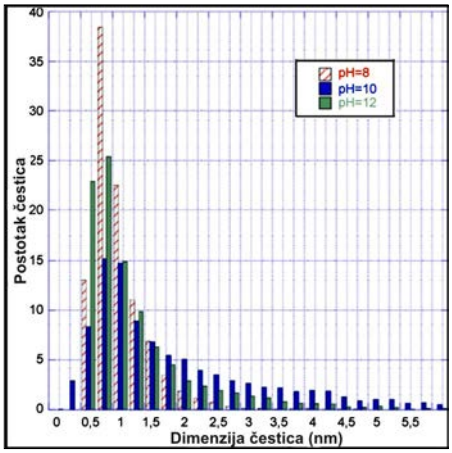
[86] **Glifosat** je ne selektivni izrazito sistemični-translokacijski organo fosforni herbicid za suzbijanje velikog broja jednogodišnjih travnih i širokolisnih korova te višegodišnjih korova s dubokim korenom, rizomima i gomoljima. Najčešće se koristi u formi izopropilamino soli. Primenjuje se na listove korova. Snažno se veže na koloide tla u tolikoj meri da više nije pristupačan biljkama. U tlu se razgradnja najvećim delom odvija uz pomoć mikroorganizama, a manjim, hemijskim putem hidrolizom, oksidacijom i fotodegradacijom.

[87] **2,4 – D,** derivat fenoksi karboksilne kiseline je selektivni translokacijski herbicid za suzbijanje nekih jednogodišnjih i višegodišnjih širokolisnih korova u žitaricama, kukuruzu, livadama i pašnjacima. U vreme tretiranja temperature vazduha trebaju biti iznad 5 ^{o}C. Aktivna supstanca izaziva poremećaj ravnoteže hormona odgovornih za izduživanje i deobu ćelije, sintezu proteina i disanje. U formi amino soli ovi herbicidi su vrlo rastvorljivi i predstavljaju opasnost ispiranjem u podzemne vode. Kao estri su manje rastvorljivi ali i postojaniji u okolini. Razgradnja herbicida se odvija mikrobiološkim putem.

[88] **Parakvat** ili gramokson je trgovačko ime za N,N′-dimetil-4,4′-bipiridinium dihlorid, jedan od najviše primenjivanih herbicida u svetu. Dejstvo parakvata je brzo i ne selektivno pri čemu kontaktno uništava zeleno tkivo biljaka. Toksičan je za ljude i životinje. Istraživanja pokazuju da je ovaj herbicid povezan sa razvojem Parkinsonove bolesti.

265 nm i 305 nm bilo veoma osetljivo na povećanu izloženost sunčevom ultravioletnom zračenju. Nađeno je da neznatno veći opseg talasnih dužina (265 nm - 340 nm) ima uticaja prilikom zajedničkog uticaja mešanja i fotodegradacionih procesa, u smislu rezidencijalnog vremena DOM, absorpcije DOM i kofecijenata difuznog slabljenja UV zraka. Takođe, pokazano je da je isti ovaj interval spektralnog nagiba (265 nm – 340 nm) u odličnoj korelaciji sa promenama u fluorescentoj emisiji/ekscitaciji na talasnim dužinama koje su obično povezane zemljišnim DOM, sličnih po strukturi huminima. Indentifikacija specifičnih intervala talasnih dužina, pre nego upotreba standardnih intervala talasnih dužina, poboljšava sposobnost da se u ispitivanim jezerima identifikuje dominantna rastvorena organska materija i glavni mehanizmi razgradnje organske materije fotodegradacijom.

Veličina i naboj huminskih supstanci su ključni parametri za procenu osobina njihovog transporta i njihovih potencijalnih sposobnosti kompleksiranja u zemljištu. *Roger, et al. (2010)* su pokazali visoku preciznost konduktometrije uz primenu teorije transporta jona, pri različitim pH, veličini i naboju referentnih huminskih i fulvo kiselina, referentoj prirodnoj organskoj materiji i poliakrilnim kiselinama. Dobijeni rezultati su upoređeni i potvrđeni sa dve samostalne tehnike, i to skenirajućom mikroskopijom atomske snage (*atomic force microscopy*) i dinamičnim rasejanjem svetlosti (*dynamic light scattering*). Bez obzira na njihovo geološko poreko, proučavane huminske kiseline imaju isti naboj i isti prečnik, od približno 2 nm. Histogrami na slici 23/IV predstavljaju frekvenciju merenih veličina na svakoj pH vrednosti. pH vrednost ima uticaj na efektivni naboj ovih prirodnih koloida, ali ne i na njihovu veličinu. Poliakrilna kiselina (5.100 g/mol) se može smatrati kao dobar analog ovih huminskih kiselina s obzirom na veličinu i naboj u rastvoru. U poređenju sa ovim koloidima, referentna fulvo kiselina i NOM su manje, sa prečnikom oko 1 - 1,5 nm i, takođe, imaju niži efektivni naboj. Migracija zagađivača niskih afiniteta prema vodi je regulisana interakcijom sa mobilnim nosačima kao što su huminski koloidi. Njihov uticaj je, međutim, nedovoljno opisan samim konstantama interakcije jer su nosači sami po sebi predmet čvrsto-tečne raspodele koja zavisi od geohemijskih parametara.

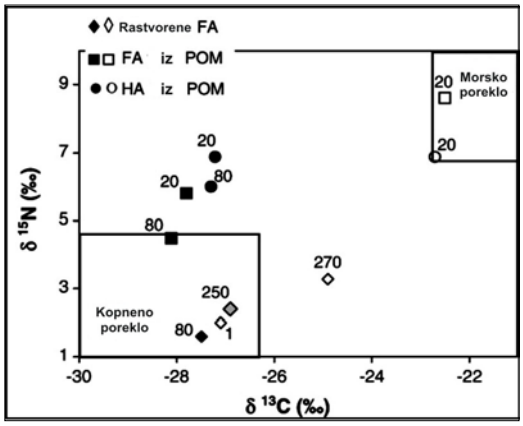


***Slika 23/IV** - Histogram veličina prečišćenih Aldrich huminskih kiselina pri različitim pH vrednostima*

Lippold and Lippmann-Pipke (2009) su istraživali ko-adsorpciju retkog zemnog elementa terbijuma (kao analoga trovalentnih aktinoida) i huminske kiseline na tri materijala od gline (ilit, montmorilonit, Opalinus glina) kao funkciju pH. Huminska kiselina označena terbijumom ^{160}Tb(III) i jodom ^{131}I je upotrebljena kao radioobeležavač, omogućavajući eksperimente pri vrlo niskim koncentracijama, tako što je imitirala uslove udaljenih oblasti gde se odlaže nuklearni otpad. Istražena je kompleksacija terbijuma humatima, pomoću tehnika razmene anjona i katjona,

takođe, razmatrajući kompetitivne efekte metala koji su izluženi iz glinenih materijala. Rezultati su pokazali da je desorpcija metala iz glinenih barijera, nastalih kao posledica acidifikacionih procesa, generalno sprečena u prisustvu huminske materije. Za sve glinene materijale u studiji, utvrđeno je da je adsorpcija Tb povećana u neutralnim i kiselim sistemima sa huminskom kiselinom, što je objašnjeno dodatnom adsorpcijom huminski vezanog Tb. Testiran je najčešće upotrebljavan složeni pristup (linearni aditivni model) zbog njegove podobnosti za čvrsto-tečnu distribuciju Tb u trokomponentnim sistemima (Tb/huminska kiselina/glina) na osnovu podataka utvrđenih za binarne podsisteme. Model može kvalitativno objasniti uticaj huminske kiseline kao funkcije pH, ali je neuspešan u reprodukovanju kvanitativnih podataka eksperimenta. Izgleda da se elementarni procesi kao što su adsorpcija metala, kompleksiranje metal-humat i adsorpcija huminske kiseline ne mogu razmatrati kao nezavisni jedan od drugog.

Tremblay and Gagne (2009) su prikupljali i ekstrahovali pomoću protokola frakcionacije huminske supstance (HS) rastvorene organske materije i njihove čestice sa različitih mesta i dubina u estuarskom sistemu Sen Loren (*St. Lawrence* [89]) u Kanadi. Procenjeno je poreklo, sastav i interakcije organske materije kao HS, pomoću klasifikovanja karakteristika, elementarnog i izotopskog sastava, i infracrvenom difuznom spektroskopijom stepena refleksije (*infrared diffuse reflectance spectroscopy* - DRIFTS). HS čini preko 50% rastvorene organske materije u površinskoj vodi fjorda Sagenej (*Saguenay*), ali ovaj procenat je smanjen na 9 - 19% u nižem estauru Sen Loren (*St. Lawrence Lower Estuary* - SLLE). Fulvo kiseline su bile dominantna komponenta (68 - 92%) rastvorene HS, naročito u vodama visokog saliniteta koje imaju veoma malo huminske kiseline. Nađeno je da rastvoreni organski ugljenik (0,8 - 7,0 mg/L) i koncentracije rastvorene HS stalno opadaju nizvodno i prilikom povećenja dubine. Izotopski i elementalni podaci ukazuju da su rastvorene HS bile uglavnom zemljišnog porekla, čak i u dubokim vodama SLLE. HS predstavljaju 62 - 100% ukupnih čestica organske materije (*particulate organic matter* - POM) prikupljenih iz sedimenata. Humin, POM povezan sa mineralnim



Slika 24/IV *- Stabilan izotopski sastav azota ($\delta^{15}N$) prema stabilnom izotopskom sastavu ugljenika ($\delta^{13}C$) rastvorenih i čestičnih HS sa lokacije SAG-05 (crni simboli), SAG-30 (sivi simboli) i lokacije Lulu (otvoreni simboli). Brojevi blizu tačaka se odnose na dubine uzorkovanja u metrima*

[89] Ušće reke **Loren** je jedno od najvećih svetskih ušća, dugačko oko 800 km. Kroz ušće se isprazni oko 12 miliona litara vode u sekundi.

matriksom, bio je dominantna frakcija HS praćen huminskim kiselinama i fulvo kiselinama. POM i njegove HS u fjordu bili su najvećim delom zemljišnog porekla, a uglavnom morskog porekla u SLLE. Stabilan izotopski sastav ugljenika i azota potvrđuje morsko poreklo čestičnih HS na lokaciji Lulu (slika 24/IV). Za razliku od rastvorenih organskih materija, izgleda da je veliki deo POM-a u vodenoj koloni mineralizovan, čak i na relativno plitkim lokacijama dubine < 200 m, dobijajući velike inpute poreklom iz zemljišta. Na uzvodnom delu SLLE, procenjeno je da se 290 μmolC/cm^2 god, izgubilo tokom potapanja i nedugo nakon taloženja, odgovarajući na potrebe za kiseonikom koje su veće od 360 μmolO_2/cm^2 god, kao pretpostavljene aerobne respiracije. Distribucioni profili ukazuju na brzo otklanjanje čestica HS tokom potapanja (16 - 29%) i na kontaktnoj površini voda-sediment (do 70% ukupnog otklanjanja). Ovi gubici su bili naročito važni za molekule koji sadrže azot, alifatične komponente i morske nehuminske POM. Uprkos tome, humin je bio najstabilnija frakcija. Interakcije između POM-a i mineralnog matriksa su očigledno potpomognute prisustvom karboksilnih grupa. Razlike u sastavu rastvorenih HS i čestica HS mogu objasniti njihove različite reaktivnosti. U poređenju sa POM-om rastvorene HS su bile siromašne azotom, više oksidovane i siromašne u alifatičnim strukturama. Alifatični sadržaj u rastvorenim i suspendovanim HS je bio veći u morskim uzorcima i smanjen tokom dijageneze. Udeo -CH_3 u odnosu na =CH_2 grupe bio je iznenađujuće visok u rastvorenim fulvo kiselinama, važnoj frakciji DOM. DRIFTS je bio posebno važan u obezbeđivanju informacija o HS strukturama i transformaciji.

Birdwell and Valsaraj (2010) su okarakterisali rastvorenu organsku materiju prisutnu u uzorcima vode prikupljenih u severoistočnom delu države Luizijane u SAD-u i u centralnoj istočnoj Kini, upotrebom eksitacione emisione spektroskopije fluorescencija matriksa (*excitation–emission matrix fluorescence spectroscopy*). Cilj studije je bio da se prikaže iskorišćenost fluorescencije za dobijanje informacija o velikim frakcijama organskog ugljenika u vodama iz magle (tipično > 40% po težini) koja se suprotstavlja karakterizaciji u smislu specifičnih hemijskih jedinjenja bez poteškoća svojstvenih za dobijanje dovoljne zapremine vode iz magle da bi se izolovao DOM za procenu upotrebom spektroskopije i hemijskih analiza. Na osnovu nalaza prethodnih istraživanja, koristeći druge metode karakterizacije, pretpostavljeno je da će neindetifikovane huminske supstance imati karakteristične maksimume povezane sa huminskim supstancama i fluorescentnim amino kiselinama. Huminske i slične proteinima fluorofore[90] proučavane su u spektru vode iz magle, pri čemu su fluorescencijom izvedeni indeksi za vodu iz magle imali slične vrednosti onima za zemljište i vodama pora iz sedimenata. Značajniji biološki karakter je zapažen u uzorcima sa većim koncentracijama organskog ugljenika. Vode iz magle su pokazale da sadrže mešavinu fluorescentnog organskog materijala nastalog razgradnjom mikrobiološkog porekla u zemljištu, od kojih se očekivalo da se dobijaju iz niza

[90] **Fluorofore** (ili fluorohrome, slično hromoforama) su fluorescentna hemijska jedinjenja koja reemituju svetlost usled svetlosne eksitacije. Fluorofore tipično sadrže nekoliko sjedinjenih aromatičnih frupa, ili planarne, odnosno ciklične molekule sa nekoliko π veza.

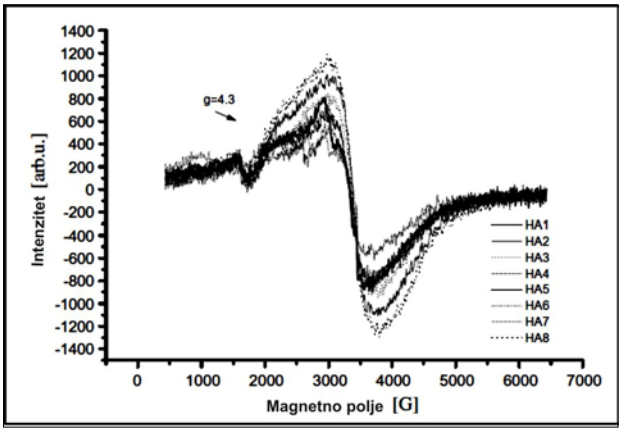
različitih izvora, kao što su čestice zemljišta i prašine, biogene emisije i organske supstance generisane atmosferskim procesima. Rezultati fluorescencije ukazuju da se toliko neidentifikovanog organskog ugljenika prisutnog u vodi iz magle može predstaviti supstancama sličnim huminima i biološki dobijenim supstancama sličnim onim prisutnim u drugim vodenim sistemima, mada treba napomenuti da fluorescentni spektar koji predstavlja DOM dobijen iz atmosferskih procesa organskih aerosola može doprineti ili biti maskiran fluoroforama nalik huminima.

Yang, et al. (2012) su ispitali značaj prirodnih organskih materija na transport bakterija u kompaktnom poroznom medijumu (kvarcni pesak) u rastvorima NaCl i $CaCl_2$/NaCl pri pH 6,0. Tri reprezentativna tipa ćelija sa EPS[91], i to *Rhodococcus sp.* QL2 (gram-pozitivne, nepokretne), *Escherischia coli* BL21 (gram-negativne, nepokretne), i *E. Coli* C3000 (gram-negativne, pokretne), iskorišćeni su da se sistematski odredi uticaj NOM, odnosno huminske kiseline reke *Suwannee* (*Suwannee River*[92] *humic acid* - SRHA) na ponašanje ćelijskog transporta. Da bi se ispitao značaj SRHA u transportu bakterija bez EPS na ćelijskoj površini, izvođeni su eksperimenti za tretirane ćelije sa otklanjanjem EPS sa ćelijske površine. Probojni plato za sve ispitane bakterije u prisustvu SRHA (1 mg/L) u rastvorima su bili viši nego oni gde je odsutna SRHA pod svim ispitivanim uslovima, što ukazuje da prisustvo SRHA u rastvorima poboljšava ćelijski transport bez obzira na tipove ćelija (gram-negativne ili gram-pozitivne), pokretljivost (nepokretne ili pokretne), prisustvo ili odsustvo EPS na površini ćelije, i hemiju rastvora (jonska sila i jonska valenca). Zeta potencijal za bakterije i kvarcni pesak u prisustvu SRHA su bili slični onima bez prisustva SRHA u rastvoru, što ukazuje da SRHA ne utiče na površinsko naelektrisanje bakterija ili peska, i tako poboljšani ćelijski transport od strane SRHA verovatno nije dobijen alteracijom naelektrisanja površine ili ćelije ili kvarcnog peska. Preravnotežni eksperimenti uz korišćenje SRHA su pokazali da mesto kompeticije dela SRHA i ograničeno taloženja suspendovane SRHA doprinosi smanjenju ćelijskog taloženja primećenog, u prisustvu SRHA u suspenziji bakterija.

[91] Biofilm je površinski agregat mikroorganizama u kojem se ćelije lepe jedna na drugu. Slepljene ćelije su najčešće ubačene u sopstvenu matricu od vanćelijske polimerne supstance–extracellular polymeric substance (**EPS**). Biofilm EPS, koji se često naziva sluz (pri čemu svaka sluz nije biofilm) je polimerni kongloamerat koji se uopšteno sastoji od vanćelijske DNK, proteina i polisaharida.

[92] Reka ***Suwannee*** je najveća reka u južnom delu Džordžije i severnoj Floridi u SAD-u. Ova reka teče sporo kroz duboko korito okruženo močvarama i vlažnim tlom. Dužina toka reke je oko 396 km.

Akumulacija *Goczalkowice*[93] je najveći vodeni rezervoar u južnom delu Poljske. *Polak, et al. (2011)* su prikupili sedimente dna sa osam različitih lokacija rezervoara u različitim godišnjim dobima. Primenjena je spektroskopija elektronske paramagnetične rezonance (*electron paramagnetic resonance* - EPR) da bi se u uzorcima kvantitativno i kvalitativno analiziralo prisustvo huminskih kiselina. EPR spektar ekstrahovanih HA je sadržao široke linije od paramagnetnih metalnih jona i uske linije od slobodnih radikala. Vrednosti koncentracija slobodnih radikala dobijene za HA su iznosile do 1,14 - 13,6 x 10^{16} spin/g, zavisno od godišnjeg doba i mesta uzimanja uzorka. Vrednosti faktora *g*[94] dobijene za HA su bile u opsegu 2,0027 - 2,0035. EPR studije pokazuju kako HA ekstrahovane iz sedimenata dna prikupljenih na različitim tačkama rezervoara *Goczalkowice* pokazuju slične fizičko-hemijske osobine. Na EPR spektrima HA ekstrahovanih sa osam lokacija rezervoara *Goczalkowice*, uočene su jasne linije paramagnetičnih metalnih jona Fe^{3+}, Mn^{2+} i Cu^{2+} (slika 25/IV). Rezonanca pri g = 4,2 – 4,3 se pripisuje visokom spinu Fe^{3+} jona, posebno onima povezanim huminskim materijama u kompleksima. Takođe, posmatrano je kako dubina rezervoara utiče na sadržaj funkcionalnih grupa kiseonika, kao i na koncentracije slobodnih radikala u HA. Identifikacija funkcionalnih grupa je izvedena putem IR. UV/VIS spektroskopija je upotrebljena da se proceni starost HA.



Slika 25/IV *- EPR spektri HA ekstrahovanih iz sedimenta sakupljenog na osam lokacija rezervoara Goczałkowice, HA1-HA8; arb.u.-relativna jedinica mere*

Elektrosprej jonizacija (*electrospray ionization* - ESI) kombinovana FTICR-MS-om pokazala se kao veoma značajan način za analizu fulvo i huminskih kiselina i prirodne organske materije na molekularnom nivou. Upotrebom ove tehnike hiljade jona mogu se odvojiti jedni od drugih i njihov odnos m/z se može odrediti takvom tačnošću da dozvoljava izračunavanje molekularne formule. Primenom ove tehnike imaju velike koristi organska biogeohemija, hemija vode, i hemija atmosfere. *Reemtsma (2009)* je razmatrao metodičke aspekte primene FTICR-MS na NOM izolovanu iz površinske vode, podzemne vode, morske vode, i zemljišta kao i sekundarnih organskih aerosola u atmosferi. Diskutovano je obogaćivanje NOM-a i njihova hromatografska separacija,

[93] Akumulacija ***Goczałkowice*** (poljski *Jezioro Goczałkowickie*) je veštački rezervoar vode nastao 1956. godine pomoću brane na reci Vistula, najduže (1.047 km) i najznačajnije poljske reke. Površina akumulacije je 32 km^2, a njen kapacitet 168 miliona m^3 vode.

[94] ***g*-faktor** je bezdimenzionalna veličina unutrašnjeg magnetnog momenta elektrona i njegova vrednost za slobodni elektron iznosi 2,0023.

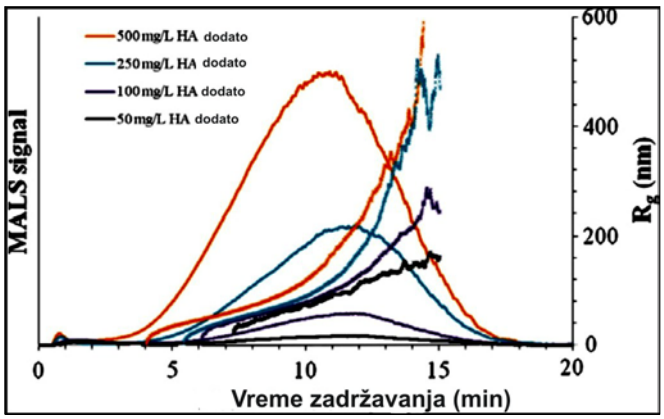
kao i mogući uticaji jonizacionih procesa na izgled masenih spektara. Ovi koraci analitičkih procesa zahtevaju više sistematskih istraživanja. Osnovna mana je, ipak, nedostatak dobro definisanih pojedinačnih referentnih jedinjenja NOM-a ili fulvo kiselina. Ocenjeni su pristupi izračunavanja molekularne formule iz podataka masene spektrometrije i sažeti su dostupni metodi grafičke prezentacije. Takođe, elaborirana su nerešena pitanja koja ograničavaju kvalitet podataka dobijenih iz FTICR-MS analize NOM-a. Zaključeno je da je potreban razvoj u obogaćivanju NOM-a i hromatografskoj separaciji i da se moraju poboljšati načini za analizu, upoređivanje i vizuelizaciju podataka kako bi se dobio maksimom od FTICR-MS u analizi NOM-a.

Rodrigues, et al. (2010) su izložili niz biofilmova dinamičnim uslovima brzine protoka i dostupnosti organskog ugljenika. Cilj ove studije je bio da se ispita reakcija biofilmova, formiranih sa i bez huminskih supstanci, na povećanje brzine protoka (0,04 – 0,10 m/s) i koncentraciju HS (9,7 ± 1,0 do 19,8 ± 0,4 mgC/L). Najveća količina biofilma, izmerena kao isparljiva suspendovana materija i ukupna brojiva ćelija, nađena je pri brzini protoka od 0,10 m/s bez HS. Sastav bakterijske zajednice biofilma sa HS je okarakterisan sekvencama koje su veoma slične (97%) sa rodom *Dokdonella* i rodovima *Comamonas*, *Cupriavidus* i *Ralstonia*. Sekvence dobijene iz biofilma bez HS imaju velike sličnosti (97%) sa rodom *Sphigomonas* i rodom *Nitrosospira*. Eksperimentalni rezultati ukazuju da prisustvo HS pod različitim uslovima i brzinama protoka ne povećavaju značajno gustinu ćelija biofilmova, ali utiču na mikrobiološki sastav.

De la Rosa, et al. (2011a) su proučavali osobine molekularne strukture frakcija huminske kiseline izolovanih najnovijihih sedimenata iz estaura i kontinentalne platforme duž primorja Uelva (*Huelva*), na jugozapadnom delu Pirinejskog poluostrva, upotrebom komplemetarnih analitičkih metoda. Istraživanje je uključilo elementalne analize, čvrsto stanje, ^{13}C CP-MAS NMR, Py-GC-MS i stabilan izotopski sastav C i N (δ^{13}C, δ^{15}N). Rezultati ukazuju na prisustvo biljnih materijala koji doprinose ukupnom sadržaju HA_s, čak i onima daleko od priobalja. Doprinos lignoceluloznog materijala je uočenen iz signala ^{13}C NMR na 152 mg/g (O-aril C), 55 mg/g (methoksil C) i 33 mg/g (alkil lanac) što je potvrđeno prisustvom struktura derivata lignina (metoksi fenoli) u piroliznim hromatogramima. Ipak su HA_s iz najzapadnijeg dela kontinentalne platforme imale najmanju količinu aromata uz mnoštvo C-alkila (^{13}C NMR spektroskopija). Ovi podaci, kombinovani niskim C/N i visokim H/C vrednostima, relativnim obogaćenjem u δ^{13}C i prisustvo očiglednih serija N-alkil nitrita i amida, zajedno sa homolozima n-alkana/alkena u pirolizatima, ukazuje na bitan autohtoni doprinos mora ovoj sedimentirajućoj organskoj materiji. Nasuprot tome, HA_s iz sedimenata prikupljenih iz ušća reke Tinto-Odiel[95] i oblasti estuara *Guadiana* pokazuju veliki unos organske materije zemljišnog porekla. Dobijeni podaci podržavaju ideju da

[95] **Odiel** je reka atlantskog basena u provinciji Uelva, u Andaluziji,južnoj Španiji. Izvire na planini *Sierra de Aracena* na nadmorskoj visini od 660 m. Kod mesta Punta del Sebo, Odiel se spaja sa rekom **Tinto**, čineći zajedničko ušće Uelva, površine od 990 km^2.

HA_s sadrže značajne informacije o poreklu alifatičnih i aromatičnih biomolekula koji doprinose nataloženoj organskoj materiji.



Slika 26/IV *- Fraktogrami i odgovarajući radijusi okretanja (na desnoj apscisi) dobijeni korišćenjem A4F-MALS za SWCNTs rasute sa različitim koncentracijama HA*

Gigault, et al. (2012) su ispitivali uticaj huminskih kiselina na ponašanje i osobine ugljeničnih nanocevi (*carbon nanotubes* - CNT) u vodenom medijumu. Ovaj uticaj je prikazan mešanjem CNT praha i HA_s u vodenom rastvoru, u različitim koncentracijama. Vodena sredina koja sadrži HA_s i CNT je veličinski okarakterisana separacionom metodom asimetričnog protočnog razdvajanja polja toka (*asymmetrical flow field - flow fractionation*) u kombinaciji sa višeugaonim rasipanjem svetlosti (*multi-angle light scattering - MALS)*. Zajednički rezultati dobijeni ispitivanim metodama su dali informacije koje se odnose na raspodelu veličine jednozidnih (*single walled*) i višezidnih (*multi walled*) CNT_s (SWCNT i MWCNT) i HA_s pod različitim fizičko-hemijskim uslovima koji se mogu odigrati u vodi iz okruženja. HA_s mogu dispergovati pojedinačne CNT_s u vodenoj sredini. Međutim, razlika u fizičkoj strukturi između $SWCNT_s$ i $MWCNT_s$ vodi značajnim razlikama u količini HA koja se može adsorbovati na površinu nanocevi i u stabilnosti kompleksa CNT/HA. U poređenju sa $MWCNT_s$, $SWCNT_s$ suspednovane u huminskim kiselinama su manje pod uticajem promena jonske sile u pogledu stabilnosti i količine suspendovanih materija. Slika 26/IV prikazuje fraktograme SWCNTs pokazujući rasturanje sa različitim koncentracijama HA. Prikazana su odstupanja u radijusu okretanja u skladu sa retencionim vremenom. MALS signal za SWCNT/HA raste porastom koncentracije HA.

Borisover, et al. (2011) su pokazali da prirodna organska materija u zemljištima i sedimentima snažno utiče na distribuciju organskih jedinjenja u životnom okruženju. Voda povezana NOM-om može imati značajan uticaj na interakciju između NOM-a i organskih jedinjenja. Ciljevi ovog istraživanja su bili:

1) Da se odredi uticaj hidracije modela NOM sorbenta na interakcije sa izabranim organskim jedinjenjem, karbamazepin (*carbamazepine* - CBZ); i

2) Da se proceni uticaj strukture organskog jedinjenja na kooperativno učešće vodenih molekula u interakcijama između organskog sorbenta i NOM-a na osnovu poređenja sa literaturnim podacima.

CBZ je jedan od najčešćih zagađivača vode poreklom od farmaceutskih preparata i proizvoda lične higijene. Tokom istraživanja je upoređena sorpcija CBZ na tresetu

Pahokee[96] iz vodene sredine i iz n-heksadekana, korišćenjem nomalizovanih koncentracija rastvora. Interakcije CBZ-NOM su poboljšane za dva reda veličina kada je NOM postala potpuno hidratisana. Ovo poboljšanje je povezano sposobnošću CBZ da se podvrgne jakim, specifičnim interakcijama NOM-om što je otkriveno upoređivanjem transfera CBZ i drugog modela sorbata, fenantrena, iz rastvora u n-heksadeksanu u hidratisani NOM sorbent. Uticaj poboljšanog efekta hidratacije NOM-a na interakcije CBZ-NOM, takođe, posmatrano je kada je ispitivana sorpcija CBZ na delimično hidratisan NOM. U poređenju sa manjim organskim sorbatom kao što je fenol, CBZ ima potrebe za više NOM-povezane vode u cilju da pokaže jačanje interakcija sa NOM-om. Dakle, za prodiranje većih sorbatnih molekula u unutrašnjost NOM-a, potreban je veći broj vodenih molekula da nadoknadi lokalni raspad NOM-a koji ukazuje na veću meru kooperacije uključenih vodenih molekula u interakciji CBZ-NOM.

Ou, et al. (2009) su proučavali efekat huminskih kiselina i kompleksa Fe(III)-HA na fotodegradaciju atrazina, jednog od najšire upotrebljavanih herbicida. Pokazano je da je fotoliza atrazina odigrana putem kinetike reakcije prvog reda i da je fotodegradacija atrazina inhibirana prisustvom HA, dok je brzina fotodegradacije atrazina povećana u rastvorima koji sadrže Fe(III) pored HA. Interakcije Fe(III) i HA su definisane instrumentalnim analitičkim metodama skenirajuće elektronske mikroskopije (*scanning electron microscopy* - SEM), energo-disperzivna spektroskopija X-zraka (*energy-dispersive X-ray spectroscopy* - EDX), UV-Vis i FTIR, čiji su rezultati pokazali da je kompleks Fe(III)-HA formiran ligandnom razmenom između kiseoničnih grupa HA i Fe(III). Upotrebom fluorescentne spektrometrije konstante stabilnosti (Kc) i frakcija fluorofora dostupnih za kompleksiranje (*f*) dobijena je kao log Kc = 4,28 i f = 74%. Foto formirano Fe(II) prenosom naelektrisanja sa liganda do metalnog jona (*ligand-to-metal charge-transfer*) u okviru kompleksa Fe(III)-HA, bilo je najvažniji faktor koji određuje fotolizu atrazina, jer je Fe(II) reaktant za generisanje hidroksilnih radikala. Na taj način, odnos fotodegradacije atrazina u prirodno osunčanim vodama zavisi kako od količine prisutnog gvožđa, tako i od interakcije između HA i gvožđa.

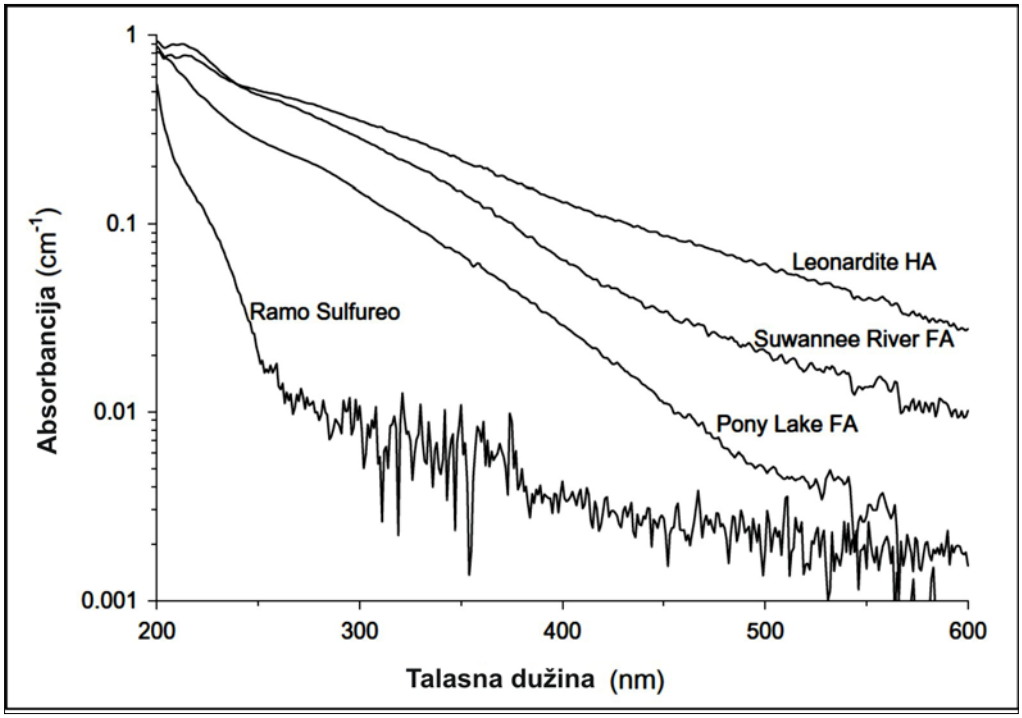
Janot, et al. (2012) su proučavali adsorpciju prečišćene huminske kiseline proizvođača Aldrih (*purified Aldrich humic acid* - PAHA) na α-Al_2O_3 u laboratorijskim neprotočnim eksperimentima pri različitim pH, jonskim silama i određenim odnosima R (mg PAHA na m^2 mineralne površine). Nakon dovođenja u ravnotežu, uzorci su centrifugovani i izmerena je koncentracija PAHA u supernatantima. Količina adsorbovanog PAHA po m^2 mineralne površine se smanjuje porastom pH. Pri konstantnim vrednostima pH, količina adsorbovanog PAHA raste sa početnim koncentracijama PAHA dok se ne postigne konstantna vrednost koja je zavisna od pH. UV/vidljivi specifični parametri kao što je $SUVA_{254}$, odnos vrednosti absorbancije E_2/E_3 i širina elektron-transfer absorpcionog opsega $\Delta_{ET,}$ izračunati su za supernant frakcije PAHA iz adsorpcionih

[96] ***Pahokee*** treset je tipično poljoprivredno tresetno zemljište subtropskog močvarnog područja Everglejds (*Everglades*) na Floridi, u SAD-u. Ovaj treset se sastoji od slabo dreniranog tla koje se nalazi 0,9 – 1,3 m iznad krečnjaka i nastao je od organskih depozita slatkovodnih močvara.

eksperimenata na pH 6,8 kako bi se dobio uvid u razvijanje karakteristika PAHA sa promenom određenog odnosa merenih ulaznih i izlaznih parametara. Nisu primećene promene za $R \gtrsim 20\ \mathrm{mg_{PAHA}/g_{\alpha-Al_2O_3}}$ u odnosu na originalno jedinjenje, pri čemu se ispod ovog odnosa, aromatičnost smanjuje sa početnom koncentracijom PAHA. Merenja sadržaja organskog ugljenika u ovim supernatantima, takođe, pokazuje preferencijalnu adsorpciju više aromatičnih i većih frakcija. Urađene su spektrofotometrijske titracije da bi se procenile promene reaktivnosti supernanata iz adsorpcionih eksperimenata rađenih na pH ~6,8 i sa različitim koncentracijama PAHA. Obrađene su promene UV/vidljivih spektara na različitim pH vrednostima da bi se dobile titracione krive koje su predstavljene kontinualnim modelom distribucije *NICA-Donnan (Milne, et al. 2001)*. Parametri protonacije ne sorbovanih frakcija PAHA su upoređeni sa onim dobijem za PAHA pre kontakta sa oksidom. Količina tipova lokacija niskog afiniteta prema protonima i vrednost njihovog prosečnog afiniteta konstantno opadaju posle adsorpcije. Od koncentracije PAHA u supernatantima i izračunavanja masenog bilansa, po prvi put su eksperimentalno predložene *titracione krive* za adsorbovane frakcije.

Hur and Kim (2009) su poredili heterogenost u masi huminskih supstanci dva sedimenta HS iz različitih izvora (potok i jezero) upotrebom odabranih operacionih deskriptora za ultrafiltracione frakcije. Istraživani operacioni deskriptori su obuhvatali specifičnu UV apsorbancu, odnos C/N, odnos huminska/fulvo nalik fluorescencija (*humic-like/fulvic-like fluorescence* - HLF/FLF), humifikacioni indeks (HIX), molarnu masu i organski ugljenik normalizovan kao piren K_{oc}. UF frakcije pokazuju linearni ili log-linearni pravac u odnosu na MW za većinu operacionih deskriptora. Dva sedimenta HS pokazali su slične spektre u ekscitacionom fluorescentno-emisionom matriksu. Trendovi među nekim operacionim deskriptorima UF frakcija na jednom izvoru HS nisu bili isti kao oni dobijeni iz drugog izvora HS. Za odnos C/N, HLF/FLF, i piren vezujuću reaktivnost, UF frakcije iz potočnih sedimenata HS su imale veće vrednosti nego UF frakcije sedimenata jezera. Za SUVA i HIX, međutim, jedina veza je uočena sa MW bez obzira na izvore HS, što znači da su SUVA i HIX u boljoj korelaciji sa MW sedimentnog HS nego sa hemijskom prirodom i/ili izvorom. Zajednička snažna korelacija između HLF/FLF i pirenskih K_{oc} je, takođe, posmatrana za UF frakcije za dva HS, sugerišući da HLF/FLF može poslužiti kao dobar deskriptor da se predvidi stepen vezivanja pirena nezavisno od izvora sedimenta.

Birdwell and Engel (2010) su određivali hromoformnu rastvorenu organsku materiju pomoću fluorescencije i spektara absorbancije u vodama iz sulfidnih pećina i termalnih i netermalnih površinskih izvora. Mnoge ispitivane lokacije imaju ograničeno alohtono snabdevanje organskom materijom i sadrže ekosisteme koji su zavisni od hemolitoautotrofnih mikrobioloških zajednica. Organska materija ekstrahovana vodom iz mikrobioloških kolonija je imala postojan fluorescentni spektar u odnosu na fluorescentne amino kiseline. Na osnovu indeksa izvedenih iz fluorescencije i absorbcionih spektralnih karakteristika, najverovatnije da pećinski i izvorski CDOM potiču od mikrobiološki dobijenog materijala, pri čemu je stepen humifikacije OM bio nizak. Mali deo CDOM je predstavljen zemljišnim huminskim fluorescentnim obeležjima, koja su tipično primećena u površinskim vodama, kao i



Slika 27/IV *- UV-Vis absorpcioni spektri porede zemljišne (Suwannee River FA i Leonardite HA) i mikrobiološkog porekla (Pony Lake FA) huminske supstance sa reprezentativnim uzorkom vode iz pećinskog sistema Frasassi (Ramo Sulfureo)*

zemljištu i vodama pora sedimenata. Poređenje pećinskih i izvorskih voda sa širokim spektrom huminskih supstanci i OM iz drugih sredina je pokazalo kontinuitet spektralnih osobina ograničenih poreklom i stepenom humifikacije. Slika 27/IV sadrži set referentnih UV-Vis absorpcionih spektara za različite huminske standarde, kao i spektar dobijen za uzorak iz pećinskog sistema *Frasassi*, u Italiji (*Ramo Surfureo*).

Lu, et al. (2009) su izolovali rastvorenu prirodnu organsku materiju iz filtrirane rečne vode i razdvojili u šest različitih frakcija. Određeni su trihalometani i halosirćetne

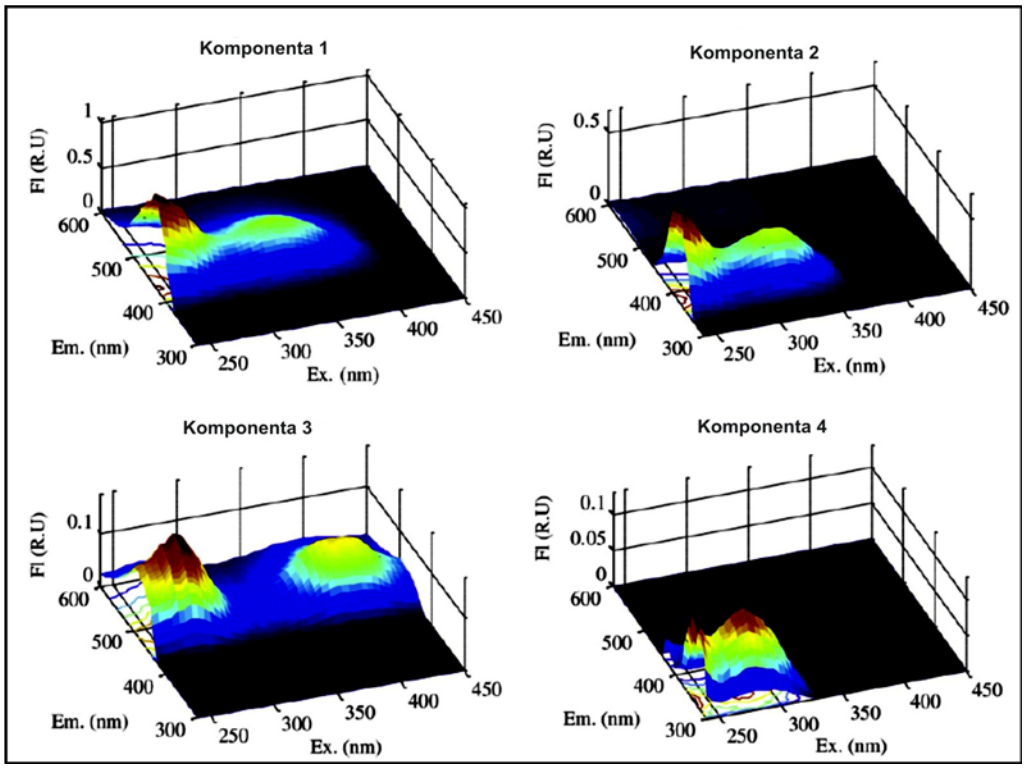
kiseline (HAA) nastale iz ovih izolovanih frakcija DOM-a tokom hlorinacije i hloraminacije. Rezultati pokazuju da su hidrofobna kiselina, hidrofilna kiselina, hidrofilna baza i hidrofobni neutral glavni prekusori nastanka THM i HAA. Postoje dobre korelacije između vrednosti specifične ultravioletne absorbance na 254 nm pojedinih frakcija DOM-a i njihovog potencijala stvaranja dezinfekcionih nuzproizvoda, što ukazuje da su aromatične molekularne strukture odgovorne za potencijal formiranja nuzproizvoda, kako za hidrofobne, tako i za hidrofilne frakcije DOM-a. Hloraminacijom frakcija DOM dobija se mnogo manje THM i HAA nego hlorinacijom. Za hidrofobnu kiselinu kao dominantnu frakciju DOM u vodi, prinosi THM i HAA rastu značajnije pri hlorinaciji nego kod hloraminacije povećanjem dezinfekcione doze, kontaktnog vremena i sadržaja rastvorenog organskog ugljenika.

Raspadanje organske materije u poplavljenim močvarnim zemljištima zahteva brojne međuzavisne mikrobiološke procese koji finalno generišu CO_2 i CH_4. Uglavnom kao posledica anaerobne razgradnje, močvarna zemljišta skladište značajne globalne količine organskog ugljenika i trenutno su značajan izvor CH_4 za atmosferu. Imajući u vidu značaj močvara u globalnom kruženju ugljenika, važno je razumeti kontrolu anaerobne razgradnje u cilju da se predvidi veza između močvarnih zemljišta i globalne klimatske promene. Jedna zbunjujuća činjenica je primećena u mnogim močvarnim zemljištima, a to je visok procenat CO_2 kao posledica anaerobne razgradnje koji ne može biti objašnjen ni jednim merljivim načinom mikrobiološke respiracije. Nedavne studije su postavile hipotezu da huminske supstance, posebno čvrste huminske supstance u močvarnom zemljištu, mogu podržati mikrobiološku respiraciju igrajući ulogu organskih elektron akceptora. Huminske supstance mogu biti objašnjenje za veće izmerene vrednosti CO_2 tokom razgradnje u močvarnim zemljištima. *Keller, et al. (2009)* su prikazali da se huminske kiseline izolovane iz raznih močvarnih zemljišta ponašaju i kao elektron donori i kao elektron akceptori, kao i da menjaju odnos CO_2:CH_4 proizvedenih tokom anaerobnih laboratorijskih inkubacija. Dobijeni rezultati ukazuju na to da huminske supstance iz zemljišta mogu igrati važnu, i trenutno neistraženu, ulogu u anaerobnim razgradnjama u močvarnim zemljištima.
Tsuda, et al. (2010) su definisali karakteristike vodenih fulvo kiselina iz deset čistih voda u Japanu oko umerene zone, pomoću nekoliko analitičkih tehnika, kao što su ekskluziona hromatografija pod visokim pritiskom (high pressure size exclusion chromatography - HPSEC), elementarne analize, tečna ^{13}C NMR spektroskopija, izotopske analize ($\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$) i uporedili sa standardima, uključujući FA iz braon voda (*Suwanee*, *Pony*, Nordijske FA) Internacionalnog društva za huminske supstance (*International Humic Substances Society* - IHSS). Generalno su FA čistih voda bile različite po hemijskim osobinama od FA braon voda. Prosečne molarne mase FA čistih voda su bile slične jedne drugima, dok su njihov elementarni sastav i raspodela vrsta ugljenika bili različiti. Sve FA čistih voda imaju visok procenat alkil ugljenika, što se može pripisati mikrobiološkoj aktivnosti. $\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$ vrednosti FA_s pokazuju da bi trebao postojati veliki jaz između porekla i hemijske strukture FA čiste vode. Opisani rezultati hemijskih strukturalnih analiza nisu uvek povezani sa onima iz izotopskih analiza ($\delta^{13}C$ i $\delta^{15}N$). Primenjene su multivarijantne statističke analize, kao što su

klaster i analiza glavne komponente da bi se otkrile razlike i sličnosti sa što više objektivnosti. FA_s su klasifikovane u dve grupe čistih voda i jednu grupu braon voda. Za grupisanje su važni sadržaji Aril-C i O-Alkil-C. U studiji je pretpostavljeno da grupisanje može da zavisi od razlika mikrobiološke aktivnosti u vodi izazvanih razlikama u rezidencijalnom vremenu vode.

De la Rosa, et al. (2011b) su u najnovijim sedimentima sa različitih lokacija primorja Uelva u Španiji, i u njihovim frakcijama huminske kiseline, određivali koncentracije Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, As, Mn i Co pomoću induktivno kuplovane plazme i masene spektrometrije (*inductively coupled plasma mass spectrometry* - ICP-MS) sa ciljem da se odredi distribucija i kapacitet vezivanja ovih elemenata za HA_s. Osim toga, je određen elementarni sastav (C, N i S) i vrednosti $\delta^{13}C$ da bi se procenio izvor organske materije u području. Ova studija obrađuje poređenje odabranih uzoraka uzetih iz različitih okruženja uključujući ušće reke *Guadiana*, kao glavnog rečnog sistema regiona, iz estuarskog sistem Tinto i Odiel, kao i sa najbližih grebena. Značajne pozitivne korelacije pronađene su između Cu, Zn, As, i Pb u nagomilanim sedimentima, ukazujući na zajedničko poreklo svih ovih elemenata, kao što su rudarske aktivnosti i skladišta pirita lokalizovanih u zaleđu. S druge strane, rezultati za Cr, Co, i Ni ukazuju na osnovne stene iz niskog basena reke *Guadiana* kao njihovog glavnog izvora. Elementarni (C, N) i izotopski ($\delta^{13}C$) sastav sedimenata definiše značajan doprinos autohtonih planktona u priobalnim sedimentima sprudova, dok estuarski i rečni sedimenti pokazuju značajan doprinos zemljišne biomase. Geohemijske vrednosti za njihove odgovarajuće HA_s ukazuju na veći zemljišni doprinos u nataloženoj organskoj materiji sedimenata priobalnog spruda nego u nagomilanim sedimentima, što je dokaz uticaja primorskih struja i sedimentnih flukseva. Huminske kiseline sekvestriraju značajne količine Cu i Zn što doprinosi smanjenju bioraspoloživosti ovih zagađivača.

Stedmon, et al. (2011) su proučavali karakteristike fluorescencije prirodnih organskih materija u postrojenju za pripremu pijaće vode od podzemne vode, sa ciljem da se



Slika 28/IV *- Spektralne karakteristike četiri fluorescentne komponente identifikovane modelom PARAFAC*

takva metoda primeni kao tehnika za identifikaciju zagađenja izvora vode. Matrice ekscitacija-emisija su merene i modelovane upotrebom analiza paralelnih faktora (*parallel factor analysis* - PARAFAC) i korišćene da se odredi koje talasne dužine pružaju optimalni signal za monitoring pojave zagađivača. Fluorescencija je opisana sa četiri komponente, tri slične huminskim i jedne nalik amino kiselini. Rezultati su otkrili da su relativne količine dve komponente slične huminima bile veoma stabilne unutar postrojenja za snabdevanja vodom i distributivne mreže, a promenljive u predvidivim granicama u zavisnosti od toga iz kojih se bunara doprema voda. Sadržaji treće komponente slične huminskoj kiselini i komponenta nalik amino kiselini se nisu razlikovale u pojedinim bunarima. Laboratorijski eksperimenti zagađenja otpadnom vodom su pokazali da takva kombinacija može biti upotrebljena kao indikator mikrobiološkog zagađenja. Njihovi spektri fluorescencije se ne preklapaju sa drugim komponentama i zbog toga sirova široko pojasna fluorescencija na talasnim dužinama specifičnim za njihovu fluorescenciju može biti upotrebljena da se otkrije zagađenje. Kontaminacija se može otkriti na nivoima jednakim dodatku 60 µgC/L u vodi sa piće sa TOC koncentracijama od 3,3 mgC/L. Fluorescentna obeležja četiri identifikovane komponente su prikazane na slici 28/IV. Komponenta 1 je imala maksimum emisije na 428 nm i spektar eksitacije sa maksimumom ispod 240 nm. Fluorescencija u tom

području se često pripisuje kao pik ugljenika od supstance nalik huminu i nalazi se skoro u svim prirodnim vodama *(Coble, 2007)*. Komponenta 2 daje sličan oblik komponenti 1, ali sa maksimumima eksitacije i emisije na nižim talasnim dužinama (315 nm, 384 nm respektivno). Preklapanja sa područjem fluorescencije humina se definiše kao M-pik *(Coble, 2007)*. U početku je ovaj tip fluorescencije vezivan uz postojanje samo u produktivnim okeanskim okruženjima, ali je kasnije uočen u slatkim vodama pod uticajem poljoprivrednih aktivnosti *(Jørgensen, et al. 2011)*. Komponenta 3 ima veoma širok spektar pokrivajući celo mereno područje sa dva maksimuma na 270 nm i 400 nm . Maksimum emisionog spektra je na 492 nm. Fluorescencija slična ovoj je pronađena u širokom opsegu okruženja i smatra se da reprezentuje organsku materiju iz zemljišta *(Stedmon, et al. 2003)*. Komponenta 4 ima slične spektralne karakteristike amino kiselini triptofanu, koji ima maksimum eksitacije na 278 nm i emisioni maksimum na 348 nm. Rezultati ove studije ukazuju da se ispitivani tipovi sistema vode za piće, koji su ranjivi na mikrobiološko zagađenjenje zbog nedostatka dezinfekcionog tretmana, mogu lako pratiti upotrebom *online* fluorescencije organske materije, kao sistem ranog upozorenja da se podstakne dalje intezivno uzorkovanje i odgovarajuće korektivne mere. Odnos dva tipa signala fluorescencije organskih materija može biti iskorišćen kao indikator zagađenja podzemnih voda u sistemima vode za piće.

Liu and Gonzalez (2000) su izradili studiju modeliranja prirodnog vodenog sistema koristeći prototipe tipičnih predstavnika zagađivača – teških metala Pb, Cu i Cd, kao i čistu *Aldrich* huminsku kiselinu koja je reprezentovala prirodne organske materije. Detaljno su istraženi uticaji prirodnih faktora kao što su pH, salinitet i koncentracije metala i HA za vreme interakcije. Eksperimentalni rezultati pokazuju da su pH i jonska sila najvažnije promenljive pri odigravanju adsorpcije metala na HA. Takođe, rezultati pokazuju veliki kompleksirajući kapacitet huminske kiseline prema metalima, posebno prema Cu i Pb. Jačina vezivanja tri metala je definisana sledećim redom: Pb > Cu > Cd. Za simulaciju eksperimentalnih podataka je primenjen praktični model uobličen površinskim reakcijama kompleksiranja i teorijom dvostrukog sloja, kombinovan *Poisson-Boltzmannovom* jednačinom. Rezultati titracija HA Na-hidroksidom i Ba-hidroksidom su korišćeni kao koncentracije jakih i slabih kiselinskih grupa na HA, i kao ulazni podaci za model izračunavanja. Bitne adsorpcione konstante i kapacitativnost su određeni na bazi literaturnih podataka i optimizovani da bi se dobilo bolje slaganje eksperimentalnih i model rezultata. Model je, takođe, iskorišćen da bi se predvidele osobine površine, kao što je raspodela pojedinih metala adsorbovanih na HA. Dobro slaganje između teoretskih rezultata modelovanja i eksperimentalnih podataka pokazuju primenljivost teoretskog modela na ispitivani sistem. Takođe, model izračunavanja može pomoći u određivanju aktuelne toksičnosti zagađenjem teškim metalima u vodenom sistemu.

Poznato je da brom ($HOBr/OBr^-$) i hlor ($HOCl/OCl^-$) u vodenom rastvoru reaguju sa prirodnom organskom materijom. *Westerhoff, et al. (2004)* su tokom tretmana vode ispitivali ograničeno direktno paralelno poređenje broma i hlora. Eksperimenti sa model jedinjenjima i prirodnim vodama su pokazali efikasnije supstitucione reakcije bromom nego hlorom. Izvedeni su kinetički eksperimenti sa izolatima NOM i bez

preozonizacije, sa ciljem da se dobiju konstante brzine drugog reda (*k*) sa bromom i hlorom. Posmatrana su dvofazne reakcione kinetike, brža početna i sporija faza potrošnje. Brom reaguje oko deset puta brže sa NOM-om nego hlor tokom obe faze. Brzina početne faze reakcije je bila prevelika da bi se kvantifikovale *k* vrednosti, ali kvalitativne procene su bile u opsegu između 500 i 5.000 mol/s. Za sporiju drugu fazu, *k* vrednosti za brom su bile 15 do 167 mol/s u opsegu pH 5 - 11, i niže za hlor (*k* = 0,7 - 5 mol/s). Vrednosti *k* su u korelaciji sa početnim SUVA vrednostima. Na osnovu UV/VIS i ^{13}C spektroskopije čvrstog stanja, dodavanje hlora NOM izolatu dovodi do značajne oksidacije aromatičnih i ketonskih grupa dok je brom pokazivao mnogo manje spektralne promene. Svakako, poboljšana saznanja o tome kako brom reaguje brže i supstituiše efikasnije nego hlor mogu biti korisna u razvijanju strategija za kontrolu formiranja dezinfekcionih nuzproizvoda tokom tretmana vode. Tabela 16/IV sumira vrednosti *k* iz eksperimenata (pH = 5) sa različitim izolatima NOM-a, halogenima i temperaturom.

Tabela 16/IV *- Konstante brzine drugog reda (k; $(mol/L)^{-1} s^{-1}$ za HOBr i HOCl sa izolatima NOM (pH 5; doza halogena = 2 µmol/L; koncentracije DOC = 20 – 150 µmol/L)*

NOM	***k_{HOBr} (l/molxs)***		***k_{HOCl} (l/molxs)***	
	10 °C	***24 °C***	***10 °C***	***24 °C***
CRW				
Bez Pre-O_3	*27*	*31*	*1.6*	*1.7*
Sa pre-O_3	*—*	*15*	*—*	*0.7*
SR-RO				
Bez Pre-O_3	*120*	*130*	*4.3*	*4.9*
Sa pre-O_3	*—*	*76*	*—*	*2,3*

CRW *Voda reke Kolorado*

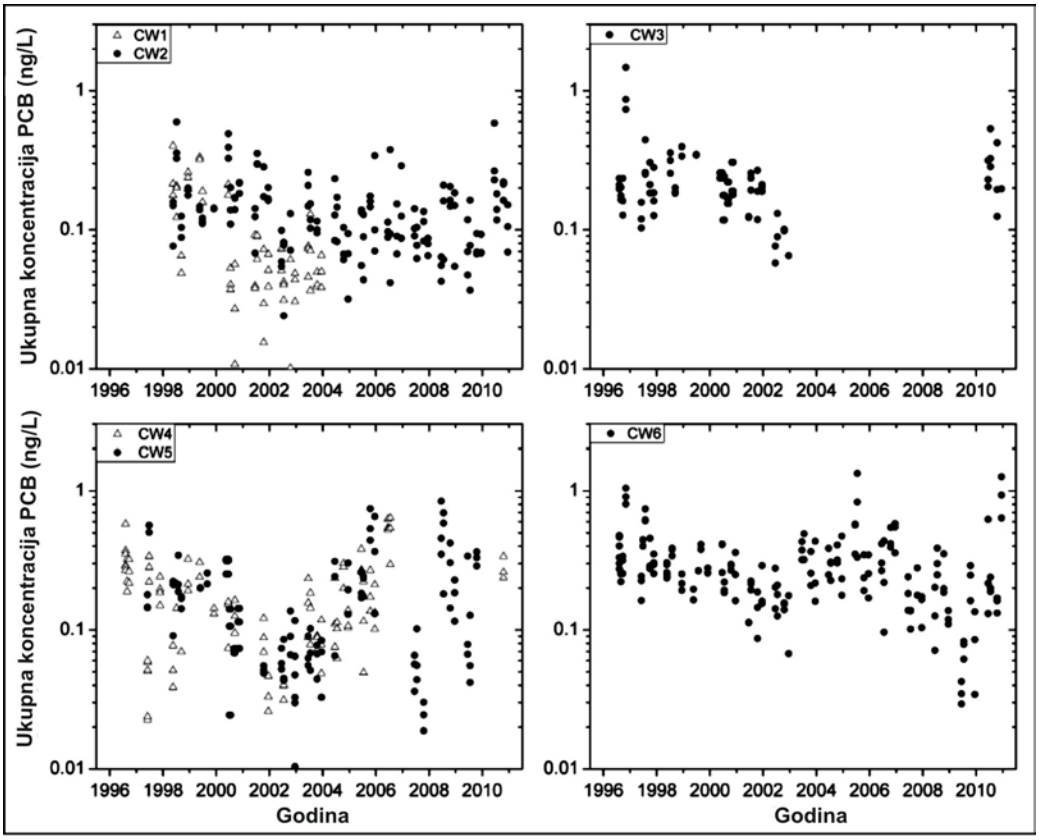
SR-RO *RO izolat iz reke Suwannee*

Iako su izvedene brojne studije da bi se razlikovao koloidni prenos i procesi stabilnosti, ostaje nejasno shvatanje mehanizma kako rastvorena organska materija utiče na koloidne procese u nezasićenim zemljištima, odnosno u nezasićenoj zoni. *Morales, et al. (2011)* su izradili studiju koja je imala za cilj da prespoji jaz između fizičko-hemijskih osobina dodirne površine između koloidnih kompleksa i poroznih medijuma na hemiju rastvora i uticaja koji ove promene imaju na prenos i reakcije koloida. Merenja debljine adsorbovanog sloja, gustine i naelektrisanja kompleksa DOM-koloid i eksperimenti prenosa sa vizuelizacijom unutrašnjih procesa su izvedeni za ključne

konstituente DOM, HA i FA, pri kiselim, neutralnim i baznim pH i sa dve koncentracije $CaCl_2$. Polimerne karakteristike pokazuju da za dva testirana konstituenta DOM, samo HA elektrosterično (kombinacija elektrostatičke i prostorne stabilizacije) stabilizuje koloide. Ova stabilizacija je visoko zavisna od pH rastvora koji diktira adsorpcioni afinitet DOM polimera i na prisustvo Ca^{2+} koji promoviše neutralizaciju naelektrisanja i vezivanje između čestica. Eksperimenti prenosa ukazuju da je HA značajno poboljšao koloidni prenos, dok je FA samo marginalno uticao na prenos, uprkos tome što ima veliki uticaj na naelektrisanje čestica. Transportni model taloženjem i parametri isključivanja pora dobro su prilagođeni eksperimentalnim krivama. Trendovi u koeficijentima taloženja su povezani promenama u površinskom potencijalu koloida, ali moraju obuhvatiti debljinu adsorbovanog sloja i gustinu za sterno stabilizovane koloide. Osim toga, posmatranja unutrašnjih procesa jakim terenskim mikroskopom otkrila su da, pod optimalnim uslovima za zadržavanje, eksperimenti sa FA ili bez DOM-a promovišu koloidno zadržavanje na međupovršini voda-čvrsto, dok eksperimenti sa HA poboljšavaju zadržavanje koloida na dodirnoj površini vazduh-voda, verovatno zbog deljenja HA na međuspoju vazduh-voda i/ili povećanih hidrofobnih karakteristika HA koloidnih kompleksa.

N-nitrozamini su klasa DBPs koji se ubrajaju u više toksične od mnogih najčešće detektovanih i zakonski regulisanih DBPs. Objavljeni su rezultati svega nekoliko studija koje su istraživale nastajanje N-nitrozamina u procesu dezinfekcije prirodne vode, čiji rezultati ukazuju da je malo poznata uloga NOM-a i uticaji njene prirode i reaktivnosti na formiranje N-nitrozamina. Studija koju su izradili *Kristiana, et al. (2013)* je obuhvatila istraživanje karakteristika molarne mase NOM-a na formiranje osam vrsta N-nitrozamina tokom procesa hlorinacije i hloraminacije. Ova studija po prvi put objavljuje nastajanje osam N-nitrozamina usled hlorinacije i hloraminacije MW frakcija NOM-a. Izolovani NOM iz tri različita izvora vode u zapadnoj Australiji je frakcionisana unutar nekoliko definisanih MW – apparent MW (APW) frakcija koristeći ekskluzionu hromatografiju. Ove AMW frakcije NOM-a su zatim tretirane hlorom ili hloraminom i analizirane na osam jedinjenja N-nitrozamina. Među analiziranim N-nitrozaminima, N-nitrozodimetilamin (NDMA) je detektovan najčešće. Sve frakcije AMW prirodnih organskih materija su proizvele N-nitrozamine tokom hlorinacije i hloraminacije. Bez obzira na karakteristike AMW, hloraminacija je pokazala viši potencijal stvaranja N-nitrozamina od hlorinacije. Takođe, viša frekvencija detekcije jedinjenja N-nitrozamina je, takođe, uočena prilikom reakcija hloraminacije. Rezultati su pokazali da neorganski azot igra važnu ulogu u formiranju N-nitrozamina, dok organski azot nije bezuslovno dobar indikator njihovog formiranja. S obzirom da hlorinacija ima manji potencijal formiranja N-nitrozamina, hloraminacija u modu pre-hlorinacije je preporučljiva da bi se minimiziralo nastajanje N-nitrozamina. Tokom istraživanja nije uočen jasan trend u formiranju N-nitrozamina od hlorinacije frakcija AMW prirodnih organskih materija. Međutim, uočeno je da tokom hloraminacije, frakcije NOM-a sa AMW < 2,5 kDa proizvode više koncentracije NDMA i ukupnih N-nitrozamina. Rezultati pokazuju da su prekursori nastanka N-nitrozamina bogati niskim do srednjim frakcijama MW prirodnih organskih materija, što odgovara frakcijama koje se najteže uklanjaju korišćenjem konvencionalnih procesa za pripremu

pijaće vode. Alternativni ili unapređeni procesi koji imaju mogućnost uklanjanja niskih do srednjih MW NOM su adsorpcija na aktivnom uglju, biofiltracija, reversna osmoza i nanofiltracija. Navedeni procesi mogu minimizirati nastajanje N-nitrozamina.



Slika 29/IV *- Bioraspoložive koncentracije PCB u vodi reke Detroit na dugogodišnjim stanicama za biomonitoring u gradu Vindzor (City of Windsor)*

Drouillard, et al. (2013) su izveli određivanje polihlorovanih bifenila (*polychlorinated biphenyls* - PCBs) u vodi reke Detroit, u Severnoj Americi, koristeći podatke biomonitoring a dagnji sakupljene između 1996. i 2010. godine. Proučavanje je uključivalo vremenski monitoring program na šest lokacija i proširen prostorni pregled izveden tokom 2002. godine. Dagnje su bile transplantirane na stanicama za biomonitoring i sakupljane posle 21 - 226 dana. Korišćen je toksikološko kinetički model da bi se izvelo stacionarno stanje i upravljalo korekcijama koje su usledile posle ravnotežnog modela rasčlanjivanja da bi se odredile biodostupne koncentracije PCBs u vodi. Bioraspoložive koncentracije PCBs u vodi su bile slične po veličini i trendovima koncentracijama objavljenim u ranijim studijama koje su koristile direktna uzorkovanja. Koncentracije PCB pokazuju kompleksne vremenske putanje na šest stanica biomonitoringa sa višegodišnjim smanjivanjima PCB trajektorija između 1996. i 2002. godine i manje konzistentne trendove opažene na ispitivanim stanicama u

kasnijim godinama (slika 29/IV). Prostorne putanje PCBs tokom 2002. godine otkrivaju značajno višu kontaminaciju vode na strani reke koja pripada SAD-u (sezonalni srednji prosek ± standardna greška sume koncentracija PCB od $0{,}63 \pm 0{,}11$ ng L^{-1}) u poređenju sa kanadskom stranom reke (srednji prosek ± standardna greška sume koncentracija PCB od $0{,}09 \pm 0{,}01$ ng L^{-1}). Prostorno vremenska promenljivost bioraspoloživih koncentracija PCB je bila najveća između država, praćena umerenim promenama tokom godina i uzduž profila reke (sekcije izvorišta, srednjeg toka i nizvodnog toka) i najniža u poređenju sa unutar sezonalnim promenama.

Dolina reke Po je najvažnije poljoprivredno i industrijsko područje jadranskog basena. U ovom području postoji nekoliko reka koje putem SPM prenose PAHs u more. *Marini and Frapiccini (2013)* su opisali perzistenciju PAHs u dubokim i priobalnim sedimentima severnog Jadranskog mora. Proučavani su različiti uslovi životnog okruženja, kao što su salinitet, temperatura, sunčevo zračenje, veličina čestica sedimenata i organska materija u sedimentima. Prosečni uslovi u dubokim područjima severnog Jadrana su bili: salinitet viši od 37, temperatura niža od 11 °C, mračni uslovi bez sunčeve svetlosti i glinoviti sedimenti sa visokim sadržajem organske materije. Ovi uslovi povećavaju perzistenciju PAHs u dubokim područjima severnog Jadrana.

Wang et al. (2013) su u potpunosti uporedili istorijske profile i izvore PAHs iz dva tipična sedimentna jezgra (lokacije na brodskoj ruti i peščanom sprudu) da bi istražili činioce regulacije, posebno vodene struje, procesa depozicije PAHs u estuaru reke Jangce. U poređenju sa strujama okeanske vode, rečni oticaj pod uticajem zatvaranja brane u klisuri (*TGR Dam*) značajno utiče na nivoe depozicije PAHs i procenat sadržaja izvora PAHs u dva ispitivana jezgra. Rečni oticaj je sprečavao depoziciju PAHs na lokaciji peščanog spruda, dok je suprotni fenomen uočen na lokaciji brodske rute. Premda su PAHs u estuaru bili najvećim delom iz rečnog sliva, samo PAHs manje MW na lokaciji brodske rute bili su najviše iz uzvodnog dela reke. Grubi sedimenti sa visokim sadržajem organskog ugljenika su, takođe, ubrojani u visoke nivoe depozicije PAHs na lokaciji brodske rute.

U cilju povećanja koloidne stabilnosti nano nultovalentnog gvožđa (*nano zero-valent iron* - NZVI) korišćenog za remedijaciju podzemne vode, površina svake čestice NZVI može biti modifikovana oblaganjem organskim stabilizatorom. Ovi površinski stabilizatori mogu elektrostatički, sterično ili elektrosterično stabilizovati suspenzije NZVI u vodi, ali njihova efikasnost je pod uticajem HA iz podzemne vode. *Dong i Lo (2013)* su procenili uticaj HA na koloidnu stabilnost NZVI obloženih sa tri tipa stabilizatora na bazi poliakrilne kiseline (*polyacrylic acid* - PAA), *Tween-20*[97] i skroba. Dobijene su različiti pokazatelji stabilnosti za različite površinski modifikovane NZVIs u prisustvu HA. Upotrebom fluorescentnih spektroskopskih analiza određivane su

[97] ***Tween-20*** je površinski aktivni emulgator čija stabilnost i relativna ne toksičnost dopušta njegovu upotrebu kao detergenta i emulgatora u brojnim primenama u oblastima domaćinstva, nauke i farmakologije. Po hemijskom sastavu *Tween-20* je polioksietilenski derivat sorbitan monolaurata.

moguće interakcije na međupovršini SM – NZVI – HA, obezbeđujući bolje razumevanje uticaja HA na stabilnost SM-NZVI. Adsorpcija HA na površini NZVI modifikovanim PAA, putem kompleksiranja sa NZVI (pre nego sa PAA) je povećavala elektrosterični repulzioni uticaj, povećavajući stabilnost čestica. Međutim, kod NZVI modifikovanim preparatom *Tween-20* ili skrobom, HA je bila u mogućnosti interakcije sa površinskim stabilizatorom i prividno je imala efekat premošćavanja između čestica, što je moglo indukovati agregaciju istih. Prema tome, interakcije NZVI stabilizovanih sa *Tween-20* ili skrobom su najverovatnije posledica kombinovanog efekta premošćavanja i elektrosteričnih uticaja istaknutih huminskom kiselinom.

Gradski uređaji za tretman otpanih voda se ubrajaju u glavne izvore ispuštanja antibiotika u različite segmente životne sredine širom sveta. Cilj studije koju su izradili *Michael, et al. (2013)* je bio kritički pregled dešavanja i uklanjanja različitih antibiotika prilikom tretmana otpadnih voda, sa posebnim osvrtom na biološke procese, unapređene tehnologije tretmana i dezinfekcije. Studija je izrađena u svetlu postojećih saznanja povezanih sa izazivanjem toksičnih uticaja u vodemim i suvozemnim organizmima i zapažanja da antibiotici mogu promovisati selekciju gena i bakterija rezistentnih na antibiotike. Tamo gde je bilo dostupno, procene uklanjanja antibiotika su izvedene tokom glavnih faza tretmana otpadnih voda. Efikasnost uklanjanja tokom procesa tretmana otpadne vode je bila promenljiva i najviše zavisna od kombinacije fizičko-hemijskih osobina antibiotika i operativnih uslova sistema za tretman vode. Rezultati studije ukazuju da primena alternativnih tehnika uključujući membranske procese, adsorpciju na aktivnom uglju, unapređenih oksidacionih procesa i njihovih kombinacija, mogu dovesti do viših uklanjanja antibiotika koja su neophodna pre finalnog ispuštanja efluenata ili njihove ponovne upotrebe za navodnjavanje ili dopunjavanje zaliha podzemne vode.

Podela organskih polutanata je bitna za predviđanje njihovih interakcija, mobilnost i uklanjanja iz vode i zemljišta. U cilju proučavanja podele izabranih alkihfenola, bisfenola A, ftalata i PAHs, *Kalmykova, et al. (2013)* su razvili, verifikovali i primenili metodu za razdvajanje stvarno rastvorenih i koloidnih faza organskih polutanata na uzorke ekstrakata zemljišta i bujičnih voda iz urbanih područja, kao i lokacija za razdvajanje otpada. Alkihfenoli, bisfenol A, ftalati i PAHs su detektovani u svim netretiranim zorcima (ukupne koncentracije, većini filtriranih uzoraka i povremeno u koloidno vezanoj fazi. Koncentracije alkilfenola i PAHs u gradskim bujičnim vodama su bile jedan red veličine niže od koncentracija određenih u ekstraktima zemljišta i bujičnih voda sa lokacija za sortiranje otpada. Razlika između ukupnih i koloidno vezanih koncentracija u uzorcima vode nije bila statistički značajna za bilo koje fenole ili ftalate, osim za tri predstavnika PAHs, naftalen (najvećim delom rastvoren), fenantren i fluoranten (uglavnom čestični). Dobijeni rezultati nagoveštavaju da su u ekstraktima zemljišta i bujičnim vodama, organski polutanti pretežno pričvršćeni za koloide i(ili) stvarno rastvoreni za razliku od njihove očekivane jake sorpcije na čestičnu materiju. Nalaženje i koncentracije polutanata u rastvorenim i koloidno

vezanim fazama su imali negatvnu korelaciju sa K_{OW}[98]. Međutim, iako visoko hidrofobna jedinjenja organski polutanti su povremeno detektovani u filtriranim uzorcima, odnosno rastvorenim fazama, što nagoveštava da organski sadržaj u koloidima smanjuje podelu jedinjenja na čestice. Rezultati potvrđuju da vrednosti K_{OW} specifičnih organskih polutanata dobro opisuju proces delenja, odnosno vezivanja za koloide DOC. Dobijeni rezultati mogu, takođe, poslužiti kao osnova za izbor efikasnih metoda tretmana bujičnih voda i ekstrakata zemljišta.

[98] Koeficijenti podele određeni korišćenjem empirijskih podataka mogu biti dovedeni u vezu koeficijentom oktanol/voda $\boldsymbol{K_{OW}}$, i rastvorljivošću kontaminanata u vodi.

Reference IV

Anderson DW, Schoenaun JJ (1993). Soil humus fractions. In: Carter MR editor. Soil Sampling and Methods of Analysis. CRC Press: Florida; p. 391–5.

Академия наук Латвийской ССР (1981). Гидробиологический режим малых рек в условиях антропогеного воздействия. Рига: Зинатне.

Академия наук СССР (1978). Волга и ее жизнь. Ленинград: Наука.

Birdwell JE, Engel AS (2010). Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV–Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. Org Geochem 41(3):270-80.

Birdwell JE, Valsaraj KT (2010). Characterization of dissolved organic matter in fogwater by excitation–emission matrix fluorescence spectroscopy. Atmos Environ 44(27):3246-53.

Blair GJ, Lefroy RDB, Lisle L (1995). Soil carbon fractions based on their degree of oxidation, and the development of a carbon management index. Aust J Agr Res 46(7):1459–66.

Borisover M, Sela M, Chefetz B (2011). Enhancement effect of water associated with natural organic matter (NOM) on organic compound–NOM interactions: A case study with carbamazepine. Chemosphere 82(10):1454-60.

Brigante M, Zanini G, Avena M (2009). Effect of pH, anions and cations on the dissolution kinetics of humic acid particles. Colloids and Surf aces A 347(1-3):180-6.

Čikara M, Šiljeg M, Kukučka M (2011). Pilot istraživanje korišćenja nanofiltracijskih membrana za obradu podzemnih voda Baranje. Međunarodno savjetovanje o materijalima, tribologiji i recikliranju, Matrib 2011; Vela luka.

Coble G, Del Castillo CE, Avril B (1998). Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. Deep-Sea Res Pt II 45(10-11):2195–223.

Coble PG (2007). Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color. Chem Rev 107(2):402–18.

De Bruyn WJ, Clark CD, Pagel L, Takehara C (2011). Photochemical production of formaldehyde, acetaldehyde and acetone from chromophoric dissolved organic matter in coastal waters. J Photoche Photobio A 226(1):16-22.

De la Rosa JM, González-Pérez JA, González-Vila FJ, Knicker H, Araújo MF (2011a). Molecular composition of sedimentary humic acids from South West Iberian Peninsula: A multi-proxy approach. Org Geochem 42(7):791-802.

De la Rosa JM, Santos M, Araújo MF (2011b). Metal binding by humic acids in recent sediments from the SW Iberian coastal area. Estuar Coast Shelf S 93(4):478-85.

Ding G, Zhang X (2009). A picture of polar iodinated disinfection byproducts in drinking water by (UPLC/) ESI-tqMS. Environ Sci Technol 43(24):9287-9293.

Dong H, Lo IMC (2013). Influence of humic acid on the colloidal stability of surface-modified nano zero-valent iron. Water Res 47(1):419–27.

Drouillard KG, Jezdic I, O'Rourke SM, Gewurtz SB, Raeside AA, Leadley TA et al. (2013). Spatial and temporal variability of PCBs in Detroit River water assessed using a long term biomonitoring program. Chemosphere 90(1):95–102.

Денисова А (1979). Формирование гидрохимического режима Водохранилищ Днепра и методы его прогнозирования. Киев: Науковая думка.

Esteves VI, Otero M, Duarte AC (2009). Comparative characterization of humic substances from the open ocean, estuarine water and fresh water. Org Geochem 40(9):942-50.

Galgani L, Tognazzi A, Rossi C, Ricci M, Galvez JA, Dattilo AM, et al (2011). Assessing the optical changes in dissolved organic matter in humic lakes by spectral slope distributions. J Photoch Photobio B 102(2)132-9.

Giani M, Rampazzo F, Berto D (2010). Humic acids contribution to sedimentary organic matter on a shallow continental shelf (northern Adriatic Sea). Estuar Coast Shelf S 90(2):103-10.

Gigault J, Grassl B, Lespes G (2012). Size characterization of the associations between carbon nanotubes and humic acids in aqueous media by asymmetrical flow field-flow fractionation combined with multi-angle light scattering. Chemosphere 86(2):177-82.

Gupta LP, Kawahata H (2006). Downcore diagenetic changes in organic matter and implications for paleoproductivity estimates. Global Planet Change 53(1–2):122–36.

He YY, Wang XC (2011). Adsorption of a typical polycyclic aromatic hydrocarbon by humic substances in water and the effect of coexisting metal ions. Colloid Surface A 379(1-3):93-101.

Hur J, Kim G (2009). Comparison of the heterogeneity within bulk sediment humic substances from a stream and reservoir via selected operational descriptors. Chemosphere. 75(4):483-90.

Imai D, Dabwan AHA, Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T, Kato T, Ohta K (2009). Degradation of marine humic acids by ozone-initiated radical reactions. Chem Eng J 148(2-3):336-41.

Janot N, Reiller PE, Zheng X, Croué JP, Benedett MF (2012). Characterization of humic acid reactivity modifications due to adsorption onto α-Al_2O_3. Water Res 46(3):731-40.

Jørgensen L, Stedmon CA, Kragh T, Markager S, Middelboe M, Søndergaard M (2011). Global trends in the fluorescence characteristics and distribution of marine dissolved organic matter. Mar Chem 126(1–4):139–48.

Kalmykova Y, Björklund K, Strömvall AM, Blom L (2013). Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachates and stormwater. Water Res 47(3):1317–28.

Keller JK, Weisenhorn PB, Megonigal JP (2009). Humic acids as electron acceptors in wetland decomposition. Soil Biol Biochem 41(7):1518-22.

Krasner SW, Weinberg HS, Richardson SD, Pastor SJ (2006). Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. Environ Sci Technol 40(23):7175-7185.

Kristiana I, Tan J, Joll CA, Heitz A, von Gunten U, Charrois JWA (2013). Formation of *N*-nitrosamines from chlorination and chloramination of molecular weight fractions of natural organic matter. Water Res 47(2):535–46.

Kukučka M, Habuda-Stanić M, Šiljeg M (2009). Groundwater treatment by nanofiltration-pilot study in Kikinda Northern Serbia. 11th International Conference on Environmental Science and technology, Chania:Greece; p. 649-55.

Kukučka M, Kukučka N, Vojinović Miloradov M, Tomić Ž, Šiljeg M (2011b). Effects of extremely high specific flow rates on the removal of NOM and arsenic from groundwater with ion-exchange resin: A pilot-scale study in northern Serbia. J Environ Sci Heal A 46(9):952-9.

Kukučka M, Kukučka N, Vojinović Miloradov M, Tomić Ž, Šiljeg M (2011c). A novel approach to determine a resin's sorption characteristics for the removal of natural organic matter and arsenic from groundwater. Water Sci Technol Water Supply 11(6):726-36.

Kukučka M, Santo L (1988). Kiseonični bilans reke Dunav na toku kroz Jugoslaviju u periodu od 1965-1986. Godine. Voda i sanitarna tehnika 2(41):41-6.

Kukučka M, Živanov Ž (1984). Kiseonični bilans reke Tise u periodu od 1964. – 1981. godine. Voda i sanitarna tehnika 14(4):31-4.

Kukučka M, Živanov Ž, Vidu E (1983a). Kvalitet vode u kanalu Dunav-Tisa-Dunav na potezu od Bezdana do Bečeja. Voda i sanitarna tehnika 13(3):27-32.

Kukučka M, Živanov Ž, Vidu E (1983b). Hemijsko-biološka karakterizacija vodotoka Bajski kanal. Voda i sanitarna tehnika 13(6):41-6.

Kukučka M, Živanov Ž, Vidu E (1983d). Uticaj dugogodišnjeg zagađivanja Velikog kanala u Bačkoj na formiranje hemijsko-biološkog režima vode. Čovek i životna sredina 1(66).

Kukučka M, Živanov**,** Ž, Vidu E (1983c). Characterization of Water of Baya Channel Water Current for Period of 1972 – 1983. 10 th Scientific Session on Environmental Analysis. Szombathely.

Kukučka N, Kukučka M, Pavlov M (2011a). Upotreba nanofiltracije za prečišćavanje podzemne vode grada Kikinda – Pilot uređaj. Univerzitet Educons, Prvi naučni skup "Zaštita životne sredine". Sremska Kamenica, Zbornik radova; p. 5-10.

Li A, Zhao X, Liu H, Qu J (2011). Characteristic transformation of humic acid during photoelectrocatalysis process and its subsequent disinfection byproduct formation potential. Water Res 45(18):6131-40.

Li JW, Yu Z, Cai X, Gao M, Chao F (1996). Trihalomethanes formation in water treated with chlorine dioxide. Water Res 30(10):2371–6.

Lippold H, Lippmann-Pipke J (2009). Effect of humic matter on metal adsorption onto clay materials: Testing the linear additive model. J Contam Hydrol 109(1-4):40-8.

Liu A, Gonzalez RD (2000). Modeling Adsorption of Copper(II), Cadmium(II) and Lead(II) on Purified Humic Acid. Langmuir 16(8):3902-9.

Lu J, Zhang T, Ma J, Chen Z (2009). Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water. J Hazard Mater 162(1):140-5.

Mao J, Chen N, Cao X (2011). Characterization of humic substances by advanced solid state NMR spectroscopy: Demonstration of a systematic approach. Org Geochem 42(8):891-902.

Marini M, Frapiccini E (2013). Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments in the deeper area of the Northern Adriatic Sea (Mediterranean Sea). Chemosphere 90(6):1839–46.

Matilainen A, Gjessing ET, Lahtinen T, Hed L, Bhatnagar A, Sillanpää M (2011). An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. Chemosphere 83(11):1431-42.

Michael I, Rizzo L, McArdell CS, Manaia CM, Merlin C, Schwartz T et al (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. Water Res 47(3):957–95.

Milne CJ, Kinniburgh D, Tipping E (2001). Generic NICA-Donnan Model Parameters for Proton Binding by Humic Substances. Environ Sci Technol 35(10):2049-59.

Moncayo-Lasso A, Rincon AG, Pulgarin C, Benitez N (2012). Significant Decrease of THMs Generated During Chlorination of River Water by Previous Photo-Fenton Treatment at Near Neutral pH. J Photoch Photobio A 229(1):46–52.

Morales VL, Zhang W, Gao B, Lion LW, Bisogni Jr JJ, McDonough BA, Steenhuis TS (2011). Impact of dissolved organic matter on colloid transport in the vadose zone: Deterministic approximation of transport deposition coefficients from polymeric coating characteristics. Water Res 45(4):1691-1701.

Murray CA, Parsons SA (2004). Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's. Chemosphere 54(7):1017–23.

Nagao S, Aoyama M, Watanabe A, Tanaka T (2009). Complexation of Am with size-fractionated soil humic acids. Colloid Surface A 347(1-3):239-44.

Norman L, Thomas DN, Stedmon CA, Granskog MA, Papadimitriou S, Krapp RH, et al (2011). The characteristics of dissolved organic matter (DOM) and

chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Antarctic sea ice. Deep-Sea Res Pt II 58(9-10):1075-91.

Ødegaard H, Østerhus S, Melin E, Eikebrokk B (2009). NOM removal technologies – Norwegian experiences. Drink Water Eng Sci Discuss 2(2):161–87.

Omori Y, Hama T, Ishii M, Saito S (2011). Vertical change in the composition of marine humic-like fluorescent dissolved organic matter in the subtropical western North Pacific and its relation to photoreactivity. Mar Chem 124(1-4):38-47.

Ou X, Chen S, Quan X, Zhao H (2009). Photochemical activity and characterization of the complex of humic acids with iron(III). J Geochem Explor 102(2):49-55.

Piccolo A (2002). The supramolecular structure of humic substances. A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. Adv Agron 75:57–134.

Piccolo A, Stevenson FJ (1982). Infrared spectra of Cu^{2+}, Pb^{2+} and Ca^{2+} complexes of soil humic substances. Geoderma 27(3):195-208.

Polak J, Bartoszek M, Żądło M, Kos A, Sułkowski WW (2011). The spectroscopic studies of humic acid extracted from sediment collected at different seasons. Chemosphere 84(11):1548-55.

Reemtsma T (2009). Determination of molecular formulas of natural organic matter molecules by (ultra-) high-resolution mass spectrometry: Status and needs. J Chromatogr A 1216(18):3687-3701.

Richardson SD, Postigo C (1998) Drinking water disinfection by-products. Ear Environ & Sci 19:1-45.

Rodrigues AL, Pereira MA, Janknecht P, Brito AG, Nogueira R (2010). Biofilms formed on humic substances: Response to flow conditions and carbon concentrations. Bioresource Technol 101(18):6888-94.

Roger GM, Durand-Vidal S, Bernard O, Mériguet G, Altmann S, Turq P (2010). Characterization of humic substances and polyacrylic acid: A high precision conductimetry study. Colloid Surface A 356(1-3):51-7.

Rook JJ (1974). Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Water. Water Treat Exam 23:234-43.

Sader JA, Hattori K, Hamilton S, Brauneder K (2011). Metal binding to dissolved organic matter and adsorption to ferrihydrite in shallow peat groundwaters: Application to diamond exploration in the James Bay Lowlands, Canada. Appl Geochem 26(9-10):1649-64.

Selberg A, Viik M, Ehapalu K, Tenno T (2011). Content and composition of natural organic matter in water of Lake Pitkjärv and mire feeding Kuke River (Estonia). J Hydrol 400(1-2):274-80.

Singer PC, Chang SD (1989). Correlations between trihalomethanes and total organic halides formed during water treatment. J Am Water Works Assoc 81: 61-65.

Šmejkalová D, Piccolo A, Spiteller M (2006). Oligomerization of humic phenolic monomers by oxidative coupling under biomimetic catalysis. Environ Sci Technol 40(22):6955–62.

Stedmon CA, Markager S, Bro R (2003). Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. Mar Chem 82(3-4):239–54.

Stedmon CA, Seredyńska-Sobecka B, Boe-Hansen R, Le Tallec N, Waul CK, Arvin E (2011). A potential approach for monitoring drinking water quality from groundwater systems using organic matter fluorescence as an early warning for contamination events. Water Res 45(18):6030-8.

Stevenson FJ, editor (1994). Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. 2nd ed. New York:John Wiley & Sons.

Stevenson FJ, Goh KM (1971). Infrared spectra of humic acids and related substances. Geochim Cosmochim Ac 35(5):471–83.

Tremblay L, Gagné JP (2009). Organic matter distribution and reactivity in the waters of a large estuarine system. Mar Chem 116(1-4):1-12.

Tsuda K, Mori H, Asakawa D, Yanagi Y, Kodama H, Nagao S, et al (2010). Characterization and grouping of aquatic fulvic acids isolated from clear-water rivers and lakes in Japan. Water Res 44(13):3837-46.

Uyguner-Demirel CS, Bekbolet M (2011). Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation. Chemosphere 84(8):1009-31.

Wang W, Yang H, Wang X, Jiang J, Zhu W (2010). Effects of fulvic acid and humic acid on aluminum speciation in drinking water. J Environ Sci 22(2):211-7.

Wang Z, Chen J, Sun Q, Peijnenburg WJGM (2011). C_{60}-DOM interactions and effects on C_{60} apparent solubility: A molecular mechanics and density functional theory study. Environ Int 37(6):1078-82.

Wang Z, Li S, Zhu J, Zhang Z (2013). Phosphorus partitioning between sediment and water in the riparian wetland in response to the hydrological regimes. Chemosphere 90(8):2288–96.

Westerhoff P, Chao P, Mash H (2004). Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. Water Res 38(6):1502–13.

Woods GC, Simpson MJ, Pautler BG, Lamoureux SF, Lafrenière MJ, Simpson AJ (2011). Evidence for the enhanced lability of dissolved organic matter following permafrost slope disturbance in the Canadian High Arctic. Geochim Cosmochim Ac 75(22):7226-41.

Yang H, Kim H, Tong M (2012). Influence of humic acid on the transport behavior of bacteria in quartz sand. Colloid Surface B 91:122-9.

Zhai H, Zhang X (2011). Formation and decomposition of new and unknown polar brominated disinfection byproducts during chlorination. Environ Sci Technol 45(6):2194-2201.

Zhang X (2012). Which Drinking Water Disinfection Process Generates the Least Toxic DBP Mixture: Chlorination, Chloramination, Ozonation, or Chlorine Dioxide Treatment?. Civil Environ Eng 2(3).

Zhang X, Echigo S, Minear RA, Plewa MJ (2000). Characterization and comparison of disinfection by-products of four major disinfectants. ACS Symposium: Series 761:299-314.

Zhang X, Minear RA (2002). Characterization of high molecular weight Disinfection Byproducts resulting from chlorination of aquatic humic substances. Environ Sci Technol 36(19):4033-8.

Zhang X, Minear RA, Barrett SE (2005). Characterization of high molecular weight disinfection byproducts from chlorination of humic substances with/without coagulation pretreatment using UF−SEC−ESI-MS/MS. Environ Sci Technol 39(4):963-72.

Zhang X, Talley JW, Boggess B, Ding G, Birdsell D (2008). Fast selective detection of polar brominated disinfection byproducts in drinking water using precursor ion scans. Environ Sci Technol 42(17):6598-6603.

Zhang Y, Du J, Zhang F, Yu Y, Zhang J (2011b). Chemical characterization of humic substances isolated from mangrove swamp sediments: The Qinglan area of Hainan Island, China. Estuar Coast Shelf S 93(3):220-7.

Zhang Y, Chen X, Yang Y, Wang D, Liu X (2011a). Effect of dissolved organic matter on mercury release from water body. J Environ Sci 23(6):912-7.

Poglavlje V – Nutrijenti

Azotna jedinjenja

Amonijačni azot je prisutan u različitim koncentracijama u većini površinskih i podzemnih vodozahvata. Kao proizvod mikrobiološke aktivnosti, amonijak u prirodnim vodama ukazuje na sanitarno zagađenje. Amonijak se u prirodnim vodenim sredinama brzo oksiduje pomoću bakterija do nitrita i nitrata u procesu nitrifikacije koji zahteva prisustvo rastvorenog kiseonika. Amonijak je izvor azota, odnosno nutrijent za alge i druge oblike biljnog sveta.

Količina azotnih jedinjenja u površinskim vodama je jako promenljiva i iznosi u proseku oko 0,25 mg/L. Amonijum jon i amonijak u površinskim vodama potiču iz različitih izvora. Predominantni izvori zavise od prirodnog okruženja vodenog sliva. Takođe, na poreklo i koncentracije ovih supstanci značajno utiče hidrološka situacija uključujući zapreminu i raspored padavina. Vrlo je teško razdvojiti uticaje prirodnog okruženja i hidrologije što izuzetno komplikuje praktično praćenje i uticaj na promene u vodenom sistemu. Od najveće važnosti je dostići potencijal da se značajno smanji transport ovih azotnih jedinjenja u površinsku vodu, uvažavajući konkretne specifičnosti.

Mogući izvori amonijum jona i amonijaka su đubriva primenjena na poljoprivrednim površinama, septičke jame, kanalizacione vode, atmosferske padavime, animalna zagađenja, erodirano tlo i sedimenti, amonijak iz vazduha, depoziti vodenih organizama, prirodno đubrivo, ostaci razgradnje akvatičnih organizama, organska materija u vodi i mnogi drugi. Izvori zagađenja se razlikuju u zavisnosti od specifičnosti i karakteristika prirodne i urbanizovane okoline. Takođe, veoma bitan faktor su i promene u intenzitetu i vrstama zagađenja tokom različitih godišnjih doba.

Tako, tokom zimskog perioda primena veštačkih đubriva na obradivom zemljištu povećava rizik od zagađenja vodotoka, s obzirom na to da primenjeno biljno hranivo sporo reaguje sa smrznutim zemljištem. Rizik je još veći ukoliko započne da se brzo topi snežni pokrivač. U proleće kada su kiše intenzivnije, đubrivu nedostaje adekvatno vreme da izreaguje sa zemljištem. Posebno je interesantno da sneg brzo absorbuje amonijak u prilično visokim koncentracijama. U svakom slučaju veoma je važno da se ljudske aktivnosti usklade sa potencijalom amonijaka i amonijum jona da dospeju u površinske vodotoke, kako bi se zaštitila živa bića u vodi i ljudske zajednice koje koriste površinske vode kao izvorišta pijaće vode.

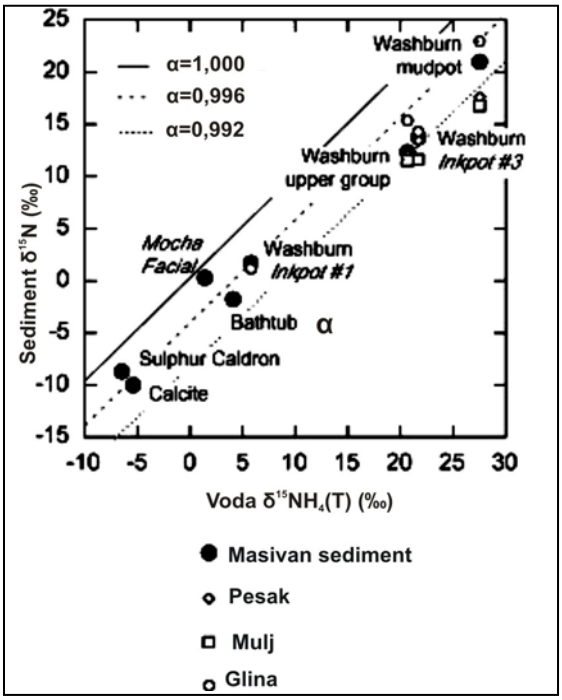
Morska voda sadrži rastvorena neorganska jedinjenja azota u koncentraciji od oko 0,5 mg N /L. Količina azota je najmanja u površinskom delu mora i iznosi oko 0,1 μg/L. U zavisnosti od osobina vode i karakteristika okruženja mogu se detektovati različita neorganska azotna jedinjenja. U aerobnim vodama azot je najvećim delom prisutan kao N_2 i NO_3^-, ali se u zavisnosti od uslova okoline, takođe, mogu pronaći i N_2O, NH_3, NH_4^+, HNO_2, NO_2^- ili HNO_3.

Voda u priobalnim područjima uglavnom sadrže elementarni azot u gasovitom obliku, (N_2), što i nije neobično s obzirom da vazduh sadrži 78% azota. Priobalne vode dolaze u kontakt sa vazduhom zbog prisustva vodenih struja, talasa i male dubine.
Amonijum jon, nitrati i nitriti imaju važnu ulogu u biohemijskim procesima, pri čemu su i neka organska jedinjenja azota u vodi od izuzetnog značaja.

Podzemna voda se može podeliti u zavisnoti od dubine na tri regiona, 0 - 18, 18 - 80 i > 80 m *(Deak, et al. 1993)*. U prvoj izdani je najčešće prisutan amonijum jon kao posledica aktivnosti čoveka i kao rezidua animalnog porekla. Prisustvo amonijaka u drugoj izdani se može protumačiti, pored istih uzročnika kao u prvoj izdani, i rezultatom dinamičke ravnoteže između materijala konstituenata geološkog sloja i podzemne vode. Na dubinama većim od 80 m se može pronaći jedino amonijum jon geološkog porekla. Konverzija amonijum jona do nitrata se odigrava prvenstveno putem učešća mikroorganizama koji nastanjuju tlo *(Smil, 2000)*. Prvi stepen nitrifikacije je oksidacija NH_4^+ jona koju vrše bakterije soja *Nitrosomonas* koje konvertuju amonijum jon do NO_2^-. Drugi bakterijski soj *Nitrobacter* je odgovoran za oksidaciju nitrita do NO_3^-. Ovaj drugi stepen nitrifikacije je izuzetno važan pošto su nitriti toksični i kao takvi nepoželjni u izvorištu pijaće vode.
Zahvaljujući svojoj velikoj rastvorljivosti, nitrati lako dospevaju u podzemnu vodu. Određivanje nitrata u podzemnoj vodi je veoma važno sa aspekta njenog kondicioniranja za piće. Nitrati lako interferiraju sa kiseonikom iz krvi usled čega može doći do dijagnostikovanja metemoglobinemije ili sindroma *blue - baby (Vitousek, et al. 1997)*. Ukoliko se podzemna voda uliva u potok ili reku, nitrati iz podzemne vode mogu doprineti eutrofikaciji, procesu koji favorizuje rast posebno plavo-zelenih populacija algi. Efekat eutrofikacije je nestanak akvatičnog života zbog enormno smanjene količine rastvorenog kiseonika. Iako nitrati nisu direktno toksični za ribe kao što je amonijak, pomaganjem procesa eutrofikacije izazivaju indirektne štetne efekte.
U prirodi se odvija i suprotan proces nitrifikaciji, odnosno denitrifikacija. Proces denitrifikacije je redukcija nitrata u inertni gas azot koji se odvija učešćem bakterijskih sojeva *Pseudomonas* i *Clostridium* u anaerobnim uslovima *(Smil, 2000)*. U procesu denitrifikacije nitrati su elektron akceptori na mestu kiseonika u procesu disanja. Navedene fakultativno anaerobne bakterije mogu živeti i u aerobnim uslovima, što je jedan od važnijih činilaca zatvaranja ciklusa kruženja azota u prirodi.

Rastvoreni neorganski azot, koji je u velikoj meri redukovan iz ($NH_4(T) \sim NH_4^+{}_{(aq)} + NH_3^0{}_{(aq)}$), su *Holloway, et al. (2011)* dokumentovali u termalnim vodama širom nacionalnog parka Jeloustoune u SAD-u, sa koncentracijama koje su u rasponu od nekoliko mikromola duž reke *Firehole* do milimolarnih koncentracija na toplim izvorima *Washburn*. Indirektni dokaz analize azota iz stena i prethodni rad na organskim jedinjenjima u vezi sa toplim izvorima *Washburn* i visoravnima *Mirror* ukazuju na više izvora za $NH_4(T)$ termalne vode, uključujući mezozoičke morske sedimentne stene, jezerske depozite eocena, kao i glacijalne depozite. Pozitivne korelacije između koncentracija $NH_4(T)$ i $\delta^{18}O$ termalnih voda ukazuju na to da je ključanje važan mehanizam za povećanje koncentracija $NH_4(T)$ i drugih rastvora u

nekim područjima. Izotopski sastav rastvorenog $NH_4(T)$ je veoma promenljiv ($\delta^{15}N$ = −6‰ do +30‰) i u pozitivnoj je korelaciji sa vrednostima pH. Preko širokog opsega vrednosti rastvorenog $\delta^{15}N$ (od −6‰ do +21‰), postoji pozitivna korelacija između $\delta^{15}N$ čvrstog i vodenog N, u kojoj su vrednosti čestičnog $\delta^{15}N$ u rastvoru bile približno jednake ili manje od vrednosti $\delta^{15}N$ – $NH_4(T)$ (slika 1/V). U poređenju sa sličnim vrednostima $\delta^{15}N$ materijala izvora azota (+1‰ do +7‰), visoke vrednosti $\delta^{15}N$ u toplim izvorima sa pH > 5 se pripisuju izotopskom sastavu povezanom sa gubitkom $NH_3^0{}_{(aq)}$ kod pretvaranja u paru. $NH_4(T)$ u izvorima niskog pH je tipično relativno nefrakcionisan, izuzev za neke kisele izvore sa negativnim vrednostima $\delta^{15}N$ koji se pripisuju kondenzaciji $NH_3^0{}_{(g)}$. Koncentracija $NH_4(T)$ i izotopske promene su bile evidentne prostorno između izvora i vremenski za individualne izvore. Ove promene se lepo ogledaju u biomasi i sedimentima koji su u vezi sa toplim izvorima i oticanjima. Povišene koncentracije $NH_4(T)$ mogu postojati od 10 s do 1.000 s u zavisnosti od količine površinske vode isušenih područja toplih izvora pre nego što se potpuno apsorbuju ili oksiduju.



Slika 1/V *- $\delta^{15}N$ iz sedimenta izvora tople vode i $\delta^{15}N$ – $NH_4(T)$ u toploj vodi pri uslovima visokih koncentracija $NH_4(T)$. Sedimenti Washburn su razdvojeni u frakcije peska, mulja i gline. Hipotetičke krive su prikazane za faktore izotopske frakcionacije od 1,000, 0,996 i 0,992 između sedimenata i termalnih voda (α[N(solid)/NH_4(T)(aq)])*

Pukotinske vode iz basena *Witwatersrand*, u Južnoj Africi, dubine veće od 800 m i rezidencijalnim vremenom procenjenim na nekoliko miliona godina, sadrže do 40 µmol/L NO_3^-, do 50 mmol/L N_2 (90 puta zasićene vazduhom na površini) i 1 do ~400 µmol/L NH_3/NH_4^+. Da bi se odredilo da li su oksidovane vrste azota uvedene rudarskom delatnošću, dopunjavanjem paleometrijske vode ili podzemnim geohemijskim procesima, *Silver, et al. (2012)* su izvršili izotopske analize azota i kiseonika azotnih jedinjenja u pukotinskim vodama, rudičkim voda, vodama iz pora materijala terena, tečnih inkluzija procednih voda i uzorcima kamena. Koncentracije NO_2^-, NO_3^- i NH_3/NH_4^+ u vodama iz pora i tečne inkluzije procednih voda dobijenih iz kvarcita[99] niske poroznosti, škriljaca i metavulkanskih jedinica, bile su približno 10.000

[99] **Kvarcit** je nelisnati metamorfni kamen koji nastaje metamorfizmom peščara, koji se u prvom redu sastoji od kvarca.

puta manje nego u frakturnim vodama. Sadržaji $\delta^{15}N - NO_3^-$ i $\delta^{18}O - NO_3^-$ u vodama iz pora i tečnih inkluzija procednih voda veći su od sadržaja u pukotinskim vodama sa opsegom δ^{15} N - NO_3^-od 2 do 7% i opsegom $\delta^{18}O - NO_3^-$ od 20 do 50‰. Koncentracija δ^{15} N - NO_3^- u vodama iz rudnika je bila u opsegu od 0 do 16‰, a $\delta^{18}O - NO_3^-$ od 0 do 14‰, što ove vode čini izotopski različitim od frakturnih, voda iz pora i vode tečnih inkluzija. Učešće δ^{15} N - N_2 u pukotinskim vodama i udeo $\delta^{15}N - N_2$ iz kamena se menja od − 5 do 10‰ i premašuje sadržaj δ^{15} N - NO_3^-. Sadržaj δ^{15} N - NH_4^+ pukotinskih voda i udeo NH_3/NH_4^+ voda iz pora se menja od − 15 do 4‰. Iako je koncentracija NO_3^- u vodi iz pora i tečnih inkluzija visoka, proračuni masenog balansa ukazuju da NO_3^- učestvuju sa ≤ 10% od ukupnog azota iz kamena, dok NH_3/NH_4^+ zarobljen u tečnim inkluzijama ili NH_4^+ prisutan u filosilikatima učestvuje sa ≥ 90% ukupnog azota. Na osnovu ovih rezultata, najverovatnije da je NO_3^- iz tečnih inkluzija izvor nitrata u vodama iz pora i pukotinskim vodama, pre nego paleometrijsko dopunjavanje ili kontaminacija iz rudnika. Eksperimenti sa zračenjem pokazuju da radiolitička oksidacija NH_3 do NO_3^- može objasniti koncentracije nitrata u tečnim inkluzijama i možda, njihov izotopski sastav, ali samo ako NO_3^- nije dostigao izotopsku ravnotežu sa hidrotermalnim tečnostima pre dve milijarde godina. Prisustvo ^{15}N - N, ^{15}N - N_2 i ^{15}N - NH_4^+ ukazuje da se redukcija N_2 do NH_4^+, takođe, odvija u basenu *Witwatersrand,* što se objašnjava prisustvom obilja NH_4^+ širom horizontalnih slojeva. Iako su niske koncentracije NO_3^- u pukotinskim vodama u odnosu na vodu iz pora, one su u skladu sa mikrobiološkom redukcijom NO_3^-. Potrebne su dalje analize da se odredi relativni značaj bioloških procesa u površinskom ciklusu azota i postojanje kompletnog podpovršinskog ciklusa azota.

Istraživanja kvaliteta vode su izvođena u bunarima podzemne vode koji služe kao izvor vode u poljoprivrednim zajednicama u selu *Al-Mahareth*, u regionu Asir u Saudijskoj Arabiji. Cilj istraživanja koje je izvršio *Khanfar, (2010)* bio je da se odrede koncentracije različitih oblika azota u uzorcima vode za piće. Uzorci vode su prikupljani svaka tri meseca (od januara do decembra 2008. godine) i analizirani na amonijak, nitrate i nitrite, koristeći fotometrijske metode. Rezultati su pokazali da se prosečna godišnja koncentracija nitrata, nitrita i amonijaka menja od 23,09 do 25,06 mg/L, 0,006 do 0,36 mg/L i 0,008 do 0,179 mg/L, respektivno. Važno zapažanje je bilo, da su više koncentracije nitrata i nitrita otkrivene tokom kišnih sezona u poređenju sa suvim sezonama. Koncentracije ovih potencijalno toksičnih supstanci su bile ispod prihvatljivih granica WHO za površinske i podzemne vode, što ukazuje da su ovi vodeni resursi bezbedni za piće iz perspektive rastvorenog azota.

Georgieva, et al. (2010) su izvršili monitoring sa ciljem da se izvrši ekološka kontrola prirodnih voda u regionu Stara Zagora, u Bugarskoj, uspostavljanjem baze podataka i korelacija u vezi sa tri osnovna parametra: nitrata, nitrita i amonijaka, da bi se obezbedilo upravljanje nad prirodnim površinskim i podzemnim vodama u navedenom regionu. Uzorci su uzeti sa 16 lokacija koje se nalaze u četiri opštine regiona Stara Zagora*,* a analizirani parametri su određivani spektrofotometrijski. U studiji je određen statistička značaj dobijenih podataka. Rezultati pokazuju da nitritni azot može biti potencijalni zagađivač u površinskim vodama iz Stare Zagore u opštini Čirpan. Koncentracije NH_4^+ – N su bile u opsegu od 0,118-0,462 mg/L u šest uzoraka,

što je iste svrstalo u drugu kategoriju površinskih voda. Komparativne analize su pokazale da nitratni azot ne može da se klasifikuje kao zagađivač. Izvedena eksponencijalna korelacija između koncentracija NO_3^- – N i NO_2 — N u reci Tundža je omogućila matematičko modelovanje rezultata. Ova istraživanja dokazuju da su pragovi zagađenja za podzemne vode, u vezi sa nitritima i nitratima, premašeni kod tri uzorkivačke tačke u Staroj Zagori i opštini Čirpan.

U sezonski slojevitom Akapskom zalivu (*Aqaba*[100]) u Crvenom moru, nitriti oslobođeni iz fitoplanktona i oksidacija amonijum jona nitrifikujućim mikrobima doprineli su formiranju primarnog nitritnog maksimuma u vodenom stubu tokom različitih godišnjih doba i dubina. U zimu i tokom dana odmah nakon prolećnog raslojavanja vode, formiranje NO_2^- je bilo u jakoj korelaciji (R^2 = 0,99) sa smanjenim zračenjem i hlorofilom, što ukazuje da je nepotpuna redukcija NO_3^- fitoplanktonom u uslovima smanjene svetlosti bila glavni izvor NO_2^-. Međutim, kako je raslojavanje napredovalo, nitriti su nastavili da se generišu ispod eufotične[101] dubine mikrobiološkom oksidacijom NH_4^+, verovatno zbog diferencijalne fotoinhibicije populacija koje oksiduju NH_4^+ i NO_2^-. Analiza mnoštva prirodnih stabilnih azotnih izotopa pokazuje razdvajanje $\delta^{15}N$ i $\delta^{18}O$ u kombinaciji sa NO_3^- i NO_2^-, ukazujući na asimilaciju i nitrifikaciju koje su nuzpojave u površinskim vodama. Kako raslojavanje napreduje, δ15N ispod eufotične dubine povećan je sa −5‰ na +20‰. Takođe, na stope unosa azota utiče svetlost što je dokazano na osnovu eksperimenata sa markerom 15N. Asimilacija NO_3-, NO_2- i uree su bile brže na svetlosti (434 ± 24, 94 ± 17, i 1.194 ± 48 nmol N L^{-1} d^{-1}) nego u mraku (58 ± 14, 29 ± 14, i 476 ± 31 nmol N L^{-1} d^{-1}). Noćna asimilacija NH_4^+ je bila 314 ± 31 nmol N L^{-1} d^{-1}, dok je svetlosna asimilacija NH_4^+ bila mnogo brža, što je rezultiralo kompletnom potrošnjom izotopa ^{15}N za manje od 7h od njegovog dodavanja. Celokupna brzina spregnute mineralizacije uree i oksidacije NH_4^+ (14,1 ± 7,6 nmol N L^{-1} d^{-1}) je slična samoj oksidaciji NH_4^+ (16,4 ± 8,1 nmol N L^{-1} d^{-1}), što dovodi do zaključka da mineralizacija labilnih rastvorenih organskih azotnih jedinjenja, kao što je urea, nije ograničavajući faktor za nitrifikaciju. Rezultati koje su dobili *Mackey, et al. (2011)* pokazuju da je konkurencija asimilacije i nitrifikacije za transformacione brzine NH_4^+ i azota u vodenom stubu pod uticajem svetlosti tokom dana i senzonskih ciklusa, što omogućava fitoplanktonu i nitrifikujućim mikrobima da zajednički doprinesu formiranju primarnog nitritnog maksimuma. U radu su identifikovani samo važni faktori koji utiču na ciklus azota tokom godine, uključujući intenzitet svetlosti, dostupnosti substrata i strukturu mikrobiološke zajednice. Ovi procesi mogu biti od značaja i za druge regione širom sveta gde sezonska promenjivost u dubini mešanja i raslojavanje utiču na doprinose fitoplaktona i nefotosintetičkih mikroba ciklusu azota.

[100] **Akapski zaliv** (arap. خليج العقبة) je veliki zaliv lociran u severnom delu Crvenog mora, istočno od poluostrva Sinaj i zapadno od arabijskog kopna.

[101] **Eufotična** ili fotična zona je dubina vode u jezeru ili okeanu koja je izložena sunčevim zracima u dovoljnoj količini da se može odvijati proces fotosinteze. Dubina eufotične zone veoma zavisi od sezonske mutnoće vode.

Knapp, et al. (2010) su izmerili koncentraciju i $^{15}N/^{14}N$ odnos ukupnog azota u uzorcima padavina na Bermudama (slika 2/V) između januara i decembra 2000. godine. Sa ispravkom za nitrate, koji su prethodno analizirani, određena je i koncentracija $\delta^{15}N$ redukovanog azota (*reduced nitrogen* - RN) koji predstavlja amonijak i organski azot. Fluks TN padavina (~10–19 mmolN/m^2god) je dva puta veći od nitratnog fluksa padavina i maseno iskazan godišnji prosek $\delta^{15}N$ ukupnog azota od –2,3‰, je veći nego $\delta^{15}N$ nitrata od −4.5‰ u istim uzorcima, što znači da RN ima godišnji prosek $\delta^{15}N$ od –0,6‰. Dok ni koncentracija ni fluks RN (6,8 µmol/L i 5,2 mmolN/m^2god, respektivno) u padavinama ne pokazuju statistički značajne sezonske promene, $\delta 1^5N$ RN se menja značajno od –2,7‰ u hladnoj sezoni do 1,5‰ u toplim delovima godine. Ova sezonalnost u $\delta^{15}N$ redukovanog azota je slična onoj kod nitrata, što nagoveštava da RN i NO_3^-u padavinama mogu imati povezane izvore ili, spekulativnije, mehanizme inter konverzije. Pored toga, sezonalnost $\delta^{15}N$ redukovanog azota na Bermudima je slična tipičnim koncentracijama amonijaka u padavinama, i oba pokazuju maksimum u proleće i kasno leto, povećavajući mogućnost da maksimum RN $\delta^{15}N$ potiče iz amonijaka u tom periodu. Konačno, nizak $\delta^{15}N$ fluksa TN izaziva efekat na $\delta^{15}N$ nitrata u termoklini Saragasovog mora koji je u istom smislu kao efekat fiksacije N_2, sa veoma malim izotopskim uticajem. Ako atmosferski fluks TN nije morskog porekla, to bi moglo da objasni znatan deo prethodno dokumentovanih najvećih smanjenja $NO_3 - \delta^{15}N$ iz duboke vode u termoklinu Saragasovog mora, na primer ~20 do 35‰ istog, pod pretpostavkom da brzina fiksacije N_2 iznosi 45 mmolN/m^2god prema proceni koju su izvršili *Hensell, et al. 2004*.



Slika 2/V *- Satelitski pogled na Bermudska ostrva*
Izvor:
http://www.wunderground.com/blog/JeffMasters/comment.html?entrynum=1619&page=51

Okean je važna komponetna globalnog ciklusa ugljenika, sa posebnom ulogom recipijenta za apsorpciju antropogenog CO_2 iz atmosfere. Ključnu ulogu u prirodnom okeanskom ugljeničnom kruženju igra ekosistem planktona, koji deluje tako što podiže skladišni kapacitet okeana, ali se veruje da će se ovo promeniti u budućnosti kao reakcija na antropogene uticaje. Jedan od pristupa koji se koristi za razumevanje i odredjivanje ciklusa ugljenika u okeanu je modelovanje ekosistema i ono je obično zasnovano na azotnom ciklusu zbog snažne regulatorne uloge koju ovaj element ima u biološkoj produktivnosti. Nitrifikacija je jedan od centralnih procesa u azotnom ciklusu okeana, onaj čija uloga se može promeniti u budućnosti, ali i onaj koji ima poseban značaj za posmatranje napora da se kvantifikuje biološki ciklus ugljenika, kako je utvrdio *Yool, 2011*.

Chong, et al. (2012) su saopštili odnose azotnog ciklusa bentosa i raspoložive kontrole biološke sekvestracije NO_3^- i transporta u sedimentima koji se nalaze ispod regiona deficitarnih kiseonikom u okeanu u opsegu od anoksičnih/suboksičnih (O_2 od 0-2 µmol/L) do više oksičnih (57 µmolO_2/L) stanja. Definisan je maseni balans azota baziran na bentičnim fluksevima (N_2, NH_4^+ i NO_3^-) i profilima vode iz pora (N_2, NO_3^-, NO_2, N_2O, Fe i HS^-) na mestima u južnom pograničnom pojasu Kalifornije i obali Meksika. Fluksevi duž površina sediment voda za N_2, NO_3^- i NH_4^+ su određeni direktno inkubacijama celog jezgra, takođe, određeni su fluksevi N_2 modelovanjem milimetarske skale profila vode iz pora. Procene fluksa N_2 dobijene pomoću dve metode se slažu do ± 50%, čime se ustanovljava opseg neto produkcije N_2 pri poznatim parametrima okruženja. Prosečni fluks molekularnog azota je bio četiri puta veći na mestu sa visokim koncetracijama H_2S u vodi iz pora (basen Soledad 3,14 ± 1,10 mmolN/m^2 d) u poređenju sa lokacijom bogatom gvožđem (basen Santa Monika 0,74 ± 0,21 mmolN/m^2 d) i pored toga što obe lokacije imaju uporedive flukseve NO_3^- (−0,93 ± 0,14 prema –0,82 ± 0,08 mmolN/m^2 d). Profili voda iz pora sa obe lokacije i sulfidnih i bogatih gvožđem pokazuju podzemne maksimume u sadržajuma NO_3^-, NO_2^- i N_2O koji su verovatno uzrokovani prisustvom NO_3^- sekvestriranim od strane mikrobiološke flore vodenih životinja sa dna mora. U basenu Soledad, sekvestrirani mikrobiološki NO_3^- doprinosi proizvodnji NH_4^+ preko DNRA[102] rezultirajući u fluksu NH_4^+ ekstruzije (2,66 ± 0,52 mmolN/m^2 d) u okružujuću vodu. Ovaj fluks deset puta nadmašuje brzinu proizvodnje NH_4^+ uz degradaciju organskog ugljenika. U suboksičnim područjima, ravnoteža ukupnog azota može biti postignuta samo ako je fluks NO_3^- u sedimentima sastavljen iz dve komponente, difuzne i biološki posredovanog prenosa. Na više oksičnim područjima ne postoji dokaz o sekvestriranom mikrobiološkom području NO_3^- i difuzni fluksevi mogu uključiti sve transformacije azota. Inkubacije jezgra ne prihvataju ceo iznos usvajanja NO_3^- gde je biološki transport važan, kao što ne uračunavaju sekvestrirane nitrate pre početka inkubacije. Koncentracije N_2O u vodama iz pora do 500 nmol/L u podzemnim sedimentima znatno prelaze koncentracije u okruženju koje iznose 7 nmol/L i verovatno su generisane metaboličkom redukcijom intracelularnih nitrata. Pri tome, od sedimenata do okolne vode efluks[103] N_2O nije bio merljiv. Biološki transport nitrata je proces prisutan u suboksičnim i anoksičnim sedimentima, međutim, veličina njegovog značaja je povezana prisustvom rastvorenog gvožđa ili sulfida u vodama iz pora.

Doziranje nitrita je napredna tehnologija za sprečavanje formiranja sulfida i metana u kanalizaciji, zahvaljujući poznatom inhibitorno-toksičnom efektu nitrita na sulfat redukujuće bakterije (*sulfate reducing bacteria* - SRB) i metanogene arkie[104] (MA).

[102] Direktna redukcija nitrata u amonijum jon, je proces poznat kao disimilatorana redukcija nitrata u amonijum (*Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium* ili **DNRA)**.

[103] **Efluks** je pojam koji najčešće označava oticanje neke supstance iz čvrste supstance ili ćelije u okolnu sredinu

[104] **Arkie** (lat. *Archaea*) su grupa jednoćelijskih mikroorganizama. Jedinka ove vrste se naziva arkeon (lat. *archaeon*). Ovi mikroorganizmi nemaju ćelijsko jedro.

Jiang, et al. (2010) su upotrebom različitih koncentracija nitrita (40, 80, 120 mgN/L) i vremenu ekspozicije od 24 dana, istražili zavisnost inhibicije izazvane nitritima na aktivnosti anaerobnih kanalizacionih biofilmova u produkciji sulfida i metana na nivoe nitrita i vreme ekspozicije. Sanacija ovih aktivnosti nakon 24-dnevnog doziranja nitrita praćena je više od dva meseca. Utvrđeno je da inhibicioni nivo zavisi od koncentracija nitrita i vremena ekspozicije, sa snažnijom inhibicijom pri višim koncentracijama nitrita i/ili dužim vremenima ekspozicije. Međutim, vreme potrebno za postizanje 50% oporavka i sulfat-redukujućih i metanogenih aktivnosti posle prestanka doziranja nitrita, samo marginalno zavisi od koncentracije nitrita. Analize bazirane na modelu za oporavak podataka pokazuju da je oporavak uspešan verovatno zbog ponovnog rasta SRB i metanogena. Laboratorijske studije i matematičke analize podržale su razvoj povremene dozirajuće strategije koja je testirana u 1 km dugom uzdižućem glavnom kolektoru. Terenska istraživanja su potvrdila da povremeno doziranje nitrita efikasno smanjuje i sprečava formiranje kako sulfida, tako i metana.

Tortosa, et al. (2011) Klimatski uticaj (globalno zagrevanje i smanjenje padavina) može dovesti do povećanja ekoloških i toksikoloških efekata zagađenja u vodenim ekosistemima, naročito zagađenjima od poljoprivrednih azotnih djubriva. Proučavana su fizičko-hemijska svojstva površinskih voda i sedimenata iz četiri odabrana područja sa promenljivim koncentracijama nitrata duž toka potoka *La Rocina* koji se uliva u *Marisma del Rocio* u nacionalnom parku Donjana (*Doñana*), u jugozapadnoj Španiji. Električna provodljivost, pH, sadržaj makro i mikroelemenata, ukupni organski ugljenik i azot, kao i rastvoreni ugljenik i azot su bili pod uticajem svakog uzorkivačkog mesta i vremena uzorkovanja. Zagađivač nitrat je bio neorganskog porekla u površinskim vodama na mestima sa najvećom koncentracijom NO_3^- u opsegu od 61,6-106,6 mg/L, najverovatnije od veštačkih đubriva, što je određeno hemijskom (90% ukupnog rastvorenog azota iz NO_3^-) i izotopskim analizama δ^{15}N- NO_3^-. Promene u sezonskim vremenskim uslovima i hidrološki uticaji na uzorkujućim mestima su, takođe, odgovorni za promene u nekim biološkim aktivnostima (*dehidrogenaze*, *β-glukozidaze*, *arilsulfataze*, kisele *fosfataze* i *ureaze*) u sedimentima, kao i u proizvodnji gasova staklene bašte (CO_2, CH_4 i N_2O). Sadržaji NO_3^- i organske materije su uticali na brzine proizvodnje gasa. Povećana koncentracija NO_3^- utiče na povećane nivoe potencijalne denitrifikacije izmerenih kao proizvodnja N_2O. Denitrifikacioni proces je bio pod uticajem kontaminacije nitratima i režima padavina, povećavajući emisije gasova staklene bašte (CO_2, CH_4 i naročito N_2O) tokom najsuvljih sezona u svim proučavanim uzorkovanim područjima.

Fenton, et al. (2009) su okarakterisali kontaminaciju podzemnih voda upotrebom metodologije koja kombinuje geohemijske podatke plitkih podzemnih voda iz 17 piezometara tokom dve godine u statističkim okvirima i hidrogeološkim tehnikama. Maseni fluks zagađivača nitratnog azota (NO_3^- - N) je izračunat u tri kontrolna stepena (redovi piezometara), u šest izolovanih parcela. Rezultati su pokazali prirodno slabljenje koje se dešava na licu mesta iako metod ne pravi direktno razliku između rastvaranja i denitrifikacije. Dalje je istraženo da li koncentracije NO_3^- - N u plitkim podzemnim vodama (< 5 m ispod nivoa zemlje) generisanog iz poljoprivrednog tačkastog izvora na području od 4,2 ha, na farmi goveda u severoistočnom delu Irske,

mogu biti predviđene na osnovu merenja zasićene hidrauličke provodljivosti (*saturated hydraulic conductivity* - K_{sat}), visine terena, visine podzemnog uzorkovanja i daljina od tačke izvora zagađenja prljave vode. Regresija *Tobit*[105], koristeći bazni koncentracioni prag od 2,6 mgNO_3^-N/L, kada je procenjen individualno postepenom progresijom, K_{sat} je bila značajno u vezi sa koncentracijom NO_3^- - N podzemnih voda. Udaljenost tačke zagađene vode od izvora zagađenja postala je značajna kada je u modelu uključena sa K_{sat}. Veze modela pokazuju da u područjima sa višim vrednostima K_{sat} ima manje vremena za odigravanje denitrifikacije, dok niže vrednosti K_{sat} omogućavaju odigravanje denitrifikacije. Područja sa višim permeabilnim transportom povećavaju flukseve NO_3^- - N površinskim i podzemnim vodama. Kada je distribucija Cl^- ispitivana modelom, najbolje se mogla objasniti preko K_{sat} i visine terena iako vrednosti K_{sat} nisu ukazivale da razblaženje ima efekta. Područja niskih koncentracija nitrata i nepromenjene koncentracije hlorida ukazuju na denitrifikaciju, niske koncentracije nitrata i niske koncentracije Cl^- ukazuju na razblaženje i kombinovanje ovih nalaza dozvoljavajući područja denitrifikacije i razblaženja. Efekat denitrifikacije je potpomognut, jer je prosečan NO_3^- - N bio značajno ($P < 0,05$) povezan odnosom N_2/Ar podzemnih voda, redoks potencijalom, rastvorenim O_2 i N_2 i blizu je da bude značajan sa N_2O ($P = 0,08$). Računanje masenog fluksa zagađivača preko više od jedne kontrolne ravni je koristan alat za praćenje prirodnih slabljenja. Ovaj alat omogućava identifikaciju mesta vrućih tačaka gde može biti potrebna i neka druga intervencija osim prirodne kako bi se zaštitili receptori.

Liu, et al. (2009) Azotni izotopski sastav rastvorenih nitrata ($\delta^{15}N$ - NO_3^-) površinskih voda reke Jangce utvrđen je kroz četiri godišnja doba 2006. godine. Udeo $\delta^{15}N$ - NO_3^- je bio od 0,4‰ do 6,5‰ i menjao se sezonski i po geografskim regionima, odražavajući dinamiku kruženja azota u estuarskom ekosistemu. $\delta^{15}N$ - NO_3^- je bio značajno niži u februaru nego u drugim godišnjim dobima, i bio je izložen konzervativnom mešanju, što je verovatno pripisano NO_3^- iz atmosferskih taloga i poljoprivrednih đubriva. U gornjem delu ušća, uticaj rečnih pritoka je bio važan tokom svih istraživanja. U zoni maksimalne mutnoće, nitrifikacija je određena u maju, nitratima siromašnim u ^{15}N, dok denitrifikacija rezultira u povišenim $\delta^{15}N$ - NO_3^-, što je imalo važnu ulogu u avgustu. Bogatije vrednosti $\delta^{15}N$ - NO_3^- poklapaju se sa gubitkom koncentracija nitrata baziranog na konzervativnom modelu mešanja koji je pronađen u susednom morskom području u maju, i može se reflektovati na očiglednu fitoplanktonsku asimilaciju rastvorenih nitrata. Na ovaj način, $\delta^{15}N$ - NO_3^- može biti osetljiv indikator izvora azota i biohemijskih obrada koje postoje u ovom ušću u skladu sa promenama rastvorenog nitrata i drugih faktora sredine.

[105] **Tobit** regresija je statistički model koji opisuje odnos između ne-negativne zavisne promenljive y_i I nezavisne promenljive (ili vektora) x_i.

Sugimoto, et al. (2009) su izvodili hidrografska i biohemijska posmatranja uz uzdužnu deonicu od zaliva *Ise*[106] do kontinentalnih margina južne obale Japana, da bi se ispitale promene u skladu sa Kurošio[107] promenama putanja tokom leta. Snaga podizanja hladnih dubokih voda je pod uticajem površinskog prodora Kurošio vode u grebenski region. Kada je prodor Kurošio površinske vode u obalni region bio slab u 2006. godini, hladne i nitratima bogate priobalne vode uvedene su sa obale u donji sloj u zalivu. Ovaj prodor vode sa dna je intenziviran prilikom velikih rečnih pražnjenja. Učešće azotnog izotopa ($\delta^{15}N$) $NO3^-$ (4 – 5‰) u dnu zalivske vode je bio isti kao onaj u dubljim vodama preko grebena, što ukazuje na snabdevanje zaliva novim azotom. Topla i siromašna nitratima priobalna voda je prodrla u srednji sloj preko regiona mešanja u ušću zaliva kada se Kurošio voda distribuirala u priobalnim područjima izvan zaliva *Ise* u 2005. godini. Regenerisani nitrati sa izotopski lakim azotom ($\delta^{15}N$ = −1‰) su dospeli sa grebena u zaliv. Ovi nitrati su regenerisani nitrifikacijom višeg sloja iznad grebena. Stopa doprinosa regenerisanog NO_3^- iznad grebena u ukupnom sadržaju NO_3^- u podpovršinskom najvećem sloju hlorofila u zalivu procenjena je na ∼56% dvoizvornim mešajućim modelom u kombinaciji sa Rejlijevom jednačinom[108].

Rivett, et al. (2008) su kritički razmotrili biohemijske procese koji kontrolišu opadanje sadržaja nitrata u akviferima. Poznavanje hemizma nitrata u podzemnim vodama je od vitalnog značaja za upravljanje rizicima u vezi sa zagađenjem nitratom, da bi se zaštitila zaliha podzemnih voda i površinskih voda koje su zavisne od podzemnih voda. Denitrifikacija je fokusirana na dominantne procese opadanja sadržaja nitrata u podzemnim vodama. Pošto su denitrifikujuće bakterije u suštini svuda ispod površine zemljišta, kritični ograničavajući faktori su kiseonik i koncentracija elektron donora, kao i dostupnost. Promene u drugim faktorima okruženja kao što su: koncentracija nitrata, dostupnost hranljivih supstanci, pH, temperatura, prisustvo toksina i mikrobiološka aklimatizacija, manje su važni i vrši samo sekundarni uticaj na brzinu denitrifikacije. Drugi mehanizmi trošenja nitrata, kao što je disimilatorna redukcija nitrata do amonijaka i asimilacija nitrata u mikrobiološku biomasu, neizvesno su važni u većini podzemnih uslova u odnosu na denitrifikaciju. Neophodna su dalja

[106] Zaliv ***Ise*** *(jap. 伊勢湾)* je lociran ušću reke Kiso u Japanu. Njegova prosečna dubina je 19.5 m, a maksimalna 30 m. Rečno ušće na ulazu u zaliv je široko 9 km i povezano je sa manjim zalivom *Mikawa* putem *Nakayama* i Morosaki kanala. Zaliv *Mikawa* je dalje povezan sa Filipinskim morem preko kanala Irako koji je dubok od 50 do 100 m.

[107] Vodena struja **Kurošio** je snažna severo-zapadna komponenta subtropskog Severno pacifičkog okenskog rotirajućeg sitema morskih struja. Kurošio prenosi protokom materije velike količine toplote iz tropskih do severnih srednjih geografskih širina. Ova vodena struja ima različita statistička oblika kretanja sa malim i velikim meandrima na putanji oko centralnog Japana.

[108] **Rejlijeva jednačina** (*Rayleigh equation*) je eksponencijalna jednačina koja opisuje učešće izotopa između dva rezervoara različite veličine. Jednačina se koristi za opisivanje frakcionacije izotopa ukoliko: se materijal kontinualno uklanja iz smeše koja sadrži molekule dve ili više izotopskih vrsta; je frakcionacija povezana sa procesom uklanjanja opisana faktorom frakcionacije α; se α ne menja tokom procesa. pod ovim uslovima evolucija izotopskog sastava u rezidualnom materijalu je opisana sa $R = R_\circ f^{(a-1)}$, gde je R odnos izotopa u reaktantu, $R_\circ$ početni odnos a f je zaostala frakcija materijala.

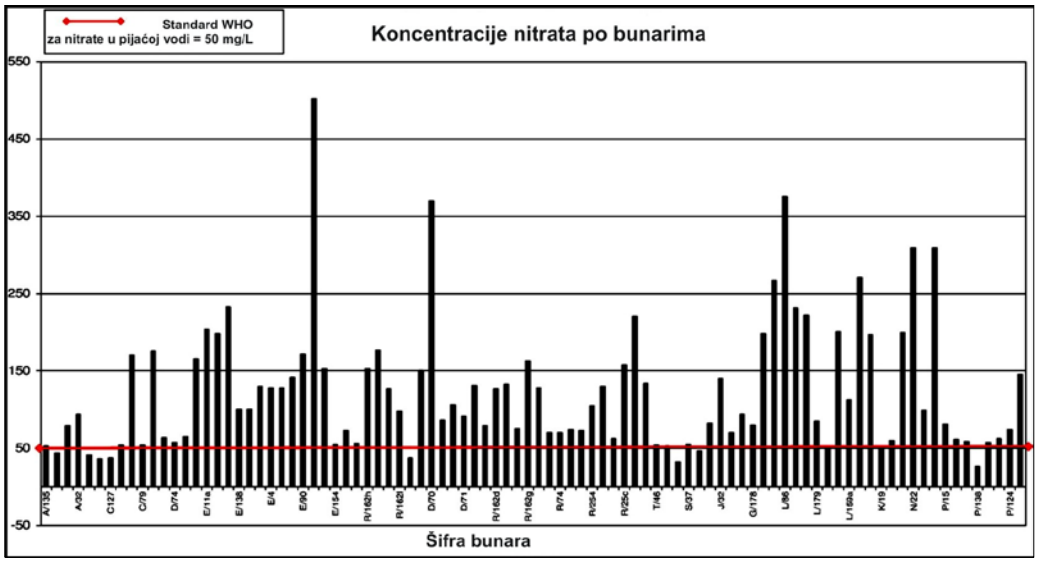
istraživanja da bi se poboljšalo trenutno razumevanje o uticaju organskog ugljenika, sumpora i gvožđa kao elektron donora, fizičkih ograničenja za mikrobiološku aktivnost u dvostruko poroznim akviferima, uticajima stanja okruženja kao što su: pH u slabim puferskim sredinama i saliniteta u primorskim ili zemljištima višeg saliniteta, uticaji sekundarnih zagađenja, naročito kontrastne inhibicije i elektron donor uticaji pesticida, kao i poboljšana kvantifikacija procesa denitrifikacije u laboratoriji i na terenu.

Umezawa, et al. (2008) su u jugoistočnim azijskim gradovima Metro Manila, Bangkok i Džakarta istražili status nitratnih, nitritnih i amonijačnih zagađenja u vodenim sistemima, kao i mehanizam kontrolisanja njihovih izvora, putanja i distribucija. Opažanje bazirano na GIS-u[109] i dvostruki izotopski pristup (nitratni $\delta^{15}N$ i $\delta^{18}O$) ukazuju da ljudski otpad iz akutnog curenja kanalizacije predstavlja glavni izvor zagađenja nutrijentima u urbanim područjima Metro Manile i Džakarte. Osim toga, karakteristike kontaminacija nutrijenta se razlikuju u zavisnosti od namene poljoprivrednog zemljišta u prigradskim područjima. Izmerene su visoke kontaminacije nitrata u gradu Džakarta na suvim poljima, a relativno manji sadržaj nutrijenata koji se uglavnom sastoje od amonijaka su određeni u Bangkoku na pirinčanim poljima. Eksponencijalni porast nitratnog azota $\delta^{15}N$, zajedno sa redukcijom NO_3^- i smanjen odnos $\delta^{18}O/\delta^{15}N$ kod nitrata$^-$ (~0,5) ukazuje na pojavu denitrifikacije. Anoksični površinski sistem, koji je u vezi sa prirodnim geološkim osnovama, poput stare ravnice u Bangkoku nastale od plime i veštačkim trotoarskim prekrivačem, služi kao pufer za kontaminaciju nitratima preko aktivne denitrifikacije i smanjene nitrifikacije. Rezultati su pokazali da kontaminacija vodonosnih slojeva nitratima i amonijakom u Metro Manili, Bangkoku i Džakarti nije preterana, što u ovom trenutku ukazuje na nizak rizik od upotrebe podzemnih voda po ljudsko zdravlje. Međutim, povećanje opterećenja azotom i povećanje bruto domaćeg proizvoda po glavi stanovnika u ovim gradovima u razvoju može povećati kontaminaciju u vrlo bliskoj budućnosti. Potrebni su kontinuirani monitoring i upravljanje sistemom podzemnih voda da bi se minimiziralo zagađenje podzemnih voda u ovim oblastima.

Sedam godina je praćena podzemna voda u pojasu Gaze i pokazalo se da je nitrat glavni zagađivač podzemne vode. Ciljevi istraživanja koje su izveli *Shomar, et al. (2008)* bili su proučavanje distribucije NO_3^- u podzemnim vodama pojasa Gaze tako što su određivani izotopi azota i kiseonika, kako bi se identifikovali izvori NO_3^- u sistemu izdani. Najnoviji uzorci prikupljeni u 2007. godini su pokazali da 90% bunara sadrži koncentracije NO_3^- koje su nekoliko puta veće od standarda WHO od 50 mg/L. Potencijalni izvori NO_3^- u Gazi su azot životinjskog porekla, veštačka đubriva na bazi amonijum jona i mulj iz otpadnih voda. Prosečne koncentracije azota u mulju, đubrivu i zemljištu Gaze su bile 2,9%, 1% i 0,08%, respektivno. Raspon u $\delta^{15}N$ uzoraka čvrstog stajnjaka je bio +7,5 do +11,9‰. Raspon u $\delta^{15}N$ u uzorcima mulja je bio +4,6 do +7,4‰, dok su đubriva od četiri proizvođača najčešće upotrebljavanih u Gazi sadržali raspon $\delta^{15}N$ od +0,2 do +1,0‰. Zemljište dopunjeno muljem je imalo raspon $\delta^{15}N$ +2,0

[109] **GIS** – Geografski informacioni sistem.

do +7,3‰. Za $\delta^{18}O$ i za $\delta^{15}N$, rasponi NO_3^- podzemnih voda su bili od – 0,1 do + 9,3‰ i + 3,2 do 12,8‰, respektivno. Prosečan sadržaj nitrata u oblastima Gaza i Rafa su iznosile 135, 141 i 125 mg/L, respektivno (slika 3/V). U radu je zaključeno da ne postoji značajnija bakterijska denitrifikacija u akviferu pojasa Gaze, kao i da nitrati pretežno potiču iz stajskog đubriva, samo ako $\delta^{15}N$ mulja predstavlja maksimum $\delta^{15}N$ ljudskog otpada, a u manjoj meri iz septičkih voda/mulja. Sintetička đubriva su manji izvor zagađenja nitratima.



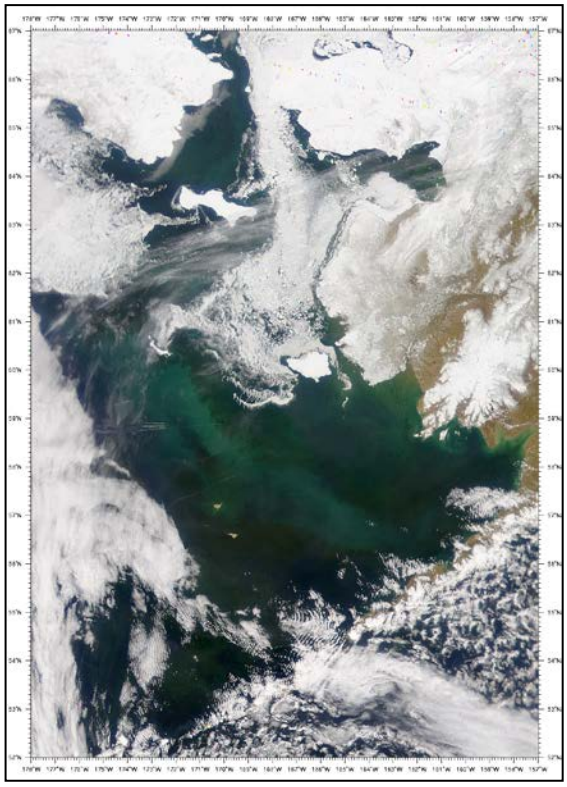
Slika 3/V *- Promene koncentracija nitrata u izvorima podzemne vode pojasa Gaza, počevši sa severa na levoj strani do juga na desnoj strani*

Podaci o čileanskim azotnim izotopima priobalnih sedimenata su bili u fokusu paleookeanografskih istraživačkih ispitivanja obima denitrifikacije vodenih stubova u prošlosti istočnog dela južnog dela Tihog okeana. *De Pol-Holz, et al. (2009)* su koristili odnos $^{15}N/^{14}N$ nitrata i sadržaj površinski sedimentiranog azota duž obale Čilea da bi se ispitao relativni doprinos denitrifikacije u vodenim stubovima i površinska asimilacija nitrata od strane fitoplaktona u sedimentarni azotni izotopski zapis. Izvan severnog i centralnog Čilea, podpovršinsko bogaćenje jonima $^{15}NO_3^-$ je povezano najnižim koncentracijama kiseonika i maksimalnim nitratnim nedostatkom, proizvodom denitrifikacije u vodenom stubu, lokalno na 21^0S i kroz transport denitrifikovanih voda prema jugu. Povišena koncentracija $\delta^{15}N$ nitrata iz pinokline ne pokazuje različit trend udaljenošću od zone minimalne količine kiseonika i skoro je homogena u plitkom površinskom sloju, verovatno zbog bočne cirkulacije duž obale. Štaviše, postoji izotopski osiromašen i relativno ujednačen sloj u plitkom podpovršinskom sloju, verovatno kao rezultat remineralizacije novog fiksiranog azota koji može učestvovati u daljoj homogenizaciji $\delta^{15}N$ nitrata pridošlih iz dubljih slojeva okeana. Dok je visok sadržaj $\delta^{15}N$ poreklom od sedimentnog azota u regionu jasan proizvod denitrifikacije i njegovog izotopskog imprint na nitrate duž priobalne margine, severno povećanje u sadržaju sedimentnog $\delta^{15}N$ od viših južnijih geografskih

širina, takođe, odražava stepen utroška nitrata u površinskom sloju, gde se nitrati troše od strane fitoplanktona. Severno povećanje u sedimentarnom $\delta^{15}N$ odgovara regionalnom smanjenju koncentracije površinskih nitrata i izotopskog frakcionisanja tokom oslobađanja nitrata očigledno je preko koncentracije nitratnog $\delta^{15}N$ u plitkom sloju. Poređenje plitkog podpovršinskog nitratnog $\delta^{15}N$ i sedimentnog azota ukazuju na to, da severno od ∼30°S skoro kompletna potrošnja nitrata uzrokuje da $\delta^{15}N$ sedimenta konvergira u oblik prispelih nitrata, tako da bi denitrifikacija trebala biti dominantni signal pri prikupljanju podataka o izotopu $\delta^{15}N$ iz ovih ispitivanih geografskih širina. Štaviše, bočna homogenost denitrifikacionog signala u podpovršini u ovom regionu ukazuje na to da će takva evidencija obezbediti sigurnu rekonstrukciju intenziteta denitrifikacije.

Koristeći nove podatke za koncentraciju $\delta^{15}N$ glavnih azotnih jedinjenja NO_3^-, NH_4^+, čestice organskog azota (*pariculate organic nitrogen* - PON) i N_2 u Crnom moru, *Konovalov, et al. (2008)* su proučili distribucije koncentracija $\delta^{15}N$ upotrebom zajedničkog fizičko-biogeohemijskog modela koji uključuje poznate biogeohemijske procese i azotno izotopsko frakcionisanje. U dubokoj anoksičnoj vodi N_2 je prezasićen. Ova super saturacija je rezultat fizičke razmene sa prilivom iz tesnaca Bosfor koji uključuje uliv vode prezasićene N_2 iz gornje suboksične zone i njenog ubrizgavanja u duboke vode Crnog mora. U suboksičnoj zoni postoji maksimum N_2 i minimum $\delta^{15}N_2$ u dubini gde je primećena pojava *anammox*, odnosno anaerobna oksidacija amonijaka. Prvo je korišćena verzija modela koja uključuje denitrifikaciju i *anammox*. *Anammox* je u ovom slučaju podstaknut silaznim fluksom NO_3^- i uzlaznim fluksom NH_4^+ iz duboke vode. Ovaj model stabilnog stanja je bio u stanju da uspešno simulira koncentracije svih azotovih vrsta i $\delta^{15}N$ u NO_3^- i NH_4^+. Bilo je potrebno da *anammox* bude važniji od denitrifikacije i da postizanje maksimuma viška N_2 bude na odgovarajućoj dubini, kao i da se dobije profil NO_3^- sa preciznim oblikom. Ovaj model ne simulira osiromašene vrednosti $\delta^{15}N$ posmatranog N_2 u suboksičnoj zoni u 2000, 2001. i 2003. godini, osim ako pretpostavimo da je PON koji napušta suboksičnu zonu obogaćen ^{15}N u odnosu na posmatrane podatke ili da postoji trenutno neuračunat proces koji prvenstveno uklanja $^{15}NH_4^+$ iz suboksične zone. Modeli opisani u ovom radu podržavaju hipotezu da ^{15}N osiromašenog PON, koji može nastati u eufotičnoj zoni kao rezultat fiksacije N_2, može podržati proizvodnju ^{15}N osiromašenog N_2 u suboksičnoj zoni. Ovaj ^{15}N iz osiromašenog PON (sa $\delta^{15}N = -2{,}0‰$) se potapa i remineralizuje da bi se proizveo ^{15}N osiromašenog NH_4^+, koji se brzo potroši putem *anammoxa* u suboksičnoj zoni pri čemu se stvara ^{15}N osiromašenog N_2. Ovaj azotni sistem u suboksičnoj zoni je promenljiv, a periodi visokih viškova N_2 odgovaraju periodima osiromašenog $\delta^{15}N_2$. U studiji je pretpostavljeno da sistem osciluje između dva stanja. Prvo stanje je uočeno kada je *anammox* vođen remineralizacijom ^{15}N osiromašenog PON, proizvedenog N_2 fiksacijom, što rezultira u ^{15}N osiromašenom N_2. Drugo stanje je kada je *anammox* vođen silaznim fluksom NO_3^- i uzlaznim fluksom NH_4^+. Rezultat ovog stanja je nastanak N_2 obogaćenim ^{15}N.

Hirota, et al. (2009) su pronašli obogaćenje sa N_2O do 157% zasićenja u kontinentalnim obalnim vodenim stubovima u moru Beringovog mora[110] i Čukotskom moru (*Chukchi Sea*) na dubinama vode manjim od 66 m. Obogaćenje azot-suboksidom izloženo je linearnim vezama sa trošenjem N*. Takođe, primećeno je da su stabilne izotopske karakteristike N_2O, obogaćenje $^{18}0$ i trošenje ^{15}N u odnosu na atmosferski N_2O. Zaključeno je da je N_2O u ovoj oblasti prvenstveno proizveden denitrifikacijom u sedimentima. Koristeći posmatrane trenutne N_2O emisione odnose, procenjeni su godišnje emisione stope sa površine u atmosferu u oblasti 0,097 ± 0,065 Tg N/god, što odgovara 0,6% do 10% ukupne okeanske emisije. Oblasti Beringovog (slika 4/V) i Čukutskog mora mogle bi biti veoma važne za razumevanje globalne okeanske emisije N_2O.



Slika 4/V *- Pogled iz satelita na Beringovo more*
Izvor:
http://eoimages.gsfc.nasa.gov/images/imagerecords/1000/1423/seawifs_bering_20010513_lrg.jpg

Johannsen, et al. (2008) su utvrdili koncentracije i izotopski sastav nitrata u pet nemačkih reka (Rajna, Elba, Vezer, Ems i Eider) koji se izlivaju u more Severno more. Uzorci su uzimani na dvonedeljnoj i mesečnoj bazi, a hemijske i izotopske analize su izvršene u periodu od januara 2006. do marta 2007. godine u uzorkivačkim stanicama koje se nalaze pre estuarskog mešanja sa vodama Severnog mora. Posmatrana su maksimalna opterećenje nitratom tokom zime i jeseni, kada su pražnjenje i koncentracije nitrata najviši. Srednje godišnje izotopske vrednosti nitrata su bile u opsegu od 8,2‰ do 11,3‰ za $\delta^{15}N\ NO_3^-$ i 0,4‰ do 2,2‰ za $\delta^{18}N\ NO_3^-$. Odnosi izotopskih vrednosti ukazuju da nitrati u rekama potiču od nitrifikacije iz zemljišta, iz kanalizacije i/ili stajskog đubriva. Ovi i objavljeni podaci za druge reke u severnoj Evropi i Severnoj Americi pokazuju korelaciju između upotrebe

[110] **Beringovo more** je ivično more Pacifika koje obuhvata duboki vodeni basen, koje se zatim širi kroz tesan nagib u plitkih vode povrh kontinentalnih grebena. Beringovo more je odvojeno od GoA poluostrvom. Zauzima površinu veću od dva miliona km^2, graničeći se sa poluostrvom Aljaska na severoistoku, ruskim Sibirom na zapadu i poluostrvom Kamčatka južno od poluostrva Aljaska i Aleutskih ostrva. Na dalekom severu preko Beringovog moreuza, Beringovo more je povezano sa Čukotskim morem Severnog ledenog okeana.

poljoprivrednog zemljišta (> 60% u slivovima ispitivanih reka) i vrednosti $\delta^{15}N\ NO_3^-$. Reke Rajna, Elba, Vezer i Ems pokazuju slične sezonske modele izotopskih frakcionisanja nitrata sa rastućim vrednostima $\delta^{15}N\ NO_3^-$ i istovremenim smanjivanjem koncentracija NO_3^- tokom letnjih meseci, što ukazuje da je asimilacija nitrata glavni proces frakcionacije rečnih nitrata. Izotopski sastav u zimu je siromašniji od srednjih letnjih izotopskih vrednosti, što se pripisuje smanjenim mikrobiološkim aktivnostima i usporenim procesima asimilacije. Izmereno opterećenje nitratnog $\delta^{15}N$ u rečnom inputu u vodenu masu nemačkog priobalnog zaliva pre estuarskog mešanja i procesinga je bilo između 8‰ i 12‰. Visoke vrednosti $\delta^{15}N$ rečnog nitrata su usklađene visokim $\delta^{15}N$ sadržajem nitrata u površinskim sedimentima u nemačkom zalivu.

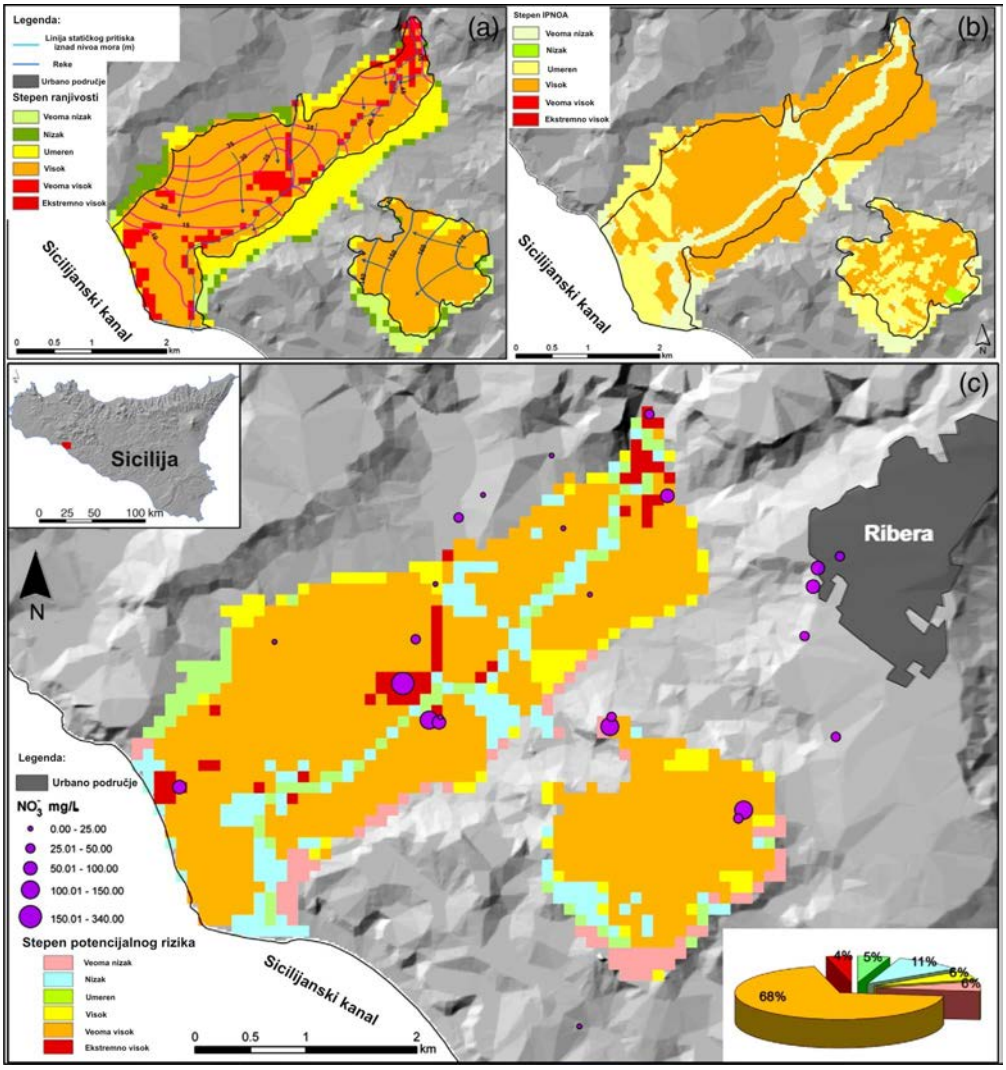
Nedavna istraživanja u slivovima brzo razvijajućih zemalja, kao što su Brazil i Kina, ukazuju na to da mnogi slivovi zemalja u razvoju već pokazuju znake zagađenja azotom koja podsećaju na ranija iskustva razvijenih zemalja. *Hadjikakou, et al. (2011)* su razmotili kako individualne tako i kombinovane efekte na buduće klimatske promene i druge slične promene u životnoj sredini na *in-stream*[111] koncentracije nitrata u slivu severnog dela Turske. Lančani model sastavljen od simuliranih budućih temperatura i padavina iz Regionalnog cirkularnog modela, konceptualnog hidrološkog modela i široko testiranog integrisanog modela slivnog azota je korišćen za modeliranje budućih promena u koncentracijama nitrata. Dva buduća perioda (2021-2050. i 2069-2098. godine) upoređena su sa periodom 1961-1990. kao osnovom, u cilju da se proceni efikasnost nekoliko mogućih intervencija koje su dostupne nadležnim organima koji brinu o slivu. Simulacija pokazuje da u urbanizovanim delovima sliva, efekat klimatskih promena i drugih ekoloških promena deluje u istom pravcu, vodeći maksimumu koncentracija nitrata od 7,5 mgN/L za period 2069-2098. godine, što odgovara dupliranju osnovnih vrednosti. Zaključeno je da bi instalacija uređaja za prečišćavanje otpadnih voda, koji bi radili u svim većim naseljima oko sliva, obezbedila da se nivoi nitrata zadrže blizu osnovnih vrednosti za period 2021-2050. godine. Ipak će biti potrebne složene aktivnosti kao što su, kombinacija mera uključujući prečistače otpadnih voda, stvaranje pašnjaka, međunarodni sporazumi za smanjenje atmosferske koncentracije azota i kontrola poljoprivredne prakse, za period 2069-2098. godine. Prikazani pristup iz ove studije može biti upotrebljen u drugim slivovima širom sveta sa ciljem da se predvide budući problemi zagađenja i da se testiraju odgovarajuća rešenja, od kojih će neka zahtevati međunarodnu saradnju.

Capri, et al. (2009) su izradili studiju kojom su pokazali rezultate italijanskog istraživačkog projekta od nacionalnog značaja pokrenutog u 2006. i završenog u 2008. godini, u vezi sa procenom rizika zagađenja podzemnih voda, sa procenom nitrata.

[111] Termin ***in-stream*** se koristi za identifikaciju specifičnog protoka vode na određenoj lokaciji za definisano vreme, uz praćenje sezonskih promena. *In-stream* protoci se obično definišu kao protoci potrebni da zaštite i sačuvaju resurse i vrednosti u vodotocima, kao što su ribe, drugi organizmi ili rekreacija.

Projekat je verifikovao IPNOA[112] metod za procenu rizika zagađenja podzemnih voda nitratom na četiri test mesta u Italiji. IPNOA je parametarski indeks koji procenjuje potencijalnu opasnost od nitratne kontaminacije poreklom iz poljoprivrede na regionalnom nivou. Metod integriše dve kategorije parametara: faktore hazarda, koji predstavljaju sve poljoprivredne aktivnosti koje uzrokuju, ili mogu izazvati, uticaj nitrata na kvalitet zemljišta (upotreba đubriva, primena stočnog i prirodnog đubriva, otpadne vode prehrambene industrije i urbani mulj), kao i kontrolne faktore koji prilagođavaju faktore rizika karakteristikama lokacije (geografski položaj, klimatski uslovi i poljoprivredna praksa). Sveukupno, mapa potencijalnog rizika je dobijena spregom potencijalnog hazarda nitratnog zagađenja (IPNOA) i mapom ranjivosti akvifera od kontaminacije. Projekat je izveden u pet istraživačkih stanica, u gradovima Torino, Pjačenza, Firenca, Napulj i Palermo. Istraživana je geohemija podzemnih voda na četiri test područja da bi se odredila distribucija nitrata i procenile hemijske osobine stena u okruženju podzemne vode. Sva proučavana područja su bila izložena nitratnoj kontaminaciji podzemnih voda i često hidrogeohemijskim specifičnostima. Slika 5/V prikazuje mapu ranjivosti područja nitratima sa oko 62% teritorije koja potpada pod visoke vrednosti, gde je indeks dubine prema vodi manji od 5 m u aluvijalnoj ravnici. Vrednost je bila visoka na prirodnom pravcu kretanja vode (8%). Ranjivost akvifera je bila najvećim delom visoka, zbog veoma male dubine dve podzemne vode od najviše 10 m. U nekim slučajevima izotopske studije $\delta^{18}O - NO_3$ $\delta^{15}N - NO_3$ omogućavaju da se razlikuju nitrati hemijskih đubriva od onih biološkog porekla, kao i denitrifikacioni procesi.

[112] Indeks poljoprivrednog rizika od nitrata (**IPNOA**) je razvijen da bi se odredio potencijalni rizik zagađenja podzemnih voda nitratima poreklom iz poljoprivrednih ozvora na regionalnom nivou.



Slika 5/V *- a) Mapa ranjivosti akvifera; b) Mapa IPNOA indeksa hazarda; c) Mapa rizika potencijalne kontaminacije nitratima od poljoprivrednih izvora*

Fosfor

Pagliosa, et al. (2005) su analizirali raspodelu fosfora u vodi i sedimentima duž šest reka na južnoj obali Brazila. Tri reke koje se nalaze unutar zaštićenih područja su smatrane nezagađenim i koriste se kao kontrola urbanizacije. Za ostale tri, koje se nalaze u urbanizovanim područjima, smatra se da imaju veoma povišene koncentracije fosfora. Rezultati su pokazali drugačije ponašanje fosfora u vodi i sedimentima koji se nalaze u urbanim i neurbanim područjima. Koncentracije rastvorenog organskog (*organic* - P_o) i neorganskog (*inorganic* - P_I) fosfora u vodi, i ukupan fosfor (*total phosphorus* - P_T), kao i polifosfat (*polyphosphate* - P_{poly}) u sedimentima su bili u većim koncentracijama u urbanizovanim rekama u odnosu na neurbanizovane. Oba fosfora, preciznog i pomešanog porekla, doprinose održavanju povišenih koncentracija i remete prirodne flukseve duž zagađenih reka. Minimalne i maksimalne koncentracije u urbanizovanim područjima variraju od 0,39 do 12,45 µmol/L za P_o i 0,00 do 5,92 µmol/L za P_I u vodi, a u sedimentima od 89,90 do 808,16 µmol/g za P_T i 0,00 do 76,51 µmol/g za P_{poly}. U neurbanizovanim zonama koncentracije u vodi variraju od 0,22 do 1,20 µmol/L za P_I i od 4,43 do 5,56 µmol/L za P_o, a u sedimentima od 45,91 do 652,26 µmol/g za P_T i 0,00 do 8,61 µmol/g za P_{poly}. Korišćenje hijerarhijskog plana uzimanja uzoraka i jednostavnog modela varijacije fosfora (K_d model) dovelo je do zaključka da urbanizovani i neurbanizovani zalivi mogu delovati kao odvodi fosfora. Varijacija analize fosfora u različitim tačkama duž svake od šest reka pokazala je da oslobađajuće i oblasti uklanjanja mogu da se pojave u okviru iste reke nezavisno od urbanizacije.

LI, et al. (2007) su proučavali porast redoks potencijala sedimenta u laboratoriji u cilju procene smanjenja raspoloživih unutrašnjih opterećenja fosfora, kao što su rastvorljivi reaktivni fosfor (*soluble reactive phosphorus* - SRP) i ukupni fosfor, kao i glavnih elemenata sedimentnih ekstrakata u jezeru *Dianchi*. Nekoliko snažno redukujućih materija u sedimentima, koje uglavnom potiču od anaerobnog razlaganja ostataka primarnih proizvođača, bile su odgovorne za niži redoks potencijal. U rasponu od - 400 do 200 mV podizanje redoks potencijala sedimenata smanjuje P_T i SRP u međuprostornim vodama. Redoks potencijali koji prelaze 320 mV izazivaju povećanje P_T, dok je SRP održavao relativno konstantan minimalan nivo. Koncentracije Al, Fe, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+ i S u međuprostornim vodama su se, takođe, odnosile na redoks potencijala sedimenata, što ukazuje da je mehanizam za redoks potencijal koji reguliše koncentraciju fosfora u međuprostornih voda bio složen.

Suzumura and Ingall (2001) su razvili i testirali analitičke procedure za određivanje lipidnog fosfora u morskoj vodi, koristeći kombinaciju ekstrakcije rastvorenih i čvrstih faza. Lipidni fosfor je izdvojen iz čestica i rastvorenih materija u morskoj vodi, mešavinom hloroforma i metanola. Ekstrakcija čvrstom fazom (*solid phase extraction* - SPE) pomoću silikagela je procenjena korišćenjem fosfolipidnih i hidrofilnih jedinjenja. SPE je pokazala visoka izdvajanja fosfolipida iz rastvorene mešavine i bila je efikasna u uklanjanju zagađenja iz hidrofilnih jedinjenja. Metoda je primenjena na uzorcima priobalne morske vode da bi se ispitao kvantitativni značaj lipidnog fosfora u morskom organskom fosforu. U uzorcima iz zaliva kod Tokija u Japan i zalivu Korpus

Kristi (*Corpus Christi*[113]) u SAD-u, koncentracije čestica lipidnog fosfora su varirale od 31 do 300 nmol/L, što se podudara sa 3 - 14% od ukupnog broja čestica fosfora. Koncentracije rastvorenog lipidnog fosfora su bile niske, u rasponu od 0,7 do 6 nmol/L, što je manje od 1% ukupnih koncentracija rastvorenog organskog fosfora. Prema tome, lipidni fosfor je značajna komponenta čestica fosfora, ali mnogo manja komponenta rastvorenog organskog fosfora.

Gainswin, et al. (2006) su eksperimentalno ispitivali razmenu sedimenata i vode u heterogenim sedimentnim naslagama, koristeći dovodne kanale koji su se sastojali od sedimenata mešovitih veličina zrna sa pridruženim biofilmom algi, proučavanjem na dve lokacije reke *Tame*. Ovo je prva studija koja je proučavala kinetiku oslobađanja reaktivnog fosfora iz sedimenata u prirodnom sistemu da bi se odredilo koja veličina čestica najviše utiče na flukseve fosfora. Tokom nekoliko nedelja sakupljeni su uzorci sitnog materijala (< 2 mm), šljunka (2 – 20 mm) i stena (> 20 mm) koji su u laboratorijskim uslovima izloženi kontrolisanim protocima u veštačkim rečnim kanalima. Automatski su podešavani temperatura, pH i rastvoreni kiseonik rastvora kojem su bili izloženi uzorci. Uzorkovanja su vršena u intervalu od 2 do 48 sati. Korišćenjem ekstrakcije metanolom, određivana je biomasa (izražena u mg m^{-2} *Chl a*) algi kao komponenti biofilma sa površine sedimenata. Praćeni su rezultati merenja između različitih frakcija sedimenata i dve lokacije sa različitim koncentracijama zagađivača. Korišćeni su ravnotežna koncentracija fosfata i indeks transfera fosfora za određivanje postojanja neto usvajanja fosfora od strane sve tri sedimentne frakcije, sa oba lokaliteta pri odgovarajućim vremenima uzorkovanja. Kinetički rezultati pokazuju veoma brze početne reakcije oslobađanja fosfora iz frakcija većih dimenzija sa prisutnim dobro razvijenim rastom filamentoznih algi ukazujući da postoji različit mehanizam od prisutne difuzije. Stene i priključeni biofilmovi, takođe, oslobađaju više fosfora nego sitnije frakcije. Konačne koncentracije oslobođenog fosfora za više kontaminiranu lokaciju su iznosile: za sitne frakcije ~ 2,5 µmol/L, šljunak ~ 6,5 µmol/L i stene ~ 65,0 µmol/L (izraženo kao rastvorljivi reaktivni fosfor). Fluksevi fosfora, izračunati uzimajući u obzir da je koncentracija fosfora u sedimentima bila manja od ravnotežne koncentracije, imali su maksimum na više kontaminiranoj lokaciji, odnosno, za sitne čestice 6,4 nmol m^{-2} s^{-1}, šljunak 27 nmol m^{-2} s^{-1}, i stene 109 nmol m^{-2} s^{-1} (normalizovano u odnosu na područje rečnog dna). Dobijeni rezultati potvrđuju da sediment sadržavajući biofilm i povezani čestični material rezultira većim fluksom od finog sedimenta, koji nije podržan biomasom filamentoznih algi. Uklanjanje finih čestica zahvaćenih rastom algi smanjuje oslobađanje fosfora. Navedeni činioci pokazuju da substrati šljunka i stena imaju važan uticaj na regulaciju oslobađanja slobodnog reaktivnog fosfora.

Rastvorljivost neorganskog fosfora u vodenim sistemima prilagođena je fizičko-hemijskim karakteristikama stubova vode. *Diaz, et al. (1994)* su izveli laboratorijska istraživanja da bi utvrdili uticaj pH i kalcijuma na taloženje neorganskog fosfora i

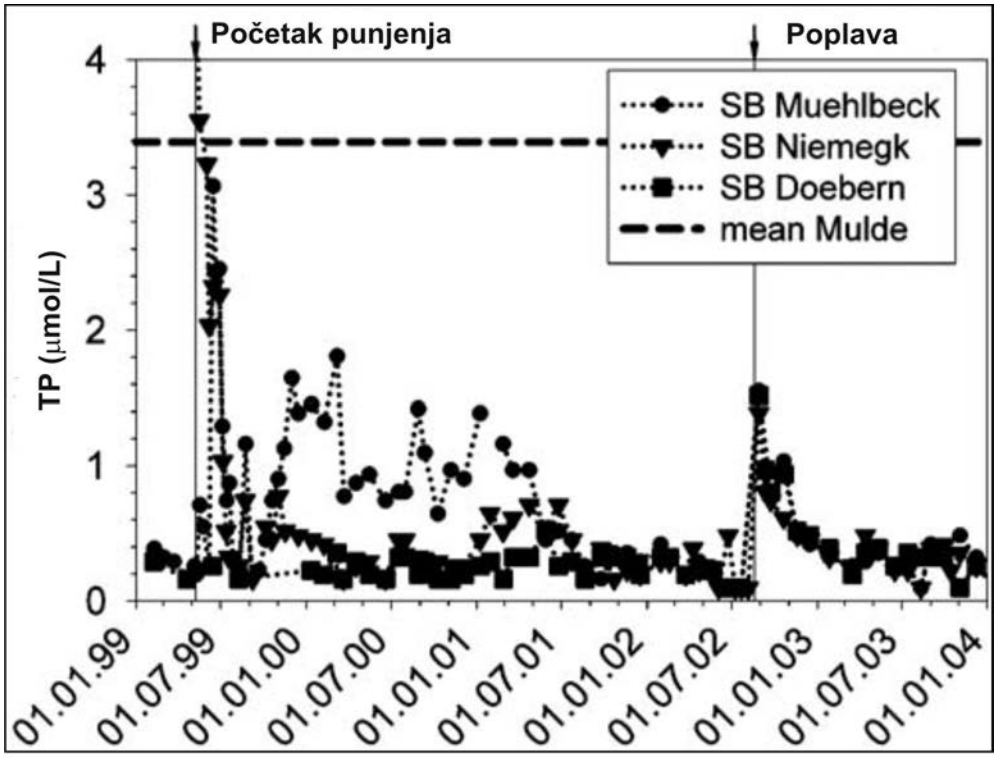
[113] Zaliv **Korpus Kristi** je polutropski zaliv na obali Teksasa, odvojen od Meksičkog zaliva ostrvom Mustang. U zaliv se ulivaju reka *Nueces* i potok Oso sa zapadne, odnosno istočne strane. Zaliv se nalazi 219 km južno od San Antonija i 179 km jugozapadno od Hjustona.

odnose rastvorljivosti u vodenoj koloni. Uzorci vode iz izabranih potoka i kanala u južnoj Floridi su inkubirani na 25 °C u reaktoru od 2,8 L sa kontinualnim mešanjem pod različitim nivoima PCO_2. Taloženje rastvorljivog fosfora je bilo pod uticajem početne koncentracije kalcijuma u vodi. Uzorci vode iz drenažnog kanala u poljoprivrednoj oblasti *Everglades agricultural area* (EAA) koji su sadržavali 115 mgCa/L pokazali su najveću brzinu taloženja fosfora, a voda iz potoka *Otter* sa 20 mgCa/L, najmanju. Taloženje neorganskog fosfora se povećavalo pri koncentracijama kalcijuma iznad 100 mg/L i na pH > 9,0. Rastvorljivost neorganskog fosfora u vodama EAA se smanjivala se do pH 8,5. Pri pH 9,0 je istaloženo više od 60% od rastvorljivog fosfora pri svim ispitivanim nivoima kalcijuma. Nasuprot tome, rastvorljivost fosfora pri niskim nivoima kalcijuma (20 i 50 mgCa/L) nije bila pod uticajem pri pH < 9,0. Smanjenje rastvorljivosti fosfora pri povećanju vrednosti pH i sadržaja kalcijuma sugeriše da se mineralna formacija kalcijum fosfata dešava u vodama potoka i kanala. Kalcijum fosfat formiran u vodama potoka *Otter* i jezera *Dry* se brzo rastvara, smanjenjem pH vrednosti. Većina rastvorljivog fosfora u vodama potoka *Otter* (> 90%) i jezera *Dry* (> 75%) se vraća u rastvor, međutim, oko 50% od rastvorljivog fosfora iz kanalske vode EAA je ostalo istaloženo. Proračuni proizvoda jonske aktivnosti pokazuju da su vode potoka *Otter* i jezera *Dry* u ravnoteži sa oktakalcijum fosfatom. Nasuprot tome, kanalska voda iz EAA je bila prezasićena beta trikalcijum fosfatom ili sličnim mineralom kao što je *whitlockite*[114]. Visoke koncentracije magnezijuma u vodi EAA su očigledno odgovorne za različite interakcije fosfora od onih u vodama potoka *Otter* i jezera *Dry*.

Hanrahan, et al. (2003) su izradili studiju čiji je cilj bio da se ispitaju istorijski fizičko-hemijski parametri kvaliteta vode (1990-1997. godine) u reci *Frome* u Velikoj Britaniji, kako bi pokazali godišnje i sezonske (mesečne) trendove. Nivoi parcijalnog pritiska ugljen-dioksida ($EpCO_2$), definisani kao parcijalni pritisci CO_2 u prirodnim vodama podeljeni uravnoteženim parcijalnim pritiscima CO_2, određeni su u rasponu srednjih vrednosti od 6,32 ± 0,41 u proleće/leto do 7,86 ± 1,17 u jesen/zimu. Opadajući trend srednjeg godišnjeg $EpCO_2$ je, takođe, posmatran, preko visokih vrednosti od 9,61 u 1990. godini i niskih od 5,22 u 1996. godini. Varijacije su pripisane promenama pH vrednosti koje pokazuju inverzni odnos sa pražnjenjem reke ($r^2 = 0,47$). Oba nivoa pH i $EpCO_2$ su snažno povezani biološkom aktivnošću izazvanom povećanjem primarne produkcije. Filtrabilni reaktivni fosfor (FRP) i ukupne koncentracije fosfora su bile u korelaciji sa pražnjenjem reke. Rezultati su pokazali da je većina opterećenja fosforom prenošena tokom olujnih aktivnosti, što se slaže sa rezultatima iz modela izvoznog koeficijenta, predviđajući punjenje fosforom u slivu reke *Frome*. Skorašnje kampanje monitoringa reke *Frome* koristeći *in situ* monitor zasnovan na ubrizgavanju protoka (*flow injection*) na licu mesta, u saglasnosti su sa koncentracijom fosfora i odgovarajućim fizičko-hemijskim trendovima uočenim tokom uzimanja uzoraka i laboratorijskih analiza.

[114] ***Whitlockite*** je mineral, neobičan oblik kalcijum fosfata. Njegova formula je $Ca_9(MgFe)(PO_4)_6PO_3OH$. To je relativno redak mineral koji se nalazi u granitnim pegmatitima, depozitima fosfatnih stena, guano pećinama i hondritnim meteoritima. Prvi put ga je opisao *Herbert Percy Whitlock* (1868-1948).

Suzumura and Ingall (2004) su na četiri stanice u Pacifiku izveli merenja koncentracije čestičnog i rastvorenog fosfora, uključujući merenja koncentracija čestičnog fosfora (P_P), SRP, rastvorenog organskog fosfora (DOP) i merenja čestičnog i rastvorenog hidrofobnog fosfora. Koncentracije ratvorljivog reaktivnog fosfora u površinskim vodama su određene u širokom opsegu od 0,01 do 0,43 µmol/L. Nasuprot tome, koncentracije rastvorenog organskog fosfora ispoljavaju relativno konstantne vrednosti od 0,21 do 0,37 µmol/L. Na oligotrofnim okeanskim stanicama rastvoreni organski fosfor je bio najznačajnija zaliha i iznosio 70 - 98% TDP ili 60-90% ukupnog fosfora (TDP+P_P) u površinskoj eufotičnoj zoni. Koncentracije rastvorenog organskog fosfora opadaju porastom dubine vode i dostižu nivoe blizu granice detekcije ispod 1.000 m. Čestični fosfor je sporedna komponenta, sa učešćem od 3 - 11% ukupnog fosfora u eufotičnoj zoni na svim stanicama. Koncentracije čestičnog fosfora brzo opadaju dubinom na oligotrofnim stanicama, dostižući relativno konstantne nivoe od ~ 0,5 nmol/L ispod 500 m dubine. Koncentracije čestičnog hidrofobnog fosfora u površinskim vodama su određene u opsegu od 0,29 do 1,72 nmol/L i naglo opadaju do < 0,1 nmol/L ispod eufotične zone. Koncentracije rastvorenog hidrofobnog fosfora su daleko veće, i u opsegu su od 6,6 do 17,9 nmol/L na površini i postepeno opadaju dubinom. Hidrofobni fosfor je bio minorna frakcija u količinama površinskog fosfora. Tokom biodegradacije rastvorenog organskog fosfora i čestičnog fosfora ispod eufotične zone, druga jedinjenja fosfora su prvenstveno iskorišćena u odnosu na hidrofobni fosfor. Ta činjenica ima za posledicu povećanje rasprostranjenosti u dubokim vodama, u odnosu na površinske vode sa hidrofobnim fosforom u DOP (18%) i P_P (34%). Obogaćenje hidrofobnim fosforom tokom biodegradacije je potkrepljeno laboratorijskim eksperimentom tokom kojeg se hidrofobni fosfor povećao kao i procenat velike količine rastvorenog DOP i P_P u uzorku morske vode. Ovi rezultati pokazuju da hidrofobni fosfor igra dve važne uloge u kruženju morskog fosfora. U površinskim vodama nestabilni oblici hidrofobnog fosfora su izvor biodostupnog fosfora koji može pomoći održavanju produkcije u oligotrofnim oblastima okeana. Eksport iz površinskih voda manje reaktivnih hidrofobnih frakcija fosfora se ponaša kao odvod fosfora iz morskih ekosistema.



Slika 6/V *- Promene koncentracije TP u epilimnionu jezera Goitsche tokom punjenja i posle epizode plavljenja*

Između 1999. i 2002. godine, nekadašnji rudnik je bio ispunjen rečnom vodom i na taj način je formirano sadašnje jezero *Goitsche*. Tokom punjenja neutralizovana je početna kisela voda. Fosfor unešen iz reke *Mulde* je skoro kompletno uklonjen iz vodene kolone koprecipitacijom gvožđem i aluminijumom, i deponovan je u sedimentu. Tokom ekstremno visoke vode u reci *Mulde* 2002. godine, probijanje nasipa je omogućilo drugi visok unos fosfora u jezero *Goitsche* putem suspendovane i rastvorene materije. Analize ukupnog fofora su, međutim, pokazale da je fosfor ponovo uklonjen iz vodenog tela nekoliko meseci posle plavljenja (slika 6/V). Istraživanje sedimenata pre napajanja rečnom vodom, tokom napajanja i posle plavljenja su *Herzsprung, et al. (2010)* upotrebili za analizu procesa imobilizacije fosfora u jezeru sa istorijom ispuštanja tečnosti iz rudnika sa kiselom vodom. Odnosi gvožđa i SRP u vodi iz pora sedimenata su do tri reda veličine veći u odnosu na prirodna jezera i mogu da posluže kao indikator za moguće unošenje unutrašnjeg fosfora iz sedimenata. Koncentracije SRP na oksičnoj/anoksičnoj granici su bile blizu ili ispod granice kvantifikacije (< 0,2 µmol/L). Redoks kruženje gvožđa i mangana je bilo odgovorno za ometanje dezintegracije fosfora iz sedimenata do jezerske vode. Može se konstatovati da je rizik od eutrofikacije za ovakvo jezero očigledno nizak.

Evans and Johnes (2004) su istraživali transport fosfora i dinamiku transformisanja u dva različita podsliva reke *Kennet* u Engleskoj. Uzorci su sakupljani svakog dana pod

uslovima malog protoka i svakog sata pod uslovima bujičnog protoka, kao zbir površinskog i podpovršinskog protoka, upotrebom autosemplera u periodu od dve godine. Uzorci su analizirani na opseg determinanti (potpuna frakcionacija fosfora, suspendovani sediment, katjoni, pH vrednost, alkalitet, temperatura i kiseonik). Koncentracije SRP, rastvorljivog nereaktivnog fosfora (*soluble unreactive pfosphorus* - SUP), rastvorljivog fosfora i suspendovanog sedimenta su veće u reci *Enborne* (srednje vrednosti 0,186, 0,071, 0,101 i 34 mg/L, respektivno) u odnosu na reku *Lambourn* koja se snabdeva podzemnom vodom (0,079, 0,057, 0,028 i 9 mg/L, respektivno). Evidentna je sezonska tendencija u setu podataka o dnevnom fosforu, sa slabijim koncentracijama tokom srednjih protoka i tokom proleća (prouzrokovano dejstvom razblaživanja i usvajanjem makrofita) u odnosu na uslove malog protoka. Međutim, u setu podataka o fosforu koji je uzorkovan svakog sata, najveće koncentracije su uočene tokom pojava oluje u jesen i zimu (reflektujući veće ispiranje sa povećanim kapacitetom do povlačenja čestica). Olujne pojave su više značajnije za doprinošenje ukupnog unosa fosfora u reku *Enborne* u odnosu na reku *Lambourn*, naročito tokom perioda od avgusta do oktobra, kada su uočeni prethodni uslovi suše u slivu. Resuspenzija sedimenata bogatih fosforom i akumuliranih u kanalu tokom letnjih slabijih niskih protoka, mogu su uključena u pručavanja tokom izrade studije. Predloženo je da se mehanizam koprecipitacije fosfor-kalcita odvijao tokom leta u reci *Lambourn*, dok je adsorpcija pomoću metalnih oksihidroksidnih grupa bila važan mehanizam kontrole frakcionisanje fosfora u reci *Enborne*. Procenjen je uticaj uslova protoka i mehanizama skladištenja, odnosno oslobađanja fosfora u kanalu na dinamiku fosfora u ispitivanim dvema ravničarskim rekama.

Neal, et al. (2000) su opisali kvalitet vode sedam oblasti gornjih slojeva reke *Kennet* u okolini trgovačkog grada *Marlborough* koji se odnosi na uvođenje tretmana fosfora u efluentu iz postrojenja za tretman otpadnih voda grada *Marlborough*. Reka *Kennet* se uglavnom snabdeva podzemnom vodom iz karbonatnog akvifera iz doba krede i otuda u rečnoj vodi dominiraju kalcijum i bikarbonati, a ima i relativno konstantan sastav mnogih glavnih činioca kvaliteta vode. *In-stream* biološka aktivnost prouzrokuje izražene dnevne fluktuacije u pH vrednostima (prosečno oko 0,8 jedinica). Rastvoreni ugljen-dioksid i rastvoreni kiseonik, takođe, pokazuju značajne dnevne varijacije. Rastvoreni ugljen-dioksid varira od prosečno 10 do 70 puta, ukazujući na neto oslobađanje ugljen-dioksida i na dominantnost heterotrofnih (respiratornih) procesa nad autotrofnim procesima (fotosinteza). Velika količina viška ugljen-dioksida je verovatno povezana ugljen-dioksidom iz opterećenih inputa podzemne vode i relativno kratkim vremenom zadržavanja u struji koja osigurava samo ograničenu degazaciju u atmosferu. Dnevne fluktuacije rastvorenog kiseonika su promenljive, od prosečno 20% do 200% zasićenja. Za rastvoreni ugljen-dioksid i rastvoreni kiseonik, amplituda fluktuacije je mnogo niža tokom zimskog perioda, kada je biološka aktivnost na najnižem nivou. Koncentracije SRP, TP i bora se povećavaju značajno samo nizvodno od WWTP kao posledica ovog inputa tačkastog izvora. Navedene koncentracije polako opadaju nizvodno, kako dodatni inputi podzemne vode nadalje razređuju efluent. Uvođenje hemijskog tretmana kanalizacionih efluenata za redukciju fosfora na *Marlborough* WWTP rezultuju značajnim opadanjem u rečnim

koncentracijama SRP i TP do nivoa koji su približno isti kao oni uzvodno od WWTP. Poređenje koncentracija SRP i bora otkriva smanjenje u *in-stream* koncentracijama SRP za oko 75% posle tretmana efluenta. U uslovima procesa u reci koji kontrolišu *in-stream* koncentracije fosfora, prethodne studije su ukazale da jedan potencijalno važan mehanizam u rekama sa osnovom kalcijum-bikarbonata može biti vezan koprecipitacijom fosfora kalcijum-karbonatom (kalcitom). Studija pokazuje da su vode prezasićene u pogledu kalcijum-karbonata, da ne postoje uslovi ravnoteže i da uklanjanje fosfora dovodi do nedetektabilnih promena u prezasićenju kalcijum-karbonata. Zaključeno je da su primarne promene u nivoima fosfora u reci direktno vezane promenom u tačkastom izvoru iz WWTP i fizičkim rastvaranjem u reci. Međutim, rezultati su u vezi samo sa prvom godinom istraživanja, a kasnije razlike mogu postati vidljive, dok reakcije između vodene kolone i biljaka, kao i međupovršina sedimenata dna, mogu biti važne u regulisanju flukseva fosfora u reci. Rezultati objavljeni u ovom radu označavaju *pilot* fazu inicijative u dužem vremenskom periodu koje obezbeđuju postavljanje osnove za dalja istraživanja. U studiji se diskutuje o dugoročnijim ciljevima i važnim prazninama u poznavanju sistema koji zahtevaju dalje pažnju.

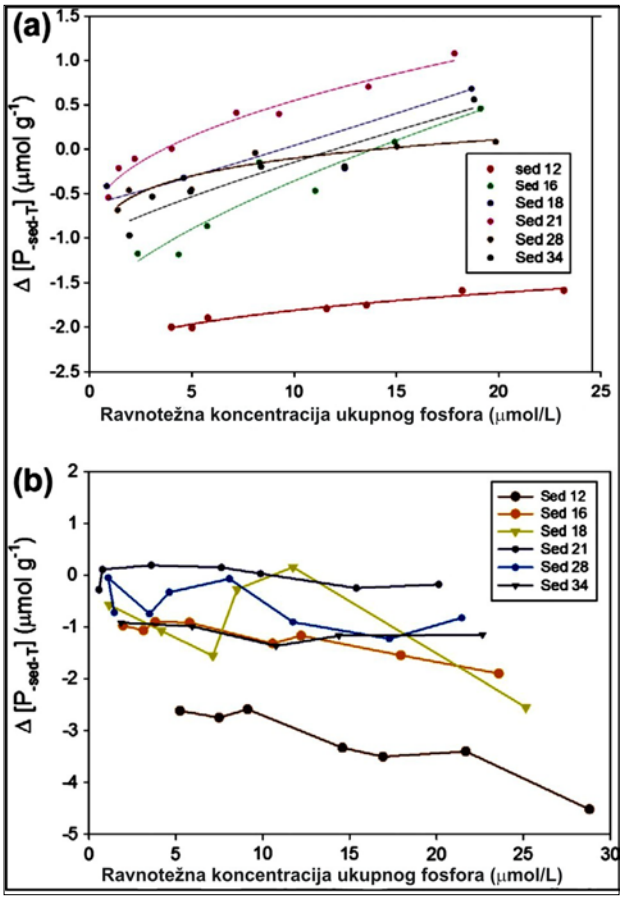
Yoshimura, et al. (2007) su merili nekoliko operativno definisanih frakcija fosfora duž preseka površinske vode u severnom Pacifiku. Utvrđeno je da se sadržaj fosfora u svim frakcijama povećava ka severu, sa ivice subtropske do subarktičke oblasti. Koncentracije čestičnog organskog fosfora (*particulate organic phosphorus* - P_{OP}) se povećavaju od 9 do 110 nmol/L, dok se koncentracije čestičnog neorganskog fosfora (P_{IP}) povećavaju od 1 do 13 nmol/L. Značajna korelacija između P_{OP}, P_{IP} i hlorofila *a* ukazaje da su ove zalihe fosfora povezane direktno ili indirektno ćelijama fitoplanktona. P_{IP} obuhvata 10 - 20% ukupnih zaliha čestičnog fosfora duž preseka, ukazujući da je važna komponenta kruženja morskog fosfora u ovoj oblasti. Koncentracija SUP je povećana od 0,10 do 0,22 µmol/L, dok se koncentracija SRP duž preseka povećala od 0,01 do 1,42 µmol/L. Odnos SUP/SRP u velikoj meri varira, sa velikim udelom SUP u oblastima niskih ukupnih koncentracija rastvorenog fosfora na manjim latitudama i velikim udelom SRP u oblastima sa visokim ukupnim koncentracijma rastvorenog fosfora na većim geografskim širinama. Visoka potreba za SUP u oblasti manjih geografskih širina bi mogla oslabiti koncentraciju ovih zaliha koja u odnosu na oblasti većih geografskih širina gde je SRP preobilan i mogao bi se preferencijalno iskoristiti. Raspoloživost SRP bi mogla imati značajan uticaj na koncentraciju i verovatno na sastav SUP. U studiji je pokazano da frakcionisanje fosfora obezbeđuje važanu osnovu za diskutovanje kruženja morskog fosfora.

Tian and Zhou (2007) su istraživali frakcije fosfora i karakteristike adsorpcije fosfata poplavljenih sedimenata u nižim nivoima reke *Han* u Kini da bi se obezbedilo upravljanje životnom sredinom sa neophodnim podacima o ekosistemu reke *Han*. Rezultati pokazuju da su ukupni sadržaji fosfora bili u opsegu od 643,86 do 985 mg/kg. Neorganski fosfor je bio glavna frakcija TP, a fosfor vezan za kalcijum (Ca-P) bio je glavna frakcija P_{Inorg}. Prekrivanje slojem vode ima važnu ulogu u biodostupnosti fosfora (razmenljivi P i Fe/Al-P) desorpcijom. Proces adsorpcije fosfora je trajao oko

16 h. Količina desorbovanog fosfora se povećala tokom 7 h i zatim opala. Odgovarajućim jednačinama izračunati su sadržaji prirodno adsorbovanog fosfora (*native adsorbed phosphorus* - *w*NAP), koncentracija fosfora nulte ravnoteže (*zero equilibrium phosphorus concentration* - c_{EPC}), ukupna maksimalna adsorpciona količina fosfora (*total maximal adsorption amount of phosphorus* - TQ_{max}) i vrednost koeficijenta razdvajanja (*partitioning coefficient value* - K_p). *w*NAP je u bio opsegu od 5,96 do 8,48 mg/kg a c_{EPC} u opsegu od 0,15 do 0,24 mg/L. *w*NAP je bio u pozitivnom odnosu sa sadržajem razmenljivog-P i Ca–P, a u negativnom odnosu sa sadržajima Fe/Al–P. Uočena je značajnija linearna veza između TQ_{max} i K_p. Poplavljeni sedimenti bi mogli osloboditi fosfor u gornji sloj vode. Ekosistem reke *Han* bi se mogao obnoviti kao odgovor na razvoj održivog ekosistema reke *Han*.

Zhou, et al. (2005) su modifikovali klasičnu jednačinu izoterme *Langmuira* da bi opisali adsorpciju fosfora na sedimente kontaminirane fosforom. Proučavane su karakteristike adsorpcije fosfora na šest uzoraka sedimenata iz jezera Taihu u Kini kratkotrajnim izotermskim sistemskim eksperimentima koji su bili povezani sastavom sedimenata. Maksimalni kapaciteti adsorpcije fofora i konstanta energije vezivanja fosfora (*k*) su dobijeni nelinearnim prilagođavanjem sorpcionih podataka upotrebom modifikovanog *Langmuirovog* izotermskog modela. Prirodno adsorbovani izmenljivi fosfor, nulta ravnotežna vrednost koncentracije fosfora i koeficijenti particionacije (K_p) su naknadno izračunati odgovarajućom formulom. K_p i adsorpcioni kapacitet su bili u linearnoj vezi sa sadržajima aktivnog gvožđa i aluminijuma u sedimentima na osnovu rezultata regresione analize ($R^2 \sim 0{,}9$ za oba elementa). Istraživan je uticaj pH vrednosti širokog spektra na proces adsorpcije, pri čemu je pretpostavljeno da je $H_2PO_4^-$ preferencijalno sorpciono jedinjenje u ukupnom procesu sorpcije. Činjenica da adsorbovana količina fosfora i zeta potencijal sedimentnih čestica nemaju neophodnu vezu, otkriva da jaki doprinos vezivanju fosfora dolazi od procesa izmene liganada na aktivnim grupama Me–OH_2^+ i Me–OH pre nego od elektrostatičkog privlačenja. Pored toga, istraživan je i diskutovan uticaj oksidaciono-redukcionog potencijala, a, takođe, je dokazana dvostruka priroda sedimenata kao zalihe ili izvora fosfora u prirodnim vodama.

Zohar, et al. (2010) su pratili transformacije fosfata (P_I) u različitim frakcijama zemljišta korišćenjem stabilnog izotopskog sastava kiseonika u fosfatu ($\delta^{18}O_p$) i koncentracija P_I. Glineno zemljište iz Izraela je tretirano recikliranom otpadnom vodom (sekundarno prečišćena otpadna voda do niskog stepena) ili slatkom vodom koja je obogaćena hemijskim đubrivom poznatog izotopskog obeležja. Promene $\delta^{18}O_p$ i P_I u različitim frakcijama zemljišta, tokom jednog meseca inkubacije, objašnjavaju biogeohemijske procese u zemljištu, otkrivajući biološku i hemijsku transformaciju utičući na različite rezerve fosfora. Fosfor u rastvoru zemljišta je prvenstveno bio pod uticajem aktivnosti enzima koji doprinose izotopskoj ravnoteži sa molekulima vode u rastvoru zemljišta. Rastvoreni fosfor ubrzano uzajamno deluje sa slabo vezanim fosforom (ekstrahovanim bikarbonatima). Oksidi i frakcije mineralnog fosfora (ekstrahovane NaOH i HCl, respektivno), za koje se smatra da su relativno stabilne zalihe fosfora, takođe, pokazuju izotopske promene u prve dve nedelje posle primene fosfora, verovatno povezane aktivnošću mikrobioloških populacija sa površine zemljišta. Posebno izotopsko osiromašenje koje može da nastane iz mineralizacije organskog fosfora, praćeno je izotopskim obogaćenjem koje najerovatnije nastaje od prvenstvenog biološkog usvajanja osiromašenog fosfora iz mineralizovane rezerve. Uočene su slične transformacije u oba zemljišta, iako su transformacije vezane za biološku aktivnost bile više izražene u zemljištu koje je tretirano obrađenom otpadnom vodom u poređenju sa fertilizovanim zemljištem.



Slika 7/V *- Adsorpcione izoterme sorpcije ukupnog fosfora na sedimente iz zaliva Florida Bay u prisustvu fosfonata (a) PFA; (b) 2-AEP*

Organofosfonati, karakteristični po prisustvu stabilne, kovalentne veze ugljenik fosfor (C-P), su grupa sintetičkih ili biogenih organofosfatnih jedinjenja. Negativan uticaj ovih organskih fosfornih jedinjenja u okruženju nije još uvek u potpunosti istražen. Studija koju su izradili *Huang and Zhang (2011)* predstavlja prvo istraživanje sorpcije fosfora u prisustvu dva modela jedinjenja fosfonata, 2-aminotilfosfonoične kiseline (2-AEP) i

fosfonomravlje kiseline (PFA), na morske karbonatne sedimente. U poređenju sa drugim organskim jedinjenjima fosfora, nije uočena značajna razmena neorganskog fosfata u morskoj vodi. Za fosfor je utvrđeno da se adsorbuje na sedimente jedino u prisustvu PFA (slika 7/Va), a ne u prisustvu 2-AEP. (slika 7/Vb.). Ovo ukazuje da je sorpcija fosfora iz fosfonata na morske sedimente specifična prema različitim jedinjenjima. U poređenju sa sorpcijom neorganskog fosfata na iste sedimente, sorpcija fosfora iz organskog fosfora je mnogo manje izražena u morskom okruženju. Potrebna su dalja istraživanja da bi se razumela moguća uloga jedinjenja organofosfonata u biogeohemijskom kruženju fosfora u okruženju.

Gardolinski, et al. (2004) su izradili izveštaj o istraživanju oslobađanja organskog i neorganskog fosfora iz rečnih sedimenata podvrgnutih uslovima saliniteta koji su tipični za estuarsko mešanje. Slatkovodni sedimenti su pomešani filtriranom rečnom vodom u termostatiranom reaktoru, uz omogućeno uravnoteženje pod aerobnim uslovima tokom tri dana. Salinitet je zatim postepeno povećavan dodavanjem fitrirane nisko nutritivne morske vode tokom perioda od četiri dana. Kontrolni eksperiment je izveden u drugom reaktoru, upotrebom ultra čiste umesto morske vode. Korišćenjem analitičke metode uz ubrizgavanje protoka za merenje filtrabilnog FRP i organskog fosfora koji je, takođe, filtrabilan (FOP), utvrđeno je da se brzo oslobađanje FOP i FRP javlja pri salinitetima od 10‰. Tokom četvorodnevnog eksperimentalnog perioda, sediment oslobađa povećane koncentracije filtrabilnog fosfora za oko 50 µg/L, od čega je skoro polovina bila inicijalno prisutna kao FOP, koja je zatim pretrpela brzu mineralizaciju do FRP. Uočeno ponašanje se može objasniti kombinacijom saliniteta izazvanog plazmolizom bakterija sedimenta i jonskom izmenom suspendovanih čestica sedimenta.

Izvori fosfora u rečnom slivu zaliva Grejvud (*Graywood*) utiču na kvalitet vode u tekućim i prijemnim vodama jezera *Conesus*, u Njujorku. *Noll and Magee (2009)* su upotrebili pristup masene ravnoteže prilikom demonstracije semikvantitivnog uticaja netačkastih i tačkastih izvora nutrijenata nizvodnih akvatičnih sistema koji obezbeđuje mehanizam pomoću u određivanju cilja i davanju prednosti strukturalnoj najboljoj praksi upravljanja poljoprivrednih oblasti. Identifikacija i kvantifikacija ovih izvora otkriva održive izvore koji dolaze izvan topografske granice sliva usled prekrivanja izgrađenog okruženja preko prirodnih površinskih putanja oticanja vode. Analiza izvora vode i opterećenja fosforom ukazuje na važnost kritičnih oblasti izvora u slivu i okolnim oblastima, kao i uticaj izgrađenog okruženja, uključujući sisteme odvoda i kanale pored puteva, na promene kritičnih hidroloških putanja. Uticaj najbolje prakse upravljanja u slivu je prikriven spoljnim doprinosima iz *proširenog* sliva, dodajući preko 40% ukupnog punjenja fosfora do jezera *Conesus*. Ovaj rezultat ukazuje da je nedostatak značajnog opadanja rastvorenog sadržaja fosfora, uočenog u teško upravljanom Grejvud podslivu, rezultat ne uzimanja u obzir *proširenog* sliva.
Uobičajeno se pretpostavlja da se fosfor skoro isključivo javlja u okruženju kao potpuno oksidovani fosfat (prvenstveno $H_2PO_4^-$ i HPO_4^{2-}, gde je oksidaciono stanje fosfora +5). Najnovija poboljšanja na polju mikrobiologije i istraživanja porekla života

ukazala su na moguću značajnu ulogu redukovanih, neorganskih oblika fosfora u bakterijskom metabolizmu i kao evolucionih prekursora bioloških jedinjenja fosfata. Redukovani neorganski oblici fosfora uključuju fosfornu kiselinu (H_3PO_3, P(+3)), hipofosfornu kiselinu (H_3PO_2, P(+1)) i različite oblike fosfida (P(−3)). Redukovani fosfor je detektovan u anaerobnim sedimentima, postrojenjima za preradu otpadne vode, kao i u industrijskim i poljoprivrednim procesima. Mikrobiološki dokaz nagoveštava značajnu ulogu redukovanih oblika fosfora u metaboličkim procesima i povećava interes u pogledu biogeohemije ovog nutrijenta u okruženju. Međutim, malobrojni podaci o prisustvu i ciklusu redukovanih jedinjenja fosfora u okruženju zahtevaju pažnju da bi se razjasnila uloga ovih jedinjenja u prirodnim sistemima. *Hanrahan, et al. (2005)* su razmatrali značaj redukovanog fosfora u prirodnom okruženju, njegovu specijaciju i metode detekcije.

Bolje razumevanje veze analiziranog fosfora iz zemljišta i gubitka rastvorljivog fosfora iz zemljišta do vode, važno je za objedinjavanje strategija upravljanja kojima je cilj da pokušaju da smanje difuzne gubitke fosfora do akvatičnih sistema. Iako su prethodne studije ukazivale da je veza između sadržaja fosfora u zemljištu i gubitka rastvorljivog fosfora u različitim tipovima zemljišta specifična, ovi zaključci su obično izvedeni iz analiza uzoraka suvog zemljišta. Utvrđeno je da sušenje uzoraka zemljišta uglavnom povećava rastvorljivost fosfora. *Styles, et al. (2006)* su uporedili rastvorljivost fosfora između uzoraka zemljišta osušenih vazduhom i uzoraka koji su održavani na uzorkovanom sadržaju vlage, da bi se minimizirale promene izazvane sušenjem. Vodeno ekstraktibilni fosfor (P_w) i fosfor desorbovan u rastvore koji sadrže trake Fe-oksida (P_{feo}) upotrebljeni su da pokažu rastvorljivost fosfora u zemljištu. Analizirana zemljišta su uključivala brojne tipove zemljišta iz sliva Mask u zapadnoj Irskoj. Za fosfor iz zemljišta (Morgan P) i stepen zasićenja sorpcije fosfora (*degree of P sorption saturation* - DPSS) utvrđeno je da su u jakoj linearnoj vezi sa rastvorljivošću fosfora u uzorcima vlažnog zemljišta (na primer sa Morgan P, $r2$ = 0,81, $p \leq 0{,}0001$). Sadržaj organske materije u zemljištu je pokazivao značajan negativan uticaj na rastvorljivost fosfora, i među vlažnim uzorcima tresetna zemljišta su sadržala značajno manje rastvorljivog fosfora nego mineralna zemljišta po jedinici sadržaja Morgan P ($p \leq 0{,}0001$) i po jedinici DPSS ($p \leq 0{,}05$). Faktor rastvorljivosti od 0,27 je izveden za tresetna zemljišta u poređenju sa mineralnim zemljištima, po jedinici sadržaja Morgan P. Ovaj faktor rastvorljivosti je bio sjedinjen u jednostavni indeks desorpcije fosfora (PDI). Kada se PDI primeni na postojeći Morgan P i podatke tipovima zemljišta za 12 pod-slivova Mask suprotne tipologije, posledično rangiranje pod-slivova je nedeljno bilo u korelaciji, ali značajno sa prosečnim koncentracijama fosfora u struji pod-slivova i godišnjim punjenjima molibdatno-reaktivnog fosfora (r_s = 0,54 – 0,64, $p < 0{,}02$ do < 0,05). Uzorci osušenog zemljišta su pokazivali velika povećanja u rastvorljivosti zemljišnog fosfora, nerazjašnjenim diferencijalnim tresetno-mineralnim tipskim zemljišnim uticajem i rezultovali su u razvoju neuspešnog PDI indeksa.

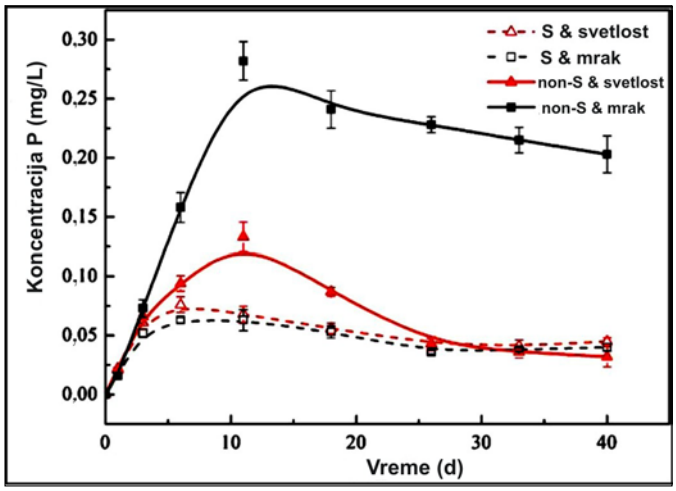
Ulén, et al. (2011) su razvili poboljšanu verziju indeksa uslovnog rizika fosfora (*conditional phosphorus risk index* - PRI) za gubitke fosfora do voda na osnovu posmatranja i analiza PRI faktora iz poljoprivrednog sliva u Švedskoj. Sliv je brdovit, veoma glacijalan i nalazi se na akumulaciji oblutaka, stena i lomljenog kamena

poreklom od glečerske aktivnosti. Ovaj sliv na celokupnoj površini sadrži izjednačen nivo zemljišnog fosfora. Pojedini faktori izvora fosfora i kombinacije faktora su testirani i diskutovani zajedno sa kretanjem vode i upravljanjem faktorima vode koji su važni za slivove u kojima dominiraju zemljišta sa dreniranom glinom. Objavljena je empirijska veza (*Pearsonov* koeficijent korelacije 0,861, $p < 0{,}001$) između indeksa sorpcije fosfora (PSI-$CaCl_2$), izmerenog u slabom rastvoru kalcijum hlorida i gvožđa (Fe-AL) aluminijuma (Al-AL) i fosfora (P-AL) u zemljišnim ekstraktima sa kiselim amonijum laktatom. Utvrđene su različite veze za polje koje nije đubreno poslednjih 15 godina i za polje koje je nađubreno pilećim đubrivom veoma skoro. Pored toga, utvrđena je opšta veza (*Pearsonov* koeficijent korelacije 0,839, $p < 0{,}001$) između odnosa fosfora koji je ekstrahovan iz svežeg zemljišta u vodi (Pw) prema PSI-$CaCl_2$ i stepen zasićenja fosfora u laktatnom ekstraktu (DPS-AL). Jedini izuzetak je bilo polje, predstavljajući 7% poljoprivrednog zemljišta u slivu, koje je tretirano glifosatom neposredno pre uzorkovanja zemljišta. Hidraulička provodljivost zasićenja (*saturated hydraulic conductivity* - SHC) u teškoj glini u kontaktu sa baznim tlom sliva (pri 1 m dubine) je iznosila prosečno 0,06 m/dan. U glini koja nije u kontaktu sa baznim tlom, SHC je bio značajno niži (srednja vrednost 0,007 m/dan). Teoretski je potrebno smanjenje postojećeg prostora pokrivenog drenažom (sa 14 – 16 m na 11 m) da bi se održalo zadovoljavajuće pražnjenje vode i nivo podzemne vode. Proračunato je da je do 10% obradive zemlje potencijalna oblast izvora fosfora, na osnovu na različitih pokazatelja. Delovi nekoliko polja u blizini farmi (1% od ukupne obradive zemlje) su identifikovani kao osnovne oblasti izvora fosfora, sa visokim vrednostima DPS-AL i niskim vrednostima PSI-$CaCl_2$ širom celog profila zemljišta. Sledećih 2% obradive zemlje je prepozanto kao moguće važne prenosne oblasti, zasnovane na vidljivim potočićima površinske vode ili čestim uslovima nakupljene vode. Polja sačinjavaju 10% ukupne obradive zemlje u slivu i morala bi se ponovo drenirati u bliskoj budućnosti radi poboljšanja infiltriracije i izbegavanja neželjenih kanalisanih protoka vode.

Dodavanje $Ca(OH)_2$ u hipolimnion jezera koje izaziva taloženje kalcijum-karbonata, kombinovano aeracijom duboke vode su primenili *Dittrich, et al. (2011)* na eutrofno jezero Luzin u Nemačkoj tokom perioda 1996 - 1998. godine. Istraživana je dinamika fosfora i njegovih vezivnih oblika u sestonu i sedimentima pre i posle tretmana. Brzine sedimentacije fosfora su se povećavale tokom tri godine indukovanog taloženja kalcita. Vezivni oblici fosfora su izmenjeni do kalcitno vezanog fosfora u nataloženoj materiji. Povišenje kalcitno vezanog fosfora u nataloženom materijalu nije u skladu sa maksimalno indukovanim taloženjem $CaCO_3$ prouzorkovanim hipolimnionskim dodavanjem $Ca(OH)_2$. Uticaj hemijskih dodataka i pH na vezivne oblike fosfora u sestonu i površinskim sedimentima je proučavan laboratorijskim eksperimentima inkubacije jezgra sedimenta i eksperimentima sa suspenzijama. Laboratorijske studije su pokazale da je najniži fluks fosfora iz sedimenata povezan eksperimentom u kojem je pH = 7 u gornjem sloju vode podešen dodatkom $Ca(OH)_2$. Podešavanje pH vrednosti pod uticajem$Ca(OH)_2$ dovodi do nižeg fluksa fosfora od 2,3 mg P m^{-2} d^{-1}, dok je najviši fluks fosfora karakterističan za eksperiment sa pH koji je podešen pomoću NaOH. Frakcija fosfora koja pokazuju vezivanje fosfora na karbonate u površinskim

sedimentima se povećava tokom jedne godine tretmana, pojačavajući kapacitet retencije fosfora u sedimentima.

Prekoračenje inputa fosfora u prirodne vodotoke kao rezultat antropogenih procesa je važan faktor koji dovodi do eutrofikacije. Kvantifikovanje putanje fosfora kroz socioekonomski sistem je neophodno za selekciju odgovarajućih merenja da bi se oslabilo ispuštanje fosfora. *Yuan, et al. (2011)* su razvili analitički model antropogenih protoka fosfora u socioekonomskom sistemu zasnovanom na analizi toka supstance. Model se sastoji od 5 glavnih podsistema: hemijska industrija fosfora, poljoprivreda, ishrana životinja, ljudska potrošnja i upravljanje otpadom. Rezultati su pokazali da je ukupan input i produkcija fosfora u gradu *Chaohu* tokom 2008. godine bila 8.517,70 t i 4.682,76 t, respektivno. Procena pražnjenja fosfora u lokalnu površinsku vodu je 544,22 t, i prvenstveno dolazi iz poljoprivrede (391,99 t, 72,03%), zatim velikih farmi (55,70 t, 10,23%), ruralne potrošnje (56,81 t, 10,44%) urbane potrošnje (30,42 t, 5,59%) i upravljanja otpadom (9,30 t, 1,71%). Uočen je pojačan input đubriva u poljoprivrednoj praksi kao najvažniji izvor dodavanja fosfora u lokalnu površinsku vodu. Zaključcima studije se predlaže regulisanje eutrofikacije lokalnih vodenih tela optimizacijom lokalne industrijske strukture, razvijanjem ekološke i organski zasnovane poljoprivrede, poboljšanjem sakupljanja otpada i postupcima odlaganja.
Qian, et al. (2011) su istraživali značaj biološkog uticaja na procese transformacije fosfora kod međupovršine voda-sediment i diskutovali promene biološkog uticaja pod različitim uslovima pH vrednosti, osvetljenja i temperature. Dizajniran je individualni integrisani deo opreme i primenjen u ovoj studiji da bi se uzorci održali pod uslovima *in situ*. Rezultati su pokazali da su smanjenja sadržaja ukupnog fosfora sedimenta u nesterilisanim sistemima bila 2 - 6 puta veća u odnosu na ona u sistemima koji su sterilisani Co60 γ-zracima, što ukazuje da biološke aktivnosti jako stimulišu oslobađanje fosfora, a njegov intezitet može da bude preko 5 puta veći u odnosu na intezitet od fizičko hemijskog uticaja. Pored toga, obim biološkog uticaja je bio značajno izmenjen različitim uslovima okruženja. Biomasa organizama i biološki uticaj su bili povišeni porastom temperature, ali tendencije promene doprinosa jedne zajednice mikroorganizama (*single colony contribution*) bile su različite u frakcijama fosfora. Biološki uticaj je bio pojačan i više fosfora oslobođeno iz sedimenata pod uslovima ozračivanja, pošto je



Slika 8/V *- Koncentracije rastvorenog neorganskog fosfora u okružujućoj vodi pod različitim svetlosnim uslovima; S-sterilisani sistem; non – S –nesterilisani sistem*

svetlost osnovni uslov za rast algi i za prekomernu absorpciju fosfora algama (slika 8/V). Uočeno je da pH vrednost nije imala glavni uticaj na ciklus kruženja bakterijske biomase i fosfora, ali su povišene pH vrednosti bile pogodne za razlaganje organskog fosfora. Rezultati dobijeni iz ovog istraživanja razjašnjavaju mehanizam biogeohemijskog kruženja fosfora i prisutnog mehanizma eutrofikacije u jezerskom sistemu.

Ukupni inputi fosfora u jezero *Simcoe* su doveli do hipolimnionskog osiromašenja rastvorenog kiseonika i gubitka habitata riba hladne vode. Posle 1990. godine, napravljeni su pokušaji redukovanja ukupnog inputa fosfora u jezero ispod definisanog cilja od 75 t/god, za čega je predviđeno da dovodi do redukcija u koncentracijama ukupnog fosfora u proleće i povećanjima koncentracija hipolimnionskog rastvorenog kiseonika na kraju leta. Ukupno punjenje TP u jezero tokom poslednjeg perioda praćenja (1998/99 - 2003/04. godine) u opsegu od 53 do 76 t/god, prosečno 67 t/god, upoređeno je sa prosekom od 114 t/god izračunatim između 1990/91 i 1997/98. godine (opseg 85 – 157 t/god). *Winter, et al. (2007)* su izračunali smanjenja u opterećenjima TP iz sliva preko pražnjenja putem pritoka (~ 26 t) za veći deo smanjenja u ukupnom opterećenju između dva vremenska perioda. Koncentracije ukupnog fosfora su značajno smanjene u četiri od šest pritoka koje su praćene u dugom vremenskom periodu. Međutim, koncentracije u svih šest pritoka su ostale iznad nivoa koji je preporučen da bi se izbegao štetan rast biljaka (30 μg/L). Iako su opterećenja jezera ukupnim fosforom trenutno ispod željenih (75 t/god), prekomereni rast filamentoznih algi i makrofita ostaje problem u priobalnoj zoni. Minimalne koncentracije hipolimnionskog rastvorenog kiseonika na kraju leta (prosečno 4,3 mg/L, 1998/99 - 2003/04. godine) se održavaju ispod nivoa (7 mg/L) koji se smatra bezbednim za jezersku pastrmku. Potrebno je nastaviti sa pokušajima smanjivanja unošenja ukupnog fosfora u ispitivano jezero.

Snabdevanje fosforom (koncentracija i fluks) je značajan pokretač biološke aktivnosti u tekućim vodama i postoji potreba da bude kontrolisan u smislu uticaja na eutrofikaciju povezanu urbanizacijom i intezifikacijom poljoprivrednih aktivnosti. *Withers and Jarvie (2008)* su odredili ulogu zadržavanja u vodotoku i kruženje u podešavanju rečnih koncentracija fosfora u cilju boljeg razumevanja veza izvora fosfora i njihovih ekoloških uticaja. U smislu sastava, rastvorljivosti i koncentracije, putevi isporuke (način i vremenski raspored) i ekološki značaj izvora fosfora koji ulazi u reke su najbolje grupisani sledećim redosledom: u ispustima otpadnih voda > oticajima sa nepristupačnih površina (putevi i farme) > oticajima sa pristupačnih površina (šume, kultivisano zemljište i pašnjaci). Lokalizovani uticaji ispuštanja rastvorenog P tokom ekološki osetljivih perioda mogu istaći više nizvodnih uticaja povezanih ispustima velikih protoka čestičnog P usled različitih procesa kojim su ti izvori svojstveni, transformisani i asimilirani unutar rečnog korita. Sumirani su opsezi fizičko-hemijskih procesa uključenih u kruženje fosfora i različitih važnosti tih procesa u različitim rečnim okruženjima u skladu sa veličinom i geomorfologijom vodotoka, kao i antropogenim uticajima. Zaključeno je da je kapacitet procesa zadržavanja fosfora unutar rečnog korita i potom regulisanja nizvodne isporuke fosfora bez

stresnih uticaja na prisutne akvatične zajednice, značajan, posebno na izvorištima. Da bi se postigao dobar kvalitet vode, potrebno je kvalitetnije upravljanja ekosistemom kroz regulaciju snabdevanja fosforom za vreme dok se vrši optimizacija retencije fosfora u vodotoku u skladu sa pomažućom teorijom stresa akvatičnih zajednica. Potrebna su dalja istraživanja da bi se razvile opcije upravljanja vodotokom i pokazalo da regulacija nizvodne isporuke fosfora može smanjiti incidentne eutrofikacije u povezanim vodenim masama.

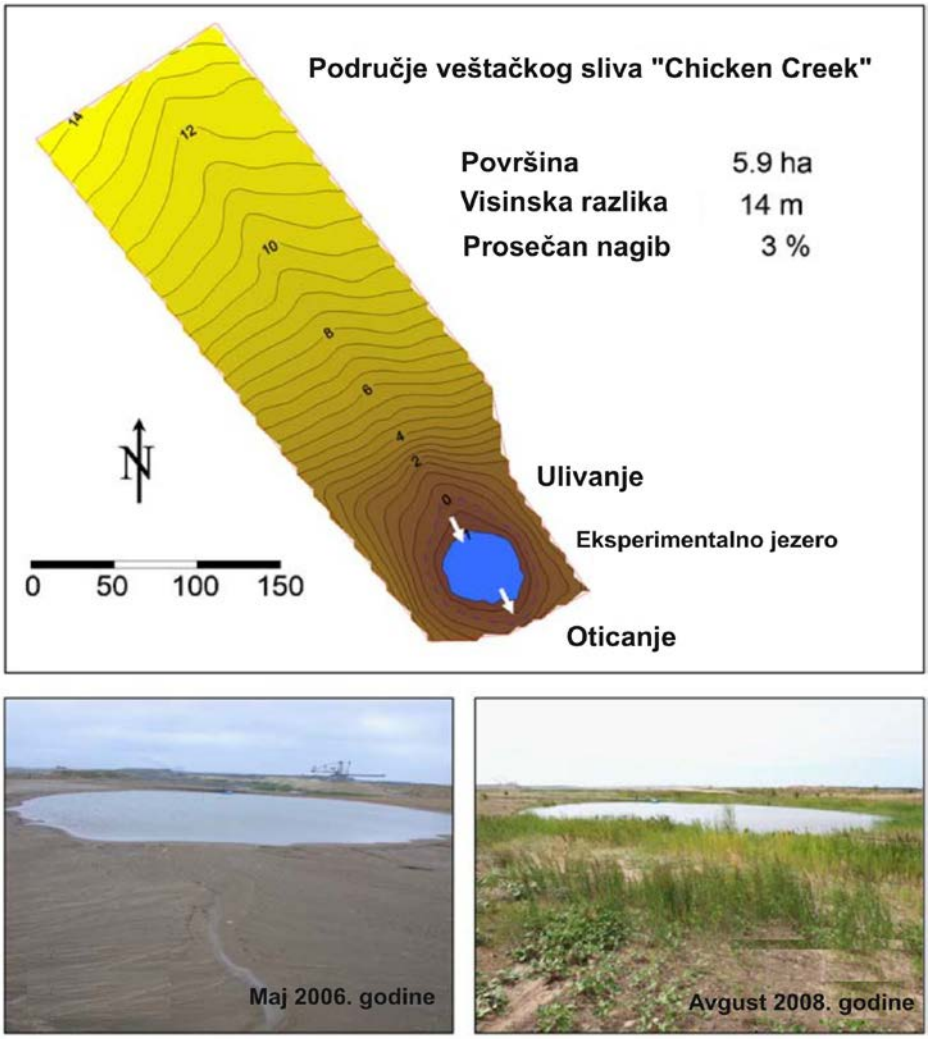
Glacijalni prenos je važan činilac isporuke P i Fe prema okeanskim marginama. Svakako, dok P može biti prenošen kroz gradiente saliniteta, reaktivno Fe se bitno zadržava u estuarima. *Virtasalo and Kotilainen (2008)* su proučavali sukcesiju taloženja od glacijalnih jezera do zaslanjene vode da bi pojasnili procese povezane glacijalnim fosforom i reaktivnim fluksom Fe unutar okeana. Određeni su taložni oblici fosfora, reaktivni Fe-oksidi povezani geohemijom Fe, Al, Mn, C, N i S za sedimentna jezgra sa tri lokacije u Arhipelagovom moru (*Archipelago Sea*), u severnom delu Baltičkog mora. Cilj istraživanja je bilo ispitivanje raspodele i povezivanja navedenih geohemijskih komponenti u glacijalnom do post-glacijalnom jezeru, prema taložnoj sukcesiji u zaslanjenoj vodi. Do 6 m dugačka jezgra su zabeležila taloženje posle 11.350 cal god BP[115]. Prethodne studije su ukazivale da proučavana sukcesija taloženja beleži razvoj koji je zajednički za fazu deglacijacije velikih, nisko reljefnih, epikontinentalnih basena. Sve proučavane geohemijske komponente su bile jako povezane u osnovnim glacio-jezerskim tankim slojevitim sedimentima istaloženim na godišnjem nivou, što se ogledalo u njihovom brzom taloženju pomoću voda nastalih topljenjem glečera. Niski odnosi OC/SRP nagoveštavaju da je deo materijala slojevitih sedimenata revidovan iz pre-glacijalnih depozita. Brzine oslobađanja su značajno niže u sukcesivnoj post-glacijalnoj jezerskoj okolini zbog smanjenja brzine sedimentacije za jedan red veličine. Razdvajanje reaktivnog Fe i poveznih komponenti u glinama post-glacijalnog jezera odražava povećan doprinos sedimenata koji se pojavljuju u priobalju i rekama, ali, takođe, i post-depozicionih stvaranja novih struktura na postojećim strukturama usled sulfidizacije. Početak uslova slankaste vode odmah posle 7.600 cal god BP je doveo do:

1) Razvezivanja reaktivnog Fe iz detritalnog fluksa usled uspostavljanja gradijenata saliniteta na ušćima reka; i
2) Povećane raspoloživosti i proizvodnje nutrijenata u vodi, kao uočene povećane akumulacije i zatrpavanja reaktivnih oblika fosfora, O, C i N.

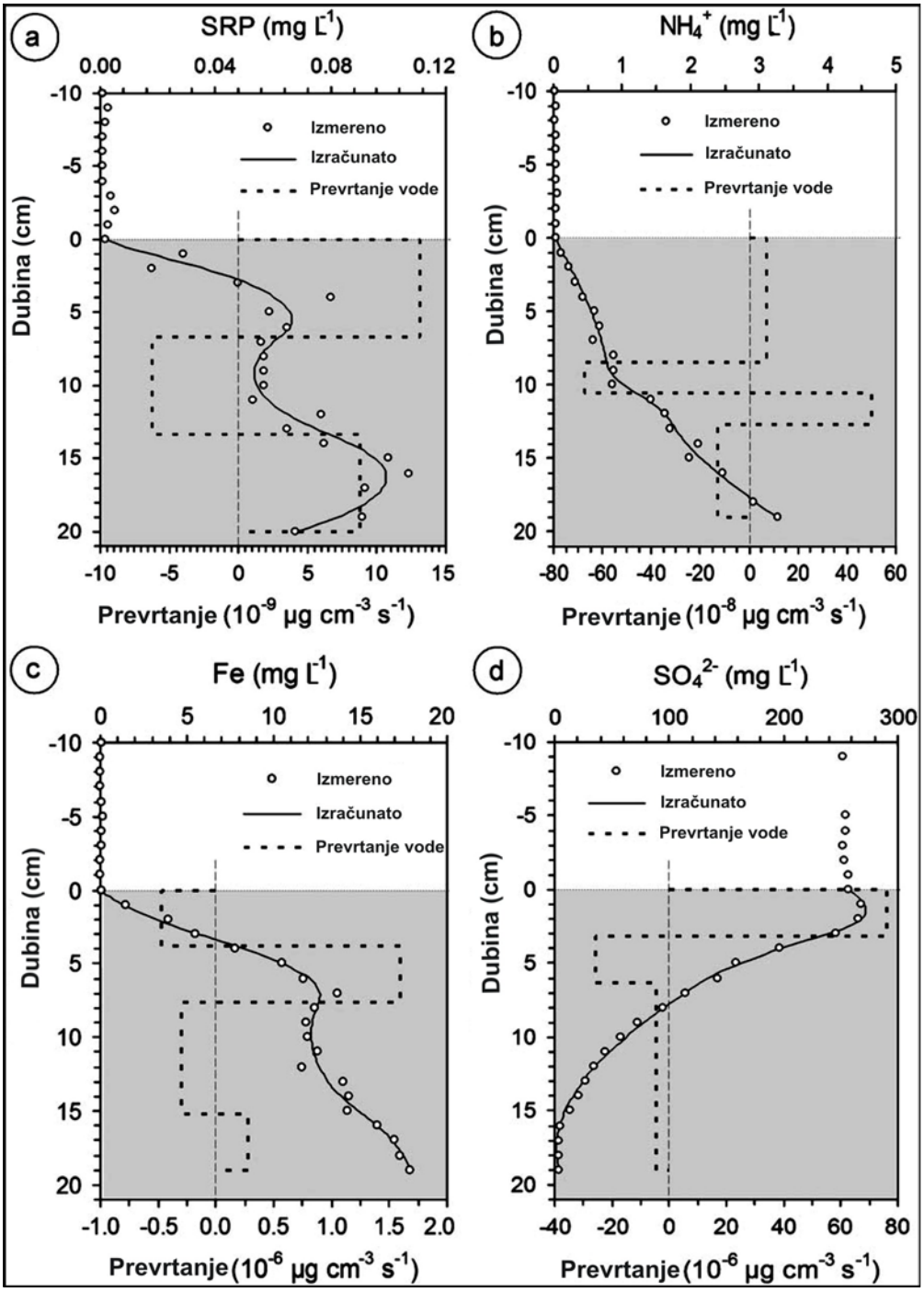
[115] **Cal god BP-Cal yr BP** označava godine na vremenskoj skali koje se koriste u arheologiji, geologiji i drugim naučnim disciplinama da detaljno opišu kada se desio neki događaj iz prošlosti, pri čemu se promene sadašnjeg vremena, praktično koriste u praksi od 1. januara 1950. godine, kao poreklo vremenske skale, odražavajući činjenicu da je datiranje radioaktivnog ugljenika započelo praktično 50-ih godina XX veka. Skaraćenica BP tumači se u istom smislu, pre fizike (*Before Physics*), iz razloga što je testiranje nuklearnog oružja promenilo proporciju izotopa ugljenika u atmosferi. Pojam *Cal* označava kalibrisane godine.

Povećano organsko taloženje je dovelo do pogoršanih kiseoničnih uslova na morskom dnu, zamenjujući tankoslojno, jakim mešanjem sedimenta i organizmima na litofacijama, karakterišući muljeve zaslanjenih voda i beležeći vremenske promene u oksidaciji morskog dna. Vremenske promene u uslovima kiseonika morskog dna izgleda da su potpuno povezane promenama klime tokom holocena. Muljevi zaslanjene vode na severnom kraju zaliva *Paimionlahti* beleže anoksiju za vreme toplog perioda srednjeg veka (1.250 - 450 cal god BP), oksične uslove tokom perioda malog ledenog doba (450 - 300 cal god BP) i anoksične uslove do današnjeg dana. Na preciznijoj skali, redoks istorije u priključenim pod-basenima se razlikuju značajno usled nepovezane topografije, trome izmene vode pri dnu i velikih organskih depozita u oblasti. Terestrijalni organski influks može privremeno prekriti morski organski depozit u područjima blizu ušća reka.

Područje veštačkog sliva *Chicken Creek* (*Welzow-South,* Nemačka), kreirano u cilju proučavanja procese i strukture inicijalnih razvoja ekosistema, izliva se u malo eksperimentalno jezero (P = 3.805 km^2, V = 3.992 m^3 i dubine 2,4 m), (slika 9/V). Ovo jezero je izgrađeno 2005. godine i napunjeno prirodnim površinskim slivanjem vode do januara 2006. godine. U leto 2006. i 2008. godine *Kleeberg, et al. (2010)* su proučavali razvoj sedimenata i evoluciju ciklusa fosfora i 19,7% originalne zapremine jezera punjeno je sedimentima tokom prve tri godine. Fino granulisani sediment sačinjava mulj (6,3 do 63 μm) akumuliran visokim brzinama priraštaja na najdubljoj tački (200 mm/god, 0 – 24 mm/nedelja) usled masivne erozije u slivu. Sediment sadrži mali sadržaj organske materije (2,5 - 5,2%) i TP (0,31 - 0,97 mg/g). Niske količine P povezanog razgradljivom organskom materijom i suviškom metalnih hidroksida (Fe : P $\sim$ 40, Al : P $\sim$ 20) favorizuju efikasno vezivanje P i niskih koncentracija rastvorenog P u vodama pora (1 - 107 μg/L).
Na osnovu toga, kvalitet mineralnog sedimenta i male brzine otpuštanja P (0,06 $mg\,m^{-2}\,dan^{-1}$) otkrivaju da jezero u početnoj fazi razvoja poseduje osnovni nesedimentni ciklus P u poređenju sa eutrofnim plitkim jezerima. Na međupovršini sedimenta i vode su postojali karakteristični gradijenti koncentracije rastvorenih jedinjenja (slika 10/V). Međutim, povećanje rasta makrofita iznad i ispod vode će upravljati budućom sukcesijom i intenzifikacijom unutrašnjeg kruženja nutrijenata. Makrofite usmeravaju evoluciju sedimentnog kruženja P, mobilizacijom i translokacijom fosfora, akumulacijom ugljenika i, takođe, stimulacijom mikrobioloških i redoks procesa.



Slika 9/V *- Karakteristike veštačkog sliva Chicken Creek i lokacija proučavanog malog jezera. Fotografije prikazuju pogled na površinu jezera sa severozapadne strane; u maju 2006. godine jezero ima siromašno okruženje usled površinske erozije, a u avgustu 2008. godine okolina jezera pokrivena je vegetacijom*



Slika 10/V *- Vertikalni profili izmerenih i izračunatih koncentracija na međuvezi sediment-voda kao i brzine prevrtanja vode na najdubljoj ispitivanoj lokaciji eksperimentalnog jezera, 21. oktobar 2008, (a) SRP, (amonijum jon), (c) rastvoreno Fe i (d) sulfati*

Gao, et al. (2012) su pratili gubitke bioraspoloživog fosfora usled poljoprivredne aktivnosti u slivu purpurnog zemljišta basena Sečuan u jugozapadnoj Kini, da bi definisali hidrološku regulaciju prenosa fosfora. Dobijeni rezultati pokazuju da je količina fosfora trasportovanog u obliku čestica tokom kišne sezone i unosa mase ukupnog bioraspoloživog fosfora (*total bioavailable P* - BAP) pokazivala sezonalne fluktuacije, u čemu je najveći deo P (preko 90%) bio eksportovan u periodu između juna i septembra. Učešće rastvorenog biodostupnog fosfora (*bioavailable dissolved P* - BDP) u količini pražnjenja BAP u vodotok je tokom ispitivanog perioda bilo u opsegu od 11% i 15%. Koncentracije čestičnog bioraspoloživog fosfora i BDP u tekućoj vodi pod uslovima olujnih kiša su porasle preko 40% u poređenju sa njihovim prosečnim godišnjim koncentracijama. Godišnji unos BDP je prvenstveno bio pod uticajem punjenja koja se dešavaju za vreme olujnih kiša u ispitivanoj oblasti. Koncentracija BAP u podzemnoj vodi je bila značajno promenljiva tokom godišnjih doba, a odnos ukupnog BAP u podzemnoj vodi prema onome u površinskoj vodi postepeno se povećavao tokom kišne sezone. Na opisani način je uticaj poljoprivrede na kvalitet vode ispitivanog vodotoka postao očigledan.

Kod konturne kultivacije (koja prati konture zemljišta) sposobnost biljaka da sačuvaju sedimente suspendovane u protočnoj vodi i obeležja u zemljištu izazvana pripremom, favorizuje taloženje sedimenata u brazdama. *Barbosa, et al. (2009)* su izveli kvantifikaciju nivoa ekstrabilnog fosfora u sedimentima erozije i na površini zemljišta, nivo TP u ocednoj vodi, kao i nivo ukupnih gubitaka P izazvanih erozijom vode. Eksperimenti su izvedeni pod simuliranim kišnim padavinama između aprila i novembra 2006. godine u zemljištu Inceptisol[116], pod uslovima konvencionalne kultivacije. Ispitivana je kombinacija tri faktora:

1) Tip useva, ovas (*Avena strigosa*) i grahorica (*Vicia sativa*);
2) Metoda sejanja (nizbrdo i konturno) ; i
3) Test simulirane kiše (pet testova uz konstantni intenzitet kiše od 64 mm/h tokom 1 h.

Prva četiri testa kišnih padavina su izvedena na useve tokom njihovog ciklusa, a peti test je izveden na ostacima useva koji su ostavljeni na površini zemljišta. Nivoi fosfora u zemljištu i u sedimentima oticanja su bili u pozitivnoj korelaciji. Dobijeni nivoi P u zemljištu su opadali sa 60,7 mg/kg na početku ciklusa useva do 33,6 mg/kg na kraju ciklusa, a porasli su do 61,5 mg/kg kada su izmereni u ostacima useva. U isto vreme, nivoi fosfora u sedimentima oticanja su se smanjili sa 27,5 mg/kg na početku ciklusa useva do 18,0 mg/kg na kraju ciklusa, i porasli do 30,8 mg/kg kada su mereni u ostacima useva. Setva na konturni način proizvodi sedimente sa većim nivoom fosfora (24,6 mg/kg) nego setva na nizbrdni način (21,4 mg/kg). Takođe, ukupni gubici P su

[116] **Inceptisol** je vrsta zemljišta prisutna u taksonomiji zemljišta. Nastaje brzo kroz promene izvornog materijala i starija je od entisola. Inceptisoli ne sadrže akumulaciju gline, gvožđe oksida, aluminijum oksida ili organske materije. Ova zemljišta sadrže ohrični-ochric (površinski horizont bez fine slojevitosti, svetle boje) ili umbrični-umbric (tanak, tamno obojen) horizont, kao i kambični-cambic (rezultat fizičkih promena, hemijskih transformacija ili uklanjanja; sadrži teksturu finog peska i nalazi se u prvih 50 cm sloja zemljišta) horizont.

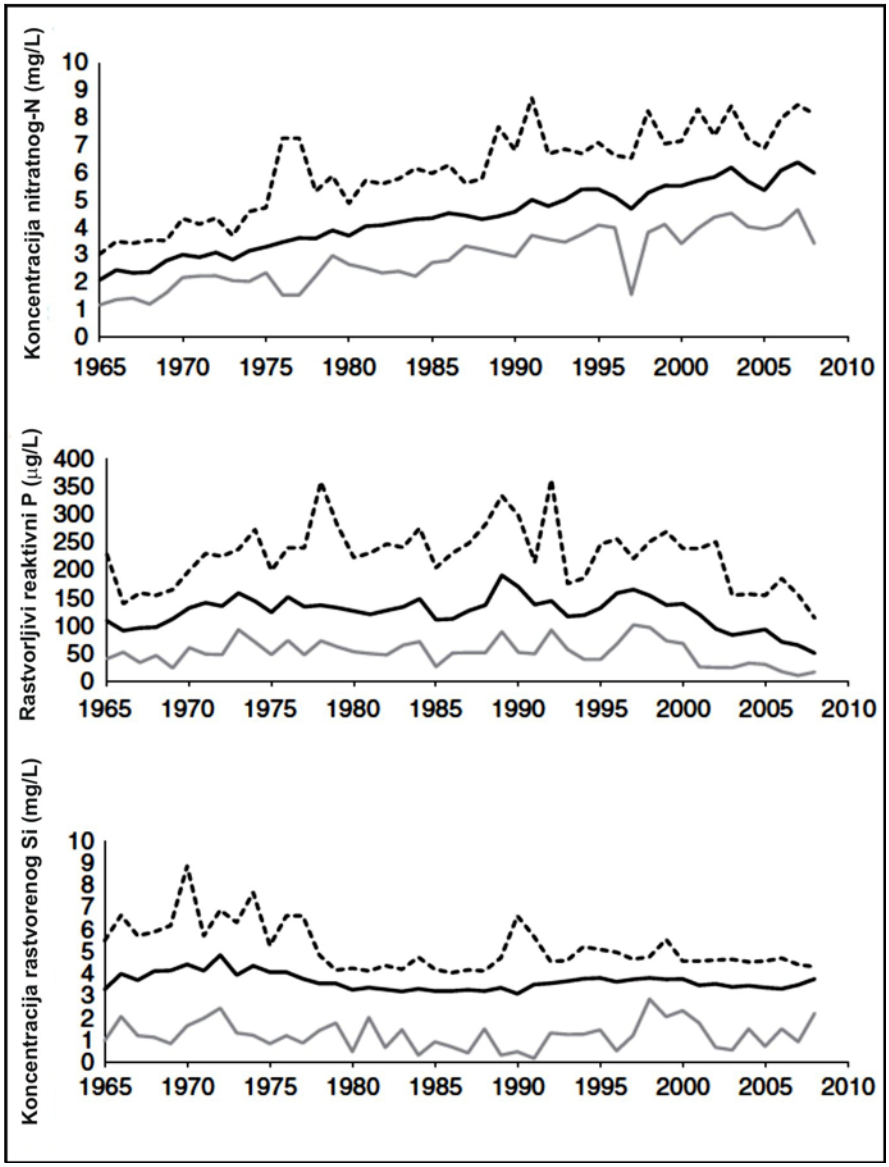
bili manji kod konturnog (37,1 g/ha) nego kod nizbrdnog načina (51,4 g/ha). Nivo fosfora u ocednim sedimentima je porastao smanjenjem veličina čestica, unutar jedne klase veličine, pri čemu je nivo P bio veći pri konturnom načinu sejanja. Nivo rastvorenog fosfora u osednim vodama je bio obrnuto proporcionalan koncentraciji sedimenata u ispitivanoj vodi.

Monbet, et al. (2009) su opisali specijaciju rastvorenog organskog fosfora (*dissolved organic phosphorus* - DOP) u umerenom estuaru Tamar u jugozapadnoj Engleskoj. Uzorkovana je voda sa osam stanica od rečnih do morskih krajnjih članova za vreme četiri sezonalne kampanje tokom 2007. godine. Specificirane su i kvantifikovane zalihe DOP u vodenoj koloni i voda iz pora sedimenata, korišćenjem mnogobrojnih protočnih ubrizgavanja posle sekvencijalne enzimatske hidrolize. Navedeno je omogućilo da frakcija fosfora, koji hidrolizuje enzimatski (*enzymatically hydrolysable phosphorus* - EHP) i njene komponente labilni monoestar fosfata, diestar fosfata i frakcija hidrolizibilna fitazom (*phytase*) koja uključuje mio-inozitol heksakifosfat (fitičnu kiselinu - *phytic acid*), budu određene i upoređene sa ukupnom zalihom DOP, SRP i TDP. Rezultati su pokazali da je zaliha DOP u vodenoj koloni vremenski promenljiva, a takođe, i prostorno unutar estuara (1,1 - 22 µg/L), pri čemu izgrađuje 6 - 40% TDP. Frakcija EHP DOP-a je u opsegu od 1,1 do 15 µg/L i predstavlja značajnu i potencijalno biodostupnu frakciju fosfora. Pored toga, prostorni profili zaliha tri komponente EHP generalno su pokazali nekonzervativne interakcije uzduž gradijenta saliniteta, sa očiglednim unutrašnjim izvorima estuara. Profili vode iz pora potpuno prate slične trendove, ali su bili značajno veći na morskim stanicama tokom čitave godine. Za razliku od zemljišnih profila organskog fosfora, labilna frakcija monoestar fosfata je bila najzastupljenija komponenta, sa diestar fosfatom koji je, takođe, bio rasprostranjen. Fitična kiselina je bila više zastupljena u nižem delu estuara, moguće usled desorpcionih procesa izazvanih salinitetom. Frakcija EHP nije obično određena u akvatičnim sistemima usled nedostatka pogodnih mernih tehnika, a u ovoj studiji objavljeni rezultati sa lokacije Tamar imaju važne implikacije na biogeohemiju fosfora, ekologiju estuara i razvoj efikasnih strategija za ograničavanje uticaja fosfora na kvalitet vode.

Jarvie, et al. (2010) su izradili pregled uticaja korišćenja ruralnog zemljišta na koncentracije P i N, kao i opterećenja fosforom i izvore u nizijskim vodotocima. Ispitivani su uticaji poljoprivrede na hidrohemiju P i N vodotoka, na bazi nedeljnog monitoringa kvaliteta vode, uzduž gradijenta ruralno-poljoprivrednog korišćenja zemljišta, monitoringom tri kompleta uparenih ruralnih izvorišta, isušenih slivova koji su predstavnici glavne geologije, tipova zemljišta i njihovog korišćenja velikog područja nizijske Britanije. Određeni su intenzitet i vremenski raspored inputa P i N, a model srazmerne podele punjenja (*load apportionment model* - LAM) je primenjen u cilju kvantifikacije kontinualnog izvora (tačkasti izvor) i protočno zavisnog (difuznog) izvora priloga fosfora u ispitivani izvor vodotoka. Rezultati pokazuju da intenzivno obrađivanje zemljišta sadrži samo uporedivo mali uticaj na TP u vodotoku, sa visoko konzistentnim difuznim izvorom, prinos TP od 0,5 kgP/ha god, za pretežno obradiv sliv peskovito-glinovitog zemljišta, u poređenju sa 0,4 kgP/ha god. kod pašnjaka i šumskih površina na sličnom tipu zemljišta. Nasuprot tome, posledica intenzivnog uzgajanja

stoke na teškim glinovitim zemljištima su značajno veći prinosi TP difuznih izvora vodotoka od 2 kgP/ha god. Hidrohemija vodotoka slivova na kojima dominiraju stočne farme je bila specificirana visokim koncentracijama frakcija OP, C i N, povezanih izvorima gnojiva i suspenzija. Posmatrajući ispitivane lokacije, jasno su bili identifikovani uticaji ljudskih naseobina sa inputima efluenata iz septičkih jama i WWTP, čija je posledica veliko povećanje opterećenja SRP i koncentracija fosfora. Na lokacijama pod jakim uticajem ruralnih naselja, koncentracije SRP pod uslovima malog protoka su dostigle nekoliko stotina µgP/L. Modelovanje srazmerne podele punjenja je pokazao značajane inpute tačkastih izvora fosfora u vodotoke i tamo gde nisu postojali WWTP unutar uzvodnih delova vodotoka. Ova činjenica ukazuje na to da su iako u retko naseljenim ruralnim izvorskim delovima vodotoka, mala naselja i izolovane grupe kuća dovoljne da izazovu značajno zagađenje nutrijentima i da sistemi septičkih jama koji se eksploatišu u ruralnim zajednicama, praktično funkcionišu kao multi tačkasti izvori, pre nego difuzni input.

Nausch and Nausch (2011) su istraživali prostornu promenljivost koncentracija DOP s kraja na kraj Baltičkog mora, tokom dva krstarenja, u leto 2008. godine i u vreme kasne zime i ranog proleća 2009. godine. Pored toga, tokom letnjeg krstarenja, detektovan je BAP u centralnom Baltiku i u Finskom i Botnijskom zalivu (*Gulfs of Bothnia*). Određene su najveće letnje koncentracije DOP na lokaciji od 0,32 ± 0,05 µmol/L *Baltic Proper*, praćene podacima sa Finskog zaliva na kojoj je detektovana srednja koncentracija od 0,25 ± 0,01 µmol/L. Sadržaj DOP je smanjen na 0,12 µmol/L u Botnijskom zalivu, a slične niske koncentracije su određene na lokaciji Skagerak (*Skagerrak*). Slično prostorno kretanje DOP, ali sa nižim nivoima koncentracija kao u leto 2008. godine, određeno je u centralnim i severnim regionima za vreme krstarenja 2009. godine. Bioraspoložive i otporne (*refractory*) frakcije DOP (B-DOP i R-DOP, respektivno) određene su u eksperimentima tokom vremena izuzimajući organičenje C i N. U svim basenima R-DOP je sačinjavao veći deo DOP u poređenju sa B-DOP. Gradijent je posmatran od najsevernije stanice Botnijskog zaliva do najjužnijeg basena Gotland. U Botnijskom zalivu B-DOP je pokazivao najniže vrednosti od samo 0,01 µmol/L doprinoseći 8% sadržaju DOP, dok su najviše koncentracije zapažene u basenu Gotland koji je doprinosio BOP sa 25 - 29%. U zalivu Gotland, B-DOP je činio do 46% ukupnog DOP pri manjim koncentracijama u poređenju sa basenom Gotland. Tako je Botnijski zaliv bio osiromašen u ukupnom bioraspoloživom fosforu (DIP+B-DOP) za razliku od južne lokacije *Baltic Proper* gde je zbir DIP+B-DOP bio 40 puta veći (rastvoreni nerganski fosfor – dissolved inorganic phosphorus - DIP).



Slika 11/V *- Pregled godišnjih podataka koncentracije nitrata, SRP i rastvorenog silicijuma. Crna linija=godišnja aritmetička sredina; isprekidana linija=godišnja maksimalna vrednost; siva linija=godišnja minimalna vrednost*

Bowes, et al. (2011) su obradili rezultate monitoringa reke *Frome*, Dorset u južnoj Engleskoj, u nedeljnim intervalima od 1965. do 2009. godine. Monitoring je obuhvatao P, N, Si, K, Ca, Na, Mg, pH, alkalitet i temperaturu. Koncentracije nitratnog N su porasle sa godišnjeg proseka od 2,4 mg/L tokom srednjih 60-tih godina XX veka, na 6,0 mg/L u periodu 2008-2009. godine, ali je brzina porasta počela da se smanjuje. Godišnje koncentracije SRP su porasle sa 101 µg/L iz sredine šezdesetih godina na maksimum od 190 µg/L u 1989. godini. Tokom 2002. godine je uočljivo postepeno

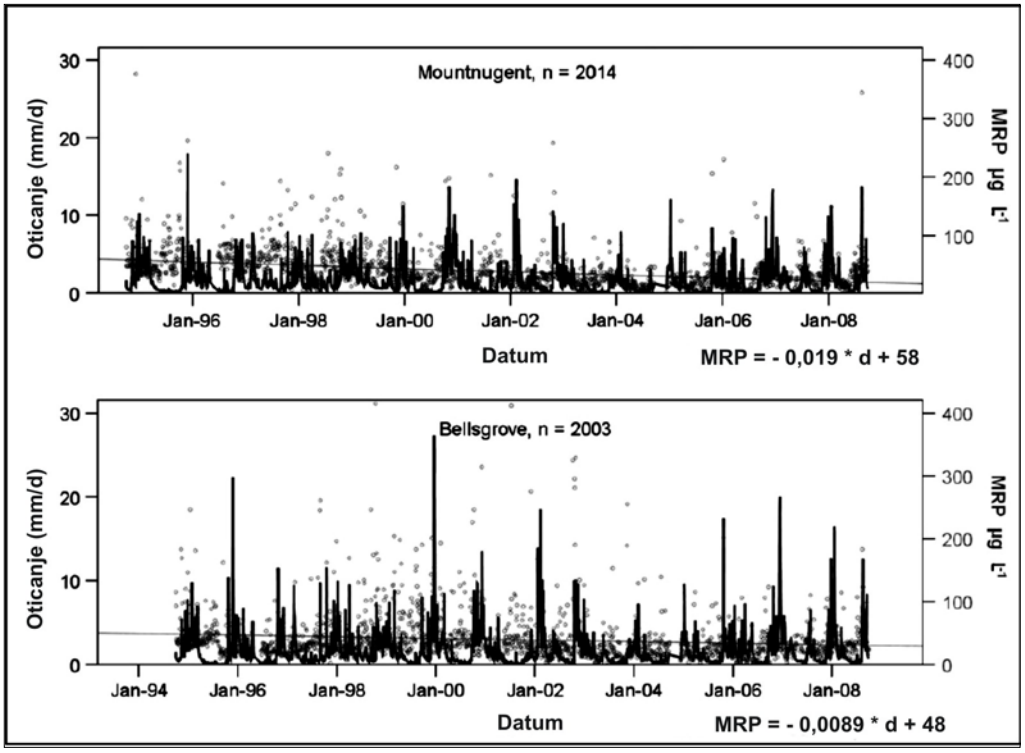
smanjivanje koncentracije SRP (prosek 88 µg/L u periodu 2002-2005. godine), sa daljim napredovanjem od 2007. do 2009. godine (prosek 49 µg/L), usled uvođenja procesa uklanjanja fosfora na WWTP. Promene sadržaja nitrata, SRP i rastvorenog silicijuma u rečnoj vodi tokom ispitivanog perioda su prikazane na slici 11/V. Koncentracije fosfora i nitrata pokazuju jasne godišnje cikluse, povezane vremenski definisanim inputima iz sliva, kao i bioakumulacije i oslobađanja unutar vodotoka. Godišnja smanjenja koncentracije silicijuma svakog proleća (usled razmnožavanja dijatomeja) su dostigla maksimum između 1980. i 1991. godine, što je istovremeno maksimum koncentracije SRP, ukazujući da biomasa algi raste unutar reke. Vremenska dešavanja opadanja sadržaja silicijuma su blisko povezana temperaturom. Višak parcijalnog pritiska ugljen-dioksida od 60 puta vrednosti atmosferskog CO_2 je, takođe, bio uočen tokom zimskog perioda od 1980. do 1992. godine, kada su koncentracije fosfora bile najveće, nagoveštavajući vrlo visoku respiraciju zbog mikrobiološkog razlaganja povećane količine biomase. Opadajuće koncentracije P od 2002. godine su smanjile produktivnost i biomasu algi tokom leta, a $EpCO_2$ tokom zime, ukazujući da modernizacija tretmana otpadnih voda unapređuje rečnu ekologiju. Cvetanja algi su bila ograničena sadržajem fosfora, više nego koncentracijama silicijuma.

Berretta and Sansalone (2011) su ispitivali prenos i particionaciju fosfora do frakcija čestica u oticanju sa predela i biogenično snabdevanog automobilskog parka na lokaciji Gejnsvil (*Gainesville*) na Floridi (GNV). Pored toga, rezultati particionacije i koncentracije su upoređeni sa betonom popločanim površinama sličnih dimenzija i sličnih raspodela frekvencija kišnih padavina u mestu Baton Ruž (*Baton Rouge*) u Luizijani (BTR), gde, za razliku, kamionski saobraćaj predstavlja glavni izvor polutanata. Rezultati ilustruju da su koncentracije frakcija fosfora (rastvoreni, suspendovani, nataloženi i sedimentni) za GNV jedan do dva reda veličine viši nego za BTR. Uprkos tim razlikama raspodele rastvorene frakcija (f_d) i koeficijenta particionacije (K_d) su slični, ilustrujući da je fosfor prvenstveno vezan za frakcije čestica materije (*particulate matter* - PM). Određivanje veličine frakcija PM, specifičnog kapaciteta za P, ukazuje da je redosled koncentracija fosfora sledeći: suspendovan > istaložen > sediment kod GNV, slično za BTR. Kod GNV dominantna masena frakcija PM je sediment (> 75 µm), dok je masa fosfora raspodeljena prvenstveno između sedimenta i suspendovanih frakcija (< 25 µm), pošto su te frakcije mase PM dominantne nad istaloženim česticama. Uzimajući u obzir prenos frakcija PM i P, prevaga događaja za obe ispitivane lokacije je u maseno ograničenom prvom ispuštanju vode, mada svaka frakcija ilustruje jedinstvene parametre ispiranja. Međutim, dok je prenos prvenstveno maseno ograničen, transport svake frakcije PM i P je pod uticajem posebnih hidroloških parametara.

Eutrofikacija površinske vode je zabrinjavajuća u celom svetu. Sedimenti mogu igrati važnu ulogu kao tampon zona koncentracija fosfora u okružujućoj vodenoj koloni. Međutim, ograničene su informacije o prostornim promenama raspoloživosti sedimentnog fosfora koji je pod uticajem poljoprivrednih ispusta vode i hidroloških uslova. *Yang, et al. (2010)* su uzorkovali rečne sedimente tokom sva četiri godišnja doba, sa sedam lokacija uzduž glavne pritoke *Ten Mile Creek* (TMC) koja prima

površinske ocedne vode sa poljoprivrednih polja i izliva ih u lagunu *Indian River Lagoon*, na Floridi u SAD-u. Uzorci su analizirani na raspoloživost fosfora. Istovremeno su na licu mesta merene hidrološke promenljive, a uzorci rečne vode su sakupljani u cilju određivanja kvaliteta vode. Rezultati pokazuju da su vrednosti raspoloživog P u sedimentima TMC, prema merenjima nekoliko uobičajenih ekstrakcionih procedura imale velike prostorne varijacije. Nizvodne lokacije su sadržale veću količinu dostupnog fosfora u sedimentima nego uzvodne lokacije, što se pripisuje taloženju finih čestica usled sporijeg protoka vode i povećanog uticaja slane vode na nizvodnim lokacijama gde se slatka rečna voda postepeno meša sa slanom vodom iz lagune *Indian River Lagoon*. Dostupnost fosfora u sedimentima je najverovatnije povezana sorpcijom fosfora oksidima Fe i Al, kao i kompeticijom za adsorpcione aktivne položaje između SO_4^{2-} i PO_4^{3-}. Ova prostorna promena dostupnosti fosfora je u saglasnosti sa povećanjem *Chl a* u okružujućem vodem telu na nizvodnim lokacijama TMS, ukazujući da unutrašnji izvor fosfora igra važnu ulogu u izazivanju cvetanja algi u površinskim vodenim sistemima.

Greene, et al. (2011) su istraživali funkcionalni odnos ispuštanja fosfora i mehanizama koncentrisanja korišćenjem LAM razvijenim za upotrebu u slatkovodnom slivu u Irskoj na osnovu podataka iz perioda od 14 godina (1995-2008. godine). Cilj dizajniranja modela je bio da zanemari promene u tačkastim i difuznim izvorima od unosa fosfora u sliv za vreme oslabljenja sadržaja P, na bazi seta podataka koji su uključivali geoprostorne podatke i podatke o kvalitetu vode sliva jezera površine 256 km^2 u regionu intenzivne poljoprivrede. Model je kalibrisan korišćenjem rečnog TP, molibdat reaktivnog P (MRP) i podataka o oticanju vode sa sedam pod-slivova. Slika 12/V grafički prikazuje primer vremenskih serija empirijskih podataka MRP i oticanja za reke *Mountnugent* i *Bellsgrove*. Vremenska i prostorna heterogenost izvora fosfora je postojala i između pod-slivova i ogledala se u razlikama intenziteta poljoprivrednih aktivnosti, u tipovima zemljišta i u unošenju efluenata fosfora antropogenog porekla. Reke iz ispitivanog sliva su bile osetljive prema režimu protoka koji može izazvati eutrofikaciju reka tokom leta i proširenje jezera usled povremenih pojava poplava. U jednoj reci koja je bila pod uticajem otpadne vode, LAM je procenio da je tačkasti izvor fosfora doprineo do 90% godišnjeg MRP unosa isporučenog za vreme hidrološke godine, a u toj tački reke izvori fosfora dominiraju protocima do 92% dana. U drugim rekama, uprkos tome što difuzni izvori P sačinjavaju najveći deo godišnjih eksporta fosfora, tačkasti izvori dominiraju protocima do 64% trajanja hidrološke godine. Kalibrisani model je pokazao da su niže brzine eksporta P pratile specifične mere slabljenja fosfora. LAM određen do 80% opada u tački unosa MRP posle povećanog uklanjanja P na WWTP u urbanim pod-slivovima i implementacije septičkih tankova u ruralnim oblastima.



Slika 12/V *- Empirijski oticaj (mm/dan) i koncentracije MRP (µg/L) u periodu 1995. - 2008. godine sa veličinom uzorka (n) za reke Mountnugent i Bellsgrove. Crne pune linije označavaju izmerene brzine oticanja, a šuplji sivi kružići obeležavaju izmerene koncentracije MRP. Ispod x-ose je prikazana jednostavna linearna jednačina za trend empirijskih MRP*

Gunduz, et al. (2011) su prikazali rezultate raspodele biodostupnosti fosfora (TP, organski i neorganski fosfor) u morskim površinskim sedimentima sakupljenim sa četiri priobalja na severoistočnom Mediteranu, koja su pod različitim antropogenim uticajima, i to: Alanja, Serik, Kemer, Finike, u Antaliji u Turskoj, tokom maja 2009. godine. Specijacija P_{Inorg} je izvedena korišćenjem metode sekvencijalne ekstrakcije, sa sva četiri oblika P_{Inorg} koja su se oslobađala, i to slabo vezani fosfor vezan za aluminijum (P–Al), fosfor vezan za gvožđe (P–Fe) i fosfor vezan za kalcijum (P–Ca), a određivanja su izvedena metodom induktivne kuplovane plazme na optičkom emisionom spektrometru (*inductively coupled plasma-optical emission spectrometer* - ICP-OES). Sadržaj TP je određen u opsegu od 152,18 do 275,12 mg/kg. Nađeno je da 96% TP čini P_{Inorg}. Unutar četiri oblika P_{Inorg} nađena je sledeća raspodela: 1,20 – 3,59% za slabo vezani P, 2,38 – 4,74% za P–Fe, 4,43 – 8,55% za P–Al i 84,36 – 91,99% za P–Ca. Region Alanje je bio karakterističan po najvišim koncentracijama P u površinskom sedimentu, više nego sedimenti sa ostalih ispitivanih lokacija. Za sve ispitivane uzorke morskih površinskih sedimenata je rangiran redosled fosfornih frakcija, i to: Ca–P > Al–P > Fe–P > slabo vezani P.

LM3-Eutro je model eutrofikacije visoke rezolucije sa nekoliko unapređenih mogućnosti koje su nedostajale u istorijskom modelovanju Velikih jezera. *Pauer, et al.*

(2011) su kalbrisali LM3-Eutro koristeći dvogodišnji set podataka (1994-1995. godine) i izveli statističku kalkulaciju da bi odredili verovatne uslove iz prošlosti (1976-1995. godine). Cilj kalkulacija je bio da se proceni pogodnost modela za izradu predviđanja tokom proširenog perioda vremena. Rezultati pokazuju prihvatljivo slaganje sa *outputom* modela i podacima sa terena kroz celokupni period vremena. Model je predvideo da posledica godišnjeg unosa od 5.600 t može biti godišnja koncentracija TP od 7,5 μg/L širom jezera. Koristeći najbolje procene budućih unosa TP, prognoze LM3-Eutro ukazuju da će jezero Mičigen ostati oligotrofno i nastaviće sa održavanjem prolećne koncentracije TP od 7,0 μg/L, što je i preporuka dokumeta o ciljevima kvaliteta vode u dokumentu *Great Lakes Water Quality Agreement*.

Hargan, et al. (2011) su izradili studiju sa ciljem kvantifikacije glavnih i sporednih izvora i gubitaka TP sumiranih kao zaliha nutrijenta u odnosu na jezero Vuds (*Woods*) (LOW). Ovo istrživanje je inicirano kao odgovor na degradaciju kvaliteta vode u ispitivanom jezeru, uključujući porasle koncentracije TP i povećano cvetanje cijanobakterija, što je imalo za posledicu klasifikacije LOW kao narušene akumulacije vode (*impaired waterbody*) u Minesoti. Zalihe TP u kompletnom LOW ukazuju na to da na koncentraciju TP najviše utiče utiče jedan izvor, a to je reka Rejni (*Rainy*), koja drenira 79% površine sliva LOW. Na čitavom jezeru postoji samo mali doprinos TP poreklom od stambenih objekata sa obale (6 t; ~ 1%), u odnosu na velike unose TP od atmosferskih taloga (95 ± 55 t; 13%) reke Rejni (568 ± 186 t; 75%). Ukupni godišnji unos TP u LOW je iznosio ~ 754 t sa ~ 54% TP zadržanog u jezeru. Zaliha nutrijenata za sliv reke Rejni je pokazala da doprinosi tačkastih izvora uzduž reke sačinjavaju veliki antropogeni izvor TP u reci Rejni i konačno u LOW. Istorijske kalkulacije unosa uzduž reke Rejni pokazuju da je ovaj unos bio značajno smanjen od početka 70-tih godina XX veka, tako da trenutno nešto više od 100 t fosfora poreklom od antropogenih izvora ulazi u LOW. Ove zalihe TP omogućavaju uvid u glavne izvore TP utičući da sveukupni kvalitet vode LOW i, uz buduće usavršavanje, može pružiti više saznanja o povezanosti unosa TP i prostornih i vremenskih promena kvaliteta vode u LOW.

Grunwald, et al. (2009) su posmatrali obogaćenje fosforom u tradicionalno oligotrofnom ekosistemu *Greater Everglades* na Floridi, uglavnom zbog ulaznog fluksa fosfora sa uzvodnih poljoprivredno dominantnih, drenažnih basena niskog reljefa poljoprivrednog područja Everglades. Specijalni ciljevi su bili:

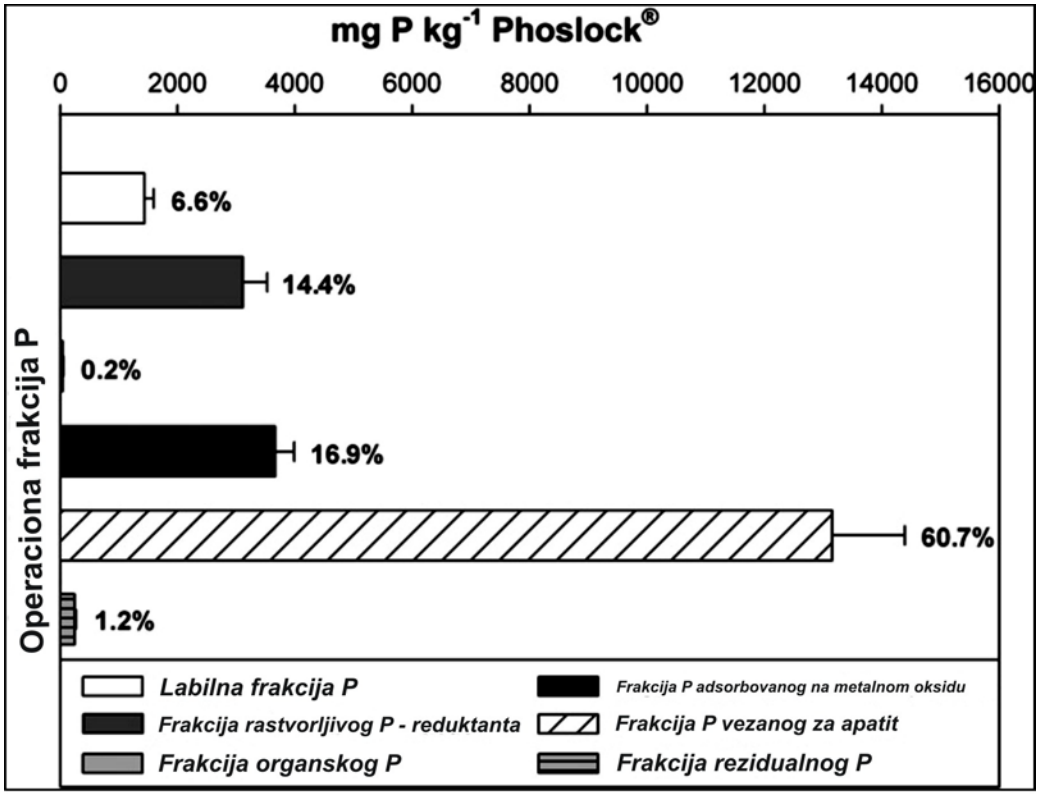
1) Ispitivanje odnosa između različitih faktora okruženja i unosa fosfora u 10 basena farmi unutar EAA;
2) Identifikacija onih faktora okruženja koji imaju glavne efekte na unos fosfora korišćenjem tri različita trobazna prilaza modelovanja; i
3) Određivanje predvidljivih modela procene unosa fosfora

Sakupljeno je 13 setova promenljivih okruženja za 10 sub-basena koji karakterišu upravljanje nivoom vode, radnjama sa usevima, zemljištem, hidrologijom i specijalnim osobinama farmi. Mereni su drenažni protok i koncentracije P u isticanju vode iz svakog sub-basena u periodu od 1992. do 2002. godine i sakupljeni da bi se izveli mesečni unosi P. Mesečni unosi P (*monthly P loads* - MPL) za vreme perioda monitoringa su pokazali maksimum od 2.528 kg (prosek 103 kg) i mesečni maksimum unosa P jedinične površine od 4,88 kgP/ha (prosek 0,16 kgP/ha). Rezultati ukazuju da

su osobine upravljanja hidrologijom i kvalitetom vode glavne kontrolne promenljive koje predupređuju MPL i UAL u EAA.

Iz prekomernog unosa fosfora preko veštačkih đubriva u poljoprivredi proizilazi povećano oticanje i eutrofikacija nizvodnih akvatičnih sistema. *Kröger and Moore (2011)* su odredili dinamiku fosfora u poljoprivrednim drenažnim kanalima širom osam lokacija unutar aluvijalne doline *Lower Mississippi Alluvial Valley* (LMAV). Cilj istraživanja je bio određivanje kapaciteta drenažnih kanala na području LMAV prema sorpciji fosfora. Prostorno i vremenski, sedimenti drenažnih kanala su kroz celokupan LMAV sadržali veoma malo odmah biodostupnog fosfora i veoma nizak stepen saturacije fosfora (DPSS < 20%). Energija vezivanja fosfora je iznosila 0,34 – 0,60 L/mg, a maksimumi sorpcije fosfora (17,8 – 26,6 L/mg) su bili niski, sa malim promenama u prostoru i vremenu. Koristeći dobijene podatke, drenažni kanali koji su uzorkovani unutar LMAV se mogu opisati kao odvodi fosfora sposobni da sezonski izvrše sorpciju različitih količina fosfora, čiji rezultat dovodi do promena u zalihama Fe-P. Sorpcija će, međutim, biti niska usled malih maksimuma sorpcije i niskih energija vezivanja. Dobijeni rezultati mogu pomoći u upravljanju fosforom unutar primarnih akvatičnih sistema (kao što su drenažni kanali) poljoprivrednih okruženja i povećati strategije oslabljenja fosfora na izvoru, pre nego što oticanje obogati nizvodne akvatične sisteme.

Jennings, et al. (2009) su koristili dinamičko modelovanje za kvantifikaciju uticaja projektovanih promena klime, i potencijalnih promena u populaciji i korišćenju zemljišta, na eksport fosfora iz podsliva u jugozapadnoj Irskoj, upotrebom modela Uopštene funkcije punjenja vodotoka (*Generalised Watershed Loading Functions* - GWLF). Celokupni rezultati su nagoveštavali da je porast godišnjih unosaTP koji se može pripisati klimatskim promenama bio veći nego onaj poreklom od populacije ili promena korišćenja zemljišta. Zbog toga će buduće klimatske promene zauzeti rastući značajan tretman uspešnim dugoročnim primenama inicijativa upravljanja slivom. Sezonalni putokaz u projektovanom eksportu fosfora se ogleda u promenama protoka vodotoka, većim brzinama između januara i aprila i nižim brzinama tokom leta. Međutim, potencijalno smanjenje eksporta leti bilo je negirano kada je u simulacije bilo uključeno povećanje populacije. Promena u periodu porasta suspenzija iznad propisanog nivoa u periodu od aprila do septembra može potencijalno oslabiti u odnosu na porast eksporta rastvorenog fosfora u proleće.



Slika 13/V *- Frakcije iz kojih je ekstrahovan fosfor iz zasićenog Phoslock -a tokom kontaktnog perioda od 36 h i mase ekstrahovanog fosfora. Linije greške prikazuju standardnu srednju grešku (n = 5). Doprinos svake frakcije je izražen u odnosu na ukupnu masu ekstrahovanog fosfora (21.670 mgP)*

Wang, et al. (2009) su sistematski proučavali adsorpciju fosfora u neporotočnim eksperimentima na četiri uzorka sedimenta (*CunTan, XiaoJiang, DaNing i XiangXi*) iz akumulacije TGR na reci Jangce u Kini. Eksperiment sekvencijalne hemijske ekstrakcije je izveden da bi razjasnio uticaj sastava sedimenta na adsorpciju fosfora. Rezultati pokazuju da se adsorpcija P na četiri uzorka sedimenta uglavnom odvijala tokom 6 sati. Kinetika adsorpcije fosfora može biti uspešno podešena kako funkcijom snage, tako i jednostavnim modelom *Elovicha*. Modifikovani model *Langmuira* može dobro opisati adsorpciju fosfora na svim ispitivanim uzorcima. Teoretski, količina maksimalne adsorpcije je iznosila (Q_{max}) 0,402 mgP/g za sediment *XiaoJiang*, 0,358 mgP/g za sediment *DaNing*, 0,165 mgP/g za sediment *CunTan* i 0,15 mgP/g za sediment *XiangXi*. Sastojci sedimenata, kao što su organska materija, hidroksidi metala, kalcijum i glina su pokazivali uticaje na adsorpciju fosfora. Organska materija i hidroksidi metala su bili glavni faktori uticaja na adsorpciju fosfora. Maksimum adsorpcionog kapacitet fosfora (Q_{max}) se povećavao povišenjem sadržaja Fe + Al + Ca. Poređenjem vrednosti koncentracija fosfora pri nultoj ravnoteži dobijenih modifikovanim modelom *Langmuira* sa aktuelnim koncentracijama fosfora u vodi, svi proučavani sedimenti izuzev sedimenta *XiaoJiang* su pokazali trend oslobađanja

fosfora kao ulogu izvora, koji bi mogao pojačati rizik od pojave eutrofikacije u akumulaciji TGR.

Bentonitna glina modifikovana lantanom (Phoslock®) je alatka za remedijaciju jezera modelovana da sakupi rastvoreni fosfor iz vodene kolone i poveća kapacitet sedimenata prema fosforu. *Meis, et al. (2012)* su izradili studiju koja je ispitivala kratkotrajne promene u sastavu sedimentnih elemenata i sedimentne frakcije fosfora zasnovane na jezgrima sedimenata uzorkovanih dva dana pre i 28 dana posle praćenja primene 24 t Phoslock®-a na 9 ha veštačke akumulacije. Praćenjem primene, sadržaj lantana u sedimentu je značajno porastao ($p < 0,05$; $n = 4$) u gornjih 8 cm sedimenta, na taj način povećavajući kapacitet sedimenta prema vezivanju fosfora u celokupnom rezervoaru sa 250 kg. Upotrebljena su izračunavanja masene ravnoteže za određivanje teoretskog vezivanja fosfora osetljivog na otpuštanje (*release-sensitive*) *P* (P_{mobile} = suma frakcija labilnog P, redukujeće-rastvorljivog P i organskog P) lantanom kroz gornja 4 cm i 10 cm debljine sedimenta. Obogaćena masa La u sedimentu je imala potencijal vezivanja P_{mobile} prisutnog u gornja 4 cm od 42% ili 17% prisutnog P_{mobile} u gornjih 10 cm. Međutim, sa izuzetkom značajnog povećanja ($p < 0,05$; $n = 4$) u rezidualnoj frakciji fosfora u gornjih 2 cm, frakcije fosfora u sedimentu, uključujući P_{mobile} nisu se značajno razlikovale prateći primenu Phoslock®-a. Eksperimentalna proučavanja adsorpcije fosfora su pokazala vrednosti saturacije fosforom za Phoslock® od 21.670 mgP kg^{-1} Phoslock® (slika 13/V). Sekvencijalna ekstrakcija fosfora iz zasićenog Phoslock®-a pod laboratorijskim uslovima je pokazala da je oko 21% fosfora vezanog za Phoslock® bilo osetljivo na otpuštanje, dok oko 79% vezanog fosfora ne bi najverovatnije bilo otpušteno pod redukcionim ili zajedničkim pH (5 - 9) uslovima u plitka jezera. U svakom slučaju, primenom Phoslock®-a se verovatno povećava sorpcioni kapacitet sedimenata prema fosforu pod redukcionim uslovima.

Eutrofikacija, koja je povezivana povećanim unosom nutrijenata u jezera, estuare i priobalne vode je zajednička za mnoge vodene mase u Kini, uključujući i jezero Taihu. Atmosfera je važan i rastući izvor novih nutrijenata koji ulaze u prirodnu vodu. *Luo, et al. (2011)* su odredili atmosferski input fosfora merenjem njegovih koncentracija u aerosolima i kišnici da bi procenili uticaj atmosferskog P na kvalitet vode u jezeru Taihu. Uzorci su sakupljani na severoistočnom delu jezera. Koncentracije fosfora u suspendovanim česticama su bile u opsegu od 0,054 do 0,300 $\mu g/m^3$. Koncentracije P u aerosolima zimskih i jesenjih uzoraka bile su veće od onih uzorkovanih u proleće i leto. Rastvorljivi neorganski fosfor, koji algama obezbeđuje direktan izvor nutrijenata, je bio zastupljen sa 4,9% - 83,4% u odnosu na TP. Pomoću analize glavnih komponenata (*principal component analysis* - PCA)[117] izmerenih konstituenata aerosola i određivanje korelacije između prisutnih jedinjenja nagoveštava da je DIP bio u korelaciji sa elementarnim ugljenikom, organskim ugljenikom rastvorljivim u

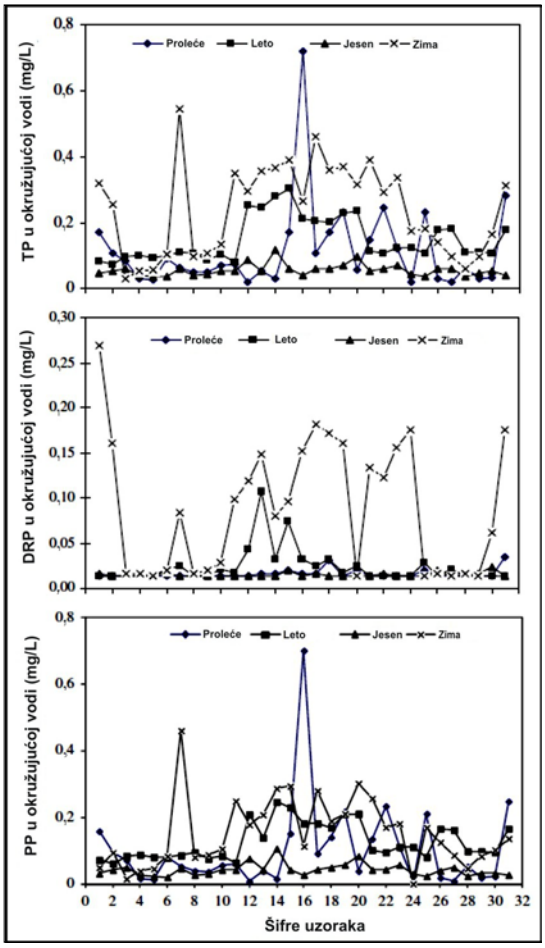
[117] **PCA** je matematička procedura koja koristi ortogonalnu transformaciju za konverziju kompleta opsevacija promenljivih koje su u mogućoj korelaciji u komplet vrednosti linearno nekorelisanih promenljivih koje se nazivaju glavne komponente. Broj glavnih komponenti je manji ili jednak broju originalnih promenljivih.

vodi, nitratima i Ca^{2+}. Dobijene korelacije bi se mogle objasniti ukoliko su dve obližnje elektrane (koje koriste ugalj) bile glavni izvori fosfora iz aerosola. Prosečna koncentracija TP u uzorcima kišnice je bila 0,082 ± 0,058 mgP/L. Procenjen je godišnji fluks taloženja fosfora unutar severnog dela jezera Taihu, u opsegu od 0,04 – 0,44 kg ha^{-1} god^{-1} kroz suvu depoziciju i 0,33 kg ha^{-1} god^{-1} preko vlažne depozicije. Tabela 1/V pokazuje očekivane sezonalne i godišnje srednje suve flukseve aerosola fosfora. Na bazi godišnjeg proseka, donji očekivani limit je bio 12 µg/m^2 dan, dok je gornji očekivani limit bio 120 µg/m^2 dan. Ako se ova predviđanja primene na severni deo jezera Taihu, površine od 120 km^2, godišnja količina deponovanog fosfora u jezeru usled suvog taloženja iznosi 0,04 kg/ha god, ukoliko se usvoji brzina stvaranja depozita od 0,1 cm/s i 0,44 kg/ha god, ukoliko se usvoji brzina taloženja od 1,0 cm/s. Kombinovana vlažna i suva depozicija je bila manja od 8% rečnog inputa fosfora, zbog čega je atmosferska depozicija imala samo pomoćni doprinos fosforu u jezeru Taihu tokom izrade ove studije.

Tabela 1/V *- Procena suvog depozicionog fluksa aerosola fosfora u jezero Taihu*

	Fluks suvog taloženja (µg/m^2 dan)	
	Niža procena	**Viša procena**
Zima	13	135
Proleće	11	113
Leto	5	52
Jesen	18	178
Godišnji prosek	12	120

Kvalitet vode u vodenim slivovima je pod ozbiljnim uticajem obogaćivanja nutrijentima kao posledicom poljoprivrednih aktivnosti. Definisanje hidroloških uticaja dinamike fosfora može optimizovati ekološku funkciju priobalnih močvara u smanjenju netačkastih izvora zagađenja. *Wang, et al. (2013)* su izabrali močvaru *XiaZhuHu* za terenska ispitivanja fosfora i dve tipično hidrološke laboratorijske studije koje su trajale svaka po 35 dana (statička posmatranja u koloni koja su simulirala suvu sezonu i posmatranja u kanalskom sistemu pri konstantnom protoku koja su simulirala kišnu sezonu). Ispitivanja su izvedena u cilju proučavanja dinamike fosfora u sedimentima i određivanju kapaciteta imobilizacije fosfora. Na slici 14/V su prikazane sezonske promene sadržaja fosfora u uzorcima vode ispitivane močvare. Prosečna ravnotežna koncentracija fosfora od 0,02 mg/L iz 31 uzorkovanog sedimenta je generalno niža od prosečnih koncentracija rastvorenog reaktivnog fosfora. U okružujućoj vodi, ukazujući na ekološku ulogu kao odvod fosfora. Posmatranjem statičkih simulacija, uočen je brzi sorpcioni proces tokom prva 3 dana praćen sporijim procesom, a masa adsorbovanog P po jedinici površine sedimenta (*mass of P adsorbed per unit sediment surface* - MPAS) dostigla je 0,16 mg cm^{-2}. Vremenske krive ravnoteže fosfora između protičuće vode i gornjeg sedimenta (5 cm) su bile okarakterisane kao kvazi „V"-model, a MPAS su bile u opsegu od – 0,04 do 0,46 mg cm^{-2} tokom posmatranja pod stalnim protokom. Novo nahvatani fosfor je uglavnom određen u vezi sa Al i naknadno vezan sa Fe, koji su korisni za imobilizaciju P sedimenta. Na osnovu rezultata, sediment testirane močvare ima mogućnosti zadržavanja spoljašnjeg fosfora dospelog sa poljoprivrednih površina većih od 10 do 30 puta u odnosu na površinu močvare, što iznosi oko 3,3 – 10% površine sliva.



Slika 14/V *- Sezonalne promene koncentracija fosfora okružujuće vode u močvari XiaZhuHu*

Silicijum

De La Rocha, et al. (2000) su prikazali prve podatke o raspodeli stabilnih izotopa silicijuma u morskim i slatkovodnim sistemima. Izotopi silicijuma δ^{30}Si u morskim i rečnim sistemima su pozitivniji od vrednosti δ^{30}Si u vuklanskim stenama, i iz toga se može zaključiti da je došlo do frakcionisanja izotopa pod uticajem razlaganja, formiranja gline i/ili biomineralizacije. Vrednost δ^{30}Si za rastvorenu silicijumovu kiselinu u nekoliko okeanskih basena iznosi + 1,1 ± 0,3‰ (*n* = 69). Pozitivnije vrednosti su detektovane u površinskim vodama, usled razlike u ^{30}Si tokom biogenog formiranja opala pomoću dijatomeja. Dublji deo Pacifika je u odnosu na dublji deo Atlantika osiromašen u koncentracijama ^{30}Si za otprilike 0,4‰. Vrednosti δ^{30}Si rastvorenog silicijuma u rekama u proseku iznose + 0,8 ± 0,3 (*n* = 8). Biološko frakcionisanje izotopa silicijuma u kombinaciji sa efektima koji su vezani za temperaturno kretanje vode u okeanima, igra važnu ulogu u kontrolisanju raspodele izotopa silicijuma u okeanima. Prosečna vrednost δ^{30}Si inputa silicijuma u okeane najverovatnije iznosi od + 0,3 do + 0,9‰, dok je vrednost outputa u granicama od + 0,9 do + 1,9‰, najverovatnije oko vrednosti od + 1,0‰.

Neal, et al. (2005) su opisali promene koncentracija silicijuma u sistemima slivova (u blizini ruralnih i urbanih sistema, kao i u poljoprivrednim područjima) u Velikoj Britaniji. U radu su na osnovu rezultata prikupljenih iz prethodnih istraživanja prikazane koncentracije silicijuma u potocima, rekama i jezerima. Kako bi se bolje objasnila hemija površinskih voda u brdskom slivu srednjeg Velsa, u radu su predstavljeni podaci o atmosferskim inputima i hemiji podzemnih voda. U istraživanju su obrađeni podaci za nekoliko stotina potoka, reka i jezera različitih veličina, sa posebnim osvrtom na poplavljena područja oko reka i jezera. Proučavani su potoci, reke i jezera sa različitih geografskih lokacija u Velsu i Škotskoj. Takođe, proučavane su vode većih reka na istoku Velike Britanije koje se ulivaju u Severno more, kao i brdske oblasti širom Velsa koje su osetljive na kiselost, jezersko područje u Engleskoj, Škotskoj i Severnoj Irskoj. Koncentracija silicijuma u površinskim vodama je u opsegu vrednosti od 0 do 19 mgSi/L (prosečna vrednost individualnih lokacija je između 0,7 i 7,6 mgSi/L) i postoje jasne razlike u koncentracijama koje povezuju dva osnovna procesa :

1) Relativne inpute podzemnih voda koji su obogaćeni silicijumom i vode blizu površine koje sadrže niske koncentracije silicijuma i

2) Usvajanje silicijuma od strane planktona tokom letnjih meseci pod uslovima baznog protoka.

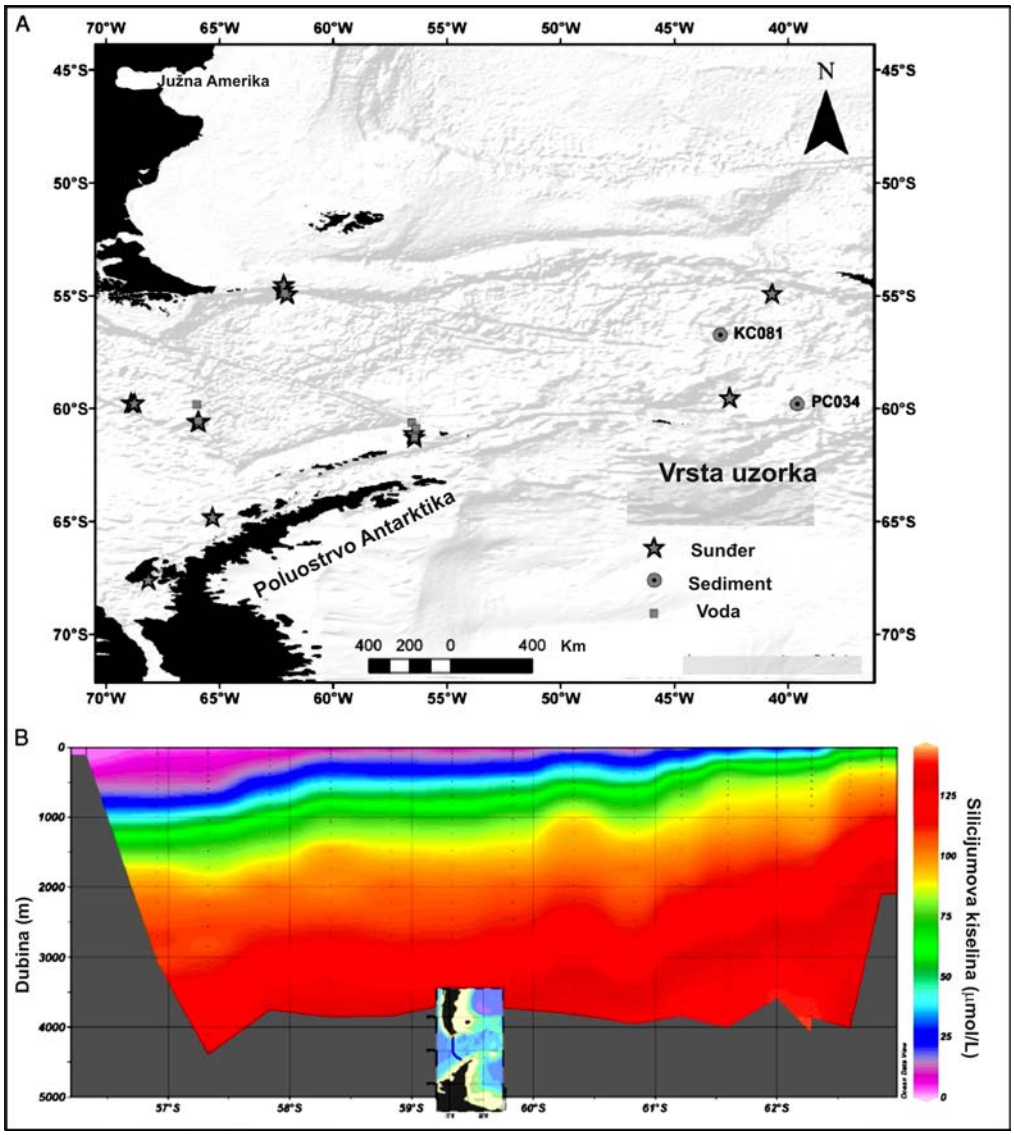
Termodinamičkom analizom je utvrđeno da su vode u proseku zasićene kvarcom ili kalcedonom[118] osim u dva slučaja kada je primećeno nezasićenje. U prvom slučaju,

[118] **Kalcedon** je mineral, kriptokristal, koji je nastao međusobnim urastanjem kristala minerala kvarca i moganita, oba hemijske formule SiO_2, koji predstavljaju silikatne materijale, samo se razlikuju u kristalnoj strukturi. Kvarc ima romboedarsku kristalnu strukturu, a moganit ima monokliničnu kristalnu strukturu. Boja je obično između bele i sive, sivoplava ili osenčano smeđa. Druge boje kalcedona imaju specifična imena.

nezasićenje se javlja pri pH vrednostima koje su manje od 5,5 u brdovitim oblastima, jer ove vode imaju uglavnom poreklo iz kiselih organskih zemljišta koja sadrže niske koncentracije neorganskih minerala. U drugom slučaju, nezasićenje se javlja u nizijskim rekama kada je biološka aktivnost najviša, što kasnije dovodi do uklanjanja silicijuma iz vodene kolone. Kvarcna ravnoteža se može dostići pri pH vrednostima većim od 5,5 uglavnom u brdovitim sistemima, gde ne dominira pražnjenje akvifera. Međutim, u nizijskim sistemima gde postoji pražnjenje podzemne vode, dostiže se zasićenost kalcedonom i takva zasićenost se obično opaža u podzemnim vodama. Slični modeli nezasićenja se usled biološke aktivnosti mogu uočiti u jezerima, a stepen pražnjenja silicijuma se povećava biološkom produktivnošću. Prezasićenost kalcedonom se može javiti u određenim rekama u Velikoj Britaniji pod uslovima baznog protoka i ovo je verovatno povezano višom brzinom raspadanja.

Relativni značaj bioloških i fizičkih procesa u Južnom okeanu za skladištenje ugljenika i atmosferskog pCO_2 u glacijalnom-interglacijalnom dobu nije u potpunosti istražen. Kako bi se objasnio uticaj površinske biološke produkcije na kretanje ugljenika u prošlosti, naučnici se oslanjaju na rekonstrukciju priliva nutrijenata iz donjih hladnijih vodenih slojeva u okeanu. Tačnije, priliv silicijumske kiseline ($Si(OH)_4$) iz dubljih voda je usko povezan širenjem ugljenika u Južnom okeanu pomoću bioloških aktivnosti kolonija dijatomejskih algi. U ovom slučaju *Hendry, et al. (2010)* ukazuju na to kako je moguće rekonstruisati promene koncentracija ($Si(OH)_4$) u dubljim vodama korišćenjem izotopa silicijuma iz sunđera koji žive na velikim dubinama. Objavljena je vrednost δ^{30}Si bodlji sunđera iz dubljih delova mora i pokazano je kako onda ta vrednost deluje na koncentraciju $Si(OH)_4$ u morskoj vodi (slika 15/V). Faktor frakcionisanja δ^{30}Si iz sunđera u poređenju sa δ^{30}Si iz morske vode pokazuje pozitivnu korelaciju sa ($Si(OH)_4$), što može označavati uticaj brzine rasta. Primenom ovih zaključaka na dva zapisa duboko unutar morskog dna mora Skoša (*Scotia Sea*), dolazi se do zaključka da su koncentracije u dubljim delovima Južnog mora tokom poslednjeg maksimuma ledenog doba[119] (*Last Glacial Maximum* - LGM) bile iste kao i danas. Podaci do kojih su došli autori ne objašnjavaju vezivanje ugljenika i nutrijenata u izolovanim dubljim podvodnim rezervoarima tokom LGM. Njihovi podaci, ako se uzmu u obzir i zapisi o stabilnim izotopima iz dijatomeja, odgovaraju samo povećanom iskorišćenju nutrijenata tokom LGM-a u Južnom okeanu, ukoliko je došlo do konkurentne redukcije impregnacije dijatomeja silicijumom ili do preovladavanja fitoplanktona koji sadrže organski ćelijski zid umesto silicijumskog.

[119] **Poslednji maksimum ledenog doba** označava period klimatske istorije Zemlje kada su ledeni slojevi bili najizraženiji, pre između 26.500 i 19.000–20.000 godina. Ujedno označavajući pik poslednjeg ledenog doba. Tokom ovog razdoblja ogromni ledeni slojevi su pokrivali veći deo Severne Amerike, severne Evrope i Azije. Ledene naslage su u mnogome uticale na klumu Zemlje, izazivajući suše, nastajanje pustinja i dramatično smanjenje nivoa mora.



Slika 15/V *- (a) Lokacija uzorkivačkih mesta u Južnom okeanu i priobalnom Antarktiku. Sive zvezdice pokazuju savremena mesta uzorkovanja sunđera; sivi kvadrati pokazuju uzorke duboke vode; sivi kružići pokazuju jezgra PC034 i KC081. (b) Koncentracije rastvorene silicijumove kiseline iz celokupnog tesnaca Drake Passage*

Proces kruženja ugljenika zavisi od produktivnost dijatomeja u okeanima, ali je i veoma zavisan od priliva koncentracije kontinentalnog silicijuma. Ipak, uticaj razlaganja i bioloških procesa na flukseve kontinentalnog silicijuma nije mnogo istraživan. *Opfergelt, et al. (2011)* su imali za cilj da kvantifikuju uticaj produktivnosti

terestrijalnih dijatomeja na flukseve silicijuma do okeana. Jezero *Mývatn*[120] na severu Islanda predstavlja jedno od najproduktivnijih jezera na severnoj hemisferi, sa vodama koje su veoma bogate nutrijentima koji potiču isključivo iz podzemne vode. Produkciju organskih jedinjenja najvećim delom kontroliše rast dijatomeja, potom cijanobakterije, a *output* jezera čini samo jedna reka, što ima za posledicu stvaranje *prirodne laboratorije* u kojoj se može kvantifikovati rast dijatomeja i meriti koncentracija silicijuma u jezeru. Stabilni izotopi silicijuma ($\delta^{30}Si$) omogućavaju praćenje ovog biološkog procesa. Koncentracija izotopa je merena u inputima podzemne vode koji se ulivaju u jezero i u određenim vremenskim intervalima u vodi na mestu oticanja iz jezera. Vrednosti $\delta^{30}Si$ na mestu oticanja su detektovane u opsegu od + 0,70 ± 0,08 do + 1,42 ± 0,06‰, što predstavlja mnogo veće koncentracije od onih koje su izmerene inputima podzemne vode koji se ulivaju u jezero (prosečne vrednosti toplih i hladnih izvora: + 0,50 ± 0,17‰, 2SD), ali su konzistentne sa prioritetnim usvajanjem lakših izotopa Si od strane dijatomeja. Vrednost $\delta^{30}Si$ na izlazu iz jezera je povećana do 0,9‰ tokom proleća i jeseni u odnosu na koncentraciju izotopa Si u inputu. Prisutno sezonsko cvetanje dijatomeja se može modelovati otvorenim sistemom usvajanja Si koji utiče na flukseve Si na izlazu iz jezera do 79% ili 53%, ukupno za celu godinu. Promene vrednosti lakših izotopa $\delta^{30}Si$ u letnjim mesecima su povezane povećanom pH vrednošću, čija je posledica razlaganje dijatomeja uz oslobađanje lakših izotopa silicijuma. Sa aspekta masenog bilansa, sezonsko razlaganje diatomeja utiče na flukseve Si do 33%, ali na prosečnom godišnjem nivou iznosi 3,7%. Iz rezultata se može uočiti da biološka aktivnost može značajno uticati na sastav izotopa i smanjenje količine silicijuma poreklom iz kontinentalnih voda. Rezultati, takođe, pokazuju zavisnost pH vrednosti razlaganja i/ili očuvanja dijatomeja, što najverovatnije utiče na flukseve kontinentalnog silicijuma do okena i reciklažu silicijuma u okeanima.

De La Rocha, et al. (2011) izveštavaju o izotopskom sastavu silicijuma ($\delta^{30}Si$) D_{Si} iz 42 uzorka površinske vode iz moreuza Drejk, *Weddel Gyrea*[121], drugih oblasti južno od južne granice morske struje koja okružuje Antarktik (*Antarctic Circumpolar current* - ACC) i ACC u blizini Kergelonskog platoa (*Kerguelen Plateaul*). Uzorci su sakupljeni u periodu između početka februara i kraja marta 2007. godine. Od početka do kraja uzorkovanja (ANTXXIII/9), D_{Si} opada na Antarktiku do 50 µmol/L, dok koncentracije nitrata, nitrita i fosfata ne pokazuju neto opadanje, ukazujući da su visoki sezonski odnosi uklanjanja Si/N, poznati u Južnom okeanu više povezani jačinom silikatnog crpljenja u Južnom okeanu u odnosu na trenutni odnos Si/N usvajanja dijatomeja. $\delta^{30}Si$ rastvorenog silicijuma u uzorcima koji sadrže više od 20 µmol/L D_{Si} su u jakoj negativnoj korelaciji sa koncentracijama D_{Si}, podržavajući upotrebu $\delta^{30}Si$ kao zamene za uklanjanje D_{Si}. Posmatrani *otvoreni sistem* frakcionisanja, $\varepsilon = -1,2 \pm 0,11‰$, u

[120] ***Mývatn*** je plitko eutrofično jezero smešteno u području vulkanske aktivnosti u severnom delu Islanda, nedaleko od vulkana Krafla. Jezero i njegove okružujuće močvare sadrže izuzetno bogatu faunu vodenih ptica, posebno pataka. Jezero je nastalo u velikoj erupciji bazaltne lave pre 2.300 godina a okružujuće područje je dominantno površinskim vulkanskim oblicima kao što su stubovi i pseudokrateri. Jezero zauzima površinu od 37 km^2 na nadmorskoj visini od 288 m. Maksimalna dubina jezera je 4,5 m.

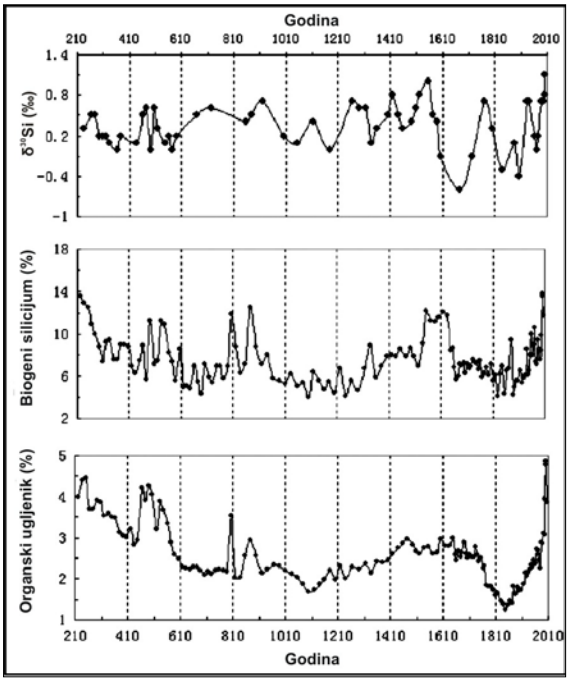
[121] ***Weddel Gyre*** je veliki sistem morskih struja koji je pod uticajem vetra u Vedelovom moru.

skladu je sa rezultatima iz prethodnih istraživanja u drugim oblastima, a izračunavanje inicijalnog $\delta^{30}Si$ rastvorenog silicijuma koji iznosi + 1.4‰, nije daleko od posmatranja $\delta^{30}Si$ rastvorenog silicijuma u vodi u toku zime u ovoj oblasti. Rezultati su upotrebljeni da bi se modelovala potrošnja rastvorenog silicijuma u prošlosti iz $\delta^{30}Si$ sedimentnih jezgara, iako izotopsko frakcionisanje tokom rastvaranja silicijuma ima uticaj na $\delta^{30}Si$ nekih uzoraka površinske vode, što zahteva dalje istraživanje ove pojave.

Alleman, L.Y. et al. (2005) su izvršili merenja izotopskog silicijuma u jezeru Tanganjika upotrebom višestruko-kolektorske masene spektrometrije induktivno spregnute plazme (*multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry* - MC-ICP-MS) pod uslovom *dry plasmae*. Objavljena su izotopska obeležja za rastvorenu ortosilicijumsku kiselinu [$Si(OH)_4$], sakupljenu tokom jednogodišnjeg ispitivanja površinske vode u južnom basenu zajedno sa nekoliko glavnih pritoka. Tokom izvedenog ispitivanja u julu 2002. godine opisani su, takođe, i profili izotopa silicijuma iz dubljih delova jezera sa severno-južnog preseka. Profili rastvorenog silicijuma (nutritivne forme) i izotopska neuravnoteženost između površinskih ($\delta^{29}Si = 0,87 \pm 0,08‰$) i voda sa dubina ($0,61 \pm 0,05‰$) ukazuju na prisustvo biološke izotopske diskriminacije koja je izazvana biomineralizacijom dijatomeja u slatkovodnom sistemu. Kratkotrajne promene izotopskog silicijuma površinske vode kao i biomase dijatomeja koje su dobijene jednogodišnjim (2002-2003. godine; dva puta nedeljno) praćenjem na jugu potvrđuju ovaj biološki uticaj. Takođe, analizirani su uzorci pet biogenih opala iz epilimniona. Njihovo obeležje ($\delta^{29}Si$ od $0,28 \pm 0,12‰$) u poređenju sa okružujućim vodama je konzistentno sa uticajem izotopskog frakcionisanja dijatomeja koji je izmeren kod tropskih morskih dijatomeja. To ukazuje na nezavisan karakter jedinjenja i temperature frakcionisanja izotopa silicijuma posredstvom dijatomeja. Rečna obeležja predstavljaju promenljive koncentracije rastvorenog silicijuma koje su u pozitivnoj korelaciji sa vrednostima $\delta^{29}Si$ dobijenim iz prethodno objavljenih podataka za reke širom sveta. Zbog ove brze reakcije na klimatsku promenljivost, dinamike nutrijenata i limnološke promene, vrednosti $\delta^{29}Si$ u silikatnim organizmima mogu biti korisne u proučavanju promena okruženja i posebno u pročavanju najnovijeg smanjenja dijatomejskog iskorišćenja silicijuma u jezeru Tanganjika.

Silicijum je neophodan za rast dijatomeja, koje upotrebljavaju rastvorenu silicijumsku kiselinu u jezerskoj vodi i formiraju opalski silicijum ($SiO_2 \cdot nH_2O$). Tokom usvajanja rastvorene silicijumske kiseline, dolazi do prioritetne inkorporacije lakog izotopa silicijuma (^{28}Si) u biogeni silicijum (BS), što rezultuje obogaćenjem teškog izotopa silicijuma (^{30}Si) u rastvorenoj silicijumskoj kiselini. Sastav izotopa dijatomejskog silicijuma ($\delta^{30}Si_{diatom}$) može prema tome da zabeleži promene u procentu iskorišćenja rastvorene silicijumske kiseline posredstvom dijatomeja, što se onda može povezati sa drugim aspektima klime i okruženja. U cilju ispitivanja mogućnosti $\delta^{30}Si_{diatom}$ kao indikatora jezerskog okruženja, *Chen, et al. (2012)* su izveli merenja $\delta^{30}Si_{diatom}$ u sedimentom jezgru jezera *Huguangyan* (kratersko jezero u Kini). Rezultati pokazuju da vrednosti $\delta^{30}Si_{diatom}$ variraju od − 0,6‰ do 1,1‰ i pokazuju opšte sličnosti sa promenama u sadržajima BS i OC u jezgru sedimenta. $\delta^{30}Si_{diatom}$ je pouzdana paleo-temperaturna zamena u jezeru *Huguangyan*, što je podržano i dobrom korelacijom između $\delta^{30}Si_{diatom}$ i dostupnim temperaturnim zapisima. Teži $\delta^{30}Si_{diatom}$ ukazuju na veće

iskorišćenje rastvorene silicijumske kiseline na višim temperaturama, dok lakši $\delta^{30}Si_{diatom}$ pokazuje opadanje iskorišćenja na nižoj temperaturi. Najnegativnije vrednosti $\delta^{30}Si_{diatom}$ u jezgru sedimenta se javljaju između 1580. i 1920. godine (slika 16/V), što ukazuje da je taj vremenski interval bio najhladniji period u jezeru *Huguangyan* tokom prethodnih 2.000 godina i na taj način obezbeđen je dokaz za prisustvo *malog ledenog dob* u tropskoj južnoj Kini. Postoji nekoliko sredstava koje rekonstruišu istoriju temperaturnih promena u tropskom terestrijalnom regionu. $\delta^{30}Si_{diatom}$, u ovom istraživanju, je dokazao da je nova obećavajuća paleo-temperaturna zamena u jezerskim sedimentima i može da odigra važnu ulogu u rekonstruisanju prošlih temperaturnih promena i slabu mogućnost predviđanja promena u budućnosti. Može se zaključiti da su potrebna detaljnija istraživanja izotopa silicijuma u dijatomejama više jezera.



Slika 16/V *- Promene $\delta^{30}Si_{diatom}$, BS i OC u sedimentom jezgru jezera Huguangyan*

De La Rocha and Bickle (2005) su upotrebili *2-box* model da bi ocenili uticaj dugotrajnog i kratkotrajnog proračuna neravnoteže u kruženju silicijuma na prosečan izotopski sastav silicijuma ($\delta^{30}Si$) okeana i morskih sedimenata. Tokom vremenskog perioda od 100 Kgod, koliko je trajao glacijalni kvartar, dugotrajna promena u rečnom fluksu silicijuma do okeana može promeniti $\delta^{30}Si$ u morskoj vodi i prosečne $\delta^{30}Si$ u produkciji opala za nekoliko stotina do nekoliko desetina promila. To je u velikoj meri povezano promenom u $\delta^{30}Si$ silicijuma koji ulazi u okean usled promene u odnosu rečnih i nerečnih izvora silicijuma. Udvostručenje rečnog fluksa silicijuma ima slab uticaj na prosečnu vrednost morskog $\delta^{30}Si$, ali dugotrajna podela na pola rečnih inputa može da bude interferirana upotrebom $\delta^{30}Si$ kao obeleživa̧ča iskorišćenja nutrijenata. Istraživanja u dužem vremenskom periodu su fokusirana na tranziciju iz jake silicijumske kiseline do slabe silicijumske kiseline u okeanu koje su vezane napredovanjem dijatomeja. Ova tranzicija je označena padom prosečne vrednosti $\delta^{30}Si$ u morskoj vodi (od + 1.9‰ do oko + 0,8‰). Izotopski sastav dijatomejskog opala, međutim, ima izotopski sastav koji je blizu + 0.8‰ inputa i, prema tome, malo verovatno obezbeđuje podatak o tranziciji slabe silicijumske kiseline u okeanima do danas. Međutim, $\delta^{30}Si$ opala koji je nastao u dubokom delu mora (na primer, pomoću sunđera) trebalo bi da dokumentuje ovu tranziciju.

Predloženo je da izotopi silicijuma frakcionisani tokom razlaganja i biološke aktivnosti dovode do teških rastvorenih sastava u rekama. U ovom istraživanju, *Georg, et al. (2006)* su izvestili o prvim sezonalnim promenama stabilnih izotopskih sastava rastvorenog rečnog silicijuma i uporedili ih sa istovemenim promenama u hemiji vode. Uzorkovane su četiri različite reke u Švajcarskoj od marta 2004. do jula 2005. godine. Upotrebljen je jedinstven visoko-rezulacioni višestruki kolektor ICP-MS Nu1700 da bi se obezbedila simultana interferentna slobodna merenja ^{28}Si, ^{29}Si i ^{30}Si, sa prosečnom ograničenom preciznošću od ± 0,04‰ u odnosu na $\delta^{30}Si$. Ova preciznost omogućava razjašnjavanje malih vremenskih promena u sastavu izotopa. Prosečna vrednost svih podataka za 40 uzoraka je $\delta^{30}Si$ = + 0,84 ± 0,19‰ (± $1\sigma_{SD}$). Uprkos značajnim razlikama u litologijama sliva, biomasi, klimi, ukupno rastvorenim materijama i fluksevima razlaganja, prosečan izotopski sastav rastvorenog silicijuma u svakoj reci je upadljivo sličan srednjim vrednostima od + 0,70 ± 0,12‰ za *Birs*, + 0,95 ± 0,22‰ za *Saane*, + 0,93 ± 0,12‰ za *Ticino* i + 0,79 ± 0,19‰ za *Verzasca*. Međutim, $\delta^{30}Si$ je izložen sezonskim promenama do 0,6‰. Poređenja između $\delta^{30}Si$ i fizičko-hemijskih parametara, kao što su koncentracija rastvorenog silicijuma i drugih katjona, praženjenje reka i dobijeni fluksevi razlaganja, obezbeđuju razumevanje procesa koji kontrolišu budžet silicijuma i negativan uticaj rastvorenog silicijuma u ovim rekama. Glavni mehanizam koji kontroliše sastav izotopa silicijuma planinske reke *Verzasca* je najverovatnije dvokomponentno mešanje prečišćene zemljišno-podzemne vode, sa težim silicijumom koji je nastao formiranjem gline i površinskim oticanjem koje je vezano sa lakšim silicijumom u slučaju jakog pražnjenja. Biološko frakcionisanje se može isključiti u ovom posebnom rečnom sistemu. Druge reke pokazuju povećanje kompleksnosti porastom odnosa šumskih i obradivih predela kao i uticajem karbonatnih stena u slivu. U ovom slučaju, nemoguće je objasniti stepen izotopskog frakcionisanja i dati fluks silicijuma koji je doprinesen biološkim procesima nasuprot abiotičkom razlaganju. Prisustvo sezonalnih promena u sastavu izotopa silicijuma u planinskim rekama obezbeđuje dokaz da ekstremne promene u klimi utiču na ukupni sastav rastvorenog silicijuma koji je dostavljen u okeane. Sastav izotopa silicijuma u okeanu je veoma osetljiv, čak i na male promene u sastavu izotopa silicijuma u rekama, i ovaj parametar je ključan u odnosu na moguće promene u fluksu silicijuma. Prema tome, moraju se razmotriti konkurentne promene u načinu razlaganja kada se upotrebljavaju izotopski sastavi silicijuma dijatomeja, sunđera i radiolarija kao zamena paleo-produktivnosti.

Isshiki, et al. (1991) su odredili metodom molibden plavog i induktivno spregnutom argonskom plazma atomskom emisionom spektrometrijom (*inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry*), koncentarcije rastvorenog silicijuma u 83 uzorka morske vode koji su dobijeni sa različitih dubina na sedam stanica u severnom Pacifiku, Japanskom moru i Istočnom Kineskom moru. Koncentracije silicijuma su bile u opsegu od 0,6 do 169,0 µmol/L na stanicama koje se nalaze u severnom Pacifiku, od 1,9 do 83,3 µmol/L na stanicama u Japanskom moru, i od < 0,1 do 129,5 µmol/L na lokacijama u Istočnom kineskom moru. Koncentracije dobijene pomoću ove dve metode su bile iste sa eksperimentalnom greškom, ukazujući da je rastvoreni silicijum

prisutan u morskoj vodi kao *reaktivni silicijum*. Druga jedinjenja silicijuma ne mogu biti prisutna pri koncentracijama višim od nekoliko mikromola po litri.
Georg, et al. (2009a) su objavili prve analize stabilnog izotopskog sastava rastvorenog silicijuma u podzemnoj vodi. Analizirani su uzorci podzemne vode su iz akvifera *Navajo Sandstone* na *Black Mesai*, u Arizon SAD-u, a, takođe, analiziran je izotopski sastav silicijuma detritalnih feldspata i sekundarnih naslaga gline u akviferu. Izotopski sastavi silicijuma su mereni korišćenjem višestruko kolektorske induktivno spregnute masene spektrometrije visoke rezolucije (*high-resolution multi-collector inductively coupled mass spectrometry* - HR-MC-ICP-MS). Kvarc dominira u masivnim stenama, a separati feldspata imaju slične vrednosti δ^{30}Si koje iznose − 0,09 ± 0,04‰ i − 0,15 ± 0,04‰ (± 95% SEM[122]), respektivno, pri čemu su separati gline izotopski lakši do oko 0,4‰ u poređenju sa feldspatima. Iz razmatranja izotopske ravnotežne mase može se pretpostaviti da bi koegzistentni akvatični fluidi trebali da imaju *teže* vrednosti δ^{30}Si u odnosu na primarne silikate. Pozitivne vrednosti δ^{30}Si su jedino utvrđene u plitkom akviferu, gde su izotopi silicijuma najverovatnije frakcionisani tokom rastvaranja feldspata i kasnijim formiranjem minerala gline. Međutim, vrednosti δ^{30}Si opadaju duž putanje protoka od 0,56‰ do − 1,42‰, što predstavlja najnegativniji sastav izotopa rastvorenog silicijuma do sada utvrđen u prirodnim vodama. Postavljena je teorija da je obogaćenje u ^{28}Si nastalo usled rastvaranja delimično sekundarnih minerala gline i nisko temperaturnih silkreta[123] u *Navajo Sandstoneu*. Otkriće velikog opsega i sistematskih promena vrednosti δ^{30}Si duž protoka podzemne vode razjašnjava mogućnost korišćenja stabilnih izotopa silicijuma za tumačenje kruženja silicijuma u sedimentnim basenima, praćenja protoka fluida i izračunavanje ukupnog kruženja silicijuma.

Silicijum-32, sa perodom poluraspada od prosečno 140 godina, ima mogućnost da *popuni prazninu* koja se nalazi između onih hronologija zasnovanih na izotopima kratkog veka (^{3}H i ^{210}Pb) i onih koji su zasnovane na dugovečnijim izotopima ^{14}C. Silicijum-32 nastaje u atmosferi kosmičkim zračenjem bombardovanjem argona i pada na površinu Zemlje atmosferskim padavinama. Metode koje koriste silicijum-32 se mogu upotrebiti da bi se odredila starost silikatnih sedimenata i sunđera, podzemnih voda i glečera. Merenja koncentracija ^{32}Si ovim zapisima, međutim, nisu jednostavna. Dostupne su dve metode:

1) Izračunavanje aktivnosti radioaktivnog raspadanja nukleusa ^{32}P; i
2) Akceleratorska masena spektrometrija,

ali u oba slučaja detekcija ^{32}Si je na samoj granici tehničkih mogućnosti, iako poluraspad ^{32}Si nije poznat sa boljom preciznošću od ± 10%. *Fifield and Morgenstern*

[122] **SEM** je skraćenica koja označava standardu grešku srednje vrednosti merenja (*standard error of the mean*)
[123] **Silkret** (*silcrete*) je otvrdut sloj zemljišta nastao kada je silicijum rastvoren i ponovo zgusnut kao cement. To je tvrd i otporan materijal, i premda različit po poreklu i prirodi, izleda sličan kvarcitu.

(2009) su izradili pregled pokušaja određivanja perioda poluraspada izotopa, ispitivanja metoda detekcije i diskutovali o primenama hronologije ^{32}Si. Autori su ukazali na određeni hronometrični potencijal ovog radioizotopa, koji je blizu da se realizuje kao rezultat nedavnih poboljšanja u metodama merenja.

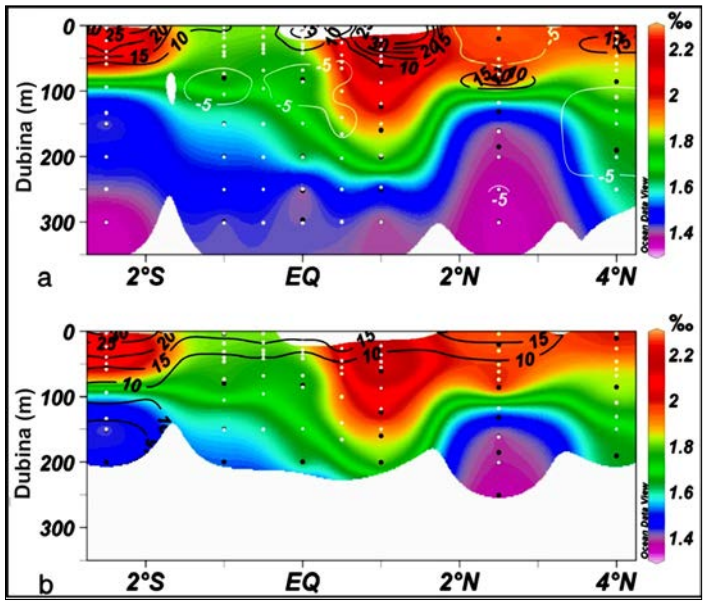
Georg, et al. (2009b) su prezentovali podatke o izotopima silicijuma u rekama i podzemnim vodama Bengalskog basena. Varijacije u odnosima izotopa silicijuma su analizirane pomoću visoko-rezolucione MC-ICP-MS metode upotrebom instrumenta NuPlasma HR. Reke pokazuju tipične pozitivne vrednosti δ^{30}Si koje su između 1,3 i 1,7‰, dok su uzorci podzemne vode pokazali opadajuće vrednosti δ^{30}Si od 1,3‰ u plitkoj podzemnoj vodi do – 0,2‰ u dubljim podzemnim vodama. Osim veoma karakterističnog sastava izotopa, koncentracija rastvorenog silicijuma u ovim uzorcima podzemne vode je 2 do 3 puta viša u odnosu na rečne uzorke koji su uzeti tokom sušne sezone. Dobijeni fluks silicijuma podzemne vode ($9{,}3 \times 10^{10}$ mol/god) je u redu veličina kombinovanih flukseva silicijuma u slivu *Gang-Brahmaputra* i iznosi 40% od ukupnog (reka i podzemna voda) godišnjeg fluksa silicijuma u Bengalskom zalivu. Imajući u vidu značajno veliki fluks i karakteristični sastav izotopa, zaključuje se da je ukupni izotopski input u okeane različit od vrednosti rečnih inputa. Međutim, obavezno je dobro poznavanje svih inputa u okean i načina na koji ovi inputi mogu varirati u toku vremena, i tek tada se mogu pravilno tumačiti paleo-zapisi varijacija vrednosti δ^{30}Si, kao što je zabeleženo u sedimentnom dijatomejskom opalu iz poslednjeg glacijalnog maksimuma. Ekstrapolirani su dobijeni rezulatati iz Bengalskog basena na globalnom nivou i ocenjena senzitivnost okeana na promene u inputima, aktiviranjem velikih događaja, kao što su glacijalni periodi, gde hidološko kruženje može da izađe iz ravnotežnog stanja usled nagomilavanja velikih kontinentalnih ledenih omotača. U takvom scenariju glacijacije, može doći do promene odnosa rečnih i inputa podzemne vode, favorizujući izotopske lakše podzemne vode nad težim rečnim inputima u okean. Model dokazuje da je nemoguće promeniti biogeni output do značajnog stepena, na vremenskoj skali od nekoliko hiljada godina, ali je moguće promeniti samo inpute izotopa u okean.

House, et al. (2001) su merili rastvoreni reaktivni silicijum i nitrate u nedeljnim intervalima tokom perioda od tri godine (1991-1994. godine) na udaljenosti od 1,2 km od *Dorset Mill Streama*. Pored toga, rastvoreni nitrat je meren tokom perioda od osam meseci, od proleća do leta 1992. godine. Dva opširna istraživanja sa uzorkovanjima pri intervalu od 2 sata su, takođe, kompletirana pod uslovima slabog i jakog rečnog protoka. Rezultati su analizirani korišćenjem pristupa masene ravnoteže sa gubitkom i dobicima u rastvorenim nitrijentima u vodi, izraženih u funkciji površinskih brzina. Gubici nutrijenata su se javili tokom perioda slabog strujnog protoka u proleće i leto. Gubici silicijuma su vezani za rast epilitičnih[124] dijatomeja, dok su gubici nutrijenata konzistentni sa brojem procesa uključujući rast akvatičnih biljki, razvoj epilitičnih biofilmova i transformacijama azota, kao što je denitrifikacija u

[124] **Epilitični**-koji raste i razvija se na kamenu.

sedimentima korita reke. Preko potoka se dobija rastvoreni nitrat tokom njegovom prolaska kroz oblast. Gubici silicijuma iz potoka iznose između 52 i 62 mmol m^{-2} d^{-1} (izraženi po oblasti sedimenta sa korita) za letnje periode (1992-1994. godine). Gubici nitrata su više varijabilni sa ukupnim brzinama 24 i 89 mmol m^{-2} d^{-1} za letnje periode (1991-1993. godine).

Liu, et al. (2008) su izveli brojna uzorkovanja u zalivu *Jiaozhou* (u periodu 2001-2004. godine), kao i za glavne reke koje se ulivaju u zaliv. Koncentracije silicijumske kiseline ($Si(OH)_4$) i čestičnog biogenog silicijuma su veće na severu u odnosu na jug zaliva, kao i veće u jesen nego u leto i proleće. Velika količina teragenog materijala koji ulazi u zaliv razblažuje sadržaj biogenog Si, a njegov sadržaj iznosi oko 1% u sedimentima koji se nalaze na dnu zaliva. Objavljen je proračun silicijuma u zalivu *Jiaozhou* zasnovan na koncentraciji Si u vodi i sedimentima dna, brzini akumulacije sedimenta, usvajanju fitoplanktonom i regeneraciji u vodenoj koloni i sedimentima dna. Model je pokazao da je silicijumska kiselina u velikoj meri poreklom iz Žutog mora, sa manjom količinom iz rečnog dotoka i ispustom otpadne vode iz oblasti u kojoj se nalazi glavni grad Peking. Izračunata je efikasnost usvajanja biogenog Si u sedimente dna, koja je iznosila oko 49%. Regeneracija silicijumske kiseline u vodenim kolonama i sedimentima je ključni proces koji održava dijatomeje kao dominantna jedinjenja u zalivu *Jiaozhou*.



Slika 17/V *- (a) Latitudalna distribucija $\delta^{30}Si$ sa dubinom (m) (‰,konture u boji, crne tačke označavaju dubine uzorkovanja) i brzine neto produkcije (nmol l^{-1} dan^{-1}, izoline, bele tačke označavaju dubine uzorkovanja) na 140°W. (b) Latitudalna distribucija $\delta^{30}Si$ (‰,konture u boji) i brzine bruto produkcije (nmol l^{-1} dan^{-1}, izoline) na 140°W*

Raspodelu izotopa silicijuma duž meridijanskog preseka na 140°W geografske dužine u istočnom ekvatorijalnom Pacifiku su upotrebili *Beucher, et al. (2011)* da bi se testirala hipoteza da li je $\delta^{30}Si$ silicijumske kiseline u površinskim vodama u korelaciji sa neto brzinama produkcije silicijuma (bruto produkcija silicijuma minus rastvaranje silicijuma), pre nego sa brzinama bruto produkcije silicijuma zbog suprotno dejstvujućih frakcionisanja izotopa silicijuma koji su povezani produkcijom i rastvaranjem silicijuma. Promene $\delta^{30}Si$ su u značajnoj korelaciji sa neto brzinama produkcije silicijuma u ekvatorijalnim površinskim vodama, ali ne i sa bruto brzinama

produkcije. Slika 17/V pokazuje raspodelu neto produkcionih brzina po autorima *Demarest, et al. (2009)* i određenih raspodela δ^{30}Si u ovom radu. Vidi se dobro slaganje između dva izvora podataka u delu područja visokog sadržaja δ^{30}Si gde je uočena produkcija neto silicijuma (površinske vode na 2,5^{o}S i 1°N) i lokalni minimumi δ^{30}Si na područjima koja pokazuju neto dekompoziciju (2,5^{o}N, 250 – 300 m dubina, *0°S* i *1°S* oko 80 m dubine) sa izuzetkom struje *North Tsuchiya Jet* (NTJ) koja prikazuje visoko razdvajanje i visok sadržaj δ^{30}Si (slika 17/Va). S obzirom da δ^{30}Si nikada nije meren u NTJ, moguće je da je dobijena vrednost, takođe, pod uticajem dekompozicije dijatomeja i da je manja od obeležja NTJ koje nije pod uticajem. Slično poređenje sa brzinama bruto produkcije koje su dobili *Krause, et al. (2011)* pokazuje slabo podudaranje između parametara (slika 17/Vb). U okolini Ekvatora, vrednosti δ^{30}Si, kao i niske vrednosti iz vode sa dubina, se javljaju u gornjem mezopelagiku u zoni rastvaranja neto silicijuma i visokog sadržaja detritalnog biogenog silicijuma, gde bi se usled oslobađanja slabe δ^{30}Si silicijumske kiseline iz rastvaranja opala očekivalo opadanje δ^{30}Si. Vrednost δ^{30}Si vode sa dubina na 140°W ostaje konstantna za dubine koje su veće od 2.000 m i slična je sa vrednošću vode iz dubljih delova na 110°W. Ovo istraživanje donosi na videlo važnost razmatranja frakcionisanja silicijuma tokom rastvaranja dijatomejskog silicijuma, biološkog frakcionisanja tokom produkcije silicijuma i fizičkih faktora kao što su struje i mešanje sa graničnim vodenim masama, kada se interpretiraju raspodele izotopa silicijuma.

Ding, et al. (2004) su sistematski istražili sastave izotopa silicijuma u uzorcima glavnih plovnih delova reke Jangce, zajedno sa njihovim hemijskim sastavima. Koncentraciju suspendovane materije u reci Jangce odlikuje tendencija opadanja od gornjih do nižih predela reke i odgovara taloženju sedimenata u jezeru i rezervoarima zbog redukcije brzine vodenog protoka. Sadržaji silicijuma suspendovane materije variraju od 52,1% do 56,9%, a vrednosti δ^{30}Si su u opsegu od 0 do − 0,7‰, i slični su vrednostima u fosilnim stenama. Od gornjih do donjih nivoa reke, sadržaji silicijuma u suspendovanoj materiji imaju tendenciju povećanja, dok njihove vrednosti δ^{30}Si imaju trend opadanja. Obe tendencije se ogledaju u povećanju minerala gline i smanjenju karbonata u suspendovanoj materiji.

Koncentracije rastvorenog silicijuma su određene u opsegu od 97 do 121 µmol/L, a njihove vrednosti δ^{30}Si variraju u opsegu od 0,7 do 3,4‰. Od gornjih do donjih nivoa reke, koncentracije rastvorenog silicijuma su sklone opadanju, a njihove vrednosti δ^{30}Si imaju tendenciju povećanja. Ove tendencije uglavom utiču na promenu hemijskih i izotopskih karakteristika pritoka od gornjih do donjih nivoa. Glavni faktori koji su odgovorni za ove promene mogu da budu jake meteorske padavine i značajna absorpcija silicijuma travama (u vlažnim zemljištima) i pirinčem (u pirinčanim poljima) u drenažnim oblastima srednjih i nižih delova reke. Ne postoji korelacija između δ^{30}Si rastvorenog silicijuma i suspendovane materije. Vrednosti $\Delta^{30}Si_{Diss\text{-}SPM}$ variraju u širokom opsegu od 1,0 – 3,7‰, ukazujući da:

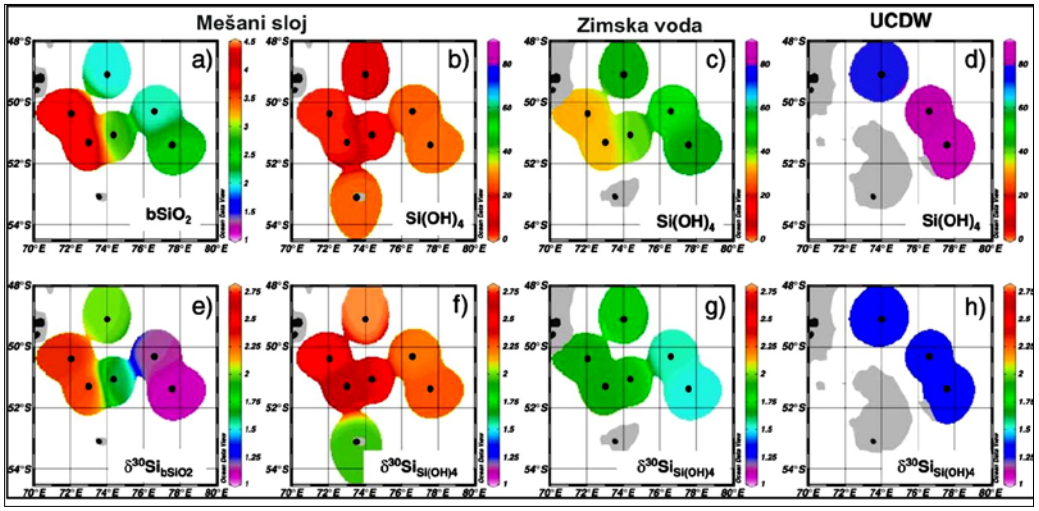
1) nisu u izotopskoj ravnoteži;

2) rastvoreni silicijum i vezivanje sa suspendovanom materijom ne pripada jednom fizičko-hemijskom sistemu; i

(3) je brzina izotopske razmene između njih veoma spora.

Izračunato je da vrednost δ^{30}Si izlaza rastvorenog silicijuma iz reke Jangce do Istočnog mora iznosi 3,0‰, što je mnogo više u odnosu na vrednosti koje su objavljene za reke Amazon i Kongo. Ovo povećava opseg δ^{30}Si rastvorenog silicijuma u svetskim rekama od 0,4 – 1,2% do 0,4 – 3,4%.

Proračun masene ravnoteže silicijuma u okeanu iz direktnih merenja, kao što su usvajanje silicijuma i brzine rastvaranja, otežan je jakom vremenskom i prostornom promenljivošću površine okeana, kao i metodološkim artifaktima. Obeleživači različitih osetljivosti prema fizičkim i hemijskim procesima mogli bi biti od velike komplementarne koristi. Izotopski sastav silicijuma je obećavajuća zamena u poboljšanju ograničenja biogeohemijskog kruženja silicijuma, jer se integriše u dužim vremenskim opsezima u poređenju sa direktnim merenjima i zbog toga što izotopska ravnoteža dozvoljava rešavanje procesa koji su uključeni, kao usvajanje, rastvaranje i



Slika 18/V *- Raspodela δ^{30}Si i Si u mešanom sloju (a,b,e,f), zimskoj vodi (c,g) i dubokoj vodi u blizini pola (d,e). Prikazane su srednje vrednosti različitih vodenih masa za svaku stanicu. Dubine uzorkovanja su bile 50, 250 i 600 m za mešani sloj, zimsku vodu i duboku vodu u blizini pola, respektivno*

mešanje. Izotopska obeležja silicijuma $Si(OH)_4$ iz morske vode i biogenog silicijuma su istraživana u kasno leto 2005. godine tokom eksperimenta KEOPS, fokusirajući se na dve različite biogeohemijske oblasti u antartičkoj zoni: oblast koja je prirodno obogaćena gvožđem iznad *Kerguelen Plateaua* (< 500 m dubina vode) i oblast HNLC koja se nalazi istočno od *Kerguelen Plateaua* (> 1.000 m dubina vode). Za oblast HNLC ograničenje izotopskog silicijuma je identifikovalo oblast Gornje duboke vode u blizini pola (*Upper Circumpolar Deep Water*) kao glavni izvor silicijuma koji snabdeva letnji izmešani sloj sa 4,0 ± 0,7 mol Si m^{-2} god^{-1} (slika 18/V). Ovo snabdevanje mora biti ekvivalentno neto godišnjoj produkciji $bSiO_2$ i prevazilazi sezonsko pražnjenje, kao što je izračunato za maseni balans jednostavnog izmešanog sloja (2,5 ± 0,2 mol Si m^{-2} god^{-1}). Dobijeno odstupanje otkriva da se nekih 1,5 ± 0,7 mol Si m^{-2} god^{-1} mora snabdeti do pomešanog sloja tokom perioda stratifikacije. Za oblast cvetanja

koja je obogaćena, očigledno niska vrednost izotopskog frakcionisanja pomešanog sloja ($\Delta^{30}Si$) se verovatno reflektuje značajnim uticajem rastvaranja $bSiO_2$, obogaćavajući $bSiO_2$ teškim izotopima i/ili visokim usvajanjem silicijuma preko odnosa snabdevanja u izmešanom sloju na početku cvetanja, prateći inicijalno zatvoreni sistem operacionog moda, koji međutim, postaje prihranjen u periodu kraja cvetanja (odnos niskog usvajanja silicijuma prema prihranjivanju) izotopski lakim $Si(OH)_4$ kada je $Si(OH)_4$ sa površine značajno osiromašen. *Fripiat, et al. (2011)* su izračunali neto integrisanu produkciju $bSiO_2$ od 10,5 ± 1,4 mol Si m^{-2} god^{-1} u površinskim vodama Antarktika iznad podvodne zaravni, koja uključuje značajni doprinos produkcije $bSiO_2$ ispod eufotičnog sloja. Međutim, advekcija koja može biti značajna za ovu oblast, nije uzeta u proračun tokom kasnijih izračunavanja koja su zasnovana na jednodimenzionalnom pristupu sistema podvodne zaravni. Takođe, kombinovanjem podataka o izotopskom silicijumu koji su dobijeni u istraživanju KEOPS sa podacima iz prethodnih istraživanja, autori su poboljšali faktor izotopskog frakcionisanja silicijuma na vrednosti od – 1,2 ± 0,2‰ za morsku struju ACC.

Beucher, et al. (2008) su merili izotope silicijuma u rastvorenoj silicijumskoj kiselini u gornja 4 m između 4°N i 3°S geografske širine pri 110°W geografske dužine u istočnom ekvatorijalnom Pacifiku. Izotopi silicijuma postaju progresivno teži pražnjenjem silicijumske kiseline iz površinske vode, kao što je očekivano iz biološkog frakcionisanja. Vrednost ε izračunata primenom modela ravnotežnog stanja frakcionisanja izotopa na podatke sa svih stanica između 4°N i 3°S je bila − 0,77 ± 0,12‰. Kada je analiza ograničena na one stanice čiji profili temperature i saliniteta ukazuju da su one direktno pod uticajem gornjeg toka ekvatorijalne podpovršinske vodene struje (*equatorial undercurrent* - EUC) , dobijena vrednost ε je iznosila − 1,08 ± 0,27‰ i slična je sa objavljenom vrednošću iz istraživanja mikrobioloških kultura (− 1,1‰). Kada je primenjen model neravnotežnog stanja *Rayleigh* na isti set ograničenih podataka, dobijena vrednost ε je značajno pozitivnija, − 0,61 ± 0,16‰. Do stepena gde je ekvatorijalni sistem približno ravnotežnog stanja, ovi rezultati podržavaju vrednost od − 1,1‰ za faktor frakcionisanja izotopa silicijuma u moru. Bez pretpostavke ravnotežnog stanja, vrednost ε može samo da bude ograničena između − 0,6 i − 1,1‰. Silicijumska kiselina u dubokim vodama ekvatorijalnog Pacifika ispod 2.000 m sadržala je približno konstantne vrednosti $\delta^{30}Si$ od + 1,32 ± 0,05‰. Ta vrednost je značajno pozitivnija u odnosu na vrednost koja je dobijena za duboke vode severnog Pacifika, na sličnim dubinama, na stanicama koje su na severo-zapadu proučavane oblasti u ovom istraživanju (0,9 – 1,0‰) i neznatno je manje pozitivna u odnosu na nova merenja $\delta^{30}Si$ silicijumske kiseline iz plume silicijumske kiseline koja je centrirana u basenu *Cascadia* u severoistočnom Pacifiku ($Si(OH)_4$ > 180 µmol/L, $\delta^{30}Si$ = + 1,46 ± 0,12‰ (SD, *n* = 4). Podaci sa Ekvatora i basena *Cascadia* odgovaraju generalnoj tendenciji povećanja $\delta^{30}Si(OH)_4$ povećanjem koncentracije silicijumske kiseline u dubokom moru, ali su vrednosti izotopa sa severoistočnog Pacifika neobično male. Posmatrani nivo promenljivosti u sastavu izotopa silicijuma dubokih voda iz ovog pojedinačnog okeanskog basena je značajno veći u odnosu na onaj koji je predviđen sadašnjim modelima zasnovanim na frakcionisanju tokom formiranja opala

sa neizotopskim uticajem tokom rastvaranja. Potvrda takve visoke promenljivosti $\delta^{30}Si(OH)_4$ u dubokim vodama između individualnih okeanskih basena zahteva ponovno procenjivanje mehanizama koji kontrolišu raspodelu izotopa silicijuma u moru.

Van den Boorn, et al. (2010) Promenljivost izotopa silicijuma u depozitima *cherta*[125] iz prekambrijuma je značajna, ali zahtevna objašnjenjima za uočenu heterogenost koja je nekompletna u smislu porekla silicijuma i mehanizama frakcionisanja. Istraživana je sistematika izotopa silicijuma, u konjukciji sa geohemijskim i mineraloškim podacima, u tri dobro okarakterisane i prosečno jednovremene, ~ 3,5 Ggod stare jedinice ispitivane stene sa lokacije *Pilbara greenstone terrane* u zapadnoj Australiji. Pokazana je velika promena izotopa silicijuma u ovim stenama (− 2,4‰ do + 1,3‰) i da je indukovana procesima koji se odvijaju blizu površine i koji su kontrolisani ambijentalnim uslovima. *Chertovi* koji su formirani hemijskim taloženjem silicijuma pokazuju najveći raspon u vrednostima $\delta^{30}Si$ (− 2,4‰ do + 0,6‰) i okarakterisani su pozitivnim anomalijama Eu, La i Y, kao i ukupnim pražnjenjima u litofilnim elementima koji su u tragovima. Sistematike izotopa silicijuma u ovim ortohemijskim depozitima su objašnjene pomoću:
1) Mešanja hidrotermalnih fluida i morske vode; i/ili
2) Frakcionisanja hidrotermalnih fluida podpovršinskim gubicima silicijuma usled konduktivnog hlađenja.
Frakcionisanje (tip *Rayleigh*) hidrotermalnih fluida je uglavnom kontrolisano temperaturnim razlikama između ovih fluida i morske vode. Heterogenost tankog sloja naslaga (*Lamina scale*) izotopa silicijuma unutar individualnih hemijskih uzoraka *cherta* do 2,2‰ se smatra da prikazuje dinamičnost hidrotermalne aktivnosti. Silifikovani (impregnirani silicijumom) vulkanogeni sedimenti nemaju dijagnostikovane anomalije REE+Y i obogaćeni su litofilnim elementima, a pokazuju mnogo više ograničeni spektar pozitivnih vrednosti $\delta^{30}Si$ (+ 0,1‰ do + 1,1‰), što ukazuje na morsku vodu kao dominantan izvor silicijuma. Predloženi model promenljivosti izotopa silicijuma u ranom arhaiku implicira da su hemijski *chertovi* sa najnegativnijom vrednostima $\delta^{30}Si$ formirani iz prastarih hidrotermalnih fluida, dok su silifikovani [126]ili hemijski sedimenti sa pozitivnim vrednostima $\delta^{30}Si$ najbliži depozitima čiste morske vode. Uzimanjem najpozitivnije vrednosti dobijene u ovom istraživanju (+ 1,3‰) i pod pretpostavkom da je sastav izotopa silicijuma morske vode određen inputom frakcionisanih hidrotermalnih fluida, zaključeno je da je temperatura morske vode starosti ~ 3,5 Ggod bila ispod ~ 55 °C.
Zone promene silicijuma i *chertovi* su istaknuta obeležja pojasa zelenog kamena iz doba arhaika širom sveta i obezbeđuju dokaz opširne pokretljivosti silicijuma u

[125] ***Chert*** je fino granulisani mikrokristalni, kriptokristalni ili mikrovlaknasti sedimentni kamen bogat silicijumomkoji često sadrži male fosile. Veoma se razlikuje u boji (od bele do crne), ali se često pojavljuje kao siv, braon, sivo braon i svetlo zelen do crven boje rđe. Njegova boja je odraz elemenata u tragovima prisutnim u kamenu, dok su crveni i zeleni najčešće povezani sa tragovima gvožđa u njegovim oksidovanim ili redujovanim oblicima.
[126] **Silifikacija**-impregniranje silicijumom.

morskom okruženju ranog perioda zemlje. Da bi se razumeo proces silifikacije, *Abraham, et al. (2011)* su merili sastav izotopa silicijuma i kiseonika u oblastima promenljivih silifikovanih bazalta i *chertovi* smeštenih iznad *Theespruit*, *Hooggenoeg* i *Kromber*g formacija pojasa *Barberton Greenstone* u Južnoj Africi. Vrednosti δ^{30}Si i δ^{18}O masivnih stena se povećavaju povećanjem količine silifikacije iz nesilifikovanih bazalta ($-$ 0,64‰ < δ^{30}Si < $-$ 0,01‰ i + 8,6‰ < δ^{18}O < + 11,9‰) do silifikovanih bazalta (vrednosti δ^{30}Si i δ^{18}O su visoke + 0,81‰ i + 15,6‰, respektivno). *Chertovi* uopšte imaju pozitivne odnose izotopa (+ 0,21‰ < δ^{30}Si < + 1,05‰ i + 10,9 < δ^{18}O < + 17,1), osim dva *cherta*, koji imaju negativne vrednosti δ^{30}Si, ali visoke vrednosti δ^{18}O (do + 19,5‰). Izražene pozitivne korelacije između δ^{30}Si, δ^{18}O i SiO_2 impliciraju da je promenljivost izotopa vođena procesom silifikacije koji istovremeno uvodi ^{18}O i ^{30}Si u bazalte. Promenljivost izotopa kiseonika u bazaltima od oko 8,6‰ do 15,6‰ verovatno predstavlja frakcionisanje izotopa koje je temperaturno zavisno tokom procesa menjanja. Predloženi model za posmatranu promenljivost izotopa silicijuma pomaže temperaturno kontrolisano rastvaranje bazalta prema procesu deponovanja silicijuma.

Po prvi put su određene koncentracije rastvorenog (0,2 μm filtriranog) aluminijuma u evroazijskom delu Artkičkog okeana preko cele vodene kolone tokom ekspedicije ARK XXII/2 na brodu *R.V. Polarstern,* 2007. godine. *Middag, et al. (2009)* su analizirali 666 uzoraka sa 44 stanice, duž 5 okeanskih preseka. Koncentracija rastvorenog aluminijuma u površinskom sloju vode (*surface layer water* - SLW) je veoma niska, blizu 1 nmol/L, sa najnižim koncentracijama rastvorenog aluminijuma u površinskom sloju vode prema kanadskom delu Arktičkog okeana i višim vrednostima na granici i u grebenskim morima. Niske koncentracije SLW ukazuju da nema uticaja iz eolskog inputa prašine. Rastvoreni aluminijum pokazuje nutritivno povećanje dubinom do 28 nmol/L, ali postoje velike razlike između različitih dubokih Arktičkih basena. Razlike u koncentraciji aluminijuma između vodenih masa i basena koje mogu biti u velikoj meri vezane za različita porekla vodenih masa. U SLW-u i središnjim slojevima vode, prilivi iz Atlantika i Pacifika su bili od velike važnosti. Konvekcija grebena u dubinama ima uticaj na raspodelu aluminijuma u dubokom evroazijskom basenu. Raspodela aluminijuma u dubokom basenu Makarov obezbeđuje dokaz za priliv vode iz evroazijskog basena u taj duboki basen. Jaka korelacija između aluminijuma i silicijuma je uočena u svim basenima. Ova korelacija i nutritivni profili ukazuju na jak biološki uticaj na kruženje i raspodelu aluminijuma. Biološki uticaj može biti direktan inkorporacijom aluminijuma u biogeni silicijum, indirektan prioritetnim ispiranjem aluminijuma na biogene silikatne čestice, ili kombinacijom oba procesa. Sa krive ukupnog odnosa Al-Si u središnjem sloju vode (~ 200 – 2.000 m dubine), dobijen je odnos Al/Si od 2,2 atoma aluminijuma na 1.000 atoma silicijuma. Ovaj odnos je u skladu sa opsegom prethodno objavljenog odnosa Al/Si usvajanja u biogeničnom opalu ćelijskih zidova dijatomeja. U najdubljim vodama (> 2.000 m dubine) postepena kriva odnosa Al-Si od 7,4 do 13 atoma aluminijuma na 1.000 atoma silicijuma, verovatno nastaje od unosa hladne vode sa grebena u duboke basene, noseći signal rastvaranja teragenih čestica sa mnogo višim odnosom Al : Si. Samo malo obogaćenje

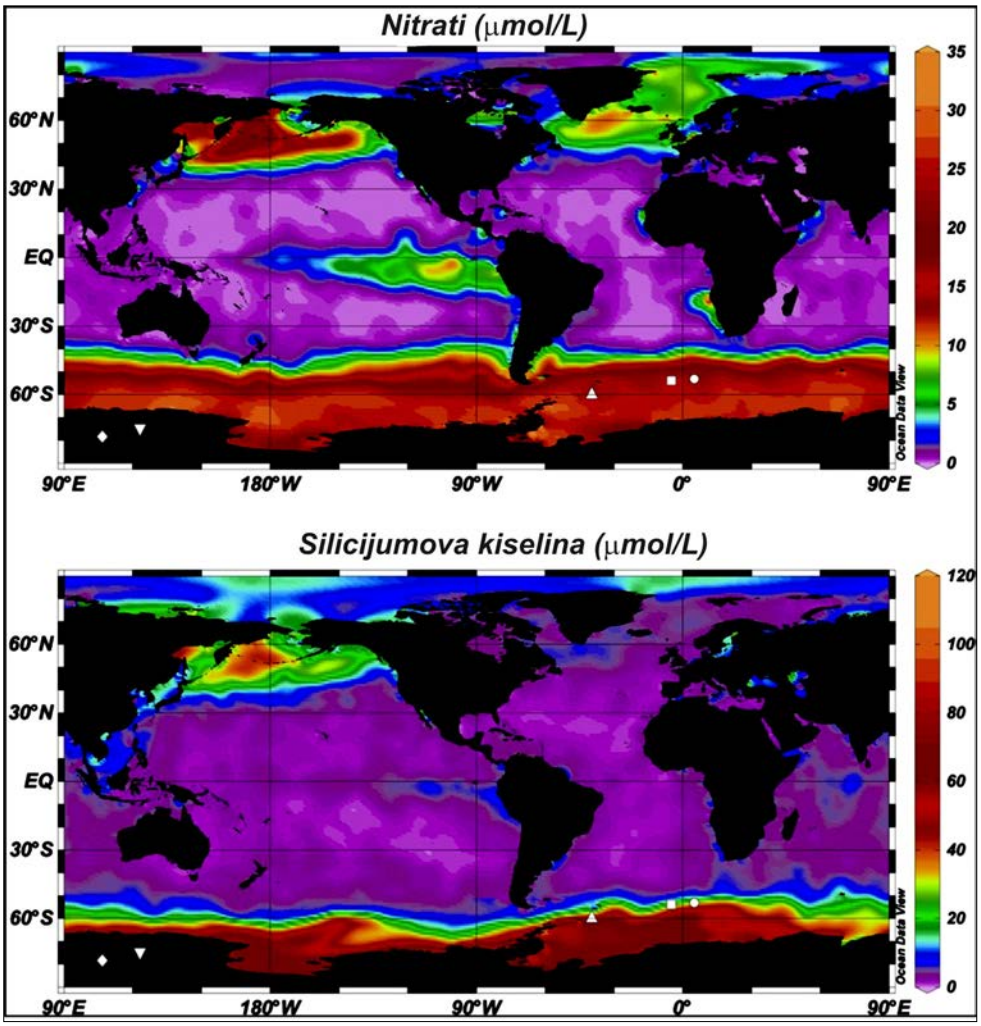
takvim krustalnim komponentama aluminijuma i silicijuma se može lako oceniti za viši nagib Al : Si u najdubljim vodama.

Qin and Weng (2006) su izveli eksperimente da bi ispitali oslobađanje silicijuma iz površinskih sedimenata rečnog estuara Perl, u Kini. Izabrana su tri faktora okruženja uključujući vreme agitacije, pH vrednost i salinitet. Rezultati su pokazali da je uočena logaritamska veza između koncentracije rastvorenog silicijuma i vremena. Posle početnog brzog oslobađanja, dinamički balans je dostignut za ∼ 14 h, a maksimalno oslobađanje je iznosilo ∼ 46 μg/g. Postoji tendencija opadanja oslobađanja silicijuma povećanjem pH vrednosti. Oslobađanje silicijuma brzo opada od ∼ 50 do ∼ 42 μg/g, pri povećanju pH vrednosti od 3 do 5, dok je pH pri vrednostima od 5 do 9, tendencija opadanja slaba, od ∼ 42,5 do ∼ 40,3 μg/g. Oslobađanje silicijuma je blisko povezano salinitetom morske vode, pokazujući značajnu korelaciju (r = − 0,995, p = 0,01). Oslobođeni silicijum koji je iznosio 21,18 – 22,76 μg/g ,pri salinitetu od 35, redukovan je do 43,5 - 44,5% u poređenju sa onim koji su ekstrahovani dejonizovanom vodom. Analize specijacije silicijuma su izvedene na početnim i oslobođenim sedimentima, zasnovane na postupku sekvencijalne ekstrakcije. Promenljive frakcije u početnim i oslobođenim sedimentima iznose prosečno 18,89 i 13,6 μg/g, respektivno. Ovi rezultati ukazuju da oslobađanje silicijuma dejonizovanom vodom ne ispoljava preovlađujući uticaj na subsekventnu promenljivu ekstrakciju.

Pretpostavlja se da je na kraju poslednjeg ledenog doba, ponovno osnaženje kruženja vode u Južnom okeanu dovelo do izmeštanja CO_2 iz dubokog okeana do atmosfere. Veliki pikovi u akumulaciji opala su istaknuti kao dokaz za povećanje oticanja pod uticajem vetra između 10 i 15 Kgod. *Horn, et al. (2011)* su u studiji upotrebili zapise izotopa azota i silicijuma, pored brzine akumulacije opala, da bi dobili kvazi-kvantitativne proračune nutritivnog snabdevanja u Južnom okeanu, posredstvom oticanja i iskorišćenja nutrijenata u toku ovog intervala. Povezana merenja stabilnih izotopa azota i silicijuma dijatomeja omogućavaju bolja ograničenja snabdevanja nutrijentima u procesu deglacijacije na lokaciji jezgra TN057-13PC4 (slika 19/V). Značajne promene u potrošnji azota i silicijuma duž dva pika akumulacije opala ukazuju na glavne promene u gornjem oticanju i zahtev za nutrijentima. Utvrđeno je da je potrošnja relativno nekompletna tokom pika akumulacije opala na početku deglacijacije. Ovo ukazuje da je snabdevanje nutrijentima značajno povišeno. Drugi pik deglacijacije u akumulaciji opala je povezan kompletnijom potrošnjom silicijuma i promenljivom potrošnjom azota. Pokazano je da ovaj pik predstavlja jako oticanje i kompletnije iskorišćenje dostupne silicijumske kiseline. Razlike između reakcija silicijuma i azota tokom pikova opala mogu da potiču od opadanja koncentracije gvožđa na kraju procesa glacijacije. Dokaz prekomerenosti nutrijenata tokom deglacijacije ukazuje da je visoka produktivnost bila nedovoljna da se prekorači odstupanje CO_2 u atmosferu kao posledica fizičkih promena kruženja. Prethodni rezultati su pokazali da je ponovno osnaženje kruženja tokom

deglacijacije prouzrokovalo prolazni pik u nutritivnom snabdevanju slabog obima. Ova činjenica je podržana podacima iz rezultata ove studije, što ukazuje da su

relativno visoke makronutritivne koncentracije uspostavljene u površinskim vodama Južnog okeana koje su uključene u režim voda uprkos visokoj potrošnji.



Slika 19/V *- Prikaz koncentracija nutrijenata i lokacija jezgra i mapa dnevnih površinskih koncentracija nitrata (gore) i silicijumske kiseline (dole) sa označenim lokacijama uzorkivačkih mesta. Uzorkivačko mesto TTN057-13-PC4 (53,2°S; 5,1°E) se nalazi u atlantskom sektoru Južnog okeana, prikazano belim kružićem. Klimatski podaci sa ledenih jezgara Vostok (78,46°S; 106,84°E — romb) i EPICA Dome C (75,10°S; 123,35°E — invertovani trougao) su korišćeni za poređenje, kao i podaci iskorišćenja nutrijenata iz jezgra RC13-259 (53,88°S; 4,93°W — kvadratić), i δ^{30}Si bodlje sunđera iz jezgra PC034 (59,79°S; 39,60°W — trougao)*

Reference V

Abraham K, Hofmann A, Foley SF, Cardinal D, Harris C, Barth MG, André L (2011). Coupled silicon–oxygen isotope fractionation traces Archaean silicification. Earth Planet Sc Lett 301(1–2):222–30.

Alleman LY, Cardinal D, Cocquyt C, Plisnier PD, Descy JP, Kimirei I, Sinyinza D, André L (2005). Silicon Isotopic Fractionation in Lake Tanganyika and Its Main Tributaries. J Great Lakes Res 31(4):509–19.

Barbosa FT, Bertol I, Luciano RV, Gonzalez AP (2009). Phosphorus losses in water and sediments in runoff of the water erosion in oat and vetch crops seed in contour and downhill. Soil Till Res 106(1):22–8.

Berretta C, Sansalone J (2011). Hydrologic transport and partitioning of phosphorus fractions. J Hydrol 403(1–2):25–36.

Beucher CP, Brzezinski MA, Jones JL (2008). Sources and biological fractionation of Silicon isotopes in the Eastern Equatorial Pacific. Geochim Cosmochim Ac 72(13):3063–73.

Beucher CP, Brzezinski MA, Jones JL (2011). Mechanisms controlling silicon isotope distribution in the Eastern Equatorial Pacific. Geochim Cosmochim Ac 75(15):4286–94.

Bowes MJ, Smith JT, Neal C, Leach DV, Scarlett PM, Wickham HD, et al (2011). Changes in water quality of the River Frome (UK) from 1965 to 2009: Is phosphorus mitigation finally working? Sci Total Environ 409(18):3418–30.

Capri E, Civita M, Corniello A, Cusimano G, De Maio M, Ducci D, et al (2009). Assessment of nitrate contamination risk: The Italian experience. J Geochem Explor 102(2):71-86.

Chen J, Li J, Tian S, Kalugin I, Darin A, Xu S (2012). Silicon isotope composition of diatoms as a paleoenvironmental proxy in Lake Huguangyan, South China. J Asian Earth Sci 45:268–274.

Chong LS, Prokopenko MG, Berelson WM, Townsend-Small A, McManus J (2012). Nitrogen cycling within suboxic and anoxic sediments from the continental margin of Western North America. Mar Chem 128-129:13-25.

De La Rocha CL, Bescont P, Croguennoc A, Ponzevera E (2011). The silicon isotopic composition of surface waters in the Atlantic and Indian sectors of the Southern Ocean. Geochim Cosmochim Ac 75(18):5283–95.

De La Rocha CL, Bickle MJ (2005). Sensitivity of silicon isotopes to whole-ocean changes in the silica cycle. Mar Geol 217(3–4):267–82.

De La Rocha CL, Brzezinski MA, DeNiro MJ (2000). A first look at the distribution of the stable isotopes of silicon in naturalwaters. Geochim Cosmochim Ac 64(14):2467–77.

De Pol-Holz R, Robinson RS, Hebbeln D, Sigman DM, Ulloa O (2009). Controls on sedimentary nitrogen isotopes along the Chile margin. Deep-Sea Res Pt II 56(16):1042-54.

Deak J, Forizs I, Deseo É, Hertlendi E (1993). Origin of groundwater and dissolved ammonium in SE Hungary: Evaluation by environmental isotopes. In: Peters NE, Hoehn E, Leibundgut Ch, Tase N, Walling DE, editors. Tracers in Hydrology, Proceedings of the Yokohama Symposium.

Demarest MS, Brzezinski MA, Beucher CP (2009). Fractionation of silicon isotopes during biogenic silica dissolution. Geochim Cosmochim Ac 73(19):5572–83.

Diaz OA, Reddy KR, Moore Jr PA (1994). Solubility of inorganic phosphorus in stream water as influenced by pH and calcium concentration. Water Res 28(8):1755–63.

Ding T, Wan D, Wang C, Zhang F (2004). Silicon isotope compositions of dissolved silicon and suspended matter in the Yangtze River, China. Geochim Cosmochim Ac 68(2):205–16.

Dittrich M, Gabriel O, Rutzen C, Koschel R (2011). Lake restoration by hypolimnetic $Ca(OH)_2$ treatment: Impact on phosphorus sedimentation and release from sediment. Sci Total Environ 409(8):1504–15.

Evans DJ, Johnes PJ (2004). Physico-chemical controls on phosphorus cycling in two lowland streams. Part 1 – the water column. Sci Total Environ 329(1–3):145–63.

Fenton O, Richards KG, Kirwan L, Khalil MI, Healy MG (2009). Factors affecting nitrate distribution in shallow groundwater under a beef farm in South Eastern Ireland. J Environ Manage 90(10):3135-46.

Fifield LK, Morgenstern U (2009). Silicon-32 as a tool for dating the recent past. Quat Geochronol 4(5):400–5.

Fripiat F, Cavagna AJ, Savoye N, Dehairs F, André L, Cardinal D (2011). Isotopic constraints on the Si-biogeochemical cycle of the Antarctic Zone in the Kerguelen area (KEOPS). Mar Chem 123(1–4):11–22.

Gainswin BE, House WA, Leadbeater BSC, Armitage PD, Patten J (2006). The effects of sediment size fraction and associated algal biofilms on the kinetics of phosphorus release. Sci Total Environ 360(1–3):142–57.

Gao Y, Zhu B, Wang T, Wang Y (2012). Seasonal change of non-point source pollution-induced bioavailable phosphorus loss: A case study of Southwestern China. J Hydrol 420–421:373-9.

Gardolinski PCFC, Worsfold PJ, McKelvie ID (2004). Seawater induced release and transformation of organic and inorganic phosphorus from river sediments. Water Res 38(3):688–92.

Georg RB, Reynolds BC, Frank M, Halliday AN (2006). Mechanisms controlling the silicon isotopic compositions of river waters. Earth Planet Sc Lett 249(3–4):290–306.

Georg RB, West AJ, Basu AR, Halliday AN (2009b). Silicon fluxes and isotope composition of direct groundwater discharge into the Bay of Bengal and the effect on the global ocean silicon isotope budget. Earth Planet Sc Lett 283(1–4):67–74.

Georg RB, Zhu C, Reynolds BC, Halliday AN (2009a) Stable silicon isotopes of groundwater, feldspars, and clay coatings in the Navajo Sandstone aquifer, Black Mesa, Arizona, USA. Geochim Cosmochim Ac 73(8):2229–41.

Georgieva N, Yaneva Z, Dospatliev L (2010). Ecological monitoring of the fresh waters in Stara Zagora Region, Bulgaria: I. Quality analyses of nitrogen compounds contents. Desalination 264(1-2):48-55.

Greene S, Taylor D, McElarney YR, Foy RH, Jordan P (2011). An evaluation of catchment-scale phosphorus mitigation using load apportionment modelling. Sci Total Environ 409(11):2211–21.

Grunwald S, Daroub SH, Lang TA, Diaz OA (2009). Tree-based modeling of complex interactions of phosphorus loadings and environmental factors. Sci Total Environ 407(12):3772–83.

Gunduz B, Aydın F, Aydın I, Hamamci C (2011). Study of phosphorus distribution in coastal surface sediment by sequential extraction procedure (NE Mediterranean Sea, Antalya-Turkey). Microchem J 98(1):72–6.

Hadjikakou M, Whitehead PG, Jin L, Futter M, Hadjinicolaou P, Shahgedanova M (2011). Modelling nitrogen in the Yeşilirmak River catchment in Northern Turkey: Impacts of future climate and environmental change and implications for nutrient management. Sci Total Environ 409(12):2404-18.

Hanrahan G, Gledhill MG, House WA, Worsfold PJ (2003). Evaluation of phosphorus concentrations in relation to annual and seasonal physico-chemical water quality parameters in a UK chalk stream. Water Res 37(15):3579–89.

Hanrahan G, Salmassi TM, Khachikian CS, Foster KL (2005). Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: significance, speciation and determination. Talanta 66(2):435–44.

Hargan KE, Paterson AM, Dillon PJ (2011). A total phosphorus budget for the Lake of the Woods and the Rainy River catchment. J Great Lakes Res 37(4):753–63.

Hendry KR, Georg RB, Rickaby REM, Robinson LF, Halliday AN (2010). Deep ocean nutrients during the Last Glacial Maximum deduced from sponge silicon isotopic compositions. Earth Planet Sc Lett 292(3–4):290–300.

Hensell DA, Bates NR, Olson DB (2004). Excess nitrate and nitrogen fixation in the North Atlantic Ocean. Mar Chem 84(3–4):243–65.

Herzsprung P, Schultze M, Hupfer M, Boehrer B, v. Tümpling jrW, Duffek A, et al (2010). Flood effects on phosphorus immobilisation in a river water filled pit lake—Case study Lake Goitsche (Germany) Limnol Ecol Manage Inland Water 40(2):182–90.

Hirota A, Ijiri A, Komatsu DD, Ohkubo SB, Nakagawa F, Tsunogai U (2009). Enrichment of nitrous oxide in the water columns in the area of the Bering and Chukchi Seas. Mar Chem 116(1-4):47-53.

Holloway JM, Nordstrom DK, Böhlke JK, McCleskey RB, Ball JW (2011). Ammonium in thermal waters of Yellowstone National Park: Processes affecting speciation and isotope fractionation. Geochim Cosmochim Ac 75(16):4611-36.

Horn MG, Beucher CP, Robinson RS, Brzezinski MA (2011). Southern ocean nitrogen and silicon dynamics during the last deglaciation. Earth Planet Sc Lett 310(3–4):334–9.

House WA, Leach DV, Armitage PD (2001). Study of dissolved silicon, and nitrate dynamics in a fresh water stream. Water Res 35(11):2749–57.

Huang XL, Zhang JZ (2011). Phosphorus sorption on marine carbonate sediment: Phosphonate as Model Organic Compounds. Chemosphere 85(8):1227–32.

Isshiki K, Sohrin Y, Nakayama E (1991). Form of dissolved silicon in seawater. Mar Chem 32(1):1–8.

Jarvie HP, Withers PJA, Bowes MJ, Palmer-Felgate EJ, Harper DM, Wasiak K, et al (2010). Streamwater phosphorus and nitrogen across a gradient in rural–agricultural land use intensity. Agr Ecosyst Environ 135(4):238–52.

Jennings E, Allott N, Pierson DC, Schneiderman EM, Lenihan D, Samuelsson P, Taylor D (2009). Impacts of climate change on phosphorus loading from a grassland catchment: Implications for future management. Water Res 43(17):4316–26.

Jiang G, Gutierrez O, Sharma KR, Yuan Z (2010). Effects of nitrite concentration and exposure time on sulfide and methane production in sewer systems. Water Res 44(14):4241-51.

Johannsen A, Dähnke K, Emeis K (2008). Isotopic composition of nitrate in five German rivers discharging into the North Sea. Org Geochem 39(12):1678-89.

Khanfar AR (2010). Dissolved nitrogen in drinking water resources in Al-Mahareth village of Assir – Saudi Arabia. Saudi J Biol Sci 17(3):265-8.

Kleeberg A, Herzog C, Jordan S, Hupfer M (2010). What drives the evolution of the sedimentary phosphorus cycle? Limnol Ecol Manage Inland Water 40(2):102–13.

Knapp AN, Hastings MG, Sigman DM, Lipschultz F, Galloway JN (2010). The flux and isotopic composition of reduced and total nitrogen in Bermuda rain. Mar Chem 120(1-4):83-9.

Konovalov SK, Fuchsman CA, Belokopitov V, Murray JW (2008). Modeling the distribution of nitrogen species and isotopes in the water column of the Black Sea. Mar Chem 111(1-2):106-24.

Krause JW, Nelson DM, Brzezinski MA (2011). Biogenic silica production and the diatom contribution to primary production and nitrate uptake in the eastern equatorial Pacific Ocean. Deep-Sea Res Pt II 58(3–4):434–48.

Kröger R, Moore MT (2011). Phosphorus dynamics within agricultural drainage ditches in the lower Mississippi Alluvial Valley. Ecol Eng 37(11):1905–9.

Li QM, Zhang W, Wang XX, Zhou YY, Yang H, Ji GL (2007). Phosphorus in Interstitial Water Induced by Redox Potential in Sediment of Dianchi Lake, China. Pedosphere. 17(6):739–46.

Liu SM, Ye XW, Zhang J, Zhang GS, Wu Y (2008). The silicon balance in Jiaozhou Bay, North China. J Mar Syst 74(1–2):639–48.

Liu X, Yu Z, Song X, Cao X (2009). The nitrogen isotopic composition of dissolved nitrate in the Yangtze River (Changjiang) estuary, China. Estuar Coast Shelf S 85(4):641-50.

Luo J, Wang X, Yang H, Yu JZ, Yang L, Qin B (2011). Atmospheric phosphorus in the northern part of Lake Taihu, China. Chemosphere 84(6):785–91.

Mackey KRM, Bristow L, Parks DR, Altabet MA, Post AF, Paytan A (2011). The influence of light on nitrogen cycling and the primary nitrite maximum in a seasonally stratified sea. Progr Oceanogr 91(4):545-60.

Meis S, Spears BM, Maberly SC, O'Malley MB, Perkins RG (2012). Sediment amendment with Phoslock® in Clatto Reservoir (Dundee, UK): Investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation. J Environ Manage 93(1):185–93.

Middag R, de Baar HJW, Laan P, Bakker K (2009). Dissolved aluminium and the silicon cycle in the Arctic Ocean. Mar Chem 115(3–4):176–95.

Monbet P, McKelvie ID, Worsfold PJ (2009). Dissolved organic phosphorus speciation in the waters of the Tamar estuary (SW England). Geochim Cosmochim Ac 73(4):1027–38.

Nausch M, Nausch G (2011). Dissolved phosphorus in the Baltic Sea — Occurrence and relevance. J Mar Syst 87(1):37–46.

Neal C, Jarvie HP, Howarth SM, Whitehead PG, Williams RJ, Neal M, et al (2000). The water quality of the River Kennet: initial observations on a lowland chalk stream impacted by sewage inputs and phosphorus remediation. Sci Total Environ 251–252:477–95.

Neal C, Neal M, Reynolds B, Maberly SC, May L, Ferrier RC, et al (2005). Silicon concentrations in UK surface waters. J Hydrol 304(1–4):75–93.

Noll MR, Magee EA (2009). Quantification of phosphorus sources to a small watershed: A case study of Graywood Gully, Conesus Lake, NY. J Great Lakes Res 35 Suppl 1:50–5.

Opfergelt S, Eiriksdottir ES, Burton KW, Einarsson A, Siebert C, Gislason SR, Halliday AN (2011). Quantifying the impact of freshwater diatom productivity on silicon isotopes and silicon fluxes: Lake Myvatn, Iceland. Earth Planet Sc Lett 305(1–2):73–82.

Pagliosa PR, Fonseca A, Bosquilha GE, Braga ES, Barbosa FAR (2005). Phosphorus dynamics in water and sediments in urbanized and non-urbanized rivers in Southern Brazil. Mar Pollut Bull 50(9):965–74.

Pauer JJ, Anstead AM, Melendez W, Taunt KW, Kreis Jr RG (2011). Revisiting the Great Lakes Water Quality Agreement phosphorus targets and predicting the trophic status of Lake Michigan. J Great LakeS Res 37(1):26–32.

Qian Y, Liang X, Chen Y, Lou L, Cui X, Tang J, Li P, Cao R (2011). Significance of biological effects on phosphorus transformation processes at the water–sediment interface under different environmental conditions. Ecol Eng 37(6):816–25.

Qin YC, Weng HX (2006). Silicon release and its speciation distribution in the surficial sediments of the Pearl River Estuary, China. Estuar Coast Shelf S 67(3):433–40.

Rivett MO, Buss SR, Morgan P, Smith JWN, Bemment CD (2008). Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. Water Res 42(16):4215-32.

Shomar B, Osenbrück K, Yahya A (2008). Elevated nitrate levels in the groundwater of the Gaza Strip: Distribution and sources. Sci Total Environ 398(1-3):164-74.

Silver BJ, Raymond R, Sigman DM, Prokopeko M, Lollar BS, Lacrampe-Couloume G, et al (2012). The origin of NO_3^- and N_2 in deep subsurface fracture water of South Africa. Chem Geol 294-295:51-62.

Smil V (2000). Cycles of Life. New York:Scientific American Library.

Styles D, Donohue I, Coxon C, Irvine K (2006). Linking soil phosphorus to water quality in the Mask catchment of western Ireland through the analysis of moist soil samples. Agr Ecosyst Environ 112(4):300–12.

Sugimoto R, Kasai A, Miyajima T, Fujita K (2009). Transport of oceanic nitrate from the continental shelf to the coastal basin in relation to the path of the Kuroshio. Cont Shelf Res 29(14):1678-88.

Suzumura M, Ingall ED (2001). Concentrations of lipid phosphorus and its abundance in dissolved and particulate organic phosphorus in coastal seawater. Mar Chem 75(1–2):141–9.

Suzumura M, Ingall ED (2004). Distribution and dynamics of various forms of phosphorus in seawater: insights from field observations in the Pacific Ocean and a laboratory experiment. Deep-Sea Res Pt II 51(8):1113–30.

Tian JR, Zhou PJ (2007). Phosphorus fractions of floodplain sediments and phosphorus exchange on the sediment–water interface in the lower reaches of the Han River in China. Ecol Eng 30(3):264–70.

Tortosa G, Correa D, Sánchez-Raya AJ, Delgado A, Sánchez-Monedero MA, Bedmar EJ (2011). Effects of nitrate contamination and seasonal variation on the denitrification and greenhouse gas production in La Rocina Stream (Doñana National Park, SW Spain). Ecol Eng 37(4):539-48.

Ulén B, Djodjic F, Etana A, Johansson G, Lindström J (2011). The need for an improved risk index for phosphorus losses to water from tile-drained agricultural land. J Hydrol 400(1–2):234–43.

Umezawa Y, Hosono T, Onodera S, Siringan F, Buapeng S, Delinom R, et al (2008). Sources of nitrate and ammonium contamination in groundwater under developing Asian megacities. Sci Total Environ 404(2-3):361-76.

Van den Boorn SHJM, van Bergen MJ, Vroon PZ, de Vries ST, Nijman W (2010). Silicon isotope and trace element constraints on the origin of ~3.5 Ga cherts: Implications for Early Archaean marine environments. Geochim Cosmochim Ac 74(3):1077–103.

Virtasalo JJ, Kotilainen AT (2008). Phosphorus forms and reactive iron in lateglacial, postglacial and brackish-water sediments of the Archipelago Sea, northern Baltic Sea. Mar Geol 252(1–2):1–12.

Vitousek PM, Aber J, Howarth RW, Likens GE, Matson PA, Schindler DW, et al (1997). Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: Causes and Consequences. Issues Ecol 1:1–17.

Wang Y, Shen Z, Niu J, Liu R (2009). Adsorption of phosphorus on sediments from the Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions. J Hazard Mater 162(1):92–8.

Wang Z, Li S, Zhu J, Zhang Z (2013). Phosphorus partitioning between sediment and water in the riparian wetland in response to the hydrological regimes. Chemosphere 90(8):2288–96.

Winter JG, Eimers MC, Dillon PJ, Scott LD, Scheider WA, Willox CC (2007). Phosphorus Inputs to Lake Simcoe from 1990 to 2003: Declines in Tributary Loads and Observations on Lake Water Quality. J Great Lakes Res 33(2):381–96.

Withers PJA, Jarvie HP (2008). Delivery and cycling of phosphorus in rivers: A review. Sci Total Environ 400(1–3):379–95.

Yang YG, He ZL, Lin Y, Stoffella PJ (2010). Phosphorus availability in sediments from a tidal river receiving runoff water from agricultural fields. Agr Water Manage 97(11):1722–30.

Yool A (2011). Chapter one - Modeling the Role of Nitrification in Open Ocean Productivity and the Nitrogen Cycle. Method Enzymol 486:3-32.

Yoshimura T, Nishioka J, Saito H, Takeda S, Tsuda A, Wells ML (2007). Distributions of particulate and dissolved organic and inorganic phosphorus in North Pacific surface waters. Mar Chem 103(1–2):112–21.

Yuan Z, Shi J, Wu H, Zhang L, Bi J (2011). Understanding the anthropogenic phosphorus pathway with substance flow analysis at the city level. J Environ Manage 92(8):2021–8.

Zhou A, Tang H, Wang D (2005). Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition. Water Res 39(7):1245–54.

Zohar I, Shaviv A, Young M, Kendall C, Silva S, Paytan A (2010). Phosphorus dynamics in soils irrigated with reclaimed waste water or fresh water — A study using oxygen isotopic composition of phosphate. Geoderma 159(1–2):109–21.

VI Poglavlje - Teški metali

Teški metali, u koje se najčešće ubrajaju bakar, cink, olovo, živa, nikl, kobalt i hrom, kao i arsen, antimon, bizmut, kadmijum, cer, galijum, zlato, gvožđe, mangan, platina, srebro, telur, talijum, kalaj, uran, vanadijum i cink, prirodni su sastojci zemljine kore. Njihova koncentracija u životnoj sredini je dramatično porasla od početka Industrijske revolucije, dok su se sadržaji olova i bakra povećali još u doba starog Rima.

Novija ispitivanja sadržaja teških metala u beogradskoj vodovodnoj vodi, koja su izvršili *Rajković, i dr. (2009)*, dokazala su prisustvo žive i olova, teških metala koji imaju kumulativno dejstvo. Takođe, detektovani su nikl i arsen što ukazuje da se izvorište vode nalazi na području gde je razvijena industrijska proizvodnja (tabela 1/VI). Pored toga, u vodovodnoj vodi grada Beograda je određeno i 1,5 mg/L radioaktivnog elementa urana, koji je za razliku od drugih elemenata značajno opasniji zbog svoje hemijske toksičnosti i radioaktivnosti.

Tabela 1/VI *- Hemijske supstance neorganske prirode pronađene u kamencu i izračunata njihova masena koncentracija u vodi za piće*

Hemijska supstanca	***Pronađeno u kamencu***	***Izračunata koncentracija u vodi za piće (mg/L)***	***Dozvoljena masena koncentracija u vodi za piće (mg/L)***
Kalciium. kao CaO	48.97%	90.99	200.0
Magnezijum, kao	3,92%	6,15	50,0
Natrijum, kao Na_2O	0,03%	0,05	150,0
Kalijum, kao K_2O	0,01%	0,02	12,0
Gvožđe, kao Fe_2O_3	2,11%	**3,84**	0,05 *
Mangan, kao MnO	0,02%	0,04	0,05 *
Silicijum, kao SiO_2	0,67%	0,81	-
Aluminijum, kao	0,08%	**0,11**	0,05 *
Olovo	12 mg/kg	3,12 µg/L	0,01 (0,05 *)
Cink	0,14%	0,37	3,0 (0,05*)
Bakar	0,83%	**2,16**	2,0 (0,1 *)
Stroncijum	-	-	2,0
Uran	1,5 mg/kg	0,39 µg/L	0,05 *
Nikl	0,14%	0,36	20 µg/L
Kadmijum	2 mg/kg	0,52 µg/L	3 µg/L
Hrom (ukupni)	-	-	50 µg/L
Hloridi	0,96%	2,49	25
Kobalt	0,12%	0,32	–
Arsen	0,04%	**0,11**	0,01 (0,05 *)
Živa	0,27%	**0,71**	0,001
Gubitak žarenjem *	42,18%	-	-
Σ	100,51%	108,53	257,71
Tvrdoća vode		mg/L $CaCO_3$	°dH
		227,72	12,32

Muller (1996) je istraživao osobine hemijskih veza metala u vodi, prikupljenoj u zalivu i priobalnom okruženju centralne južne Engleske, u četvoromesečnim intervalima tokom perioda od godinu dana. Za Cu i Pb, stanje vezivanja metala u ovim vodama je okarakterisano diferencijalnom pulsnom anodnom striping voltametrijom (*differential pulse anodic stripping voltammetry* - DPASV), korišćenjem kombinovanih rezultata titracija konkurentnim ligandom, etilendiaminom, kao i titracijom metalima. Rezultati pokazuju da u ispitivanoj vodi postoje tri vrste prirodnih liganada za vezivanje Cu i dve vrste liganada za vezivanje Pb koji proizvode 97 – 99,99% kompleksiranja Cu, i 36 – 98% kompleksiranja Pb, respektivno. Detektovana je samo jedna vrsta kadmijum vezujućih liganada, odgovorna za 20 - 80% kompleksiranja. pCu (pCu = $-\log[Cu^{2+}]$) je pokazao povećanja u periodu od zime do leta u priobalnoj zoni, uz istovremeno smanjenje pPb, ali bez promene u pCd. Analitička šema je primenjena za netretirane, filtrirane i cross-flow" filtrirane frakcije svakog uzorka, tako da je bilo moguće odrediti relativnu ulogu čestica većih od 0,4 μm, koloidnih i rastvorenih komponenata manjih do 3.000 Da, kao hemijskih reaktanata prema metalima. Mada paleta čestica zajedno sa koloidnim Cu obuhvata 30 – 70% ukupnog Cu, samo deo reaguje na promene sastava rastvora na način diktiran hemijskom ravnotežom. Tako, bakar reaguje uglavnom sa *stvarno* rastvorenom komponentom. Kadmijum reaguje i sa koloidnim komponentama, dok se olovo prilično oslanja i na koloide i na čestice pri formiranju svojih rastvorenih neorganskih frakcija. Postoji bliska sličnost u vrednostima zavisnim od stabilnosti konstanti dobijenih u dve i često sve tri pomenute sukcesivne frakcije uzoraka, verovatno ukazujući na ograničen broj liganada pogodnih za vezivanje metala, koji se mogu pratiti u širokom opsegu veličina čestica i/ili molekula.

Cuculić, et al. (2009) su po prvi put prikazali distribucije Hg, Cd, Pb, Cu i Zn u morskoj vodi i sedimentima iz Nacionalnog parka Mljet u Jadranskom moru. Prirodni i antropogeni faktori igraju važnu ulogu u određivanju zbirnih koncentracija mikroelemenata u regionu. Poseban akcenat je stavljen na slana jezera, Malo jezero i Veliko jezero, koja dobijaju ograničene tokove morske vode. U Malom jezeru sveža krška izvorska voda nastala poplavama i razlaganje dolomita glavni su izvori prirodno povišenih koncentracija Cd, Pb i Zn (20,7 ± 1,6; 289 ± 19; 1.260 ± 0,08 ng/L, respektivno), pri čemu je antropogeni input zanemarljiv. U Velikom jezeru povećani sadržaji Cu i Zn potiču od antropogenog doprinosa turizma i poljoprivrede. Distribucije Pb i Zn u vodenim slojevima oba jezera su pod uticajem prirodne precipitacije sedimentacije aragonita[127]. Izuzetno visoke ukupne koncentracije Hg (24,2 i 33,7 ng/L) u vodenoj koloni Malog jezera i uzorkovanje tokom perioda velikih padavina, povezanih sa jakim istočnim vetrovima, ukazuju na vazdušni input. Ukupne koncentracije Hg u vodama oba jezera povišene su zbog neefikasnog mešanja. U kolonama sedimenta postoje dva različita modela distribucije metala. Kod prvog modela, Hg, Pb, Cu i Zn pokazuju povišene koncentracije u najnovijim sedimentima

[127] **Aragonit** je mineral iz grupe karbonata, jedan od dva prirodna polimorfna oblika kalcijum-karbonata, hemijske formule $CaCO_3$. Drugi mineral sa istom hemijskom formulom je kalcit.

usled antropogenog unosa. Drugi model pokazuje da se sadržaj Cd povećava sa povećanjem dubine zbog reprecipitacije[128], izazvane opadanjem redoks potencijala.

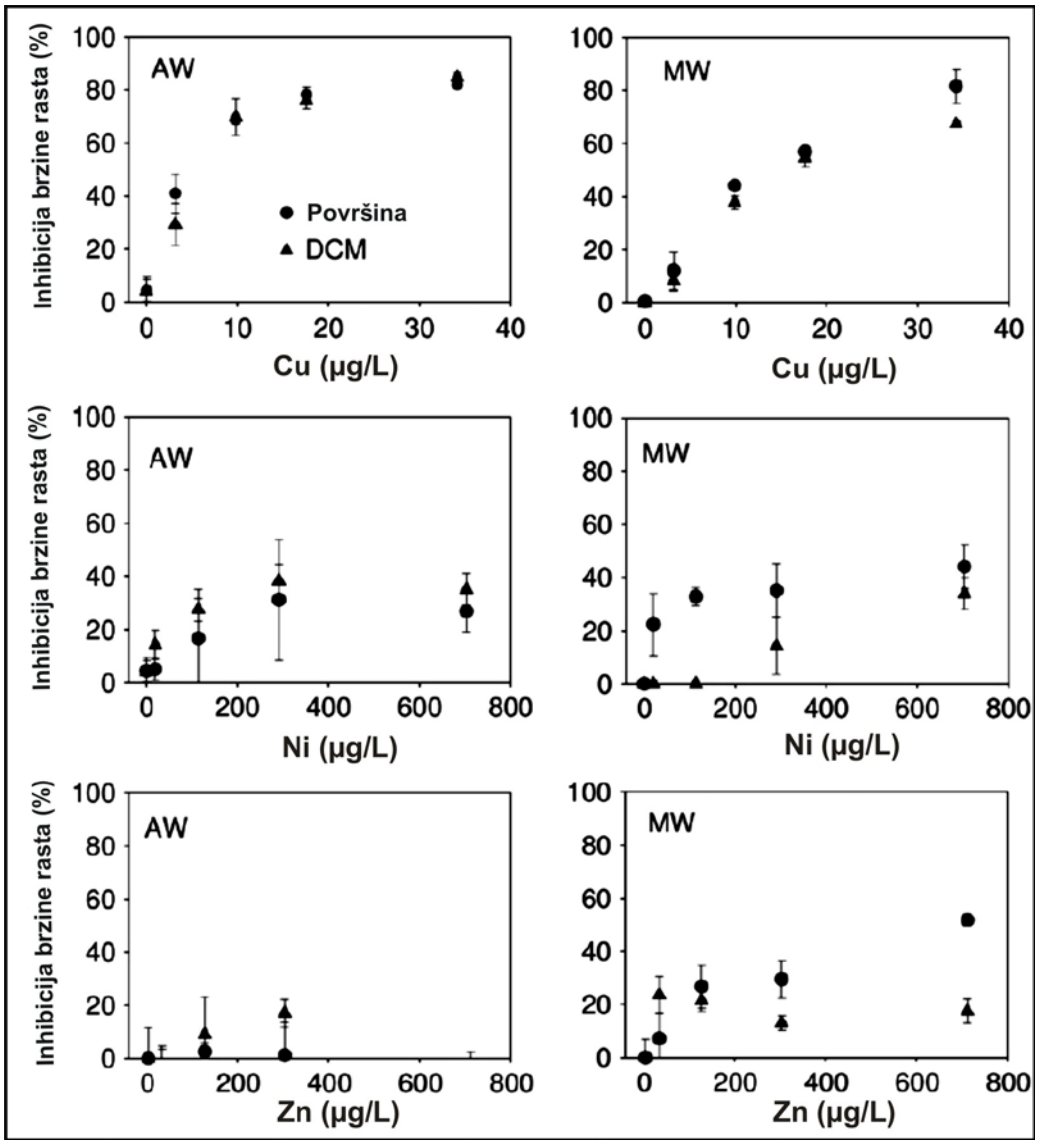
Tokom okeanografskog krstarenja u septembru 2008. godine, uzorke piko-fitoplanktona[129] sa dve lokacije na Gibraltarskom moreuzu, na jednoj u Atlantiku (*35°57'16"N; 5°49'41"E*) i drugoj u Sredozemnom moru (*36°00'48"N; 5°15'04"E*), *Debelius, et al. (2011)* su izložili 72-časovnom testu toksičnosti na bakar, nikl i cink (slika 1/VI). Prikupljeni uzorci su analizirani protočnom citometrijom[130], koja daje informacije o veličini, hlorofilu i pigmentima, ističući grupu koja je povezana populacijom *Synechococcus* u okeanskim vodama sa visokim signalom fikoeritrina[131], u svim površinskim i dubokim uzorcima, sa maksimumom hlorofila (*deep chlorophyll maximum samples*). Rezultati za sve ispitivane metale pokazuju razlike ili u rastu ili u signalima koji odgovaraju sadržaju hlorofila *a*, fikobilinima i ćelijskoj zapremini između uzoraka iz Atlantika i Sredozemnog mora, dok nema značajne razlike uočene među populacijama iz površinskih i najvećih uzoraka dubinskog hlorofila. Bakar je najtoksičniji od tri proučavana metala, sa EC_{50} vrednosti inhibicione brzine, rasta od 4 µg/L za površinsku vodu uzoraka Atlantika, i do 15 µg/L za one iz DCM uzoraka vode Sredozemnog mora. Za druga dva proučena metala pronađena je stopa rasta inhibicije manja od 50% u svim slučajevima, za ispitivane koncentracije do 700 µg/L. Sva tri metala raspodeljuju povećanje veličine kada su izloženi koncentracijama metala, čak i u slučajevima gde su inhibicije brzine rasta manje od 20% (Zn). S druge strane, u slučaju signala hlorofila *a* i fikoeritrina, uočeno je smanjenje povećanjem koncentracije metala.

[128] **Reprecipitacija** je proces povratka taloga u rastvoreno stanje radi ponovnog taloženja.

[129] **Piko-fitoplankton** je fitoplankton koji sadrži ćelije veličine od 0,2 do 2 µm.

[130] **Protočna citometrija** je biofizička tehnologija na bazi lasera koja se koristi za brojanje i sortiranje ćelija, detekciju biomarkera i inženjering proteina. Uzorak se suspenduje u struji fluida i prolazi kroz uređaj za elektronsku detekciju koji omogućava simultane multiparametarske analize fizičkih i/ili hemijskih karakteristika do hiljadu čestica u sekundi.

[131] **Fikoeritrin** je crveni protein iz familije fikobiliproteina, prisutan u cijanobakterijama, crvenim algama i kriptomonadama. Fikobiliproteini su proteini rastvorljivi u vodi, koji koriste svetlosnu energiju koju predaju hlorofilu za vreme fotosinteze.



Slika 1/VI *- Uticaj metala (Cu, Ni i Zn) na inhibiciju brzine rasta prirodne populacije Synechococcus iz uzoraka Atlantika (AW) i Mediterana (MW); (● Površinski uzorci i ▲DCM uzorci koji pripadaju dubokom maksimumu hlorofila)*

Pohl, et al. (2011) su istraživali distribuciju mikroelementa Hg, Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Co, Mn, Fe i Al u uzorcima površinske morske vode u okviru programa GEOTRACES na ekspediciji *Polarstern* ANT XXIII/1 u istočnom Atlantiku tokom 2005. godine. Sa izuzetkom Hg, rezultati su upoređeni sa ranijim kompletima podataka iz perioda od 1989. do 1990. godine. Prosečne vrednosti duž preseka uzorkovanog profila vode su iznosile 49% za Cd, 23% za Mn i 50% za Fe ukazujući na otpuštanje ovih elemenata u tragovima i njihovih izotopa iz izlučujućih frakcija SPM u spremljenim i zakišeljenim uzorcima. Ukupna koncentracija olova je bila u opsegu između 5 i 20 pmol/L u 2005.

godini, sa najvišim vrednostima u među tropskoj zoni konvergencije (*intertropical convergence zone* - ITCZ)[132]. U 1989. godini koncentracije olova su bile dva puta veće u regionu ITCZ, pri čemu su 10 - 15 puta veće vrednosti dobijene u severnom Atlantiku. Ukupni Cd i Co su bili dominantni, sa različitim sezonalnim režimima prilikom mešanja vode iz dubine sa površinskom vodom, što je zabeleženo u državama Gvineja i Angola. Ukupni Cu, Ni, Fe, Mn i Al pokazuju približno identične koncentracije u 1990. i 2005. godini. Za ukupni mangan i aluminijum su uočene maksimalne vrednosti od 3-4 nmol/kg i 55 nmol/kg, respektivno, između *23°N* i *0°,* pri čemu je maksimum Fe od 6 – 9 nmol/kg lociran na *7°N*. Ukupne koncentracije žive su detektovane u opsegu između 0,5 i 4,5 pmol/kg.

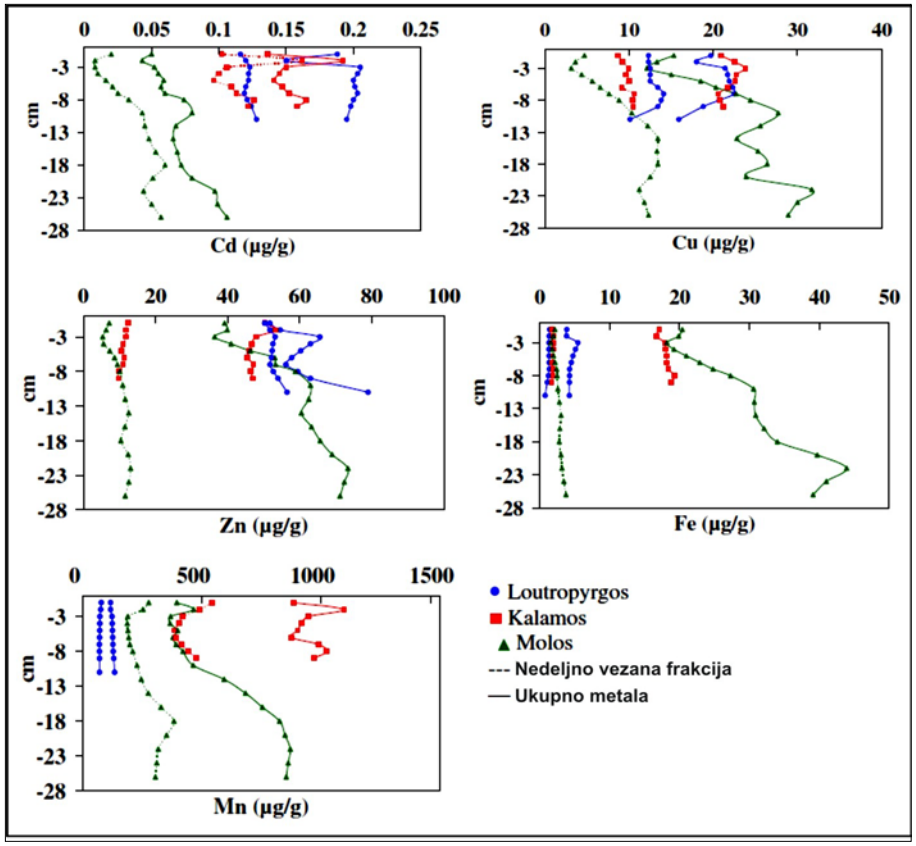
Haykiri-Acma, et al. (2011) su ispitivali karakteristike rastvaranja pepela i letećeg pepela iz dva važna turska lignita u vodi, kao i koncentracije nekih teških metala. Alkalni pepeo je reagovao sa kiselom kišnicom, pri čemu je u dobijenoj suspenziji pri različitim vremenima ekstrakcije, u intervalu od 10 min. do 2 dana, procenjivan potencijal mobilizacije tokom interakcija pepeo-voda. Koncentracije izluženih mikroelemenata kao što su hrom, olovo, kadmijum, cink i nikl su utvrđene u procednim vodama pomoću atomske absorpcione spektrometrije (*atomic absorption spectrometry* - AAS). Takođe, ispitivane su koncentracije gvožđa, jer igraju ključnu ulogu u mehanizamu obogaćivanja mikroelementima. Mineraloška i strukturna identifikacija uzoraka izvornog pepela je realizovana tehnikama XRD i SEM. Stepen pokretljivosti pepela je identifikovan u pogledu fizičkih i hemijskih osobina pepela. Koncentracije elemenata u tragovima u oceđenim rastvorima su upoređene sa nekoliko maksimalno dozvoljenih koncentracija parametara pijaće vode i vode za navodnjavanje, kao i sa regulatornim vrednostima koncentracija za procednim tečnostima.

Sakellari, et al. (2011) su ocenili remobilizaciju bakra, kadmijuma i cinka u sedimentima tri odabrana priobalna mikrookruženja Egejskog mora. Korišćene su razne analitičke i tehnike metode za određivanje koncentracija, profila u obliku metala i organskih materija u sedimentu i vodi zarobljenoj u porama. Na *Loutropirgos*u u Grčkoj, neindustrijskom mestu, smeštenom, međutim, u okvir intenzivno industrijalizovanog i zatvorenog zaliva, registrovano je intenzivno popunjavanje vode u porama cinkom iz sedimenta, koje je u korelaciji sa najvećom vrednošću slabo vezane frakcije cinka utvrđene na ovom području. Relativno visoke koncentracije cinka od 394 nmol/L, izmerene u vodama pora, znatno premašuju one u gornjim slojevima morskih voda (12,5 nmol/L) utvrđene pomoću difuznog gradijenta tankog filma (*diffusive gradients in thin films* - DGT)[133], odnosno 13,5 nmol/L ukupno,

[132] **ITCZ** je prostor koji okružuje Zemlju u blizini ekvatora gde se spajaju vetrovi sa severne i južne hemisfere.

[133] **DGT** ima značenje difuznog gradijenta u tankim filmovima. Jednostavna, ali precizna plastična DGT naprava akumulira rastvorene supstance na kotrolisani način. Koristi se za merenje srednjih koncentracija tragova metala, fosfata, sulfida i radionuklida u slatkim i morskim vodama. DGT takođe obezbeđuje merenja flukseva i koncentracija u zemljištu i sedimentima.

što dovodi do formiranja snažnog gradijenta koncentracije na graničnoj površini sediment-voda. Izračunat potencijalni fluks cinka na graničnoj površini sediment-voda na *Loutropirgosu* (baziran na 0,4 mm profilu DGT) iznosi 0,8 mmol/m^2 d. Poluživoti mikrometala na lokaciji *Loutropirgos*, na osnovu pomenutih profila DGT, iznose do 0,1 god (Zn), 2,8 god (Cd), 4,5 god (Cu), 2,2 god (Mn) i 0,4 god (Fe), ukazujući na reaktivnosti ovih metala na graničnoj površini sediment-voda. Koncentracija rastvorenog organskog ugljenika u vodama pora na tri odabrane lokacije (2,7 - 5,2 mg/L) je do četiri puta veća u poređenju sa odgovarajućim gornjim slojevima morske vode. Slično tome, koncentracije ugljenih hidrata u vodama pora (0,20 - 0,91 mg/L monosaharida; 0,71 - 1,6 mg/L polisaharida) za jedan red veličine su veće od onih iz morske vode i pri tom formiraju koncentracioni gradijent na graničnoj površini sediment-voda. Ukupni doprinosi ugljenih hidrata od vode u porama između 34 i 48% organskog ugljenika znatno su viši od onih iz morske vode iz odgovarajućih oblasti, koji su bili u rasponu od 15-21%. U skladu sa jednostepenom tehnikom, najveća vrednost slabo vezanog cinka u frakciji mulja i gline sedimenata je pronađen na *Loutropirgosu* 52,8 μg/g (50,3 – 56,5 μg/g), reprezentujući 86% (71–97%) ukupnog cinka. Odgovarajuće vrednosti cinka za *Kalamos* 11,0 μg/g (9,7 – 12,3 μg/g) i *Molos* 9,8 μg/g (5,4 – 13,1 μg/g) prikazuju respektivno 23% (21 – 25%) i 17% (14 – 21%) ukupnog cinka (slika 2/VI). Nivoi ukupnog cinka u tri područja su direktno pod uticajem njihovih slabo vezanih frakcija koji jasno reflektuju različite stepene industrijskog razvoja u ispitivanim sredinama. Slabo vezana frakcija kadmijuma je iznosila 122 μg/g (0,116 – 0,128 μg/g) na *Loutropirgosu* odgovarajući sadržaju od 62% (59 – 80%) ukupnog kadmijuma, 0,115 μg/g (0,096 – 0,162μg/g) na *Kalamosu*, što predstavlja 75% (68 – 84%) ukupnog Cd i 0,035 μg/g (0,008 – 0,060 μg/g) na *Molosu* odgovarajući sadržaju od 50% (15 – 83%) ukupnog Cd (slika 2/VI). Kapacitet kompleksiranja za bakarne jone (CCu) je utvrđen u vodama pora u širokom opsegu, od 0,03 μmol/L na *Kalamosu* do 3,76 μmol/L na *Molosu*, dok odgovarajuće vrednosti za jone kadmijuma (CCd) nisu detektovane, osim za mesto *Kalamos*, gde je vrednost za CCd bila jednaka 0,03 μmol/L. Značajan porast vrednosti CCu, normalizovanog na DOC, zabeležen je u vodama pora u odnosu na vrednosti u gornjim slojevima morske vode. Ovo ukazuje na obogaćivanje voda u porama rastvorenim organskim ligandima u odnosu na bakarne jone po jedinici DOC. Do 72% DOC može biti prisutno u obliku liganada sposobnih da kompleksiraju jone bakra.



Slika 2/VI *- Vertikalna raspodela ukupnih metala u frakcijama mulja i gline (< 63 µm) sedimentnih jezgara*

Obično se pretpostavlja da je estuarsko mešanje vode kontinualno za metale iz zemljišnih izvora i postepeno se smanjuje ka otvorenom okeanu. *Wen, et al. (2011)* su pokazali da se hemijska reaktivnost određena metodom jonske izmene i raspodela molarne mase, dobijena korišćenjem *cross-flow* ultrafiltracije, rastvorenih Cd , Cu i Ni u površinskim vodama Meksičkog zaliva menjaju sistematski preko zalivske zone mešanja reke Misisipi. Većina veličina rastvorenih metala ili frakcija sa hemijskim afinitetom (< 0,4 µm) su linearno povezane salinitetom (10,8 - 36,6), ukazujući da je raspodela ovih elemenata najviše kontrolisana procesima stalnog mešanja. Rastvorene koncentracije duž gradijenta saliniteta su u opsegu za Cd 87 - 187 pmol/L, Cu 1,4 - 18,3 nmol/L i Ni 2,6 - 18,8 nmol/L, sa najvišim vrednostima u blizini ušća reke Misisipi, a najnižim koncentracijama u toplom prstenu jezgra u ispitivanom zalivu. Rastvoreni Cd je najviše prisutan kao stvarno rastvoren (< 10 kDa, 97 ± 1%) i kao katjonska frakcija (Chelex 100[134], 94 ± 4%). Novo zapažanje u zalivskoj zoni mešanja je da su koncentracije koloidnih metala identične ili inertnim (za Cu, Ni) ili labilnim

[134] **Chelex 100** je helatni materijal (proizvođač firma *Bio-Rad*, u Berkliju, SAD-u) koji se koristi da prečisti ostala jedinjenja putem jonske izmene. Ovaj materijal je vredan pažnje zbog svoje sposobnosti da vezuje jone prelaznih elemenata.

anjonskim (Cu, Cd) frakcijama. Razlika u interakcijama između Cu i druga dva metala mogla bi da ukaže na razlike u prirodi biopolimernih metal organskih helata. Tako je dobijeno da frakcije anjonskog organskog Cd čine u proseku samo 3 ± 1%, pri čemu, za Cu iznose 24 ± 4%, a za Ni 9 ± 6%. Delovi ukupnih rastvorenih frakcija metala koji su bili „inertni" u proseku iznose 31 ± 10% za Cu i 29 ± 12% za Ni. Takođe, prisutne su male, ali primetne količine (6 ± 3 %) rastvorenih inertnih frakcija Cd. Očigledni nelokalni procesi transporta, verovatno u vezi sa sedimentnim resuspenzionim procesima širom zaliva, mogu biti odgovorni za relativno visoke koncentracije *inertne* i *anjonske* metalne frakcije u priobalnim vodama visokog saliniteta i uočavanje doslednosti vezivanja metala za huminske materije u Meksičkom zalivu.

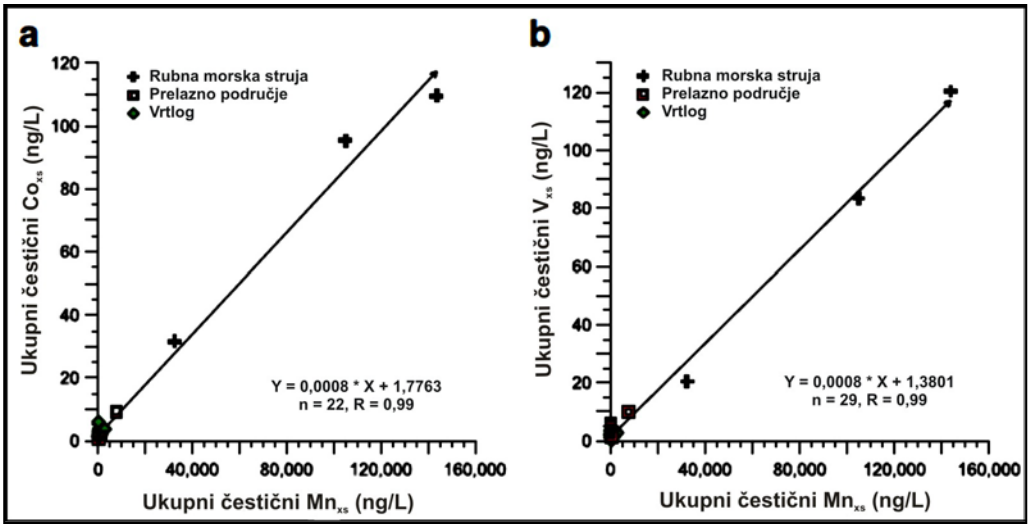
Pod stratifikovanim oligotrofnim uslovima tokom perioda maj-novembar, površinski izmešani sloj severozapadnog dela Sredozemnog mora na dubinama od 10 do 30 m predstavlja homogenu zapreminu vode. *Heimbürger, et al. (2011)* su dobili da srednje vreme zadržavanja ligurijskih[135] površinskih voda, pri dubinama od 0 do 200 m iznosi 102 dana, odakle je bilo moguće kvantifikovati u kojoj meri atmosfersko taloženje tragova metala utiče na površinske vode. Na osnovu literaturnih podataka o antropogenim i prirodnim metalima u tragovima, u studiji je bilo moguće pokazati da odnosi između ukupnog labilnog atmosferskog depozita morske vode tokom 102 dana (Δc) i rastvorenih koncentracija tragova metala u ligurijskim površinskim vodama (c) ilustruju uticaj stvaranja atmosferskog depozita na površinsku morsku vodu (Δc/c). Visoki odnosi ukazuju na površinsku zasićenost tragovima metala, dok niski odnosi ukazuju na površinsku iscrpljenost ovim metalima, zbog kvazi kompletne sorpcije i uklanjanja metala u tragovima putem planktona tokom prolećnog cvetanja. Jednostavan model koji je predložen u ovoj studiji može biti korišćen i za druge morske regione u kojima su hidrodinamičke i fizičko-hemijske konstante dobro definisane.

Yiğiterhan, et al. (2011) su analizirali hemijski sastav suspendovanih materija iz Crnog mora na kompletan niz elemenata koji su korišćeni kao obeleživači za različite izvore i procese. Uzorci suspendovanih materija su prikupljeni na četiri stanice od Bosfora do zapadnog okeanskog centra rotiranja okeanskih struja, tokom krstarenja brodom R/V Bilim u septembru 2000. godine[136]. Uzorkovano je na različitim dubinama, od oksičnog površinskog sloja do suboksične zone i gornjeg dela anoksičnog sulfidnog sloja. Svi uzorci su analizirani na Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd , Ba, Pb, U i P korišćenjem ICP-MS, AAS i spektrofotometrije. Glavni cilj istraživanja je bio da se utvrde procesi koji utiču na raspodelu čestica mikroelemenata u vodenom stubu pod različitim redoks uslovima. Sastav čestica materije je bio pod uticajem litogenih inputa iz okolnih reka, biološke proizvodnje u površinskom sloju, biogeohemijskih procesa i antropogenih inputa. Skoro sve koncentracije elemenata su opadale od priobalnih

[135] **Ligurijsko more** se nalazi između italijanske rivijere i ostrva Korzika. Na istoku se graniči sa Tirenskim, a na zapadu sa Sredozemnim morem. Italija, Francuska i Monako izlaze na Ligurijsko more.

[136] **R/V Bilim** je istraživački brod Instituta za istraživanje mora iz Turske koji je izveo međunarodna istraživanja tokom jesenjeg perioda, u dva kraka Crnog mora, u cilju proučavanja hemije suboksične zone i uticaja fizičkih procesa na dinamiku ekosistema.

mesta uzorkovanja prema pučini do centra zapadnog morskog kruženja. Odnosi metal/Al su upoređeni sa odnosima prosečnih naslaga reke Dunav i turskih reka. Odstupanja od ovih litogenih izvora su korišćena za ispitivanje nepravilnosti nastalih usled geohemijskih, bioloških i antropogenih procesa. Najveće obogaćenje metalima u odnosu na naslage je pronađeno u površinskim uzorcima udaljenim od priobalnih izvora. Korišćeni su odnosi metal/P u cilju poređenja podatka za neke elemenate sa prethodnim podacima iz otvorenog okeana. Odnosi metal/P za Cu, Zn, Mo i Ni su mnogo veći nego u istraživanjima za otvoreni okean, dok su odnosi za Cd i Co uporedivi. Visoki odnosi metal/P i metal/Al za nekoliko elemenata pokazuju da bi antropogeni input mogao da doprinese ovim visokim površinskim koncentracijama. Sastav čestica materije iz suboksične zone pokazuje da su sadržaji nekih elemenata snažno obogaćeni. Zabeležena su obogaćenja sadržaja Mn i Fe u suboksičnoj zoni, kao što je i očekivano. Mn i Fe oksidi igraju važnu ulogu u procesima sakupljanja nečistoća.



Slika 3/VI *- Odnos ukupnog viška čestičnog Mn u odnosu na ukupan višak čestica Co (a) i višak vanadijuma (b) pokazuje korelaciju između tih elemenata*

Zavisni redoks procesi u suboksično–anoksičnoj graničnoj površini utiču na vertikalnu raspodelu U, V, Ni, Co, Cu, Zn, Ba i moguće Mo i Cr. Elementi pod uticajem stvaranja sulfida u anoksičnom sloju su Fe, Cr, Ni, Co, Mo i Ag. U radu je pokazana odlična linearna korelacija između čestičnih viškova Co i V sa viškom čestičnog Mn (slika 3/VI).

Westerlund and Öhman (1991) su prikazali rezultate prvog potpunog ispitivanja rastvorenih i suspendovanih elemenata u tragovima, i to, kadmijuma, bakra, kobalta, nikla, olova i cinka u vodenoj koloni Vedelovog mora (eng. Weddell sea), na ledenom kontinentu Antarktik. Uzorci su sakupljani na ukupno 35 lokacija u centralnom delu Vedelovog mora i grebenskim područjima širom depresije *Filchner* i oblasti *Dronning Mauds Land*. Uzorci snega su uzimani sa morskog leda i sa antarktičkog kontinenta radi procene značaja uticaja slatke vode na Vedelovom moru. Okeanografski podaci,

odnosno salinitet, temperatura i nutrijenti, korišćeni su za povezivanje rezultata sadržaja tragova metala sa različitim vodenim masama. Određeni su sadržaji za pojedine metale, i to: kadmijum 0,5 - 0,8 nmol/L, bakar 2,0 - 2,9 nmol/L, kobalt 20 - 40 nmol/L, nikl 6 - 7 nmol/L, olovo 10 pmol/L i cink 3 - 7 nmol/L. Suspendovani mikroelementi su bili mala frakcija, ali znatno veća nego u drugim okeanima. Najniže koncentracije kadmijuma, bakra i cinka nalaze se u površinskom sloju i u celom vodenom stubu na depresiji *Filchner*. Kobalt pokazuje porast sadržaja u površinskoj vodi u odnosu na duboku vodu, što je verovatno posledica generisanja putem zemljišnih materijala iz antarktičkog kontinenta dospelih u vodu prilikom topljenja leda. Tokom istraživanja nisu pronađeni dokazi o prisustvu antropogenog olova. Pronađeni odnosi nutrijenata i metala u tragovima pokazuju lošu statističku korelaciju za razliku od rezultata dobijenih za druge okeane. Zaključeno je da kadmijum, bakar i cink nisu direktno povezani ciklusom bioprodukcije. Međutim, pronađeni odnosi nutrijenata i ispitivanih metala podržavaju teoriju da je Vedelovo moreosnovni izvor za generaciju odnosa nutrijenata i tragova metala u Tihom okeanu.

Salati and Moore (2010) su ispitivali sadržaje teških metala i karakteristike kontaminacije vode i sedimenata u reci *Khoshk* u blizini grada Širaz[137] u Iranu. Rezultati ispitivanja pokazuju da mnoštvo teških metala u uzorcima vode opada po sadržaju, redosledom Zn > Mn > Cr > Ni > Pb > Cu > Cd, a u sedimentima Mn > Cr > Pb > Ni > Zn > Cu > Cd. Na osnovu faktora zasićenja i vrednosti indeksa geoakumulacije, sedimenti su opterećeni metalima Cr, Zn, Pb, Cu i Cd. *Pirsonova* korelaciona matrica[138], kao i klaster, i analize glavnih komponenata i analize promena su izvedeni za podatke dobijene sa mesta uzorkovanja. Na osnovu lokacija uzorkovanja u klaster i promenljivim koncentracijama na ispitivanim mestima, zaključeno je da gradski, industrijski i ispusti otpadnih voda domaćinstava u naseljenom području Širaz, snažno utiču na koncentracije teških metala u vodi i sedimentima reke *Khoshk*. Rezultati dobijeni iz analize glavnih komponenti uzoraka sedimenta pokazuju da je visoka koncentracija nikla uglavnom prirodnog porekla, u korelacijii sa sastavom matičnih stena, dok su povećane vrednosti Cr, Zn, Pb, Cd i Cu posledica antropogenih aktivnosti.

Balkis, et al. (2010) su tokom 2005. i 2006. godine u uzorcima vode zaliva *Gökova*[139] određivali sadržaj suspendovanih materija i teških metala (Fe, Mn, Pb, Cu, Cd i Hg) rastvorenih u vodi, pri čemu su detektovali značajno veće koncentracije od prosečnih vrednosti koje se pronalaze u nezagađenoj morskoj vodi. Visoke koncentracije su povezane zemljišnim inputima iz rudarskih zona i antropogenih izvora domaćinstava i

[137] **Širaz** (persijski: زاریش) je šesti grad po broju stanovnika u Iranu (oko 1.500.000 stanovnika). Širaz se nalazi u jugozapadnom Iranu na sezonskoj reci *Khoshk* (Suva reka).

[138] **Pirsonov** koeficijent korelacije daje informacije da li je povezanost varijabli slaba, umerena, jaka ili veoma jaka. Medutim, on nam ne daje i informaciju koliko je zavisna promenljiva uslovljena vrednostima nezavisno promenljive, a koliko drugim faktorima.

[139] **Zaliv *Gökova*** (turski: *Gökova Körfezi)* je 100 km dugačak, uzani zaliv između poluostrva Bodrum i poluostrva *Datça* u jugozapadnoj Turskoj.

industrije. Distribucija Fe i Cu utiče na primarnu biološku proizvodnju, jer ovi elementi imaju ulogu nutrijenata u biološkim aktivnostima. Koncentracije Cr, Ni i Fe u površinskim sedimentima su iznad prosečnog sadržaja ovih elemenata u biološkim ostacima dna. Sadržaj Cr i Ni u površinskim sedimentima, reprezentativnim za rečna ušća, u visokoj je korelaciji sa ukupnim sadržajem fosfora. U okruženju siromašnom sulfidima, Pb i Cu su koncentrovani u višem odnosu u površinskim sedimentima nego Cd, verovatno zbog veće stabilnosti njihovih površinskih kompleksa sa amorfnim gvožđe-oksidom i mineralima gline koji postoje kao glavne komponente u sedimentima. Izuzetno obogaćenje cinkom se može pripisati duplom formiranju oksida sa amorfnim gvožđe-oksidom u sedimentima. Visoke vrednosti metala su najverovatnije izazvane zemljišnim inputima iz antropogenih izvora i rudarskih zona na jugoistočnom delu zaliva. Sadržaji Al, Mn, Pb, Cu, Zn i Hg su ispod proseka naslaga dna. Niske vrednosti verovatno potiču iz grubih peskovitih sedimenata koji imaju slab afinitet prema metalima. U ispitivanom zalivu ne postoje izrazite razlike u raspodelama metala u vodi i suspendovanim materijama između 2005. i 2006. godine, verovatno zbog male brzine sedimentnacije.

Termin hipogen se koristi u geološkoj literaturi *(Rakovan, 2003)* na nekoliko različitih načina: da opiše geološke procese i njihove zbirne procese koji se uočavaju unutar i ispod zemljine kore, da opišu mineralne depozite formirane iz vodenih rastvora koji potiču iz dubina, ispod depozita i uzdižu se kroz koru, kao i da opišu te rastvore i pripadajuće okruženje. U depozitima ruda primarni minerali koji su formirani hipogenim procesima posebno sulfidni minerali, kao pirit–FeS_2, halkopirit-$FeCuS_2$, galenit-PbS i sfalerit-ZnS. mogu biti izmenjeni u blizini zemljine površine niskom temperaturom oksidacione podzemne vode u sekundarne ili supergene minerale. U tim procesima, opadajuća podzemna voda oksiduje i rastvara primarne sulfidne minerale. Nastali rastvoreni metali (Cu, Zn, Pb i Fe) se zatim često prenose naniže u rastvoru i mogu eventualno precipitovati, pri čemu nastaju dve zone sekundarnih minerala, jedna iznad i druga ispod vodene ploče. Uslovi ispod vodene table su obično oksidacioni, tako da su sekundarni minerali stabilni pod tim uslovima formiranja. Primeri za takve minerale uključuju malahit-$Cu_2CO_3OH_2$, azurit-$Cu_3(CO_3)_2OH_2$, kuprit Cu_2O, piromorfit-$Pb_5(PO_4)_3Cl$ i smitsonit-$ZnCO_3$. Ispod vodene table, uslovi su obično redukcioni i sekundarni minerali, koji su nastali u ovoj zoni obogaćivanja supergena, dominantno su sulfidi, kao kovelit-CuS i halkocit-Cu_2S, međutim, samo prirodni metali kao što je bakar mogu se taložiti u takvom okruženju.

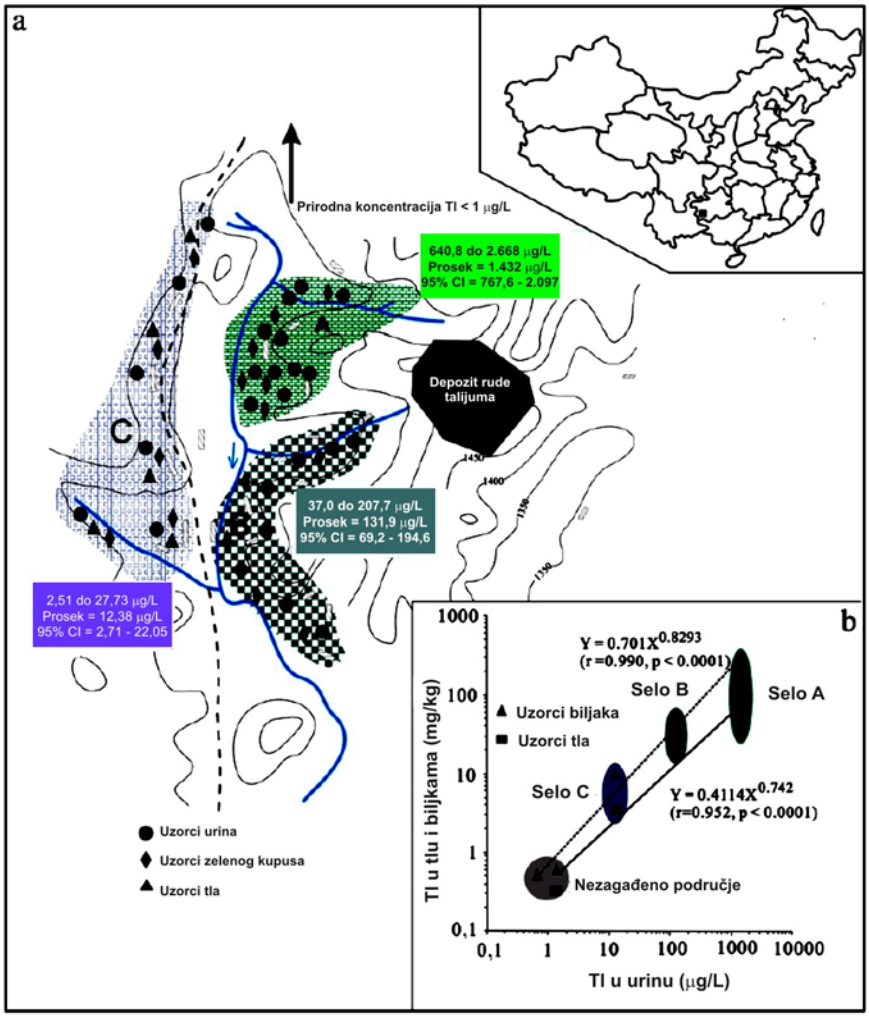
Burn-Nunes, et al. (2011) su određivali jedinjenja i koncentracije izotopa olova i koncentracije barijuma i indijuma, analizama sa mesečnim frekvencijama uzorkovanja u pet sekcija ledenih kora iz perioda od 1757. do 1898. godine na lokalitetu *Law Dome*[140]. Prirodna postojeća koncentracija Pb u 1757. godini je prosečno iznosila 0,2 pg/g i može se pripisati mineralnoj prašini i vulkanskim emisijama, sa odnosima

[140] ***Law Dome*** je velika ledena kupola koja je visoka 1395 m i nalazi se južno od *Cape Poinsett* na Antarktiku.

$^{206}Pb/^{207}Pb$ koji su dostizali do 1,266 ± 0,002. Od 1887. do 1898. godine, koncentracija olova je dostigla ~5 pg/g, a odnosi $^{206}Pb/^{207}Pb$ su smanjeni na 1,058 ± 0,001 kao rezultat dodatnih inputa Pb iz antropogenih izvora. U kasnim 80-im godinama XIX veka ispitivana je sezonska promenjivost razdvajanjem vulkanskog Pb od ukupnih izmerenih koncentracija Pb. U antropogenom olovu i koncentracijama barijuma iz mineralnog praha maksimumi su otkriveni u proleće i jesen, a stalni minimum u zimu, U studiji je ova promena povezana sa godišnjim ciklusom na ispitivanom mestu i snagom antarktičkog polarnog korita i zapadnih vetrova Južnog okeana koji zahvataju severni pravac regiona. Tokom jesenjih i prolećnih sezona ovi sistemi povećavaju jačinu koja prenosi više nečistoća opterećenog vazduha iz kontinentalnih krajeva južne hemisfere prema istočnom delu Antarktika i lokaciji istraživanja. Pošto je Pb izotopski identičan onome koji je emitovan iz jugoistočne Australije (*Broken Hill*, *Port Pirie*) ovo podrazumeva relativno direktnu vazdušnu putanju pravcem iz južne Australije do lokacije *Law Dome* na istočnom delu Antarktika.

Ikonomopoulou, et al. (2011) su uzorkovali krv i jaja morske kornjače *Natator depressus*[141] u vreme ugnežđavanja na ostrvu *Curtis*, u *Queenslandu* u Australiji. U krvi je, u najvećoj koncentraciji, bio prisutan cink (151,15 ± 1,45 μg/L), a zatim bakar (7,74 ± 0,09 μg/L). Olovo je pronađeno samo kod nekih individua. Izmereni mikroelementi u krvi su materinski prebačeni u jaja. Ostali metali i metaloidi otkriveni u jajima su hrom, mangan, selen i arsen. Jaja pokazuju složenije profile mikroelementa od krvi, što ukazuje da su ona više izloženi tkivima za utvrđivanje nivoa akumulacije mikroelemenata u *N. Depressus* u krvi majke. Promene unutar legla su bile preko 15% za većinu ispitivanih mikroelemenata, što ukazuje da jedno jaje nije dovoljno da se utvrdi akumulacija mikroelementa unutar legla. Bakar je jedini element koji je bio u pozitivnoj korelaciji sa vremenskim trajanjem ležanja. Osim toga, nije primećen nivo derivata jedinjenja kalaja izmerenih u *N. depressus*.

[141] Morska kornjača ***Natator depressus*** (eng. *flatback sea turtle*) je endemska vrsta kontinentalnih grebena Australije. Pripada *Cheloniidaema* ili super familiji morskih kornjača i jedina u rodu *Natator.*



Slika 4/VI *- (a) Mapa ljudske izloženosti talijumu na osnovu srednjih sadržaja Tl u urinu, u području mineralizovanog Tl Lanmuchang i (b) zavisnost koncentracija Tl u zemljištu i biljkama*

Poznato je da je talijum neesencijalni i toksični metal po zdravlje ljudi, ali manje su poznate činjenice o geo-environmentalnom idukvanom zagađenju talijumom i njegovim povezanim uticajima na zdravlje. Visoke koncentracije Tl koje su prvenstveno povezane epitermalnim metalogenima minerala sulfida, imaju potencijal za proizvodnju zagađenja talijumom u životnoj sredini, a u Kini je prepoznat kao zagađivač. *Xiao, et al. (2012)* je izradio studiju koja ima za cilj izradu pregleda napretka istraživanja u vezi sa zagađenjem talijumom u Kini, u smislu izvora, mobilnosti, prenosnog puta i uticaja na zdravlje ljudi. Talijum, povezan epitermalnom metalogenezom minerala sulfida, dokumentovan je kao odmah rasut i akumuliran kroz geoekološke procese obogaćivanja zemljišta, prenose vode i proizvoda useva iznad mineralizovane zone. Obogaćenje talijumom u lokalnim zemljištima, vodi i usevima

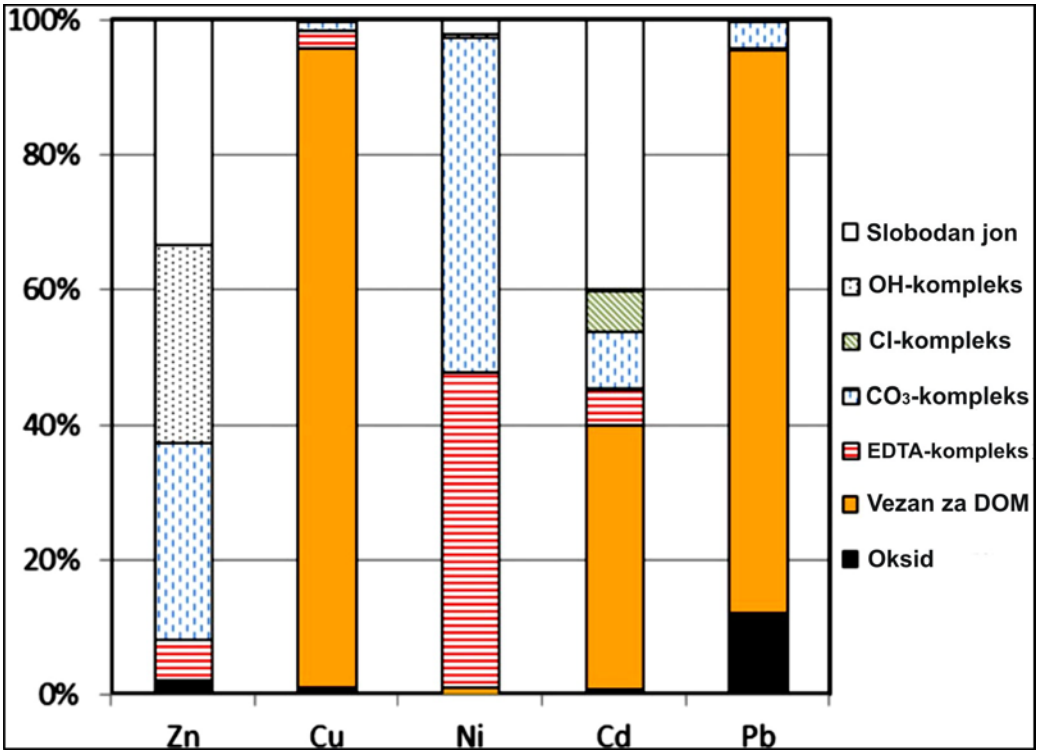
može da dovede do zagađenja talijumom i negativnih efekata po zdravlje, kao što je hronično trovanje. Ispitivanje referentnog Tl u okruženju, pravilno korišćenje zemljišta i planiranje životne sredine s osvrtom na zdravlje i propise, od ključnog su značaja za sprečavanje zagađenja talijumom. Određivanje ljudske urinarne koncentracije talijuma je brz pristup identifikacije izlaganja zagađenja talijumom kod ljudi. Dobijeni rezultati jasno pokazuju da sadržaji Tl u usevima sa zemljišta kontaminiranih talijumom značajno utiču na koncentraciju Tl u urinu lokalne populacije (slika 4/VI). Iskustva zagađenja talijumom u Kini mogu da pruže važne lekcije za mnoge druge regione sa sličnim geo-ekološkim kontekstima, zbog visoke mobilnosti i toksičnosti talijuma.

Istraživanja posvećena distribuciji teških metala u česticama vodenog stuba sa po dve serije sedimentnih zamki močvarnog tla, lociranih na severoistočnoj kontinentalnoj padini Sredozemnog mora, izvršili su *Grousset, et al. (1995)* tokom jeseni (oktobar 1985. godine) i proleća (mart 1986. godine). Četiri zamke su postavljene u kanjonu *Lacaze-Duthier*, na 50, 100, 300 i 600 m dubine, koristeći vez za brodove pričvršćen na 645 m dubine. Ukupne koncentracije metala su određene pomoću standardnih analitičkih metoda korišćenjem ICP-MS. Rezultati pokazuju da sadržaj Rb i Sc prikazuje tipične vrednosti uobičajene u sedimentnom kamenu. As, Cd, Pb, Sb i Zn (normalizovani na Sc) pokazuju visoke faktore obogaćivanja (do 50 puta) iznad sastava sedimenata. Identifikovane su prepoznatljive prolazne promene, kao i odgovarajući doprinosi lokalnih (*Têt, Aude*) i udaljenih (Rona) reka i izvedenih aerosola Sahare. Fluksevi većine posmatranih elemenata u gornjih 100 m mogu se pripisati atmosferskim fluksevima. U najdubljim zamkama (300 i 600 m) , međutim, uglavnom dominiraju fluksevi poreklom od rečnih čestica prenetih sa kontinentalnih grebena. Većina obogaćenja mikroelementima su verovatnije povezani antropogenim inputom nego biološkim ciklusom. Sastav izotopa olova utvrđen pomoću ICP-MS omogućava da se proceni udeo dobijenog antropogenog olova iz evropske potrošnje benzina u opsegu između 50 i 100%.

Vodotok Krivaja je najduže prirodno vodno telo (109 km) koje se ukupnom svojom dužinom nalazi na teritoriji AP Vojvodine, u Srbiji. Na osnovu holandske direktive za kvalitet sedimenta *Dalmacija, et al. (2012)* su ustanovili da je sediment Krivaje izuzetno zagađen bakrom i cinkom. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure su ukazali da ovi metali pokazuju umerenu opasnost po akvatičnu sredinu čime je pokazano da jedan kriterijum za procenu kvaliteta sedimenta nije dovoljan. Za remedijaciju ovog sedimenta odabran je tretman solidifikacije/stabilizacije (S/S) lokalnom glinom sa visokim kapacitetom katjonske izmene (70,2 meq/100 g) i velikom specifičnom površinom (630 m^2/g). Ova tehnologija, koja uključuje mešanje vezivnog materijala sa kontaminiranim materijalom, štiti životnu sredinu imobilišući štetne komponente. Radi procene dugoročnog ponašanja S/S smeša, rađeni su testovi izluživanja u skladu sa ANS (*American National Standard*) difuzionim testom u periodu od 90 dana. Dobijeni rezultati ukazali su da glina efikasno vrši imobilizaciju ovih metala. Takođe, rezultati sekvencijalne ekstrakcije S/S smeša ukazali su da su metali u smešama skoro potpuno imobilisani i ne predstavljaju rizik za životnu sredinu.

Određivanje raspodele i hemijske specijacije arsena i teških metala u pet potoka kisele vode, kao i u reci blizu Srebrenice (Bosna i Hercegovina) u koju se ulivaju ovi potoci su izveli *Lenoble, et al. (2013)*. Vode potoka su korišćene vekovima i nastavljaju se koristiti u zdravstvene svrhe. Sastav i osobine svih potoka i rečne vode (posle svih inputa) su slične kiselim vodama iz rudnika. Veoma nizak pH (< 3.3), visoka koncentracija sulfata i ekstremno visoki sadržaji većine merenih, od ukupno 25, elemenata su određeni u svim potocima, pri čemu su maksimalne koncentracije As i Fe iznosile 6,6 i 500 mg/L, respektivno. Pored male količine vode izlivene iz potoka, iste izazivaju smanjenje pH vrednosti vode reke recipijenta (sa 7,3 na 3,4) i značajno povećanje koncentracija različitih elemenata. Faktor obogaćenja za proučavane elemente je bio u opsegu od 1,2 za Sr do 425 za As. U kiselim vodama potoka svi elementi su bili dominantno prisutni u rastvorenim oblicima. Elementi sjedinjeni sa novonastalim hidratisanim Fe(III)-oksidima su preovladavali u čestičnim oblicima samo na dve najuzvodnije lokacije reke pri pH > 7. Modelovanje geohemijske specijacije (PHREEQC i WHAM-VI) je otkrilo da je As najviše prisutan kao As(V), a Fe kao Fe(III). Pretpostavljeno je da je kompleksiranje rastvorenih metala organskom materijom značajno samo za dve lokacije sa neutralnim pH.

Vega i Weng (2013) su proučavali hemijsku specijaciju Zn, Cu, Ni, Cd i Pb u reci Rajni, merenjem koncentracije slobodnih jona i raspodele nanočestica, kao i poređenjem rezultata merenja sa modelovanjem specijacije. Koncentracije slobodnih jona metala su određivane *in situ* korišćenjem Donnan membranske tehnike (*Donnan Membrane Technique*). Udeo slobodnih prema ukupnim (filtriranim) koncentracijama metala su iznosile 52%, 33%, 2,6%, 0,48% i 0,12% za respektivno Zn, Cd, Ni, Pb i Cu, odnosno stepen kompleksiranja metala u reci je najniži za Zn, a najviši za Cu. Čestice metala dimenzija od 1 do 300 nm su analizirane korišćenjem asimetrične protočne frakcionacije protočnih polja (*Asymmetric Flow Field Flow Fractionation* - AsF-FFF), pri čemu je dobijeno veoma nisko sveukupno obnavljanje. Bakar nano dimenzija je uglavnom povezan rastvorenom organskom materijom veličine od 1 do 5 nm, dok su Pb i Zn dominantno povezani česticama gvožđe-hidroksida i gline većih dimenzija od 30 do 100 nm. Izračunate koncentracije slobodnih jona modelovanjem specijacije su u dobroj saglasnosti sa izmerenim vrednostima, izuzev za Pb. Na osnovu modela, hemijske veze DOM su najvažniji kompleksirajući oblik za Cu i Cd, dok su strukture (bi)karbonata i EDTA kompleksa značajnije za Ni i Zn (slika 5/VI). Adsorpcija Pb na DOM je verovatno precenjena modelom, dok je, istovremeno, adsorpcija Pb na Fe hidroksidima podcenjena.



Slika 5/VI *- Raspodela teških metala u reci Rajni u odnosu na različite hemijske oblike, izračunate modelom specijacije (uključujući EDTA). Raspodela je prikazana na ovoj slici kao postotak svakog jedinjenja u odnosu na ukupnu (filtriranu) koncentraciju*

Gvožđe i mangan

Gvožđe se u prirodnim vodama nalazi u četiri oblika Fe(II), Fe(III), organski vezano i u obliku gvožđevitih bakterija. Dvovalentno gvožđe ne daje boju vodi, ali u kontaktu sa vazdušnim kiseonikom brzo oksiduje i transformiše se u trovalentni Fe-hidroksid, odnosno oksid koji je karakteristične crveno-mrke boje. Najčešće je Fe(II) jon vezan u kompleks anjonima huminskih i fulvo kiselina.

Mangan se u prirodnim vodama nalazi kao dvovalentan i prilikom oksidacije do četvorovalentnog Mn-oksida stvara braon-crne taloge i naslage. Najčešće se mangan nalazi u vodama koje sadrže gvožđe. Postoje retki slučajevi da je mangan u povećanoj koncentraciji bez prisustva gvožđa u istom izvorištu.

Pored toga što prisustvo gvožđa i mangana u vodi ne izaziva zdravstvene probleme, niske koncentracije ovih elemenata su esencijalne za ljudsko zdravlje. Međutim, visoke koncentracije gvožđa daju vodi neprijatan metalni ukus, iako je ista i dalje bezbedna za piće. Ako se gvožđe kombinuje sa čajem, kafom ili alkoholnim pićima, nastaje oštar neprijatan ukus, ukus poput mastila. Povrće skuvano u gvožđevitoj vodi potamni i poprima ružan izgled.

Bezopasne gvožđevite bakterije se mogu pronaći u zemljištu, podzemnoj vodi i, u manjem broju slučajeva, u površinskim vodama. Iako su bezopasne za zdravlje, ove bakterije mogu dati vodi karakterističnu boju i ukus, izazvati žute naslage na vešu ili zapušiti vodovodne cevi. Gvožđevite bakterije se manifestuju obično kao braon, crvene ili bele lepljive, ljigave, sluzave supstance suspendovane u vodi. Bakterijske kolonije se razvijaju i razmnožavaju na metalnim delovima vodovodnog sistema i veoma se lako uočavaju. Ove bakterije mogu poslužiti za rast drugih bakterija, pa može doći i do masovnog bakteriološkog zagađenja u čitavoj vodovodnoj mreži.

Vode koje sadrže gvožđe i mangan nisu preporučljive za tehnološke procese u tekstilnoj industriji (zbog problema prilikom pranja, bojenja i beljenja), u industriji kvasca, u kožarskoj i papirnoj industriji, takođe, u prehrambenoj industriji ako je prisustvo grvožđa i mangana iznad gornjih dozvoljenih granica, niti u vodi za piće. Osim toga, gvožđe i mangan mogu u vodovodnoj mreži izazvati razmnožavanje mikroorganizama tipa *Crenothrix*, *Leptotrix*, *Siderocapsa*, *Thiobacillus*, *Ferrobacillus* i drugih koji su sposobni da energiju za život dobijaju oksidacijom gvožđa, odnosno mangana. Nabrojani mikroorganizmi oksiduju inkorporirane jone Fe(II), odnosno mangana u viševalentne oksihidrate, pri čemu pribavljaju energiju potrebnu za život i rast:

$$2Fe^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2O + ½\ O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 2CO_2\ (790\ J)$$
$$Mn^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O + ½\ O_2 \rightarrow Mn = (OH)_2 + CO_2\ (226\ J)$$

Oslobođenu energiju ovi organizmi mogu iskoristiti za izgradnju svoje biomase od neorganskog rastvorenog ugljenika iz vode (CO_2), sužavajući na taj način profile cevovoda. Zbog toga je uklanjanje gvožđa (deferizacija) i mangana (demanganizacija)

iz vode vrlo važan postupak u tehnologiji vode, jer su gvožđe i mangan nepoželjni skoro kod svih tehnoloških procesa.

Formiranje koloida Fe(III)-oksihidrata oksidacijom Fe(II) i njegovih potonjih agregacija u veće čestice su proučavali *Gunnars, et al. (2002)* u laboratorijskim eksperimentima sa prirodnom vodom iz slatkovodnog jezera, kao i zaslanjenom vodom sa morske obale. Fosfati su inkorporirani u čvrstu fazu za vreme odvijanja hidrolize gvožđa. Nastale istaložene amorfne Fe(III)-oksihidroksidne faze su bile različitog sastava, u zavisnosti prvenstveno od početnog molarnog odnosa rastvorenog gvožđa i fosfora. Salinitet ili koncentracija kalcijumovih jona su imali veoma mali uticaj na sastav taloga. Donji limitirajući odnos Fe/P, određen za čvrstu fazu, nagoveštava formiranje osnovnog Fe(III) fosfatnog jedinjenja čiji je stehiometrijski odnos Fe/P od oko 3. Stehiometrijski odnos Fe/P od približno 2, ekstremno ograničava kapacitet taloženja Fe(III) fiksiranjem rastvorenih fosfata u oksičnim ili anoksičnim granicama u prirodnim vodama. Za razliku od fosfora, usvajanje kalcijuma je očigledno kontrolisano sorpcionim procesima na površini formiranih čestica bogatih gvožđem. Učešće kalcijuma je efikasnije u svežim vodama nego u zaslanjenim, što sugeriše da salinitet suzbija usvajanje kalcijuma putem novoformiranih Fe(III)-oksihidroksida u prirodnim vodama. Štaviše, salinitet povećava brzinu stvaranja agregata nastalih koloida. Suspenzije su bile stabilizovane u prisustvu organske materije, mada je taj efekat manje izrazit u morskoj vodi nego u slatkoj vodi. Tako je u morskim vodama, saliniteta od 6 do 33%, uklanjanje čestica bilo brzo (poluvreme uklanjanja < 200 h), budući da su koloidne suspenzije nastale u slatkoj vodi bile stabilne (poluvreme uklanjanja < 900 h). Sveukupno, oksidacija Fe(II) i uklanjanje čestica Fe(III)-oksihidroksida su bili mnogo brži u morskoj nego u svežoj vodi. Ovi brži rezultati ukazuju na zaključak da je gvožđe pogodno da postane limitirajući element za hemijsko uklanjanje zagađivača i biološku produkciju.

Podzemne vode se u Škotskoj sve više koriste kao javni i privatni izvori snabdevanja pijaćom vodom, ali postoji sve više dokaza da su koncentracije mangana u mnogim podzemnim vodama nadmašile nacionalni limit za pijaću vodu od 0,05 mg/L. *Homoncik, et al. (2010)* su ispitivali opseg i značaj visokih koncentracija mangana u mnogim podzemnim vodama u Škotskoj, kao i faktore koji utiču na koncentracije Mn. Skup podataka sadrži 475 uzoraka podzemne vode koji su prikupljeni upotrebom novih podataka iz baze podataka *Baseline Scotland*[142], dopunjene dodatnim visoko kvalitetnim dostupnim podacima. Koncentracije mangana su detektovane do vrednosti od 1,9 mg/L, srednje koncentracije Mn su bile 0,013 mg/L uz 25% od 0,0014 mg/L i 75% koncentracija od 0,072 mg/L. Škotski limit za pijaću vodu je premašen kod 30%, a smernica WHO (0,4 mg/L) kod 9% uzoraka. Koncentracije su bile najveće u sedimentnim akviferima iz ere karbona[143] u centralnom delu Škotske i iz doba

[142] ***Baseline Scotland*** je zajednički projekat između BGS-a (*British Geological Survey*) i SEPA–e (*Scotland Environmental Protection Agency)* koji pribavlja nove podatke o hemiji podzemnih voda u Škotskoj. Ti novi podaci su neophodni za održivo upravljanje škotskim vodenim resursima u skladu sa škotskim, britanskim i evropskim zakonodavstvom.

[143] **Karbon** je geološki period i sistem koji je trajao od kraja devona, pre oko 359,2 $\pm$ 2,5 miliona godina do početka perma, pre oko 299 $\pm$ 0,8 miliona godina.

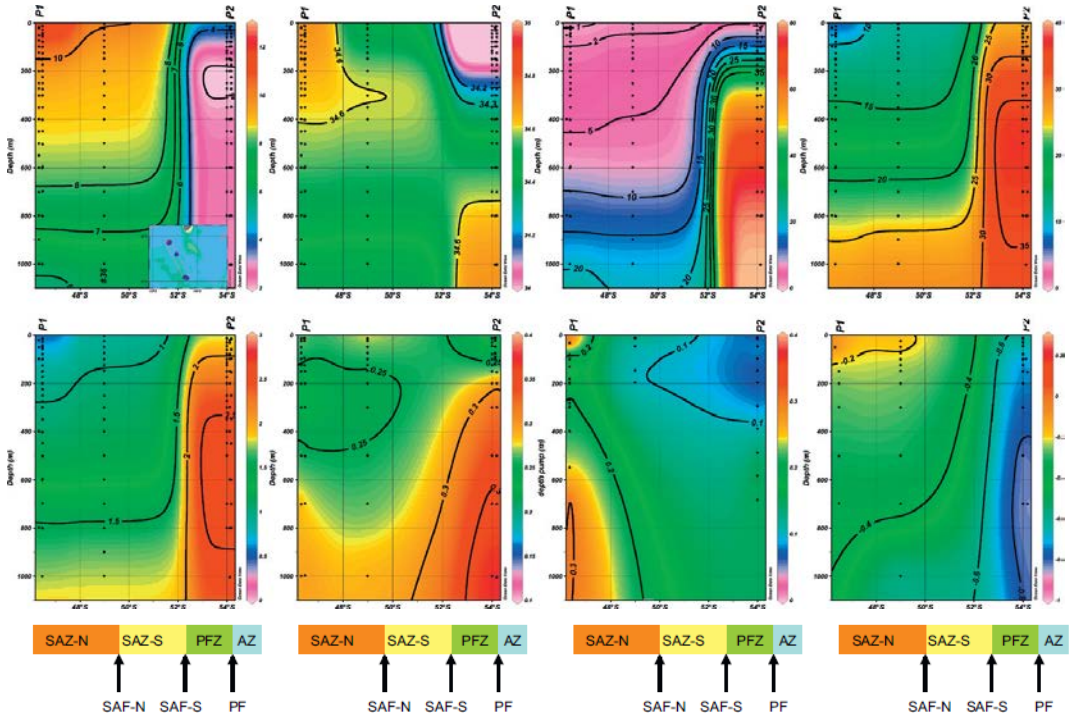
devona[144] u *Moryshire*u, kao i plitkim izdanima. Dalje analize, korišćenjem 137 uzoraka iz *devonskog* akvifera ukazuju na snažan redoks i pH uticaj (pH, Eh i rastvoreni kiseonik čine 58% varijanse u koncentracijama Mn). Pored toga, uočen je nezavisan odnos između Fe i Mn, što ukazuje da interakcije Fe u podzemnim vodama mogu uticati na rastvorljivost Mn. Dati redoks status i pH škotskih podzemnih voda najverovatnije objašnjava sorpciju Mn na Fe oksidima, koji su oslobođeni u rastvor kada je Fe redukovano.

Lannuzel, et al. (2011) su proučavali profile gvožđa u gornjih 1000 m, sa devet kratkotkrajnih presečnih lokacija i tri dugoročne procesne stanice koje se nalaze u australijskom sektoru Južnog okeana (*South Ocean* - SO), tokom ekspedicije SAZ-Sense[145] u toku južnog leta (januar-februar) 2007. godine. Posmatrani su jaki vertikalni i horizontalni gradijenti u koncentracijama Fe između 18 uzorkovanih profila (odnosno 0,09 – 0,63 nmol/L rastvorenog Fe (D_{Fe})). Prosečne koncentracije D_{Fe} u površinskim vodama u severnoj subantarktičkoj zoni (*north subarctic zone* - SAZ-N) zapad (stanica P1) su bile 0,27 ± 0,04 nmol/L. Koncentracije su bile niže u SAZ-N istočnog regiona (stanica P3 i okolina) gde su prosečne vrednosti D_{Fe} u mešovitom sloju bile 0,48 ± 0,10 nmol/L. Polarni front (PF) stanice P2 pokazao je najniže prosečne vrednosti površinskog Fe (0,22 ± 0,02 nmol/L). Koncentracije Fe u dubljoj vodi, do 1000 m, su bile homogene (0,25 – 0,37 nmol/L D_{Fe}), što je u skladu sa objavljenim vrednostima koje se odnose na bilo koja ispitivanja udaljenih voda okeana, ali su niže od onih u severnom Atlantiku i basenu severnog Pacifika. Jako razmimoilaženje je uočeno između D_{Fe} i ciklusa nutrijenata na svim stanicama. Nivoi čestica Fe su generalno niski za sve SAZ stanice (< 0,08 – 1,38 nmol/L) sa povišenim vrednostima dobijenim na stanicama blizu ostrva Tasmanija i u istočnom regionu SAZ-N. Smatra se da intruzije subtropskih voda, obogaćenih gvožđem iz sedimenata ili prašine dalje na severu, posreduju ulasku Fe u subtropske oblasti i SAZ-N, dok bi input odozdo trebao biti glavni izvor Fe u regionu PF. Primenenjen je marker FE* (Fe* = $[D_{Fe}]-R_{Fe:P}\times[PO_4^{3-}]$, gde je $R_{Fe:P}$ stepen usvajanja algi) da bi se procenio stepen do kojeg je vodena masa ograničena gvožđem. U ovoj studiji Fe* ima tendenciju da bude negativno i da se smanjuje povećanjem dubine i geografske širine. Pozitivne vrednosti Fe* ukazuju na višak Fe, što je primećeno u površinskim vodama prikupljenim u SAZ-N istok i blizu kontinentalnih izvora, gde je primarna proizvodnja veća i krajnje ograničena nedostatkom makro nutrijenata, a ne Fe. U studiji je postavljena hipoteza da lateralni input Fe može biti primenjen na istraživačku stanicu #36, kao što je ukazano povećanim salinitetom i relat ivno niskim koncentracijama nitrata i fosfata na dubini od 75 m. Profili čestica Fe na stanici #36 su bili niski i stabilni u uzorkovanih gornjih 200 m. Vrednosti Fe u tragovima su bile negativne sa tendencijom opadanja na većim

[144] **Devon** je geološki period i sistem ere paleozoika koji je trajao od kraja perioda silura, pre oko 416,2 ± 2,8 miliona godina do početka karbona, pre oko 359,2 ± 2,5 miliona godina.

[145] *Za vreme **SAZ-Sense*** ekspedicije sprovedene u australijskom sektoru okeana *South Ocean* određeno je više procesnih stanica na bazi njihove hidrodinamike i fizičko-hemijskih karakteristika da bi se približila uloga snabdevanja gvožđem u funkcionisanju ekosistema. Ispitivane lokacije su bile locirane u subantarktičkoj zoni jugozapadno i jugoistočno od ostrva Tasmania, kao i u polarnoj zoni dalekog juga.

geografskim širinama i dubinama (slika 6/VI). Mikroorganizmi koji se nalaze na zapadnoj SAZ-N i PF sa druge strane iskazuju negativno Fe*, što ukazuje na snažno



Slika 6/VI *-Sekcije rastvorenog gvožđa (D_{Fe}<0,2 µm), čestica Fe (P_{Fe},1 - 54 µm) i Fe* ((=[DFe]– 0,47 × [PO_4]) u nmol/l, temperature (^oC), saliniteta, silicijumove kiseline, nitrata, nitrita i fosfata (svi u µmol/l) u odnosu na dubinu morske vode (m) i geografsku širinu jugozapadnog transekta*

ograničenje koje potiče od niske koncentracije silicijumove kiseline i snabdevanja gvožđem, kao i svetlosti u slučaju PF.

Rastvaranje prašine oduvane vetrom je glavni izvor gvožđa, mangana i drugih hranljivih materija u okeanu. Kinetičke i termodinamičke vrednosti za ova oslobađanja metala iz prašine su potrebna za kompjutersko modelovanje koje ugrađuje prašinu kao deo okeanaskih sistema. *Mendez, et al. (2010)* su istraživali termodinamičke i kinetičke parametre uključene u rastvaranje metala iz prašine u morskoj vodi. Dodavana je prašina iz Sahare i zapadnog dela SAD sa pet različitih koncentracija (0,01 – 5,0 mg/L) da bi se reprezentovale koncentracije pronađene u morskoj vodi nakon nepogoda izazvanih prašinom na Tihom okeanu. Analiziranje uzoraka iz reakcionih sudova urađeno je za 1, 2, 4, 7, 14 i 25 dana u cilju kinetičkih istraživanja.
Rezultati su pokazali različite očigledne termodinamičke konstante za mangan i gvožđe. Konačne koncentracije Mn su proporcionalne koncentracijama dodate prašine. Koncentracije Fe dostižu maksimum sa manje od 2 nmol/L, nezavisno od količine i tipa dodate prašine. Kinetike rastvaranja Fe su brže od rezolucije uzorkovanja. Konstanta brzine prvog reda za rastvaranje Mn i prašine zapadnih SAD i

Sahare su iznosile 0,94 ± 0,04 nmol Mn/d mg prašine i 0,22 ± 0,01 nmol Mn/d mg prašine, respektivno. Zaključeno je da su koncentracije Mn ograničene postojećim Mn na površini prašine, dok su koncentracije Fe ograničene koncentracijama liganada u morskoj vodi, što je konačno određeno karakteristikama biološke zajednice.

Middag, et al. (2011) su proučavali prvi sveobuhvatni skup podataka na bazi 492 uzorka o rastvorenom manganu u SO koji pokazuje ekstremno niske vrednosti od 0,04 do 0,64 nmol/L u površinskim vodama i podpovršinski minimum sa prosečnim koncentracijama od 0,31 nmol/L (n = 20; S.D. = 0,08 nmol/L). Nizak sadržaj Mn u površinskim vodama u dobroj je korelaciji sa sadržajem nutrijenata fosfata i nitrata, i umereno dobroj sa $Si(OH)_4$ i fluorescencijom. Osim toga, povišene koncentracije Mn u površinskom sloju poklapaju se sa povišenim koncentracijama Fe, svetlosnom transmisijom i smanjenim eksportom (deficitom $^{234}Th/^{238}U$), kao i fluoroscencijom. Izgleda da je mangan faktor od značaja u delimičnom objašnjavanju uslova HNLC[146] u SO, u saradnji sa značajnim uticajem od strane kombinacije ograničenja sadržaja gvožđa i svetlosti. Nije primećen nijedan input mangana od priobalja kontinenata. Ova pojava potiče od ispupčenog kontinentalnog leda koji prekriva greben i gasi uobičajnu biološku proizvodnju, mikrobiološku razgradnju i geohemijski sedimentni ciklus. Niske koncentracije Mn u dubini okeanskog basena (0,07 - 0,23 nmol/L) su bile prilično ujednačene, ali primećena su neka povećanja. Najviše dubinske koncentracije Mn su određene u regionu *Bouvet Triple Junction*[147] i poklapaju se sa visokim koncentracijama Fe, za koje se smatra da potiču od hidrotermalnog inputa. Duboki baseni sa obe strane grebena su pogođeni ovim inputom. U dubini basena Vedel input od dna Vedelovog mora [148] čini izvor blagog povećanja koncentracija Mn u ovom vodenom sloju.

Klunder, et al. (2011) su izradili sveobuhvatni skup podataka o rastvorenom gvožđu koji se sastoje od 482 vrednosti na 22 kompletna vertikalna profila duž preseka na *1°* nultog meridijana. Dodatno je predstavljena kraća površinska oblast visoke rezolucije (*~ 00°09'*) najjužnijeg dela preseka (*66°00' – 69°35'S*). U okviru gornjeg površinskog mešovitog sloja, koncentracije rastvorenog Fe se menjaju između 0,1 i 0,3 nmol/L. Obrnuti trend u odnosu na fluorescenciju ukazuje na značajno uklanjanje gvožđa cvetanjem planktona. Vertikalno mešanje i kretanje vode na gore (*upwelling)* su najznačajniji mehanizmi snabdevanja gvožđem iz dubokih voda u viši površinski

[146] **HNLC** znači *"high-Nutrient, low-Chlorophyll*", odnosno visoki nutrijenti, nizak hlorofil. Termin koji se koristi u ekologiji mora da opiše područja u okeanu gde je brojnost fitoplanktona mala i prilično konstantna uprkos velikim koncentracijama makronutrijenata (nitrati, fosfati, silicijumova kiselina). Uopšteno, neke esencijalne neorganske supstance, kao nitrati, mogu biti prisutne u okeanskoj vodi u koncentracijama dovoljno niskim da limitiraju rast biljaka, ali u HNLC oblastima nivo nitrata nije značajno iscrpljen.

[147] ***Bouvet Triple Junction*** je tačka gde se sreću tri tektonske ploče locirane na dnu mora u južnom Atlanskom okeanu. Dobila je naziv po ostrvu Bouvet koje se nalazi 275 km istočno. Tri ploče koje se susreću na tom mestu su južnoamerička, afrička i antarktička.

[148] **Vedelovo m*ore*** je deo Južnog okeana koje sadrži morsku struju *Weddell*. Ovo more je ograničeno kopnom obala *Coats Landa* sa istočne strane i antarktičkim poluostrvom.

mešoviti sloj. Na nižim geografskim širinama (*42°S*) postoji poseban maksimum 0,6 - 0,7 nmol/L na dubini 2.000 - 3.000 m zbog priliva dubokih voda severnog Atlantika. U jednom regionu (*55°S*) povišeno rastvoreno Fe u površinskom mešovitom sloju pripisuje se skorijem nanošenju eolitne prašine iz Južne Amerike. U blizini kopna Antarktika postoji indikacija obogaćivanja površinskih voda gvožđem poreklom od ledenih santi. U dubokim vodama postoji jaka indikacija postojanja hidrotermalnog toka povećane gustine povišenog sadržaja rastvorenog Fe i Mn preko grebena u regionu *Bouvet* (*52 - 56°S*). U basenu *Weddell Gyre* sadržaj rastvorenog Fe u dubokim vodama iznosi 0,47 ± 0,16 nmol/L u istočnom protoku na ∼ *56 – 62°S*, a nižih je vrednosti i iznosi 0,34 ± 0,14 nmol/L u zapadnom protoku na višim geografskim širinama od ∼ *62 – 69°S*. Na ivici kontinentalnog leda na prvom meridijanu, kontinentalna margina antarktičkog kontinenta čini najmanji izvor rastvorenog Fe nego bilo koje drugo mesto na svetu. Ovo je verovatno zbog jedinstvenog prekrivača od proširenog kontinentalnog leda koji u velikoj meri sprečava biogeohemijski ciklus.

Radic, et al. (2011) su izradili studiju koja predstavlja izotopski sastav i koncentracije rastvorenog Fe i čestica gvožđa iz dva profila morske vode zapadnog i centralnog ekvatorijalnog Tihog okeana, uzorkovanih tokom krstarenja EUCFe[149]. Većina vrednosti δ^{56}Fe su bile pozitivne u odnosu na IRMM-14[150], od + 0,01 do + 0,58‰ u rastvorenoj frakciji i od − 0,02 do + 0,46‰ u frakciji čestica. Srednja merna nesigurnost od ± 0,08‰ (2SD) je omogućavala posmatranja značajnih promena. Većina izotopskih promena se javlja u vertikalnom, a ne u horizontalnom pravcu, što znači da je svaki izotopski sastav sačuvan na velikoj razdaljini u vodenoj masi. Vode termokline[151] u oblasti Papua Nova Gvineja(PNG), velikim delom pod uticajem sedimentnih inputa, pokazuju srednje vrednosti $\delta^{56}D_{Fe}$ od + 0,37‰ (± 0,15‰, 2SD). Ovaj izotopski sastav ukazuje na to da je proces koji oslobađa rastvoreno gvožđe u morsku vodu u ovoj oblasti nereduktivno rastvaranje sedimenata (pražnjenje lokalnih reka i verovatno resuspendovanje snažnim graničnim strujama), pre nego disimilatorna redukcija gvožđa (*Dissimilatory iron reduction*) izazvana različitostima u sedimentu što je okarakterisano negativnim $\delta^{56}D_{Fe}$. Izgleda da su pozitivne $\delta^{56}D_{Fe}$ vrednosti rezultat srednjih izotopskih frakcionacija $\Delta^{56}FeD_{Fe\text{-}PFe}$ = + 0,20‰ (± 0,11‰, 2SD) proizvedenih nereduktivnim raspadom. Na tački geografskog položaja od *0°N*, *180°E*, izotopski sastav Fe ekvatorijalnih podpovršinskih vodenih struja je unutar opsega neizvesnosti identičan onim u PNG stanicama. Ova činjenica ukazuje na to da rastvoreno Fe hrani EUC, na osnovu čega sledi da je oblast visokog sadržaja nutrijenata i niskog hlorofila istočnog Pacifika porekla sa PNG, verovatno definisana

[149] Cilj istraživačkog krstarenja **EUCFe** je bilo određivanje raspodela gvožđa, mangana i aluminijuma u zonskim sekcijama uzduž ekvatorijalnog Pacifika od 140°W do 145°E i uzduž obale ostrvske države Papua Nova Gvineja.

[150] **IRMM-14** je referentni standard za izotope gvožđa. On je komercijalno dostupan i certifikovan od strane Instituta za referentne materijale i merenja u sastavu Istraživačkog centra Evropske komisije.

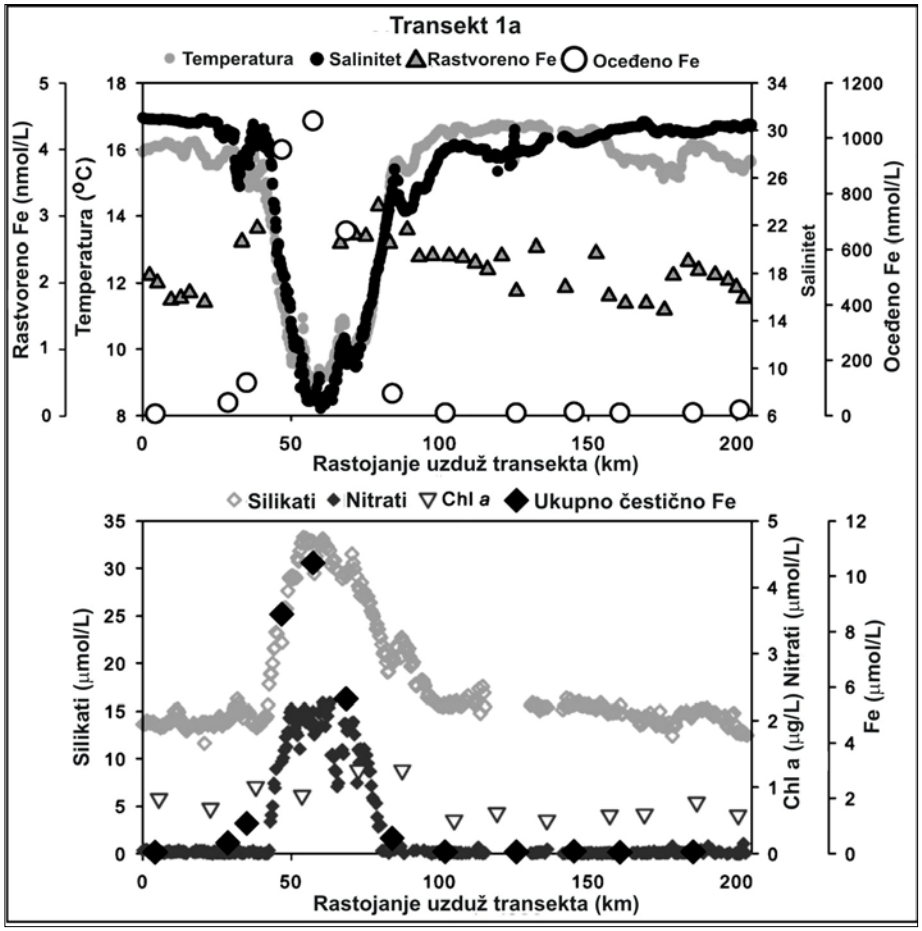
[151] **Termoklina** predstavlja dubinu pri kojoj je najveća brzina opadanja temperature srazmerna povećanju dubine mora.

oslobađanjem nereduktivnih rastvaranja terigenih sedimenata[152]. Značajno uklanjanje gvožđa je posmatrano u termoklini i intermedijernim vodama između PNG i stanica otvorenog okeana. Uočena je mala odgovarajuća izotopska frakcionacija, sa vrednostima $\Delta^{56}Fe_{uklonjeno\text{-}SW\ Fe}$ od − 0,30 ± 0,31‰ do − 0,18 ± 0,12‰ (2SD) za uklanjanje D_{Fe} i −0,10 ± 0,04‰ do −0,05 ± 0,31‰ (2SD) za uklanjanje čestica gvožđa (P_{Fe}). Pri maksimumu hlorofila na stanicama otvorenog mora, izotopska frakcionacija povezana biološkim unosom je procenjena na $\Delta^{56}Fe_{phyto\text{-}DFe}$ = − 0,25 ± 0,10‰ do - 0,13 ± 0,11‰ (2SD). Iako su ove frakcionacije zasnovane na lokalizovanom skupu podataka i moraju se i dalje ograničavati, izgleda da su male i da ograničavaju transformaciju sadržaja izvora gvožđa u okeanu.

Priobalne vode u severnom zalivu Aljaske (*Gulf of Alaska* - GoA) smatraju se bogate gvožđem i siromašne nitratima, za razliku od gvožđem siromašnih, visoko nitratnih, HNCL voda centralnog GoA. Stepen mešanja između ova dva režima, poboljšan vrtložnim strujama srednjeg intenziteta, važan je za visoku produktivnost posmatranu u regionu. Kao deo studije o oslobađanju gvožđa u centralni GoA pomoću vrtložnih morskih struja, *Lippiatt, et al. (2010)* su izveli obimna istraživanja koja su bila fokusirana na karakterizaciju priobalnih minerala sa najviše primesa. U površinskim priobalnim obalnim vodama Aljaske između poluostrva Jakutat i *Kenai*, koncentracije rastvorenog gvožđa su određene u rasponu od 0,5 do 4,1 nmol/L sa prosekom od ∼ 2 nmol/L. Nasuprot tome, koncentracije izluženih čestica gvožđa su bile mnogo veće i promenljivije, u rasponu od preko 1 µmol/L u matici reke *Alsek* do manje od 5 nmol/L u zatonu *Cook*. Proučavan je međugrebenski transport, kao i površinsko i podpovršinsko rastvaranje gvožđa i proceđenih čestica gvožđa. Kroz proučavano područje, vrednosti izlučenih čestica gvožđa su bile najmanje za red veličine veće od vrednosti za rastvoreno Fe, što ukazuje da je sposobnost sistema da rastvori ovu veliku koncentraciju proceđenih čestica gvožđa nadvladana masivnim unosom čestica gvožđa poreklom iz glečera. Ipak, suspendovane izlužene čestice gvožđa ostaju dostupne za razmenu prema rastvorenoj fazi i zadržavaju relativno konstantan (∼2 nmol/L) izvor rastvorenog gvožđa u priobalnom delu GoA. Ispitivani transekt 1. je počinjao blizu *Cape Fairweathera* jugoistočno od Jakutata, presecajući maticu reke *Alsek* i protezao se do severo-zapada prolazeći pored zaliva Jakutat i zaliva *Icy Bay*. Za vreme ekspedicije T1a početne površinske temperature i saliniteti su iznosili 16 - 17 °C i 30 – 31, respektivno (slika 7/VI). Temperatura i salinitet su opali na 9 °C i ∼ 7 unutar matice reke *Alsek* (*59,10°N, 138,85°W*). To su bili najniži saliniteti uočeni na obalnim transektima za vreme čitavog ispitivanja.

[152] **Terigeni sedimenti** su poznati u okeanografiji kao oni koji su nastali erozijom stena na kopnu. Ovi sedimenti sadrže pesak, blato i mulj koji je u more dospeo nanosom reka.

Koncentracije nitrata su porasle sa blizu nule do oko 2 µmol/L unutar vode niskog saliniteta. Izluženo i ukupno čestično Fe je poraslo dva reda veličine do oko 1.000 nmol/L i 10 µmol/L u vodi niskog saliniteta (slika 7/VI). Rastvoreno gvožđe je ipak ostalo relativno više uniformno, u opsegu od oko 0,5 do 3 nmol/L tokom krstarenja T1a (slika 7/VI).



Slika 7/VI *- Transekt 1a: Gornji panel: temperatura, salinitet, rastvoreno Fe, i izlužujuće čestično Fe. Donji panel: nitrati, silikati, hlorofil a, i ukupno čestično Fe*

Ussher, et al. (2010) su tokom istraživačkog krstarenja u oktobru 2002. godine odredili raspodelu veličina rastvorenih čestica gvožđa (P_{Fe} < 0,2 µm) u gornjem vodenom stubu (0 - 150 m) basena *Canary* (*25–32°N* i *18–24°W*). Gradijent koncentracije dFe nastao iz smanjenja rastvorenog gvožđa (D_{Fe} < 0,02µm) i koloidnog gvožđa (C_{Fe} 0,02–0,2 µm) pokazao je da je zastupljen od obale severnozapadne Afrike u oligotrofnom cirkularnom kretanju, menjajući se od ~ 1 nmol/L u obalnom regionu do 0,15 nmol/L u većini voda pučine. Za vreme istraživanja, glavni dotok rastvorenog gvožđa u ovaj region je utvrđen kao advekcija priobalnih voda i voda iz dubine mora, češće nego taloženje prašine iz Sahare. Frakcije D_{Fe} i C_{Fe} su imale srednje koncentracije (± jedna standardna devijacija) od 0,25 ± 0,11 i 0,21 ± 0,16 nmol/L, respektivno (n = 58).

Koloidno gvožđe formiralo je veoma promenjivu frakciju D_{Fe} u regionu (oko 0 - 80%, prosek 42%), ali je bilo manje promenjivo u niskom sadržaju gvožđa srednje oligotrofnih voda (0,18 ± 0,06 nmol/L, *31,7°N*, *22,0°W*, 0 – 1.300 m dubine). Visoka promenjivost pronađena u najproduktivnijim stanicama blizu grebena vođena je biološkim procesima i mešanjem različitih vodenih masa. Nasuprot tome, manje promene između D_{Fe} i C_{Fe} u udaljenim mestima na otvorenom moru ukazuju da su vertikalna kolebanja u vodenom stubu kontrolisana hemijskim razdvajanjem čestica i vertikalnim fluksom čestica sa dokazom prioritetnih bioloških usvajanja i/ili otklanjanja D_{Fe} u većini udaljenih površinskih voda.

Prekomerni unos mangana može oštetiti nervni sistem ljudskog tela. U avgustu 2009. godine sadržaj mangana u izvoru vode za piće u gradu *Yancheng*[153] prešao je nacionalni standard za izvore pijaće vode, što utiče na svakodnevni život lokalnog stanovništva. Cilj istraživanja koje su izvršili *Wang, et al. (2010)* je bio da se istraže faktori koji dovode do povećanja sadržaja mangana u rečnoj vodi. Prema postojećim podacima, sadržaj mangana površinskih voda u gradu *Yancheng* već je dostigao nacionalni standard u septembru 2009. godine, dok je sadržaj mangana u sedimentima reka bio veoma visok, naročito u rekama *Mangshe* i *Tongyu*. Sadržaj rastvorljivog mangana iz sedimenata reke *Mangshe* je bio visok i iznosio 270 mg/kg, što ukazuje da je glavni uzrok zagađenja oslobađanje mangana iz sedimenta. Takođe, utvrđen je sadržaj mangana u zemljištu blizu reke, a rezultati pokazuju da su otpadne vode i otpadna šljaka, ispušteni iz fabrike nerđajućeg čelika, bili glavni izvori zagađenja manganom. Osim toga, istraženi su faktori životne sredine koji utiču na oslobađanje mangana iz sedimenta.

Elektrohemijski izvedena specijacija gvožđa iz četiri vertikalna profila do 1.000 m dubine dobijena je tokom krstarenja SAZ-Sense do otvorenog mora juga Australije u leto (januar/februar) 2007. godine. Dvostruki cilj ovog istraživanja, koje su izveli *Ibisanmi, et al. (2011)*, bio je da se osmisli nova operaciona definicija i predstavi kompleksirajući kapacitet ili ukupna koncentracija liganada koji kompleksiraju gvožđe i naknadno izvedu vertikalni tokovi za svaku klasu liganda. Takođe, cilj istraživanja je bio da se uporede vertikalni trendovi za svaku klasu liganda sa vertikalnom distribucijom u okeanskim uslovima u smislu kontrole stvaranja liganda, kao što su siderofore (*siderophores*[154]) nastale od bakterija i remineralizacije čestica. Na bazi simulirane titracije liganada operativno je definisan ΣL kao ukupna klasa liganada, koji predstavlja sve ligande gvožđe-kompleksa detektovane pod odabranim analitičkim uslovima. Konstanta stabilnosti ΣL je maseni prosek za ove ligande. Podaci titracije liganada ukazuju na prisustvo viška gvožđe-kompleks liganada u vodenom stubu sa

[153] ***Yancheng*** je grad koji se nalazi u severoistočnoj provinciji Jiangsu, u Kini. Grad naseljava oko osam miliona stanovnika.

[154] **Siderofore** su molekuli male molarne mase koje imaju sposobnost stvaranja heltnih kompleksa vezivanjem gvožđa. Proizvode ih mnogi mikroorganizmi, uključujući bakterije, kvasac i gljive koji na taj način dobijaju gvožđe iz prirodne sredine.



***Slika 8/VI** - Pejzaž teritorije Južna Džordžija*
Izvor: http://www.nasa.gov/multimedia/imagegallery/image_feature_569.html

prosečnom koncentracijom od [ΣL] = 0,75 ± 0,20 nmol/L (n = 47), i prosečnom konstantom stabilnosti od $\log K_{FeSL,Fe}^{3+}$ = 21,50 ± 0,24 (n = 47). Bazirano na opsegu posmatranih konstanti stabilnosti definisane su jasno različite klase ekstremno jakih liganada (L1) sa konstantom stabilnosti $\log K_{FeSL,Fe}^{3+} \geq 22$, dok je ΣL bio u opsegu od 21,00 do 21,95 za $\log K_{FeSL,Fe}^{3+}$. L1 je imao prosečne koncentracije i konstantu stabilnosti 0,42 ± 0,10 nmol/L (n = 14) i 22,97 ± 0,48 (n = 14). L1 je pronađen u tri od četiri dubinska profila i bio je ograničen u plićem delu okeana (< 200 m dubine), dok je ΣL detektovan na svim dubinama uzorkovanja do 1.000 m. Heterotrofno bakterijsko obilje, koje predstavlja zamenu za siderofornu produkciju, uvek je bilo najveće u površinskom izmešanom sloju kod četiri stanice na dubinama od 50 - 72 m, posle čega se oštro smanjivalo, dok je silazni fluks POC (zamena za remineralizaciju) bio najveći ispod površinskog mešovitog sloja, a zatim se smanjivao eksponencijalno. U radu je ukazano da siderofore kontrolišu proizvodnju L1 dok se ostatak ΣL može objasniti raspadanjem čestica kako su pokazali *Hunter and Boyd (2007)*. Logično je očekivati neke vertikalne podele L1 prisutnih na manje od 70 m dubine i ΣL prisutnih preko vodenog stuba. Međutim, profili u svim stanicama u subtropskim, subantarktičkim i polarnim vodama izloženi su koncentracijama L1 do 200 m dubine, odnosno obuhvataju oba regiona navodne proizvodnje L1 i ΣL. Ostaju problemi sa razdvajanjem različitih klasa liganada, tako da iz [L1] ≤ [Fe], dublje u vodenoj koloni, koncentracije L1 ne mogu biti definisane, a samim tim i poreklo L1 i ΣL ne može biti jasno određeno. Južni okean je najveći HNCL region u svetu. Međutim, na satelitskim snimcima je uočeno nekoliko oblasti povezanih lancima ostrva i plitkih topografskih svojstava koje pokazuju veliku biomasu fitoplanktona. *Nielsdóttir, et al. (2012)* su prikazali prvu studiju sezonalnih promena biomase planktona i raspoloživost gvožđa u moru tokom južnog proleća i leta. Na bazi sadržaja rastvorenog gvožđa i *Chl a*, proučavano područje je podeljeno na tri regiona, i to: severno i južno od teritorije Južna Džordžija (*South Georgia*[155]*,* slika 8/VI) i u blizini Južnog orknijskog arhipelaga (*South Orkney*[156]). More *Scottish Sea*, južno od Južne Džordžije sadrži niske koncentracije D_{Fe} koje su manje od 0,01 - 0,05 nmol/L u površinskim vodama za vreme obe ispitivane sezone. I pored toga koncentracije nitrata su bile značajno niže u toku proleća u poređenju sa letom (razlika ~ 8 µmol/L). Letnje koncentracije *Chl a* su bile ~ 1,4 mg/m^3, a *in situ* populacija fitoplanktona pokazuje prisustvo stresa od gvožđa, što ukazuje na razvoj

[155] **Južna Džordžija** je britanska prekomorska teritorija u južnom Atlantskom okeanu. Ova ostrva predstavljaju udaljenu i negostoljubivu oblast, koja se sastoji od ostrva *South Georgia* i lanca manjih ostrva, poznatih kao *South Sandwich Islands*. Ukupna površina zemljišta ove teritorije je 3,903 km^2.

[156] Južna orknijska ostrva ***(South Orkney Islands)*** su grupa ostrva u SO, koja se nalaze oko 600 km severoistočno od vrha antarktičkog poluostrva. Zauzimaju ukupnu površinu od 620 km^2.

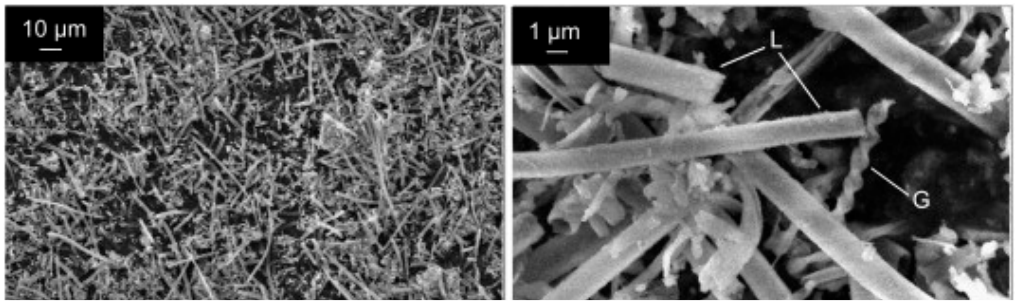
sezonalnih ograničenja sadržaja gvožđa. Koncentracije D_{Fe} u površinskoj vodi prepunoj fitoplanktona severno od Južne Džordžije su povišene i neznatno manje u prolećnom periodu (0,20 nmol/L) nego u letnjem periodu (0,31 nmol/L). Koncentracije nitrata su bile 16 µmol/L niže u leto u poređenju sa prolećem, za vreme dok su stabilne zalihe *Chl a* ostale velike. Povećan sadržaj D_{Fe} (~ 0,25 nmol/L) i koncentracije *Chl a* su bile takođe posmatrane u blizini Južnih orknijskih ostrva. Eksperimenti uz dodavanje gvožđa pokazali su da je *in situ* fitoplankton bio zasićen gvožđem tokom proleća i leta severno od Južne Džordžije, i u leto u blizini Južnih orknijskih ostrva. Zaključeno je da je povećanje sadržaja gvožđa u područjima visoke produktivnosti fitoplanktona, uključujući region severno od Južne Džordžije i južno odgrupe Južnih orknijskih ostrva, potpomognuto kontinualnim snabdevanjem iz bentosa u sistemima grebena, sa potencijalnim dodatnim inputom nastalim od sezonskog povlačenja leda u sistemuJužnih orknijskih ostrva.

Geohemiju, mineralogiju i mikrobiologiju bakteriogenih oksida gvožđa (*bacteriogenic iron oxydes* - BIOS) deponovanih u oticanju približno neutralnih podzemnih voda su zbog procene biogeohemijske kontrole redoks ciklusa gvožđa u ovakvom okruženju ispitivali *Gault, et al. (2011)*. Rezultati upotrebljene metode spektroskopije X-zraka (*Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy* - EXAFS) pokazali su da dvolinijski ferihidrit[157] dominira (60 - 70%) u BIOS mineralogiji, sa više kristalnih lepidokrocita i getitnih[158] faza koji čine ostatak, verovatno proizvod Fe(II)-indukovanim putevima rastvaranja, odnosno reprecipitacije. Profili podpovršinskih voda iz pora pokazali su povećanje u rastvorenim (< 0,2 µm) ravnotežnim koncentracijama Fe(II), koje se, takođe, odražava u pikovima sedimentarnog Fe(II) ekstraktibilnog u HCl u dubini, što ukazuje na biološku redukciju gvožđa. Interesantne EXAFS analize sedimenta prikupljene iz takvih dubina otkrivaju male mineraloške promene iz površinskog BIOS-a. Rastvorene koncentracije Fe(III), najverovatnije prisutnog kao nanočestice ili organski kompleksi, takođe, rastu povećanjem dubine. Slike skenirajuće elektronske mikorskopije na površini uzoraka BIOS-a pokazale su povećanje omotača strukture, karakteristične za Fe(II) oksidirajuće *Leptothrix spp*. 16 s rRNA[159]. Biblioteka klonova dobijena iz površinskih BIOS uključuje mikroorganizme blisko povezane sa poznatim Fe(II)-oksidirajućim (*Gallionella spp., Sideroxydans spp.*) i

[157] **Ferihidrit** je hidratisani Fe(III)-oksihidroksidni mineral rasprostranjen na površini Zemlje, kao i konstituent materijala koji na našu planetu dospevaju iz vasione. Ovaj mineral nastaje u nekoliko tipova životnih sredina, od slatkovodnih do morskih sistema, od akvifera do izvora tople vode,u zemljištu i rudnicima. Ferihidrit postoji samo kao fino granulisan i visoko nepravilan nanomaterijal. Difrakcija x-zraka ferihidrita sadrži dve rasejane veze u njegovom najneuređenijem stanju i maksimum od šest jakih linija u njegovom najsavršenijem kristalnom stanju. Principijelna razlika između ove dve difrakcije ekstremnih uređenosti, koje se zajednički nazivaju dvolinijski i šestolinijski ferihidriti, je veličina konstitutivnih kristalita.

[158] **Getit** je crni, braon ili žuti mineral koji se sastoji od hidratisanog gvožđe-oksida u obliku ortorombičkih kristala ili vlaknaste mase.

[159] **16S rRNA** ili 16S ribozomalna ribonukleinska kiselina je komponenta od 30S podjedinica prokariotskih ribozoma koja je dugačka približno oko 1.500 nukleotida (1,5 kB). Geni kodirani na 16S rRNA nazivaju se 16s rDNA i koriste se u rekonstrukciji filogeneze. (30S je manja podjedinica sastavljena od 70S prokariotskih ribozoma, koja je predeo inhibicije za antibiotike kao što su tetraciklin i aminoglikozidi).



Slika 9/VI *- Skenirajući elektronski mikrograf površine BIOS-a sa lokacije CR01 koji ilustruje mnoštvo cevastih omotača soja* Leptothrix *spp. (L) i povremeno uočene spiralne strukture karakteristične za bakterijske kolonije* Gallionella *spp. (G)*

Fe(III)-redukujućim (*Rhodoferax ferrireducens* i *Geothrix fermetans*) bakterijama. Vizuelna prezentacija površinskog BIOS-a na lokaciji CR01, korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije otkrila je obilje cevastih omotača, koji ukazuju na prisustvo Fe oksidujućih bakterija *Leptothrix* spp. *(Spring, 2006)*, (slika 9/VI). Takođe, povremeno su uočene morfološke karakteristike spiralne strukture druge grupe mikroba koji oksiduju Fe(II), *Gallionella* spp. *(Hallbeck and Pedersen, 2005)* (slika 9/VI). Analize podpovršinskih sedimenata, prikupljenih sa Fe(III)-redukujećeg horizonta, otkrile su pad u proporciji β-proteobakterija koje su domaćin brojnim Fe(II)-oksidujućim rodovima, i rast δ-proteobakterija, domaćina za anaerobne metal-redukujuće prokariote. Prepoznavanje klonova bliskog identiteta bakterijama, prisno uključenim u komplementarnoj redoks transformaciji gvožđa, u istom površinskom BIOS sedimentu, ukazuje na to da mikrobiološke oksidacije i redukcije gvožđa mogu biti blisko povezane u ovom i drugim, plitkim, sedimentnim životnim zajednicama. Iako izotopi gvožđa obezbeđuju novi snažni alat za markiranje mnoštva geohemijskih procesa, nedvosmislena interpretacija odnosa izotopa gvožđa u pririodnim sistemima i razvoj predvidivih teoretskih modela zahteva precizne podatke o ravnoteži izotopske frakcionacije između fluida i minerala. *Saunier, et al. (2011)* su istraživali izotopsku frakcionaciju između hematita (Fe_2O_3) i vodenog kiselog rastvora NaCl preko rastvaranja hematita i eksperimenata taloženja na temperaturama od 200 do 450 ^oC i pritiscima zasićenog pritiska pare (P_{sat}) do 600 bar. Eksperimenti taloženja na 200 ^oC i P_{sat} iz vodenog rastvora, u kojima su bili dominantni Fe(III) hloridni kompleksi, nisu pokazali mogućnost detekcije Fe izotopske frakcionacije između hematita i rastvora, $\Delta^{57}Fe_{fluid-hematit} = \delta^{57}Fe_{fluid} - \delta^{57}Fe_{hematit} = 0{,}01 \pm 0{,}08‰$ (2 × standardna greška, 2SE).

Nasuprot tim rezultatima, eksperimenti na 300 ^{o}C i P_{sat}, gde su u rastvoru dominirale čestice Fe(II)-hlorida ($FeCl_2$ i $FeCl^{+}$), dobijeni su rastvori značajno obogaćeni laganim izotopom, identičnih vrednosti od $\Delta^{57}Fe_{fluid-hematit} = -0{,}54 \pm 0{,}15‰$ (2SE), kako za proces rastvaranja tako i za proces taloženja. Eksperimenti rastvaranja hematita na 450 ^{o}C i 600 bar, u kojima su, takođe, dominirale čestice gvožđa poput Fe(II)-hlorida, prinos $\Delta^{57}Fe_{fluid-hematit}$ je bio blizu nule unutar grešaka, $0{,}15 \pm 0{,}17‰$ (2SE). U većini eksperimenata je bila dostignuta hemijska, redoks i izotopska ravnoteža, kako je pokazano kod koncentracija ukupno rastvorenog Fe preko konstantnosti tokom vremena, vodenih frakcija Fe(II) i Fe(III), izotopskih odnosa gvožđa u rastvoru i identičnim $\Delta^{57}Fe$ vrednostima tokom procesa rastvaranja i taloženja. Dobijene izmerene vrednosti ravnoteže $\Delta^{57}Fe_{fluid-hematit}$ na različitim temperaturama, sastav rastvora i redoks stanje gvožđa bili su u očekivanom opsegu frakcionacija u sistemu rastvor-hematit, korišćenjem objavljenih teorijskih β-faktora za hematit i vodene čestice gvožđa, kao i raspodelu Fe vodenih kompleksa u rastvoru. Ova teorijska predviđanja su, međutim, narušena velikim neslaganjima između različitih studija, tipično $\pm$ 1‰ za $\Delta^{57}Fe_{Fe(aq)-hematit}$ vrednost na 200 ^{o}C. Nesigurnosti vrednosti $\delta^{57}Fe$ i $\Delta^{57}Fe$ prikazane za individualne uzorke u ovoj studiji (tabela 2/VI) su izražene kao dve standardne greške (2SE), kako je izračunato iz brojnih ponavljanja uz korišćenje korekcionog faktora *Studenta (Platzner, 1997).* Dobijeni podaci pomažu oplemenjivanju teoretskih modela za β-faktore vodenih čestica gvožđa. Ova studija obezbeđuje prvu eksperimentalnu kalibraciju izotopske frakcionacije Fe u sistemu hematit-slani vodeni fluid na povišenim temperaturama i demonstrira važnost redoks kontrole za frakcionaciju izotopa gvožđa pri hidrotermalnim uslovima.

***Tabela 2/VI** - Odnosi izotopa Fe (‰) u vodenom rastvoru i hematita izvedenog iz eksperimenta kalenja pri 450 °C i 550 bar*

Broj ogleda	$\delta^{56}Fe$ (Izmereno u rastvoru)	2SE	$\delta^{57}Fe$ (Izmereno u rastvoru)	2SE	$\delta^{57}Fe$ (Izmereno u čvrstom medijumu)	2SE	$\Delta^{57}Fe$ (fluid–hematit)	2SE
Eksperiment rastvaranja HmE, 450 °C/550 bar (0,050 mol/L NaCl – 0,063 mol/L HCl – 0,0031 mol/L Al – Fe_2O_3(s))								
1	0,620	0,082	0,930	0,123	0,698	0,094	0,232	0,155
2	0,526	0,094	0,789	0,140	0,776	0,144	0,013	0,201
Srednja vrednost							0,123	0,169
Eksperiment rastvaranja HmF, 450 °C/550 bar (2,00 mol/L NaCl – 0,11 mol/L HCl – 0,0035 mol/L Al – Fe_2O_3(s))								
1	0,520	0,035	0,780	0,053	0,728	0,130	0,052	0,140
2	0,689	0,041	1,034	0,061	0,711	0,165	0,323	0,176
Srednja vrednost							0,187	0,150

Kompleksiranje gvožđa organskom materijom može potencijalno biti kompetitivno za vezujuće položaje sa toksičnim metalima. Fe(III) formira monomerne, dimerne I trimerne komplekse sa FA I HA, ali priroda i opseg kompleksiranja uzorcima NOM iz jezera koje sadrže meke vode nije dovoljno proučena. Cilj studije *Sjöstedt, et al. (2013)* je bio određivanje koordinacije Fe u kompleksima sa organskom materijom u dva jezera meke vode i u okruženju Oe horizonta zemljišta[160] – *Oe soil horizon* EXAFS spektroskopija je primenjena na čestice i velike koloide (> 0,45 µm) sakupljene prethodnom filtracijom u protočnom sistemu, kao i na manje koloide izolovane jonskom izmenom na anjonskoj smoli i koncentracijom korišćenjem ultrafiltracije finoće od 1.000 Da. Rezultati su pokazali da je Fe(III) najvećim delom prisutan u monomernim kompleksima sa OM, kako u malim koloidima jezerske vode, tako i u uzorcima zemljišta. Dokaz postojanja hidratisanih oksida Fe(III) je pronađen u česticama iz jezera, retentatima ultrafiltracije i u manjoj količini u zemljištu. Celokupni rezultati ukazuju da kompleksiranje Fe(III) na organsku materiju predupređuje hidrolizu do polimernih oblika. Snažno kompleksiranje Fe(III) može prouzrokovati kompeticiju sa drugim metalima za vezujuće aktivne grupe organske materije.

[160] **Oe horizont** zemljišta je umereno razgrađeni organski sloj zemljišta.

Arsen

Arsen je veoma toksičan metaloid koji se u prirodi nalazi u više oksidacionih stanja (-3, 0, 3 i 5). U prirodnim vodama arsen je prisutan u neorganskom obliku oksi-anjona trovalentnog arsenita As(III) i petovalentnog arsenata As(V) *(Smedley and Kinniburgh, 2002)*. pH vrednost i redoks potencijal vode utiču na to u kojem oksidacionom stepenu arsen dominira u prirodnim vodama. Pri pH vrednostima manjim od 6,9 dominira $H_2AsO_4^-$, dok pri višim pH vrednostima preovladava $HAsO_4^{2-}$. U jako kiseloj sredini pod oksidacionim uslovima dominantan je H_3AsO_4, a u alkalnom okruženju AsO_4^3. Pod redukcionim uslovima, pri pH vrednostima vode manjim od 9,2, dominantan je neutralni arsenit H_3AsO_3 *(Brookins, 1988).* Arsen je sastavna komponenta mnogih ruda, pa se najčešće usled rastvaranja tih ruda pojavljuje u podzemnim vodama. Takođe, arsen se nalazi u zemljištu, vodi i vazduhu. Pored prirodnog porekla arsena u podzemnim vodama postoje i izvori antropogenog porekla. Naime, mnogi insekticidi i fungicidi, sredstva za zaštitu drveta, hemikalije u proizvodnji poluprovodnika, aditivi za razne legure i stakla sadrže jedinjenja arsena *(Ng, et al. 2003)*. Godišnje se proizvodi preko 100.000 t arsena, pri čemu najveći deo predstavlja nuzproizvode pri topljenju metala, kao što su bakar i olovo. Sagorevanje uglja sa visokim sadržajem arsena, korišćenje pesticida na bazi arsena i proizvodnja metala vrše distribuciju arsena po čitavoj životnoj sredini. Poznato je da dugotrajno izlaganje ljudskog organizma jedinjenjima arsena u malim dozama ili, pak, kratkotrajno izlaganje velikim koncentracijama izaziva oboljenja na koži, ozbiljna oštećenja unutrašnjih respiratornih i digestivnih organa, krvotoka i nervnog sistema. Takođe, dokazano je da je arsen kancerogen, a najvećem riziku izloženi su bešika, bubrezi, koža i pluća. Čovek je izložen arsenovim jedinjenjima korišćenjem kontaminirane vode i hrane ili inhalacijom vazduha u kojem je prisutan arsen. Poseban rizik za ljude je konzumiranje kontaminirane hrane iz mora, iako je u njoj zastupljen manje toksični organski arsen. Najveći rizik za čoveka predstavlja unošenje vode kontaminirane arsenom. Unošenje velike količine neorganskog arsena je ekstremno toksično i može biti fatalno. Nekancerogeni efekti unošenja arsena uključuju rane na koži, periferno vaskularno oboljenje *blackfoot desease*, kardiovaskularne i neurološke bolesti i moguće štetne efekte na reproduktivni sistem. Najnovija istraživanja pokazuju da arsen izaziva endokrine poremećaje blokiranjem steroida koji regulišu veliki broj biohemijskih procesa. Kroz istoriju arsen se često koristio kao otrov. Tako, mnogi istoričari veruju da je Neron koristio arsen da otruje Klaudija 54. godine p.n.e. Trovanjem arsenovim jedinjenjima su obavijena mnoga misteriozna ubistva, s obzirom na to da se jednostavno nabavlja kao otrov za pacove ili kao insekticid. U elementarnom obliku arsen je metalno sivi materijal metalnog izgleda. U Kombinaciji sa ugljenikom i vodonikom nastaju arsenova organska jedinjenja. Organski arsen je generalno manje toksičan od neorganskog arsena. Hromovani bakar (arsenat - *chromated copper arsenate* - CCA) je komponenta pesticida i ima rasprostranjenu primenu u zaštiti drveta. Od 2004. godine EPA je zabranila upotrebu CCA u proizvodnji nameštaja.

Kontaminacija izvorišta i sistema za snabdevanje pijaćom vodom je globalni problem. Područja u svetu koja su posebno zabrinjavajuća po sadržaju arsena su: Bangladeš, Indija, Srbija, Hrvatska, Mađarska, Čile, Argentina, Tajvan, Gana, Meksiko, Filipini, Novi Zeland i SAD *(Habuda-Stanić, et al. 2007). Kukučka, et al. (2011)* su pokazali da je arsen u koncentraciji od 265,8 µg/L prisutan u regionu severoistočne Srbije.
Prisustvo povišenih koncentracija arsena u prirodnim hidrološkim sistemima se smatra najtežom ekološkom krizom u savremenom svetu. Njegovo značajno prisustvo u vodi za piće u više od 30 zemalja širom sveta pogađa više od sto miliona svetske populaciju i smatra se najvećim masovnim trovanjem u ljudskoj istoriji.
EU je direktivom iz 1998. godine *(Council directive, 1998)* preporučila da MDK za arsen bude 10 µg/L, kao i dinamiku uvođenja novog standarda za svoje države članice.

Zhang, et al. (2007) su razvili novi Fe-Mn binarni oksid za efikasno uklanjanje više toksičnog As(III) jona. Ispitivani sintetički adsorbent je pokazao značajno veći afinitet prema As(III) nego prema As(V). Kontrolni eksperiment je uveden da bi se ispitivao uticaj Na_3SO_3-tretmana na uklanjanje arsena, koji se pokazao korisnim za dobijanje informacija o mehanizmu uklanjanja As(III). Korišćeni adsorbent je prvo tretiran Na_3SO_3, koji je smanjio njegov oksidacioni kapacitet redukcionim rastvaranjem Mn(IV)-oksida i zatim reagovao sa As(V) ili As(III). Rezultati pokazuju da se povećalo uklanjanje As(V) za vreme dok je adsorpcija As(III) bila inhibirana posle predtretmana. Na ovaj način, pokazana je važna uloga mangan-dioksida u procesu uklanjanja trovalentnog arsena. FTIR tehnika je korišćena za analiziranje promena na površini originalnog Fe-Mn adsorbenta i pretretiranog adsorbenta, pre i posle reakcije sa As(V) i As(III). Proučavane su promene kod karakterističnih hidroksilnih grupa na površini adsorbenta (Fe-OH na 1.130, 1.048 i 973 cm^{-1}. Određivanje oksidacionog stepena arsena na čvrstoj površini posle reakcije sa arsenom(III) pokazuje da mangan(IV)-oksid, umesto gvožđa, oksiduje As(III) u As(V). Gvožđe(III)-oksid je dominantan pri adsorpciji nastalog As(V). Na opisani način je razvijena oksidacija i sorpcioni mehanizam uklanjanja As(III).
Farías, et al. (2003) su proučavali prirodnu kontaminacija arsenom i drugim toksičnim mikroelementima na području od 50.000 km^2 ravnice Pampa (*Pampean)* u Argentini. Lokacije su bile prirodan izvor arsena i smatraju se razlogom stalne zabrinutosti. Istraživane su i lokacije povezane sa zemljištima razvijenim na lesnim[161] sedimentnim zonama i mestima transportovanih vulkanskih materijala. Sadržaji ukupnog arsena, vanadijuma, hroma, gvožđa i barijuma su izmereni u većim količinama od onih koje su preporučene kao maksimalno dozvoljeni nivoi u vodama za piće. U slučaju arsena, analize sirove podzemne vode rezultirale su visokim nivoima od 600 µg As/L. Prikazani rezultati su razmatrani i povezani geološkim i ekološkim procesima uključenim u kontaminaciju podzemnih voda.

[161] **Les** je eolski sediment nastao akumulacijom blata, nanešenog vetrom. Dimenzije čestica sedimenta su obično velike 20 - 50 µm. Lesna glina i ekvivalentni deo peska su nepovratno cementirani kalcijum-karbonatom. Obično je homogen i visoko porozan, povezan vertikalnim kapilarama koje dozvoljavaju da sediment puca i stvara vertikalne litice.

Od nedavno je u porastu strah od problema koje donosi arsen. Pojava kontaminacije arsenom je prisutna širom sveta. Glavni prirodni izvori arsena u Kanadi su raspadanje i erozija stena i zemljišta koja sadrže arsen, dok su ostaci ranijih i novijih aktivnosti rudnika zlata i sredstva za konzerviranje drveta glavni antropogeni izvori. Prosečne dnevne koncentracije arsena u atmosferi širom Kanade su generalno manje od 0,3 μg/m^3. Koncentracije arsena u prirodnom nekontaminiranom zemljištu i sedimentima su u opsegu od 4 do 150 μg/kg. U nekontaminiranim površinskim i podzemnim vodama, koncentracije arsena su od 0,001 do 0,005 mg/L. Kao rezultat antropogenih unosa, povišene vrednosti nivoa arsena iznad deset do hiljadu puta veće od privremeno maksimalno prihvatljivih koncentracija (*interim maximum acceptable concentration)*, izmerene su za vazduh, zemljište i sediment, površinske i podzemne vode i živi svet u nekoliko regiona. Veći deo detektovanog arsena je u toksičnoj neorganskoj formi. Važno je saznanje da takva kontaminacija ima veoma štetni uticaj na različite vodene i kopnene organizme, kao i na ljudsko zdravlje. Otkriveni su ozbiljni incidenti akutnih i hroničnih trovanja arsenom. Kroz ispitivanje raspoložive literature i odabirom postojećih podataka, *Wang and Muligan (2006)* su izradili analizu trenutno dostupnih podataka za definisana problematična područja i napravili pregled trenutnih saznanja o glavnim hidrogeohemijskim procesima transporta arsena i njegovih transformacija. Međutim, potrebno je detaljnije razumevanje lokalnih izvora arsena i mehanizama otpuštanja arsena. Potrebne su opsežnije studije da bi se izradila praktična uputstva za izbegavanje i smanjivanje kontaminacije arsenom. Bioremedijacija i hiperakumulacija se pojavljuju kao inovativne tehnologije za remedijaciju područja zagađenih arsenom. Prirodno slabljenje se može koristiti kao potencijalna *in situ* remedijaciona opcija.

Buschmann, et al. (2008) su izradili studiju koja predstavlja istraživanje transnacionalnih podzemnih voda 62.000 km^2 plavne delte reke Mekong[162] (slika 10/VI), Južni Vijetnam i granica Kambodže i procenili rizik po zdravlje ljudi povezan sa povišenim koncentracijama rastvorenih toksičnih elemenata. Donji deo delte Mekong generalno karakteriše slana podzemna voda. Međutim, na mestima gde je salinitet podzemne vode manji od 1 g/L, kao ukupna rastvorena materija, ruralna populacija je počela da eksploatiše plitke podzemne vode kao vodu za piće, kao zamenu za površinsku vodu, koja je mikrobiološki kontaminirana. U podzemnim vodama koje se koriste kao voda za piće, koncentracije arsena su u granicama od 0,1 – 1.340 μg/L, sa 37% ispitanih bunara koji su premašili smernice WHO od 10 μg As/L. Pored toga, voda na 50% lokacija premašuje sadržaj mangana po WHO smernicama od 0,4 mg/L, sa koncentracijama posebno visokim u Vijetnamu (opseg 1,0 – 34 mg/L). Ostali elementi Ba, Cd, Ni, Se, Pb i U su detektovani u koncentracijama bliskim maksimalno dozvoljenim. Dobijena merenja ukazuju da su zagađenja podzemnih voda geogenog porekla i uzrokovana su prirodnim anoksičnim stanjima u izdanima. Hronična trovanja

[162] **Mekong** je reka u jugoistočnoj Aziji, koja je dvanaesta po dužini u svetu i sedma u Aziji. Dužina toka ove reke je 4.350 km na slivnom području površine od 795.000 km^2. Delta reke Mekong u more ispušta svake godine 475 km^3 vode.

arsenom su najozbiljniji zdravstveni rizici za približno dva miliona ljudi koji piju ovu netretiranu vodu. To je praćeno poremećajem u razvoju dece zbog prekomernog unošenja mangana. Državne agencije, specijalisti za vodu i naučnici moraju biti svesni ozbiljnosti situacije. Hitno su potrebne mere ublažavanja da bi se zaštitili ljudi koji nisu svesni takvih zdravstvenih problema.



Slika 10/VI *- Izgled delte reke Mekong*
Izvor:
https://www.facebook.com/photo.php?fbid=10151346329037610&set=a.387585002609.178512.183198102609&type=1&theater

Otkriće značajno povišenih nivoa arsena u sedimentima jezera *Spy* motivisali su naučnike *(Durant, et al. 2004)* da identifikuju glavne izvore As, kao i da istraže stepen zagađenja u jezeru. Jezero *Spy*[163] je locirano u Arlingtonu, u državi Masačusets, u SAD-u, stambenom i komercijalnom gradu u kojem ne postoje informacije o upotrebi As u industriji ili poljoprivredi. Jezero *Spy* se sastoji od severnog i južnog basena koji su razdvojeni plitkom pregradom. Jezgra sedimenta iz dva basena su analizirana na sadržaj arsena pomoću instrumentalne neutronske aktivacione analize (*neutron activation analysis)* i merenjem aktivnosti izotopa olova ^{210}Pb. Koncentracioni profili arsena za severni i južni basen imali su maksimum koji je zabeležen oko 1962. i oko 1956. godine. Ovi datumi su u skladu za evidencijom upotrebe arsenskih herbicida, koji ukazuju da su između 1960. i 1968. godine natrijum-arsenit ($NaAsO_2$) i arsen(III)-oksid (As_2O_3) korišćeni u jezeru kako bi se kontrolisale vodene makrofite[164]. Očekivano opterećenje arsenom za dva ispitivana basena, od oko 410 kg (~ 32 kg/ha) u severnom i oko 5.800 kg (~ 580 kg/ha) u južnom basenu, u skladu sa stepenom primenjenih stopa dobijenih kod drugih jezera koja su tretirana arsenskim herbicidima. Da bi se odredio stepen kontaminacije arsenom u jezeru, analizirano je 68 uzoraka površinskih sedimenata korišćenjem tehnike EDX. Nivoi arsena su pronađeni u koncentracijama od 1 do 2.600 mg/L u severnom basenu (n = 49) i od 120 do 1.100 mg/L u južnom basenu (n = 19). Koncentracije arsena u drugostepenim sedimentima su bili 10 - 40 mg/kg. Najviše koncentracije As u sedimentima jezera *Spy* su uporedivi sa nivoima izmerenim u

[163] **Jezero *Spy*** ima površinu od 0,42 km^2. Pre pedeset hiljada godina, oko dva kilometra područja Arlingtona, gde se jezero danas nalazi, bilo je pokriveno debelim ledom Viskonsin glečera. Povlačenjem leda, koji je napuštao depresije slične kotlu, stvarale su se brazde koje su se u početku punile vodom nastalom topljenjem glečera, a kasnije vodom od padavina. Rupe u zemljištu su formirale mala jezera u čitavom području.

[164] **Makrofite** su makroskopske akvatične biljke dovoljno velike da se vide običnim okom. Mogu biti plivajuće, tonuće ili plutajuće. Njihov ekološki značaj je: da obezbede vizuelnu zaštitu riba, igraju ulogu supstrata za vodene beskičmenjake, kao i da proizvode kiseonik i služe kao hrana za neke ribe i druge vodene organizme.

jezerima kontaminiranim od strane hemijske proizvodnje i otpadima rudarske industrije. Ovi rezultati su razmotreni u pogledu remobilizacije[165] arsena i mera tretmana sedimenata planiranih za jezero.



Slika 11/VI *- Pogled na jezero Manchar*
Izvor: http://en.wikipedia.org/wiki/Lake_Manchar

Arain, et al. (2009a) su tokom perioda 2005. do 2007. godine istraživali zagađenja površinskih i podzemnih voda arsenom i njihov uticaj na zdravlje lokalne populacije u selima na obalama jezera *Manchar*[166] (slika 11/VI), u južnom delu provincije Sind u Pakistanu. U studiji je, takođe, utvrđena veza između izloženosti arsenu analiziranjem disajnih poremećaja kod muških ispitanika koji su ispijali vodu i pušili cigarete, napravljene od duvana sa poljoprivrednog zemljišta koje se navodnjava vodom iz jezera koje sadrži As, i muških ispitanika sa područja na kojima nije nađen AS. Prikupljeni su biološki uzorci (krv i kosa temena) od subjekata izloženih arsenu (100% pušači) i starosno usklađenih zdravih muških subjekata (40,2% pušači i 59,8% nepušači) iz neizloženih područja, u svrhu poređenja. Koncentracije As u vodi za piće (površinska i podzemna voda), poljoprivrednom zemljištu, duvanu u cigaretama i biološkim uzorcima su određene elektrotermalnom atomskom apsorpcionom spektrometrijom (*electrothermal atomic absorption spectrometry*-ETAAS). Opseg koncentracija As u vodi jezera je bio 35,2 – 158 µg/L (prosečno 97,5 µg/L), što je 3 - 15 puta veće od dozvoljene granice *(WHO, 2004)*, dok su nivoi As u lokalnom duvanu pokazali da su 3 - 6 puta veći nego u brendiranim cigaretama (0,37 – 0,79 µg/g). Subjekti koji su bili izloženi arsenu (sa i bez respiratornih problema) su imali znatno povišene nivoe As u njihovim biološkim uzorcima u poređenju sa referentnim muškim subjektima iz neizloženih područja. Ovi respiratorni efekti su bili izraženiji kod individua koje su, takođe, imale arsenom indukovane lezije kože. Linearna regresija je pokazala dobru povezanost između koncentracija As u vodi prema kosi i uzorcima krvi uzetih od subjekata izloženih AS, sa i bez respiratornih problema.

Flora (2011) je sačinio literaturni pregled koji opisuje molekularne mehanizme oksidativnih stresova izazvanih arsenom, njihovih relevantnih biomarkera, kao i njihove povezanosti sa raznim bolestima, uključujući preventivne i terapeutske

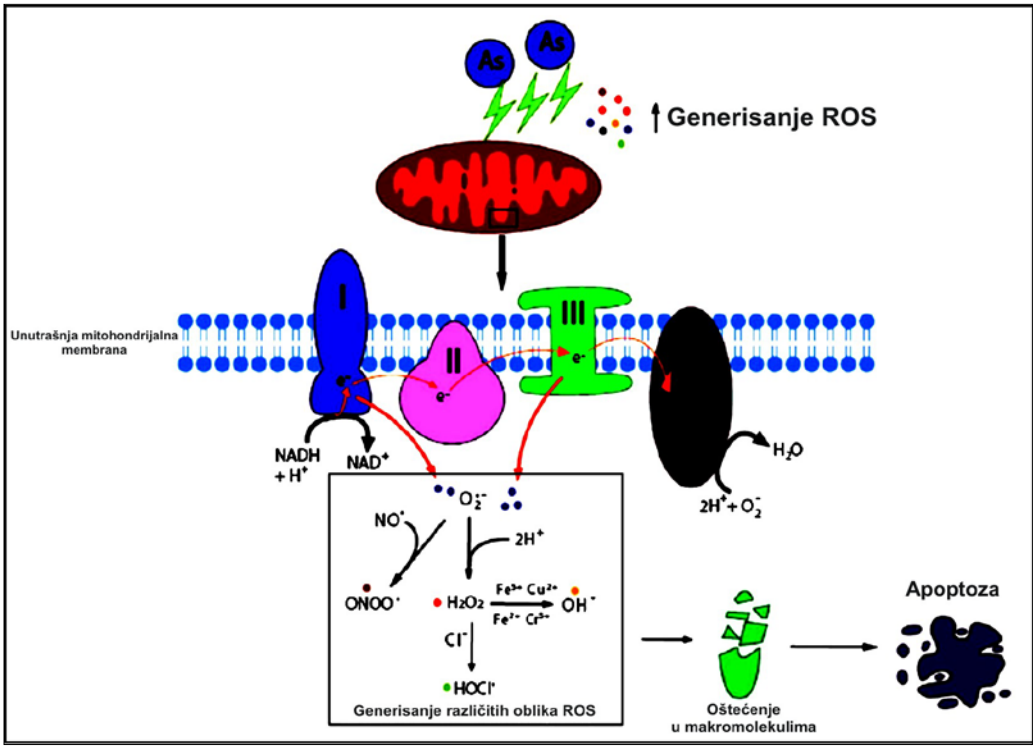
[165] **Remobilizacija** je povratak supstance u cirkulaciju unutar sistema, kao što je slučaj sa supstancama koje su blokirane u sedimentima.

[166] Jezero ***Manchar*** (na sindskom jeziku: منچر ڍنڍ) je najveće slatkovodno jezero u Pakistanu i jedno od najvećih u Aziji. Nalazi se zapadno od reke Ind, u oblasti Dadu provincije Sind. Površina jezera se menja sezonalno od 350 km^2 do 520 km^2. U jezero se sliva veliki broj malih potoka sa planina *Kirthar*, a jezerska voda se izliva u reku Ind.

strategije. Arsen menja više ćelijskih funkcija uključujući izražavanje faktora rasta, potiskivanje proteina kao kontrolnih tačaka ćelijskog ciklusa (*suppression of cell cycle checkpoint proteins*[167]), potpomaganje i rezistenciju na apoptozu[168], inhibiciju reparacije DNK, alteracije u metilaciji DNK, smanjenje imunokontrole i povećanje oksidativnog stresa, remećenjem pro/anti oksidativne ravnoteže. Ove alteracije igraju značajne uloge u manifestaciji bolesti, kao što je karcinogenost, genotoksičnost, diabetes, poremećaji kardiovaskularnog i nervnog sistema. Egzaktni molekularni i celularni mehanizmi uključeni u toksičnost arsena nisu dovoljno definisani. Arsen menja nivoe glutationa u ćeliji bilo upotrebom elektron donora za konverziju petovalentnih u trovalentne oblike arsena, direktno vezuje sa njim ili oksiduje glutation generacijom slobodnih radikala indukovanih arsenom. Arsen formira radikale na bazi kiseonika ($OH^{\bullet}$, $O_2^{\bullet -}$) pod fiziološkim uslovima direktnim vezivanjem kritičnih tiola. Nagovešteno je da mitohondrije mogu biti jedan od važnih mesta produkcije jedinjenja reaktivnog kiseonika (*reactive oxygen species* - ROS), (slika 12/VI). Arsen kao karcinogen, deluje preko epigenetskih mehanizama češće nego klasični mutagen. Karcinogeni potencijal arsena može se pripisati aktivaciji redoks osetljivih faktora transkripcije i drugih signalnih puteva uključujući nuklearni faktor *kB*, aktivator protein-1 i *p53*. Primenjena je modulacija ćelijskih tiola za zaštitu od reaktivnih vrsta kiseonika, kao terapeutska strategija protiv arsena. N-acetilcistein, α-lipoična kiselina, vitamin E, kvercetin i nekoliko biljnih ekstrakata pokazuju profilaktičku aktivnost protiv većine arsenom posredovanih povreda, i u *in vitro* i u *in vivo* modelima. Napravljeni pregled, takođe, daje nove informacije o najnovijim napretcima u helatnoj terapiji i novijim terapeutskim strategijama koje su predložene za tretiranje oksidativnih oštećenja prouzrokovanih arsenom.

[167] **Kontrolne tačke ćelijskog ciklusa** su kontrolni mehanizam koji obezbeđuje ispravnost ćelijske deobe u eukariotskim ćelijama. Ove kontrolne tačke potvrđuju kada su procesi u svakoj fazi ćelijskog ciklusa precizno završeni pre napredovanja u sledeću fazu.

[168] **Apoptoza** (grč. απόπτωσις označava opadanje) je oblik programirane ćelijske smrti koji se javlja u fiziološkim i patološkim procesima u organizmu. Apoptoza je ograničena na pojedinačne ćelije, kada sama ćelija sprovodi programiranu smrt, odnosno izvršava samoubistvo i ne javlja se zapaljenska reakcija. Za razliku od nje, kod nekroze dolazi do smrti velikog broja ćelija više različitih tkiva, kao posledica dejstva stranih faktora, pri čemu se javlja zapaljenje.



Slika 12/VI *- Arsenom indukovana mitohondrijalna generacija različitih jedinjenja reaktivnog kiseonika i njihovi uticaji. Arsen pobuđuje značajno stvaranje ROS uglavnom preko kompleksa I i kompleksa II transportnog lanca elektrona-electron transport chain (ETC). Radikali superoksida pobuđeni kroz ETC reaguju sa različitim drugim radikalima prisutnim u ćeliji da bi formirali stabilna i dugoživeća reaktivna jedinjenja, oštećujući makromolekule i indukujući apoptozu putem različitih konvertujućih reakcija*

Hidrotermalni izlazni sistemi plitkih voda mogu uneti velike količine potencijalno toksičnih elemenata, kao što je arsen, u priobalna morska okruženja. Prvi korak u razumevanju i opisivanju potencijalnog uticaja ovih elemenata tokom hidrotermalnih uticaja na priobalni ekosistem je određivanje distribucije elemenata i njihovo razvrstavanje, koji utiču na dostupnost toksina za biološko usvajanje. Plitki podmorski topli izvori blizu ostrva *Ambitle*[169], u državi Papua Nova Gvineja, dnevno istoče čak 1,5 kg arsena direktno u ekosistem koralnih grebena. *Price and Pichler (2005)* su ispitali bioraspoloživost arsena širom zaliva *Tutum* proučavajući ispuštene fluide, morsku vodu, taloge, podzemne vode i sedimente. Pored merenja rasprostranjenosti arsena, izvršena je specijacija As u različitim vodama (As(III), As(V) i metilovane vrste monometilarsonska kiselina (*monomethylarsonic* acid - MMA) i dimetilarsinska

[169] **Ambitle** je vulkansko ostrvo koje se zajedno sa drugim vulkanskim ostrvom Babase čini ostrava Feni i nalazi se u arhipelagu Bismarck. Ostrvo sadrži vulkansku kupu koja nadvisuje more visinom od 450 m. Poslednja erupcija ovog vulkana je na osnovu podataka merenja radioaktivnog ugljenika bila oko 350. godina pre nove ere. Krater vulkana je širok 3 km i sadrži termalna područja na svojoj zapadnoj strani. Ispust hidrotermalnih voda je zapažen u koralnim grebenima na zapadnom delu ostrva.

kiselina (*dimethylarsinic acid* - DMA). Koncentracije As za diskretne mineralne faze u talozima ispusta i sedimentima su određene sekvencijalnom ekstrakcijom arsena iz lako razdvojivih, karbonatnih, Fe-oksihidroksida ili hidratisanih oksida gvožđa (*hydrous ferric oxide* - HFO) i rezidualnih frakcija, od kojih svaka ima različitu bioraspoloživost. Uočeno je da difuzni izlivni sistemi igraju ključnu ulogu u distribuciji arsena širom površinskih sedimenata zaliva *Tutum*, koji imaju srednju koncentraciju As od 527 mg/L, ne računajući na taloge ispusta (opseg = 1,483 do 52 mg/L). Do 54 mg/L As je ekstrahovano iz lako razdvojivih frakcija površinskih sedimenata (prosek = 19,7 mg/L) upotrebom pufera K_2HPO_4/KH_2PO_4 pri pH = 7,2. Arsen iz ove frakcije je definisan kao najdostupniji za biološke procese i zbog toga je najopasniji za živi svet. Međutim, sekvencijalna ekstrakcija je pokazala da 98,6% As u talozima ispusta, a prosečno 93,3% As u površinskim sedimentima (opseg = 88,2% do 96,3%), je nataloženo zajedno sa frakcijama HFO. Tako je većina količine arsena koji je otpušten u zaliv *Tutum* neutralisana od strane HFO i trebalo bi da ostane stabilna, osim ako se promene fizičko-hemijski uslovi koji okružuju okside. U površinskim vodama zaliva *Tutum* određena je čak četiri puta veća prosečna koncentracija arsena za morsku vodu (8,4 μg/L u odnosu na ~ 2 μg/L). Rasprostranjenost As u morskoj vodi neposredno iznad graničnog sloja sediment/voda je približno normalna, iako je sadržaj As(III) i u površinskoj i u vodi blizu dna širom zaliva *Tutum* značajno veći nego u prosečnoj morskoj vodi.
Zbog toga hidrotermalno ispuštanje obezbeđuje biodostupnost arsena za dva glavna pravca širom zaliva *Tutum*:
1) Lako zamenljivi As iz sedimenata pod hidrotermalnim uticajem koji su daleko 200 m od ispusta;
2) U površinskim morskim vodama, koje mogu omogućiti biološko usvajanje od strane fitoplanktona i prenos do lanca ishrane.

Mobilizacija arsena i teških metala iz jalovih rudnika je pitanje koje zabrinjava, jer može predstavljati potencijalni rizik za podzemne vode i životnu sredinu. Povećana pažnja je u skorije vreme fokusirana na uticaje prirodne organske materije na promenljivost ponašanja toksikanata u okruženju. *Wang and Mulligan (2009)* su izveli istraživačku studiju sa kolonskim eksperimentima da bi procenili izvodljivost korišćenja huminske kiseline za mobilizaciju arsena i teških metala Cu, Pb, i Zn iz oksidovanih uzoraka Pb-Zn jalovih rudnika iz okoline grada *Bathursta* u provinciju Nju Bransvik (*New Brunswick*) , u Kanadi. Analize kapilarne elektroforeze pokazuju da je arsenat As(V) bio jedina vrsta arsena koja se mogla izdvojiti iz jalove rude, a dodatak HA pri pH 11 ne izaziva oksido-redukciju ili metilacione reakcije arsena. Odabran je 0,1% HA rastvor sa pH podešenim na 11 kao rastvor za ispiranje, dok je destilovana voda (inicijalni pH podešen na 11) upotrebljena kao kontrola za računanje mobilizacije arsena i teških metala fizičkim mešanjem i uticajem pH. Otkriveno je da HA može značajno povećati istovremenu mobilizaciju arsena i teških metala iz jalovine. Posle ispiranja 70 zapremina pora, mobilizacija arsena, bakra, olova i cinka dostigla je 97,35, 838 i 224 mg/kg, respektivno. Mobilizacija arsena i teških metala je pokazala da je bila u pozitivnoj korelaciji sa mobilizacijom Fe u prisustvu HA. Pored toga, mobilizacija

arsena je bila povezana mobilizacijom teških metala. Učešće koegzistirajućih metala do neke mere može poboljšati mobilizaciju arsena u prisustvu HA tako što pomaže njegovu inkorporaciju u rastvorljive vodene organske komplekse putem mehanizama koji vezuju metale. Upotreba HA u remedijaciji arsena i teških metala može biti razvijena kao benigna za okruženje i kao moguća efektivna opcija remedijacije da bi se smanjila ili izbegla dalja kontaminacija.



Slika 13/VI *- Pogled na planine Andi između država Argentina i Čile*
Izvor:
https://en.wikipedia.org/wiki/Andes

U severnom delu Čilea zabeležena su ozbiljna trovanja arsenom iz vode za piće. Međutim, reka *Elqui*[170], koja obezbeđuje vodu za oko 200.000 ljudi u ovom regionu, slabo je proučena i do danas ne postoje objavljeni podaci o zagađivačima. *Dittmar (2004)* je izradio studiju u kojoj su praćeni elementi u tragovima i glavni konstituenti vode duž celog rečnog sistema, tokom perioda od dve godine. Utvrđene su vrste mikroelemenata prisutnih u vodi preko izračunavanja termodinamičke ravnoteže i analizirane su dve operaciono definisane suspendovane frakcije. Halkopiritni[171] i arsenopiritni[172] depoziti u gornjim delovima planina Andi (slika 13/VI), koji su u vezi sa rudarskim i geotermalnim aktivnostima, identifikovani su kao značajan izvor teških metala i arsena. Godišnji unos u rečni sistem izražen u tonama za godinu dana iznosi približno Fe 600, Mn 110, Cu 130, Zn 35, i As 2. Ušće sa pH-puferisanim vodama u gornjem rečnom sistemu uzrokuje razaranje koloida gvožđe-hidroksida i koprecipitaciju teških metala, pri čemu su koncentracije rastvorenog bakra smanjene sa oko 100 µmol/L do oko 0,2 µmol/L, koje i dalje izazivaju ekotoksikološku zabrinutost. Suspendovane čestice obogaćene teškim metalima su utvrđene samo u donjem delu reke *Elqui*. Arsenat se nije adsorbovao na suspendovane čestice i ponašao se strogo konzervativno, prevazilazeći vrednosti smernica WHO vode za piće (0,13 µmol/L) u celom rečnom sistemu. Dekontaminacija se može postići razumnim naporima uzvodno, u neposrednoj blizini izvora pomoću koprecipitacije, taloženjem i odgovarajućim prilagođavanjem pH za adsorpciju arsenata.

Organske materije mogu igrati važnu ulogu u pokretljivosti i reaktivnosti arsena u okruženju, ali postoji nedostatak podataka o biogeohemiji arsena u ombrotrofnim[173] tresetima. Cilj istraživanja koje su izradili *Rothwell, et al. (2009)* je bio da se ispita

[170] **Reka *Elqui*** izvire u zapadnim Andima. Protiče kroz čileanski grad *La Serena* i uliva se u Tihi Okean.
[171] **Halkopirit** je sulfidni mineral koji kristališe u tetragonalnom sistemu. Ovaj mineral formule $CuFeS_2$ je mesingane do žute boje.
[172] **Arsenopirit** je arsenov sulfid gvožđa hemijske formule FeAsS. Ovo je mineral velike tvrdoće metaličnog sjaja, neprozračan, čeličnosive do srebrnobele boje, relativno velike težine. Rastvara se u azotnoj kiselini pri čemu se oslobađa sumpor.
[173] **Ombrotrofni** – koji se razlaže ili truli pod uticajem vlage iz kiše.

zadržavanje arsena i otpuštanje u atmosferski kontaminirana ombrotrofna tresetna zemljišta u Nacionalnom parku *Peak District*, u Velikoj Britaniji. Koncentracije čvrste faze arsena u tresetnim zemljištima su bile veće od 25 mg/kg. Koncentracije čvrste faze As i Fe su blisko povezane na mestima gde je treset izložen sušenju i oksičnim uslovima. U vlažnijoj zoni bare, distribucije čvrste faze As i Fe su razdvojene, što ukazuje da zadržavanje As u ovim sistemima nije striktno pod kontrolom prisustva oksida Fe. Upoređivanje distribucije čvrste faze As i Pb otkriva da je As bio predmet postakumulacione mobilnosti u područjima fluktuacija vodenog ogledala. Nasuprot tome, u stalno poplavljenim lokacijama nije pronađeno kretanje jedinjenja arsena. Detaljno uzorkovanje tekuće vode otkriva da je arsen otpušten u rečni sistem iz planinskih zemljišta, bogatih organskim materijama. Koncentracije rastvorenog As su veoma promenljive, sa vrednostima koje variraju od 0,20 do 7,28 μg/L. Koncentracije As u tekućim vodama su povišene tokom kasnih letnjih perioda bujica, kada dolazi do ponovnog kvašenja treseta nakon značajnijeg opadanja nivoa vode. Rastvoreni arsen je snažno povezan rastvorenim organskim ugljenikom pod uticajem padavina i podzemnih voda. Rezultati studije pokazuju da organska materija igra važnu ulogu u dinamici arsena u ombrotrofnim tresetima, ali je potreban dalji rad kako bi se identifikovali tačni mehanizmi vezivanja i otpuštanja arsena. Sušenje i ponovno vlaženje ombrotrofnih tresetnih zemljišta i vezane promene u redoks statusu imaju veliki potencijal koji vodi povećanju mobilnosti As. Dalji rad je potreban da bi se obezbedile informacije kako bi se predvidelo kako će klimatske promene uticati na kruženje As u područjima koja imaju nasleđe atmosferske kontaminacije.

Dolina reke Pečora, u južnoj Toskani, u Italiji, poseduje veoma veliku arsensku anomaliju, sa vrednostima As u stenama do oko 1.000 mg/kg, na površini od oko 25 km^2. Prirodno ili antropogeno poreklo ovako visokog sadržaja As još nije dovoljno istraženo. *Costagliola, et al. (2010)* su izradili sistematsku studiju dobro razvijene neogen-kvartarne sekvence u središtu doline Pečora (*middle Pecora valley* - MPV) koja otkriva da je svaka formacija sekvence imala prepoznatljiv, definitivan opseg sadržaja arsena. Konkretno, sve osim jedne lokacije u pesku i šljunku sadrže 4 – 39 mg As/kg. Gornje kvartarne aluvijalne naslage imaju najveći sadržaj 142 – 1.157 mg/kg, a najviši krečnjački tuf[174] pokazuje prosečni sadržaj od 83 – 243 mg/kg, osim za jedan uzorak bogat silikatom, 420 mg/kg. Raspodela ne može biti objašnjena ni jednim antropogenim dejstvom i ukazuje na geogeno poreklo anomalije. Pretpostavljeno je da je arsenska anomalija MPV u osnovi posledica erozije i fluvijalnih transportnih procesa zemljišnih stena koje sadrže depozite mineralnih sirovina. Ova hipoteza je u potpunom skladu sa nedavnim rekonstrukcijama paleografske evolucije sliva reke Pečora. Štaviše, najnovija studija je istakla sličnu anomaliju u susednoj dolini *di Cornia*, što znači da bi anomalija MPV mogla biti deo jednog većeg sistema. Implikacija ove studije je da mobilizacija arsena u plitkim sistemima može biti posledica gravitacionog

[174] **Tuf** je podvrsta krečnjačkog kamena koji je nastao taloženjem karbonatnih minerala u vodenim sredinama, na ambijentalnim temperaturama. Geotermalni vreli izvori ponekad proizvode slične, ali manje porozne karbonatne depozite poznate kao travertini.

transporta klastičnih[175] sedimenata, izazivajući memorijski efekat koji može biti sačuvan tokom relativno dugog vremena. Ovaj proces mobilizacije može uključiti veoma velike zapremine stena, što rezultira u anomalijama regionalnih razmera.
Korišćenje podzemnih voda za piće, visoko kontaminiranih arsenom je verovatno uzrok bolesti crnog stopala na ostrvu Tajvan, a mikroorganizmi koji potencijalno kontrolišu mobilnost arsena ispod površine zemlje, ostali su neproučeni. *Liao, et al. (2011)* su istraživali relevantne arsenit-oksidujuće i arsenat-redukujuće mikrobiološke zajednice u podzemnim vodama visoko kontaminiranim arsenom koje postoje na Tajvanu. Iskultivisane su i identifikovane arsen-transformišuće bakterije, analizirana arsenova rezistencija i transformacija i određeno prisustvo genetskih markera za transformaciju arsena. Ukupno je izolovano 11 arsen-transformišućih bakterijskih sojeva različitih morfologija kolonija i promenljivih sposobnosti transformacije arsena, uključujući 10 fakultativnih anaerobnih arsenat-redukujućih bakterija i jednu striktno aerobnu arsenit-oksidujuću bakteriju. Svi izolati su postigli visok nivo rezistentnosti na arsen sa minimumom inhibitorskih koncentracija arsena u rasponu od 2 do 200 mmol/L. Soj AR-11 je bio sposoban da brzo oksiduje arsenit do arsenata u koncentracijama koje su relevantne za uzorke podzemnih voda, bez dodavanja bilo kakvih donora ili akceptora elektrona. Obezbeđen je dokaz da se aktivnost redukcije arsena može postići od strane ars operon-a[176], koji nisu pojačani od strane projektovanih prajmera i koji su trenutno u upotrebi. Analiza sekvenci 16S rRNA je grupisala izolate u sledeće rodove: *Pseudomonas, Bacillus, Psychrobacter, Vibrio, Citrobacter, Enterobacter i Bosea*. Među nabrojanim rodovima prvi put je dokazano da je rod *Psychrobacter* uključen u redukciju arsena. Dobijeni rezultati podržavaju hipotezu da su bakterije sposobne kako da oksiduju arsenit, tako i da redukuju arsenat nalazeći se svuda u podzemnim vodama kontaminiranim arsenom.

Su, et al. (2011) su istraživali bioremedijaciju zemljišta kontaminiranog arsenom upotrebom mikroorganizama, pošto je ovaj metod ekonomičan i pogodan sa aspekta zaštite životne sredine.. Gljivice rezistentne na arsen *Trichoderma asperellum* SM-12F1, *Penicillium janthinellum* SM-12F4 i *Fusarium oxysporum* CZ-8F1 bile su izložene koncentraciji arsena od 50 mg/L, pri čemu je proučavana biotransformacija As i istovremena promena Eh i pH u medijumu. Početne mase sva tri izolata su rasla, a zatim se smanjivala u zavisnosti od perioda kultivacije. Posle kultivacije od 2 ili 3 dana, As dodat medijumu je kompletno promenjen u As(III), dok je As(V) bio predominantan u ćelijama gljivica uz postojanje niske koncentracije As(III) tokom kultivacije. Posle 15

[175] **Klastične** stene su sastavljene od fragmenata ili klastova, od sastavnih minerala ili fragmenata kamena. U geologiji se termin „klastičan" koristi u vezi sa sedimentnim stenama, kao i za čestice u sedimentnom transportu.

[176] U molekularnoj biologiji ***ars operon*** je operon pronađen u nekim bakterijskim taksonima. *Ars operon* je neophodan za detoksifikaciju od arsenata, arsenita i antimonita. Ovaj sistem transportuje arsenit i antimonit van ćelije. Pri tome, operon je u genetici funkcionalna jedinica regulacije genetičke aktivnosti koja se sastoji iz promotora, operatora i jednog ili više inducibilnih strukturnih gena koji se nalaze pod kontrolom regulatornih elemenata.

dana, pronađeno je malo MMA i DMA pored As(V) i As(III) u ćelijama *T. asperellum* SM-12F1, a ukupni sadržaj As je bio najveći u ćelijama *P. janthinellum* SM-12F4 (oko 41,5 µg) što odgovara kvantitativnim analizama vrsta As u kulturama. Kada period kultivacije dostigne 3. dan, vrednosti za Eh i pH u medijumima *T. asperellum* SM-12F1 (312,5 mV i 4,8), *P. janthinellum* SM-12F4 (411,1 mV i 4,2), i *F. oxysporum* CZ-8F1 (269,4 mV i 4,8), u odnosu na rezultate iz prethodnih studija, možda nisu odgovorni za redukciju As(V). Zbog toga, spekulisano je da je uvoz-izvoz, redukcija i metilacija As sprovedena u gljivičnim ćelijama. Potrebne su buduće studije koje će istraživati biohemijsko ponašanje gljivica u reakciji sa As kako bi se bolje razumela bioremedijacija zemljišta kontaminiranog arsenom.

Altaş, et al. (2011) je određivao nivoe arsena na 62 stanice koje su korišćene kao izvori vode za piće od strane lokalne zajednice u Turskoj, pokrajine *Aksaray*, površine 4.589 km^2 na prosečnoj nadmorskoj visini od 980 m. Uzorkovanja su realizovana svaka dva meseca tokom godinu dana. Dobijeni rezultati za vrednosti arsena su bili između 10 i 50 µg/L na 22 uzorkivačka mesta, a na pet lokacija pronađeno je više od 50 µg/L, u skladu sa srednjom vrednošću šest uzoraka. WHO i turski standardi dozvoljavaju koncentracije arsena od 10 µg/L u vodi za piće. Primenjena je multivarijantna statistička tehnika, klaster analiza (*cluster analysis* - CA), praćena preko PCA, za podatke 17 parametara kvaliteta vode na 47 punktova koji se koriste za piće i druge potrebe u domaćinstvu. Dve značajne lokacije uzorkovanja su određene na osnovu njihove sličnosti po kvalitetu vode. Hemijske korelacije su posmatrane u dve podmerne lokacije analizom glavnih komponenata.
Kim, et al. (2009) su izradili studiju u kojoj su kvantitativno odredili raspodelu arsena po vrstama jedinjenja da bi se uočili potencijalni mehanizmi za transformaciju arsenovih jedinjenja iz uzoraka vode, sedimenata i biljaka. Istraživanja su vršena u ekosistemu koji je pod uticajem potoka *Cheongog* u kojem su koncentracije As(V) dostigle vrednosti do 0,270 mg/L. Posle proticanja oko 100 m nizvodno, dobijene su koncentracije arsena manje za oko 84%, vrednosti od oko 0,044 mg/L, bez značajnijih promena u hemiji vode. Terenska ispitivanja i laboratorijski hidroponski eksperimenti sa dominantnim biljkama duž potoka, pokazuju da raspodela, redukcija i raznovrsnost arsenovih jedinjenja mogu biti upravljani sorpcijom na izmenjivačkim frakcijama sedimenata u potoku, bioakumulacijom u vodenim biljkama, kao i transformacijom As(V) u As(III) i organska jedinjenja putem bioloških aktivnosti.
Chanpiwat, et al. (2011) su određivali koncentracije arsena i drugih mikroelemenata u vodama iz bušenih bunara, prikupljenim u provincijama *Attapeu*, *Bolikhamxai*, *Champasak*, *Savannakhet*, *Saravane* i *Vientiane*, *NDR Laos*. Uzorci vode, naročito iz plavnih područja centralnog i južnog Laosa su bili značajno zagađeni ne samo arsenom, već i B, Ba, Mn, U, kao i Fe. Ukupne koncentracije As su pronađene od 0,5 µg/L do 278 µg/L, sa više od polovine uzoraka u kojima su prekoračene WHO smernice od 10 µg/L. U 46% uzoraka značajno je dominirao As(III). Uzorci iz *Vientiane*, dalje na severu, bili su prihvatljivi, osim sa stanovišta pH koji je bio ispod granice određene za pijaću vodu. Analize glavnih komponenata su otkrile vezu između glavnih karakteristika vode, As i drugih mikroelemenata.

Smedley and Kinniburgh (2002) Opseg koncentracije arsena pronađen u prirodnim vodama je širok i menja se sa manje od 0,5 μg/L do više od 5.000 μg/L. Tipične koncentracije u slatkim vodama su manje od 10 μg/L i često manje od 1 μg/L. U mnogo manje slučajeva pronađene su mnogo veće koncentracije, naročito u podzemnim vodama. U takvim područjima, može biti opterećeno više od 10% bunara, sa sadržajem arsena većim od 50 μg/L, a u najgorim slučajevima procenat neodgovarajućih bunara može biti veći od 90%. Poznata područja podzemnih voda sa mnogo As su pronađena u Argentini, Čileu, Meksiku, Kini i Mađarskoj, kao i u zapadnom Bengalu, Indiji, Bangladešu i Vijetnamu. Razmera problema u pogledu populacije izložene visokim sadržajima arsena je najveća u Bengalskom basenu koji naseljava više od 40 miliona ljudi. Velika količina arsena u podzemnim vodama problematičnih područja se pronalazi u dva tipa okruženja, i to: u unutrašnjim ili zatvorenim basenima, u sušnim ili polusušnim područjima, kao i u snažno redukujućim akviferima često nastalim iz aluvijala. Oba okruženja teže da sadrže geološki mlade sedimente i da budu u ravnim, nižim područjima gde je protok podzemne vode spor. Istorijski gledano, ovo su slabo protočni akviferi i bilo koja čestica arsena, oslobođena iz sedimenata, može biti u mogućnosti da se akumulira u podzemnim vodama. Podzemne vode bogate arsenom su, takođe, pronađene u geotermalnim područjima, u više lokalizovanoj skali u područjima rudarske aktivnosti i tamo gde se odigrava oksidacija sulfidnih minerala. Sadržaj arsena u materijalima izdani, glavnim problematičnim akviferima, ne pojavljuje se kao izuzetno visok i obično je u opsegu 1 - 20 mg/kg. Postoje dva očigledna mehanizma koji mogu voditi otpuštanju arsena u velikoj meri. Prvi je stvaranje uslova visokog pH, često većeg od 8,5 u polusušnim i sušnim okruženjima, što je obično rezultat kombinovanih efekata raspadanja minerala i visoke stope isparavanja. Ova promena pH vodi ili desorpciji adsorbovanog arsena, naročito jedinjenja As(V), i nizu drugih elemenata koji formiraju anjone, kao što su V, B, F, Mo, Se i U, iz mineralnih oksida, naročito oksida Fe, ili ih sprečava da se adsorbuju. Drugi hemizam je nastajanje snažno redukujućih stanja na približno neutralnim pH vrednostima, što vodi desorpciji As iz mineralnih oksida i reduktivnom raspadu Fe i Mn oksida, što takođe rezultira otpuštanjem arsena. Koncentracije Fe(II) i As(III) su relativno obilne u ovim podzemnim vodama, a koncentracije sulfata su male, obično 1 mg/L ili manje. Veće koncentracije fosfata, bikarbonata, silikata i organskih materija mogu povećati desorpciju arsena zbog kompeticije za adsorpciona mesta. Karakteristično obeležje područja podzemnih voda sa mnogo As je veliki stepen prostorne promenjivosti u koncentracijama arsena u podzemnim vodama. Ovo znači da može biti teško ili nemoguće pouzdano predvideti moguće koncentracije As u određenom bunaru pomoću rezultata od susednog bunara i znači da postoji malo alternative i da se mora analizirati svaki bunar posebno. Izdani pogođene arsenom su ograničene na određena okruženja i čini se da su više izuzetak nego pravilo. U većini izdani, najveći broj bunara je verovatno neopterećen arsenom čak i kad, na primer, sadrži visoke koncentracije rastvorenog Fe.

Ferguson and Gavis (1972) su prikazali pregled pojavljivanja i kruženje arsena u slatkim vodama. Termodinamički podaci su prikazani u Eh i pH dijagramu za sistem,

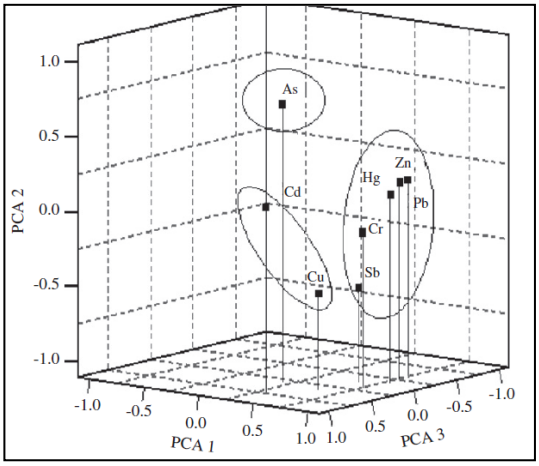
uključujući i sumpor. Prodiskutovani su mehanizmi za otklanjanje arsena iz rastvora na sedimentima. Moguće mikrobiološki posredovane reakcije arsena, uključujući oksidaciju arsenita, metilaciju jedinjenja arsena i redukcija arsenata su prodiskutovane, sa osvrtom na lakaciju reakcije u vodenoj koloni ili u sedimentima i na toksikološki značaj proizvoda reakcije, kao i na brzine reakcije. Potencijalna opasnost od zagađenja arsenom postoji unosom vode za piće koja sadrži visoke koncentracije arsena, više nego konzumiranjem vodenih organizama koji sadrže arsen. Iako je arsen uglavnom koncentrisan u vodenim organizmima, očigledno nije progresivno koncentrisan u lancu ishrane. Pored toga, kada je arsen konzumiran kao organski povezana vrsta u mesu, evidentno ima nisku toksičnost. U studiji je diskutovan globalni ciklus arsena. Dok je vulkanska aktivnost originalni izvor velikog dela arsena u sedimentnim stenama, u skorije vreme raspadanje arsena je bilo gotovo u ravnoteži sa taloženjem arsena u sedimentima. Ljudske aktivnosti, uključujući upotrebu arsena, sagorevanje fosilnih goriva, povećana erozija zemljišta, rudarstvo i prerada sulfidnih minerala, povećale su količinu arsena koji ulazi u okean najmanje u tri puta većoj količini. Ovo povećanje neće imati efekat na koncentraciju u okeanima u periodu od nekoliko stotina godina.

Baig, et al. (2010) su izradili studiju procene ukupnog arsena i njegovih neorganskih jedinjenja u 480 uzoraka površinskih voda različitog porekla i 240 uzoraka podzemnih voda iz oblasti Sind, u Pakistanu. Ova studija obezbeđuje opis baziran na proceni fizičko-hemijskih parametara prikupljenih uzoraka vode i moguće distribucije As u odnosu na njegovu specijaciju. Koncentracija ukupnog neorganskog arsena i njegovih vrsta (As^{3+} i As^{5+}) za površinske i podzemne vode je objavljena u smislu osnovnih statističkih podataka, PCA, klaster analiza, korelacija metal-metal i analiza linearne regresije. Hemijske korelacije su posmatrane na osnovu PCA rezultata. Standardna dodatna metoda je potvrdila tačnost rezultata da je obnavljanje As^{3+} i neorganskog arsena bilo veće od 98%. Koncentracije As^{5+} u uzorcima vode su izračunate pomoću razlike ukupnog neorganskog arsena i As^{3+}. Rezultati su pokazali da su podzemne vode u ispitivanim područjima bile više kontaminirane u odnosu na uzorke površinske vode. Srednja koncentracija As^{3+} i As^{5+} u uzorcima površinske i podzemne vode je bila u opsegu od 3,0 do 18,3 i 8,74 - 352 µg /L, respektivno.

Kontaminacija podzemnih voda arsenom u Vijetnamu predstavlja ozbiljnu zdravstvenu pretnju za milione ljudi. U širem području grada Hanoj, povišeni nivoi arsena su prisutni kako u holocenskim, tako i u pleistocenskim izdanima. Bušeni bunari domaćinstava zahvataju vodu iz holocenskih izdani, dok vodovod u Hanoju eksploatiše više od 600.000 m^3/d podzemnih voda iz pleistocenske izdani. *Berg, et al. (2008)* su izvršili detaljna istraživanja podzemnih voda i sedimenata na tri lokacije koje su izložene različitim geohemijskim uslovima, kao što su:

1) Visok sadržaj rastvorenog arsena od 121 µg/L na obali reke;
2) Nizak stepen rastvorenog arsena na obali reke, od prosečno 21 µg/L; i
3) Srednji nivo rastvorenog arsena od 60 µg/L u zoni treseta i preteranog izdvajanja podzemnih voda.

Sezonske promene u hemijskom sastavu vode su proučavane tokom vremenskog perioda od 14 meseci. Arsen vezan za sediment je sadržan u prirodnom opsegu od 1,3 - 22 µg/g. Sadržaj arsena je u korelaciji sa gvožđem ($r^2 > 0,8$) uz varijacije povezane sa veličinom zrna. Eksperimenti vlaženja sedimenata su pokazali da arsen može biti lako mobilizovan na svakoj od tri lokacije. Niski nivoi arsena u podzemnim vodama sa manje od 10 µg/L se postižu u uslovima redukovanja mangana, dok su povišeni nivoi posledica reduktivnog raspada pod uslovima redukcije gvožđa i sumpora. Prosečne koncentracije arsena u podzemnim vodama su dvostruko veće na obalama reka nego u tresetnim oblastima. Niski nivoi zagađenja arsenom u tresetnim oblastima su verovatno pod kontrolom velike količine gvožđa, prisutne i u vodi, i u sedimentima. Srednjim molarnim odnosom Fe/As od 350 u vodi i 8.700 u sedimentima tresetnih oblasti, redukovano gvožđe verovatno formira nove minerale koji resorbuju ili sekvestriraju prethodno oslobođen arsen u sedimentu. Uprkos sličnim redoks stanjima, resorpcija je mnogo manja na obalama reka (Fe/As(aq) = 68, Fe/As(s) = 4.700) i, usled toga, koncentracije arsena u podzemnim vodama dostižu znatno veći nivo. Izliv holocenske vode u pleistocensku izdan u tresetnom području, posledica je delovanja pumpi vodovoda grada Hanoj i jasno promoviše redukujuća stanja u pleistocenskim podzemnim vodama. Ovo pokazuje preterano izdvajanje vode iz dubokih izvora, odnosno, ispumpavanje vode ispod dubine u kojoj je arsen može da izazove premeštanje na dole gvožđe-redukujućih uslova i istovremeno mobilisanje arsena. Vertikalno premeštanje redukovane podzemne vode, takođe, može da utiče na izdani pod prirodnim hidrološkim uslovima. Posmatrano je curenje DOC-obogaćenih podzemnih voda koje potiče od degradacije organske materije u glinenim sedimentima na obalama reka kako bi se poboljšali i održali gvožđe-redukujući uslovi u izdanima koje su oskudne organskim materijama. Jednom kada izdan postane redukovana, arsen je otpušten iz izdanskih jakih veza, ali i dodatno potiče od podzemnih voda obogaćenih arsenom koje cure iz gline u izdan. Ova pojava je važan mehanizam za kontaminaciju arsenom u izdanima koje obavezno ne moraju sadržati dovoljno organske materije u njihovim sedimentima kako bi se nezavisno podstaklo redukovanje stanja.



Slika 14/VI *- Crtež ulaznih faktora promenljivih u odnosu na tri glavne komponente (PC). Elipse prikazuju tri PCs: PC1 (Sb, Zn, Pb, Hg i Cr); PC2 (As) i PC3 (Cu i Cd)*

Duan, et al. (2010) su odredili koncentracije vrsta antimona (antimonit (Sb(III)), antimonata (Sb(V)) i rastvorenog neorganskog antimona (DISb) i arsena, u morskoj

vodi Bohajskog zaliva (*Bohai Bay*[177]). Takođe, istraživana je povezanost ovih analita sa faktorima okruženja kao što su karakteristike morske vode: SPM, salinitet i TOC, teški metali, hranljive materije i fitoplanktoni. U studiji su procenjeni izvori arsena i antimona. Koncentracije rastvorenog arsena i antimona u površinskim vodama su prostorno varirale u rasponu od 1,03 do 1,26 ng/ml i 0,386 do 1,075 ng/ml, sa srednjim vrednostima 1,18 i 0,562 ng/ml. Sb(V) kao važna hemijska vrsta čini oko 89%. Radi daljeg ispitivanja odnosa između As, Sb i teških metala, upotrebljena je PCA za pojednostavljenje seta podataka (slika 14/VI). Uočena je tendencija ka malim varijacijama koncentracije arsena u površinskim vodama. Međutim, koncentracije jedinjenja antimona su bile mnogo promenljivije od arsena. Najveće koncentracije arsena i antimona su pronađene blizu ušća reke *Haihe*. Ovi modeli distribucije su uglavnom bili pod kontrolom okruženja, bioloških aktivnosti i izvorišta. U ovom regionu, DISb i Sb(V) su u negativnoj korelaciji sa salinitetom. Osim toga, arsen i antimon su u dobroj korelaciji sa hranljivim supstancama, hlorofilom i fitoplanktonom, što ukazuje da su arsen i antimon uključeni u biološki ciklus. Pored toga, procenjeno je da oko 333,5 x 10^8 mg/god arsena i 454,2 x 10^8 mg/god antimona dospe do Bohajskog zaliva preko reka.

Arain, et al. (2009b) su razvili bazu podataka o arsenu u jezerskim i podzemnim vodama, sedimentu, zemljištu, povrću, žitaricama i ribama, u jugoistočnom delu Sinda, u Pakistanu, u periodu od 2005. do 2007. godine, da bi se procenio potencijalni rizik po ljudsko zdravlje, uzrokovan visokim nivoom As. Tokom istraživanja je određena ukupna koncentracija As u različitim uzorcima pomoću tehnike ETAAS. Pouzdanost i tačnost upotrebljene metode je proverena različitim sertifikovanim referentnim materijalima. Koncentracija arsena, pronađenog u sedimentima jezera, određena je u intervalu 11,3 - 55,8 mg/kg i uzorcima poljoprivrednog zemljišta u opsegu 8,7 - 46,2 mg/kg, dok je As rastvorljiv u kiselini (sirćetna kiselina 0,11 mol/L) pokazao raspon od 1,48 - 3,54 mg/kg u vodi i 0,34 - 3,78 mg/kg u zemljištu. Primećeno je da lisnato povrće, spanać, korijander i nana, sadrži više nivoe As (0,90 - 1,20 mg/kg) u poređenju sa podzemnim povrćem (0,048 - 0,25 mg/kg) i žitaricama (0,248 – 0,367 mg/kg) na osnovu merenja suvih težina. Procenjeni dnevni unos ukupnog As u ishrani je bio 9,7 – 12,2 µg/kg telesne mase/d.

Shah, et al. (2009) su izradili procenu sadržaja ukupnog arsena u pet vrsta tkiva (škrge, usne, creva, jetra, mišići) kod 10 vrsta riba izlovljenih tokom perioda 2006-2007. godine iz jezera *Manchar* (*26°3'N; 67°6'E*) u Pakistanu koje je kontaminirano arsenom. Ukupne koncentracije As su određene atomskom apsorpcionom spektrometrijom generisanih hidrida (*hydride generation atomic absorption spectrometry* - HG-AAS), uz prethodnu mikrotalasno potpomognutu kiselinsku digestiju. Sertifikovani referentni materijal DORM-2 (mišić ajkule) korišćen je za kontrolu kvaliteta primenjene tehnike. Dobro slaganje sa sertifikovanim vrednostima od 95% potvrđuje

[177] **Bohajski zaliv** (eng. *Bohai Bay*, kin. 渤海灣) je jedan od tri zaliva koji obrazuju Bohajski zaliv u Žutom moru, u severoistočnoj Kini. Ovo more je, inače, najjužnije more severne hemisfere u kome može nastati morski led.

validnost metode za određivanje arsena. Granica detekcije i granica kvantifikacije arsena je bila 0,034 i 0,11 μg/g, respektivno. Dobijene su stope koncentracija As u različitim tkivima koje su iznosile u škrgama 1,01 - 10,4 mg/g, usnama 1,01 - 18,6 mg/g, crevu 1,01 - 11,2 /g, jetri 3,51-10,9 mg/g i u mišićima 2,12 - 15,2 mg/g na bazi suve materije. Bioakumulacioni faktor za arsen u mišićima ribe je pokazao dva opsega, i to: 4,88 - 7,2 i 17,6 - 35,3. Dnevni unos arsena, konzumiranjem 250 g mišića sveže ribe po danu, određen je u intervalu 0,1 - 0,76 μg, što je više od dozvoljenih granica koje toleriše WHO.

Resursi podzemnih voda u Panonskom basenu (Mađarska, Rumunija, Srbija i Hrvatska) poznati su po sadržaju prirodno povišenog nivoa arsena. Objavljene procene govore da je približno 500.000 ljudi izloženo nivoima većim od maksimalno prihvatljive koncentracije EU od 10μg/L u njihovoj vodi za piće, što ga čini najvećim pogođenim područjem u Evropi. *Rowland, et al. (2011)* su prikupili uzorke iz mnogih podzemnih voda u Rumuniji i Mađarskoj da bi se rasvetlila geohemija i identifikovali procesi koji kontrolišu ponašanje As. Koncentracije su određene između < 0,5 do 240 μg/L ukupnog arsena, koji je pretežno u obliku As(III). Upotrebom klaster analize, identifikovane su četiri glavne grupe vode. Dve grupe (1. i 2.) pokazale su karakteristike vode poreklom iz redukovanih izdani oblasti i slične opsege koncentracija Fe, što ukazuje da se redukcija Fe odigrava u obe grupe. Međutim, nivoi As i druge redoks karakteristike su bile veoma različite. Grupa 1, pokazuje da u vodi dominira metanogeneza sa visokim nivoima As (23 - 208 μg/L, prosečno 123 μg/L), dok grupa 2 pokazuje da u vodi dominira redukcija SO_4^{2-} sa niskim nivoima As (< 0,5 – 58 μg/L, u proseku 11,5 μg/L). Preostale dve grupe su pod uticajem ili

1) Getermalne kontaminacije i saliniteta; ili
2) Površinske kontaminacije i kiše.

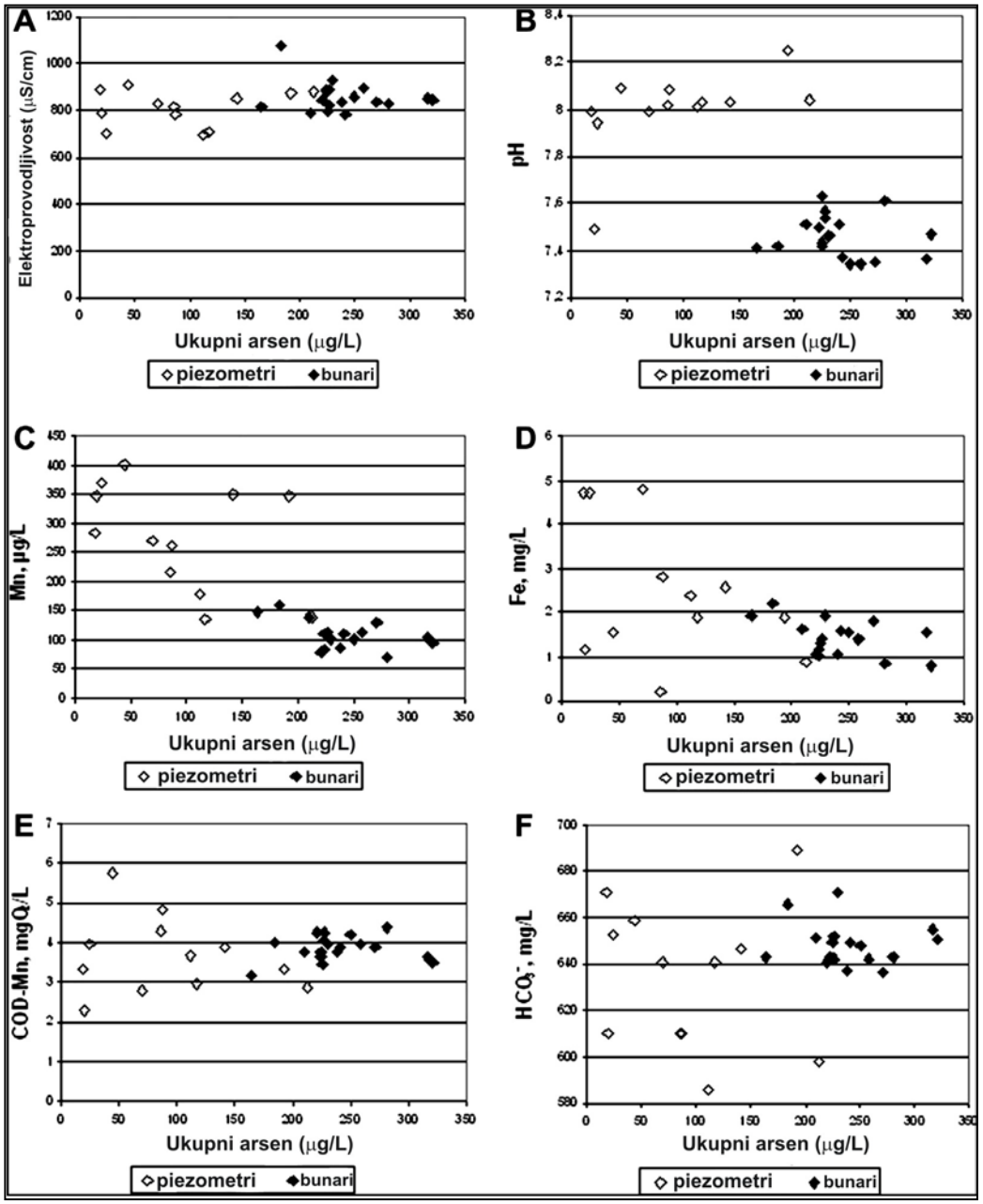
Sadržaj arsena blizak odsustvu u ovim grupama, kombinovan pozitivnom korelacijom između δ7Li kao indikatora geotermalnog inputa i ukupnog arsena u geotermalnim ili slanim vodama ukazuje da povišen As nije oblik spoljnog unosa, ali je otpušten zbog procesa unutar izdani. Geohemijsko obrazloženje, dakle, pokazuje da je mobilizacija arsena pod kontrolom redoks procesa, najverovatnije mikrobiološki posredovanih reduktivnih razlaganja Fe-oksida kao nosača arsena, koje se odigrava u sedimentima iz ove oblasti. Još važniji je mehanizam retencije koji je određen u prisustvu ili odsustvu sulfata. U toku redukcije SO_4^{2-} jona oslobađaju se S^{2-}, koji otklanjaju arsen iz rastvora na dva načina, ili formiranjem As-sulfida, ili sorpcijom na Fe-sulfide. U metanogenim vodama, arsen oslobođen reduktivnim razlaganjem nije otklonjen iz rastvora i može se povećavati do visokih nivoa. Nivoi organskog ugljenika se smatraju kao krajnja kontrola redoks stanja u ove dve grupe. Visoki nivoi organskog ugljenika, kao što je nađeno u grupi 1, brzo će iscrpeti SO_4^{2-} prisutan u vodi, vodeći sistem ka metanogenezi i kasnije visokim nivoima arsena. Grupa dva je imala niže koncentracije organskog ugljenika, zbog čega se SO_4^{2-} ne iscrpljuje. Stoga, nivoi arsena u vodama Panonskog basena nisu pod kontrolom otpuštajućih, već pod kontrolom mehanizama zadržavanja koji su u krajnjoj liniji kontrolisani nivoom TOC i SO_4^{2-} u vodama. Analize δD i δ^{18}O su pokazale da podzemne vode koje sadrže povišen nivo arsena datiraju

uglavnom iz perioda poslednjeg ledenog doba, i da potiču od kasnog pliocena do kvartarnih izdani. Važnost TOC i sposobnost zadržavanja redukcije SO_4^{2-} predloženi su samo za najmlađe holocenske sedimente i podzemne vode, pre svega za one u jugoistočnoj Aziji, jer se čini da oni najverovatnije sadrže pravu kombinaciju faktora da bi se sistem doveo u redoks situaciju što vodi do visokih koncentracija arsena u vodi. Nasuprot tome, u studiji je prikazano da mnogo stariji sistem koji sadrži As sa oksidima gvožđa, takođe, ima potencijal da proizvede povišene nivoe arsena ako je TOC pogodan za mikrobiološku populaciju, da bi se sistem usmerio ka odgovarajućem redoks stanju, i ako je SO_4^{2-} odsutan ili u potpunosti istrošen.

Waeles, et al. (2013) su više od godinu dana istraživanja određivali čestice arsena i rastvorenog neorganskog arsena (ukupni neorganski arsen i arsenit As(III)) duž celog salinitetnog gradijenta ušća reke *Penzé* na 12 punktova u regionu Bretanja u Francuskoj. Određene su relativno visoke koncentracije, u opsegu 2 - 26 nmol/L i 3 - 56 µg/g za rastvoreni neorganski As i čestice arsena, koje su bile pripisane aktivnostima svinjogojskih i živinarskih farmi u ispitivanom slivnom području. Dobijeni rezultati pokazuju da su promene sadržaja rastvorenog neorganskog i čestičnog arsena do sredine ušća značajno povezane rečnim unosima, što je kasnije kontrolisano pražnjenjem vode i kroz padavine. Promene sadržaja As preko velikog opsega saliniteta (S > 4) kontrolisane su krajnjim morskim članovima, uglavnom kroz bakterijske procese. Otklanjanje rastvorenih oblika u okviru vodene kolone adsorpcijom na oksidne materijale pokazalo se kao minimalno, pri čemu, fluks As iz sedimenta kontroliše nivoe arsenata i arsenita u gornjem delu ušća.

Podzemna voda je glavni izvor pijaće vode za populaciju od oko 200.000 ljudi u istočnom delu Hrvatske. Najveći grad u regionu je Osijek, čiji se građani snabdevaju pijaćom vodom dobijenom iz podzemne vode sa vodozahvata Vinogradi. *Romić, et al. (2011)* su ispitivali i određivali prisustvo As u podzemnoj vodi područja grada Osijeka. Uzorci podzemne vode su sakupljeni iz 18 bunara i 12 piezometara sa dubina od 21 do 200 m. Tokom desetogodišnjeg perioda do 2007. godine, određena je prosečna koncentracija As od 240 µg/L. Nisu uočene značajne promene koncentracije arsena tokom ispitivanog perioda, iako su nađene male, ali značajne sezonske varijacije, sa najvećim sezonskim koncentracijama As u periodu od maja 2006. do februara 2007. godine uočene u letnjem periodu. Najzastupljenija su bila jedinjenja As(III) koja su učestvovala sa 85% i 93% u piezometrima i bunarima, respektivno. Najveće koncentracije As imaju tendenciju prisustva u dubljim bunarima sa srednjom koncentracijom As u plitkoj podzemnoj vodi (< 50 m) i dubokoj podzemnoj vodi (> 50 m) od 27 µg/L i 205 µg/L, respektivno. U geohemijskom smislu, podzemne vode pokazuju sličnosti sa ostalim delovima panonskog basena. Ukupni As je bio u slaboj korelaciji sa pH i Fe, negativnoj korelaciji sa Mn, i bez značajnije korelacije sa EC, COD i alkalitetom. Slika 15/VI pokazuje odnos između koncentracija ukupnog As i važnih fizičko-hemijskih parametara kao što su Ec, pH, Mn, Fe, COD i HCO_3^-.

Elektroprovodljivosti su relativno uniformne i nisu u značajnijoj korelaciji sa ukupnim As. pH vrednosti se mogu ubrojiti u dve različite grupe, i to: pH vrednosti bunara, koje se kreću u opsegu od 7,3 do 7,64 i pH vrednosti vode iz piezometara, nešto alkalnije, u opsegu od 7,9 do 8,3.



Slika 15/VI *- Odnosi ukupnog As i ostalih ispitivanih hemijskih komponenti*

Drahota, et al. (2012) je proučavao zemljište kontaminirano arsenom blizu isluženog rudarskog otpada bogatog arsenom u Jačimovu (*Jáchymov*[178]) u Češkoj, koje je nastalo kao posledica topljenja i curenja procednih voda rudarskog otpada, u cilju procene podele sadržaja arsena između čvrste faze i vode u porama. Mineraloške i geohemijske analize pokazale su da je As isključivo povezan neidentifikovanim amorfnim Fe-oksihidroksidima, siromašnog kristalnog getita i hematita[179] kao adsorbovanih i ko-precipitovanih vrsta (do 3,2 masena % As). Adsorpcija arsena od strane Fe-oksihidroksida je, verovatno, glavni mehanizam migracije As u zemljišne vode iz pora koje sadrže samo do 15 µg/L As(V). Male varijacije u koncentracijama rastvorenog As(V) ne prate ukupni sadržaj As u zemljištu ili adsorbovanog As, ali izgleda da je funkcija sorpcije na Fe-oksihidroksidima zavisna od pH. Geohemijski modeling koji koristi PHREEQS-2[180] podržao je efikasnost adsorpcije As(V) od strane Fe-oksihidroksida u zemljištu koji je izložen curenju otpadnog rastvora bogatog arsenom. Takođe, zaključeno je da aktivni Fe-oksihidroksidi imaju jako slabljenje kapaciteta u zemljištu koje može efektivno izdvojiti vodeni As(V) iz neprekidnih otpadnih curenja za narednih oko 11.600 god.

Naslaga otpadnih stena sa inicijalno visokim sulfidnim (10 - 20 masenih %) i niskim karbonatnim sardžajem (1 - 2 masena %), locirana u mestu *Dlouhá Ves* u Češkoj, istražena je u dva profila, dubinskom i površinskom. *Kocourková, et al. (2011)* su tokom istraživanja primenili difrakciju praha x-zraka, analizu elektronske mikroprobe, analizu grupnog sastava i *Mössbauer* spektroskopiju[181]. Mobilnost arsena i drugih zagađivača određena je eksperimentima ceđenja. Primarni izvor arsena bio je arsenopirit, značajno oksidovan u oba profila. Glavna faza koja nosi As u profilu iskopavanja je bio getit, lociran na vrhu profila i minerali grupe jarozit[182] koji su pronađeni na dnu, pri osnovi. Melanterit[183], bogat bakrom i cinkom, pronađen je,

[178] Jačimov (***Jáchymov***) je banjsko mesto severozapadne *Bohemije* u Češkoj u blizini regiona Karlovi Vari. Nalazi se na 733 m nadmorske visine u planinama Krušne hori, blizu granice sa Nemačkom.

[179] **Hematit** je Fe oksidni mineral, hemijske formule α-Fe_2O_3, najstabilniji i najrasprostranjeniji od svih oksida gvožđa. Ime hematit izvedeno je od grčke riječi *haima* što znači krv, a odnosi se na crvenu boju ovog minerala. Hematit je glavni član hematitove grupe minerala koju čine četiri minerala identične kristalne strukture, sa opštom hemijskom formulom R_2O_3 gdje je R = Al^{3+} (korund), V^{3+} (karelianit), Cr^{3+} (eskolait) ili Fe^{3+}.

[180] **PHREEQC** (Version 2) je kompjuterski program za specijaciju, neprotočne eksperimente, jednodimenzionalni transport i inverzne geohemijske kalkulacije.

[181] ***Mössbauer*** spektroskopija je spektroskopska tehnika zasnovana na *Mössbauerovom efektu*. Ovaj efekat, koji je otkrio *Rudolf Mössbauer* 1957. godine, sastoji se od rezonantne apsorpcije i emisije gama zraka u čvrstim telima.

[182] **Jarozit** je hidroksi sulfat kalijuma i gvožđa sa hemijskom formulom $KFe^{3+}{}_3(OH)_6(SO_4)_2$. Ovaj sulfatni mineral nastaje u depozitima ruda oksidacijom Fe-sulfida. Jarozit često nastaje kao nuzproizvod tokom prečišćavanja i rafinacije cinka i takođe je zajednički sastojak u kiselim drenažama rudnika i kiselim sulfatnim zemljištima.

[183] **Melanterit** je mineral hidratisanog Fe(II)-sulfata: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Ovaj mineral je gvožđev analog bakar sulfatnog kalkantita. Gubitkom vezane vode melanterit se transformiše u siderotil.



Slika 16/VI *- Izled minerala kankit*
Izvor:
http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.p

zajedno sa anglezitom[184], u nižem delu profila, bogatog sulfidom. U površinskom profilu, pronađeni su minerali grupe jarozit-beudantit[185], pri čemu preovladavaju skorodit[186] i kankit[187] (slika 16/VI), a nisu pronađeni minerali Fe(II). pH smeše je bio niži na dubinskom profilu (minimum oko 1,9) nego na površinskom (minimum oko 2,8). Procesi u naslazi su pod uticajem odnosa pirit/arsenopirit, gde visok sadržaj pirita smanjuje odnos As/S i to rezultira formiranjem minerala jarozitne grupe i stanja niskog pH. Tamo gde dominira arsenopirit, sulfidi su obloženi skoroditom i drugim oblicima Fe-As, poput švretmanita[188] koji ograničava njihovu dalju oksidaciju. Koncentracije arsena, oslobođene tokom eksperimenata kvašenja, bile su generalno niske, pri čemu su maksimalne količine (do 0,56 mg/kg) oslobođene na horizontu sa jarozitom i arsenopiritom. Nasuprot tome, minimalne količine arsena su oslobođene iz horizonta sa beudantitom i skoroditom. Melanterit, pronađen u dubljem profilu, bio je potpuno rastvorljiv i oslobađao je bakar i cink u rastvor. Razlike između oba profila su izazvane naročito različitim stepenima protoka vode kroz gomile materijala i ograničenim prodorom kiseonika u duboke delove profila iskopa. Zaključeno je da beudantit i skorodit predstavljaju dugoročnu opciju za imobilizaciju arsena, ali arsen uskladišten u jarozitu može biti mobilisan relativno lako. Visoko rastvorljivi minerali dvovalentnog gvožđa, kao što je melanterit, mogu predstavljati ekološki problem. Međutim, potencijal mineroloških transformacija i stabilnost arsena u grupi beudantit minerala još nisu određeni.

Pirinač je karakteristična hrana za ljude koji žive u endemičnim zemljama južne i jugoistočne Azije. U ovom regionu, podzemne vode kontaminirane arsenom se koriste ne samo za piće i za kuvanje, već i za navodnjavanje pirinča tokom sušnih sezona. Upotreba kontaminiranih podzemnih voda za navodnjavanje pirinča izazvala je značajno taloženje arsena u površinskom sloju, koji, na kraju, dospeva u pirinač, što

[184] **Anglezit** je osnovni sulfatni mineral, $PbSO_4$. Javlja se kao produkt oksidacije sulfidne rude galenita. Anglezit se javlja kao prizmatični rombični kristal kao zemljasta masa, i izomorfno sa baritom i celestinom. Anglezit je belo-sive boje sa bledo-žutim crtama.

[185] **Beudantit** je sekundarni mineral koji se nalazi u oksidovanim zonama polimetalnih naslaga. Ovaj mineral sadrži olovo, gvožđe, arsenat i sulfat sa tipičnom formulom $PbFe_3(OH)_6SO_4AsO_4$.

[186] **Skorodit** je hidratisani Fe-arsenatni mineral hemijske formule $FeAsO_4{\cdot}2H_2O$. Nalazi se u hidrotermalnim naslagama i kao sekundarni mineral u gosanskom kamenu širom sveta.

[187] **Kankit** (*Kaňkit*) je hidratisani arsenatni monoklinični mineral hemijske formule $Fe^{3+}AsO_4{\cdot}5H_2O$.

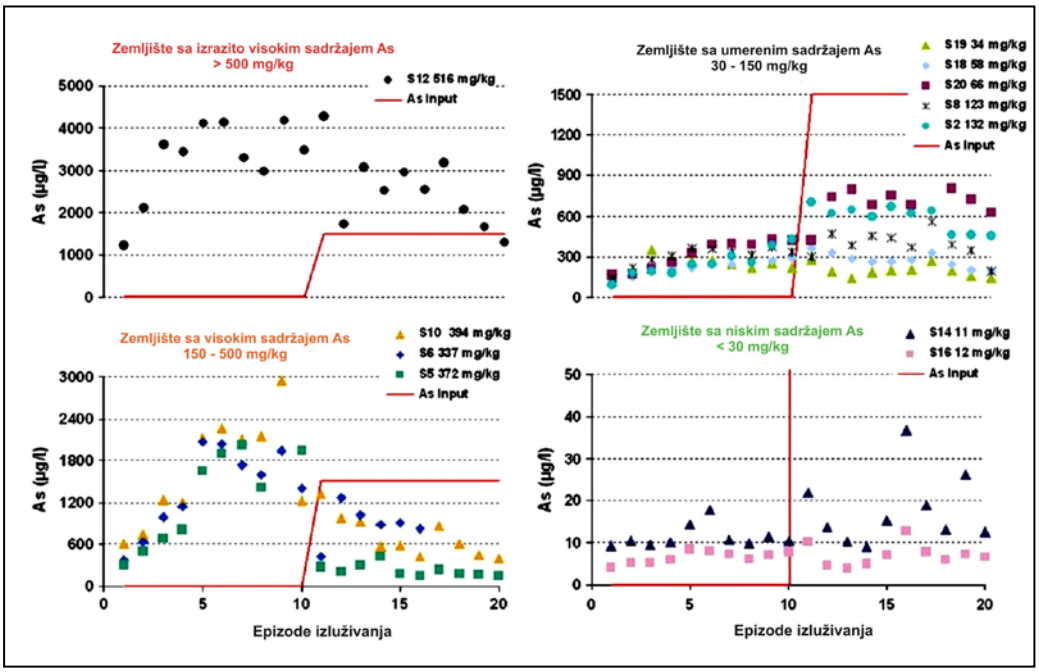
[188] **Švertmanit** (*Schwertmannite*) je Fe-oksihidroksisulfatni mineral sa idealnom hemijskom formulom $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4){\cdot}nH_2O$ ili $Fe^{3+}{}_{16}O_{16}(OH,SO_4)_{12\text{-}13}{\cdot}10\text{-}12H_2O$. To je neprovidan tetragonalni mineral koji se obično nalazi kao braon-žuta enkrustacija.

predstavlja ozbiljnu pretnju za održivu poljoprivredu u ovom regionu. Pored toga, kuvanje pirinča u vodi kontaminiranoj arsenom, takođe, povećava koncentraciju arsena u skuvanom pirinču. Neorganski arsen dominira u pirinču iz južne i jugoistočne Azije, sa sadržajem od 80 do 91% ukupnog arsena, a koncentracije arsenovih toksičnih jedinjenja su povećane u kuvanom pirinču zbog vode bogate neorganskim arsenom u kojoj se pirinač kuva. Ljudi Bangladeša i Zapadnog Bengala i Indije, koje su u svetu poznate po veoma povišenim koncentracijama As, u proseku jedu 450 g pirinča dnevno. Zbog toga, pored vode za piće, smatra se da je unos arsena hranom još jedan potencijalni izvor izlaganja, kao i da može biti nova katastrofa za stanovništvo južne i jugoistočne Azije. *Rahman and Hasegawa (2011)* su ispitivali specijaciju arsena u sirovom i kuvanom pirinču, njegovu biodostupnost i moguće zdravstvene opasnosti po populaciju u ispitivanim regionima.

Trovanje arsenom je postalo svetski problem sa stanovišta javnog zdravlja. Koža je veoma osetljiva na arsen i kožne lezije su najčešći i najraniji nemaligni efekti vezani za hronično izlaganje arsenu. U periodu od 2005. do 2007. godine, *Kazi, et al. (2009)* su izveli istraživanje na površinskim i podzemnim vodama zagađenim arsenom i ispitivali povezanost između izlaganja arsenu preko vode za piće i pratećih negativnih efekata na zdravlje, odnosno melanoze i keratoze meštana koji žive na obalama jezera *Manchar* u Pakistanu. Ispitano je stanovništvo iz naselja pogođenih arsenom, a od 61 do 73% populacije je identifikovano kao pacijenti koji pate od hroničnog trovanja arsenom. Efekti trovanja arsenom preko vode za piće su procenjeni uz pomoć bioloških uzoraka kose temena i krvi odraslih muškaraca i žena, koji imaju ili nemaju problema sa kožom, na ukupno 187 ispitanika. Referentni uzorci oba pola, takođe, su prikupljani iz oblasti koje imaju nizak nivo arsena, odnosno manje od 10 μg/L, u vodi za piće, na 121 ispitaniku. Koncentracija arsena u vodi za piće i biološkim uzorcima je analizirana upotrebom tehnike elektrotermalne atomske apsorpcione spektrometrije - ET-AAS. Opseg koncentracija arsena u površinskoj vodi ispitivanog jezera je određen u granicama 35,2 – 158 μg/L, što je 3 - 15 puta više od smernica *WHO, 2004*. Primećeno je da je koncentracija As u kosi temena i uzorcima krvi bila iznad dozvoljenih vrednosti, i to: 0,034 – 0,319 μg As/g za kosu i < 0,5 – 4,2 μg/L za krv. Linearne regresije su pokazale dobre korelacije između koncentracija arsena u vodi u odnosu na vrednost arsena pronadjenog u kosu i uzorcima krvi ispitanika kojima je obolela koža (R^2 = 0,852 i 0,718) i u odnosu na neobolele subjekte (R^2 = 0,573 i 0,351). Skraćenje životnog veka eritrocita dovodi do razvoja anemije, što je uobičajeni ishod kod populacije izložene arsenu. *Biswas, et al. (2008)* su istraživali mehanizme ćelijske smrti ljudskih eritrocita za vreme hronične izloženosti arsenu. Rezultati otkrivaju transformaciju glatkih diskoidnih eritrocita u oblik ehinocita[189] kod izloženih osoba. U daljem procesu deformacije se odigrava konverzija deformisanih reverzibilnih ehinocita do ireverzibilnih sferoidnih ehinocita. Toksičnost arsena povećava membransku mikroviskoznost zajedno sa povećanjem odnosa holesterol/fosfolipid,

[189] **Ehinociti** su morfološki promenjena crvena krvna zrnca koji sadrže brojne, fine, ujednačene klinaste strukture duž cele ćelijske membrane.

koji ometa elastičnost membrane eritrocita i čini ih manje deformabilnim. Značajno povećanje vezivanja merocianina 540[190] *(Lin, et al. 1992)* membranom eritrocita zbog



Slika 17/VI *- Mobilnost arsena tokom simuliranih kišnih padavina (0 – 10 dana, input As 0 µg/L) simuliranja navodnjavanja (11 – 20 dana, input As 1.500 µg/L) u eksperimentima ceđenja kroz kolonu. Podaci su grupisani u skladu sa početnim sadržajem As u zemljištu: "Low" (< 30 mg/kg), "Medium" (30 – 50 mg/kg), "High" (150 – 500 mg/kg) i "Very High" (> 500 mg/kg). Crvena linija na grafiku irigacije nagoveštava ulaz koncentracija arsena*

izlaganja arsenu ukazuje na poremećaj lipidnog pakovanja u spoljašnjem zidu ćelijske membrane, do čega dolazi usled promenjene asimetrije međuslojeva fosfolipida. Eriptoza[191] eritrocita izazvana arsenom je bila okarakterisana skupljanjem ćelija i izlaganjem fosfatidil serina na površini ćelije. Osim toga, metaboličko izgladnjivanje iscrpljivanjem ćelijskog ATP-a[192] je izazvano apoptoznim uklanjanjem eritrocita iz krvotoka. Značajno smanjenje sadržaja redukovanog glutationa koje ukazuje na nepotpun kapacitet antioksidansa uparenog povećanjem nivoa malondialdehida i

[190] **Merocianin 540** (MC 540) je lipofilna fotosenzitivna boja koja može posredovati selektivnoj inaktivaciji neoplastičnih ćelija u izdancima koštane srži i, takođe, virusima obavijenim patogenima. U vezi sa antitumorskom aktivnosti, MC 540 se podvrgava intenzivnoj prekliničkoj proceni kao fototerapeutski agens za selektivno *čišćenje* ćelija tumora nastalih od internog oslobađanja izdanaka srži.

[191] **Eriptoza** se aktivira porastom citozolne Ca^{2+} aktivnosti i karakteriše se ćelijskim sabijanjem i izlaganjem fosfatidilserina na površini celije.

[192] **Adenozin trifosfat** ili **ATP** je glavno unutarćelijsko skladište energije. Ćelija može normalno funkcionisati i obavljati redovne životne funkcije samo kad na raspolaganju ima dovoljnu količinu ATP-a, odnosno energije. Najveća količina ATP-a kod životinja nastaje u mitohondrijima u kojima se oslobađa energija potrebna za sintezu (ćelijsko disanje). Kod biljaka, značajni proizvođači ATP-a su i hloroplasti u kojima se koristi energija fotosinteze.

nivoa proteinskih karbonila, što je ukazivalo na oksidativno oštećenje membrane eritrocita. Toksičnost arsena koja je delovala na integritet membrana eritriocita eventualno može dovesti do destabilizacije membrane i otpuštanja hemoglobina. Rezultati ove studije pretpostavljaju uključivanje, kako eritrofagocitoze[193], tako i hemolize u proces destrukcije ljudskih eritrocita tokom hroničnog izlaganja arsenu.

Akumulacija arsena u zemljištima i prehrambenim usevima zbog korišćenja zagađenih podzemnih voda za navodnjavanje, stvorila je zabrinutost svetskih razmera. U predgrađu Halkidikija, u severnoj Grčkoj, unutar geotermalne oblasti *Nea Triglia,* nivoi arsena u podzemnim vodama dosežu iznad 1.000 μg/L. Iako se ove podzemne vode više ne koriste za piće, one predstavljaju jedini izvor za navodnjavanje. *Casentini, et al. (2011)* su procenili prostorni obim akumulacije i mobilnosti arsena tokom perioda padavina i navodnjavanja. Sadržaj arsena u uzorkovanim zemljištima je bio u opsegu od 20 - 513 mg/kg unutar do 5 – 66 mg/kg izvan geotermalne oblasti. Oko prskalice za navodnjavanje, visoke koncentracije arsena su proširene horizontalno na razdaljinu od najmanje 1,5 m, i do 50 cm u dubinu. Tokom događaja simulirane kiše na sloju zemljišta (pH = 5, As = 0 μg/L), akumuliran As je bio u potpunosti promenjiv, što rezultira visokim koncentracijama As u vodama pora zemljišta od 500 – 1.500 μg/L i izlaganjem korenja biljaka velikim koncentracijama As(V). Koncentracije arsena merene u efluentima iz kolona su sumirane na slici 17/VI. U eksperimentima sa vodom za navodnjavanje (pH = 7,5; As = 1.500 μg/L) As je u velikoj meri zadržan (50,5 – 99,5%) na većini vrsta zemljišta. Nezagađena zemljišta, sa manje od 30 mgAs/kg, zadražala su koncentracije As u vodama pora na ispod 50 μg/L. Procenjeni faktor zadržavanja R_f = 434 za slabo zagađeno zemljište, sa manje od 100 mgAs/kg, potvrđuje dobru sposobnost za smanjenje pokretljivosti arsena. Visoko zagađeno zemljište, koje sadrži više od 500 mg As/kg nije moglo da zadrži nimalo dodatog arsena. Definisani mehanizmi koji utiču na mobilnost arsena u ispitivanim zemljištima su bili adsorpcija na čvrstoj fazi, kao što su faze Fe/Mn i koprecipitacija arsena kalcijumom. Niska akumulacija arsena je pronađena u prikupljenim maslinama, i to: 0,3 – 25 μg/kg u mesu i 0,3 – 5,6 μg/kg u košticama. Međutim, koncentracije As u zemljištu su često povišene, daleko iznad preporučenih nivoa, a potrebno je posebno odrediti usvajanje arsena u brzorastućim biljkama.

Centralni delovi balkanskog poluostrva (*central parts of the Balkan Peninsula* - CBP) u jugoistočnoj Evropi, u Srbiji i Bosni, uglavnom u slivu reke Dunava, su geološko-geohemijski kompleksi sa nekoliko prirodnih i antropogenih izvora arsena, kao što su geološke formacije, rudna ležišta, stari i aktivni rudnici, kao i industrijska postrojenja. CBP su, takođe, bogati mineralima i termalnim vodama (*mineral and thermal waters* - MTW). Koncentracije arsena su niske u vodi Dunava i u plitkim priobalnim podzemnim vodama, a iznose od 0,1 do 8 μg/L. Međutim, postoje rudarske i industrijske oblasti gde su vodeni tokovi reka i potoka zagađeni arsenom. U sistemu voda-sediment,

[193] **Eritrofagocitoza** je oblik endocitoze. U procesu fagocitoze crvena krvna zrnca menjaju oblik stvaranjem ispupčenja ili pseudopode sa spoljne strane. Fagocistična ćelija, slično makrofagama, može biti privučena prema čestici bakterije ili virusa, kao i prema hemikaliji. Ovaj proces se naziva hemotaksoza ili kretanje prema izvoru hemijskog *osvajača*.

arsen je naročito obogaćen u glinenoj frakciji. Koncentracije arsena u 153 MTW_s se značajno menjaju, od < 0,01 do 8 mg/L, ali preovladavaju one sa manje 30 μg/L. MTW su poznate lekovite vode po bogatom izvoru Fe-arsenskih medicinskih voda, poput vode u mestu Crni Guber kod Srebrenice (5.000 μgAs/L). *Dangić (2007)* je izradio studiju u kojoj je razmatrao korelacije između koncentracije arsena, mineralizacije, sadržaja Fe i pH u MTW_s.

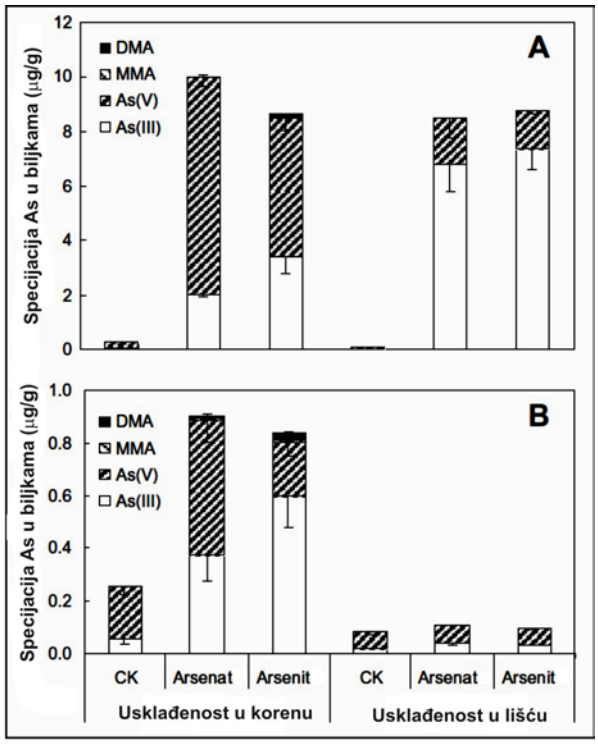
Reke *Tinto* i *Odiel* su teško pogođene drenažom kiselih rudnika iz rudarskih oblasti u španskoj piritnoj zoni (*Iberian Pyrite Belt)*. *Sarmiento, et al. (2009)* su izveli istraživanja duž ovih reka, pri čemu su prikupljani uzorci površinske vode. Izvedena su terenska merenja i analize karakteristika ukupnih rastvorenih metala, kao i gvožđa i neorganskog arsena. Prosečna ukupna koncentracija As u reci *Tinto*, od 1.975 μg/L, veća je nego u reci *Odiel*, gde iznosi 441 μg/L. Međutim, srednja koncentracija As(III) je skoro četiri puta veća u *Odielu*. U kišnim sezonama srednje vrednosti pH obe reke (2,4 za *Tinto* i 3,2 za *Odiel*) se neznatno povećavaju, a količina ukupno rastvorenog As ima tendenciju da se smanji, dok odnos As(III)/(V) snažno raste. Osim toga, koncentracija redukovanih vrsta arsenovih jedinjenja se povećava duž vodotoka. Kao posledica toga, odnos As(III)/(V) može biti do 100 puta veći u donjem delu basena. Izvršena je procena količine As(III), transportovanog obema rekama u Atlantski okean i dobijeni su rezultati: oko 60 kg/god za reku *Tinto* i 2,7 t/god za reku *Odiel*.

Camacho, et al. (2011) su izradili pregled orijentisan na pojavu i tretiranje arsena u oblastima poznatim po visokim koncentracijama arsena, i to, u sušnom regionu severnog dela Meksika, oblasti *Chihuahua* i *Coahuila,* i pograničnim državama na jugozapadu SAD-a , u Novom Meksiku, Arizoni i Teksasu. Sakupljeni podaci uključuju sadržaj i mogući izvor As u vodi, zemljištu i sedimentima i metode tretmana koji su bili primenjeni u ovoj oblasti. Visoke koncentracije arsena su uglavnom pronađene u podzemnim vodama. Njihov izvor je najčešće prirodnog porekla, povezan sa vulkanskim procesima, uz značajne antropogene doprinose obližnjeg rudarstva i topljenja ruda koje sadrže arsen. Afinitet arsena prema čvrstim fazama u alkalnim uslovima, čestim u sušnim područjima, sprečava ga da bude prisutan u površinskim vodama, već se akumulira u sedimente i menja njegovu potencijalnu remobilizaciju u sedimentima rezervoara i vodenim tokovima navodnjavanja. U studiji su pomenuti faktori kao što su oksidacija i pH koji utiču na mobilnost As u površinskom okruženju. Nezavisno od socio-demografskih promenljivih, nutritivnih statusa i nivoa olova u krvi, normalan razvoj dece bio je doveden u pitanje kada su deca bila izložena As.

Merenja ukupnog arsena se najčešće koriste da se ispita i reguliše arsen u vodi, ali dobro je poznato da se arsen javlja u nekoliko hemijskih oblika i oni pokazuju različitu toksičnost. Primena laboratorijskih tehnika specijacije za procenu izloženosti arsenu je problematična, pošto raspodela vrsta arsenovih oblika nije stabilna tokom transporta kod nekih tipova uzoraka. *Voice, et al. (2011)* su razvili metodu za specijaciju najtoksičnijih rastvorenih vrsta arsena na licu mesta, i to: As(III), As(V), MMA i DMA. Razvijeni kriterijum podrazumeva lakoću korišćenja metode u terenskim uslovima, za analitičke operacije primenjive na nivoima koncentracija za pijaću vodu. Pristup metode je zasnovan na selektivnom zadržavanju vrsta arsena na specijalnim jonoizmenjivačkim hromatografskim trakama, praćenim selektivnom eluiranjem, kao i

kvantifikacijom korišćenjem atomske absorpcione spektrometrije sa grafitnom peći (*graphite furnace atomic absorption spektrometry* - GF-AAS). Uzorci vode mogu biti dostavljeni u setu od tri trake korišćenjem bilo kojih špriceva ili peristaltičkih pumpi. Distribucija vrsta je na ovaj način stabilna i trake mogu biti transportovane u laboratoriju gde se vrši eluiranje i kvantitativne analize. Analiziran je set od deset ponovljenih uzoraka svakog jedinjenja, u rasponu koncentracija arsena između 1 i 60 μg/L. Dobijeni procenti arsena u eluatima su bili u rasponu od 78 do 112%, a relativne standardne devijacije su uglavnom ispod 10%. Rezolucija između vrsta arsena se pokazala izvanredno, uz jedino ograničenje da je kapacitet za As(V) bio ograničen na oko 50 μg/L, što je lako otklonjivo promenama u dizajnu bilo koje trake ili postupku ekstrakcije. Dobijeni rezultati potvrđuju da ova nova metodologija može biti upotrebljena za analize četiri osnovne vrste arsena, problematičnih za zalihe pijaće vode.

Karadjova, et al. (2008) su izradili studiju koja se fokusira na biousvajanje, biotransformacije i toksičnost vrsta arsena na morskim zelenim algama *Chlorella salina* u morskoj vodi bugarske obale Crnog mora. Izlaganje jednakim koncentracijama As(III) ili As(V) je dovelo do ekvivalentnih nivoa toksičnosti i ukupnog intracelularnog sadržaja arsena. Biousvajanje i toksičnost metilovanih vrsta arsena MMA i DMA bili su oko tri reda veličine manji od onih kod neorganskih vrsta arsena. Obogaćivanje morske vode fosfatima (do 1,3 mgP/L) dovelo je do značajnog smanjenja i intracelularnog sadržaja arsena, kao i toksičnosti zbog As(III) i As(V). Nasuprot tome, toksičnost i intracelularni sadržaji MMA i DMA bili su nepromenjeni u prisustvu fosfata. Izmerena je distribucija i izlučivanje intracelularnih vrsta arsena i pokazano je da oslobađanje As(V) i/ili As(III), zajedno sa bio-redukcijom As(V) i naknadnom metilacijom As(III) može biti mehanizam detoksifikacije za ove alge. Svetski rasprostranjena kontaminacija arsenom u vodenim sredinama zahteva ekonomski efektivne, *in situ* tehnologije fitoremidijacije. *Hydrilla verticillata (L.f.) Royle*, podvodna makrofita rasprostranjena širom sveta, ima potencijal da uspešno ukloni teške metale iz vode. *Xue and Yan (2011)*, u cilju razumevanja potencijala *H. Verticillata* za fitofiltraciju As i njen uticaj na kruženje arsena u vodenom sistemu, ispitivali su akumulaciju arsena kao i specijaciju i translokaciju u biljkama *H. Verticillata*. Izdanci biljke pokazuju značajnu akumulaciju As, sa maksimumom većim od 700 µg/g suve mase (*dry weight* - DW), posle četiri dana izloženosti rastvorima koncentracije od 20 µmol/L arsenata [As(V)] ili arsenita [As(III)], bez značajne razlike između tretmana As(V) i As(III), ($P > 0,05$). U eksperimentima bazipetalne translokacije koncentracije As(III) u korenju su impresivno povećane u poređenju sa kontrolnim tretmanom ($P < 0,05$), bez obzira da li su izdanci biljke snabdevani sa As(V) ili As(III). Mada su koncentracije As(V) u korenju, takođe, porasle posle tretmana izdanaka arsenom (V), udeo As(V) u korenju (57%) bio je manji nego posle direktnog izlaganja korenja arsenu (V) (80%). Takođe, uočeni su mali procenti MMA i DMA u korenju, učestvujući sa između 3% i 5% u



Slika 18/VI *- Specijacija arsena akumuliranog u (A) i translociranog u (B) korenje i lišće H. verticillata* posle izlaganja korena ili izdanka rastvoru As(V) ili As(III) koncentracije *µmol/L u trajanju od četiri dana. Podaci su prikazani kao srednja vrednost + SE (n=3)*

ukupno ekstrahovanom arsenu. Tokom eksperimenta akropetalne translokacije, porasle su samo koncentracije As(III) u lišću, u poređenju sa kontrolnim tretmanom, bez obzira na jedinjenja As kojim je snabdeveno korenje (slika 18/VI). Pored toga, rezultati eksperimenta biljnog transporta pokazali su da je posle izloženosti korena i izdanka koncentraciji od 2 μmol/L As(V) i As(III) tokom četiri dana, biokoncentracioni faktor (*bioconcentration factor* - BCF) u korenju za As(V) gotovo duplo veći nego za As(III). Takođe, uočen je viši BCF_s arsena u korenju u odnosu na izdanke. Arsen se nagomilao prvenstveno u ćelijskim zidovima korena (> 73% od ukupnog As u korenju) i u rastvorljivim delovima lišća (> 60% od ukupnog As u listovima). Bez obzira na oblik As [As(III) ili As(V)], As(V) je bio dominantan oblik u korenju, a As(III) je bio dominantan oblik u lišću. Dalje, bazipetalna[194] translokacija arsena u ovim biljkama (≥ 17%) je bila znatno veća od akropetalne[195] izmene lokacije (≤ 3%). Zbog nagomilavanja arsena u korenu i imobilizacije arsena ispod tla u korenju, *H. Verticillata* je potencijalni fitofiltrator za potrebe bioremedijacije.

Zbog ispuštanja industrijskih otpadnih voda posle proizvodnje insekticida Paris-Green[196] od strane lokalne fabrike *P.N. Mitra Lane* u indijskom gradu *Behala*, podzemne vode su postale zagađene arsenom. Više od sedam hiljada ljudi je koristilo ove podzemne vode iz bunarskih izvora zagađenih arsenom kao za vodu za piće i u domaćinstvima. Mnogi ljudi iz tog kraja su hospitalizovani, a simptomi trovanja arsenom su bili vidljivi kod velikog broja stanovnika. Analitička studija koju su izradili *Chatterjee, et al. (1993)* otkriva da zemlja blizu mesta tačke odlaganja industrijske vode, koja je u sredini lokaliteta, sadrži veoma visoku koncentraciju bakra i arsena. Poslednjih 20 godina, ova fabrika je proizvodila 20 tona supstance Paris-Green godišnje i odlagala njene otpadne vode u toj oblasti. Očigledno je da prerada otpadne vode za uklanjanje arsena nije bila adekvatna, pri čemu je arsen proceđen u podzemne izdani. Shodno tome, koncentracija arsena je vrlo visoka u podzemnim vodama, pri čemu su i arseniti i arsenati određeni u podzemnoj vodi.

Arsen i živa su među najtoksičnijim metalima/metaloidima. *Lafabrie, et al. (2011)* su ispitivali bioakumulaciju ovih mikroelemenata u ključnoj tropskoj vrsti u vodenim sredinama, vodenog cveta *Vallisneria neotropicalis*. Tokom istraživanja, utvrđene su koncentracije As i Hg u sedimentima i prirodnim populacijama *V. Neotropicalis* u ušćima različitih reka u zaliv *Mobile*,[197] u saveznoj državi Alabama, u SAD-u, i razlikuju se u odnosu na prošli i sadašnji antropogeni uticaj. Analize pokazuju da je reka Fiš najviše zagađena među ispitivanim ušćima. Nivoi arsena nađeni u sedimentima reke Fiš spadaju u opseg koji bi mogao eventualno da izazove neželjena dejstva na živi svet. Koncentracije arsena u sedimentima su samo u umerenoj korelaciji sa onim u *V. Neotropicalis,* pri čemu nije pronađena korelacija između sadržaja Hg u sedimentima i

[194] **Bazipetalan** – koji se razvija od vrha prema dole.

[195] **Akropetalan** – koji se razvija od baze prema gore.

[196] Aktivna supstanca u insekticidu **Paris-Green** je bakar acetoarsenit $Cu(CH_3COO)_2.3Cu(AsO_2)_2$.

[197] ***Zaliv Mobile*** je ulaz u Meksički zaliv, oivičen poluostrvom *Fort Morgan* na istočnoj strani i ostrvom *Dauphin* na zapadnoj strani. Reke *Mobil* i *Tensaw se* u severnom delu ulivaju u zaliv *Mobil*, čineći ušće. Ovaj zaliv je četvrti po veličini u USA sa pražnjem od 1800 m^3/s. Površina zaliva je 1070 km^2.

u biljci. Nekoliko parametara je moglo da maskira takve potencijalne odnose, na primer razlike u karakteristikama sedimenta i fenomenu *biološkog razblaživanja*. Postojeći rezultati u ovom radu ističu brojne parametre koji mogu da utiču na akumulaciju metal/metaloida u vodenim biljkama, kao i odgovarajuće specifične vrste odgovora na zagađenje mikroelementima.

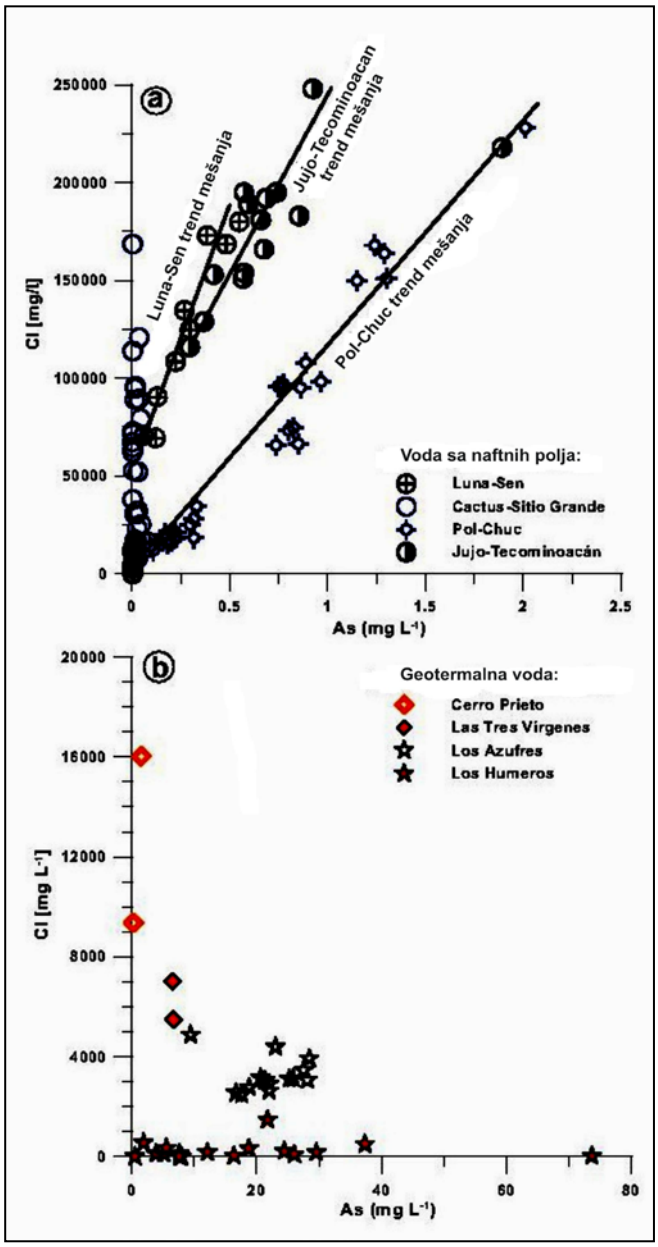
Haque, et al. (2008) su prikupljali uzorke podzemne vode i sedimenta duž vodenog toka u paleocenskom akviferu *Aquia*, države Merilend, u SAD-u, kako bi se ispitali i proučili faktori koji utiču na *evoluciju* arsena u ovim podzemnim vodama. *Aquia* izvire sasvim blizu Vašingtona, vrlo je prostrana, prostire se na oko 90 km ka jugu i istoku, kao i ispod zaliva *Chesapeake*. Izučeni tok putanje je bio izabran na osnovu:

1) Broja dostupnih bunara;
2) Razlike u koncentraciji ukupnog rastvorljivog As u podzemnim vodama iz nekih od uzorkovanih bunara, koji dosežu vrednost ≥ 667 nmol/kg ili ≥ 50 µg/kg; i
3) Posebnih razlika u koncentracijama ukupnog rastvorljivog arsena u podzemnim vodama akvifera *Aquia* između severnih i južnih delova proučavane oblasti.

U uzorcima podzemnih voda, primenjena je *in situ* separacija neorganskih arsenovih oblika [As(III) i As(V)] korišćenjem anjon izmenjivačke hromatografije. Posle toga, koncentracije As su određene tehnikom ICP-MS. Izvođena su *in situ* merenja koncentracije i specijacija Fe, rastvorenog S(II), pH, alkaliteta i oksido-redukcionog potencijala u cilju definisanja oksido-redukcionih uslova i hemijske ravnoteže rastvora duž vodenog toka. Koncentracije arsena u 12 analiziranih uzoraka podzemne vode su bile u rasponu od ~0,75 do 1.072 nmol/kg, a koncentracije As(III) su bile u rasponu od 0,24 do 980 nmol/kg i, po svemu sudeći, As(III) je bio dominantan oblik arsena u rastvoru. 50% ispitanih bunara su snabdeveni podzemnim vodama sa koncentracijama koje prelaze EPA nivo maksimalnog zagađenja za As u vodi za piće od 133 nmol/L ili 10 µg/L. U cilju ispitivanja specijacije čvrste faze arsena unutar sedimenata akvifera, prikupljeno je više uzoraka sedimenta akvifera *Aquia*. Ovi uzorci sedimenta su istraženi upotrebom prethodno ustanovljene procedure uzastopne ekstrakcije. Koncentracije čvrste faze arsena su u rasponu između 973 i 2.012 nmol/kg. Pored toga, petrografska analiza, difrakcija X-zraka i difuziono refleksione spektroskopske analize sedimenata akvifera *Aquia* otkrivaju u uzorcima prisustvo glaukonita[198] i smektita uz getit i hematit.

[198] **Glaukonit** je gvožđe-kalijum filosilikatni mineral, karakteristične zelene boje, vrlo slabo otporan na vremenske prilike i veoma trošan. Ovaj mineral kristališe u monokliničkoj geometriji. Opšta hemijska formula ovog minerala je $(K,Na)(Fe^{3+},Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$.

Luu, et al. (2009) su ispitivali koncentracije arsena i drugih mikroelemenata u podzemnoj vodi tri sela (*PT, POT i CHL*) pokrajine *Kandal* u Kambodži. Koncentracije arsena u podzemnoj vodi su detektovane u opsegu od 6,64 µg/L u selu *POT* do 1.543 µg/L u selu *PT*, sa prosečnim i srednjim koncentracijama od 552 µg/L i 353 µg/L, respektivno. Oko 86% od petnaest uzoraka sadrži koncentracije arsena koje prelaze granične vrednosti WHO za pijaću vodu od 10 µg/L. Koncentracije arsena(III) su se menjale od 4 µg/L u selu *POT* do 1.334 µg/L u selu *PT* sa prosečnom koncentracijom od 470 µg/L. Pored toga, 67%, 80% i 86% uzoraka podzemnih voda su sadržali veće koncentracije, za respektivno, barijum, mangan i olovo, nego što propisuje WHO za pijaću vodu. Dobijeni rezultati otkrivaju da podzemne vode u pokrajini *Kandal* nisu značajno zagađene samo arsenom, već i barijumom, olovom i manganom. Studija procena rizika je pokazala da jedan uzorak (*PT25*) ima kumulativnu koncentraciju arsena od 6.758 mg, neznatno veću od dozvoljenog praga od 6.750 mg, koji bi mogao izazvati rak kod radnika u topionici pri dugotrajnom izlaganju arsenu iz podzemne vode. Unošenje visoko kumulativnog arsena predstavlja zdravstvenu pretnju stanovnicima pokrajine *Kandal*.



Slika 19/VI *- Korelacija koncentracija arsena i hlorida u vodi iz nalazišta nafte (a) i geotermalne vode (b)*

Hoang, et al. (2010) su u periodu od 2007. do 2008. godine izradili studiju podzemnih voda i sedimenta u delti reke Mekong u Vijetnamu, koja je otkrila da su 26%, 74%, i

50% uzoraka podzemne vode bili iznad propisa EPA smernica za As, Mn i Fe u vodi za piće. Opseg koncentracija ispitivanih elemenata je bio < 0,1 – 1.351 μg/L za As, < 0,01 – 38 mg/L za Fe i < 0,01 − 14 mg/L za Mn. Povišeni nivoi As su pronađeni u podzemnoj vodi na mestu uzorkovanja blizu reke Mekong i u bunarima dubine manje od 60 do 70 m. U podzemnoj vodi je bio pronađen inverzan odnos između koncentracija As i Mn. Uzorci sedimenta sa lokacija *An Giang* i *Dong Thap* su imali najveće koncentracije arsena od 18 mg/kg i 38 mg/kg. Arsenski sedimenti nalaze se najčešće u fazama slabo kristalizovanog Fe-oksida. Reduktivno rastvaranje Fe-oksida nije dominantni mehanizam za oslobađanje As u podzemnu vodu.

Nedostatak hemijske sličnosti između termalnih fluida u geotermalnim i naftnim rezervoarima u Meksiku ukazuje na različito poreklo arsena u obe vrste rezervoara. Duboke tečnosti iz geotermalnih rezervoara duž transmeksičkog vulkanskog pojasa (*transmexican volcanic belt* - TMVB) odlikuju se povišenim koncentracijama arsena, u rasponu između 1 i 100 mg/L, na dubini od 600 do 3.000 m. Na osnovu hijerarhijske klaster analize (*hierarchical cluster analysis* - HCA), arsen je povezan tipičnim geotermalnim vrstama kao što su litijum, silicijum i bor. Nepostojanje korelacije između arsena i saliniteta ogleda se u značaju sekundarne interakcije procesa voda-kamen. Preovladavanje arsena u odnosu na koncentracije Fe i Cu i pojava sekundarnih minerala, kao što su sulfidi i minerali gline, u temperaturno zavisnim hidrotermalnim zonama, podržavaju ovu hipotezu. Ni unos magmatske tečnosti, niti mineralizacija As nije preduslov za porast sadržaja arsena u meksičkim geotermalnim fluidima. Nasuprot tome, vode naftnih rezervoara iz sedimentnih basena u jugoistočnim delu Meksika pokazuju maksimalne koncentracije As od 2 mg/L, na dubinama od 2.900 do 6.100 m. Linerna korelacija hlorid-arsen, koju su dobili *Birkle, et al. (2010),* pokazuje da isparena morska voda predstavlja glavni izvor arsena u vodenom rastvoru rezervoara nafte, a samo manje količine arsena potiču iz interakcije sa osnovnom karbonatnom stenom (slika 19/VI). Modelovanje jedinjenja ukazuje na slabiju kontrolu rastvaranja, kako u geotermalnim, tako i u naftnim rezervoarima, ali taloženje i koprecipitacija arsena sekundarnim sulfidima može se dogoditi u naftnim rezervoarima sa visokim koncentracijama gvožđa. Geotermalne tečnosti iz rezervoara magmatskog tipa (*Los Azufres* i *Los Humeros* na TMVB i *Las Tres Vírgenes* sa osnovom granodiorita)[199] pokazuju relativno konstantne koncentracije arsena kroz različite temperaturne uslove, što ukazuje da temperature iznad 230 °C do 250 °C obezbeđuju optimalne i stabilne uslove za mobilnost arsena. Nasuprot tome, temperaturni uslovi za rezervoare sedimentnog tipa su beznačajni za procese interakcije voda-kamen, što je dokazano niskim koncentracijama arsena u vodi za obe geotermalne tečnosti *Cerro Prieto* (visoka temperatura-sedimentni tip) i vodene formacije naftnih polja (niska temperatura-sedimentni tip).

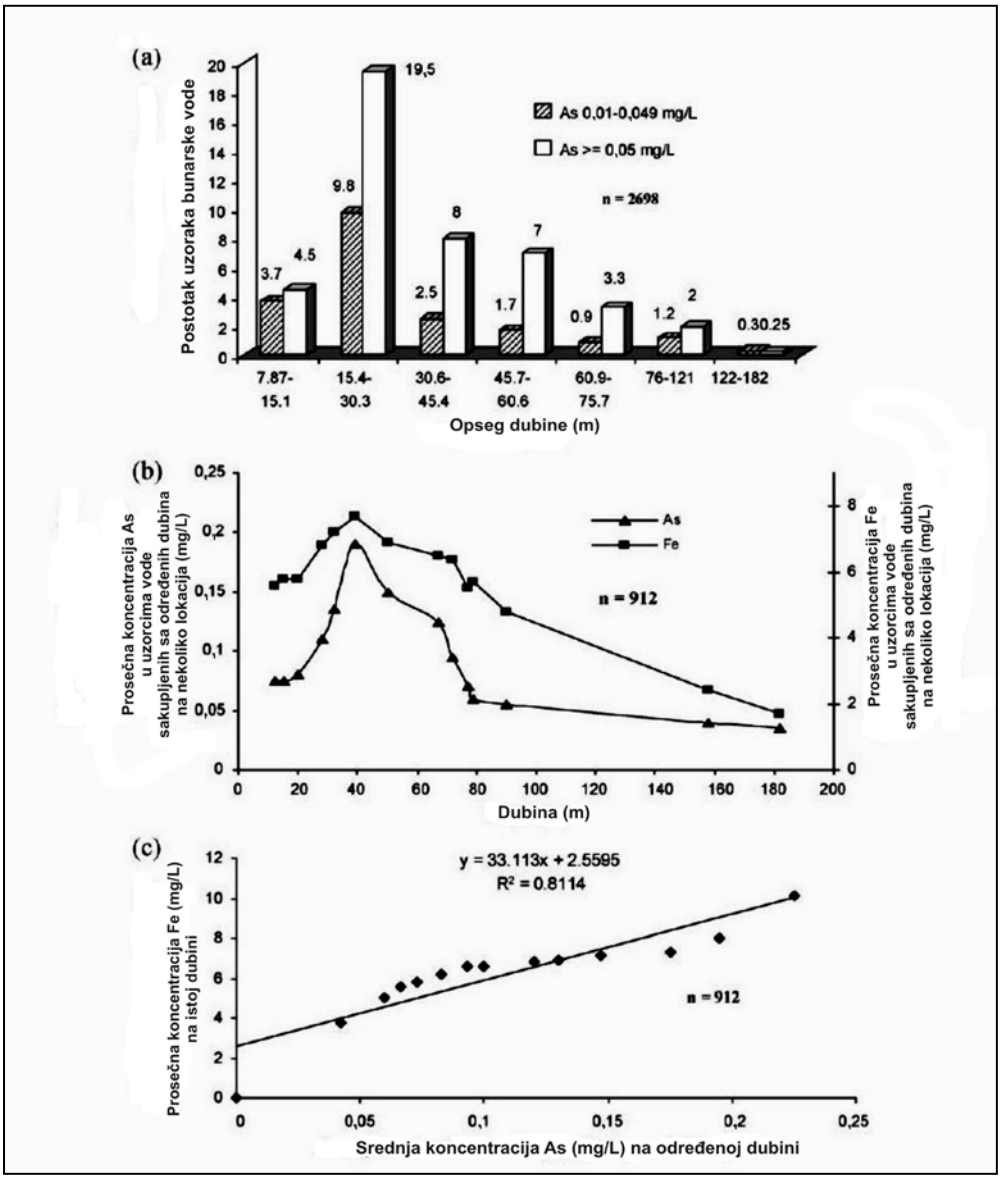
[199] **Granodiorit** je kisela dubinska magmatska stena. Nastaje kristalizacijom kiselih magmi sa manjim sadržajem kvarca, u odnosu na granitske magme. Minerali koji izgrađuju granodiorit su kvarc, alkalni feldspat, koji može biti ortoklas ili mikroklin, intermedijarni plagioklas i bojeni minerali (najčešće iz grupe liskuna). Struktura granodiorita je zrnasta, a tekstura masivna.

Li, et al. (2012a) su zaključili da su arsen, selen i talijum, tri metala u tragovima koji izazivaju zabrinutost u Kini, zato što manja ili veća izloženost ovim zagađivačima, preko vode, može da izazove niz endemskih bolesti, kao što su endemski arsenizam, selenoza, Kešanska bolest (*Keshan disease*[200] - KD), bolest Kašin-Bek (*Kashin–Beck disease*[201] - KBD) i talotoksikoza (*thallotoxicosis*[202]*).* Ove specifične endemske bolesti se pripisuju prekomernosti ili nedostatku ova tri elementa (u većini slučajeva selena) u lokalnoj sredini usled odvijanja prirodnih geohemijskih procesa i/ili antropogenih aktivnosti. Geohemija i uticaji na ljudsko zdravlje od strane ova tri elementa su u Kini intenzivno proučavani od 1970. godine, polazeći od geohemijskih izvora, raspodele, prenosa, puteva uticaja na ljudsko zdravlje i mera prevencije/remedijacije. Endemski arsenizam u Kini koji je proizašao iz izlaganja visokom sadržaju arsena ili preko vode za piće ili putem sagorevanja kamenog uglja bogatog arsenom u domaćinstvima. U Kini se javlja i endemski nedostatak selena i selenoza. KD i KBD su povezani sa nedostatkom selena u geološkom pojasu sa niskim sadržajem Se u zemljištu manjim od 0,125 mg/kg, koji se prostire od severoistoka ka jugozapadu Kine. Endemska selenoza se javila u oblastima visokih koncentracija Se u zemljištu koje potiče iz crnih karbonatnih silikatnih stena bogatih selenom, karbonatnih škriljaca i škriljaca. Endemsko trovanje talijumom je nastalo u jugozapadnoj Kini zbog zagađenja vode za piće talijumom i povrća koje okružuju mineralizovane oblasti bogate Tl-sulfidima. Neke mere su preduzete da bi se kontrolisale i otklonile endemske bolesti, sa značajnim efektima na smanjenje rizika po zdravlje i oštećenja izazvana mikroelementima As, Se i Tl. Međutim, stanja endemskih bolesti, nastalih uticajem As, Se i Tl su i dalje ozbiljna u nekim oblastima Kine, a potrebna su i dalja istraživnja u vezi sa uticajima ovih elemenata na zdravlje.

[200] **Kešanska bolest** je nagomilavajuća kardiomiopatija uzazvana kombinacijom deficita selena u ishrani i prisustvom mutirane vrste koksaki enterovirusa, koja je dobila naziv po oblasti Kešan u provinciji Heilongjiang, u severoistočna Kini, gde su simptomi bolesti prvi put zabeleženi.

[201] **Bolest Kašin-Bek** je hronična, endemska bolest kostiju (osteohondropatija), koja je najviše rasprostranjena od severoistoka do jugozapada Kine, obuhvatajući 15 provincija. Bolest je prepoznata još pre 150 godina, ali uzroci njenog nastanka još uvek nisu kompletno definisani. Trenutno prihvaćeni potencijalni uzroci ove bolesti uključuju mikotoksine prisutne u žitaricama, nedostatak mikroelemenata u ishrani i visoke sadržaje fulvo kiselina u pijaćoj vodi. *Yao, et al. (2011)* su pokazali da su nedostatci selena i joda u vezi sa nastankom KBD. Bolest je dobila ime po ruskim lekarima koji su se zvali Nikolaj Ivanovič Kašin i Evgenij Vladimirovič Bek.

[202] **Talotoksikoza** je trovanje talijumom. Akutno trovanje je manifestovano jakim abdominalnim bolovima, stomatitisom, gastroenteritisom, perifernim i retrobulbarnim neuritisom, poremećajem rada žlezdi sa unutrašnjim lučenjem, dijarejom i respiratorinim poteškoćama.



Slika 20/VI *- (a) Raspodela arsenom kontaminiranih uzoraka vode iz bušenih bunara sa dubinom u oblasti Gaighata; (b) raspodela prosečnih koncentracija arsena i gvožđa sa dubinom; korelacija između koncentracija As i Fe u uzorcima vode*

Roychowdhury (2010) je izradio detaljnu studiju izvedenu u području *Gaighata*, jednoj od 107 oblasti u Zapadnom Bengalu u Indiji pogođenih arsenom, da bi odredio stepen zagađenja podzemne vode arsenom, njegovu dubina distribucije, korelaciju sa gvožđem, efekte arsena na zdravlje stanovnika i faktore odgovorne za trovanje arsenom. Podzemne vode u svih 107 oblasti preko 13 sela u oblasti *Gaighata* sadrže iznad 0,01 mg/L arsena, a u 91 oblasti pronađene su koncentracije arsena koje su bile iznad 0,05 mg/L. Oko 59,2% i 40,3% uzoraka bunarske vode sadrže arsen iznad 0,01 Linerna regresija pokazuje direktnu vezu između koncentracije arsena i gvožđa u

podzemnoj vodi (r^2 = 0,8114, p < 0,0001, n = 912). Unosi neorganskog arsena iz vode od strane odraslog muškarca i žene u anketiranim oblastima su 11,7 i 13,1 μg/kg telesne težine/d i ove vrednosti su veće od preporučene vrednosti dnevnog unosa (*provisional tolerable daily Intake* - PTDI) od strane WHO za neorganski arsen u iznosu od 2,1 μg/kg telesne težine/d. Srednja vrednost koncentracija arsena u uzorcima urina, kose i noktiju, prikupljenih od stanovnika u oblasti *Gutri* su viši od njihovog normalnog nivoa i iznosile su 292 μg/L (opseg: 8,35 – 1.024 μg/L, n = 193), 2,50 mg/kg (opseg: 0,17 – 5,99 mg/kg, n = 132) i 6,05 mg/kg (opseg: 0,55 – 16,7 mg/kg, n = 116), respektivno. Oko 83% i 68% uzoraka urina (n = 250) sadrže arsen iznad 100 i 200 μg/L, respektivno. Linerna regresija pokazuje veoma dobre korelacije između koncentracija arsena u vodi prema sadržaju As u uzorcima urina, kose i noktiju stanovnika (n = 103) iz oblasti *Gutri*. Registrovano je oko 18,3% stanovništva (n = 930) sa arsenskim kožnim lezijama. Najvažniji rezultati ovog istraživanja su prikazani na slici 20/VI.

Simpson, et al. (2011) su izradili studiju da bi ispitali izvor, mobilnost i zadržavanje As u rudniku *New Britannia*, kod jezera *Snow*, u Manitobi. Jedan od glavnih izvora zagađenja arsenom je definisan kao ostatak arsenopiritnih zaliha (*arsenopyrite residue stockpile* - ARS) koje sadrže zlato u zarobljenoj otpadnoj rudi. Dobijeno je da se As i dalje pomera kroz glacijalnu glinu na bazi ARS u zatvorenom akviferu, čak i kroz naslage koje su zatvorene 2000. godine. Arsen je mobilisan iz jalovih naslaga, oksidacijom arsenopirita i redukcijom arsenata u mobilniji arsenit pomoću arsenat redukujućih bakterija. Ova kontaminacija utiče na plitak prostran akvifer i na površinsku vodu koja teče iz jalovina kroz močvare ka jezeru *Snow*. Sadržaj arsena počinje slabiti adsorpcijom na HFO u jalovinama, močvarnim zemljištima i vodenim biljkama. Iako je sadržaj As u površinskoj vodi, zemljištima i biljkama duž plovnog puta od rudnika do jezera *Snow* iznad kanadskih smernica za vodu za piće, efikasna prirodna slabljenja od strane HFO ograničila su koncentacije u jezeru *Snow* ispod zahteva standarda vode za piće.
Odnos arsenita i arsenata u zemljištima i prirodnim vodama je često pod kontrolom aktivnosti As-transformišućih mikroorganizama. Fosfat je hemijski sličan As(V) i shodno tome, može kompetitivno inhibirati mikrobiološko prisvajanje i enzimsko vezivanje As(V), čime se sprečava njegova redukcija u toksičniji, mobilniji i biodostupniji oblik As(III).

Slaughter, et al. (2012) je izolovao pet As-transformišućih bakterija ili iz As-tretiranih zemljišnih kolona ili iz zemljišta pod uticajem arsena i upotrebio ih da bi ispitao uticaj fosfata na redukciju As(V) i oksidaciju As(III). Kulture su prvobitno utvrđene pri različitim odnosima P:As, inkubirane približno 48 h uz periodično analiziranje koncentracija As(V) i As(III). Redukcija arsena je inhibirana visokim odnosima P : As i potpuno potisnuta povišenim nivoima fosfata (500 i 1.000 μmolP/L, konstanta inhibicije (K_i) ∼20 – 100 μmol/L). Dok visoki odnosi P : As efikasno zaustavljaju mikrobiološku redukciju As(V), ekspresija gena arsenat reduktaze (arsC) nije bila inhibirana pod ovim uslovima u As(V)-redukujućem izolatu, *Agrobacterium tumefaciens str. 5B*. As(V) indukovana inhibicija ćelijskog rasta poboljšana visokim

sadržajem fosfata uzrokovana je visokim (1 mmol/L) arsenskim doprinosom. Dobijeni rezultati ukazuju na to da fosfat može inhibirati redukciju As(V) tako što ometa prisvajanje As(V) od strane ćelija putem fosfatnog transportnog sistema ili kompetitivnim vezivanjem na aktivno mesta ArsC.

Korišćenje geotermalnih tečnosti za proizvodnju električne energije predstavlja opasnost zbog zagađenja površinskih voda kada se iskorišćena tečnost ispušta u površinska okruženja. Arsen je uobičajeni sastojak u geotermalnim tečnostima i dovodi do degradacije kvaliteta vode kada je prisutan u nestabilnim i biodostupnim oblicima. *Ilgen, et al. (2011)* su ispitali promene u vrstama arsena prouzrokovane brzim promenama od visoko temperatururnih redukujućih uslova do površinskih uslova, mehanizma zadržavanja, kao i obima prenosa povezanih sa otpuštanjem istrošenih geotermalnih tečnosti. Istraživanja su izvedena u geotermalnim poljima visoke temperature koja su upotrebljena za proizvodnju električne energije na lokaciji *Dachny*, u regionu *Mutnovsky*, na Kamčatki u Rusiji. U istrošenim tečnostima, koncentracija arsena dostiže 9 mg/L, dok je u prirodnim toplim izvorima naročito u obližnjem polju, koncentracija arsena obično ispod 10 μg/L. Specijacija vodene faze arsena je određena upotrebom tečne hromatografije (*liquid chromatography* - LC) zajedno sa ICP-MS. Određivanje jedinjenja arsena u sedimentima dna (frakcija < 65μm) lokalnih površinskih voda analizirana je pomoću absorpcione spektroskopije x-zraka (*X-ray absorption spectroscopy* - XAS). Arsen je u geotermalnim izvornim tečnostima uglavnom određen kao As(III), dok je mešavina As(III)/As(V) pronađena u vodi i sedimentima reke *Falshivaia* nizvodno od elektrane. Obim povišenih koncentracija arsena u vodi je ograničen adsorpcijom na sedimente dna i razblaženjem, kao što je određeno korišćenjem hlorida iz tečnosti dubokog bunara kao markera. Analiza spektara EXAFS pokazuje da je arsen iz sedimentne faze povezan oblicima bogatim aluminijumom i gvožđem. Geotermalne otpadne tečnosti otpuštene u površinsku vodu stvaraju lokalizovanu oblast zagađenu arsenom. Obim prenosa rastvorenog As je ograničen do oko 7 km nizvodno od izvora, dok povezani As sa sedimenta dna biva transportovan oko 3 km dalje.

Naslage glaukonitnih ležišta su pronađene širom sveta, ali nivoi As su bili određivani relativno malo. Sadržaj arsena u sedimentima glaukonita u unutrašnjoj primorskoj ravnici kod grada Nju Džerzi (*New Jersey)* iznosi 100 mg/kg, a ukupne koncentracije As (do 5,95 μg/L) određene u protočnim vodama prevazilaze državni standard. *Barringer, et al. (2011)* su u glavnom slivu unutrašnje priobalne ravnice razvili hemijske analize za sedimente rečnog korita i podzemnu vodu da bi identifikovali doprinosie As u slivu iz geoloških i antropogenih izvora. Dobijeni rezultati za sedimente koji uključuju Be, Cr, Fe i V, otkrivaju da je As pretežno geološkog porekla. Visoke koncentracije rastvorenog organskog C, hranjive materije i hloridi u plitkim podzemnim vodama identifikuju antropogene inpute koje pruža okruženje, gde je As otpušten mikrobiološkom aktivnošću iz minerala do ispuštanja podzemnih voda ka vodotoku. Čestice u protočnoj vodi tokom visokog protoka predstavljaju najveći doprinos sadržaju arsena. Hemijski modeli za ove čestice nalikuju na geološki otisak sedimenata

dna. Odnos As/Cr ovih suspendovanih čestica ukazuje da one potiču ne samo od taloga, nego i od inputa otpadne vode, jer je As poreklom od podzemne vode zarobljen u sedimentima. Poljoprivredni izvori As nisu bili jasno identifikovani, iako su hemijske karakteristike nekih sedimenata identifikovane pripadajućim sredstvima inputa metala. Uzorkovanje sedimenata tokom vlažnih i sušnih godina pokazalo je da, u okviru različitih hidroloških uslova, lokalni antropogeni uticaji mogu biti nerazumljivi ali geološki otisci su jasni, ukazujući na sedimente glaukonita kao izvor arsena.

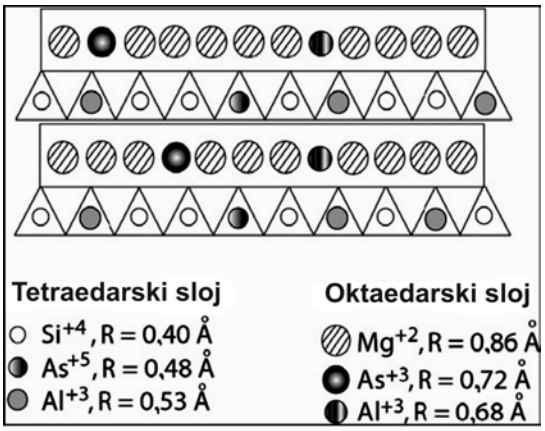
Pichler, et al. (2011) su ispitali različite strategije uzorkovanja tokom sedmogodišnjeg perioda ispitivanja stena i sedimenata za utvrđivanje sadržaja As u okviru srednjeg sistema akvifera (*intermediate aquifer system)* i gornjeg sistema akvifera države Florida (*Floridan aquifer system* - FAS), veoma velikog i produktivnog krečnjačkog akvifera koji povezuje države Džoržija i Florida. U FAS, zagađenje As postaje periodični problem tokom punjenja i obnavljanja vodotoka, posebno u centalnoj i južnoj Floridi. Da bi se istražio ovaj fenomen, uzorci iz čvrstih bušotina jezera i bušotina stena su prikupljani iz oblasti *Hawthorn*, krečnjaka *Suwannee* i *Ocala* i formacije *Avon Park*. Uzorci su uzeti duž bušotina jezera i komada stena (*interval* uzorci) ili iz posebnih sekcija bušotina jezera ili delova stena (*ciljani* uzorci), sa pretpostavkom da sadrže povišene koncentracije As, što je identifikovano prisustvom pirita, hidratisanog oksida gvožđa, organske materije, minerala gline, frakture površine i visokom propustljivošću zona. Arsen je bio prisutan u svim stratigrafskim[203] jedinicama u niskim koncentracijama, blizu svetskog proseka za As u krečnjaku od 2,6 mg/kg. Najveća koncentracija As je bila 69 mg/kg. U svim jedinicama, međutim, prosečna veličina koncentracije As u ciljanim uzorcima je bila znatno viša nego u interval uzorcima. Na osnovu direktnih grešaka merenja elektronskim mikroskopom i indirektnim proračunom, pirit je bio identifikovan kao glavni izvor As u FAS. Koncentracije arsena u piritu su određene u opsegu od manje od 100 mg/kg do više od 11.000 mg/kg. Pošto je pirit heterogeno raspoređen i vertikalno i horizontalno u uzorkovanim stratigrafskim jedinicama, isti raspored je potvrđen za distribuciju arsena. Međutim, koncentracije As generalno opadaju povećanjem dubine, pri čemu su najviše vrednosti As u oblasti *Hawthorn*, a najniže vrednosti As su u krečnjaku *Ocala* i formaciji *Avon Park*. Drugi minerali u tragovima, u poređenju sa piritom, sadrže mnogo manje koncentracije As. Prosečne koncentracije As u dve vrste uzoraka (čvrstih bušotina jezera i bušotina stena) su bile prilično slične.

Ryan, et al. (2011) su odredili u stenovitim akviferima severnog Vermonta u SAD-u, koncentracije arsena u podzemnoj vodi u opsegu od < 1 µg/L do 327 µg/L (< 13 – 4.360 nmol/L), pri čemu ove pojave povišenih koncentracija imaju opštu prostornu vezu sa oblicima ultramafičnih stena[204]. Ultramafične stene na ispitivanom području

[203] **Stratigrafija** - nauka ili opisivanje odnosnog, relativnog, položaja slojeva stena; istorijska geologija (po tome što su slojevi materijalni ostaci i predstavnici pojedinih faza zemljine istorije).

[204] **Ultramafične** stene su magmatskog porekla sa vrlo malim sadržajem silikata (manje od 45%), više od 18% MgO i niskim sadržajem kalijuma. Ove stene, crne boje, karakteristične su po visokom sadržaju magnezijuma i gvožđa.

se sastoje uglavnom od serpentinita[205] i talk-magnezijumovih stena sa prosečnim sadržajem As od 93 mg/kg, i opsegom od 1 mg/kg do 1.105 mg/kg. Poređenja radi, drugi bitne litološke strukture u oblasti istraživanja su osiromašene arsenom u odnosu na ultrafamike, pri čemu je prosečna koncentracija As u metabazaltnim stenama 4,1 mg/kg, sa opsegom od < 1 mg/kg do 69 mg/kg, a prosečna koncentracija As u meta-sedimentnim filitima[206] i škriljcima je 22 mg/kg sa opsegom od 1 mg/kg do 190 mg/kg. U ultramafičnim stenama, As je u korelaciji sa Sb i lakim lantanoidima, što ukazuje da je As bio uveden u stene za vreme metasomatoze[207] putem tečnosti iz podvodne ploče. Podaci iz uzastopnih hemijskih ekstrakcija, XRD i stehiometrijske analize pokazuju da se većina As nalazi u antigoritu[208] i magnezitu ($MgCO_3$), kao i sa manjim količinama u magnetitu (Fe_3O_4). Sličnost jonskih naboja i poluprečnika As^{3+} i Mg^{2+} (slika 21/VI) nagoveštava da As može biti supstituisan unutar oktaedarskog sloja antigorita, a ravnoteža naboja može biti očuvana uparenom supstitucijom Al^{3+} sa Si^{4+} (slika 21/VI), što je uočeno u podacima merenja antigorita tehnikom XRD (slika 22/VI). Hidrohemija monitoringa bušenih bunara unutar oblasti frakturne ultramafične stene, ponovo popunjene podzemnom vodom bez antropogenog izvora, arsena otkriva As (2 – 9 µg/L) i hidrohemijsku oznaku Mg–HCO_3 koja održava rastvaranje antigorita i magnezita, potvrđujući da As u podzemnoj vodi može biti dobijen razlaganjem ultramafičnih stena. Pokretljivost arsena u podzemnoj vodi pod uticajem raspadanja ultramafičnih stena može biti poboljšana alkalnim vrednostima pH i relativno visokim koncentracijama HCO^-_3.



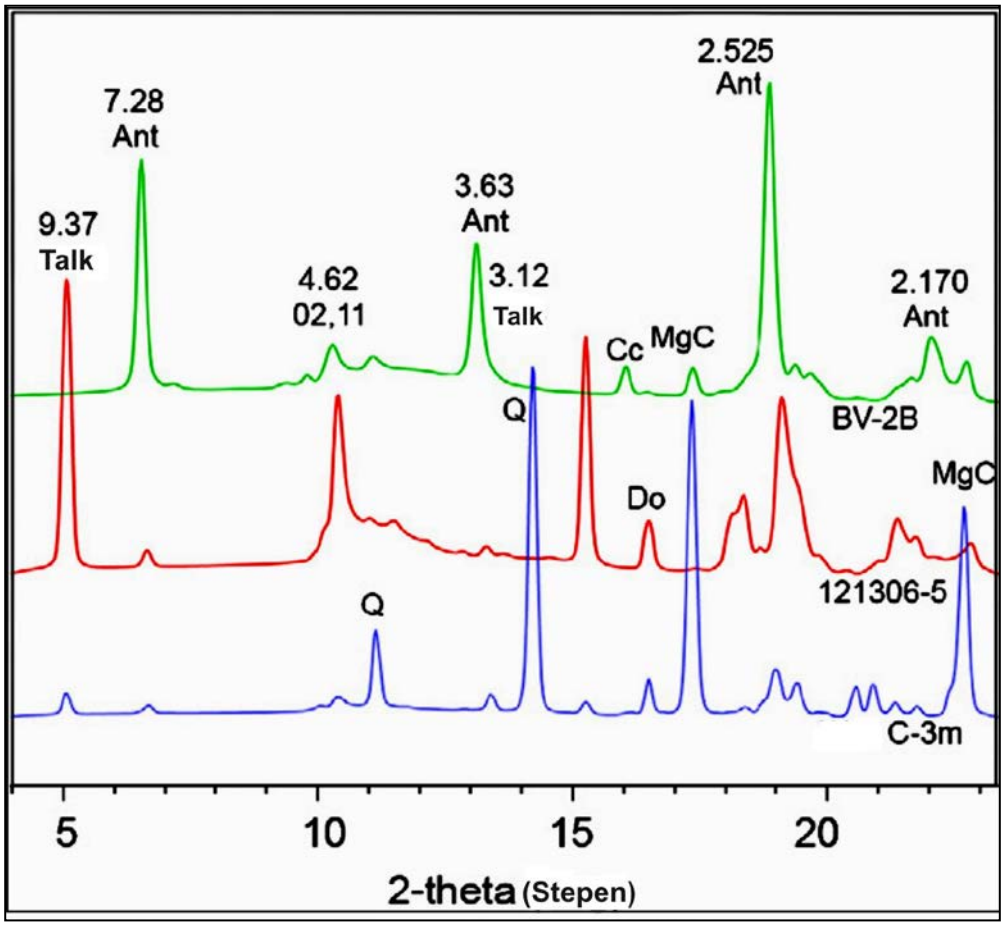
Slika 21/VI *- Šematski prikaz kristala antigorita koji opisuje supstitucije As^{3+} i Al^{3+} sa Mg^{2+} u oktaedarskom sloju i As^{5+} i Al^{3+} sa Si^{4+} u tetraedarskom sloju*

[205] **Serpentiniti** su metamorfne stene koje nastaju procesom autometamorfoze peridotita. Autometamorfoza je proces metamorfoze stene ostatkom sopstvenog rastopa, čija je temperatura oko 400 °C. Serpentiniti su stene koje se najčešće javljaju u velikim masama. Masivne su teksture, mada mogu biti i škriljave, kada ih nazivamo serpentinskim škriljcima. Ove stene su obično jako ispucale i ispresecane žicama hrizotila, azbesta i drugih sekundarnih materijala.

[206] **Filit** je sitnozrna, tankoškriljava stena sa muskovitom ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$) u veoma jasno izraženoj folijaciji, obično sedefaste sjajnosti. Filiti nastaju metamorfozom glinovitih stena.

[207] **Metasomatoza** je preobražaj strukture i mineralnog sastava stena pod uticajem pritiska i temperature (na primer prelaz krečnjaka u dolomit).

[208] **Antigorit** je polimorfni serpentin koji se često formira za vreme metamorfoze vlažnih ultramafičnih stena i stabilan je na povišenim temperaturama do preko 600 ^oC i na dubina od 60 km.



Slika 22/VI *- XRD modeli reprezentativnih ultramafičnih stena dobijeni sinhotronom. BV-2B je predstavnik serpentinita koji se sastoje uglavnom od antigorita (Ant); ovaj poseban uzorak, takođe, sadrži magnezit (MgC) i kalcit (Cc). 121306-5 je steatit koji se sastoji prvenstveno od talka sa malim udelom dolomita (Do). Izvor C-3m je talk magnezit kvarcna stena (Q). Talasna dužina x-zraka je bila 0,82841 Å*

Kada je pirinčana zemlja poplavljena, arsen je izrazito pokretljiv, izazivajući povećan unos As u pirinču. *Yamaguchi, et al. (2011)* su ispitivali faktore koji utiču na delimični transport arsena iz zemljišta do rastvora pod anaerobnim uslovima. Promene u specijacijama arsena i gvožđa zbog inkubacije, nastale poplavom dva pirinčana zemljišta (zemljište A. i B.), ispitivane su metodama tečne hromatografije visokih performansi HPLC, ICP-MS, kao i strukturom rentgenske apsorpcije blizu ruba *(X-ray Absorption Near Edge Structure* - XANES). Inkubacija usled poplave rezultira smanjenjem Eh, povećanjem pH i povećanjem frakcije As(III) u čvrstoj fazi zemljišta čak do 80% od ukupnog As u zemljištu. Odnos sadržaja arsena u rastvoru i zemljištu As(III) i As(V) ($R_{L/S}$) se povećava sa pH. $R_{L/S}$ za As(III) je veći nego za As(V), što ukazuje da je As(III) bio lakše otpušten iz zemljišta do rastvora nego što je As(V). Uprkos malim razlikama u koncentracijama As između dva zemljišta, količina rastvorenog As anaerobnom inkubacijom je niža u zemljištu A. Razvojem anaerobnih uslova, Fe(II) je

ostao u čvrstoj fazi zemljišta kao sekundarni mineral siderita[209], a manja količina Fe je bila rastvorena iz zemljišta A., nego iz zemljišta B. Rastvaranje minerala Fe, na jasniji način nego redoks reakcija As(V) do As(III), objašnjava različite vrednosti rastvorljivosti arsena u dva pirinčana zemljišta. Anaerobna inkubacija tokom 30 dana, posle nepotpunog suzbijanja mikrobiološke aktivnosti, izazvala je pad Eh. Međutim, ovo smanjenje Eh nije izazvalo transformacije od As(V) do As(III) u bilo kojim fazama čvrstog zemljišta ili rastvora, a rastvaranje As je bilo ograničeno. Mikrobiološka aktivnost je neophodna za reakciju redukcije As(V) do As(III), čak i kada Eh dostigne neophodan uslov za dominaciju As(III). Odnosi oslobođenih As i Fe iz zemljišta su smanjeni vremenom inkubacije tokom procesa anaerobne inkubacije i rastvaranja abiotika natrijum-askorbatom, pretpostavljajući da je veća količina As bila povezana lako rastvorljivom frakcijom hidratisanog Fe-oksida u amorfnoj fazi i/ili manjim česticama.

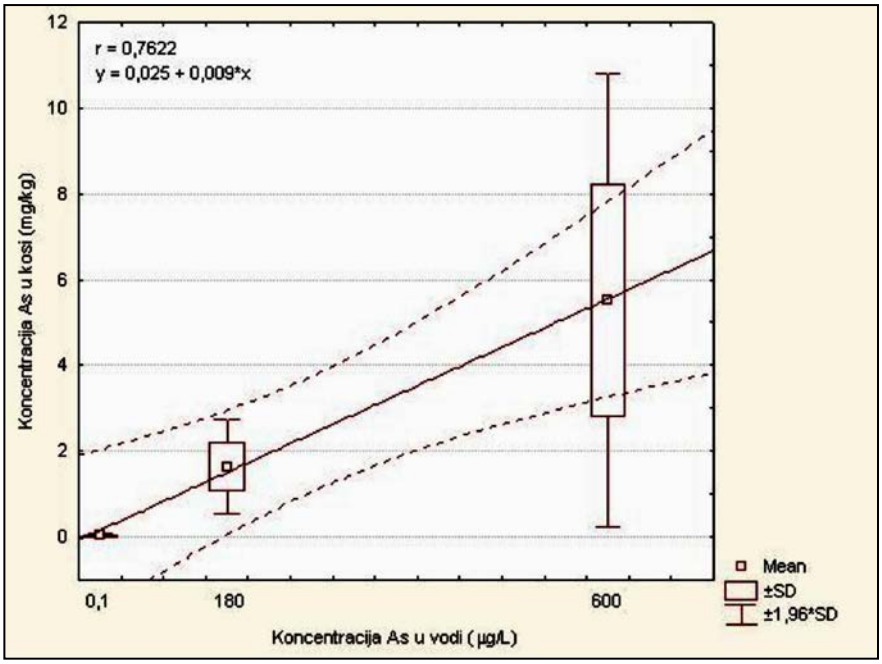
Visoki nivoi arsena, iznad nacionalno propisanog praga od 70 mg/kg, bili su pronađeni u sedimentu grebena u državi *Espirito Santo* u Brazilu. Povišen sadržaj ovog metaloida rasprostranjen je u sedimentu na dubini od oko 1,5 m. Susedne obale peščanih i mangrovskih sedimenata su takođe bile bogate arsenom. *Mirlean, et al. (2012)* su pratili promene u nivoima arsena duž profila sedimenata, distribucijom krečnjačkih materijala koji su održavali paleogeografski položaj, koji potpomaže lokalni razvoj spruda tokom odgovarajućih intervala sedimentacije. Krečnjački bioklastni[210] materijali bogati arsenom migriraju do plaža od horizontalnih površina obližnjih grebenskih sedimenata, čime se zamenjuje deo As, koji je prethodno ušao u morsku sredinu, erodiranim materijalom od kontinentalne do litoralne[211] zone. Ispitani segment brazilskog tropskog grebena jasno pokazuje da je obogaćivanje grebenskog sedimenta arsenom posledica izlaganja litica *Barreiras* na obali i razvojem grebena, koji predstavljaju povoljna mesta za nagomilavanje biogenih karbonata.

Podzemne vode su glavni izvor snabdevanja pijaćom vodom u istočnom delu Hrvatske. U dva grada ovog regiona, Osijek i Vinkovci, gde se podzemne vode tretiraju metodom koagulacije-filtracije, arsen nije dovoljno efikasno uklonjen. *Habuda-Stanić, et al. (2007)* su ispitivali odnos između visokih količina arsena u pijaćoj vodi i koncentracije arsena u kosi, u nekoliko gradova i sela istočne Hrvatske, pošto se koncentracija arsena u kosi može koristiti kao biomarker opšte izloženosti arsenu. Analize su izvođene tehnikom HG-AAS. U ovoj studiji je korišćena kosa odraslih nepušača, koja nije bila podvrgnuta hemijskom tretmanu. U isto vreme je uzorkovana voda iz kuhinjskih slavina u stanovima ispitivanih subjekata. Uzorci su sakupljeni u gradu Našice, kao kontrolnom području, gde je sadržaj As u pijaćoj vodi < 0,1 µg/L i u

[209] **Siderit** je mineral bledo žut, siv, braon, zelen, crven, crn i ponekad bezbojan mineral koji se sastoji od Fe(II)-karbonata. Kristališe u heksagonalnom sistemu sa više pari raznostraničnih trouglova.

[210] **Bioklasti** su skeletni fragmenti morskih ili kopnenih organizama koji su prisutni u sedimentnim stenama na dnu mora. Najčešće su varijeteti krečnjaka, od kojih su neki poprimili određenu teksturu i boju.

[211] **Litoralna zona** je deo mora, jezera ili reke, najbliži obali.



Slika 23/VI *- Relacija između sadržaja arsena u kosi i koncentracije arsena u pijaćoj vodi*

izloženom području na lokacijama Osijek (40 µg/L), Čepin (170 µg/L) i Andrijaševci (610 µg/L). Sadržaj arsena u kosi iz kontrolnog područja je iznosio < 0,1 mg/g. U području izloženom arsenu sadržaj arsena u kosi je iznosio na lokacijama Osijek 0,1 - 0,5 mg/g, Čepin 1 - 2 mg/g i Andrijaševci 1,5 - 5 mg/g. Slika 23/VI pokazuje statističku interpretaciju sadržaja arsena u kosi stanovnika sela i gradova istočnog dela Hrvatske.

Hudson-Edwards and Archer (2012) su uzorkovali vode sa izvora, potoka i bunara oko grada *San Antonio de los Cobres, u Salti* u Argentini, u cilju karakterizacije geohemijskog uticaja na njihov sastav i kvalitet, da bi se utvrdilo da li one predstavljaju pretnju po zdravlje ljudi i useva. Izvorske vode su tipične za geotermalne oblasti širom sveta, odnosno Na-Cl su tipa sa visokim koncentracijama As_T, As(III), Li, B, HCO_3^-, F i SiO_2 , od 9,49; 8,92; 13,1; 56,6; 1.250; 7,30 i 57,2 mg/L, respektivno. Ove vode i njihovi hemizmi su nastali kao rezultat mešanja natrijum hloridnih dubokih slanih voda i meteorskih voda bogatih bikarbonatima. Izvori u blizini grada *f* imaju veće koncentracije svih elemenata i obično su hladniji od izvora *Baños de Agua Caliente*. Potočne vode su Na-Cl tipa i primaju velike inpute svih elemenata iz izvora u blizini lokacije *San Antonio*, ali koncentracije opadaju nizvodno kroz grad *San Antonio* zbog mineralnog taloženja. Izvor koji je korišćen kao izvor pijaće vode i drugi izvori u toj oblasti, imaju koncentracije As, F i B koje prelaze smernice WHO i argentinske smernice za pijaću vodu. Procenom kvaliteta vode za navodnjavanje ova studija upozorava da njihov visok salinitet i koncentracije B mogu negativno uticati na useve. Pažljivo razmotreni dobijeni rezultati ukazuju da se voda iz reke *San Antonio de los Cobres* može koristiti mnogo dalje nizvodno gde precipitacija minerala može ukloniti

još više As, F i B, ili se fizičko-hemijski obraditi pre upotrebe (tabela 3/VI). Ispitivane vode mogu biti poboljšane za piće i navodnjavanje razblaživanjem čistijim meteorskim vodama, taloženjem minerala ili upotrebom komercijalnih filtera.

Tabela 3/VI *- Sastav nefiltriranih pijaćih voda iz oblasti San Antonio de los Cobres u Argentini. Boldovani brojevi označavaju vrednosti koje su veće od preporučenih (WHO, 2004)*

Uzorak	***Opis***	***As (µg/L)***	***B (mg/L)***
Izvorska i vodovodna voda			
SPR7	Izvor pijaće vode za San Antonio de los Cobres	**223**	**5,44**
CHNF		**219**	**5,38**
TAP1		**235**	**5,89**
TAP2		**219**	**5,34**
TAP3		**205**	**5,3**
TAP4		**217**	**5,31**
TAP5		**157**	**5,27**
TAP6		**214**	**5,39**
Preporuke WHO za pijaću vodu		10	0,50

Xie, et al. (2013) su na lokaciji u basenu Datong, Kina, poznatoj po kontaminaciji arsenom, merili izotopske sastave gvožđa u različitim tačkama vodenih sedimenata. Vrednosti δ^{56}Fe u ekstraktima hlorovodonične kiseline slabo kristalnog Fe(III) su određeni u širokom opsegu od − 0,41‰ do 0,36‰. U studiji je protumačeno da niski odnosi Fe(II)/$Fe_{Extraktibilno}$ (< 50%) i negativna korelacija između Fe(II)/$Fe_{Extraktibilno}$ i vrednosti δ^{56}Fe u hlorovodoničnim ekstraktima slabo kristalnog Fe(III) mogu biti najbolje objašnjeni redoks kruženjem Fe izazvanim mikrobiološkom redukcijom Fe(III). Međutim, visoki odnosi Fe(II)/$Fe_{Extraktibilno}$ ($\gtrsim$ 70%) i pozitivna korelacija između Fe(II)/$Fe_{Extraktibilno}$ i vrednosti δ^{56}Fe u hlorovodoničnim ekstraktima slabo kristalnog Fe(III) ukazuju na nastajanje sulfida (FeSs). Vrednosti δ^{56}Fe kristalnog Fe(III) ekstrahovanog redukcionim sredstvom su komparativno malo promenljive od − 0,01‰ do 0,24‰, što je konzistentno sa vrednostima δ^{56}Fe za Fe(III) okside i hidrokside pod uslovima mikrobiološke redukcije Fe(III). U sedimentima akvifera se uočava da izotopski sastav Fe različitih lokacija Fe pokazuje transformaciju između kristalnog Fe(III) i slabo kristalnog Fe(III) i sekundarnih Fe(II) faza. Mnogo je važnija značajna razlika u koncentracijama As u kristalnim Fe(III) oksidima i hidroksidima HCl-ekstrahovanim fazama Fe. Koncentracije As su bile u određene u opsegu od 1,6 do 29,9 mg/kg i od 0,6 do 3,0 mg/kg, za kristalni Fe(III) i HCl-estrahovane faze Fe., respektivno. Saglasno tome, transformacija minerala Fe izazvana mikrobiološkom redukcijom može doprineti mobilizaciji arsena. Ova studija je po prvi put odredila izotopski sastav izotopa Fe u sedimentima koji sadrže visoke sadržaje As. Rezultati

pokazuju da bi izotop Fe mogao biti važan alat u objašnjavanju obogaćivanja podzemne vode arsenom.

Mukherjee-Goswami, et al. (2008) su prikupili podzemne vode iz deltaičnih oblasti zapadnog Bengala (oblasti Chakdaha i Baruipur) kako bi ocenili njihove hidrogeohemijske karakteristike, i proverili njihove mehanizme otpuštanja arsena. Podaci su pokazali da su plitke podzemne vode sa dubine do 70 m u oba područja Ca-Mg-HCO_3 tipa. Međutim dublje podzemne vode (> 70 m) u oblastima Baruipur su neznatno bogatije natrijumom, hloridima i sulfatima, što ukazuje na uliv slane vode. Podzemna voda je anoksična (srednji Eh: -124 i -131 mV) sa visokim nivoima arsena, u proseku 116 i 293 μg/L, gvožđa, prosečno 4,74 i 3,83 mg/L, fosfata, prosečno 3,73 i 3,21 mg/L i mangana sa srednjim vrednostima od 0,37 i 0,49 mg/L, za ispitivane oblasti Chakdaha i Baruipur, respektivno. Dobijene prosečne vrednosti u plitkim izdanima za arsen od 409 mg/L i za bikarbonate od 499 mg/L, su pokazatelji redoks procesa, kao što je oksidacija organske materije, koji favorizuju oslobađanje arsena. Štaviše, prisustvo DOC u plitkim izdanima ukazuju da su organske materije reaktivne, i da se mogu aktivno uključiti u redoks procese. U studiji je potvrđeno da su redukcioni procesi gvožđa i mangana dominantni mehanizmi otpuštanja arsena u ispitivane podzemne vode.

Antimon

Antimon i njegova jedinjenja se smatraju prioritetnim zagađivačima za koja se interesuju EPA i EU. U ovom pregledu o pojavi antimona u prirodnim vodama, *Filella, et al. (2002)* su obuhvatili 420 rada o slatkim vodama, morskim vodama, estuarima, zemljištima i sedimentima. Svi podaci su citirani iz originalnih izvora. Tipične koncentracije ukupno rastvorenog antimona su obično manje od 1,0 μg/L u nezagađenim vodama. Kada se izvedu redoks specijacijska određivanja, većina istraživanja otkriva dominaciju Sb(V) pod oksičnim uslovima. Međutim, ponekad je detektovano prisustvo značajnih udela Sb(III). Ovo je u suprotnosti sa predviđanjima termodinamičke ravnoteže i odstupanja su često pripisana biološkoj aktivnosti ili kinetičkim efektima, ali nedostaju dokazi. Slično, postojanje Sb(V), čak i ako nije termodinamički predviđeno, često je objavljeno pod anoksičnim uslovima. Niske koncentracije metilovanih vrsta antimona su spomenute u nekoliko istraživanja. Za antimon se ne smatra da je visoko reaktivni element u okeanima, sa koncentracijama reda veličine od 200 ng/L. U estuarskim vodama, konzervativna i nekonzervativna ponašanja su primećena u zavisnosti od estuarskih karakteristika. Povišene koncentracije antimona u zemljištima i sedimentima su bile povezane antropogenim izvorima ili visokim koncentracijama arsena u sulfidnim rudama. Antimon je izrazito nereaktivan u zemljištima. Niski akumulacioni faktori su primećeni u algama. Dovođenje antimona putem vetra u akvatične i zemljišne sisteme je izgleda važno u sistemima udaljenim od direktnih izvora zagađenja. Međutim, ograničeni dostupni podaci ne dozvoljavaju čvrste zaključke koji se mogu izvući iz reaktivnosti i kruženju elementa u prirodnim sistemima i data je lista prioriteta istraživanja.

Antimon je prisutan svuda u okruženju kao posledica prirodnih procesa i ljudskih aktivnosti. Antimon se ne smatra neophodnim elementom za biljke ili životinje. U radu *Filella, et al. (2007)*, o pojavi antimona u prirodnim vodama, diskutovali su o interakcijama antimona sa mikrobiotom u vezi njegovog neželjenog dejstva u prirodnim vodama. Ovaj rad obrađuje sledeće aspekte: pojavu u mikrobioti, mehanizme transfera usvajanja, putanje uklanjanja Sb(III) iz ćelija koje su uključene u toleranciju na antimon, oksidaciju i redukciju antimona živim organizmima, fitohelatnu indukciju i biometilaciju. Pregled je zasnovan na pažljivom i sistematskom ispitivanju obimnih prikupljenih radova na teme navedenih aspekata. Svi podaci su navedeni iz originalnih izvora. Relativno malo postojećih informacija je uključeno u strogu oblast ovog pregleda, i, kada je relevantno, obuhvaćene su diskusije o interakciji antimona sa referentnim mikroorganizmima, kao što su *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae* i različiti protozojski paraziti vrste *Leishmania.*

Glavni, primenljivi zaključci koji se javljaju u iz ovog publikovanog pregleda su:

(1) Postoji određena količina podataka o koncentracijama antimona u slatkoj vodi i morskim algama. Koncentracije su generalno reda veličine od 0,1 – 0,2 μg/g na bazi suve mase. Međutim, razlike u predtretmanima i analitičkim procedurama koje su korišćene od strane brojnih autora isključuju mogućnost poređenja objavljenih rezultata ili utvrđivanje bilo kakvih validnih pravaca. Pored toga, budući da su retko

date koncentracije antimona u okružujućim vodama, nemoguće je utvrditi bilo kakvu korelaciju između sadržaja antimona u algama i odgovarajućeg medijuma;
(2) Za Sb(III) se godinama smatralo da ulazi u ćeliju pasivnom difuzijom. Međutim, skoro je dokazano da su akvagliceroporini uključeni u usvajanje Sb(III) posredstvom *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Leishmania major* i *Leishmania tarentolae.* Logično je pretpostaviti da je u drugim organizmima takođe aktivan sličan mehanizam. Budući da akvagliceroporini posreduju u transportu neutralnih molekula, nije iznenađujuće da oni omogućavaju usvajanje neutralnog molekula $Sb(OH)_3$. Mehanizam ulaska Sb(V) u spomenute organizme je još uvek nepoznat. Mehanizmi usvajanja antimona pomoću fitoplanktona još uvek nisu objavljeni;
(3) Tri grupe prenosilaca su uključene u isticanje Sb(III) iz ćelija: ArsB protein, koji pripada jon prenosnoj supergrupi i može se naći u različitim prokariotama; Acr3p grupa, identifikovana u bakteriji i kvascu; i ABC (ATP - *binding cassette*) prenosna supergrupa. Ne postoje odgovarajuća istraživanja o fitoplanktonu;
(4) Biometilacija antimona je nedavno objavljena u literaturi sa analitičkom pouzdanošću. U većini slučajeva, biometilacija antimona se javlja kao posledica bakteriološke i gljivične aktivnosti. Antimon se može metilovati mnogo sporije i manje intezivnije u odnosu na arsen, jedinjenja Sb(III) su brže biometilovana u odnosu na jedinjenja Sb(V). Razmatrajući koliko su niske koncentracije metilovanih jedinjenja antimona detektovane u okruženju, malo je verovatno da one mogu da izazovu veliku zabrinutost za ekološku ili zdravstvenu perspektivu;
(5) Nezavisno od biometilacije, postoji veoma malo informacija o reaktivnosti antimona u živim organizmima (kao redoks reakcije), čak iako nekoliko istraživanja ukazuje na oksidaciju Sb(III) ili redukciju Sb(V). Nekoliko bakterija, koje su sposobne da oksiduju antimon, izolovane su iz okruženja. Redukcija antimona je prikazana u *Leishmania*-i[212].; i
(6) U nedostatku značajnih eksperimentalnih podataka za antimon, uobičajna je praksa da se proširi posmatrana interakcija arsena (usvajanje, mehanizmi tolerancije, metilacija) na antimon po hemijskoj sličnosti koje postoje između ova dva elementa. Međutim, validnost takvih upoređivanja tek treba da se dokaže, čak i ako može da bude odgovarajuće sa nekim pojavama, pri čemu za mnoge druge to neće biti slučaj.

Proučavani su procesi koji dovode do opadanja koncentracije antimona u drenaži vode iz napuštenog rudnika antimona u mestu *Goesdorf*, u Luksemburgu. Antimon je vađen na toj lokaciji još za vreme rimskog carstva iz mezotermalnih rudnih sistema bogatih antimonitom[213] smeštenih u metasedimentnom škriljcu. Drenažne vode imaju pH vrednosti između 7 i 8, zbog toga što mineralizacija sadrži kalcit i dolomit.

[212] ***Leishmania*** je rod protozoa koji predstavljaju parazite odgovorne za izazivanje bolesti leišmaniazis. Jedinjenja petovalentnog antimona kao što su Na-stiboglukonat i meglumin-antimoniat se tradicionalno koriste u tretmanu leišmaniazisa.
[213] **Antimonit** poznat pod imenom **stibnit** je sulfidni mineral hemijskog sastava Sb_2S_3. Sive je boje i kristalizuje rombično. Javlja se povezan s drugim sulfidima u hidrotermalnim žilama, u naslagama toplih izvora i u krečnjaku.

Istraživanje koje su izveli *Filella, et al. (2009)* kombinuje identifikaciju minerala u supergenoj[214] zoni sa primenom grupnih tehnika, kao što su merenje sadržaja antimona u vodama potkopa i drenažom potoka u rudniku i sedimentne sekvencijalne ekstrakcije, tokom perioda od pet godina. Koncentracije antimona u vodi koja napušta supergenu zonu su kontrolisane rastvaranjem antimonita i subsekventnim formiranjem oksida i sulfata Sb(III). Relativni odnosi glavnih sekundarnih minerala se mogu kvalitativno proceniti na sledeći način: 70% valentinita[215], 15% senarmontita i 12% sulfata (kokvandit[216], klebelsbergit[217] i peretait[218]). Dalje opadanje sadržaja antimona duž horizontalnog ulaza u rudnik i potoka koji isušuje vode u rudniku je delimično zbog razblaživanja, putem direktnog mešanja vodama koje nisu bile u kontaktu sa rudom, i delimično sorpcijom na amorfnom gvožđu i oksidima mangana koji su prisutni u koluvijalnim[219] sedimentima.

[214] U geologiji naslaga ruda, **supergeni** procesi ili obogaćenja uočavaju se relativno blizu površine. Supergeni procesi uključuju prvenstveno cirkulaciju podzemne vode uz prateću oksidaciju i hemijsko razlaganje. Opadajuće podzemne vode oksiduju primarne sulfidne minerale rude i redistribuiraju elemente metala iz rude.

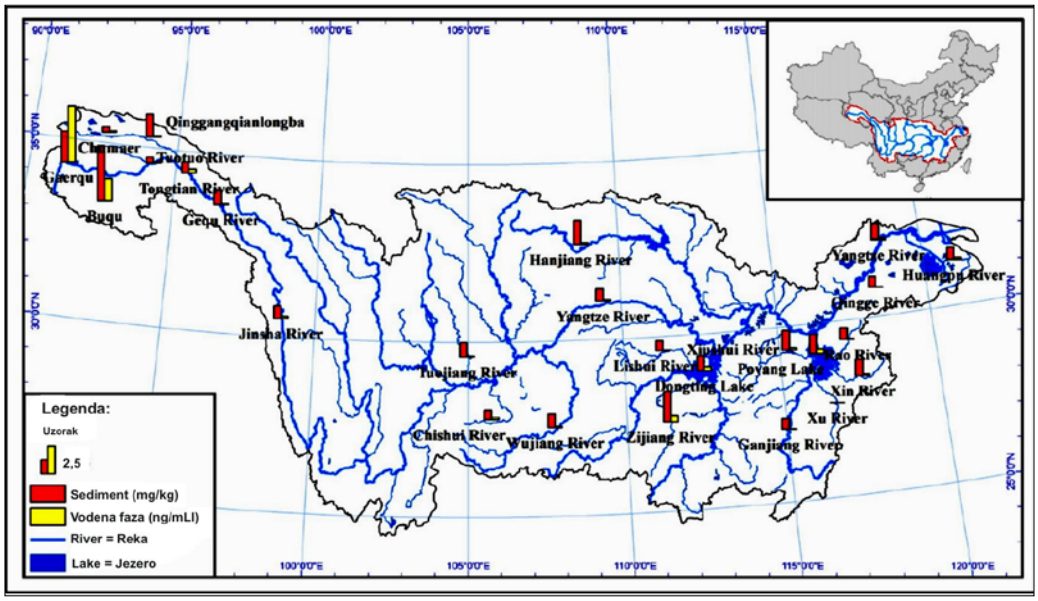
[215] **Valentinit** je antimon oksid formule Sb_2O_3. To je bezbojan do beli mineral koji kristališe u ortorombičnom sistemu. Nalazi se u prirodi kao proizvod razlaganja stibnita i drugih antimonovih minerala. Ovaj mineral je dimorfan sa izometrijskim antimon oksidom senarmontitom.

[216] **Kokvandit** je mineral hemijske formule $Sb_6O_8(SO_4)\bullet(H_2O)$. Ovaj mineral koji kristališe u trikliničnom sistemu je bezbojan ili bele boje.

[217] **Klebelsbergit** je mineral hemijske formule $(SbO)_4(SO_4))OH)_2$. Ovaj bezbojni ili tamno žuti mineral kristališe u ortorombičnom sistemu.

[218] **Peretait** je bezbojan ili beli mineral hemijske formule $CaSb_4O_4(OH)_2(SO_4)_2\bullet 2(H_2O)$ koji kristališe u monokliničnom sistemu.

[219] **Koluvijalni proces** je geomorfološki proces koji nastaje pod neposrednim dejstvom gravitacije. Gravitacija je univerzalno razvijen i svuda prisutan faktor i predstavlja posredan agens svih geomorfoloških procesa. U koluvijalnom procesu sila gravitacije predstavlja, međutim, neposredan agens. Padine i kosine nalaze se u stanju prirodne ravnoteže. Kada se ravnoteža iz bilo kog razloga naruši, dolazi do gravitacionog pokreta stenskih masa i nastaje koluvijalni proces. Uzroci narušavanja prirodne ravnoteže padina i kosina mogu biti endogenog ili egzogenog porekla. Najčešći endogeni uzroci su zemljotresi i vulkanske erupcije. Egzogene uzroke čini razvoj praktično svih geomorfoloških procesa.



Slika 24/VI *- Publikovani sadržaji Sb u sedimentima i vodenoj fazi hidrološkog sistema reke Yangtze*

Antimon je prisutan svuda u životnoj sredini kao posledica prirodnih procesa i ljudskih aktivnosti. U Kini, ogromni, veliki i srednji depoziti antimona su koncentrisani u oblastima *Guangxi* (34,4%), *Hunan* (21,2%), *Yunnan* (12,2%) i *Guizhou* (10,2%). Usled eksploatacije antimona i procesa topljenja, velike količine antimona su oslobođene što ima za posledicu ozbiljnu kontaminaciju lokalnih okruženja antimonom. Pored toga, sagorevanje uglja i produkti antimona koje troši domaće tržište su, takođe, važni potencijalni izvori kontaminacije antimonom. *He, et al. (2012)* su prikazali objedinjen opšti pregled sadašnjeg poznavanja raspodele antimona u okruženjima u Kini i rizik po ljudsko zdravlje s obzirom na kontaminaciju antimonom u eksploatacionim i metalurškim oblastima u Kini. Prosečne koncentracije antimona pronađene u zemljištima su podeljene u tri grupe. Grupa 1 ima koncentracije antimona niže od 0,5 – 1,5 mg/kg, grupa 2 ima srednje koncentracije od 1,5 – 2 mg/kg i grupa 3 sadrži relativno visoke koncentracije od preko 2 mg/kg. Zemljišta iz oblasti Junan (*Yunnan*), Guangsi (*Guangxi*), Guejdžou (*Guizhou*) i Hunan (*Hunan*) su ekstremno obogaćena antimonom. Podaci o sedimentu i vodi uglavnom dolaze iz rečnog sistema Jangce (*Yangtze*) i nekih eksploatacionih i metalurških oblasti (slika 24/VI). Koncentracije antimona u sedimentima su reda veličine nekoliko mg/kg. Antimon je u vodi uglavnom koncentrisan u čestičnu materiju. Veće koncentracije u vodi (do 29,4 mg/L) i sedimentima (do 1.163 mg/kg) su uglavnom ograničene na neposrednu blizinu rudnika i metalurških oblasti u odnosu na udaljena mesta (< 5,00 mg/L za vodu i < 3,00 mg/kg za sedimente, respektivno). Biljake iz ovih kontaminiranih zemljišta usvajaju i akumuliraju visoke nivoe antimona (do 143,7 mg/kg), prekoračuju dozvoljenu koncentraciju (5 mg/kg) i, na taj način, izazivaju opasnost po zdravlje lokalnog stanovništva. Lokalna okruženja oko rudnika i metalurških oblasti su ozbiljno kontaminirana.

Umerenim nivoima obogaćenja okružujućim kontaminantima, kao što su arsen i antimon, posvećeno je manje pažnje nego celokupnoj kontaminaciji koja je povezana sa očiglednim tačkastim izvorima zagađenja. *Tighe, et al. (2005)* su utvrdili u plavnoj ravnici *Macleay* severoistočnog *NSW* da je prosečno 90% ravnice obogaćeno arsenom i antimonom i da 6 - 8% plavne ravnice sadrži nivoe arsena i antimona veće u odnosu na trenutno istraživane okružujuće nivoe australijskog zemljišta. Promene u površinskim i dubinskim raspodelama identifikuju plavnu depoziciju arsena i antimona duž glavnih potopljenih ravničarskih okruženja, sa najvećom akumulacijom u savremenim močvarnim depozitnim okruženjima. Obogaćenje zemljišta je reflektovano usvajanjem preko ispaše (do 6,4 i 2,2 mg/kg za As i Sb, respektivno) i povišenim koncentracijama u površinskoj vodi (do 10 i 21 puta veće od vrednosti normi pijaće vode, kao i 2,9 i 6,9 puta prevazilazi vrednosti slatke vode za zaštitu od 95% jedinjenja za As i Sb, respektivno) ovih metaloida. Značajne veze između pašnjačkih i ukupnih nivoa zemljišta impliciraju višu relativnu dostupnost u odnosu na tipične vrednosti u jako kontaminiranim oblastima. Diskutovane su posledice mobilnosti ispitivanih metaloida i dostupnost u kiselim sulfatnim zemljišnim okruženjima u plavnoj ravnici.
Filella (2011) je prikazao pregled objavljenih istraživanja gde je antimon vezan koloidnim i čestičnim fazama, proučavan u vodama, zemljištu i sedimentima. Tehnike razmatraju opseg od jednostavnog proračuna koeficijenata particionacije, primene specijacijskih metoda na osnovu veličine ili sekvencijalne tehnike ekstrakcije do upotrebe sofisticiranijih tehnika kao što je XAS. Ono što je zajedničko ovim metodama je neposredna primena direktno na grupne uzorke, i da, sa izuzetkom XAS-a, daju operativno definisane rezultate, koji se veoma često teško interpretiraju i upoređuju. U slučaju metoda ekstrakcije, koje se uobičajeno koriste, ova poteškoća je iskomplikovana usled tendencije mnogih autora da beskrajno modifikuju eksperimentalne postupke. Antimon se izgleda ne sjedinjuje u bilo kakvoj značajnoj meri sa koloidnim i čestičnim fazama u vodama. Međutim, u isto vreme, ispostavilo se da ga nije moguće jednostavno ekstahovati iz zemljišta gde, čak iako je često prisutan u određenoj meri u gvožđe oksidnim frakcijama u sekvencijalnim metodama ekstrakcije, uglavom ostaje u takozvanoj rezidualnoj frakciji. Na žalost, direktna primena tehnika XAS na realne uzorke okruženja, koji mogu da pomognu u razjašnjavanju vezanog antimona pomoću čvrste faze, onemogućena je u većini sistema zbog njihove neosetljivosti. Jedino je proučavano nekoliko teško zagađenih sistema korišćenjem ovih tehnika. U ovim istraživanjima antimon je prisutan kao Sb(V) u zemljištu i značajno vezan pomoću gvožđe osksidnih faza.

Antimonu je u skorije vreme posvećena povećana pažnja zbog njegove toksičnosti i moguće ljudske kancerogenosti. *Fu, et al. (2010)* su sakupili uzorke pijaće vode, ribe i algi iz rudarske oblasti *Xikuangshan,* u *Hunanu* u Kina. Rezultati pokazuju da je ozbiljna kontaminacija antimonom i umerenim sadržajem arsena prisutna u akvatičnom okruženju. Prosečne koncentracije antimona u vodi i ribi su bile 53,6 ± 46,7 μg/L i 218 ± 113 μg/kg DW, respektivno. Koncentracija antimona u pijaćoj vodi prekoračuje kineske i WHO norme za pijaću vodu do 13 i 3 puta, respektivno.

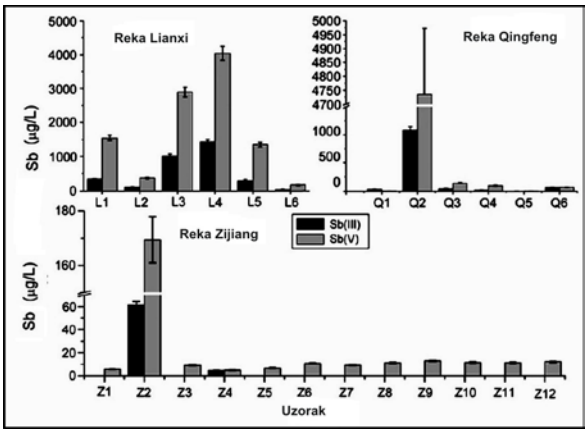
Koncentracije antimona i arsena u vodi su promenljive tokom godišnjih doba. Škrge riba su izložene najvišim koncentracijama antimona, ali iznos akumulacije varira u zavisnosti od staništa. Obogaćenje ribe antimonom je značajno niže u odnosu na obogaćenje arsenom i živom.

Standardi kvaliteta vode u Japanu za određene parametre zahtevaju nadzor za pijaću vodu od 1992. godine, a propisani su za vodu iz okruženja 1993. godine. Maksimalna koncentracija antimona od 2 μg/L. Slučajevi kontaminacije vode antimonom su primećeni u celom Japanu. *Nakamura and Tokunaga (1996)* su merili koncentracije antimona u akvatičnom okruženju u severnom *Kyushu*, japanskoj oblasti, pomoću AAS i utvrdili da su one u opsegu od 0,0 do 0,8 μg/L, koje su sve manje od sadašnjih standarda za kvalitet vode. Međutim, otpadna voda sadrži visoku koncentraciju antimona koja može u budućnosti kontaminirati akvatično okruženje. Istraživanja su od tada usmerena ka cilju uklanjanja antimona iz zagađene otpadne vode. Korišćen je ferihlorid kao koagulant, a dehlorisana pijaća voda je sadržala oko 10 μg/L antimona kao rastvora uzorka. pH rastvora uzorka je bio 7 - 8, uključujući ferihlorid, pri čemu je pH vrednost kontrolisana dodavanjem hlorne kiseline ili natrijum hidroksida. Efikasnost uklanjanja antimona je dostigla maksimum pri pH vrednosti od 4,0 - 5,5. Kada je koncentracija ferihlorida bila viša od 30 mg/L pri pH 4,5, uklonjeno je 80 - 90% antimona. Međutim, kada je originalna koncentracija antimona bila 250 μg/L, moralo se dodati do 200 mg/L ferihlorida. Prema tome, iz vode koja je prvobitno zagađena antimonom pri koncentracijama od 2 – 250 μg/L, skoro kompletno uklanjanje antimona je očekivano dodavanjem ferihlorida od 200 mg/L i prilagođavanjem pH vrednosti do 4,5.
Rouxel, et al. (2003) su koristili masenu spektrometriju višestruko-kolektorske induktivno spregnute plazme (*Multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry)* za precizno merenje izotopskog sastava antimona u geološkim uzorcima, kao i jedinjenja Sb(III) i Sb(V) u uzorcima vode. Antimon je hemijski prečišćen pre analiza korišćenjem katjonske izmenjivačke smole i pamuka impregniranog tioglikolnom kiselinom (*thioglycollic acid* -TCF). Purifikacija pomoću katjonske izmenjivačke smole je potrebna za uklanjanje matrično oslabljenih elemenata, kao što su prelazni metali, dok je TCF potrebna za separaciju drugih hidridno formiranih elemenata kao što su Ge i As. Analit je uveden u baklju plazme korišćenjem kontinualnog protočnog sistema za generisanje hidrida. Instrumentalno maseno frakcionisanje je korigovano pristupom povezivanja standard-uzorak (*standard-sample bracketing)*. Korišćenjem ove tehnike, minimalne količine antimona potrebne za analize su manje od 10 ng za proračunato spoljašnje određivanje izračunato za odnos izotopa $^{123}Sb/^{121}Sb$ od 0,4 ε[220] jedinice (2σ). Eksperimenti izotopskog frakcionisanja antimona, prikazanih u studiji, ukazuju na jako frakcionisanje (9 ε jedinica) tokom redukcije Sb(V) do Sb(III). Analizirani su morska voda, stene nastale iz omotača, različiti uzorci okruženja, sedimenti iz dubokog dela mora i hidrotermalni sulfidi iz izliva dubokog mora da bi se utvrdio njihov izotopski

[220] **ε**-relativan odnos, bezdimenzionalna veličina.

sastav antimona. Definisani su kontinentalni i rezervoari okeanske kore pri 2 ± 1 ε jedinice. Vrednosti ε^{123}Sb morske vode nisu značajno promenljive sa dubinom i daju ograničen opseg od 3,7 ± 0,4 ε jedinice. Antimon, deponovan u hidrotermalnim okruženjima, sadrži značajan opseg izotopskog sastava antimona (do 18 ε jedinica). Ove varijacije mogu odražavati ne samo doprinose iz različitih izvora antimona (kao što je morska voda i vulkanske stene), već takođe kinetičko frakcionisanje uočeno pri niskim temperaturama u vodenom medijumu tokom redukcije Sb(V) poreklom iz morske vode u više redukujućem okruženju. Rezultati nagoveštavaju da izotopi antimona mogu biti izuzetno korisni obeleživači prirodnih procesa i mogu biti od koristi kao paleo-redoks obeleživači u okeanskim sistemima.

Okkenhaug, et al. (2011) su objavili jedno od prvih istraživanja koje ispituje mobilnost, rastvorljivost i specijacijski zavisnu *in-situ* bioakumulaciju antimona u aktivnoj eksplotacionoj oblasti antimona (iz *Xikuangshana* u Kini). Ukupne koncentracije u zemljištima su visoke (527 – 11.798 mg/kg), a sva zemljišta, uključujući i ona koja su uzorkovana iz pirinčanih polja i bašta povrća, pokazuju visoku biodostupnost frakcije antimona (6,3 – 748 mg/kg), pri čemu preovladava Sb(V). Povišene koncentracije u domaćim biljnim vrstama (109 – 4.029 mg/kg) opravdavaju ove rezultate. Istraživanja hemijske ravnoteže i XANES podaci ukazuju na prisustvo $Ca[Sb(OH)_6]_2$, koji reguliše rastvorljivost antimona. Veoma bliska veza je utvrđena između antimona u biljkama ekstraktibilnom u limunskoj kiselini i antimona u zemljištu koji se može ekstrahovati vodom ili sulfatom, ukazujući da sadržaj Sb u biljkama koji se može ekstrahovati limunskom kiselinom može bolje objasniti biodostupnost antimona u zemljištu nego kiselinski razgradljiv sadržaj Sb u biljci.



Slika 25/VI *- Sadržaji Sb(III) i Sb(V) po uzdužnom profilu toka tri reke*

Rudarske i topioničarske aktivnosti najvećeg rudnika antimona na svetu koji se nalazi u oblasti *Xikuangshan*, u provinciji *Hunan* u Kini, čine važne izvore zagađenja antimonom u svim rekama u okolini rudnika. *Wang, et al. (2011)* su pokazali da uzorci vode pokazuju visoke nivoe antimona (2 – 6,384 μg/L) u odnosu na prosečnu koncentraciju u svetskim rekama (1 μg/L), pri čemu se antimon pojavljuje uglavnom u oksidovanom obliku. Slika 25/VI pokazuje srednje vrednosti trovalentnih i petovalentnih oblika Sb u tri reke tokom perioda uzorkovanja, pri čemu je Sb(V) najzastupljeniji oblik. Antimon ima veći afinitet prema čestičnoj nego prema vodenoj fazi. Njegov sadržaj u sedimentima opada povećanjem udaljenosti od rudnika (od 7,316 do 57 mg/kg) i u dobroj je korelaciju ($p < 0,001$) sa sadržajem Sb u podzemnoj vodi. Pored toga, u oblastima bogatim u oksidima Fe-Mn (22,2 - 66,4%) i rezidualnim

frakcijama (5,66 - 53,5%), antimon je relativno izobilan u čvrsto adsorbovanoj frakciji. Laboratorijski eksperimenti na kontaminiranim sedimentima pokazuju da je povećanjem količine antimona u sedimentu, povećana količina ekstrahovanog antimona, koja je prešla u rastvor. Iako je Sb(V) bio preovladavajući oblik, takođe je uočeno oslobađanje Sb(III) u oksičnim uslovima tokom laboratorijskih eksperimenata. Količina antimona oslobođena u rastvor je bila veća u anaerobnim uslovima u odnosu na vodu bogatu kiseonikom.

Takayanagi, et al. (1996) su odredili vertikalne profile rastvorenog neorganskog antimona na devet mesta u zapadnom Sredozemnom moru. Na severnim stanicama, nije uočena nijedna horizontalna niti vertikalna promena koncentracije. Koncentracija je bila konstantna sa oko 1,35 nmol/L od površine do dna. Međutim, na južnim stanicama, uočeno je površinsko obogaćenje do 1,82 nmol/L. Ispod dubine od 300 m koncentracija je opadala do oko 1,35 nmol/L, vrednosti koja je slična na severnim stanicama. Ukazano je na atmosferski izvor ovog obogaćenja. Ispitivani model fluksa pokazuje da je većina nadolazećeg rastvorenog antimona uklonjena unutar zapadnog Mediterana. Izračunato je da je vreme zadržavanja rastvorenog antimona u površinskoj vodi 0,8 god, a 11,6 god od u dubokoj vodi. Ova vrednost se nalazi između vrednosti nutritivnih tipova elemenata (Cu, Cd i Ni) i čestično reaktivnih elemenata kao što su Al i Pb.

Qi, et al. (2011) su istražili raspodelu antimona i akumulaciju u biljkama deponovanog antimona na lokaciji *Xikuangshan*, jedinom super-velikom depozitu antimona u svetu, u oblasti *Hunan* u Kini. Rezultati pokazuju da su zemljišta posebno zagađena prosečnim koncentracijama antimona do 5.949,20 mg/kg. Antimon se u velikoj meri javlja u 34 biljke sa različitim koncentracijama koje se nalaze u granicama od 3,92 mg/kg do 143,69 mg/kg, pri čemu vrsta *Equisetaceae* ima najvišu koncentraciju od 98,23 mg/kg, dok vrsta *Dryopteridacea* ima najniži sadržaj od 6,43 mg/kg. *H. ramosissima*, vrsta familije *Equisetaceae*, ima najvišu prosečnu koncentraciju od 98,23 mg/kg, a *P. vittata*, vrsta familije *Pteridaceae*, pokazala je prednost akumulacije antimona iz zagađenog okruženja (biološki koeficijent akumulacije, BAC = 0,08). Skoro sve vrste su obogaćene antimonom u njihovom delovima iznad zemlje kao što su klice, lišće i cvetovi (biološki koeficijent transfera, BTC > 1) i mogu se pripisati visokom akropetalnom koeficijentu i transformaciji antimona iz atmosfere do biljaka. *P. phaseoloides* i *D. indicum* su pokazali preovlađujuću akumulaciju antimona u delu iznad zemlje sa vrednostima BTC od 6,65 i 5,47, respektivno. Iz slabe biodostupne frakcije u zemljištima i slabe veze između ukupnih koncentracija u zemljištima i biljkama, ispostavilo se da je biodostupnost antimona ograničena i da je bila promenljiva sa različitim lokacijama zemljišta, kao i biljnim vrstama. Ova posmatranja mogu biti značajna za fitoakumulaciju i fitoremedijaciju biljaka i ocenu ekološkog rizika u oblastima koje su zagađenje antimonom.

Istorijska lokacija za topljenje antimona u zalivu *Endeavour* na Novom Zelandu, sadrži ostatke topljenja sa do 17% antimona. Ostaci uključuju grube ostatke, veličine nekoliko centimetara i loše sortirane, zatim, dobro sortirane peščane ostatke i topioničku šljaku koju čine blokovi veličine preko 30 cm. Svi ovi materijali su oksidisani u izvesnoj meri pre oko 100 god pošto je lokacija napuštena. Oksidacija je dovela do

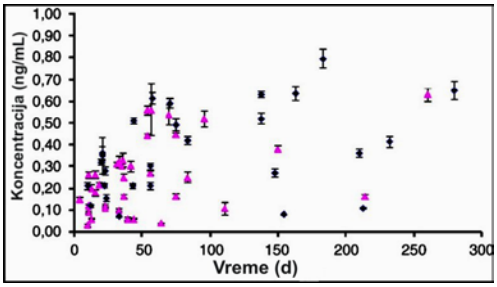
zakišeljavanja ostataka do pH vrednosti 2 - 5. Topionička šljaka sadrži pirhotit[221] (FeS) i metalni antimon, a oksidacija je ograničena samo na površine. Grubi ostaci su najviše oksidovani pri čemu ostaje nekoliko sulfidnih zrna. Neoksidovani peščani talozi sadrže 10 – 20% stibnita sadržavajući do 5% arsena, sa podređenim arsenopiritom i malim količinama pirita. Peščana šljaka je promenljivo oksidovana u obimu 2 - 10 cm, ali originalna deponovana slojevitost je očuvana tokom oksidacije i formiranja senarmontita (Sb_2O_3). Oksidacija peščanih šljaka je dovela do lokalizovane mobilnosti antimona i arsena u opsegu od nekoliko centimetara, što je dovelo do ponovne raspodele ovih metaloida sa oksihidroksidom gvožđa oko granica peščanih zrna. Eksperimenti koje su izveli *Wilson, et al. (2004)* demonstriraju da mobilnost antimona opada vremenom, tokom nekoliko dana. Slabljenje sadržaja antimona i arsena se javlja usled adsorpcije na oksihidrokside gvožđa koji su formirani tokom oksidacije ostataka topljenja. Ne postoji detektibilni gubitak antimona i arsena sa lokacije topljenja u susednu reku, udaljenu manje od 50 m, koja ima povišene vrednosti antimona (oko 20 µg/L) i arsena (oko 7 µg/L) iz mineralizovanih stena uzvodno. Uprkos visokim koncentracijama antimona i arsena u ostacima topljenja, ovi metaloidi nisu oslobođeni u okruženje.

Da bi se proučile karakteristike bioakumulacije antimona pod visokim prirodnim vrednostima antimona, *Fu, et al. (2011)* su sakupili vodene, kopnene i zemljišne biološke uzorke u neposrednoj blizini rudarske oblasti antimona *Xikuangshan* u Kini. Rezultati analiza hidridno generisane atomske flourescencije (*Hydride generation-atomic fluorescence - HG-AFS*) pokazali su da su koncentracije antimona u zemljišnim beskičmenjacima (prosečno 30.400 µg/kg DW) veće u odnosu na akvatične (prosečno 5.200 µg/kg DW) i amfibijske (prosečno 2.300 µg/kg DW) biološke uzroke. Oko 1 km udaljenosti od oblasti *Xikuangshan* rudnika, skakavci (*Acrida chinensis*) i kišne gliste (*Pheretima aspergillum*) imaju najveće količine antimona od 17.300 ± 3.200 i 43.600 ± 47,700 µg/kg DW, respektivno. Nisu uočene biomagnifikacije antimona. Za biodostupnost antimona je utvrđeno da je niža u odnosu na arsen i živu. Preliminarni zaključak je da suprotni efekti postoje između akumulacije žive i antimona u biološkim uzorcima iz akvatičnih okruženja. Ovo istraživanje prvo izveštava o takvim suprotnim efektima između antimona i žive. Ako se dokaže da je ovaj zaključak tačan, treba uzeti u razmatranje ocenjivanje rizika ljudskog zdravlja, naročito kada su koncentracije antimona i žive u akvatičnim okruženjima visoke.

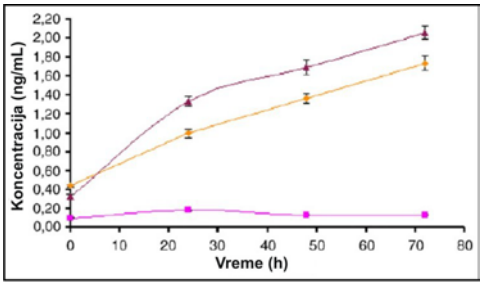
Tian, et al. (2011) su izračunali po prvi put višegodišnje zalihe atmosferskih emisija antimona iz sagorevanja uglja u Kini u periodu 1980-2007. godine. Posebno su izračunate i analizirane do detalja, emisione zalihe antimona iz 30 provincija i 4 ekonomska sektora (termoelektrane, industrija, gradska upotreba i ostalo). To je pokazalo da su se ukupne emisije antimona, oslobođene iz sagorevanja uglja u Kini, povećale sa 133,19 t u 1980. godini do 543,67 t u 2007. godini, pri prosečnoj godišnjoj stopi rasta od 5,4%. Emisije antimona su uveliko emitovane iz industrijskog sektora i termoelektrana, doprinoseći sa 53,6% i 26,9% od ukupne količine, respektivno.

[221] **Pirhotit** je mineral braon bronzane boje gvožđe sulfidnog tipa, karakterističan po slabim magnetnim osobinama. Koristi se kao ruda Fe i za proizvodnju sulfatne kiseline. Poznat je kao magnetni pirit.

Keresztes, et al. (2009) su istražili tehnikom sector field masenom spektrometrijom sa indukovanom kuplovanom plazmom (*inductively coupled plasma sector field mass spectrometry* - ICP-SF-MS) ekstrakciju antimona iz ambalažnih materijala od polietilen tereftalata (*polyethylene terephthalate* - PET) u 10 različitih brendova negaziranih



Slika 26/VI *- Koncentracije antimona u uzorcima mađarskih negaziranih (▲) gaziranih (●) voda flaširanih u PET ambalaži sa različitim vremenom flaširanja i zapremine pakovanja kupljene u supermarketima, određene tehnikom ISP-SF-MS. Uzorci vode su zakišeljeni 5% HNO_3 i razblaženi pet puta pre ISP-SF-MS merenja*



Slika 27/VI *- Koncentracije antimona u uzorcima mađarskih mineralnih voda A (■), B (♦) and C (▲) skladištenih na 60 ℃ tokom 24, 48 i 72 h u PET bocama od 0,5 L određene pomoću ICP-SF-MS. Eksperimentalni uslovi: 5 PET boca od 0,5 L/termostat sa protokom*

(nezasićenih ugljendioksidom) i gaziranih (zasićenih ugljendioksidom) mineralnih voda u Mađarskoj, koje su kupljene u supermarketima (slika 26/VI). Koncentracija antimona merena u PET ambalažnim materijalima je bila u opsegu između 210 i 290 mg/kg. Uopšte, koncentracija antimona u negaziranoj mineralnoj vodi je bila niža u odnosu na gaziranu vodu u slučaju identičnog vremena skladištenja. Za modelovanje neodgovarajućih uslova skladištenja, uzeti su u razmatranje vreme skladištenja (10 - 950 dana), temperatura (22 °C – 70 °C), osvetljenje (tamno u odnosu na lampu od 23 W koja simulira dnevnu svetlost u periodu od 116 sati) kao i zapremina flaše (0,5, 1,0 i 1,5 L). Pod određenim uslovima ekstremnog osvetljenja i temperature skladištenja, koncentracija antimona nekih uzoraka prekoračuje vrednost koncentracije od 2 ng/ml. Na 60 °C i različitim vremenima skladištenja, može se videti da je koncentracija Sb mineralnih voda B i C porasla u ispitivanom vremenskom intervalu prelazeći vrednost koncentracije od 2 ng/ml za 3 dana (slika 27/VI). U slučaju uzoraka A, maksimum vrednosti Sb nije bio veći od 0,2 ng/mL. Veličina ekstrakcije antiomona iz PET recipijenata različitih brendova mineralne vode može da se razlikuje čak za jedan red veličine u eksperimentima koji su izvedeni pod istim uslovima. Na taj način, adekvatna selekcija polimera koji se koristi u proizvodnji PET flaša za postupak solarne dezinfekcije vode (*solar water disinfection*) očigledno osigurava niske nivoe antimona u uzorcima vode.

Tserenpil and Liu (2011) su sakupili uzorke zemljišta sa mesta topljenja antimona u autonomnoj oblasti Guangsi Zuang (*Guangxi Zhuang*) u Kini, na četiri lokacije karakteristične po različitoj upotrebi zemljišta, uključujući dve obradive oblasti, i to jedne ranije obrađivane i jedne neobrađene. Površinska zemljišta sa sve četiri lokacije su bila veoma zagađena toksičnim metalima uključujući antimon, olovo i arsen, a

njihove koncentracije su bile 410 - 3.330 mg/kg, 410 - 3.690 mg/kg i 200 - 460 mg/kg, respektivno. U neobrađenoj oblasti nivoi metala su bili 1,4 - 6,2 puta veći u poređenju sa ranijom i sadašnjom poljoprivrednom zemljom. Niži nivoi na obradivim mestima mogli su da nastanu akumulacijom čestica koje su nošene vetrom pomoću vegetacije i nižim sadržajem u površinskom zemljištu. Međutim, povišeni sadržaj žive može da reflektuje prirodna i antropogena porekla na lokaciji topljenja. Huminska kiselina poreklom iz zemljišta sa lokacije topljenja reaguje direktno sa vodenim rastvorima Sb(III) koncentracija od 12,71 i 143 mg/g. Maksimalni Sb(III) vezan za huminsku kiselinu izvedenu iz zemljišta bio je 253 µmol/g (dodata koncentracija od 71 mg/g) i pokazao je više vezivanja (do 50%) pri nižem sadržaju antimona.

Kontaminacija okruženja arsenom i antimonom prouzrokovana aktivnostima eksploatacije ruda u prošlosti u rudnicima antimona čini značajan problem u Slovačkoj. Istraživanje koje su izveli *Hiller, et al. (2012)* bilo je fokusirano na efekte okruženja pet napuštenih rudnika antimona na vodu, sedimente izvora i zemljište, jer se rudnici nalaze u blizini stambenih oblasti. Uzorci otpada iz rudnika, različiti tipovi vode, sedimenti iz vodotoka, kao i selektovana zemljišta analizirani su na arsen i antimon da bi se procenila njihova geohemijska disperzija iz rudnika. Otpad iz rudnika sakupljen iz rudarskih oblasti je sadržao do 5.166 mg/kg As i 9.861 mg/kg antimona. Arsen u otpadu iz rudnika je bio vezan uglavnom oksidima gvožđa, dok je antimon bio prisutan učestalo u formi individualnog antimona, Sb(Fe) i Fe(Sb) oksida. Vode različitih tipova, kao što je podzemna voda, površinska voda i voda iz rudnika, su sve sadržale povišene koncentracije arsena i antimona, dostižući i do 2.150 µg/L As i 9.300 µg/L Sb i imale su približno neutralnu pH vrednost zbog puferskog kapaciteta obilnih količina karbonata kalcijuma i magnezijuma. Koncentracije antimona u nekoliko kućnih izvora izazivaju zabrinutost, prevazilazeći granicu antimona u vodi za piće koja iznosi 5 µg/L čak i do 25 puta. Određeno opadanje koncentracija arsena i antimona u rudniku i izolovanim vodama je bilo očekivano usled taloženja metaloida na hidratisanim feri oksidima iznad ulaza u rudnik i zatvorenim pražnjenjima. Ovi HFOs sadrže > 20% As i 1,5 % Sb. Sedimenti vodotoka i zemljišta su, takođe, bili zagađeni arsenom i antimonom sa maksimalnim koncentracijama uopšte utvrđenim blizu otvorenih ulaza u rudnik i otpada iz rudnika. Pored toga, ispražnjene vode iz otvorenih ulaza, značajnih izvora kontaminacije arsenom i antimonom su depoi otpadnih stena i deponovane šljake. Ekstrakti otpada iz rudnika sadrže čak do 8.400 µg/L As i 4.060 µg/L Sb, ukazujući da otpad iz rudnika može imati veliku mogućnost zagađenja nizvodnog okruženja. Osim toga, rezultati testiranja ekstrakcije vodom pokazuju da je antimon oslobođen iz čvrstih tela više efikasniji u odnosu na arsen pod uslovima oksidacije. Ovo može delom da se objasni preovladavanjem antimona nad arsenom u većini uzoraka vode.

Raspodelu antimona u raznim uzorkovanim materijalima, uključujući zemljišta, biljke i površinske vode, su proučavali *Reimann, et al. (2010)* pri različitim razmerama, od kontinentalnih do lokalnih, kombinovanjem objavljenih podataka sa ciljem označavanja uticaja i relativne važnosti geogenih nasuprot antropogenih izvora antimona. Geohemijsko mapiranje pokazuje da je odstupanje visoko pri svim razmerama – od detaljne razmere sa gustinom uzorkovanja od više oblasti po km^2 do

kontinentalne razmere sa gustinama od jedne lokacije na 5.000 km^2. Različiti procesi utiču na raspodelu antimona pri različitim razmerama. Visoka gustina uzorka od nekoliko uzoraka po km^2 je potrebna da se pouzdano detektuje mineralizacija ili kontaminacija u uzorcima zemljišta. Na taj način su dobijene toliko niske srednje koncentracije antimona u većini uzorkovanih materijala (ispod 1 mg/kg u stenama i zemljištu, ispod 0,1 mg/kg u biljkama, ispod 0,1 µg/L u površinskoj vodi) da je kontaminaciju lakše detektovati u odnosu na mnoge druge elemente. Dijagrami raspodele na subkontinentalnoj do kontinentalne razmere su međutim još uvek pod uticajem prirodnog odstupanja. S obzirom na to da je geohemijska pozadina okarakterisana visokom varijacijom na svim razmerama, nemoguće je uspostaviti pouzdanu jedinu vrednost za *dobar kvalitet zemljišta* ili *prirodnu koncentraciju* za antimon za određenu oblast, na primer za Evropu. Za takvo diferenciranje, potrebne su geohemijske mape različitih razmera. Različiti uzorkovani materijali mogu da reflektuju različite geohemijske izvore i procese, čak i kada su sakupljeni sa iste oblasti ispitivanja. Razlaganje i degradacija (formiranje zemljišta) dovodi do povećanja koncentracije antimona u zemljištima u poređenju sa stenama. Organska zemljišta su veoma obogaćene (faktor 5 - 10 u poređenju sa mineralnim zemljištima) antimonom. Zemljišta i sedimenti vodotoka imaju uporedive srednje koncentracije antimona. Biljke su obično dobro zaštićene od usvajanja antimona. Postoje, međutim, biljne vrste koje mogu da akumuliraju antimon do vrednosti većih od 1.000 mg/kg. Koncentracije antimona u morskom okruženju nisu dovoljno dobro dokumentovane.
Quentel, et al. (2006) su zaključili da je poznavanje redoks kinetike antimona od suštinske važnosti u razumevanju uticaja i neželjenog dejstva antimona u okruženju. Oksidacija Sb(III) jodatom je merena u 0,5 mol/L rastvorima NaCl kao funkcija pH vrednosti pri ekološki značajnim koncentracijama antimona i jodata. Oksidacija Sb(III) jodatom je zavisna od pH, pri čemu nije uočena merljiva oksidacija ispod pH 9. Nedisosovani $Sb(OH)_3$ ne reaguje sa jodatom i potrebno je formiranje značajnih količina $Sb(OH)_4^-$ da bi se reakcija odigrala. Dakle, verovatno jodat oksiduje Sb(III) u morskoj vodi. Dobijeni rezultati potvrđuju da uočeno prisustvo termodinamički nestabilnog Sb(III) u oksičnim vodama može biti usled kinetičke stabilizacije trovalentnog stanja u vezi nekih uobičajnih abiotičkih oksidanasa pri prirodnim pH vrednostima. Međutim, potreban je oprez, jer prisustvo jodata u morskoj vodi favorizuje brzu oksidaciju Sb(III) ako su uzorci vode zakišeljeni, kao što je slučaj u brojnim analitičkim postupcima.

Liu, et al. (2011a) su u cilju proučavanja uticaja zagađenja životne sredine na izloženu populaciju, sakupljali uzorke ljudske kose stanovništva iz oblasti dva rudnika antimona (rudnika *Xikuangshan* i *Qinglong* u jugoistočnoj Kini) i jednog nerudarskog grada (*Guiyang* u jugozapadnoj Kini) i analizirali koncentracije arsena, antimona i bizmuta u ovim uzorcima atomskom flourescentnom spektrometrijom. Koncentracije arsena za *Xikuangshan*, *Qinglong*, i *Guiyang* su određene u opsegu 0,236 – 48,4 (prosečno 4,21), 0,130 – 16,1 (prosečno 2,96) i 0,104 – 0,796 (prosečno 0,280) µg/g, respektivno. Koncentracije antimona za *Xikuangshan*, *Qinglong*, i *Guiyang* su određene u opsegu 0,250 – 82,4 (prosečno 15,9), 0,060 – 45,9 (prosečno 5,15), i 0,065 – 2,87 (prosečno

0,532) μg/g, respektivno. Za sadržaje bizmuta je utvrđeno da su veći od granice detekcije (*limit of detection* - LOD) (LOD > 0,016 μg/g) u svim uzorcima ljudske kose sakupljene od stanovnika iz rudnika antimona *Qinglong*, 95,5% uzoraka iz rudnika *Xikuangshan* i samo 22,7% uzoraka iz *Guiyang*a. Nije bilo značajnih razlika u koncentracijama arsena i antimona između uzoraka ljudske kose muškaraca i žena u istoj oblasti ($P > 0,05$). Arsen i bizmut su uglavnom prisutni u uzorcima uzetim od dece (5 - 9 godina) i starijih osoba (41 - 51 godina). Relativno visoki sadržaji antimona (≥ 3 μg/g) detektovani su uglavnom u uzorcima dece i osoba starijih od ≥ 41 godine. Značajna korelacija je utvrđena između koncentracija arsena i antimona u uzorcima ljudske kose ($r = 0,523$, $P < 0,05$). Rezultati ukazuju da arsen i antimon u oblastima rudarenja antimona mogu značajno da utiču na ljudsko zdravlje.

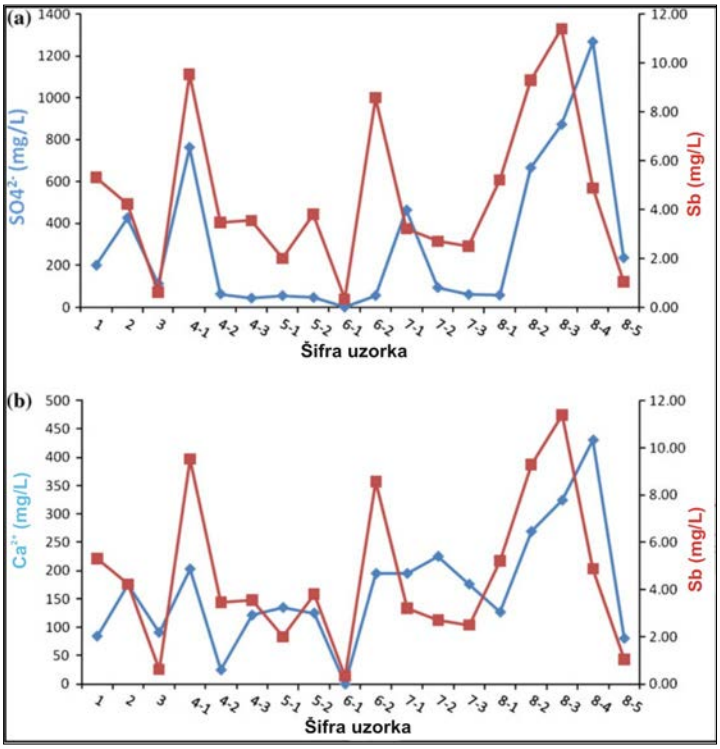
Ellwood and Maher (2002) su prikazali rezultate merenja ukupno rastvorenog arsena (As(III+V)) i antimona (Sb(III+V) i njihovih jednostavnih metilovanih jedinjenja za uzorke sakupljene sa tri vertikalna profila i duž tri površinska preseka u oblasti *Chatham Rise*, na istoku Novog Zelanda. Koncentracije As(III+V) su pokazale blago povećanje prilokom povećanja dubine (16 – 17 nmol/L na 25 m do 20 nmol/L na 100 m), dok su koncentracije Sb(III+V) umerene kada se povećava dubina (1,02 - 1,12 nmol/L). Duž tri površinska vodena preseka, koncentracije As(III+V) i Sb(III+V) pokazuju slabu varijaciju, sa prosečnim koncentracijama od 18 ± 2 i 0,99 ± 0,05 nmol/L, respektivno. Neorganski arsen nije bio u korelaciji sa ortofosfatom ($r^2 = 0,01$). Koncentracije monometil i dimetil arsena (MMAs, DMAs) od 0,04 – 0,01 i 0,65 – 0,07 nmol/L, respektivno, opadaju sa porastom dubine, ukazujući na produkciju površinske vode biotom i degradacijom na dubini. Duž preseka *Chatham Risea*, koncentracije DMAs povećavaju se na *Riseu* (0,65 nmol/L maksimum) u poređenju sa severnim vodama i južno od *Risea* (~ 0,22 nmol/L). Fluktuacija u koncentracijama MMAs primećena je u ovim uzorcima vode. Vrste monometil, dimetil i trimetil antimona (MMSb, DMSb, TMSb) detektovane su u uzorcima vode sakupljenim duž sva tri površinska preseka (0,06 – 0,07, 0,015 – 0,025 i 0,005 – 0,015 nmol/L, respektivno), pokazujući neznatno obogaćenje na *Chatham Riseu*. Ovi rezultati za antimon i arsen podržavaju trenutni globalni pogled da su neorganski arsen i antimon umereni i da su metil vrste biološkog porekla.

Stauffer (1984) je analizirao ukupno 268 uzoraka termalnih izvora na ukupni rastvorljivi arsen koristeći redukovani *molibden-blue.* 27 od 268 uzoraka su, takođe, analizirali i na ukupni antimon korišćenjem plamene AAS. U Jeloustonu (*Yellowstone*) atomski odnos Cl/As je približno konstantan između neutralno alkalnih izvora sa Cl > 100 mg/L i, unutar ograničenih geografskih oblasti, ukazuje na nediferencijalne uticaje adijabatskog naspram konduktivnog hlađenja arsena. Odnos Cl/As se povećava porastom sadržaja silicijuma i opada opadanjem $Cl/\sum CO_3$. Kasnija veza je najbolje poslužila kao primer za izvore duž intezivnije uzorkovanog *SE-NW* trenda, prostirući se unutar oblasti basena *Lone Star-Upper-Midway*. Veza između Cl/As i $Cl/\sum CO_3$ u Jeloustonu ukazuje pre na moguću ekstrakciju stena nego na magmatsko poreklo za ukupni fluks arsena većeg dela parka. Izvori kondezovane pare sadrže niske koncentracije arsena i hlora. Veoma visoki odnosi Cl/As (> 1.000) povezani su isključivo veoma razblaženim (Cl < 100 mg/L) izmešanim izvorima basena *Norris* i

Shoshone i u oblastima basena *Lower, Upper White Creek* i *Firehole Lake*. Visoki odnosi su povezani kiselošću i/ili kiseonikom i gvožđem, koji ukazuju na taloženje arsena praćeno masivnim razblaženjem vode čiju osnovu čini arsen i hlor. Antimon u Jeloustonu je određen u opsegu od 0,009 na *Mammothu* do 0,166 mg/L na izvoru *Joseph's Coat*. Unutar basena, odnos Cl/Sb se povećavao opadanjem odnosa $Cl/\sum CO_3$, nasuprot arsenu. Izmešani izvori, takođe, imaju povišene odnose Cl/Sb.

Li, et al. (2006) su ispitivali fotooksidaciju Sb(III) do Sb(V) morskim fitoplanktonom (dijatome, zelene i crvene alga) sa ili bez prisustva prelaznih metala Fe(III), Cu(II) i Mn(II). Po prvi put je potvrđen uticaj morskog fitoplanktona na fotohemiju antimona. Koeficijent konverzije Sb(III) do Sb(V) je rastao sa porastom koncentracije algi i vremenom iradijacije. Utvrđeno je da različite vrste morskog fitoplanktona poseduju različite fotooksidacione karakteristike. Fotohemijiski redoks potencijal prelaznih metala može da izazove transformaciju jedinjenja antimona. Posle foto indukovane oksidacije morskim fitoplanktonom i prelaznim metalima, odnos transformacije Sb(V) do Sb(III) je bio u opsegu 1,07 – 5,48 za šest vrsta algi (*Tetraselmis levis*, *Chlorella autotrophica*, *Nannochloropsis* sp., *Tetraselmis subcordiformis*, *Phaeodactylum tricornutum*, i *Porphyridium purpureum*) i samo 0,92 za *Dunaliella salina*. Raspodela antimona u osunčanoj površinskoj morskoj vodi je pod velikim uticajem kombinovanih efekata morskog fitoplanktona, koji ima najveći uticaj prelaznih metala, pri čemu su posmatrani sinergistički i antagonistički efekti. Dobijeni rezultati obezbeđuju dalja saznanja u raspodeli Sb(III) i Sb(V) i biohemijskom kruženju antimona i imaju značajne posledice za procenu rizika antimona u površinskoj morskoj vodi izloženoj sunčanim zracima.

Liu, et al. (2010) su analizirali uzorke vode iz najvećeg svetskog rudnika antimona *Xikuangshan*a u Kini, sa eksploatacijom antimona i istorijom topljenja dužom od 200 godina. Ovi uzorci vode su uzimani iz površinske vode, u blizini oblasti eksploatacije i topljenja, koje su prihvatale ocedne vode iz ostataka ruda do podzemnog okna. Koncentracije ukupnih Sb, Sb(III) i Sb(V) uzoraka su određene postupkom HPLC-ICP-MS. Naknadno su analizirane koncentracije glavnih katjona i anjona, kao i pH vrednost vode. Svih 18 uzoraka je pokazalo ukupne koncentracije antimona od 0,33 mg/L do 11,4 mg/L, koje su dva do tri reda veličine veće u poređenju sa uobičajenim koncentracijama rastvorenog antimona u nezagađenim rekama (manje od 1 μg/L). U ovom istraživanju su, verovatno po prvi put dokumentovani takvi visoki sadržaji antimona. Istražena je raspodela ukupnog antimona i jedinjenja antimona, uzeto je u obzir dotično lokalno okruženje (na primer, u rudarskoj oblasti ili blizu topionice). Preovladajući valentni oblik antimona u svih 18 uzoraka je bio Sb(V). Detektovani su samo nivoi u tragovima Sb(III) u 4 od 18 uzoraka. Rezultati simulacije specijacije Sb(V) su sumirani na slici 28/VI. Geohemijsko specijacijsko modelovanje je pokazalo da je dominantni oblik antimona bio jon $Sb(OH)_6^-$. Takođe, u ovom radu su, verovatno po prvi put, dokumentovani takvi visoki sadržaji antimona u prirodnom okruženju sa informacijom specijacijske distribucije antimona. U radu je, takođe, diskutovano nekoliko mogućih putanja oksidacije koje mogu pomoći oksidaciju Sb(III) u prirodnom okruženju. Kod rudara koji su bili ekstenzivno izlagani različitim oblicima antimona, znaci trovanja su uočeni u dužem vremenskom periodu.



Slika 28/VI *- Korelacija između: (a) koncentracije anjona, prikazanih preko sulfata i Sb; (b) koncentracije katjona, izrađenih preko Ca^{2+} i Sb u uzorcima vode*

Léonard and Gerber (1996) su prikazali pregled dostupnih informacija koje se odnose na mutagene, teratogene[222] i karcinogene efekte antimona. Tvrdnja da jedinjenja antimona imaju mutagena svojstva je zasnovana na nedovoljnim i ne naročito relevantnim podacima. Potrebni su dodatni eksperimenti, naročito sa organskim jedinjenjima antimona, ali na osnovu onoga što je poznato jedno može biti sigurno, a to je da je antimon manjeg mutagenog rizika u odnosu na mnoge druge metale kao što su između ostalog As, Cr, Ni. Dokaz za kancerogeni rizik antimona kod eksperimentalnih životinja je ocenjen od strane Međunarodne agencije za istraživanje kancera (*International agency for research on cancer* - IARC) kao dovoljan za antimon-

[222] **Teratologija** je istraživanje abnormalnosti fiziološkog razvoja. Ova nauka obuhvata istraživanje ljudskih malformacija (nasleđeno ili stečeno odstupanje od normalnog oblika u građi celog tela, njegovih pojedinačnih delova, organa ili psihološke funkcije). Teratologija isto tako obuhvata razvojne stadijume koji nisu vezani za porođaj, poput puberteta. Ona se osim ljudi bavi i drugim životnim oblicima, uključujući biljke. Noviji termin razvojna toksičnost obuhvata sve manifestacije abnormalnog razvoja, kao što su retardacija rasta ili zaostali mentalni razvoj bez strukturnih malformacija. **Teratogeni agensi** se mogu podeliti u dve kategorije po njihovoj etiologiji i to na genetičke i agense iz životne sredine. Svaka od ovih kategorija koristi različite patološke procese koji mogu da proizvedu embriopatologiju.

trioksid i ograničen za antimon-trisulfid. Kod ljudi, IARC ocenjuje antimon-trioksid kao moguće kancerogen. Međutim, izlaganje u svim istraživanjima, na kojima su ovi zaključci zasnovani, takođe uključuje druga dokazana ili verovatno kancerogena jedinjenja. Moraju se izvesti istraživanja sa čistim jedinjenjima antimona, posebno onim koji se koriste u lečenju, da bi se dobili egzaktni zaključci. Iako postoje neke indikacije da antimon-trioksid može da spreči embrionski i fetalni razvoj, istraživanja nisu sasvim uverljiva. Na žalost, nije istražen ishod trudnoće kod žena koje su tretirane jedinjenjima antimona kod lečenja lišmanijaze. Ispostavilo se da mutageni, kancerogeni i teratogeni rizici jedinjenja antimona, ako oni uopšte postoje, nisu od posebne važnosti.

Antimon je toksičan element u tragovima široko rasprostranjen u litosferi i uglavnom je povezan arsenom. Za jedinjenja antimona se smatra da su polutanti visokog interesa, međutim, biogeohemijsko ponašanje antimona je još uvek veoma nepoznato, posebno kada se uporedi sa drugim dobro poznatim toksičnim elementima. *Shtangeeva, et al. (2011)* su fokusirali istraživanja na sledeće probleme:

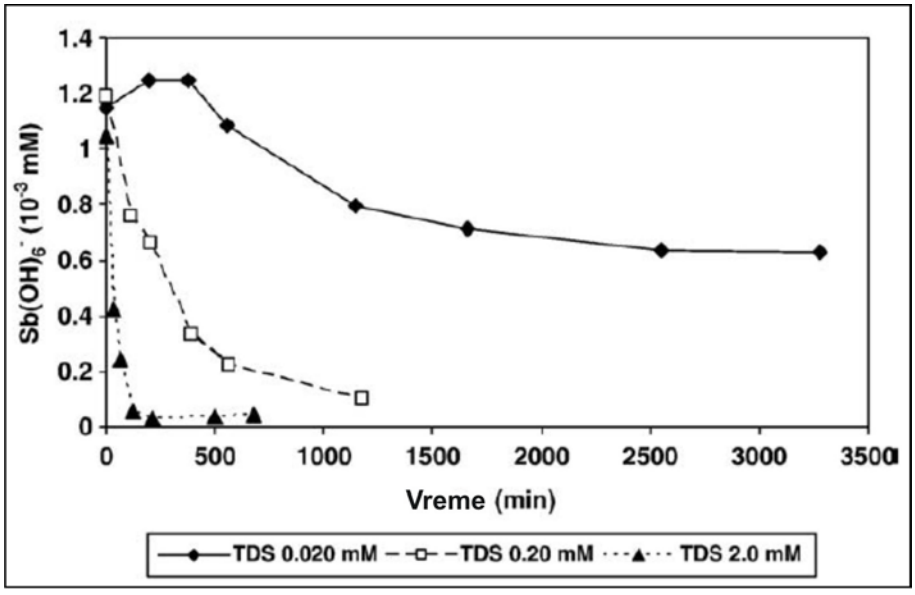
(i) Usvajanje antimona putem biljaka; i
(ii) Dostupnost antimona biljkama.

Varijacije u usvajanju i raspodeli neophodnih biljnih nutrijenata i elemenata u tragovima koje rezultuje iz bioakumulacije antimona u semenju pšenice *Triticum aestivum*. Seme je ili klijalo ili raslo u medijumu koji je obogaćen antimonom. Na kraju klijanja, koncentracije antimona u isklijalom semenu u medijumu koji je obogaćen antimonom su bile značajno povećane. Sadržaj antimona je bio najveći u korenu, a najmanji u lišću semena. Posle transfera isklijalih semena u medijumu bez Sb do medijuma obogaćenog antimonom, koncentracija antimona u semenu vremenom se povećala, naročito u korenju. Bioakumulacija antimona je bila pod uticajem koncentracija različitih makro i elemenata u tragovima u svim delovima biljaka. Minimalne promene su uočene u lišću, verovatno zbog toga što povećanje koncentracija antimona u lišću nije toliko značajno, kao u semenu i korenju.

U jezeru Pavin, malom meromiktičnom jezeru u Francuskoj, *Takayanagi and Cossa (1997)* su odredili vertikalne profile ukupno rastvorenog neorganskog antimona (ΣSb), Sb(V) i Sb(III). Posmatrano je slabo trošenje Sb(V) u površinskoj vodi. Koncentracija Sb je bila oko 0,1 nmol/L na površini i oko 0,35 nmol/L pri dubinama u oksičnoj vodenoj koloni miksolimniona[223]. Nasuprot tome, uočeno je obogaćenje Sb(III) na površini sa koncentracijom od oko 0,1 nmol/L, pri čemu nije detektovan antimon na dubinama. Termodinamički stabilna jedinjenja Sb(V) i termodinamički nestabilna jedinjenja Sb(III) su podjednako važne vrste antimona na površini. Na dubinama, sa druge strane, Sb(V) je jedina detektovana vrsta antimona u saglasnosti sa termodinamičkim predviđanjem. U radu je ukazano na moguć poremećaj izazvan biološkom aktivnošću. U anoksičnim vodama monimolimniona, određen je samo ΣSb, čija je koncentracija bila niska i iznosila manje od 0,06 nmol/L.

[223] Dublji sloj meromiktičkih jezera koji je trajno mirujući označava se kao monimolimnion, dok se sloj iznad njega, u kome se uspostavlja periodična cirkulacija, naziva **miksolimnion**.

Antimon postoji u prirodnim vodama u dva oksidaciona stanja, Sb(V) i Sb(III), čiji je redukovani oblik generalno više toksičan. Faktori koji dovode do pojave Sb(III) su otuda važni sa gledišta toksičnosti, biodostupnosti i kvaliteta vode, posebno pod redukcionim uslovima koji postoje u eutrofnim jezerima i vodama iz pora sedimenata. *Polack, et al. (2009)* su istraživali kinetiku redukcije vodenog Sb(V) do više toksičnog Sb(III) rastvorenim sulfidom pod kontrolisanim anoksičnim uslovima i pri relevantnim koncentracijama reagenasa iz okruženja. Za određivanje redoks specijacijskih analiza antimona je korišćena HG-AAS, a spektrofotometrija vidljive oblasti je korišćena za analize rastvorenog sulfida i elementarnog sumpora. Na sobnoj temperaturi, redukcija Sb(V) inicijalno prisutnog kao $Sb(OH)_6^-$, rastvorenim sulfidom je bila rasprostranjena i mnogo brža pri više kiselim pH vrednostima. Za reakciju je utvrđeno da je prosečno prvog reda, u odnosu na sva tri jona [$Sb(OH)_6^-$], [H_2S] i [H^+]. Slika 29/VI jasno pokazuje da je iščezavanje $Sb(OH)_6^-$ iz vodene faze bilo pod jakim uticajem početne



Slika 29/VI *- Iščezavanje $Sb(OH)_6^-$ iz rastvora pri pH 5,0. Početna koncentracija [$Sb(OH)_6^-$] je bila 0,001 mmol/L; mM = mmol/L*

koncentracije TDS. Međutim, izgleda da ovaj proces nije regulisan početnom koncentracijom Sb(V) u sistemu. Slika 29/VI takođe ukazuje da pri pH 5,0 rastvor TDS od 0,020 mmol/L uglavnom prisutan kao protonovani H_2S na tom pH, može biti prouzrokovan značajnom redukcijom $Sb(OH)_6^-$ do Sb (III) katalizovanom H_2S. Metastibnit, $Sb_2S_3(s)$, bio je istaložen posle redukcije Sb(V) u radnim eksperimentalnim uzorcima, pri puferskim pH vrednostima od 5,0 i 6,0. Stabilni kompleksi Sb(III)-S su definisani kao intermedijeri u redoks reakciji između $Sb(OH)_6^-$ i rastvorenog sulfida pod anoksičnim uslovima koji su zasnovani na dobijenim podacima i prethodno objavljenoj literaturi. Oksidacioni proizvod rastvorenog sulfida je identifikovan kao elementarni sumpor. Ovo istraživanje je pokazalo mogućnost

rastvorenog sulfida da redukuje $Sb(OH)_6^-$ pod različitim relevantnim koncentracijama i uslovima u prirodnom okruženju.

Deponije rudarskog otpada smeštene u blizini rudnika tipično se sastoje od fragmentovanih masa stena koje u hemijskom smislu mogu da se definišu kao kompleksni sistemi, usled neodređenosti u preciznom simuliranju njihovih interakcija, kada se kroz njih filtriraju voda ili vodeni rastvori. Remedijacija evidentne kontaminacije, koja je nastala napuštanjem deponija rudnika, zabrinjava mnoge bivše rudarske oblasti od Evrope do Afrike. Ove deponije su obično u opsegu veličina od nekoliko stotina hiljada do milion kubnih metara stena koje su definisane kao otpad, ali koje još uvek sadrže značajne količine potencijalno toksičnih elemenata koji utiču na površinsku i podzemnu vodu. *Trois, et al. (2007)* su izradili pregled rezultata istraživačkog projekta čiji je cilj bio definisanje odgovarajućih mera remedijacije kisele drenaže stena u regiji Sardinja u Italiji, gde još uvek postoji nekoliko manjih deponija retkih sulfidnih minerala u napuštenim rudarskim oblastima. Istražena je deponija rudnika kompleksnih sulfida Co-Ni-As-Sb i simulirana u laboratorijskoj ekstrakcionoj koloni. Kolona je natopljena destilovanom vodom i posmatrana je interakcija zagađujućih elemenata u efluentima. Bez obzira na vreme trajanja postupka i obim intervala između testiranja pikova koncentracija metalnih jona (250 – 50 mg/L za Ni, 35 – 20 mg/L za Co, 1,6 – 0,4 mg/L za As, 20 – 15 mg/L za Zn i 0,03 – 0,002 mg/L za Sb) i uslova kiselosti (pH 2,5 - 3,5), zabeleženo je obnavljanje svakog dodavanja vode. Kako se filtracija produžavala, tako su koncentracije jona opadale unutar granica pražnjenja posle zamene samo dve zapremine pora materijala kolone. Na osnovu rezultata došlo se do koncepcije da dovoljno dugi period kišnih padavina može da otkloni efekte zagađenja. Koncepcija je kontradiktorna iskustvom sa terena gde je uočeno da sporadične kišne padavine, tipične za oblast, nisu dovoljne da u potpunosti ekstrahuju jone metala. Ponavljajuća priroda procesa ekstrakcije, kvantitativno i kvalitativno, može se objasniti samo aktivnošću mikroflore koja napreduje u masi stena, čak i u toku dugačkih sušnih perioda. Mikrobiološka testiranja i postupci neutralizacije potvrđuju ovu hipotezu i ukazuju da bilo koja efikasna strategija remedijacije mora uzeti u razmatranje interakciju faktora okruženja i mikrobioloških aktivnosti.

Porast interesa javnog mišljenja o problemima životne sredine je motivisao autore *Fujiwara, et al. (2011)* da istražuju nivoe toksičnih elemenata koji su povezani sa saobraćajem, kao što je antimon, u 19 uzoraka ulične prašine podeljenih na osnovu veličine čestica. Uzorci su sakupljani u metropoli Buenos Ajres tokom dva meseca, na 19 lokacija različitih urbanih karakteristika i profilom saobraćaja. Uzorci su filtrirani u četiri frakcije (F1 < 37 μm, F2: 37 – 55 μm, F3: 55 – 75 μm i F4: 55 – 100 μm) pre analiza sadržaja ispitivanih elemenata u njima. Da bi se rastvorili svi uzorci, upotrebljena je mešavina carske vode i fluorne kiseline. Koncentracije antimona su kvantifikovane optičkom emisionom spektrometrijom sa induktivno kuplovanom plazmom (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) ili posebnom tehnikom hidridne atomske apsorpcione spektrometrije (*flow injection hydride generation-atomic absorption spectrometry)*. U 24 od 73 analizirana poduzorka je određen nivo antimona < 0,05 μg/g, a u ostalim uzorcima srednje koncentracije

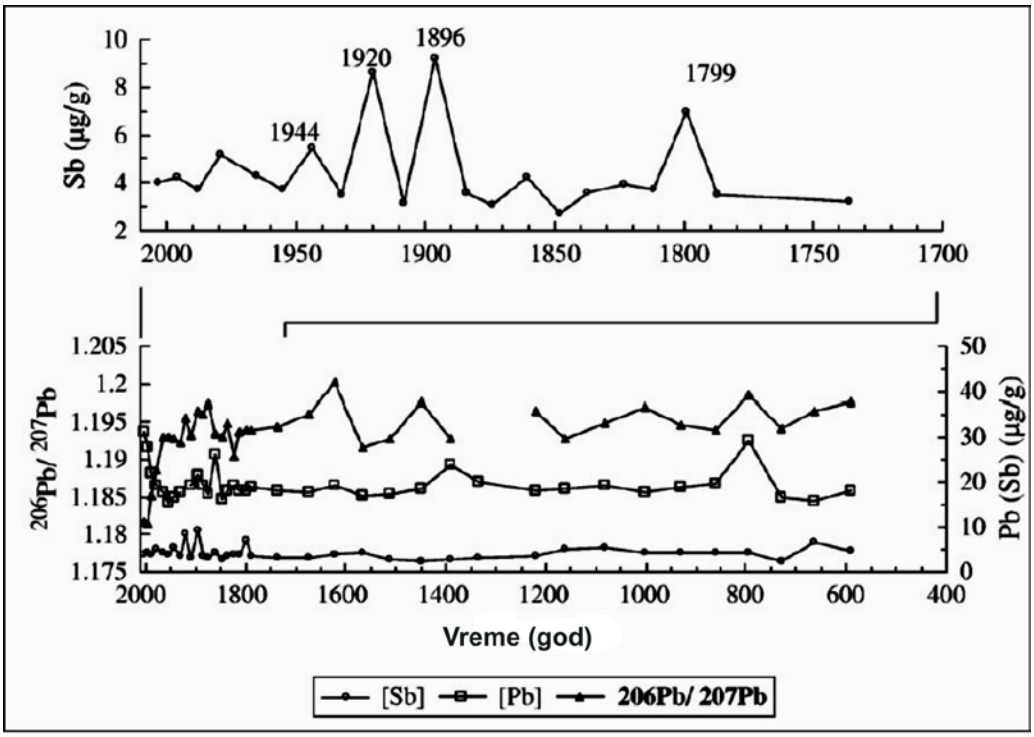
antimona su varirale od 1,4 do 20,4 μg/g. Maksimalne i minimalne koncentracije (u μg/g), utvrđene u individualnim uzorcima, u četiri frakcije su iznosile: F1, < 0,05 – 20,4; F2, < 0,05 – 18,4; F3, < 0,05 – 6,3; F4, < 0,05 – 7,7. Utvrđeno je da je antimonom obogaćena frakcija najmanje veličine prašine sa puta, sa srednjim faktorima obogaćenja koji variraju između 27 (u F3) i 272 (u F1). Koncentracije antimona su bile u korelaciji sa drugim elementima koji se odnose na saobraćaj, kao što su Cu i Pb, a visoki sadržaji su utvrđeni u oblastima srednjih i visokih gustinama saobraćaja.

Masson, et al. (2009) su istraživali interakcije dva redoks senzitivna elementa, As i Sb, uz gradijent turbiditeta u slatkoj vodi zamućenog estuara Žironde[224]. Tokom sedamnaestomesečnog ispitivanja, površinska voda i SPM su uzorkovani mesečno na šest lokacija predstavljajući oba fluvijalna područja estuara Žironde. Naknadno su uzorkovana dva longitudinalna profila visoke rezolucije duž fluvijalnog estuara kraka Garone tokom dva godišnja doba, odnosno sa ili bez prisustva maksimalne zone zamućenosti (*maximum turbidity zone* - MTZ). Merene su sezonska promenljivost i prostorna raspodela rastvorenog (< 0,2 μm; < 0,02 μm) i čestičnog As, Sb i Fe i kombinovane podacima za SPM da bi se razumele interakcije metaloida u estuarskom gradijentu turbiditeta slatke vode. Na dva glavna fluvijalna ulaza estuara Žironde, koncentracije rastvorenog As i Sb su pokazale jake sezonske varijacije (faktor 2 - 4), koje su samo delom zavisne od razblaživanja izazvanog izlivanjem. Sezonsko povećavanje sadržaja rastvorenog As i Sb potiče od degradacije čestičnog As i Sb u nosećim fazama sedimenata dna i/ili graničnih akvifera, više nego usled oslobađanja od SPM. U površinskoj slatkoj vodi koja stiže u estuar Žironde, antimon se ponaša konzervativno pod svim hidrološkim uslovima. Nasuprot tome, arsen je jako reaktivan u prisustvu MTZ, sa suprotnim efektima u dve fluvijalne pritoke estuara. U pritoci Garone arsen je uklonjen iz rastvorene faze, dok je u pritoci Dordogne arsen dodat. Redistribucija arsena između rastvorene i čestične faze duž gradijenta turbiditeta u estuarskoj slatkoj vodi je samo uticala na frakciju < 0,02 μm, dok je frakcija 0,02 - 0,2 μm ostala konstantna (∼300 ng/L u septembru 2005.). Prema tome, uklanjanje arsena je raskinuto iz prateće koloidne (0,02 – 0,2μm) flokulacije gvožđa u gradijentu turbiditeta. Suprotno ponašanje rastvorenog arsena u fluvijalnim estuarima pritoka Garone i Dordogne povezano je procesima sorpcije tokom uravnoteženja rastvorenog arsena rečnog porekla sa estuarskim SPM formirajući MTZ. Ova ravnoteža, opisana izrazitim koeficijentom raspodele K_d(As) ∼11,000 L/kg u MTZ, rezultovala je bilo oslobađanjem arsena (desorpcija; pritoka Dordogne) ili uklanjanjem (adsorpcija; pritoka Garone) u ispitivanim fluvijalnim estuarima. Eksperiment mešanja pod kontrolisanim laboratorijskim uslovima koji doprinosi održavanju ravnoteže između rastvorene faze i čestica MTZ mogu indukovati kako oslobađanje, tako i uklanjanje arsena u estuarskoj slatkoj vodi, uz raspodelu arsena koja se odvija ka jasnoj K_d vrednosti za povećanje koncentracija SPM. Dugoročno ispitivanje omogućava izračunavanje godišnjih flukseva rastvorenog arsena i, po prvi put za antimon, na

[224] **Žironde** je plovno ušće u jugozapadnoj Francuskoj koje nastaje spajanjem ušća dve reke Dordogne i Garone nizvodno od Bordoa. Ušće pokriva 635 km^2 i najveće je ušće u zapadnoj Evropi.

glavnim fluvijalnim ulazima estuara Žironde na 30,7 t/god i 3,2 t/god (reka Garone) i na 8,0 t/god i 2,3 t/god (reka Dordogne), respektivno.

Xu, et al. (2011) su sakupili uzorke jezgra sedimenta u jezeru *Qinghai* u severozapadnoj Kini 2006. godine. Određivane su aktivnosti ^{137}Cs i ^{210}Pb da bi se istražila hronologija jezgra sedimenta. Analizirane su koncentracije Sb i Pb i odnosi stabilnih izotopa Pb da bi se proučili zapisi o istorijskom atmosferskom deponovanju i izvorima antimona u poslednjih 15 vekova. Koncentracija antimona u sedimentima je iznosila 4,21 ± 1,52 μg/g, pri čemu njegova vertikalna raspodela antimona pokazuje tri velika pika u prethodna dva veka, 1799, 1896, i 1944. godine, koji su u koincidenciji sa kontaminacijom antimonom u tri velika rata, respektivno (slika 30/VI). Pik 1920.



Slika 30/VI *- Istorija antimona u jezeru Qinghai tokom skorašnjih vekova*

godine, odgovara velikom zemljotresu koji se dogodio u severnoj Kini, koji nije veoma udaljen od jezera *Qinghai*. Rezultati odnosa Sb/Pb, $^{206}Pb/^{207}Pb$ i $^{208}Pb/^{206}Pb$ ukazuju da su antimon i olovo verovatno poreklom iz ruda u južnoj Kini i uglja u severnoj Kini pre 1965. godine, ali očigledno i od upotrebe olovnog benzina posle 1965. godine.

Takahashi, et al. (2002) su koristili prekide dvostrukih lanaca DNK - DNA (*double strand breaks* - DSBS), koji su nastali γ-iradijacijom jajnih ćelija kineskih hrčaka da bi ispitali koja jedinjenja antimona utiču na oporavak od oštećenja DNA. Ćelije su prvo inkubirane antimon-trihloridom ili antimon-kalijum-tartaratom (oba Sb(III)) u periodu

od 2 h i onda ozračene γ-zracima dozom zračenja od 40 Gy[225]. DNA DSBS je kvantifikovana pulsirajućom *field gel* elektroforezom odmah posle iradijacije (neoporavljena grupa), kao i post iradijacijom u periodu od 30 min. (oporavljena grupa). Stepen oporavka inhibicije je određen razlikama u proračunu DNA DSBS između neoporavljenih i oporavljnih grupa. Oba jedinjenja antimona inhibiraju oporavak DNA DSBS u zavisnosti od doze. U rastvoru Sb-trihlorida koncentracije od 0,2 mmol/L antimon značajno inhibira ponovno spajanje DSBS, dok je koncentracija od 0,4 mmol/L neophodna u antimon-kalijum-tartaratu. Srednje letalne doze, D_o, za tretman antimon-trihloridom i antimon-kalijum-tartaratom, su prosečno iznosile 0,21 i 0,12 mmol/L, respektivno. Rezultati nagoveštavaju da se oporavak inhibiran antimon-trihloridom javio u opsegu doze blizu D_o, ali antimon-kalijum-tartarat je inhibirao oporavak pri dozama gde je većina ćelija izgubila njihovu mogućnost razmnožavanja. Ovo je prvi izveštaj koji ukazuje da jedinjenja antimona mogu da inhibiraju oporavak radijacijski indukovanih DNA DSBS.

Obolensky, et al. (2007) su na osnovu podataka o sastavu rudonosnih hidrotermalnih rastvora i parametara procesa formiranja rude na različitim depozitima antimona i depozitima čija je osnova antimon, koji su dobijeni u istraživanjima inkluzija fluida u mineralima ruda, istraživali interakcije Sb(III) u sistemu Sb-Cl-H_2S-H_2O opisujući formiranje ovih depozita. Takođe, izvedeno je termodinamičko modelovanje prirodnog antimona i rastvaranje stibnita u sulfidnim (m_{HS^-} = 0,0001 − 0,1) i hloridnim (m_{Cl^-} = 0,1 − 5) rastvorima i zajedničko rastvaranje $Sb_{(s)}^0$ i $Sb_2S_{3(s)}$ u sulfidno-hloridnom rastvoru (m_{HS^-} = 0,01; m_{Cl^-} = 1) u zavisnosti od Eh, pH i temperature. Svi termodinamički proračuni su izvedeni korišćenjem kompjuterskog programa *Chiller*. Pod navedenim uslovima, stibnit se taloži u kiselini, slaboj do neutralnoj i srednjim redoks rastvorima, dok se prirodni antimon taloži pre stibnita pod više redukujućim uslovima u neutralnim do alkalnim rastvorima. U radu je predskazan kapacitet nalazišta metala u hidrotermalnim rastvorima (200 – 250 °C) različitih sastava i porekla. Ustanovljeno je da je najviši kapacitet specifičan za kisele (pH = 2 – 3) visoko hloridne rastvore siromašne sulfidnim sumporom i alkalne (pH = 7 – 8) nisko hloridne, nisko sumporne, rastvore.

Paoletti, et al. (2001) su procenili prosečnu koncentraciju antimona u čvrstom otpadu naselja na iznos oko 10 - 60 mg/kg. Termodinamički modeli predviđaju volatilne osobine jedinjenja antimona, a maseni balansi iz literature pokazuju da oko 50% inputa antimona ostaje u pepelu. Ova činjenica se može objasniti formiranjem termalno stabilnih antimonata u ložištima usled interakcija sa alkalnim ili zemljoalkalnim metalima. Termogravimetrijski eksperimenti otkrivaju povećanu termalnu stabilnost za antimon oksid u prisustvu kiseonika i kalcijum oksida. Eksperimenti na insineratoru *TAMARA* pokazuju da procesi hlorisanja imaju jak uticaj na volatilizaciju antimona dok visoke temperature sagorevanja i dodavanje antimon oksida imaju samo ograničen efekat. Antimon pokazuje u pepelu svojstva ekstrakcije zavisna od pH vrednosti, koja su tipična za anjonske čestice. Ova činjenica podržava tezu da je antimon prisutan u anjonskoj specijaciji pepela.

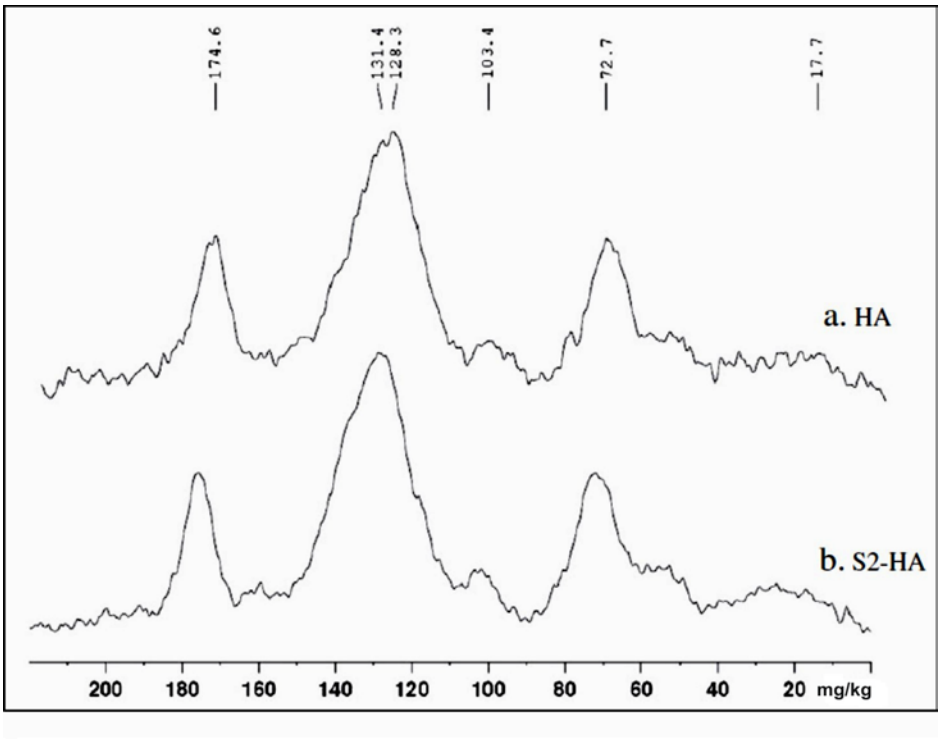
[225] ***Gy***-*Grey* je absorpcija jednog J (Džula) energije u obliku jonizujućeg zračenja po kilogramu materije.

Filamentisana[226] gljiva *Scopulariopsis brevicaulis* biometiliše neorganska jedinjenja antimona(III) do trimetilstibina, koji se mogu detektovati u gasovima koji nastaju iznad kulture. Jedinjenja dimetil-antimona i trimetil-antimona su uočena u medijumu ovih kultura, ali je poreklo ovih supstanci kontraverzno. *Andrewes, et al. (2000)* su pokazali da su čestice dimetil-antimona pravi intermedijeri na putu nastanka do trimetil-stibina, pre nego da proizilaze od oksidacije trimetil-stibina ili kao analitički veštačko jedinjenje, zato što jedinjenja dimetil-antimona nisu formirana oksidacijom trimetil-stibina, kao što je određeno korišćenjem kombinovanih tehnika HG-GC-AAS. Osim toga, jedinjenja dimetil-antimona i trimetil-stibina se mogu odvojiti upotrebom anjonske izmenjivačke hromatografije i, na taj način, jedinjenja dimetil-antimona nisu analitički artefakti, formirani tokom procesa generisanja hidrida. Mehanizam biometilacije antimona je dalje ispitan merenjem inkorporacije metil grupe, od $^{13}CD_3$-l-metionina i CD_3-d-metionina, u jedinjenja metil-antimona i, u cilju poređenja, u jedinjenja metil-arsena. Procentualna inkorporacija označene metil grupe u jedinjenja metil-arsena i metil-antimona se nije značajno razlikovala. Inkorporacija od $^{13}CD_3$-l-metionina je iznosila 54% i 47% za antimon i arsen, respektivno. Inkorporacija od CD_3-d-metionina je bila 20% i 16% za antimon i arsen, respektivno. Ispostavilo se da se biometilacija arsena i antimona javlja pod veoma sličnim, možda i identičnim mehanizmima.

Tserenpil, et al. (2012) su istraživali interakcije antimona u zemljišnom okruženju i njegovo povezivanje huminskom kiselinom iz zemljišta. Za očekivati je da je značajan deo antimona zadržan u organskom sloju zemlje, prema tome, oksidaciono stanje antimona je kontrolisano huminskom kiselinom do određene granice koja utiče na rastvorljivost i ekotoksičnost antimona. Izvorni HA materijal, kao i smeše HA-Sb(III) su istražene određivanjem elementarnog sastava i upotrebom metode NMR i spektroskopskim istraživanjem EXAFS u cilju proučavanja koordinacije antimona u prirodne makro organske ligande. Vezivanje Sb(III) sa HA nastalim iz zemljišta se uglavnom odvija na otvorenim lanacima HA za karboksilne i hidroksilne grupe kako je pokazano pomoću tehnike ^{1}H i ^{13}C NMR spektroskopijom čvrstog stanja. Protoni u karboksilnim i hidroksilnim grupama (ovi protonski signali su karakteristični za huminske kiseline različitih porekla) nestaju u kompozitu HA-Sb, pri čemu su relativne promene uočene u alifatičnoj raspodeli protona između uzoraka HA sa ili bez antimona. Podaci rezonance objašnjavaju da su obe smeše, HA i kompozit HA-Sb, dominirale aromatičnim signalima (90 - 165 mg/kg) i signalima karboksilnog ugljenika (165 - 190 mg/kg) (slika 31/VI). Opšti dijagrami spektara ^{13}C NMR za istraživane

[226] U ćelijama većine eukariotskih ćelija nalaze se mnogobrojne citoskeletne niti ili **filamenti** (vlakna) sastavljeni od proteinskih molekula, koje su međusobno povezane. Postoje tri tipa ovih niti. Prvi tip su mikrofilamenti, prečnika oko 5 nm, smešteni neposredno ispod ćelijske membrane. Ima ih u mišićnim ćelijama (aktinske niti) i služe kao pokretački aparat sakupljanja i opuštanja mišića, za stvaranje nabora membrana i premeštanja različitih struktura unutar ćelija. Drugi tip su miozinske niti prečnika oko 8 nm. Njihova funkcija je pokretanje skeletnih mišića. Često se sreću i kao asocijati sa aktinskim nitima. U nekim ćelijama su slepljene sa ćelijskom membranom. Niti trećega tipa su prečnika oko 10 nm. Takve niti su otkrivene u mnogim ćelijama i imaju različite nazive.

uzorke su analogni, međutim, izračunato je da ciklična struktura nukleusa HA ostaje nepromenjena tokom asocijacije Sb(III). Na osnovu apsorpcione podsticajne energije i koordinacionih brojeva, oksidaciono stanje antimona u prirodnom zemljištu je interpretirano kao petovalentno, međutim, kompozit HA-Sb je sadržao oba oblika, i Sb(III) i Sb(V). Pokazano je da HA katalizuje oksidaciju Sb(III) do Sb(V), ali je proces relativno spor. Međutim, senzitivnost EXAFS spektra je ograničena kada je proučavani kompozit HA-Sb pripremljen iz izolovane zemljišne frakcije HA.



Slika 31/VI - *^{13}C NMR spektri čvrstog stanja HA izvedene iz zemljišta i kompozita HA-Sb (a. HA poreklom iz zemljišta; b. spektar kompozita HA-Sb)*

Dahlgaard, et al. (1995) su objavili rezultate radiometrijskih analiza pet velikih uzoraka morske vode i dva uzorka osušne morske alge (*Fucus sp.*) na niske koncentracije ^{99}Tc od strane pet evropskih institucija. Neki uzorci vode su dalje analizirani i na ^{125}Sb. Ukupna standardna devijacija za ^{99}Tc u dva uzorka morske alge je 8% i 5%, respektivno. Postojanost rezultata za morsku vodu je bila u korelaciji sa nivoima koncentracije. Za koncentracije > 1 Bq ^{99}Tc/m^3, SD je veća od 20%, dok je za nivo od 0,5 Bq/m^3, 50% SD posmatrano korišćenjem svih podataka.

Sun, et al. (2011) su istraživali i diskutovali moguće mehanizme biosorpcije anjonskog $Sb(OH)_6^-$ hemijskom modifikovanom biomasom cijanobakterije *Microcystis* iz jezera

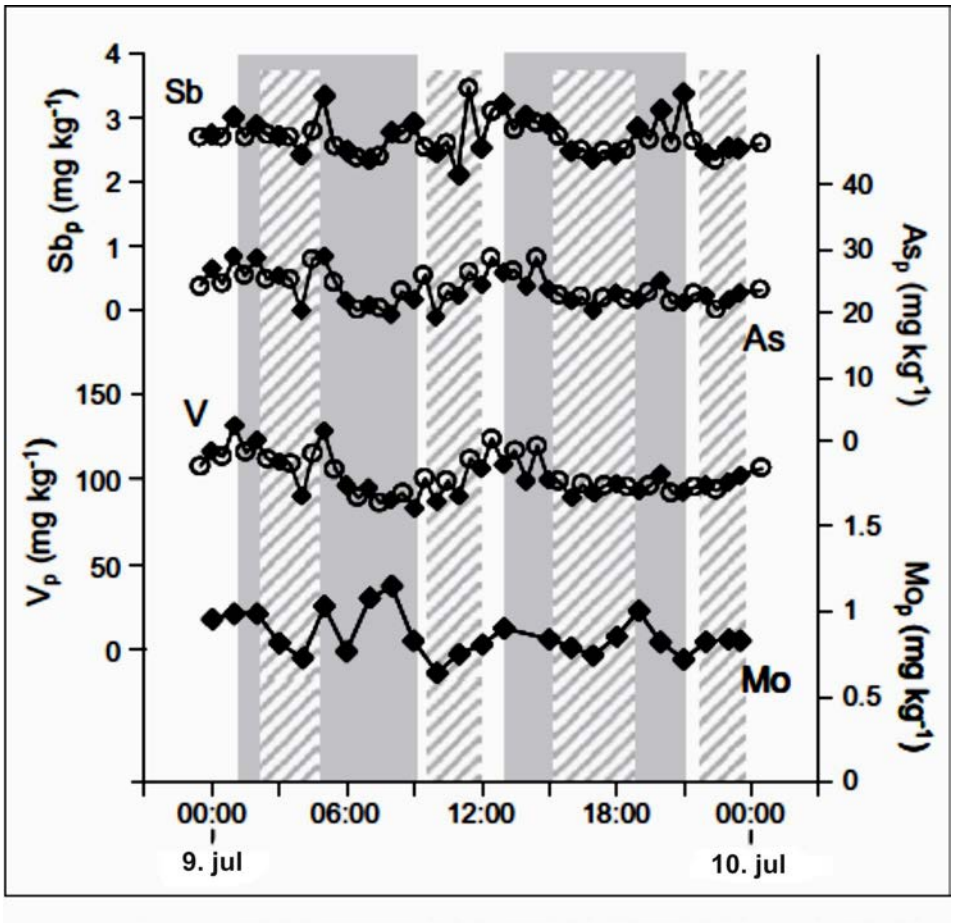
Taihu[227]. Tretman kiselinom, korišćenjem 0,1 mol/L HCl, značajno povećava biosorpciju ako se uporedi sa originalnom biomasom. Biosorpcija za originalnu i kiselinski tretiranu biomasu opada povećanjem pH vrednosti u optimalnom opsegu pH od 2,5 do 2,6. Procesi biosorpcije su u skladu sa *Freundlichovim* modelom izoterme. Eksperimenti ponovnog korišćenja su demonstrirali željene performanse regeneracije kako za originalnu, tako i za kiselinski tertiranu biomasu u ponavljajućim biosorpciono-desorpcionim ciklusima. Međutim, iz kiselinskog tretmana je proizišao veći biosorpcioni kapacitet u odnosu na originalnu biomasu u prva tri ciklusa. Rezultati zeta potencijala i IR smanjenja ukupne refleksije (*attenuated total reflection infrared spectroscopy* - ATR-IR) ukazuju da se vezivanje $Sb(OH)_6^-$ na biomasu javlja kroz elektrostatičko privlačenje i kompleksiranje. ATR-IR spektri dalje potvrđuju uključenost amino, karboksilnih i hidroksilnih grupa pri uklanjanju $Sb(OH)_6^-$. Analize SEM sa EDX analizama ukazuju da je biosorpcija bila visoko heterogena. Nije bilo promene u valentnom stanju Sb(V) uočenom iz rezultata XANES Sb *L edge* spektra za biosorbovanu biomasu. Ovo istraživanje ukazuje na obećavajući potencijal biosorpcije cijanobakterije *Microcystis* za uklanjanjanje Sb(V) iz otpadne vode.

Masson, et al. (2011) su prikazali rezultate ispitivanja promena koncentracija As, Sb, Mo i V u površinskim slatkim vodama koje dospevaju u estuar Žironde u funkciji vremena. Rastvorene (< 0,2 i < 0,02 μm) i čestične koncentracije Sb, As, Mo i V su merene u uzorcima sakupljenim visokom vremenskom rezolucijom (svakih 30 min.), tokom dve neprekidne plime i oseke na fiksiranom mestu lociranom uzvodno od Bordoa i MTZ. Dodatno su izvedena merenja koncentracije suspendovane materije, fizičko-hemijskih parametara, koncentracije Cl^-, dubine vode, brzine struje i koncentracije čestičnog Th, bilo pri istoj vremenskoj rezoluciji ili kontinualno. Dobijeni podaci ukazuju da su varijacije u koncentracijama čestičnog As, Sb i Mo uglavnom vezane za ciklus plime i oseke blizu lokacije uzorkovanja fino zrnastin čestica iz MTZ-a lociranog nizvodno. Nisu primećene značajnije interakcije antimona čije su čestične koncentracije izmerene u opsegu od 2,1 do 3,3 mg/kg (slika 32/VI). Pojavile su se značajne razlike u interakciji rastvorenih ciljnih oksianjona, uglavnom prisutnih u frakciji < 0,02 μm. Promene koncentracija rastvorenog As i V pokazuju slične tendencije kruženja, čvrsto vezane za ciklus plime i oseke. Kruženja As i V su protumačena kao mešanje uzvodnog toka slatke vode i nizvodnog toka vode obogaćene rastvorenim As i V putem desorpcije iz čestica MTZ. Zapaženi trend promena rastvorenog Mo je bio više kompleksan nego kod As i Sb i pripisan mešanju pomenutih vodenih tela, vezanih inputom tačkastog izvora rastvorenog Mo unutar estuarskog izvora. Ocenjen je doprinos mogućeg izvora Mo koncentracijama rastvorenog Mo merenih na lokaciji uzorkovanja iz odnosa rastvorenog Mo i koncentracija rastvorenog As. Dodatni signal rastvorenog Mo, skopčan kontrolisanom osekom i područjem plavljenja, kao i brzinom strujanja, ukazuje na antropogeni input

[227] Jezero ***Taihu*** (kineski: *太湖*) je veliko jezero u ravnici delte reke Jangce u istočnoj Kini. Površine 2.250 km^2 i prosečne dubine od 2 m, *Taihu* je treće po veličini slatkovodno jezero u Kini. U jezeru se nalazi oko 90 ostrva, površine od nekoliko kvadratnih metara do nekoliko kvadratnih kilometara.

koji može biti poreklom iz industrijskih aktivnosti u blizini grada Bordo. Ekstrapolacija ovih rezultata do godišnje skale ukazuje da rastvoreni Mo može da bude ekvivalentan vrednostima 45 - 90% godišnjeg rastvorenog fluksa Mo u pritoci Garone, ističući važnost daljeg istraživanja porekla i ponašanja Mo u fluvijalnom estuaru blizu Bordoa.

Uprkos brzom porastu naučnog interesa za zagađenja vode i zemljišta antimonom,



Slika 32/VI *- Koncentracije čestica Sb_p, As_p, V_p i Mo_p tokom perioda uzorkovanja u kraku Garonne Branch (KP-9). Crni kvadratići i krugovi prikazuju vrednosti dobijene od filtrirane i centrifugirane SPM, respektivno. Sive, bele i šrafirane trake prikazuju oseke, plime i periode remobilizacije sedimenta, respektivno. HT: plima, LT: oseka*

slabo je razumljiv uticaj organske materije na ponašanje ovog toksičnog mikroelementa zbog nedostataka podataka o interakcijama Sb(V)-organskog liganda u vodenom rastvoru. *Tella and Pokrovski (2012)* su koristili *in situ* potenciometriju i XAS da izmere u vodenom rastvoru, pri ambijentalnim uslovima, stabilnost i strukturu vodenih kompleksa nastalih od petovalentnog antimona i organskih liganada male molarne mase, kao što su karboksilne kiseline (sirćetna, adipinska, malonska, mlečna, oksalna, limunska i salicilna), fenoli (pirokatehol), polioli (ksilitol i manitol) i amini (glicin), koji imaju O- i N- funkcionalne grupe tipične za prirodnu organsku materiju.

Potenciometrijske titracije u opsegu od pH 2 do 10 demonstriraju beznačajno kompleksiranje Sb(V) aminima i karboksilnim kiselinama sa jednom funkcionalnom grupom (sirćetna kiselina) ili nesusednim funkcionalnim grupama (adipinska kiselina). Nasuprot tome, Sb(V) formira stabilne komplekse sa polikarboksilnim i hidroksi karboksilnim kiselinama, kao i sa alifatičnim i aromatičnim ligandima poliola u opsegu pH tipičnom za prirodne vode. XAS merenja pokazuju da u ovim jedinjenjima atom Sb(V) ima deformisanu oktaedarsku geometriju sastavljenu od 6 kiseoničnih atoma formirajući petočlani i šestočlani bidentatni krug. Korišćene su konstante stabilnosti organskih kompleksa Sb(V), izvedenih po prvi put u ovom istraživanju, da bi se modelovalo vezivanje Sb(V) prirodnim huminskim kiselinama koje sadrže iste funkcionalne grupe, kao i one koje su se koristile u ovom istraživanju. Predviđanja vezivanja Sb(V) prirodnim huminskim kiselinama ukazuju da u vodenom organski bogatom rastvoru od 1 µg/L Sb i 20 mg/L rastvorenog organskog ugljenika, do 40% ukupnog Sb biva vezano za vodenu organsku materiju putem karboksilnih i hidroksi-karboksilnih funkcionalnih grupa pri $pH \leq 4$, dok pri neutralnim do baznim pH vrednostima ova količina ne prelazi 5%. Ovi proračuni su u saglasnosti sa direktnim dijaliznim merenjima izvedenim prečišćenom komercijalnom huminskom kiselinom. Slab afinitet Sb(V) prema organskoj materiji, pri blizu neutralnim pH vrednostima, suprotan je u odnosu na Sb(III), čiji organski kompleksi mogu da budu do 80% od ukupnog Sb u vodama bogatim DOC. Velike razlike kod vezivanja Sb(III) u odnosu vezivanje Sb(V) za organsku materiju mogu da se iskoriste za praćenje dva glavna oksidaciona stanja antimona, koji imaju različitu toksičnost za vodene organizme, u organski bogatim sedimentima i vodama.

Asta, et al. (2012) su izveli simultane eksperimente oksidacije Fe(II), As(III) i Sb(III) da bi se pod laboratorijskim uslovima dobile brzine slične onima koje su pronađene u ležištu vode iz rudnika, niskog i blizu neutralnog pH. Dodatni eksperimenti su izvedeni pod abiotičkim sterilnim uslovima da bi se odredili biotički i abiotički uticaji na oksidacione procese. Rezultati su pokazali da se pod abiotičkim uslovima u aerisanim rastvorima Fe(III)–H_2SO_4, Sb(III) oksiduje brže od As(III). Brzine oksidacije oba elementa su bile ubrzane povećanjem koncentracija As(III), Fe(III) i Cl^- u prisustvu svetlosti. Za nefiltriranu gotovo neutralnu vodu iz rudnika *Giant* (*Yellowknife, NWT,* Kanada), As(III) je oksidovan pri 15 – 78 µmol/L/h, dok je Sb(III) oksidovan pri 0,03 – 0,05 µmol/L/h tokom mikrobiološkog eksponencijalnog rasta. Nasuprot tome, brzine oksidacije As(III) i Sb(III) od 0,01 – 0,03 i 0,01 – 0,02 µmol/L/h, respektivno, su dobijene u eksperimentima izvedenim kiselim nefiltriranim vodama iz rudnika iz pojasa pirita *Iberian Pyritic Belt,* u jugozapadnoj Španiji. Izvedene su dve vrste biotičkih eksperimenata, jedna sa inokulisanim kiselim medijumom i druga sa neutralnom podzemnom vodom (tabela 4/VI). U prvom tipu eksperimenata, izvedenog pod kiselim uslovima, su iz AMD vode (kisela drenažna voda iz rudnika) kultivisane zajedničke bakterije iz ispitivanog pojasa pirita u sintetičkom 9K

medijumu[228] korišćenom za razvitak *A. ferrooxidans*. Ovi rezultati ukazuju da je Fe(III) nastao od mikrobiološke oksidacije abiotički oksidovao As(III) i Sb(III). Posle sterilne filtracije oba uzorka vode, nije uočena oksidacija niti As(III) i Sb(III), a ni Fe(II). Otuda se može zaključiti da su, pod eksperimentalnim uslovima, bakterije katalizovale oksidaciju antimona i arsena u vodama rudnika *Giant Mine* i oksidaciju gvožđa u kiselim vodama Iberijskog piritnog pojasa.

Tabela 4/VI *- Eksperimentalni uslovi mikrobiološki katalizovane oksidacije As(III) i Sb(III)*

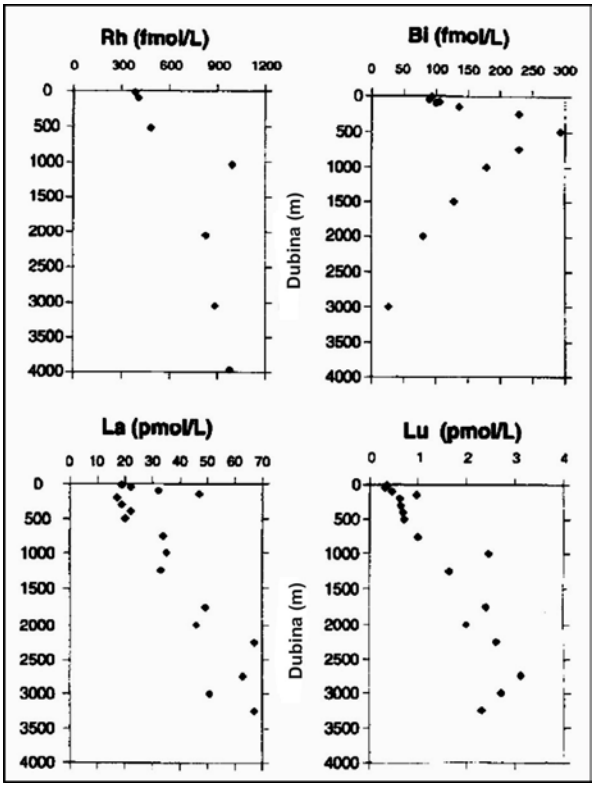
	Početni eksperimentalni uslovi						
Eksperiment	***pH***	***T (°C)***	***As(III) (µmol/L)***	***Sb(III) (µmol/L)***	***Fe(II) (mmol/L)***	***Fe : As***	***Fe :Sb***
GM-1	7,2	20 ± 2	40.000	n.a	–	–	–
GM-2	7,2	20 ± 2	40.000	n.a	–	–	–
GM-3	5,0	20 ± 2	4.000	5,4	–	–	–
GM-4	5,5	4 ± 1	4.000	5,4	–	–	–
IPB-ST-1	2,3	20 ± 2	10,7	–	152	14,25	–
IPB-ST-2	2,3	20 ± 2	10,7	–	152	14,25	–
IPB-ST-3	2,3	20 ± 2	10,7	–	152	14,25	–
IPB-ME-1	2,3	20 ± 2	6,7	1,1	1,8	330	1.161
IPB-ME-2	2,3	20 ± 2	3,3	1,8	1,5	456	642
IPB-ME-3	2,3	20 ± 2	3,3	1,7	0,9	349	387
IPB-ME-4	2,3	20 ± 2	3,3	1,2	0,4	258	260
IPB-ME-5	2,3	20 ± 2	6,5	1,6	0,04	6,1	18
IPB-ME-6	2,3	20 ± 2	6,4	1,8	0,04	6,1	16

n.a.: nije analizirano; "–": 0 ili nije primenljivo.

[228] *Silverman and Lundgren (1959)* su razvili **medijum 9K** da bi obezbedili visoke prinose autotrofne hemolitotrofne bakterije *Thiobacillus ferrooxidans*. Od tada se medijum 9K primenjuje u brojnim studijama na većinu gvožđe oksidujućih bakterija.

Bizmut

Bizmut je analiziran u uzorcima iz vertikalnog preseka od Kalifornije do severa Havaja, počevši od profila u zapadnom delu Sargasovog mora (*Sargasso sea*) i široke oblasti površinskih stanica u severnom i južnom Atlantiku. Ispitivan je zajedno sa podacima iz uzoraka kiše sa Bermuda i sa Misisipija, Amazona, Orinoka i njihovih pritoka. Opšti pregled procesa koji regulišu raspodelu bizmuta u okeanu su razradili *Lee, et al. (1986)*. Dominantan izvor Bi na otvorenom okeanu je eolski, sa fluvijalnim inputima koji su veoma mali. Veći deo eolskih inputa je verovatno poreklom iz vulkana, pri čemu antropogeni fluks može biti važan u severozapadnom Atlantiku. Bizmut je sakupljen u mešovitom pojasu i regenerisan na plitkim dubinama da bi pokazao raspodelu u severozapadnom Pacifiku, sličnu kao ^{239,240}Pu i antropogeno Pb. Ispod 2 km dubine, vrednosti Bi su ekstremno niske, u opsegu 20 - 50 fmol/L, niže nego koegzistirajući nivoi za ^{232}Th. Vreme zadržavanja elementa u vodenoj koloni je značajno kraće, pri čemu je uočeno veliko opadanje koncentracije između dubokih voda Atlantika i Pacifika.



Slika 33/VI *- Promene koncentracije Rh, Bi, La i Lu u odnosu na dubinu u istočnom Pacifiku*

Bertine, et al. (1996) su poredili različita morska hemijska ponašanja nekih trovalentnih elemenata na osnovu njihovih koncentracija u steni i različitim morskim prostorima. Sa jedne strane, element platinske grupe rodijum, poseduje značajnu stabilnost u morskoj vodi, koja se možda može pripisati kinetički poremećenoj kompleksnoj formaciji. Sa druge strane, bizmut je daleko najreaktivniji, što je dokazano njegovim neobičnim obogaćenjima u feromanganskim mineralima i njegovim razlaganjem u dubokim vodama. Retki elementi, lantan, samarijum i lutecijum pokazuju prelazne interakcije, između onih koja pokazuju rodijum i bizmut. Zavisnost sadržaja Bi i drugih ispitivanih elemenata je prikazana na slici 33/VI.

Eskilsson, et al. (1983) su analizirali 19 uzoraka iz severnog Atlantika na bizmut (III) pomoću koprecipitacije magnezijum hidroksida i potencionometrijskih *stripping*

analiza. Utvrđena je prosečna koncentracija jona Bi (III) u iznosu od 12 pmol/L (2,6 ng/L) sa standardnom devijacijom od 9 pmol/L.

Tooth, et al (2013) su istraživali rastvorljivost bizmut-oksida (α-$Bi_2O_{3(s)}$; bizmit[229]) u blizu neutralnom rastvoru Na-perhlorata na 65 i 80 °C i čistoj vodi od 150 do 600 °C, P_{Sat} do 800 bar, korišćenjem različitih reaktora sa mešalicom i podešavanjem temperature, kao i *in situ* XAS spektroskopijom. Rastvorljivost $Bi_2O_{3(s)}$ je pratila slične trendove kao i $Sb_2O_{3(s)}$ (senarmontit[230]), koji je bio uključen u neutralni kompleks $Sb(OH)_{3(aq)}$. Tako je sličan neutralni kompleks, $Bi(OH)_{3(aq)}$, definisan za bizmut. Spektrosokopija XANES potvrđuje da kompleks $Bi(OH)_{3(aq)}$ sadrži stehiometrijski usamljen aktivni par elektrona, a EXAFS podaci ukazuju da se geometrija kompleksa neznatno menja u temperaturnom opsegu 380 – 610 °C pri 800 bar, sa tri susedna kiseonika na rastojanju od ~ 2,08 Å. Podaci o rastvorljivosti, dobijeni u ovoj studiji, korišćeni su u konjukciji sa termodinamičkim osobinama za α-$Bi_2O_{3(s)}$ da bi se dobili termodinamički paramteri za $Bi(OH)_{3(aq)}$ unutar okvira revidovane jednačine stanja autora *Helgeson–Kirkham–Flowers.* Izračunavanja specijacije korišćenjem ovih novih osobina pokazuje da se, slično arsenu i antimonu, bizmut prenosi pretežno kao neutralan hidroksidni kompleks u širokom opsegu temperaturne, pritiska i sastava tečnosti. Za razliku od arsena i antimona, bizmut je znatno manje rastvorljiv u tipičnim hidrotermalnim tečnostima u obliku hidroksidnih kompleksa i visokih temperatura (≥ 400 °C) koje su neophodne za značajan transport Bi vodenim fluidima. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa zajedničkom asocijacijom mineralizacije Bi i magmatizma.

[229] **Bizmit** je bizmut-oksidni mineral, bizmut-trioksid ili Bi_2O_3. To je monoklinički mineral, ali je njegov tipičan oblik u prirodi masivan sličan glini, bez makroskopskih kristala. Boja ovog minerala se menja od zelene do žute.

[230] **Senarmontit** je oksidni izometrijski heksaoktaedarski mineral antimona formule Sb_2O_3. U prirodi se nalazi kao beo, bezbojan ili siv.

Vanadijum

Pourret, et al. (2012) su analizirali uzorke plitke podzemne vode (filtrirane pri 0,2 μm), sakupljene iz sliva *Petit Hemitage* u zapadnoj Francuskoj da bi utvrdili koncentracije glavnih i mikroelemenata (Fe, Mn, V, Th i U), kao i koncentracije rastvorenog organskog ugljenika, kako bi istražili faktore upravljanja raspodele vanadijuma (V). Prethodno su definisana dva prostorno odvojena tipa vode u ispitivanom slivu na osnovu promena u koncentracijama retkih zemljišnih elemenata. Istraživanja su uključivala:

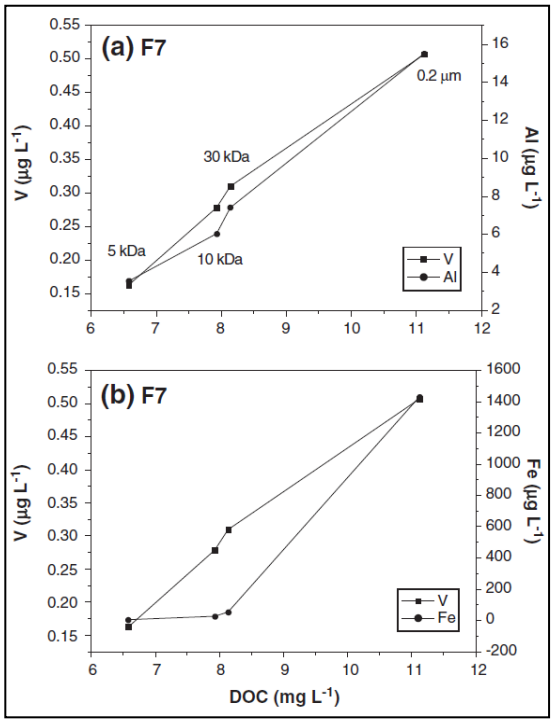
1) Podzemnu vodu siromašnu rastvorenim organskim ugljenikom koja teče ispod oblasti padina, pri čemu ova voda sadrži nizak sadržaj vanadijuma; i
2) Podzemnu voda bogatu DOC koja potiče od vlažne zemlje, blizu rečne mreže, odnosno tip vode koji sadrži mnogo veće koncentracije vanadijuma.

Takođe, određena je vremenska promena koncentracija vanadijuma u vodama močvarnog zemljišta, pri čemu rezultati pokazuju primetno povećanje sadržaja vanadijuma na prelazku zima-proleće, zajedno sa promenama u redoks potencijalu i sadržaju DOC, Fe i Mn. Da bi se dozvolilo istraživanje organsko-koloidnog uticaja na podelu vanadijuma u vodenim uzorcima, izvedeni su eksperimenti ultrafiltracije na porama različitih dimenzija preseka (30 kDa, 10 kDa i 5 kDa). Uzorkovane su dve plitke, blisko neutralne vode. Jedna voda je bila bogata sadržajima DOC i Fe, a druga je bila bogata DOC i siromašna Fe. U odnosu na glavne i katjone u tragovima, kao i koncentracije DOC, podaci su obrađeni korišćenjem klaster analize. Zaključeno je da su prisutne dve glavne grupe činilaca:

1) Realno rastvorljiva grupa (Na, K, Rb, Ca, Mg, Ba, Sr, Si, Mn, Co, Ni, Cr, Zn i Ni); i
2) Koloidna grupa koja sadrži DOC, Fe, Al, Pb, Cu, REE, U, Th i V.

Vanadijum ima nepredvidive interakcije te može biti bilo u organskim depoima ili u neorganskim depoima, u zavisnosti od uzorka. Osim toga, izvršeni su specijacijski proračuni vanadijuma u oba uzorka. Modelovanje specijacije je pokazalo približno iste karakteristike deljenja ovih elemenata u poređenju sa podacima ultrafiltracije, odnosno beznačajnu promenu specijacije vanadijuma u podzemnim vodama duž proučavane topografske sekvence. Ovo ukazuje da se vanadijum u izvorima podzemne vode sa padina javlja kao posledica mešanja organskih i neorganskih kompleksa, dok vanadijum u izvorima močvarne vode vlažnog zemljišta obuhvata uglavnom organska jedinjenja. Korišćenjem opisanih skupova podataka, faktori kao što su sastav akvifera i stena ili antropogeni input pokazali su da verovatno igraju beznačajnu ulogu u određivanju raspodele vanadijuma u plitkim podzemnim vodama. Iako antropogeni uticaj može da se izuzme na ovoj lokalnoj skali, ne može se isključiti njegov uticaj na narušavanje globalnog kruženja vanadijuma. Najverovatnije je da su dva uključena dominantna faktora sadržaj organske materije i redoks stanje koji ili podstiču ili ne podstiču kompeticiju sa oksidima gvožđa i mangana kao nosača vanadijuma u podzemnoj vodi. Nađeno je da je rastvoreni vanadijum povezan koloidima Fe kako njihova koncentracija naglo opada smanjenjem veličine pora od 0,2 μm do 30 kDa (slika 34/VI). Navedeno je argumentovano time što rastvoreni V u

rekama drenira silikatne stene poreklom od silikatnog razlaganja *(Shiller and Mao, 2000)*. Međutim, nije uočena korelacija između rastvorenog Si i V u ispitivanim uzorcima. Prisustvo visokih količina koloidnog Fe u ovim rekama, koje služi kao potencijalni nosač V, verovatno maskira različite silikatne vektore vanadijuma. Koncentracije vanadijuma pokazuju pozitivnu korelaciju sa koncentracijom DOC, ukazujući da sposobnost V da formira komplekse sa organskim koloidima ostaje konstantna u celom opsegu molekularnih veličina raspoloživih koloidnih materijala. Opadanje koncentracija praćeno smanjenjem koncentracija DOC ukazuje, s jedne strane, da za uzorak sa najvišim sadržajem, vanadijum biva još uvek nošen organskom fazom (niske i visoke molarne mase), a s druge strane, smanjenje koncentracije V prate isti trend kao i trend za Al. Ovo pokazuje da su koncentracije V u takvoj podzemnoj vodi upravljane mešanim DOC/Al-bogatim fazama, bez obzira na dimenzije pora. Pored toga, značajno opadanje koncentracija V praćeno onim od strane Fe između 0,2 µm i 30 kDa ukazuje, kako je već rečeno, da faze bogate gvožđem ističu značajno regulisanje specijacije V pri navedenim veličinama pora. Pri manjim filtracionim veličinama, koncentracije V imaju najniže koncentracije (0,15 µg/L), ukazujući da je V, takođe, nošen mešanom fazom dodatom Al/DOC (slika 34/VI). U tom kontekstu, postoji izazov za utvrđivanju da li su organska materija ili redoks senzitivne faze glavni uključeni nosioci vanadijuma, a dalja istraživanja treba da budu posvećena razjašnjavanju ove podele, dok posebna pažnja treba da se usmeri na procese koji utiču na veliki opseg transporta vanadijuma.



Slika 34/VI *- Promene (a) V i Al u odnosu na koncentracije DOC i (b) V i Fe u odnosu na koncentracije DOC u različitim filtratima za bunar F7*

Yeats (1992) je objavio rezultate merenja rastvorenog vanadijuma iz zaliva *St Lawrence* i grebena *Scotian shelf*. Rezultati dobijeni iz zaliva *St Lawrence* pokazuju prosečnu koncentraciju vanadijuma od 24 nmol/L u dubokim vodama zaliva, koje opadaju do 17,6 nmol/L u reci *St Lawrence*. Reka *Saguenay*[231] ima niže koncentracije

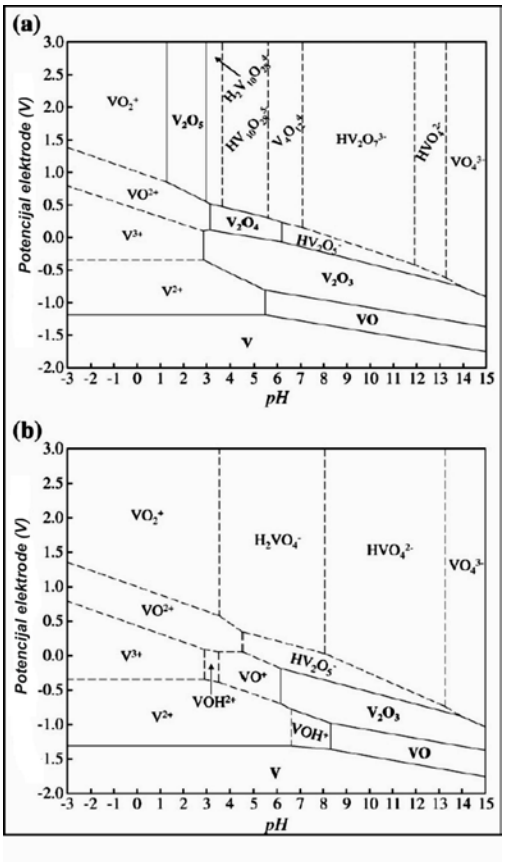
[231] Reka ***Saguenay*** je glavna reka u pokrajini Kvebek u Kanadi. Površina slivnog područja reke je 88.000 km^2, a dužina 160 km. Pri srednjem protoku od 1.750 m^3/s, ova reka se uliva u reku *Saint Lawrence.*

vanadijuma od 5,1 nmol/L. Linearno povećanje koncentracija vanadijuma salinitetom je posmatrano za oba vodena sistema, estuar *St Lawrence* i fjord *Saguenay*. U zalivu *St Lawrence* i na grebenu *Scotian shelf*, proučavano je pražnjenje vanadijuma u površinske vode i povećanje koncentracija sa promenom dubine. Veze između vanadijuma i saliniteta za ove obe priobalne vode pokazuju povećanje koncentracija vanadijuma povećanjem saliniteta i korelacije koje su pokazale ekstenzivno uklanjanje rastvorenog vanadijuma iz površinskih voda. Na dve stanice udaljene od obale, prosečna koncentracija vanadijuma je bila 31 nmol/L, sa neprimetnim varijacijama u koncentracijama prilikom povećanja dubine. Uopšteno, raspodele se mogu objasniti kao jačine funkcija inputa, bilo za reke, atmosfersko taloženje ili okeansku advekciju i uklanjanje pomoću biogenih procesa adsorpcije.

Dokaz da se nivoi vanadijuma u okruženju povećavaju je izazvao zabrinutost zbog uvođenja vanadijuma u atmosferu iz antropogenih izvora. *Hope (1994)* je razvio jednostavan globalni model bilansa mase da bi se dokazao uticaj antropogenog vanadijuma na globalnu raspodelu ovog metala u tragovima. Procenjeno je da vanadijum u emisijama čestica koje su nastale usled industrijskih aktivnosti i sadrže ~ 53% ukupnog atmosferskog opterećenja vanadijumom, premašuju prirodno kontinentalnu ili vulkansku prašinu u maloj meri. Izračunato je da okeansko deponovanje vanadijuma pripisano česticama antropogenog porekla sadrži ~ 5% ukupnog okeanskog opterećenja vanadijumom. Ne postoji nagoveštaj da ovi inputi antropogenog vanadijuma predstavljaju značajnu globalnu opasnost po okruženje. Sasvim je moguće, međutim, da antropogeni inputi vanadijuma mogu da predstavljaju opasnost po okruženje više ograničenih oblasti.

Shiller and Mao (1999) su prezentovali nova merenja rastvorenog vanadijuma u vodama sa lokacije grebena *Louisiana Shelf* koja je pod uticajem izlivanja iz rečnog sistema *Mississippi/Atchafalaya*. Ova merenja dopunjavaju prethodno objavljene podatke o estuarskom vanadijumu i dozvoljavaju ponovno ispitivanje ranijih zaključaka. U estuarskim i priobalnim oblastima ispostavilo se da se veći deo značajnih pražnjenja vanadijuma javlja zajedno sa redukcionim uslovima. Ovi redukcioni uslovi su često vođeni antropogenom eutrofikacijom. Sedimentni inputi se takođe javljaju kao faktor koji utiče na fluks vanadijuma u okean u određenim životnim okruženjima. Nasuprot prethodnim rezultatima, nije pronađen uverljiv dokaz biološkog uklanjanja vanadijuma iz estuarskih površinskih voda. S obzirom na neodređenost, teško je precizno izračunati prirodni fluks rastvorenog vanadijuma iz zemljišta do otvorenog okeana. Bez obzira na to, povećanje priobalne antropogene eutrofikacije može znatno da promeni prirodni rečni input vanadijuma, kao i moguću promenu primarnog geografskog položaja uklanjanja okeanskog vanadijuma.

Termodinamika sistema vanadijum-sumpor- voda (V–S–H_2O) je sažeta u formi dijagrama pH-potencijal i pH-aktivnost[232], izračunatih iz objavljenih standardnih *Gibbsovih* energija nastajanja razmatranih različitih jedinjenja i faza. Dijagrami potencijal-pH za V–S–H_2O pokazuju da SO_4^{2-} i HSO_4^- joni očigledno povećavaju oblasti stabilnosti V^{3+}, VO^{2+} i VO_2^+ jona, formirajući jone VSO_4^+, $VOSO_4$(aq) i $VO_2SO_4^-$ pri niskim vrednostima pH (0 - 5). Kombinovanjem podataka iz postojeće literature sa termodinamičkim analizama, *Zhou, et al. (2011)* su diskutovali neke primere ekstrakcije vanadijuma i uklanjanja iz standardnih rastvora vanadijuma. Data su racionalna objašnjenja za hemiju interakcija vanadijuma. Dijagrami potencijal-pH za sistem vanadijum-voda sa aktivnostima jedinjenja rastvorenog V od 10^{-2} i 10^{-6} su prikazani na slici 35/VI. Slika 35/VI a pokazuje da pri niskim pH vrednostima petovalentni V formira katjon pervanadila VO_2^+. Izoelektrična tačka je između pH 1 i 2, iznad koje se vanadijum menja u kompleksne anjone. Na toj tački, rastvorljivost vanadijuma dostiže minimum, kako je i potvrđeno pojavom čvrstog V_2O_5 na pH 1,4 – 3,0. Slika 35/VIa ukazuje da V postoji u katjonskim oblicima ispod pH 3, a anjonski oblici dominiraju pri pH vrednostima većim od 3,5. Pri uslovima aktivnosti rastvorljivih jedinjenja vanadijuma od 10^{-2} i 10^{-6}, dvovalentni i trovalentni vanadijum postoje kao katjoni, dok viševalentni V, posebno petovalentni vanadijum koji je najčešći oblik u vodenom okruženju, postoji i kao katjon i kao anjon. Nađeno je da je specijacija vanadijuma u rastvoru kompleksna i veoma zavisna od aktivnosti vanadijuma. Na slici 35/VIb pojavljuju se katjoni VOH^+, VO^+, i VOH^{2+}, dok nestaju polinuklearne vrste V_2O_4(s), V_2O_5(s), $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$, $V_4O_{12}^{4-}$ i $HV_2O_7^{3-}$. Ovo znači da su joni vanadijuma najviše mononuklearni pri niskim koncentracijama u prirodnim vodama, a polivanadati zamenjuju mononuklearne oksianjone kao primarna jedinjenja u više koncentrovanim rastvorima.



Slika 35/VI *- Dijagrami potencijal-pH za sistem vanadijum-voda pri 298,15 K: (a) aktivnosti rastvorenog vanadijuma od 10^{-2} i (b) aktivnosti rastvorenog vanadijuma od 10^{-6}*

[232] U hemijskoj termodinamici **aktivnost** je mera efektivne koncentracije jedinjenja u smeši. Po opšteprihvaćenom dogovoru aktivnost se smatra bezdimenzionalnom veličinom, mada njena stvarna vrednost zavisi od uobičajenih izbora standardnog stanja za jedinjenja.

Shiller and Mao (2000) su prikazali rezultate novih merenja vanadijuma u 15 manjih slivova u državi Kalifornija, kao i za neke pritoke reke Misisipi. Ova merenja su dodatak prethodno objavljenim podacima o koncentracijama vanadijuma u rekama i omogućavaju ponovno ispitivanje ranijih zaključaka o geohemiji vanadijuma u rekama. Podaci ukazuju na najbolji način procene rečnog fluksa rastvorenog vanadijuma koji iznosi 0,52 Gmol/god, mada postoji znatna nepouzdanost kod ove vrednosti. Rastvoreni vanadijum u rekama očigledno je dostavljen u velikim količinama iz procesa raspadanja silikatnih stena, što dovodi do opšte korelacije između rastvorenog vanadijuma i silicijuma u rekama. Međutim, tip stena može da izmeni ovu osnovnu korelaciju, kao i granice rastvorljivosti silicijuma. Priroda režima erozije može da odigra određenu ulogu u promenama rečnih odnosa V/Si, ali uticaj je prilično slab da bi se eliminisao drugim faktorima. Rečni transport vanadijuma je, takođe, pod uticajem organske materije (kroz kompleksiranje i redukciju) i pod efektima potrošnje kiseonika u jezerima, rezervoarima vode i slatkovodnim sedimentima. Međutim, ovi faktori zahtevaju dodatna istraživanja. Razvoj metodologije određivanja redoks specijacije vanadijuma na terenu bi pomogao u daljem razumevanju procesa koji prouzrokuju transport ovog elementa u okruženju.

Sadržaje različitih hemijskih jedinjenja rastvorenog vanadijuma, V(IV) i V(V) su *Wang and Wilhelmy (2009)* merili u vodenoj koloni morskog tesnaca *Long Island Sound* (LIS), od reke *East River* do voda Atlantika u prolećnim i letnjim uslovima. Preliminarni rezultati pokazuju sezonske i prostorne promene u sadržaju ukupnog rastvorenog vanadijuma i njegovoj redoks specijaciji uduž LIS-a. Koncentracije obe podvrste vanadijuma su bile visoke u leto (V (IV), 2,2 ± 1,7 nmol/L; V (V), 22,4 ± 3,9 nmol/L) i niske u proleće (V (IV), 1,4 ± 1,4 nmol/L; V (V), 11,1 ± 2,6 nmol/L). Odnos sadržaja vanadijuma i saliniteta ukazuje na nekonzervativni režim ukupno rastvorenog vanadijuma tokom estuarskog mešanja. Rastvoreni V(IV) se pojavljuje uglavnom u zapadnom delu LIS-a, obuhvatajući 15 - 25% ukupno rastvorenog vanadijuma u letnjim hipoksičnim vodama bliskih dnu ispitivane oblasti. Tokom proleća, V(IV) čini do 40% ukupno rastvorenog vanadijuma u zapadnom delu LIS-a, verovatno zbog kanalizacionih inputa. Rastvoreni V(IV) je, takođe, meren u okolini reka *Quinnipiac*[233], *Housatonic*[234] i *Connecticut*[235] (čineći oko 10 - 20% ukupno rastvorenog V u leto), što ukazuje na lokalni izvor redukovanog vanadijuma verovatno zbog desorpcije iz površinskih sedimenata i resuspendovanih čestica. Pozitivni trend između V(IV) i

[233] Reka ***Quinnipiac*** se nalazi u regionu Nova Engleska (*New England*) u SAD-u, u državi Konektikat. Dužina reke je 73,2 km, a površina sliva iznosi 427 km^2.

[234] Reka ***Housatonic*** je dugačka 224 km i protiče kroz zapadni Masačusets i zapadni Konektikat u SAD-u. Protiče u smeru jug-jugoistok kroz drenažno područje površine od 5.100 km^2.

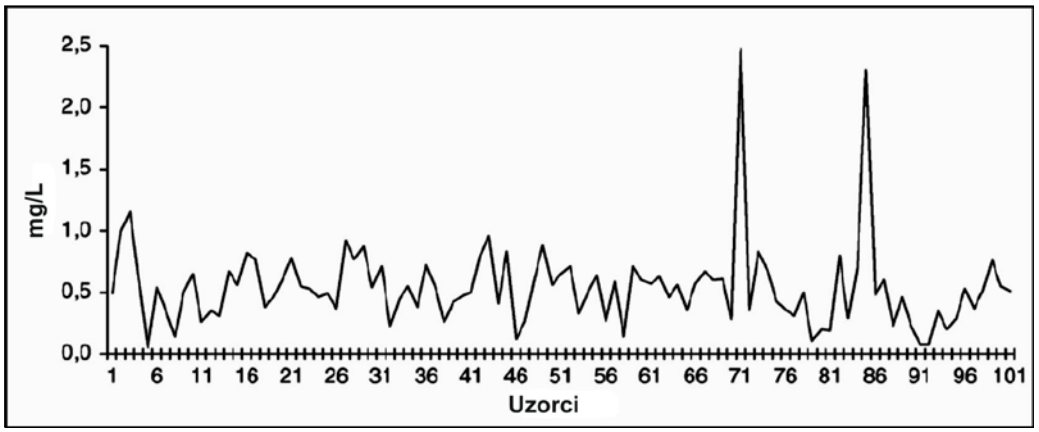
[235] Reka ***Connecticut*** je najveća i najduža reka u regionu Nova Engleska. Izvire iz Četvrtog jezera Konektikat u državi Nju Hempšir (*New Hampshire*), protiče kroz ostala jezera *Connecticut* i jezero *Francis* čineći granicu između Nju hempšira i Vermonta. Ukupna dužina reke je 655 km, a površina njenog slivnog područja iznosi 29.100 km^2. Ova reka čini glavni slatkovodni doprinos morskom tesnacu Long Island Sound, u koji se uliva prosečnim protokom od 560 m^3/s.

velikih količina biomase fitoplanktona ukazuje da nivoi redukovanog vanadijuma mogu biti pod uticajem biološke aktivnosti.
Minelli, et al. (2000) su razvili visoko osetljivu metodu za separaciju vanadijuma (IV) i vanadijuma (V), koji se oba u tragovima nalaze u vodi. Pogodna jako anjonska izmenjivačka kolona (*strong anionic exchange column*) je napunjena dinatrijum-etilen-diamino-tetrasirćetnom kiselinom (*disodium ethylendiaminetetraacetic acid* - *Na_2EDTA*) i korišćena da veže obe vrste vanadijuma rastvorene u 10 – 100 ml vode pri pH vrednosti 3. Vanadil jon je selektivno eluiran pomoću 15 ml vodenog rastvora koji sadrži Na_2EDTA, tetrabutilamonijum hidroksid (*tetrabutylammonium hydroxide* - *TBA^+OH^-*) i izopropanolom (^{i}Pr-OH) i kasnije određen ET-AAS tehnikom. Koncentracija vanadata je izračunata oduzimanjem koncentracije vanadila od ukupne koncentracije vanadijuma. U radu su procenjeni optimalni uslovi za selektivnu eluaciju. Obnavljanje vanadijuma (IV) je bilo najmanje 95%. Predložena metoda obezbeđuje jednostavan postupak za specijaciju vanadijuma u akvatičnim matricama. Sakupljanje dva oblika vanadijuma može lako da se izvede na mestu uzorkovanja. Prema tome, znatno je smanjen rizik od promena odnosa koncentracija između različitih jedinjenja vanadijuma. Granice detekcije su bile 1 μg/L za jedinjenja oba valentna stanja V, prilikom ispiranja 10 ml uzorka kroz kolonu. Metoda je primenjena uspešno za specijaciju vanadijuma na različite vrste vulkanskih voda u Italiji i to sa planine Etna, Sicilija, jezera *Bracciano* i lokacije *Castelli Romani* (*Latium*) u neposrednoj blizini Rima.
Kao rezultate istraživanja *Shiller and Boyle (1987)* su prikazali nova merenja rastvorenog vanadijuma u različitim rekama i estuarima. Podaci ukazuju da je prosečna koncentracija rastvorenog vanadijuma u glavnim rekama koje se ulivaju u okean $\sim$ 15 nmol/kg. Stopa razlaganja i tip izvornih stena, su očigledno najvažniji faktori u određivanju koncentracija rastvorenog vanadijuma u rekama, pre nego hemija rastvora ili antropogeni uticaji. Laboratorijski eksperimenti ukazuju da vanadijum preovladava u oksičnim vodama i da je uglavnom oksidovan i u anjonskom obliku (V(V)). Kompleksiranje organskom materijom i formiranje obimnih koloidnih vrsta nije od većeg značaja. Takođe i adsorpcija ima manje važan uticaj na vanadijum za razliku od nekih drugih mikroelemenata, kao što je cink. U estuarima, vanadijum se ponaša kao bioaktivni element, pokazujući blisko slaganje sa raspodelom fosfata. Obim estuarskog uklanjanja vanadijuma je dokazano promenljiv ali može biti slab zbog brze remineralizacije ovog elementa. Na osnovu rečnog fluksa, izračunato je vreme zadržavanja rastvorenog vanadijuma u okeanu i ono iznosi 100.000 god.

Promene u kvalitetu resursa podzemnih voda su povezane prisustvom i koncentracijom kontaminanata, posebno mikroelemenata kao što su arsen, bor, fluor i vanadijum. Vanadijum je redak element, prirodno izobilan, i generalno se može pronaći u kombinaciji sa drugim elementima. Za vanadijum pentoksid je poznato da ima aneugene[236] efekte. *Fiorentino, et al. (2007)* su izveli istraživanje da bi odredili prisustvo vanadijuma u podzemnim vodama jugoistočnih oblasti pampasa u Argentini, koji predstavljaju glavnu oblast za snabdevanje vodom lokalnog stanovništva.

[236] **Aneugen** - koji posreduje u deobi ćelije i može izazvati mutacije.

Primenjene su statističke i korelativne analize da bi se identifikovali međusobni odnosi između vanadijuma i drugih hemijskih elemenata. Vanadijum je pronađen u uzorcima podzemne vode. Utvrđene su minimalne i maksimalne koncentracije vanadijuma koje su iznosile 0,05 mg/L i 2,47 mg/L, respektivno (slika 36/VI). Vanadijum je u značajnoj korelaciji sa drugim mikroelementima kao što su arsen, bor i fluor. Međuodnos vanadijuma i prisustva vulkanskog stakla u sedimentima nije značajan kao što se očekivalo.



Slika 36/VI *- Promenljivost koncentracija vanadijuma u uzorcima podzemnih voda*

Khan, et al. (2011) su istraživali raspodelu jedinjenja vanadijuma u zemljištu, povrću i travama, sakupljenih u neposrednoj blizini termocentrale. U cilju poređenja sakupljeni su uzorci zemljišta, povrća i trave sa poljoprivrednog zemjišta koje se nalazi daleko od industrijskih oblasti. Razvijen je jednostavan i efikasan metod ultrazvučne ekstrakcije za izdvajanje jedinjenja V^{5+} iz uzoraka korišćenjem Na_2CO_3 u opsegu 0,1 – 0,5 mol/L. Takođe su, radi poređenja, neki uzorci ekstrahovani konvencionalnom metodom zagrevanja. Ukupni vanadijum i njegova jedinjenja su određeni metodom ET-AAS korišćenjem različitih modifikatora. Validnost određivanja V^{5+} i V^{4+} je potvrđena pomoću metode *spike recovery*[237], a ukupna vrednost vanadijuma analizama lista spanaća i uzoraka poljoprivrednog zemljišta. Koncentracija ukupnog vanadijuma je bila u opsegu od 90 - 215 i 11,4 - 42,3 μg/g u test i kontrolim uzorcima zemljišta, respektivno. Sadržaj V^{5+} i ukupan vanadijum u povrću i travama koje rastu oko termoelektrane je u opsegu od 2,9 – 5,25 i 8,74 – 14,9 μg/g, respektivno, što je značajno više od vrednosti koje su dobijene za povrće i krmno bilje iz neizložene poljoprivredne oblasti ($P < 0,01$). Statistički proračuni ukazuju da se zbir koncentracija jedinjenja V^{5+} i V^{4+} ne razlikuju značajno od ukupne koncentracije vanadijuma u istim uzorcima povrća, trave i zemljišta oba porekla, pri 95% pouzdanosti.

[237] Metod ***spike and recovery*** se zasniva na dodavanju poznate količine reagensa u matricu prirodnog test uzorka i merenju njenog odgovora preko rezultata analize upoređivanjem sa identičnim dodavanjem reagensa u standardni rastvor.

Hastings, et al. (1996) su izvršili procenu mogućnosti korišćenja foraminiferalnog kalcijum-karbonata (*foraminiferal calcite*), kao paleokeanografskog indikatora koncentracija vanadijuma u morskoj vodi. Laboratorijski eksperimenti su pokazali da žive bentičke i plankonske foraminifere usvajaju vanadijum u njihovu opnu direktno proporcionalno morskim koncentracijama. Koeficijenti raspodele koji odgovaraju rastvoru kulture foraminifera iznose $D = 2{,}1 \times 10^{-3}$ i $2{,}8 \times 10^{-3}$ za *G. calida* i *A. lobifera*, respektivno. Korišćena je procedura čišćenja koja efektivno uklanja većinu vanadijumom bogatih kontaminantnih faza iz foraminiferalnog kalcijum karbonata sačuvanih u fosilnim zapisima uključujući organsku materiju i Fe/Mn oksihidrokside. Prebrzo povećanje sadržaja $MnCO_3$ se ne može eliminisati. Dok je vanadijum umeren u okeanu, foraminiferalni kalcijum-karbonat se nagomilava i može se pronaći u uzorcima površinskih sedimenata koji imaju isti sadržaj vanadijuma, ako ovaj obeležavač ispravno reflektuje morske koncentracije. Vrednosti V/Ca za iste vrste foraminifera su konstantne u uzorcima sakupljenim iznad foraminferalne lizokline[238] u različitim okeanskim basenima. Srednja vrednost koeficijenta raspodele u odnosu na morsku vodu je $D = 5{,}8\ (\pm 1{,}0) \times 10^{-3}$, $10{,}3\ (\pm 0{,}7) \times 10^{-3}$ i $32\ (+ 2{,}5) \times 10^{-3}$ za *G. sacculifer, G. tumida*, i *C. wuellerstorfi*, respektivno. Ove razlike ukazuju da inkorporacija vanadijuma zavisi od podvrsta. Analize duž dva podmorska izvora u ekvatorijalnom Atlantiku i Pacifiku ukazuju na značajne efekte rastvaranja. Sa povećenjem dubine stvaranja depozita, a time i rasprostranjenijeg parcijalnog rastvaranja opne, V/Ca opada faktorom 3 u *G. tumida*, povećava se i do faktora 4 u *G. Sacculifer* i faktorom 2 u *C. wuellerstorfi*. Nije uočena razmena između foraminiferalnog vanadijuma i detritalnog vanadijuma u sedimentima posmatranim tokom intervala od 200.000 godina.

Ključni pregled termodinamičkih podataka za vodena i čvrsta jedinjenja vanadijuma su prezentovali *Wanty and Goldhaber (1992)* da bi izračunali rastvaranje, transport i taloženje vanadijuma pod prirodnim uslovima. Naglasak je stavljen na rezultate eksperimentalnih istraživanja hemije vanadijuma, posebno onih za koje su eksperimentalni uslovi blizu onih koji se mogu pronaći u prirodi. Gde je to bilo moguće, podaci su dobijeni ili korigovani do referentnih uslova 298,15 K, 1 atm (1,01325 bar) i nulte jonske sile. Vanadijum(IV) i vanadijum(V) su uglavnom u prirodi zastupljeni u rastvorljivim oblicima, a njihovi kompleksi sa fluorom, sulfatom i oksalatima mogu delovati na povećanje rastvorljivosti vanadijuma pod oksidacionim uslovima. Pošto su redoks karakteristike od fundamentalnog značaja za razumevanje hemije vanadijuma u prirodi, proučavana je kinetika redukcije V(IV) do V(III) pomoću H_2S. Iako je H_2S predviđen na osnovu termodinamičkih podataka kao sposoban za redukciju V(IV) do V(III), ova reakcija nije demonstrirana eksperimentalno. Eksperimenti su izvedeni pod uslovima temperature (45 °C), pH vrednosti (3,6 – 6,8), jonske sile (0,05 – 0,1 m) i koncentracijama vanadijuma (9,8 – 240 µmol/L) pošto se takvi uslovi mogu naći u prirodi. S obzirom da je reakcija veoma spora, korišćene su koncentracije H_2S koje prelaze prirodne uslove ($8{,}1 \times 10^{-4}$ do 0,41 atm). Rezultati su

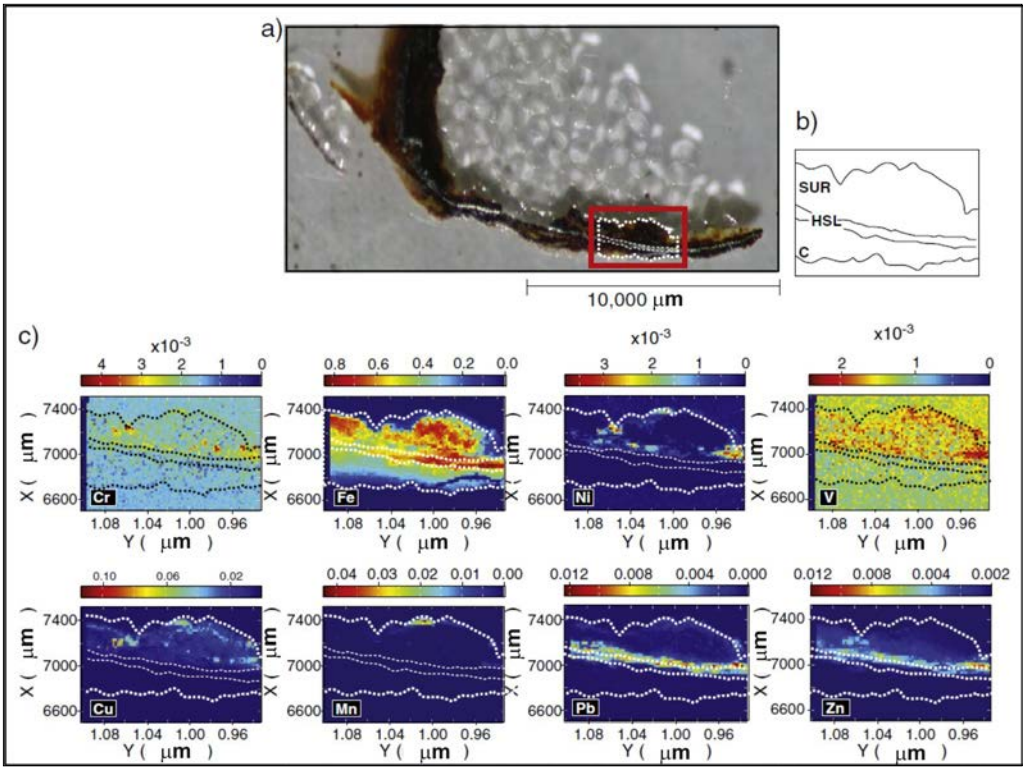
[238] **Lizoklina** (eng.*: lysoclina*) je dubinska granica u moru iznad koje su dobro očuvane zajednice, na primer foraminifera.

pokazali da je V(IV) redukovan do V(III) pod različitim uslovima. Brzina reakcije se povećavala povećanjem pH vrednosti, ali nije bila pod znatnim uticajem jonske sile, kao što je prikazano koncentracijom KCl koja je korišćena kao pomažući elektrolit u svim slučajevima. Pre početka reakcije postoji induktivni period čija se dužina povećava porastom koncentracije KCl ili opadanjem pH vrednosti. Pokušaji modelovanja reakcionog mehanizma numeričkim metodama nisu uspeli da donesu zadovoljavajuću podešenost rezultata ukazujući na redove parcijalnih reakcija, složeni mehanizam ili angažovanje raznih intermedijarnih jedinjenja. Primenjeni su rezultati termodinamičkih i kinetičkih istraživanja da bi se razumela geneza depozita vanadijuma, kao što su oni koji su uobičajeno pronađeni na visoravni Kolorado. Vanadijum je u ovim peščarskim depozitima prisutan uglavnom u redukovanom oksidacionom stanju, V(III). Zbog nerastvorljivosti V(III)-oksihidroksida, moguće je da je viši oksidovani oblik vanadijuma (bilo IV ili V) transportovan do oblasti mineralizacije i da je vanadijum redukovan *in situ* i kasnije istaložen. Verovatno redukciono sredstvo je vodonik sulfid, pošto prisustvo pirita kombinovanog mineralima vanadijuma dokumentuje prisustvo H_2S tokom mineralizacije. Eksperimenti pokazuju da H_2S može da redukuje V(IV) do V(III), što dovodi do formiranja ovih depozita.

Kada se vanadijum unese u velikim koncentracijama (> 15 µg/L) preko pijaće vode, postoji mogući rizik po zdravlje i šansa da postane regulativni kontaminant. Visoke koncentracije vanadijuma su dokumentovane u nuzproizvodima korozije olova, kao što je $Pb_5(V^{5+}O_4)_3Cl$ (vanadinit) koji je u prirodnim depozitima sjedinjen oksidima i oksihidroksidima gvožđa, fazama uobičajenim u nuzproizvodima korozije gvozdenih cevi. Procena mogućih rezervoara vanadijuma u nuzproizvodima korozije gvožđa, njegova specijacija i mehanizam inkluzije, međutim, nisu poznati. *Gerke, et al. (2010)* su određivali ove parametre u nuzproizvodima korozije gvožđa, implementirajući µ-XRF[239] mapiranje i µ-XANES[240] zajedno sa tradicionalnom fizičko-hemijskom karakterizacijom. Morfologija, mineralogija i hemija proučavanih uzoraka su površno slične tipičnim nuzproizvodima korozije gvožđa. Određivani su Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V i Zn u mešanim korozionim nuzproizvodima korišćenjem XRF. Uzorci iz površinskog sloja cevi A su sadržale najviše koncentracije Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V i Zn, koje su opadale prema zidu cevi. Međutim, Fe je imalo najviše koncentracije u tvrdom sloju kore i najmanje u regionu jezgra. Uzorci površinskog sloja, tvrdog sloja kore i jezgra cevi B su pokazivali podjednake trendove u koncentracijama svih elemenata, kao i uzorci cevi A. Fina distribucija ovih elemenata je mapirana koristeći sinhrotronsku µ-XRF (slike 37/VI i 38/VI).

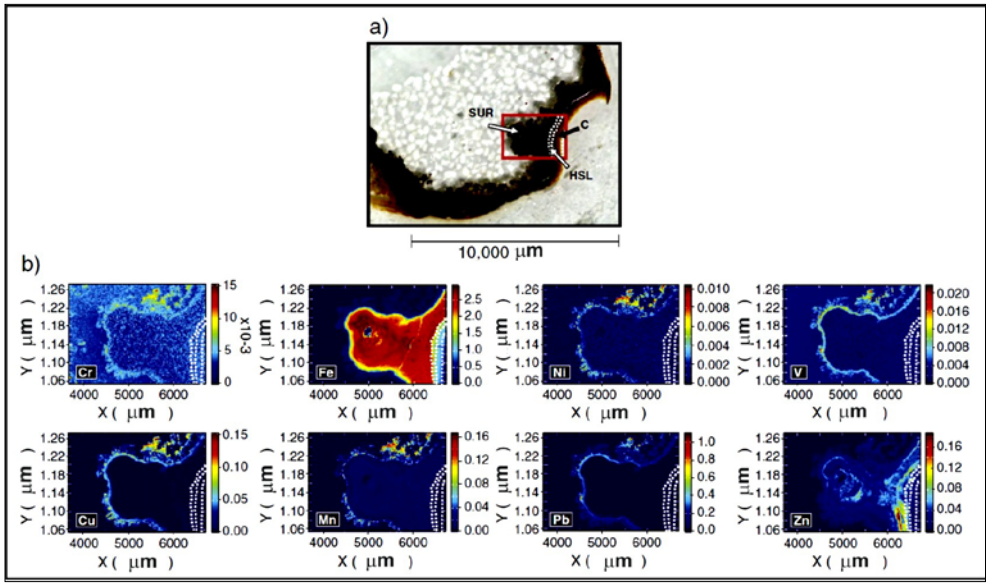
[239] ***µ-XRF*** *(Sinhrotronski bazirana fluorescentna mikroskopija x-zraka)* je tehnika za mapiranje raspodele prelaznih elemenata u tragovima.

[240] ***µ-XANES*** *(µ-X-ray absorption near edge spectroscopy)* je specifična electron spektroskopska tehnika koja je veoma osetljiva na uglove i dužine hemijskih veza, kao i prisustvo adsorbata. Široko se koristi u nauci o površinama i često je korišćena prilikom proučavanja polimernih i magnetičnih materijala.



Slika 37/VI *- (a) Digitalna slika 35 μm tankog preseka cevi A; uzorak A1. Crveni box odgovara opštem području mapiranom putem μ-XRF, a isprekidana bela linija pokazuje granicu između jezgra (C), sloja tvrde kore-hard shell layer (HSL) i površinskog sloja sa njegovim povezanim oblicima (SUR). (b) Horizontalna i vertikalna šema uvećanog regiona mapirana sa C, HSL i označenim SUR. (c) μ-XRF mape raspodele i relativne koncentracije Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V i Zn. Na svakoj mapi granice između C, HSL i SUR su označene ili belim isprekidanim ili crnim linijama*

Mapirana su dva regiona uzorka B1 (Sc1 i Sc2) koristeći *in situ* μ-XRF. Relativne koncentracije i njihove raspodele su bile slične, i s toga su prikazani podaci jednog regiona. Mape μ-XRF za ključne elemente uzorka A1 odgovaraju regionu uokvirenom isprekidanom belom linijom na digitalnoj slici (vidi crveni box na slici 37/VIa). Ova oblast sadrži male porcije jezgra, veoma tanak sloj tvrde kore i tanak površinski sloj koji sadrži velike mehuraste oblike povezane sa njom (slika 37/VIb). Tako je površinski sloj ovog uzorka tanak približno 350 do 400 μm (slika 37/VIc). Slične površinske osobine koje su povezane nuzproizvodima korozije olova su određene u ispitivanom distribucionom sistemu i uočavaju se u uzorku B1 (slika 38/VI). Tvrdi sloj kore je tanak približno 50 μm, a jezgro je tanko približno 200 μm (slika 37/VIc). Fe je određeno u najvećim relativnim koncentracijama u tvrdoj kori i površinskim slojevima (slika 37/VIc). Pb i Zn su prisutni samo u izuzetno najvišim delovima tvrde kore i najnižim delovima površinskog sloja, a Cr, Cu, Mn, Ni i V su prisutni u celom površinskom sloju (slika 37/VIc). μ-XRF mape za ključne elemente uzorka B1 odgovaraju oblasti uokvirenoj crvenim box-om na digitalnoj slici 38/VIa. Isprekidana bela linija označava granicu između površinskog sloja i velikih mehurastih oblika povezanih sa njim, tanke



Slika 38/VI *- (a) Digitalna slika 35 µm tankog preseka cevi B; uzorak B1. Crveni box odgovara opštem području mapiranom putem µ-XRF, a isprekidana bela linija pokazuje granicu između jezgra (C), sloja tvrde kore-hard shell layer (HSL) i površinskog sloja sa njegovim povezanim oblicima (SUR). (b) µ-XRF mape raspodele i relativne koncentracije Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V i Zn. Na svakoj mapi granice između C, HSL i SUR su označene belim isprekidanim linijama*

tvrde kore i tankog dela jezgra. Površinski sloj i povezani mehurasti oblici su debljine približno 19,000 µm, a tvrdi sloj kore i jezgro su svaki debljine oko 100 µm (slika 38/VIb). Koncentracija Fe u uzorku B1 je najviša u centralnoj oblasti loptastog oblika, koja je kao i u uzorku A1, povezana površinskim slojem i smanjuje se prema tankom jezgru (slika 38/VIb). Zn je prisutan samo u osnovnom i centralnom delu loptastog oblika i u najvišim delovima tvrdog sloja kore (slika 38/VIb). Spoljni delovi loptastih oblika sadrže samo Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i V detektovane u uzorku (slika 38/VIb). Međutim, pronađeno je da je vanadijum izolovan u malim količinama kao $Pb_5(V^{5+}O_4)_3Cl$ verovatno ugrađen u površinske oblasti nuzproizvoda korozije gvožđa. Koncentacije vanadijuma posmatrane u obimnim XRF analizama su u opsegu od 35 do 899 mg/kg. Izračunato je da je čak u cevima sa nuzproizvodima korozije gvožđa sa niskim koncentracijama vanadijuma od 100 mg/kg, manje od 0,0027% od 0,1 cm širokog x 100 cm dugačkog dela gde nuzproizvod korozije mora da bude prekinut da bi povećao koncentracije vanadijuma u pijaćoj vodi na česmi do nivoa znatno iznad 15 µg/L, maksimalnog nivoa postavljenog u državi Kalifornija, koji može nepovoljno da utiče na ljudsko zdravlje. Pored toga, verovatno su prisutni veliki rezervoari vanadijuma u vezi sa nuzproizvodima korozije gvožđa u livenim gvozdenim cevima i servisnim instalacijama brojnih distributivnih sistema pijaće vode.

Kučera, et al. (1992) su određivali vanadijum pomoću instrumentalnih aktivacionih analiza netrona (*neutron activation analysis* - NAA) i NAA sa radiohemijskom separacijom (*NAA with radiochemical separation* - RNAA) u kosi neizložene dece i dece koja su eventualno izložena akcidentnom konzumiranju vode kontaminirane vanadijum, tokom dugog vremena, uz niske doze. Nivoi vanadijuma u uzorcima kose u

dve grupe se nisu značajno razlikovali i bili su u opsegu 46 – 313 μg/kg (srednja vrednost 98 μg/kg) i 24 – 235 μg/kg (srednja vrednost 88 μg/kg) za neizloženu i izloženu grupu, respektivno. Korišćenjem RNAA, dokazanom pouzdanošću na nivou ultra tragova, vanadijum je određen u krvi obe grupe dece, kao i neizloženih odraslih osoba i radnika koji su izloženi vanadijumu u fabrici za proizvodnju vanadijum-pentoksida. Značajno povećane koncentracije vanadijuma su pronađene u krvi izložene dece (opseg 0,018 – 0,239 μg/L, srednja vrednost 0,078 μg/L) u poređenju sa neizloženom decom (opseg 0,024 – 0,226 μg/L, srednja vrednost 0,042 μg/L), dok nema razlika koje se mogu detektovati između nivoa vanadijuma u krvi neizložene dece i neizloženih odraslih osoba (opseg 0,032 – 0,095 μg/L, srednja vrednost 0,056 μg/L). Preliminarni rezultati za sadržaj vanadijuma u krvi visoko izloženih radnika u fabrici pokazuju vrednosti koje su 2 - 4 reda veličine veće u odnosu na neizložene odrasle osobe.

Termodinamičke izoterme rastvorljivosti minerala vanadijuma i rastvora jedinjenja V je simulirao *Sadiq (1988)* da bi ilustrovao formiranje čvrste faze i hemiju rastvora vanadijuma u morskom okruženju. U visoko redukcionim morskim okruženjima (pe + pH < 5), V(III)-oksid je najčešće stabilan dok su, međutim, u umerenim redukcionim okruženjima (pe + pH = 5–9), V(IV)-oksidi, odnosno, VO_2 i V_2O_4, najčešće nerastvorni minerali. U oksidovanim morskim okruženjima (pe + pH > 9), V(V) minerali su najčešće nerastvorni. Olovo vanadati su uglavnom stabilni, međutim, koncentracije olova u morskom okruženju su izgleda isuviše niske da bi kontrolisale koncentraciju vanadijuma u morskoj vodi. Zaključeno je da Ca vanadati ($Ca(VO_3)_2$) kontrolišu rastvorljivost vanadijuma u morskoj vodi. Drugi minerali vanadijuma razmatrani u ovom istraživanju su metastabilni u odnosu na ostale pomenute minerale. Jedinjenja vanadijuma su važna u morskoj vodi sa pe + pH > 5. Raspodela ovih hemijskih oblika je zavisna od pH. U oksidovanim akvatičnim sistemima (pe + pH > 9), $H_3\ VO_4^o$, $H_2\ VO_4$ i HVO_4^{2-} su važni ispod pH 4, između pH 5 i 8 i između pH 9 i 12, respektivno. Kako okruženje postepeno postaje više reduktivno, odnosi jedinjenja V(III) i V(IV) se povećavaju. Međutim, ukupne koncentracije vanadijuma u morskoj vodi opadaju kako uslovi postaju više redukcioni.

Cilj istraživanja koje su izveli *Wällstedt, et al. (2010)* je bio ispitivanje vremenskih trendova i faktora kontrole As i V u tekućim vodama širom Švedske. Za tu svrhu su procenjeni podaci o hemiji tekuće vode iz 62 potoka različite veličine i karateristika sliva, uključujući programe monitoringa okruženja u Švedskoj. Geohemijski softver *Visual MINTEQ* korišćen je za modelovanje specijacije i analizu trendova koje su izvedene za ukupne koncentracije As i V, kao i za modelovane frakcije rastvorenih jedinjenja, poput arsenata i vanadata adsorbovanih na ferihidritima. Analize trendova su pokazale povećanje ukupnih koncentracija As i V u južnim oblastima Švedske. Koncentracije As i V su bile u značajnoj korelaciji sa koncentracijama Fe u 59 i 60 od 62 potoka, respektivno, što ukazuje da je Fe bitan određujući faktor za koncentracije As i V u tekućim vodama Švedske. Ovo je potvrđeno pomoću geohemijskog modelovanja koje je ukazalo da je adsorbovana frakcija dominantni oblik As i V i da su koncentracije As i V u tekućim vodama u Švedskoj na taj način visoko određene koncentracijama

koloida ili čestica Fe. Prema tome, ukazano je da su povećani trendovi As i V u velikoj meri prisutni zbog povećanja koncentracija koloidnog Fe, koje je stabilizovano povećanim koncentracijama DOC. Dalje geohemijsko modelovanje ukazuje da je rastvorena frakcija As i V generalno mala, sa izuzetkom nekoliko tekućih voda sa visokom pH vrednošću i/ili koncentracijama fosfata.

Grad Salamanka u centralnom Meksiku je okružen teškom industrijom, kao što je rafinerija, termoelektrana i hemijska industrija. Objavljene su različite koncentracije vanadijuma u podzemnoj vodi, a njihovo prisustvo je povezano sa česticama. Ovu hipotezu su testirali *Hernandez and Rodriguez (2011)* uzorkovanjem zemljišta u urbanoj oblasti i okružujućoj nekontaminiranoj provincijskoj oblasti. Analiziran je sloj zemljišta (0 - 10 cm) u industrijskoj i ruralnoj oblasti na vanadijum i druge metale u tragovima pronađene u ugljovodinicima, hromu, olovu, cinku i niklu. Koncentracije vanadijuma su veće u urbanom nego u ruralnom zemljištu, dostižući vrednosti od > 600 mg/kg u urbanom zemljištu. U ruralnoj oblasti, vanadijum u zemljištu je povezan regionalnom geologijom, kao što su vulkanske stene bazalt i riolit, ali ne i u urbanoj oblasti gde je povezan raspodelom čestica uglavnom emitovanih iz industrije koja koristi naftu kao gorivo.

Procene ugroženosti akvifera mogu biti inkorporirane u istraživanja kontaminacije podzemne vode. Atmosferski polutanti, kao što je vanadijum, mogu da dopru u akvifere posle deponovanja zemljišta, u slučaju ugroženosti sistema. *Mejia*, *et al. (2007)* su određivali koncentracije vanadijuma u zemljištu i podzemnoj vodi na lokaciji Salamanka, u Meksiku. Poreklo vanadijuma je uglavnom povezano emisijama čestica iz termoelektrane koje koristi naftu sa visokim sadržajem vanadijuma. Da bi se odredilo poreklo vanadijuma u podzemnoj vodi, izveden je monitoring zemljišta i podzemne vode. Urađeno je SINTACS[241] zoniranje ugroženosti. Vanadijum u zemljištu, emisijama i podzemnoj vodi je bio u dobroj korelaciji. Input vanadijuma je vezan za ugrožene zone akvifera.

Stereohemija i redoks svojstva su neophodni faktori u razmatranju uloga vanadijuma u biološkim sistemima. Koordinacione geometrije, usvojene pomoću vanadijum jona sa oksidacionim brojevima +3, +4 i +5, saželi su *Kanamori and Tsuge (2012)* da bi se obezbedile smernice za određivanje strukturno-funkcionalne veze bioloških jedinjenja vanadijuma. Vanadijum može da gradi različite geometrijske odnose, a njegova geometrija je ponekad fleksibilna. Ovo svojstvo može biti važno za metale u biološkim sistemima. Objašnjene su elektro-hemijske karakteristike kompleksa u svakom oksidacionom stanju, pozivajući se na tipične mononuklearne komplekse. Redoks potencijali kompleksa u velikoj meri zavise od kombinacije liganada. Poređenje kompleksa sa ili bez oksi liganada otkriva da je jaka elektronska donacija iz oksi liganada stabilizovala vanadijum jone u višim oksidacionim stanjima. Dodatno, protonski spregnuta ravnoteža između oksi i akva liganada nameće značajan uticaj na

[241] **SINTACS** podrazumeva specifičnu osetljivost sistema akvifera u njegovim različitim delovima i pri različitim geometrijskim i hidrodinamičkim podešavanjima da unosi i raspline tečnost i/ili hidro-vektorske zagađivače pod čijim je uticajem, na kvalitet podzemne vode. Ova specifična osetljivost je funkcija prostora i vremena *(Barrocu, et al. 2010).*

redoks karakteristike kompleksa vanadijuma. Takođe, u radu su objašnjene hemijske redoks reakcije povezane sa vanadijumskim katalizatorima.
Vanadijum se u velikoj meri koristi u industriji, naročito u metalurgiji. Prema tome, istraživanje i razvoj novih polja upotrebe vanadijuma je od određenih naučnih i industrijskih interesa. Dobro je poznato da su rude vanadijuma u sedimentnim naslagama, posebno u visoko ugljeničnim sedimentima, često praćene povećanim koncentracijama minerala urana različite prirode. Komercijalni razvoj ovih oblasti upotrebe je često opasan po životnu sredinu, zbog toga što može da prouzrokuje zagađenje prirodnih voda uranom i njegovim proizvodima raspadanja. Zbog toga su u velikoj meri neophodna preliminarna istraživanja čiji je cilj da procene očekivane rizike radioaktivnog zagađenja životne sredine. *Bogdanov, et al. (2002)* su obradili primer dokazanog, ali neiskorišćenog polja primene rude vanadijuma i urana u severo-zapadnoj oblasti Ruske Federacije (*Srednyaya Padma, Karelia*). Sprovedeno je obimno istraživanje ruda vanadijuma, uključujući analize hemijskog i mineraloškog stanja urana i ekstrakcije urana i nekih radioaktivnih proizvoda raspadanja elemenata iz ruda vanadijuma koje sadrže uran, korišćenjem modela atmosferskog taloženja i podzemnih voda simulirajući drenažne vode iz oblasti *Srednyaya Padma*. Proučavan je hemijski i mineralni sastav ruda koje sadrže uran iz oblasti *Srednyaya Padma,* da bi se predvidele radio ekološke posledice komercijalne proizvodnje vanadijuma pri eksploataciji polja sa mineralizacijom urana. Pored karnotita[242], tiujamunita[243] i uraninita[244] različite starosti, ova mineralizacija sadrži takve sekundarne minerale urana (VI) kao što su vanuranilit[245], sejrit[246], sodiit[247], kasolit[248] i venderdriesit[249]. U interakciji sa atmosferskim talozima i podzemnim vodama u toku industrijskog razvoja oblasti, ova grupa minerala može da deluje kao intezivni izvor radioaktivnog zagađenja regionalnih vodenih ekosistema.

Vanadijum u morskim organizmima iz zaliva Onagava (*Onagawa*), kod mesta Mijagi (*Miyagi*) u Japanu, su *Fukushima*, *et al. (2009)* odredili instrumentalnim neutronskim aktivacionim analizama, koristeći metodu antikoincidentne spektrometrije gama zraka na reaktoru nuklearnog postrojenju *Dalhousie University SLOWPOKE-2* u Kanadi. Morske alge, ostrige, planktoni i četiri različite vrste plaštaša (morske štrcaljke) su

[242] **Karnotit** je radioaktivni mineral na bazi kalijuma, urana i vanadata sa hemijskom formulom $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$.
[243] **Tiujamunit** je radioaktivni mineral na bazi kalcijuma, urana i vanadijuma, hemijske formule $Ca(UO_2)2V_2O_8 \cdot 5\text{-}8(H_2O)$.
[244] **Uraninit** je radioaktivna, uranom bogata ruda čiji hemijski sastav najviše čini UO_2, ali takođe sadrži i UO_3, kao i okside olova, torijuma i retkih zemljanih elemenata.
[245] **Vanuranilit** je radioaktivni mineral hemijske formule $(H_3O,Ba,Ca,K)1.6(UO_2)2V_2O_8 \cdot 4(H_2O)$.
[246] **Sejrit** je radioaktivni mineral hemijske formule $Pb_2(UO_2)5O_6(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$, nastao alteracijom uraninita.
[247] **Sodiit** je mineral urana hemijske formule $(UO_2)_2SiO_4 \cdot 2(H_2O)$. Dobio je ime po britanskom radiohemičaru i fizičaru Frederiku Sodiju.
[248] **Kasolit** je radioaktivni mineral hemijske formule $Pb(UO_2)(SiO_4) \cdot (H_2O)$.
[249] **Venderdriesit** je mineral urana koji je dobio ime po Adrienu Vandendriesscheu, belgijskom minerologu i geologu. Formula ovog minerala je $Pb(UO_2)10O_6(OH)_{11} \cdot 11(H_2O)$.

sakupljene iz zaliva Onagava tokom perioda 2005-2008. godine. Pronađeni su nivoi vanadijuma oko 20 μg/g DW u japanskoj algi i morskoj algi *hijiki*. Jedna vrsta plaštaša (*Ciona savignyi*) sadrži 160 - 500 mg/g vanadijuma što je bilo najviše među 4 vrste proučavanih plaštaša. Vrste proteinski vezanog vanadijuma su odvojene gel permeatskom hromatografijom (*gel permeation chromatography*), a vanadijum je određen atomskom emisionom spektrometrijom sa induktivno spregnutom plazmom.

Olovo

Kao posledica industrijskog zagađenja, koncentracije olova i kadmijuma su značajno povećane na nivou planete u morskim i zemljišnim ekosistemima, na površinama čestica tla i u atmosferi. Da bi se razjasnili nivoi prirodnog olova i kadmijuma u potocima, poreklom iz stena, *Erel, et al. (1991)* su proučavali prastari vodeni sliv u planinama Sijera Nevada (*Sierra Nevada*[250]) u SAD-u, sa aspekta sadržaja Pb i Cd. Prenos Pb i Cd je upoređen sa gvožđem, s obzirom da ono sudeluje u sličnim prenosnim putevima kao kadmijum i olovo, i takođe, relativno nije pod uticajem zagađenja. Koncentracije Pb i Cd u drenažnim vodama kasnog leta su slične prirodnim nivoima koji su pod uticajem izloženosti razlaganja stenovitog tla i zemljišta. Ovi rezultati su prikazani:

1) Merenjem izotopske kompozicije olova i odnosa Fe/Pb u vodama potoka, podzemnoj vodi, zemljištu i stenovitom tlu; i
2) Velikom brzinom uklanjanja viška atmosferskog olova i kadmijuma iz vode koja teče nizvodno.

U proučavanom potoku, tokom jeseni, olovo je izdvojeno česticama, uglavnom hidratisanog gvožđe-oksida pri relativno konstantnoj brzini. S druge strane, interakcije kadmijuma u potoku su nestalne i ne mogu se prikazati istim mehanizmom adsorpcije kao u slučaju olova. Odnos Fe/Pb je konstantan, u okviru jednog reda veličine u stenovitom tlu, zemljištu, filtratima zemljišta i kamena, nefiltriranoj i filtriranoj podzemnoj vodi, kao i u filtriranoj i nefiltriranoj vodi potoka. Međutim, srazmera Fe/Pb može obezbediti očekivanja prvog reda za koncentraciju prirodnog olova u potocima dreniranim kroz granitoidno kameno tlo.

Istoriju okeanskog antropogenog olova, koje je prošlo kroz severni Atlantski okean tokom poslednjih 220 godina, *Kelly, et al. (2009)* dokumentovali su na osnovu merenja koncentracija Pb i izotopskih odnosa u koralima koji su rasli u priobalnim morskim vodama u blizini ostrva Bermudi, kao i iz uzoraka morske vode sakupljane poslednjih 20 godina dvadesetog veka. U ispitivanoj oblasti su bile dominantne antropogene emisije olova, kao posledica industrijalizacije u Severnoj Americi početkom 40-ih godina 19. veka, uvođenja olovnog benzina početkom 20-ih godina 20. veka i njegovog prestanka korišćenja sredinom 70-ih godina. Uklanjanje olovnog benzina iz upotrebe je najvećim delom okončano u kasnim 90-im godinama prošlog veka. U koralnim grebenima se od kasnih godina 18. veka do ~ 1850. godine opaža konstantan nivo olova od oko 5 nmolPb/molCa ili ~ 15 pmol/kg u morskoj vodi. Od ~ 1850. do ~ 1900. godine zabeležen je mali porast prema platou od ~ 25 nmolPb/molCa, odnosno ~ 80 pmol/kg u morskoj vodi u 30-im sve do kasnih 40-ih godina 20. veka, kada su koncentracije Pb rapidno porasle do ~ 60 nmolPb/molCa, ili ~ 200 pmol/kg u morskoj vodi. Tokom sredine 70-ih, sadržaj olova počinje da se smanjuje do ~ 25 nmolPb/molCa, ili 40 pmol/kg u morskoj vodi, sve do kraja 20. veka,

[250] **Sijera Nevada** je planina u SAD-u koja se proteže 640 km u pravcu sever-jug i oko 110 km u pravcu istok-zapad. Najviši vrh planine je *Mount Whitney*, visine 4.421 m.

do vrednosti koje su uporedive podacima sa početka 20. veka. Odnosi izotopa olova - *Pb isotope ratios* (Pb I.R.) pokazuju maksimum $^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1,21 i $^{208}Pb/^{207}Pb$ = 2,49 sredinom 19. veka. Zaključeno je da su pronađene koncentracije olova, rane dominacije olova iz rude gornje doline Misisipija, kao što je prethodno dokazano u sedimentima estuara *Rhode Island*. Posle 1900. godine, do 60-ih godina 20. veka, Pb I.R. opada lagano, da bi zatim bio dostignut značajan lokalni maksimum tokom 70-ih godina od $^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1,19 i $^{208}Pb/^{207}Pb$ = 2,45. Zatim je korišćenje olovnog benzina u SAD-u smanjeno brže nego u Evropi, što je izazvalo opadanje Pb I.R. u zapadnom delu severnog Atlantika do $^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1,17 i $^{208}Pb/^{207}Pb$ = 2,44, koje su najniže vrednosti u poslednja dva veka.

Beneš, et al. (1985) su koristili anodnu striping volatametriju za proučavanje migracije i specijacije olova u površinskim vodama pod uticajem atmosferskih depozita, topionice, rudnika i urbanih otpadnih voda, uključujući vode sa ulica u vreme velikih pljuskova. Određivana su tri fizičko-hemijska oblika olova i to rastvoreno labilno (Pb^{2+}, $PbOH^{+}$ i $PbCO_3$), rastvoreno vezano (koloidi ili jaki kompleksi) i čestice olova koje zaostaju na membranskom filteru finoće pora od 0,40 μm. Labilni oblici predstavljaju veoma značajan deo inputa olova iz ispranih atmosferskih depozita, pri čemu je većina olova urbanog porekla i iz eksploatacije rude bila u obliku čestica ili vezanom obliku. U vodama su određeni labilni oblici olova prilično velike stabilnosti u visokim koncentracijama. Zaključeno je da taloženje umereno rastvorljivih jedinjenja olova nije primarni faktor koji upravlja koncentracijom rastvorenog olova u potocima. Migracija i specijacija olova je pod jakim uticajem protoka vode. Porastom protoka vode, koncentracije čestica i labilnog olova rastu, dok koncentracije vezanih oblika opadaju. Većina olova je odnošeno nizvodno u malu reku za vreme velikog protoka vode, da bi sedimentiralo u velikoj reci. Brzo uklanjanje olova sedimentacijom je opaženo za vreme uslova niskih voda u potocima.

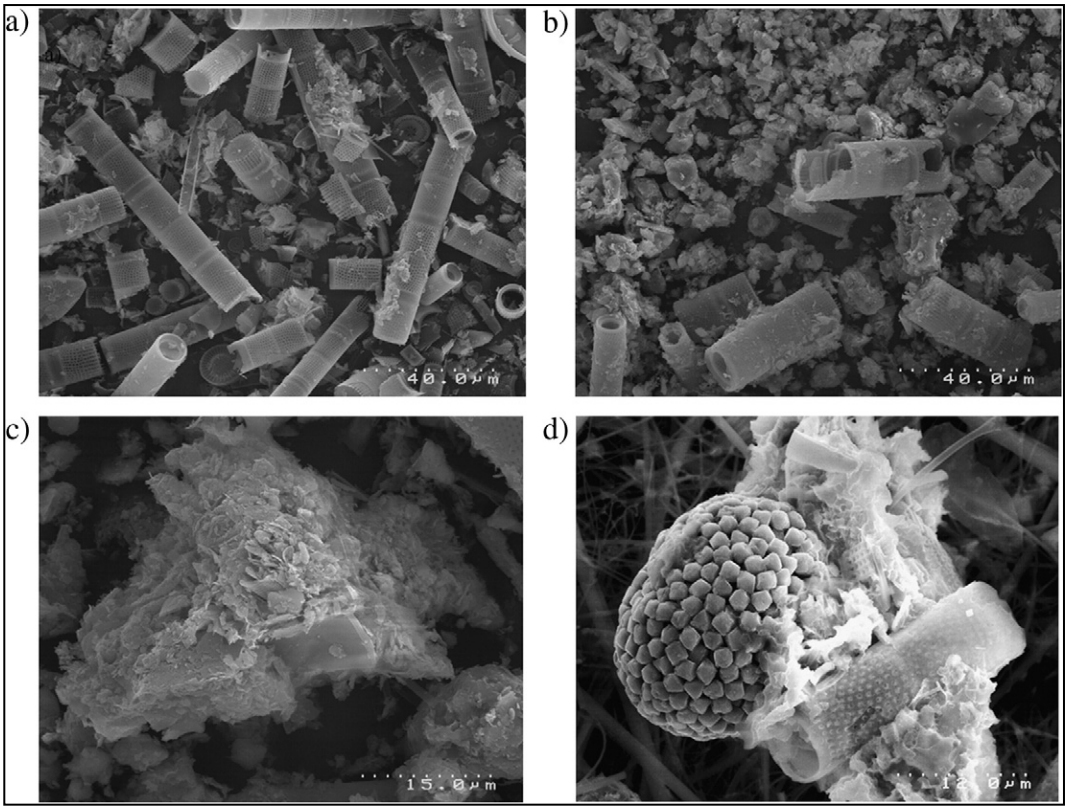
Laxen and Harrison (1977) su izvršili kritičku procenu faktora uticaja olova poreklom sa autoputa na kvalitet vode. Otuda, su opisani izvori inputa olova u okruženje autoputa, a njegovi putevi prenosa vazduhom i vodom u vodene prijemnike su detaljno diskutovani. Izgleda da je uticaj na površinske vode ograničen na olovo sadržano u površinskom odlivu, a olovo dispergovano po zemljištu u blizini puta je efektivno imobilizovano u prvih 10 cm tla. Koncentracija olova u odlivu vode sa autoputa može povećati nivoe daleko iznad onih koje se uobičajeno nalaze u površinskim vodama. Međutim, prilikom procene uticaja na prijemne vode, veoma su naglašeni važnost uzimanja u obzir izlivanja mase olova sa autoputa i odgovarajuće razblaženje primanjem vode.

Globalni atmosferski izvori olova su porasli tokom prošlog veka više od sto puta, kao rezultat uništavanja šuma, sagorevanja uglja, topljenja ruda i upotrebe olovnog benzina. Jedinjenja olova se generalno akumulišu u odlagalištima širom sveta, gde zahvaljujući niskoj rastvorljivosti i relativnoj slobodi od mikrobiološke degradacije, bivaju sačuvani njihovi inputi. U jezerima se brzo stvaraju depoziti i često mala

bioturbacija[251] olova, koja rezultuje odličnom istorijom promena u depozitu, kako u prirodnim, tako i u antropogenim izvorima. *Pearson, et al. (2010)* su izradili studiju koje imala za cilj da iskoristi sedimente iz regionalno povezanog seta jezera da bi se dobio nagoveštaj o brzinama inputa olova iz okoline, istovremeno sa uzimanjem u obzir razlika u trofičkom stanju i ekspoziciji olova između jezera. Uzorci nedirnutog sedimenta su sakupljeni iz 13 jezera *Rotorua* na severnom ostrvu Novog Zelanda, između marta 2006. i januara 2007. godine. Sedimenti do dubine od 16 - 30 cm i sadržana vulkanska tefra[252] poreklom iz erupcije vulkana *Tarawera* 1886. godine. Gornji sloj *Tarawera* tefre, čija se starost mogla proceniti, nalazi se u zajedničkom delu jezgra oko 120 godina. Svaki uzorak je pokazivao podpovršinski pik u koncentraciji olova iznad *Tarawera* tefre koji je bio jednovremenski sa pikom olovnog alkila kao aditiva za benzin na Novom Zelandu. Valjkasti uzorak visine 8 m je uzet iz najvećeg jezera, jezera *Rotorua* u martu 2007. godine. Jezero je pozicionirano sa suprotne strane, u ispitivanom području, od izvora atmosferskog olova koji datira iz preindustrijskog doba, ali je i dalje prisutno povećanje koncentracija olova od manje od 2 do 3,5 μg/g između erupcije vulkana *Whakatane*, koja se odigrala 5.530 $\pm$ 60 godina p.n.e., i erupcije vulkana *Tarawera*. Pikovi koncentracija olova u jezeru *Rotorua* povezani su vulkanskim teframa, ali su malo uporedivi sa onima koji su nastali od novijih antropogeno izvedenih depozicija olova. Dobijeni rezultati pokazuju dijagenetske procese povezane oksido-redukcijom Fe, Mn i sulfata, kao i taloženjem sulfida, koji dovode do lagane distribucije olova iz antropogenih izvora u jezerske sedimente. Područje nastalih izjednačavanja može biti povezano promenama u dostupnosti sulfata i redukciji u sulfide vođeni razlikama u trofičkom statusu među jezerima. U većini jezerskih sedimenata, koncentracije u vodama pora ostaju niske i ne pokazuju sistematske promene sve dok su niske koncentracije sumpora. Snimci osušenih sedimenata iz jezera *Rotorua* dobijeni tehnikom SEM, pokazuju velike gustine malih framboidalnih (sfernih) klastera pirita, što ukazuje na supersaturaciju i taloženje Fe-sulfida (slika 39/VI). Najveća mobilizacija olova je uočena u mezotrofnim jezerima za vreme sezonske anoksije, kada Fe i Mn bivaju oslobođeni u vode pora, dozvoljavajući migraciju olova naviše prema graničnom sloju sedimenta i vode. Ova mobilizacija olova se takođe može uočiti ukoliko sulfidi nisu prisutni. Podpovršinski pik koncentracija olova u jezerskim sedimentima pripisan alkilima olova u benzinu istrajava, uprkos dijagenetskim procesima koji doprinose dispergovanju olova unutar sedimenata, kao i u okružujuću vodu.

[251] **Bioturbacija** je restruktuisanje sedimentnog depozita pokretnim organizmima, kao što su crvi i mekušci.

[252] **Tefra** je fragmentni materijal proizveden vulkanskom erupcijom bez obzira na sastav, veličinu fragmenta ili mehanizam nalazišta.



Slika 39/VI *- SEM slika sedimenta iz jezera Rotorua pokazuje (a) dominaciju frustula (cilindričnih oblika) dijatomeje Aulacoseira granulata nad ostalim vrstama dijatomeja i čestica minerala, (b) mulj Rotomahana (Tarawera tefra) izbio iz jezera Rotomahana za vreme erupcije Tarawera, (c) povećanje sloja mulja Rotomahana koje pokazuje prisustvo dijatomeja unutar sloja mulja i (d) framboidalni pirit (gore levo u prednjem planu) i frustule A. granulata*

Mota, et al. (2005) su proučavali uticaj sedimenata ušća reke *Tagus*[253] na specijaciju olova u okružujućoj prirodnoj vodi. Uzorak vode u prisustvu sedimenta je kontaminiran tri puta olovom Pb(II) u laboratorijskom eksperimentu. U različitim periodima vremena, od jedan do sedam dana posle svake kontaminacije, male zapremine vode su titrovane olovom. Titracije su praćene diferencijalnom pulsnom anodnom voltametrijom. Da bi se dobila jasna slika kompleksiranja Pb(II) u rastvorljivoj frakciji u kontaktu sa sedimentom, pre i posle kontaminacije izvedena je sistematska analiza voltametrijskih parametara preko struje, potencijala i širine pika. Pre kontaminacije su detektovana dva glavna tipa organskih liganada, makromolekularni ligandi i mala jedinjenja. Obe vrste liganada su formirale labilne komplekse stepena labilnosti od nekoliko milisekundi. Mala jedinjenja sa

[253] ***Tagus*** je najduža reka Pirinejskog poluostrva (*Iberian peninsula*). Ukupno je dugačka 1.038 km, od čega 716 km protiče kroz Španiju, 47 km je pogranična reka između Portugalije i Španije, a 275 km teče kroz Portugaliju gde se i uliva u Atlantski okean, blizu Lisbona. Površina sliva ove reke je 80.100 km^2.

koeficijentom difuzije sličnom onom kod slobodnog metalnog jona, prikazuju homogeno ponašanje u smislu kompleksiranja olova. S druge strane, makromolekularni ligandi, sa koeficijentom difuzije od $1,2 \times 10^{-6}$ cm^2/s se mogu opisati preko dve različite funkcionalne grupe, koje mogu biti fenolnog i karboksilnog tipa kako je prikazano u huminskim materijama. Sediment je eliminisao kontaminaciju olova, pri čemu je najveća koncentracija dodatog olova bila 10^{-6} mol/L, iz 12 litara vode, pri površini od 8 dm^2, za dva dana. Takođe, nađeno je da je sediment oslobodio organske ligande odgovorne, kako za labilne, tako i za inertne komplekse, koji su uočeni voltametrijski. Oslobađanje organskih liganada koji smanjuju biodostupnost Pb(II) je jasno pronađeno nedelju dana posle kontaminacije. Međutim, sediment deluje kao pufer za olovo preko dva mehanizma protiv kontaminacije olovom i to uklanjanjem jona olova iz rastvora i oslobađanjem organskih liganada u vodenu kolonu. U kratkom periodu vremena sediment odgovara kao samoprečišćavajući sistem za kontaminaciju olovom u vodi ušća, koji može imati veoma važan uticaj na zagađenje životne sredine.

Cabrera, et al. (1995) su opisali metodu za direktno određivanje olova u pijaćim i otpadnim vodama, kao i vodama za navodnjavanje, korišćenjem tehnike ET-AAS sa hemijskim modifikatorima kao što su HNO_3 i $NH_4H_2PO_4$-NH_4NO_3. Optimizovani su temperaturni i vremenski programi za mineralizaciju i atomizaciju elementa u svakom tipu uzorka. Verifikovani su osetljivost, preciznost i tačnost metode i izvedeni matrični uticaji. Metoda je korišćena za određivanje olova u uzorkovanim vodama iz industrijske oblasti provincije Granada u jugoistočnoj Španiji. Opseg koncentracija olova u testiranim uzorcima je bio od 9,6 do 22,4 μg/L u pijaćoj vodi, od 6,3 do 103,7 μg/L u vodi za navodnjavanje i od 10,0 do 63,5 μg/L u otpadnoj vodi. U studiji su procenjeni mogući izvori zagađenja, njihove posledice na nivoe olova u hrani i biljkama ispitivanog regiona, a, takođe, i mogući rizici po ljudsko zdravlje.

Helmers, et al. (1990) su izradili studiju koja po prvi put saopštava koncentracije olova merene u površinskim vodama okeana, u širokoj geografskoj oblasti u dva transekta vode Atlantskog okeana od *32°S* do *46°N*. Tokom 1989. godine koncentracije olova u vodama južnog i centralnog Atlantika bile su relativno konstantne sa vrednostima od 36 pmol/kg. Od *22°N* koncentracije olova kontinualno rastu prema severu sve do 147 pmol/kg. Poređenje sa merenjima iz 1981. godine pokazuje da su koncentracije olova u severoistočnim vodama Atlantika duplo umanjene između 1981. i 1989. godine reflektujući smanjenje inputa olova iz atmosfere. Sličan trend se može pokazati u potrošnji alkil olovnog benzina u SAD-u. Olovo poreklom od upotrebe olovnog benzina se transportuje dominantnim zapadnim vetrovima u severozapadni deo severnog Atlantika, pri čemu se uticaj, takođe, može primetiti i u severoistočnim delovima okeana.

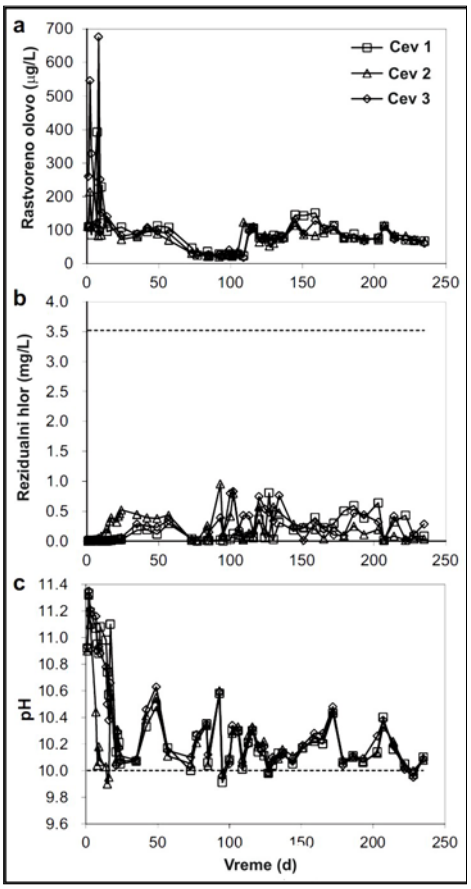
Tokom trećeg krstarenja Međunarodne okeanografske komisije (*Intergovernmental Oceanographic Commission*), u periodu od maja do juna 1996. godine, po prvi put je utvrđen izotopski sastav olova u površinskoj vodi i atmosferi područja ekvatorijalnog i južnog Atlantika. *Alleman, et al. (2001)* su dobijene rezultate evidentirali kao antropogeno i prirodno poreklo olova kroz transekt krstarenja od *33°S* do *10°N*.

Izotopski gradijenti su probno bili povezani advektivnim eolskim, kao i inputima od površinskih voda od niza lokalnih i udaljenih izvora u severnoj hemisferi. Relativno niski odnosi $^{206}Pb/^{207}Pb$, od 1,156 ± 0,003, susreću se unutar južne ekvatorijalne struje između *17°S* i *5°S*. Ovi odnosi su povezani više radiogenim odnosima na većim geografskim širinama južne hemisfere od *33°S* do *23°S*, unutar brazilske struje i subtropskog kruga, gde odnos iznosi 1,163 ± 0,003, kao i severne hemisfere od *0°* do *10°N*, sa izotopskim odnosom od 1,165 ± 0,005. Poslednji navedeni odnos se može uporediti sa odnosima u površinskoj vodi severnog ekvatorijalnog područja Atlantika koji iznose 1,169 ± 0,006, pod kombinovanim uticajem kontaminanata koje donose zapadni vetrovi (1,19 – 1,20) i istočni vetrovi (1,155 – 1,165). Uočene veće koncentracije olova u poređenju sa merljivim prirodnim olovom u površinskoj vodi ekvatorijalnog okeana, mogu se pripisati eolskim inputima prašine iz Sahare. Odnose olova u površinskim vodama na većim geografskim širinama u južnom Atlantiku karakterišu aerosoli antropogenog olova, takođe detektovani u ledu Antarktika i mogu biti potkrepljeni kao i hipotetički recikling aerosola olova emisijom morskog spreja u udaljenim prostorima južne hemisfere. Izotopski sastav atmosferskog olova ($^{206}Pb/^{207}Pb$) u depozitima (1,171 ± 0,006), atmosferskim talozima (1,171 ± 0,006) i aerosolima (1,168 ± 0,011) generalno je bio više radiogen nego površinske vode (1,162 ± 0,005). I pored siromašnog prikaza uzorkovanja atmosferskog olova u kratkom intervalu, ova razlika bi mogla reflektovati noviju evoluciju emisija atmosferskog olova, koje još nije izvršilo uticaj na površinske vode okeana.

Oslobađanje olova iz naslaga sa cevi pod uslovima različitog sastava vode, vremena zadržavanja i režima protoka istraživali su *Xie and Giammar (2011)*. Naslage sa cevi koje su sadržale PbO_2 i hidroceruzit ($Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$) su razvijene na olovnim cevima pod uticajem vode sa slobodnim hlorom tokom osam meseci. Hemija vode i sastav naslaga sa cevi su dva ključna faktora koja utiču na oslobađanje olova sa cevnih naslaga. Voda retko dostiže ravnotežu sa cevnim naslagama tokom jednog dana. Za vreme prvih 10 dana perioda tretmana, koncentracija rastvorenog olova u vodi posle mirovanja u cevima od 24 časa je inicijano porasla na više od 500 mg/L (slika 40/VIa). Posle tog inicijalnog perioda koncentracije olova su značajno smanjene i tokom preostalih 230 dana, iznosile su oko 50 mg/L. Koncentracije rezidualnog hlora posle kontakta od jednog dana su još uvek bile u opsegu od 0,1 mg/L kao Cl_2, što ukazuje na potrošnju slobodnog hlora usled reakcije sa olovnim materijalom cevi (slika 40/VIb). Tokom prvih deset dana koncentracije rezidualnog hlora su bile blizu nule. Posle 10 dana, sadržaj rezidualnog hlora je porastao sa 0 na 0,5 mg/L kao Cl_2. pH je porastao od inicijalne vrednosti od 10,0 na oko 11,0, što se može objasniti hemijom oksidacije Pb(II) i nastajanjem hidroceruzita, da bi posle dve nedelje pH ponovo opao u opseg od 9,9 do 10,6 (slika 40/VIc). Kontaktno vreme čvrsto-voda i brzine rastvaranja proizvoda rastvaranja su glavni faktori koji utiču na koncentracije olova pod testiranim uslovima. Među pet sastava vode koji su proučavani, rastvor sa ortofosfatom je imao najmanju brzinu oslobađanja rastvorenog olova i najveću brzinu oslobađanja čestica olova. Slobodni hlor je, takođe, smanjivao brzinu otpuštanja rastvorenog olova pri stacionarnim uslovima. Protok vode je povećavao brzine oslobađanja kako rastvorenog, tako i čestičnog olova, putem ubrzavanja masenog transfera olova izvan

poroznih cevnih naslaga i fizičkom destabilizacijom naslaga na cevima. Rastvoreno olovo predstavlja najveći deo otpuštenog olova i pri stacionarnim i pri laminarnim uslovima protoka.

Erel, et al. (1990) su pokazali, određivanjem izotopskog sastava i koncentracija olova u vodama potoka, podzemnim vodama, zemljištu i stenovitom tlu u subalpskom rečnom slivu, u kombinaciji sa podacima za Ca, Na, K, Mg, Fe i Mn, kao i mineraloškim podacima, da je ~ 90% industrijskog olova iz snega zarobljeno u gornjih 2 cm tla. Ovaj sloj se sastoji od humusa, Fe-hidroksida i Mn-oksida, gde se industrijsko olovo meša izotopski sa Pb koje je ranije akumulirano prethodnim inputima od industrije i prirodnog olova iz stena. Odnos olova $^{206}Pb/^{207}Pb$ u gornja 2 cm zemljišnog akumulacionog rezervoara je različit od onog za industrijsko olovo koje se dodaje iz snega svake godine, zato što je to mešavina prirodnog Pb, izvedenog iz stena procesom razlaganja (oko 20%) koja ima odnos $^{206}Pb/^{207}Pb$ različit od industrijskog olova, zato što je odnos $^{206}Pb/^{207}Pb$ industrijskog olova akumuliranog iz atmosferskih inputa tokom XIX veka (oko 80%) značajno promenjen tokom tog vremena. Za vreme prolećnog topljenja, kada se potoci pune vodom površinskim bujicama, olovo u površinskom akumulacionom rezervoaru se oslobađa nazad u bujicu i zatim u potoke. U to vreme proporcija industrijskog olova u vodama planinskih potoka je kao i ona u površinskom akumulacionom rezervoaru zemljišta i iznosi oko 80%. Koncentracije i izotopski sastav olova u profilima tla, kao i relacija između Pb i koncentracije organske materije u zemljištu, nagoveštava malu ili nikakvu akumulaciju olova u rezervoaru ispod dubine od 2 cm. Ovi podaci, kombinovani merenim odnosima Ca i Pb, kao i odnosima $^{206}Pb/^{207}Pb$ u podzemnoj vodi, ukazuju da većina olova u akviferima na dubinama ispod 30 cm potiče od razlaganja prirodnog kamena koji sadrži olovo. Mada akviferi mogu biti promenjeni topljenjem snega, industrijsko olovo se uklanja iz vode kada se ona filtrira prema dole, kroz akumulacioni rezervoar zemljišta. Međutim, u vreme kada se potoci dopunjavaju uglavnom iz tih akvifera, voda u potocima sadrži najviše olova prirodnog porekla i malu količinu industrijskog olova u koloidnom obliku koje se originalno sadrži u vodi od otapanja snega. Koncentracije olova u vodama



Slika 40/VI *- Evolucija (a) koncentracije olova, (b) koncentracije slobodnog rezidualnog hlora i (c) pH, u tri olovne cevi tokom osam meseci ispitivanja. Inicijalni pH i koncentracije slobodnog hlora početnog rastvora su označene isprekidanim linijama*

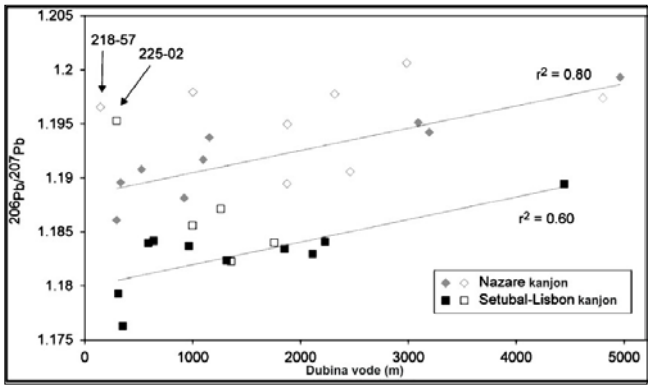
potoka imaju tendenciju da zadrže konstantnu vrednost kroz različita godišnja doba, kada brzine pražnjenja potoka mogu biti promenjene i 20 puta, i kroz poslednju dekadu, kada je input olova opao 6 puta, zato što olovo iz tih voda potiče od stabilnog rezervoara u zemljištu.

Patterson, et al. (1991) su određivali koncentracije Pb, Ba i Ca u zubnoj gleđi, butnoj kosti i rebrima u iskopanim skeletima prekolumbovskih jugozapadnih američkih Indijanaca. Ispitivan je materijal 10 subjekata koji su živeli pre 1.000 god na pacifičkoj obali, na *34°N*, i 13 subjekata koji su živeli pre 700 godina u pustinjskoj dolini pritoke reke Kolorado, na *37°N; 111°W*. Obe grupe su živele u okruženju koje nije bilo kontaminirano tehnološkim olovom. Kod priobalnog plemena srednji odnosi Pb/Ca su bili $1{,}1 \times 10^{-7}$ u zubnoj gleđi, $2{,}3 \times 10^{-7}$ u butnoj kosti i $4{,}7 \times 10^{-7}$ u rebrima, dok su odnosi Ba/Ca bili $1{,}2 \times 10^{-5}$ u zubnoj gleđi, 32×10^{-5} u butnoj kosti i 38×10^{-5} u rebrima. Kod pustinjskog plemena, srednji odnosi Pb/Ca su bili 4×10^{-7} u zubnoj gleđi, 11×10^{-7} u butnoj kosti i 37×10^{-7} u rebrima, dok su odnosi Ba/Ca iznosili $1{,}1 \times 10^{-5}$ u zubnoj gleđi, $7{,}5 \times 10^{-5}$ u butnoj kosti i $6{,}2 \times 10^{-5}$ u rebrima. Rezultati pokazuju da su biološki nivoi Pb i Ba u butnim kostima i rebrima na obe ispitivane lokacije, kao i u zubnoj gleđi sa lokacije u Arizoni, nejasni zbog prekomernog dijagenetičkog dodavanja olova i barijuma iz vlažnog zemljišta. Pokazano je da je jedna trećina olova u gleđi na lokaciji Malibu biološkog porekla, koje doprinosi skeletnoj razmeri Pb/Ca od 4×10^{-8}. Ovo je ekvivalent srednjoj skeletnoj koncentraciji od 13 ngPb/g koštanog pepela i prosek prirodnog opterećenja tela od 40 µgPb/70kg odraslog *Homo sapiensa*, nezagađenog tehnološkim olovom. Dobijena vrednost je oko jednog hiljaditog dela srednjeg telesnog opterećenja od 40 mgPb/kg odraslog Amerikanca danas, koja ukazuje na verovatnu egzistenciju disfunkcije izazvane trovanjem od hroničnih, prekomernih izlaganja većeg dela Amerikanaca industrijskim olovom.

Véron, et al. (1994) su iskoristili stabilne izotope olova za ilustraciju uticaja cirkulacije površinske vode na distribuciju rastvorenog olova u površinskim vodama severnog Atlantika za vreme oligotrofnih uslova. Koristeći stabilne izotopske tragove olova iz Sargasovog mora i direktne troposferske dispozicije u severni Atlantik, u radu je procenjeno da je 10 - 40% olova akumuliranog u površinske vode evropskog basena transportovano iz zapadnog dela severnog Atlantika putem severno-atlantske struje. Južno od *50°N*, izgleda da je olovo primarno distribuirano pomoću subtropskog severno-atlantskog kruženja koje ga je dobro proširilo izvan zapadnih basena, do *30°W*, u severno-afrički basen (oko *30 - 40°N*). Postoje različiti izotopski tragovi olova između subtropskog kruženja prema *Guianai* i basenu zapadne *Guianae*, koji ukazuju da međutropska konvergentna zona igra ulogu efikasne prepreke koja ograničava hemijske razmene između kruženja i ekvatorijalnih struja.

Podmorski kanjoni predstavljaju prirodne kanale za prioritetni transport materijala čestica, uključujući antropogene zagađivače, sa priobalnih zona direktno u prostor dubokog mora. U cilju procene pripadajuće raspodele prirodnog i antropogenog olova, *Richter, et al. (2009)* su analizirali koncentracije Pb i odnose stabilnih izotopa u površinskim sedimentima i materijalu čestica zarobljenih u sedimentima u portugalskoj margini *Nazaré* i kanjonina *Setúbal-Lisbon*. Geohemijski podaci su integrisani sa prethodno dobijenim podacima o hidrodinamici prostora bliskog dnu,

kao i procesima i putevima transporta sedimenata. Dva kanjonska sistema su locirana u neposrednoj geografskoj blizini, ali reprezentuju različite situacije u smislu inputa sedimenata i transportnih procesa sedimenata niz kanjon. Dijagrami koncentracije izotopa i troizotopski grafici ($^{206}Pb/^{207}Pb$ prema $^{208}Pb/^{206}Pb$) nagoveštavaju binarno mešanje između prirodnih i antropogenih jedinjenja. Dokazano izotopsko obeležje zagađivača olova ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1,143 [1,134 – 1,149, 95% C.I.]) je više konzistentno sa industrijskim olovom, pri čemu je progresivni uticaj olovnih aditiva benzina od najmanje važnosti. Na taj način, proračuni binarnog mešanja ukazuju da prosečno 20 - 45% prema 35 - 55% ukupnog Pb potiče iz antropogenih izvora u ispitivanim kanjonskim sistemima *Nazaré* i *Setúbal–Lisbon*, respektivno. Pojačani antropogeni uticaj u potonjem području je konzistentan i blizak veoma nastanjenim i industrijalizovanim oblastima, kao i inputom sedimenata iz reka *Tagus* i *Sado*, potencijalnim glavnim prenosnicima čestica zagađujućih materija. U oba kanjonska sistema, antropogene komponente, uopšteno, opadaju sa porastom dubine vode. Da bi se pojasnile razlike u prirodnom i antropogenom Pb uzduž osa kanjona i između dva kanjonska sistema, odnos $^{206}Pb/^{207}Pb$ u površinskim sedimentima je prikazan u odnosu na dubinu vode (slika 41/VI). Izotopski otisak materijala čestica, zarobljen u sedimentima, generalno je ujednačen sa podacima površinskih sedimenata pri sličnoj dubini vode, ali pokazuje veliku promenljivost u gornjem delu kanjona *Nazaré* i glavne razlike od površinskih sedimenata u donjem delu kanjona. U donjem kanjonu izotopski odnos olova u materijalu čestica zarobljenih u sedimentima više prikazuje okeanske flukseve iz okolne vodene kolone, pri čemu su otisci površinskih sedimenata dominantni epizodnim događajima transporta mase u donjem kanjonu. Tako, gravitacioni protoci izgleda da inkorporiraju starije preindustrijske materijale maskirajući izotopske tragove zagađivača olova. Velika promenljivost u gornjem kanjonu pokazuje kontinualnu resuspenziju sedimenta strujama u blizini dna. Jače prosečne struje dna su povezane sa većim odnosima $^{206}Pb/^{207}Pb$ u materijalu čestica zarobljenom u sedimentu i otuda smanjen uticaj zagađivača olova. Navedeno može reflektovati prvenstveno resuspenziju prirodnog olova na dnu kanjona i/ili dodatnu remobilizaciju starijeg, manje zagađenog sedimenta u obližnje područje kao što su zidovi kanjona.



Slika 41/VI *- Odnosi $^{206}Pb/^{207}Pb$ u površinskom sedimentu su prikazani u odnosu na dubinu vode. Puni i otvoreni simboli odgovaraju dnu kanjona i pripadajućem grebenu. Linije regresije su određene za sedimente dna kanjona u oba proučavana područja*

Capodaglio, et al. (1990) su u uzorcima sveže morske vode i zakišeljenim uzocima voda severnog Pacifika određivali stepen kompleksiranja olova. Primenjene su titracije

korišćenjem tehnike DPASV za određivanje elektroaktivnog olova. Rezultati ovih analiza uzoraka površinske vode naznačuju koncentracije ukupnog rastvorenog gvožđa, između 17 i 49 pmol/L. Neorganska ili DPASV frakcija čini 30 - 50%. Titracije olovom su doprinele podacima konzistentnim sa jednom klasom organskih liganada, prisutnih pri niskim koncentracijama, od 0,2 do 0,5 nmol/L, sa srednjom vrednošću za uslovnu konstantu stabilnosti uz uvažavanje neorganskog olova, od log K'_{cond} = 9,7. Prisustvo tog liganda, zajedno sa različitim neorganskim ligandima u morskoj vodi, doprinosi porastu koncentracije slobodnog jona olova od ~ 0,4 pmol/L.

Soli, et al. (2008) su koristili UV spektrofotometriju za direktno posmatranje raščlanjavanja jona olova Pb(II) između $PbCO_3^0$ i oblika olova u prirodnoj morskoj vodi (*Sa* = 35,4) koji su dominantni pri niskom pH (Pb^{2+} i kompleksi sa Cl^- i SO_4^{2-}). Konstante stvaranja olovo-karbonata su određene u obliku $\beta_1 = M_{PbCO3} (M_{Pb} M_{CO3})^{-1}$, gde M_{PbCO3} predstavlja koncentraciju $PbCO_3^0$ u mol/kg, M_{Pb} predstavlja zbir koncentracija slobodnog olova, Pb^{2+} i njegovih kompleksa sa hloridima i sulfatima, a M_{CO3} predstavlja sumu koncentracija slobodnog jona uparenog karbonatom u morskoj vodi. Kroz temperaturni interval između 15 i 35°C, entalpija reakcije koja odgovara β_1 je izračunavana kao $\Delta H = -1,4 \pm 0,6$ kJ/mol. U kontekstu nesigurnosti merenja β_1 na svakoj temperaturi, konstanta nastajanja $PbCO_3^0$ preko temperaturnog opsega od 20°C je efektivna konstanta ($\beta_1 = (1,27 \pm 0,02) \times 10^4$ $(mol/kg)^{-1}$). Za koncentracije ukupnog rastvorenog neorganskog ugljenika reda veličine od 2 mmol/L, $PbCO_3^0$ je dominantan neorganski oblik Pb(II) kada je pH veći od 7,6.

Geografske različitosti izotopskog sastava olova u površinskim vodama centralnog Pacifika nude nove dokaze o globalnom antropogenom narušavanju ciklusa elemenata. Srazmera $^{206}Pb/^{207}Pb$ opada sa 1,196 u severnoj hemisferi (*19°N; 158°W*) na 1,176 u južnoj hemisferi (*15°S; 150°W*), kako su predstavili *Flegal, et al. (1984)*. Ovo smanjenje je paralelno geografskim promenama u površinskim koncentracijama rastvorenog olova sa smanjenjem od 13 ng/kg na severnoj uzorkovanoj lokaciji na 4 ng/kg na južnoj ispitnoj stanici. Oba odnosa, $^{206}Pb/^{207}Pb$ i $^{206}Pb/^{208}Pb$ u ovim vodama se nalaze između izotopskih odnosa u Australiji na lokaciji *Broken Hill* i Severnoj Americi u dolini reke Misisipi, što pokazuje koji su pretežni izvori olova u antropogenim emisijama u basenu Tihog okeana.

Eklampsija[254] upućuje na komu kod trudnih žena koje nisu imale prethodnu istoriju takve aktivnosti. *Troesken (2006)* je prikazao mešavinu istorijskih i epidemioloških dokaza povezanih sa pretpostavkom da je hronično izlaganje olovu predispozicioni faktor za eklampsiju. Istorijski dokazi, bazirani na istraživanju koje su izveli britanski lekari oko 1900. godine, pokazuju da je geografska promena u eklampsiji širom Engleske i Welsa u korelaciji sa nivoima olova u lokalnim vodovodima. Formalna epidemiološka analiza zasnovana na seriji podataka okruga u ispitivanim državama, izvršena 1883. godine, podržava dokaze prikazane od strane istoričara. Posebno, statistički podaci pokazuju da stepen smrtnosti od eklampsije, u državama čija voda

[254] **Eklampsija** je jedna od najtežih bolesti kod trudnih žena. Obično se za vreme porođaja javi iznenadno gubljenje svesti, grčevi i trzaji po celom telu, prestanak disanja.

sadrži visoke koncentracije olova, premašuje stepen smrtnosti u zemljama sa niskim koncentracijama olova u pijaćoj vodi faktorom 2,34.

Postoji rasprostranjena upotreba izotopa olova koja je u naukama o istraživanju planete Zemlje tokom više od 40 godina fokusirana na poreklo i starost stena i minerala, sa primenama manjeg značaja u istraživanjima okoline, gde je naglasak usmeren tipično na izvor olova u medijima životnog okruženja kao što su vazduh, voda i tlo. Za razliku od toga, veliki broj istraživanja zdravlja, sa stanovišta životne sredine, fokusirano na ljude i primate uopšte je limitirano uprkos prikazanoj koristi od prilaza u pionirskim studijama iz ranih 70-ih godina prošlog veka. *Gulson (2008)* je izradio pregled statusa izotopa olova u istraživanjima na ljudima, posebno tokom protekle dve dekade, periodu u kojem su preduzete mnoge aktivnosti. Izrađen je pregled istraživačkih metoda, primera potkrepljenih ilustrovanjem korišćenja izotopa olova u širokom spektru aktivnosti uključujući izvore i puteve olova u različitim životnim okruženjima, od naseljenih mesta do zajednica u blizini rudnika, različitih primena povezanih sa trudnoćom, prilozima o olovu u kostima i krvi uključujući starije ljude, poluživot olova u krvi, kostima i drugim medijima. Takođe, prikazan je kratak pregled kritičnog istraživanja na nehumanim primatima.

Bakar

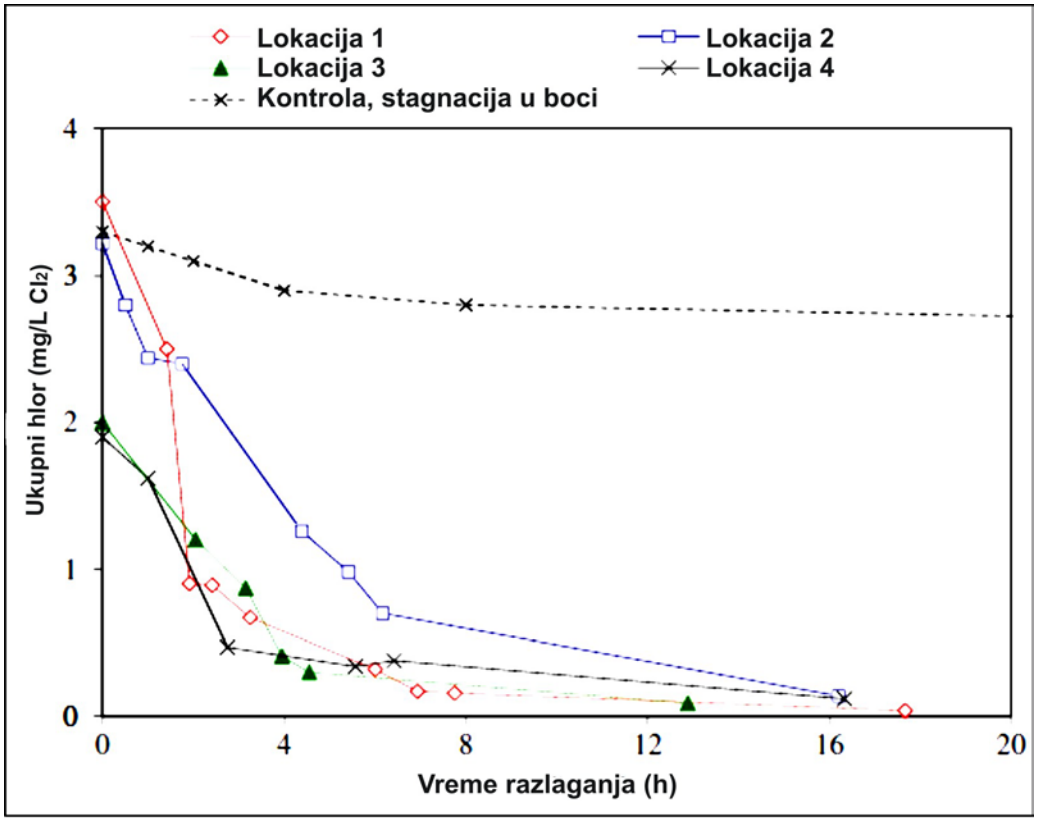
Inaba, et al. (1997) su vršili mesečni monitoring koncentracije bakra i gvožđa u površinskoj vodi eutrofnog jezera *Kasumigaura*, drugom po veličini jezeru u Japanu, na tri lokacije, od aprila 1989. do marta 1994. godine. Metali su analizirani metodom AAS sa grafitnom kivetom uz prethodnu filtraciju uzoraka vode kroz membranski filter finoće od 0,45 μm. Koncentracije bakra u vodi su bile u opsegu od 10^{-9} do 5×10^{-8} mol/L i, pokazivale su jasne sezonske promene, pri čemu su bile veće leti, a manje zimi. Vrednosti hemijske potrošnje kiseonika pokazivale su slično ponašanje, a, takođe, procenjena je interakcija bakra u jezeru sa organskim materijama. Koncentracija bakra u jezeru ponekad postaje veća nego vrednost EC_{50}[255] za *Microcystis*[256], međutim, metal formira stabilan kompleks sa organskom materijom, pri čemu se redukuju toksični efekti. Koncentracije gvožđa, s druge strane, pokazuju široke varijacije, sa neobaveznim sezonskim promenama. Koncentracije gvožđa značajno opadaju tokom proticanja vode kroz jezero, za razliku od koncentracija bakra koje su ujednačene u celom jezeru.

Alberti, et al. (2007) su ispitivali raspodelu bakra(II) u jedinjenjima različite stabilnosti u nekim uzorcima voda ušća i Jadranskog mora. Istraživanja su vršena metodom zasnovanom na sorpciji metalnog jona, na jako adsorbujućoj smoli Chelax 100, čije su adsorpcione karakteristike prethodno utvrđene. Iz sorpcionih osobina je bilo moguće predvideti vrlo visoke vrednosti detekcije pod pažljivo razmotrenim uslovima, na primer bočni reakcioni koeficijent (*side reaction coefficient*[257]) veći od 10^{10} pri pH 7,5. Otporna jedinjenja bakra(II) u ravnoteži sa smolom Chelax 100 su detektovana pri koncentracijama od 2 do 20 nmol/L i reakcionim koeficijentom od ~$10^{10.6}$ pri pH 7,45 u morskoj vodi, striktno zaviseći od kiselosti. Ova jedinjenja reprezentuju 50 - 70% ukupnog metalnog jona i ona su najjači kompleksi bakra(II) pronađeni u morskoj vodi. Slabi kompleksi su, takođe, detektovani u svim uzorcima, sa reakcionim koeficijentom manjim od ~ 10^{9} pri istoj pH vrednosti. Primenjena metoda, nazvana titracija smolom, opisana je u prethodnim istraživanjima, a u ovoj studiji je modifikovana u pravcu njene upotrebe na okeanografskom brodu za krstarenje po Jadranskom moru.

[255] **EC_{50}** - Polovina efektivne doze.

[256] ***Microcystis*** je rod slatkovodnih cijanobakterija koji uključuje štetno cvetanje algi *Microcystis aeruginosa*.

[257] **Bočni reakcioni koeficijent** definiše frakcije nekompleksiranog metala koji je prisutan kao jednostavni hidratisani jon.



Slika 42/VI *- Razlaganje hloramina za četiri uzorkivačka mesta*

Ukus i miris koji se primećuju u novim zgradama se mogu pripisati brzom gubitku reziduala hloramina, visokom nivou mikroorganizama u sistemu pijaće vode i značajnoj starosti vode koja se koristi u unapređenim uređajima za konzervaciju vode. Laboratorijski eksperimenti koje su izveli *Nguyen, et al. (2012)* potvrđuju da hloramini mogu da se brzo raspadaju u prisustvu nove bakarne cevi, obezbeđujući moguće objašnjenje za brz gubitak dezinficijensa u novim zgradama. Da bi se merila brzina raspadanja hloramina, vodi je omogućeno da bude ustajala u cevovodu. Alikvoti vode su uzorkovani periodično, pri čemu su mereni sadržaji reziduala hloramina. Na svakom uzorkivačkom mestu, 78 - 91% dezinficijensa je nestalo tokom 6 časova, a kompletna razgradnja je uočena u periodu između 12 i 18 časova (slika 42/VI). Povišena temperatura i smanjen pH takođe povećavaju brzinu raspada hloramina u bakarnim cevima. Reakcija se može prikazati dodatkom fosfatnog inhibitora ili aluminijuma, koji prvenstveno grade barijere između zida cevi i hloramina u vodi. Dodatno istraživanje je potrebno za bolje razumevanje načina za održavanje visokog kvaliteta vode u zgradama.

Heggie (1983) je merio koncentracije bakra u više od 200 uzoraka sakupljenih iz fjorda na Aljasci, kontinentalnom grebenu i terenima pod nagibom u severozapadnom zalivu Aljaske. Koncentracije su bile najmanje (2,1 nmol/kg) na dubinama od 400 do

1.000 m u vodama kontinentalnih kosina GoA. Sadržaj bakra je sistematski rastao opadanjem saliniteta, prema obali, do koncentracija većih od 30 nmol/kg u površinskim vodama fjorda za vreme letnjih meseci, zahvaljujući velikom dotoku slatke vode. Koncentracije bakra su rasle povećanjem dubine u jednoj unutrašnjoj lokaciji fjorda gde su duboke vode basena imale smanjenu cirkulaciju, a ovi podaci zajedno sa površinskim (< 5 cm) koncentracijama bakra u vodama pora (prosek = 122 nmol/kg) su za jedan red veličine veći od koncentracija bakra pri dnu, što je indikativno za fluks bakra kroz međupovršinu sedimenta i morske vode. Ovaj fluks je procenjen na 32 ± 12 nmol/cm^2 godišnje, što predstavlja manje od 20% godišnjeg inputa u površinsku vodu fjorda (228 – 411 nmol/cm^2) dodatog za vreme letnjih meseci. Bilans mase u vodama bliskim dnu ukazuje na energičan recikling bakra sa vremenom zadržavanja od 21 ± 11 dana. Većina remobilisanog bakra u površinskim sedimentima je vraćena u vode bliske dnu, a mala količina (~ 3%) je uklonjena kasnijom dijagenetskom reakcijom u zakopanim sedimentima. Međutim, procena akumuliranog bakra u anoksičnim sedimentima fjorda je uporediva sa bakrom dodatim u površinske vode fjorda ukazujući da su reakcije uklanjanja inputa celishodnije od interne ciklične kontrole geohemije bakra u ispitivanom ušću.

Promene bakra prilikom širenja korozije su istraživali *Ha, et al. (2011)* iz elektrohemijske perspektive, koristeći veštačku metodu korodiranja. Rast korozije je proučavan sistematski u opsegu voda koje sadrže jone HCO_3^-, SO_4^{2-} i Cl^- u različitim koncentracijama. Širenje korozije je posredovano prirodom proizvoda korozije nastalih kako spolja, tako i unutar rupica na nastalim korozivnim otvorima. Određene koncentracije supstanci u vodi, kao one bogate sulfatima, izabrane su da unaprede brzu koroziju koja bi mogla biti održiva kroz duže vreme pri fiksnom primenjenom potencijalu, ali postepeno prigušene u svim, posebno u rastvorima najnižih koncentracija. Na suprot tome, vode koje sadrže hloride, bez sulfatnih jona, izazivaju sporiji razvoj korozivnih otvora i moguću repasivizaciju. Ova zapažanja su bila objašnjena kroz razumevanje identiteta, količine i poroznosti korozionih proizvoda nastalih unutar i iznad otvora. Ovi činioci upravljaju svojom odbojnom prirodom kako je određeno korišćenjem elektrohemijske impedantne spektroskopije. Razvijen je završni model elementa (*a finite element model*) koji je uključivao kinetiku oksidacije bakra, transport migracijom i difuzijom, nastajanje čvrstih korozionih proizvoda Cu(I) i Cu(II) i poroznost upravljanu ravnotežnom termodinamikom i saturacionim indeksom, kao i strujom korozije i dubinom penetracije. Nalazi modeliranja su u dobroj saglasnosti sa veštačkim eksperimentima korozije. Korozioni proizvodi malahita, brohantita[258], kuprita[259], nantokita[260] i atakamita su uočeni eksperimentalno i

[258] **Brohantit** je sulfatni mineral, jedan od mnogobrojnih sulfata Cu(II). Njegova hemijska formula je $CuSO_4{\cdot}3Cu(OH)_2$. Nastao u aridnim klimatskim uslovima ili u brzo oksidujućim depozitima bakar sulfida. Dobio je ime po francuskom geologu i mineralogu pod imenom *A. J. M. Brochant de Villiers* (1772–1840). Ovaj mineral zelene ili crne boje kristališe u monokliničnom sistemu.

[259] **Kuprit** je oksidni mineral sastavljen od Cu(I)-oksida. Njegovi tamni kristali sa crvenim unutrašnjim refleksijama su u izometrijskom sistemu heksaedarne klase.

[260] Mineral **nantokit** je redak anhidrovani Cu(I)-hlorid, poznat jedino u ardnim okruženjima kao bezbojni tetraedarski kristal.

predviđeni modelom. Repasivizacija je uočena kada je otpor sloja korozionog proizvoda postao dovoljno visok da smanji donji potencijal korozije i gustinu struje korozije kao što je vrednost od 10^{-5} A/cm^2 u tankom i gustom sloju.

Izvorni rad koji je objavio *Rook (1974)* godine, inicirao je značajana istraživanja u pogledu nastajanja THMs i drugih nuzproizvoda dezinfekcije vode na bazi hlora. Od tog vremena, identifikovan je široki spektar jedinjenja kao prekursora stvaranja THM. Objavljeno je više rezultata koji demonstriraju da prisustvo bakra u rastvoru pojačava formiranje THM. Poznato je da bakar katalizuje brojne reakcije koje su slične uobičajenim reakcija haloforma. *Blatchley, et al. (2003)* su izradili studiju u cilju iniciranja istraživanja specifične uloge koju igra bakar u procesu formiranja hloroforma za vreme hlorinacije u vodovodnim sistemima. Vodeni rastvori koji su sadržali brojne poznate prekursore THM su hlorisani u prisustvu i odsustvu bakra i podvrgunti vremenskom monitoringu koncentracija hloroforma. Eksperimentalni rezultati sa huminskim materijama su pokazali prividni katalitički efekat od strane bakra pri stvaranju hloroforma. Da bi se detaljno odredila uloga bakra, izvedene su serije eksperimenata koje su uključivale vodene rastvore čistih jedinjenja strukturalnih jedinica huminskih supstanci. Od svih čistih jedinjenja koja su proučavana kao prekursori THM, jedino je limunska kiselina pokazala povećano stvaranje hloroforma u prisustvu bakra. Detaljna matrica eksperimenata izvedenih sa limunskom kiselinom kao prekursorom, pokazuje da bakar u koncentracijama koje odgovaraju prirodnim, može imati potpun efekat na nastajanje hloroforma. Na bazi prethodno objavljenih rezulatata, u vezi sa mehanizma nastajanja hloroforma iz limunske kiseline i rezultata ove studije, pretpostavljeno je da bakar promoviše nastajanje hloroforma hlorisanjem limunske kiseline katalitičkim putem oksidacione dekarboksilacije i sledstvenog hlorisanja ß-ketoglutarne kiseline.

Raspodelu rastvorenih labilnih i čestičnih Fe i Cu, zajedno sa rastvorenim kiseonikom, nutrijentima i *Chl a* u ukupnim česticama materije su, sredinom januara 2003. godine, istraživali *Rivaro, et al. (2011)* u otvorenim površinskim vodama uokvirenim ledom, u zalivu Tera Nova. Merenja su izvedena unutar aktivnosti okvira italijanskog programa Klimatske dugotrajne interakcije bilansa masa na Antarktiku (*Climatic Long-term Interactions of the Mass balance in Antarctica*). Labilne rastvorene frakcije su bile operativno definisane korišćenjem helatne smole Chelex-100, koja zadržava slobodne i labavo spregnute tragove metalnih čestica. Rastvoreno labilno Fe određeno je ispod granice detekcije, od 0,15 nmol/L, sve do 3,71 nmol/L, dok je rastvoreni labilni Cu određen ispod granice detekcije, od 0,10 nmol/L, sve do 0,90 nmol/L. Najniže koncentracije oba metala su zapažene na 20 m dubine, što je najmanja dubina na kojoj su metali određivani. Koncentracija čestica Fe je bila oko 5 puta veća od koncentracije rastvorenog gvožđa u okviru od 0,56 do 24,83 nmol/L sa prosečnom vrednošću od 6,45 nmol/L. Koncentracija čestica bakra je bila u granicama od 0,01 do 0,71 nmol/L sa prosekom od 0,17 nmol/L. Dobijene vrednosti su u saglasnosti sa prethodnim podacima sakupljenim u istoj oblasti. Procenjena je uloga Fe i Cu kao biolimitirajućih metala. Odnos N : rastvoreno labilno Fe iznosi od 18.900 do 130.666 i utiče na kompletno uklanjanje nitrata, na osnovu potrebnih odnosa N : Fe koji su

izračunavani uvažavajući srazmere N : P i C : P procenjene kod dijatoma[261]. Takođe, pronađena je posebna saglasnost sa odnosom Si : N koji je određen u iznosu od 2,29. Pored toga, u studiji je pažljivo razmotren mogući uticaj rastvorenog labilnog bakra na proces usvajanja gvožđa.

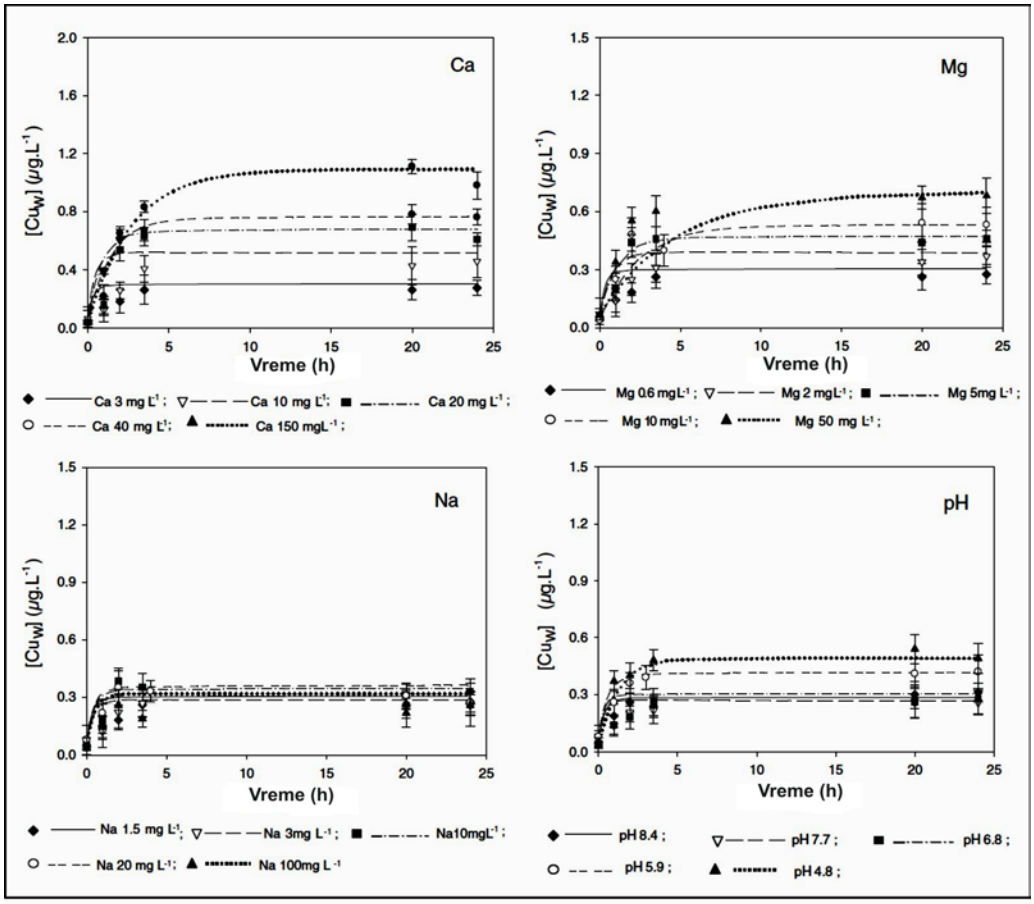
Ostaci tretmana vode (*water treatment residuals* - WTRs) nastaju pri tretmanu pijaće vode sredstvima za koagulaciju. Reciklaža ovih ostataka u poljoprivredi je sprečena činjenicom da WTRs sadrže potencijalno toksične zagađivače, kao što su bakar i aluminijum, koji snažno vezuju fosfor. *Lombi, et al. (2010)* su istraživali opisanu pojavu biološkim eksperimentima korišćenjem biljke *Lactuca sativa* (salata), hemijskim ekstrakcijama i tehnikom izotopskog razblaživanja. Dve vrste WTRs su primenjene na jedno kiselo i jedno neutralno zemljište. Zaostajanje u rastu biljaka na ispitivanim zemljištima je bilo zbog deficita fosfora izazvanog od strane WTR, pre nego usled toksičnosti zbog prisustva Al ili Cu. Nađeno je da oslobađanje potencijalno toksičnog aluminijuma iz WTRs biva oslabljeno usled njihove alkalne prirode i pH pufernog kapaciteta. Međutim, acidifikacija WTRs je pokazala da se oslobađa više rastvorenog Al nego što ga zemljište prirodno sadrži. Raspoloživost bakra je bila relativno niska pri svim tretmanima. Međutim, labilnost Cu poreklom iz WTR raste kada se WTR primenjuje na zemljištu.

Zaliv *Elefsis* koji se nalazi blizu Atine u Grčkoj, je visoko produktivno područje u smislu biote. Jedna od najizobilnijih algi koja egzistira u zalivu je *Ulva rigida*[262]. Kontrolisani laboratorijski simulacioni eksperimenti, kao i istraživanja na terenu, ukazuju na to da je bakar kompleksiran u velikoj količini organskim supstancama koje se oslobađaju iz *U. rigida* i drugim prirodno prisutnim organskim ligandima. Značajan deo tih organskih liganada pokazuje površinski aktivne osobine, odnosno akumulaciju različitih faznih razgraničenja, kao što su morska voda/atmosfera, morska voda/živi organizmi, morska voda/SPM i morska voda/sedimenti. Vrednosti kompleksirajućih kapaciteta uzoraka sakupljenih iz različitih mikrookruženja unutar zaliva *Elefsis*, su *Scoullos, et al. (2004)* odredili elektrohemijskom metodom DPASV i dobili da se iste razlikuju između 0,04 i 0,43 $\mu molCu^{2+}/L$. U isto vreme, kompleksirajući kapaciteti uzoraka dobijenih iz laboratorijskih rezervoara u koje je stavljena *U. rigida*, sa ciljem da bude razgrađena pod kontrolisanim uslovima, pokazuju mnogo veće vrednosti kapaciteta kompleksiranja, i to do 13 $\mu molCu^{2+}/L$, posebno za vreme finalne faze eksperimenta. Za određivanje koncentracije sumpornih čestica ($S^0 + S^{2-}$) prisutnih u neaerisanim rezervoarima koji su sadržali *U. rigida,* primenjena je metoda linearne sweep voltametrije (*linear sweep voltammetry* - LSWV). Ukupna koncentracija sumpornih čestica u rezervoaru broj 2 bila je 300 nmol/L, dok je u tanku broj 3 iznosila 500

[261] **Dijatome** su jednoćelijske alge od kojih su neke kolonijalne, zelene ili braonkaste boje, iako sve sadrže hlorofil. Vrlo su važan činilac morskih i slatkovodnih lanaca ishrane, a pored toga, učestvuju u formiranju naftnih rezervoara. Naslage dijatomejskih zemalja su nastale nagomilavanjem ćelijskih zidova dijatoma.

[262] **Ulva rigida** je morska zelena alga. Nalazi se obično u područjima gde su veliki sadržaji nutrijenata, mala snaga talasa i gde postoji mali broj herbivora. Tolerantna je na stresne uslove. Njeno prisustvo ukazuje na input slatke vode ili zagađenje.

nmol/L. Kao rezultat prisustva sumpornih čestica, deo kompleksirajućeg kapaciteta supstanci oslobođenih za vreme dekompozicije biomase algi u ova dva rezervoara mogu biti pripisani nastajanju bakar(II)-sulfida. Nadalje, površinska aktivnost je određena metodom voltametrije naizmeničnom strujom (*A.C. out of phase voltammetry* - A.C.V). Veće vrednosti površinski aktivnih supstanci (*surface active substances* - SAS) određene su u rezervoarima koji su sadržali *U. rigida*, i to do 0,70 mg/L, izraženo preko nejonskog surfaktanta Triton X-100, u poređenju sa uzorcima koji potiču iz prirodnih mikrookruženja, kod kojih su izmerene vrednosti u opsegu od 0,10 do 0,17 mg/L (Triton X-100). Ovi rezultati pokazuju da *U. rigida*, mada definitivno nije jedini ili neophodni glavni učesnik organskog miljea liganada u proučavanoj oblasti, učestvuje značajno u proizvodnji liganada visokim kapacitetom kompleksiranja metala i/ili visokom površinskom aktivnošću.



Slika 43/VI *- Kinetika desorpcije eksperimentalnih i izračunatih koncentracija ([Cu$_w$]) tokom perioda desorpcije od 24 sata*

Ferreira, et al. (2009) su istraživali uticaj vodene katjonske smeše (Ca, Mg, Na i pH) na bioakumulaciju i brzine eliminacije bakra vodenom mahovinom *Fontinalis antipyretica,* pod laboratorijskim uslovima. Tokom eksperimenta, mahovine su

izložene bakru pri relevantnim prirodnim uslovima okoline i obično netoksičnoj koncentraciji od 5 μgCu/L u prirodnim vodama, gde su katjonske smeše i koncentracije bile promenljive. Eksperimentalno dobijene i izračunate koncentracije Cu tokom perioda 24-časovne desorpcije su prikazane na slici 43/VI. Da bi se opisala bioakumulacija od strane vodene mahovine, razvijen je dvodelni model kinetike prvog reda, koji je kalibrisan pod širokim opsegom vodenog katjonskog sastava. Brzine bioakumulacije bakra u mahovinama bile su značajno smanjene, kako su koncentracije kompetitivnih katjona rasle u rastvoru. Otuda, u tvrdoj vodi katjoni Ca i Mg igraju zaštitnu ulogu pošto se nadmeću sa Cu^{2+} jonima za adsorpciona i prenosna mesta na međusloju organizam-voda. Na osnovu odnosa između koncentracije svakog glavnog katjona i kinetike razmene na mahovini, izvedene su konstante vezivanja svakog katjona koji se nadmeće prema biološkoj površini. Korišćenjem postojećeg kinetičkog modela zavisnog od katjona, postalo je izvodljivo inkorporirati katjonski sastav vodenog rastvora u ponovnu interpretaciju nivoa kontaminacije briofita (mahovina) i redefiniciju kriterijuma kvaliteta vode, kako je ilustrovano kroz dva selektovana primera programa biomonitoringa. U okviru buduće revizije vodiča za kvalitet vode, tako fleksibilan alat biomonitoringa koji povezuje zaštitne uticaje kompetitivnih katjona, može dobro unaprediti sposobnost regulatora da izvedu specifični vodič za bakar u smislu zaštite vodenih organizama.

Suspendovane čestice materije iz površinskih voda reka *Susquehanna*[263], *Christina*[264] i *Brandywine*[265] su *Shi, et al. (1998)* sakupljali tangencijalnom protočnom filtracijom u cilju proučavanja deljenja bakra na čestice. Adsorpcija bakra se povećavala povećanjem sadržaja SPM i opadala pri niskim pH vrednostima ili porastom sadržaja rastvorenih organskih materija. Uticaj čestica organske materije na raspodelu bakra između suspendovanih čestica i faza rastvora je proučavan korišćenjem modifikovanog aluminijum oksida. Povećanje sadržaja čestica organske materije je pojačavalo adsorpciju bakra. Adsorpcija bakra po masi čestica organskog ugljenika je bila slična za različite izvore SPM. Razvijen je model zasnovan na adsorpciji bakra na česticama i kompleksiranju rastvorenom organskom materijom, da bi se procenio koeficijent particionacije[266] bakra kao funkcija lako merljivih parametara kvaliteta vode, kao što su: pH, alkalitet, DOC i SPM. Model particionacije je kalibrisan na graničnim pH vrednostima koristeći suspendovane materije sakupljene iz tri navedene reke. Model je verifikovan koristeći podatke particionacije kao funkcije rastvorene organske materije. Ispitivani model adekvatno opisuje sistem koji sadrži prirodne SPM sakupljene iz površinskih voda.

---

[263] Reka ***Susquehanna*** protiče kroz severoistočni deo SAD-a tokom od 747 km. To je najduža reka američke istočne obale koja se uliva u Atlantski okean, sa vodenim slivom površine od 71.225 km^2.

[264] Reka ***Christina*** je pritoka reke *Delaver* u SAD-u, dugačka oko 56 km. Površina sliva ove reke je 1.463 km^2.

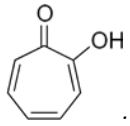
[265] Reka ***Brandywine*** je pritoka reke Kristina, USA, dugačka oko 32 km. Površina sliva ove reke je 777 km^2.

[266] **Particionacija** - raspodela rastvorka, S, između dva nemešljiva rastvarača (na primer vodena i organska faza) je ravnotežni uslov koji je opisan jednačinom $S_{aq} \Leftrightarrow S_{org}$. Ova raspodela rastvorka između dve faze je osnova procesa razdvajanja ekstrakcijom i hromatografijom.

Organsko kompleksiranje je važan mehanizam pomoću kojeg se menja biogeohemija prelaznih metala u prirodnim vodama. *Spokes, et al. (1996)* su izvršili kompleksirajuće ligand titracije kišnice sakupljene za vreme zime i proleća u polunaseljenoj lokaciji u Velikoj Britaniji, koristeći katodnu striping voltametriju sa tropolonom[267] kao dodatim ligandom. Rezultati pokazuju da su organski ligandi, sposobni da vezuju bakar, prisutni u svim ispitivanim uzorcima kišnice. Kao posledica upotrebljene metode, identifikovani su samo kompleksi bakra i prirodnih liganada sa uslovnim konstantama stabilnosti (log K_{CuL}') identifikovanim između 11 i 14. U okviru te oblasti stabilnosti, koncentracije liganada variraju od 10,2 do 34,5 nmol/L, vrlo slično ukupnim nivoima bakra koji su određeni u granicama od 10,2 do 33,2 nmol/L. Istovremeno dok su koncentracije ukupnog bakra reda veličine od 10^{-8} mol/L, slobodni Cu^{2+} joni postoje u nivoima od samo 10^{-11} – 10^{-12} mol/L, pokazujući da je bakar široko kompleksiran u merenim uzorcima kišnice. O postojanju tako niskih koncentracija slobodnih jona mora se voditi računa pri proceni katalitičke uloge tragova metala kiše i aerosola u atmosferskim reakcijama i određivanju uticaja atmosferskih inputa na biogeohemiju površinske vode. Uslovne konstante stabilnosti rastu veličinom detekcionog opsega koji se koristi od logK_{CuL}' = 11,4 pri središnjem opsegu detekcije pri logα_{CuAL} = 2,68 do logK_{CuL}' = 12,57 pri logα_{CuAL} = 4,47. Kao specifična metoda za ograničen opseg uslovnih stabilnosti, zavisnih od snage i količine korišćenog kompetitivnog liganda, ova koncentraciona zavisnost ukazuje na prisustvo šireg spektra prirodnih liganada od onog identifikovanog u ovoj studiji. Izvori organskog kompleksanta u kišnici nisu jasni. U studiji je zaključeno, na bazi merenja stabilnih izotopa u sakupljenim uzorcima na istoj lokaciji *(Cornell, et al. 1995)* da su organski ligandi verovatno poreklom iz zemljišta.

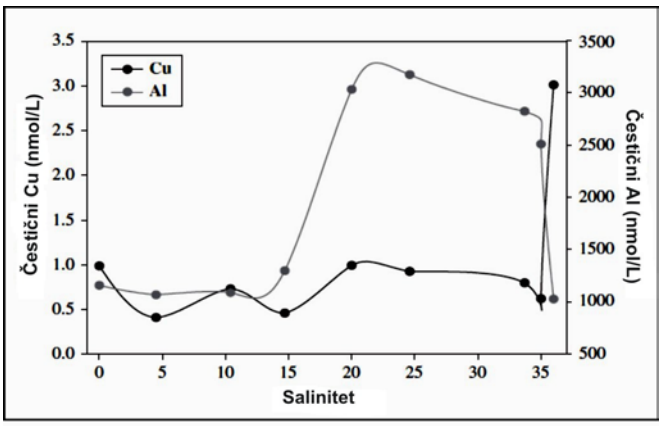
Heggie (1982) su merili koncentracije bakra u površinskim vodama (dubina < 75 m) centralnog dela Beringovog mora. Na dubinama većim od 1.000 m u regionu kanjona *Zhemchung* izmerene su koncentracije bakra od 2 do 4 nmol/kg. Veće koncentracije ovog elementa, i to od 2 do 25 nmol/kg, izmerene su u plitkim (dubina < 100 m) vodama kontinentalnog grebena, unutar hidrografskog fronta na dubini izobata[268] od 100 m. Dubine sa sadržanim bakrom u masi vode kontinentalnog grebena su dominantne sa koncentracijama bakra koje rastu prema sedimentima. Ovi trendovi se mogu održavati fluksom Cu iz površinskih sedimenata. Frontalni sistem iznad izobata od 100 m igra ulogu upravljanja fluksa Cu, čiji značajni deo očigledno potiče iz sedimenata, između priobalnog grebena i centralnog basena Beringovog mora. Bentički fluks bakra u grebenu je bio ograničen na manje od 3 nmol/cm^{2}god.

---

[267] **Tropolon** je derivat tropona sa hidroksilnom grupom u položaju 2. Formula tropolona je 

.

[268] **Izobata** (grč. *isos* - jednak i grč. *bathos* - dubina) je zamišljena linija koja na planu ili karti povezuje tačke istih dubina (mora, reka ili jezera).



Slika 44/VI *- Čestični bakar i aluminijum (nmol/L) u funkciji*

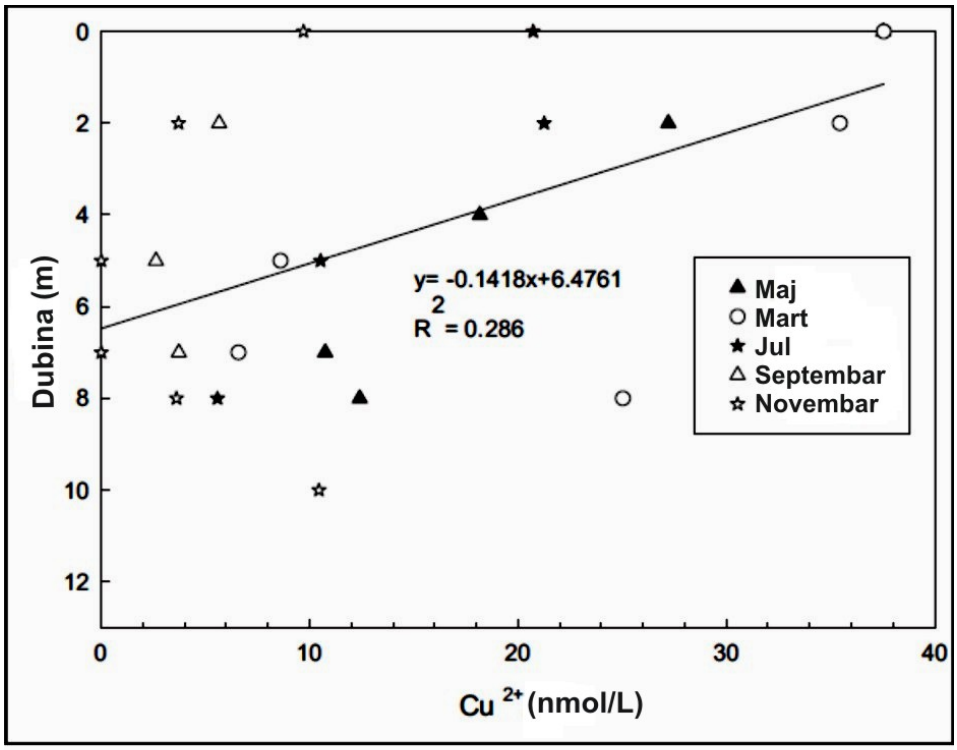
Trend specijacije rastvorenog bakra (*speciation trend of dissolved copper* - DCu) su po prvi put proučavali *Santos-Echeandia, et al. (2008a)* u rijama[269] Galicije, kroz zonu ušća reke Vigo za vreme vlažne sezone u odnosu na nivoe bakra u suspendovanim česticama materije (*copper levels in suspended particulate matter* - PCu) i sedimentima. U rečnim i okeanskim jedinjenjima koncentracije DCu se mogu definisati kao prastare sa < 4 nmol/L u reci *Oitaven*. DCu nije nepromenljiv tokom mešanja u ušću i njegov porast koncentracije (5 - 8 nmol/L) ne može biti povezan samo promenama PCu (0,5 - 1,0 nmol/L) već su važan izvor DCu i sedimenti rije. PCu je pokazivao suprotan trend DCu tako da se može uočiti međusobna razmena između obe faze. Specijacija DCu je najviše upravljana putem dva tipa liganada ($\log K'_{L1}$ = 12,9 - 13,9 i $\log K'_{L2}$ = 10,8 - 12,1). U svim uzorcima koncentracija prvog liganda (C_{L1} = 15 - 34 nmol/L) je bila veća nego sadržaj bakra, čija specijacija je, takođe, dominantna sa ovim jakim organskim ligandom. Prenos kontaminacije bakra iz srednje rije u zaliv *San Simon* je ograničen tokom vlažne sezone, iz razloga sličnih saliniteta, kao i činjenice da je DCu u zalivu od 6 nmol/L bio mnogo manjeg sadržaja nego u tesnacu *Rande*, gde je iznosio 15 nmol/L. Salinitet je varirao od 20 do 34 u ulazu *San Simon,* gde su izmerene veće vrednosti SPM. U ovom području rije, postoje inputi iz reke *Alvedosa* i resuspenzija finih čestica pojačana sadržajem aluminijuma iz SPM (slika 44/VI).

Studiju o rastvorenim organskim ligandima sposobnim da kompleksiraju jone bakra (L_T), površinski aktivnim supstancama i rastvorenim organskim ugljenikom u severnom Jadranskom moru, pod uticajem reke Po, su izveli *Plavšić, et al. (2009)* u periodu od 2006. do 2008. godine. Takođe, praćena je i kiselost površinski aktivne materije. Rezultati su upoređeni sa raspodelom temperatura i saliniteta. U tom smislu je moglo biti određeno učešće različitih vrsta liganada sposobnih da kompleksiraju jone Cu, kao i uticaj starosti i transformacije organske materije. Vrednosti L_T u ispitivanom periodu su bile u intervalu od 40 - 300 nmol/L. Opseg vrednosti DOC u površinskim i uzorcima bližim dnu je bio 0,84 - 1,87 mg/L i 0,80 - 1,30 mg/L, respektivno. Ukupne koncentracije SAS u sloju blizu dna su bile 0,045 – 0,098 mg/L u ekvivalentima Triton-X-100, dok su one u površinskom sloju bile 0,050 – 0,143 mg/L u ekvivalentima Triton-

[269] **Rija** je dugački uzani zaliv morske obale. Ranije bio dolina koja je potopljena porastom nivoa mora.

X-100. Većina organskih liganada odgovornih za vezivanje bakra u površinskim vodama potiče iz nove produkcije fitoplanktona potpomognute nutrijentima poreklom iz reke. Starija, transformisana organska materija, posedujući visoku relativnu kiselost, daje glavni doprinos paleti organskih liganada pri vezivanju bakra u uzorcima blizu dna. U radu je procenjeno da je ~ 9% DOC u površinskim uzorcima i ~ 12% DOC u uzorcima bliskim dnu prisutno kao ligandi koji su u mogućnosti da kompleksiraju jone bakra.

Lu and Allen (2001) su sakupili suspendovane čestice i rečnu vodu iz reke *Susquehanna*, potoka *White Clay*[270] i reke *Delaware*[271] u cilju eksperimentalnog proučavanja particionacije bakra. Istraživani su efekti mnogih faktora koji mogu uticati



Slika 45/VI *- Koncentracije Cu^{2+} u odnosu na dubinu za sve ispitivane uzorke*

na koeficijent particionacije (K_d) uključujući pH, TSS, ukupnu koncentraciju bakra ($[Cu]_T$), DOM, POM, tvrdoću, kao i jonsku silu, upotrebom neprotočnih adsorpcionih eksperimenata. Rezultati su nagovestili da vezujuće aktivne grupe organske materije, kako u vodenoj, tako i u čvrstoj fazi, imaju najvažniju ulogu u procesu particionacije

[270] Potok ***White Clay*** je 29,8 km dugačka pritoka reke Kristina u južnoj Pansilvaniji u SAD-u. Površina sliva ovog potoka je 277 km^2.

[271] Reka ***Delaware*** *je* glavna reka na atlantskoj obali SAD-a, koju je prvi put mapirala holandska ekspedicija 1609. godine. Površina sliva ove reke je 36.568 km^2, a dužina toka iznosi 484 km.

bakra. Ostali glavni faktori koji upravljaju particionacijom su pH i TSS. Nađeno je da K_d raste porastom pH u opsegu pH od 3 do 8. Porast TSS je izazvao opadanje vrednosti K_d, što može biti objašnjeno opadanjem količine raspoloživih vezujućih finkcionalnih grupa izazvanog interakcijom između čestica, pre nego ponovnom raspodelom organske materije između čvrste faze i rastvora promenama kod TSS. K_d lagano opada kada raste ukupna koncentracija Cu. Međutim, K_d se može smatrati nezavisnim od koncentracije Cu pri visokim vrednostima TSS. Efekti kompeticije kalcijuma i jonske sile na particionaciju su mali.
Zatvoreni, izolovani mali sistemi, kao predstavnici jedinstvenog svojstva životne sredine su vredne prirodne laboratorije za proučavanje različitih biogeohemijskih procesa. Slano jezero Zmajevo oko kod Rogoznice u Hrvatskoj, na istočnoj obali Jadranskog mora (površina 10.276 m^2, dubina 15 m) je sistem koji je značajno zasićen sulfidima. Dubina miksolimniona se menja sezonalno i u velikoj meri je pod uticajem meteoroloških uslova, odnosno temperature i kišnih padavina. Vertikalno mešanje se obično uočava tokom zime kada hladna voda sa površine, bogata kiseonikom, ponire. Tokom 2009. godine, *Plavšić, et al. (2011)* su vršili monitoring sezonske raspodele i varijacija komplesirajućeg kapaciteta bakra u odnosu na prividne konstante stabilnosti (K_{app}), koncentraciju Cu^{2+} jona, površinsku aktivnost, DOC i redukovana jedinjenja sumpora (*reduced sulfur species* - RSS). Rezultati pokazuju da L_T raste sa porastom dubine do 8 m, kada koncentracije jona bakra opadaju prilikom porasta dubine zbog visoke vrednosti RSS u dubljim slojevima (slika 45/VI). Vrednosti log $K_{app,}$ takođe, opadaju sa porastom dubine kao posledica kompeticije organskih liganada i sulfidnih jona za vezivanje sa Cu. Ispod 8 m dubine prisustvo visokih količina RSS (~1 mmol/L) je pod uticajem elektrohemijskog merenja bakarnih jona i određivanja L_T, koji imaju udela u vezivanju jona bakra.

Kontinentalne dotoke bakra putem reka i otpadne vode u riju Vigo su procenili *Santos-Echeandia, et al. (2008b)*. Glavni input poreklom od kiše nije kontaminiran, a najviše degradirane ispusne vode su opažene na južnoj obali srednjeg dela rije. Kontinentalni inputi bakra i liganada u riji su dominantni od strane postrojenja za preradu otpadnih voda i iznose 136 molCu/d i 124 mol liganda/d. Inputi iz reka su 15 molCu/d i 21 mol liganda/d. Rastvorena frakcija je glavni put ispuštanja za reke (66%) sa dominirajućim česticama u otpadnoj vodi (63%). Rastvoreni bakar je organski kompleksiran kako u rekama (99,8%), tako i u otpadnim vodama (99,9%). Ova mala razlika može se objasniti činjenicom da je stabilnost kompleksa u otpadnoj vodi veća od one u rekama. Pored toga, koncentracije liganada su veće u otpadnoj vodi nego u rekama. Tako su prirodni kontinentalni inputi bakra i liganada u riju uvećani antropogenim inputima i to: 5 - 15 puta u odnosu na bakar i 3 - 5 puta u odnosu na ligande. Pregled vrednosti rastvorenih i čestičnih oblika bakra u otpadnim vodama je prikazan u tabeli 5/VI.

***Tabela 5/VI** - Opsezi promenljivih rastvorenih i čestičnih oblika bakra za otpadne vode rije Vigo, Galicije i Sveta*

	Bakar					
	Rastvoreni (nmol/L)	***Čestični (nmol/L)***	***Specijacija***			
			L_1 (nmol/L)	***log K_1***	***L_2 (nmol/L)***	***log K_2***
Otpadna voda Ria Vigo	60 – 310	10 – 700	75 – 230	14,2 – 16,2	380 – 5.400	12,4 – 14,0
Otpadna voda Galicija	40 – 350	70 – 550				
Otpadna voda u Svetu	22 – 1.260	4 – 1.100	30 – 1.300	12,7 – 13,8	430 – 2.500	9,2 – 10,4

Teasdale, et al. (2003) su istraživali faktore koji određuju koncentraciju i specijaciju bakra u vodama i sedimentima u luci Makuori (*Macquarie*) u Tasmaniji. Ova luka je ušće najviše kontaminirano bakrom u Australiji usled savremenih i nekadašnjih inputa voda bogatih metalima i sedimentima iz obližnjeg rudnika bakra *Mount Lyell*. Koncentracije rastvorenog bakra u vodenoj masi luke su bile veoma promenljive od 4 do 560 µg/L i pokazivale su gradijent u pravcu sever-jug, opadajući prilikom povećanja rastojanja od reke King, koja je donosila inpute iz rudnika. Najznačajniji proces koji utiče na koncentracije rastvorenog bakra je neutralizacija kisele rečne vode morskom vodom i rezultujuća koprecipitacija flokulama Fe-oksihidroksida. Približno 60% inputa rečnog rastvorenog bakra je ovim procesom uklonjeno iz rastvora. Koncentracije čestica bakra u površinskim bentičkim sedimentima su bile visoke u većini regiona luke i iznosile od 0,5 do 1 mgCu/g. U severnom delu, sedimenti su dominirali finim materijalom, poreklom iz rudnika, i pokazivali uniformne koncentracije čestica bakra u dubini. Koncentracije sulfida isparljivih u kiseloj sredini su bile najveće (11 - 142 µmol/g) u južnom delu luke i jasno detektabilne u severnom regionu luke sa < 0,46 µmol/g. Sličan gradijent sever-jug je uočen za koncentracije organskog ugljenika u sedimentu. Vrlo visoke koncentracije bakra u vodama pora, do 520 µg/L i gvožđa, oko 200 mg/L, pronađene su na lokacijama u severnom delu luke. Veruje se da su visoke koncentracije bakra u vodama pora rezultat oksidacije Fe(II) iz vode pora, nastajanja amorfnog Fe-oksihidroksida i pojave rastvaranja čestica bakra zavisnog od pH vrednosti. Izračunavanja otkrivaju pozitivan fluks rastvorenog bakra iz sedimenata na lokacijama u severnoj luci. Međutim, u južnom delu luke, koncentracije jako isparljivih sulfida sedimenata znače da se oni vezuju za rastvoreni bakar, rezultujući niskim koncentracijama bakra u vodama pora od < 1 – 10 µg/L i značajnim fluksom bakra iz okružujuće vode u sediment. Kapaciteti kompleksiranja Cu (tabela 6/VI) su se smanjili sa visokih 69 µg/L u površinskim vodama niskog saliniteta na niskih 1 µg/L u vodama visokog saliniteta bliskim dnu. U četiri od pet analiziranih uzoraka, koncentracije rastvorenog Cu su premašile kapacitete kompleksiranja, kada je detektovan i labilni bakar (tabela 6/VI). Studija ilustruje uloge redoks hemije gvožđa, povezane pH

gradijentima i sulfidima isparljivim u kiseloj sredini u vezi kontrole mobilnosti bakra u zagađenim životnim sredinama ušća i zaliva.

Tabela 6/VI *- Kapaciteti kompleksiranja bakra u izabranim uzorcima vodenog stuba*

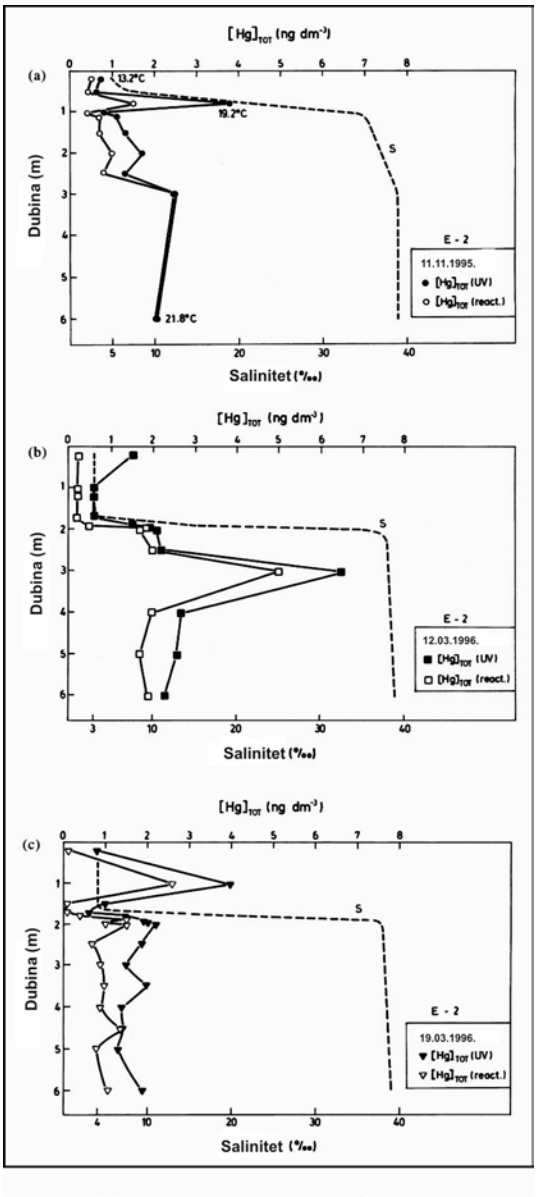
Lokacija	***Salinitet***	***Labilni Cu (µg/L)***	***Rastvoreni Cu (µg/L)***	***Kapacitet kompleksiranja bakra (µg/L)***
1 Površina	6,3	30	99	69
9 Površina	4,3	< 0,1	12	31
9 Dno	23,8	2,7	4	1
10 Površina	9,3	14	42	28
10 Dno	25,8	3,1	5	2

Yan, et al. (2013) su određivali vezivanje Cu(II) fulvo kiselinom iz reke Suwannee (*Suwannee River fulvic acid* - SRFA) korišćenjem metode diferencijalne apsorbancije uz prirodno prisutne koncentracije bakra i SRFA. Diferencijalni spektri pH i metala su razvijeni putem nimeričkog razbijanja na sastojke da bi se odredile zajedničke osobine uočene preko promena apsorbancije izazvane deprotonacijom SRFA i njenom interakcijom sa Cu(II) jonima. Određeno je šest Gausovih (*Gaussian*) opsega talasnih dužina koje su bile prisutne u oba (pH i Cu) diferencijalna spektra. Njihovi maksimumi su bili locirani, po redosledu rasta talasnih dužina, na 208 nm, 242 nm, 276 nm, 314 nm, 378 nm i 551 nm. Opsezi talasnih dužina sa navedenim maksimumima su obeleženi kao A0, A1, A2, A3, A4 i A5, respektivno. Osobine ovih opsega talasnih dužina su upoređeni sa onima koji postoje u spektrima model jedinjenja, kao što je sulfosalicilna kiselina (*sulfosalicylic acid* - SSA), zanonska kiselina (*tannic acid* - TA) i polistirensulfonska kiselina-ko-malenska kiselina (*polystyrenesulfonic acid-co-maleic acid* - PSMA). Dok nijedno od svojstava u diferencijalnim spektrima model jedinjenja nije bilo identično onima prisutnim u SRFA, Gausovi opsezi talasnih dužina A1, A3 i verovatno A2 su bili najviše povezani kombinacijom odziva salicilnih i polihidroksifenolnih grupa. Nasuprot tome, opsezi talasnih dužina A4 i A5 su detektovani samo u diferencijalnim spektrima SRFA. Preostalo je rasvetljavanje njihove prirode i osobina. Diferencijalne apsorbancije, merene pri indikativnim talasnim dužinama od 250 nm i 400 nm, upoređene su sa ukupnom količinom bakra vezanim za SRFA, na bazi *Visual MINTEQ* kalkulacija u cilju određivanja korelacija između količine Cu(II) vezanog za SRFA i promena njihove apsorbancije. Ispitivanja su pokazala da su diferencijalne apsorbancije SRFA u širokom opsegu pH vrednosti i koncentracija Cu u veoma jakoj korelaciji sa koncentracijom bakra vezanog za SRFA. Prilaz prikazan u ovoj studiji se može koristiti za sakupljanje *in situ* informacija o prirodi funkcionalnih grupa u huminskim supstancama koje učestvuju u interakcijama sa metalnim jonima. Takve informacije mogu biti korisne za dalje elaboriranje i razvoj detaljnih teoretskih modela koji opisuju kompleksiranje metala u vodenim životnim okruženjima.

Živa

Udeo metilžive u odnosu na ukupnu živu u uzorcima rečne i jezerske vode iz doline Otava (*Ottawa*) u Kanadi, određivali su *Schintu, et al. (1989).* Rezultati pokazuju da u Otavi postoji relativno stalna ravnoteža između organske i neorganske žive, održavana u području tokom poslednje dekade. Opisana je jednostavna metoda za određivanje kako organske, tako i neorganske žive u prirodnim vodama. Posle ekstrakcije ditizon-hloroformom, neorganska živa je ponovo ekstrahovana u vodenom rastvoru natrijum-nitritom, dok je metilživa izdvojena u vodeni medijum Na-tiosulfatom. Živa je određivana dvofaznom tehnikom amalgamacije[272] zlata povezane sa AAS hladne pare. Prekoncentracijom žive iz 21 uzorka, metodom je obezbeđena granica detekcije od 0,1 ng/L.

Bilinski, et al. (2000) su uzimali uzorke iz ušća u vertikalnom profilu sa jedne izabrane strane reke Krke u Hrvatskoj, u periodu od 1995. do 1998. godine. Koncentracije reaktivne i ukupne žive (u UV ozračenom uzorku) merene su u nefiltriranim i zakišeljenim uzorcima upotrebom atomske apsorpcije, pri čemu rezultati pokazuju neuobičajene vrednosti. Maksimalna koncentracija žive je određena na različitim lokacijama u regionu unutar intervala 2 - 12,5 ng/L, ali ne uvek između dodirnog sloja slatke i slane vode (*freshwater/seawater interface* - FSI) kao što je zaključeno u ranijim



Slika 46/VI *- Vertikalni profili ukupne i reaktivne žive izabranih uzoraka (a) 11.11.1995.; (b) 12.03.1996.; (c) 19.03.1996.*

[272] **Amalgamacija** je fizički proces u kojem zlato sa živom stvara amalgam, a posle se živa uklanja destilacijom.

istraživanjima estuara. Odnos reaktivne i ukupne žive, kao dve ispitivane vrste, takođe je bio promenljiv, u zavisnosti od saliniteta, sezonalnih i vremenskih promena, ne samo u slatkoj vodi i FSI, već, u nekim slučajevima, i u vodi pri dnu. Maksimalni prividni kapacitet kompleksiranja žive je određen vrednošću od 2,7 ngHg/L. Informacije o aktivnosti površinski aktivnih supstanci u istom vertikalnom profilu su dobijene korišćenjem elektrode sa visećom živinom kapi (*hanging mercury drop electrode* - HMDE)**,** naizmeničnom strujom bez voltametrijske faze na dva fiksna potencijala (− 0,2 i − 0,6 V). Primećene su kontinualne promene hidrofilnih i hidrofobnih supstanci. Nije pronađena korelacija sa maksimalnom vrednošću žive. U uzorcima koji pokazuju maksimum koncentracija ukupne žive pronađene su hidrofobne hetero dispergovane supstance (> 0,7 μm), pružajući dokaz da je živa delimično vezana za čestice organskog ugljenika, pri čemu poprima hidrofobne osobine. Submikronski koloidi i agregati (10 nm – 1 μm) su direktno dokazani pomoću elektronske mikroskopije. Karakteristično procenjeno vreme procesa koagulacije i sedimentacije na ušću reke Krke (oko 8 dana) može biti pod uticajem snažnog severnog vetra Bure. Uklanjanje žive iz vodenog stuba je zabeleženo tokom zime kada je izuzetno niska (niža od 1 ng/L) koncentracija žive pronađena u vodenom stubu posle Bure. Tokom vetra Jugo izlivanje slankaste vode se smanjuje. Struja tokom kretanja od sedimenta do FSI akumulira živu (12,5 ng/L) u FSI, pretežno u neorganskom obliku. Eksperimentalni podaci za tri izabrana slučaja su prikazani grafički na slici 46/VI (a) - (c), sa ciljem da ilustruju kompleksnost ispitivanog dinamičkog sistema. Salinitet (S‰) je prikazan isprekidanom linijom.

Fostier, et al. (2000) su izračunali flukseve očekivane ukupne žive u kišnici, vodi koja sa lišća pada na tlo (*throughfall*) i vodotoku malog sliva, koji se nalazi u severoistočnom delu brazilskog Amazona (*Serra do Navio*, *Amapá State*), čiji je gornji deo prekriven prirodnom prašumom, a donji deo izmenjen zbog seče šuma i aktivnosti vezanih za rudnik mangana. Sliv je u oblasti koja je udaljena 200 km od najbližeg rudnika zlata (*Garimpo*). Minimalna i maksimalna koncentracija žive su merene mesečno od oktobra 1996. do septembra 1997. godine i iznosile su 3,5 – 23,4 ng/L u kišnici, 16,5 – 82,7 ng/L u vodi sa lišća (od marta do avgusta 1997. godine) i 1,2 – 6,1; 4,2 – 18,8 ng/L, u vodotoku, odnosno u prirodnoj oblasti i području pod uticajem rudnika, respektivno. U prirodnoj oblasti izmereni inputi su bili 18,2 $\mu g/m^2$ god u kišnici i 72 $\mu g/m^2$ god u vodi sa lišća. Ovo obogaćivanje je izazvano suvim taloženjem. Protok izlivanja vode od 2,9 $\mu g/m^2$ god pokazuje da živa biva reciklirana unutar šume kao i druga hemijska jedinjenja ili se zadržava u zemljištu, što je potvrđeno kumulativnim živinim opterećenjem u 0 - 10 cm površinskog sloja koji iznosi 36.480 $\mu g/m^2$. Kada je uključena površina sliva ugrožena živom, izlazna koncentracija Hg u potoku je bila 9,3 $\mu g/m^2$, što jasno ukazuje na uticaj krčenje šuma u donjem delu basena na oslobađanje žive. Opterećenje žive u ugroženim oblastima iznosi 7.560 $\mu g/m^2$ na povšinskom sloju od 0 - 10 cm.

Prethodnim istraživanjem na specifičnim lokacijama je ustanovljeno da su koncentracije žive pronađene u vodi, sedimentima i bioti brazilskog Amazona povišene iznad globalnog proseka i da su ove koncentracije direktna posledica rasprostranjenosti žive nastale rudarskim operacijama amalgamacije. Na osnovu

procene regionalnih uticaja kontaminacije živom tokom neadekvatno organizovanih aktivnosti rudnika zlata, *Lechler, et al. (2000)* su sistematski prikupljali uzorke vode, sedimenata i ribe u reci *Madeira* tokom 1997. godine na dužini vodotoka od 900 km. Uzorkovanje je vršeno iz reke Amazon uzvodno, do lokacije *Porto Velho*, mesta zatvorenih i postojećih rudnika u kojima se odvija proces amalgamacije žive. Utvrđene su koncentracije žive koje su iznad svetskog proseka u svim uzorcima. Međutim, geohemijski podaci ukazuju da su visoki nivoi žive uglavnom posledica prirodnih izvora i prirodnih biogeohemijskih procesa, kao i da su uticaji antropogenih otpuštanja žive sa lokacija rudnika relativno lokalizovani.

Prva merenja koncentracije rastvorene gasovite žive (*dissolved gaseous mercury* - DGM) određivana u priobalnim vodama i vodama otvorenog mora basena Sredozemnog mora su objavili *Lanzillotta, et al. (2002).* Zabeleženo dnevno praćenje ponašanja sunčevog zračenja, koje je bilo primetno na uzorkivačkoj stanici, pokazalo je da su koncentracije DGM u intervalu od 11,0 do 38,9 pg/L. Za razliku od ovih zapažanja, analiziranjem vode sa pučine su dobijene koncentracije DGM u intervalu od 11,9 do 20,0 pg/L, koje su bile nezavisne od vremena uzorkovanja, tako identifikujući odsustvo viših koncentracija tokom sati maksimalne insolacije. Raspoloživost substrata Hg^{2+} neophodnog za foto–reakcioni proces stvaranja DGM je procenjena merenjem koncentracije reaktivne žive. U vodi otvorenog mora niže koncentracije DGM su karakteristične za substrat kao ograničavajući faktor. Najveće koncentracije DOC izmerene u priobalnim morskim vodama, u odnosu na vode daleko od obale, mogu povećati brzinu reakcije stvaranja DGM preko formiranja neorganskog kompleksa žive i slabijih organskih asocijacija.

Izdvajanje žive iz morske vode se smatra jednim od glavnih prirodnih izvora žive ispuštene u atmosferu. Privremeni razvoj ovog mehanizma je povezan biotičkim i abiotičkim procesima koji proizvode živu u njenom elementarnom obliku i kao DGM. Efikasnost ovih procesa zavisi od intenziteta sunčevog zračenja, ambijentalne temperature odeljka vazduha iznad morske vode i temperature vode. U oblasti Mediterana, jačina ovog mehanizma je posebno važna zbog povoljnih klimatskih uslova i prisustva velikih depozita cinabarita[273] koji obuhvataju celu oblast. Svi ovi sinergički faktori rezultiraju značajnim fluksevima izdvajanja žive iz površinske vode tokom gotovo cele godine. *Ferrara, et al. (2000)* su merili flukseve žive koristeći plivajuću komoru fluksa povezanu sa analizatorom atomske apsorpcije. Fotosintetičko aktivno zračenje (*photosynthetic active radiation*) i UV komponente sunčevog zračenje su mereni korišćenjem istog sistema prilagođenog projektom Evropske zajednice *ELDONet project*[274]. Merenja flukseva izdvajanja žive su izvedena na tri lokacije severnog dela Tirenskog mora, tokom 1998. godine. Dva punkta su bila

[273] **Cinabarit** je sulfidni mineral čiji je sastav živa (II)-sulfid (HgS). HgS se nalazi u dve strukture (dimorfan). Stabilnija forma je cinabarit, čija je struktura srodna strukturi HgO. Manje stabilna forma je crni HgS, čija je struktura slična cink blendi (sfaleritu). Kristalizuje u heksagonalnom kristalnom sistemu.

[274] ***ELDONet*** projekat ili Evropska mreža merenja doze zračenja svetlosti (*European Light Dosimeter Network*) je organizovan sa ciljem određivanja efikasnog sistema monitoringa sunčevog zračenja u Evropi na najvećem mogućem broju lokacija.

locirana na nezagađenim i zagađenim priobalnim područjima, a treći je bio u vodi izvan obale. Fluksevi izdvajanja su pokazivali tipične dnevne trendove, najveće u podne, kada su temperatura i sunčevo zračenje bili na maksimumu, a najniže, bliske nuli, tokom noći. Pored uočenih razlika tokom dana i noći, primećen je i sezonalni trend sa minimalnim vrednostima tokom zimskog perioda (0,7 – 2,0 ng/m^2 h) i maksimalnim vrednostima za vreme leta (10 – 13 ng/m^2 h).

Specijaciju i raspodelu žive u površinskim i dubokim vodama mora Sredozemnog mora su proučavali *Kotnik, et al. (2007)* tokom dva okeanska krstarenja italijanskih istraživača na brodu *Urania*, u leto 2003. i proleće 2004. godine, kao deo projekata *Med Oceaneor* i *MERCYMS*[275]. Istraživanje je obuhvatalo profile duboke vode DGM, reaktivnu živu (*reactive Hg* - RHg), ukupnu živu (*total Hg* - THg), monometil živu (*monomethyl Hg* - MeHg) i dimetil živu (*dimethyl Hg* - DMeHg) u vodi otvorenog okeana. Prosečne koncentracije izmerenih vrsta žive su specifične po prostornim i vremenskim promenama. Celokupne prosečne koncentracije žive (THg) su bile u opsegu između 0,41 i 2,65 pmol/L (1,32 ± 0,48 pmol/L) i uporedive su sa rezultatima prethodnih istraživanja u Sredozemnom moru. Značajan deo žive je bio prisutan kao reaktivna živa (prosečno 0,33 ± 0,32 pmol/L). DGM koja se sastojala uglavnom od elementarne žive, Hg^0, predstavlja značajan procenat ukupne žive (prosečno 20%, 0,23 ± 0,11 pmol/L). Udeo DGM je tipično bio veći pri dnu, posebno u oblastima snažnog tektonskog dejstva, kao što su zapadni deo Sredozemnog mora, tesnac *Sicillian Strait* i Tirenskom moru, ukazujući na njeno geografsko poreklo. Dimetil živa nije pronađena u površinskim vodama na dubini od 40 m. Ispod ove dubine njena prosečna koncentracija je bila 2,67 ± 2,9 fmol/L. Rastvorene frakcije THg i MeHg su izmerene u filtriranim uzorcima i iznosile su 0,68 ± 0,43 pmol/L i 0,29 ± 0,17 pmol/L za THg, odnosno za MeHg. Udeo žive kao MeHg je bio u proseku oko 43%, što je relativno visoko u poređenju sa drugim delovima okeana. Koncentracije objavljene u ovom radu su gotovo najniže pronađene u morskim okruženjima, pri čemu su analitičke metode bile od ključnog značaja. Specijacija žive u morskoj vodi je od presudnog značaja pošto koncentracije samo ukupne žive ne daje pouzdane podatke za razumevanje izvora i kruženja žive u morskim životnim sredinama. Na primer, foto indukovana transformacija je bitna za prisustvo reaktivne i elementarne žive u površinskim slojevima, biološki potpomognute reakcije su važne za nastanak i razgradnju MeHg i DGM u fotičnim zonama vodenog stuba, a podaci za DGM u dubokom moru ukazuju na prirodne izvore žive u geotektonski aktivnim oblastima Sredozemnog mora.

Maurice-Bourgoin, et al. (2000) su prikazali rezultate koncentracije žive u dva abiotička (rečna voda i suspendovane čestice) i dva biotička odeljka (riba i ljudska kosa) iz gornjeg toka reke *Madeira*[276] u bolivijskom basenu Amazona. Zbog lokalnih hidroloških režima i visoke brzine taloženja u ravnici, zbog prisustva sleganja u ravnici ispod planina Andi za vreme suše, najveće koncentracije žive i fluksevi nisu određeni u

[275] ***MERCYMS*** je projekat posvećen proučavanju kruženja žive u Sredozemnom moru (*mercury cyclying in the Mediterranean basin).*

[276] Reka ***Madeira*** je glavni vodeni put u Južnoj Americi i najveća pritoka reke Amazon. Dužina reke je oko 3.250 km, a površina sliva 850.000 km^2.

reci gde se odvijaju aktivnosti rudnika (2,25 – 6,99 ng/L i 1,07 – 8,67 mgHg/d km^2), već na izlazu basena Anda u kome se eksploatiše aluvijalno zlato (7,22 – 8,22 ng/L i 9,47 – 9,52 mg Hg/d km^2). Koncentracija THg, izmerena u površinskim vodama gornjeg basena *Beni*, različita je za vreme suve sezone, od 2,24 do 2,57 ng/L u hladnim vodama reke *Zongo*, do 7,00 ng/L u reci *Madeira* na lokaciji *Porto Velho* i 9,49 – 10,86 ng/L na ušću reke *Zongo* u Amazon. Dobijeni rezultati ispitivanja ribe pokazuju da je 86% prikupljene ribe u reci *Beni* kontaminirano, kao i da visoka koncentracija žive prevazilazi skoro četiri puta bezbednosni limit *(WHO, 1976)*. Koncentracija žive pronađena u ribama svaštojedima i ribama koje se hrane u mulju reke *Beni* je u intervalu od 0,02 do 0,19 μg/g, a u ribama mesožderima od 0,33 do 2,30 μg Hg/g. Živa akumulirana ribama mesožderima uglavnom je prisutna u svom organskom obliku pri čemu metilživa predstavlja 73 – 98% ukupne žive koja je analizirana. U bolivijskom basenu Amazona je ispitano osamdeset osoba. Za razliku od rudara iz rudnika zlata, koji su podložniji tropskim bolestima poput malarije i žute groznice, urođenici koji žive na obalama reke *Beni* sadrže povišen nivo žive (9,81 μg/g u proseku). Primećen je porast kontaminacije kod male dece koja se još uvek hrane dojenjem, pri čemu je potvrđeno da na koncentraciju žive u kosi beba značajno utiče kontaminacija živom na žene tokom trudnoće. Ovi rezultati pokazuju da kontaminacija više utiče na zdravlje ljudi koji redovno jedu ribu, nego na one koji rade u rudniku.

Coquery and Cossa (1995) su odredili specijaciju žive u uzorcima površinske vode Severnog mora. Istraživanjem je bilo obuhvaćeno sedamnaest stanica uključujući priobalnu vodu ušća reka: Temze[277], Humbere[278], Šelde[279], Rajne, Emse[280], Vezere[281] i Elbe[282]. Izmerene koncentracije žive u ovom istraživanju su značajno niže od prethodnih procena za Severno more, ali su slične prethodno utvrđenim koncentracijama u drugim priobalnim područjima. Koncentracije ukupne rastvorene žive su određene u intervalu od 0,9 do 4,8 pmol/L pri čemu je 0,4 do 1,8 pmol/L rastvorene reaktivne žive, što predstavlja u proseku oko 30% ukupne rastvorene žive. Čestice žive su činile između 13 i 82% ukupne žive (rastvorene i čestične) u zavisnosti

[277] Reka **Temza** protiče kroz južnu Englesku. To je najduža reka u Engleskoj i druga po veličini u Velikoj Britaniji. Iako je najviše poznata po tome što protiče kroz centralni London, reka protiče u blizini nekoliko grdova, uključujući Oxford, Vindzor i Ričmond. Dužina reke Temze je 345 km, a površina sliva ove reke je 12.935 km^2.

[278] **Humber** je ušće u Engleskoj koje nastaje od reka *Ouse* i *Trent.*

[279] ***Scheldt*** ili **Šelda** (franc. *Escaut*, holandski *Schelde)* je 430 km duga reka u zapadnoj Evropi. Izvire u francuskoj Pikardiji i teče kroz severozapadnu Belgiju (*Gent, Antwerpen*) i Holandiju, pre nego što se izlije u Severno more. Dužina reke je 430 km, a površina razvođa je 21.860 km^2.

[280] ***The Ems*** (nemački: *Ems*; holandski: *Eems*) je reka u severozapadnom delu Nemačke i severoistočnom delu Holandije. Protiče kroz države Severne Rajne Vestfalije (*North Rhine-Westphalia*) i Donju Saksoniju (*Lower Saxony, a izliva se u more Vaden*). Ukupna dužina reke je 371 km, površine slivnog područja od 17.934 km^2.

[281] ***Weser*** je reka u severozapadnoj Nemačkoj sa površinom sliva od 46.306 km^2. Dužina ove reke koja se uliva u Seveno more je 452 km.

[282] ***Laba*** (češki *Labe*) ili ***Elba*** (nemački *Die Elbe)* je jedna od najvećih srednjeevropskih reka. Izvire u Češkoj. Duga je 1.165 km. Sliv reke je u Nemačkoj (65,5%), Češkoj (33,7%), a veoma malim delom u Austriji (0,6%) i Pojlskoj (0,2%). Uliva se u Severno more kod *Kukshafena*, blizu ulaza u kanal Kill. Površina basena reke Elbe iznosi 148.268 km^2.

od raspodele suspendovanih čestica sa najvišim proporcijama nađenim u blizini obala južnog dela Severnog mora. Sadržaj žive u česticama morske vode je bio promenljiv u granicama između 116 i 484 ng/g sa prosečno 6% čestica MeHg. Uzdužni profil je završen u spoljnom delu ušća reke Elbe gde je koncentracija rastvorene žive dostigla 16,4 pmol/L i 595 pmol/L za čestice žive u oblasti niskog saliniteta, što ukazuje da je ušće reke Elbe kontaminirano živom. Ovi rezultati su slični kontaminaciji koja je izmerena ranije na ušću reke Šelde. Neto ulaz žive iz reke Elbe u Severno more je procenjen na 0,43 kmol/god za rastvorenu živu i 4,24 kmol/god za čestice žive. Koncentracije žive izmerene u ušću reke Elbe su korišćene za procenu ukupnog ulaza žive iz slatkih voda u Severno more, što je uporedivo sa direktnim atmosferskim ulazom u Severno more.

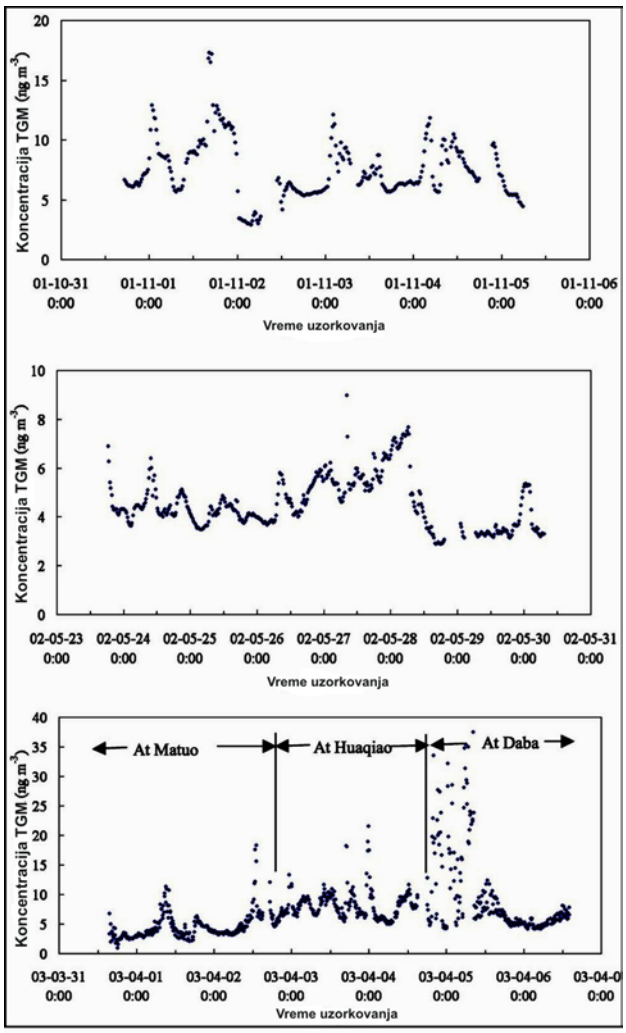
Malikova, et al. (2011) su izradili pregled literaturnih podataka o sadržaju žive u prirodnim vodama. Proučavana su zemljišta iz prirodnih i prirodno–tehnogenih predela južnog dela zapadnog dela Sibira i određivana je rastvorljivost žive u vodi, amonijum-acetatu i ekstratima hlorovodonične kiseline. Koncentracije žive iz prirodnih zemljišta u vodi i acetatnim ekstraktima (0,045 – 0,060 μg/L) u skladu su sa izračunatim približnim prosečnim rastvorljivostima u nezagađenim vodama koje su saopštene u prethodnim istraživanjima. Prosečni sadržaj žive u ekstraktima urbanizovanih zemljišta je veći, pri čemu je rastvorljivost u vodenim ekstraktima veća 5,6 – 6,9 puta, u ekstraktu amonijum acetata 3,8 – 12,4 puta i u ekstraktu hlorovodonične kiseline 1,3 – 1,6 puta. Granične vrednosti rastvorljivosti žive u vodi i ekstraktima amonijum-acetata iz proučavanog zemljišta (0,07 – 0,1 μg/L) otkrivaju tehnogena zagađenja u njihovoj ranoj fazi.

Gårdfeldt, et al. (2003) su izmerili sadržaj rastvorenih gasova žive u priobalnoj morskoj vodi Atlantika i u Sredozemnom moru. Merenja za Atlantik su vršena tokom septembra 1999. godine na stanici za istraživanje atmosfere *Mace Head*, smeštenoj na zapadnoj obali Irske. Merenja za Sredozemno more vršena su tokom krstarenja dugog 6.000 km, od 14. jula do 9. avgusta 2000. godine, u okviru projekta *Med-Oceanor*. Koncentracije ukupne gasovite žive (*total gasseous mercury* - TGM) u vazduhu su neprekidno merene uz vremensku rezoluciju od 5 min, koristeći automatski analizator žive (Tekran 2537A) tokom obe ekspedicije. Upareni uzorci ukupne TGM i DGM sa svih uzorkovanja pokazuju da je površinska voda bila presićena elementarnom živom. Izdvajanje žive je procenjeno korišćenjem modela izmene gasa koji koristi salinitet, brzinu vetra i temperaturu vode kao nezavisne parametre. Predviđeni prosek izdvajanja žive iz priobalne vode Atlantika je bio 2,7 ng /m^2 h nagoveštavajući da je koncentracija ukupne žive u atlantskom vazduhu povišena zbog izdvajanje žive iz mora. Merenja u različitim regionima Sredozemnog mora pokazuje prostorne varijacije u sadržaju DGM. Najviša koncentracija DGM (~ 90 pg/L) je detektovana na lokaciji u Sicilijanskom moreuzu (*Sicillian Strait*), (*37°16N; 11°52E*). Izdvajanje žive u istočnom delu Sredozemnog mora u oblasti na *32 – 36°N; 17 – 28°E* je generalno veće (7,9 ng/m^2 h) nego što je primećeno u Tirenskom moru (4,2 ng/m^2 h) ili u zapadnom delu (2,5 ng/m^2 h) u oblasti *38 – 42°N; 8 – 13°E*, odnosno *38 – 41°N; 7 – 8°E*, respektivno. Procena izdvajanje žive je, takođe, izvedena na priobalnim lokacijama Sredozemnog mora koristeći dinamičku komornu tehniku. Pored toga, bilo

je moguće testiranje novorazvijene metode koja je omogućavala neprekidna *in situ* merenja DGM.

Monperrus, et al. (2007) su izveli *in situ* eksperimente pomoću izotopski označenih vrsta žive (^{199}Hg(II) i Me^{201}Hg) u cilju ispitivanja mehanizama transformacije žive, kao što su metilacija, demetilacija i redukcija, u priobalnim i površinskim vodama Sredozemnog mora. Cilj ovog rada je bio procena relativnog doprinosa fotohemijskih u odnosu na biološke procese mehanizama transformacije žive. Za ovu svrhu, merene potencijalne brzine transformacije pod dnevnim i zamračenim uslovima inkubacije poređene sa biogeohemijskim parametrima, odnosno hidrološkim i biološkim podacima u cilju dobijanja relativnog doprinosa različitih biotičkih i abiotičkih mehanizama eufotične zone, i to u površinskoj vodi pri jakoj svetlosti i vodi pri dnu uz slabu svetlost. Rezultati pokazuju da su priobalne i morske eufotične zone značajni reaktori za sve ispitivane transformacije žive, odnosno metilaciju, demetilaciju i redukciju. Dobijeno je da se metilacija žive odvija u oksičnim površinskim vodama (0,3 – 6,3%/d) i uglavnom je pod uticajem mnogobrojnih pelagičnih mikroorganizama i aktivnosti fito i bakterioplanktona. Ovi podaci dokazuju novi potencijalni izvor monometil žive u morskom vodenom stubu, pogotovu u oligotrofnim dubokim morskim basenima u kojima je biogeohemijski uglavnom upravljana preko heterotrofnih aktivnosti. Za priobalne i morske površinske vode, iako je MeHg uglavnom fotohemijski degradirana (6,4 – 24,5%/d), demetilacioni prinosi posmatrani pod zamračenim uslovima mogu se dovesti u vezu sa mikrobiološkim ili hemijskim putevima (2,8 – 10,9%/d). Fotoredukcione i fotohemijske reakcije su glavni mehanizmi uključeni u stvaranje DGM u površinskim vodama (3,2 – 16,9%/d), ali bakteriološka ili fitoplanktonska redukcija žive Hg(II) ne može se isključiti dublje u eufotičnoj zoni (2,2 – 12,3%/d). Na dnu eufotične zone, fotohemijski procesi su izbegnuti kao posledica slabljenja UV i vidljivog sunčevog zračenja, omogućavajući najveću važnost biotičkim procesima. Rezultati ukazuju na novi potencijalni put kruženja jedinjenje žive u površinskim morskim vodama, a naročito na maksimalnoj dubini biomase koja se nalazi pri dnu eufotične zone, odnosno pri maksimalnoj fluorescenciji hlorofila. U ovakvom okruženju je stoga smanjeno stvaranje rastvorenih gasova žive, kao i mehanizam demetilacije, međutim metilacija žive je pojačana autotrofnim i heterotrofnim procesima. Eksperimentalni rezultati usvajanja jedinjenja žive tokom ovih istraživanja su dodatno dokazali jak afinitet metil žive prema biogenim česticama, odnosno mikroorganizmima, koji odgovaraju prvom tropskom nivou pelagičnog lanca ishrane.

Razmena žive između vazdušne i vodene površine je veoma važan proces za regulaciju biogeohemijskog kruženja žive u vodenom sistemu. Akumulacija *Baihua* je ozbiljno kontaminirana živom usled antropogenih aktivnosti. Kao deo istraživanja bilansa mase rezervoara *Baihua*, *Feng, et al. (2004)* merili su flukseve razmene žive između vazdušne i vodene površine tokom različitih godišnjih doba koristeći metodu kvarcne komore u kombinaciji sa tehnikom rastvaranja atmosferske žive. Izdvajanje žive sa površine vode je dominantan proces tokom svih doba godine, pri čemu je krajnji fluks emisije ukupne gasovite žive u toploj sezoni znatno veći nego pri hladnom vremenu. Fluks žive je značajno povezan intenzitetom sunčevog zračenja u svim uzorcima, ali je samo u vezi sa brzinom vetra tokom hladnog vremena kada je sunčevo zračenje bilo slabo. Sunčeva svetlost izaziva redukciju dvovalentne žive do Hg^0 što je dominantan proces formiranja rastvorenih gasova Hg u površinskoj vodi akumulacije *Baihua* i predstavlja veoma brz proces. Koncentracije TGM u površinskoj vodi merene visokom vremenskom rezolucijom (5 min) za vreme svih perioda uzorkovanja su prikazani na slici 47/VI. Godišnja emisija žive iz rezervoara *Baihua* u vazduh je 752 g, što predstavlja 3% ukupne Hg u ukupnoj zapremini vode rezervoara.



Slika 47/VI *- Koncentracije TGM u vazduhu 20 cm iznad površine vode za vreme eksperimenata merenja fluksa*

U bunarskoj vodi iz pet oblasti koje se nalaze duž obale provincije *Grosseto*, u južnoj Toskani u Italiji, sredinom 90-ih godina XX veka su dokazane koncentracije Hg iznad granice za pijaću vodu (1 µg/L). U ovom delu ispitivanog regiona, živa se javlja kako sa rudnih ležišta, tako i kao klastičan materijal u plitkim aluvijalnim sedimentima. Monitoring studiju geohemijskih karakteristika isporučenih tečnosti u cilju identifikovanja izvora ove neočekivane prisutnosti žive u bunarskim vodama su izveli

Grassi and Netti (2000) u leto 1998. godine. Tokom tog perioda prikupljen je i analiziran 71 uzorak. Salinitet u ispitivanim podzemnim vodama je bio između 0,7 i 34 g/L i uglavnom u opsegu tipova od Ca^{2+}–Mg^{2+}/HCO_3^- do Na^+/Cl^-. Jasno mešanje razblaženih podzemnih voda i morske vode karakteriše sve lokacije, kako je naznačeno podacima za $\delta^{18}O$. Bliski odnosi postoje između Cl^- i Hg u različitim oblastima. Veći sadržaj Cl^- uvek odgovara povišenim koncentracijama žive. Interakcija između smeša sa različitim proporcijama slatkih i morskih voda i mineralnih faza žive, koje su verovatno bile prisutne u okviru proučavanja akvifera, po uzoru na kod Phreeqc[283]. Rezultati pokazuju da porast Cl^-, izaziva formiranje stabilnih kompleksa sa živom kao što su $HgCl_3^-$, $HgCl_2^-$, $HgCl_4^{2-}$ i $HgBrCl^-$, dovodeći do povećanog rastvaranja živinih čvrstih faza. Ovaj efekat, međutim, u velikoj meri zavisi od pH i redoks stanja rastvora. Zaključeno je da je morska voda koja prodire u ispitivane oblasti glavni faktor odgovoran za rastvaranje minerala žive koje se odigrava prirodno u okviru akvifera, a za posledicu ima povećanu koncentraciju žive u bunarskoj vodi.

Barringer, et al. (2006) su ispitivali uzorke vode koji su prikupljeni iz kućnih bunara u naselju bez kanalizacione instalacije u okrugu Gloster (*Gloucester*), u Nju Džerziju u SAD-u, gde su koncentracije žive u bunarskoj vodi bile veće od MCL (2.000 ng/L). Ispitivana naseljena oblast je predstavnik više od 70 sličnih oblasti na jugu Nju Džerzija, gde je oko 600 bunara iz domaćinstava, uzorkovano ranije od strane državnih organa i agencija okruga, sadržalo vodu kontaminiranu živom čije koncentracije prelaze MCL. Najnovija istraživanja pokazuju da je koncentracija žive u vodi iz ovog velikog peščanog i šljunkovitog akvifera manja od 10 ng/L. Dodatno uzorkovanje je izvedeno na ispitivanoj lokaciji u cilju boljeg definisanja izvora žive i potencijalnih transportnih mehanizama u oblastima podzemnih voda kontaminiranih živom. Izmerene koncentracije žive su bile znatno niže, mada i dalje veće od MCL u nekim slučajevima, u fitriranim uzorcima vode nego u nefiltriranim uzorcima vode prikupljenim ranije iz istih bunara. Površinski aktivne materije i povećane koncentracije natrijuma, hlorida, nitrata, amonijaka i fosfata u vodi iz kućnih bunara dokazuju naznačen uticaj septičkih sistema na kvalitet vode, pri čemu detekcija sulfida ukazuje na lokalizovane redukcione uslove. Koncentracije žive u septičkom sisitemu i polju izlivanja otpadnih voda uzorkovanih u nekoliko drugih domaćinstava u regionu bile su niže u odnosu na koncentracije žive u vodi bunara iz domaćinstava. Odnosi koncentracija žive u polju izlivanja otpadnih voda sa koncentrcijama gvožđa, ukazuju na to da redukciono rastvaranje gvožđe hidroksida u zemljištu može osloboditi Hg u filtrirani efluent.

[283] **PHREEQC** je geohemijski program za modelovanje vodenih rastvora niskih temperatura (manjih od 100 ^oC). Model sadrži mnoštvo sposobnosti, a pisan je u programskom jeziku C sa ulazom slobodnog formata. Ovaj model omogućava izračunavanja specijacija i saturacionog indeksa, pH redoks potencijala, hemijskih reakcija i simulacija prenosa advekcijom i disperzijom. Model simulira različite reverzibilne reakcije u sistemu koji uključuje gasne, vodene i čvrste faze, sorpcione procese i jonsku izmenu.Takođe, model podržava nepovratne reakcije koje nastaju dodavanjem reaktanata kao što su minerali ili gasovi u rastvore, kinetički upravljane reakcije, mešanje rastvora i promene temperature.

Cilj istraživanja koje su izvršili *Whalin, et al. (2007)* u biološkoj laboratoriji *Chesapeake Biological Laboratory* (CBL) bio je ispitivanje redoks reakcija i drugih transformacija jedinjenja žive u površinskim vodama i faktora koji određuju brzine ovih reakcija. Tokom redoks istraživanja dva izotopa ($^{199}Hg^{II}$ i $^{202}Hg^{0}$) dodata su u različite tipove filtrirane vode (od slatke do slane vode) da bi se ispitale reakcije oksidacije i redukcije. Dalja proučavanja redoks reakcija i reakcija metilacije i demetlacije žive su izvedena u nefiltriranoj vodi na istraživačkim brodovima tokom krstarenja u maju i julu 2005. godine u zalivu *Chesapeake*[284] i na morskom grebenu. Dok je $CH_3{}^{199}Hg^{II}$ dodata da bi se omogućilo ispitivanje demetilacije, $^{201}Hg^{II}$ je korišćena za ispitivanje redukcija i metilacija, a $^{202}Hg^{0}$ je korišćena za ispitivanje oksidacije. Svakako, rezultati pokazuju da su se oksidacija i redukcija Hg odvijale istovremeno i da su bile fotohemijski posredovane u ispitivanim vodama. Za razliku od ranije definisane nereaktivne prirode Hg^0, istraživanja otkrivaju da je veličina konstante brzine za oksidaciju Hg^0 bila veća nego za redukciju, ukazujući na njen značaj u vodama ušća i priobalju. Pored toga, oba eksperimenta u CBL i na brodovima pokazala su da je redukcija Hg^{II} bila slična po intenzitetu nagoveštavajući njen značaj u ušću i vodama pri obali, sugerišući da su biotički procesi relativno nevažni. Dok se nemerljiva metilacija javljala u periodu inkubacije tokom istraživanja na brodu, koncentracija $CH_3{}^{199}Hg^{II}$ se smanjivala vremenom tokom eksperimenata. Pokazano je da procesi demetilacije nisu dominantno fotohemijski upravljani, ali mogu biti posredovani mikrobiološki.

Fotoredukciju žive u prisustvu huminskih supstanci su ispitivali *Costa and Liss (1999)* u laboratorijskim eksperimentima pomoću radiohemijske tehnike. Uzorci su uzeti iz vode Severnog mora, a izvor svetlosti je bila prirodna sunčeva svetlost letnjeg dana, na umerenoj geografskoj širini. Primećeno je da se reakcija redukcije $Hg^{2+} \rightarrow Hg^0$ pojavljuje pri različitim koncentracijama huminskih supstanci i svetlosnim režimima. Prikazani rezultati su u procentnom obliku početne ukupne žive koja je vremenom smanjena i degazirana iz rastvora. Brzina reakcije se povećavala sa koncentracijom huminskih supstanci i u prisustvu svetlosti. Brzine reakcije su bile promenljive i to od blizu nule u slučaju tamne reakcije u odsustvu huminskih materija do oko 2%/h u ozračenom rastvoru organskog ugljenika koncentracije 5 mg/L. Fluksevi elementarne žive izračunati na osnovu podataka dobijenih tokom ovih istraživanja su upoređeni sa fluksevima prikazanim u literaturi. Posledice redukcije i otpuštanja žive iz rastvora su razmatrane u odnosu na flukseve gasovite žive koja potencijalno može biti proizvedena iz vode kada se odigrava fotohemijska reakcija redukcije. Izračunati fotohemijski izazvani fluksevi su prikazani kao značajni činioci flukseva objavljenih u literaturi za neke od ispitivanih životnih okruženja.

Ci, et al. (2011) su istovremeno merili na obali Žutog mora u Kini, u četiri različita godišnja doba tokom 2008. i 2009. godine, rastvorene gasove žive, elementarnu živu u priobalnim morskim vodama i gasovitu elementarnu živu ili Hg(0) u atmosferi. Srednje vrednosti koncentracija tokom perioda istraživanja (± SD) za DGM su bile 34,0 ± 26,1

[284] **Zaliv *Chesapeake*** je najveće ušće u SAD-u. Nalazi se na obali Atlantskog okeana, okružen državama Merilend i Virdžinija. Njegov drenažni basen zahvata 166.534 km^2 u koji se uliva preko 150 reka i potoka.

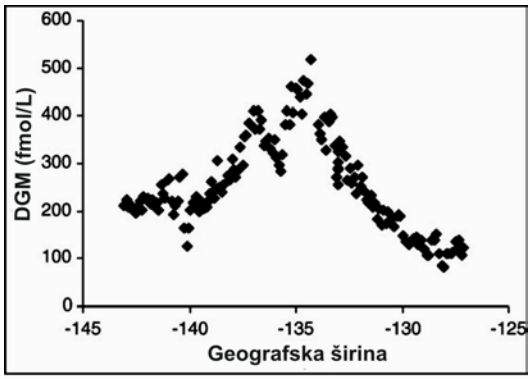
pg/L i za TGM 2,55 ± 0,98 ng/m^3. Koncentrcije DGM i stepen zasićenosti DGM (S_a) su pokazivale izrazite sezonalne varijacije i to po sledećim vrednostima: leto (DGM: 69,0 ± 23,3 pg/L, S_a: 11,00 ± 5,92) > jesen (27,0 ± 16,4 pg/L, 3,50 ± 2,60) > proleće (23,0 ± 8,7 pg/L, 2,00 ± 0,98) > zima (16,0 ± 6,0 pg/L, 0,96 ± 0,39). Pod tipičnim meteorološkim uslovima sa slabom brzinom vetra i intenzivnim sunčevim zračenjem u toplijim godišnjim dobima, DGM uglavnom pokazuje jasne dnevne promene sa povišenim vrednostima oko podneva i nižim nivoima ujutro i popodne. Dnevne i sezonske varijacije DGM ukazuju na važnost formiranja fotohemijskih DGM u morskoj vodi. Postojanost niskog nivoa DGM, pod uslovom velike brzine vetra, ukazuje da biološka aktivnost verovatno utiče na formiranje DGM. U studiji nisu određene značajne korelacije između DGM i THg, RHg, DOC u morskoj vodi, ukazujući da THg/RHg i DOC možda nisu ključni faktori za formiranje DGM u istraživanom području. Na osnovu podataka DGM i TGM i dvoslojnog modela razmene gasova, fluksevi Hg(0) (ng/m^2 h), u dodirnom sloju vazduha i mora, iznosili su 0,51 ± 1,29 tokom perioda istraživanja, 0,89 ± 1,84 tokom jeseni, 0,88 ± 1,38 tokom leta, 0,32 ± 0,71 tokom proleća, sa neznatnom neto brzinom taloženja Hg(0) zimi.

Rastvorene organske materije igraju značajnu ulogu u procesu oslobađanja žive iz prirodne vode. *Zhang, et al. (2011)* su ispitivali uticaj DOM na redukciju žive iz različitih izvora kao što su DOM_R, DOM_S i DOM_H, ekstrahovane iz slame pirinča, komposta i humusa zemljišta. Raspodela molarne mase i hemijski sastav DOM iz svakog izvora je određen korišćenjem ultrafiltracionih membrana i elementarne analize. Rezultat je pokazao da je oslobađanje žive iz uzoraka, u koje su dodavane DOM, bilo mnogo manje od kontrolnog uzorka. Najniži fluks oslobađanja žive je uočen u tretmanu DOM_H, u iznosu od 25,02% u odnosu na kontrolnu probu, kao i kod DOM_S 62,46% i DOM_R 64,95%. Viši stepen zasićenosti i niža molarna masa DOM_H bili su odgovorni za najviši stepen inhibicije prema otpuštanju žive. Veza između koncentracije i fluksa žive je takođe procenjena, a rezultat pokazuje da je fluks žive povećan sa DOM_H pri nižoj koncentraciji, dok je smanjen sa DOM_H pri visokoj koncentraciji. Drugačiji mehanizam dominira uticajem DOM na oslobađanje žive sa promenama koncentracije DOM.

Koron, et al. (2012) su razvili visoko osetljivu laboratorijsku metodu za istovremeno određivanje metilacije i redukcije toksične neorganske žive (Hg^{2+}) u morskoj vodi označenoj radiotrejserom visoke specifične aktivnosti (^{197}Hg pripremljen od obogaćenog stabilnog izotopa ^{196}Hg). Konvencionalni protokol za ekstrakciju metil žive (CH_3Hg^+) modifikovan je kako bi se značajno smanjilo deljenje ometajuće Hg^{2+} u konačnom ekstratu, što omogućava detekciju manje od 0,1% Hg^{2+} do CH_3Hg^+. Efikasnost modifikovanog postupka ekstrakcije CH_3Hg^+ je procenjena radiooznačenim česticama CH_3Hg^+ ekvivalentnim koncentracijama metilžive između 0,05 i 4 ng/L. Dobijena su iskorišćenja od 73,0 ± 6,0% i 77,5 ± 3,9% za morsku i ultra čistu vodu, respektivno. Potencijal redukcije je procenjen uklanjanjem nečistoća i sakupljanja radiooznačene elementarne žive u permanganatnom rastvoru. Metoda omogućava detekciju redukcije finoćom manjom od 0,001% Hg^{2+} u prirodnim vodama. Ova optimizovana metodologija je među najosetljivijim raspoloživim za proučavanje

metilacije žive i potencijala redukcije, što omogućava eksperimentalno praćenje sadržaja žive do vrednosti prirodnih koncentracija od 1 – 10 ng/L.

Tokom ekspedicije Beringia 2005[285], duge skoro tri meseca, na lokacijama u i okolini Severnog okeana, *Andersson, et al. (2008)* su kontinualno merili rastvorenu gasovitu živu u površinskim vodama. Koncentracija DGM je merena koristeći ravnotežni sistem, odnosno uravnoteženu DGM u vodenoj fazi sa tokom gasa, a gas je nakon toga analiziran na sadržaj žive. Koncentracije DGM su izračunate koristeći sledeću jednačinu, DGM = $Hg_{eq}/k_{H'}$, gde je Hg_{eq} uravnotežena koncentracija elementarne žive u gasnoj fazi, a $k_{H'}$ je bezdimenzionalna konstanta Henrijevog zakona pri odabranoj temperaturi i salinintetu. Tokom ekspedicije praćeno je nekoliko osobenosti pojave i mobilnosti žive. Povišena koncentracija DGM je izmerena ispod leda pokazujući da morski led deluje kao barijera za otpuštanje žive iz okeana u atmosferu. Takođe, povišene koncentracije DGM su određene u vodi koja verovatno potiče od izlivanja reke. Na slici 48/VI prikazan je odnos eksperimentalnih podataka izvan delte reke Mekenzi koja je bila bez ledenog pokrivača. Razmena gasa žive između okeana i atmosfere je izračunata u otvorenoj vodi, gde je primećeno i taloženje i otpuštanje. Merenja su pokazala znatno povišene koncentracije DGM u poređenju sa južnijim geografskim širinama.



Slika 48/VI *- Koncentracije DGM uzduž toka reke Mekenzi*

Zahvaljujući svom brzom ekonomskom rastu i najvećoj populaciji, Kina daje najveći doprinos antropogenoj atmosferskoj živi u svetu. Tokom poslednje dve decenije povećavala se zabrinutost od kontaminacije životne sredine živom u Kini i više studija je objavljeno o njenoj distribuciji, transportu, metilaciji i bioakomulaciji u vodene sisteme i oblastima kontaminiranih lokacija resursa ekstrakcije Hg, kao što su elektrane koje sagorevaju ugalj, topionice obojenih metala, rudnici žive i retortne prerade živine rude, proizvodnja amalgama zlata, deponije, hemijska postrojenja i druge. Životna okruženja, kao što su zemljište, voda, vazduh i usevi iz oblasti kontaminiranih geoloških resursa, posebno iz regiona rudnika, pokazuju povišenje sadržaja ukupne žive i MeHg. *Qiu, et al. (2012)* su izradili procenu rizika koja ukazuje na to da je potrošnja pirinča, koja reprezentuje visoku bioakomulaciju monometil žive, postala glavni put izloženosti stanovnika koji žive u rudarskim oblastima. Niske koncentracije, manje od 5 ng/L ukupne Hg, mogu se

[285] ***Beringia 2005*** je naziv švedske polarne istraživačke ekspedicije na Arktik tokom 2005. godine. Ekspedicija je kao operacionu platformu koristila ledolomac Oden. Ovaj brod je preplovio Arktik putujući iz Skandinavije to Čukotke, Beringovog moreuza i Aljaske. Pri povratku u Skandinaviju, Odenu se u operacijama na Severnom polu pridružio američki *ledolomac Healy*. Istovremeno, organizovani su kopneni kampovi na teritorijama Rusije i SAD-a.

zapaziti u rekama iz udaljenih oblasti, međutim, visoke koncentracije, koje dostižu 1.600 ng/L ukupne žive, mogu se naći u rekama iz industrijskih i urbanih oblasti. Istraživanja hidroenergetskih rezervoara na jugozapadu Kine pokazuju da stari rezervoari imaju ulogu neto sakupljača za ukupnu živu i neto izvora MeHg, dok novoizgrađene akumulacije deluju kao neto sakupljači kako za ukupnu Hg, tako i za MeHg, što je u oštroj suprotnosti sa evolucijom biometilacije u rezervoarima izgrađenim u izdvojenim severnim pojasevima Severne Amerike i Evroazije. Ribe iz tih rezervoara imaju relativno nizak nivo ukupne žive koji je ispod preporučene granice od 0,5 mg/kg, od strane WHO. Međutim, i dalje postoji veliki nedostatak podataka o sadržaju Hg čak i u navedenim oblastima u Kini, što za posledicu ima slabo poznavanje biogeohemije žive u životnoj sredini. Za bolje razumevanje ljudskih i ekoloških zdravstvenih efekata prouzrokovanih brzim razvojem ekonomije, hitno su potrebne dugoročne kampanje monitoringa žive.

Distribuciuju i specijaciju žive u vazduhu, kiši i površinskim vodama iz veštačkog tropskog jezera *Petit-Saut*, *French Guiana*, ispitivali su *Muresan, et al. (2007)* tokom 2003. i 2004. godine. Ukupna gasovita živa u vazduhu na lokaciji brane je prosečno iznosila proseku 12 ± 2 pmol/m^3 od kojih su > 98% gasovi elementarne žive (*gaseous elemental mercury* - GEM). Podela GEM odražava celodnevno kruženje sa visokim koncentracijama (do 15 pmol/m^3) u zoru i niskim koncentracijama (do 5 pmol/m^3) u suton. Reaktivni gasovi žive (*reactive gaseous mercury* - RGM) predstavljaju < 1% GEM srednje koncentracije od 4 ± 3 fmol/m^3. Promene RGM tokom 24 časa su negativno povezane sa GEM. Za vreme kiše zbir svih nefiltriranih jedinjenja žive (HgT_{UNF}) iznosi prosečno 16 ± 12 pmol/L. Vremenska podela HgT_{UNF} je odražavala model visokih koncentracija tokom kasne suve sezone (do 57,5 pmol/L) i niske koncentracije (do 2,7 pmol/L) tokom vlažne sezone. HgR_{UNF}, DGM i $MeHg_{UNF}$ predstavljaju 20, 5 i 5% od HgT_{UNF}, respektivno. Sva izmerena jedinjenja žive su pozitivno povezana i prikazuju negativan odnos sa pH vrednošću kiše. U površinskim vodama akumulacije, ukupna rastvorena živa (HgT_D) prosečno iznosi 3,4 ± 1,2 pmol/L, od čega 10% čini DGM. DGM pokazuje trend visokih koncentracija tokom suvih sezona (480 ± 270 fmol/L) i niskih sadržaja (230 ± 130 fmol/L) tokom vlažnih godišnjih doba. Promene tokom noći sadrže svakodnevnu foto-indukovanu proizvodnju DGM (oko 60 fmol/Lh) skopčanu sa minutnim do časovnim redoks ciklusima. Izračunati inputi atmosferske žive u rezervoar *Petit-Saut* predstavljaju 14 mol/god, dok otpuštanje DGM dostiže 23 mol/god. Raspodela među oblicima taloženja Hg ukazuju da je do 75% ukupne žive invazivni fluks koji prati intenzitet padavina.

Mugu Lagoon je ušće u južnoj Kaliforniji, označeno kao kontaminirano živom. *Rothenberg, et al. (2008)* su ispitali 2005. godine kruženje žive na deset lokacija u okviru najviše četiri staništa. U površinskoj vodi (nefiltriranoj i filtriranoj) i podzemnoj vodi, koncentracija ukupne žive je bila u korelaciji sa nivoima metilžive (R^2 = 0,29; 0,26; 0,27, respektivno, p < 0,05), za razliku od sedimenata, gde su organske materije i redukovani nivoi gvožđa bili najviše povezani sadržajem metilžive (R^2 = 0,37; 0,26 respektivno, p < 0,05). Procentni sadržaji metilžive u ukupnoj živi u sedimentima su bili veći od tipičnih nivoa za sedimente ušća (prosečno 5,4%, u rasponu od 0,024 –

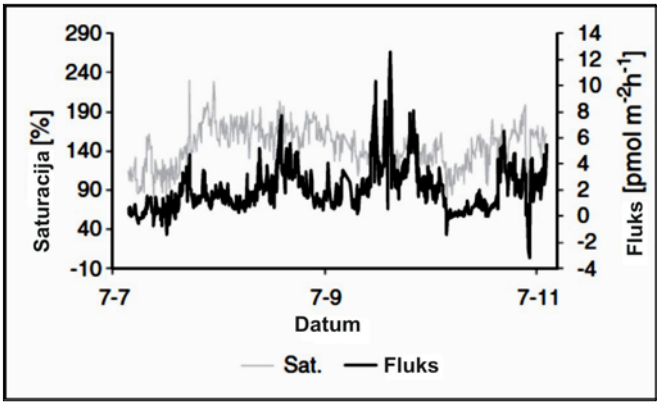
38%, n = 59), dok su u podzemnoj vodi K_d vrednosti metilžive, takođe, visoke (prosečno 3,1, u opsegu 2,0 – 4,2 L/kg, n = 39), a procenjeni fluks metilžive iz sedimenata je bio nizak (prosečno 1,7, u opsegu 0,14 – 5,3 ng/m^2 d, n = 19). Nivoi žive u tkivima riba predatora na lokaciji *Mugu* su > 0,3 mg/kg, nagoveštavajući da biohemijska regulacija mobilnosti metilžive ne ublažava u potpunosti unos metil žive preko ciklusa hrane.

Kontaminacija živom, koju obuhvata njen toksični proizvod MeHg je univerzalna i jako česta u ušćima i priobalju industrijalizovanih država. Međutim, kruženje žive nije dovoljno ispitivano u sistemima pod antropogenim uticajem, kao što je ušće Njujork-Nju Džerzi (*New York* Harbor*/New Jersey Harbor Estuary* - NY/NJ Harbor), a generalno znanje o biogeohemijskom kruženju toksičnih metala je ograničeno za ušća i priobalne regione. *Balcom, et al. (2008)* su tokom jednogodišnje sezone istraživali orijentisanu interakciju i gibitak Hg i MeHg na lokaciji NY/NJ Harbor. Filtrirana (< 0,2 μm), nefiltrirana reaktivna (labilna) i ukupna živa, kao i filtrirana i suspendovana MeHg, izmerene su na površini i vodi dna koristeći 5 – 9 uzorkivačkih mesta u periodu od avgusta 2002. do maja 2003. godine. Sakupljanje čestica je glavni regulatorni mehanizam za podelu ukupne Hg u vertikalno izmešanim vodama reke *Harbor*, pri čemu je 89 – 99% ukupne Hg (log K_D = 5,3 – 6,5) i 56 – 89% MeHg (log K_D = 4,5 – 5,6) bilo u fazi suspendovanih čestica. Srednje vrednosti nivoa nefiltrirane ukupne Hg (30 – 550 pmol/L) i ukupne filtrirane Hg (0,2 – 1,8 pmol/L) bile su veće i više promenljive sezonski na lokacijama *Newark Bay* i *Upper Harbor* u poređenju sa stanicama *Lower Harbor* i *Jamaica Bay*, u skladu sa rečnim inputima (reka *Hudson* daje 90% slatkovodnog inputa) kao glavnim izvorom ukupne Hg u *Harbor*. Vodeni stub specifičnih koncentracija čestica (srednje vrednosti ± SE) ukupne Hg (4,8 ± 0,5 nmol/g) i MeHg (20 ± 2 pmol/g; 0,4% od ukupne Hg) može se uporediti sa nivoima u površinskom sedimentu, ukazujući značajno suspendovanje i taloženje sedimenata. Glavni izvori ukupne Hg (~ 2.440 mol/god) u NY/NJ Harbor su reke (~ 1.640 mol/god; 67% od ukupnog ulaza), Ist river (*East River*) (~ 630 mol/god), postrojenja za kontrolisanje zagađenja vode (*water pollution control facilities* – WPCFs, ~ NY/NJ Harbor 140 mol/god) i direktno atmosfersko taloženje (~ 30 mol/god). Iako je direktno atmosfersko taloženje u NY/NJ Harbor malo, ceđenje (oko 25 - 30% isporučuje rečni sliv) atmosferskog taloga Hg u rečnom slivu NY/NJ Harbor je značajan izvor (22 – 69%), ali i ostali nepoznati izvori koji se pojavljuju doprinose rečnim opterećenjima živom. Fluks MeHg do luke od unutrašnjih i eksternih izvora procenjen je na 33 mol/god sa 18 mol/god iz reka (55%) i 8 mol/god (25%) iz *in situ* nastanka sedimenata i mobilizacije. Iako su rečni ulazi MeHg dominantni, relativna jačina izvora rečnog sliva u odnosu na rečnu proizvodnju sedimenata još uvek nije dovoljno ispitana.

U cilju procene značaja emisije žive iz prirodno obogaćenih izvora u odnosu na antropogene tačke lokacija, podaci moraju biti prikupljeni da bi se okarakterisale emisije žive iz reprezentativnih područja i kvantifikovao uticaj raznih ekoloških parametara koji utiču na emisije. Sa ovim informacijama, mogu se proporcionalno povećati emisije izvora do regionalnih područja. *Engle, et al. (2001)* su koristili *in situ*

merenja emisije žive zajedno sa podacima iz laboratorijskih istraživanja i statističkih analiza, da bi proporcionalno povećali emisije žive iz prirodno obogaćenih rudarskih područja *Ivanhoe*, u državi Nevada u SAD-u. Rezultati iz postupne regresivne analize sa više promenljivih ukazuje da su litologija, koncentracija žive u zemljištu i udaljenost od najbližeg akcidenta veoma važni faktori koji upravljaju fluksom žive. Terenski i laboratorijski eksperimenti su pokazali da svetlost i taloženje pojačavaju emisije žive iz aluvijuma sa prirodnim koncentracijama žive. Celodnevne emisije žive prate *Gausovu* raspodelu. *Gausova* raspodela je korišćena za izračunavanje prosečne dnevne emisije za svaku litološku jedinicu, koje su zatim upotrebljne za izračunavanje prosečnog fluksa celog područja koji iznosi 17,1 ngHg/m^2 h. Godišnja emisija od ~ 8,7 × 10^4 g žive u atmosferu je izračunata za površinu od 586 km^2. Najveći deo oslobođene žive iz ispitivane oblasti u atmosferu (~ 89%) potiče iz prirodno obogaćenih, ne tačkastih izvora, a ~ 11% se emituje iz oblasti antropogernih poremećaja gde se eksploatišu rudnici žive. Emisije žive iz ove oblasti premašuju prirodni emisioni faktor primenjen u područjima sveta bogatih živom (1,5 ng/m^2 h) za red veličine.

Deo ekspedicije Beringia 2005. godine je istraživao severni Atlantik. Na tom putovanju su *Andersson, et al. (2011)* kontinualno pri visokoj rezoluciji merili rastvorene gasove žive u morskoj vodi i atmosferske koncentracije ukupne gasovite žive, ugljen-monoksid i ozon. Pored toga, kontinualno su mereni meteorološki parametri kao što su brzina vetra i temperatura vode, korišćenjem brodske meteorološke instrumentacije. Koncentracija rastvorenih gasova žive je merena korišćenjem kontinualnog ravnotežnog sistema pri čemu je elementarna živa iz morske vode bila u ravnorteži sa strujom gasa. Koncentracija DGM je izračunata korišćenjem izraza DGM = $Hg_{eq}/k_{H'}$, gde je Hg_{eq} koncentracija elementarne žive u uravnoteženom vazduhu, a $k_{H'}$ je bezdimenziona konstanta Henrijevog zakona. Stepen zasićenosti je određen direktno iz merenja S = Hg_{eq}/TGM. S obzirom da su vode severnog Atlantika veoma bliske saturaciji (slika 49/VI), moguće je da salinitet zajedno sa temperaturom ima veliki uticaj na izmerene koncentracije DGM. Uzorkovana voda je sadržala prosečnu koncentraciju DGM od 58 ± 10 fmol/L, a prosečna koncentracija TGM je utvrđena do 1,7 ± 0,1 ng/m^3. Uzorkovana voda je bila nezasićena i super zasićena u odnosu na elementarnu živu pokrivajući širok spektar zasićenja od 70% do 230%, uz srednji stepen zasićenja od 150 ± 30%. Pri tome, u vodenom uzorku je uočeno uporedno rastvaranje i taloženje



Slika 49/VI - *Fluks i stepen saturacije tokom putanje krstarenja*

elementarne žive. U odnosu na prosečni fluks od 2,1 ± 1,8 pmol/m^2 h, može se zaključiti da se rastvaranje uglavnom dešavalo tokom perioda uzorkovanja.

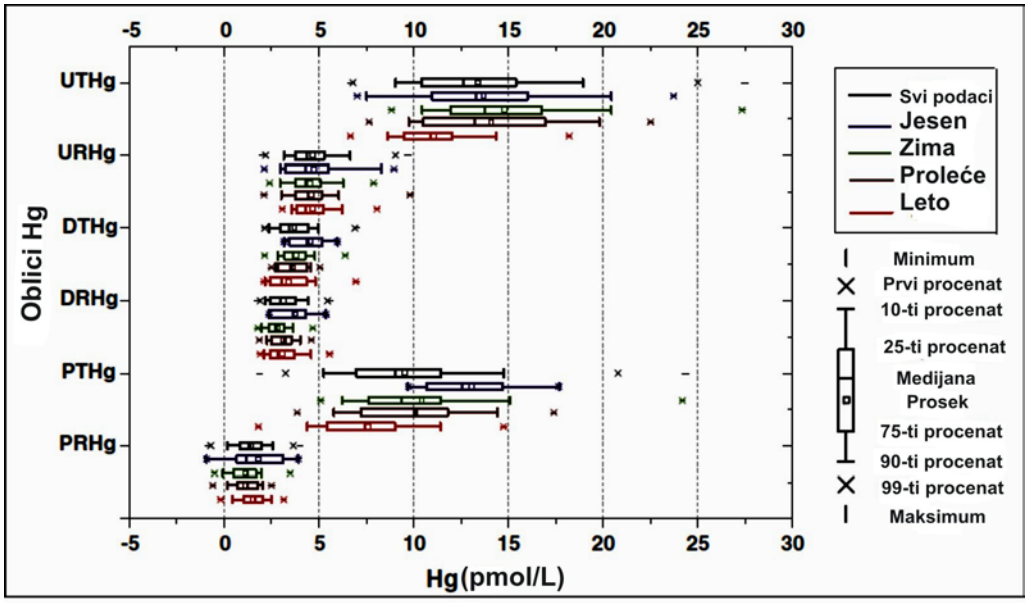
Lai, et al. (2007) su procenili atmosfersko dodavanje žive u jezero Ontario, koristeći podatke merenja sa dve kopnene strane Sterling u državi Njujork i *Point Petre* u Ontariu, kao dela studije atmosferskih taloga jezera Ontario između aprila 2002. i marta 2003. godine. Ova unošenja žive su upoređena sa procenjenim opterećenjima korišćenjem podataka izmerenih na brodu *Lake Guardian* aprila 2002, septembra 2002. i jula 2003. godine. Izmerene koncentracije i modelovani koeficijenti prenosa mase elementarne žive (Hg^0), RGM i čestica $Hg_{(p)}$ u vazduhu, kao i ukupna živa u padavinama uključeni su u model ukupnog taloženja uključujući mokro taloženje, izmenu gasa između vazduha i vode, kao i suvo taloženje čestica. Odnosi urbanih i ruralnih koncentracija žive su simulirani na osnovu literaturnih vrednosti. Pod pretpostavkom da je 10% jezera bilo pod uticajem urbanih sredina, godišnji neto unos atmosferske Hg od mokrog taloženja, neto izmena gasovite Hg^0 između vazduha i vode (taloženje = 300 kg/god i emisija 410 kg/god) i suvo taloženje RGM i $Hg_{(p)}$ u jezero Ontario, procenjeni su sa vrednostima 170, −110; 68 i 20 kg, respektivno, sa posledicom neto opterećenja od 150 kg/god. Neto unosi Hg su bili najveći tokom jeseni (46 kg), a najmanji u leto (20 kg). Depozicija Hg^0, RGM, $Hg_{(p)}$ i mokro taloženje doprinose 55%, 12%, 3,6% i 30% ukupnom taloženju Hg, respektivno. Utvrđeno je da je neto opterećenje najosetljivije pri simuliranim urbanim i ruralnim odnosima koncentracija, brzini vetra, koncentraciji DGM i brzini prenosa Hg^0. Povećanje uticaja urbanih sredina od 0% do 30% imalo je kao posledicu povećanje od 90% ukupnog unosa pokazujući kompleksnost i nelinearnost atmosferskog taloženja žive u jezero Ontario i važnost kvantifikacije urbanog uticaja.

Eckley and Hintelmann (2006) su koristili tehniku stabilnog izotopa za praćenje stvaranja metil žive u *in situ* inkubacionim ogledima sa jezerskom vodom u pet jezera širom Kanade. Metilaciona aktivnost je jedino primećena u anoksičnm hipolimnionima jezera. Stabilan izotop je metilisan različitim brzinama između jezera i dubina unutar jezera, stopom u rasponu od 0,56%/d do 14,8%/d. Maksimum metilacionog potencijala obično je primećen odmah ispod oksikline, pri čemu se smanjivao povećanjem dubine. Dubina i brzine metilcionog potencijala menjali su se sezonski bez metilacione aktivnosti koja je uočena posle mešanja slojeva vode u jezerima. Smanjenje koncentracije sulfata je propraćeno zonom metilacionog potencijala žive ukazujući na verovatno angažovanje sulfat redukujućih bakterija u procesu metilacije. Jednostavna korelacija između koncentracija DOC i brzina metilacije pokazuje pozitivan odnos (r^2 = 0,62; p = 0,006; n = 27). Demetilaciona konstanta brzine u anoksičnim hipolimnionima je bila manja od 0,12/d.

Iako direktni i indirektni dokazi ukazuju da heterogene površine potencijalno imaju glavnu ulogu u hemiji žive, malo se zna o reakcijama žive i ravnotežnim procesima koji se odvijaju na površinama povezanim sa atmosferom. Nedostatak znanja o površinskoj hemiji žive je glavni propust kod adekvatnog modelovanje kruženja žive. *Subir, et al. (2012)* su u prvom delu ovog ispitivanja ocenili izvore neizvesnosti povezane sa postojećim kinetičkim parametrima. U ovom delu studije prikazan je dokaz koji podržava površinsku interakciju žive u ekosistemu pojašnjavajući značaj

heterogene i površinske hemije sa fundamentalne tačke gledišta. Zbog toga, u studiji nedostaju neki hemijski procesi i/ili su nedovoljno uključeni u atmosferske modele žive, a istaknuta su neka od poslednjih dostignuća u ovoj oblasti. Otkriveno je da ravnotežna adsorpcija jedinjenja žive, od kojih većina nije specifična, na prirodnim površinama kao što su atmosferske čestice i međupovršina vode i vazduha nije poznata. Podela žive i njenih jedinjenja između gasa i tečnosti nije adekvatno primenjena. Ravnotežne konstante za formiranje kompleksa vodene faze sa rastvorenim organskim materijama i nastajanje mogućih čvrstih klastera žive i nanočestica nisu pažljivo razmotrene u globalnim modelima. Potencijalne heterogene reakcije redukcije žive, koje mogu biti važne u kruženju žive, zahtevaju dalju procenu koja uključuje karakterisanje uticaja površina na hemiju žive.

Ci, et al. (2011b) su ispitivali faznu distribuciju žive u vodi i relativni značaj procesa koji utiču na njenu distribuciju i interakciju u priobalnom području Žutog mora, na lokaciji *Chengshantou* sa visokim brzinama struja plime u istočnoj Kini. Ukupna i reaktivna živa su izmerene u filtriranoj (0,45 μm) i nefiltriranoj vodi tokom četiri godišnja doba u intervalima od 1 – 3 h koristeći tehnike određivanja ultra tragova žive. Sadržaj žive u ovoj priobalnoj vodi je bio u granicama karakterističnim za nezagađene primorske nivoe ispitivanog regiona. Srednja vrednost (± SD) koncentracija THg u nefiltriranoj vodi je bila 13,4 ± 3,9 pmol/L sa rasponom od 6,7 do 27,5 pmol/L i RHg frakcijom (%RHg/THg = 36,9%). Čestice žive (PHg) su bile glavna faza u nefiltriranim uzorcima vode (%PHg/THg = 70 ± 11%), a koeficijent distribucije Hg (Log K_d) čestica Hg i rastvorene žive (0,45 μm) u je proseku iznosio 4,96 ± 0,20, raspona od 4,26 do 5,38. Povećanje sadržaja suspendovanih čestica u vodi izazvano mešanjem putem vetra i plime verovatno objašnjava većinu promena kod nefiltrirane THg. U rastvorenoj fazi, RHg čini glavni deo THg (%RHg/THg = 86 ± 16%). Slika 50/VI prikazuje ukupne i sezonski podeljene podatke fazne specijacije Hg, uključujući nefiltriranu ukupnu živu (*unfiltered total Hg* - UTHg), nefiltriranu reaktivnu živu (*unfiltered reactive Hg* - URHg), rastvorenu ukupnu živu (*dissolved total Hg* - DTHg), rastvorenu reaktivnu živu (*dissolved reactive Hg* - DRHg), čestičnu ukupnu živu (*particulate total Hg* - PTHg) i čestičnu reaktivnu živu (*particulate reactive Hg* - PRHg). Slaba povezanost između DOC i THg u rastvorenoj fazi naznačava da Hg u ovoj istraživačkoj oblasti možda prvenstveno potiče od atmosferskog taloga i, takođe, prikazuje značaj drugih konkurentskih liganada, na primer Cl^-, u vodenom stubu. Zanimljivo je da su merenja koja pokrivaju četiri godišnja doba pokazala nesezonalnu zavisnost za ova jedinjenja žive. Iako su postojale određene nesigurnosti merenja, korišćenje razlike RHg između nefiltriranih i rastvorenih uzoraka otkriva da bi značajan procenat (28 ± 19%) RHg mogao biti vezan sa SPM.



Slika 50/VI *- Raspodela jedinjenja žive na lokaciji Chengshantou za sve i pojedinačne uzorkivačke stanice*

Jezero Viktorija u istočnoj Africi je lokacija sa najproduktivnijim slatkovodnim ribarstvom u svetu. *Ramlal, et al. (2003)* su detektovali živu u mišićnom tkivu nilskog grgeča (*Lates niloticus*) starog 2 i 3 godine, koji predstavlja najznačajniji deo ribolova, u nivou od 90 do 250 ng/g vlažne mase ribe. Dobijene vrednosti su slične opsegu žive u mišićima ribe objavljenom za komercijalnu ribu velikih jezera *Laurentian*[286] (140 do 320 ng/g). Prosečan sadržaj ukupne žive u vodenom stubu (7,5 ngHg/L; n = 14) je bio u gornjem opsegu koji definiše nekontaminiranu vodu (< 10 ngHg/L). Prosečna koncentracija žive u čvrstoj fazi prvih 10 cm sedimenta je bila 220 ngHg/g, što je blisko vrednosti određenoj u površinskim sedimentima Velikih jezera. Sadržaj metil žive izmeren u površinskoj vodi u blizini različitih močvarnih vegetacija je bio nizak sa mogućim izuzetkom vode prikupljene u blizini korena vodenog zumbula *Eichhornia crassipes*. Mada su nivoi žive u ribi bili u okviru prihvaćenih granica od strane FAO/WHO, ljudi koji žive u blizini jezera verovatno troše veće količine ribe od onih koji žive na većoj udaljenosti od jezera. Dobijeni rezultati su važni za edukaciju korisnika ribe iz jezera Viktorija u vezi eventualnih rizika, kao i za monitoring nivoa žive u ribi.

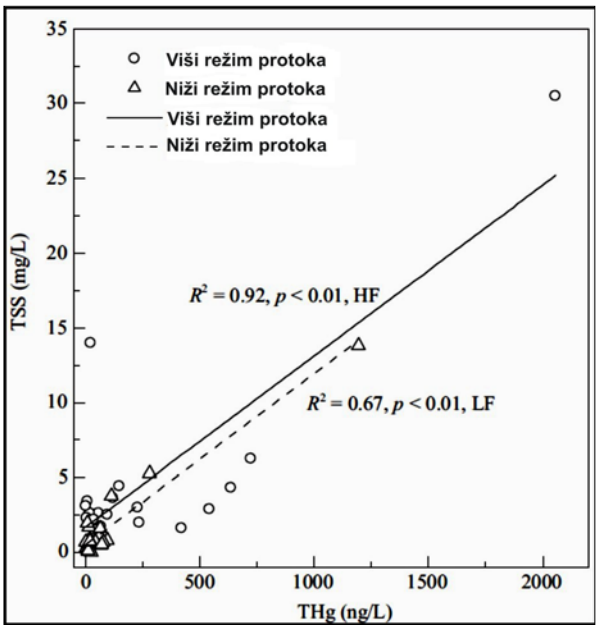
Prethodna istraživanja su prepoznala priobalne sredine laguna severnog dela Jadranskog mora kao delove kontaminirane živom, poreklom od više antropogenih izvora. Među njima, laguna *Pialassa Baiona* (P.B.), koja se nalazi u blizini grada Ravena

[286] **Velika jezera (*Great Lakes*)**, ponekad pojašnjena kao Laurentijska velika jezera (*Laurentian Great Lakes*) su skup slatkovodnih jezera smeštenih u Severnoj Americi, na granici SAD-a i Kanade, koja su povezana sa Atlantikom rekom Sen Loren (*Saint Lawrence*) i vodenog puta Velikih jezera. Gornje jezero (*Superior*),Mičigen (*Michigan*), Hjuron (*Huron*), Iri (*Erie*) i Ontario (*Ontario*) formiraju najveću grupu slatkovodnih jezera na zemlji, sadržeći 21% svetske slatke vode. Ukupna površina jezera je 244.106 km^2, a ukupna zapremina (merena pri najnižem vodostaju) je 22.671 km^3.

u Italiji, prima između 100 i 200 tona žive, nastale poreklom od industrije acetaldehida u periodu od 1957. do 1977. godine. Dalje prema istoku, laguna *Grado* je uglavnom bila pod uticajem dugotrajnog ulaza žive od 16. veka iz rudnika Idrija u zapadnoj Sloveniji, preko reke Isonzo. *Covelli, et al. (2011)* su ispitivali kruženje žive na dodirnom sloju sedimenta i vode (*sediment–water interface* - SWI) iz dve lagune i upoređivali pomoću *in situ* bentičke komore, procenjujući flukseve difuzione Hg i MeHg tokom leta. Takođe, istraživane su glavne hemijske karakteristike vode iz pora (Fe, Mn, H_2S, rastvoreni neorganski ugljenik (dissolved inorganic carbon - DIC), DOC, nutrijenti i čvrste faze (C_{org}, N i S) u cilju razumevanja opštih uslova biogeohemijskog sistema kao odgovor na bentičku respiraciju. Dnevni integrisani fluks metil oblika žive je bio izuzetno nizak u laguni P.B., i iznosio je samo 7% odgovarajućeg fluksa izračunatog za lagunu *Grado*. Uprkos visokom sadržaju sedimentne žive u laguni P.B. (14,4 – 79,0 μg/g) u poređenju sa lagunom *Grado* (10,7 – 12,5 μg/g), pokazalo se da su *in situ* fluksevi žive na dve eksperimentalne lokacije slični. Za čvrstu fazu je primenjena sekvencijalna ekstrakciona procedura, pokazujući da je stabilna kristalna mineralna faza HgS pretežni deo Hg, oko 50%, u površinskim sedimentima lagune *Grado*. Nasuprot tome, mobilizacija Hg i inhibicija taloženja u laguni P.B. povezani su sa anoksičnim redoks uslovima sistema gde su intenzivne redukcije sulfata, uz oslobađanje sumpora i formiranje sulfida, uz ograničavanje recikliranja metala na SWI i njihove dostupnosti za proces metilacije. Dakle, uslovi sredine na SWI u laguni P.B., izvesno predstavljaju prirodnu barijeru za mogući rizik prenosa Hg u vodeni trofički lanac.

Ahn, et al. (2010) su ispitivali uticaj različitih faktora uključujući zamućenost, pH, DOC, temperaturu i sunčevo zračenje na koncentracije THg i DGM u veštačkoj akumulaciji u Koreji. Epizodni slučaji akumulacije ukupne žive javili su se tokom kišne sezone kroz povećanje zamućenosti, što ukazuje da koncentracija THg nije regulisana preko direktnog atmosferskog taloženja. Koncentracija DGM u površinskoj vodi je bila u intervalu od 3,6 do 160 pg/L, sa maksimumom tokom leta i minimumom tokom zime. Dok je u većini prethodnih studija DGM upravljana pre svega preko foto-redukcionog procesa, koncentracije DGM prate količinu sunčevog zračenja u ovom istraživanju samo zimi kada je temperatura vode bila prilično niska. Tokom ostalih godišnjih doba najverovatnije da transformacija mikroba igra važnu ulogu u redukciji Hg(II) do Hg(0). Povećana DGM i povećana koncentracija rastvorenog organskog ugljenika (p-vrednost < 0,01), povećava se istovremeno sa smanjenjem pH (p-vrednost < 0,01). Hemijski procesi iz kojih proističu transformacije oksidovanih jedinjenja žive (Hg^{2+}) do elementarne žive (Hg^0) u velikoj meri utiču na konačni oblik i transport žive u prirodnom okruženju. *Si and Ariya (2011)* su među prvima istraživali fotohemiju Hg^{2+} sa izabranim alkantiolima (R-SH) kao model jedinjenja za prikazivanje tiola i tipova vezivnih mesta tiola na huminskim supstancama u prirodnoj vodi zbog zajedničke sulfhidrilne funkcionalne grupe (–SH). Kinetičke studije obavljene su korišćenjem atomske fluorescentne spektroskopije hladne pare (*cold vapor atomic fluorescence spectroscopy* - CVAFS), a formiranje tiolnog kompleksa $Hg^{2+}(Hg(SR)_2)$ potvrđeno je preko UV-vidljive spektrometrije i masene spektrometrije hemijske jonizacije pri atmosferskom pritisku (*atmospheric pressure chemical Ionization-mass spectrometry* -

APCI-MS). Proizvodi reakcije analizirani su upotrebom masene spektrometrije pod uticajem elektrona (*electron impact-mass spectrometry* - EI-MS) i mikroekstrakcije čvrste faze kuplovane gasnom hromatografijom–masenom spektrometrijom (*solid phase microextraction coupled with gas chromatography - mass spectrometry* - SPME/GC–MS). Rezultati pokazuju da fotoredukcija Hg^{2+} preko odabranih alkantiola može biti posredovana preko Hg^{2+}-tiol kompleksa prilikom nastajanja Hg^0. Pod izvedenim eksperimentalnim uslovima, očigledne konstante brzine prvog reda dobijene za 1-propantiol, 1-butantiol i 1-pentantiol iznose redom (2,0 ± 0,2) × 10^{-7} s^{-1}, (1,4 ± 0,1) × 10^{-7} s^{-1}, (8,3 ± 0,5) × 10^{-8} s^{-1}. Efekti jonske sile, rastvorenog kiseonika ili jona hlorida na brzine reakcije su bili minimalni pri ispitivanim eksperimentalnim uslovima. Identifikovani proizvodi reakcije između oksidovanih jedinjenja žive i odabranih alkantiola (C_3–C_5) su bili Hg^0 i disulfidi (RS-SR).



Slika 51/VI *- Korelacija između THg i TSS za oba režima protoka*

Li, et al. (2012b) su izradili procenu uticaja na životnu sredinu od velikih rudnika žive (*large scale mercury mining* - LSMM) i zanatskog rudarenja žive (*artisanal mercury mining* - AMM) određivanjem ukupne žive i metilžive u otpadu rudnika, vazduhu okruženja, vodotocima i uzorcima zemljišta prikupljenih sa područja eksploatacije žive na lokalitetu *Wuchuan* u *severoistočnoj* Kini. Otpadne materije iz rudnika LSMM i AMM sadrže visoke koncentracije THg, koji su važni izvori zagađenja živom u lokalnom okruženju. Koncentracija ukupnih gasova žive u vazduhu okruženja kod peći AMM je veoma povišena, što ukazuje da je visoka peć iz AMM glavni izvor emisije žive. Koncentracije THg u vodotocima su se menjale od 43 do 2.100 ng/L, gde se povišene vrednosti uglavnom nalaze u okolini AMM rudnika i nagomilanom rudnom otpadu LSMM. Površinsko zemljište je ozbiljno kontaminirano živom, pri čemu vrste zemljišta i organska materija igraju važnu ulogu u akumuliranju i prenosu žive u tlu. Rezultati nagoveštavaju teška zagađenja živom u ispitivanoj oblasti, koja su posledica kako LSMM, tako i AMM. Područja pod uticajem LSMM su se zasitila živom dugogodišnjim rudarenjem i topljenjem rude, dok se zagađenje živom, nastalo kao posledica AMM, može distribuirati bilo gde u području živinih rudnika.
Curenje vode iz otpada rudnika i žarenja žive sadrže visoke koncentracije žive. Zagađenje živom je veliki ekološki problem u oblastima napuštenih rudnika žive i

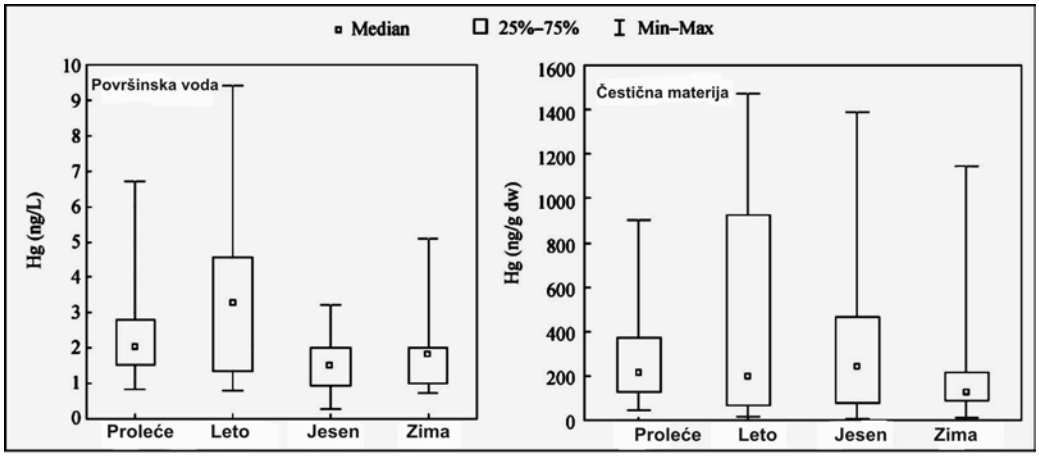
retortnih postrojenja. *Lin, et al. (2011)* su procenili činioce, posebno hidrološke i sedimentne promenljive, vremenske i prostorne promene u sadržajima Hg i oblike žive u vodotocima pod uticajem žive. Uzorci su uzimani u različitim režimima protoka u rudarskim oblastima *Wanshan* u provinciji *Guizhou* u Kini. U blizini izvora uzorkovanih potoka i reka nalazi se nekoliko deponija rudnika i topionica sa visokom koncentracijom žive. Ocedne vode izazivaju ozbiljnu kontaminaciju živom na nizvodnom području. Koncentracije žive u uzorcima vode su pokazivale značajne sezonalne promene. Periodi velikog protoka pokazaju visoke koncentracije THg u vodi usled više čestica koje su se resuspendovale i transportovale. Rezultati pokazuju da veliki deo THg postoji kao PHg u sistemu pokazujući jaku korelaciju između THg i TSS (0,92 i 0,67 za visoke i niske režime protoka, respektivno) (slika 51/VI). Koncentracije glavnih anjona Cl^-, F^-, NO_3^- i SO_4^{2-} su bile niže za vreme velikog protoka, zbog razblaženja. Kao posledica taloženja čestica i razblaženja nastalog od pritoka, koncentracija THg se smanjuje od 2.100 ng/L do prirodnog nivoa (< 50 ng/L) unutar 10 km nizvodne udaljenosti. Taloženje je glavni razlog brzog smanjenja koncentracije, koja iznosi 69% i 60% za veći i manji režim protoka, respektivno, u gornjem delu toka. Izračunavanje specijacije rastvorene frakcije žive je pokazivalo da je $Hg(OH)_2$ povezan rastvorenim organskim materijama glavni oblik rastvorene Hg u rastvorenoj fazi površinskih voda u *Wanshanu* (oko 95%).

Pri količinskom izražavanju doprinosa vulkanizma globalnim emisijama žive važno je razumeti puteve i mehanizme kruženja žive kroz geohemijske rezervoare Zemlje i proceniti njen uticaj na životnu sredinu. Dok su prethodna istraživanja predložila da degazacija vulkana može značajno doprineti atmosferskom budžetu žive, postoji malo saznanja o količini i ponašanju žive u vulkanskim akviferima. *Bagnato, et al. (2009)* su detaljno istražili sadržaj i specijaciju žive u akviferima aktivnih vulkana u Italiji i ostrvu *Guadalupe (Lesser Antilles)*. U ispitanim podzemnim vodama, koncentracija ukupne žive je bila u intervalu od 10 do 500 ng/L, i manja od granične vrednosti koja iznosi 1.000 ng/L *(WHO, 1993)*. Pozitivne zajedničke promene THg sa sulfatom nagoveštavaju da kisele podzemne vode bogate jedinjenjem $HgSO_4$ primaju direktan unos magmatsko-hidrotermalnih gasova sadržavajući živu kao $Hg^0_{(gas)}$. Povećanje THg u vulkanskom akviferu moglo bi tako biti jasan obeleživa ulaza magmatskog gasa pre erupcije. S obzirom da složeno ponašanje i toksičnost žive u vodama zavisi od njene hemijske specijacije, u studiji su pažljivo određeni njihovi različiti vodeni oblici. Zaključeno je da rastvorena elementarna živa $Hg^0_{(aq)}$ i vezane čestice Hg značajno preovladavaju u vulkanskim akviferima, u razmerama koje ističu efikasnost adsorpcije žive na koloidne čestice. Pored toga, utvrđeno je da rastvoreni oblici Hg^0_{aq} i Hg(II) koegzistiraju u sličnoj količini u većini voda i da su u jakoj suprotnosti sa rezultatima modeliranja termodinamičke ravnoteže. Dakle, hemijska ravnoteža između rastvorenih jedinjenja žive u vulkanskim vodama je ili sprečena prirodnim kinetičkim efektima ili nije sačuvana u prikupljenim vodama kao posledica uzorkovanja i skladištenja uzoraka. Ova studija je obezbedila prvo kvantitativno poređenje relativnog intenziteta vodenog transporta i atmosferske emisije žive na planini Etna, veoma aktivnom bazaltnom vulkanu.

Živa je globalni zagađivač zbog mogućnosti transformacije pomoću mikroorganizama u pravcu formiranja metil žive, toksičnog jedinjenja koje se akumulira u biološkim tkivima. *Slowey (2010)* su korišćenjem niza koncentracija Hg i S(II) ispitivali uticaje rastvorene organske materije izolovane iz prirodnih voda na reakcije između žive i sulfida (S(II)) u kojima nastaju nanočestice $HgS_{(s)}$. Hg je bila u ravnoteži sa DOM, posle čega je dodat S(II). Rastvorena Hg_{aq} je povremeno izražavana količinski koristeći ultracentrifugiranje i hemijske analize posle dodavanja S(II). Vrsta i veličina čestica su određivani korišćenjem dinamičkog rasipanja svetla i apsorpcione spekroskopije X-zraka. S(II) reaguje sa Hg pri čemu nastaju agregati veličine od 20 do 200 nm sastavljeni od manjih jedinica $HgS_{(s)}$ dimenzija od 1 – 2 nm, koje su više strukturno neuređene od metacinabara u prisustvu koncentracije Hg od 2×10^{-9} do 8×10^{-6} mol/L i DOM u količini od 10 mgC/L. Neke od nanočestica agregata $HgS_{(s)}$ su kasnije rastvorene DOM i ponovo ubrzane od strane S(II) tokom perioda koji se meri satima i danima. Najmanje tri frakcije jedinjenja Hg–DOM posmatrane su u odnosu na reaktivnost prema S(II), i to:

1) 0,3 μmol reaktivne Hg po mmol C (60%);
2) 0,1 μmol reaktivne Hg po mmol C (20%) koji su kinetički sprečeni; i
3) 0,1 μmol reaktivne Hg po mmol C (20%) koji su inertni na reakciju sa S(II).

Prateći početnu precipitaciju vođenu sulfidnim jonima $HgS_{(s)}$, $HgS_{(s)}$ je rastvoren pomoću DOM ili jedinjenjem organskog sumpora. Nastajanje $HgS_{(s)}$ tokom druge faze nije bilo saglasno favorizovano nižim koncentracijama S(II), nagoveštavajući površinsku asocijaciju čestica DOM koje su manje spremne za rastvaranje $HgS_{(s)}$. DOM delimično inhibiraju stvaranje $HgS_{(s)}$ i posreduju u reakciji između Hg i S(II), tako da je $HgS_{(s)}$ podložan rastvaranju. Ovi rezultati ukazuju da dostupnost Hg do mikroorganizama može biti kontrolisana kinetičkim intermedijarima u prisustvu S(II) i DOM, postepeno smanjujući pretpostavku da ravnoteža raspodele čestica Hg može biti u korelaciji sa viškom ili brzinom metilacije žive u zemljištu i sedimentima.



Slika 52/VI - *Statističke karakteristike koncentracija Hg u površinskoj vodi (a) i česticama materije (b) na priobalnim stanicama u južnom delu Baltičkog mora*

Saniewska, et al. (2010) su opisali kontaminaciju živom u površinskim vodama južnog dela Baltičkog mora i istražili transformaciju žive u početnoj vezi morskog lanca ishrane. U periodu od 2006. do 2008. godine merene su koncentracije žive u vodi, suspendovanim materijama, planktonu i makrofitama na različitim mestima u priobalnoj zoni, i to zalivu sa ograničenom razmenom vode, u blizini industrijskog grada, u rečnim ušćima i na otvorenom moru. Koncentracije Hg u vodi i čestice materije merene između 2006. i 2008. godine, u priobalnoj zoni blizu grada *Gdynia* su bile svojstvene po zanemarljivim sezonalnim promenama (slika 52/VI). Raznolikost ovih koncentracija Hg je, verovatno, bila izazvana promenama u nivoima solarne radijacije, u kvalitetu i kvantitetu nežive organske materije, biomasom fito i zooplanktona, kao i mešavinom jedinjenja koja mogu uticati na transformacije Hg izazvane fitoplanktonom. Opažene koncentracije Hg u ispitivanom području se veoma razlikuju, pokazujući najviše prosečne vrednosti u svim delovima životne sredine blizu rečnih ušća. U plitkim, skrivenim delovima zaliva, gde je razmena vode ograničena, koncentracije žive u vodi i makrofitama su bile povišene u odnosu na one u priobalnim zonama dubljeg dela zaliva i na otvorenom moru. Udaljenost do rečnog ušća, kopneni oticaj, kao i kvalitet i kvantitet organske materije su bili važniji od sezonskih promena u regulisanju koncentracija Hg i Hg_{SPM} u uzorcima vode. Koncentracije žive u površinskom mikro sloju na dodirnoj površini vazduha i mora su bile preko 10 puta veće nego one u izmešanoj površinskoj vodi. Koncentracije žive u makrofitama tokom zime su bile značajno veće od onih u toplijim godišnjim dobima. Ovo je verovatno bio kombinovani efekat veće dostupnosti Hg u vodama pora i inhibiciji rasta lišća.

Opasnost po zdravlje od jedinjenja žive je međunarodno prepoznata, a glavni putevi unosa metil žive kod ljudi su kroz unos hrane, naročito ribe. Slični putevi mobilizacije žive u Kini, kao što su zabeleženi u rezervoarima u Severnoj Americi i Evropi, očekivano mogu dovesti do povećane kontaminacija živom u odnosu na buduću izgradnju akumulacija hidroelektrana u ovoj zemlji. *Yan, et al. (2010)* su istraživali koncentracije ukupne žive u ribama iz šest rezervoara *Guizhou* u Kini. Koncentracije

THg u ribi su generalno bile niske uprkos visokim osnovnim nivoima THg u stenama i depozitima iz lokalnih izvora. Srednja koncentracija THg je bila (0,066 ± 0,078) μg/g (*n* = 235). Nakon podešavanja neslaganja koncentracija ukupne žive u rezervoarima, bilo je značajnih razlika u sadržajima THg među funkcionalnim grupama ribe, verovatno zbog različitih trofičkih nivoa. Istraženi odnosi koncentracija THg, uspostavljeni iz mešanog linearnog modela, između funkcionalnih grupa, bili su 9 : 4 : 4 : 1 za ribe mesojede, svaštojede, biljojede i ribe koje se hrane planktonom. Ovaj rezultat nagoveštava da povećanje akumulacije MeHg može preovladavati čak i pod okolnostima kratkih lanaca ishrane kao što su u ovom kineskom vodenom sistemu. U ribi nije detektovan sadržaj Hg koji prelazi granicu THg za ljudsku ishranu od 0,5 μg/g ribe. U samo šest riba (2,5%) je određen sadržaj Hg koji prevazilazi maksimalnu granicu THg postavljenu od strane američke agencije EPA (0,3 μg/g ribe).

Sonke, et al. (2010) su ispitivali promene koncentracija ukupne žive u talogu i stabilnom izotopskom sastavu Hg u blizini dve bivše rafinerije obojenih metala, prvenstveno cinka u *Lommelu,* u *Kempenu* u Belgiji i *Viviezu*, u *Aveyronu* u Franuskoj. Nivoi zagađenja živom u sedimentu *Kempena* su bili do 6,8 mg/kg odgovarajući piku atmosferskog taloženja Hg od ~ 1,0 mg/m^2 god za 1968. godinu. Atmosferska i rečna kontaminacija živom iz izvornih tačaka rafinerija cinka u Belgiji i Francuskoj prikazuje maseno zavisna (δ^{202}Hg od − 0,32 do + 0,71‰) i slabo maseno zavisna izotopska obeležja (Δ^{199}Hg od − 0,15 do – 0,04‰), koja su značajno različita od lokalne geohemijske osnove Hg (δ^{202}Hg od – 1,44 do – 0,75‰; Δ^{199}Hg od − 0,35 do + 0,06‰). Pored toga utvrđeno je da odabran koncentrat rude sfalerita (ZnS) sadrži prosečno δ^{202}Hg od – 0,65 ± 1,33‰ (2σ, n = 4), slično objavljenim podacima o mineralu žive (uglavnom HgS) sa δ^{202}Hg od − 0,64 ± 1,82‰ (2σ, n = 125). Rude ZnS iz ležišta *Kipushi* u Kongu pokazuju značajno funkcionisanje izotopa žive nezavisno od mase sa prosečnim vrednostima Δ^{201}Hg od – 0,09 ± 0,02‰, i Δ^{199}Hg od – 0,08 ± 0,01‰ (2σ, n = 3), verovatno ukazujući na delimično atmosfersko poreklo tragova Hg u okviru ležišta *Kipushi*. Slično izotopima Zn i Cd, visoko temperaturni proces rafinacije, verovatno, prvenstveno zadržava teške izotope Hg u ostacima šljake. Rečni sediment zagađen živom na lokaciji *Cajarc* u Francuskoj, sa sadržajem δ^{202}Hg od + 0,22 ± 0,52‰ (2σ, n = 17), prezentuje složenu sliku efluenata koji sadrže šljaku od topljenja rude, u periodu posle Drugog svetskog rata. Sedimenti su značajno obogaćeni težim izotopima Hg u odnosu na *Kempen* jezgra atmosferskog ležišta B1 sa vrednostima δ^{202}Hg od − 0,07 ± 0,34‰ (2σ, n = 10), kao i u odnosu na sadržaje sulfidnih Hg minerala sa δ^{202}Hg od − 0,64 ± 1,82‰ (2σ, n = 125). Specifičana izotopska obeležja prirodne i antropogene žive pokazuju da bi praćanje različitih emisija žive regionalnih belgijskih i francuskih ekosistema trebalo biti izvodljivo. Visoko podignuta kontaminacija živom na lokalitetu *Kempen* garantuje dalje proučavanje lokalnih ekosistema uključujući i ljudsku izloženost.

Delta reke Perl je jedna od najrazvijenijih i najviše urbanizovanih regiona u Kini. U cilju procene zagađenja živom u rečnom sistemu PRD, *Liu, et al. (2011b)* su po prvi put ispitivali distribuciju THg i MeHg u sedimentu iz velike reke *Dongjiang* (DJ). Koncentracije THg u sedimentu rastu uzvodno i nizvodno u oblasti *Dongjianga* i, na

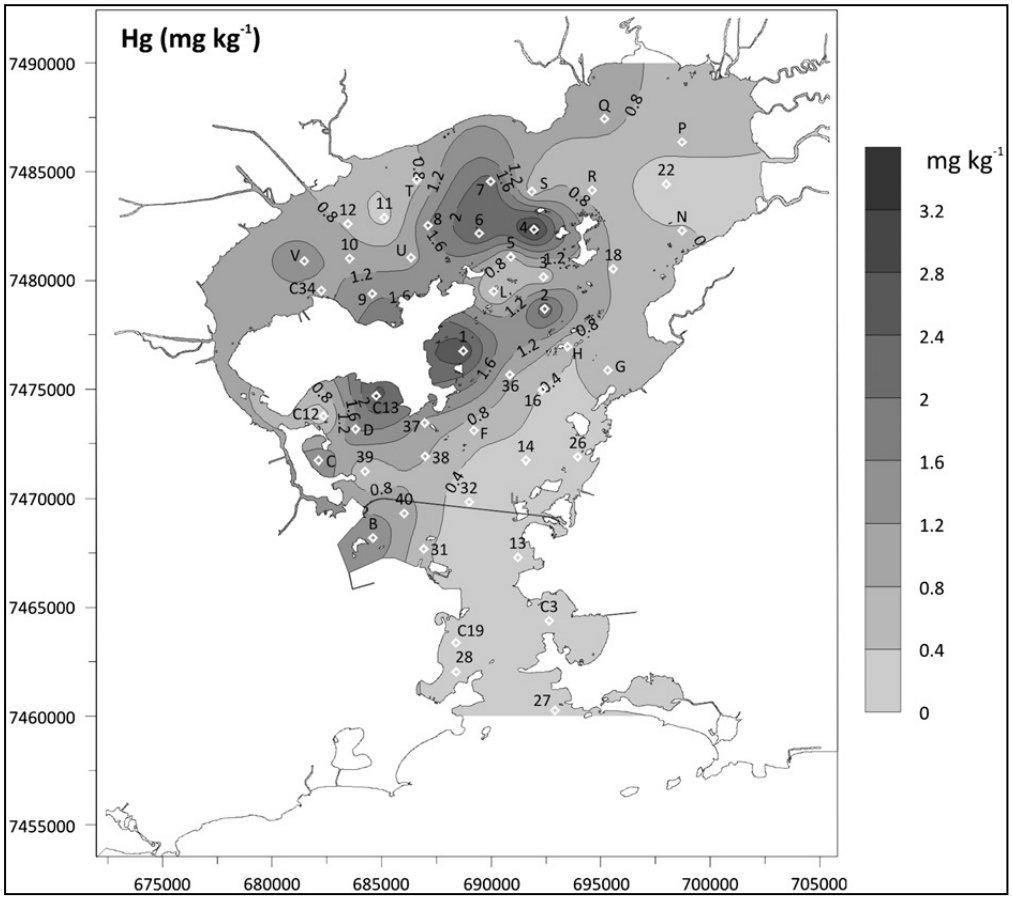
većini lokacija, bile su znatno veće od osnovne vrednosti, što ukazuje da je DJ kontaminirana živom, pogotovu u nizvodnom delu. Koncentracije metil žive u sedimentu DJ su detektovane u intervalu od 0,56 do 10,62 ng/g i bile su u značajnoj korelaciji sa ukupnom živom i organskim materijama. U cilju određivanja potencijalnih izvora kontaminacije živom, izabrani su tipični sedimenti sa različitih područja DJ za analizu izotopa Hg. Rezultati pokazuju da je maseno zavisna frakcija (*mass-dependent fraction* - MDF) u sedimentu značajno promenljiva (Δ^{199}Hg: − 2,35 do – 0,60‰), a maseno nezavisna frakcija (*mass-independent fraction* - MIF) u sedimentima je, takođe, prilično promenljiva (Δ^{199}Hg: − 0,02 do − 0,27‰). Uzorci sa najvećim vrednostima THg locirani u industrijskoj oblasti sadrže najveći nivo δ^{202}Hg (− 1,14‰ do – 0,60‰) izmerenih vrednosti i beznačajni MIF (Δ^{199}Hg: − 0,04 do – 0,01‰). U međuvremenu, uzorci sa najnižim sadržajem THg sa lokacija u okolnoj oblasti pokazuju najmanje izmerene vrednosti δ^{202}Hg (− 2,16‰ do –1,55‰) i Δ^{199}Hg (− 0,20 do – 0,27‰). Za razliku od ova dva slučaja postoje uzorci koji su sakupljeni u urbanim oblastima, koji sadrže relativno nizak MDF (δ^{202}Hg: − 2,35‰ do – 1,96‰) i mali, ali značajan MIF (Δ^{199}Hg: − 0,10‰ do – 0,08‰), sa relativno povišenim sadržajem THg. Zaključeno je da dominantni izvori Hg u sedimentima DJ mogu biti kategorizovani kao regionalni osnov, urbani i industrijski izvori. Pokazano je da metoda stabilnog izotopa Hg može poslužiti kao efikasan alat za praćenje izvora zagađenja živom u životnoj sredini.

Mnogi prirodni rečni slivovi su sve više pod uticajem promena povezanih sa korišćenjenjem zemljišta u prigradskim naseljima i takve izmene mogu uticati na koncentracije, razdvajanja i flukseve tragova toksičnih metala u rečnim ekosistemima. *Naik and Hammerschmidt (2011)* su istraživali kružni ciklus žive, monometil žive, kadmijuma, bakra, olova, nikla i cinka u tri rečna sliva u obodnim urbanim delovima Dejtona[287] u Ohaju, tokom perioda od 13 meseci. Koncentracije metala su bile u pozitivnoj vezi sa ispuštanjem u svaki vodotok, pri čemu svaki metal ima visok afinitet prema suspendovanim česticama, a Hg je u značajnoj vezi sa rastvorenim organskim ugljenikom. Iako nije primećeno kod drugih metala, nivoi žive u rečnoj vodi su bili promenljivi sezonalno i između vodotoka. Prinosi žive iz dva sliva su bili uporedivi sa istraženim koncentracijama u deponovanoj živi posle jakih padavina (∼ 25% vlažnog atmosferskog fluksa), dok treći sliv ima znatno veći godišnji fluks povezan sa koncentracijama Hg iz specifične i filtrirane vode u većim česticama, najvećim delom iz izvorišta. Fluksevi ostalih metala su bili međusobno slični između slivova uz nagoveštavanje univerzalnosti izvora, što bi moglo biti atmosfersko taloženje ili razlaganje. Rezultati ovog istraživanja ukazuju da su, sa izuzetkom jednog sliva gde je bila povećana koncentracija Hg, procesi, koji utiču na raspodelu metala, slični između jugozapadnih tokova Ohaja i uporedivi sa drugim severno-američkim rekama koje su jednako ili manje pod uticajem urbanog razvoja. Relativne razlike u korišćenju

[287] **Dejton** je šesti po veličini grad američke države Ohajo i sedište okruga Montgomeri, sa oko 142.000 stanovnika.

zemljišta, površini rečnog sliva i prisustvu i odsustvu tretmana prerade otpadnih voda imale su male ili nemerljive uticaje na većinu koncentracija metala i flukseve.

Kao deo projekta tangencijalnog oporavka i aeracije zaliva Guanabara (*Tangential Guanabara Bay Aeration Recovery* - TAGUBAR), *Covelli, et al. (2012)* su ispitivali na živu površinske i sedimente srednje dubine u zaliva *Guanabara* u Riu de Ženeiru, u Brazilu. Glavni, ali ne i jedini, input žive u zaliv je fabrika hlornih preparata (*Chlor-Alkali Plant* - CAP) koja je locirana u rečnom sistemu *Acarì-São João de Meritί* na severozapadnom delu zaliva. Raspodela žive u površinskim sedimentima od < 0,1 – 3,22 mg/kg, prosečno 0,87 ± 0,80, *n* = 40, (slika 53/VI) se kontroliše preko organske



Slika 53/VI *- Mapa raspodele sadržaja žive (Hg, mg/kg) u površinskim sedimentima zaliva Guanabara*

komponente, zajedno sa sumporom, bolje nego veličinom čestica, gde su koncentracije žive manje od 1 mg/kg. Suprotno od toga, gde je sadržaj metala veći od 1 mg/kg, akumulacija u površinskim sedimentima uglavnom je povezana postojanjem obližnih izvora zagađenja, kao što su industrijska i urbana naselja u zapadnom sektoru zaliva. Iako ukupan sadržaj žive u površinskim sedimentima prelazi dozvoljene vrednosti, potencijalno otrovne za bentičku zajednicu, rezultati procedure

sekvencijalne ekstrakcije pokazuju da je doprinos bolje rastvorljivih, lakše zamenljivih i eventualno biodostupnih živinih jedinjenja pronađen skoro zanemarljivo (< 0,1%). Većina metala je snažno vezana za mineralnu mrežu sedimentnog matriksa i stoga ih treba smatrati skoro imobilisanim. Redukcija akumulacije žive u sedimentima dna, koja se očekuje kao posledica prihvatanja ograničenja zagađenja (kao što je bezotpadna tehnologija u CAP-u i postrojenja za tretman otpadnih voda) nije uočena u središnim profilima. Trenutne procene brzine akumulacije Hg u gornjim profilima su oko 1 do 18 mg/m^2 god. Uzorci gornjih slojeva sedimenata pre industrijalizacije nagoveštavaju da su centralni i severoistični delovi zaliva jako pogođeni povećanjem sadržaja žive, gde koncentracije prelaze procenjene osnovne sadržaje do 20 puta. Celokupne zalihe Hg nagoveštavaju da je sadržaj metala povećan istim redom veličine u blizini potencijalnih izvora zagađenja na zapadnoj strani zaliva, ali različitim stopama, što je izgleda određeno lokalnim uslovima. Prirodno smanjenje koncentracije žive na osnovne nivoe se ne predviđa u bliskoj budućnosti.

Elementarna živa je nemešljiva tečnost velike gustine i velikog međupovršinskog napona prema vodi. Njeno kretanje u zasićenoj podpovršinskoj oblasti se stoga smatra kao slučaj dvofaznog toka koji uključuje vodu i živu i očekivano je da zavisi od od gravitacionih, viskoznih, hidrodinamičkih i kapilarnih sila. *Devasena and Nambi (2010)* su istraživali migraciju i kapilarnu izolaciju žive u podpovršinskom sloju, zasnovanu na kontrolisanim laboratorijskim eksperimentima zasićenja kapilarnim pritiskom. Na prvom mestu, izolacija žive iz smeše je primetna u homogenim poroznim sredinama. Dobijeno je rezidualno zasićenje žive i *Van Genuchtenovi* parametri za izolaciju žive. Ovi podaci mogu obezbediti bitne inpute za modele migracije i izolacije žive. Zavisnosti rezidualne saturacije na osobine fluida su dobijeni poređenjem eksperimentalno dobijenih rezultata sistema živa-vodeni sistem i sistema guste nevodene fazne tečnosti (*dense nonaqueous phase liquid* - DNAPL)-vodeni sistemi. Kapilarne sile su bile dovoljno velike u sistemima živa-voda da neutrališu velike gravitacione sile i izazovu izolaciju žive. Velike razlike u gustini između žive i vode dovode do velikog *Bondovog* broja pri čemu je dobijen mali rezidual saturacije žive što potkrepljuje postojeće teorije DNAPL. Međutim, inverzni odnos između rezidualne saturacije i kapilarnog broja utvrđenog za DNAPL–vodene sisteme ne može se porediti sa sistemima živa-vodeni sistem. Šta više, kritični kapilarni brojevi i Bondovi brojevi mogu biti neprimenljivi na Hg pošto ona ima nizak kapilarni broj i visok Bondov broj. Ovaj rad je omogućio razumevanje procesa migracije i izolacije žive i dao doprinos korisnim ulaznim podacima za dvofazni model toka specifičan za sisteme živa-voda. Takođe, istaknut je uticaj osobina fluida na izolaciju i mobilizaciju posebno viskoznih fluida visokih gustina, koji takođe poseduju visoki međupovršinski napon sa vodom.

Ukupnu živu u uzorcima padavina prikupljenih modifikovanim uzorkivačem MIC-B na krovu zgrade Fakulteta za javno zdravlje u Seulu u Koreji, od januara 2006. do decembra 2007. godine, utvrdili su *Seo, et al. (2012)* da bi odredili sezonske promene u mokrom taloženju THg i identifikovali doprinos RGM i čestica žive sakupljanju radi mokrog taloženja žive. Tabela 7/VI pokazuje koncentracije oblika žive u atmosferi

(RGM i Hg_p) izmerene između 2006. i 2007. godine. Prosečne koncentracije THg su bile 2006. godine 10,1 ± 17,0 ng/L i 2007. godine 16,3 ± 16,5 ng/L, a fluks vlažnog taloženja THg je bio 2006. godine 16,8 μg/m^2 i 2007. godine 20,2 μg/m^2. Sezonske koncentracije THg 2006. godine su bile najveće tokom zime, a zatim tokom proleća i leta. 2007. godine su koncentracije THg bile najveće tokom zime, a zatim tokom proleća, leta i jeseni. Neparametarski *Mann-Whitney* test pokazuje da nije bilo statističkih razlika između jeseni i leta 2006. godine (p = 0,10), međutim, bilo je statističkih razlika između zime i jeseni 2007. godine (p < 0,01). Visoka koncentracija THg u proleće, verovatno kao posledica pojava žutog peska, sugeriše da su RGM i PHg prisutni u kiši bili tokom ovog perioda transportovani daleko iz Kine. Veliki fluksevi mokrog taloženja, posmatrani leti, verovatno su nastali zbog intenzivnih padavina kiše. Sve u svemu postoji značajna pozitivna povezanost između količine padavina i fluksa mokrog taloženja (r^2 = 0,22) ($p < 0,01$) i značajna negativna korelacija između količine padavina i koncentracije THg u atmosferskom talogu ($p < 0,01$) zbog efekata razblaženja. Pored toga, prikazana je slaba pozitivna veza između koncentracije THg i fluksa mokrog taloženja (r^2 = 0,10) (p < 0,05). Višestruke linearne regresije pokazuju da je koeficijent sakupljanja (*scavenging coefficient* - SC) za RGM bio mnogo veći nego SC za PHg predlažući da je RGM efikasnije sakupljen putem mokrog taloženja nego PHg (SC_{RGM} = 750 i SCP_{Hg} = 380).

Tabela 7/VI *- Rekapitulacija koncentracija atmosferskih oblika žive*

Godina			***Ukupno***	***Proleće***	***Leto***	***Jesen***	***Zima***
2006	RGM (pg m^{-3})	*N*	72	14	28	5	25
		Prosek	14,0 ± 18,6	21,7 ± 24,0	6,1 ± 4,8	4,8 ± 2,9	20,3 ± 22,7
		Opseg	1,2–94,8	3,5–94,8	1,2–21,9	1,7–8,6	1,8–80,3
	Hg_p (pg m^{-3})	*N*	69	13	28	4	24
		Prosek	26,3 ± 42,6	18,1 ± 10,9	35,8 ± 64,7	5,8 ± 2,1	24,0 ± 15,1
		Opseg	1,7–257,4	4,8–45,2	1,7–257,4	3,5–9,1	3,7–57,8
2007	RGM (pg m^{-3})	*N*	144	58	22	26	38
		Prosek	11,5 ± 10,3	14,8 ± 13,0	7,8 ± 7,0	9,3 ± 9,0	10,2 ± 6,0
		Opseg	0,9–57,3	2,2–57,3	0,9–27,4	1,2–36,4	2,3–27,8
	Hg_p (pg m^{-3})	*N*	130	58	23	18	31
		Prosek	13,9 ± 13,1	14,0 ± 11,6	8,6 ± 5,5	17,9 ± 20,7	15,5 ± 13,4
		Opseg	2,5–72,4	2,7–67,0	2,5–23,0	3,4–66,8	2,8–72,4

Nasr, et al. (2011) su izradili analizu otvorene datoteke podataka Geološkog pregleda Kanade (*Geological Survey of Canada*) za koncentracije ukupne žive u toku i sedimentima jezera na 142.028 mernih mesta. Ova analiza je urađena za izabrane istraživačke zone širom Kanade, sa akcentom na razlikovanje relevantne geografske, geološke, atmosferske i topografske kontrole THg. THg je generalno bila najveća u oblastima pod uticajem rudarstva i topljenja ruda, praćenim oblastima sa visokim metalogenim izvornim lokacijama. Osnovni nivoi THg su bili povišeni u više naseljenih mesta prema jugu, a u opadanju prema udaljenim i najhladnijem lokacijama istoka, severa i zapada. Ovaj trend je povezan (R^2 = 0,74; P < 0,0001) projekcijama GRAHM 2005 (globalni/regionalni atmosferski model teških metala (*Global/Regional Atmospheric Heavy Metals Model*) za atmosfersko taloženje žive (zone i lokacije sa glavnim geogenim izvorima i uklonjenim rudarskim aktivnostima). Srednja THg je bila viša u brdskim jezerima (100,9 ± 0,5 SE, µg/L) i potocima (71,7 ± 0,6 SE, µg/L) nego u nizijskim jezerima (94,4 ± 0,86 SE, µg/L) i potocima (64,2 ± 1,26 SE, µg/L). Istočno–centralni deo teritorije Jukon (*Selwin Basin*) je analiziran do detalja. Ovde se, THg u okviru sedimenata povećava povećanjem gubitka žarenjem i povećanjem koncentracije elemenata u tragovima, a smanjuje povećanjem komponenti vlažnih područja prema slivu iznad lokacija uzorkivanja sedimenata. Karakterizacija i kvantifikacija ovih trendova Hg je bitna za modelovanje i mapiranje zdravstvenih rizika ekosistema i zajednica širom Kanade i šire.

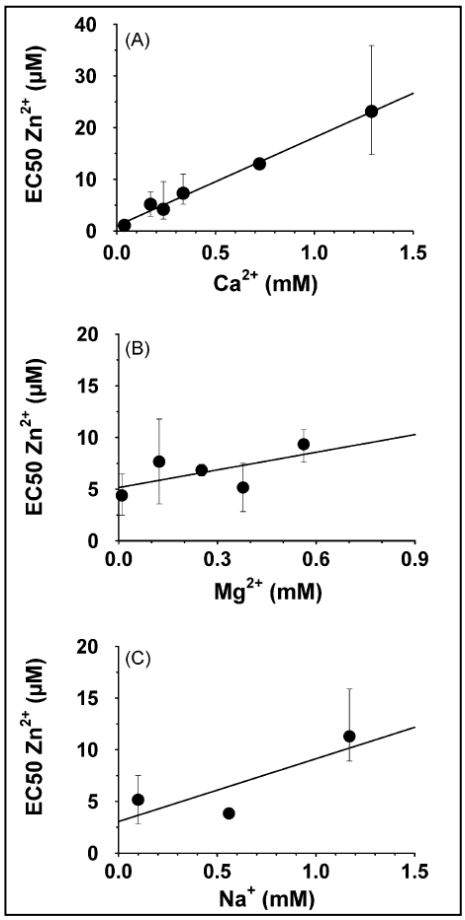
Cink

Cheng, et al. (2005) su proučavali metodom SWASV i modelom simulacije karakteristike vezivanja cinka za DOM iz pet reprezentativnih površinskih slatkovodnih izvora u Evropi. Uzorci vode su titrovani cinkom, a aktivnost slobodnog jona cinka (Zn^{2+}), je izračunata iz merenja nestabilnog cinka pomoću SWASV i drugih uslova sistema. Izmerene vrednosti Zn^{2+}, koje su bile u opsegu od 10^{-7} do 10^{-5} mol/L, upoređene su sa simuliranim vrednostima, korišćenjem modela huminskog vezivanja jona–Modela V i VI (*Humic Ion-Binding Models V and VI*). Pretpostavljeno je da je specijacija cinka bila kontrolisana organskom materijom, predstavljena fulvo kiselinom, zajedno sa neorganskim kompleksiranjem rastvora. Modeli su kalibrisani podešavanjem parametra DOMFA, odnosom rastvorene organske materije za koju se smatra da se ponaša kao fulvo kiselina. Upotrebljena su dva scenarija modelovanja da bi se dobile vrednosti DOMFA, pri čemu oba razmatraju i ne uzimaju u obzir kompetitivne efekte Al, Fe(II) i Fe(III). Jačina vezivanja cinka i rastvorene organske materije u modelu VI (log K_{MA} = 1,6) nije bila u stanju da obezbedi realne vrednosti DOMFA-a log K_{MA} od 1,8 je eksperimentalno određen kao najverovatnija vrednost u ovim vodama. Modeli V i VI su dali veoma slična poklapanja sa podacima posle optimizacije DOMFA, za razliku od prethodnih nalaza za bakar. Ovo može nastati usled činjenice da dodatni položaji jakog vezivanja dobijeni modelom VI nisu značajni za kompleksiranje cinka u opsegu koncentracija cinka koji je istražen u ovoj studiji. Izračunate aktivnosti slobodnog cinka iz oba scenarija modelovanja su veoma slična. Međutim, razmatranje kompeticije Al i Fe su realnija za prirodne vode.

Clifford and McGeer (2009) su istraživali razvoj modela biotičkog liganda za akutnu toksičnost cinka na vodenu buvu *Daphnia pulex* u mekoj vodi. U različitim testovima su menjane koncentracije Ca (kao $CaSO_4$), Na (kao NaCl), Mg (kao $MgSO_4$), K (kao KCl), pH vrednost (korišćenjem puferske 3-(N morfolinske)-propansulfonske kiseline) i DOC da bi se odredili uticaji na 48 h EC_{50} za cink. Povišenja u vodom prenešenom Ca^{2+} imaju zaštitni uticaj na toksičnost cinka, ukazujući da je ovaj jon u kompeticiji sa cinkom i da zajedno dele uobičajen položaj biološkog usvajanja. Povišeni sadržaj Mg^{2+} prenet vodom, takođe redukuje toksičnost cinka, ali u manjem stepenu u poređenju sa Ca^{2+}. Nisu uočeni značajni efekti drugih katjona na EC_{50} za cink, ukazujući da toksičnost cinka u *D. pulex* nije povezano Na^+ i K^+. Uticaji sadržaja Ca^{2+}, Mg^{2+} i Na^+ na toksičnost cinka su prikazani na slici 54/VI. Povećanje koncentracija rastvorenog organskog ugljenika rezultuje višim EC_{50} vrednostima za cink usled kompleksiranja cinka organskom materijom u rastvoru i rezultujućom redukcijom koncentracija slobodnih jona Zn^{2+}. Testovi karakterizacije uticaja pH vrednosti na toksičnost cinka su pokazali blag porast u vrednostima EC_{50} između pH 6,3 i 7,1, a dalje promene nisu uočene kada se pH vrednost povećala do 8,0. Testirane su dve postojeće primene modela biotičkog liganda za akutne uticaje cinka na *D. magna* da bi se odredila njihova primenljivost na *D. pulex* u mekoj vodi. Postojeći modeli podcenjuju zaštitni uticaj Ca^{2+} i Mg^{2+}, ali precizno predviđaju uticaje rastvorenog organskog ugljenika. Razvijen je modifikovani model biotičkih liganada sa revidovanim konstantama ravnoteže za uticaje kompetitivnih katjona. Istraživanje je pokazalo da akutni uticaji

cinka na *D. pulex* u mekoj vodi mogu da se okarakterišu i uvrste u predvidivi model biotičkog liganda.

Cheng and Allen (2006) su proučili i uporedili karakteristike vezivanja cinka za NOM iz nekoliko reprezentativnih površinskih voda. Uzorci prirodne organske materije su koncentrovani reverznom osmozom. Uzorci su obrađeni u laboratoriji da bi se uklonili metali u tragovima. Upotrebljena je tehnika SWASV da bi se proučila svojstva kompleksiranja uzoraka NOM cinkom pri fiksiranim pH vrednostima, jonskoj sili i koncentracijama DOC. Eksperimentalni podaci su upoređeni sa predviđanjima koja su dobijena pomoću huminskog akvatičnog modela Windermere verzija VI (*Windermere Humic Aqueous Model Version VI* - WHAM). Pri istoj pH vrednosti, jonskoj sili i temperaturi, titracione krive cinka za uzorke prirodne organske materije sa različitih izvora površinske vode, testiranih u ovom istraživanju, se skoro poklapaju međusobno, ukazujući na sličnost u svojstvima vezivanja cinka za DOM. Diskretni dvo-položajni model daje dobro poklapanje sa eksperimentalnim podacima koji su dobijeni titracijom. Nelinearno poklapanje pomoću FITEQL 4.0[288] pokazuje da su uslovne konstante vezivanja cinka pri istoj pH vrednosti slične za NOM sa različitih izvora, ukazujući da kompleksirajuće karakteristike cinka i prirodnih organskih materija upotrebljene u ovom istraživanju ne zavise od njihovog porekla i jedan set parametara vezivanja se može upotrebiti da bi se reprezentovalo kompleksiranje Zn-NOM za uzorke NOM iz izvora površinske vode koji predstavljaju geografski različite lokacije. Pored toga, ukupne koncentracije liganada ($L_{1,T}$, $L_{2,T}$, i L_T) svih uzoraka prirodne organske materije pokazuju neprimetnu gradaciju porastom pH vrednosti ($L_{1,T}$ = 2,06 ± 0,80 mmol/gC, $L_{2,T}$ = 0,12 ± 0,04 mmol/gC; L_T = 2,18 ± 0,78 mmol/gC), dok uslovne konstante vezivanja cinka prirodnom organskom materijom ($\log K^c_{ZnL}$) pokazuju linearno povećanje sa rastom pH vrednosti ($\log K^c_1$ (pH = 6,0) = 4,69 ± 0,25; $\log K^c_1$ (pH = 7,0) = 4,94 ± 0,10; $\log K^c_1$ (pH = 8,0) = 5,25 ± 0,006; $\log K^c_2$ (pH = 6,0) =6,29 ±



Slika 54/VI *- Izmerene vrednosti EC_{50} za efekte Ca (panel A), Mg (panel B) i Na (panel C) na Zn^{2+} prema Daphnia pulex. U svakom slučaju je korišćena linearna regresija za prikaz odnosa test katjona i EC_{50} za Zn^{2+}; µM = µmol/L; mM = mmol/L*

[288] **FITEQL** je kompjuterski program koji se koristi za određivanje ravnotežnih konstanti iz eksperimentalnih podataka *(Dzombak and Morel, 1990)*.

0,13; $\log K^{c}_{2}$ (pH = 7,0) = 6,55 ± 0,08; $\log K^{c}_{2}$ (pH = 8,0) = 6,86 ± 0,023; sa nagibom od otprilike 0,28, ukazujući da kompleksi cinka i prirodne organske materije postaju stabilniji pri višim pH vrednostima. Model WHAM VI predviđa aktivnosti slobodnog jona cinka pri visokim koncentracijama cinka u saglasnosti sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima pri pH vrednostima od 6,0; 7,0 i 8,0. Međutim, vezivanje cinka ovih uzoraka NOM je procenjeno modelom WHAM VI pri koncentracijama cinka ispod 10^{-6} mol/L pri pH vrednosti od 8,0.

Prethodnih godina, cink je dobio posebnu pažnju od strane regulatornih agencija usled zabrinutosti o mogućim uticajima cinka na akvatičnu biotu. U Japanu je sproveden sveobuhvatni monitoring izloženosti cinku i procena rizika od cinka u površinskim vodama da bi se obezbedile naučne osnove za razvijanje realnih mera u cilju smanjenja rizika od cinka. Emisije poreklom od korozije doprinose prosečno sa 37% od ukupnih emisija cinka u površinske vode Japana. *Naito, et al. (2010)* su izračunali raspodele koncentracija cinka korišćenjem podataka koji su dobijeni dvanaestgodišnjim praćenjem sa 2.750 lokacija, metodom maksimalne verovatnoće koja ukazuje da srednje koncentracije cinka postepeno opadaju. Izračunate su početne koncentracije (HC5 i PHC5), koje su nastale iz senzitivnih raspodela vrsta organizama i populacije, i iznose 27 i 107 µg/L za ukupan cink, respektivno. Karakterizacija rizika koja je identifikovana u periodu od 1991. do 2002. godine, pokazuje da 14,5 - 26,8% mesta koja su praćena verovatno prekoračuju početnu koncentraciju HC5, dok samo 0,7 - 3,5% verovatno prekoračuju PHC5. Procenjivanje uticaja oticanja vode koja je poreklom iz atmosferskih padavina na koncentracije cinka u reci pokazuju da se koncentracije cinka u rečnoj vodi značajno povećavaju kao posledica odvođenja vode sa puteva koja se uliva u reku. Analize ekonomičnosti pokazuju da sprovođenje nacionalnog standarda zagađenja za cink može da bude efikasno na određenom nivou za javne oblasti vodosnabdevanja u Japanu, međutim, stepen efikasnosti veoma zavisi od karakteristika (izvori i dno) sliva. Procena izloženosti i emisija, zajedno sa analizom ekonomičnosti je ključna za razvoj realnog i pogodnog rukovođenja ekološkim rizikom cinka. Dokumet procene rizika od cinka (*risk assessment document* - RAD) u Japanu ilustruje da se u bilo kojoj korišćenoj dostignutoj naučnoj metodi, može uočiti određen stepen ekološkog rizika za cink u nekim vodenim okruženjima u Japanu. S druge strane, cink je koristan materijal za antropogene industrijske aktivnosti. Pošto je cink važna komponenta raznih proizvoda, njegovu ulogu u industrijskim aktivnostima je teško zameniti drugim metalima koji imaju manju toksičnost. Pored poboljšanja naučno zasnovanih metodologija procene rizika, koje su obično fokusiraju na toksikološke perspektive, važno je razviti čvrstu osnovu, razmatrajući razmenu između oštećenja u ekosistemu i koristi u antropogenim aktivnostima, za čega može u prvom redu poslužiti cink.

Pre planiranih aktivnosti rudarenja u blizini fjorda *Citronen* na severu Grenlanda *Søndergaard, et al. (2012)* su proučavali prirodne koncentracije i flukseve cinka i drugih elemenata u lokalnoj reci tokom 1994, 1995. i 2010. godine. Reka prolazi kroz sliv i prirodno je izložena delu velikog depozita rude sulfida (poznatog kao *gossan*),

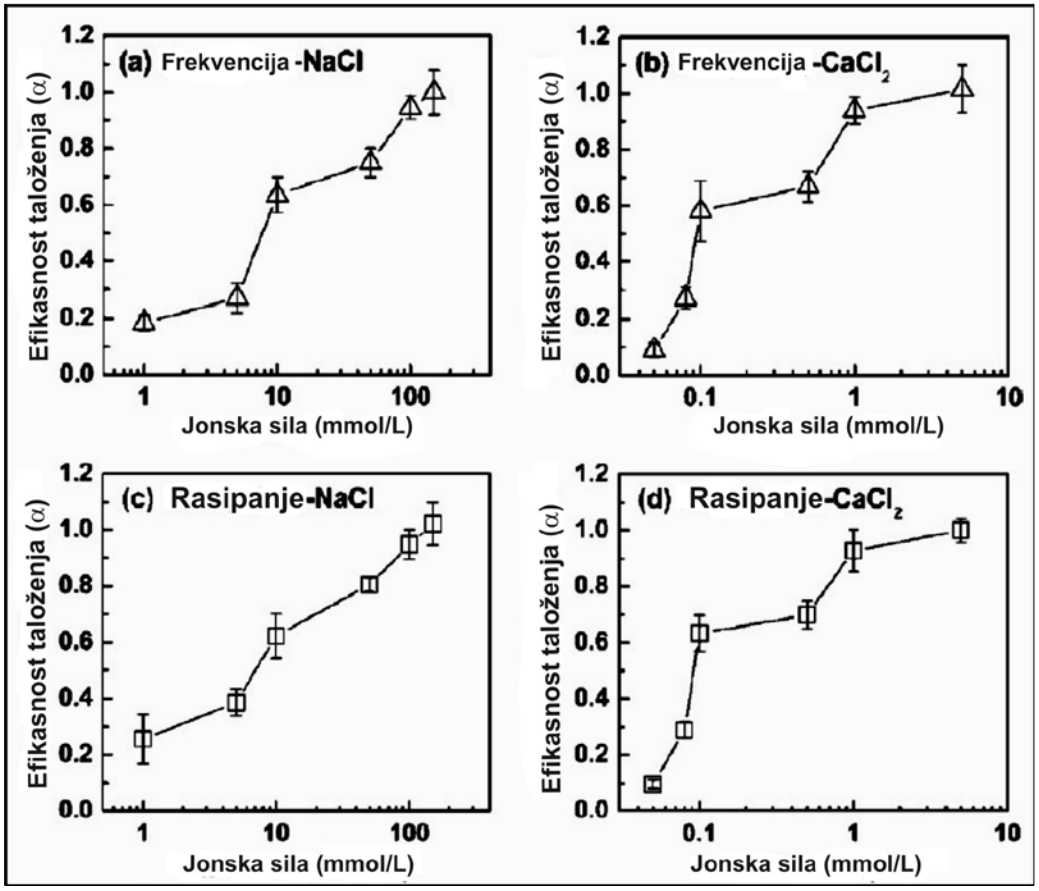
koji uglavnom sadrži sfalerit[289], pirit, a u manjoj meri galenit[290]. Uzorci vode su uzimani svakog dana i analizirani na ukupne sadržaje metala (rastvoreni i rastresito čestično vezani metali) i sumpora. Pražnjenja reke su merena tokom tromesečnih letnjih perioda. Za sve godine uzorkovanja, u rečnoj vodi utvrđene su visoke koncentracije cinka i drugih metala, uključujući gvožđe i olovo, u nedeljama posle otapanja (do 3.700 µgZn/L, 4.000 µgFe/L i 21 µgPb/L). Kasnije u leto, koncentracije ovih metala opadaju do tipičnih vrednosti od 1 – 10 µgZn/L, 10 – 100 µgFe/L i 0,05 – 0,5 µgPb/L. U reci su uočeni u prve tri nedelje posle otopljavanja u 2012. godini, 89%, 41% i 68% ukupnih godišnjih flukseva cinka (1,1 t), Fe (1,5 t) i Pb (7 kg). Nasuprot tome, tokom ovog perioda se javlja samo 12% protoka vode. Ovo ukazuje da značajno generisanje i akumulacija proizvoda razlaganja od oksidacije sulfida, uključujući cink, gvožđe i olovo, zauzima mesto u gornjem izloženom delu *gossana* tokom suvih perioda u leto ili tokom zime, koji su istekli sa prvom vodom od otopljenog leda. Takođe, to ukazuje na značaj ranog prolećnog uzorkovanja vode prilikom oticanja u oblasti Arktika.

Kvantifikovanje difuznih izvora zagađenja je postalo sve značajnije kada se u potpunosti karakterišu rečni slivovi, kao preduslov za upravljanje životnom sredinom. Istraživanje koje su izveli *Gozzard, et al. (2011)* određuje slučajeve slabog i jakog protoka, kao i prostornu promenljivost, u cilju procenjivanja mesta i difuznih komponenti zagađenja cinkom u zapadnom rečnom slivu *Allen*, koji se nalazi na severu Engleske, u polju koje je bogato rudama cinka i olova. Nivoi cinka u reci su izračunati pod svim režimima protoka i izazivaju zabrinutost po životnu sredinu. Difuzne komponente su od manje važnosti pri slabom protoku i tačkastim izvorom pražnjenja vode iz rudnika koji dominira koncentracijom cinka u rečnoj struji i opterećenjem cinkom. Tokom većih rečnih protoka, 90% cinka iz rečne struje je vezano za difuzne izvore, gde su inputi iz resuspenzije sedimenata koji su bogati metalima i ulivanja podzemne vode verovatno više dominantniji. Remedijacijom mesta pražnjenja vode iz rudnika se može značajno poboljšati kvalitet vode pri slabijim protocima, ali doprinos iz difuznih izvora će nastavljati da povećava fluks cinka pri višim protocima.
Baars and Croot (2011) su voltametrijom istražili specijaciju rastvorenog cinka u atlantskom sektoru Južnog okeana duž dva preseka preko glavnih frontalnih sistema: duž nultog meridijana i u moreuzu Drejkov prolaz (*Drake Passage*). U ispitivanom okeanu južno od antarktičkog polarnog fronta (*Antarctica polar front* - APF) utvrđena je primetna koncentracija nestabilnog neorganskog cinka u površinskim vodama ,u

[289] **Sfalerit** je sulfidni mineral hemijskog sastava (Zn,Fe)S (cink sulfid). Skoro uvek sadrži primese gvožđa (varijetet sa visokim sadržajem Fe se naziva marmatit). Često dolazi zajedno sa galenitom, piritom i drugim sulfidima. Poznat je i pod nazivom cink blenda. Kristališe u kubičnom kristalnom sistemu sa strukturom sličnom dijamantu. Sfalerit je glavna ruda cinka.
[290] **Galenit** je prirodni mineral hemijske formule PbS, odnosno, olovo-sulfid. Obično se javlja u obliku savršenih kocki, ali ne isključivo. Takođe, često se javlja zajedno sa drugim mineralima kao što su kvarc i pirit. Galenit ima savršenu cepljivost po pljosnima kocke zahvaljujući rasporedu atoma olova i sumpora.

poređenju sa istraživanjima koja su izvedena na nižim geografskim širinama. U Južnom okeanu je upotrebom kombinacije anodne striping voltametrije (*anodic stripping voltammetry* - ASV) titracije i pseudopolarografije otkriveno prisustvo značajne koncentracije elektrohemijski inertnih liganada cinka. Ovi ligandi su, međutim, skoro uvek zasićeni usled prisustva viška koncentracija rastvorenog cinka, koje su vezane visoko nutritivnim vodama severno od APF. Samo u površinskim vodama, koncentracija kompleksnih liganada cinka premašuje koncentracije rastvorenog cinka, ukazujući na biološki izvor ovih liganada. Zaključeno je da postoje jasne posledice po biogeohemijsko kruženje cinka i za interpretaciju paleo zapisa iskorišćenja cinka u opalu kao obeleživaču specijacije cinka u vodenoj koloni.

Potencijalno kancerogene HAAs, kao glavna grupa nuzproizvoda dezinfekcije, su rasprostranjene u vodi za piće. *Wang and Zhu (2010)* su izveli sistemske eksperimente da bi se istražio uticaj cinka, kao metalne komponente galvanizovanih cevi u sistemima distribucije vode, na hemiju HAAs. Rezultati su pokazali da cink može da indukuje sekvencijalno dehalogenovanje HAAs. Sve bromovane acetatne kiseline su bile transformisane na kraju do acetata, a hloroacetatna kiselina (*chloroacetic acid* - MCAA) je finalni produkt za dehalogenovanje trihloroacetatne kiseline (*trichloroacetic acid* - TCAA) i dihloroacetatne kiseline (*dichloroacetic acid* - DCAA). Koncentracije izvornih komponenti, kao funkcije vremena, su bile osnova kinetičkog modela pseudo prvog reda sa R^2 > 0,904. Bromovane acetatne kiseline su aktivnije u odnosu na hlorovane acetatne kiseline u reakciji sa cinkom, a aktivnost HAAs opada brojem redukovanih supstituenata. Dok voda protiče kroz galvanizovanu cev, bromovane i hlorovane acetatne kiseline, osim MCAA, mogu da opadnu do 1% od njihovih početnih koncentracija u periodu 2,11 - 6,34 h, a brzine nisu očigledno pod uticajem hidrodinamičkih uslova ili uslova u cevovodu. Rizik po zdravlje usled TCAA i DCAA u vodi za piće ima tendenciju porasta i zbog toga tribromsirćetna kiselina (*tribromoacetic acid*) i dibromsirćetna kiselina (*dibromoacetic acid*) imaju tendenciju da prvo povećaju, a zatim smanje koncentracije, takođe zbog toga što sadržaj bromsirćetne kiseline (*bromoacetic acid*) ima tendenciju opadanja.



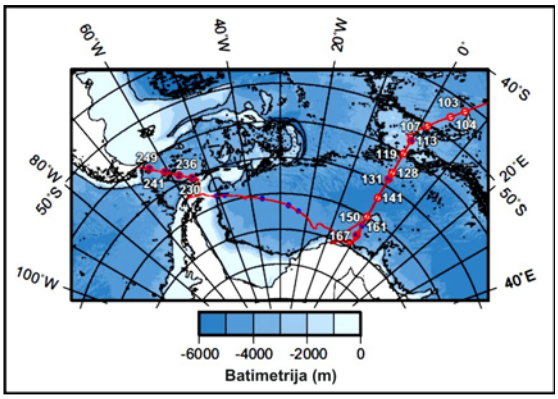
Slika 55/VI *- Efikasnosti taloženja (α) nanočestica ZnO, izračunata iz pomeranja frekvencije (trougao) i rasipanja (kvadrat) u rastvorima $CaCl_2$ (desno) i NaCl (levo) pri pH 7,8 kao funkcija jonske sile rastvora*

Jiang, et al. (2010) su ispitali kinetiku deponovanja nanočestica ZnO na površine silicijuma i površine koje su prekrivene huminskom kiselinom SRHA pod širokim opsegom jonskih sila koje su relevantne za životnu sredinu u monovalentnim i dvovalentnim rastvorima, korišćenjem mikrobalansa kristala kvarca sa rasipanjem (*quartz crystal microbalance with dissipation* - QCM-D). Efikasnost deponovanja nanočestica ZnO na nepokrivene površine silicijuma je izraženija povećanjem jonske sile u rastvorima NaCl i $CaCl_2$, što je u skladu sa tendencijama sila interakcije između nanočestice i površine silicijuma i tako konzistentna sa klasičnom teorijom *Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek*[291] (DLVO). Određivano je taloženje nanočestica ZnO čistim površinama silicijuma kroz širok spektar jonske sile u rastvorima NaCl i $CaCl_2$ pri pH 7,8. Normalizacijom brzina taloženja čestica određenim iz frekventnih razmaka na čistim površinama silicijuma sa podesnim brzinama taloženja određenim iz

[291] Teorija **DLVO** opisuje silu između naelektrisane površine koja je u interakciji sa tečnim medijumom. Ona kombinuje efekte *Van der Waalsove* privlačne sile i elektrostatičkog odbijanja koje je prouzrokovano duplim slojem jona suprotnog naelektrisanja.

frekventnih pomeranja i odgovarajućih jonskih sila, efikasnosti taloženja (α) nanočestica ZnO pod svim određivanim uslovima su prikazani na slici 55/VI. Prisustvo dvovalentnog katjona Ca^{2+} u rastvorima izrazito povećava kinetiku deponovanja nanočestica ZnO na površine silicijuma. Prethodno nanete SRHA na površine silicijuma otežavaju deponovanje nanočestica ZnO u monovalentnim i dvovalentnim rastvorima, što nije u skladu sa teorijom DLVO. Za repulziju prostornog rasporeda u molekulu, što je ne-DLVO interakcija, utvrđeno je da je glavni mehanizam kontrole deponovanja nanočestica ZnO na površine silicijuma koje su impregnirane huminskom kiselinom SRHA.

Croot, et al. (2011) su istraživali raspodelu rastvorenog cinka u atlantskom sektoru Južnog okeana, tokom južne jeseni 2008. godine, kao deo istraživanja *IPY GEOTRACES expedition ZERO & DRAKE*[292]. Istraživanje je bilo fokusirano na transektima u glavnim frontalnim sistemima duž nultog meridijana i u moreuzu Drejkov prolaz (slika 56/VI). Postoji jak gradijent u površinskim koncentracijama cinka koje su posmatrane u antarktičkom polarnom frontu duž oba preseka i utvrđeni su visoki nivoi cinka u površinskim vodama u Južnom okeanu. Vertikalni profili za rastvoreni cink pokazuju prisustvo lokalnog minimuma i maksimuma u gornjih 200 m što je u skladu sa značajnim usvajanjem fitoplanktonom i oslobađanjem tokom ishrane zooplanktona, respektivno. Najveće koncentracije cinka u dubokoj vodi su utvrđene u centru morske struje *Weddell Gyre*, zajedno sa centralnom posrednom vodom, vodene mase koja je osiromašena koncentracijama O_2, obogaćena koncentracijama CO_2 i čini regionalni minimum hlorfluorougljenika (*chlorofluorocarbons*). Dobijeni podaci ukazuju da je remineralizacija potonulih čestica ključna u kontroli raspodele cinka u Južnom okeanu. Odnosi cinka i fosfata (Zn : P) u gornjoj vodenoj koloni se povećavaju prema jugu duž oba preseka, a na osnovu laboratorijskih istraživanja ukazuju na manju brzinu rasta fitoplanktona usled ograničenja koncentracije gvožđa ili svetlosti. Cink i silicijum su bili u jakoj korelaciji širom istraživane oblasti ali odnos (Zn : Si) je relativno uniforman sveukupno, osim za oblast koja je blizu ivice leda na nultom meridijanu.



Slika 56/VI *- Lokacije stanica na kojima su uzimani uzorci na cink za vreme istraživačke ekspedicije ZERO & DRAKE (ANTXXIV-3)*

Svojstva kompleksiranja huminskih supstanci, stabilnost rastvorenog metal-huminskog kompleksa i interakcija kompleksa sa drugim sastojcima zemljišta određuje rastvorljivost i mobilnost teških metala. *Güngör and Bekbölet (2010)* su izradili studiju

[292] Ekspedicija ***IPY GEOTRACES*** u Južnom okeanu bila je nastavak tri krstarenja od Južne Afrike do nultog meridijana, povezana sa ekspedicijom *Zero&Drake* uz duž nultog meridijana, kroz Vedelovo more i tesnac Drejkov pasaž.

koja istražuje uticaj huminske i fulvo kiseline na oslobađanje cinka iz zemljišta sa lokacija *Fethiye* (Mediteranska oblast); *Samsun* (oblast Crnog mora) i Izmir (oblast Egejskog mora). Vremenski zavisno oslobađanje cinka iz zemljišta je izračunato upotrebom grafika logaritama q_t/q_s u odnosu na vreme. Kinetika cinka, oslobođena huminskom kiselinom, definisana je dvema reakcijama pseudo prvog reda. Uočeni koeficijenti brzine u ovom modelu su $k_1 = 4{,}2 \times 10^{-3}\ h^{-1}$ i $k_2 = 5 \times 10^{-5}\ h^{-1}$, što ukazuje na brzu početnu reakciju praćenu sporom reakcijom. Oslobađanje cinka je izraženije povećanjem koncentracije huminske kiseline predstavljajući pristup formiranja relativno stabilnog nivoa pri višim huminskim koncentracijama. Najviše oslobađanje od 334,5, 350,8 i 369,4 µmol/kg za zemljišta sa lokacija *Fethiye*, *Samsun* i Izmir, respektivno, dobijena su za koncentraciju huminske kiseline od 1.000 mg/L. Drugačiji slučaj je uočen u tretmanima rastvorima huminske kiseline od 150 mg/L, gde se uklanjanje taloženjem kompleksa huminske kiseline i cinka javilo pri pH vrednosti od oko 7. Interaktivno ponašanje kompleksa huminske kiseline i cinka predstavlja slično smanjenje kod koncentracija cinka u vodenom rastvoru. Porast u opterećenju cinka prouzrokuje samo blago povećanje u otpuštanju, što ukazuje da opterećenje cinkom ima blag uticaj na otpuštanje. Promene u pH vrednostima suspenzije zemljišta su se odražavale višim otpuštanjima cinka. Povećanje u suspenziji pH do prosečno 10,5 rezultuje povećanjem od 209,4 µmol/kg do 280,2 µmol/kg (300 mg/l huminske kiseline), što je vezano za angažovanost drugih funkcionalnih grupa, kao što je fenolna grupa, u procesu. S druge strane, smanjenje pH vrednosti suspenzije do oko pH = 5, otkriva povećanje od 89 µmol/kg do 602,7 µmol/kg (100 mg/L huminske kiseline), što je određeno kao glavni doprinos kiselosti. Uticaj sorpcije huminske kiseline na otpuštanje cinka je istraživan procenjivanjem procesa sorpcije u odnosu na pH i sadržaje soli, gline, oksida i organske materije u zemljištu. Sorpcija huminske kiseline na zemljišta je predstavljena linearnim odnosom, i kao što nagoveštavaju koeficijenti podele i raspodele, ista je imala najveći sadržaj u zemljištu lokacije *Fethiye*, a zatim u zemljištima sa lokacija *Samsun* i Izmir. Zbog toga što ova doslednost ima za posledicu obrnutu proporciju oslobađanja cinka iz zemljišta, stepen oslobađanja cinka iz zemljišta je bio povezan stepenom sorpcije huminske kiseline. Tako je najveće oslobađanje cinka iz zemljišta Izmira objašnjeno slabom sorpcijom huminske kiseline. Oslobađanje cinka iz zemljišta je slabije za rastvore fulvo kiseline, uprkos većem sadržaju kiselinske funkcionalne grupe. Za koncentracije fulvo kiseline od 300 mg/L, oslobađanje cinka od 46,7, 85,7 i 148,5 µmol/kg je dobijeno za zemljišta *Fethiye*, *Samsun* i Izmir, respektivno. Ovi rezultati su povezani sa jačinama kuplovanja koja su uključena u proces, kao što je prikazano konstantama stabilnosti cink-huminskih ili fulvo-kiselinskih kompleksa.

Brix, et al. (2010) su istraživali rizike koji su vezani za koncentracije cinka iz oticanja vode od atmosferskih padavina u akvatični ekosistem. Da bi se izvela procena, korišćeni su podaci dobijeni monitoringom koncentracija cinka u podzemnoj vodi, prenešenoj vodi i u sedimentima, sakupljeni na 20 stanica u postrojenjima za sakupljanje/zadržavanje atmosferske vode, koji se sastoje od šumske vlažne zemlje, retencionog jezera, kao i potoka prvog reda. Biodostupnost u vodenoj koloni je izračunata upotrebom modela biotičkih liganada za beskičmenjake i ribu, dok je

biodostupnost u sedimentima procenjena upotrebom kiselog volatilnog sulfid simultanog ekstrahovanog metala (*acid volatile sulfide simultaneously extracted metal*). Procena posmatranog nivoa ukazuje na beznačajne rizike u koncentracijama cinka u sedimentima i podzemnoj vodi koji se odnose na bentičke organizme. Kao što bi se moglo očekivati za atmosfersku olujnu vodu, koncentracije cinka su bile privremeno veoma promenljive u toku oluje, varirajući faktorom od 2 do 4. Procena najvećom verovatnoćom ukazuje na slab (pod uticajem 5 - 10% vrsta) do beznačajan rizik u sistemu, posebno pri pražnjenju potoka prvog reda. Srednji do visoki rizici (pod uticajem 10 - 50% vrsta) identifikovani su na lokacijama uzorkovanja najvišeg gradijenta povećanja u sistemu sakupljanja. Najveća nesigurnost procene je povezana načinom na koji je najbolje procenjeno hronično izlaganje/rizik od vremenski promenljivih koncentracija izlaganja. Potrebna su dalja istraživanja o toksičnosti metala da bi se procenio uticaj atmosferske vode na okruženje.

Standard kvaliteta životne sredine za cink, objavljen u Japanu 2003. godine, bio je prvi standard za zaštitu vodenih vrsta. Da bi se postigao ovaj kriterijum životne sredine, nacionalni standard za dozvoljene koncentracije u efluentima je 2006. godine smanjen sa 5 mg/L na 2 mg/L. Međutim, neke industrije su dozvolile primenu privremenog standarda do 2011. godine, kada je privremeni standard zamenjen nacionalnim standardom. Prema tome, u Japanu se nastavlja diskusija o upravljanju životnom sredinom i protivmerama u vezi sa cinkom. Cilj istraživanja *Tsushima, et al. (2010)* je bio prezentovanje sadašnjeg statusa rizika od cinka. Upotrebom podataka koji su dugotrajno praćeni za cink, za više od 3.000 slatkovodnih i morskih oblasti koje su praćene u Japanu, utvrđeno je da je geometrijska sredina koncentracije cinka u slatkovodnim oblastima bila oko 10,8 μg/L i da su godišnje srednje koncentracije Zn generalno opadale. Iz kategorizacije lokacija proizilazi nepristrasna identifikacija glavnih izvora cinka sa 75% (273 od 364; tabela 8/VI) od svih lokacija sa visokim koncentracijama Zn. Identifikovana su mesta gde su koncentracije cinka visoke, a, takođe, identifikovani su najverovatniji izvori cinka koji su odgovorni za visoke koncentracije. Ekološki rizik cinka je izračunat na konvencionalnom individualnom nivou i na nivou populacije. Individualni nivo rizika je detektovan na oko 20% slatkovodnih mesta, a populacioni nivo rizika na oko 2%. Rizici su bili manji u prethodnim godinama, međutim, ostaju na neprihvatljivim nivoima. U studiji je ukazano na neophodnost strategija za smanjenje rizika i predložen je novi pristup za upravljanje rizikom i protivmere koje razmatraju i individualni i populacioni nivo rizika.

***Tabela 8/VI** - Srednje koncentracije cinka i standardne devijacije (SD) za svaku kategoriju lokacije visoke koncentracije. Srednja vrednost i SD su izračunate korišćenjem podataka za 12 godina.*

Prvobitni izvor Zn	***Srednja koncentracija (µg/L)***	***SD***	***Broj lokacija***
Rudnik	89	3,5	63
IPS[a]	38	2,7	110
MWTP[b]	26	1,9	58
IPS i/ili MWTP	29	1,7	42
Nepoznat	16	2,3	91

a) Industrijski tačkasti izvor - industrial point sorce (IPS)

b) Postrojenja za tretman komunalnih otpadnih voda - municipal wastewater treatment plants (MWTP)

Nikl

Doig and Liber (2006) su sakupili prirodni sediment, koji sadrži visoku koncentraciju organskog ugljenika (*organic carbon* - OC) i niske koncentracije kiselo-volatilnog sulfida (*acid-volatile sulfide* - AVS) da bi procenili kompleksiranje nikla organskom materijom, pri opsegu različitih pH vrednosti i anoksičnih uslova. Utvrđeno je da OM izuzetno deluje na particionaciju nikla i da je kompleksiranje nikla OM značajno pod uticajem pH vrednosti, uz izraženo povećanje kompleksiranja povećanjem pH vrednosti (od pH 6 do pH 8). Upotrebom pristupa ravnotežne particionacije sjedinjavanjem nikla iz sedimenta [SEM_{Ni}] − [AVS] i sadržaja organske materije, predviđene su krajnje tačke testa letalne i neletalne toksičnosti i upoređene sa posmatranim rezultatima testa toksičnosti korišćenjem ljuskara *Hyalella azteca*, koji je izložen prirodnim sedimentima promenljivim u sadržaju OC i AVS. Uopšte, krajnje tačke testa letalne i neletalne toksičnosti su logično predvidive u sedimentima koji imaju niske koncentracije AVS. Usled očiglednog nedostatka ravnoteže između rastvorenog nikla iz podzemne vode i čistog Ni sulfida (verovatno nastalog od dodatnih rastvorenih metalnih vezivnih liganada) i mogućom kompeticijom oslobođenog Fe^{2+} sa Ni^{2+} za vezivna mesta na organskoj materiji, predviđanja toksičnosti (zasnovana na sadržaju sedimentne OC i AVS) su procenila preventivne uticaje AVS i OC u sedimentima koji sadrže srednje do visoke (27,87 – 44,05 µmol/g DW) koncentracije AVS. Uopšte, utvrđeno je da se norme kvaliteta ravnoteže sedimenta, zasnovane na particionaciji mogu poboljšati putem inkorporacije kompleksiranja nikla do sedimentne organske materije (pored AVS), iako je neophodno dalje istraživanje da bi se u potpunosti opisala interakcija nikla i organske materije.

Da bi objasnili uticaji nikla na ljudske limfocite *in vitro*[293], *Eromski, et al. (1995)* su inicijalno testirali periferne krvne mononuklearne ćelije normalnih donora da bi se utvrdila sposobnost prilikom povećanja koncentracija dve izabrane soli nikla, slabo rastvorljivog nikal sulfida (Ni_3S_2) i odlično rastvorljivog nikal sulfata ($NiSO_4$). Posle utvrđivanja profila toksičnosti, ćelije su razvijane tokom 24 sata, sa svakim jedinjenjem pri tri netoksične koncentracije, 0,01 mmol/L, 0,02 mmol/L i 0,04 mmol/L, da bi se odredio njegov uticaj na limfocitni imunofenotip i funkciju. Ćelije su, takođe, razvijane u prisustvu magnezijum-acetata (koncentracije 0,01 - 0,04 mmol/L), $Mg(CH_3COO)_2$, dok su drugi uzorci ćelije podvrgnuti mešavini $Mg(CH_3COO)_2$ i Ni_3S_2, kao i $NiSO_4$ pri jednakoj molarnoj koncentraciji. Praćenjem razvijanja, imunofenotip ćelija je određen indirektnom imunofluorescencijom, upotrebom monoklonalnih antitela do glavnih diferencijacijnih antigena perifernih krvnih mononuklearnih ćelija i izmerena je njihova aktivnost „prirodnih ubica“[294] prema K562 ciljnim ćelijama. Za obe soli nikla je utvrđeno da ispoljavaju očigledne efekte na fenotip limfocita. Izlaganje ćelija

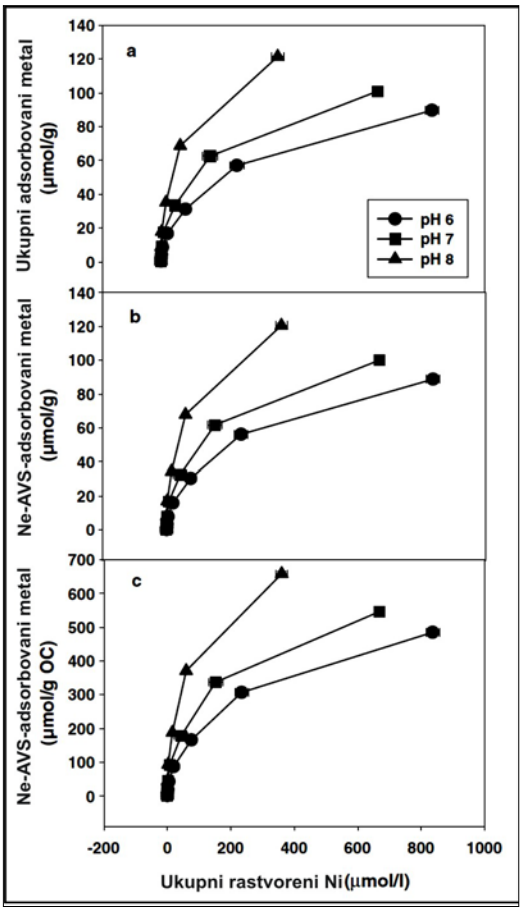
[293] Pojam **in vitro** označava ispitivanja izvan živog organizma, u epruveti.

[294] Ćelije **prirodne ubice** (*natural killer cells*) čine populaciju velikih granuliranih limfocita periferne krvi i limfoidnih organa uključenih u nespecifični imuni odgovor domaćina putem citotoksične aktivnosti i lučenja citoksina.

koncentraciji Ni_3S_2 je rezultovalo opadanjem CD4 i populacije ćelija „prirodnih ubica“. $NiSO_4$ umanjuje preobilnost ćelija „prirodnih ubica“ i do ograničene mere, takođe i ćelija CD4. Testirane soli nikla potiskuju prirodnu citotoksičnost perifernih krvnih mononuklearnih ćelija, gde se Ni_3S_2 ponaša snažnije u odnosu na $NiSO_4$. Dodavanje $Mg(CH_3COO)_2$ u soli nikla tokom razvoja *in vitro* poništava inibitorne uticaje. Soli nikla i magnezijuma ne utiču na populacije ćelija CD3, CD8, CD20, i CD11a. Rezultati ukazuju da soli nikla imaju štetne uticaje na ljudske periferne krvne mononuklearne ćelije u kratkoročnom razvoju *in vitro*, ali jačina ovih efekata je promenljiva, u zavisnosti od podgrupa ćelije.

Martino, et al. (2004) su proučavali specijaciju i reaktivnost nikla u veoma kontaminiranom, makrotidalnom estuaru Mersi (*Mersey*) u Velikoj Britaniji. Koncentracije rastvorenog nikla su određene adsorpcionom katodnom *stripping* voltametrijom, a stabilni i nestabilni oblici su odvojeni zamenom liganda dimetilglioksimom (DMG). Izračunate su interakcije između vode i čestica praćenjem usvajanja i oslobađanjem beta-emitujućih nuklida, ^{63}Ni, pomoću suspendovanih estuarskih čestica. Koncentracije ukupnog rastvorenog nikla, izmerene tokom četiri sezonska preseka estuara, su u opsegu od oko 10 nmol/L u morskoj vodi, do oko 230 nmol/L u srednjem delu estuara tokom leta. Sezonske i aksijalne varijacije u koncentraciji su kontrolisane razblaživanjem prirodnih i antropogenih izvora nikla u slivu, odnosno promena u rečnom protoku i obimom dugotrajnog, ali sezonski promenljivog izvora nikla do središnjeg dela estuara. Odnos nestabilnog i stabilnog nikla je očigledno uniforman po celom gradijentu saliniteta tokom svakog ispitivanja, ali veličina ovog odnosa ispoljava sezonske razlike. Rezultati kompleksirajućeg kapaciteta titracije ukazuju da nikl formira komplekse sa grupom jakih liganada (konstante stabilnosti $\sim 10^{18}$) i da su ovi ligandi zasićeni ambijentalnim koncentracijama nikla. Proračuni specijacije predviđaju da je oko 70% rastvorenog nikla kompleksirano ovim ligandima u celom estuaru. Koeficijent ravnotežne raspodele sediment-voda za ^{63}Ni je u opsegu od oko 200 mL/g u gornjem delu estuara, do oko 1.200 mL/g u morskom „krajnjem korisniku“, a ^{63}Ni dodat rečnom sedimentu ispoljava blagu tendenciju desorbovanja kada se resuspenduje u slanoj vodi. Relativno slaba čestična reaktivnost, prikazana niklom, u poređenju sa mnogim drugim tranzicionim metalima u estuarima, rezultat je kompetitivnih efekata kompleksiranja rastvorenih liganada i mesta sorpcije čestica za rastvoreni nikl, dok je povećanje reaktivnosti čestica povećanjem saliniteta protumačeno i modelovano u smislu odsoljavanja organskih kompleksa nikla. Proračuni masene ravnoteže ukazuju da su pikovi rastvorenog nikla iz središnjeg dela estuara verovatno posledica desorpcije nestabilnog i stabilnog nikla iz veoma kontaminiranih čestica, koje su talasima resuspendovane u lokalnu vodenu kolonu. Rezultat ove studije je određivanje geohemijskog ponašanja nikla u kontaminiranim okruženjima, do značajnog stepena, obilnošću ili dostupnošću kompleksirajućih liganda i interakcija dobijenih kompleksa sa suspendovanim česticama i rastvorenim solima.

Doig and Liber (2007) su izračunali specijaciju nikla u prisustvu različitih frakcija HA, FA i izvora (prirodni sediment, reka *Suwannee*, treset) DOM pri koncentracijama nikla koje su toksikološkI relevantne za slatkovodnog ljuskara *Hyalella azteca*. Slobodni jon nikla, Ni^{2+}, izmeren je u rekonstruisanoj vodi (sa ili bez DOM) korišćenjem minijaturizovane tehnike jonske izmene. Specijacija nikla iz ovih eksperimenata je upoređena sa izračunatim rezultatima dobijenim ravnotežnim modelovanjem (WHAM, Model VI). Iako je bilo poznato da će nikl kompleksirati sa DOM, utvrđeno je da pod izlaganjem akutnim toksičnim koncentracija nikla Ni_{Total} = 5 mg/L, ili 85,1 µmol/L), reprezantativna koncentracija rastvorene organske materije (~ 10 mg/L) u površinskoj vodi igra vrlo malu ulogu ili uopšte nema uticaja na specijaciju nikla. Nasuprot tome, pri izlaganju subletalnim koncentracijama nikla Ni_{Total} = 0,2 i 0,5 µg/L, ili 3,4 i 8,51 µmol/L, respektivno), DOM značajno utiče na specijaciju nikla opadanjem koncentracije [Ni^{2+}] uz povećanje koncentracije DOM. Utvrđeno je da su za slične koncentracije DOC (ista frakcija, različiti izvori), izmerene koncentracije Ni^{2+} smanjene (u odnosu na kontrolnu probu), ali slične jedna drugoj. Pri sličnim koncentracijama DOC, HA frakcija redukuje nivoe Ni^{2+} do većeg stepena u odnosu na sjedinjenu frakciju FA. Uopšteno, ovo istraživanje daje dokaz koji potvrđuje da su tresetno huminske supstance i reka *Suwannee* pogodni analozi za prirodno sedimentni DOM u podzemnoj vodi prilikom izračunavanja biodostupnosti nikla u slatkoj vodi. Slika 57/VI prikazuje ukupno adsorbovani nikl prema ukupno rastvorenom niklu u prirodnom sedimentu.



Slika 57/VI *- Izoterme adsorbovanog prema rastvorenom niklu u prirodnom sedimentu pri pH 6, 7 i 8. Ukupan adsorbovani Ni je prikazan na crtežu (a), ne AVS-adsorbovani Ni na (b) i organski ugljenik normalizovan ne AVS-adsorbovanim Ni na plotu (c)*

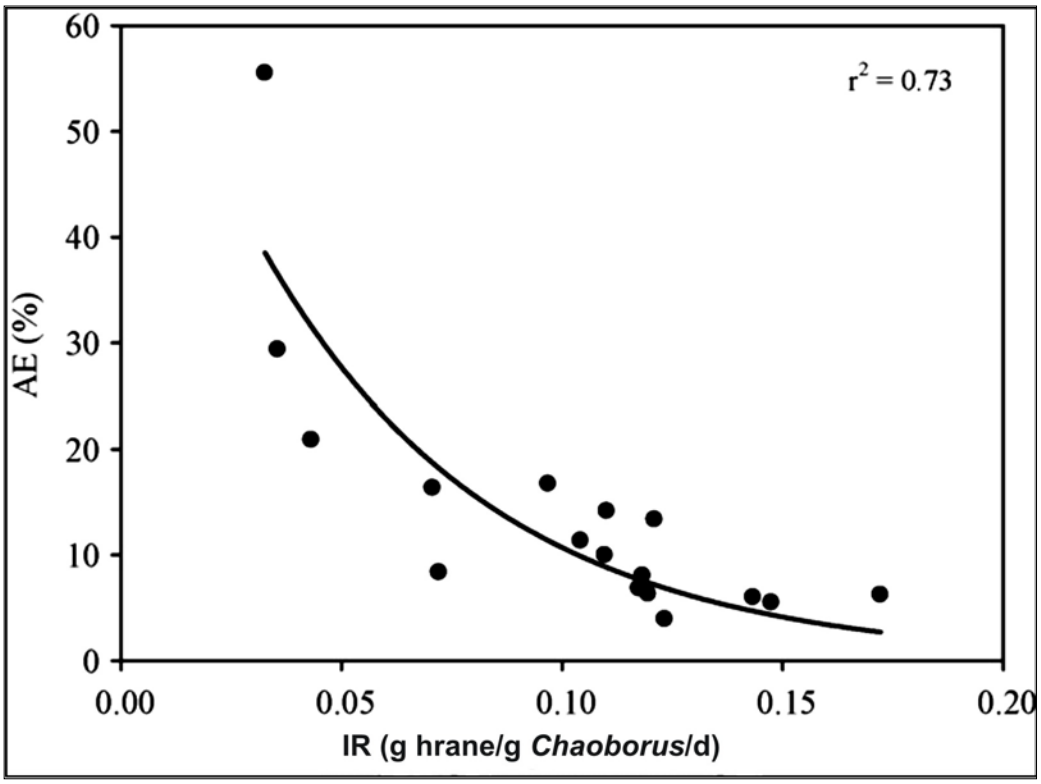
Procenivanje ekotoksikološkog rizika nikla u površinskoj vodi je otežano nedostatkom specijacijskih podataka. *Van Laer, et al. (2006)* su uzorkovali šest površinskih voda i merili specijacije nikla Donnan membranskom tehnikom u kombinaciji sa radiohemijskim određivanjem ^{63}Ni. Frakcija slobodnog jona Ni^{2+} u rastvorenoj fazi (< 0,45 µm) je određena pri prirodnim koncentracijama nikla ($(4 – 8) \times 10^{-8}$ mol/L) i pri

koncentracijama u rasponu trostruke toksičnosti za jedinke *Cerodaphnia dubia* osetljive na nikl (5×10^{-8} do 2×10^{-6} mol/L). Frakcija slobodnog jona je bila u opsegu od 4 do 45% pri prirodnim koncentracijama nikla, i povećavala se povećanjem koncentracije nikla i tvrdoćom vode, kao i opadanjem pH vrednosti. Ravnotežno vreme posle dodavanja Ni^{2+} (3 h – 7 d) nije značajno promenilo izmerenu frakciju slobodnog jona. Predviđanja modela WHAM VI su procenila uočenu frakciju slobodnog Ni^{2+} (srednja > dvostruka), čak i ako se pretpostavi da je sva DOM bila prisutna kao FA. Procenjen je uticaj nekoliko parametara modela koji utiču na predviđanje specijacije nikla, uključujući proizvod rastvorljivosti $Fe(OH)_3$, koji utiče na kompeticiju gvožđa za kompleksiranje rastvorenom organskom materijom. Najbolja korelacija (R^2 = 0,88) je dobijena povećanjem samo parametra raspodele ΔLK_2, koji modifikuje jačinu vezivanja multidentatnih mesta, da bi se prilagodila uočena zavisnost frakcije slobodnog jona na koncentraciju nikla.

Program regionalnog monitoringa kvaliteta vode u zalivu SFB je sproveden godišnjim monitoringom tog estuara posle 1993. godine. RMP prvenstveno izvodi monitoring vode, sedimenata i mekušaca *Pelecypoda*, mada su, takođe, sprovedena kratkotrajna pilot i specijalna istraživanja na datu temu. *Yee, et al. (2007)* su izradili studiju o niklu koja sintetiše podatke RMP za period od preko 10 godina i ilustruje kako obimni podaci doprinose razumevanju negativnog uticaja kontaminacije. Koncentracije nikla uočene u vodi (43,7 – 233,7 nmol/L) su uglavnom funkcija geologije sliva koji okružuje estuar i inputa iz postrojenja za preradu otpadne vode, kao i urbanog oticanja. Geološke formacije koje snabdevaju sedimente do estuara sadrže visoke koncentracije nikla i to 1.000 – 3.300 μg/g). Veći deo istraživanja o specijaciji nikla koja su do sada izvedena ukazuju da kompleksi nikla iz postrojenja za preradu otpadne vode nisu odmah dostupni za biološko usvajanje *(Bedsworth and Sedlak, 1999).* Pored toga, koncentracije nikla izmerene u bioti programom RMP (0,905 – 113,0 μg/g DW, u tkivima mekušaca) su ispod preporučljivih maksimalnih rezidualnih nivoa u tkivu (220 μg/g DW, norme države Kalifornija).

Nikl je rasprostranjeni kontaminant prisutan u toksičnim koncentracijama u akvatičnim sistemima, u neposrednom okruženju na mestima gde se sprovode operacije rudarenja i topljenja rude. Međutim, akumulacija nikla u akvatičnim životinjama je slabo proučavana i postoji nekoliko biomonitora ovog metala. Larva akvatičnog insekta *Chaoborus* je pokazala da je efikasna kao biomonitor za koncentraciju nikla u jezerskoj vodi. Životinje su efikasnije kao biomonitori u slučaju kada se razume na koji način one usvajaju njihove kontaminante iz vode ili preko hrane, kao i brzina pri kojoj oni razmenjuju kontaminante sa svojom okolinom. *Ponton and Hare (2010)* su definisali navedene parametre za *Chaoborus* i da bi ostvarili navedene ciljeve, izložili komponente laboratorijskog lanca ishrane (zelena alga, vodena buva, *Chaoborus*) realnim koncentracijama nikla. Utvrđeno je da je najveći deo (~ 65%) nikla usvojio *Chaoborus flavicans* koji je poreklom iz jezerske vode, sa preostalim delom koji dolazi iz njegove planktonske hrane (*Daphnia magna*). Ovaj rezultat je u skladu sa niskom srednjom efikasnošću (14%) sa kojom je *C. flavicans* apsorbovao nikl iz njegove hrane. Da bi se objasnila niska efikasnost usvajanja nikla iz hrane, izmerena je podćelijska raspodela nikla u hrani koja predviđa da je najveći deo

nikla u hrani (~ 55%) bio dostupan za asimilaciju grabljivicama. Ova potencijalna efikasnost usvajanja nikla je dostignuta samo kod životinja koje unose određenu hranu, verovatno zbog toga što je vreme prolaska kroz creva duže u odnosu na one koje unose mnoštvo različite hrane. Izračunate srednje vrednosti (± SD) efikasnosti asimilacije Ni su iznosile 14,0 ± 12,5%. Velika nepostojanost izmerena u individualnim larvama (opseg 4 – 56%) se može objasniti brzinom varenja hrane (slika 58/VI). Takođe, mereno je usvajanje nikla i gubitak pomoću *C. flavicans* koji je u vodi izložen koncentracijama nikla, a zatim su ovi podaci upotrebljeni da bi se podesili parametri modela mehaničke bioakumulacije koji dozvoljavaju da se opiše razmena nikla između ovog insekta i vode. Takođe, upotrebljene su konstante modela, zajedno sa merenjima nikla na terenu u 10 jezera u Kanadi, da bi se predvidele koncentracije nikla u populaciji *Chaoborus*. Predviđanja modela procenjuju koncentracije nikla u populaciji faktorom 4. Ukazano je da ove nedoslednosti u konstanti brzine usvajanja nikla iz vode i nedostatak izmerenih koncentracija nikla u hrani koju larva *Chaoborus* unese, mogu da objasne ovu razliku.



Slika 58/VI *- Efikasnosti asimilacije nikla (AE) Chaoborus flavicans koje konzumiraju mlade jedinke Daphnia magna različitim brzinama (g hrane g^{-1} telesne DW Chaoborus dan^{-1})*

Nikal ima centralnu ulogu kao kofaktor enzima u metabolizmu metanogenog jednoćelijskog mikroorganizma *Archaea*. Metanogeni mogu frakcionisati izotope nikla tokom asimilacije, otvarajući mogućnost korišćenja stabilnog izotopskog sastava nikla kao biomarkera. Međutim, drugi izvori izotopskih varijacija Ni se moraju proceniti pre

nego što se ustanovi jedan izotop nikla kao nedvosmisleni obeleživa metanogeneze u zapisu iz stena. Ravnotežna razmena nikla između različitih jedinjenja, prisutnih u okeanu, mogući je izvor izotopskog frakcionisanja. Pomoću kontrolisanih laboratorijskih eksperimenata i teoretskih proračuna, *Fujii, et al. (2011)* su kvantifikovali ravnotežno frakcionisanje izotopa nikla između različitih jedinjenja koja imaju veze sa sadašnjim i prastarim okeanom: $Ni(H_2O)_6^{2+}$, $Ni(H_2O)_{18}^{2+}$, $NiOH(H_2O)_5^{+}$, $Ni(OH)_2(H_2O)_4$, $NiCl(H_2O)_5^{+}$, *cis*-$NiCl_2(H_2O)_4$, *trans*-$NiCl_2(H_2O)_4$, $NiHS(H_2O)_5^{+}$, $Ni(HS)_2(H_2O)_4$, $NiSO_4(H_2O)_4$, $NiHCO_3(H_2O)_4^{+}$, $NiCO_3(H_2O)_4$ i organski ligandi (kruna etar i oksalna kiselina). Izračunate dužine veze Ni-O su prikazame u tabeli 9/VI. Uzimajući u obzir drugu sferu hidratacije nastalu kao rezultat skraćenja dužine veze za samo 0,013 Å u prvoj koordinacionoj sferi. Obim frakcionisanja izotopa nikla, kontrolisan ligandima, prosečno iznosi 1,25‰/amu[295] (2,5‰ za odnos $^{60}Ni/^{58}Ni$) i sličan je sa prethodno izmerenim frakcionisanjem u kulturama metanogene *Archaea*e.

Tabela 9/VI *- Dužina veze određena za* $Ni(H_2O)_6^{2+}$

Metoda	***Veza, Ni–O/Å***	***Referenca***
DFT	2	Ovaj rad
DFT[a]	2,073 (4,464)[b]	Ovaj rad
DFT	2,002	*Waizumi, et al. (1992)*
DFT	2,087	*Rulíšek and Havlas (1999)*
XRD	2,05 – 2,06	*Caminiti, et al. (1977)*
XRD[c]	2,069	*Magini (1981)*
XRD[c]	2,056 – 2,072	*Magini, et al. (1982)*
ND[d]	2,07 – 2,10	*Neilson and Enderby (1978)*
EXAFS	2,07	*Sandstrom (1979)*

a) 12 H_2O je bilo uređeno u drugoj sferi hidratacije

b) Dužina veze Ni-O za hidratacionu vodu u drugoj sferi hidratacije je prikazana u zagradi

c) Rastvori sadrže $Ni(H_2O)_{6-n}Cl_n^{2-n}$ (n = 0, 1 i 2).

d) Korišćen je D_2O

[295] **amu** – jedinica atomske mase.

Kobalt

Kobalt je prirodni element koji se nalazi u stenama, zemljištu, vodi, biljkama i životinjama i ima raznovrsni industrijski značaj. Kobalt kruži u mnogim prirodnim procesima kao što su vulkanske erupcije i raspadanje materije, a prisutan je u brojnim procesima koji su pod ljudskim uticajem, kao što su sagorevanje uglja i nafte, proizvodnja legura od kobalta. Iako je pojava kobalta retka u prirodnim vodenim sistemima, može doći do pojave povišene koncentracije kobalta u operacijama ekstrakcije teških ruda i uglja, kao i oslobađanja određene koncentracije Co preko tekstilnih boja. Američka agencija za zaštitu životne sredine nema kvalitetan kriterijum maksimalno dozvoljene koncentracije kobalta za vodenu sredinu zbog nedostataka podataka o toksikološkom dejstvu. Istraživanje koje su izveli *Diamond, et al. (1992)* je imalo za cilj da odredi da li u slatkim vodama akutno ili hronično trovanje kobaltom zavisi od tvrdoće vode. Ispitivana je relativna toksičnost kobalta pri velikoj tvrdoći vode (≥ 200 mg$CaCO_3$/L), jer se kobalt često pojavljuje u karbonatnim rudama. Akutna i hronična trovanja su testirana na dve životinjske vrste - *Ceriodaphnia dubia* i *Pimephales promelas* i pomoću četiri sintetičke vode različite tvrdoće: 50, 200, 400 i 800 mg $CaCO_3$/L. Pokazalo se da tvrdoća vode nema nikakvog uticaja na izmerenu koncentraciju kobalta. Dobijeno je da je rastvoreni kobalt u uzorcima vode tokom testiranja bio iste vrednosti kao i ukupni obnovljeni kobalt, što ukazuje da je uglavnom kobalt bio u rastvorljivom i verovatno biološki dostupnom obliku. LC_{50} vrednosti za *P. Promelas* tokom perioda od 48 h se nisu mogle izračunati usled njegove (*P. Promelas)* slabe osetljivosti na visoke koncentracije kobalta (≥ 5 mg/L). Regresionom analizom akutnih NOEC[296] vrednosti za *P. Promelas* i testiranje tvrdoće vode pokazuju da je R^2 = 0,94 što ukazuje na direktnu vezu između tvrdoće vode i akutne toksičnosti kobalta za ovu životinjsku vrstu. Analize akutnog uticaja na *C. dubia* pokazuju da tvrdoća vode posle 48 h ima uticaja na organizam i nelinearnu reakciju na dozu (≥ 200 mg/L) u tvrdoj vodi. Regresionom analizom LC_{50} vrednosti za *C. dubia* u periodu od 24 h i analizom tvrdoće vode dobijena je vrednost parametra R^2 = 0,91. Ispostavilo se da je *C.dubia* osetljivija od *P. promelas* pri tvrdoći ≥ 200 mg/L, ali je obrnuto u mekoj vodi (≤ 50 mg/L). Tokom perioda izlaganja od 7 dana hronična NOEC vrednost se povećala sa 1.232 µg/L kobalta (pri tvrdoći od 50 mg/L) na ≥ 3.833 µg/L (pri tvrdoći od 800 mg/L). Uočeni su efekti koji su se odrazili na preživelu ribu kao i na prestanak rasta. Regresionom analizom dobijena je vrednost parametra R^2 = 0,97 bazirana na vrednostima NOEC preživele ribe i prirodnoj tvrdoći. Analize hroničnosti uticaja na *C. dubia* u sintetičkim vodama ne dovode do značajnog zaključka usled slabog preživljavanja ribe i slabe reprodukcije. Dostupni podaci ukazuju da je pri tvrdoći vode u granicama od 50 do 200 mg/L, akutna toksičnost kobalta obrnuto proporcionalna tvrdoći vode. Probni akutni kriterijum kobalta, baziran na izračunavanjima, je 288 µg/L i 873 µg/L za meku i tvrdu vodu, respektivno. Dostupni podaci za akutnu toksičnost ukazuju da su predstavnici familije *Daphniidae* više osetljivi na kobalt nego druge vrste organizma. Krajnje tačke hroničnosti za obe vrste *P. promelus* i *D. Magna* su bile

[296] **NOEC** - koncentracije bez uočenog efekta - no-observed-effect concentrations.

iste u tvrdoj i mekoj vodi (≤ 400 mg/L) i ukazuju da hronično trovanje ne zavisi od tvrdoće preko ovog opsega vrednosti. Međutim, intervali za hronične uticaje pri tvrdoći od 800 mg/L su bili 3,1 i ≥ 12 puta veći nego ekstremne tačke koje su uočene pod uslovima za meku vodu za *P. promelas* i *C. Dubia*, odnosno veoma tvrda voda može značajno da smanji moguće hronično trovanje kobaltom.

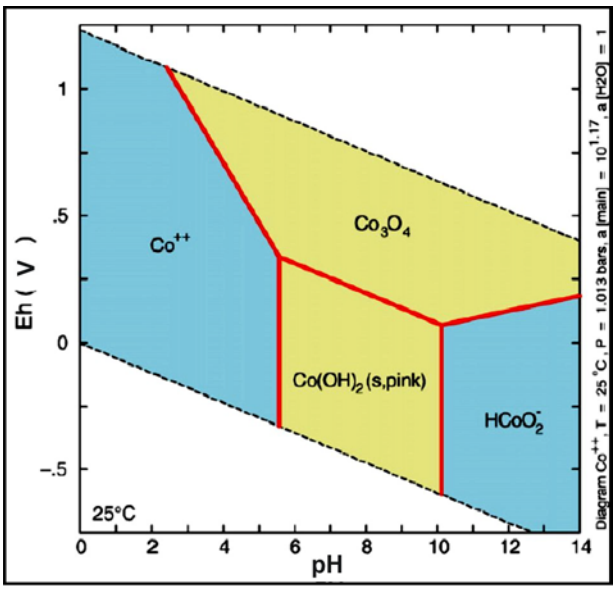
Saito and Moffett (2001) su razvili i primenili metodu razvoja bioloških vrsta koje su izuzetno osetljive na kobalt tokom istraživanja u severnom Atlantiku. Razvoj metoda uključuje kontrolu redukcione-oksidacione reakcije analitičkog sistema i kalibraciju elektroaktivnog liganda kobalta dimetilglioksima korišćenjem EDTA kao modela liganda. Ova metoda je primenjena na dubokom profilu lokacije *Bermuda Atlantic Time Series Station* (BATS) tokom septembra 1999. godine. Ukupni rastvoreni kobalt, izmeren adsorpcionom katodnom *stripping* voltametrijom (*adsorptive cathodic stripping voltammetry* - ACSV) na uzorcima ozračenim ultraljubičastom svetlošću, pokazao je osobine slične nutrijentima. Specijacija kobalta merena korišćenjem ACSV je pokazala da je koncentracija kobaltovog vezujućeg liganda bila slična koncentraciji ukupnog kobalta u celokupnom ispitivanom profilu. Višak liganda je posmatran u maksimumu hlorofila gde su cijanobakterije *Prochlorococcus* i *Synechococcus* bile najbrojnije. Izmerena je konstanta uslovne stabilnosti za $CoHDMG_2$ koja je iznosila $\log K_{CoHDMG2}^{cond}$ = 11,5 ± 0,3 pri vrednosti pH 8,0. Ispitivan je uticaj pH vrednosti na $K_{CoHDMG2}^{cond}$ i ona je bila u skladu sa proračunima modela koji je baziran na konstantama protonacije za H_2DMG. Određena je konstanta uslovne stabilnosti za CoL i iznosila je $\log K_{CoL}^{cond}$ = 16,3 ± 0,9, a ukupna koncentracija liganda je varirala od 9 do 83 pmol/L. Razmatrano je i alternativno objašnjenje ovih podataka, uključujući i mogućnost procene niske koncentracije liganda i konstante stabilnosti prouzrokovane postojanjem Co(III) liganada i kinetičke i termodinamičke kompeticije prirodnih liganada Ni i Co(II).

Karakteristike kobalta prilikom oksidacije sulfidnih ruda za razliku od oksidacije ruda kobalta manje su poznate, pri čemu se sulfati kobalta u svetu retko javljaju. Složena hidratisana jedinjenja koja sadrže kobalt i sulfati kobalta su pronađeni na lokaciji *Letnee* (Južni Ural) u naslagama rude halkopirit. Kobaltna jedinjenja su uočena u talozima na samom dnu, u naslagama rude, u delovima rude i prilikom isparavanja vode koja se koristi u procesu ekstrakcije rude. *Gaskova, et al. (2010)* su uspeli da po prvi put u laboratoriji dobiju podatke o prisutnosti kobalta dobijenog oksidacijom sulfidnih ruda. Takođe, objavljeni su delovi termodinamičkog modela ponašanja kobalta u oksidovanim zonama. Rezultati eksperimenata su otkrili povećanje kiselosti do pH = 4,14, zajedno sa prenosom sulfatnog sumpora i metala u rastvor. Podaci ukazuju na kiselu drenažu prilikom ekploatacije naslaga rude na lokaciji *Letnee*. Analizirani su publikovani dijagrami stabilnosti za hidratisane sulfate Cu, Mg, Zn, Co i Ni i upoređeni sa mineraloškim nalazima u tehnogenoj[297] oksidovanoj zoni. Na ovaj način je moguće objasniti redosled taloženja minerala iz rastvora tokom koncentrisanja usled isparavanja. Kako su soli ovih elemenata visoko rastvorljive,

[297] **Tehnogen** je pojam koji označava odgovarajući proces ili materijal nastao čovekovom delatnošću. Tehnogene naslage minerala se sastoje od otpadnih materija iz neposredne blizine rudnika.

značajan sadržaj toksičnih metala se neizbežno zadržava u ravnotežnom rastvoru i zahteva dodatni tretman otpadne vode, na primer sorpcijom u geohemijskim barijerama.

U Japanu su sve nuklearne elektrane tako konstruisane da su okrenute ka obali mora, a procesni radioaktivni otpad je ili uskladišten na samom mestu nastanka ili ispražnjen u životnu sredinu mora, ukoliko je to dozvoljeno. Cilj istraživanja *Mahara and Kudo (1981)* je bio definisanje karakteristika radioaktivnog kobalta (^{60}Co), jednog od tipičnih radionuklida koji nastaju eksploatacijom u nuklearnim reaktorima, u morskoj okolini, odnosno interakcije kobalta između vode i sedimenata. Najveći akcenat je stavljen na pokazivanje kvantitativne razlike u karakteristikama kobalta koji se nalazi u morskoj vodi i kobalta iz slatke vode. Pod prirodnim uslovima, kobalt se zadržava u morskoj vodi 5 puta duže nego u slatkoj vodi. U slatkoj vodi, velika količina kobalta (preko 95%) se adsorbuje i konstantno se zadržava u sedimentu pod normalnim uslovima okruženja. Međutim, u morskoj vodi kobalt je mobilan. Osim toga, ova mobilnost kobalta koja je ustanovljena ne opada i ne gubi se kada se uslovi okruženja promene. Definitivno, kobalt je pokretljiv u morskoj vodi. Ova uočena mobilnost u mnogome zavisi od okolnih faktora kao što su pH vrednost, redoks potencijal, jonska sila, vrste sedimenta, vreme dužine trajanja reakcije, ali je prvenstveno određena početnim okolnim uslovima. Rezultati ovog istraživanja ukazuju da bi tretman i skladištenje radioaktivnog otpada koji sadrži kobalt, trebalo obaviti pre u slatkoj vodi nego u morskom okruženju, ukoliko se želi smanjiti njegova mobilnost. Zbog toga što kretanje zavisi od pH vrednosti, može se zaključiti da kisele kiše mogu imati veliki uticaj na mobilnost ^{60}Co u vodenom okruženju.

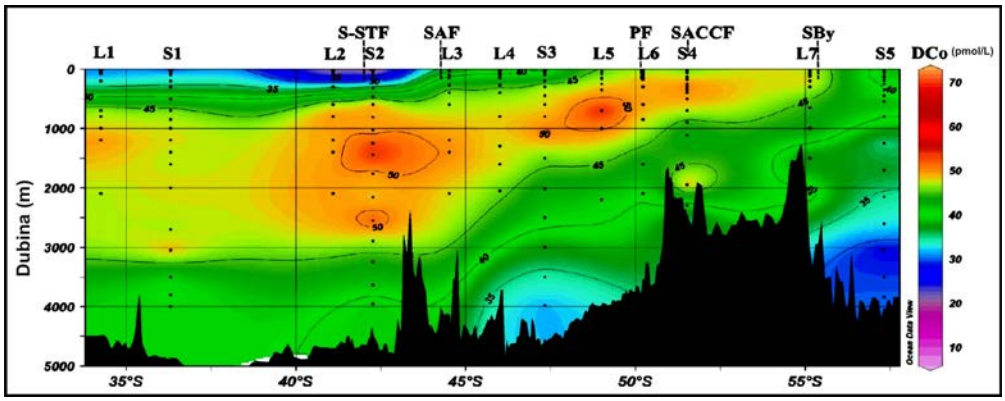


Slika 59/VI *- Dijagram Eh - pH pokazuje dominantne oblike Co i čvrste faze. Dijagram je računat za 25 °C i koncentraciju od $10^{-14.8}$ mol/L ukupnog rastvorenog Co, korišćenjem software-a Geochemists Workbench i termodinamičkih biblioteka*

Osobine kobalta koji je prisutan u zemljištu su slabo istraživane, dok su delimično istražene osobine kobalta koji se koristi u industrijskim procesima. S druge strane, postoje sveobuhvatnija i detaljnija istraživanja o uticaju kobalta u dužem vremenskom periodu na okolinu. *Gál, et al. (2008)* ističu da je neophodno usvojiti regulative EU koje se tiču procene uticaja hemikalija na životnu sredinu i kroz ovo istraživanje ukazuju na brojne aspekte kruženja kobalta u prirodi, kao i na toksičnost i moguće

biološko povećanje i akumulaciju u lancu ishrane. Transportom kobalta iz zemljišta u biljku se ovom elementu izlažu organizmi koji su pozicionirani nisko u lancu ishrane, a kobalt se može akumulirati u biomasi i u gornjem sloju zemljišta. U nekim radovima je prezentovan dokaz za dalju akumulaciju kobalta na relaciji zemljište-beskičmenjaci i do organizama koji su na višem stupnju u lancu ishrane ali ne toliko jasno, jer su podaci koji su dobijeni u priličnoj meri različiti. Ova raznolikost nije zasnovana na samo jednom aspektu transporta kobalta kroz terestrijalni sistem. Postoje različiti geološki uticaji između zemljišnih sistema, kao osetljivost faktora okoline na kretanje kobalta (na primer pH) i različiti načini za uklanjanje/korišćenje metala unutar bioloških vrsta. Slika 59/VI pokazuje uticaje pH prema Eh–oksidaciono/redukcionoj prirodi sistema, na rastvorljiva jedinjenja kobalta. Toksični efekti kobalta su mogući preko zemljišta i biljaka za neke životinjske vrste, međutim neodređenost ekstrapolacije od laboratorije do samog terena je glavno ograničenje.

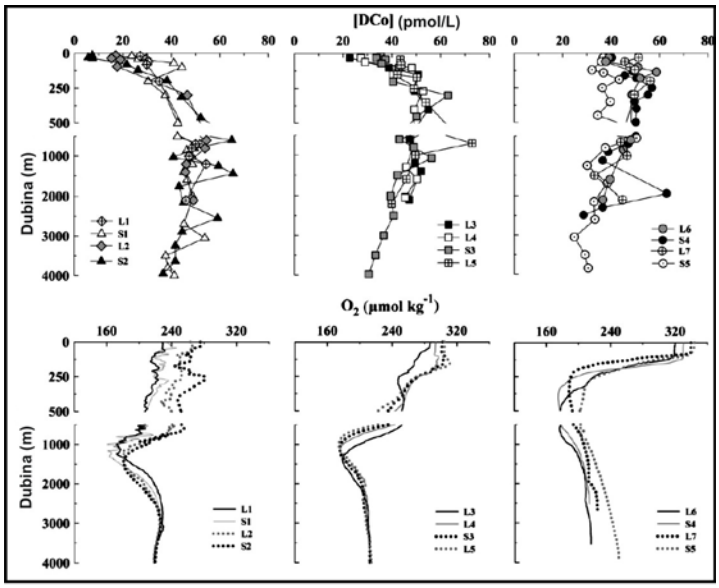
Prostornu raspodelu, biohemijski ciklus i spoljašnje izvore rastvorenog kobalta (*dissolved cobalt* - DCo) su istraživali *Bown, et al. (2011)* u jugoistočnom Atlantiku i Južnom okeanu između *33°58'S* i *57°33'S* duž meridijana Grinidža tokom leta 2008.



Slika 60/VI *- Konturni grafik koncentracija rastvorenog kobalta (DCo; pmol/L) prema dubini (m) i geografskoj širini uzduž sekcije MD166 BONUS-GoodHope. Pokazane su lokacije velikih (L) i super (S) stanica i frontova. Crne tačke prikazuju uzorkovane dubine za merenja DCo. Ekstrapolaciono mapiranje u koloru je zasnovano na uzorkivačkim rezolucijama uzduž sekcije od ~ 2.600 km koje su bile dostignute sa 12 stanica razdvojenih na približno ~ 2,2° geografske širine (~ 240 km), sa ukupno 160 uzorkovanih dubina*

godine, u okviru programa Međunarodna polarna godina (*International Polar Year*). Koncentracije DCo su merene analizom protočnog ubrizgavanja (*flow-injection analysis*) i detekcijom hemiluminiscencije u 12 filtriranih (0,2 µm), zakišeljenih i UV-razloženih uzoraka prikupljenih iz dubine okeana, da bi se istražilo ponašanje kobalta u nekoliko biohemijskih i geohemijskih oblasti antartičke polarne struje. Takođe, izvršena je procena vertikalnih i frontalnih struktura u oblasti Atlantika u Južnom okeanu. Meren je DCo u opsegu od 5,73 ± 1,15 pmol/L do72,9 ± 4,51 pmol/L. Raspodela DCo je slična raspodeli nutrijenata na površini vode u subtropskoj oblasti sa niskom koncentracijom u sloju vode u kojem se vrši fotosinteza i gde je povećana biološka aktivnost. Biološko iskorišćenje rastvorenog kobalta je proporcialno biološkom

iskorišćenju fosfata u subtropskoj oblasti sa DCo : HPO_4^{2-}, uz koeficijent pražnjenja od ~ 44 µmol/L/mol/L. U dubljim vodama raspodela ukazuje na remineralizaciju DCo koji nastaje usled prenosa velikih količina materije prisutnih u dubokim vodama oko oboda južne Afrike do juguistočnog dela Atlantskog okeana. Vertikalna distribucija rastvorenog kobalta se promenila ka jugu, od subtropske oblasti gde je raspodela slična raspodeli nutrijenata do oblasti gde deluje antarktička polarna struja, kada je raspodela haotična u morskoj struji *Weddell* gde preovladava umerena raspodela. Ciklus kruženja DCo uobličen je niskim biološkim uklanjanjem pomoću dvovalentnih jona prisutnih na Antarktiku koji dospevaju u površinske vode preko snega, uklanjanjem u oksidovanim površinskim vodama, kao i rastvaranjem i stabilizacijom u nisko oksidovanim dubokim vodama gornjeg strujnog pojasa. Raspodela DCo i fizičke hidrodinamičke karakteristike, takođe, ukazuju na inpute iz morskog prolaza jugozapadnog Atlantika, Drejka do 0° meridijana duž istočnog toka ACC. Raspodela DCo uzduž ispitivane sekcije je prikazana na slikama 60/VI i 61/VI. Očigledno je i zasićenje DCo u delu vodene mase u Južnom okeanu koji okružuje Antarktik, zajedno sa povećanjem protoka vodene mase i njenog starenja, verovatno zbog resuspenzije sedimenata i/ili mešanja sa dubokim vodama severnog Atlanktika u basenu *Cape*. Ukupni atmosferski inputi rastvorljivog kobalta pomoću suvih aerosola do površinskih voda su bili niski, ali viši nego oni u području ACC koji je u severnom delu oblasti. Pri najvećoj geografskoj širini postoji mogućnost da snežne padavine unose DCo u površinske vode. Za svaki istraživani biohemijski i geohemijski region konstruisane su probne koncentracija DCo u subtropskom pojasu i oblasti antarktičke polarne struje. Kao dominantni fluks kobalta u istraživanju dobijen je proračunati ulazni fluks DCo. Ovaj fluks se smanjuje ka jugu, što se poklapa sa rezultatima koji pokazuju južno kretanje rastvorenog kobalta od mesta gde je distribucija slična distribuciji nutrijenata do mesta u okeanu gde dolazi do mešanja struja uz umerenu distribuciju.



Slika 61/VI *- DCo (pmol/L) i O_2 (µmol/kg) u odnosu na dubinu (m) na velikim (L) i super (S) stanicama*



Slika 62/VI *- Pogled na zaliv San Francisko*
Izvor: http://es.ucsc.edu/~kbruland/Research/SF_Bay/kwbResSF_Bay.html

Uprkos činjenici da je kobalt neophodan mikroelement za rast morskog fitoplanktona, postoji veoma malo informacija o kruženju ovog elementa u morskoj sredini. *Tovar-Sánchez, et al. (2004)* su prezentovali raspodelu rastvorenog (< 0,4 μm) i suspendovanog (> 0,4 μm) kobalta u površinskim vodama ušća *Hudson*[298]*River Estuary* (HRE) i u zalivu SFB. Na slici 62/VI je prikazan satelitski snimak SFB. Uzorci su uzeti u nekoliko navrata (od 1990. do 1995. godine u SFB i od 1995. do 1997. godine u HRE) za sve vrednosti gradijenta saliniteta. Koncentracije rastvorenog kobalta (srednja standardna devijacija ± 1) su bile skoro identičnih vrednosti na obe lokacije uprkos razlikama u klimi, hidrografiji, rečnim uslovima i iskorišćenju obale (HRE = 0,91 ± 0,61 nmol/L; SFB = 1,12 ± 0,69 nmol/L). Nivoi rastvorenog Co u oba sistema pokazuju neumerene respodele kada se predstave preko funkcije saliniteta, sa nizvodnim povećanjem koncentracije. Desorpcija suspendovanih čestica i ispusti kanalizacije u reku su glavni procesi i uzroci koji su odgovorni za neumerenu raspodelu posmatranog kobalta. Proračun bilansa masa ukazuje da je visoka koncentracija kobalta iznesena u otvoreni okean iz oba estuara, što ukazuje da su i drugi sistemi estuara glavni izvori ovog bitnog mikroelementa.

Vertikalna raspodela kobalta, gvožđa i mangana u vodenoj koloni je proučavana tokom programa *E-Flux (E-Flux II i III)*, koji je bio fokusiran na biogeohemiju hladnog središta kružnih struja koje se formiraju oko Havajskih ostrva. Tokom programa *E-Flux II* (januar 2005. godine) i *E-Flux III* (mart 2005. godine) uzeti su uzorci kobalta (n = 147) sa 17 stanica i svi su pokazali pražnjenje, poput nutrijenata, u površinu vode. Tokom programa *E-Flux III*, sakupljena su dva uzorka sa dna i unutar središta hladnih struja *Cyclone Opal* i otkrivena je manja koncentracija kobalta na ~ 100 m dubine i veća koncentracija kobalta unutar struje. *Noble, et al. (2008)* su pretpostavili da je dobijeno prouzrokovano koncentrisanjem kobalta unutar struje, gde je površinski kobalt naknadno vezan za potopljene POC putem biološke aktivnosti i istovremeno transportovan u dublje vode kompletnom reminerilizacijom POC *(Benitez-Nelson, et al. 2007)*. Takođe, dokazano je formiranje korelacije između kobalta i rastvorenog fosfora prilikom programa *E-Flux III*, za razliku od programa *E-Flux II*. U studiji je ukazano da je ova pojava posledica povećanja produktivnosti, što ukazuje na minimalnu početnu vrednost primarne produkcije ispod koje se kobaltno-fosfatne reakcije ne dešavaju. Rastvoreno gvožđe je mereno tokom programa *E-Flux II* pri čemu su pronađene minimalno povišene koncentracije (~ 0,5 nmol/L) u površinskim

[298] **Hudson** je 507 km dugačka reka koja protiče od severa do juga kroz istočni deo države Njujork u SAD-u. Površina sliva ove reke je 36.250 km^2.

vodama za razliku od gvožđem bogatih voda u otvorenom Pacifiku *(Fitzwater, et al. 1996)*, što je moguća posledica uticaja vulkanskog zemljišta bogatog gvožđem i/ili antropogenih inputa. Određena maksimalna dubina ukupnog rastvorenog kobalta je primećena na od 400 do 600 m, što ukazuje na uticaj metala iz priobalnih delova sa upoređujućih dubina koje okružuju ova ostrva.

Koncentracije kobalta u površinskim vodama reke *Sagami*[299] do severnog zaliva *Sagami* i od reke *Yura* do jugozapadnog zaliva *Wakasa* u Japanu su određivali *Takata, et al. (2010)* da bi istražili faktore koji koji utiču na raspodelu ovog metala tokom mešanja u estuaru. Rastvoreni (< 0,2 μm) i partikularni (> 0,2 μm) kobalt pokazuju neumereno mešanje pri niskom ili najvećem srednjem salinitetu između ova dva regiona ušća, što ukazuje na pomeranje bentičke zone[300] i/ili postojanje nezavisnog inputa kanalizacije od inputa rečne vode u delu mešanja vode u estuaru. Ovi rezultati su zasnovani na komplementarnim merenjima drugih parametara, kao što su mangan, fosfati i koncentracije suspendovanih čestica. Pored toga, odnos koncentracije rastvorenog i ukupnog kobalta (rastvoreni plus nerastvoreni) se povećava duž gradijenta saliniteta, obuhvatajući potencijal desorpcije ovog metala iz suspendovanih materija tokom mešanja vode u estuaru. Da bi se uočila desorpcija ovog metala iz čestica suspendovane materije tokom promena saliniteta, laboratorijski eksperimenti desorpcije su izvedeni mešanjem uzoraka nefiltrirane rečne vode i filtrirane vode ušća sa različitom zapreminom svakog uzorka vode. Izmešani uzorci vode koji su se koristili u eksperimentima su imali različite vrednosti saliniteta (4, 17 i 30). Iako su koncentracije rastvorenog i suspendovanog kobalta pri salinitetu od 4 bile gotovo konstantne, od 2 minuta od početka eksperimenta, pa do 120 sati, koncentracije rastvorenog kobalta, pri salinitetu od 17 i 30, su se povećavale tokom vremena trajanja eksperimenta. Uočeno je smanjenje koncentracije nerastvorenog kobalta pri ovim vrednostima saliniteta. Takođe, relativno visok procenat kobalta u čvrstoj fazi pri vrednosti saliniteta 30, u poređenju sa sadržajem pri salinitetu od 4 i 17, desorbovan je sa čestica. Osim toga, ovi eksperimenti su pokazali potencijal desorpcije kobalta iz rečnih SPM. To ukazuje da promene saliniteta doprinose razmeni kobalta između čestica i rastvora. Tako, kombinacija ponovnog angažovanja bentičke zone, desorpcija iz SPM i/ili input otpadnih voda mogu biti odgovorni za neuobičajene interakcije kobalta za vreme mešanja vode u oba ispitivana ušća.

Raspodela rastvorenog metala je od najveće važnosti za biološku aktivnost i razvoj bioloških vrsta u životnoj sredini i mnoga istraživanja. *Collins and Kinsela (2010)* su procenili prikladne aspekte povezane sa specijacijom i hemijom kobalta u zemljištu. Iako postoji nedostatak sveobuhvatnih podataka o koncentracijama kobalta koji se nalazi u vodi u zemljišnim porama, podzemnim i površinskim vodama, postojeći rezultati ukazuju da koncentracije prirodnog kobalta variraju u granicama unutar piko i mikromolarnih vrednosti. Hemija kobalta dominira oksidacionim stanjem Co(II) u vodenoj fazi u zemljištu, najpre zbog veoma niske rastvorljivosti Co(III). Ne postoji

[299] ***Sagami*** *(japanski: 相模川)* je reka u oblastima *Kanagawa* i *Zamanashi* na ostrvu Honšu u Japanu, koja zahvata slivno područje od 1.680 km^2. Dužina vodotoka je 109 km.

[300] **Bentička zona** je ekološki region najnižeg nivoa vodenog tela, kao što je okean ili jezero, koji uključuje površinu sedimenata i neke pod površinske slojeve.

univerzalno slaganje o važnosti kompleksiranja jona Co(II) u rastvorenoj fazi zemljišne životne sredine i, pored toga, o prirodi glavnih vezujućih organskih liganada. Kinetika kompleksiranja Co(II) sa, i disocijacija iz, prirodnih organskih kompleksirajućih liganada su takve da se specijacija Co verovatno razlikuje od procena koje se zasnivaju na proračunima termodinamičke ravnoteže. Iz ovoga proizilazi da se precizno razumevanje biološke dostupnosti kobalta, toksičnosti i transporta u zemljišnom akvatičnom okruženju može dostići kada termodinamika bude mogla da se uskladi sa reakcionom kinetikom.

Kobalt je neophodan element, ali je u visokim koncentracijama toksičan. Iako je dobro poznata uloga Co kao sastavnog dela *kobalamina* (vitamin B_{12}), kobalt se od nedavno pokazao kao zamena za hipoksiju i kao stimulator za proizvodnju reaktivnih jedinjenja kiseonika. *Kubrak, et al. (2011)* su u istraživanjima otkrili uticaj Co na zlatnu ribicu, *Carassius auratus*, pri vremenskom izlaganju od 96 h sa 50, 100 ili 150 mgCo^{2+}/L (prikazan preko $CoCl_2$) u vodi akvarijuma. Koncentracija kobalta u akvarijumu za vreme izloženosti ribe se nije menjala. Izloženost kobaltu je imala za posledicu povećanje nivoa peroksida lipida u mozgu (povećanje od 111% posle izlaganja od 150 mgCo^{2+}/L i jetri (povećanje od 30 do 60% posle izlaganja od 50 do 150 mgCo^{2+}/L), a sadržaj ružičastih karbonila proteina u bubrezima se povećao za 112% posle izlaganja kobaltu u koncentraciji od 150 mg/L. Mala molarna masa tiola u mozgu je smanjena za 24 - 41% kada je došla u kontakt sa kobaltom. Aktivnosti primarnih antioksidacionih enzima, superoksid dismutaze[301] (*superoxide dismutase* - SOD) i katalaze je značajno umanjena u mozgu i jetri kao rezultat izloženosti Co^{2+}, dok se u bubregu dejstvo katalaze nije menjalo, a dejstvo SOD se povećalo. Aktivnost enzima povezanih glutationom, glutation peroksidaze[302] (*glutathione peroxidase*) i glutation-S-transferaze[303] (*glutathione-S-transferase*) se nije menjala kao rezultat izloženosti kobaltu, ali se aktivnost glutation reduktaze[304] (*glutathione reductase*) povećala za 40 i 70 % u mozgu i bubrezima, respektivno. Kada se ovi podaci sagledaju zajedno može se zaključiti da izloženost riba jonima Co^{2+} izaziva razvijanje oksidativnog stresa i aktivaciju odbrambenog sistema u različitim ribljim tkivima.

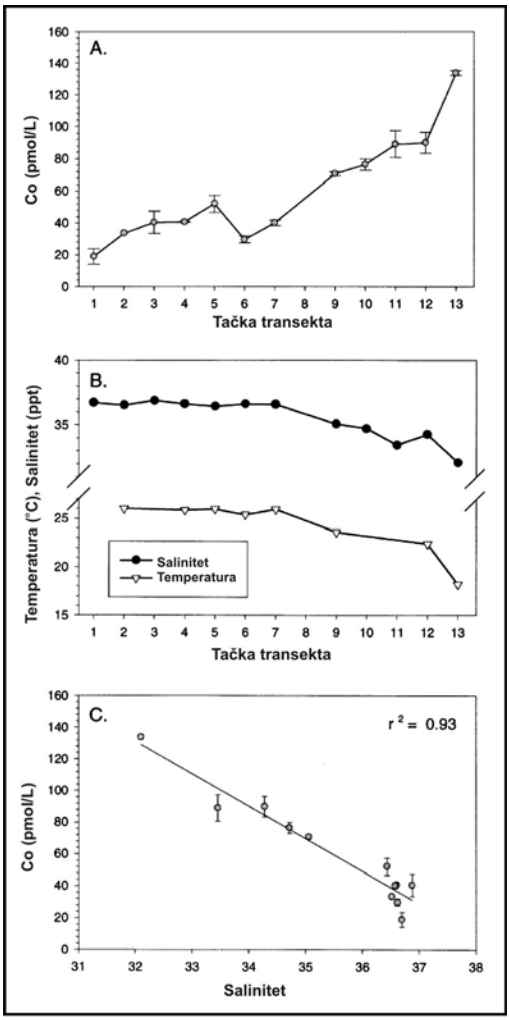
[301] **Superoksid dismutaza** je enzim koji katalizuje dismutaciju superoksida u kiseonik i vodonik peroksid. Tako je ovaj enzim važan antioksidant koji brani gotovo sve ćelije izložene kiseoniku.

[302] **Glutation peroksidaze** je uopšteno ime za familiju enzima koji sadrže aktivnost peroksidaze sa glavnom biološkom ulogom u očuvanju organizma od oksidacionog oštećenja. Biološka funkcija glutation peroksidaze je smanjenje lipidnih hidroperoksidaza u njihove odgovarajuće alkohole i redukcija slobodnog vodonik peroksida do vode.

[303] **Glutation-S-transferaza** (GST) je familija enzima koji se sastoje od više citozoličnih, mitohondrijalnih i mikrozomalnih proteina. GST su prisutni kod eukariota i prokariota, gde katalizuju više različitih reakcija i primaju endogene i ksenobiotičke substrate.

[304] **Glutation reduktaza** je flavinski enzim uključen u odbranu eritrocita od hemolize.

Saito and Moffett (2002) su istraživali prostornu i vremensku promenljivost kobalta u Atlantskom okeanu primenom tehnike ACSV. Vertikalni profil ukupnog rastvorenog kobalta na lokaciji u blizini ostrva Bermuda je bio u opsegu od 17 do 73 pmol/L, pri čemu je uočeno smanjenje količine Co na površini što ukazuje na biološko iskorišćenje. Kada se rezultati sa ovog profila uporede sa sadržajem kobalta na profilu iz severoistočnog Pacifika, dolazi se do zaključka da nema povećanja koncentracija u dubljim vodama sa termohalinskim[305] kruženjem kroz duboke okeanske basene. Osim toga, maksimalna srednja dubina, posmatrana u profilima SE Pacifika, nije prisutna u Sargasovom moru, verovatno zbog nedostatka kobalta koji je nakupljen na česticama oksida mangana u površinskim vodama i zbog nedostatka minimalne zone kiseonika, koja ukoliko postoji može da rastvori okside mangana. Meranja ukupnog rastvorenog kobalta su takođe izvršena na površini Sargasovog mora do obala Masačusetsa, u SAD-u, i u uzorcima koji su uzeti u određenim vremenskim intervalima iz fiksiranog serijskog uzorkivača[306] elemenata u tragovima na licu mesta (*moored in situ trace element serial sampler)*. Rastvoreni kobalt ispitivanog segmenta okeana je bio u jakom međusobnom odnosu sa salinitetom (r^2 = 0,93) u opsegu od 19 do 133 pmol/L, što ukazuje na mešanje kobalta sa voda grebena i vodama Saragasovog mora. Uzorci sakupljani u zavisnosti merenja vremena blizu Bermuda nisu pokazali očigledan odgovor na letnji maksimum eolskog izbacivanja prašine, sa prosečnim godišnjim vrednostima od 20 ± 10 pmol/L, na dubinama od 40



Slika 63/VI *- (A) Ukupni rastvoreni kobalt uzduž transekta u južnom Atlantiku, (B) Podaci za ortofosfate i (C) Podaci za temperaturu (^oC) i salinitet*

[305] **Termohalinska** cirkulacija vode pripada velikoj okeanskoj cirkulaciji koja je vođena globalnim gradijentima gustine nastalim površinskim zagrevanjem i fluksevima slatke vode.

[306] **Fiksirani serijski uzorkivač** je razvijen da uspostavi mogućnost za visoko frekventnu vremensku seriju uzorkovanja tragova metala u gornjem delu okeana. Pre njega su se organizovala krstarenja brodovima u određenim vremenskim intervalima koja su bila jedini raspoloživi način za određivanje vremenske promenljivosti sadržaja elemenata u tragovima *(Bell, et al. 2002).*

do 47 m. Korišćenjem ovih godišnjih vrednosti i podataka za čestice kobalta koje su uzete iz literature, vreme zadržavanja vode na 100 m dubine na osnovu izračunavanja je manje od 0,32 god. Uočeno je i nekoliko naglih smanjenja koncentracije kobalta u vremenskim serijama koje se javljaju istovremeno sa smanjenjem dubine termokline. Ova smanjenja mogu biti prouzrokovana smanjenjem sadržaja nutrijenata uz izražene epozode vrtloga srednje snage. Područja koja su uzorkovana istočno i zapadno preko južnog Atlantika su pokazala visoku koncentraciju kobalta na granicama uzorkovanih područja i nisku koncentraciju u samom centru, uprkos velikim padavinama u intertropskoj zoni konvergencije. Zapadno-istočni površinski pravac preko južnog Atlantika u novembru i decembru 1998. godine (dubina 5 m) prikazuje veoma visoke koncentracije kobalta od početka do kraja, s obzirom na to da centralni deo transekta sadrži mali sadržaj kobalta, niski salinitet i visoku temperaturu (slika 63/VI). Merenja koncentracije fosfata su pokazala slične trendove kao i vrednosti merenja ukupnog kobalta na uzorkovanom profilu. Regresija odnosa kobalta i fosfata pokazuje nagib koji je za red veličine veći od onog u severoistočnom Pacifiku, a sličan nagibu uočenom kod krive odnosa cinka i fosfata u Pacifiku.

Payne, et al. (2009) su ispitivali adsorpciju kobalta na uzorcima sa potencijalnog mesta za skladištenje otpada u bezvodnim oblastima, laboratorijski u seriji eksperimenata, pod uticajem različitih parametara rastvora uključujući pH i jonsku silu. Uzorci su okarakterisani korišćenjem različitih tehnika, uključujuči BET[307] merenja površine, ukupni sadržaj gline i kvantitativnu difrakciju X-zraka. Procenjene su statističke veze između izmerenih koeficijenta raspodele kobalta (vrednosti K_d) i karakteristika čvrste i tečne faze. U vodenoj fazi se povećavala sorpcija kobalta povećanjem pH vrednosti. U eksperimentima pri konstantnoj pH vrednosti, izmerene K_d vrednosti su bile u jakoj korelaciji sa BET površinom, ali ne i sa količinama pojedinačnih minerala gline, kao što su ilit, kaolinit ili smektit. Značaj dobijenih korelacija je testiran linearnom regresijom K_d za uzorke u odnosu prema specifičnoj površini BET. Ove analize su pokazale da je korelacija bila izrazita (tabela 10/VI). Za kobalt u tragovima, postoji jaka korelacija K_d sa specifičnom površinom BET, a ne postoji relacija sa pojedinim glinovitim mineralima. Prethodno objavljene statističke korelacije za neke uzorke u eksperimentima sa tragovima ^{137}Cs *(Payne, et al. 2002)* su ukazale na uporedive rezultate.

[307] **BET** teorija ima cilj da objasni fizičku adsorpciju molekula gasa na čvrstoj površini i osnova je važne analitičke tehnike merenja specifične površine raznih materijala. *Stephen Brunauer*, *Paul Hugh Emmett* i *Edward Teller* su prvi put 1938. godine objavili članak o BET teoriji koja je dobila naziv po prvim slovima prezimena autora *(Brunauer, et al. 1938).*

***Tabela 10/VI** - Pregled statističkih analiza odnosa vrednosti K_d za ^{60}Co pod fiksinim uslovima pH vrednosti i podaci karakterizacije za 35 uzoraka*

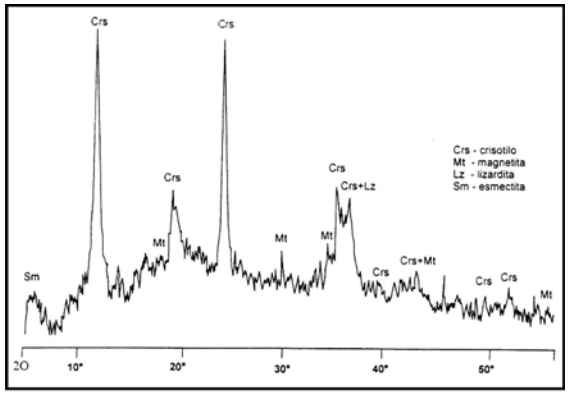
Podaci za čvrstu fazu	***P vrednosti za korelaciju***	
	K_d za trag Co u NaCl	***K_d za trag Cs u NaCl***
BET specifična površina (m^2/g)	< 0,001	< 0,05
Glina (%)	< 0,05	< 0,05
Kaolinit (%)	n.s	n.s
Smektit (%)	n.s	n.s
Ilit (%)	n.s	< 0,001

U slučaju ^{137}Cs, korelacija K_d i specifične površine je slabija i postoji značajna korelacija sa sadržajem ilita. U ovoj statističkoj analizi, objavljeni značajni nivoi su < 0,001 (najznačajniji), < 0,01, < 0,05 i bez značaja (*not significant* - n.s). Dalji set eksperimenata sorpcije je preduzet na dva uzorka karakteristične mineralogije i površine i posledično različitim svojstvima sorpcije. Jednostavan površinski model kompleksiranja (*simple surface complexation model* - SCM), koji je definisao da mesta na površini sadrže ekvivalentne osobine sorpcije za amorfne okside gvožđa, bio je umereno uspešan u objašnjavanju pH zavisnosti sorpcionih podataka za ove uzorke. Procenjene su dve različite metode kvantifikacije ulaznih parametara za SCM. Pošto potpuna SCM sorpcija kobalta na ovim komplesnim prirodnim supstratima nije moguća, prezentovana je osnovna primenljivost i predviđena sposobnost ovog tipa modeliranja. Najvažniji zahtev za dalji razvoj pristupu modeliranja je adekvatni model za sorpciju kobalta na komponentama mineralnih faza kompleksnih prirodnih sorbenata.

Hrom

Richard and Bourg (1991) su prikazali pregled vodene geohemije hroma, sa posebnim osvrtom na prethodno objavljene radove *(Rai, et al. 1986; Rai, et al. 1988)*. Sadržaj hroma u prirodnim vodama je obično nizak, dok stene imaju širok opseg koncentracija hroma. U prirodnom okruženju, najčešća stabilna oksidaciona stanja hroma su Cr(III) i Cr(VI). Sledeći oblici minerala mogu da utiču sadržaj rastvorenog hroma u prirodnim vodama: $Cr(OH)_3(s)$ i (Fe, Cr) $(OH)_3$ (s) za Cr(III). Glavne rastvorene čestice Cr(III) su $CrOH^{2+}$ i $Cr(OH)_3^0$, kao i nekoliko organskih i neorganskih kompleksa, dok su $HCrO_4^-$ i CrO_4^{2-} glavni oblici Cr(VI) u prirodnim vodama. Raspodela hroma zavisi od redukcionih procesa. Oksidacija Cr(III) i Cr(VI), u sredinama siromašnim rastvorenim kiseonikom, je veoma efikasna u prisustvu čvrstog MnO_2. Fe(II) i okruženja bogata organskom materijom podstiču redukciju Cr(VI) do Cr(III). Interakcija sa čvrstom fazom, takođe, može da reguliše koncentraciju hroma u vodi. Cr(III) pokazuje tipično katjonsko sorpciono ponašanje. Njegova adsorpcija se povećava sa pH, ali opada kada su prisutni kompetitivni katjoni. Hrom(VI), sa druge strane, pokazuje tipično anjonsko sorpciono ponašanje. Njegova adsorpcija opada povećanjem pH vrednosti i kada su prisutni kompetitivni rastvoreni anjoni. Migracija hroma je određena kompeticijom između kompleksiranja, rastvaranja i taloženja, redukcionim procesima i adsorpciono-desorpcionim mehanizmima. Cr(III) migrira u kiseloj sredini i/ili ako su prisutni kompleksi rastvorene organske materije. Šestovalentni hrom generalno migrira brzo, ali je njegova pokretljivost inhibirana kada su Fe(III) i koncentracije organske materije velike i kada su dominantni procesi sorpcije pri niskoj pH vrednosti.

U dolini Leon, savezne države Gvanahuato (*León, Guanajuato)* u centralnom Meksiku, uočen je hrom u podzemnim vodama koji je nastao iz prirodnih izvora. *Robles-Camacho and Armienta (2000)* su istraživali tipove stena i geohemijske procese koji su odgovorni za prisustvo hroma u vodi. Izvršene su hemijske analize površinske i podzemne vode, difrakcija X-zraka (slika 64/VI) i određivanja metodom spektroskopije disperzije energije (*energy dispersion spectroscopy* - EDS) u uzorcima stena kontaminirane oblasti. Izvođeni su eksperimenti ceđenja sa različitim tipovima stena, uključujuči SEM/EDS i petrografska posmatranja da bi se identifikovali minerali koji većom verovatnoćom mogu da oslobode hrom. Sa istočne strane doline Leon hrom dolazi iz planinskih ultramafičnih stena planine *Sierra de Guanajuato* i njihovih izmenjenih produkata. Tektonski i hidrotermalni procesi iz skorijeg vremena i prošlosti su povećali



Slika 64/VI *- Difraktogram X-zraka za serpentinit sa lokacije San Juan de Otates*

oslobađanje hroma. Od niza proučavanih stena, serpentini su pokazali najveći potencijal zagađenja vode. Ispostavilo se da je raspadanje stena nastalih procesom odvajanja ili taloženja iz čvrste kristalne faze zapravo glavni geohemijski proces koji doprinosi pojavi hroma u podzemnim vodama.

Matos, et al. (2009) su predložili sistem ekstrakcije tačke zamagljenja (*cloud point*[308] *extraction* - CPE) za određivanje hroma Cr(III) i Cr(VI) u uzorcima prirodne vode. Postupak je baziran na reakciji Cr(III) sa 1-(2-piridilazo)-2-naftola (PAN) u rastvoru površinski aktivne supstance (Triton X-114) formirajući hidrofobni kompleks, koji se zatim *in situ* vezuje na micele[309]. Kada je temperatura sistema bila veća od tačke zamagljenja Tritona X-114, kompleks Cr(III)-PAN je ušao u fazu koja je obogaćena površinski aktivnim materijama i na taj način je ostvarena separcija analita[310] iz matriksa. Separacija dve faze je izvedena pomoću centrifuge u trajanju od 15 min pri 2.500 o/min. Određivanje Cr(Vi) je bazirano na njegovoj redukciji do Cr(III) askorbinskom kiselinom, koja zatim reaguje sa PAN na sličan način. Glavni faktori koji utiču na CPE kao što su pH kompleksiranja (pH = 7,7), koncentracija pufera (0,025 mol/L) i vreme mikrotalasnog zračenja (10 min) su optimizovani metodologijom odziva površine (*response surface methodology*) korišćenjem dizajna *Box-Behnken*[311]. Pod optimalnim uslovima, prekoncentrisan sistem (uzorak 50 mL) dozvoljava faktor obogaćenja od 48, linearni opseg od 2,5 – 80 μg/L, granicu detekcije i kvantifikacije od 0,7 i 2,5 μg/L, respektivno, i relativnu standardnu devijaciju (n = 10) od 2,0% za 50 μg/L rastvora Cr(III) i (*n* = 10) 5,5% za 10 μg/L. Predloženi postupak je primenjen na specijaciju hroma u uzorcima rečne vode. Postupak pruža obnavljanje (*recovery*) od 84 - 115% i relativnu standardnu devijaciju manju od 4,2%. Analitički rezultati ukupnog hroma u uzorcima rečne vode dobijeni istraživanjem bili su u saglasnosti sa rezultatima ET-AAS. Dokazano je da postupak može uspešno da se primenjuje kao alternativno rešenje uobičajenim analitičkim tehnikama prekoncentracije i specijacije.

Kumar and Riyazuddin (2010) su istraživali specijaciju hroma u podzemnim vodama oblasti zagađene od strane štavionice kože i odredili raspodelu različitih jedinjenja hroma, kao i uticaj redoks parova kao što su Fe(III)/Fe(II) i Mn(IV)/Mn(II). Analize specijacije su izvedene postupkom u kojem učestvuju amonijum pirolidinditiokarbamat (APDC) –metilizobutilketon. Uzorci podzemne vode su analizirani na Cr(III), Cr(VI) i organske komplekse Cr(III). APDC ne može da ekstrahuje

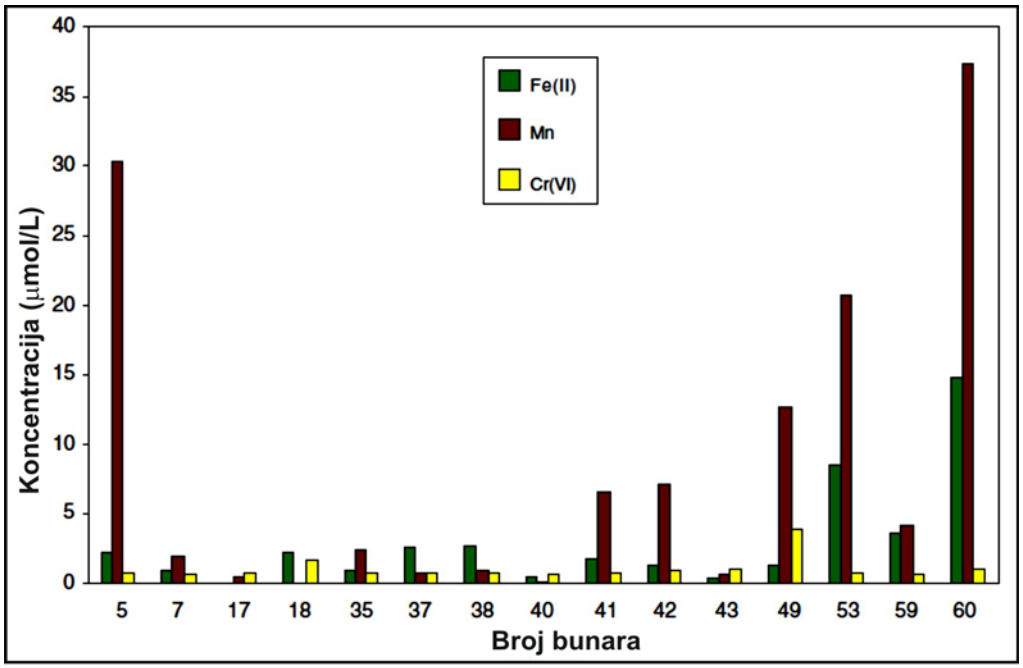
[308] **Tačka zamagljenja** je proces toplotnog prenosa nejonogene površinski aktivne materije iz jedne tečne faze u drugu. Porastom temperature rastvora, PA molekuli formiraju micele. Ako temperatura poraste iznad tačke na kojoj rastvorene materije nisu dalje kompletno rastvorljive, već se usled dehidratacije talože i stvaraju agregate kao druga faza, nastaje zamućenje rastvora. Ova pojava dovodi do makroskopske fazne separacije rastvora u fazu bogatu sa PA i fazu rastvarača.

[309] **Micele** su agregati površinski aktivnih materija dispergovani u tečnom koloidu. Tipična micela u vodenom rastvoru formira agregat sa hidrofilnim glavnim delovima u kontaktu sa okružujućim rastvaračem, odvajajući hidrofobne sporedne regione u centru micele.

[310] **Analit** je supstanca koja je predmet hemijske analize.

[311] **Box-Behneken** model se definiše kao komplet eksperimentalnih koncepcija za RSM koje imaju tačke u centru i sredini svake strane. RSM otkriva odnose između nekoliko objašnjivačkih promenljivih i jedne ili više promenljivih odziva.

organske komplekse Cr(III), ali digestija uzoraka podzemne vode nitratnom kiselinom oslobađa organske komplekse Cr(III). Podzemna voda ove oblasti je relativno oksidujuća sa redoks potencijalom i rastvorenim kiseonikom u opsegu između 65 i 299 mV i 0,25 i 4,65 mg/L, respektivno. Redukcija Cr(VI) dvovalentnim gvožđem je zapažena u nekim izvorima, ali nekoliko izvora je imalo koncentracije Fe(II)/Cr(VI) veće od stehiometrijskog koeficijenta (3:1) redukcione reakcije, i sadržalo je primetne koncentracije Cr(VI). Ova pojava može delom biti prouzrokovana usled oksidacije Fe(II) do Fe(III) rastvorenim kiseonikom. Izgleda da je pojava Mn, više nego koncentracija Fe(II), takođe odgovorna za prisustvo Cr(VI). Drugi razlozi mogu biti kompleksiranje Fe(II) organskim ligandima i gubitak redukcionog kapaciteta Fe(II) izazvan materijama akvifera, kojima predstoji detaljnije istraživanje. Koncentracije Mn su upoređene sa sadržajem Fe(II) i Cr(VI) u uzorcima iz bunara 5, 7, 35, 41, 42, 49, 53, 59 i 60 (slika 65/VI).



Slika 65/VI *- Poređenje koncentracija Fe(II), Mn i Cr(VI) u uzorcima podzemne vode*

Ahern, et al. (1985) su odvojeno istaložili iz morske vode rastvoreni Cr(III) i Cr(VI), a hrom u istaloženoj materiji i česticama je određen pomoću florenscentne spektrometrije X-zraka u tankom filmu. U kombinaciji sa postupkom ultraljubičastog zračenja koji oslobađa vezane metale, metoda obezbeđuje informacije o specijaciji hroma u površinskim morskim vodama koje se nalaze u blizini kopna. Odnosi labilnog Cr(III)/Cr(VI) se uglavnom nalaze u uskom opsegu (0,4 - 0,5), kao i zbir labilnih koncentracija Cr(III) i Cr(VI) (0,3 – 0,6 µg/L). Sadržaj vezanog hroma je promenljiv (0 – 3 µg/L) i sačinjen od 0 do 90% ukupno rastvorenog hroma. Zakiseljavanjem uzoraka na

uobičajan način koji se koristi za određivanje tragova metala, dolazi do promenjenog odnosa Cr(III) i Cr(VI).

Nakayama (1981) je opisao metodu za određivanje Cr(III), Cr(VI) i organski vezanog hroma u morskoj vodi. Potvrđeno je da morska voda sadrži oko 9×10^{-9} mol/L rastvorenog hroma. Utvrđeno je da ovaj rastvoreni hrom u morskoj vodi sadrži oko 15% neorganskog Cr(III), oko 25% neorganskog Cr(VI), kao i oko 60% organski vezanog hroma. U studiji je ukazano na neusaglašenost sa ranijim rezultatima o dominantnim jedinjenjima hroma i njihovim koncentracijama u morskoj vodi, uglavnom zbog činjenice da jedinjenja organski vezanog hroma nisu razmatrana.

Pfeiffer, et al. (1982) su izvršili analize koncentracije hroma u vodi, suspendovanim česticama, sedimentima dna, ribi (*Poecilia reticulata*), biljkama (*Paspalum vaginatum, Sesuvium portulacastrum, Philoxeros vermicularis*), zemljištu i morskim rakovima (*Balanus sp*.), u periodu od avgusta 1976. godine do septembra 1980. godine, u uzorcima koji su sakupljeni iz reke *Irajá* i u unutrašnjosti njenog estuara u zalivu *Guanabara* (u Riu de Ženeiru, u Brazil). Sedimenti i voda iz reke *Irajá* pokazuju koncentracije hroma od 17.536 mg/L, što je 1.000 puta više nego u podacima koji su objavljeni za slatkovodne sisteme. Hrom uklonjen iz rastvora pomoću sedimenata dna stiže do zaliva *Guanabara* povezan česticama. Riba i trava koja se pojavljuje u reci, koncentruju hrom iz vode i/ili sedimenata, vraćajući metal u sistem u vidu ostataka. Zemljište i biljke iz estuara koncentrišu hrom trideset i deset puta više, respektivno, nego u kontrolnoj oblasti. Biljna zajednica ispoljava faktor koncentrisanja manji u odnosu na faktor koncentrisanja zemljišta i sprečava povratak hroma do estuarskih voda. U unutrašnjosti zaliva *Guanabara*, *Balanus sp*. se pojavljuje kao indikator biološke efikasnosti, tako što koncentriše hrom u mekim tkivima 10^3 puta više od vrednosti koje su pronađene u suspendovanim česticama (0,012 μg/ml).

Guiyu[312] je jedna od najteže hromom zagađenih oblasti u Kini, prouzrokovanih prisustvom mnogobrojnih lokacija za reciklažu elektronskog otpada u ovoj oblasti. *Li, et al. (2008)* su istraživali uticaj nivoa hroma u krvi koja ostaje u placenti i na pupčanoj vrpci posle rođenja (*umbilical cord blood chromium levels* - UCBLs), na novorođenčad iz ispitivane oblasti i diskutovali oštećenja DNA izazvana hromom na limfocite sa pupčane vrpce. Uzorci su prikupljeni od novorođenčadi iz *Guyiuja* (2006. godine, n = 100; 2007. godine, n = 100) i iz susednog grada *Chaonan* (2006. godine, n = 52; 2007. godine, n = 50) gde se stanovništvo bavi ribolovom. UCBCLs novorođenčadi su određivani tehnikom GF-AAS. Esperiment je korišćen za ispitivanje oštećenja DNA limfocita. Dobijeni opsezi izlaganja hromom su pripisani majkama novorođenčadi. Srednje vrednosti UCBCLs za novorođenčad u grupi iz *Guiyuja* u 2006. i 2007. godini su bile 303,38 μg/L i 99,90 μg/L, sa srednjim vrednostima 93,89 μg/L i 70,60 μg/LL, respektivno. Uočene su značajne razlike između rezultata UCBCLs za novorođenčad u *Guiyuju* i kontrolne grupe (P < 0,01). Nije bilo značajnih razlika u vrednostima UCBLCs

[312] ***Guiyu***, u Kini, u provinciji *Guangdong* se sastoji od četiri mala sela. To je lokacija koja je najveće odlagalište elektronskog otpada u svetu, gde je zaposleno preko 60 hiljada radnika koji svakog dana procesiraju više od 100 kamionskih tereta na 52 km^2. *Guiyu* je dobio odgovarajući naziv - groblje elektronike.

za novorođenčad između 2006. i 2007. godine ($P > 0,05$). Pronađeni su viši nivoi hroma kod novorođenčadi koja su u međusobnom odnosu sa izlaganjima procesa reciklaže elektronskog otpada na njihove majke. Postoje značajne razlike u smislu oštećenja DNA između *Guiyu* grupe i kontrolne grupe ($P < 0,05$). Postoji korelacija između oštećenja DNA i UCBLCs novorođenčadi ($P < 0,05$). Postoji čvrst dokaz da visoke vrednosti UCBCLs kod novorođenčadi postoje u oblastima za reciklažu elektronskog otpada u *Guiyuju* i da aktivnosti reciklažnih procesa elektronskog otpada nameću ozbiljne probleme po životnu sredinu. Zagađenje hromom je opasno po zdravlje novorođenčadi u blizini lokacija za reciklažu.

Deng, et al. (2006) su istraživali fotohemijsku redukciju šestovalentnog hroma Cr(VI) u prisustvu algi (*Chlorella vulgaris*) pod uticajem zračenja metal-halidnim lampama (λ = 365 nm, 250 W). Do detalja su proučavani faktori koji utiču na fotohemijsku redukciju, kao što su vreme ekspozicije, inicijalna koncentracija Cr(VI), inicijalna koncentracija algi i pH vrednost. Brzina fotohemijske redukcije Cr(VI) je rasla povećanjem koncentracije algi, povećanim vremenom izlaganja, opadanjem inicijalne Cr(VI) koncentracije i opadanjem pH vrednosti. Pri povećanju pH vrednosti do 6, brzina fotohemijske redukcije Cr(VI) je gotovo isčeznula. Uz inicijalne koncentracije Cr(VI) u opsegu od 0,4 do 1,0 mg/L i algi u opsegu od ABS_{algae} (absorbancija algi) = 0,025 do ABS_{algae} = 0,180, prema rezultatima kinetičkih analiza, kinetička jednačina fotohemijske redukcije Cr(VI) u vodenom rastvoru sa algama pod zračenjem metal-halidnim lampama od 250 W je:
$V_0 = kC_0^{0,1718}A_{algae}^{0,5235}$, pri pH vrednosti od 4, gde su: C_0 inicijalna koncentracija Cr(VI), a A_{algae} inicijalna koncentracija algi (tabela 11/VI).

Tabela 11/VI *- Jednačina kinetičke analize početne brzine fotoredukcije Cr(VI) (pH 4)*

Promenljivi parametar	***R***	***Jednačina početne brzine***	***R_C, n, α***
A_{algae}	0,99965	$V_0 = 0,0192A_{algae}^{0,5235}$	0,9995; 3; 0,02
C_0 (mg/L)	0,98739	$V_0 = 0,00799C_0^{0,1718}$	0,9877; 3; 0,10
A_{algae}, C_0 (mg/L)	0,99595	$V_0 = 0,01881C_0^{0,1718}A_{algae}^{0,5235}$	0,9912; 5; 0,001

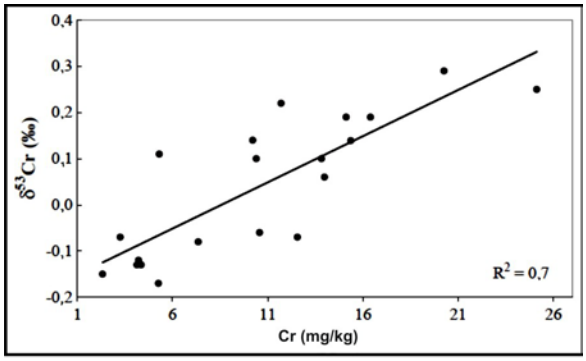
Frei, et al. (2011) su primenili izotope stroncijuma i ugljenika morskih karbonata za hemostratiografsku[313] poprečnu korelaciju vremenski ekvivalentnih sedimentnih sekvenci i za vrednovanje evolucionog sastava morske vode kroz istoriju Zemlje, sa ciljem da rekonstruišu klimatske promene iz prošlosti. Prikazani su rezultati novog sistema izotopskog obeležavanja, stabilni izotopi hroma, primenjeni na morsku

[313] **Hemostratiografija** ili hemijska stratiografija je proučavanje hemijskih promena unutar sekvenci sedimenata.

karbonatnu sekvencu kasnog Edijakarana (*Ediacaran*[314]) izloženu u donjem sloju *Calera de Recalde, Arroyo del Soldado Group,* u Urugvaju. Cilj istraživanja je bio poređenje sadržaja izotopa hroma direktno sa promenama $\delta^{13}C$, $^{87}Sr/^{86}Sr$ i $^{143}Nd/^{144}Nd$ u dobro definisanom stratiografskom profilu kojim su obuhvaćeni sedimenti deponovani tokom hladno-toplih perioda, propraćenih promenama u nivou mora koje su posledica odgovarajućih procesa glacijacije i deglacijacije na višim geografskim širinama. Proučavana oblast je okarakterisana izrazito negativnim $\delta^{13}C$ odstupanjima (do - 3,3‰) u karbonatima, paralelno sa smanjenjem vrednosti $^{87}Sr/^{86}Sr$. Obeleživači izotopa hroma preko ove oblasti, takođe, pokazuju smanjenje u korelaciji sa $\delta^{53}Cr$ ($\delta^{53}Cr = [((^{53}Cr/^{52}Cr)_{sample}/(^{53}Cr/^{52}Cr)_{SRM979}) - 1] \times 1.000$) vrednosti od ~ + 0,29 do – 0,17‰, što se ogleda smanjenjem u određenim frakcionisanim obeleživačima morske vode do blago negativnih vrednosti karakterističnih za magmatske izvore velikih temperatura. Linearna korelacija između $\delta^{53}Cr$ i εNd(570 Ma), $^{87}Sr/^{86}Sr$ i koncentracija Cr se može objasniti mešanjem izvora dva glavna inputa Cr, Nd i Sr u plitkim morskim vodama:

1) Izvor okarakterisan negativnim vrednostima $\delta^{53}Cr$ od ~ – 0,2‰, niskim vrednostima $^{87}Sr/^{86}Sr$ od ~ 0,707 i povišenim vrednostima $^{147}Sm/^{144}Nd$ od ~ 0,13, prepoznat kao podvodni hidrotermalni dominirajući input izvor; i

2) Izvor okarakterisan određenim frakcionisanim vrednostima $\delta^{53}Cr$ od ~ + 0,2‰, višim vrednostima $^{87}Sr/^{86}Sr$ od ~0,708 i nižim vrednostima $^{147}Sm/^{144}Nd$ od ~ 0,11, izvor koji je pod jakim uticajem kontinentalno dospelih inputa.



***Slika 66/VI** - Dijagram ilustruje odnos između koncentracija hroma i vrednosti $\delta^{53}Cr$ karbonata sa lokacije Calera de Recalde. Pozitivna korelacija ($r^2 = 0,7$) nagoveštava da je rastvoreni, pozitivno frakcionisani hrom bio više koncentrovan u plitkoj morskoj vodi tokom toplih perioda dok su niske koncentracije hroma sa visoko temperaturnim magmatskim vrednostima $\delta^{53}Cr$ preovladavale za vreme hladnih perioda*

Izotopi hroma predstavljaju pouzdan način rekonstrukcije redoks stanja morske vode iz prošlosti, dok pozitivne vrednosti ukazuju da su plitke okeanske vode iz *neoproterozoika*, bar delimično, bile dovoljano oksidovane da frakcionišu hrom i/ili da su nivoi kiseonika u atmosferi bili dovoljni da transformišu Cr(III) u više pokretljivi heksavalentni Cr(VI) koji je formiran tokom procesa raspadanja na zemlji. Činjenica da vrednosti $^{87}Sr/^{86}Sr$, uprkos fluktuaciji $\delta^{13}C$, ostaju niske (ukazuje na jake hidrotermalne inpute u basen), dalje implicira da ograničenje CO_2 izaziva negativna odstupanja $\delta^{13}C$ i $\delta^{53}Cr$ u drugačijem nutrijentu koji obogaćuje basene u

[314] **Edijakaranski period**, koji je dobio ime po brdima *Ediacara* u Južnoj Australiji, poslednji je geološki period ere neoproterozoika, eona proterozoika, koji prethodi periodu kambrijuma, prvom periodu ere palozoika i eona fanerozoika.

kasnom neoproterozoiku i da je glacijacija samo još jedna posledica tektonski vođenog biološki posredovanog sistema. Takođe, uočena je pozitivna korelacija između koncentracija Cr i odgovarajućih vrednosti $\delta^{53}Cr$ opisana na slici 66/VI. Pri takvom scenariju, glacijacija deluje kao pojačivač signala $\delta^{53}Cr$. Ovi signali u morskim karbonatima su veoma osetljiv obeleživač za redoks procese u okeanu i/ili na zemljištu i imaju potencijal da značajno doprinose, u kombinaciji sa drugim uobičajeno korišćenim izotopskim obeleživačima, rekonstruišu klimatske promene, prvenstveno one koje imaju veze sa glacijalnim periodima u istoriji Zemlje.

Neprirodne i prirodne koncentracije Cr^{6+}, koje povremeno prelaze dozvoljenu granicu za ljudsku upotrebu (0,05 mg/L), u podzemnim vodama severozapadne oblasti države Sao Paulo, uočili su *Bertolo, et al. (2011a)*. Kao deo istraživanja interakcije vode i stena, studija opisuje hemijske i mineraloške karakteristike uzorka stene iz bušotina u oblasti *Urânia*, sa ciljem da identifikuje mineral čija je osnova hrom i odredi kako je hrom sjedinjen sa ovim mineralima. Analize uzoraka stene su izvedene korišćenjem flourescencije X-zračenja, difrakcijom X-zraka, SEM, elektronske mikrosonde (*electron microprobe*[315]) i tehnikom sekvencijalne ekstrakcije[316]. Hemijske analize ukazuju da kvarcni peščari pokazuje geohemijsku anomaliju hroma, sa prosečnim sadržajem od 221 mg/kg, što je više nego što je objavljeno za sadržaj hroma u generisanom peščaru (35 mg/kg). Identifikovan je diopsid[317] kao primarni mineral sa osnovom od hroma i kao potencijalni subjekat u procesima razlaganja, sa sadržajem hroma do 1,2% kao Cr_2O_3. Mnoštvo diopsidnih zrna pokazuje karakteristike rastvaranja, potvrđujući pojavu raspadanja. Sekvencijalni eksperimenti ekstrakcije pokazuju da je 99,3% hroma u uzorcima tesno vezano za minerale, a 0,24% slabo vezano putem adsorpcije. Hipotetički, ako je sav adsorbovan hrom oslobođen preko desorpcije, teoretske koncentracije Cr u vodi mogu biti jedan red veličine veće nego koncentracije Cr^{6+} detektovane u podzemnoj vodi.

Neprirodne koncentracije Cr(VI) se pojavljuju i u podzemnim vodama akvifera *Adamantina*, u velikoj oblasti na zapadu države Sao Paulo, a ponekad prelaze granice koje su dozvoljene za piće. Da bi se identifikovale geohemijske reakcije odgovorne za pojavu hroma u podzemnim vodama u oblasti *Urânia*, *Bertolo, et al. (2011b)* su sakupili uzorke iz bušotine stena da bi izveli mineraloške i hemijske analize. Pored toga, sproveden je monitoring izvora sa više nivoa i analizirani su uzorci podzemne vode. Analize uzoraka iz bušotina stena pokazuju pojavu geohemijskih animalija hroma u kvarcnom peščaru (prosečne koncentracije 221 mg/kg). Hrom-diopsid je

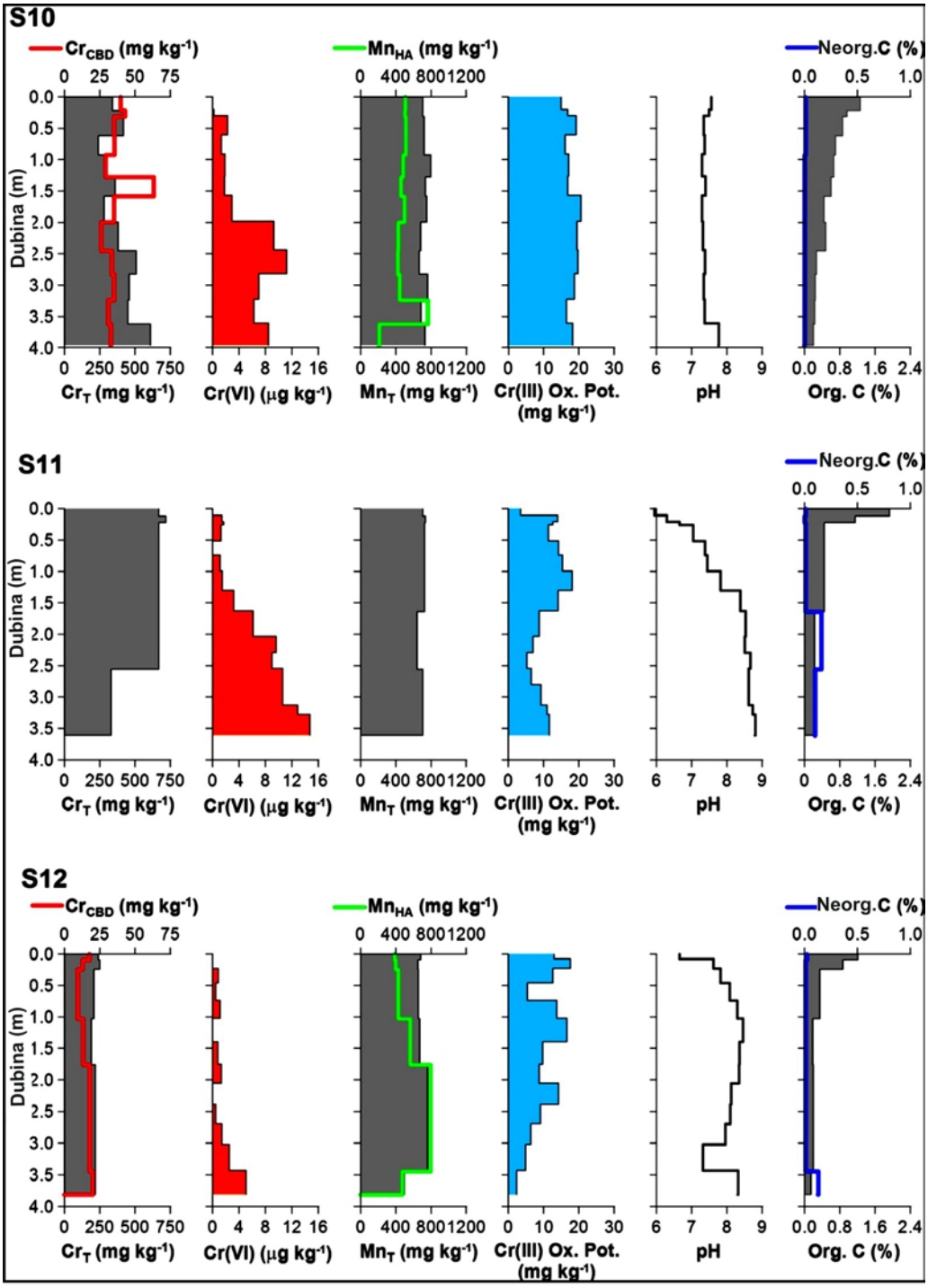
[315] **Elektronska mikrosonda** je analitički alat koji se koristi za nedestruktivno određivanje hemijskog sastava malih zapremina čvrstih materijala. Funkcioniše slično SEM metodi, tako što se uzorak bombarduje elektronskim snopom, emitujući x-zrake na talasnim dužinama karakterističnim elementima koji se analiziraju. Ova metoda omogućava određivanje mnoštva elemenata prisutnih u malim zapreminama uzoraka, obično 10 - 30 μm^3 ili manjim.

[316] **Sekvencijalna ekstrakcija** je analitički proces koji hemijski izlučuje metale iz uzoraka zemljišta, sedimenata i mulja. Smisao sekvencijalne selektivne ekstrakcije je da imitira oslobađanje izabranih metala u rastvor pod različitim prirodnim uslovima.

[317] **Diopsid** je mineral iz grupe monokliničnih piroksena, sa hemijskom formulom $MgCa[Si_2O_6]$. Zajedno s augitom i hedenbergitom ($FeCa[Si_2O_6]$) čini kompletnu seriju čvrstih rastvora, a delimičnu seriju stvara sa ortopiroksenom i pigeonitom. Diopsid je tipično sivozeleni prizmatični kristal u monokliničnom sistemu.

jedan od osnovnih minerala koji doprinosi pojavi ovih anomalija i ima prosečni sadržaj hroma od 1.505 mg/kg. Eksperimenti sekvencijalne ekstrakcije ukazuju na slabo adsorbovani hrom u granicama od 0,54 mg/kg i ova količina je dovoljna da obezbedi koncentracije Cr uočene u podzemnim vodama. Podzemne vode iz praćenih izvora dokazuju stratifikaciju, sa najvišim koncentracijama Cr(VI) (0,13 mg/L) koje se vezuju za visoke redoks potencijale i pH vrednosti (iznad 10), kao i visoke koncentracije natrijuma. Geohemijske reakcije mogu da objasne oslobađanje hroma iz čvrste faze do podzemne vode, uključujući oslobađanje Cr(III) iz minerala (hrom-diopsid i Cr-Fe hidroksid), koje je praćeno oksidacijom Cr(III) do Cr(VI), što je verovatno povezano redukcijom oksida Mn prisutnih u akviferu. Zatim nastaje razmena katjona i rastvaranje karbonata koji povećavaju pH vrednost podzemne vode, što ima za posledicu desorpciju i mobilizaciju Cr(VI) u podzemne vode.

Koncentracije geogenog Cr(VI) u podzemnoj vodi koje prelaze maksimalne nivoe zagađenja vode za piće (50 µg/L), koje je odredila WHO, pojavljuju se globalno na nekoliko lokacija. Glavni mehanizam za mobilizaciju Cr(VI) na ovim lokacijama je raspadanje Cr(III) iz ultramafičnih stena i njegovom kasnijom oksidacijom na Mn oksidima. Ovaj proces se pojavljuje u južnoj dolini Sakramenta, u Kaliforniji u SAD-u, gde koncentracije Cr(VI) u podzemnim vodama mogu da se približe ili pređu 50 µg/L. Da bi se okarakterisala geohemija hroma u oblasti, *Mills, et al. (2011)* su analizirali uzorke iz nekoliko plićih uzoraka zemljišta (oko 4 m dubine) i dubljih uzoraka (oko 25 m dubine) na ukupne koncentracije 44 glavna, sporedne i elemente u tragovima, hrom povezan labilnim Mn i Fe oksidima, kao i Cr(VI). Ukupne koncentracije hroma u ovim uzorcima su određene u opsegu od 140 do 2.220 mg/kg zemljišta. Između 9 i 70 mg/kg zemljišta je oslobođeno selektivnom ekstrakcijom na oksidima gvožđa, gde nije nađeno sjedinjavanje hroma sa obilnim reaktivnim Mn oksidima (prisutno je do ~ 1.000 mg Mn po kg zemljišta). Pregledi magnetne osetljivosti obe vrste bušotina i relativne razlike između oslobođenog Cr u četvorosktrukoj kiseloj digestiji prema ukupnom Cr (digestija fuzije litijum metaborata), ukazuju da je najveći deo ukupnog Cr iz uzoraka prisutan u otpornim mineralima hromita prenešenim iz ultramafičnih lokacija u planinama *Coast Range*.



Slika 67/VI *- Dubinski profili elemenata i jedinjenja povezanih ciklusom Cr u jezgrima S10 – S12 sakupljenim u južnom delu doline Sakramento (Sacramento Valley)*

Cr(VI) u proučavanim uzorcima je u određen opsegu od 0 do 42 µg/kg, opisujući frakciju ukupnog hroma. Sadržaj Cr(VI) je bio uglavnom detektovan ispod površine zemlje (najviše 10 cm), gde je sadržaj organske materije bio visok, a povećavao se povećanjem dubine zemljišta plitkih bušotina i smanjivanjem nivoa organske materije. pH zemljišta je uopšteno izmeren u opsegu od 7,0 do 8,8, ali je bio manji od 7,0 za nekoliko tipično plitkih uzoraka (slika 67/VI). Koncentracije OC su bile veće od 2,3% u površinskim zemljištima, ali su se smanjivale dubinom i najčešće iznosile < 0,5% ispod dubine od 1 m. Koncentracije neorganskog ugljenika su bile niske (< 0,1%) u uzorcima bliskim površini, ali su izmerene veće koncentracije u dubljim uzorcima jezgara S11 - S14. Maksimalne koncentracije Cr(VI) su bile do 3 puta veće u dubljim uzorcima nego u plićim. Iako je Cr(VI) u ovim vadoze zonama zemljišta i sedimenata bio veoma malo frakcionisan od ukupne čvrste faze Cr, ipak je potencijalno važan izvor Cr(VI) za podzemne vode. Povišeno pražnjenje podzemne vode kroz vadoze zonu zbog navodnjavanja, prenosi Cr(VI) iz vadoze zone do podzemne vode i može biti mehanizam odgovoran za korelaciju između povišenih koncentracija Cr(VI) i NO_3^- u prethodno objavljenim podacima za podzemne vode ove doline. Inkubacija ispod zemljišta doline pokazuje brzinu produkcije Cr(VI) od 24 µg/kg/god, što ukazuje da oblast koncentracije Cr(VI) može da se regeneriše godišnje. Povećane brzine produkcije Cr(VI) u H^+ izmenjenim zemljišnim inkubacijama ukazuju da procesi zakišeljavanja zemljišta, kao što je nitrifikacija amonijaka u đubrivima, može da poveća prisustvo geogenog Cr(VI) u podzemnim vodama. Na taj način je, uprkos prirodnom poreklu hroma, generisanje Cr(VI) u zemljištu i sedimentima ispitivane oblasti, verovatno, pod uticajem ljudskih aktivnosti.

Srebro

Rivera-Duarte and Flegal (1997) su uočili da proračuni bentičkih flukseva srebra u zalivu San Francisko dokazuju tvrdnju da je dijagenetska remobilizacija važan izvor srebra za površinske vode estuara. Koncentracije rastvorenog srebra (< 0,45 μm) u vodama iz pora relativno starih i kontaminiranih sedimenata iz zaliva San Francisko, kao i koncentracije iz sedimenata iz zaliva *Tomales* i *Drakes Estero* su u opsegu od 4 do 4.600 pmol/L, sa jednim odstupanjem (8.900 pmol/L). Sa izuzetkom od četiri izuzetno visoke koncentracije (> 620 pmol/L), prosečna ($\bar{x} \pm 1$SD) koncentracija rastvorenog srebra u vodi iz pora ova tri zaliva je bila 120 ± 140 pmol/L. Prividni molarni koeficijent deljenja srebra (log D_{Ag^*}), u vodama iz pora bentičkih sedimenata (≤ 2cm dubine) i zalivu San Francisko, bio je u opsegu od 3,7 do 5,8 (5,1 ± 5,2) i u skladu je sa prethodno objavljenim raspodelama srebra u površinskim vodama zaliva *(Smith and Flegal, 1993)* (log D_{Ag^*} 5,3 ± 0,3). Proračunati difuzni bentički fluksevi srebra su bili najveći na mestima koja su pod uticajem ulivanja otpadne vode sa relativno povišenim koncentracijma srebra u efluentu. Gornji granični proračuni integrisanog neto bentičkog fluksa srebra u zalivu *South Bay* (32 – 290 mol/god) ukazuju da on može biti 2,5 puta veći u odnosu na izračunati fluvijalni input rastvorenog srebra (~ 111 mol/god) u estuar *(Smith and Flegal, 1993)*.

Whitlow and Rice (1985) su odredili rastvorenu komponentu prividnog kapaciteta kompleksiranja srebra za uzorke vode iz reka *Susquehanna* i *Chenango* koji su prikupljeni tokom perioda od tri meseca u okolini lokacije *Binghamton*, u Njujorku. Dejstvo jona srebra detektovano jon selektivnom Ag^+/S^2 elektrodom, tokom potenciometrijske titracije rečne vode sa $AgNO_3$, je slabije u odnosu na dejstvo Ag^+ koje je izračunato pomoću specijacijskog modela neorganske ravnoteže. Maksimalna razlika u aktivnosti Ag^+, koje je bilo u opsegu $1,5 \times 10^{-8}$ do $8,4 \times 10^{-8}$, je poticala od prisustva sastojaka u rečnoj vodi koji čvrsto vezuju srebro, što je mogla biti rastvorena organska materija i/ili koloidni materijal. Promenljivost prividnog kapaciteta kompleksiranja između uzoraka rečne vode je objašnjena različitim koncentracijama liganada koji kompleksiraju srebro. Probna ekstrapolacija specijacije rastvorenog srebra do koncentracije srebra u prirodnoj rečnoj vodi ukazuje da se veći deo srebra može kompleksirati pomoću Cl^- i neidentifikovanim sastojkom ili sastojcima.

U poslednje vreme je povećana upotreba nanočestica srebra (*silver nanoparticles* - AgNPs) u širokom opsegu potrošačkih proizvoda zbog njihovih visoko efikasnih anti-mikrobioloških svojstava. Međutim, AgNPs daju razlog za brigu, jer njihova široka upotreba verovatno doprinosi tome da se one lako oslobode u akvatične ekosisteme i potencijalno utiču na prirodne bakterijske zajednice. *Fabrega, et al. (2011a)* su istraživali morske biofilmove koji su rasli *in situ* u priobalnoj oblasti luke Singapur, a zatim izloženi u laboratoriji tokom daljih 24 h sa 0 – 2.000 μg/L specifičnih AgNPs. Povećanje koncentracija AgNPs je prouzrokovalo značajno smanjenje količine biofilma i biomase, a usvajanje srebra biofilmovima po jedinici zapremine je, takođe, bilo

zavisno od koncentracije. Krajnja dužina fragmenta polimorfizama i kasnije klaster i filogenetske analize su pokazale prisustvo glavnih bakterijskih grupa u biofilmovima bez obzira na tretman upotrebom AgNPs. To znači da čak i pri najvišim koncentracijama, ove taksonomske grupe nisu uklonjene. I pored toga, suksecija biofilma je bila sprečena na biofilmovima koji su tretirani korišćenjem AgNPs, prouzrokujući relativnu preobilnost glavnih bakterijskih grupa u zajednici biofilma, sa mogućim dugotrajnim efektima na razvoj i funkciju biofilma.

Kontrola stvaranja bioloških naslaga i njihovih negativnih uticaja na bitne karakteristike vodenih sistema su ozbiljni praktični izazovi u svim vodenim sektorima. *Dror-Ehre, et al. (2010)* su upotrebili molekularno zaštićene nanočestice srebra (*molecularly capped silver nanoparticles* - Ag-MCNPs) kao strategiju predtretmana za kontrolisanje razvoja biofilma u vodenim suspenzijama korišćenjem model organizma *Pseudomonas aeruginosa*. Kontrola biofilma je testirana dvostepenom procedurom: planktonski *P. Aeruginosa* je bio izložen Ag-MCNPs, a onda je prijanjajući biofilm, formiran od preživelih ćelija, praćen primenom modela analize formiranja biofilma. Pod određenim uslovima, Ag-MCNPs usporava formiranje biofilma, čak i kada je visok procenat ćelija planktonskog *P. aeruginosa* preživeo tretman. Na primer, Ag-MCNPs (10 µg/mL) je usporavao formiranje biofilma (> 60%), kada je 50% ćelija planktonskog *P. aeruginosa* preživelo tretman. I pored toga, stabilne niske vrednosti pripadajuće biomase su nastale u prisustvu fiksiranih koncentracija Ag-MCNPs pri promenljivim periodima inkubacije biofilma. Rezultati pokazuju da su ćelije predtretirane sa Ag-MNCPs bile sposobne da proizvodu EPS, iako su one uspele da formiraju slabo prijanjajući biofilm. Ove ćelije su dobro očuvane i neoštećene na osnovu dobijenih mikrografa, i pored toga što su unutar ćelijski materijali *potisnuti* napred, ka perifernim delovima ćelije, što verovatno ukazuje na strategiju preživljavanja u prisustvu Ag-MCNPs. Niža vrednost biomase formirane u prisustvu Ag-MCNPs može biti povezana molekularnim mehanizmima koji su povezani sa formiranjem biofilma ili kontinualnim oslobađanjem jona srebra u uzorku.

Dasari and Hwang (2010) su izmerili uticaj huminske kiseline iz zemljišta i rečne HA na citotoksičnost nanočestica srebra na prirodne akvatične bakterijske grupe (0 µmol/L, 2,5 µmol/L i 5 µmol/L) metodom brojanja na hranljivim podlogama. Testiran je uticaj HA (20 i 40 mg/L) na citotoksičnost AgNPs koje variraju u veličini između 15 i 25 nm u prisustvu i odsustvu prirodne sunčeve svetlosti. Eksperiment je bio potpuno faktorijalan, kompletno nasumično dizajniran, a rezultati su analizirani korišćenjem opšteg linearnog modela (*General Linear Model*[318]) u *SAS*[319]-u. Metoda najmanjih kvadrata je upotrebljena da razdvoji sredstva ili kombinacije sredstava. Uočeni su značajni glavni uticaji svih nezavisnih varijabli, plus efekti interakcije u svim slučajevima osim za HA/LI i HA/AgNPs/LI. Toksičnost AgNPs na prirodne akvatične

[318] **Generalizovane linearne modele** su definisali *Nelder and Wedderburn (1972*). Klasa generalizovanih lineranih modela je proširenje tradicionalnih linearnih modela koji dozvoljava da srednja vrednost populacije zavisi od linearnog predviđanja kroz nelinearnu povezanu funciju i omogućava da verovatna distribucija odgovori kao član eksponencijalne familije raspodela.

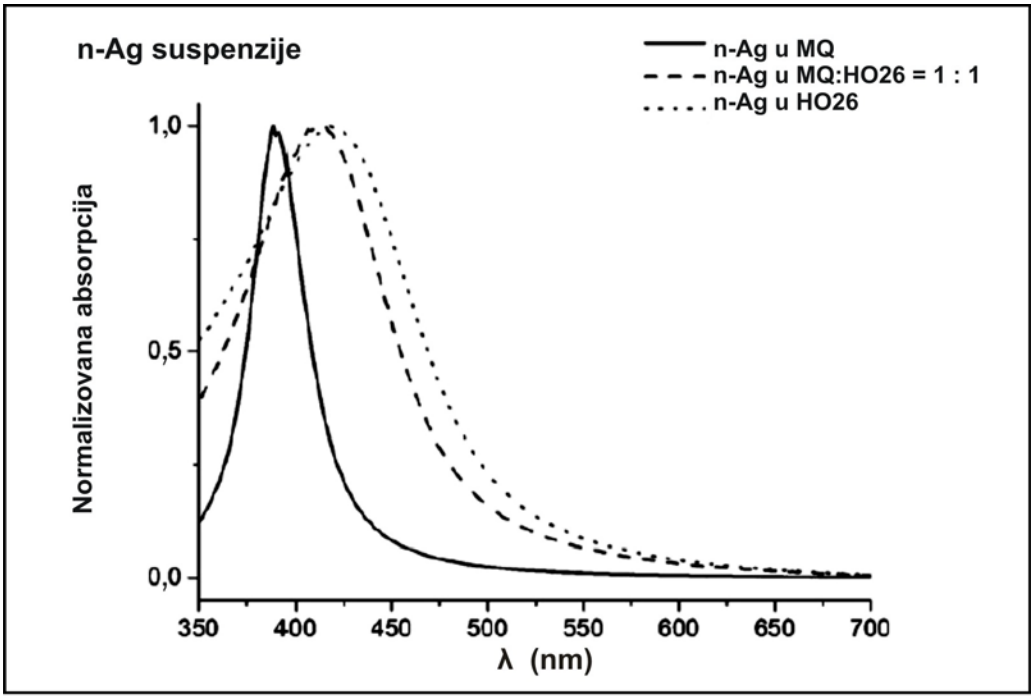
[319] **SAS** je lider u oblasti poslovno-analitičkog softvera i usluga, i najveći je nezavisni liferant na tržištu istraživačkog biznisa (*www.sas.com*).

bakterijske grupe zavisi od koncentracije, za koncentracije između 0 µmol/L i 5 µmol/L. Podaci ukazuju da izlaganje svetlosti sprečava sposobnost rasta više nego izlaganje tami. Grupe tretirane sa HA u prisustvu svetlosti pokazuju više ograničenu sposobnost rasta u poređenju sa grupama koje su izložene mraku. Sprečavanje bakterijske mogućnosti življenja računato sa izlaganjem AgNPs je manje u grupama koje su tretirane svetlošću, a koje sadrže terestrijalnu HA u odnosu na grupe sa rečnom HA. Istražena je razlika u stepenu formiranja reaktivnih jedinjenja kiseonika i adsorpciji/vezivanju AgNPs da bi se izračunao uočeni fenomen.

Ward, et al. (1977) su izveli istraživanje sadržaja srebra u zemljištima, sedimentima vodotoka, vodama i vegetaciji u blizini rudnika srebra i postrojenja za preradu srebra na lokaciji *Maratoto*, na Novom Zelandu. Srebro u zemljištu pokazuje povišene nivoe u blizini postrojenja za preradu usled ispuštanja gasova u atmosferu i, takođe u prirodnom rastu vegetacije na depozitima rude. Pašnjačka zemljišta pokazuju kontaminaciju srebrom izvedenu delimično iz deponovanja sadržaja rudničkih vagona i delimično kao posledicu poplava pomoću mineralizovanih sedimenata vodotoka. Srebro u jedinjenjima određenim na pašnjacima je pokazivalo iste karakteristike. Nivoi srebra u lišću i stablima *Beilschmiedia tawa* pokazuju očigledno različite mehanizme usvajanja iz atmosferskog ispuštanja i prirodnog usvajanje pomoću sistema korenja. Sadržaj srebra u tekućim vodama i vodenim sedimentima i pored anomalija u blizini depozita i postrojenja za preradu, pokazuje progresivno opadanje povećanjem rastojanja od izvora.

Do sada se malo zna o prisustvu i interakcijama AgNPs u akvatičnim životnim sistemima. *Delay, et al. (2011)* su istraživali uticaj prirodne organske materije i jonske sile na stabilnost i interakcije AgNPs u vodenoj suspenziji korišćenjem UV-Vis spektroskopije i asimetričnog protočnog *field-flow* frakcionisanja (AF^4) povezanog UV-Vis detekcijom i ICP-MS. Čestice AgNPs su sintetisane hemijskom redukcijom $AgNO_3$ sa $NaBH_4$ u tečnoj fazi pri različitim koncentracijama NOM. Može se primetiti da je uticaj destabilizacije povećanja jonske sile na suspenzije AgNPs bio značajno smanjen u prisustvu NOM, dovodeći do više stabilne čestične suspenzije AgNPs. Hipoteza da su AgNPs obložene NOM, da se povećava veličina njihovih čestica u prisustvu NOM i da se menjaju njihove osobine je praćena preko UV-Vis apsorpcionih spektara tri polazne suspenzije AgNPs, i to n-Ag/MQ (AgNPs u demi vodi), n-Ag/MQ-HO26 (AgNPs u vodi iz močvarnog jezera *Lake Hohloh, HO26, Black Forest/Nemačka*) i n-Ag/HO26 (mešavina demi vode i vode iz močvare u odnosu 1 : 1) (slika 68/VI). Rezultati ukazuju da je ova interakcija prouzrokovana adsorpcijom molekula NOM na površini čestica AgNPs („oblaganje“) i posledičnom steričnom stabilizacijom suspenzije čestica. Primena AF^4 zajedno sa visoko osetljivim detektorima je moćan metod praćenja agregacije suspenzije čestica AgNPs, pri različitim fizičko-hemijskim uslovima i dobijanje značajnih informacija o njihovom hemijskom sastavu i raspodeli čestica po veličinama.

Pošto zaliv San Francisko ima *Golden Gate*, može se reći da je on *Srebrni estuar*. Postoje izveštaji da zaliv sadrži najviše nivoe srebra u svojim sedimentima i bioti, pri čemu su precizno izmerene vrednosti srebra u rastvoru, više od bilo kog estuarskog sistema. Postoje i drugi podaci o tome da je kontaminacija srebrom veća na drugim mestima, kao što su *New York Bight, Florida Bay i Galveston Bay*, u posebnom obliku



Slika 68/VI *- UV-Vis apsorpcioni spektri različitih suspenzija AgNPs*

uočljivog istaknutog zagađenja, dok je kontaminacija srebrom merljivo opadala u sedimentima, bioti i površinskim vodama zaliva tokom prethodne dve do tri decenije. Dokumentovanje ovih sistemskih vremenskih opadanja je bilo moguće zbog odvijanja dugoročnih programa monitoringa, korišćenjem rigoroznog čistog uzorkovanja tragova metala i analitičkih tehnika projekata *United States Geological Survey* i *San Francisco Bay Regional Monitoring Program* koje su u ovom izveštaju rezimirali *Flegal, et al. (2007)*. Međutim, prethodna istraživanja toksičnosti na makrobeskičmenjacima u zalivu ukazala su da srebro može još uvek nepovoljno da utiče na kvalitet estuarskog sistema, a druga istraživanja su nagovestila da se koncentracije srebra u zalivu mogu povećati kao posledica industrijskih inputa i/ili dijagenetskom remobilizacijom srebra iz istorijski zagađenih sedimenata ponovo izloženih pokrivajućim površinskim vodama i bentosom. Prema tome, zaliv nije spreman da se odrekne titule *Srebrni estuar*.

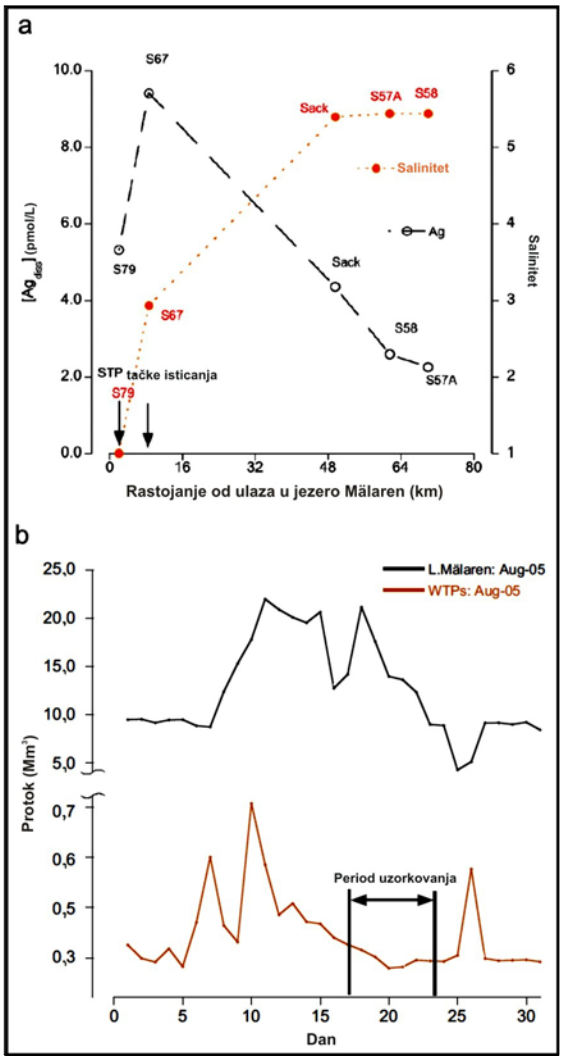
Iako postoje analize srebra mnogih površinskih voda i vodenih kolona u okeanima, sastav Ag profila vode visoke rezolucije[320] iz pora sedimenata i Ag profila čvrste faze nedostaje za bolje razumevanje geohemijskog ciklusa srebra u okeanima. *Morford, et al. (2008)* su prikazali vode iz pora sedimenata i profile srebra u čvrstoj fazi duž transekta otvorenog mora u severoistočnom Pacifiku na morskoj pučini država Vašington i Oregon u SAD-u. Koncentracije srebra u vodi iz pora sedimenata su

[320] Istraživački uređaji i metode koje omogućavaju visoku rezoluciju uzorkovanja vode iz pora sedimenata u blizini međupovršine podzemne i površinske vode.

uniformno niske (< 0,3 nmol/kg) u profilima iz sedimenata koji sadrže niske koncentracije kiseonika na dnu, imaju plitke penetracione dubine kiseonika ($O_{2,pen}$ < 1 cm) i kratke kolone vode ispod (< 500 m dubina vode). Koncentracije srebra u čvrstoj fazi na ovim mestima su takođe niske (< 1 µmol/kg). Ovo je u suprotnosti sa sedimentima iz srednjih dubina vode (~ 2.000 m) koje imaju slične penetracione dubine kiseonika ($O_{2,pen}$ < 1 cm), ali imaju povišene koncentracije srebra u vodi iz pora (0,7 nmol/kg) na međupovršini sediment-voda i veće koncentracije srebra u čvrstoj fazi (4 – 8 µmol/kg). Na mestima od ~ 3.000 do 4.000 m dubine vode, gde je $O_{2,pen}$ > 1 cm, koncentracije srebra u vodi iz pora dostižu ekstremno visoke vrednosti u prvih 5 cm (8 – 24 nmol/kg). Visoke koncentracije u vodama iz pora obezbeđuju dokaz za fluks srebra iz okeanskih sedimenata, ali više oksidujuća priroda ovih sedimenata onemogućava značajnu akumulaciju srebra u čvrstoj fazi u prvih 30 cm (< 2 µmol/kg). Akumulacija srebra u sedimentima nije jednostavno zavisna od redoks uslova. Više oksidovani sedimenti ne akumuliraju čvrstu fazu srebra, a isto tako i više redukovani sedimenti iz plitkih dubina vode. Samo dovoljno dugačka vodena kolona će izazvati dodatnu isporuku srebra do sedimenata, adsorpcijom na nataložene čestice što će rezultovati akumulacijom srebra u sedimentima gde je $O_{2,pen}$ < 1 cm. Iako su fluksevi srebra iz sedimenata koji se nalaze ispod kraćih vodenih kolona mali (0,02 – 0,07 nmol cm^{-2} god^{-1}), izračunati fluksevi se povećavaju za sedimente koji se nalaze ispod dužih vodenih kolona i najveći su za više oksidovane sedimente (2 – 5 nmol cm^{-2} god^{-1}). Izračunati fluksevi srebra za vode iz pora do čvrste faze na više oksidovanim lokacijama su nedosledni u pogledu izmerenih koncentracija srebra u čvrstoj fazi i ukazuju da profili vode iz pora predstavljaju uslove neravnotežnog stanja. Jasno je da je rana dijageneza srebra visoko dinamičan proces i potrebno je više istraživanja da bi se potpuno razumeo ciklus srebra u sedimentima kontinentalnih graničnih lokacija.

Fotokatalitička inaktivacija virusa i drugih mikroorganizama je obećavajuća tehnologija koja se sve više koristila tokom prethodnih godina. *Liga, et al. (2011)* su istraživali sposobnost inaktivacije *Bacteriophage MS2* u akvatičnom medijumu, fotokatalitičkim srebrno legiranim nanočesticama titanijum dioksida (*silver doped titanium dioxide nanoparticles* - nAg/TiO_2). Depoziti srebra nano veličine su formirani na dva komercijalna nano praha TiO_2 korišćenjem metode fotohemijske redukcije. Inaktivaciona kinetika MS2 nAg/TiO_2 je upoređena baznim materijalom TiO_2 i jonima srebra natopljenim iz katalizatora. Brzina inaktivacije MS2 je povišena petostruko u zavisnosti od baznog materijala TiO_2, a efikasnost inaktivacije je rasla povećanim sadržajem srebra. U radu je utvrđeno da je povećana produkcija slobodnih radikala hidroksila odgovorna za povišenu virusnu inaktivaciju.

Povećana upotreba srebra kao biocida u formulacijama nanočestica, pojačala je zabrinutost zbog svoje toksičnosti i mogućih posledice koje može ostaviti na okruženje. Međutim, postoji veoma malo podataka o nivoima koncentracije srebra u morskim i slatkim vodama. *Ndungu (2011)* je istraživao koncentracije rastvorenog (< 0,4 µm) srebra u površinskim vodama Baltičkog mora i prvi objavio podatke o sadržaju srebra za evropsku priobalnu vodu. Uzorci vode koji su sadržali koncentracije rastvorenog Ag ispod 3 pmol/L sakupljeni su u blizini obale i u neposrednoj blizini lokacija uliva slatke vode i izliva otpadne vode. Najveće koncentracije Ag (9,4 pmol/L, slika 69/VIa) su izmerene u uzorku sakupljenom sa lokacije u arhipelagu koja je pod uticajem efluenta metropole Stokholma (> 1,5 miliona stanovnika). Kombinovani efluent otpadne vode iz WWTP



Slika 69/VI *- (a) Nivoi rastvorenog (< 0,4 µm filter) srebra kao funkcija približnog hidrauličkog rastojanja uzduž uzorkovanog transekta od ulivne tačke jezera Mälaren, u centralnom Stokholmu, do spoljnog dela arhipelaga i lokacije otvorenog mora Baltic Sea Proper i (b) uliv slatke vode u arhipelag Stokholma i Baltic Sea Proper iz jezera Mälaren i dva glavna ispusta otpadne vode Stokholma iz WWTP (WTPs) u arhipelag za mesec avgust 2005, kada je izvedeno uzorkovanje*

iznosi oko 0,53 Mm^3/dan. Input slatke vode u unutrašnji deo arhipelaga je dodatak izlivu jezera Mälaren (1.140 km^2) sa prosečnim godišnjim protokom od 10 Mm^3/dan (slika 69/VIb). Nivoi rastvorenog srebra u Baltiku su uporedivi sa podacima o nivoima srebra koji su objavljeni za američke estuarske vode i u opsegu su od nedetektujućih u otvorenom delu *Baltic Sea Proper* (< 1 pmol/L) do 9,4 pmol/L (1 ng/L) na lokaciji *Stockholm Archipelago*, sa srednjom vrednošću od 2,8 pmol/L (0,2 ng/L). Inputi iz postrojenja za preradu otpadne vode su jasno različiti i mogu da obrazuju glavni izvor srebra na lokaciji *Stockholm Archipelago* i verovatno na području *Baltic Sea Proper*.

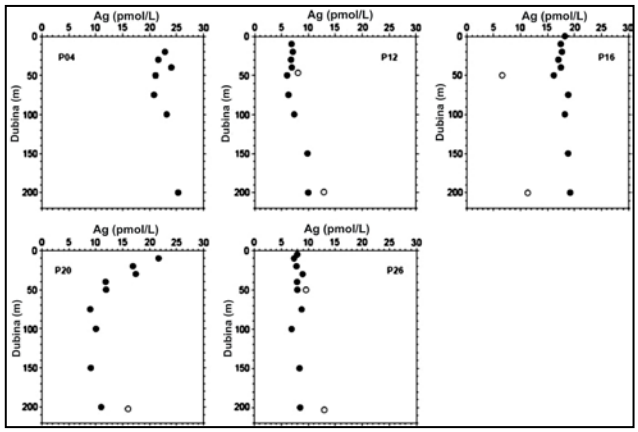
Da bi se pomoglo u proširivanju modela slatke vode koji je zasnovan na biotičkom ligandu za srebro u uslovima slane vode, morske životinje *Gulf toadfish* (*Opsanus beta*) mase od 50 g su aklimatizovane do 2,5%, 5%, 10%, 20%, 40%, 80% ili 100% slane vode i izložene u periodu od 6 dana rastvoru srebra koncentracije 1,0 µmol/L $AgNO_3$, sa ili bez organske materije koncentracije od 10 mgC/L. *Nichols, et al. (2006)* su koristili NOM reke *Suwannee* sakupljene pomoću reversne osmoze. Akumulacija srebra u škrgama i plazmi ribe *toadfish* opada kako se povećava salinitet, ukazujući na nisku biodostupnost kompleksa AgCl. Kompleksiranje srebra organskom materijom, veoma važno u slatkovodnim uslovima, manje je važno povećavanjem saliniteta. Iako je uočeno relativno malo usvojenog srebra u utrobi, jetra i žuč akumuliraju srebro iz vode usvajanjem izvan izoosmotske tačke saliniteta (~ 1/3 slane vode). *Toadfish,* takođe, proizvodi utrobne karbonatne pelete, minerale koji ne utiču na akumulaciju srebra. Rezultati naglašavaju važnost specijacije srebra, fiziološke mehanizme i usvajanje srebra u utrobi kada se modeluje usvajanje srebra i toksičnost pod uslovima slatke vode.

Opterećenje tela se često koristi kao indikator toksičnog dejstva metala kao što je srebro. Objavljeno je da NOM redukuje toksičnost srebra kod veoma senzitivnog slatkovodnog ljuskara *Daphnia magna*. Međutim, dejstvo NOM na opterećenje srebrom u ovim organizmima nije istraženo, a izveštaji iz literature za druge vodene životinje ukazuju da prirodna organska materija može zapravo da unapredi akumulaciju srebra. U probama akumulacije koju su tokom 24 h izveli *Glover and Wood (2005)*, NOM je pokazao opštu tendenciju redukovanja akumulacije Ag celog tela. Razlike u profilima akumulacije između uzoraka NOM su pripisane simulirajućem usvajanju sadržaja hlorida, formiranjem difuznih kompleksa srebra i hlorida. Akumulacija srebra ispitivana tokom 1 h je pokazala priličnu heterogenost. Kasniji eksperimenti izvedeni pri različitim uslovima svetlosti tokom izlaganja uz korišćenje utrobne disekcije, ukazuju da su se ove razlike pojavile delom zbog promenljive akumulacije srebra u utrobi. Pored opšte redukcije u akumulaciji srebra, NOM takođe omogućava pojačano uklanjanje srebra iz životinja. Brzo uklanjanje srebra iz *Daphniae*, povezano specijacijom, delom tela i vremenom akumulacije, ukazuje da hemijsko opterećenje srebrom može da bude slab indikator toksičnosti srebra u prirodnim okruženjima.
Nanomaterije koje izbijaju na površinu izazivaju veliku zabrinutost prilikom prerade otpadne vode, kao i u pogledu zaštite životne sredine. *Choi, et al. (2008)* su izračunali

inhibitorne uticaje nanočestica srebra i drugih važnih jedinjenja srebra na rast mikroba korišćenjem žive respirometrije i automatskom flouroscentnom analizom mikrotitra. Korišćenjem autotrofnih nitrifikujućih organizama iz dobro kontrolisanog kontinualnog operativnog bioreaktora, AgNPs (prosečna veličina = 14 ± 6 nm), joni Ag^+ ($AgNO_3$) i koloidi AgCl (prosečna veličina = 0,25 μm), svi pri koncentraciji od 1 mgAg/L, inhibiraju respiraciju sa 86 ± 3%, 42 ± 7% i 46 ± 4%, respektivno. Na osnovu prolongirane analize mikrotitra, pri oko 0,5 mgAg/L, inhibicije na rast *Escherichia coli* PHL628-gfp pomoću AgNPs, jona Ag^+ i koloida AgCl, su bile 55 ± 8%, 100% i 66 ± 6%, respektivno. Integritet ćelijske membrane nije doveden u pitanje prilikom tretmana testiranih jedinjenja srebra korišćenjem analize *LIVE/DEAD Baclight™*[321] bakterijske sposobnosti rasta. Međutim, elektronski mikrografi su pokazali da je AgNPs, pridodat bakterijskim ćelijama, verovatno prouzrokovao oštećenje ćelijskog zida. Rezultati ukazuju da su nitrifikujuće bakterije posebno podložne inhibiciji pomoću AgNPs i da akumulacija AgNPs ima štetne efekte na mikroorganizme u tretmanu otpadne vode.

Hemija i biodostupnost srebra doprinose njegovoj toksičnosti u morskim i estuarskim vodama. Srebro je neobično po tome što dominantna specijacijska reakcija u morskoj vodi i važni procesi u sorpciji srebra u sedimentima podstiču povišenu biodostupnost. Formiranje stabilnih kompleksa hlora podstiče osipanje rastvorenog srebra, a obilan hloro kompleks je raspoloživ za biotu. Takođe, uočena je sekvestracija sedimentima, ali relativno sporom kinetikom. Amorfno nakupljeni slojevi povećavaju akumulaciju srebra u sedimentima, kao i usvajanje iz sedimenata depozitnim napajanjima. *Luoma, et al. (1995)* su utvrdili da se bioakumulacija srebra u estuarima povećala 56 puta, svakom jedinicom povećanja koncentracije srebra u sedimentima. Toksičnost za senzitivna jedinjenja iz mora se javlja pri apsolutnim koncentracijama, kao i pri nižim, koje su uočene za bilo koji nealkilovani metal, delom zbog toga što se bioakumulacija povećava naglo sa kontaminacijom.

[321] Analitički kompleti ***LIVE/DEAD® BacLight™*** omogućavaju jednostepene analize na bazi fluorescencije za određivanje mogućnosti življenja bakterijskih ćelija. Analize mogu biti završene za nekoliko minuta, ne zahtevajući faze pranja, a mogu biti primenjene u bakterijskoj suspenziji ili bakterijama zarobljenim na filterima. *BackLight* kompleti su veoma pogodni za korišćenje sa fluorescentnim mikroskopom ili u kvantitativnoj analizi korišćenjem fluorescentnog čitača mikrohranljive podloge, protočnog citometra ili fluorimetra.



Slika 70/VI *- Koncentracije Ag u površinskim vodama uzduž Line P. Otvoreni simboli pokazuju nefiltrirane uzorake, dok puni simboli prikazuju filtrirane uzorke sakupljene specijanim uzorkivačkim alatkama. Filtrirani uzorci su značajnije bogatiji srebrom nego nefiltrirani sa stanice P16, ukazujući da su ranije mogli biti kontaminirani. Linija greške na panelu P04 reprezentuje standardnu devijaciju analiza zasebnih uzoraka sakupljenih na dubini od 50 m (n=3)*

Kramer, et al. (2011) su izveli novija merenja raspodele srebra sprovedena duž *Line P*[322] u subartičkom severoistočnom Pacifiku i dobili konzistentne rezultate sa prethodno izvedenim merenjima u severnom Pacifiku. Koncentracija rastvorenog srebra u izmešanom pojasu varira od 6 - 25 pmol/L, sa najvišim uočenim vrednostima na lokaciji najbližoj obali (slika 70/VI). Veruje se da su povećane koncentracije srebra na ovoj stanici nastale zbog estuarske cirkulacije u moreuzu *Juan de Fuca*. Jedna stanica na otvorenom okeanu pokazuje jak površinski maksimum srebra. Stanica se nalazi na ivici struje *Haida* što povećava mogućnost da takve struje transportuju srebro prema moru od priobalne zone. Svi sadašnji profili iz Pacifika ispoljavaju značajno veće koncentracije srebra u odnosu na prethodno izmerene profile u istočnom tropskom severnom Pacifiku *(Martin, et al. 1983)*. Razmatranja masenog bilansa ukazuju da su prethodne antropogene emisije srebra visoko nepovoljni izvor povišenih koncentracija srebra. Umesto, niske koncentracije O_2 u prostranoj subpovršinskoj zoni minimuma kiseonika severnog Pacifika mogu biti odgovorne za niske koncentracije srebra podržavajući povišene sekvestracije srebra (kao Ag_2S) u potpornim anoksičnim sedimentima, verovatno u konjukciji sa potrošnjom elementa taloženjem čestica. Ova teorija može da objasni devijacije u lineanoj vezi srebra i silicijuma uočene u severnom Pacifiku.

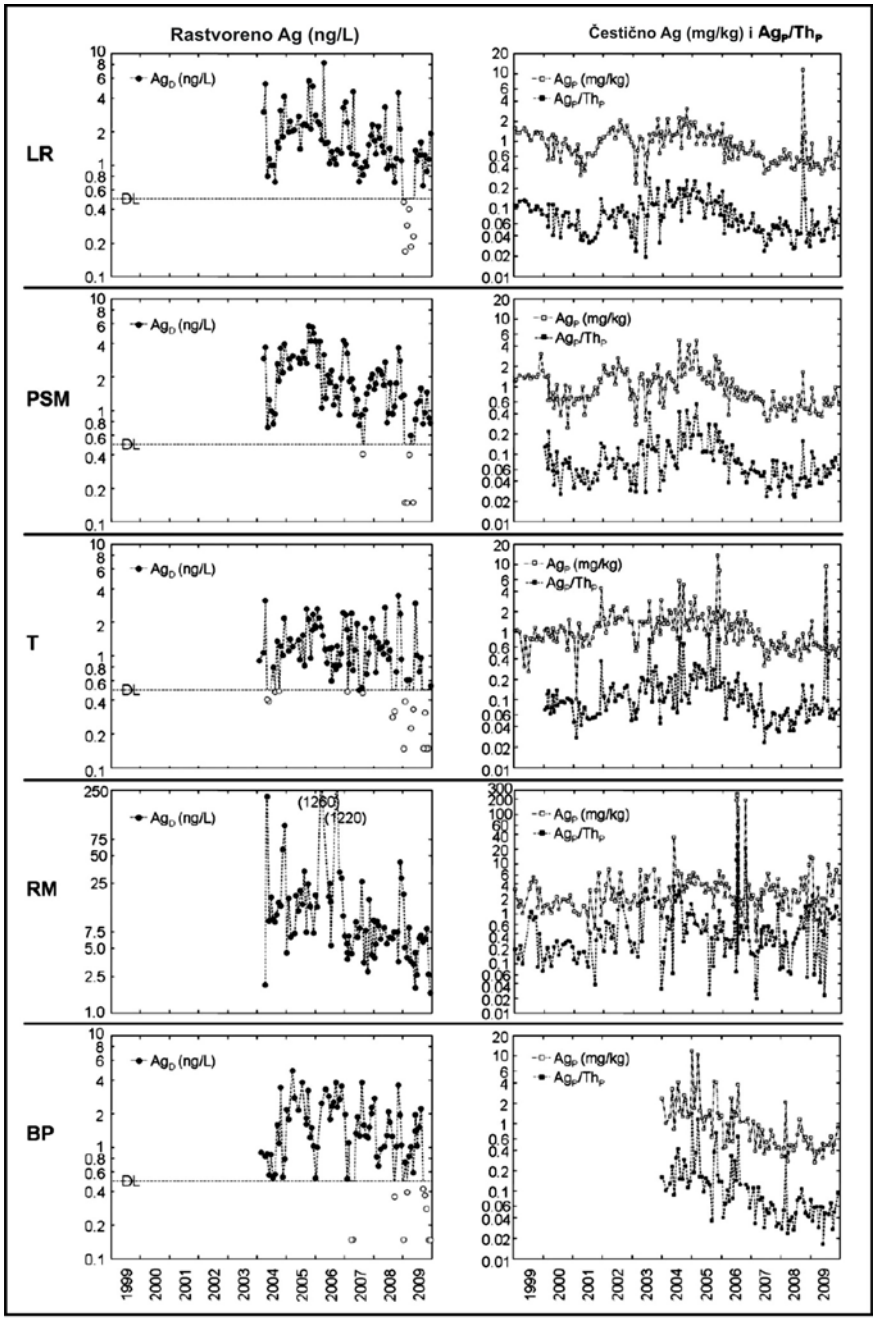
Fabrega, et al. (2011b) su izradili pregled koji sumira i procenjuje sadašnje poznavanje interakcija, bioloških uticaja i putanja usvajanja nanočestica srebra do organizama, sa razmatranjima fizičko-hemijskih karakteristika nanočestica u sistemima koji su upotrebljeni za testiranje ekotoksičnosti. Takođe, ukratko su opisani različiti tipovi AgNPs sinteza, tehnika i predviđene sadašnje i buduće koncentracije u životnom okruženju. Brz napredak u ovoj oblasti je postignut u poslednjih nekoliko godina, ali još uvek postoji presudan nedostatak razumevanja potrebe za karakterizacijom i sintezama u okruženju i istraživanjima o ekotoksičnosti. Koncentraciju i oblik

[322] Istraživačka stanica *Papa* (često označavana kao *Stn P* ili okeanska stanica *Papa*) je smeštena na 50°N I 145°W. Postoje vremenske serije uzorkovanja koje se sprovode duž transekta koji počinje od obale *British Columbia* do *Stn P*, koje se nazivaju ***Line P***.

nanomaterijala u okruženju je teško kvantifikovati i potreban je metodološki napredak, iako sofisticirani modeli izlaganja pokazuju da su predviđene koncentracije u okruženju (*predicted environmental concentrations*) za AgNPs u različitim prostorima okruženja, u opsegu od ng/L do mg/kg. Literatura o ekotoksičnosti pokazuje da koncentracije AgNPs ispod sadašnjih i budućih vrednosti predviđenih koncentracija, niže samo nekoliko ng/L, mogu da utiču na prokariote, beskičmenjake i ribu ukazujući na značajnu mogućnost rizika po okruženje i pored toga što su slabo okarakterisane. Mehanizmi toksičnosti su još uvek nedovoljno proučeni, iako je izgleda jasno da u nekim slučajevima određena svojstva nanoskale mogu prouzrokovati biousvajanje i toksičnost, preko i iznad onih koje su prouzrokovane rastvorenim jonom srebra.

Analiza globalnog biogeohemijskog ciklusa srebra u svetskom Okeanu je napredovala određivanjem koncentracije srebra u Atlantskom okeanu na vertikalnim (0 do > 5.000 m) profilima od *33°S* do *8°N*. Profili su određeni tokom programa istraživanja Treće međuvladine okeanografske komisije (*Third Intergovernmental Oceanographic Commission - IOC III),* pod nazivom *Globalno istraživanje zagađujućih materija u morskom okruženju (Global Investigation of Pollutants in the Marine Environment - GIPME)* 1996. godine *(Cutter and Measures, 1999)*. Ovi profili su prethodili vertikalnim profilima koncentracije srebra u dva prethodna IOC istraživanja *(Flegal, et al. 1995; Rivera-Duarte, et al. 1999)* u istočnom tropskom Atlantiku (IOC I) i u veoma obimnom severnom Atlantiku (IOC II), kao i inicijalnim merenjima srebra u vertikalnim profilima južnog Pacifika *(Murozumi, 1981)* i severnog Pacifika *(Martin, et al. 1983).* Na taj način su *Ndung'u, et al. (2001)* prikazali raznovrstan, mada mali, set preliminarnih merenja koncentracija rastvorenog srebra u svetskom Okeanu. Ove prethodne analize ukazuju da je srebro rasprostranjeno kao reciklirajući element, sa relativno niskim koncentracijama (< 2 pmol/L) u udaljenim površinskim vodama. Očigledno obogaćenje srebrom u nekim vodama, u istočnom, centralnom (10 pmol/L) i pri velikim geografskim širinama severnog Atlantika (7 pmol/L), iznad procenjenih prirodnih koncentracija srebra u okeanskim površinskim vodama (0,25 pmol/L), probno je pripisano fluvijalnim i/ili atmosferskim fluksevima *(Rivera-Duarte, et al. 1999)*. Međutim, takvo beznačajno predviđanje je ograničeno malim brojem podataka o fluksevima srebra i prirodnim koncentracijama srebra u drugim udaljenim okeanskim površinskim vodama, većinom zabeleženih u južnom Atlantiku. Predloženo kruženje srebra, kao analoga biogenog silikata, takođe je ograničeno nedostatkom podataka u južnom Atlantiku. Budući da su prethodna istraživanja ukazala na sistematsko trošenje srebra u odnosu na silikat u subpovršinskim vodama, u preseku od severnog Atlantika do severnog Pacifika nije bilo podataka o srednjim odnosima iz južne hemisfere kojim bi se zvanično dokazala potvrda južnog protoka srebra, koji je prenesen u duboku vodu, formiranu u severnom Atlantiku. Prema tome, naknadni preliminarni podaci za srebro u zapadnom ekvatorijalnom i južnom Atlantiku obezbeđuju važne veze za razumevanje globalnog biogeohemijskog ciklusa srebra u svetskom okeanu. Ovi profili srebra u zapadnom Atlantiku dovršavaju prethodna merenja srebra u drugim delovima svetskog Okeana. Sve u svemu, oni ocrtavaju

biogeohemijsko kruženje srebra koje je, u mnogim pravcima, paralelno biogeohemijskom kruženju silikata. Simetrija dva tipa kruženja okeanskih nutrijenata je eksperimentalno pripisana efektivnom uklanjanju srebra do jakih liganada na površini planktona i njihovim kasnijim povezivanjem sa silikatnim jedinjenjima u brzo potapajućim fekalnim peletama koje su rastvorljive u dubini. Na osnovu njihove biogeohemijske kovarijanse, pretpostavljeno je da vreme zadržavanja srebra u okeanu iznosi ~ 15.000 god. Dok je antropogeno srebro identifikovano u rekama i aerosolima, kao i u industrijskim pražnjenjima otpada u okeane, doprinos industrijalnih inputa u okeansko kruženje srebra nije još uvek definisan. Iako je srebro već duže vreme prepoznato kao visoko toksičan element po vodene organizme i kao efikasan obeleživač gradskih inputa otpadne vode, postoji svega nekoliko dostupnih podataka o nivoima i fluksevima srebra u rekama i estuarima. Zbog abnormalno visokih koncentracija srebra u ostrigama iz rečnih ušća u mora, *Lanceleur, et al. (2011)* su proučavali koncentracije rastvorenog (Ag_D) i čestičnog Ag (Ag_P) u rekama rečnog sliva estuara Žironde (*Gironde*). Korišćenjem dnevnog pražnjenja, podataka o SPM i mesečnih merenja Ag_D i Ag_P, pojedinačni fluksevi su izračunati na tri glavna ulaza estuara Žironde na selektovanim ključnim mestima koji se nalaze na prolazima različitih subrečnih slivova, za više godina u prethodnoj deceniji. Koncentracije rastvorenog i čestičnog srebra su 0,5 ng/L (granica detekcije) do 5,7 ng/L i 0,13 - 13,9 mg/kg u svim rekama, osim za reku *Riou-Mort* (do 1.260 ng/L i 261 mg/kg) koja je teško zagađena ranijom obradom ruda cinka i preostalim otpadnim talozima (slika 71/VI). Na svim mestima transport srebra se uglavnom (73 - 100%) javlja u čestičnoj fazi, odnosno, strogo zavisi od hidroloških parametara. Poredeći Th-normalizovane, nezavisne od veličine zrna, nivoe Ag_P na različitim mestima, uključujući i jedno udaljeno mesto, pokazano je da je regionalni prirodni nivo najbolje opisan pomoću Ag_P/Th_P = 0,026. Antropogene komponente u nivoima Ag_P i fluksevima su bile u opsegu od 24% do 90% na svim mestima, osim za reku *Riou-Mort* (81 - 99%). Iako je ovo mesto gde se ranije obrađivala ruda još uvek evidentan izvor srebra za fluvijalno estuarski sistem *Lot-Garona*, njegov doprinos fluksevima srebra na glavnom ulazu estuara Žironde, odnosno 0,33 – 2,44 t/god na mestu *La Reole,* je < 11%. Ovo jasno ukazuje da drugi izvori, kao što je razlaganje stena i erozija (0,057 – 0,817 t/god), gradski inputi otpadne vode (0,042 – 0,057 t/god) i atmosferske padavine (0,030 – 0,063 t/god), najvećim delom doprinose fuvijalnom budžetu srebra u ovom vodenom slivu. Procenjeni antropogeni površinski i populaciono specifični fluksevi srebra u proučavanom sistemu su bili 1,14 – 682 g/km^2/god i 0,028 – 6,05 g/osoba/god, respektivno. Dobijeni rezultati ukazuju da je fluvijalno estuarski sistem Žironde kontaminiran inputima srebra iz raznih izvora, ali neophodan je dalji rad da bi se identifikovali i kvantifikovali glavni izvori i dobili uporedivi podaci sa drugim sistemima, koji bi bili korisni za izračunavanje kontaminacije srebrom u velikom obimu.



Slika 71/VI *- Rastvorene i čestične koncentracije Ag kroz vreme (1999. - 2009. godina) na osmatračkim mestima La Réole (LR), Port-Sainte-Marie (PSM), Temple (T), Riou-Mort (RM) i Boisse-Penchot (BP). Isprekidana horizontalna linija predstavlja granicu detekcije (DL = 3σ). Otvoreni simboli korišćeni za Ag$_D$ prikazuju indikativne vrednosti ispod DL*

Srebro je jedan od najtoksičnijih elemenata za morske zajednice bakterija i beskičmenjaka. Međutim, malo se zna o raspodeli i interakcijama rastvorenog srebra

u morskim sistemima. *Tappin, et al. (2010)* su prikazali rezultate istraživanja rastvorenog i sedimentno-vezanog srebra u evropskim estuarima i priobalnim vodama koje su bile pod uticajem različitih prošlih i sadašnjih antropogenih inputa. U radu je prikazan prvi prošireni skup podataka za rastvoreno srebro u evropskim morskim vodama. Najniže koncentracije rastvorenog srebra su uočene u fjordu *Gullmar* u Švedskoj (8,9 ± 2,9 pmol/L; x ± 1σ), estuaru *Tamar* (9,7 ± 6,2 pmol/L) i estuaru *Fal* u Velikoj Britaniji (20,6 ± 8,3 pmol/L) i Jadranskom moru (21,2 ± 6,8 pmol/L). Povišene koncentracije srebra su uočene u priobalnim vodama Atlantika, koje prihvataju neobrađene efluente kanalizacije iz grada Korunja u Španiji (243 ± 195 pmol/L) i u potoku *Restronguet* Creek u Velikoj Britaniji (91 ± 71 pmol/L), koji je pod uticajem ekploatacije ruda. Antropogeni inputi otpadne vode su izvor rastvorenog srebra u proučavanim oblastima, sa izuzetkom fjorda *Gullmar*. Remobilizacija rastvorenog srebra iz istorijski kontaminiranih sedimenata, nastalih drenažom kiselih rudnika ili kanalizacionih inputa, obezbeđuje dodatni izvor rastvorenog srebra u estuare. Opsezi logaritma vrednosti koeficijenata (K_d) podele između čestica i vode od 5 - 6 su slični vrednostima iz estuara *Tamar* i *Mero* i u saglasnosti sa objavljenim vrednostima za druge estuare. Koncentracije srebra u površinskim sedimentima ušća su se nalazile u opsegu 3,43 – 16,9 × 10^3 nmol/kg (tabela 12/VI) i bile su 4 - 22 puta veće od prosečnih koncentracija u Zemljinoj kori. Ove visoke vrednosti K_d ukazuju na čestično reaktivnu prirodu srebra prema oksičnim sedimentima. Nasuprot tome, niske K_d vrednosti (1,4 - 2,7) su uočene u sistemu *Fal*, što može biti posledica povišenih bentičkih inputa rastvorenog srebra vezanih ograničenom potrošnjom srebra u sedimentima koji su bogati oksidima gvožđa.

Tabela 12/VI *- Koncentracije čestičnog Ag u površinskim sedimentima (n = 2) ušća reke Mero. Brojevi uzorkivačkih lokacija obeležavaju lokacije koje su takođe uzorkovane na rastvoreno Ag.*

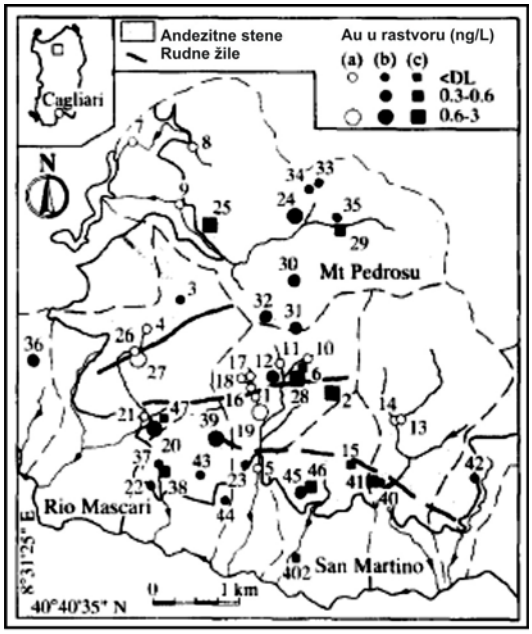
Uzorkivačka lokacija	*Rastojanje od ulaza u ušće (km)*	*Čestično Ag (nmol kg^{-1} × 10^3, DW)*	*Rastvoreno Ag (nmol l^{-1} × 10^{-3})*	*Log K_d (l kg^{-1})*	*Salinitet*
16	0,69	7,05 ± 0,37	27,6	5,40 ± 0,28	39,6
17	3,15	15,9 ± 0,00	40,1	5,60 ± 0,00	22,78
18/19	3,55	16,9 ± 0,74	25,9	5,81 ± 0,26	8,81
20/25	3,96	3,43 ± 0,28	4,7	5,86 ± 0,48	0,42

Zlato

McHugh (1988) je prikupio 132 uzorka prirodne vode sa različitih izvora i analizirao na zlato najsavremenijim tehnikama. Nulte vrednosti sadržaja zlata za ribu u prirodnim vodama su u opsegu od < 0,001 do 0,005 μg/kg, a neuobičajeno velike vrednosti su bile u opsegu od 0,010 do 2,8 μg/kg. Vode sakupljene sa mineralizovanih oblasti imaju srednju vrednost zlata od 0,101 μg/L, dok voda prikupljena iz nemineralizovanih oblasti sadrži srednju vrednost zlata od 0,002 μg/L.
Vlassopoulos, et al. (1990) su izmerili rastvorljivost zlata na temperaturi od 25 °C u vodenim rastvorima u prisustvu različitih organskih liganada, i to acetata, benzoata, oksalata, ftalata, salicilata i tiosalicilata. Ovi ligandi su izabrani kao jednostavna analogija delova funkcionalnih grupa huminskih kiselina da bi se modelovala kompleksacija zlata huminskim i fulvo kiselinama u prirodnim vodama. Sa prvih pet liganada (ΣL = 0,1 $\mathrm{mol/L}$), rastvorljivosti su bile obično ispod 25 μg/L, dok je u tiosalicilatnim rastvorima (ΣL = 0,45 $\mathrm{mol/L}$), izmerena maksimalna koncentracija zlata od 680 mg/L. Kompleksi acetata i benzoata su bili isuviše slabi da bi se detektovali metodom rastvaranja. Oksalat očigledno ima efekat redukcije zlata u rastvoru, a kompleksi oksalata i ftalata Au(I) mogu biti koordinatno nepovoljni. Jedino je moguće identifikovati jedan salicilatni kompleks ($log\beta_2$ = 17,5 ± 0,5) i dva tiosalicilatna jedinjenja ($log\beta_1$ = 29,9 ± 0,3 i $log\beta_2$ = 31,7 ± 0,3). Pored toga, procenjene su konstante stabilnosti za brojne O-, N- i S-donor komplekse Au(I) iz odnosa linearne slobodne energije sa Cu(I), Ag(I) i Hg(II). Opšti trendovi u konstantama stabilnosti organskih kompleksa zlata sa različitim donorskim atomima su S >> N ≥ O. Proračuni zasnovani na jednostavnom modelu fulvo kiseline ukazuju da je zlato skoro isključivo vezano sa S-donor mestima pod redukcionim uslovima, ali $AuOH(H_2O)^0$ i kompleksiranje organskim O-donorima su više važni u oksidacinim okruženjima.

Falkner and Edmond (1990) su analizirali na zlato set uzoraka morske vode tehnikom ICP-MS. Nedavno razvijena metoda uključuje prekoncentraciju anjonskom izmenom praćenom protočnim injektivnim uvođenjem u aparat *VG Plasmaquad ICPMS*. Objavljeni su rezultati za profile morske struje Atlantskog zaliva, severnoistočnog Pacifika i Mediterana. Pored toga, objavljena su prva merenja sadržaja zlata u hidrotermalnim fluidima. Izmerene koncentracije zlata u Atlantiku i severoistočnom Pacifiku od 50 – 150 fmol/L su 2 - 3 puta veće od objavljenih vrednosti za vode Pacifika i blizu tri reda veličine manje u odnosu na one koje su objavljene u literaturi pre 1988. godine, ukazujući na probleme kontaminacije kod ranijih uzoraka. Uopšteno, ovde objavljene koncentracije zlata u uzorcima iz Atlantika i Pacifika su iste ($\sim$ 50 fmol/L), međutim razlike do faktora $\sim$ 2 između okeana se ne mogu isključiti usled velikih nesigurnosti vezanih sa podacima iz Pacifika. Duboke vode Mediterana sadrže veće koncentracije zlata (100 – 150 fmol/L), što je pripisano najbližoj eolskoj prašini i/ili rečnim izvorima. Zlatom su obogaćeni hidrotermalni fluidi u količinama desetina do stotina pmol/L u odnosu na morsku vodu. Iako fluksevi ostaju slabo ograničeni, preliminarna razmatranja zaliha zlata ukazuju da su reke i hidrotermalni odvodi najznačajniji izvori zlata u okeane.

U oblasti Osilo, u severnoj Sardiniji, u Italiji, *Cidu and Fanfani (1995)* su izveli istraživanje u cilju testiranja upotrebe hidrogeohemijskih metoda za predviđanje količine zlata. Proučavana oblast, koja pokriva oko 30 km^2, okarakterisana je andezitnim stenama iz doba tercijara. Koncentracije zlata do nekoliko mg/kg, vezane izobilnim piritom, arsenopiritom, stibnitom, tetrahedritom[323] i elektrumom[324], kao i podređenim galenitom, sfaleritom i halkopiritom su prisutne u kvarcnim rudnim žilama vezanim sa polifazom, prvobitnom i prodornom promenom andezitnih stena. Analizirano je 48 uzoraka vode, i to 17 tekućih voda, 29 voda iz izvora i 2 vode iz bušotina na zlato i širok opseg glavnih i elemenata u tragovima, u rastvoru (< 0,4 μm) i u suspenziji. Prirodne vrednosti za rastvoreno zlato su ispod granice detekcije korišćenih metoda (između 0,3 i 0,5 ng/L Au). Koncentracije zlata u rastvoru do 3 ng/L utvrđene su u vodama koje isušuju mineralizovani sistem rudne žile. Većina uzoraka, gde je Au detektovano u opsegu od 0,6 do 3 ng/L, uzeti su u blizini poznatih zlatnih žila (slika 72/VI). Ovi uzorci su sadržali kako gvožđevite, tako i negvožđevite vode. Koncentracije Au do 1,7 ng/L su, takođe, nađene u najsevernijem delu sliva gde nije bila uočena mineralizacija Au. Uočena disperzija zlata u površinskim vodama je ograničena do oko 500 m od zlatnih rudnih žila. Anomalije rastvorenog zlata ne variraju značajno u uzorcima vode uzetih mesečno tokom perioda od jedne godine, ukazujući da disperzija zlata nije pod uticajem sezonskih uslova u oblasti Osilo. Za uzorke gde je zlato detektovano kako u rastvoru, tako i u suspenziji, sadržaj zlata u suspendovanoj materiji je obično niži u odnosu na sadržaj u rastvoru. Najbolji indikatori mineralizacije zlata, osim samog zlata, u rastvoru i u suspenziji, su As i Sb koji pokazuju disperziju jasno povezanu poznatom zlatnom rudnom žilom.



Slika 72/VI *- Mapa pokazuje raspodelu Au u rastvoru. Simboli: (a) potok, (b) izvor, (c) gvožđevita voda*

Grimes, et al. (1995) su prikupili uzorke podzemne vode, aluvijuma i stena iz bušotina rasprostranjenih depozita zlata u severnoj Nevadi (lokacije *Chimney Creek*, *Preble*, *Summer Camp* i *Rabbit Creek*) da bi odredili da li su zlatne i slične rude metala kao što su As, Sb i W, hidromorfološki mobilizovane iz podzemnih mineralizovanih stena i ako

[323] **Tetrahedrit** je mineral po sastavu bakar-antimon sulfo so, čija je formula $(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$. Kristališe u kubičnom sistemu.
[324] **Elektrum** je podvrsta zlata koje sadrži > 20% srebra.

jesu, da odrede da li podzemna voda obogaćena metalima reaguje sa materijom aluvijuma da bi nastala geohemijska anomalija do preopterećenja. Rezultati hemijskih analiza uzoraka vode iz bušotina pokazuju prisustvo anomalija hidromorfološke disperzije Au, As, Sb i W u lokalnim sistemima podzemne vode koji su povezani ovim depozitima. Prirodne koncentracije zlata u podzemnoj vodi uzlaznog gradijenta iz podzemnih depozita su manje od 1 ng/L, u blizini depozita vrednosti zlata su u opsegu od 1 do 140 ng/L, a u bušotinama koje su prodrle mineralizovane stene, koncentracije zlata u podzemnoj vodi su visoke i iznose do 4.700 ng/L. Najveće koncentracije zlata su pronađene u uzorcima podzemne vode gde izmerena E_h i raspodela jedinjenja arsena arsenita [As(III)] i arsenata [As(V)], ukazuje na oksidacione redoks potencijale. Slično tome, koncentracije As, Sb i W u podzemnoj vodi u blizini depozita su značajno obogaćene u odnosu na koncentracije u podzemnoj vodi uzlaznog gradijenta iz depozita. Generalno, međutim, najveće koncentracije As, Sb i W se javljaju u uzorcima podzemne vode gde je izmerena E_h i raspodela jedinjenja arsena ukazala na redukcione uslove. Koncentracije arsena su izmerene u opsegu od 9 do 710 μg/L, Sb manje od 0,1 do 250 μg/L i W od 1 do 260 μg/L. Pored toga, analize sekvencijalnog rastvaranja i ekstrakcije rastvora komada stena koje su bušenjem iz aluvijuma i stenovitog tla dospele na površinu, ukazuju na geohemijske anomalije zlata i sličnih rudnih metala u preopterećenju na dubinama koje odgovaraju lokaciji sadašnje površine podzemne vode. Ova veza ukazuje da su reakcije vode i stena oko ovih podzemnih depozita aktivne i ova informacija može biti veoma korisna u istraživačkim programima za otkrivanje rasprostranjenih depozita zlata.

Mobilnost zlata u svetskom sistemu razlaganja *Dondo Mobi* (južni *Gabon*), količinski su zabeležili *Colin, et al. (1993)* izračunavanjem masenog transfera zlata tokom lateritnog razlaganja listvenita[325], arhajskog gnajsa i proterozoičnog škriljca, kao i predlaganjem termodinamičkog pristupa rastvorljivosti zlata pod uslovima ekvatorijalnih kiselih kišnih šuma. Hemijski i translokacioni procesi na kratkom rastojanju upravljaju mobilnošću zlata i čestica zlata tokom dugotrajne evolucije razorenih otvorenih sistema razlaganja, koji su posledica kombinovane interakcije stena, podzemne vode i bioloških činilaca. Slobodne čestice zlata su translocirane iz zemljišta koje vodi poreklo od lisvenita prema od ranije jalovom arhajskom gnajsu i poroznim proterozoičnim formacijama koje su nastale od škriljaca, formirajući 200 m širok obogaćeni dispezioni venac od zlata, koji ima ovaj oblik još od pre oko 0,86 - 1,26 Mgod. Simultano sa fizičkom translokacijom zlata, rastvaranje zlata čini ukupnu ravnotežu transfera zlata u celom sistemu razlaganja veoma negativnom, što je suprotno od onog za šta se obično veruje da se javlja u lateritnim sistemima. Uzimajući u obzir reakcije hidrolize, predložena su tri glavna kompleksa zlata kao funkcije odgovarajućih koncentracija neorganskih i organskih liganda. To su $Au(OH)_3(H_2O)°$, $AuClOH^-$ i $Au(OH)_2FA^-$. Ovi kompleksi zlata napuštaju omotač

[325] **Listvenit** je metazomatski kamen koji se sastoji od karbonata (najčešće ankerita), kvarca i muskovita ili fuhzita, sa dodatnom smešom različitih minerala (talk, hlorit, albit, turmalin, rutil). Listveniti su svetlo zeleni ili sivi. Nastali su kao rezultat procesa listvenitizacije od serpentinita i drugih ultrabaznih i baznih stena. Listveniti se nalaze u obliku sočiva ili tela nalik na krvne sudove u pločastom i blago kalcifikovanom kamenu i čine rubove oko kvarcnih ležišta sa zlatnom rudom.

razlaganja *Dondo Mobi* i kreću se ka rečnom sistemu, u pravcu hemijskih i fizičkih procesa koji su uključeni u razlaganje kamene celine.

Skupovi minerala nastali tokom hidrotermalne promene odražavaju geohemijski sastav fluida nastalih iz ruda. *Zhu, et al. (2011)* su konstatovali da se zlato uglavnom prenosi u rastvoru u obliku kompleksa Au-Cl i Au-S. Promene fizičko-hemijskih uslova kao što su temperatura, pritisak. Isparljivost kiseonika i sumpora su efikasni mehanizmi taloženja zlata. Zlato teži da bude koncentrovano u parnoj fazi fluida na visokim temperaturama i pritiscima. Asocijacije Au-As i Au-Sb su uobičajene u depozitima zlata. Prirodni antimon i/ili prirodni skupovi arsena i zlata se mogu istaložiti iz hidrotermalnih fluida sa slabom isparljivošću sumpora. Hidrotermalni fluidi koji formiraju epitermalne depozite zlata su zasićeni zlatom u većini slučajeva, dok su fluidi tipa Carlin[326] Au-nezasićeni. Kvazi ravnoteža As-vezanog pirita ekstrahuje čvrsti rastvor Au iz hidrotermalnih fluida tokom absorpcije. Sposobnost As-vezanog pirita da absorbuje Au iz nedovoljno zasićenog fluida je ključna u formiranju ogromnih depozita tipa Carlin. Sa povećanjem broja novijih podataka, istraživanja geohemije depozita zlata se mogu upotrebiti za praćenje porekla fluida formiranih iz ruda, izvora zlata i prenosnih oblika zlata i drugih elemenata koji formiraju rudu, kao što su Si, S, F, Cl, As i Ag.

[326] Zlatni depoziti tipa ***Carlin*** su sedimentni rasejani zlatni depoziti. Ovi depoziti su osobeni po nevidljivom, obično mikroskopskom ili rastvorenom zlatu u piritu ili arsenopiritu. Depozit je dobio naziv po rudniku *Carlin*, prvom velikom depozitu ovog tipa otkrivenom na mestu *Carlin Trend* u Nevadi.

Reference VI

Ahern F, Eckert JM, Payne NC (1985). Speciation of chromium in sea water. Anal Chim Acta 175:147–51.

Ahn MC, Kim B, Holsen TM, Yi SM, Han YJ (2010). Factors influencing concentrations of dissolved gaseous mercury (DGM) and total mercury (TM) in an artificial reservoir. Environ pollut 158(2):347-55.

Alberti G, Biesuz R, D'Agostino G, Scarponi G, Pesavento M (2007). Strong copper(II) species in estuarine and sea waters investigated by a method with high detection window. Talanta 71(2):706-14.

Alleman LY, Church TM, Véron AJ, Kim G, Hamelin B, Flega AR (2001). Isotopic evidence of contaminant lead in the South Atlantic troposphere and surface waters. Deep-Sea Res Pt II 48(13):2811-27.

Altaş L, Işık M, Kavurmacı M (2011). Determination of arsenic levels in the water resources of Aksaray Province, Turkey. J Environ Manage 92(9):2182-92.

Andersson ME, Sommar J, Gårdfeldt K, Jutterström S (2011). Air–sea exchange of volatile mercury in the North Atlantic Ocean. Mar Chem 125(1-4):1-7.

Andersson ME, Sommar J, Gårdfeldt K, Lindqvist O (2008). Enhanced concentrations of dissolved gaseous mercury in the surface waters of the Arctic Ocean. Mar Chem 110(3-4):190-194.

Andrewes P, Cullen WR, Polishchuk E (2000). Antimony biomethylation by *Scopulariopsis brevicaulis*: characterization of intermediates and the methyl donor. Chemosphere 41(11):1717–25.

Arain MB, Kazi TG, Baig JA, Jamali MK, Afridi HI, Jalbani N, Sarfraz RA, Shah AQ, Kandhro GA (2009a). Respiratory effects in people exposed to arsenic via the drinking water and tobacco smoking in southern part of Pakistan. Sci Total Environ 407(21):5524-30.

Arain MB, Kazi TG, Baig JA, Jamali MK, Afridi HI, Shah AQ, Jalbani N, Sarfra, RA (2009b). Determination of arsenic levels in lake water, sediment, and foodstuff from selected area of Sindh, Pakistan: Estimation of daily dietary intake. Food Chem Toxicol 47(1):242-8.

Asta MP, Nordstrom DK, McCleskey RB (2012). Simultaneous oxidation of arsenic and antimony at low and circumneutral pH, with and without microbial catalysis. Appl Geochem 27(1):281–91.

Baars O, Croot PL (2011). The speciation of dissolved zinc in the Atlantic sector of the Southern Ocean. Deep-Sea Res Pt II 58(25-26):2720-32.

Bagnato E, Aiuppa A, Parello F, D'Alessandro W, Allard P, Calabrese S (2009). Mercury concentration, speciation and budget in volcanic aquifers: Italy and Guadeloupe (Lesser Antilles). J Volcanol Geoth Res 179(1-2):96-106.

Baig JA, Kazi TG, Shah AQ, Kandhro GA, Afridi HI, Arain MB, et al (2010). Speciation and evaluation of Arsenic in surface water and groundwater samples: A multivariate case study. Ecotox Environ Safe 73(5):914-23.

Balcom PH, Hammerschmidt CR, Fitzgerald WF, Lamborg CH, O'Connor JS (2008). Seasonal distributions and cycling of mercury and methylmercury in the waters of New York/New Jersey Harbor Estuary Mar Chem 109(1-2):1-17.

Balkis N, Aksu A, Okuş E, Apak R (2010). Heavy metal concentrations in water, suspended matter, and sediment from Gökova Bay, Turkey. Environ Monit Assess 167(1-4):359-70.

Barringer JL, Szabo Z, Schneider D, Atkinson WD, Gallagher RA (2006). Mercury in ground water, septage, leach-field effluent, and soils in residential areas, New Jersey coastal plain. Sci Total Environ 361(1-3):144-62.

Barringer JL, Reilly PA, Eberl DD, Blum AE, Bonin JL, Rosman R, et al (2011). Arsenic in sediments, groundwater, and streamwater of a glauconitic Coastal Plain terrain, New Jersey, USA—Chemical "fingerprints" for geogenic and anthropogenic sources. Appl Geochem 26(5):763–76.

Barrocu G, Secci R, Uras G (2010). The SINTACS method for evaluating aquifer vulnerability to pollution and saltwater intrusion. SWIM21 - 21st Salt Water Intrusion Meeting. Azores, Portugal; p. 367-370.

Bedsworth WW, Sedlak DL (1999). Sources and environmental fate of strongly complexed nickel in estuarine waters: the role of ethylenediaminetetraacetate. Environ Sci Technol 33(6):926–31.

Bell J, Betts J, Boyle E (2002). MITESS:a moored in situ trace element serial sampler for deep-sea moorings. Deep-Sea Res Pt I 49(11):2103–18.

Beneš P, Čejchanová M, Havlík B (1985). Migration and speciation of lead in a river system heavily polluted from a smelter. Water Res 19(1):1-6.

Benitez-Nelson C, Bidigare RR, Dickey TD, Landry MR, Leonard CL, Brown SL et al. (2007). Mesoscale eddies drive increased silica export in the subtropical Pacific Ocean. Science 316(5827):1017–20.

Berg M, Trang PTK, Stengel C, Buschmann J, Viet PH, Van Dan N, Giger W, Stüben D (2008). Hydrological and sedimentary controls leading to arsenic contamination of groundwater in the Hanoi area, Vietnam: The impact of iron-arsenic ratios, peat, river bank deposits, and excessive groundwater abstraction. Chem Geol 249(1-2):91-112.

Bertine KK, Koide M, Goldberg ED (1996). Comparative marine chemistries of some trivalent metals—bismuth, rhodium and rare earth elements. Mar Chem 53(1–2):89–100.

Bertolo R, Bourotte C, Marcolan L, Oliveira S, Hirata R (2011a) Anomalous content of chromium in a Cretaceous sandstone aquifer of the Bauru Basin, state of São Paulo, Brazil. J S Am Earth Sci 31(1):69–80.

Bertolo R, Bourotte C, Hirata R, Marcolan L, Sracek O (2011b). Geochemistry of natural chromium occurrence in a sandstone aquifer in Bauru Basin, São Paulo State, Brazil. Appl Geochem 26(8):1353–63.

Bilinski H, Kwokal Ž, Plavšić M, Wrischer M, Branica B (2000). Mercury distribution in the water column of the stratified Krka river estuary (Croatia): importance of natural organic matter and of strong winds. Water Res 34(7):2001-10.

Birkle P, Bundschuh J, Sracek O (2010). Mechanisms of arsenic enrichment in geothermal and petroleum reservoirs fluids in Mexico. Water Res 44(19):5605-17.

Biswas D, Banerjee M, Sen G, Das JK, Banerjee A, Sau TJ, et al (2008). Mechanism of erythrocyte death in human population exposed to arsenic through drinking water. Toxicol Appl Pharm 230(1):57-66.

Blatchley III ER, Margetas D, Duggirala R (2003). Copper catalysis in chloroform formation during water chlorination Water Res 37(18):4385-94.

Bogdanov RV, Krivitskii AG, Polekhovskii YuS, Vinogradova NV (2006). Radioactivity of Vanadium Ore: Radioecological Aspects. Radiochemistry+ 48(3):307-14.

Bown J, Boye M, Baker A, Duvieilbourg E, Lacan F, Le Moigne F, et al (2011). The biogeochemical cycle of dissolved cobalt in the Atlantic and the Southern Ocean south off the coast of South Africa. Mar Chem 126(1-4):193-206.

Brix KV, Keithly J, Santore RC, DeForest DK, Tobiason S (2010). Ecological risk assessment of zinc from stormwater runoff to an aquatic ecosystem. Sci Total Environ 408(8):1824-32.

Brookins DG (1988). Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Berlin:Springer-Verlag.

Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J Am Chem Soc 60:309-19.

Burn-Nunes LJ, Vallelonga P, Loss RD, Burton GR, Moy A, Curran M, et al (2011). Seasonal variability in the input of lead, barium and indium to Law Dome, Antarctica. Geochim Cosmochim Ac 75(1):1–20.

Buschmann J, Berg M, Stengel C, Winkel L, Sampson ML, Trang PTK, Viet PH (2008). Contamination of drinking water resources in the Mekong delta floodplains: Arsenic and other trace metals pose serious health risks to population. Environ Int 34(6):756-64.

Cabrera C, López MC, Gallego C, Lorenzo ML, Lillo E (1995). Lead contamination levels in potable, irrigation and waste waters from an industrial area in Southern Spain. Sci Total Environ 159(1):17-21.

Camacho LM, Gutiérrez M, Alarcón-Herrera MT, de Lourdes Villalba M, Deng S (2011). Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. Chemosphere 83(3):211-25.

Caminiti R, Licheri G, Piccaluga G, Pinna G (1977). X-ray-diffraction and structure of $NiCl_2$ aqueous solutions. Faraday Discuss. 64:62–8.

Capodaglio G, Coale KH, Bruland KW (1990). Lead speciation in surface waters of the eastern North Pacific. Mar Chem 29:221-33.

Casentini B, Hug SJ, Nikolaidis NP (2011). Arsenic accumulation in irrigated agricultural soils in Northern Greece. Sci Total Environ 409(22):4802-10.

Chanpiwat P, Sthiannopkao S, Cho KH, Kim KW, San V, Suvanthong B, Vongthavady C (2011). Contamination by arsenic and other trace elements of tube-well water along the Mekong River in Lao PDR. Environ Pollut 159(2):567-76.

Chatterjee A, Das D, Chakraborti D (1993). A study of ground water contamination by arsenic in the residential area of behala, calcutta due to industrial pollution. Environ Pollut 80(1):57-65.

Cheng T, Allen HE (2006). Comparison of zinc complexation properties of dissolved natural organic matter from different surface waters. J Environ Manage 80(3):222-9.

Cheng T, De Schamphelaere K, Lofts S, Janssen C, Allen HE (2005). Measurement and computation of zinc binding to natural dissolved organic matter in European surface waters. Anal Chim Acta 542(2):230-9.

Choi O, Deng KK, Kim NM, Ross Jr L, Surampalli RY, Hu Z (2008). The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. Water Res 42(12):3066–74.

Ci Z, Zhang X, Wang Z (2011a). Elemental mercury in coastal seawater of Yellow Sea, China: Temporal variation and air–sea exchange. Atmos Environ 45(1):183-90.

Ci Z, Zhang X, Wang Z, Niu Z (2011b). Phase speciation of mercury (Hg) in coastal water of the Yellow Sea, China. Mar Chem 126(1-4):250-5.

Cidu R, Fanfani L (1995). Hydrogeochemical exploration for gold in the Osilo area, Sardinia, Italy. Appl Geochem 10(5):517–29.

Clifford M, McGeer JC (2009). Development of a biotic ligand model for the acute toxicity of zinc to *Daphnia pulex* in soft waters. Aquat Toxicol 91(1):26-32.

Colin F, Vieillard P, Ambrosi JP (1993). Quantitative approach to physical and chemical gold mobility in equatorial rainforest lateritic environment. Earth Planet Sc Lett 114(2–3):269–85.

Collins RN, Kinsela AS (2010). The aqueous phase speciation and chemistry of cobalt in terrestrial environments. Chemosphere 79(8):763-71.

Coquery M, Cossa D (1995). Mercury speciation in surface waters of the north sea. Neth J Sea Res 34(4):245-57.

Cornell SE, Rendell AR, Jickells TD (1995). Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans. Nature 376:243–6.

Costa M, Liss PS (1999). Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg^0 air–sea fluxes. Mar Chem 68(1-2):87-95.

Costagliola P, Benvenuti MM, Benvenuti MG, Di Benedetto F, Lattanzi P (2010). Quaternary sediment geochemistry as a proxy for toxic element source: A case study of arsenic in the Pecora Valley (southern Tuscany, Italy). Chem Geol 270(1–4):80–9.

Council Directive (1998). Official Journal of European Communities. 98/83 EC L 330/32.

Covelli S, Emili A, Acquavita A, Koron N, Faganeli J (2011). Benthic biogeochemical cycling of mercury in two contaminated northern Adriatic coastal lagoons. Cont Shelf Res 31(16)1777-89.

Covelli S, Protopsalti I, Acquavita A, Sperle M, Bonardi M, Emili A (2012). Spatial variation, speciation and sedimentary records of mercury in the Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil). Cont Shelf Res 35:29–42.

Croot PL, Baars O, Streu P (2011). The distribution of dissolved zinc in the Atlantic sector of the Southern Ocean. Deep-Sea Res Pt II 58,(25-26):2707-19.

Cuculić V, Cukrov N, Kwokal Ž, Mlakar M (2009). Natural and anthropogenic sources of Hg, Cd, Pb, Cu and Zn in seawater and sediment of Mljet National Park, Croatia. Estuar Coast Shelf S 81(3):311-20.

Cutter GA, Measures CI (1999). The 1996 IOC Contaminant Baseline Survey in the Atlantic Ocean from 33°S to 10°Nintroduction, sampling protocols, and hydrographic data. Deep-Sea Res Pt II 46(5):867–84.

Dahlgaard H, Herrmann J, van Weers AW, Masson M, Ibbett RD, Chen Q (1995). Quality assurance of the oceanographic tracers Technetium-99 and Antimony-125: Intercomparisons and recovery tests. J Marine Syst 6(5–6):391–6.

Dalmacija MB, Dalmacija BD, Krčmar DM, Prica MĐ, Rajić LjM, Rončević SD, Gavrilović O (2012). Solidifikacija/stabilizacija sedimenta vodotoka Krivaja zagađenog metalima. Hem Ind 66(4):469–78.

Dangić A (2007). Arsenic in surface- and groundwater in central parts of the Balkan Peninsula (SE Europe). Tr Met Contamin Environ 9:127-56.

Dasari TP, Hwang HM (2010). The effect of humic acids on the cytotoxicity of silver nanoparticles to a natural aquatic bacterial assemblage. Sci Total Environ 408(23):5817–23.

Debelius B, Forja JM, Lubián LM (2011). Toxicity of copper, nickel and zinc to *Synechococcus* populations from the Strait of Gibraltar. J Marine Syst 88(1):113-9.

Delay M, Dolt T, Woellhaf A, Sembritzki R, Frimmel FH (2011). Interactions and stability of silver nanoparticles in the aqueous phase: Influence of natural organic matter (NOM) and ionic strength. J Chromatogr A 1218(27):4206–12.

Deng L, Wang H, Deng N (2006). Photoreduction of chromium(VI) in the presence of algae, *Chlorella vulgaris*. J Hazard Mater 138(2):288–92.

Devasena M, Nambi IM (2010). Migration and entrapment of mercury in porous media. J Contam Hydrol 117(1–4):60-70.

Diamond JM, Winchester EL, Mackler DG, Rasnake WJ, Fanelli JK, Gruber D (1992). Toxicity of cobalt to freshwater indicator species as a function of water hardness. Aquat Toxicol 22(3):163-79.

Dittmar T (2004). Hydrochemical processes controlling arsenic and heavy metal contamination in the Elqui river system (Chile). Sci Total Environ 325(1-3):193-207.

Doig LE, Karsten Liber K (2007). Nickel speciation in the presence of different sources and fractions of dissolved organic matter. Ecotox Environ Safe 66(2):169-77.

Doig LE, Liber K (2006). Nickel partitioning in formulated and natural freshwater sediments. Chemosphere 62(6):968-79.

Drahota P, Filippi M, Ettler V, Rohovec J, Mihaljevič M, Šebek O (2012). Natural attenuation of arsenic in soils near a highly contaminated historical mine waste dump. Sci Total Environ 414:546-55.

Dror-Ehre A, Adin A, Markovich G, Mamane H (2010). Control of biofilm formation in water using molecularly capped silver nanoparticles. Water Res 44(8):2601–9.

Duan LQ, Song JM, Li XG, Yuan HM (2010). The behaviors and sources of dissolved arsenic and antimony in Bohai Bay. Cont Shelf Res 30(14):1522-34.

Durant JL, Ivushkina T, MacLaughlin K, Lukacs H, Gawel J, Senn D, Hemond HF (2004). Elevated levels of arsenic in the sediments of an urban pond: sources, distribution and water quality impacts. Water Res 38(13):2989-3000.

Dzombak DA, Morel FMM (1990). Surface Compleulion Modelling:Hydrous Ferric Oxide. New York: John Wiley &Sons, Inc.

Eckley CS, Hintelmann H (2006). Determination of mercury methylation potentials in the water column of lakes across Canada. Sci Total Environ 368(1):111-25.

Ellwood MJ, Maher WA (2002). Arsenic and antimony species in surface transects and depth profiles across a frontal zone: The Chatham Rise, New Zealand. Deep-Sea Res Pt I 49(11):1971–81.

Engle MA, Gustin MS, Zhang H (2001). Quantifying natural source mercury emissions from the Ivanhoe Mining District, north-central Nevada, USA. Atmos Environ 35(23)3987-97.

Erel Y, Morgan JJ, Patterson CC (1991). Natural levels of lead and cadmium in a remote mountain stream. Geochim Cosmochim Ac 55(3):707-19.

Erel Y, Patterson CC, Scott MJ, Morgan JJ (1990). Transport of industrial lead in snow through soil to stream water and groundwater. Chem Geol 85(3-4):383-92.

Eromski J, Jeewska E, Sikora J, Kasprzak KS (1995). The effect of nickel compounds on immunophenotype and natural killer cell function of normal human lymphocytes. Toxicology 97(1-3)IN1:39-48.

Eskilsson H, Jagner D, Westerlund S (1983). Bismuth(III) levels in the North Atlantic. Mar Chem 12(1):87–9.

Fabrega J, Zhang R, Renshaw JC, Liu WT, Lead JR (2011a). Impact of silver nanoparticles on natural marine biofilm bacteria. Chemosphere 85(6):961–6.

Fabrega J, Luoma SN, Tyler CR, Galloway TS, Lead JR (2011b). Silver nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment. Environ Int 37(2):517–31.

Falkner KK, Edmond JM (1990). Gold in seawater. Earth Planet Sc Lett 98(2):208–21.

Fańas SS, Casa VA, Vázquez C, Ferpozzi L, Pucci GN, Cohen IM (2003). Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain. Sci Total Environ 309(1-3):187-99.

Feng X, Yan H, Wang S, Qiu G, Tang S, Shang L, Dai Q, Hou Y (2004). Seasonal variation of gaseous mercury exchange rate between air and water surface over Baihua reservoir, Guizhou, China. Atmos Environ 38(28):4721-32.

Ferguson JF, Gavis J (1972). A review of the arsenic cycle in natural waters. Water Res 6(11):1259-74.

Ferrara R, Mazzolai B, Lanzillotta E, Nucaro E, Pirrone N (2000). Temporal trends in gaseous mercury evasion from the Mediterranean seawaters. Sci Total Environ 259(1-3):183-90.

Ferreira D, Ciffroy P, Tusseau-Vuillemin MH, Garnier C, Garnier JM (2009). Modelling exchange kinetics of copper at the water-aquatic moss (*Fontinalis antipyretica*) interface: Influence of water cationic composition (Ca, Mg, Na and pH). Chemosphere 74(8):1117-24.

Filella M (2011). Antimony interactions with heterogeneous complexants in waters, sediments and soils: A review of data obtained in bulk samples. Earth-Sci Rev 107(3–4):325–41.

Filella M, Belzile N, Che, YW (2002). Antimony in the environment: a review focused on naturalwaters: I. Occurrence. Earth-Sci Rev 57(1–2):125–76.

Filella M, Belzile N, Lett MC (2007). Antimony in the environment: A review focused on naturalwaters. III. Microbiota relevant interactions. Earth-Sci Rev 80(3–4):195–217.

Filella M, Philippo S, Belzile N, Chen Y, Quentel F (2009). Natural attenuation processes applying to antimony: A study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg. Sci Total Environ 407(24):6205–16.

Fiorentino CE, Paoloni JD, Sequeira ME, Arosteguy P (2007). The presence of vanadium in groundwater of southeastern extreme the pampean region Argentina: Relationship with other chemical elements. J Contam Hydrol 93(1–4):122–9.

Fitzwater SE, Coale KH, Gordon MR, Johnson KS, Ondrusek ME (1996) Iron deficiency and phytoplankton growth in the equatorial. Pacific Deep-Sea Research Pt II 43(4–6):995–1015.

Flegal AR, Brown CL, Squire S, Ross JRM, Scelfo GM, Hibdon S (2007) Spatial and temporal variations in silver contamination and toxicity in San Francisco Bay. Environ Res 105(1):34–52.

Flegal AR, Sañudo-Wilhelmy SA, Scelfo GM (1995). Silver in the eastern Atlantic Ocean. Mar Chem 49 (4):315–20.

Flegal AR, Schaule BK, Patterson CC (1984). Stable isotopic ratios of lead in surface waters of the Central Pacific. Mar Chem 14(3):281-7.

Flora SJS (2011). Arsenic-induced oxidative stress and its reversibility. Free Radical Bio Med 51(2):257-81.

Fostier AH, Forti MC, Guimarães JRD, Melfi AJ, Boulet, R, Santo CME, Krug FJ (2000). Mercury fluxes in a natural forested Amazonian catchment (Serra do Navio, Amapá State, Brazil). Sci Total Environ 260(1-3):201-11.

Frei R, Gaucher C, Døssing LN, Sial AN (2011). Chromium isotopes in carbonates — A tracer for climate change and for reconstructing the redox state of ancient seawater. Earth Planet Sc Lett 312(1–2):114–25.

Fu Z, Wu F, Amarasiriwardena D, Mo C, Liu B, Zhu J, Deng Q, Liao H (2010). Antimony, arsenic and mercury in the aquatic environment and fish in a large antimony mining area in Hunan, China. Sci Total Environ 408(16):3403–10.

Fu Z, Wu F, Mo C, Liu B, Zhu J, Deng Q, et al (2011). Bioaccumulation of antimony, arsenic, and mercury in the vicinities of a large antimony mine, China. Microchem J 97(1):12–9.

Fujii T, Moynier F, Dauphas N, Abe M (2011). Theoretical and experimental investigation of nickel isotopic fractionation in species relevant to modern and ancient oceans. Geochim Cosmochim Ac 75(2):469-82.

Fujiwara F, Rebagliati RJ, Marrero J, Gómez D, Smichowski P (2011). Antimony as a traffic-related element in size-fractionated road dust samples collected in Buenos Aires. Microchem J 97(1):62–7.

Fukushima M, Suzuki H, Saito K, Chatt A (2009). Vanadium levels in marine organisms of Onagawa Bay in Japan. J Radioanal Nucl Ch 282(1):85-9.

Gál J, Hursthouse A, Tatner P, Stewart F, Welton R (2008). Cobalt and secondary poisoning in the terrestrial food chain: Data review and research gaps to support risk assessment. Environ Int 34(6):821-38.

Gårdfeldt K, Sommar J, Ferrara, R, Ceccarini C, Lanzillotta E, Munthe J, et ač (2003). Evasion of mercury from coastal and open waters of the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea. Atmos Environ 37 Suppl 1::73-84.

Gaskova OL, Belogub EV, Makarov DV (2010). Cobalt behavior during natural and technogenic oxidative leaching of Co-containing pyrites (*Letnee chalcopyrite deposit, Southern Urals*). Russ Geol Geophys+ 51(2):176-85.

Gault AG, Ibrahim A, Langley S, Renaud R, Takahashi Y, Boothman C, et al (2011). Microbial and geochemical features suggest iron redox cycling within bacteriogenic iron oxide-rich sediments. Chem Geol 281(1-2):41-51.

Gerke TL, Scheckel KG, Maynard JB (2010). Speciation and distribution of vanadium in drinking water iron pipe corrosion by-products. Sci Total Environ 408(23):5845–53.

Glover CN, Wood CM (2005). Accumulation and elimination of silver in *Daphnia magna* and the effect of natural organic matter. Aquat Toxicol 73(4):406–17.

Gozzard E, Mayes WM, Potter HAB, Jarvis AP (2011). Seasonal and spatial variation of diffuse (non-point) source zinc pollution in a historically metal mined river catchment, UK. Environ Pollut 159(10):3113-22.

Grassi S, Netti R (2000). Sea water intrusion and mercury pollution of some coastal aquifers in the province of Grosseto (Southern Tuscany — Italy). J Hydrol 237(3-4):198-211.

Grimes DJ, Ficklin WH, Meier AL, Mchugh JB (1995). Anomalous gold, antimony, arsenic, and tungsten in ground water and alluvium around disseminated gold deposits along the Getchell Trend, Humboldt County, Nevada. J Geochem Explor 52(3):351–71.

Grousset FE, Quetel CR, Thomas B, Donard OFX, Lambert CE, Guillard F, Monaco A (1995). Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. Mar Chem 48(3–4):291–310.

Gulson B (2008). Stable lead isotopes in environmental health with emphasis on human investigations. Sci Total Environ 400(1-3):75-92.

Güngör EBÖ, Bekbölet M (2010). Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption. Geoderma 159(1-2):131-8.

Gunnars A, Blomqvist S, Johansson P, Andersson C (2002). Formation of Fe(III) oxyhydroxide colloids in freshwater and brackish seawater, with incorporation of phosphate and calcium. Geochim Cosmochim Ac 66(5):745-58.

Ha H, Taxen C, Williams K, Scully J (2011). Effects of selected water chemistry variables on copper pitting propagation in potable water. Electrochim Acta 56(17):6165-83.

Habuda-Stanić M, Kuleš M, Kalajdžić B, Romić Ž (2007). Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution. Desalination 210(1-3)157-62.

Hallbeck L, Pedersen K (2005). *Gallionella* Ehrenberg 1838, 166[AL]. In: Brenner DJ, Krieg NR, Staley JT, editors.Bergey's Manual of Systematic Bacteriology. New York:Springer.

Haque S, Ji J, Johannesson KH (2008). Evaluating mobilization and transport of arsenic in sediments and groundwaters of Aquia aquifer, Maryland, USA. J Contam Hydrol 99(1-4):68-84.

Hastings DW, Emerson SR, Erez J, Nelson BK (1996). Vanadium in foraminiferal calcite: Evaluation of a method to determine paleo-seawater vanadium concentrations. Geochim Cosmochim Ac 60(19):3701–15.

Haykiri-Acma H, Yaman S, Ozbek N, Kucukbayrak S (2011). Mobilization of some trace elements from ashes of Turkish lignites in rain water. Fuel 90(11):3447-55.

He M, Wang X, Wu F, Fu Z (2012). Antimony pollution in China. Sci Total Environ 421-422:41-50.

Heggie DT (1982). Copper in surface waters of the Bering Sea. Geochim Cosmochim Ac 46(7):1301-6.

Heggie DT (1983). Copper in the resurrection fjord, Alaska. Estuar Coast Shelf S 17(6):613-35.

Heimbürger LE, Migon C, Cossa D (2011). Impact of atmospheric deposition of anthropogenic and natural trace metals on Northwestern Mediterranean surface waters: A box model assessment. Environ Pollut 159(6):1629-34.

Helmers E, Mart L, Schulz-Baldes M, Ernst W (1990). Temporal and spatial variations of lead concentrations in Atlantic surface waters. Mar Pollut Bull 21(11):515-8.

Hernandez H, Rodriguez R (2012). Geochemical evidence for the origin of vanadium in an urban environment. Environ Monit Assess 184(9):5327-42.

Hiller E, Lalinská B, Chovan M, Jurkovič Ľ, Klimko T, Jankulár M, et al (2012). Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. Appl GeocheM 27(3):598-614.

Hoang TH, Bang S, Kim KW, Nguyen MH, Dang DM (2010). Arsenic in groundwater and sediment in the Mekong River delta, Vietnam. Environ Pollut 158(8):2648-58.

Homoncik SC, MacDonald AM, Heal KV, Dochartaigh ÓBÉ, Ngwenya BT (2010). Manganese concentrations in Scottish groundwater. Sci Total Environ 408(12):2467-73.

Hope BK (1994). A global biogeochemical budget for vanadium. Sci Total Environ 141(1–3):1–10.

Hudson-Edwards KA, Archer J (2012). Geochemistry of As-, F- and B-bearing waters in and around San Antonio de los Cobres, Argentina, and implications for drinking and irrigation water quality. J Geochem Explor 112:276-84.

Hunter KA, Boyd PW (2007). Iron-binding ligands and their role in the ocean biogeochemistry of iron. Environ Chem 4(4):221–232.

Ibisanmi E, Sander SG, Boyd PW, Bowie AR, Hunter KA (2011). Vertical distributions of iron-(III) complexing ligands in the Southern Ocean. Deep-Sea Res Pt II 58(21-22):2113-25.

Ikonomopoulou MP, Olszowy H, Limpus C, Francis R, Whittier J (2011). Trace element concentrations in nesting flatback turtles (*Natator depressus*) from Curtis Island, Queensland, Australia. Mar Environ Res 71(1):10–6.

Ilgen AG, Rychagov SN, Trainor TP (2011). Arsenic speciation and transport associated with the release of spent geothermal fluids in Mutnovsky field (Kamchatka, Russia). Chem Geol 288(3-4):115-32.

Inaba K, Sekine T, Tomioka N, Yagi O (1997). Seasonal and longitudinal changes in copper and iron in surface water of shallow eutrophic Lake Kasumigaura, Japan. Water Res 31(2):280-6.

Jiang X, Tong M, Li H, Yang K (2010). Deposition kinetics of zinc oxide nanoparticles on natural organic matter coated silica surfaces. J Colloid Interf Si 350(2):427-34.

Kanamori K, Tsuge K (2012). Inorganic chemistry of vanadium. In: Michibata H., editor. Vanadium:Biochemical and Molecular Biological Approaches. Springer Science and Business Media; p. 3-31.

Karadjova IB, Slaveykova VI, Tsalev DL (2008). The biouptake and toxicity of arsenic species on the green microalga *Chlorella salina* in seawater. Aquat Toxicol 87(4):264-71.

Kazi TG, Arain MB, Baig JA, Jamali MK, Afridi HI, Jalbani N, et al (2009). The correlation of arsenic levels in drinking water with the biological samples of skin disorders. Sci Total Environ 407(3):1019-26.

Kelly AE, Reuer MK, Goodkin NF, Boyle EA (2009). Lead concentrations and isotopes in corals and water near Bermuda, 1780–2000. Earth Planet Sc Lett 283(1-4):93-100.

Keresztes S, Tatár E, Mihucz VG, Virág I, Majdik C, Záray G (2009). Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. Sci Total Environ 407(16):4731–5.

Khan S, Kazi TG, Kolachi NF, Baig JA, Afridi HA, Shah AQ, et al (2011). Hazardous impact and translocation of vanadium (V) species from soil to different vegetables and grasses grown in the vicinity of thermal power plant. J Hazard Mater 190(1–3):738–43.

Kim YT, Yoon HO, Yoon C, Woo NC (2009). Arsenic species in ecosystems affected by arsenic-rich spring water near an abandoned mine in Korea. Environ Pollut 157(12):3495-3501.

Klunder MB, Laan P, Middag R, De Baar HJW, van Ooijen JC (2011). Dissolved iron in the Southern Ocean (Atlantic sector). Deep-Sea Res Pt II 58(25-26):2678-94.

Kocourková E, Sracek O, Houzar S, Cempírek J, Losos Z, Filip J, Hršelová P (2011). Geochemical and mineralogical control on the mobility of arsenic in a waste rock pile at Dlouhá Ves, Czech Republic. J Geochem Explor 110(2):61-73.

Koron N, Bratkič A, Guevara SR, Vahčič M, Horvat M (2012). Mercury methylation and reduction potentials in marine water: An improved methodology using ^{197}Hg radiotracer. Appl Radiat Isotopes 70(1):46-50.

Kotnik J, Horvat M, Tessier E, Ogrinc N, Monperrus M, Amouroux D, et al (2007). Mercury speciation in surface and deep waters of the Mediterranean Sea. Mar Chem 107(1):13-30.

Kramer D, Cullen JT, Christian JR, Johnson WK, Pedersen TF (2011). Silver in the subarctic northeast Pacific Ocean: Explaining the basin scale distribution of silver. Mar Chem 123(1–4):133–42.

Kubrak OI, Husak VV, Rovenko BM, Storey JM, Storey KB, Lushchak VI (2011). Cobalt-induced oxidative stress in brain, liver and kidney of goldfish *Carassius auratus*. Chemosphere 85(6):983-9.

Kučera J, Byrne AR, Mravcová A, Lener J (1992). Vanadium levels in hair and blood of normal and exposed persons. Sci Total Environ 115(3):191–205.

Kukučka M, Kukučka N, Šiljeg M (2011). Influence of the extremly high specific flow rates on arsenic removal from groundwater using macroporous resin: A pilot plant study in Northern Serbia. In: Lekkas TD, editor. Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Science and technology. Rhodes: Greece; p. 1014-21.

Kumar AR, Riyazuddin P (2010). Chromium speciation in groundwater of a tannery polluted area of Chennai City, India. Environ Monit Assess 160(1-4):579-91.

Lafabrie C, Major KM, Major CS, Cebrián J (2011). Arsenic and mercury bioaccumulation in the aquatic plant, *Vallisneria neotropicalis*. Chemosphere 82(10):1393-1400.

Lai SO, Holsen TM, Han YJ, Hopke PP, Yi SM, Blanchard P, et al (2007). Estimation of mercury loadings to Lake Ontario: Results from the Lake Ontario atmospheric deposition study (LOADS). Atmos Environ 41(37):8205-18.

Lanceleur L, Schäfer J, Bossy C, Coynel A, Larrose A, Masson M, Blanc G (2011). Silver fluxes to the Gironde Estuary – Eleven years (1999–2009) of monitoring at the watershed scale. Appl Geochem 26(5):797–808.

Lannuzel D, Bowie AR, Remenyi T, Lam P, Townsend A, Ibisanmi E, et al (2011). Distributions of dissolved and particulate iron in the sub-Antarctic and Polar Frontal Southern Ocean (Australian sector). Deep-Sea Res Pt II 58(21-22):2094-2112.

Lanzillotta E, Ceccarini C, Ferrara R (2002). Photo-induced formation of dissolved gaseous mercury in coastal and offshore seawater of the Mediterranean basin. Sci Total Environ 300(1-3):179-87.

Laxen DPH, Harrison RM (1977). The highway as a source of water pollution: An appraisal with the heavy metal lead. Water Res 11(1):1-11.

Lechler PJ, Miller JR, Lacerda LD, Vinson D, Bonzongo JC, Lyons WB, Warwick JJ (2000). Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments?. Sci Total Environ 260(1-3):87-96.

Lee DS, Edmond JM, Bruland KW (1986). Bismuth in the Atlantic and North Pacific: a natural analogue to plutonium and lead?. Earth Planet Sc Lett 76(3–4):254–62.

Lenoble V, Omanović D, Garnier C, Mounier S, Đonlagić N, Le Poupon C, Pižeta I (2013). Distribution and chemical speciation of arsenic and heavy metals in highly contaminated waters used for health care purposes (Srebrenica, Bosnia and Herzegovina). Sci Total Environ 443:420–8.

Léonard A, Gerber GB (1996). Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of antimony compounds. Mutat Res-Rev Genet 366(1):1–8.

Li S, Xiao T, Zheng B (2012a). Medical geology of arsenic, selenium and thallium in China. Sci Total Environ 421–422:31-40.

Li P, Feng X, Qiu G, Shang L, Wang S (2012b). Mercury pollution in Wuchuan mercury mining area, Guizhou, Southwestern China: The impacts from large scale and artisanal mercury mining. Environ Int 42:59–66.

Li SX, Zheng FY, Hongb HS, Deng NS, Zhou XY (2006). Photo-oxidation of Sb(III) in the seawater by marine phytoplankton-transition metals-light system. Chemosphere 65(8):1432–9.

Li Y, Xu X, Liu J, Wu K, Gu C, Shao G, et al (2008). The hazard of chromium exposure to neonates in Guiyu of China. Sci Total Environ 403(1-3):99-104.

Liao VHC, Chu YJ, Su YC, Hsiao SY, Wei CC, Liu CW, Liao CM, Shen WC, Chang FJ (2011). Arsenite-oxidizing and arsenate-reducing bacteria associated with arsenic-rich groundwater in Taiwan. J Contam Hydrol 123(1–2):20–9.

Liga MV, Bryant EL, Colvin VL, Li Q (2011). Virus inactivation by silver doped titanium dioxide nanoparticles for drinking water treatment. Water Res 45(2):535–44.

Lin F, Geiger PG, Giretti AW (1992). Selenoperoxidase-mediated Cytoprotection against Merocyanine 540-sensitized Photoperoxidation and Photokilling of Leukemia Cells. Cancer Res 52(19):5282-90.

Lin Y, Larssen T, Vogt RD, Feng X, Zhang H (2011). Transport and fate of mercury under different hydrologie regimes in polluted stream in mining area. J Environ Sci 23(5):757-64.

Lippiatt SM, Lohan MC, Bruland KW (2010). The distribution of reactive iron in northern Gulf of Alaska coastal waters. Mar Chem 121(1-4):187-99.

Liu F, Le XC, McKnight-Whitford A, Xia Y, Wu F, Elswick E, et al (2010). Antimony speciation and contamination of waters in the Xikuangshan antimony mining and smelting area, China. Environ Geochem Hlth 32(5):401-13.

Liu B, Wu F, Li X, Fu Z, Deng Q, Mo C, Zhu J, Zhu Y, Liao H (2011a). Arsenic, antimony and bismuth in human hair from potentially exposed individuals in the vicinity of antimony mines in Southwest China. Microchem J 97(1):20–4.

Liu J, Feng X, Yin R, Zhu W, Li Z (2011b). Mercury distributions and mercury isotope signatures in sediments of *Dongjiang*, the Pearl River Delta, China. Chem Geol 287(1-2):81-9.

Lombi E, Stevens DP, McLaughlin MJ (2010). Effect of water treatment residuals on soil phosphorus, copper and aluminium availability and toxicity. Environ Pollut 158(6):2110-6.

Lu Y, Allen HE (2001). Partitioning of copper onto suspended particulate matter in river waters. Sci Total Environ 277(1-3):119-32.

Luoma SN, Ho YB, Bryan GW (1995). Fate, bioavailability and toxicity of silver in estuarine environments. Mar Pollut Bull 31(1–3):44–54.

Luu TTG, Sthiannopkao S, Kim KW (2009). Arsenic and other trace elements contamination in groundwater and a risk assessment study for the residents in the Kandal Province of Cambodia. Environ Int 35(3):455-60.

Magini M (1981). Hydration and complex formation study on concentrated solutions [M = Co(II), Ni(II), Cu(II)] by X-ray diffraction technique. J Chem Phys 74:2523–9.

Magini M, Paschina G, Piccaluga G (1982). Ni–Cl bonding in concentrated Ni(II) aqueous solutions at high Cl^-/Ni^{2+} ratios. An X-ray diffraction investigation. J Chem Phys 76:1116–21.

Mahara Y, Kudo A (1981). Interaction and mobility of cobalt-60 between water and sediments in marine environments possible effects by acid rain. Water Res 15(4):413-9.

Malikova IN, Anoshin GN, Badmaeva ZhO (2011). Mobile mercury species in soils of natural and natural-technogenic landscapes. Russ Geol Geophys+ 52(3):320-32.

Martin JH, Knauer GA, Gordon RM (1983). Silver distribution and fluxes in the Northeast Pacific water. Nature 305:306–8.

Martino M, Turner A, Nimmo M (2004). Distribution, speciation and particle-water interactions of nickel in the Mersey Estuary, UK. Mar Chem 88(3-4):161-77.

Masson M, Lanceleur L, Tercier-Waeber ML, Schäfer J, Hezard T, Larrose A, et al (2011). Distribution and reactivity of oxyanions (Sb, As, V, Mo) in the surface freshwater reaches of the Gironde Estuary (France). Appl Geochem 26(7):1222–30.

Masson M, Schäfer J, Blanc G, Dabrin A, Castelle S, Lavaux G (2009). Behavior of arsenic and antimony in the surface freshwater reaches of a highly turbid estuary, the Gironde Estuary, France. Appl Geochem 24(9):1747–56.

Matos GD, dos Reis EB, Costa ACS, Ferreira SLC (2009). Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration by cloud point extraction. Microchem J 92(2):135–9.

Maurice-Bourgoin L, Quiroga I, Chincheros J, Courau P (2000). Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. Sci Total Environ 260(1-3):73-86.

McHugh JB (1988). Concentration of gold in naturalwaters. J Geochem Explor 30(1–3):85–94.

Mejia JA, Rodriguez R, Armienta A, Mata E, Fiorucci A (2007). Aquifer Vulnerability Zoning, an Indicator of Atmospheric Pollutants Input? Vanadium in the Salamanca Aquifer, Mexico. Water Air Soil Poll 185(1-4):95-100.

Mendez J, Guieu C, Adkins J (2010). Atmospheric input of manganese and iron to the ocean: Seawater dissolution experiments with Saharan and North American dusts. Mar Chem 120(1-4):34-43.

Middag R, de Baar HJW, Laan P, Cai PH, van Ooijen JC (2011). Dissolved manganese in the Atlantic sector of the Southern Ocean. Deep-Sea Res Pt II 58(25-26):2661-77.

Mills CT, Morrison JM, Goldhaber MB, Ellefsen KJ (2011). Chromium(VI) generation in vadose zone soils and alluvial sediments of the southwestern Sacramento Valley, California: A potential source of geogenic Cr(VI) to groundwater. Appl Geochem 26(8):1488–1501.

Minelli L, Veschetti E, Giammanco S, Mancini G, Ottaviani M (2000). Vanadium in Italian waters: monitoring and speciation of V(IV) and V(V). Microchem J 67(1–3):83–90.

Mirlean N, Medeanic S, Garcia FA, Travassos MP, Baisch P (2012). Arsenic enrichment in shelf and coastal sediment of the Brazilian subtropics. Cont Shelf Res 35:129-36.

Monperrus M, Tessier E, Amouroux D, Leynaert A, Huonnic P, Donard OFX (2007). Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea. Mar Chem 107(1):49-63.

Morford JL, Kalnejais LH, Helman P, Yen G, Reinard M (2008). Geochemical cycling of silver in marine sediments along an offshore transect. Mar Chem 110(1–2):77–88.

Mota AM, Cruz P, Vilhena C, Gonçalves MLS (2005). Influence of the sediment on lead speciation in the Tagus estuary. Water Res 39(8):1451-60.

Mukherjee-Goswami A, Nath B, Jana J, Sahu SJ, Sarkar MJ, Jacks G, et al (2008). Hydrogeochemical behavior of arsenic-enriched groundwater in the deltaic environment: Comparison between two study sites in West Bengal, India. J Contam Hidrol 99(1-4):22-30.

Muller FLL (1996). Interactions of copper, lead and cadmium with the dissolved, colloidal and particulate components of estuarine and coastal waters. Mar Chem 52(3-4):245-68.

Muresan B, Cossa D, Richard S, Burban B (2007). Mercury speciation and exchanges at the air–water interface of a tropical artificial reservoir, French Guiana. Sci Total Environ 385(1-3):132-45.

Murozumi M (1981). Isotope dilution surface ionization mass spectrometry of trace constituents in natural environments and the Pacific. Bunseki Kagaku 30:S19–26.

Naik AP, Hammerschmidt CR (2011). Mercury and trace metal partitioning and fluxes in suburban Southwest Ohio watersheds. Water Res 45(16):5151-60.

Naito W, Kamo M, Tsushima K, Iwasaki Y (2010). Exposure and risk assessment of zinc in Japanese surface waters. Sci Total Environ 408(20):4271-84.

Nakamura Y, Tokunaga T (1996). Antimony in the aquatic environment in North Kyushu district of Japan. Water Sci Technol 34(7–8):133–6.

Nakayama E (1981). Chemical speciation of chromium in sea water: Part 3. The determination of chromium species. Anal Chim Acta 131:247–54.

Nasr M, Ogilvie J, Castonguay M, Rencz A, Arp PA (2011). Total Hg concentrations in stream and lake sediments: Discerning geospatial patterns and controls across Canada. Appl Geochem 26(11):1818–31.

Ndung'u K, Thomas MA, Flegal AR (2001). Silver in the western equatorial and South Atlantic Ocean. Deep-Sea Res Pt II 48(13):2933–45.

Ndungu K. (2011). Dissolved silver in the Baltic Sea. Environ Res 111(1):45–9.

Neilson GW, Enderby JE (1978). Hydration of Ni^{2+} in aqueous solutions. J Phys C Solid State Phys 11:L625–L628

Nelder JA, Wedderburn RWM (1972). Generalized Linear Models. J Roy Stat Soc A Sta 135:370-84.

Ng JC, Wang J, Shraim A (2003). A global health problem caused by arsenic from natural sources. Chemosphere 52(9):1353–9.

Nguyen C, Elfland C, Edwards M (2012). Impact of advanced water conservation features and new copper pipe on rapid chloramine decay and microbial regrowth. Water Res 46(3):611-621.

Nichols JW, Brown S, Wood CM, Walsh PJ, Playle RC (2006). Influence of salinity and organic matter on silver accumulation in Gulf toadfish (*Opsanus beta*). Aquat Toxicol 78(3):253–61.

Nielsdóttir MC, Bibby TS, Moore CM, Hinz DJR, Whitehouse M, Korb R, Achterberg EP (2012). Seasonal and spatial dynamics of iron availability in the Scotia Sea. Mar Chem 130-131:62-72.

Noble AE, Saito MA, Maiti K, Benitez-Nelson CR (2008). Cobalt, manganese, and iron near the Hawaiian Islands: A potential concentrating mechanism for cobalt within a cyclonic eddy and implications for the hybrid-type trace metals. Deep-Sea Res Pt II 55(10-13):1473-90.

Obolensky AA, Gushchina LV, Borisenko AS, Borovikov AA, Pavlova GG (2007). Antimony in hydrothermal processes: solubility, conditions of transfer, and metal-bearing capacity of solutions. Russ Geol Geophys+ 48(12):992–1001.

Okkenhaug G, Zhu YG, Luo L, Lei M, Li X, Mulder J (2011). Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area. Environ Pollut 159(10):2427–34.

Paoletti F, Sirini P, Seifert H, Vehlow J (2001). Fate of antimony in municipal solid waste incineration. Chemosphere 42(5–7):533–43.

Patterson C, Ericson J, Manea-Krichten M, Shirahata H (1991). Natural skeletal levels of lead in *Homo sapiens sapiens* uncontaminated by technological lead. Sci Total Environ 107:205-36.

Payne TE, Bertram WK, Itakura T, Raven MD (2002). Relationship of quantitative X-ray diffraction measurements of geologic materials to cesium sorption. Radiochim Acta 90:705–11.

Payne TE, Itakura T, Comarmond MJ, Harrison JJ (2009). Environmental mobility of cobalt—Influence of solid phase characteristics and groundwater chemistry. Appl Radiat Isotopes 67(7-8):1269-76.

Pearson LK, Hendy CH, Hamilton DP, Pickett RC (2010). Natural and anthropogenic lead in sediments of the Rotorua lakes, New Zealand. Earth Planet Sc Lett 297(3-4):536-44.

Pfeiffer WC, Fiszman M, de Lacerda LD, van Weerelt M, Carbonell N (1982). Chromium in water, suspended particles, sediments and biota in the Irajá River estuary. Environ Pollut B 4(3):193–205.

Pichler T, Price R, Lazareva O, Dippold A (2011). Determination of arsenic concentration and distribution in the Floridan Aquifer System. J Geochem Explor 111(3):84–96.

Platzner IT (1997). Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry. Chichester: JohnWiley & Sons; p. 514.

Plavšić M, Ciglenečki I, Strmečki S, Bura-Nakić E (2011). Seasonal distribution of organic matter and copper under stratified conditions in a karstic, marine, sulfide rich environment (Rogoznica Lake, Croatia). Estuar Coast Shelf S 92(2):277-85.

Plavšić M, Gašparović B, Strmečki S, Vojvodić V, Tepić N (2009). Copper complexing ligands and organic matter characterization in the northern Adriatic Sea. Estuar Coast Shelf S 85(2):299-306.

Pohl C, Croot PL, Hennings U, Daberkow T, Budeus G, v.d. Loeff MR (2011). Synoptic transects on the distribution of trace elements (Hg, Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Co, Mn, Fe, and Al) in surface waters of the Northern- and Southern East Atlantic. J Mar Syst 84(1-2):28-41.

Polack R, Chen YW, Belzile N (2009). Behaviour of Sb(V) in the presence of dissolved sulfide under controlled anoxic aqueous conditions. Chem Geol 262(3–4):179–85.

Ponton DE, Hare L (2010). Nickel dynamics in the lakewater metal biomonitor *Chaoborus.* Aquat Toxicol 96(1):37-43.

Pourret O, Dia A, Gruau G, Davranche M, Bouhnik-Le Coz M (2012). Assessment of vanadium distribution in shallow groundwaters. Chem Geol 294–295:89–102.

Price RE, Pichler T (2005). Distribution, speciation and bioavailability of arsenic in a shallow-water submarine hydrothermal system, Tutum Bay, Ambitle Island, PNG. Chem Geol 224(1-3):122-35.

Qi C, Wu F, Deng Q, Liu G, Mo C, Liu B, Zhu J (2011). Distribution and accumulation of antimony in plants in the super-large Sb deposit areas, China. Microchem J 97(1):44–51.

Qiu G, Feng X, Jiang G (2012). Synthesis of current data for Hg in areas of geologic resource extraction contamination and aquatic systems in China. Sci Total Environ 421-422:59-72.

Quentel F, Filella M, Elleouet C, Madec CL (2006). Sb(III) oxidation by iodate in seawater: A cautionary tale. Sci Total Environ 355(1–3):259–63.

Radic A, Lacan F, Murray JW (2011). Iron isotopes in the seawater of the equatorial Pacific Ocean: New constraints for the oceanic iron cycle. Earth Planet Sc Lett 306(1-2):1-10.

Rahman MA, Hasegawa H (2011). High levels of inorganic arsenic in rice in areas where arsenic-contaminated water is used for irrigation and cooking. Sci Total Environ 409(22):4645-55.

Rai D, Zachara JM, Eary IE, Girvin DC, Moore DA, Resch CT, et al (1986). Geochemical behavior of chromium species. Polo Alto, CA, Electric Power Institute; Interim Report: EPRI EA-4544.

Rai D, Zachara JM., Eary IE, Ainsworth CC, Amonete JF, Cowan CE, et al (1988). Chromium reactions in geologic materials. Polo Alto, CA, Electric Power Institute; Interim Report: EPRI EA-5741.

Rajković MB, Stojanović MD, Lačnjevac ČM, Tošković DV, Stanojević DD (2009). Detekcija i određivanje nekih teških metala u vodi gradske vodovodne mreže naselja Vidikovac-Beograd preko izdvojenog kamenca iz vode. Zaštita materijala 50(1):35-44.

Rakovan J (2003). Hypogene & Supergene. Word to wise 78(6):419.

Ramlal PS, Bugenyi FWB, Kling GW, Nriagu JO, Rudd JWM, Campbell LM (2003). Mercury Concentrations in Water, Sediment, and Biota from Lake Victoria, East Africa. J Great Lakes Res 29 Suppl 2:283-91.

Reimann C, Matschullat J, Birke M, Salminen R (2010). Antimony in the environment: Lessons from geochemical mapping. Appl Geochem 25(2):175–98.

Richard FC, Bourg ACM (1991). Aqueous geochemistry of chromium: A review. Water Res 25(7):807-16.

Richter TO, de Stigter HC, Boer W, Jesus CC, van Weering TCE (2009). Dispersal of natural and anthropogenic lead through submarine canyons at the Portuguese margin. Deep-Sea Res Pt I 56(2):267-82.

Rivaro P, Ianni C, Massolo S, Abelmoschi ML, De Vittor C, Frache R (2011). Distribution of dissolved labile and particulate iron and copper in Terra Nova Bay polynya (Ross Sea, Antarctica) surface waters in relation to nutrients and phytoplankton growth. Cont Shelf Res 31(7-8):879-89.

Rivera-Duarte I, Flegal AR (1997). Pore-water silver concentration gradients and benthic fluxes from contaminated sediments of San Francisco Bay, California, U.S.A.. Mar Chem 56(1–2):15–26.

Rivera-Duarte I, Flegal AR, Sañudo-Wilhelmy SA, Veron AJ (1999). Silver in the high latitude North Atlantic Ocean. Deep-Sea Res Pt II 46(5):979–90.

Robles-Camacho J, Armienta MA (2000). Naturalchromium contamination of groundwater at León Valley, México. J Geochem Explor 68(3):167–81.

Romić Ž, Habuda-Stanić M, Kalajdžić B, Kuleš M (2011). Arsenic distribution, concentration and speciation in groundwater of the Osijek area, eastern Croatia. Appl Geochem26(1):37-44.

Rook JJ (1974). Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Water. Water Treat Exam 23:234-43.

Rothenberg SE, Ambrose RF, Jay JA (2008). Mercury cycling in surface water, pore water and sediments of Mugu Lagoon, CA, USA. Environ Pollut 154(1):32-45.

Rothwell JJ, Taylor KG, Ander EL, Evans MG, Daniels SM, Allott TEH (2009). Arsenic retention and release in ombrotrophic peatlands. Sci Total Environ 407(4):1405-17.

Rouxel O, Ludden J, Fouquet Y (2003). Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. Chem Geol 200(1–2):25–40.

Rowland HAL, Omoregie EO, Millot R, Jimenez C, Mertens J, Baciu C, Hug SJ, Berg M (2011). Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania). Appl Geochem 26(1):1–17.

Roychowdhury T (2010). Groundwater arsenic contamination in one of the 107 arsenic-affected blocks in West Bengal, India: Status, distribution, health effects and factors responsible for arsenic poisoning. Int J Hyg Envir Heal 213(6):414-27.

Rulíšek L, Havlas Z (1999). Ab initio calculations of monosubstituted (CH_3OH, CH_3SH, NH_3) hydrated ions of Zn^{2+} and Ni^{2+}. J Phys Chem A 103(11):1634–9.

Ryan PC, Kim J, Wall AJ, Moen JC, Corenthal LG, Chow DR, et al (2011). Ultramafic-derived arsenic in a fractured bedrock aquifer. Appl Geochem 26(4):444–57.

Sadiq M (1988). Thermodynamic solubility relationships of inorganic vanadium in the marine environment. Mar Chem 23(1–2):87–96.

Saito MA, Moffett JW (2001). Complexation of cobalt by natural organic ligands in the Sargasso Sea as determined by a new high-sensitivity electrochemical cobalt speciation method suitable for open ocean work. Mar Chem 75(1-2):49-68.

Saito MA, Moffett JW (2002). Temporal and spatial variability of cobalt in the Atlantic Ocean. Geochim Cosmochim Ac 66(11):1943-53.

Sakellari A, Plavšić M, Karavoltsos S, Dassenakis M, Scoullos M (2011). Assessment of copper, cadmium and zinc remobilization in Mediterranean marine coastal sediments. Estuar Coast Shelf S 91(1):1-12.

Salati S, Moore F (2010). Assessment of heavy metal concentration in the Khoshk River water and sediment, Shiraz, Southwest Iran. Environ Monit Assess 164(1-4):677-89.

Sandstrom DR (1979). Ni^{2+} coordination in aqueous $NiCl_2$ solutions: study of the extended X-ray absorption fine structure. J Chem Phys 71(6):2381–6.

Saniewska D, Beldowska M, Beldowski J, Saniewski M, Kwaśniak J, Falkowska L (2010). Distribution of mercury in different environmental compartments in the aquatic ecosystem of the coastal zone of the Southern Baltic Sea. J Environ Sci 22(8):1144-50.

Santos-Echeandia J, Laglera LM, Prego R, van den Berg CMG (2008a). Dissolved copper speciation behaviour during estuarine mixing in the San Simon Inlet (wet season, Galicia). Influence of particulate matter. Estuar Coast Shelf S 76(2):447-53.

Santos-Echeandia J, Laglera LM, Prego R, van den Berg CMG (2008b). Copper speciation in continental inputs to the Vigo Ria: Sewage discharges versus river fluxes. Mar Pollut Bull 56(2):308-17.

Sarmiento AM, Nieto JM, Casiot C, Elbaz-Poulichet F, Egal M (2009). Inorganic arsenic speciation at river basin scales: The Tinto and Odiel Rivers in the Iberian Pyrite Belt, SW Spain. Environ Poll 157(4):1202-9.

Saunier G, Pokrovski GS, Poitrasson F (2011). First experimental determination of iron isotope fractionation between hematite and aqueous solution at hydrothermal conditions. Geochim Cosmochim Ac 75(21):6629–54.

Schintu M, Kauri T, Kudo A (1989). Inorganic and methyl mercury in inland waters. Water Res 23(6):699-704.

Scoullos M, Plavšić M, Karavoltsos S (2004). Speciation studies of copper in the Gulf of Elefsis: the role of the macroalgae *Ulva rigida.* Mar Chem 86(1-2):51-63.

Seo YS, Han YJ, Choi HD, Holsen TM, Yi SM (2012). Characteristics of Total Mercury (TM) Wet Deposition: Scavenging of Atmospheric Mercury Species. Atmos Environ 49:69-76.

Shah AQ, Kazi TG, Arain MB, Jamali MK, Afridi HI, Jalbani N, et al (2009). Accumulation of arsenic in different fresh water fish species – potential contribution to high arsenic intakes. Food Chem 112(2):520-4.

Shi B, Allen HE, Grassi MT, Ma H (1998). Modeling copper partitioning in surface waters. Water Res 32(12):3756-64.

Shiller AM, Boyle EA (1987). Dissolved vanadium in rivers and estuaries. Earth Planet Sc Lett 86(2–4):214–24.

Shiller AM, Mao L (1999). Dissolved vanadium on the Louisiana Shelf: effect of oxygen depletion. Cont Shelf Res 19(8):1007–20.

Shiller AM, Mao L (2000). Dissolved vanadium in rivers: effects of silicate weathering. Chem Geol 165(1–2):13–22.

Shtangeeva I, Bali R, Harris A (2011). Bioavailability and toxicity of antimony. J Geochem Explor 110(1):40–5.

Si L, Ariya PA (2011). Aqueous photoreduction of oxidized mercury species in presence of selected alkanethiols. Chemosphere 84(8):1079-84.

Silverman MP, Lundgren DG (1959). Studies on the chemoautotrophic iron bacterium Ferrobaciliius ferrooxidans. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. J Bacteriol 77(5):642-7.

Simpson S, Sherriff BL, Van Gulck J, Khozhina E, Londry K, Sidenko N (2011). Source, attenuation and potential mobility of arsenic at New Britannia Mine, Snow Lake, Manitoba. Appl Geochem 26(11):1843–54.

Sjöstedt C, Persson I, Hesterberg D, Kleja DB, Borg H, Gustafsson JP (2013). Iron speciation in soft-water lakes and soils as determined by EXAFS spectroscopy and geochemical modelling. Geochim Cosmochim Ac 105:172–86.

Slaughter DC, Macur RE, Inskeep WP (2012). Inhibition of microbial arsenate reduction by phosphate. Microbiol Res 167(3):151-6.

Slowey AJ (2010). Rate of formation and dissolution of mercury sulfide nanoparticles: The dual role of natural organic matter. Geochim Cosmochim Ac 74(16):4693-4708.

Smedley PL, Kinniburgh DG (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl Geochem 17(5):517-68.

Smith GJ, Flegal AR (1993). Silver in San Francisco Bay Estuarine Waters. Estuaries. 16(3):547-58.

Soli AL, Stewart ZI, Byrne RH (2008). The influence of temperature on $PbCO_3^0$ formation in seawater. Mar Chem 110(1-2):1-6.

Søndergaard J, Asmund G, Seitz M, Glahder C (2012). Naturally elevated spring-time fluxes of zinc and other elements from a sulphide ore deposit area in Citronen Fjord, North Greenland (83°N). Cold Reg Sci Technol 71:90-4.

Sonke JE, Schäfer J, Chmeleff J, Audry S, Blanc G, Dupré B (2010). Sedimentary mercury stable isotope records of atmospheric and riverine pollution from two major European heavy metal refineries. Chem Geol 279(3-4):90-100.

Spokes LJ, Lucia M, Campos AM, Jickells TD (1996). The role of organic matter in controlling copper speciation in precipitation. Atmos Environ 30(23):3959-66.

Spring S (2006). The Genera *Leptothrix* and *Sphaerotilus*. In: Dworkin M, Falkow S, Rosenberg E, Schleifer K, Stackebrandt E., editors. The Prokaryotes. New York:Springer; p. 758-77.

Stauffer RE (1984). Arsenic and antimony in geothermal waters of Yellowstone National Park, Wyoming, USA. Geochim Cosmochim Ac 48(12):2547–61.

Su S, Zeng X, Bai L, Li L, Duan R (2011). Arsenic biotransformation by arsenic-resistant fungi *Trichoderma asperellum* SM-12F1, *Penicillium janthinellum* SM-12F4, and *Fusarium oxysporum* CZ-8F1. Sci Total Environ 409(23):5057–62.

Subir M, Ariya PA, Dastoor AP (2012). A review of the sources of uncertainties in atmospheric mercury modeling II. Mercury surface and heterogeneous chemistry – A missing link. Atmos Environ 46:1-10.

Sun F, Wu F, Liao H, Xing B (2011). Biosorption of antimony(V) by freshwater cyanobacteria *Microcystis* biomass: Chemical modification and biosorption mechanisms. Chem Eng J 171(3):1082–90.

Takahashi S, Sato H, Kubota Y, Utsumi H, Bedford JS, Okayasu R (2002). Inhibition of DNA-double strand break repair by antimony compounds. Toxicology 180(3):249–56.

Takata H, Aono T, Tagami K, Uchida S (2010). Processes controlling cobalt distribution in two temperate estuaries, Sagami Bay and Wakasa Bay, Japan. Estuar Coast Shelf S 89(4):294-305.

Takayanagi K, Cossa D (1997). Vertical distributions of Sb(III) and Sb(V) in Pavin Lake, France. Water Res 31(3):671–4.

Takayanagi K, Cossa D, Martin JM (1996). Antimony cycling in the western Mediterranean. Mar Chem 54(3–4):303–12.

Tappin AD, Barriada JL, Braungardt CB, Evans EH, Patey MD, Achterberg EP (2010). Dissolved silver in European estuarine and coastal waters. Water Res 44(14):4204–16.

Teasdale PR, Apte SC, Ford PW, Batley GE, Koehnken L (2003). Geochemical cycling and speciation of copper in waters and sediments of Macquarie Harbour, Western Tasmania. Estuar Coast Shelf S 57(3):475-87.

Tella M, Pokrovski GS (2012). Stability and structure of pentavalent antimony complexes with aqueous organic ligands. Chem Geol 292–293:57–68.

Tian HZ, Zhao D, He MC, Wang Y, Cheng K (2011). Temporal and spatial distribution of atmospheric antimony emission inventories from coal combustion in China. Environ Pollut 159(6):1613–9.

Tighe M, Ashley P, Lockwood P, Wilson S (2005). Soil, water, and pasture enrichment of antimony and arsenic within a coastal floodplain system. Sci Total Environ 347(1–3):175–86.

Tooth B, Etschmann B, Pokrovski GS, Testemale D, Hazemann JL, Grundler PV, Brugger J (2013). Bismuth speciation in hydrothermal fluids: An X-ray absorption spectroscopy and solubility study. Geochim Cosmochim Ac 101:156–72.

Tovar-Sánchez A, A Sañudo-Wilhelmy S, Flegal AR (2004). Temporal and spatial variations in the biogeochemical cycling of cobalt in two urban estuaries: Hudson River Estuary and San Francisco Bay. Estuar Coast Shelf S 60(4):717-28.

Troesken W (2006). Lead exposure and eclampsia in Britain, 1883–1934. Environ Res 101(3):395-400.

Trois C, Marcello A, Pretti S, Trois P, Rossi G (2007). The environmental risk posed by small dumps of complex arsenic, antimony, nickel and cobalt sulphides. J Geochem Explor 92(1):83–95.

Tserenpil Sh, Liu CQ (2011). Study of antimony (III) binding to soil humic acid from an antimony smelting site. Microchem J 98(1):15–20.

Tserenpil Sh, Liu CQ, Wang L (2012). Antimony coordination to humic acid: Nuclear magnetic resonance and X-ray absorption fine structure spectroscopy study. Microchem J 103:68-73.

Tsushima K, Naito W, Kamo M (2010). Assessing ecological risk of zinc in Japan using organism- and population-level species sensitivity distributions. Chemosphere 80(5):563-9.

Ussher SJ, Achterberg EP, Sarthou G, Laan P, Baar JW, Worsfold PJ (2010). Distribution of size fractionated dissolved iron in the Canary Basin. Mar Environ Res 70(1):46-55.

Van Laer L, Smolders E, Degryse F, Janssen C, De Schamphelaere KAC (2006). Speciation of nickel in surface waters measured with the Donnan membrane technique. Anal Chim Acta 578(2):195-202.

Vega FA, Weng L (2013). Speciation of heavy metals in River Rhine. Water Res 47(1):363-72.

Véron AJ, Church TM, Patterson CC, Flegal AR (1994). Use of stable lead isotopes to characterize the sources of anthropogenic lead in North Atlantic surface waters. Geochim Cosmochim Ac 58(15):3199-3206.

Vlassopoulos D, Wood SA, Mucci A (1990). Gold speciation in naturalwaters: II. The importance of organic complexing—Experiments with some simple model ligands. Geochim Cosmochim Ac 54(6):1575–86.

Voice TC, Flores del Pino LV, Havezov I, Long DT (2011). Field deployable method for arsenic speciation in water. Phys Chem Earth Pt A/B/C 36(9-11):436-41.

Waeles M, Vandenhecke J, Salaün P, Cabon JY, Riso RD (2013). External sources vs internal processes: What control inorganic As speciation and concentrations in the Penzé estuary?. J Mar Syst 109-110 Suppl:261-72.

Waizumi K, Masuda H, Ohtaki H (1992). X-ray structural studies of $FeBr_2 \cdot 4H_2O$, $CoBr_2 \cdot 4H_2O$, $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ and $CuBr_2 \cdot 4H_2O$. *cis/trans* Selectivity in transition metal(II) dihalide tetrahydrate. Inorg Chim Acta 192(2):173–81.

Wällstedt T, Björkvald L, Gustafsson JP (2010). Increasing concentrations of arsenic and vanadium in (southern) Swedish streams. Appl Geochem 25(8):1162–75.

Wang D, Wilhelmy SAS (2009). Vanadium speciation and cycling in coastal waters. Mar Chem 117(1–4):52–8.

Wang J, Li A, Wang Q, Zhou Y, Fu L, Li Y (2010). Assessment of the manganese content of the drinking water source in Yancheng, China. J Hazard Mater 182(1-3):259-65.

Wang S, Mulligan CN (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. Sci Total Environ 366(2-3):701-21.

Wang S, Mulligan CN (2009). Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid. Chemosphere 74(2):274-9.

Wang W, Zhu L (2010). Effect of zinc on the transformation of haloacetic acids (HAAs) in drinking water. J Hazard Mater 174(1-3):40-6.

Wang X, He M, Xi J, Lu X (2011). Antimony distribution and mobility in rivers around the world's largest antimony mine of Xikuangshan, Hunan Province, China. Microchem J 97(1):4–11.

Wanty RB, Goldhaber MB (1992). Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: Accumulation of vanadium in sedimentary rocks. Geochim Cosmochim Ac 56(4):1471–83.

Ward NI, Brooks RR, Roberts E (1977). Silver in soils, stream sediments, waters and vegetation near a silver mine and treatment plant at Maratoto, New Zealand. Environ Pollut (1970) 13(4):269–80.

Wen LS, Santschi PH, Warnken KW, Davison W, Zhang H, Li HP, Jiann KT (2011). Molecular weight and chemical reactivity of dissolved trace metals (Cd, Cu, Ni) in surface waters from the Mississippi River to Gulf of Mexico. Estuar Coast Shelf S 92(4):649-58.

Westerlund S, Öhman P (1991). Cadmium, copper, cobalt, nickel, lead, and zinc in the water column of the Weddell Sea, Antarctica. Geochim Cosmochim Ac 55(8):2127-46.

Whalin L, Kim EH, Mason R (2007). Factors influencing the oxidation, reduction, methylation and demethylation of mercury species in coastal waters. Mar Chem 107(3):278-94.

Whitlow SI, Rice D (1985). Silver complexation in river waters of central New York. Water Res 19(5):619–26.

WHO (1976). Environmental Health Criteria. I. Mercury. World Health Organization. Geneva. p. 1–131.

WHO (1993). Guidelines for drinking water quality. 2nd ed. Recommendations. World Health Organization. Geneva.

WHO (2004). Guidelines for Drinking-Water Quality. 3rd ed. World Health Organization. Geneva.

Wilson NJ, Craw D, Hunter K (2004). Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand. Environ Pollut 129(2):257–66.

Xiao T, Yang F, Li S, Zheng B, Ning Z (2012). Thallium pollution in China: A geo-environmental perspective. Sci Total Environ 421–422:51-8.

Xie X, Johnson TM, Wang Y, Lundstrom CC, Ellis A, Wang X, Duan M (2013). Mobilization of arsenic in aquifers from the Datong Basin, China: Evidence from geochemical and iron isotopic data. Chemosphere 90(6):1878-84.

Xie Y, Giammar DE (2011). Effects of flow and water chemistry on lead release rates from pipe scales. Water Res 45(19):6525-34.

Xu L, Wu F, Zheng J, Xie Q, Li H, Liao H, Zhao X, Guo F (2011). Sediment records of Sb and Pb stable isotopic ratios in Lake Qinghai. Microchem J 97(1):25–9.

Xue P, Yan C (2011). Arsenic accumulation and translocation in the submerged macrophyte *Hydrilla verticillata* (L.f.) Royle. Chemosphere 85(7):1176-81.

Yamaguchi N, Nakamura T, Dong D, Takahashi Y, Amachi S, Makino T (2011). Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution. Chemosphere 83(7):925–32.

Yan H, Rustadbakken A, Yao H, Larssen T, Feng X, Liu T, et al (2010). Total mercury in wild fish in Guizhou reservoirs, China. J Environ Sci 22(8):1129-36.

Yan M, Dryer D, Korshin GV, Benedetti MF (2013). *In situ* study of binding of copper by fulvic acid: Comparison of differential absorbance data and model predictions. Water Res 47(2):588-96.

Yao Y, Pei F, Kang P (2011). Selenium, iodine, and the relation with Kashin–Beck disease. Nutrition 27(11-12):1095-1100.

Yeats PA (1992). The distribution of dissolved vanadium in Eastern Canadian coastal waters. Estuar Coast Shelf S 34(1):85–93.

Yee D, Grieb T, Mills W, Sedlak M (2007). Synthesis of long-term nickel monitoring in San Francisco Bay. Environ Res 105(1):20-33.

Yiğiterhan O, Murray JW, Tuğrul S (2011). Trace metal composition of suspended particulate matter in the water column of the Black Sea. Mar Chem 126(1-4):207-28.

Zhang GS, Qu JH, Liu HJ, Liu RP, Li GT (2007). Removal Mechanism of As(III) by a Novel Fe-Mn Binary Oxide Adsorbent: Oxidation and Sorption. Environ Sci Technol 41(13):4613-9.

Zhang Y, Chen X, Yang Y, Wang D, Liu X (2011). Effect of dissolved organic matter on mercury release from water body. J Environ Sci 23(6):912-7.

Zhou X, Wei C, Li M, Qiu S, Li X (2011). Thermodynamics of vanadium–sulfur–water systems at 298 K. Hydrometallurgy 106(1–2):104–12.

Zhu Y, An F, Tan J (2011). Geochemistry of hydrothermal gold deposits: A review. Geosci Front 2(3):367–74.

VII Poglavlje - Retki zemni elementi i metali u tragovima

Retki zemni elementi, uključujući itrijum, su grupa od 15 elemenata karakterističnih po sličnim hemijskim osobinama zahvaljujući istoj elektronskoj konfiguraciji. Uglavnom su trovalentni, sa izuzetkom Ce i Eu koji su, takođe, stabilni u tetra i dvovalentnim oksidacionim stanjima. REE pokazuju opadanje jonskog poluprečnika porastom atomskog broja od La do Lu (kontrakcija latanoida, *Henderson, 1984*), izazivajući različite puteve frakcionacije u različitim fazama za vreme geohemijskih procesa. Često se označavaju kao teški retki zemni elementi (*heavy rare earth elements* - HREE) i laki retki zemni elementi (*light rare earth elements* - LREE) *(Dubinin, 1984)*.

Tang and Johannesson (2003) su modifikovali model hemijskih veza huminskih kiselina koji se fokusira na kompleksiranju metala huminskim i fluvo kiselinama, u cilju procene uloge rastvorljivosti prirodne organske materije u prisustvu mešavine REEs u prirodnim zemljišnim vodama. Inicijalno su određene svojstvene konstante ravnoteže za izmenu katjona protonima u huminskim supstancama, odnosno pK_{MHA} za reaktivna mesta tipa A, koja se sastoje uglavnom od karboksilnih kiselina, koje model zahteva za svaku REE, koristeći odnos linearne veze slobodne energije između prve konstante hidrolize i stabilne konstante za kompleksaciju REE mlečnom i sirćetnom kiselinom. Vrednosti pK_{MHA} su dalje finije određene poređenjem izračunatih modela podešenih prema objavljenim podacima opisujući kompleksiranje Eu, Tb i Dy huminskim supstancama. Takođe, sa ispitivanim modelom bio je povezan potprogram koji omogućava istovremenu procenu kompleksiranja REE neorganskim ligandima Cl^-, F^-, OH^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} i PO_4^{3-}, uključujući najnovije određene konstante stabinosti za komplekse REE sa ovim ligandima. Sposobnost modela huminsko-jonskog povezivanja da predvidi specijaciju REE sa prirodnim organskim materijama u prirodnim vodama, ocenjena je upoređivanjem rezultata modela sa podacima specijacije utvrđenim ranije tehnikama ultrafiltracije, i to u vodama sliva *Nsimi-Zoetele* u Kamerunu, bogatim organskim kiselinama, u razblaženim vodama oko neutralnog pH, reke Tamagava (*Tamagawa*) u Japanu, i u vodi reka Kaliks (*Kalix*) u severnoj Švedskoj. Predviđanja modela su dobro uporediva sa ultrafiltracionim rezultatima, naročito za teške REEs pri oko neutralnom pH rečnih voda. Sledeća primena modela na svetskoj prosečnoj rečnoj vodi predviđa da su kompleksi organske materije dominantni oblici rastvorenog REEs u količini rečnih voda koje odvode vodu sa kopna. Pri konstantnim koncentracijama glavnih i sporednih rastvoraka, kao i koncentracijama REE svetskih prosečnih rečnih voda, menjajući pH, model pokazuje da će među kompleksima organske materije dominirati oblici La, Eu, i Lu u okviru opsega pH od 5,4 do 7,9; 4,8 do 7,3 i 4,9 do 6,9; respektivno. Kod kiselih voda, model predviđa da dominiraju slobodni metalni jon (Ln^{3+}) i sulfatni kompleksi ($LnSO_4^+$), dok su u alkalnim vodama, karbonatni kompleksi ($LnCO_3^+ + Ln[CO_3]^{2-}$) izvan konkurencije huminskih supstanci za rastvorene REEs. Primena modifikovanog modela podzemne vode pokazuje da su kompleksi prirodne organske materije sa REEs bez većeg značaja. Međutim, podzemne vode sa većim koncentracijama rastvorenog organskog ugljenika, > 0,7

mgC/L, od modela podzemne vode, mogu pokazati veće frakcije svakog kompleksa REE sa organskom materijom. Osetljivost analiza ukazuje da povećanje jonske sile može da oslabi interakcije humata i REE, a povećanje koncentracije konkurentnih katjona kao što su Fe(III) i Al(III) može dovesti do smanjenja iznosa REEs vezanih rastvorenom organskom materijom.

Rubinski harcburgiti[327] iz Programa bušenja dna okeana (*Ocean Drilling Programme* - ODP), kraka 209[328], bušeni na sredini atlantskog grebena između 14°N i 16°N su veoma zakrivljeni, odnosno serpentinizovani (50 - 100%), ali i dalje čuvaju relikte prvobitnih faza (olivin[329] ≥ ortopiroksen[330] >> klinopiroksen[331]). *Vils, et al. (2009)* su odredili sastav izotopa bora i litijuma u kompletnoj steni sa ciljem da se ograniči uticaj serpentinizacije na $\delta^{11}B$ i $\delta^{7}Li$. Dobijeni podaci ukazuju na to da je tokom serpentinizacije Li ispiran iz stena, dok je B dodat. Uzorci iz ODP kraka 209 pokazuju najteži $\delta^{11}B$ (+29,6 do +40,52‰) i najlakši $\delta^{7}Li$ (−28,46 do +7,17‰) pronađene do sada u okeanskom omotaču. Visoki odnosi $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,708536 do 0,709130) ukazuju na umerene odnose voda/stena, od 3 do 273, u proseku 39, u skladu sa visokim stepenom uočene serpentinizacije. Primenom poznatih faktora za frakcionisanje $^{11}B/^{10}B$ i $^{7}Li/^{6}Li$ između morske vode i silikata, serpentinizovanog peridotita u ravnoteži sa morskom vodom, pri uslovima koji odgovaraju onima ispitivanim kod bušenih rupa, kao što su pH = 8,2 i temperatura od 200 °C treba da imaju $\delta^{11}B$ od +21,52‰ i $\delta^{7}Li$ od +9,7‰. Pošto podaci iz ODP kraka 209 očigledno nisu u skladu sa tim, u studiji je izrađen model procesa interakcije između morske vode i stene gde $\delta^{11}B$ i $\delta^{7}Li$ iz morske vode evoluiraju tokom penetracije u okeanske ploče. Pretpostavljajući hemijsku ravnotežu između tečnosti i stena sa $\delta^{11}B$ i $\delta^{7}Li$ ODP kraka iz 209 uzoraka, dobijene su vrednosti $\delta^{11}B$ i $\delta^{7}Li$ od +50 do +60‰ , od -2 do +12‰, respektivno za koegzistirajuću tečnost. U okeanu još uvek nisu pronađene hidrotermalne tečnosti sa tako visokim $\delta^{11}B$, ali su predviđene teorijskim proračunima. Kombinovanjem izračunatih odnosa voda/stena sa evolucijom $\delta^{7}Li$ i $\delta^{11}B$ u tečnost, dobija se da modifikacija $\delta^{7}Li$ tokom serpentinizacije zahteva veće odnose voda/stena nego modifikacija $\delta^{11}B$. Izuzetno težak $\delta^{11}B$ u serpentinizovanom okeanskom omotaču

[327] Ultramafični magmatski kamen **harcburgit** je varijetet periodita koji se najviše sastoji od dva minerala, olivina i piroksena. Dobio je ime po planinama Harc u Nemačkoj. Obično se sastoji od nekoliko procenata rubina, bogatog hromom, kao sporednog minerala.

[328] **Krak 209** je posvećen bušenju magmatskog peridotita i pridruženih gabroičnih stena u omotaču zemlje duž srednje atlantskog grebena od 14° do 16°N. Ovo područje je otkriveno 1996. godine kao idealan region za bušenje udarnih linija kratkih rupa radi uzorkovanja gornjeg sloja zemljinog plašta gde je zabeleženo sporo širenje grebena od oko 25 km/milion godina.

[329] Mineral **olivin** je magnezijum-gvožđev silikat sa formulom $(Mg, Fe)_2SiO_4$. To je jedan od najčešćih minerala na zemlji, a pronađen je i na mesecu, Marsu i kometi *Wild 2*.

[330] **Ortopirokseni** su podgrupa minerala zvanih pirokseni sa opštom formulom $XY(Si, Al)_2O_6$, gde X mogu biti Ca, Mg, Na ili Fe, a ređe Zn, Li ili Mn. Y-joni najčešće manjeg radijusa mogu biti Cr, Fe, Mg, Mn, Sc, Ti ili V. Ortopirokseni imaju rombičnu kristalnu strukturu. Najčešći ortopirokseni su donpeakorit, enstatit i ferosilit.

[331] **Klinopirokseni** imaju veliku ulogu u stvaranju magmatskih i metamorfnih stena. Kristališu monoklinično i grade brojnu podgrupu piroksenskih minerala od kojih su neki: egerin (Na-Fe silikat), Augit (Ca-Na-Mg-Fe-Al silikat), klinoestatit (Mg silikat) i diopsid (Ca-Mg silikat, $CaMgSi_2O_6$).

potencijalno može da se transportuje u subdukcione zone, kao što je proračun bora u okeanskoj ploči dominantan kod serpentinita. Izuzetno lak δ^7Li verovatno neće opstati s obzirom da proračunom litijuma dominira okeanska kora, čak i u malim frakcijama.

Pennisi, et al. (2000) su izveli kombinovane izotopske studije B, O, H i Sr podzemnih voda na planini Etna u Italiji, koje su dovele do novih ograničenja za njihovo poreklo i posledice interakcije vode i stena u okviru ispitivanog hidrološkog sistema. Promene u δ^{18}O (−9,7 do −7,2‰) i δD (−62 do −23‰) uglavnom duž smera regionalne linije meteorske vode[332] sugerišu da je većina voda poreklom od lokalnih padavina. Međutim, mali pomaci u δ^{18}O, promenljivi odnosi ^{87}Sr/^{86}Sr (0,70355 do 0,70879) i sadržaj δ^{11}B (-5,2 ‰ do +25,8) ukazuju da je kasnije došlo do interakcije između tečnosti i lokalnih stena. Visoki odnosi B/CL u svim uzorcima naizgled isključuju direktno učešće morske vode u hidrološkom sistemu, uprkos blizini obale, i u nekim uzorcima povišen ^{87}Sr/^{86}Sr i δ^{11}B . Dva glavna *krajnja člana* tipova vode su identifikovani na osnovu njihove hemije. Ovi su očigledno proizvedeni od strane interakcija lokalnih meteorskih voda sa dominantnim stenama rezervoara poreklom od bazaltnih lava Etne ili osnovnih sedimenata. Visok sadržaj δ^{11}B osnovnog krajnjeg člana u sedimentu ukazuje na značajan doprinos raspodele morskog karbonata. Naknadno mešanje između ovih ili sličnih krajnjih članova je proizvedeno nizom intermedijalnih sastava podzemnih voda. Određene nepravilnosti sastava vode zahtevaju prisustvo lokalnih posebnih komponenata sa visokim B i umerenim δ^{11}B (oko +10‰), ali relativno niskim odnosom ^{87}Sr/^{86}Sr, pri čemu je antropogeni izvor za ove komponente prihvatljiv. Jedan neobičan uzorak ima sastav izotopa B i Sr sličan drugoj vulkanskoj steni - ležištu voda, ali i nedostatak visokog sadržaja Cl koji verovatno odražava lokalnu magmatsku degazaciju blizu ovog lokaliteta uzorkovanja. Ova studija pokazuje da su podzemne vode opisanog izotopskog sastava B i Sr dominantne u stenama, a dobijeni podaci pružaju korisna ograničenja o poreklu i evoluciji podzemnih voda.

Von Strandmann, et al. (2010) su izradili studiju o prisutnim izotopima urana i litijuma, glavnim elementima i elementima u tragovima za rastvorene supstance, suspendovane materije i taloge iz reka koje dreniraju dominantno bazaltne slivove na ostrvu Sao Migel (*São Miguel*[333]) u arhipelagu Azores. Odnosi aktivnosti urana su u sekularnoj ravnoteži[334] u rečnim muljevima, ali su veći za suspendovane materije, ukazujući na sorpciju urana iz rastvora na površinama česticama. Odnos ^{234}U/^{238}U rečne rastvorene faze se menjao između 1,02 i 1,86 , a oslanjao se na trend mešanja

[332] **Meteorska voda** je hidrološki termin za dugotrajno zadržavanje vode, poreklom od padavina, u zemljištu. Ovaj pojam uključuje vodu iz jezera, reka i topljenja leda, koje sve indirektno potiču od padavina.

[333] Ostrvo **Sao Migel** (*São Miguel*) je dobilo ime po Arhangelu Mihailu i predstavlja najveće i najnaseljenije ostrvo portugalskog arhipelaga ostrva *Azores*. Ostrvo zauzima površinu 759 km^{2,} a nastanjuje ga oko 140.000 stanovnika.

[334] U nuklearnoj fizici **sekularna ravnoteža** je situacija pri kojoj količina radioaktivnog izotopa ostaje konstantna zato što je njegova brzina nastajanja jednaka njegovoj brzini raspadanja.

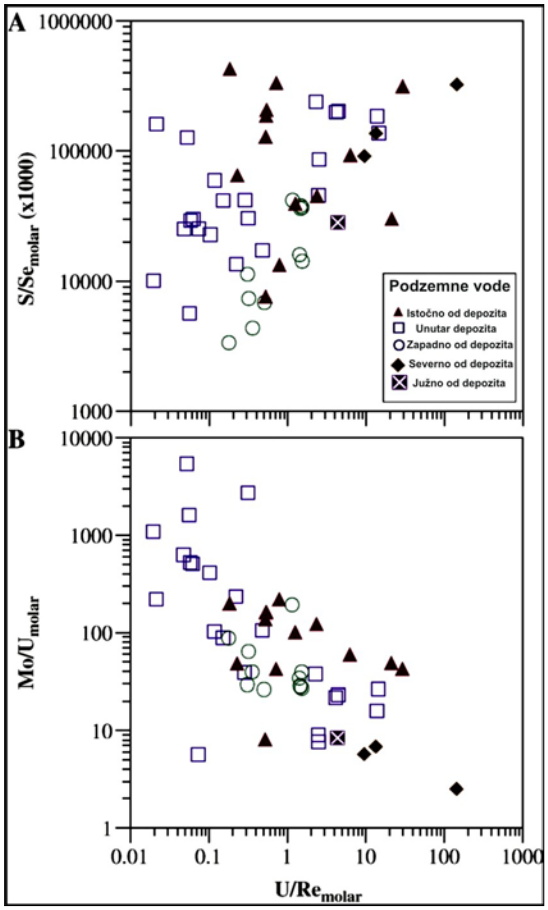
između očekivanih vrednosti hemijskog raspadanja bazalta-visok U, $^{234}U/^{238}U$ u sekularnoj ravnoteži i krajnjeg člana sa niskim sadržajem U i visokim odnosom $^{234}U/^{238}U$, što verovatno odražava efekte α-odbijanja[335] povezane sa fizičkim razlaganjem i/ili sastavom zemljišta. Odnosi izotopa litijuma su postojano lakši u suspendovanim materijama nego u odgovarajućim muljevima, ukazujući na prioritetno zadržavanje ^{6}Li u suspendovanim česticama. Na suprot tome, $\delta^{7}Li$ rastvorenih materija je uvek izotopski teži, u rasponu od 5,9 do 36,2‰, iako su najlakše vrednosti pod uticajem hidrotermalnog inputa. Sastav izotopa litijuma u rastvorenim materijama odražava ravnotežu primarnog rastvaranja minerala prema sekundarnom formiranju minerala. Poređenje ponašanja izotopa U i Li između ostrva Sao Miguel i drugih bazaltnih zemljišta pokazuje da dok izotopi urana dominiraju kod režima razlaganja, zavisni od faktora kao što su brzine razlaganja, temperatura, oticaji i klima, ni intenzitet razlaganja, niti klima, ne vrše direktan uticaj na ponašanje izotopa Li, već formiranje sekundarnih minerala koji indirektno pod kontrolom klime, razgradnje, primarne mineralogije i biologije, očigledno igraju dominantnu ulogu.

Leybourne and Cameron (2008) su prikupili uzorke podzemne vode oko prostranog nedirnutog porfirnog[336] depozita bakra *Spence* i u njemu, u hiper neplodnoj pustinji Atakama na severu Čilea, zatrpanog ispod 30-180 m miocenskog šljunka. Podzemne vode unutar i nizvodno od depozita *Spence* sadrže povišene koncentracije Se do 800 µg/L, Re do 31 µg/L, Mo do 475 µg/L i As do 278 µg/L, u odnosu na uzvodne protoke vode. Nasuprot tome, sadržaj Cu je povišen samo u podzemnim vodama otkrivenim u okviru depozita sa sadržajem do 2.036 µg/L. Većina podzemnih voda unutar i nizvodno od depozita *Spence* poseduje odnos U/Re < 10 (slika 1/VII). Različito ponašanje metala i metaloida se dešava zato što prva grupa rastvara anjone, koji povećavaju njihovu mobilnost, dok se osnovni metali rastvoraju kao katjoni, i uklonjeni su iz rastvora najverovatnije putem adsorpcije na glinenim površinskim izmenjenim mestima i kroz formiranje sekundarnih hlorida, karbonata i oksida bakra. Većina podzemnih voda unutar i nizvodno od depozita imaju vrednosti Eh i pH oko granice faza Fe(II)/Fe(III), ograničavajući uticaj Fe-oksihidroksida na mobilnost oksianjona.

[335] **Alfa odbijanje** se definiše kao proces kojim se jedan atom odbija u suprotnom pravcu od putanje izbacivanja čestice koja prati radioaktivni raspad matičnog atoma.

[336] **Porfir** je intermedijarna magmatska stena, paleotipni (stariji) izlivni ekvivalent sijenita. Nastaje kristalizacijom intermedijarne lave na površi zemlje.

Zaključeno je da su Se, Re, Mo i As mobilni do granice uzorkovanja 2 km nizvodno od gradijenta depozita. Povećanje sadržaja poreklom iz rude, metaloida i sulfata i smanjenje odnosa sulfat-S izotopa je u skladu sa aktivnim reakcijama vode i stene između slanih podzemnih voda i depozita *Spence*. Vrlo je verovatno da su hipogeni i/ili supergeni sulfidi počeli oksidaciju pod sadašnjim uslovima podzemnih voda i mineralnih zasićenja, pri čemu proračuni pokazuju da sekundarni minerali bakra (antlerit[337], atakamit[338], malahit[339]) mogu, takođe, biti aktivno formirani, sugerišući da je supergena i neobična mineralizacija bakra moguća čak i pod uticajem hiperaridne klime pustinje Atakama.



Slika 1/VII *- Odnosi (A) Se/Se$_{molar}$ i (B) Mo/U$_{molar}$ prema U/Re$_{molar}$ za podzemne vode depozita Spence*

Van der Sloot, et al. (1985) su merili oksianjonske vrste V, As, Se, Mo, Sb , Te i W u rastvoru i suspenziji uzoraka dobijenim tokom nekoliko krstarenja u holandskom Vadenskom moru (*Wadden sea*), regionu južnog Zatona u Severnom moru i u ušćima reka Rajne i Šelde. Koncentracije rastvorenih metala pri salinitetu iznad 34,5 × 10^{-3} (34,5%) obično se dobro slažu sa objavljenim vrednostima za otvoreni okean. Navedeno je da se specijacija Se razlikuje od one u otvorenom okeanu. U Vadenskom moru, koncentracije V, Se, Mo i Sb su bile linearno povezane salinitetom (10 – 35 × 10^{-3}). Dobro slaganje između izmerenih i ekstrapolisanih vrednosti pri salinitetu od 0,5 × 10^{-3} ukazuje na umereni način mešanja na ušću reke Rajne sa vremenom zadržavanja slatkovodnih voda u nizu od nekoliko dana. Rastvorene koncentracije nasuprot salinitetnim pojasevima u ušću reke Šelde, za vreme boravka slatke vode od 2 do 3 meseca, pokazuju izražen minimum i maksimum. Ove pojave su zabeležene u niskom ili srednjem opsegu

[337] **Antlerit** je zelenkasti hidratisani mineral bakar-sulfata hemijske formule $Cu_3(SO_4)(OH)_4$. U prirodi se nalazi u obliku pločastih, igličastih ili vlaknastih kristala.

[338] **Atakamit** je polimorfni mineral bakar-hlorida hemijske formule $Cu_2Cl(OH)_3$. To je relativno redak mineral koji nastaje iz primarnih minerala bakra pod uticajem oksidacije ili razlaganja u zonama bezvodnih klimatskih područja.

[339] **Malahit** je karbonatni mineral poznat kao bakar-karbonat hemijskog sastava $Cu_2CO_3(OH)_2$. Zelene je boje i kristalizuje u monoklinskom kristalnom sistemu.

saliniteta za V, As i Sb. Linearno ponašanje je uočeno za Se i Mo. Odstupanja od linearnosti u ispitivanim vodenim pojasevima se tumače u smislu uslova termodinamičke ravnoteže koji uključuju vrste sa različitom rastvorljivošću (V), lokalni input sa zemljišta (As, Se, Sb i Te) i uklanjanje iz rastvora (As), verovatno putem koprecipitacije sa $Fe(OH)_3$. U priobalnim uzorcima, doprinosi čestica ukupnim koncentracijama elemenata su bili mali (< 15%). Pri većim koncentracijama SPM (oko 30 mg/L), ovaj procenat je, takođe, mali za Se, Mo i Sb (< 15%), dok je značajan za V i As (25 - 50%).

Novi podaci proširuju razumevanje raspodele i ponašanja metil-germaniuma u životnoj sredini. Laboratorijski pokušaji izazivanja aerobne metilacije poznatim biološkim i abiotičkim sredstvima za metilaciju, koje su izveli *Lewis, et al. (1989)* su bili neuspešni, što je potvrđeno prethodnim istraživanjima nereaktivnog ponašanja metil-germanijuma. Međutim, biometilacija neorganskog germanijuma je uočena u anaerobnom digestoru jednog postrojenja za tretman otpadnih voda, ukazujući na zemljišni metanogeni izvor. Pokušaji lociranja takvog izvora u metanogenim močvarama i njihovih ispuštanja otkrivaju veoma niske koncentracije metil-germanijuma tipičnih za druge udaljene, prastare reke. Zagađene reke sadrže koncentracije monometil-germanijuma (MMGe) i dimetil-germanijuma (DMGe) 3-100 puta veće od onih iz drevnih reka, što ukazuje na antropogene izvore metil-germaniuma kao rezultat sinergetskog efekta tretmana otpadnih voda i zagađenja neorganskim germanijumom nastalog iz ugljenog pepela. Novi visoko precizni profil MMGe i DMGe u Saragasovom moru pokazuju umereno ponašanje bez vertikalnih gradijenata. Međutim, u morskim anoksičnin basenima je zabeleženo i obogaćenje neorganskim germanijumom i smanjivanje sadržaja metil-germanijuma, što sugeriše da su morski anaerobni procesi odgovorni za demetilaciju morskog organo-germanijuma. Svi dobijeni rezultati ukazuju da je metil-germanijum proizveden na kontinentima, nereaktivan u otvorenom okeanu i uništen u morskim anoksičnim okruženjima. Vreme boravka organo-germaniuma u moru, na osnovu kontinentalnog izvora, najmanje je milion godina, u skladu sa svojom nereaktivnom prirodom, posmatranom raspodelom u okeanu i brzinama destrukcije u anokičnim basenima.

Relativno malo informacija je dostupno u literaturi u vezi sa specijacijom i rastvorljivošću Ga, Ge, In i Sc u vodenim rastvorima, naročito pri povišenim temperaturama i pritiscima. *Wood and Samson (2006)* su kritički ispitivali konstante stabilnosti vodenih kompleksa ovih metala i proizvoda rastvorljivosti za odgovarajuće čvrste faze. Većina raspoloživih podataka odnose se na standardne uslove temperature i pritiska (25 °C i 1 bar), mada su za Ga i Ge, eksperimentalno dobijeni podaci dostupni za neke geološki odgovarajuće oblike i faze 200-300 °C. Stabilni oksidacioni brojevi za ova četiri metala u vodenom rastvoru su: Ga(III), Ge(IV), In(III) i Sc(III). Joni svakog od ovih metala su relativno teški po mišljenju *Pearson (1963)*, formirajući najjače komplekse sa teškim ligandima, kao što su hidroksidi, fluoridi, sulfati i fosfati i slabije kompleksa sa lakšim ligandima poput hlorida i bisulfida. Glavni izuzetak ovog pravila je In(III) koji formira prilično stabilne komplekse hlorida i bisulfida. Hidratisani joni Ga^{3+},

In^{3+} i Sc^{3+} su svi oktaedarski koordinisani molekulima vode, ali postoje neki dokazi, npr. za $GaCl^{4-}$ i $InCl^{4-}$ da se konverzija tetraedarske koordinacije može javiti nakon zamene vode dovoljnim brojem drugih liganada. Studija predviđa da će u većini hidrotermalnih rastvora hidroksidni kompleksi biti najvažniji oblici transporta Ga i Sc, mada će kompleksi fluorida biti važni u sredinama gde su aktivnosti fluorida relativno visoke, na primer, tokom formiranja grajzena[340]. U analogiji sa Si, najvažniji oblik Ge je germanijumska kiselina, $H_4GeO_4^0$, ali opet kompleksi fluorida mogu biti od značaja pri visokim aktivnostima fluorida. Nije očekivano da hloridni kompleksi igraju značajnu ulogu u transportu Ga, Ge ili Sc na temperaturama ispod približno 300 °C. Očekivano je da ponašanje indijuma bude najviše promenljivo, u zavisnosti od uslova, sa svim kompleksima hidroksida, hlorida, fluorida ili bisulfida koji doprinose njegovom transportu. Sulfatni i fosfatni kompleksi Ga, In i Sc mogu igrati ograničene uloge u hidrotermalnom prenosu mase ovih elemenata, ali samo pod posebnim uslovima, pri čemu će ovi kompleksi će biti manje važni nego hidroksidni ili fluoridni kompleksi. Izračunavanje rastvorljivosti na 25 °C pokazuje da su In-sulfid i Sc-fosfat manje rastvorljivi u vodi, odnosno stabilniji od odgovarajućih oksihidroksida, čak i kada su kompleksi In-bisulfida i Sc-fosfata uzeti u obzir. Međutim, faze $GaPO_4$(s) i $InPO_4$(s) su generalno više rastvorljive od odgovarajućih oksihidroksida. Rastvorljivosti α-GaOOH(s) i tetragonalnog GeO_2 su procenjene i do 300 °C i obe se povećavaju povećanjem temperature. Rastvorljivost čiste α-GaOOH(s) na 25 °C (< 10^{-6} m) je prilično niska pri vrednostima pH od 3 do 8, u skladu sa opštom nepokretljivosti Ga u okolini eluvijalnih procesa i njene koncentracije u boksitu.

Literaturne podatke o prirodi i termodinamici neorganskih kompleksnih jedinjenja REE i itrijuma je kritički razmotrio *Wood (1990).* Teorijska razmatranja ukazuju na to da trovalentne REE i Y treba izlagati jakom, pretežno elektrostatičkom kompleksiranju *teškim* ligandima poput fluorida, sulfata, fosfata, karbonata i hidroksida, što je potvrđeno raspoloživim eksperimentalnim podacima. Kompleksiranje ovih metala hloridima i nitratima je umereno slabo, a amonijakom i bisulfidima je izuzetno slabo, tako da gotovo ne postoji. Značajni iznosi saglasnih termodinamičkih podataka su dostupni na 25 °C za komplekse sulfata $LnSO_4^+$ i $Ln(SO_4)_2^-$, fluoridne komplekse LnF^{2+}, LnF_2^+ i LnF_3^0, nitratni kompleks $LnNO_3^{2+}$ i hloridni kompleks $LnCl^{2+}$, gde Ln označava REE ili Y. Postoje mnogo manje pouzdani podaci dostupni za hidroksidne, karbonatne i fosfatne komplekse i u stvari, tačne stehiometrije kompleksa REE i Y sa ovim ligandima su još uvek nedovoljno određene. Međutim, identifikovani su kompleksi $LnOH^{2+}$, $LnCO_3^+$, $Ln(CO_3)_2^-$, $LnHCO_3^{2+}$ i $LnH_2PO_4^{2+}$. Proračun specijacije Eu ($\beta Eu = 10^{-7}$ m) u tipičnoj podzemnoj vodi sa $\beta SO_4^{2-} = 10^{-4}$ m, $\beta C^- = 2 \times 10^{-4}$ m, $\beta F^- = 10^{-6}$ m, $\beta CO_3^{2-} = 10^{-4}$ m, $\beta NO_3^- = 10^{-4}$ m i $\beta PO_4^{3-} = 10^{-6}$ m pokazuju da su jednostavni jon i kompleksi sulfata najvažniji u kiseloj sredini i da karbonatni kompleksi postaju dominantni u blizini neutralne do bazne pH vrednosti. U relativno slanim vodama, hloridni kompleksi ne čine značajnu frakciju REE u rastvoru i potpuno su zanemarljivi u većini

[340] **Grajzen** je visoko izmenjeni granitni kamen ili pegmatit, odnosno krupnozrna stena koja predstavlja krajnji derivat granitskih i drugih intruzija.

površinskih i podzemnih voda. Takođe, nitratni kompleksi su zanemarljivi, čak i u sredinama gde je koncentracija ovih liganada veštački visoka zbog zagađenja. Fosfatni i fluoridni kompleksi mogu postati bitni u slučajevima gde su koncentracije ovih liganada nepravilne, npr. 2 - 4 reda veličine veće nego u modelu podzemne vode, bilo zbog prirodnih ili antropogenih faktora.

Podaci o prirodi i stabilnosti kompleksa REE i Y na niskim temperaturama su od kritičnog značaja za bezbedno odlaganje nuklearnog otpada, geohemijska istraživanja, depozite REE i Y, kao i upotrebu REE i Y kao markera u morskoj i slatkoj vodi. Najpotrebnije informacije u ovom trenutku obuhvataju:

1) Pouzdanu konstantu hidrolize;

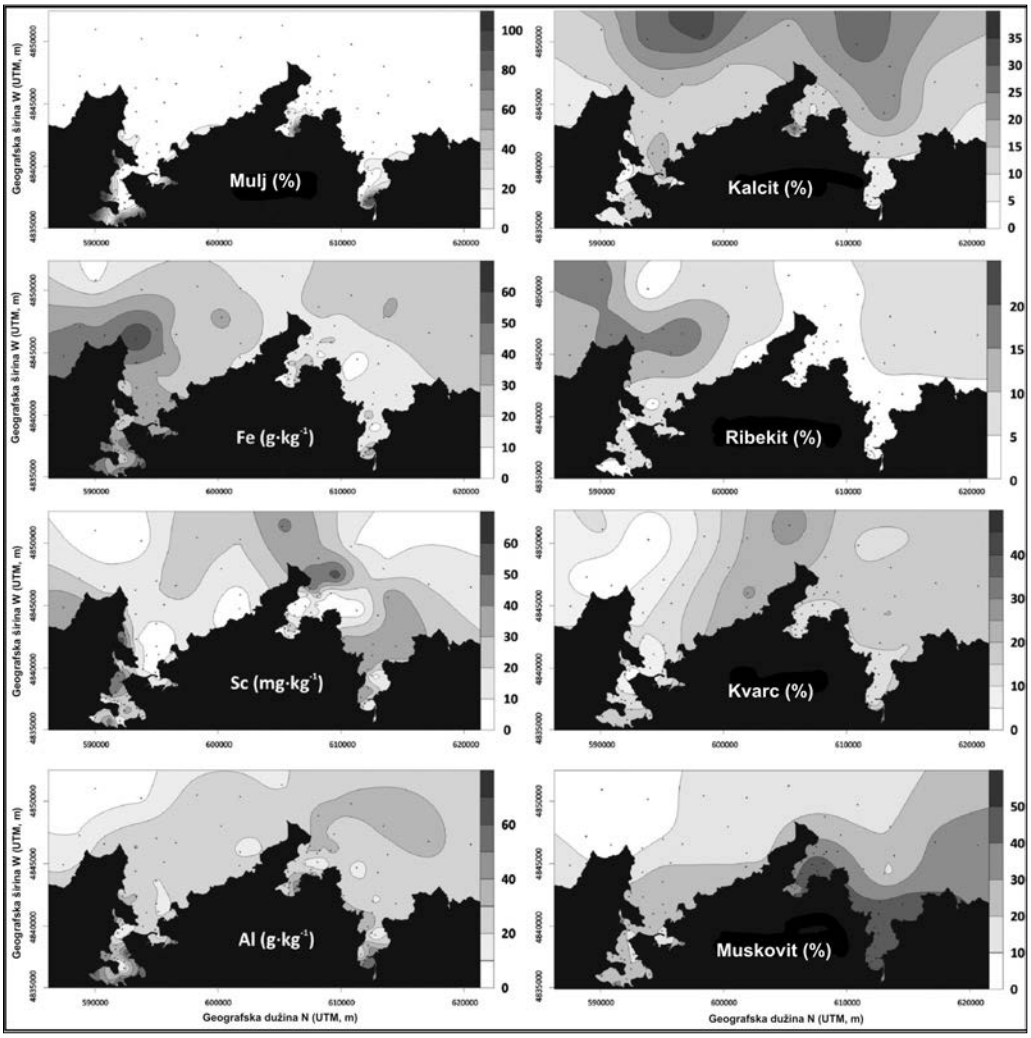
2) Dodatne podatke o fosfatnim kompleksima, karbonatnim i većim fluoridnim kompleksima;

3) Podatke o mešovitim kompleksima liganada; i

4) Kompletnije podatke o kompleksirajućem ponašanju oksidacionih brojeva +2 i +4, retkih elemenata.

Erel and Morgan (1991) je objavio unapređen generalni prilaz određivanju relativnog prisustva tragova metala u vodenim sistemima. U studiji je definisano su da relativne koncentracije tragova metala u dubokoj morskoj vodi regulisane putem dva suprotna procesa, adsorpcije na neorganskim i organskim površinama čestica i njihovim transportom, kao i desorpcijom dirigovanom kompleksiranjem rastvorenim ligandima u morskoj vodi. Očekivano ponašanje je zasnovano na razlici između površinskog afiniteta metala i njegovog afiniteta prema vodenim ligandima, odnosno, razlici slobodne energije između površinskog kompleksiranja i vodenog kompleksiranja metala. Jednostavnije tumačenje ponašanja metala je zasnovano na razlikama u standardnom stanju slobodnih energija, odnosno, standardnoj slobodnoj energiji adsorpcije na oksidu, prema standardnoj slobodnoj energiji kompleksiranja hlorida iz vodenog rastvora. U specifičnom slučaju, relativne koncentracije tragova metala u dubokoj vodi okeana su predviđene odnosom njihovih prvih konstanti hidrolize koje su ustvari surogati za adsorpcione konstante i njihovim prvim hloro ili karbonatnim konstantama. Detaljniji pristup relativnog prisustva metala u morskoj vodi mora sadržati standardni termin energetskog stanja ($\Delta \log\beta$) i aktivnosti važnih liganada, kao što su hloridni i karbonatni joni u vodenoj fazi. Nedostatak podataka za komplesiranje tragova velikog broja elemenata sa PO_4^{3-}, HPO_4^{2-} i $H_2PO_4^-$ je onemogućio korišćenje potencijalno važnih fosfatnih kompleksa u ovoj studiji. Opšti prilaz je primenjen uspešno za određivanje hemijskih i geohemijskih grupisanja okeanskih tragova metala i ocenjivanje odnosa adsorpcije i rastvorenog karbonatnog kompleksiranja kao najvažnijih procesa za definisanje koncentracija REEs u dubokoj vodi okeana. Dok su tragovi metala u rekama velikom merom vezani za suspendovane materije i teže mogu da sačuvaju međusobne površinske kontinentalne odnose poreklom od prirodnog materijala u nezagađenim okruženjima, većina elemenata u tragovima iz duboke morske vode je obogaćena u odnosu na gvožđe, a stepen obogaćivanja je u direktnoj relaciji sa razlikom u afinitetu metala prema rastvorenim ligandima i O-donorskim površinskim grupama na česticama.

Severna obala Galicije, na severozapadu Pirinejskog poluostrva, pokazuje niz geoloških karakteristika: alohtoni kompleks *Ortegal*, autohtono područje *Ollo-de-Sapo* i planinske masive *Bares*, *Barqueiro* i *San-Ciprian*. U cilju ispitivanja uticaja zemljišne litologije na priobalne sedimente, *Prego, et al. (2012)* su prikupili 103 uzorka u *Rias od Ortigueira*, *Barqueiro* i *Viveiro*, njihovih susednih grebena i ušća reka Mera, Sor i Landro. Sadržaji aluminijuma, gvožđa, skandijuma, čestice neorganskog i organskog ugljenika i retkih zemljišnih elementa su utvrđeni u frakcijama manjim od 2 mm.



Slika 2/VII *- Raspodela relevantnih minerala i metala u površinskim sedimentima povezanim sa glavnim litološkim karakteristikama severne obale Galicije*

Pored toga, u 33 odabrana uzorka su identifikovani i kvantifikovani kalcit, muscovit[341], kvarcni i ribekitni[342] minerali. Kalcit, ribekit, kvarc i muskovit u 33 izabrana uzorka su

[341] **Muskovit** je hidratisani alumosilikat kalijuma - $K(Al_2Si_3O_{10})(OH)_2$. Bezbojan je, sedefaste sjajnosti i , poput ostalih minerala iz ove grupe, savršene cepljivosti.

pokazivali različite raspodele prisutnosti (slika 2/VII). Raspodele ribekita i gvožđa odražavaju uticaj kompleksa *Ortegal* na priobalna područja širom *Cape Ortegal*. Najveće koncentracije ΣREE su pronađene u finim sedimentima iz zatvorenih unutrašnjih delova *Riasa*, do 233 mg/kg, dok većina peščanih obala sadrži 11 - 70 mg/kg. Normalizovana prema evropskom sedimentu dna (*European Shale* - ES), ΣREE ukazuje na relativno obilje lantanoida ($\Sigma REE_N > 6$) u blizini rta *Ortegal* i unutrašnje zone Ria[343]. Odnos između lakih i teških REE (L/H) pokazuje niže vrednosti (4 - 11) oko rta *Ortegal* i grebena, dok su viši odnosi (15 - 23) detektovani u zapadnom delu rta *Estaca-de-Bares* i u unutrašnjem delu *Viveiro Ria* zbog povišenih doprinosa La i Ce. Vrednosti L/H normalizovane ES odražavaju značaj HREE u susednoj oblasti kompleksa Ortegal ($L_N/H_N < 0,8$) i LREE ($L_N/H_N > 1,4$) unutar ušća i ka zapadu *Cape Estaca de Bares*. Najviše jedinice REE normalizovane prema ES su merene u finim zrnastim sedimentima ušća Mera i Sor.Sedimenti sa istočnog grebena *Cape Ortegal* sadrže povećane odnose samo za HREE. Dobijeni rezultati ukazuju na to da raspodela REE u severnoj Galiciji veoma zavisi od okolnog litološkog modela, nasuprot situaciji na zapadnom grebenu Galicije i Biskajskom zalivu (tabela 1/VII). Lantanoidi mogu, dakle, predstavljati koristan alat za praćenje sledljivosti sedimenata u graničnim zonama kopna i mora, označavajući kontinentalni geohemijski otisak ili rečne izlaze u skladu sa postojećim hidrološkim i geološkim uslovima.

Da bi odredili ulogu atmosferske depozicije u biogeohemiji Crnog mora, *Theodosi, et al. (2013)* su izučavali hemijski sastav (čestične materije, ugljenik, glavne i elemente u tragovima) materijala atmosferskih depozita i sedimentnih zamki. Određeno je da je litogeni materijal bio najprisutniji u sedimentnim zamkama (31 – 34%), praćen karbonatima (21%) i česticama POC (10%). Fluksevi čestičnih materija u sedimentnim zamkama su bili niski od januara do marta, sa maksimumima od novembra do decembra za obe ispitivane dubine (930 m i 1.930 m). Litogeni materijal i POC su predstavljali zajedničke pikove sa PM, ukazujući da za vreme cvetanja, fitoplankton proizvodi agregate i sakuplja sa površine kako litogene, tako i antropogene elemente koji bivaju brzo prenošeni u dubinu. Nađeno je da atmosferska depozicija kvantitativno snabdeva vodu Crnog mora značajnom količinom glavnih i elemenata u tragovima. Prosečno, sa površine u dublje slojeve vode Crnog mora unosi se 26% flukseva Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i 86% fluksa Pb, atmosferskom depozicijom, pokazujući njenu značajnu ulogu kao spoljnjeg izvora glavnih i elemenata u tragovima u ispitivanom području.

[342] **Ribekit** je silikatni mineral bogat natrijumom, hemijske formule $[Na_2][(Fe^{2+})_3(Fe^{3+})_2][(OH)_2|Si_8O_{22}]$. Ktistališe u monokliničnom sistemu, obično kao dugački prozmatični kristal pokazujući presek sličan obliku dijamanta, takođe, najčešće kao vlaknast, oštar i igličast.

[343] **Ria** je priobalni vodeni rukavac nastao delimičnim potapanjem neglacijalne rečne doline. On potapa rečnu dolinu koja postaje otvorena prema moru.

Tabela 1/VII - *Prosečna vrednost normalizacije evropskih grebena i ΣREE za različite zone površinskih sedimenata galicijskih ria i grebena*

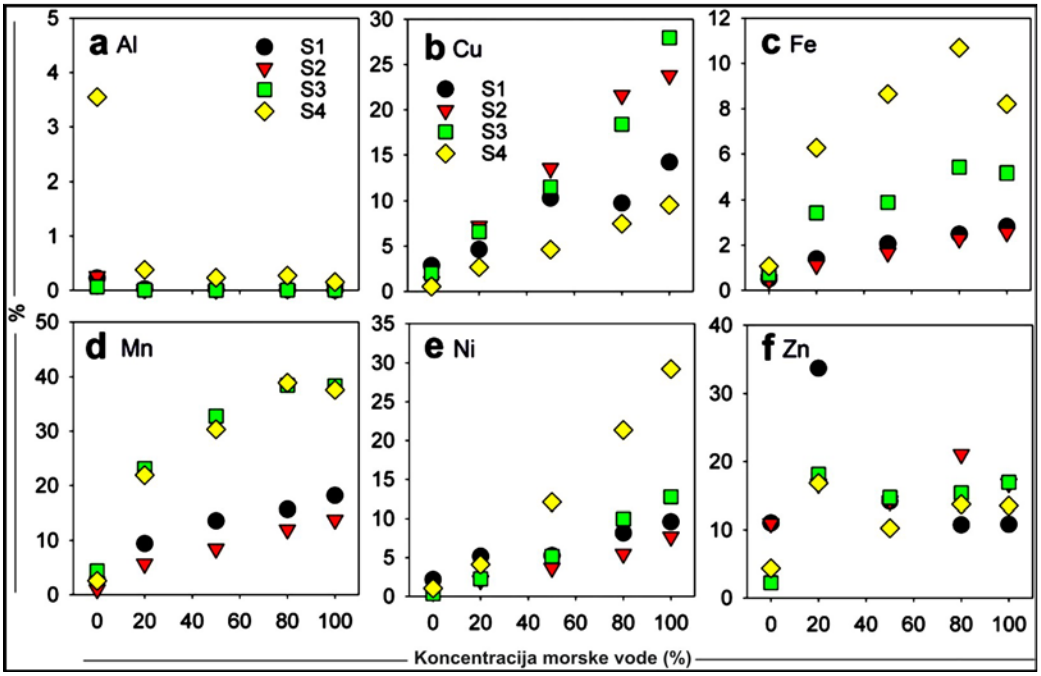
Zona	*Sub-zona*	*U blizini*	*ΣREE*	$(La/Sm)_N$	$(Sm/Yb)_N$	$(La/Yb)_N$
Cape Ortegal	Istočni greben	Kompleks Ortegal (eklogit[344] & mafične stene)	44 ± 10	0,57 ± 0,09	0,57 ± 0,06	0,32 ± 0,08
	Zapadni greben	Kompleks Ortegal (ultramafične stene)	18 ± 5	0,48 ± 0,01	0,64 ± 0,03	0,31 ± 0,01
Reka Mera	Estuar (mulj)	Kompleks Ortegal (*Cariño gnajs*)	115 ± 12	0,71 ± 0,04	1,40 ± 0,13	1,00 ± 0,14
Reka Sor	Estuar (mulj)	*Ollo-de-Sapo Domain*	118 ± 10	0,65 ± 0,03	1,19 ± 0,01	0,78 ± 0,05
Ria *Ortigueire* i Viveira	Ušća i grebeni	Područje *Ollo-de-Sapo*	51 ± 7	0,75 ± 0,12	1,12 ± 0,19	0,85 ± 0,15
Reka Landro	Estuar (pesak)	Masivi *San-Ciprian*	36 ± 12	0,84 ± 0,14	1,26 ± 0,31	1,04 ± 0,21
Ria Barqueira i Viveira	Srednji spoljni delovi	Masivi *Barqueiro* i *San-Ciprian*	45 ± 4	0,69 ± 0,12	1,08 ± 0,12	0,74 ± 0,12
Cape Estaca de Bares	Greben	Masiv Bares	33 ± 10	0,74 ± 0,03	0,85 ± 0,09	0,63 ± 0,05
Ria Vigo	Unutrašnji deo	Graniti basena Oitaven	96 ± 39	1,13 ± 0,05	1,69 ± 0,17	1,92 ± 0,20
	Srednji deo	Kompleks *Galiñeiro*	188 ± 15	1,14 ± 0,22	1,66 ± 0,11	1,86 ± 0,49
Reka *Miño*	Estuar	Prevlaka *Malpica-Tuy*	112 ± 49	1,06 ± 0,07	1,42 ± 0,26	1,54 ± 0,35
Zapadno galicijski greben	*Miño* mulj	Kontinentalni input	(143–305)	(0,84–1,06)	(0,99–1,23)	(0,94–1,30)

Bentički sedimenti u odvodnim kanalima priobalnog kiselo sulfatnog zemljišta (*coastal acid sulfate soil* - CASS) mogu sadržati visoke koncentracije (~ 1 – 5%) AVS u obliku nanočestica makinavita[345]. Ovi sedimenti mogu sekvestrirati znatne količine tragova metala. Usled malog nagiba i povezanosti odvodnih kanala kanalima estuara, ovi bentički sedimenti su ranjivi na brza povećanja jonske sile pod naletima morske vode usled otvaranja ustave, kvara na ustavi, olujnih talasa i sezonske migracije usled probijanja estuarske soli. Studija koju su izradili *Wong, et al. (2013)* ispituje uticaj povećanja koncentracije morske vode na mobilizaciju metala u tragovima iz kanalskih sedimenata bogatih makinavitom (210 – 550 µmol/g AVS) sakupljenih uzduž estuarskog gradijenta saliniteta. Linearna kombinacija podešavanja sumpora pomoću

[344] **Eklogit** je krupnozrna mafitna metamorfna stena. Važan je iz dva razloga: prvi je da nastaje na pritiscima većim od pritisaka tipičnih za zemljinu koru, a drugi je njegova neuobičajena gustina, zbog koje ima vrlo važnu ulogu u konvekciji omotača.

[345] **Makinavit** je gvožđe nikal sulfidni mineral formule $(Fe,Ni)_{1+x}S$ (gde x = 0 do 0,11). Ovaj mineral kristališe u tetragonalnom kristalnom sistemu, a u prirodi se nalazi kao neprovidan kristal bronzane boje do sivo belih pločastih kristala ili kristalnih oblika nepravilnih ivica.

tehnike K-edge XANES ukazuje da makinavit uključuje 88 – 96% sedimentno vezanog sumpora. Anoksične suspenzije sedimenata su kontrolisane koncentracijama morske vode u opsegu od 0% - 100%. Nađeno je da se mobilizacija nekih metala povećavala značajno povećanjem jonske sile (Cu, Fe, Mn i Ni), dok se mobilizacija Al smanjivala. Najveći udeo metala mobilizovanih iz labilnih veza, operaciono definisanih kao Σ izmenljivi + ekstraktibilni + organski vezani metali, uočen u sedimentima relativno svežih uzvodnih lokacija (do 39% mobilisanih), upoređen je sa sedimentnim izvorima zaslanjenih nizvodnih lokacija (0 – 11% mobilisanih). Područje relativne desorpcije metala u tragovima uopšteno prati sledeća doslednost Mn > Ni ≈ Cu > Zn > Fe > Al (slika 3/VII). Mobilizacija metala u tragovima iz ispitivanih sedimenata bogatih makinavitom je pripisana prvenstveno desorpciji slabo vezanih metala putem kompetitivne izmene sa katjonima poreklom iz mora i pojačanim kompleksiranjem Cl^- jonima i rastvorenim organskim ligandima. Dobijeni rezultati imaju posledice na mobilizaciju metala u tragovima iz ispitivanih sedimenata, pri blizu neutralnim pH vrednostima u saglasnosti sa trenutnim previđanjima porasta nivoa mora i scenarijima klimatskih promena. Postoje različita mišljenja o tome da li su izotopski sastavi Hf u morskoj vodi kompenzacija poreklom od Nd u odnosu na korelaciju definisanu litologijama kontinentalne kore. *Rickli, et al. (2013)* su detaljno izučavali proces sa novim zapisima sezonskih promenljivosti izotopskog sastava i koncentracija Hf i Nd u četiri švajcarske reke. Voda je filtrirana pri finoći filtracije od 0,45 µm i, prema tome, predstavlja stvarno rastvorene i koloidne čestice oba elementa. Proučavane reke dreniraju metamorfne (gnajs) ili sedimentne (mešane karbonatne i siliko-klastične) litologije. Podaci o rastvorenim izotopima su upoređeni sa izotopskim sastavom i koncentracijama suspendovanog punjenja i različitih frakcija aktuelnih izvornih stena u proučavanim slivovima, kao i sa odgovarajućim promenama u hemiji vode glavnih elemenata. Koncentracije rastvorenog Nd pokazuju slične opsege za sve ispitivane reke, pri čemu su koncentracije Hf za jedan red veličine niže u rekama koje dreniraju slivove od gnajsa u odnosu na one koji dreniraju sedimentne stene. Navedeno je prvenstveno posledica zadržavanja većine Hf u gnajstičnim cirkonima, što ukazuje zaliha Hf u gnajsovima, budući da se Hf u sedimentnim slivovima uobičajeno oslobađa iz finih detritalnih silikata. Velike razlike su nađene između izotopskog sastava rastvorenog Hf u rekama i onom u suspendovanom punjenju i izvornim stenama, u skladu sa oslobađanjem Hf tokom razlaganja iz radiogenih frakcija stena.



Slika 3/VII *- Proporcija a) Al, b) Cu, c) Fe, d) Mn, e) Ni i f) Zn labilno vezanih metala (odnosno Σ izmenljivi + AVS-vezani + organski vezani metali) tokom tretmana morske vode*

U metamorfnim slivovima su prvenstveno cirkoni dostupni razlaganju. Deo stene oslobođen cirkona isto se sa lakoćom razlaže, kao što su izotopski sastavi Hf u reci slični porcijama gnajseva bez cirkona, bolje nego da bude jasno više radiogen. Eksperimenti izluživanja izvedeni u cilju definisanja zaliha rečnog Hf u sedimentnim slivovima pokazuju da je karbonatna frakcija sedimentnih stena ekstremno radiogena, doprinoseći izotopskom sastavu Hf do ε_{Hf} od +208. Ipak, koncentracije Hf u karbonatnim frakcijama su suviše niske da bi dominirale budžetom rečnog Hf, koji je regulisan razlaganjem detritalnih silikatnih minerala. Dva sliva, metamorfni i sedimentni, pokazuju sistematske promene prema više radiogenim izotopskim sastavima rastvorenog Hf sa porastom vodenog pražnjenja. Ova činjenica ukazuje da uslovi kontinentalnih uslova oticanja mogu biti relevantan parametar regulisanja izotopskog sastava Hf u morskoj vodi, pri čemu se podudarno razlaganje bolje uočava za vreme niskog pražnjenja, kada se Hf povećano izdvaja iz neradiogenih materijala otpornih na razlaganje.

Stroncijum

Voerkelius, et al. (2010) su prikazali istraživanje odnosa izotopa stroncijuma u oko 650 različitih evropskih prirodnih mineralnih voda kao deo projekta istraživanja o hrani *TRACE* koji je bio pod pokroviteljstvom EU. Analizirane vrednosti $^{87}Sr/^{86}Sr$ prirodnih mineralnih voda su nađene u opsegu od 0,7035 do 0,7777, što ukazuje na uticaj velikih razlika u tipu stena, od mladog omotača koji je sastavljen od bazaltnih stena, pa do veoma stare silikatne kontinentalne kore. Rezultati, dobijeni obimnim istraživanjem, upotrebljeni su da bi se izvelo naknadno prostorno predviđanje za odnose izotopa stroncijuma, kombinovanjem izmerenih podataka pomoću GIS-a koji je baziran na geološkoj mapi Evrope. Dobijena mapa se može upotrebiti za predviđanje sastava izotopa stroncijuma u podzemnim vodama, pa tako i sastava biodostupnog stroncijuma, odnosno onog stroncijuma koji usvajaju biljke, a kasnije biva transportovan dalje u lanac ishrane. U studiji je prikazan primer da je sastav izotopa stroncijuma koji se nalazi u medu i pšenici sa određenih uzorkovanih oblasti, unutar projekta *TRACE*, u dobroj korelaciji sa Sr u prirodnim mineralnim vodama koje su prezentovane na mapi. Dokaz prikazanih principa veoma je relevantan za autentičnost namirnica sa različitih geografskih lokacija, kao i što omogućava određivanje porekla namirnica bez neposredne potrebe za autentičnim geografskim materijalima koji nisu uvek dostupni. Ovaj pristup obezbeđuje racionalniji prvostepeni metod za selekciju.

Nisi, et al. (2008) su istraživali uzajamno privlačenje glavnih elemenata i elemenata koji se nalaze u tragovima i, po prvi put, izmerili su odnose izotopa stroncijuma u tekućim vodama basena reke Arno[346], kao i pražnjenje termalnih izvora u isti hidrografski sistem. Klasične grafičke metode, kao što su dijagrami mešanja, u ovom radu su poboljšane da bi se utvrdili ekstremni hemijski sastavi u tačnom statistički uzorkovanom prostoru, koji su karakteristični za uticaj geohemijskih procesa i/ili preneseni iz specifičnih litoloških sfera, i da bi se iskoristili u inverznim postupcima modeliranja usled nedostataka jasnih krajnjih članova[347] (*end-members*). Problem linearnih najmanjih kvadrata, sa odsustvom negativnih ograničenja i rastojanja koje je bilo potrebno za sastavljanje podataka (konveksno linearno mešanje), rešen je procenjivanjem doprinosa najmnogobrojnijih promenljivih, dobijenih odnosima izotopa $^{87}Sr/^{86}Sr$ i koncentracijom Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr i Rb. Sledeći takav pristup, moguće je pretpostaviti ($p < 0,05$) da komponenta karakteristična po $Ca^{2+}(Mg^{2+})–HCO_3^-$ i radiogeno bogata ($^{87}Sr/^{86}Sr = 0,71274$; $Rb/Sr = 0,039$), reprezentuje dominantnu karakteristiku u basenu, sa vrednostima mase od 69% do 100%. Mnogo niži procenti su karakteristični za drugu komponentu, predstavljenu preko $Ca^{2+}(Mg^{2+})–SO_4^{2-}$ facija sa srednjom vrednošću $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,70874) i niskim odnosom Rb/Sr ($2,8 \times 10^{-4}$) i

[346] **Arno** je reka u Toskani, u Italiji. To je najvažnija reka centralne Italije posle Tibera. Dužina toka reke Arno je 241 km, a površina slivnog područja iznosi 8.228 km^2.

[347] **Krajnji član** je mineral ili kamen koji predstavlja kraj serije koja sadrži širok opseg strukture elemenata u svom sastavu.

komponentu identifikovanu preko facija Ca^{2+}–HCO_3^- sa neznatnim radiogenim $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,70827) i niskim odnosom Mg^{2+}/Ca^{2+} (0,011). Ove komponente su najčešće dominantne usled rastvaranja evaporitičnih stena i/ili usled mešanja termalnim vodama u južnom delu basena reke Arno i rastvaranja karbonatnih frakcija, kinetički favorizovanog u odnosu na minerale silikata, u gornjim slojevima glavnog toka i njenih pritoka, respektivno.

Ogled prodiranja morske vode izveli su *Jørgensen, et al. (2008)* u plitkom priobalnom širokom akviferu u *Skansehage* u Danskoj. Vodotok se sastoji od 6 do 10 m post glacijalnog (holocenskog), eolskog i morskog peska i šljunka koji počivaju na ledničkom nizu ne slojevitih ledničkih sprudova komponovanih od gline, peska, šljunka i odvojenih okruglih delova stena i glacio-fluvijanih sedimenata na uzemljenim delovima paleolitskih (danskih) krečnjaka. Mereni su sadržaji stabilnih izotopa (^{18}O i ^{2}H), izotopi stroncijuma ($^{87}Sr/^{86}Sr$) i elementi Sr и Cl da bi se opisalo mešanje morske i podzemne vode u plitkom vodotoku i da bi se utvrdio doprinos iz različitih izvora vode duž strujnih putanja. Stabilni izotopi odražavaju dopunjene uslove i mešanje između podzemnih voda i morske vode. U odnosu $^{87}Sr/^{86}Sr$ izotopi su kontrolisani hemijskom matricom vodotoka. Odnos podeljenih $^{87}Sr/^{86}Sr$ i sadržaj stroncijuma otkrivaju trostruko mešanje sistema u plitkom vodotoku, obuhvatajući svežu morsku vodu, plitku, slanu podzemnu vodu i duboku podzemnu vodu iz potpornih vodotoka krečnjaka kao krajnjih članova. Analiza mešanja je izvedena pomoću sadržaja Cl i odnosa stroncijuma $^{87}Sr/^{86}Sr$. Analize mešanja ukazuju na zonu curenja duboke podzemne vode iz vodotoka krečnjaka, u donjem delu plitkog vodotoka kroz peščane pleistocenske sedimentne sekvence. Gornji deo peščanog vodotoka je potpuno pod uticajem procesa mešanja između infiltrirane sveže podzemne vode i slane morske vode iz Isefjorda. Pre eksperimenta intruzije pojavilo se ograničeno mešanje između gornjeg i donjeg dela vodenog tela u plitkom peščanom vodotoku. Curenje duboke podzemne vode se povećalo tokom eksperimenta prodiranja kao rezultat velikog izdvajanja podzemne vode. Nakon prestanka crpljenja podzemnih voda, međuveza se promenila iz vertikalne u pretežno horizontalnu zbog gustine protoka. Kao posledica duboke podzemne vode iz krečnjačkog vodotoka su potisnute morskom vodom u gornjem delu vodotoka da bi se pomešale sa gornjim svežim podzemnim vodama.

Négrel, et al. (1997) su analizirali površinske i mineralne vode iz geotermalnih oblasti *Cezallier*, u centru središnjeg masiva Francuske, na izotope stroncijuma, stroncijum i glavne elemente u cilju korišćenja izotopa stroncijuma za istraživanje pražnjenja oblasti mineralizovanih voda, posebno u slučaju nepredviđenih okolnosti pojava širenja mineralizovanih voda. Odnos $^{87}Sr/^{86}Sr$ u mineralizovanoj vodi je iznosio od 0,715541 do 0,716773. Varijacije u vrednostima $^{87}Sr/^{86}Sr$ su bile male za 5 odabranih mineralnih izvora tokom dva perioda ($5 \times 10^{-6} – 14 \times 10^{-6}$). Nisu uočene vidljive razlike u reproduktivnosti merenja odnosa $^{87}Sr/^{86}Sr$, a odnos $^{87}Sr/^{86}Sr$ mineralnih voda može se smatrati konstantnim tokom vremena. Odnos $^{87}Sr/^{86}Sr$ površinskih voda prikupljenih duž reke Zagat nalazio se u granicama od 0,705303 do 0,715091. Najniže vrednosti su uvek dobijene u izvorima. Razlika u odnosu $^{87}Sr/^{86}Sr$ između dva perioda uzimanja uzoraka bila je $\sim 22 \times 10^{-4}$ i može da se objasni hidrološkim situacijama, kao što su nizak ili visok protok. Odnos $^{87}Sr/^{86}Sr$ površinskih voda prikupljenih u

drenažnom odvodu je bio u granicama od 0,715072 do 0,716585. Razlika u odnosu $^{87}Sr/^{86}Sr$ između dva perioda uzimanja uzoraka je ~11×10^{-4} za pražnjenje gornjeg toka i 13×10^{-5} na izlazu iz ispitivane oblasti. Isto tako, ove promene mogu biti vezane za hidrološke situacije. Grafici odnosa $^{87}Sr/^{86}Sr$ prema 1/Sr pokazuju dva različita binarna mešanja tokova i postojanje čistih krajnjih članova. Procena ispuštanja mineralne vode se može izračunati korišćenjem rezultata modela mešanja i izmerenog protoka. U odvodnoj oblasti, model mešanja daje procenu ~0,5 – 1 L/s, odnosno 10 - 13% mineralne vode u ukupnom protoku. Slična računica je urađena za reke, gde je protok mineralne vode bio ~0,96 L/s, 3,5 m^3/h, 100 m nizvodno od mosta u aprilu 1994. godine, i 6 m^3/h, 20 m nizvodno od mosta u septembru 1994. godine.

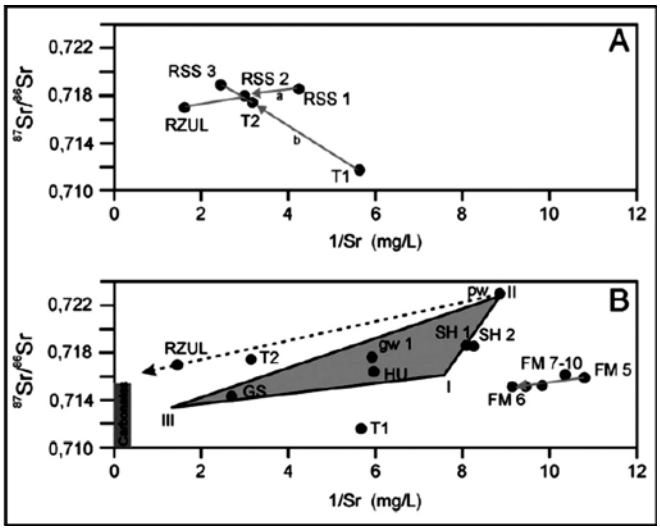
Različite vrste voda (velike količine atmosferskih voda, podzemne vode, rečne vode, tečna voda u rudnicima, drenirana voda iz rudnika i izlivena voda u rudnicima) proučavali su u okolini Frajberga *Tichomirowa, et al. (2010)*, u cilju boljeg razumevanja izvorišta i procesa mešanja u hidrološkom ciklusu i određivanja glavnih izvora koji definišu sastav izotopa rastvorenih sulfata i stroncijuma ($\delta^{18}O_{SO4}$, $\delta^{34}S_{SO4}$ i $^{87}Sr/^{86}Sr$) u rečnoj vodi.
Kombinovanim korišćenjem izotopa i hemijskih podataka, identifikovana su tri glavna izvora sulfata:

1) Sulfat iz površinskih voda;
2) Sulfat koji je nastao oksidacijom lokalnih ruda sumpora koje su preostale iz izlivenih i neizlivenih delova posle deaktivacije rudnika; i
3) Industrijski sulfat koji je oslobođen iz velikih količina otpada i depozita šljake koji su nastali usled dugog eksploatisanja rude i industrijskog razvoja regiona.

Tri iste komponente (podzemna voda, voda pora od oksidacije preostalih ruda i industrijski izvor) identifikovane su analiziranjem odnosa izotopa stroncijuma. Međutim, izotopi stroncijuma su ukazali i na četvrti, još uvek neprepoznatljivi izvor koji je dao doprinos vodi izlivenoj u rudnike. Podaci su pokazali da je sastav izotopa vode iz reke Frajberger Mulde (*Freiberger Mulde*[348]) najčešće određen nekontaminiranom podzemnom vodom koja je razblažena atmosferskim padavinama, pri čemu druga dva krajnja člana igraju beznačajnu ulogu za vodu ove reke.

[348] **Frajberger Mulde** je reka u Saksoniji, u Nemačkoj. Ova reka, dužine 124 km, desna je pritoka reke Mulde.

Međutim, za reku *Triebisch* sastavi izotopa rastvorenog sulfata i stroncijuma beleže jak uticaj krajnjih članova II i III posle ponovnog ulivanja prelivene vode u reku. Dvanaestogodišnjim posmatranjem (1997-2008. godine) otkriveno je veliko smanjenje vrednosti $\delta^{18}O_{SO4}$ vode iz velikih količina atmosferskih padavina, kada su upoređene vrednosti iz perioda 2006 - 2008. godine (77‰) sa vrednostima iz 1997. godine (14‰), dok su vrednosti $\delta^{34}S_{SO4}$ ostale konstantne (5‰). Izotopski sastav Sr može biti korišćen za identifikaciju izvora Sr. Slika 4/VII ukazuje na dva procesa mešanja. Linija *a* pokazuje da koncentracije Sr rastu, a izotopski odnos Sr lagano opada od RSS1[349] do RSS2, usled dodatka poplavne vode iz RZUL. Dva krajnja člana za ovaj proces mešanja su bili RSS1 i RZUL. Slično tome, linija *b* na slici 4/VII(A) predstavlja dodatak vode iz RSS3 unutar reke *Triebisch*. Strelica prikazuje nastali pomak u koncentraciji Sr i izotopskog sastava Sr od T1 do T2. Slika 4/VII(B) pokazuje srednje vrednosti izotopskog sastava Sr i koncentracije Sr. Promena izotopa je verovatno prouzrokovana manjim doprinosom primarnih sulfata iz atmosferskih padavina poslednjih godina. Podzemne i rečne vode Frajberger Mulde su, takođe, pokazale smanjenje vrednosti $\delta^{18}O_{SO4}$ mada je bio i manji stepen (4 – 5‰). Smanjenje $\delta^{18}O_{SO4}$ vrednosti je ponovo uočeno u tekućim vodama u rudniku (5 – 6‰) i uglavnom izazvan krajnjim članovima I (nekontaminirane podzemne vode). Pojava izlivanja u avgustu 2002. godine je verovatno isprala velike količine *starijih* podzemnih voda i tako omogućila relativno veliko smanjenje izotopa kiseonika ($\delta^{18}O_{SO4}$) u podzemnim i rečnim vodama u roku od nekoliko godina. Prethodni visoki input iz industrijskih izvora (otpad i depoziti šljake) se smanjio od 1997. do 2002. godine u određenim odvodnim galerijama i poplavnoj vodi,pošto je ta voda je ispuštena u lokalne reke. Ovo dovodi do nižih vrednosti rastvorenog sulfata $\delta^{18}O$ i $\delta^{34}S$ u ovim vodama, što je i propraćeno smanjenjem

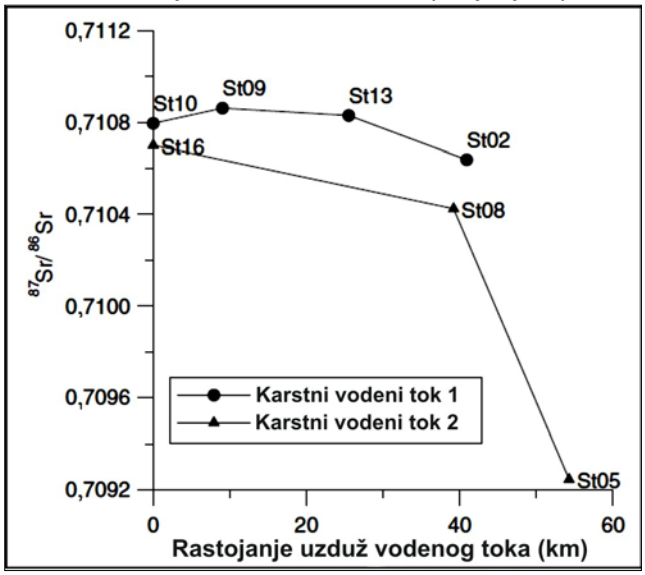


Slika 4/VII *- Srednji odnosi $^{87}Sr/^{86}Sr$ prema srednjim recipročnim koncentracijama Sr u različitim tipovima vode. Panel A prikazuje dve linije mešanja, pokazujući dodatak vode iz RZUL u RSSw i nastalu mešanu vodu RSS2 (linija a) kao i dodatak vode iz RSS3 u T1 i nastalu mešavinu vode T2 (linija b). Panel B prikazuje srednje vrednosti odnosa izotopa i koncentracije Sr*

[349] Uzorci RSS označavaju vodu iz glavnog drenažnog sistema, RZUL rudničku poplavnu vodu, a T uzorci vodu iz reke *Triebisch.*

koncentracije nekih elemenata (Cl, Na i Mg). Međutim, ne može se otkriti dalje smanjenja uticaja ovog izvora nakon nevremena i izlivanja u avgustu 2002. godine.

Krečnjačke vode su najbitniji izvor vode za snabdevanje pokrajne Šansi (*Shanxi*) severnoj Kini. Izvori Šantu (*Shentou*) su tipični za 19 glavnih krečnjačkih izvorišta u Šansiju. Ukupna površina karstnog vodnog sistema Šantu je 5.316 km^2, čiji glavni deo čini krečnjak iz doba srednjeg ordovicijuma (*Middle Ordovician*). *Wang, et al. (2006)* su analizirali geohemijske podatke o izotopima stroncijuma i hidrohemiji glavnih jona da bi utvrdili dijagrame protoka i hidrohemijske procese krečnjačke vode u Šantuu. Konturne mape vrednosti TDS krečnjačke vode i one sa koncentracijama stroncijuma su slične i pokazuju opštu tendenciju povećanja iz severne, zapadne i južne granice do oblasti pražnjenja. Prosečne vrednosti odnosa $^{87}Sr/^{86}Sr$ krečnjačke vode smanjivale su se od oblasti punjenja (0,7107) do oblasti pražnjenja (0,7102), koji se odvija prema krečnjačkim stenama. Poređenje odnosa $^{87}Sr/^{86}Sr$ sa sadržajem stroncijuma, ukazuje da su sastavi izotopa određenih uzoraka krečnjačke vode iz oblasti punjenja i protok duž cele oblasti, rezultat interakcije između matriksa krečnjačkog akvifera i vode koja je dopunjena malom koncentracijom stroncijuma meteorskog porekla. Međutim, za uzorke iz oblasti pražnjenja, koji su označeni iznad linije mešanja, mešanje sa podzemnom vodom u kvartarnim akviferima sa visokim odnosima $^{87}Sr/^{86}Sr$, mogu biti sledeći faktor upravljanja hemije izotopa stroncijuma. Iz hidrogeoloških i geohemijskih podataka uočena su dva glavna toka podzemne vode. Duž oba toka, odnosi $^{87}Sr/^{86}Sr$ krečnjačke vode pokazuju tendenciju smanjivanja. Geohemijsko modelovanje geohemije glavnih jona krečnjačke vode korišćenjem *PHREEQC-a*, takođe, pokazuje da hemija izvora može biti pod uticajem inkorporacije podzemne vode u kvartarni akvifer. Uticaj mešanja na hidrohemiju izvorišta u toku 1 je značajnije nego u toku 2, u skladu sa različitim odnosima mešanja u oba toka (30% u toku 1 i 5% u toku 2). Sa slike 5/VII se može videti da uzduž toka 1 odnos $^{87}Sr/^{86}Sr$ raste lagano od uzorka St10 do St09, a opada evidentno od St09 do St02, budući da uzduž toka 2, odnos $^{87}Sr/^{86}Sr$ oštro opada.



Slika 5/VII *- Promene u odnosima $^{87}Sr/^{86}Sr$ uzduž oba karstna vodena toka*

Krabbenhöft, et al. (2010) su prikazali izotopske odnose Sr i, za razliku od tradicionalnih podataka o odnosima $^{87}Sr/^{86}Sr$, nisu ih normalizovali na fiksirani odnos $^{87}Sr/^{86}Sr$ od 8,375209 (definisan kao $\delta^{88/86}Sr = 0$ u odnosu na standard NIST SRM 987). Umesto toga, izvršena je korekcija za izotopsku frakcionaciju tokom masene spektrometrije sa duplim pikom $^{87}Sr–^{84}Sr$. Ova tehnika je omogućila dva nezavisna odnosa za $^{87}Sr/^{86}Sr$ i $^{88}Sr/^{86}Sr$ koji su prikazani kao ($^{87}Sr/^{86}Sr*$) i ($\delta^{88/86}Sr$), respektivno. Razlika između tradicionalnog radiogenog ($^{87}Sr/^{86}Sr$ normalizovanog na $^{88}Sr/^{86}Sr$ = 8,375209) i novih vrednosti $^{87}Sr/^{86}Sr*$ prikazuje prirodnu izotopsku frakcionaciju zavisnu od mase. U smislu ograničavanja glacijalnih/interglacijalnih promena u morskom budžetu stroncijuma upoređuje se izotopski sastav savremene morske vode ($(^{87}Sr/^{86}Sr*, \delta^{88/86}Sr)_{Morska\ voda}$) i savremenih morskih biogenih karbonata ($(^{87}Sr/^{86}Sr*, \delta^{88/86}Sr)_{Karbonati}$) sa odgovarajućim vrednostima rečnih voda ($(^{87}Sr/^{86}Sr*, \delta^{88/86}Sr)_{Reka}$) i hidrotermalnih rastvora ($(^{87}Sr/^{86}Sr*, \delta^{88/86}Sr)_{HydEnd}$) u trostrukom izotopskom prikazu. Izmerene vrednosti ($(^{87}Sr/^{86}Sr*, \delta^{88/86}Sr)_{Reka}$) izabranih reka koje zajedno sačinjavaju oko 18% globalnog ispuštanja Sr daju srednji fluks Sr od (0,7114(8), 0,315(8)‰). Srednje vrednosti ($(^{87}Sr/^{86}Sr*, \delta^{88/86}Sr)_{HydEnd}$ za hidrotermalne rastvore iz Atlantskog okeana iznose (0,7045(5), 0,27(3)‰). Za razliku od toga, vrednosti ($(^{87}Sr/^{86}Sr*, \delta^{88/86}Sr)_{Karbonati}$), predstavljajući morsko odvođenje stroncijuma, iznose (0,70926(2), 0,21(2)‰). Savremeni izotopski sastav izvora stroncijuma je procenjen na (0,7106(8), 0,310(8)‰). Razlika između procenjenih ($(^{87}Sr/^{86}Sr*, \delta^{88/86}Sr)_{input}$ i ($(^{87}Sr/^{86}Sr*, \delta^{88/86}Sr)_{output}$ prikazuje izotopsku neravnotežu, s obzirom na dovođenje i odvođenje stroncijuma. Za razliku od savremenog okeana, izotopska ravnoteža između dovoda i odvoda tokom poslednjeg ledenog maksimuma (pre 10.000 – 30.000 god.) može se objasniti tri puta većim prilivom Sr od jedinstvenog glacijalnog izvora, odnosno razloženog karbonatnog grebena eksponiranog u plitkom delu mora. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa *pikom razlaganja* – hipotezom da je izuzetno veliki input stroncijuma nastao tokom razlaganja post-glacijalno izloženog fino granulisanog materijala bogatog stroncijumom.

Probst, et al. (2000) su odredili razlaganje i atmosferski doprinos Ca u površinskim vodama iz malog šumskog silikatnog sliva na severoistoku Francuske koji prihvata kisele atmosferske inpute. Stenovito tlo je bilo od granita sa K-feldspatom[350] i albitom[351] kao dominantnim fazama. Sadržaj kalcijuma u plagioklasu[352] je nizak, a odnos Ca/Na je visok u površinskim vodama, što se odražava na druge izvore kalcijuma od onih koji se očekuju da su nastali razlaganjem velikih mineralnih faza.

[350] **Feldspat** je naziv za grupu minerala, koji izgrađuju stene. Učestvuju sa 60% u izgradnji zemljine kore. Postoje mnogi varijeteti feldspata, od kojih najveću vrednost imaju ortoklas, albit i anortit. Upotrebljavaju se kao materijali za proizvodnju stakla.

[351] **Albit** je mineral iz grupe aluminosilikata. Ime potiče od latinske reči albus koja znači beli. Formula albita je $NaAlSi_3O_8$. Kristališe u trikliničnom sistemu.

[352] **Plagioklas** predstavlja izomorfnu seriju minerala, čiji su krajnji članovi albit ($NaAlSi_3O_8$) i anortit ($CaAl_2Si_2O_8$). Serija plagioklasa pripada grupi silikata, podgrupi tektosilikata, klasi feldspata. Plagioklasi su izuzetno važni petrogeni minerali (izgrađuju stene). Ulaze u sastav gotovo svih magmatskih stena, izuzev ultrabazičnih. Takođe, u petrologiji su važni i zbog određivanja porekla magmatskih stena (tipa magme od koje nastaju, dubine zemljine kore odakle ta magma potiče).

Sadržaj biotita je nizak. Detektovan je apatit[353] samo u tragovima, dok kalcijum karbonat nije pronađen uprkos dejstvu značajnog hidrotermalnog procesa koji se odrazio na granit. Odnos izotopa stroncijuma $^{87}Sr/^{86}Sr$ i sadržaj stroncijuma je upotrebljen kao obeleživač razlaganja i određen je u mineralima i masivnom stenovitom tlu, otvorenom polju atmosferskih padavina, vodi sa lišća, rastvorima zemljišta, izvorskoj i tekućoj vodi. Odnos izotopa stroncijuma reaktivnog razlaganja krajnjeg člana je proveren simuliranjem promene minerala granita, inkorporacijom stroncijuma pri međusobnom dejstvu vode i kamena kinetičkog koda KINDIS[354] *(Madé, et al. 1994).* U ranijim fazama međusobnog dejstva voda-stena, K-feldspat i biotit imaju jak uticaj na sastav izotopa izloženog rastvora, dok se sa druge strane plagioklas bogat natrijumom pojavljuje kao glavni krajnji član u dužem vremenskom periodu raspadanja. Prosečno 50% rastvorenog stroncijuma u tečnoj vodi je dobijeno atmosferskim putem. Odnosi $^{87}Sr/^{86}Sr$ razmenjenog stroncijuma u finim frakcijama na 1 m dubine zemljišnog profila, ukazuju da se količina razmenjenog stroncijuma uglavnom kontroliše atmosferskim inputima. Izuzetak je duboki saprolit[355] gde su procesi raspadanja mogli da obezbede stroncijum i kalcijum. Razlaganje Na-plagioklasa očigledno kontroliše hemiju i izotopski sastav površinskih voda. Razlaganje minerala u tragovima igra sekundarnu ulogu, izuzev apatita gde plagioklas nije prisutan. Hidrohemijska, mineraloška i izotopska istraživanja pokazuju da glavni deo velikog gubitka kalcijuma koji je detektovan u proračunima hidrohemijskog sliva potiče od neutralizacije kiselih precipitata i ima atmosfersko poreklo. Kao posledica, u dužem vremenskom periodu u ovakvim područjima, dostupnost takvih promenljivih osnovnih katjona bi moglo biti strogo ograničena, a površinske vode posledično tome zakišeljene.

Flusche, et al. (2005) su prezentovali rezultate hidrogeohemijskog istraživanja rečnog sliva jezera Hunin (*Junin*[356]) u Peruu, na osnovu kojih su procenili upravljanje

[353] **Apatit**, je mineral koji pripada grupi fosfata. Po hemijskom sastavu je hlorofosfat ili fluorofosfat kalcijuma. Ima veliku primenu kao veštačko đubrivo. Apatit se retko koristi kao dragi kamen. Providni kamen čistih boja i onaj koji se svilasto presijava glatko se polira. Kamen koji se svilasto presijava, poznat je kao apatit mačje oko, providni zeleni kamen poznat je kao asparagusni kamen, a plavi kamen se naziva moroksit. Kristali rutila mogu da urastu u kristal apatita, pa u pravom svetlu izrezani kamen pokazuje efekat mačjeg oka.

[354] **KINDIS** je termodinamičko i kinetičko modelovanje interakcija voda-kamen u homogenim zatvorenim sistemima.

[355] **Saprolit** je materijal nastao hemijskom razgradnjom kamena. Saproliti nastaju u donjim zonama profila zemljišta i predstavljaju duboku razgradnju kamene površine. Na mnogim nalazištima imaju bolju poreklom od prisustva Fe(III) jedinjenja. Jako razloženi profili su široko rasprostranjeni u kontinentalnim masama zemljišta na geografskim širinama između 35°N i 35°S. Uslovi za nastajanje duboko razloženih regolita (slojevi mekanog heterogenog materijala pokrivenog lvrstim kamenom) uključuju topografski umeren reljef, dovoljan da spreči eroziju i dozvoli ceđenje proizvoda hemijske degradacije. Drugi uslov je dug period tektonske stabilnosti, pošto tektonske aktivnosti i promene klime mogu izazvati eroziju. Treći uslov je vlažna tropska do blaga klima.

[356] **Jezero Hunin** je najveće jezero unutar Perua. Iako jezero Titikaka zahvata mnogo veću površinu, njegov istočni deo je lociran na teritoriji Bolivije. Jezero Hunin, površinom od 529,88 km^2, nalazi se na oko 4.082 m iznad nivoa mora i predstavlja važnu destinaciju za posmatranje ptica.

hemijskim sastavom vode u ovom udaljenom predelu Anda. Po sastavu, tečna, izvorska i jezerska voda u basenu jezera Hunin je kalcijum-bikarbonatnog tipa. Isparavanje je obogatilo jezersku vodu $\delta^{18}O$ sa oko 6% u poređenju sa koncentracijom ulazne vode. Odnos $^{87}Sr/^{86}Sr$ rastvorenog stroncijuma je bio promenljiv od 0,70777 do 0,72242 u vodenom slivu, kao posledica interakcije vode sa krečnjakom i silikatnim stenama, respektivno. Odnosi $^{87}Sr/^{86}Sr$ u izvorskoj vodi koja protiče kroz klastične sedimentne stene istočno od jezera, pre su poreklom od radioaktivnog raspada (> 0,7100) nego bilo gde u rečnom slivu, gde su odnosi $^{87}Sr/^{86}Sr$ površinskih voda u rasponu od 0,7076 do 0,7090. Ovi niski koeficijenti su u skladu sa morskim krečnjačkim izvorima koji su pronađeni u ovom rečnom slivu. Sinoptička merenja pražnjenja, koja su kombinovana sa podacima o izotopima stroncijuma, pokazuju da tri reke (*Río Chacachimpa, Río San Juan* i *Río Palcamayo*) obezbeđuju 90% površinskih voda koje se ulivaju u jezero i oko 60% ukupnog inputa u jezero, dok ostatak dolazi direktno od atmosferskih padavina.

Dogramaci and Herczeg (2002) su koristili izotope stroncijuma i ugljenika da bi istražili uticaje rastvaranja minerala karbonata i mešanje unutar akvifera na hemijsku evoluciju površinskih voda iz krečnjačkog akvifera *Murray Group* u polu-pustinjskoj oblasti na jugoistoku Australije. Odnos $^{87}Sr/^{86}Sr$ podzemne vode se razvijao od 0,7097 na ivicama basena do manjih radiogenih vrednosti 0,7084 oko 250 km donjeg gradijenta, koji je sličan odnosu $^{87}Sr/^{86}Sr$ u karbonatnom matriksu akvifera. Propratno povećanje odnosa $\delta^{13}C_{DIC,}$ Sr/Ca i Mg/Ca u podzemnim vodama, dužinom preseka od 250 km, ukazuje da nepodesno razlaganje visokih vrednosti Mg-kalcita kontroliše karbonatnu geohemiju u ovom akviferu. U donjem gradijentu, površinske vode su specifične po relativno više radiogenom odnosu $^{87}Sr/^{86}Sr$ koji je prouzrokovan izlučivanjem od dole prema gore, i mešanjem više radiogenim vodama iz peščanog akvifera *Renmark Group.* Model mešanja, koji koristi odnos $^{87}Sr/^{86}Sr$ ukazuje da se frakcija vode, koja doprinosi akviferu *Murray Group* putem izlučivanja iz akvifera *Renmark Group*, nalazi u opsegu od 15 do 85%.

Grove, et al. (2003) su merili koncentracije stroncijuma i odnose izotopa stroncijuma u prirodnim vodama i karbonatnim sedimentima kroz ceo bolivijski i peruanski visoki plato da bi unapredili vrednosti hidrološkog i paleohidrološkog balansa masa, sa krajnjim ciljem da se bolje razume paleoklimatska istorija centralnih Anda. Reke koje se ulivaju u jezero Titikaka (*Titicaca*[357]) sadrže veliki opseg vrednosti odnosa izotopa stroncijuma koji pokazuje prostorne modele koji su konzistentni sa litološkim

[357] **Titikaka** (šp. *lago Titicaca*) je jezero koje se nalazi na 3.821 m nadmorske visine, zbog čega se smatra najvišim jezerom na svetu na kome je moguća komercijalna plovidba. Površinom od oko 8.300 km^2, Titikaka je najviše slatkovodno jezero u Južnoj Americi. Nalazi se na granici Perua i Bolivije. Smešteno na platou visoko u Andima na granici Perua i Bolivije, Titikaka ima prosečnu dubinu između 140 i 180 m, a maksimalna dubina je 280 m. Zapadni deo jezera pripada *Puno* regionu Perua, dok je istočna strana u Oblasti La Paz u Boliviji. Više od 25 reka utiče u jezero Titikaka. U jezeru se nalazi 41 ostrvo, od kojih su neka gusto naseljena.

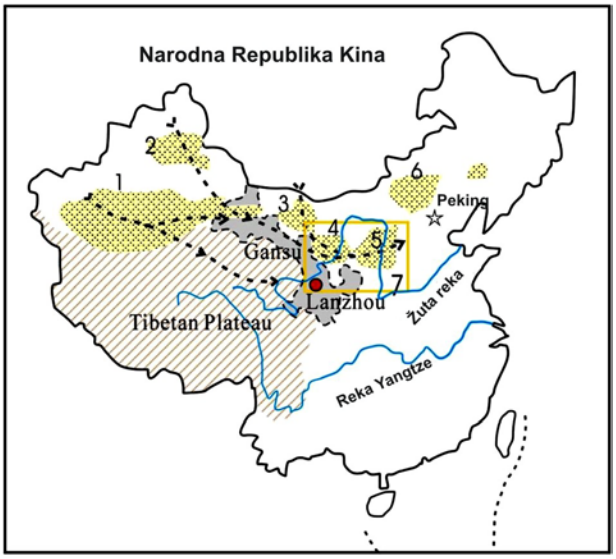
sastavom različitih drenažnih basena. Zbog ograničene razmene vode između dva glavna sub-basena jezera Titikaka*, Lago Grande* i *Lago Huiñaimarca*, i između sub-basena *Lago Huiñaimarca*, postoje značajne razlike u odnosima izotopa stroncijuma između sub-basena. Izračunati elementarni bilansi stroncijuma u jezeru Titikaka su u logičnoj saglasnosti sa prethodno objavljenim rezultatima budžeta vode i glavnih elemenata. Međutim, količina izotopa stroncijuma pokazuje da jezero nije u izotopskoj dinamičkoj ravnoteži. To, takođe, nagoveštava da su i količine glavnih elementa malo verovatno u dinamičkoj ravnoteži. Jezero Titikaka je imalo viši odnos izotopa stroncijuma tokom ranog i srednjeg holocena. Povišene vrednosti su se održale u *Lago Grande* do minimalno 2.000 cal god BP, u skladu sa drugim dokazima, da savremeni hidrološki uslovi, zapravo poplave, nisu ustanovljeni do tog vremena. Izotopski kapaciteti izračunati za paleo jezero, kasnog pleistocena *Tauca* na centralnom platou*,* ukazuju da je između 70 i 83% rečnih inputa dobijeno od prelivanja jezera Titikaka. Ovaj izračunati protok predstavlja tridesetostruko povećanje iznad prosečnog pražnjenja savremene reke *Río Desaguadero* ili sedmostruko povećanje iznad njegovog prosečnog pražnjenje u *Lago Poopó*. Količina izotopa stroncijuma sprečava mogućnost da bi samo smanjenjena evaporacija mogla doprineti postojanju paleo jezera *Tauca*.

Korišćenjem biotičkog kalcita siromašnog magnezijumom dobro očuvanih školjki rudista[358] kao proučavanog materijala i stratigrafije izotopa ugljenika za korelaciju prema standardnoj biozonalnoj[359] šemi fosila za severnu Evropu, *Frijia and Parente (2008)* su predložili nove vrednosti odnosa $^{87}Sr/^{86}Sr$ za četiri nova stratigrafska nivoa: srednji i najviši deo *guerangeri* zone, niži i gornji deo *geslinianum* zone. Podaci, dobijeni sa južnih delova planina Apenini, ukazuju na jasnu pozitivnu promenu na početku anoksičnog okeanskog procesa 2 koji prethodi poznatoj negativnoj promeni izotopa stroncijuma. Pozitivna promena se tumači u funkciji povišene stope hemijskog raspadanja, koja je pokrenuta globalnim zagrevanjem pomoću vulkanske degazacije CO_2. Stratifikovani okean ima ulogu balansiranja visokog gradijenta i kratkog vremena kašnjenja poremećja sa procenama trenutne ukupne mase i vremena zadržavanja stroncijuma u okeanu. Pad prelazi u negativnu promenu i odnosi se na naglo opadanje gradijenta gustine u vodenom stubu, koji je pokrenut termalnom nestabilnosti tokom kasnog hladnog perioda cenomana. Više aktivna cirkulacija okeana iznenada donosi površinskim vodama signal povećanja submorskog vulkanizma koji se akumulisao u dubljim vodama.

[358] **Rudist** je školjka sa debelim ljušturama iz razdoblja krede.

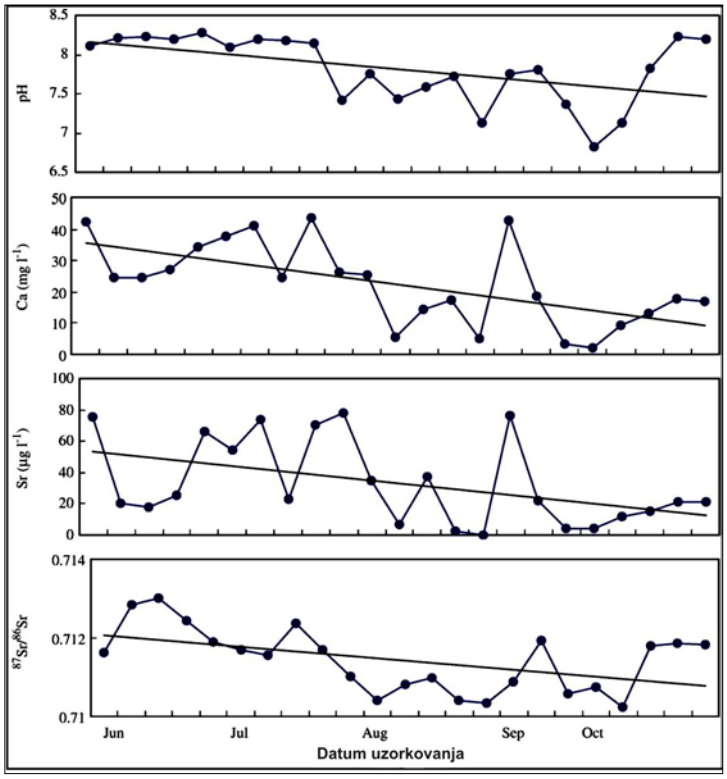
[359] **Biozona** je stratigrafska jedinica koja se sastoji od svih naslaga koje sadrži određeni fosil, deponovanih za vreme njegove egzistencije. Biozona se takođe koristi u stratigrafiji kao sinonim za zonu opsega.

Koncentracije glavnih jona i odnose izotopa stroncijuma ($^{87}Sr/^{86}Sr$) su *Xu, et al. (2009)* izmerili u uzorcima kišnice sakupljene u urbanom delu grada Landžou (*Lanzhou*) koji se nalazi na lesnoj visoravni severozapadne Kine, u oblastima koje su sušne ili polu sasušene (slika 6/VII). Uzorci kišnice su bili alkalni, na referentnom nivou od 5,6. pH vrednosti su bile u opsegu od 6,82 do 8,28 sa prosečnom vrednošću od 7,70. Alkalno svojstvo kišnice u Landžouu je nastalo kao posledica neutralizacije prouzrokovane alkalnom zemljišnom prašinom koja sadrži veliki količinu $CaCO_3$. Zapaženo je da je Ca^{2+} najzastopljeniji katjon sa koncentracijama od 886 µeq/L (115 – 2.184 µeq/L), što čini 87,8% ukupnih katjona. Ukoliko se HCO_3^- joni ne uzmu u obzir, SO_4^{2-} i NO_3^- su bili dominantni anjoni, sa učešćem od 64,2% i 23,0%, respektivno, od ukupno izmerenih anjona. Korišćenjem Na kao indikatora morskog porekla i Al za zemljišne inpute, odnosi morske soli i elemenata koji nisu činioci morske soli, procenjeni su iz odnosa elemenata. Atmosferske padavine u ovoj oblasti imaju tipično kontinentalne karakteristike. Koncentracije stroncijuma su bile u rasponu od 0,004 do 0,885 µmol/L, a odnosi izotopa stroncijuma ($^{87}Sr/^{86}Sr$) u opsegu od 0,71025–0,71302, sa prosekom od 0,71143. Odnosi $^{87}Sr/^{86}Sr$ u kišnici sa lokacije Landžou su bili veći nego u morskoj vodi, što odražava doprinose radiogenih izvora Sr radioaktivnog porekla u aerosolu. Najopogodniji izvor ovih aerosola je zemljišna prašina poreklom od lokalnog i udaljenog lesa i pustinjskih oblasti. Korišćeni su odnosi $^{87}Sr/^{86}Sr$ da bi se obeležili različiti izvori osnovnih katjona u kišnici, što ukazuje da uzorci mogu biti izraženi preko najmanje tri komponente: zemljišne prašine koja potiče sa lesne visoravni i pustinjskih oblasti severozapadne Kine (sa $^{87}Sr/^{86}Sr$ ~0,7130), morske vode (sa $^{87}Sr/^{86}Sr$ ~0,70917) i antropogenih inputa (sa $^{87}Sr/^{86}Sr$ ~0,7103). Visok odnos $^{87}Sr/^{86}Sr$ i sadržaj Ca i Sr u kišnici iz grada Landžou se mogu pripisati razlaganju kalcijum karbonata u zemljišnoj prašini. Sa slike 7/VII se uočava jasno svojstvo da se pojave kiša sa povišenim sadržajem pH, Ca i Sr, kao i odnosom $^{87}Sr/^{86}Sr$ najčešće javljaju tokom ranog perioda kišne sezone, sa tendencijom smanjivanja od početka prema kraju kišne sezone. Vremenske promene pH, Ca i Sr, kao i $^{87}Sr/^{86}Sr$ reflektuju značajni uticaj inputa zemljišne prašine u atmosferu na



Slika 6/VII *- Skica koja prikazuje uzorkivačke lokacije lesnog platoa i pustinjske oblasti u NW Kini: 1. Pustinja Taklamakan; 2. Pustinja Gurbantonggut; 3. Pustinja Badain Jaran; 4. Pustinja Tungeli; 5. Pustinja Muus; 6. Pustinja Hunshandake; 7. Lesni region. Prikazane trajektorije ukazuju na izvore zemljane prašine i putanje njihovog prenosa*

hemijska i izotopska obeležja kišnice u ranom periodu kišne sezone u ispitivanom regionu.



Slika 7/VII *- Promene sadržaja pH, Ca i Sr, kao i izotopskog odnosa Sr kišnice iz grada Lanzhou u funkciji vremena*

Odnosi izotopa stroncijuma i koncentracije Ca^{2+}, NH_4^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^- i Al^{3+}, Sr^{2+} izmereni su na 52 uzorka kišnice koje su *Han, et al. (2010)* sakupili u netaknutoj šumi ruralne oblasti između maja 2007. i decembra 2008. godine. pH vrednosti kišnice su se menjale od 4,1 do 7,2, sa srednjom vrednošću od 5,40. Od ukupno 52 uzorka, 42 su imale pH vrednost preko 5,0, što ukazuje da lokalna kišnica nije bila kisela. Među anjonima i katjonima, koncentracija sulfata (40,4 μeq/L) je bila najviša u kišnici, praćena amonijakom i kalcijumom (30,2 i 20,8 μeq/L, respektivno). Kvalitet kišnice je specifičan po niskom salinitetu i neutralnoj pH vrednosti. Hemijski sastav i odnosi $^{87}Sr/^{86}Sr$ uzoraka kišnice su prilično promenljivi. Korišćenjem koncentracije Na^+ kao indikatora morskog porekla, odnos morske soli i kontinentalnih elemenata je procenjen iz elementarnih odnosa. Odnosi $^{87}Sr/^{86}Sr$ su korišćeni da bi se specificirali različiti izvori na bazi sakupljenih podataka u ovom istraživanju, kao i onih iz literature. Takvi izvori uključuju razlaganje krečnjaka ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,7075), udaljenu zemljišnu prašinu ($^{87}Sr/^{86}Sr$ > 0,7135) i antropogeni izvor (veštačka đubriva: $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,7079). Rezultati objavljenog istraživanja ukazuju da je verovatno jedini izvor sa visokim koncentracijama jona amonijuma i kalcijuma lokalno zemljište. Zbog velikih doprinosa ovih katjona reakcijama neutralzacije sulfata, kišnica u ovoj oblasti ne

pokazuje kiselost i, na taj način, nema značajnijeg uticaja na životnu sredinu. Vlažne precipitacije u netaknutim krečnjačkim šumama u provinciju Gvejdžoj (*Guizhou*) su pod velikim uticajem prirodnih izvora, više nego antropogenih.
Israelson and Buchardt (1999) su istraživali sastav izotopa stroncijuma i koncentracije kiseonika i stroncijuma iz četiri hidrografska predela u fjordu *Scoresby Sund* i šest isušenih reka pripojenih Džejmeson Lendu (*Jameson Land*), poluostrvu na istočnom Grenlandu. *Schuchert Flod*, najveća reka Džejmeson Lenda, spira velike količine depozita celestita ($SrSO_4$). Rastvoreni Sr u *Schuchert Flodu* ima vrednost $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,7137 i odgovoran je za većinu kontinentalnog fluksa Sr u fjord. Podaci o izotopima stroncijuma su upotrebljeni da bi se projektovao model mešanja za površinsku vodu u fjordu *Scoresby Sund*. Salinitet i koncentracije Sr zaslanjene vode iz fjorda (C_{Sr}) pokazuju umereno mešanje između rečne i morske vode. Korišćeni su rezultati odnosa $^{87}Sr/^{86}Sr$, dobijeni pomoću modela mešanja saliniteta morske i slatke vode, da bi se objasnio izotopski sastav Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$) i kiseonika ($\delta^{18}O_c$) sadašnjeg i interglacijalnog *emijana*[360] dvoljušturskih[361] organizama iz plitkih voda Džejmeson Landa. Zbog visoke koncentracije C_{Sr} u nekim rekama koje dreniraju Džejmeson Land, postoji korelacija između $^{87}Sr/^{86}Sr$ i $\delta^{18}O_c$ u
dvodelnim školjkama savremenih i interglacijalnih plitkih voda obale Džejmeson Lenda. Visoke vrednosti $^{87}Sr/^{86}Sr$ u ljušturama iz interglacijalnog perioda *Langelandselva,* veće nego što je slučaj u morskoj vodi, mogu se objasniti samo ako su ljušture formirane blizu izvora slatke vode bogatog stroncijumom, a koji danas nije prisutan u oblasti *Langelandselv*. Ovi rezultati pokazuju da su postojali različiti rečni i drenažni sistemi poluostrva Džejmeson Lend tokom poslednjeg interglacijalnog perioda. Vrednosti $^{87}Sr/^{86}Sr$ ukazuju da se nastanak ljuštura odvijao u vodama sa salinitetom između 20 i 31‰ u fjordu sa manje glacijalnom omekšanom vodom, nego što je uočeno u savremenom vremenu.

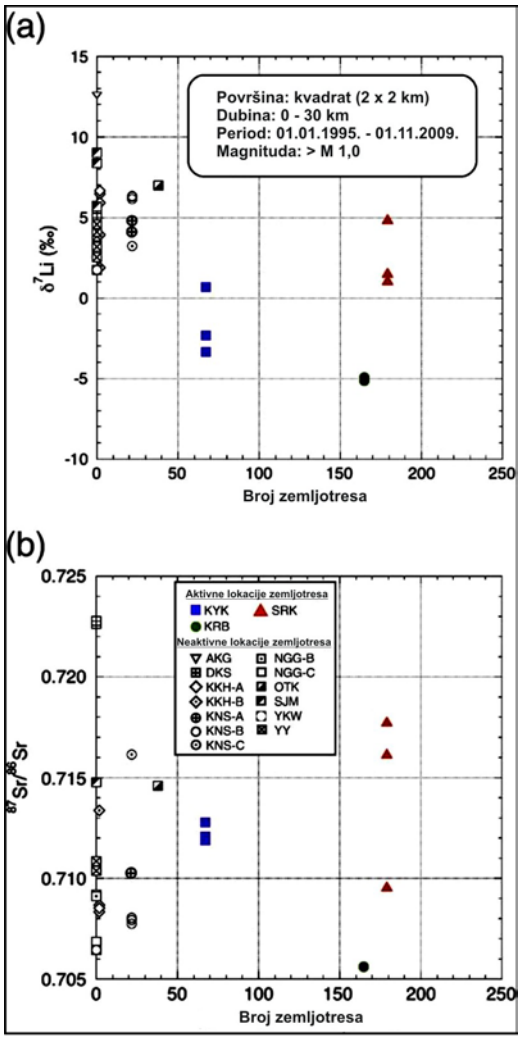
Han and Liu (2006) su analizirali hemijski sastav 22 uzorka kišnice iz gradu Guejang (*Guiyang*) u jugozapadnoj Kini, kao i odnose $^{87}Sr/^{86}Sr$ radi boljeg razumevanja opštih karakteristika kišnice i njihove povezanosti sa ljudskim aktivnostima. Ispitivana kišnica je skoro kisela (pH = 4,53) i pokazuje velike razlike u sastavu glavnih jona. Ca^{2+} i Mg^{2+} su najvažniji katjoni u kišnici, a njihove srednje vrednosti su 56,6 µmol/L (12,5 – 163,8 µmol/L) i 12,8 µmol/L (4,5 – 47,3 µmol/L), respektivno. Zbir Ca^{2+} i Mg^{2+} odražava 78 - 96% ukupnih katjona u proučavanoj kišnici. Sadržaj Na^{+} je najmanje izražen među glavnim katjonima sa srednjim sadržajem od 4 µmol/l (0,9 – 7,8 µmol/l). Preovladavajući anjon je SO_4^{2-} sa prosečnim sadržajem od 94 µmol/l (33,5 – 279,4 µmol/l), a sadržaj NO_3^{-} je manji sa prosekom od 48 µmol/l (2,1 – 251,8 µmol/l). Zajedno SO_4^{2-} i NO_3^{-} doprinose bilansu ukupnih anjona sa 77 - 99%. Prisutni Ca^{2+} i Mg^{2+} u kišnici su najverovatnije poreklom iz rastvora karbonatnih minerala u prašini ili

[360] **Emijan** je interglacijalno doba od pre 125.000 godina, kada je bilo globalno toplije za 5 stepeni nego danas.
[361] **Dvostruke ljušture** su deo tela, spoljni skelet, nekih mekušaca. Ljuštura ovih klasa mekušaca se sastoji iz dva dela, dve klapne međusobno spojene *šarkom*. Mekušci sa dve ljušture su uobičajeni u raznim morskim, slankastim i slatkim vodama.

aerosolima, za razliku od K^+ koji pokazuje veći doprinos kišnici iz antropogenih izvora. Koncentracije Na^+ se ne razlikuju od koncentracija Cl^-. Značajno obogaćenje Cl^- u odnosu na Na^+, upoređeno sa morskom vodom, ukazuje na beznačajan doprinos morskog izvora koje je potpomognuto dokazima da uzorci ukupne kišnice pokazuju manje odnose $^{87}Sr/^{86}Sr$ (u opsegu od 0,707934 do 0,709080) nego morska voda. Uzorci kišnice su specifični po visokim sadržajima NO_3^-, SO_4^{2-} i Cl^- u odnosu na Na^+, u poređenju sa kišnicom iz drugih oblasti u svetu, ukazajući da su anjoni (NO_3^-, SO_4^{2-}, i Cl^-) najčešće iz antropogenih izvora. Izotop Sr pokazuje moguće izvore kontaminanata u tragovima, u kombinaciji sa drugim hemijskim faktorima. Kovarijacija odnosa $^{87}Sr/^{86}Sr$ sa Cl^-/Na^+ u kišnici ukazuje na prisustvo bar dva antropogena izvora za proučavane uzorke kišnice. Industrija koja koristi sagorevanja uglja je verovatno glavni izvor atmosferskog zagađenja u gradu Gvejang.

Posle 1976. godine mnogo zemljotresa se dogodilo u centralnom Japanu ispod jugoistočne strane vulkana Ontake. Ispitana električna provodljivost je pokazala da su ovi zemljotresi povezani sa oticanjem fluida iz dubine prema površini. Da bi se istražila priroda ovih fluida, *Nishio, et al. (2010)* su analizirali koeficijente $^7Li/^6Li$ i $^{87}Sr/^{86}Sr$ uzoraka vode koji su prikupljeni sa izvora i bunara oko vulkana Ontake u toku 2000, 2003, 2005, 2007, i 2009. godine. Sastavi izotopa Sr i Li ovih uzoraka vode su opširno objašnjeni binarnim mešanjem komponenata između meteorske vode koja se nalazi blizu površine i nepovršinske tečnosti na svakom mestu uzorkovanja. Na osnovu njihovih odnosa Cl/Li i Cl/Sr, izdvojeni su uzorci vode u kojima su odnosi Li i Sr bili pod minimalnim uticajem kontaminacije meteorske vode da bi reprezentovali nepovršinske fluide. Sastav izotopa Li i Sr većine nepovršinskih fluida u Ontakeu, izuzev uzoraka iz oblasti koje su pogođene zemljotresom, može se objasniti kao rezultat vulkanskih fluida koji su reagovali sa osnovnim stenama, gde su stekli gornja obeležja kore. Zabeleženo je više čestih zemljotresa unutar tri ispitivane lokacije (KRB, KYK i SRK) gde su vrednosti δ^7Li bile posebno niske (slika 8/VII). U isto vreme, merenja električne provodljivosti su detektovala protok nisko rezistentnog fluida ispod područja KRB-KYK-SRK. Na osnovu toga, izveden je zaključak da relativno niske vrednosti δ^7Li, uočene u uzorcima sa lokacija KRB, KYK i SRK, reflektuju uticaj duboko smeštenih fluida povezanih sa deformacijama, u vezi sa korom ispod jugoistočne strane vulkana Ontake. Razlike u odnosima $^{87}Sr/^{86}Sr$ nisu zapažene u uzorcima sa ove tri ispitivane lokacije (slika 8/VII).

Stratigrafija izotopa stroncijuma u karbonatima plitkih voda južnih delova planina Apenini u Italiji, ukazuju da u kasnom cenomanu i ranom turonu[362] evolucija morskog $^{87}Sr/^{86}Sr$ nije precizno opisana morskom referentnom krivom. *Grahek, et al. (2005)* su opisali postupke izolacije stroncijuma i itrijuma iz morske vode koji su omogućili određivanje $^{89,90}Sr$. U jednom postupku, stroncijum se direktno izdvaja iz vode u koloni koja je ispunjena smolom vezivanjem stroncijuma na smolu iz rastvora 3 mol/L HNO_3 u morskoj vodi, i sukcesivnim eluiranjem nitratnom kiselinom. U ostalim postupcima stroncijum je istaložen iz morske vode pomoću $(NH_4)_2CO_3$, što je praćeno izdvajanjem Sr na katjonskoj ili anjonskoj izmenjivačkoj smoli. Rezultati pokazuju da je taloženje stroncijuma optimalno pri koncentracijama od 0,3 mol/L $(NH_4)_2CO_3$, pri pH vrednosti 11. Pri ovim uslovima, bilo je istaloženo 100% Y, 78% Sr, 80% Ca i 50% Mg. Stroncijum je vezan na stroncijumovu kolonu iz 5 do 8 mol/L HNO_3 i odvojen od drugih elemenata eluiranjem 3 mol/l i 0,05 mol/l rastvorima HNO_3. Stroncijum i itrijum su vezani na anjonsku izmenjivačku kolonu iz alkoholnih rastvora nitratne kiseline. Optimalna smeša alkohola za vezivanje uzoraka je mešavina etanola i metanola u odnosu zapremina 1:3. Stroncijum i itrijum su odvojeni od Mg, Ca, K i drugih elemenata eluiranjem 0,25 mol/L rastvorom HNO_3 u mešavini etanola i metanola. Posle odvajanja, itrijum i stroncijum su eluirani iz kolone vodom ili metanolom. U postupku direktnog izdvajanja iz 1 L uzorka, dobijen je prosečan prinos od 50%. U dva preostala postupka, prinos stroncijuma je bio oko 60% za Sr kolonu i 65% za anjonsku izmenjivačku kolonu. Prinos itrijuma je oko 70% za anjonsku izmenjivačku kolonu. Ispostavilo se da je postupak sa Sr smolom (direktno izdvajanje i izdvajanje posle



Slika 8/VII *- Korelacije između vrednosti δ^7Li i broja zemljotresa (a) i između odnosa $^{87}Sr/^{86}Sr$ i broja zemljotresa (b)*

[362] **Cenoman** je na geološkoj vremenskoj skali starije ili ranije doba kasne epohe krede ili niži stupanj gornje serije krede. Doba cenomana je premostilo vreme između 99,6±0,9 Mgod i 93,5±0,8 Mgod. Na geološkoj vremenskoj skali cenomanu je pretodio albian, a posle njega je bio **turon**.

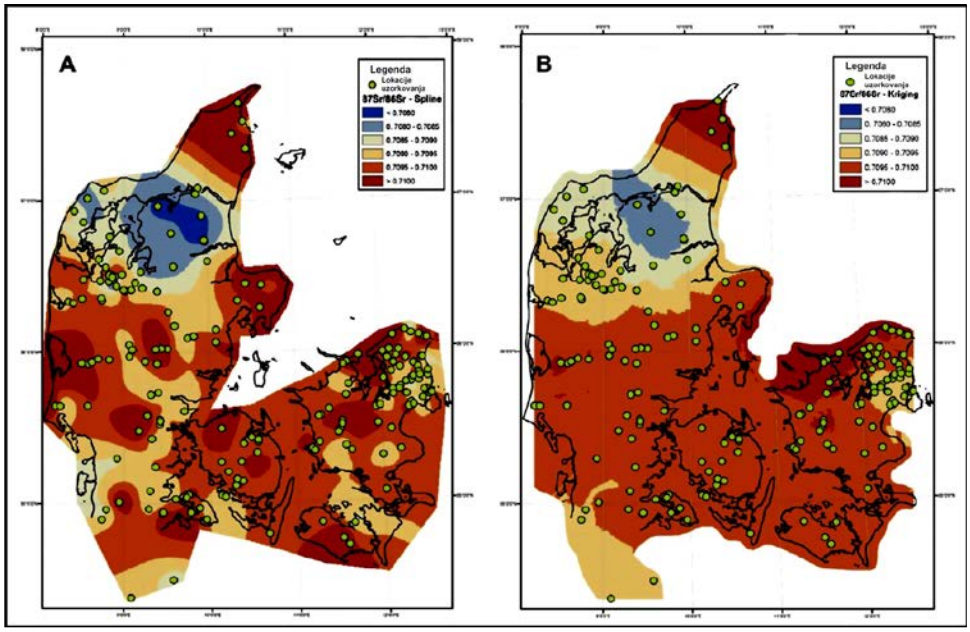
taloženja) brže i jednostavnije u fazi izdvajanja u koloni u poređenju sa postupkom razmene anjona. Postupak razmene anjona, međutim, omogućava simultano izdvajanje itrijuma i stroncijuma i brzo određivanje ^{89,90}Sr. Ovi postupci su testirani određivanjem ^{89,90}Sr pomoću scintilacionog brojača i *Čerenkovim* brojanjem[363] u 5 mol/L rastvoru HNO_3. Dobijeni rezultati pokazuju da aktivnost od 50 mBq/L ^{89,90}Sr i veća, može biti simultano određena.

Da bi se bolje razumela prostorna raspodela salinizacije podzemnih voda u zapadnoj Viktoriji (*Western Victoria*), u jugoistočnoj Australiji, *Raiber, et al. (2009)* su proučavali interakcije između površinskog bazaltnog akvifera i potpornog rasprostranjenog paleodrenažnog sistema korišćenjem multidisciplinarnog pristupa, kombinovanjem analiza izotopa stroncijuma sa glavnim jonima i tumačenjem geoloških i hidrogeoloških podataka. Izotopi stroncijuma dokazuju svojstvo pogodno pri obeležavanju protočnih delova i hidrauličke veze između dva akvifera koji imaju suprotne odnose ^{87}Sr/^{86}Sr. Najsvežije bazaltne podzemne vode leže ispod vulkana i imaju obeležja odnosa ^{87}Sr/^{86}Sr, slična odnosima izotopa stroncijuma bazalta (~0,7045), ukazujući na jak uticaj raspadanja bazalta. Povećanjem rastojanja od tačke erupcije, bazaltne podzemne vode progresivno postaju slanije i odnosi izotopa stroncijuma se povećavaju više ka radiogenim obeležjima lokalne količine kiše (0,710 – 0,711), zbog sporog dodavanje infiltracije koncentrovane evapotranspiracijom tokom prolaska kroz gusto zemljište bogatog glinom, razvijenog na bazaltnim lavama. Uopšte, uticaj kišnice na obeležja izotopa stroncijuma bazaltnih podzemnih voda je mnogo veći nego uticaj bazaltnog razlaganja, što ukazuje da kišnica može odigrati veću ulogu u određivanju sastava stroncijuma podzemnih voda nego što je to bilo do sada. Većina delova paleodrenažnog sistema koji se nalazi ispod bazalta prvenstveno se prazni kroz vulkane, što se vidi preko naglog pada hidrauličkih gradijenata i koeficijenata ^{87}Sr/^{86}Sr podzemne vode koje je isto kao kod minimalno radiogenih bazaltnih podzemnih voda. Međutim, u severozapadnom delu odnosi ^{87}Sr/^{86}Sr podzemne vode su bliži vrednostima odnosa u izvornim materijala sedimenata (*Palaeozoic bedrock*), što ukazuje da se pražnjenje pojavljuje pretežno u izvorištima gde su bazalti odsutni. U južnim i zapadnim delovima paleodrenažnog sistema prisutan je protok na gore u pokrivajuće delove bazalta, što je prikazano jakim vertikalnim hidrauličkim gradijentima i povećanim obeležjima izotopa stroncijuma u bazaltnim podzemnim vodama. Do ove pojave dolazi zbog toga što je bočni protok podzemnih voda u paleodrenažni sistem ograničen plitkim subpovršinskim osnovnim grebenima i zbog toga se ispušta na površinu u obliku slanih jezera.

Frei and Frei (2011) su objavili obeležja izotopa stroncijuma 192 uzorka povšinske vode jezera, veštačkih jezera, reka i potoka u Danskoj, i prezentovali su mapu raspodele izotopa koja može poslužiti kao baza za poreklo primene, uključujući

[363] Kada beta čestice poseduju energiju od 263 keV ili veću, onda se kreću kroz vodu brzinom većom od svetlosti u istom medijumu. Tom brzini kretanja beta čestice izazivaju lokalnu polarizaciju uzduž trajektorije putanje sa rezultantnom emisijom elektromagnetnog zračenja pri kojem se polarizovani molekuli vraćaju u svoja originalna stanja. Opisana radijacija se naziva po naziva po ruskom naučniku **Čerenkovu** (*Павел Алексеевич Черенков*, 1904–1990.) koji je 1934. godine otkrio ovaj fenomen, a 1958. godine dobio Nobelovu nagradu.

istraživanja o arheološkim migracijama, podzemna voda – površinska, vode – morska voda, interakcijsko/kontaminacijski monitoring i eventualno poljoprivrednu primenu, uključujući slučajeve autentičkih dokaza za određene proizvode za ishranu. Konture mape su izvedene na bazi koordinatne mreže koja je dobijena algoritmima splajn (*spline*[364]) funkcije (slika 9/VII(A)) i *krigingom*[365] (slika 9/VII(B)), primenjenim na x (geografska širina), y (geografska dužina) i z (odnos $^{87}Sr/^{86}Sr$), trodimenzionalnu distribuciju uzoraka površinskih voda. Izotopski sastavi stroncijuma površinskih voda su u opsegu od $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,7078 do 0,7125 (prosečno 0,7096 ± 0,0016; 2σ). Ova prosečna vrednost se nalazi iznad vrednosti $^{87}Sr/^{86}Sr$ između 0,7078 i 0,7082 očekivanih u krečnjacima kasne krede i ranog tercijara (*oligocena*) koji je dominantan tip stena u severozapadnom i jugoistočnom pojasu Danske. Povišena obeležja $^{87}Sr/^{86}Sr$

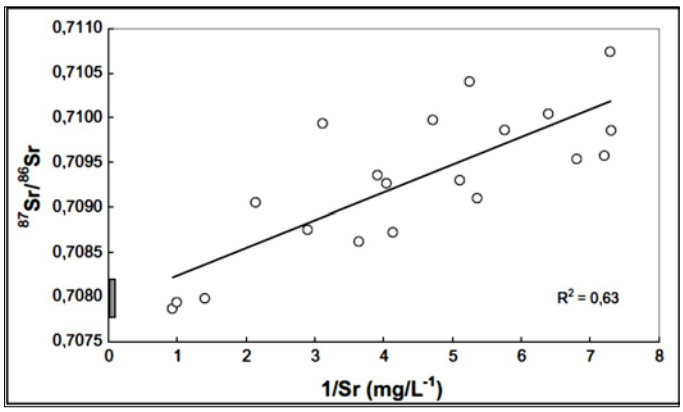


Slika 9/VII *- (A) Konturna raspodela vrednosti $^{87}Sr/^{86}Sr$ površinskih voda (lokaliteti uzoraka su označeni zelenim punim kružićima) iz unutrašnjosti Danske, na osnovu podataka dobijenih pomoću splajn funkcije. (B) Konturna raspodela vrednosti $^{87}Sr/^{86}Sr$, na osnovu podataka dobijenih jednostavnim linearnim krigingom*

[364] U matematici ***spline*** je specijalna funkcija, koja definisana funkcijom odslikavanja zavisnosti od vrednosti nezavisnih promenljivih, preko konstanti.

[365] ***Kriging*** je grupa geostatističkih tehnika koje interpoliraju vrednost slučajnog polja na ne posmatranu lokaciju od opservacija te vrednosti na najbližim lokacijama.

> ~0,7095 su objašnjena dodavanjem pretežno radiogenog Sr površinskim vodama koji je odvojen iz površinskog razlaganja i ispran iz kvartarnih glaciogenih oranica i depozita zemljišta, i formiran tokom i posle poslednja dva ledena razdoblja (*Saale i Weichsel*). Izotopski sastavi Sr i koncentracije površinskih voda mogu, prema tome, najbolje biti modelovane pomoću mešanja dve komponente koje sadrže karbonatne stene i glaciogene sedimentne omotače kao dva preovladajuća izvora Sr. Na slici 10/VII su prikazana izotopska obeležja Sr u odnosu na 1/[Sr]. Studija izvodljivosti za korišćenje izotopskog sastava Sr površinskih voda kao zamene za biodostupnost obeležja Sr, izvedena je u reprezentativnoj oblasti na Selandu (*Land of Legends, Lejre*), gde nema korišćenja i primene komercijalnih đubriva. Pokazano je da su obeležja izotopa Sr jezerske vode iz ove oblasti neznatno viša, ali statistički još uvek neprimetna, od prosečnih vrednosti definisanih spiralnom korom i natapanjem zemljišta, i uračunata da bi se okarakterisala stvarna biološka dostupnost Sr. Kombinovanjem rezultatima iz drugih istraživanja, ovo je tumačeno da bi se prikazalo ispiranje Sr višim obeležjima $^{87}Sr/^{86}Sr$, oslobođenim raspadanjem u višim slojevima zemljišta u zasićene vodene površine, komponente koja prema tome nije odmah preneta u biljke sa plitkim korenjem i u male biljoždere koji se hrane njima. Dok je pijaća voda verovatno važan izvor usvajanja Sr kod ljudi i većih životinja, zapravo sastav površinskih voda karakteriše biodostupnost komponente pogodne za ljude i veće mesoždere. Matematičke funkcije za interpolaciju i geostatističke tehnike su korišćene za modeliranje geografske raspodele biološki dostupnih izotopa Sr na teritoriji Danske. Kao što se i očekivalo, a osnovano na pojavi mešanja dva izvora, konturna mapa vodenih odnosa $^{87}Sr/^{86}Sr$, takođe, ne odražava geologiju stena pre kvartara kao ni pleistocensku mapu raspodele zemljišta po tipu u Danskoj. Kao konzervativan predlog, korišćenje prosečnog odnosa $^{87}Sr/^{86}Sr$ od 0,7096 ± 0,0015 (2σ) se preporučuje kao prosek biodostupnosti Sr u Danskoj, uključujući *Bornholm,* za ljude i veće životinje i kao pouzdan opseg za raspoznavanje *lokalnih* iz *nelokalnih* obeležja u studijama o arheološkom poreklu. Studija, takođe, objašnjava da je prosečni odnos $^{87}Sr/^{86}Sr$ od ~0,7088, definisan iz ekstrata zemljišta i manjih biljoždera, skoro 0,15% manji od onog koji je definisan pomoću površinskih voda. Preporučuje se korišćenje ove niže



Slika 10/VII *- Mešoviti dijagram sa podacima 20 slučajno izabranih uzoraka površinske vode. Linearna zavisnost u ovakvim dijagramima ukazuje na mešanje dva izvora da bi se objasnile rasute tačke. Koeficijent korelacije je dobar i iznosi r^2 = 0,63 i nagoveštava dominaciju izvora sa niskim odnosima $^{87}Sr/^{86}Sr$ i visokim koncentracijama Sr, kao i izvora sa povećanim odnosom $^{87}Sr/^{86}Sr$ i niskim koncentracijama Sr*

vrednosti kao *lokalnog - nelokalnog* diskriminatora autentične kontrole za hranu i biljke u poljoprivrednim aplikacijama.

Xu and Han (2009) su merili koncentracije glavnih jona i odnose izotopa stroncijuma ($^{87}Sr/^{86}Sr$) u uzorcima kišnice koji su sakupljeni u urbanom delu Pekinga tokom jedne godine. Koncentracije glavnih jona i pH vrednost u uzorcima su bile promenljive u značajnoj meri, pri čemu je oko 50% ispitivanih uzoraka kišnice bilo od kiselih kiša sa pH vrednostima manjim od 5,0. Dominantni katjoni u kišnici su bili Ca^{2+} i NH_4^+, a izmerene vrednosti su iznosile 608 μeq/L (14 – 1,781 μeq/L) i 186 μeq/L (48 – 672 μeq/L), respektivno. Sulfat je bio predominantan anjon sa izmerenim vrednosti od 316 μeq/L (65 – 987 μeq/L), a zatim sledi NO_3^- sa vrednosti od 109 μeq/L (30 – 382 μeq/L). Korišćenjem Na kao indikatora morskog porekla i Al za zemljišne inpute, odnosi morske soli i zemljišnih elemenata su procenjeni iz elementarnih odnosa. Više od 99% Ca^{2+} i 98% SO_4^{2-} u uzorcima kišnice nisu poreklom od morske soli. Korišćeni su odnosi $^{87}Sr/^{86}Sr$ da bi se pojedinačno opisali različiti izvori bazirani na podacima iz ove studije i podacima iz literature. Takvi izvori uključuju morske soli ($^{87}Sr/^{86}Sr$ ~0,90917), rastvorljive minerale zemljišne prašine nastale bilo od lokalnih ili pustinjskih i lesnih oblasti (~0,7111), i antropogene izvore, kao što su đubriva, sagorevanje uglja i ispuštanje gasova poreklom od saobraćaja. Visoke koncentracije alkalnih jona (uglavnom Ca^{2+}) u atmosferi Pekinga su imale važnu ulogu u neutralizaciji kiselosti kišnice. Međutim, ovo nema nikakvog značaja, jer je primetan porast značajnog zakišeljevanja kišnice u Pekingu tokom proteklih godina.
Odnosi izotopa stroncijuma ($^{87}Sr/^{86}Sr$) u ljudskim kostima i zubima su postali značajna alatka za proučavanje migracija i stalnog nastanjivanja individua iz arheološkog konteksta. *Hodell, et al. (2004)* su analizirali odnose $^{87}Sr/^{86}Sr$ vode, stena, zemljišta i biljaka u prostornoj geografskoj oblasti da bi se testirala mogućnost primene ove metode u oblasti drevnih Maja. Cilj je bio dvostruki: prvi, da se testiraju izvori stroncijuma koji je unet preko hrane, odnosno biljaka i vode, u ljudski organizam koji odražava odnos $^{87}Sr/^{86}Sr$ u izloženim stenama, a drugi da se utvrdi da li je opseg vrednosti $^{87}Sr/^{86}Sr$ prilično zaseban duž osnovnih geokulturalnih oblasti Maja da bi se doneli zaključci o prošlim migracijama. Identifikovano je pet odvojenih subregiona na osnovu geoloških mapa i procenjena je promenljivost vrednosti $^{87}Sr/^{86}Sr$ koje su prikazane kao prosečne $^{87}Sr/^{86}Sr$ ± 2 standardne devijacije. Broj uzoraka:
1) Severne ravnice-*Northern Lowlands* (0,70888 ± 0,00066; *n* = 16);
2) Južne ravnice-*Southern Lowlands* (0,70770 ± 0,00052; *n* = 86);
3) Vulkanske visoravni-*Volcanic Highlands* i Obala Pacifika-*Pacific Coast* (0,70415 ± 0,00023; *n* = 34);
4) Metamorfna pokrajina-*Metamorphic Province* (0,70743 ± 0,00572; *n* = 50); i
5) Belize planine Maja-*the Maya Mountains of Belize* (0,71327 ± 0,00167; *n* = 3).

Iako je veličina uzorka mala i poklapa se sa postojećim vrednostima $^{87}Sr/^{86}Sr$ iz nekih suboblasti, većina oblasti može odmah odlično da se međusobno razlikuje na osnovu izotopa stroncijuma. Ove subregionalne razlike odnosa $^{87}Sr/^{86}Sr$ snabdevaju arheologe moćnim alatom pomoću kojeg se mogu prepoznati geografske migracije koje se

odnose na mesta gde su drevne Maje sahranjivane i, na taj način, mogu se testirati hipoteze koje se odnose na poreklo određenih individua, zaključiti o putevima migracije populacije i mogućnosti spoljašnih kulturalnih uticaja u regionu koji su nastanjivale Maje.

Postoji nekoliko ograničenja u hemiji glavnih elemenata prastarih okeana. Morske zmije talože aragonitne ljušture i veoma su zastupljene u fosilnim zapisima iz kenozoika[366] i zbog toga su idealne za rekonstrukciju hemije morske vode iz prošlosti. *Tripati, et al. (2009)* su izradili studiju o odnosu stroncijuma i kalcijuma (Sr/Ca) u sadašnjim ljušturama i onima iz ranog kenozoika koje su još uvek sačuvale mineralogiju aragonita. Primenom koeficijenata raščlanjivanja utvrđenih iz savremenih uzoraka sa podacima iz ljuštura paleocena i eocena, izračunate su paleo vrednosti odnosa Sr/Ca morske vode. Visoke vrednosti Sr/Ca zabeležene u fosilnim ljušturama nagoveštavaju da vrednosti Sr/Ca morske vode variraju od najmanje 9,5 – 15,2 mmol/mol, što je mnogo više od prosečnih sadašnjih vrednosti za morsku vodu (8,6 mmol/mol). Visoke paleo vrednosti Sr/Ca za morsku vodu ukazuju da se održive promene u biogeohemijskom ciklusu Sr pojavljuju zadnjih 37 Mgod. Smanjenje koncentracija stroncijuma u morskoj vodi može poticati od povećanja odnosa razloženih radiogenih silikatnih stena u odnosu na karbonate, redukujući rečni protok stroncijuma u okeane, ili od promena u izlaganju i eroziji aragonitnih karbonata na tropskim grebenima usled promena morskog nivoa.

Reka Domel (*Dommel*[367]), pritoka reke Meze (*Meuse*[368]), drenira površinu intezivne poljoprivrede koju čine stočarstvo, uzgajanje kukuruza i pašnjaci na preko 50% sliva, kao i guste populacije preko 600.000 ljudi, što predstavlja 20% od ukupne površine. Kombinovane ljudske aktivnosti u slivu reke Domel dovode do odvođenja ogromnih količina rastvorenih elemenata i jedinjenja koji se oslobađaju u površinske i podzemne vode. Cilj istraživanja *Petelet-Giraud, et al. (2009)* je bio određivanje prirodnih izvora, uključujući i infiltraciju vode iz reke Meze u odnosu na antropogene izvore rastvorenih materija, kao i da se utvrde različiti izvori zagađenja kao što su poljoprivreda, industrijske aktivnosti i postrojenja za preradu otpadnih voda, korišćenjem geohemijskih alatki uključujući glavne i elemente u tragovima, izotope Sr i B, kao i retke elemente. Za tu svrhu, dnevna geohemijska slika, koja zahvata ceo sliv, kombinovana je mesečnim monitoringom u strateškim tačkama. Analize glavnih i elemenata u tragovima omogućile su određivanje uzroka glavnih izvora zagađenja u slivu, odnosno tačkastih i rasutih izvora. Izotopi stroncijuma su poslužili da se identifikuje svaka pritoka i da se izračunaju odnosi mešanja. Kombinovanjem ovih proračuna sa izotopskim podacima za stroncijum, dobijenih iz uzorkovanja tokom perioda malog protoka, pokazano je da infiltracija reke Meze predstavlja 25%

[366] Era **kenozoika** je započela pre 65 miliona godina i poslednji je deo eona fanerozoika.

[367] ***Dommel*** je vodotok, leva pritoka reke *Dieze,* dužine 146 km koji protiče kroz Belgiju i Holandiju.

[368] Reka Mjuz ***(Meuse)*** je jedna od glavnih evropskih reka, koja izvire u Francuskoj i protiče kroz Belgiju i Holandiju pre nego što se ulije u Severno more. Ukupna dužina ove reke je 925 km, a površina sliva iznosi 34.548 km^2.

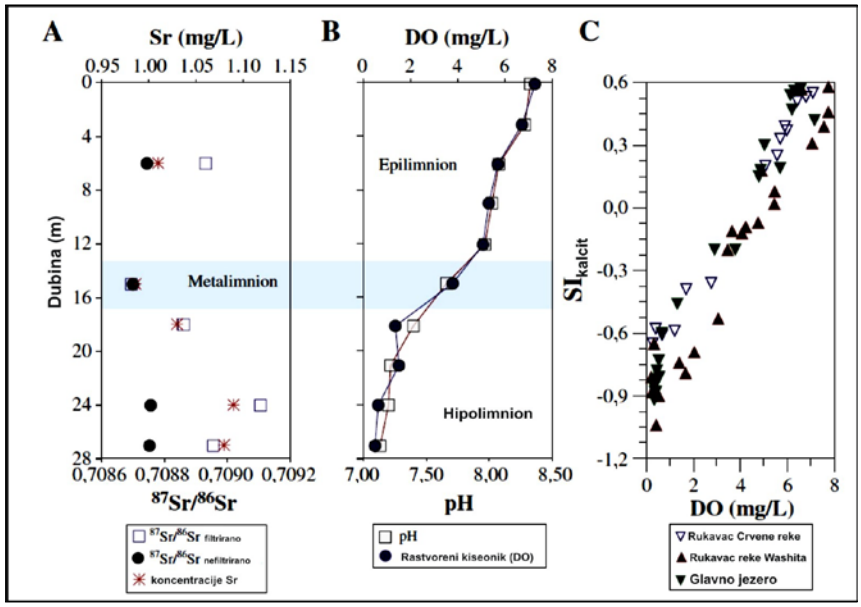
ukupnog pražnjenja reke Domel. Izotopi bora, korišćeni za procenu količina vode poreklom od antropogenih inputa, ne mogu se razlikovati između dva glavna antropogena inputa, odnosno urbane otpadne vode i otpadne vode iz topionica cinka, pošto imaju slične δ^{11}B vrednosti. Na kraju, REE i posebno korišćenje anomalija Gd (Gd*) pokazuju generalno uticaj urbane otpadne vode na potoke sliva Domel. Spregnuta upotreba različitih geohemijskih markera, kao što su izotopi Sr i B zajedno sa Gd*, dodatno sa standardnim analizama glavnih elemenata, dovela je do razdvajanja različitih antropogenih komponenti koje utiču na kvalitet vode u basenu Domel. Takođe, sa ovim alatkama postalo je moguće odrediti kompleksnu cirkulaciju vode i razmene između vodenih komora, uključujući i glavnu funkciju vode reke Meze kroz kanal *Bocholt–Herenthals*.

Ojiambo, et al. (2003) su prezentovali sastav izotopa stroncijuma i koncentracije REE za podzemne i površinske uzorke vode sakupljene iz jezera Naivaša (*Naivasha*[369]), rečnog sliva istočno afričke pukotine (*East African Rift*) u Keniji. Najvažniji cilj istraživanja je testiranje pogodnosti REE, u konjukciji sa izotopima Sr, kao alatke za istraživanje interakcije podzemne i jezerske vode. Koncentracije REE i odnosi $^{87}Sr/^{86}Sr$ pomogli su ranija istraživanja gde su maseni balans Cl, $\delta^{18}O$, δD i izotopi He upotrebljeni za ispitivanje interakcije podzemne i jezerske vode u rečnom slivu Naivaša. Podaci o REE nagoveštavaju da se značajna količina podzemne vode južno od jezera Naivaša (~ 50 - 85%) sastoji od jezerske vode ispuštene u akvifer. Posebno, dobijeni proračuni mešanja korišćenjem REE podataka o vodi iz jezera Naivaša i podzemnih voda pokazuju da je između 70 i 85% podzemne vode južno od jezera verovatno jezerska voda. Ove vrednosti su neznatno veće od prethodno proračunatih na osnovu određivanja konzervativnim stabilnim izotopima vodonika (δD, 50 – 70%). U oba slučaja, međutim, podaci su pokazali da poreklo vode iz jezera Naivaša ima značajnog uticaja na protočni sistem podzemnih voda, oslanjajući se na ranije podatke gde se svežina jezera odražava rapidnim gubitkom vode i rastvorenih supstanci u lokalni podzemni sistem. Uopšte, sastavi izotopa stroncijuma jezerske i podzemne vode imaju ulogu u procesu curenja jezerske vode u ležeći akvifer celom dužinom južne jezerske obale. Podaci za odnose $^{87}Sr/^{86}Sr$, takođe, omogućavaju naknadni uvid u geohemijsku evoluciju vode sliva jezera Naivaša, što nagoveštava da je inicijalni izvor Sr u ovim vodama verovatno nastao reakcijama hemijskog raspadanja koje obuhvata bazaltne stene unutar zona pražnjenja sliva celom bočnom dužinom doline *Rift Valley*. Nadalje, povećanjem vremena zadržavanja podzemnih voda u sistemu akvifera protokom prema dole i celom dužinom podnožja doline, sastavi izotopa stroncijuma podzemnih voda postaju više radiogeni, što se odražava na interakciju između stena i vode hemijski različitim i radiogenim peralkalnim riolitnim vulkanskim stenama. Važnost dužeg zadržavanja u akviferu i radiogenog izvora stena je očigledna posebno za geotermalne vode geotermalnog polja Olkarija (*Olkaria Geothermal Field*) koje imaju odnose $^{87}Sr/^{86}Sr$ od 0,70747 iste kao lokalni komenditi[370].

[369] Jezero **Naivaša (*Naivasha*)** je slatkovodno jezero u Keniji, severozapadno od Najrobija. Ovo jezero se nalazi na nadmorskoj visini od 1.890 m u kompleksu geološke kombinacije vulkanskih stena i sedimentnih depozita iz pleistocena. Površina jezera je 139 km^2, a maksimalna dubina 30 m.

[370] **Komendit** je tvrd peralkalni magmatski kamen, tip svetlo plavo sivog riolita.

Koncentracija stroncijuma i sastav izotopa ($^{87}Sr/^{86}Sr$) su važne zamene za praćenje porekla rastvorenih i suspendovanih punjenja površinskih vodenih sistema, ali nije široko primenjana za jezera. *Sun, et al. (2011)* su odredili ove zamene, pored sadržaja glavnih jona, u vodi uzorkovanoj iz jezera *Texoma*, velikom izdubljenom prostoru u obliku polumeseca na granici Teksasa i Oklahome u SAD-u, koji označava nizvodnu kulminaciju basena gornje Crvene reke[371] (*Upper Red River Basin* - URRB) i njenih glavnih pritoka. Ove reke ulaze u jezero sa južne i severne strane i imaju različite salinitete i pražnjenje: više alkalno slana Crvena reka (ukupna srednja vrednost rastvorenih čestica, TDS = 2.930 mg/L; 1.29 mg/L na stanici merenja *Gainesville*) i svežija reka *Washita*[372] (TDS = 634 mg/L; 376 mg/L na stanici merenja Dikson). Ova dva rečna sistema se mešaju u najdubljem delu jezera. URRB uključuje heterogeno



Slika 11/VII *- Poređenje vrednosti $^{87}Sr/^{86}Sr$ između filtriranih i nefiltriranih uzoraka sakupljenih na lokaciji 9. U jezeru Texoma, avgusta 2003; (a) u pozadini vertikalnih promena profila pH i DO (b). Filtrirani uzorci su sadržali veće odnose $^{87}Sr/^{86}Sr$ nego njihovi parovi nefiltriranih uzoraka izuzev uzorka 9-3. Takođe je pokazano da postoje tri sloja stratifikacije vode, epilimniom (gornji ili oksični sloj), metalimniom (srednji ili prelazni sloj) i hipolimnion (niži ili anoksični sloj). Grafik (c) prikazuje odnose između indeksa saturacije za kalcit (SI calcite) i DO. Podaci ukazuju da su glavne promene u saturaciji kalcita tokom termokline, kada voda postaje redukovana, a pH opada*

mešanje geologija stena, prvenstveno visoko rastvaranje morskih lako rastvorljivih minerala iz perma (gips, kamena so) i karbonata, pri čemu doticanje rečnih rastvoraka i njihov sastav može na taj način da se razlikuje u zavisnosti od atmosferskih padavina

[371] **Crvena reka** (*Red River*) je jedna od severnoameričkih reka koja nastaje spajanjem reka *Bois de Sioux* i *Otter Tail* i teče na sever kroz dolinu *Red river*, pri čemu čini najveći deo granice između Minesote I Severne Dakote, a u daljem toku protiče kroz Manitobu. Dužina reke je oko 880 km sa visinskom razlikom uzduž reke od 70 m. Uliva se u jezero Vinipeg, gde se širi u deltoidnu močvaru zvanu *Netley Marsh*.

[372] **Reka Vašita** (*Washita river*) je reka u Teksasu i Oklahomi, u SAD-u. Reka je dugačka 475 km, a uliva se u jezero *Texoma*.

u regionu. Veći deo rečne i jezerske vode pokazuje jaku pozitivnu korelaciju između $^{87}Sr/^{86}Sr$ i 1/Sr. Voda iz sistema Crvene reke sadrži promenljive vrednosti $^{87}Sr/^{86}Sr$, koje su u opsegu od 0,7076 do 0,7097 (n = 34), dok sistem reke *Washita* ima manje promenljive izotopske vrednosti koje su u opsegu od 0,7082 do 0,7087 (n = 16). Prostorne vrednosti $^{87}Sr/^{86}Sr$ iz jezera *Texoma* su između 0,7087 i 0,7092, reflektujući mešanje dva inputa reka. Razlike u sastavu izotopa Sr, Ca/Na i Sr/Ca rečne i jezerske vode su u skladu sa najvećim delom rastvoraka koji vode poreklo od rastvaranja morskih hemijskih sedimenata, gde dominira halit sa neznatnim koncentracijama gipsa. Vode sa više radiogenim sastavom izotopa Sr od morske vode iz doba perma odražavaju doprinos silikatnih sedimenata (permski i pensilvanijski) u slučaju rečnog sliva Crvene reke i prekambrijskim granitom u rečnom slivu *Washita*. U glavnoj koloni jezerske vode, koncentracije Sr i odnosa $^{87}Sr/^{86}Sr$ iz filtriranih izoraka se znatno povećavaju sa dubinom tokom letnje stratifikacije (od 0,7087 do 0,7091), verovatno odražavajući desorpciju Sr iz površina suspendovanih materija i raspadanje oksihidroksida ispod metalimniona. Dubinom jezera koncentracije Sr lagano opadaju prema metalimnionu (odnosno na dubinu od 15 m na uzorkivačkom mestu broj 9), a zatim se ponovo povećavaju u pravcu dna jezera (slika 11/VII). Razlike u $^{87}Sr/^{86}Sr$ između filtriranih i nefiltriranih alikvota ukazuju da je Sr sjedinjen suspendovanim punjenjem (kalcit) ili manje radiogen nego rastvoreno punjenje ili više radiogen nego površinske vode, ali otpušten jedino u rastvorenu sredinu pod dubljim redukcionim uslovima ispod metalimniona. Obe mogućnosti imaju važnu primenu za kruženje Sr u binarnim modelima mešanja i paleojezersku rekonstrukciju iz Sr izotopa.

Sinclair, et al. (2012) su prezentovali prosečne podatke za Sr i Mg iz 13 sekundarnih pećinskih minerala sa različitih lokacija u zapadnom ekvatorijalnom Pacifiku, i to Gvam, Solomonova ostrva i Vanuatu. Ovi podaci su prikazani pravolinijskom zavisnošću na dijagramu zavisnosti ln(Sr/Ca) prema ln(Mg/Ca) sa koeficijentom nagiba od ~0,9. Takođe, 22.000 god star zapis Sr i Mg u jednom od ovih uzoraka sa Gvama, sadrži isti koeficijent nagiba, što ukazuje da je proces raspodele Mg i Sr u okviru pećinskih minerala sa Gvama isti kao onaj koji raspodeljuje Mg i Sr između različitih pacifičkih pećinskih minerala. Kao verovatni mehanizmi ove korelacije isključeni su temperatura, odnos rasta, faze razlaganja i aerosol morske vode. Izvedeni su matematički modeli krečnjačke dijageneze i pokazano je da se oni ne mogu objasniti uglom nagiba opisanih pravih linija. Najverovatnije objašnjenje za korelaciju je interakcija kalcijum-karbonata i vode u obliku prethodnog taloženja kalcita (*prior calcite precipitation* - PCP) i/ili nepravilnog rastvaranja kalcita (*incongruent calcite dissolution* - ICD). Prikazan je formalni matematički model za PCP i dokazano da je ugao nagiba dijagrama ln(Sr/Ca) prema ln(Mg/Ca) dat funkcijom $\frac{Kd_{Sr}-1}{Kd_{Mg}-1}$. Korišćenjem objavljenih vrednosti Kd_{Sr} i Kd_{Mg}, ovaj koeficijent nagiba je izračunat i iznosi ~0,88, što se odlično podudara sa njihovim posmatranjima. Zbog toga što je koeficijent nagiba nezavisan od rastvarača i sastava krečnjaka, isti se može koristiti da bi se utvrdila interakcija između kalcijum-karbonata i vode u individualnim studijama o pećinskoj vodi gde je sastav stena nepoznat ili kod pećinskog kamenja gde ne postoje podaci o

vodi ili geohemiji stena. Otprilike pola objavljenih studija o magnezijumu i stroncijumu u pećinskoj vodi i stenama imaju grešku za ovaj koeficijent nagiba. U studiji je pretpostavljeno da je ukupan nagib u njihovim pacifičkim podacima o pećinskim stenama posledica individualnih sistema curenja vode koja teče iz grubih sastava stena određena kasnim kvartarnim pukotinama krečnjaka. U pećinskim stenama Gvama, upadljiv pik Mg i Sr lociran u ranom srednjem holocenu odražava promene u hidrologiji (padanje kiše), sa najvećom verovatnoćom da je sušni period preovladavao na Gvamu u tom periodu.



Slika 12/VII *- Izled pećine Nandong* Izvor: *http://en.yunnantourism.com/articleInfo.jsp?id=456*

Podzemni rečni sistem Nandong *(The Nandong Underground River System* - NURS) je smešten u tipično krečnjačkom području gde je dominantna poljoprivreda u jugoistočnoj provinciji Junan (*Yunnan Province*) u Kini (slika 12/VII). Podzemna voda ima važnu ulogu u društvenom i ekonomskom razvoju ove oblasti. *Jiang (2011)* je u NURS-u ispitivao uticaje ljudskih aktivnosti (poljoprivredni i kanalizacioni zagađivači) na geohemiju izotopa Sr. Sedamdeset dva reprezentativna uzorka podzemne vode, koji su uzeti iz različitih akvifera (kalcit i dolomit) i iz različitih tipova zemlje, oba u toku leta i zime, pokazuju značajne prostorne razlike i neznatne sezonske promene u koncentracijama Sr i odnosima $^{87}Sr/^{86}Sr$. Kako je prikazano u tabeli 2/VII, koncentracije Sr u podzemnoj vodi iz NURS-a pokazuju jake prostorne promene. Podzemna voda tokom leta sadrži blago povišene izotopske odnose Sr, u opsegu od 0.70758 do 0,71101, sa srednjom vrednošću od 0,70937, od onih u podzemnim vodama u zimskom periodu, koje su u opsegu od 0,70759 do 0,71092, sa srednjom vrednošću od 0,70920 (tabela 2/VII). Poljoprivredna đubriva i kanalizacioni efluenti značajno su modifikovali prirodne odnose $^{87}Sr/^{86}Sr$ podzemnih voda koji su dominirali kao posledica interakcije vode i stena. Tri glavna izvora Sr mogu se istaći preko odnosa $^{87}Sr/^{86}Sr$ i koncentracije Sr u krečnjačkim podzemnim vodama. Dva izvora Sr su kalcitni i dolomitni akviferi, gde voda sadrži niske koncentracije (0,1 – 0,2 mg/L) i male odnose $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,7075 – 0,7080 i 0,7080 – 0,7100, respektivno). Treći izvor je antropogeni Sr iz poljoprivrednih đubriva i efluenti otpadnih voda koji sa vodama koje izazivaju radiogene odnose $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,7080 – 0,8352 za poljoprivredna đubriva i 0,7080 – 0,7200 za kanalizacione zagađivače, respektivno), uz povišene koncentracije Sr (0,24 – 0,51 mg/L). Zbog preklapanja odnosa $^{87}Sr/^{86}Sr$ teško je izdvojiti izvor Sr u uzorcima podzemne vode, kontaminirane preko poljoprivrednih đubriva ili kanalizacionih zagađivača, zasnovane samo na osnovu njihovih odnosa $^{87}Sr/^{86}Sr$. Međutim, odnosi $^{87}Sr/^{86}Sr$ omogućavaju dobijanje ključne informacije za prirodne i antropogene izvore u krečnjačkim podzemnim vodama.

Tabela 2/VII *- Opisna statistika izotopa Sr i koncentracija Sr^{2+} i nitrata u podzemnoj vodi NURS*

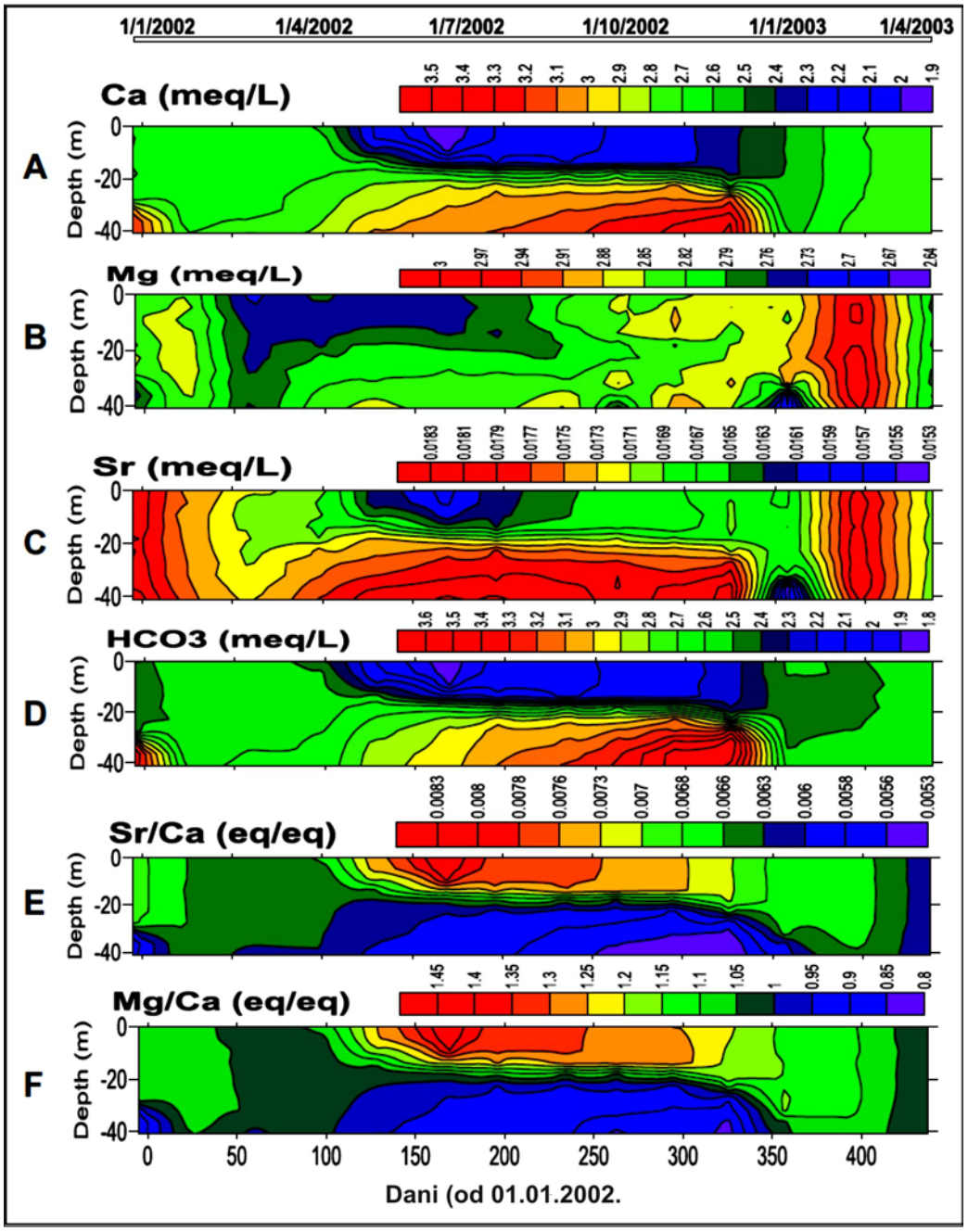
	Srednja vrednost	***Min***	***Max***	***SD***	***CV%***
Podzemna voda tokom leta (N = 36)					
Nitrati (mg/L)	47	0,35	273	76	161,7
Sr^{2+} (mg/L)	0,312	0,072	0,651	0,13	41,67
$^{87}Sr/^{86}Sr$	0,70937	0,70758	0,71101	0,001	0,14
Podzemna voda tokom zime (N = 36)					
Nitrati (mg/L)	45	0,31	288	82	182,22
Sr^{2+} (mg/L)	0,252	0,055	0,451	0,11	43,65
$^{87}Sr/^{86}Sr$	0,7092	0,70759	0,71092	0,001	0,14

CV-Koeficijent varijacije

U zasićenim jezerima koja sadrže tvrdu vodu, kristalizacija kalcita u peilimnionu i delimično rastvaranje u hipolimnionu igraju važne uloge u kruženju Ca^{2+} u vodenoj koloni. Sa ovim mineralom koprecipitiraju Mg^{2+} i Sr^{2+} da bi se oslobađali zajedno sa Ca^{2+} tokom njegovog rastvaranja. *Katz i Nishri (2013)* su ispitivali jezero Kineret (*Kinneret* ili *Sea of Galilee* u Izraelu), zasićeno, toplo, jezero tvrde vode, istražujući moguća objašnjenja procesa koji upravljaju kruženjem Ca^{2+}, Mg^{2+} i Sr^{2+}u ovom i sličnim drugim jezerima. Sakupljeno je ukupno 1.428 uzoraka vode iz jezera, kao i 81 uzorak iz reke Jordan i dva mala potoka koji se izlivaju u reku Jordan, pokrivajući kompletan monomiktični ciklus od decembra 2001. do marta 2003. godine. Čestični materijal je pronađen u sedimentnim zamkama hipolimniona. Uzorci vode su analizirani na Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, HCO_3^{-} i Br^{-}, a čestični uzorci su ispitivani tehnikom SEM i analizirani na sadržaj Ca, Mg i Sr. Pojedinačni kristali kalcita u okviru čestičnog materijala su podvrgnuti metodi laserske ablacije u kombinaciji sa ICP-MS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* - LA-ICP-MS) u cilju određivanja Ca, Mg i Sr. Prenos Ca^{2+} prema dole uključuje kristalizaciju kalcita u epilimnionu, praćen njegovim taloženjem kroz vodenu kolonu uz parcijalno rastvaranje u hipolimnionu. Magnezijum i stroncijum prate kalcijum koprecipitacijom na kalcitu i oslobađaju se tokom rastvaranja kalcita u hipolimnionu. Ciklus naviše ova tri rastvorka se uočava preko mešanja hipolimnionske vode unutar epilimniona za vreme produbljivanja termokline, koje se završava prevrtanjem vode jezera. Iz rezultata analiza su izračunavane brzine uklanjanja Mg^{2+} i Sr^{2+} iz jezera, u odnosu na brzinu uklanjanja Ca^{2+}, kao i koeficijenti raspodele voda-kalcit D_{Mg} i D_{Sr}, korišćenjem:

1) Vode epilimniona i ukupne mase čestica;
2) Samo vode epilimniona; i
3) Vode pilimniona i kristala kalcita u česticama.

Dobijene vrednosti D_{Sr}, su bile međusobno konzistentne (0,194 ± 5,9%, 0,22 – 0,28 i 0,204 – 0,232, respektivno). Međutim, D_{Mg} vrednost za ukupnu masu čestica (0,0477) je bila ~ 6 puta viša od one odgovarajuće za ovde uključene kristale kalcita (0,00841). Ova razlika je pripisana ostacima fitoplanktona u ukupnoj masi čestica i mogla bi biti od interesa za geohemičare korišćenjem odnosa Mg/Ca u krečnjaku za rekonstrukciju drevnih vodenih životnih okruženja. Kruženje Ca^{2+}, Mg^{2+} i Sr^{2+} u zasićenom jezeru je praćeno preko regresionih dijagrama Mg/Ca prema Sr/Ca, gde svaka linija prikazuje sastav vodenog stuba određenog datuma. Rastojanje tačaka podataka od inicijalnih (mešano jezero) koordinata odražava frakcionaciju Ca^{2+}, Mg^{2+} i Sr^{2+} posle epizode stratifikacije. Linije regresije rotiraju u smeru obrnutom od skazaljke na časovniku kao odgovor na visoki fluks kalcita iz epilimniona tokom proleća i veću brzinu popunjavanja Mg^{2+} nego Sr^{2+}, kompenzujući za njihov gubitak u kalcitu. Oslobađanje Mg^{2+} i Sr^{2+} iz rastvorenog kalcita u hipolimnionu, pri odnosu Mg/Sr od 7,5 eq/eq, mnogo je niže nego ono u okružujućoj vodi (~ 160 eq/eq), pružajući dodatnu potporu totaciji obrnutoj od kazaljke na časovniku. Promena rotacije se uočava u leto, kada se usporavaju procesi kristalizacije kalcita i snabdevanja slatkom vodom, odnosno kada izvori zaslanjene i slane vode preuzimaju kontrolu nad odnosom Mg/Sr u jezeru. Kasnije prevrtanje i mešanje jezera tokom zime poništavaju odnose Mg/Ca i Sr/Ca na nivo njihovih originalnih vrednosti pre sledeće stratifikacije. Reakcija zemnoalkalnih metala na sezonska dinamiku jezera je prikazana konturnim mapama na slici 13/VII.



Slika 13/VII *- Izopletni dijagrami koncentacija Ca^{2+} (A), Mg^{2+} (B), Sr^{2+} (C), i HCO_3^- (D) i odnosi Sr/Ca i Mg/Ca. Zapaža se primetna frakcionacija Ca^{2+}, Sr^{2+} i HCO_3^-, koja se odražava odnosima Sr/Ca i Mg/Ca između epilimniona i hipolimniona. Najverovatnije su kristalizacija kalcita u epilimnionu i njegovo parcijalno rastvaranje u hipolimnionu glavni procesi odgovorni za prikazana zapažanja*

Bor

Bor i njegova dva stabilna izotopa ^{10}B i ^{11}B smatraju se moćnim obeleživačima na niskim temperaturnim režimima kao što su vode okeana i subdukcione zone[373], dok se veoma malo zna o frakcionisanju izotopa u temperaturnim režimima visokog pritiska (*high pressure temperature regimes*). Ipak, novije studije pokazuju da frakcionisanje bora u silikatnim vodenim sistemima može pratiti sistematski odnos sa temperaturom, bez obzira na geološki režim. *Deyhle and Kopf (2005)* su razmatrali prethodne studije izotopa bora i testiranje empirijskih odnosa geohemijskih izotopa bora tokom dijageneze predložene od strane *Williams, et al. (2001a), Williams, et al. (2001b) i Williams, et al. (2001c)* upoređujući ih sa bogatstvom ranijih podataka iz studija različitih geoloških scenarija. Glavni zaključak istraživanja je da, s obzirom na velike varijacije obrazaca frankcionisanih izotopa bora u prirodnim vodenim silikatnim sistemima, većina ovih sistema nisu predstavljeni predloženim odnosima. Faktori složeniji od same temperature izgleda da kontrolišu geohemiju izotopa bora, koja uključuje vrste silikatnih minerala, početni sastav tečnosti, pH vrednosti, geološka podešavanja, odnos tečnosti i stena, odnosno poroznost ili vreme dovođenja u ravnotežu između čvrstih i tečnih faza.

Chauveheid and Denis (2004) su identifikovali linearnu korelaciju između bora i organskog ugljenika za podzemne i površinske vode. Utvrđen odnos bora i organskog ugljenika je veći za podzemne nego za površinske vode, jer su površinske vode gusto ispunjene prirodnim organskim materijama. Ova korelacija u vodi može proizaći od kompleksiranja bora polarnim organskim jedinjenjima, ne adsorbovanim na aktivnom uglju ili od nezavisnih jedinjenja. Svako odstupanje od odnosa bora i organskog ugljenika je korišćeno za identifikaciju događaja zagađenja, kako za bor, tako i za organska jedinjenja, kao i za karakterizaciju porekla neuobičajene hemije vode. Šta više, takva veza mogla bi da se koristi za definisanje drevnih uslova i stanja prirodne vode, kako bi se uspeo povratiti dobar kvalitet vodenih resursa.

Koncentracije bora i hlora u prirodnim vodama Islanda kreću se u rasponu 0,001 - 10 i 1 - 20.000 mg/L, respektivno. Najniže koncentracije javljaju se u površinskim i podzemnim vodama u centralnim planinskim krajevima. Najveće koncentracije hlora se nalaze u vodama visokih temperatura na poluostrvu *Reykjanes*, a najveće koncentracije bora u vodama visokih temperatura geotermalnih sistema u aksijalnim zonama aktivnih vulkanskih pojaseva. Sadržaji bora i hlora u islandskim bazaltima su 0,1 - 6,6 i 75 - 750 mg/L, respektivno. Na osnovu istraživanja koje su izveli *Arnórsson and Andrésdóttir (1995)* ove velike varijacije smatraju se posledicom promenljive degazacije tokom sjedinjavanja, kao i promenljivog zgušnjavanja prvobitne magme.

[373] **Subdukcija** je geološki proces koji se odvija na konvergentnim graničnim područjima kojim se jedna tektonska ploča kreće ispod druge, tonući prema zemljinom plaštu kako ploče konvergiraju. Pva područja su poznata kao subdukcione zone koje predstavljaju površine na zemlji, gde se dve tektonske ploče kreću jedna prema drugoj i klize jedna preko druge. Brzine subdukcije se obično mere u santimetrima po godini, pri čemu je prosečna brzina konvergencije približno 2-8 cm/god.

Toleiiti[374] su najniži kod oba elementa (prosečno 1,2 mgB/L i 170 mgCl/L), srednji kod prelaznog bazalta (prosek 2,1 mgB/L i 240 mgCl/L), a kod alkalnog bazalta najviši (prosečno 3,8 mgB/L i 340 mgCl/L). Odnosi bora i hlora u toleitima su najčešće 25 - 50, ali su nešto niži u alkalnom bazaltu. Većina geotermalne vode sadrži bor i hlor između 0,05 - 1 i 10 - 100 mg/L. Ove prilično male vrednosti se pripisuju niskom sadržaju bora i hlora u bazaltnim stenama. Raspodela bora i hlora u islandskim prirodnim vodama ukazuje da ovi elementi deluju kao suštinski neusaglašeni. Njihovi izvori snabdevanja uključuju:
1) Atmosferu (raspršenu morsku vodu i aerosole);
2) Stene sa kojima je voda u interakciji;
3) Morsku-podzemnu vodu; i
4) Prodiranje magme.
U površinskim vodama i netermalnim podzemnim vodama dominantan izvor snabdevanja hlora je morska raspršena voda i aerosoli, ali zemljište i stene često značajno doprinose boru u ovim vodama. Njihov odnos (Cl/B) je sličan ili nešto niži od odnosa (Cl/B) u morskoj vodi (1.330). Koncentracija bora i hlora obično raste sa temperaturom vode. Tople vode (< 50 °C) obično imaju srednju razmeru Cl/B u odnosu na one u morskoj vodi i bazaltu. Povećanjem temperature taj odnos se smanjuje i polako se približava onom u stenama. Neke geotermalne vode visokih temperatura imaju podjednako nizak odnos Cl/B kao što je 1, a koncentracije bora visoke i do 10 mg/L. Uzrok ove pojave je ili degazacija bora od nametnutog magmatskog izvora toplote ili fazno razdvajanje u stvorenom akviferu. Neke nisko temperaturne vode (< 150 °C) u niskim područjima uz obale imaju povišene koncentracija Cl zbog prisutnosti komponenata morske i podzemne vode koja je prodirala u stenovito tlo tokom perioda topljenja leda kada su i nizijski delovi potopljeni. Procena morske komponente hlora u vodama niskih temperaturnih sastava koji ne sadrže sastojke morskih i podzemnih voda pokazuju da je prihranjivanje i dopunjavanje najčešće lokalno, ali ne proizlazi iz uzvišenih područja unutrašnjosti, kao što se može zaključiti iz njihovih sadržaja deuterijuma.

Xiao, et al. (2007) su izveli laboratorijske eksperimente da bi istražili ponašanje bora na mestu spajanja morske vode i vazduha tokom isparavanja morske vode. Morska voda prilagođena različitim pH vrednostima je zagrevana na 27, 33 i 40°C unutar kvarcnog isparivača. Para je prikupljana kvarcnim kondenzatorom pomoću hladnog filtera za odvajanje. Proces prirodnog isparenja morske vode u mirnim vazdušnim uslovima, isključujući komponentu raspršivanja morske vode, realizovan je na opisan način. Dobijeni rezultati ukazuju na obogaćivanje izotopom ^{11}B u kondenzatima. To podrazumeva da su u prirodnom okruženju padavine, sa vrednostima $\delta^{11}B$ niže nego one u morskoj vodi, bile pod uticajem ili kontinentalnih izvora bora ili od izdvojenog bora iz morske vode pod uticajima protoka vazduha. Dok je neto fluks bora, nošen od

[374] **Toleiitična** magmatska serija, nazvana po Nemačkom gradu *Tholey*, jedan je od dve magmatske serije vulkanskih stena (druga serija se naziva kalk-alkalna). Magmatske serije su serije sastava koji opisuje evoluciju mafične magme, bogate magnezijumom i gvožđem, koja proizvodi bazalt i gabro.

okeana vazdušnim masama zbog isparavanja morske vode, značajan u poređenju sa drugim povezanim procesima izdvajanja bora iz okeana, neznatan je efekat frakcionisanja izotopa prilikom prelaska bora ulazi u parnu fazu na izotopski sastav bora u okeanu tokom vremena.

Široke varijacije izotopa bora koje se javljaju u prirodnim vodama uglavnom potiču od 20‰ frakcionacije između rastvorene borne kiseline i boratnih anjona, povezane prvenstvenim uklanjanjem izotopa ^{11}B osiromašenih boratnih jona iz sistema adsorpcijom i/ili nastajanjem minerala. Tipični adsorbenti rastvorenog bora u podzemnim vodama su minerali gline u matrici akvifera. *Gonfiantini and Pennisi (2006)* su u istraživanjima koristili izotope bora i stroncijuma iz dva aluvijalna akvifera u Toskani, gde je koncentracija bora često iznad 1 mg/L, a može dostići i 8 mg/L. Izotopski rezultati ukazuju da je, u prvom slučaju kod sliva reke Čečina, kontaminacija bora antropogena i proizilazi iz prethodnog ispuštanja industrijskih otpada bogatih borom u vodotoke. U drugom slučaju u ravnici Kornija (*Cornia*), rastvoreni bor je oslobođen iz borom bogatih glinovitih sedimenata matrice akvifera, dakle ima prirodno poreklo.

Voutsa, et al. (2009) su predstavili objedinjena ispitivanja pojave i podele bora u podzemnim vodama u oblasti Halkidiki, u severnoj Grčkoj. Uzorci podzemnih voda su uzimani iz bunara koji se koriste za piće i navodnjavanje. Uzorci su analizirani na bor, razne fizičko-hemijske parametre (T, pH, EC, Ca, Mg, Na, K, Br, Cl, HCO_3^-, SO_4^{2-}, NO_3^- i As) i izotope (^{18}O, ^{2}H i ^{11}B). Bor je pokazao visoke prostorne promene u rasponu od 0,04 do 6,5 mg/L. Skoro 60% ispitanih bunara sadržalo je koncentraciju bora veću od granične od 1 mg/L, predloženu za vodu namenjenu za ljudsku upotrebu. Veće koncentracije su utvrđene u geotermalnim vodama sa relativno visokom temperaturom. Analiza korelacije i hijerarhijska klaster analiza su bile zadužene za otkrivanje mogućih odnosa između ispitanih parametara i uzoraka podzemne vode. Hemijske i izotopske osobenosti su korišćene da se ispita poreklo bora.

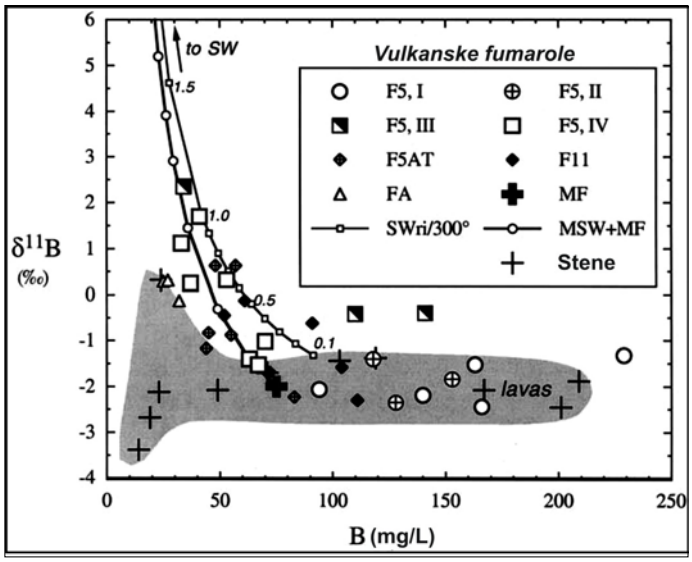
Vremenske promene u sastavu izotopa bora su praćene u fumaroličnim kondenzatima[375], prikupljenim tokom dužeg vremenskog perioda (1970-1996. godine) iz kratera *La Fossa* na ostrvu Vulkano. *Leeman, et al. (2005)* su saopštili uporedne podatke izotopa bora za reprezentativnu vulkansku lavu i plitke hidrološke uzorke (morska voda, bunari, termalni izvori) iz severnog krila kratera *La Fossa*. U kombinaciji sa istovremenim hemijskim i izotopskim ($\delta^{18}O$, δD) podacima za fumarole, ovi rezultati ukazuju na to da nastaje mešavina između tri različita tečna krajnja člana, tečnog zapisa fumarole :

1) Dominantna magmatska tečnost (EM1);
2) Mešavina modifikovane morske vode sa magmatskom tečnošću (EM2); i

[375]**Fumarole** predstavljaju pojave pregrejanih para i gasova oslobođenih iz magme, čija temperatura ima vrednosti od 200 do 800 ^{o}C. Naziv su dobile po tome što se neprestano puše. Pored gasova CO_2, CO, CH_4, NH_3, HCl, HF, H_2S i SO_2 uz fumarole mogu da se jave manje količine rudnih minerala, zatim sumporna, borna, sumporasta i druge kiseline. Najpoznatije fumarole su u Japanu, na Kamčatki, Aljasci, Oregonu, na Novom Zelandu i Martiniku.

3) Vodeni fluid nastao od morske vode pojačanim reakcijama stena, isparavanjem i ključanjem (AF).

Razlike između dva poslednja krajnja člana su najjasnije naglašene osnovnim podacima izotopa bora. Dugoročne varijacije sastava fumarola kratera su bile dominantne mešanjem EM1-AF u periodu od 1979. do 1988. godine, sa progresivnim smanjenjem doprinosa u EM1 tokom vremena, i sa mešanjem EM2-AF u periodu od 1988. do 1996. godine. Tačna prostorna podela ovih rezervoara tečnosti ostaje nejasna, ali u potpunosti mora biti predstavljena tokom perioda praćenja posmatranih varijacija. Štaviše, kombinovani sistem podataka B-O-H izgleda da isključuje značajan doprinos iz plitkih meteorskih rezervoara. Označene kratkoročne varijacije u $\delta^{11}B$ se blisko podudaraju sa lokalnim seizmičkim događajima, koji su verovatno izazvali reorganizaciju obrazaca hidrotermalnih protoka. Postepene promene tokom perioda od 3 - 4 godine su povezane relativno niskom seizmičnošću tokom kojih je cirkulacija tečnosti bila verovatno pod uticajem dejstva taloženja minerala na propustljivost hidrološkog sistema. Značajan aspekt fumaroličnih kondenzata je tendencija opadanja sadržaja bora porastom $\delta^{11}B$ (slika 14/VII). Ova činjenica je posebno očigledna za sve fumarole uzorkovane u višku od 1993. godine (posebno F5, F5AT i F11) i može reflektovati mešanje između fluida sa visokim i niskim sadržajem bora, nastalog iz izotopski razdvojenih rezervoara.



Slika 14/VII *- Promene $\delta^{11}B$ (‰) sa sadržajem B za fumaroličnе kondenzate i za reprezentativnu lavu Vulcano. Tečnosti intervala IV pokazuju značajnu negativnu korelaciju između ovih parametara (r^2 = 0,515 za sve fumarole; r^2 = 0,757 za samu F5. Sastav magmatskog fluida (MF) je zasnovan na proseku $\delta^{11}B$ (~ –2‰) za lave Vulcano; sadržaj B (~ 75 mg/L) je izabran da se nalazi na regresionoj liniji preko celog intervala uzoraka kondenzata IV. Kriva SWri pokazuje sastave model fluida dobijenog interakcijom morske vode (SW) sa prosečnim lavama Vulcano na 300 °C; brojevi ukazuju odnos masa voda/kamen (W/R). Takođe, pokazana je kriva za binarno mešanje između očekivanog magmatskog fluida i modifikovane morske vode (MSW); krajnji član MSW je preuzet sa krive SWri pri W/R=3 (10 mg/L B, $\delta^{11}B$ = 18,7)*

Jahiruddin, et al (1998) su merili koncentracije bora u četiri eksperimenta, dva pod uslovima visokih pražnjenja i dva pod uslovima niskih pražnjenja, u 59 podslivova

razvođa reke *Dee*[376] u jugoistočnoj Škotskoj. Ispitane su povezanosti između koncentracije bora i procenta korišćenja sastojaka zemljišnog pokrivača drugih rečnih voda i udaljenost od obale. Rezultati, posebno snažna veza sa koncentracijama Na i Cl i njihovih raspodela, pokazuju da je primarni izvor bora u relativno nezagađenoj rečnoj vodi u severoistočnoj Škotskoj input za taloženja i uslovno potiče od raspršene tečnosti okeana. Međutim, sami inputi za taloženja se ne uzimaju u obzir za posmatrani odnos bora i hlora u rečnoj vodi, već i drugi atmosferski elementi procesa, takođe, moraju biti uvaženi i značajni. U studiji je predloženo da inputi za taloženja i suvo odlaganje približno izjednačavaju oticanje u rečnu vodu, osim gde upotreba poljoprivrednog zemljišta remeti biogeohemijski ciklus bora.



Slika 15/VII *- Izgled minerala kolemanita*
Izvor:
http://www.minservice.com/store/scripts/prodList.asp?idCategory=74

Çöl and Çöl (2003) su utvrdili nivo bora u vodama bogatim borom u oblastima rudnika u Turskoj gde se prirodno javlja visok nivo bora u podzemnim vodama. Oblast studije je bilo selo *Hisarcik* u turskoj pokrajini Kutahja (*Kütahya*) koja ima veliki broj rudnika bora. Bor se javlja u kombinovanom obliku, obično kao boraks[377] ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) i kolemanit[378] ($Ca_2B_6O_{11}$-$5H_2O$) (slika 15/VII). Uzorci vode su prikupljeni iz mnogih izvora kako bi se utvrdila koncentracije i količina bora koji je sadržan u 88 uzoraka pijaće vode, 37 iz podzemnih voda i 257 iz potoka ili jezera (površinske vode). Uzorci urina, uzeti od 42 stanovnika iz ovog područja, analizirani su na bor i upoređeni sa njegovim nivoima u pijaćoj vodi. ICP-MS metoda je korišćena za analizu koncentracije bora. Voda sa sadržajem bora na različitim lokacijama ove oblasti je bila u rasponu od 2,05 do 29,00 mgB/L. Srednja vrednost bora je bila 10,20 ± 4,08 mgB/L. Ukupna urinarna izlučevina bora je izmerena u rasponu od 0,04 do 50,70 mgB/L, a srednja vrednost je bila 8,30 ± 10,91 mgB/L.

U prethodnim studijama, smatrano je da su jedinjenja bora relativno niske toksičnosti u vodenoj sredini, sa nepredviđenim efektom koncentracije (*predicted no effect concentration* - PNEC) u iznosu oko 1 mgB/L (izraženo kao ekvivalent bora). *Schoderboeck, et al. (2011)* su različitim metodama procenili prodatke toksičnosti za bor dostupan u vodenoj sredini. Za supstance sa bogatim skupovima podataka, često je moguće izvršiti raspodelu osetljivosti vrsta (*species sensitivity distribution* – SSD). Tipični rezultat za SSD je koncentracija rizika (*hazardous concentration* od 5% - HC_5),

[376] Reka ***Dee*** je 110 km dugačka reka u Velikoj Britaniiji. Protiče kroz Vels i Englesku i, takođe, čini granicu između ove dve države. Izvire u *Snoudoniji*, u Velsu, teče na istok preko Čestera u Englesoja i izliva se u more u zaliv između Velsa i poluostrva Viral u Engleskoj. Površina sliva ove reke je 1.817 km^2.

[377] **Boraks,** takođe poznat kao Na-borat, Na-tetraborat ili dinatrijum-tetraborat, važno je jedinjenje bora. To je obično beo prah koji se sastoji od mekih bezbojnih kristala koji se lako rastvaraju u vodi.

[378] **Kolemanit** je boratni mineral koji se nalazi u depozitima nastalim isparavanjem vode ili u alkalnim jezerskim okruženjima.

odnosno koncentracija na kojoj su 95% svih vrsta zaštićene verovatnoćom od 95%. Skup podataka koji je trenutno dostupan za toksične efekte bornih jedinjenja na vodene organizme je sveobuhvatan, ali uz pažljivu procenu tih podataka otkriva da nedostaju podaci o hroničnim efektima za vodene insekte i biljke. U ovom istraživanju primenjen je i pristup standardnog faktora procene, kao i pristup SSD. Standardni pristup doveo je do PNEC od 0,18 mgB/L (ekvivalentno 1,03 mg borne kiseline/L), dok je SSD rezultirao sa PNEC od 0,34 mgB/L (ekvivalentno 1,94 mg borne kiseline/L). Ove procene ukazuju da bi jedinjenja bora mogla biti rizična za vodene organizme u koncentracijama blizu onih iz prirodnih životnih sredina u pojedinim evropskim regijama. To dalje ukazuje na moguću visoku osetljivost pojedinih ekosistema na antropogene inpute borovih jedinjenja. Postoji zabrinutost da antropogeni inputi bora mogu dovesti do toksičnih efekata u organizmima prilagođenim na niske koncentracije bora.

Aggarwal, et al. (2000) su merili sastav izotopa bora i koncentracije bora i hlorida u 27 islandskih geotermalnih fluida u visoko i nisko temperaturnim sistemima. Vrednosti $\delta^{11}B$ su određene od -6,7 ‰ u sistemu *Krafla*[379], do +25,0‰ u toplim izvorima iz južnih nizija. Pored toga, utvrđena je vrednost $\delta^{11}B$ u bazaltnim staklima iz *Nesjavellira*[380] (-5,3 ± 1,4‰) i travertinu iz *Snæfellsnesa*[381] (-22 ± 0,5‰). Izotop bora i sistematika Cl/B u visokim temperaturnim sistemima su preovlađujući kao posledica sastava lokalnih bazalta. Niži temperaturni sistemi pokazuju dokaze za mešanje borom i hlorom morskog porekla, zajedno sa usvajanjima bora u sporednim mineralnim fazama. Podaci iz geotermalnog sistema *Snaefellsnes* ukazuju na to da su tečnosti koje su podvrgunte interakciji sa bazaltima pretrpele značajne nisko temperaturne promene morskom vodom.

Kasemann, et al. (2004) su izmerili koncentraciju i sastav izotopa bora u regionalno proširenim boratnim naslagama i geotermalnim tečnostima iz kenozojskih geotermalnih sistema na lokaciji *Puna Plateu* u Argentini, u centralnim Andima. Boratni minerali boraks, kolemanit, hidroboracit[382], inderit[383], kernit[384], terugit[385],

[379] **Krafla** je krater prečnika oko 10 km sa 90 km dugačkom zonom naprsline na severnom Islandu. Najviši vrh kratera dostiže 818 m, a dubina 2 km. Postoje evidencije o 29 erupcija ovog vulkana.

[380] Na lokaciji ***Nesjavellir*** se nalazi geotermalna centrala, druga po veličini na Islandu. Centrala proizvodi oko 120 MW električne struje i isporučuje oko 1.800 L/s tople vode za potrebe velikog područja Rejkjavika.

[381] ***Snæfellsnes*** je poluostrvo koje se nalazi na zapadnom Islandu. Često se naziva i Island u minijaturi. Poluostrvo sadrži vulkan *Snæfellsjökull* koji važi za jedan od simbola Islanda. Vulkan je visok 1.446 m i sadrži glečer na svom vrhu.

[382] **Hidroboracit** je heksahidrat Ca i Mg borata sa formulom $CaO.MgO.3B_2O_3.6H_2O$. Ovaj mineral se nalazi u kristalima koji formiraju vlaknaste i paralelne agregate sa sjajem svile. Hidroboracit je nerastvoran u hladnoj i toploj vodi, ali se lako rastvara u zakišeljenoj vodi.

[383] **Inderit** je monokliničnі prizmatični bezbojni kristal čija je formula $MgB_3O_3(OH)_5•5(H_2O)$.

[384] **Kernit** poznat je kao razorit je hidratisani natrijum borat hidroksid čija je formula $Na_2B_4O_6(OH)_2•3(H_2O)$. To je bezbojan do beo mineral koji kristališe u monokliničnom kristalnom sistemu a tipično se nalazi u obliku prizmatičnih iglenih kristali ili granulovane mase.

[385] **Terugit** je mineral bora čija je empirijska formula $Ca_4MgAs_2B_{12}O_{22}(OH)_{12}•12(H_2O)$. To je bezbojan mineral koji kristališe u monokliničnom kristalnom sistemu.

tinkalkonit[386], i uleksit[387] obuhvataju širok spektar vrednosti $\delta^{11}B$ od -29,5 do -0,3‰, dok tečnosti pokrivaju opseg od -18,3 do 0,7‰. Podaci o savremenim koegzistirajućim boratnim mineralima i tečnostima omogućavaju izračunavanje sastava izotopa drevnih mineralizovanih tečnosti i, prema tome, ograničenje sastava izotopa izvornih stena uzorkovanih iz tečnosti. Sastav izotopa bora se u drevnim mineralizovanim tečnostima pojavljuje jednoobrazno u čitavom delu taloženja na datoj lokaciji i sličnih je vrednosti dobijenim iz najnovijih termalnih fluida. Ovi pronađeni podržavajući modeli ukazuju na ujednačene i stabilne klimatske, magmatske i tektonske uslove tokom proteklih 8 Mgod, u ispitivanom delu centralnih Anda. Bor u tečnostima potiče iz različitih izvora, u zavisnosti od sistema za odvodnjavanje i lokalnog stenovitog područja. Jedan značajan izvor bora je iz paleozoika, koji ima sastav izotopa ukupnih stena $\delta^{11}B$ = -8,9 ± 2,2‰ (1SD). Drugi važan doprinos bora dolazi iz *neogenih pleistocenskih* ignimbrita[388] ($\delta^{11}B$ = -3,8 ± 2,8‰, 1SD). Kenozojski andeziti i mezozojski krečnjaci obezbeđuju treći potencijalni izvor bora($\delta^{11}B \leq +8$ ‰) .

Louvat, et al. (2011) su objavili velike varijacije u odnosima koncentracije i izotopa bora u rekama i termalnim izvorima na ostrvu *Guadeloupe*[389] na Malim Antilima. Reke sadrže vrednosti $\delta^{11}B$ oko 40‰ i koncentracije bora manje od 30 µg/L, dok termalni izvori sadrže $\delta^{11}B$ od 8-15‰ i koncentracije bora od 250 - 1.000 µg/L. Uzorci iz reke pod snažnim uticajima hidrotermalnih inputa imaju srednje sadržaje $\delta^{11}B$ i bora. Nijedan od ovih uzoraka površinske vode nema sadržaj $\delta^{11}B$ uporediv sa lokalnim vulkanskim stenama, neoštećenih vremenskim prilikama (oko 0‰), što podrazumeva da se ogromno frakcionisanje izotopa od 40‰ odvija tokom raspadanja stena, koje bi se moglo objasniti prioritetnim sjedinjenjem ^{10}B tokom sporednog mineralnog formiranja i adsorpcije na glini, za vreme atmosferskog dejstva na stene ili u zemljištu. U uzorcima reka i izvora, odnosi *Guadeloupe* Cl/B su bili promenljivi od 40 do 300 (slika 16/VII) i od 130 do 300 samo za reke, što se preklapa odnosom Cl/B za okeansku kišu. Sa slika 16/VIIa i 16/VIIb je izabran odnos Cl/B iz kišnice od 300 i $\delta^{11}B$ of 45‰. Ciklus bora u zemljištu i vegetaciji bi mogao biti razlog za takvo frakcionisanje. Atmosferski bor sa sadržajem $\delta^{11}B$ od 45‰ predstavlja 25-95% rečnog sadržaja bora. Raznovrsnost hemijskog sastava termalnih izvora predočava prilično teško razumevanje interakcija bora u hidrotermalnom sistemu *Guadeloupe*. U budućim istraživanjima će sigurno biti od koristi komplementarni geohemijski obeleživači.

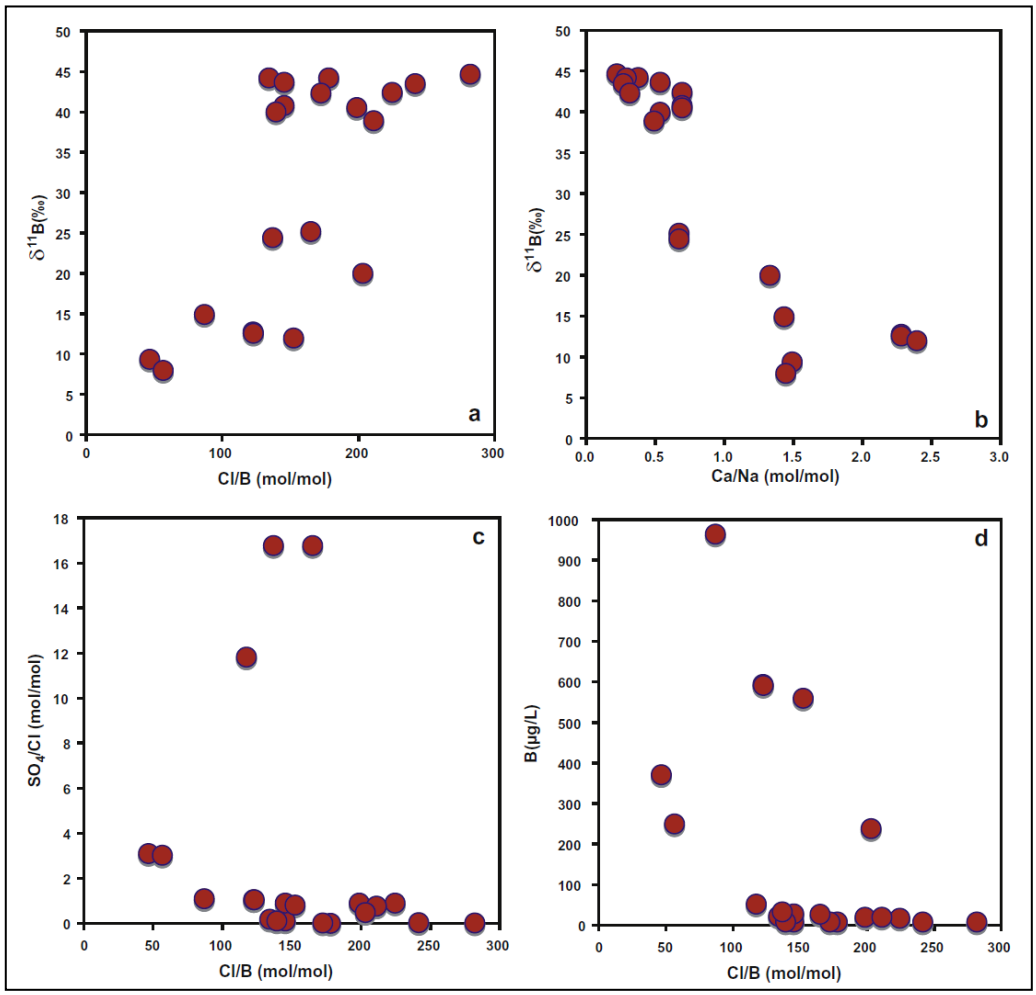
---

[386] **Tinkalkonit** je hidratisani natrijum boratni mineral koji je veoma sličan boraksu i predstavlja sekundarni mineral koji nastaje dehidratacijom boraksa. Njegova formula je $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, a kristališe u heksagonalnom kristalnom sistemu.

[387] **Uleksit** ($NaCaB_5O_6(OH)_6 \bullet 5(H_2O)$) je hidratisani natrijum kalcijum borat hidroksid koji je često poznat kao TV kamen. Ovaj mineral se pronalazi u svilastim belim zaobljenim masama kristala ili u paralelnim vlaknima. Prirodna vlakna uleksita provode svetlo uzduž njegovih dugačkih osa, putem unutrašnje refleksije. Ovaj mineral je strukturno kompleksan sa osnovnom strukturom koja sadži lance natrijuma, vode i oktaedre hidroksida. Ovi lanci su povezani zajedno kalcijumom, vodom, hidroksidom, poliedrima kiseonika i masivnim jedinicama bora.

[388] **Ignimbrit** je depozit piroklastičnog protoka (brzo kretanje tefre) vrele suspenzije čestica i gasova koji protiču velikom brzinom iz vulkana, vođeni većom gustinom od okružujuće atmosfere.

[389] ***Guadeloupe*** je karipsko ostrvo koje pripada grupi Malih Antila, zahvata površinu od 1.628 km^2, a nastanjuje ga 400.000 stanovnika.



Slika 16/VII *- Odnosi između $\delta^{11}B$ i Cl/B (a), $\delta^{11}B$ i Ca/Na (b), SO_4/Cl i Cl/B (c) i B i Cl/B (d) za neke reke i termalne izvore Guadeloupe*

Vengosh, et al. (1991a) su istraživali geohemiju izotopa bora u slanim i podzemnim vodama i sedimentima iz savremenih australijskih slanih jezera u državi Viktorija, u južnoj i zapadnoj Australiji, primenom tehnike negativne termo-jonizacione masene spektrometrije. Geohemijska istorija slanih jezera je rekonstruisana pomoću odnosa $\delta^{11}B$, B/Cl i Na/Cl. Viktorijanska jezera vulkanskih kratera jugoistočne Australije imaju salinitet vode do 60 g/L, molarne odnose Na/Cl (0,87) slične morskim odnosima, molarne odnose B/Cl od 2,9 × 10^{-4} do 4,9 × 10^{-4}, i vrednosti $\delta^{11}B$ od 54 do 59%. Trošenje ukupnog bora i visoko pozitivne vrednosti $\delta^{11}B$ u odnosu na morsku vodu (B/Cl = 7,9 x 10^{-4}; $\delta^{11}B$ = 39%) povezano je sa poreklom morskih soli, zajedno sa adsorpcionim procesima u zatvorenim sistemima niskih odnosa vode i sedimenata. Nasuprot tome, slana jezera iz južne i zapadne Australije, koja su velika plitka jezera povezana halitom, gipsom i ostacima glinenih minerala, sadrže međuprostorne i

površinske slane rastvore karakterističnih saliniteta od 80 do 280 g/l, molarne odnose Na/Cl od 0,85 do 1, molarne odnose B/Cl od 4×10^{-6} do 10^{-4}, a vrednosti δ^{11} od 25 do 48%. Vrednosti $\delta^{11}B$ ovih slanih jezera se razlikuju od onih iz podzemnih voda iz Velikog Arteškog basena ($\delta^{11}B$ = -15,9% do 2,2%, sa visokim molarnim odnosima B/Cl od 1×10^{-3} do $3,8 \times 10^{-2}$), vrednosti zemljišnih stena ($\delta^{11}B$ = -8,7% do 6,8%) i ostatatka savremenih sedimenata prisutnih u ovim slanim jezerima ($\delta^{11}B$ = -3,2% do 12,3%). Vrednosti $\delta^{11}B$ ovih slanih jezera se preklapaju vrednostima iz površinskih i slanih voda ($\delta^{11}B$ = 8% do 35%) i sastavom izotopa bora iz morske vode ($\delta^{11}B$ = 39%.). Niski molarni odnosi Na/Cl (< 1), kao i visoke vrednosti $\delta^{11}B$, ukazuju na to da je izvor glavnog dela rastvorenih čvrstih materija u australijskim slanim jezerima kontrolisan cikličnim solima, dobijenim iz morske vode, pre nego razlaganjem lokalnog stenja. Dok niski odnosi B/Cl i visoke vrednosti δ^{11} (> 39%) nekih slanih jezera ukazuju na njihovu interakciju sa ostacima sedimenata u okviru sistema slanih jezera, vrednosti δ^{11} (< 39%) pokazuju mešanje slanih jezera morskog porekla iz kojih je bor delimično uklonjen adsorpcijom, vodama kopnenog porekla koje sadrže niske vrednosti δ^{11}. Odnosi Na/Cl se koriste kao pokazatelji porekla soli, kao i procesa rastvaranja i taloženja halita. Vrednosti δ^{11} i odnosi B/Cl su osetljivi na morsko ili poreklo koje nije morsko, adsorpciju bora na glinama i efektivne odnose vode i sedimenata. Pri niskim odnosima vode i sedimenta, prioritetno je uklanjanje ^{10}B iz rastvora, dok pri visokim odnosima voda/sediment, adsorpcija ne utiče na vrednosti δ^{11} u rastvoru. Iako vrednost δ^{11} boratnih minerala može da bude diskriminativna u morskom ili ne morskom poreklu, izotopi bora su manje prepoznatljivi u predelima isparenja gde bor nije obilna komponenta i gde se dešava interakcija vode i sedimenata.

Vengosh, et al. (1991b) su koristili kombinaciju istraživanja izotopa bora sa analizama elementarnog bora, litijuma i hlora da ukažu da su slani rastvori iz Mrtvog mora (*Dead Sea*) i priobalnih hiperslanih termalnih izvora (*Hamme Yesha*, *Hamme Zohar* i *Hamme Mazor*) proizvodi interakcije isparene morske vode i ostataka sedimenata. Visoke vrednosti $\delta^{11}B$ slanih fluida iz Mrtvog mora (55,7 do 57,4% u odnosu na standard NBS-951) i vrućih izvora (52,2 do 55,7%.), kao i niski odnosi B/Li (2,0 do 2,3 i 2,5 do 2,7, respektivno), u odnosu na morsku vodu, ukazuju na prioritetno uklanjanje ^{10}B iz slanih rastvora i otuda adsorpcija bora na mineralima gline. Slani potoci *En Feshcha* i slatkovodni izvori *En Dawid* i *Nahal Arugot* rezultiraju nižim sadržajem bora i vrednostima $\delta^{11}B$ (37,7 do 40,6% i 33,8 do 36,9%, respektivno). Vrednosti $\delta^{11}B$ i sadržaj bora razređenih slanih fluida Mrtvog mora počivaju na proračunatim linijama mešanja između sastava slanih i slatkovodnih izvora sa sastavom Mrtvog mora. Međutim, vrednosti $\delta^{11}B$ iz termalnih izvora, s obzirom na njihov sadržaj bora, znatno su niže od onih iz linija mešanja. Dakle, vode iz toplih izvora ne mogu biti proizvod mešanja slanog rastvora iz Mrtvog mora slatkom vodom. Umesto toga, slana voda iz Mrtvog mora je proizišla iz slanih rastvora vrelih izvora posredstvom daljeg frakcionisanja izotopa i adsorpcije bora na ostacima sedimenata.

Vengosh, et al. (1995) su istraživali opštu hemiju i sastav izotopa bora u slatkim vodama i hiperslanim jezerima iz basena *Qaidam*, na severnoj visoravani *Qinghai-*

Xizang, na Tibetu u Kini. Ovaj basen je veliki, tektonski aktivni sistem, izolovan od okeana i sastoji se od gustih klastičnih sedimenata i sedimenata isparenja. Savremena plitka jezera su predmet intenzivnog isparavanja i karakteristična su kao hiperslana jezera, kao i po isparenjima kalijuma i borata. Hemijski sastav rastvorenih supstanci iz savremenih slanih jezera i voda, otkriva tri glavna izvora:

1) Priliv od toplih izvora obogaćen natrijumom, sulfatima i borom. Isparavanje ovih voda dovodi do visokog odnosa natrijuma i hlora Na/Cl (> 1), slanim rastvorom tipa $NaClSO_4$ i skupom isparenih minerala halita, mirabilita i borata (jezera *Daqaidam* i *Xiaoqaidam*);

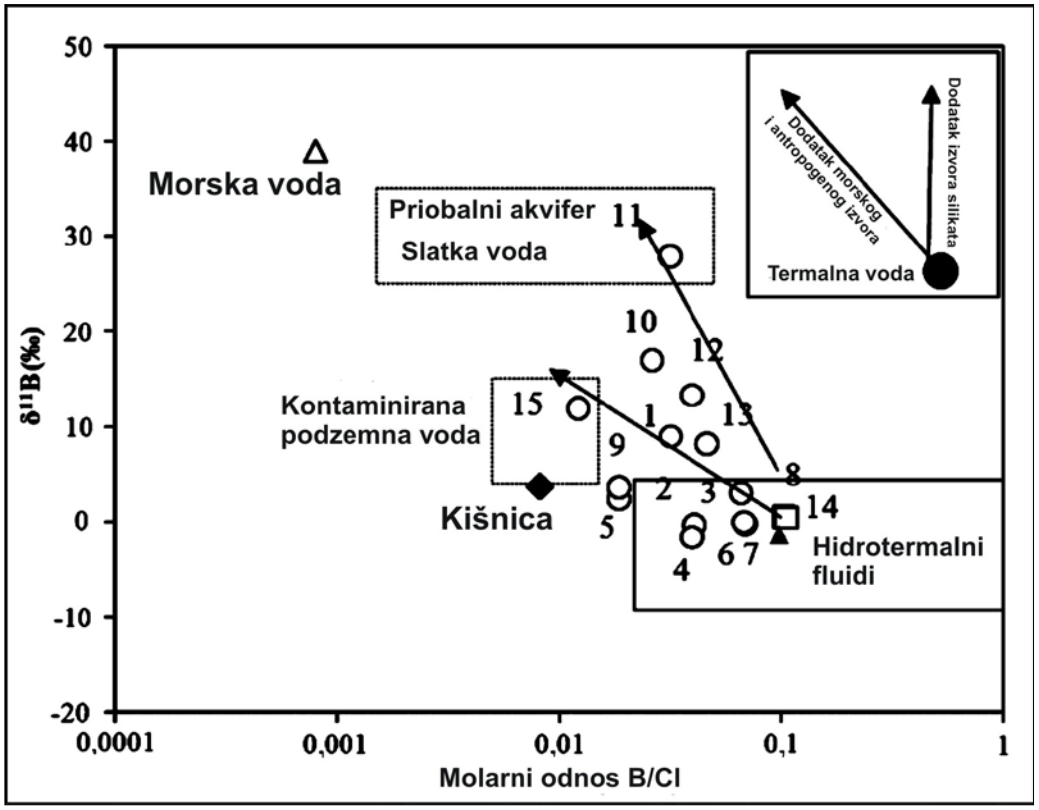
2) Priliv površinskih rečnih voda koji je modifikovan prioritetnim raspadanjem halita, kalijumovih i magnezijumovih soli i okarakterisan tipom rastvora Na(Mg)Cl sa niskim odnosima Na/Cl (< 1), Br/Cl, Li/Cl i B/Cl; i

3) Kalcijum hloridni podpovršinski slani rastvori koji su pod kontrolom ujedno i rastvaranja soli i procesa dolomitizacije. Isparavanje i kristalizacija soli, mešavine dva poslednja tipa, dovodi do slanog fluida nalik morskoj vodi, kao tip Na-Cl-Mg , odnos Na/Cl ~1 i skupom minerala sličnim onome koji predviđen za progresivno isparavanje morske vode (na primeru suvih jezera *Qarhan*: halit-silvin-karnalit-bišofit). Vrednosti $\delta^{11}B$ ulaznih voda u basen *Qaidam* (opseg -0,7 do 10,9%. u odnosu na NBS-*951*) i slane vode iz slanih jezera (0,5 do 15,0%) slične su onima u povezanim granitnim stenama ($\delta^{11}B$ = -2,3 do 3,7%. n = 3) i stoga ukazuju na ne morsko poreklo ovih tečnosti. Najveće vrednosti $\delta^{11}B$ su povezane tečnostima koje sadrže niske odnose B/Li, što ukazuje na selektivno uklanjanje elementarnog bora i ^{10}B kao rezultat adsorpcije na mineralima gline. Apsolutna vrednost obogaćenja izotopom ^{11}B usled adsorpcije je ~15 - 20% i, na taj način, se nemorske slane vode značajno razlikuju od slanih voda dobijenih iz mora ($\delta^{11}B$ od +39 do +59%.), održavajući veliku razliku izotopa (~40%) od svojih izvornih voda. Predlaže se upotreba ovog karakterističnog obeležja izotopa za praćenje porekla starih okruženja isparenja.

Tokom 1998. godine, u regionu *Muenster*, dogodila su se dva slučaja teške zubne fluoroze kod školske dece. Ovi slučajevi su se desili u jednom domaćinstvu, gde je korišćena fluorizovana pasta za zube, fluorizovane soli i tablete fluora. Osim toga, porodica je koristila za piće vodu iz njihovog privatnog bunara. Analize vode iz bunara, izrađene po narudžbi lokalnih zdravstvenih zvaničnika, pokazale su veoma velike količine fluorida, bora i drugih elektrolita. Ova neobična kombinacija velike količine fluorida i bora, takođe, se može naći u vodi velikog broja drugih privatnih bunara koje su jedini izvor vode za piće u ovom ruralnom području. Antropogeni izvori mogu biti isključeni. Iz tih razloga *Queste, et al. (2001)* su obradili rezultate uzoraka vode koji su prikupljeni za specifične geološke situacije u ovoj oblasti. U regionu *Muenster* postoje praškasti slojevi laporca iz ere krede, pokriveni kvartarnim sedimentima. Ovi sedimenti dosežu debljinu od 10 do 20 m i obično provode podzemne vode. Laporac sadrži visoke koncentracije fluorida i bora. U nekim mestima podzemna voda ima kontakt sa ovim slojevima. Da bi se proverila količinu fluorida i bora u podzemnim vodama, traženi su pokazatelji vrednosti, koji mogu dati nagoveštaj visokog sadržaja ovih istraživanih elemenata. Identifikovane su provodljivost i kiselost kao mogući pokazatelji velikih količina fluorida i bora u vodi za piće u ovom specifičnom regionu.

Da bi se moglo delovati efikasno i ekonomično, vodu za piće redovno treba proveravati na fluorid i bor samo kada su njihove vrednosti izuzetno visoke. U slučaju visokih koncentracija, posebno fluorida u vodi za piće, izložena lica treba da budu obaveštena o potencijalnom zdravstvenom riziku i trebalo bi im dati mogućnost da optimizuju ukupan dnevni unos fluorida.

Dotsika, et al. (2010) su zaključili da koncentracija bora u podzemnim vodama u mezozojskim krečnjacima, neogenih i aluvijalnih vodotoka u zapadnom delu pokrajine Halkidiki, u Grčkoj dostiže 6,45 mg/L, koji prelazi granicu od 1 mg/L, postavljenu od strane Evropske unije za pijaću vodu. U ovoj oblasti su određeni visoki sadržaji bora, ne samo u blizini obale, gde dolazi do prodiranja morske vode, već i u kopnenom delu



Slika 17/VII *- Odnosi između $\delta^{11}B$ i B/Cl. Pune linije reprezentuju teoretske linije mešanja (Vengosh, et al. 2002); Krugovi: slatke vode, kvadrati: termalne vode, linija: razblaženje morske vode*

basena. Višestruki podaci izotopa (^{2}H, ^{18}O, ^{34}S, ^{18}O (SO_4), ^{11}B, $^{87}Sr/^{86}Sr$) iz bušotina i termalnih izvora omogućavaju identifikaciju mogućih izvora bora. Bor rastvoren u podzemnim vodama u oblasti Halkidiki, uglavnom je geogen. Svi uzorci vode uzorkovani u ovoj studiji su sadržali $\delta^{11}B$ u opsegu od − 1,62‰ do 28,96‰. U cilju određivanja porekla bora, relacije između odnosa B/Cl i sadržaja $\delta^{11}B$ u uzorkovanoj vodi, kao i učešće morske vode, geotermalnih fluida, priobalnog akvifera i podzemne vode kontaminirane otpadnom vodom su prikazane na slici 17/VII. Na ovom

dijagramu mere naglašene hemijom vode su lako prepoznatljive iz $\delta^{11}B$: slatka izvorska voda, uzorak 9, termalna izvorska voda, uzorci 8 i 14, semi termalna voda, uzorci 10, 11, 12 i 13 i, konačno, slani član, uzorak 15. Niske vrednosti $\delta^{11}B$, 0 - 1‰, slične onima u termalnim tečnostima iz kontinentalnih geotermalnih oblasti, kao i nizak odnos hlora i bora u poređenju sa morskom vodom, ujedno ukazuju na geotermalno poreklo bora i odražavaju duboku cirkulaciju i interakciju sa magmatskim stenama.

Odnos $^{87}Sr/^{86}Sr$, takođe, nagoveštava da je granodiorit iz dubokih akvifera preovladavajući izvor stroncijuma u stenama, dok jedinica plitkih krečnjaka ima zanemarljive efekte na raspoložive zalihe rastvorenog stroncijuma u ovim termalnim krečnjačkim vodama koje pokazuju da su izotopi kiseonika i vodonika meteorskog porekla. Glavni izvor visokog sadržaja bora u vodama bušotina se uglavnom meša geotermalnom vodom bogatom borom. Takođe, u mešanju geotermalnih voda i voda iz neogenih vodotoka, ogleda se izotopski sadržaj sulfata.

U sveobuhvatnom eksperimentalnom istraživanju, korišćenjem hidrotermalnog autoklavnog aparata sa izotopom ^{10}B kao obeleživačem, *You, et al. (1995)* su pratili geohemijska ponašanja sedimenta bora tokom ranih procesa subdukcionih zona. Koeficijent deljenja izmenljivog bora (K_D) je određen kroz temperaturni opseg od 25 do 350 °C, pri pritisku od 800 bara i težinskim odnosom vode i stena od 3 - 1,5. Ovaj K_D je pokazan kao kompleksna funkcija temperature, pH i eventualne mineralogije. Na niskim temperaturama, K_D je značajno visok (~4) za razliku od vrednosti suštinske nule na temperaturama višim od ~100 °C. K_D od nule predstavlja nepostojanje adsorpcije bora, što podrazumeva efikasno angažovanje promenljivog bora na plitkim dubinama tokom subdukcije sedimenata. Ovi eksperimentalni rezultati pokazuju visoko angažovanje većeg dela bora u sedimentima (oba su promenljiva i rešetkasto vezana) na povišenim temperaturama (200 – 350 °C), u dobroj saglasnosti sa prethodnim zapažanjima bora u metasedimentima ukazujući na progresivno pražnjenje tokom metamorfoze. Pored toga, ova studija ističe značaj moguće zavisnosti odnosa vode i stena od angažovanja bora. Drugim rečima, stepen angažovanja sedimenata bora u subdukcionim zonama u velikoj meri zavisi od lokalne termo strukture i podele poroznosti. U oblastima niskih geotermalnih pojačavanja, velike količine podzemnih voda su isključene pre nego što se dogodilo značajano angažovanje bora, tako da će se neki sedimenti bora zadržati i dospeti u dublje delove subdukcionih zona. Ovi rezultati ukazuju da se efikasno angažovanje bora iz subduktovanih ploča mora desiti i da svodovi magmatizma recikliraju veći deo preostalog subduktovanog bora nazad u površinske rezervoare. Preispitivanje raspoloživog bora u subdukcionim zonama obezbedjuje presudne informacije u vezi sa izvorima i odvodima bora u okeanu.

Benton, et al. (2001) ukazuju da delovi stena i talog serpentinita koji su eruptirali iz konusnih podvodnih planina u basenu *Mariana*, pokazuju značajano obogaćenje borom i ^{11}B ($\delta^{11}B$ do + 15‰) u odnosu na vrednosti zemljinog omotača. Posledica ove povišene identifikacione karakteristike izotopa bora je hemijska razmena sa tečnostima pora bogatim borom koje se proceđuju kroz podvodne planine. Ako se tendencija smanjenja $\delta^{11}B$ sa dubinskih ploča, prikazanim u ukrštenim lučnim magmatskim nizovima u lukovima *Izu* i *Kurile* na zapadnom Pacifiku, proširi i na malim

dubinama (~25 km), onda će presecati finalni $\delta^{11}B$ od tečnosti izvedenih iz ploča (+ 13‰) iz konusnih podvodnih planina. Jednostavne mešavine tečnosti bogatih borom sa visokim sadržajem $\delta^{11}B$ i omotača siromašnog borom sa niskim udelom $\delta^{11}B$ nisu dovoljne da objasne kombinovane skupove podataka predlučnih basena i lukova. Sistematika izotopa bora iz subdukciono povezanih stena dalje ukazuje da su tečnosti koje su se razvile iz spuštajućih ploča više obogaćene izotopom ^{11}B od ploča sa osnovnim originalnim materijalima. Postupno manji $\delta^{11}B$ u lavama iz lukova koje su eruptirale iznad dubokih ploča odražava ujedno i postepeno pražnjenje ^{11}B iz ploče i postepeno povećanje ulaznih proizvodnih elemenata u boru dobijenom iz omotača. Ovo sugeriše da ploče oslobađaju tečnosti obogaćene ^{11}B iz najplićih nivoa do dubina većih od 200 km .

Koncentracija bora u podzemnim vodama u aluvijalnom akviferu gornjeg basena reke Čečina u Italiji, često prelazi maksimalnu granicu od 1 mg/L. Na osnovu hidrogeoloških i geohemijskih opservacija, glavni izvor kontaminacije bora iz podzemnih voda potiče od proteklih oslobađanja u tokove iskorišćenih, geotermalnih voda bogatih borom i/ili mulja dobijenog iz proizvodnje borne kiseline u mestu *Larderello*. Ova ispuštanja su prekinuta pre 25 - 30 godina. *Pennisi, et al. (2006)* su potvrdili tokom istraživanju da je bor rastvoren u podzemnim vodama antropogeng porekla. Zapravo, vrednosti $\delta^{11}B$ iz bora u podzemnim vodama odgovaraju opsegu od – 12,2‰ do – 13,3 ‰ minerala bora (kolemanit), tretiranog u proizvodnji borne kiseline u toku koje nije primećen nijedan značajan efekat izotopa. Izotopsko praćenje aluvijalnog akvifera Čečina je otkrilo da se odmah ispod ušća potoka *Possera* uočava oslobođeni bor iz *Larderelloa*. Odnosi izotopa stroncijuma podržavaju ovaj zaključak. Na oko 18 km od ušća potoka *Possera*, $\delta^{11}B$ iz podzemnih voda opada na mnogo negativnije vrednosti (- 22‰ do - 27‰), za koje se veruje da su nastale adsorpciono-desorpcionom interakcijom između rastvorenog bora i mase stena akvifera. Bor i $\delta^{11}B$, fiksirani u dnu sedimenata, pokazuju sličnu promenu. Definitivno, desorpcija preovladava adsorpcijom, zbog prestanka oslobađanja vode bogate borom. U studiji je predložen teorijski model kao objašnjenje uočenih trendova izotopa. Izotopi bora su moćno sredstvo za identifikaciju porekla kontaminacije borom u prirodnim vodama, iako efekti izotopa vezanih za procese adsorpcije i desorpcije mogu zakomplikovati sliku, u izvesnoj meri.
Ishikawa and Nakamura (1993) su odredili sadržaj bora i kompoziciju izotopa bora za savremene i drevne morske sedimente, od perma do miocena, uključujući i sedimente pelagičke gline, karbonatnog i silikatnog mulja i neritične[390] gline. Vrednosti $\delta^{11}B$ savremenih morskih sedimenata su u rasponu od - 6,6 do + 4,8‰. Varijacija izotopa određena je jednostavnim mešanjem četiri glavna sastojka, i to: nanosa kontinentalnog porekla, morskog smektita, biogenih karbonata i biogenog silicijuma. Nanos kontinentalnog porekla, prosečne vrednosti $\delta^{11}B$ od - 13 do - 8‰, niži je sastavni krajnji član $\delta^{11}B$ morskih sedimenata i njegov bor je u velikoj meri pod

[390] **Neritični** morski sedimenti nastaju u plitkim vodama obala kontinenata, gde su vode pri dnu dobro aerisane. Različite vrste sedimenata se mogu razviti u neritičkim depozitima, kao: neživa organska materija, šljunak, pesak, glina, organogeni i hemogeni. Neritični depoziti su specifični po oštrim varijacijama facija i bentičkih organizama.

uticajem koncentracije illita koji dospeva prenošenjem vetra ili reke. Morski smektit, biogeni karbonat i biogeni silicijum, s druge strane, predstavljaju više krajnje članove $\delta^{11}B$, sa vrednostima $\delta^{11}B$ od + 2,3 do + 9,2‰, + 8,0 do + 26,2‰ i + 2,1 do + 4,5‰, respektivno. Ove visoke vrednosti $\delta^{11}B$ su rezultat uravnoteženog usvajanja bora iz morske vode. Prostorne promene izotopa bora u sedimentima Pacifika su suštinski ishod raspodele navedena četiri sastojka. Iako drevni glinasti sedimenti imaju sadržaj bora koji je identičan onima za odgovarajuće savremene sedimente, sadržaj bora iz krečnjaka i mikrokristalnih sedimentnih stena su izrazito niži od onih iz modernih krečnjačkih i silikatnih muljeva. Stari morski sedimenti imaju sistematski niže vrednosti $\delta^{11}B$ (- 17,0 do - 5,6‰) od onih u modernim sedimentima. Niže vrednosti $\delta^{11}B$ mogu biti izazvane dijagenezom, što dovodi do :

1) Prioritetnog uklanjanja visokog sadržaja ($\delta^{11}B$) bora u kalcijum-karbonatu i silicijum-dioksidu tokom rekristalizacije; i

2) Razmene izotopa bora u toku prelaska smektita u illit.

Posmatrani sastav izotopa bora iz starih glinastih sedimenata se izrazito razlikuje od onih iz svežeg i izmenjenog MORB[391]-a. Zbog toga će sistematika izotopa bora biti korisna u identifikovanju komponenti iz opadajućih okeanskih ploča uključenih u formiranje ostrvskih lukova magme i u istraživanju recikliranja omotača kore kroz subdukcione procese.

Lemarchand, et al. (2005) su eksperimentalno ispitivali frakcionisanje izotopa bora tokom adsorpcije na kalcijum flokulisanim *Aldrich* huminskim kiselinama u funkciji pH rastvora na 25 °C i pri koncentraciji od 0,15 mol/L. Vodena koncentracija i izotopski sastav bora je određen pomoću $Cs_2BO_2^+$ i maseno spektrometrijskom analizom pozitivne termalne jonizacije, dok se struktura površinskog kompleksa bora sa HA karakteriše korišćenjem ^{11}B nuklearne magnetne rezonance magičnog ugla okretanja (*Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance* - MAS-NMR). Značajna sorpcija bora na HA je uočena pri 6 < pH < 12, sa maksimalnom vrednošću K_D, koeficijentom podele između adsorbovanog i vodenog bora, koja je iznosila 40 na pH = 9,5 - 10. Kombinovana MAS-NMR analiza ^{11}B i FITEQL modelovanje sorpcije bora na HA su pokazali da ovaj element formira tetraedarske koordinacione petočlane ili šestočlane prstenove helata, najverovatnije 1,2-diol i 1,3-diol celine, pri alkalnom pH (8 < pH < 11) i dikarboksilne celine na približno neutralnim uslovima(6 < pH < 9). Rezultati studije pokazuju, po prvi put, da sorpcija bora na HA izaziva frankcionisanje izotopa veoma zavisno od pH sa osiromašenim ^{11}B na površini HA koji doseže maksimum na 5 < pH <9 (α = 0,975, Δ = -25‰), i naglo opada pri pH > 9. Izmereno frakcionisanje izotopa ne može biti modelovano pod pretpostavkom da je izotopski sastav adsorbovanih boratnih vrsta identičan jedinjenjima koji sadrže anjone $B(OH)_4^-$ u matičnom rastvoru. Pokazalo se da obim frakcionisanja izotopa ne zavisi samo od vodenih specijacija bora, već i od raspodele i strukture formirane površinskim boratnim kompleksima. U saglasnosti sa energetskim ograničenjima, proračun faktora frankcionisanja izotopa između vodenog rastvora borne kiseline i površinskih kompleksa bora, ukazuje na to da formiranje zategnutog šestočlanog prstena 1,3-diol

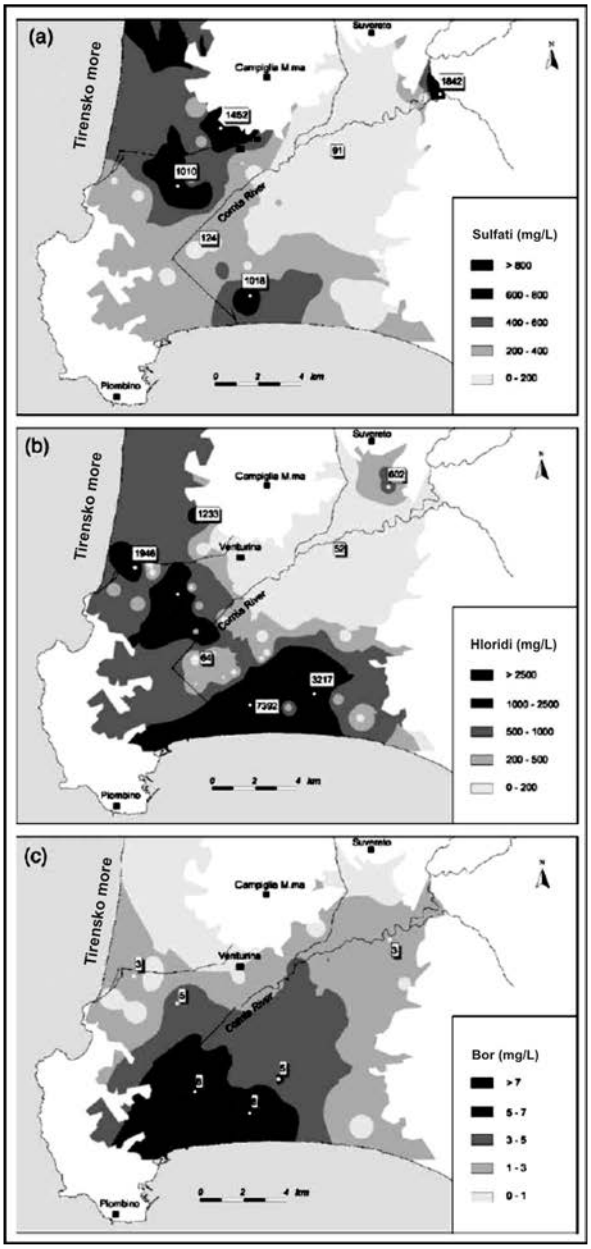
[391] **MORB**-svež bazalt iz planinskog lanca srednje oblasti okeana - *Mid Ocean Ridge Basalt*.

kompleksa doprinosi mnogo većem frakcionisanju (αBLP1-III = 0,954-0,960, Δ = -41/-47‰) nego kod veoma stabilnog petočlanog prstena 1,2-diol kompleksa (αBLP2-III = 0,983, Δ = -18‰). Rezultati ovih istraživanja otvaraju nove perspektive razumevanja i oblikovanja biogeohemijskog ciklusa bora. Pretpostavljeno je da sorpcija bora na organskoj materiji može imati značajne posledice na sastav izotopa bora u površinskim rezervoarima vode (morske vode, podzemne voda i voda tla) u kojima su dostupne ili obilne organske površine ili značajne koncentracije bora. Pored toga, veliko frakcionisanje izotopa između vodenog rastvora borne kiseline i kompleksa površinskog organskog bora otkrivene u ovom radu čini bor obećavajućim obeležavačem biološke aktivnosti.

Zhai, et al. (1996) su merili odnose $^{11}B/^{10}B$ iz trideset dve meteoritske padavine i devet lunarnih stena kao Cs_2BO_2, korišćenjem termalno-jonizacione masene spektrometrije. Odnosi $^{11}B/^{10}B$ meteorita variraju od 4,011 do 4,098, zapravo njihove su vrednosti $\delta^{11}B$ (u odnosu na NIST SRM 951) u rasponu od - 10,5 do + 19,2%, međutim, ne računajući rezultate sa velikim odstupanjima iz dva okruga *Mokoia* i *Norton* opseg u većini meteorita je manji (-10,5 do + 7,5). Prosek dva meteorita C11, *Ivuna* i *Orgueil*, je - 3,3 u sredini opsega. Vrednosti $\delta^{11}B$ u lunarnim stenama manje variraju od onih u meteoritima, od - 6,0 do - 3,9. Prosek $\delta^{11}B$ od hondrita[392] C11 je - 3,3, sličan onome kod zemaljskih svežih srednjeokeanskih grebenskih bazalta (- 6,5 do - 1,2) i procenjenim vrednostima za omotač od + 0,2 *(Ishikawa and Nakamura, 1992)*, koji je najbolji predstavnik čitave planete. Sličnost vrednosti $\delta^{11}B$ u meteoritima, lunarnim stenama i onim delovima Zemlje na koje nije uticala voda implicira da je sastav izotopa bora sunčevog sistema prilično homogen. Neposredno pre izrade ove studije *Chaussidon and Robert (1995)* objavili su veću promenljivost vrednosti $\delta^{11}B$ u hondrulama tri hondrita, od - 50 do + 40. Ovaj stepen heterogenosti nije karakterističan za rasute meteorte.

[392] **Hondriti** su kameni meteoriti koji su modifikovani usled topljenja ili diferencijacije matičnog tela. Nastaju kada su se različiti tipovi prašine i male čestice koje su bile prisutne u ranom solarnom sistemu nagomilali i formirali primitivne asteroid. Istaknuti među komponenata prisutnih u hondritima su zagonetne **hondrule**, milimetarski objekti koji su nastali kao slobodno lebdeće, rastopljene ili delimično rastopljene kapljice u svemiru. Većina hondrula je bogata silikatnim mineralima olivinom i piroksenom.

Bianchini, et al. (2005) su proučavali podzemne vode iz aluvijalnog akvifera reke *Cornia* u južnoj Toskani da bi odredili poreklo njegovog karakterističnо visokog sadržaja bora. Tumačenje se zasniva na koncentraciji glavnih jona i izabranih sporednih i elemenata u tragovima (B, Am, F, i Li). Proračuni masenih ravnoteža potvrđuju da su glavni procesi u čitavom sistemu mešanje tri tipa vode i katjonska izmena između voda i sedimenata. Posmatrani geohemijski obrasci ukazuju na to da punjenjem akvifera vodom Ca-bikarbonatnog tipa nastaje interakcija sa aluvijalnim sedimentima, povećavajući sadržaj TDS podzemnih voda bez menjanja njihove hemije facija. Visoki sadržaj sulfata (do 1.840 mg/L) i F (do 2,6 mg/L) termalnih voda se ispuštaju na nekoliko mesta u basenu *Cornia*. Ove vode Ca-SO_4 tipa su pomešane vodama Ca-bikarbonatnog tipa u uzvodnom delu sliva. U blizini obale, javlja se prodiranje morske vode kao rezultat prepumpavanja, omogućavajući porast učešća dominantnim vodama Na-Cl tipa u blizini obale. Dalje u unutrašnjosti, u okviru zone prelaska između slatkih i slanih voda, izmena katjona na glinenim frakcijama vodotoka dovodi do gubitka natrijuma i porasta sadržaja kalcijuma, prebacujući sastav prema vodama Ca-Cl tipa i vodama sa mešovitim anjonima. Interakcija sa mineralima gline objašnjava viši sadržaj bora i litijuma u podzemnim vodama *Cornie* nego u morskoj vodi. Geohemijski podaci, predstavljeni u obliku geohemijskih mapa zasnovanih na GIS-u, pružaju osnove koje se mogu koristiti kao korisno dijagnostično sredstvo za nadgledanje hidrohemijske evolucije podzemnih voda reke *Cornia* u pogledu moguće buduće degradacije



Slika 18/VII *- Geohemijske mape zasnovane na GIS-u, prikazuju raspodele sulfata (a), hlorida (b) i bora (c) u aluvijalnom akviferu Cornia plain*

njihovog kvaliteta, kao odgovor na prirodne uzroke i ljudske aktivnosti, uključujući i geotermalni razvoj generalno u oblasti *Larderello*. Model izopleta pokazuje na slici 18/VII raspodelu sulfata, hlorida i bora u ispitivanom području. Postoje dva lokaliteta na kojima sulfati premašuju 1.000 mg/L (slika 18/VIIa), što odgovara izlivima termalnih izvora na lokacijama *Venturina* i jugozapadno od *Suveretoa*. Koncentracije hlorida su u opsegu manjem od 100 do 7.400 mg/L (slika 18/VIIb.); vrednosti koje prevazilaze 1.000 mg/L su široko rasprostranjene uzduž južnih i zapadnih priobalnih područja, gde su na dva industrijska izvora zabeležene koncentracije veće od 5.000 mg/L. Koncentracije bora u opsegu od 0,2 do 8,4 mg/L (slika 18/VIIc.) imale su prostornu raspodelu veoma sličnu onoj kod hlorida. Koncentracije bora u aluvijalnom akviferu su bile u opsegu od 2 do 4 mg/L, što značajno premašuje regulacioni limit EU za pijaće vode.

Rose-Koga, et al. (2006) su proučavali sastav izotopa bora ($\delta^{11}B$) i koncentraciju bora u kiši i snegu kako bi definisali izvore i procese frakcionisanja tokom atmosferskog ciklusa bora. Odnos $^{11}B/^{10}B$ u iznenadnim i kumulativnim kišama i snegovima iz primorskih i kontinentalnih predela pokazuju širok spektar neuzajamnih promena, od −1,5 ± 0,4 do +26,0 ± 0,5‰ i od −10,2 ± 0,5 do +34,4 ± 0,2‰, respektivno. Koncentracija bora u kišama i snegovima varira između 0,1 i 3,0 µg/kg. Svi ovi uzorci padavina su obogaćeni ^{10}B u odnosu na vrednost okeana ($\delta^{11}B$ = + 39,5‰). Empirijsko frankcionisanje izotopa kiše i isparenja od + 31‰ je procenjeno sa tri u velikoj meri nezavisne metode. Izvedeno frankcionisanje morske vode i isparenja je + 25,5‰, sa razlikom da se između frankcionisanja kiše i morske vode, uglavnom odražavaju promene u specijaciji bora u tečnosti sa ~100% $B(OH)_3$ prisutnim u padavina. Meteorska vodena linija bora, $\delta D = 2{,}6\delta^{11}B - 133$, predložena je da opisuje odnos između δD i $\delta^{11}B$ u mnogim, ali ne i svim padavinama. Sastav izotopa bora u padavina može biti povezan onim iz rezervoara morske vode, frankcionisanjem morske vode i isparenja i jednim ili više uzroka:
1) Frakcionisanjem izotopa kiše i isparenja;
2) Evolucijom vrednosti $\delta^{11}B$ iz atmosferskih gasnih rezervoara i putem procesa kondenzacije i taloženja (proces destilacije *Rayleigh*);
3) Svakim doprinosom pare iz isparavanja morskih aerosola; i
4) Svakim doprinosom čestica, pre svega morske soli, kontinentalne prašine, i možda više regionalnih, antropogenih izvora (paljenje biomase i fosilnih goriva).
Na osnovu vrednosti $\delta^{11}B$ kontinentalnih padavina, doprinos morske soli ne može biti veći od procenta ili približno toliko od ukupnog bora u padavinama nad ovim predelima.
Desbarats (2009) je u hidrogeološkim istraživanjima izvedenim u regionu jezera Sveti Martin (*Saint-Martin*[393]) od strane Geološkog instituta Kanade u Manitobi, potvrdio je ranije izveštaje o prirodno povišenim koncentracijama fluorida i bora u lokalnim

[393] Jezero **Manitoba** je po veličini trinaesto jezero u Kanadi i 33. svetsko slatkovodno jezero. Nalazi se u Manitobi, kanadskoj provinciji. Maksimalna dužina jezera je 200 km, a širina 45 km, površine je 4.624 km^2. Jezero zahvata 14,1 km^3 vode sa maksimalnom dubinom od 7 m.

podzemnim vodama. Koncentracije fluorida i bora su tesno povezane (r^2 = 0,905) i dostižu pojedinačno 15,1 mg/L i 8,5 mg/L. U stvari sve podzemne vode sa koncentracijama fluorida većim od limita za pijaću vodu od 1,5 mg/L , su iz bunara u okviru dodirne strukture Sveti Martin, kratera starog 208 Mgod, prečnika od 23 km koji se nalazi ispod velikog dela ispitivanog područja. Podzemne vode bogate fluoridom mogu se svrstati u dve grupe prema njihovim anjonskim i izotopskim sastavima. Prva grupa uzoraka sastoji se od natrijumovih anjonskih podzemnih voda sa različitim anjonima, sadržajem hlorida većim od 100 mg/L i veoma osiromašenom kompozicijom ^{18}O, označavajući dopune vode pod mnogo hladnijim klimatskim uslovima nego što su savremeni. Uzorci koji pripadaju ovoj grupi pokazuju upečatljiv odnos sa morfologijom kratera i nalažene su u lučnom pojasu južnog oboda dodirne strukture. Druga grupa sastojaka sa visokim sadržajem fluorida se sastoji od Na-HCO_3-SO_4 tipa podzemnih voda sa malo hlorida, i manje je osiromašena kompozicijom ^{18}O. Uzorci koji pripadaju ovoj grupi su povezani lokalnim dopunjavanjem podzemnih voda, na niskom grebenu unutar strukture. Mogući alternativni mineralni izvori visokih koncentracija fluorida su procenjeni korišćenjem kompletnih podataka o sastavu stena prikazanih u tabeli 3/VII. U radu je praćen mogući izvor podzemnih voda sa visokim koncentracijama fluorida prema fosfatnim zrnima škriljaca formacije Vinipeg, regionalne osnovne klastične fragmentirane jedinice koje zamenjuju na maloj dubini ispod oboda kratera kao rezultat više od 200 m strukturnih uzdizanja povezanih procesom sabijanja. Ovaj obimni akvifer je poznat i na drugim mestima u južnoj Manitobi zbog svojih prirodno omekšanih podzemnih voda i lokalno povišenih koncentracija fluorida. Prva grupa podzemnih voda je nastala kao pražnjenje iz formacije Vinipeg gde se granični talogom kojim se puni krater. Druga grupa podzemnih voda sa visokim sadržajem fluorida, definisana je kao savremeno dopunjavanje unutar sabijene strukture, zamenjujući prvu grupu podzemnih voda. Tako, povišene koncentracije fluorida i bora zabeležene u podzemnim vodama u oblasti jezera Sveti Martin predstavljaju geohemijsko obeležje nadolazeće vode iz dubokog regionalnog akvifera. Prethodne neočekivane zone pražnjenja dešavaju se unutar izolovanih podkultura iz vodotoka formiranih kao rezultat strukturnih uzdizanja izazvanih događajima sabijanja.

Tabela 3/VII *- Sastav komponenti binarnog modela mešanja podzemne vode u formaciji Vinipeg*

Komponente	***TDS (g/L)***	***Cl (mg/L)***	***Na (mg/L)***	***Ca (mg/L)***	***F (mg/L)***	***B (mg/L)***
Slatka voda	1,15	3,44	81	160	0,5	0,77
Slana voda	292,4	175.307	110.458	2.873	11,5[a]	39,8[b]
Voda od otapanja	1,52	320	460	40	2,16	N.D.

a-Očekivano kao koncentracija F morske vode (1,3 mg/L) x faktor saliniteta (koncentracija Cl slanog rastvora/ koncentracija Cl morske vode;
b-Očekivano kao koncentracija B morske vode (4,5 mg/L) x faktor saliniteta (koncentracija Cl slanog rastvora/ koncentracija Cl morske vode.

Litijum

Projekat ODP, rupa 504B, blizu velike pukotine kod Kostarike je najdublja rupa probušena u kori na dnu okeana, koja prodire u vulkansku oblast, zonu tranzicije i složene slojevite stene. Rasprostiranje Li i njegovih izotopa duž ove oblasti okeanske kore (dužina 1,8 km) reflektuje se različitim karakteristikama morske vode koje se menjaju dubinom. Gornji deo vulkanskih stena, izmenjenih na niskim temperaturama, obogaćene su litijumom (5,6 – 27,3 mg/L) i imaju teže izotopske sastave (δ^7Li = 6,6 – 20,8‰) u odnosu na MORB zbog usvajanja litijuma iz morske vode u izmenjenu glinu. Sadržaj litijuma i izotopska jedinjenja dubljih vulkanskih stena su slična sa MORB, što se odražava ograničenim kruženjem morske vode u ovoj oblasti. Zona tranzicije je oblast mešanja morske vode sa odlazećim na gore hidrotermalnim fluidima i mineralizacijom sulfida. Obogaćenje litijumom u ovoj oblasti je propraćeno relativno slabim izotopskim sastavom (− 0,8 – 2,1‰), što ima značajnog uticaja na litijum nastalog od bazalta tokom mineralizacije i alteracije. Sadržaj litijuma opada dubinom do 0,6 mg/L u slojevitim kanalskim kompleksima, što je rezultat povećanja hidrotermalne ekstrakcije u visoko temperaturnim reaktivnim zonama. Stene u kanalskim kompleksima imaju različite izotopske vrednosti koje su u opsegu od - 1,7 do 7,9‰, u zavisnosti od stepena hidrotermalne rekristalizacije i nisko temperaturnih promena. Hidrotermalno izmenjene stene su izotopski slabe zato što se ^{6}Li prioritetno zadržava u zelenim škriljcima i amfibolskim[394] vrstama minerala. δ^7Li vrednosti veoma promenjenih stena u složenim kanalima su komplementarne visoko temperaturnim srednje okeanskim izlaznim fluidima i kompatibilne sa ravnotežnom kontrolom promene sakupljenih minerala. Stanje litijuma u uzemljenim stenama dozvoljava ponovno određivanje uloge okeanske kore u proračunu litijuma u okeanu. Sve u svemu, gornji deo 1,8 km dugačke okeanske kore ima ulogu odvoda za okeanski litijum. Posmatranja u sektoru 504B i očekivani fluks iz potpornog sloja dužine 0,5 km gabroičnih stena[395] ukazuju da globalni hidrotermalni fluks najviše 8×10^9 mol/god, koji je kompatibilan sa geofizičkim termalnim modelima. Istraživanje *Chan, et al. (2002a)* definiše raspodelu litijuma i njegovih izotopa u gornjoj okeanskoj kori i omogućava osnovu za tumačenje doprinosa potiskivanja litosfere do svodova magme i kruženja materijala u dubokom omotaču.

Lyons and Welch (1997) su merili koncentracije litijuma (Li^+) u serijama koje su uzorkovane u potoku i jezeru hladne, suve pustinje *McMurdo Dry Valleys* u oblasti u južnom delu Viktorijine zemlje na Antarktiku. Geohemija Li^+ je od velike koristi, delimično zbog rastvaranja i pokretljivosti tokom interakcije vode i stena. Generalno,

[394] **Amfiboli** su vrlo važna grupa najčešće tamno obojenih inosilikatnih minerala stena, koji se sastoje od dvostrukih lanaca [SiO_4]-tetraedara, povezanih preko vrhova, te koji uopšte sadrže jone gvožđa i/ili magnezijuma unutar svoje strukture. Amfiboli kristališu u dva kristalna sistema, monokliničnom i rombskom. Po hemijskom sastavu i opštim karakteristikama slični su grupi piroksena.

[395] **Gabroične** stene su velika grupa crnih, krupnozrnih, intruzivnih mafičnih magmatskih stena koje su hemijski ekvivalentne bazaltu. Stene su plutonske, nastale kada je vrela magma zarobljena ispod površine Zemlje i ohlađena u kristalnu masu.

vrednosti određene za potoke i razblaženu jezersku vodu u ovom polarnom pustinjskom okruženju su slične onima koje su utvrđene u umerenim potocima i jezerima. Izvor Li^+ ovih voda je kombinacija morskih aerosola i razlaganja kore u kanalima potoka. Hiperslani hipolimnion jezera *Bonney*[396] sadrži ekstremno visoke koncentracije Li^+ koje su koncentrovane pomoću prethodnog procesa pražnjenja jezera i njegovog kasnijeg koncentrisanja isparavanjem. Različita raspodela Li^+ u jezerima je, takođe, izazvana prethodnim klimatskim promenama i njihovim dejstvom na hemijsku evoluciju jezera. Relativno visoka pokretljivost Li^+ upravlja njegovom raspodelom unutar akvatičnih sistema ovih hladnih pustih oblasti.

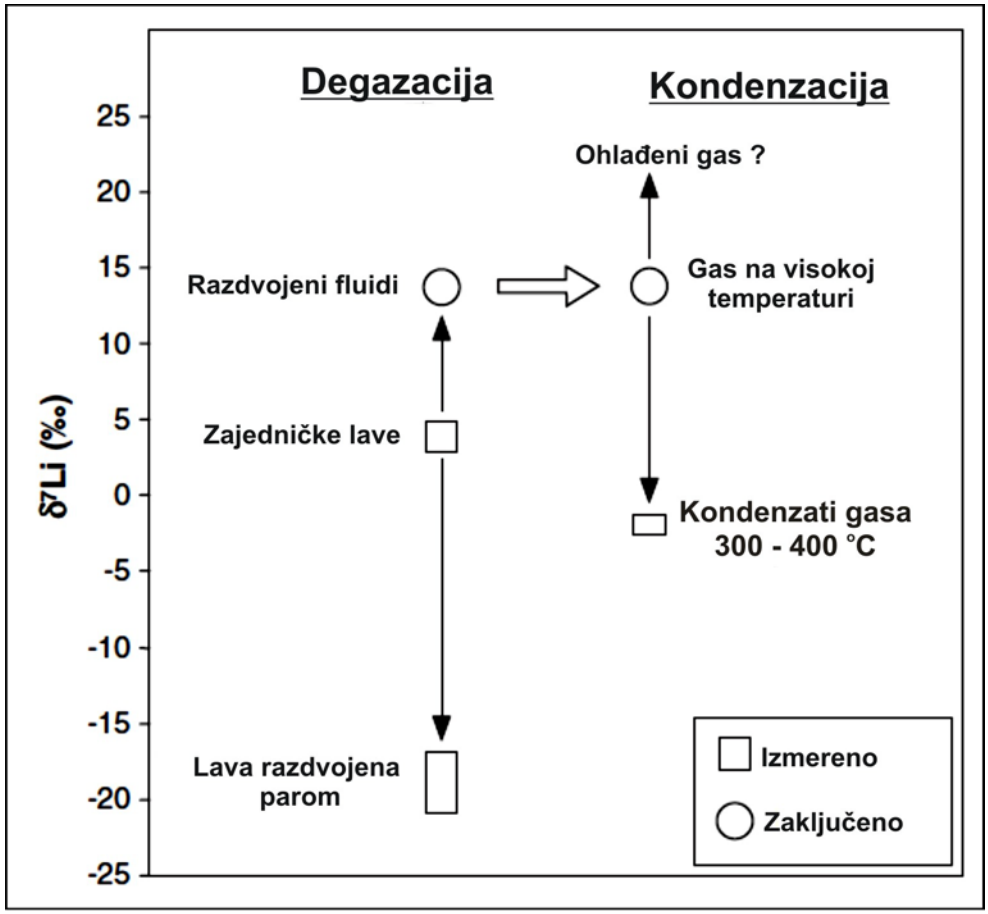
Von Strandmann, et al. (2008) su na Islandu (*Borgarfjörður*) i Sao Miguelu (*Povoação*) u Azurnom arhipelagu istraživali glavne i elemente u tragovima, kao i podatke za izotope urana, litijuma i magnezijuma u rastvorenim i suspendovanim česticama materije iz isušenih ušća gde je dominantno bazaltno zemljište. Koncentracije rastvorenog natrijuma, kalcijuma, kalijuma, sulfata, Mg i Li, kao i odnosi izotopa $^7Li/^6Li$ i $^{26}Mg/^{24}Mg$ variraju direktno u funkciji rastvorene koncentracije hlorida, što ukazuje da ova jedinjenja nisu reaktivna u ovim estuarima. Ipak, uran je pod uticajem kako koloidne flokulacije, tako i formiranih Fe-oksihidroksida u *Borgarfjörðuru*. Sastav glavnih elemenata suspendovanih čestica materije u zalivu *Borgarfjörður* pokazuje da su ostaci silikati, dospeli u zonu mešanja ušća, relativno neragradljivi. Prema tome, sastav izotopa $\delta^{26}Mg$ suspendovanog materijala se ne može razlikovati od sastava izvornog bazalta. Ipak, odnosi aktivnosti ($^{234}U/^{238}U$) u suspendovanom materijalu su značajno različiti od izvornih bazalta što ukazuje na brzo uspostavljanje ravnoteže izotopa urana između čestica i morske vode. Uočeno je povećanje koncentracije litijuma i izotopa δ^7Li suspendovanog punjenja sa porastom koncentracije hlorida, u skladu sa razlaganjem ostataka materijala i nastajanjem sekundarnih minerala u morskoj vodi. U zavisnosti od vremena zadržavanja čestica u estuaru, ovaj proces može da ukloni čak i 15 - 25% ukupnog ulaza litijuma iz rečne vode u okean.

Vlastélic, et al. (2011) su ispitali skorašnje vulkanske proizvode iz vulkana *Piton de la Fournaise Volcano*, *Reunion*, koji ukazuju na značajno pražnjenje ili obogaćenje litijumom i značajno frakcionisanje izotopa koje je povezano degazacijom. Trahitno[397] kamenje iz erupcije vulkana u aprilu 2007. godine pokazuje ekstremno pražnjenje litijuma (90%) i frakcionisanje izotopa (δ^7Li od 21‰). Pražnjenje vode i volatilnih jedinjenja Cl, F, B i Cs u ovim uzorcima ukazuje da je gubljenje litijuma koje se pojavilo kao odgovor na degazaciju, a koje se najčešće pojavljuje kao mala, izolovana zapremina magme, pretrpelo veliku diferencijaciju blizu površine.

[396] ***Bonney*** je slano jezero sa permanentnim ledenim pokrivačem. Koordinate jezera su: 77°43'S 162°22'E. Jezero je dugačko 7 km, a široko oko 900 m.

[397] **Trahiti** su intermedijarne magmatske stene, kenotipni (mlađi) izlivni ekvivalenti sijenita. Nastaju kristalizacijom lava intermedijarnog sastava, na površini Zemlje. Minerali koji izgrađuju trahit su: alkalni feldspat: sanidin, bojeni mineral: biotit, augit, hornblenda, sporedni minerali: magnetit, apatit, cirkon. Struktura trahita je porfirska, dok je njegova tekstura fluidalna.

Zbog toga što je sastav pre-degazacije relativno poznat, sastav degaziranog kamena ograničava koeficijent rasčlanjivanja od 60 < D^{V-M} < 135 i izotopski faktor frakcionisanja α^{V-M}[398], od 1,010 na magmatskim temperaturama. Različite D^{V-M}, α^{V-M} ne zavise od kristalizacije i degazacije koje se javljaju sukcesivno ili istovremeno. Uzorci bazalta iz unutrašnjeg zida su bili znatno izmenjeni pod uticajem kiselog gasa. Ovi uzorci, takođe, pokazuju ekstremno pražnjenje litijuma, ali nedovoljno značajno frakcionisanje izotopa (δ^7Li = + 4,5‰), što ukazuje da visoke temperature koje ekstrahuju litijum vulkanskim gasom značajno ne frakcionišu izotope litijuma. Kondezati gasa visoke temperature (400 – 325 °C) formirani tokom degazacije toka



Slika 19/VII *- Sumarni pregled izotopske frakcionacije litijuma tokom degazacije magme i kondenzacije gasa. Rezultati merenja sastava su prikazani kvadratima a izvedeni sastavi kružićima*

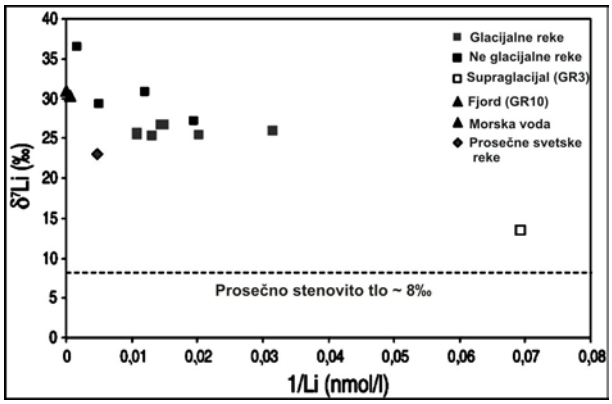
zbijene lave u aprilu 2007. godine pokazuju visok sadržaj litijuma (50 - 100 mg/L), a koji su u skladu sa činjenicom da je litijum jednako volatilan kao Zn i Sn. Njihova izotopski slaba litijumska obeležja (prosečno od – 1,7‰) su u skladu sa njihovim nastankom iz izotopski guste pare (+ 13,5‰), ako je faktor frakcionisanja između kondezata i pare manji od 0,985. Dobijeni preliminarni rezultati su pokazali da su

[398] V-para, M-istopljen kamen

particije ^{7}Li preferencijalno u parnoj fazi za vreme niskog pritiska, kristalizacije zasićene parom. Ovo jako navodi na to da je izotopska frakcionacija Li upravljana pre hemijskim nego kinetičkim uticajima. Sastav degaziranog trahitnog vulkanskog kamena postavlja jaka ograničenja na jačinu izotopske fracionacije para-istopljen kamen (α^{V-M} od 1,010), zato što je sastav pre degazacije relativno dobro poznat. Pošto je frakcija isparenog litijuma u normalnom modu degazacije veoma mala, najviše nekoliko procenata veoma teškog izotopskog obeležja litijuma (δ^{7}Li > + 13‰) očekivano je u vulkanskim isticanjima. Dodatno, sastav litijuma u pari može posledično porasti kao izotopski laki kondenzati litijuma. Ovi nalazi i očekivanja su sumirani na slici 19/VII. Model degazacije i kristalizacije ima značaja za razvoj elemenata u tragovima, koji su kao i litijum isparljivi, ali, takođe, umereno inkompatibilni.

Lui-Heung and Edmond (1988) su određivali izotope litijuma okeanskih voda, jezerskih voda, hidrotermalnih rastvora, promenljivih i nepromenljivih bazalta korišćenjem tehnike termalno jonizacione masene spektrometrije litijum tetraborata. Ispostavilo se da je morska voda homogena u izotopima litijuma. Srednja $\delta^{6}Li$ vrednost iznosi − 32,3 ± 0,5%., u odnosu na standard. Proučavana tri jezera (jezero Tanganjika, Kaspijsko i Mrtvo more) sadrže vrednosti $\delta^{6}Li$ koje su iste kao i izotopski sastav morske vode. Sveže bazaltno staklo na geografskoj širini 21°N, sa lokacije Istočnog pacifičkog grebena (*East Pacific Rise*) pokazuje vrednosti $\delta^{6}Li$ od − 4,7%. Hidrotermalni rastvor iz polja oduška tople vode (*vent field*[399]) na 21°N ima vrednost $\delta^{6}Li$ od − 10%, što ukazuje na nekompletnu ekstrakciju litijuma iz eruptivnih minerala ili delimično zadržavanje u sekundarnoj fazi. Izmenjena margina bazalta iz srednje atlantskog grebena ima vrednost $\delta^{6}Li$ od − 8,4%. Podaci o izotopima podvodnog bazalta ukazuju na prioritetno uklanjanje ^{6}Li iz morske vode u promenjene minerale tokom razlaganja na niskoj temperaturi. Određene su vrednosti δ^{6}Li iz dva hidrotermalna rastvora basena *Guaymas* koji iznose - 5% i - 10%. Rezultati se mogu tumačiti kao neto efekat dodavanja litijuma iz bazalta i sedimenata, kao i inkorporacije u hidrotermalne taloge, kao što hidrotermalni fluidi međusobno reaguju sa sedimentima basena. Uočeno obogaćivanje morske vode ^{7}Li u odnosu na podvodne hidrotermalne rastvore, njihov najvažniji input litijuma je uslovno pripisano frakcionisanju izotopa koje je povezano niskim temperaturnim promenama bazalta morskog dna i sjedinjavanju u autogene sedimente. Izgleda da sistem izotopa litijuma poseduje karakteristike koje mogu da objasne maseni bilans litijuma u okeanu.

[399] **Hidrotermalni odušak** je pukotina u površini planete iz koje se emituje geotermalno zagrejana voda. Hidrotermalni odušci se uvek nalaze u blizini vulkanski aktivnih mesta, područjima gde se tektonske ploče odvojeno pokreću, okeanskim basenima, na kojima se često javljaju vreli izvori, fumarole i gejziri.



Slika 20/VII *- Koncentracija litijuma i izotopski odnos (δ^7Li) rastvorenog punjenja u reke Greenland-a. Srednja vrednost za svetske reke je preuzeta od Huh, et al. (1998)*

Grenland je najvažniji izvor glacijalnog odlivanja vode u okeane, ali je kontrola hemijskih i izotopskih jedinjenja ovog transporta vode slabo poznata. Da bi se razumela veza glacijalnih uticaja na proces razlaganja, *Wimpenny, et al. (2010)* su izveli analize elementarnog litijuma i njegovih izotopa glacijalnih i neglacijalnih reka u slivu koji se sastoji od gnajsa[400] na zapadu Grenlanda. Glacijalne reke imaju visok ukupan nivo suspendovanih materija (0,5 g/L) i nizak ukupan nivo rastvorenih materija (12 µS/cm) koji se odnosi na neglacijalne reke i one sadrže visok udeo rastvorenog Ca^{2+} i K^+ zbog subglacijalnog i prioritetnog razlaganja karbonata u tragovima i biotita. Glacijalne reke, takođe, imaju visoku koncentraciju SO_4^{2-} zbog oksidacije sulfida u tragovima ispod nivoa leda. I glacijalne i neglacijalne reke imaju visoke vrednosti δ^7Li (respektivno, ∼26‰ i ∼30‰) u odnosu na stene iz kojih je litijum dospeo (∼8‰). Modeliranje stanja zasićenosti ukazuje da je ova pojava prouzrokovana formiranjem Fe-oksihidroksida u neglacijalnim rekama, sa prioritetnim usvajanjem ^{6}Li tokom unutrašnje sorpcije Li^+ na površini Fe-oksihidroksida. Glacijalne reke su ipak manje zasićene uz uvažavanje minerala gline i Fe-oksihidroksida. Međutim, ekstrakcija suspendovanih sedimenata ukazuje da je ∼65% Li u ovim sedimentima sjedinjeno sa oksihidroksidnom fazom i da je vrednost δ^7Li ovog litijuma niska i iznosi ∼5‰. Rezultati ukazuju da su ovi Fe-oksihidroksidi formirani ispod površine leda, kao proizvod oksidacije sulfida, sa prioritetnim usvajanjem ^{6}Li na površini minerala. Solubilizacija litijuma iz Fe-oksihidroksidne faze malo verovatno predstavlja značajan fluks litijuma u okeane. Štaviše, zbog činjenice da je razlika između vrednosti δ^7Li glacijalnih i neglacijalnih reka mala, zamrzavanje nema značajnog uticaja na izotopski sastav litijuma rečnog fluksa dospelog u prošlosti u okean, čak i na vrhuncu poslednje deglacijacije. Koncentracija Li u rastvorenom punjenju je u opsegu od 14 nmol/L do 570 nmol/L. U proseku koncentracija Li u glacijalnim rekama iznosi ∼60 nmol/L, a u neglacijalnim rekama ∼180 nmol/L. Izotopski sastav Li rastvorenog punjenja je promenljiv od 13,5 do 36‰. Supra glacijalne reke sadrže vrednosti δ^7Li blizu ∼26‰. Uzorak GR3 (supra glacijalan) sadrži više ^{6}Li (δ^7Li = 13,5‰) dok neglacijalne reke imaju tendenciju da sadrže više vrednosti δ^7Li, u opsegu 27,1 do 36,5‰ (slika 20/VII).

[400] **Gnajs** je krupnozrna metamorfna stena sa slabo izraženom ili diskontinuiranom folijacijom. Nastaje metamorfozom pelita (glinom bogate sitnozrnaste sedimentne stene) ili granita, a kritična parageneza sastoji se od kvarca, plagioklasa, kalijskog feldspata, muskovita i/ili biotita.

Rudnick, et al. (2004) su izmerili koncentracije litijuma i jedinjenja izotopa dva saprolita razvijenih na nasipu granita i dijabaza (vrsta eruptivne stene) u Južnoj Karolini u SAD-u, da bi se dokumentovalo ponašanje izotopa litijuma tokom kontinentalnog razlaganja. Oba saprolita su pokazala opadanje sadržaja δ^7Li povećanjem inteziteta razlaganja, kako je izmereno za obe nasipne gustine mase i hemijskim indeksom promene (*chemical index of alteration* - CIA). Saprolit razvijen na granitu je izotopski siromašniji u odnosu na sveže eruptivne stene (δ^7Li = − 6,8‰ do + 1,4‰ prema + 2,3‰, respektivno) i, generalno, osiromašen je litijumom. Ova posmatranja su u skladu sa izlučivanjem litijuma pomoću *Rayleigh* destilacije[401] tokom progresivnog raspadanja. Veći deo saprolita koji se nalazi na krivi *Rayleigh* destilacije odgovara očiglednom faktoru frakcionisanja (α) od 0,997. Međutim, dva uzorka imaju veći sadržaj litijuma nego sveži granit, što ukazuje na dodatne procese koji utiču na litijum u saprolitu, kao što je sorpcija litijuma na mineralima gline. Profil saprolita razvijen na nasipu dijabaza[402] pokazuje velike promene u vrednostima δ^7Li, merenih do ekstremno slabih kompozicija (−20‰). Prethodna istraživanja su identifikovala hemijski i mineraloški diskontinuitet na dubini od 2 m, ali podaci o litijumu do kojih se došlo pokazuju primetan diskontinuitet na dubini od 6 m. Uzorci saprolita na ili preko 6 m dubine su značajno razgrađeni (CIA = 88 – 95), osiromašeni litijumom (sadrže < 50% izvornog dijabaznog litijuma) i izotopski slabi (− 10‰ do − 20‰ prema − 4,3‰ za neraspadajući dijabaz). Većina podataka su saglasni sa ekstrakcijom litijuma pomoću *Rayleigh* destilacije tokom intezivnog razlaganja sa očiglednim α vrednostima od 0,995 do 0,980. Uzorci imaju očigledno niže α vrednosti, sa tendencijom povećanja odnosa kaolinit[403]/smektit, što ukazuje na mineralošku kontrolu frakcionisanja izotopa. Međutim, najslabiji uzorak (oko - 20‰) je neznatno osiromašen litijumom i zahteva ekstremno niske α vrednosti da bi se objasnio pomoću *Rayleigh* destilacije. Ovaj ekstremni sastav ostaje zagonetan. Uzorci saprolita ispod 6 m dubine imaju veoma raznovrsne vrednosti δ^7Li (− 5‰ do − 14‰) i, što je veoma bitno, koncentracije litijuma koje su veće od nerazgrađenog dijabaza (koncentracije do 2,4 puta veće od svežeg dijabaza). Ovi dublji saproliti se, prema tome, ne mogu objasniti *Rayleigh* destilacijom. Pozitivna korelacija između vrednosti δ^7Li i koncentracije litijuma ukazuju da su ovi uzorci formirani mešanjem izotopski slabog saprolita i teškog litijuma iz podzemnih voda, a diskontinuitet na 6 m može označavati poziciju paleo nivoa vode.

[401] Efekat nedostatka termalne jonizacije u pogledu moguće promene izotopskog sastava tokom merenja je izazvan ***Rayleighevom*** destilacijom pri kojoj lagani izotopi isparavaju brže od težih.

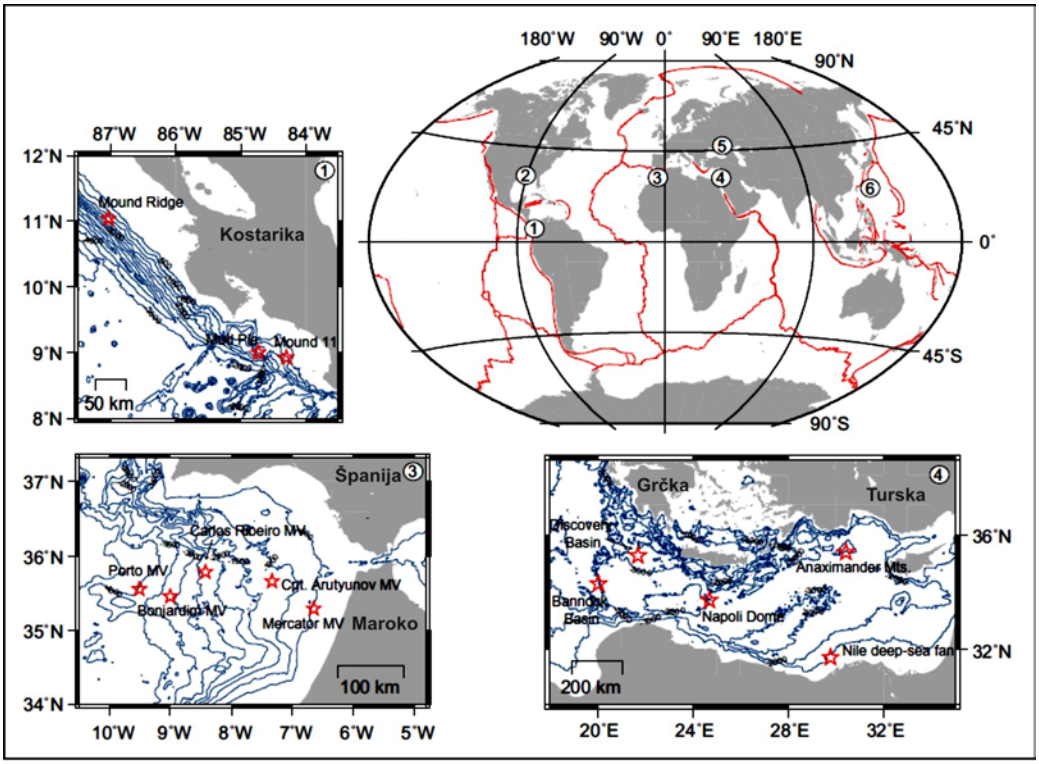
[402] **Dijabaz** je izlivna i žična stena gabro grupe. Ova stena nastala je najčešće u okviru spilit-keratofirskih asocijacija.Dijabazi su tamnozelene do crne boje, lučeni kuglasto ili pločasto. Struktura je ofitska, a tekstura masivna ili mandolasta. Javljaju se u vidu manjih masa nepravilnog oblika, u vidu ploča ili silova, i u vidu žica različite debljine.Izgrađeni su od bazičnog plagioklasa, koji se javlja u međusobno izukrštanim pritkama gde su međuprostori zapunjeni monokliničnim piroksenom.

[403] **Kaolinit** je mineral gline sa opštom molekulskom formulom: $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$. Spada u grupu aluminosilikata. U sebi sadrži 39,5% Al_2O_3, 46,5% SiO_2 i 14% H_2O. Poznat je i pod nazivom kineska glina.

Scholz, et al. (2010) su prikazali izveštaj o koncentraciji litijuma i podacima o izotopima δ^7Li za fluide u porama formacije stena koji su prikupljeni sa 18 lokacija hladnog curenja[404] (slika 21/VII), zajedno sa referentnim fluidima iz plitkih morskih okruženja, hidrotermalnog sistema čiju osnovu čine sedimenti i iz dva mediteranska morska zaliva. Novi referentni podaci i podaci iz literature za hidrotermalne fluide i fluide koji teku kroz stene dobijeni tokom ODP prate empirijsku vezu između koncentracije litijuma i vrednosti δ^7Li ($\delta^7\text{Li} = -6{,}0(\pm 0{,}3)\cdot\ln[\text{Li}] + 51(\pm 1{,}2)$), što se odražava na oslobađanje litijuma iz sedimenata ili stena, i/ili na usvajanje litijuma tokom mineralne autigeneze[405]. Fluidi hladnog curenja pokazuju vrednosti između + 7,5‰ i + 45,7‰, koje su uglavnom u saglasnosti sa ustanovljenim opštim odnosom. Svuda prisutni dijagenetski signali dehidratacije gline u svim fluidima hladnog curenja ukazuju da je autigenični smektit–ilit glavni odvod za litijum u lakoj vodi pora prema dubokim podzemnim kontinentalnim graničnim sedimentima. Devijacije iz opšteg odnosa su pripisane različitom poreklu i sastavu sedimenata ili tendenciji frakcionisanja koja je povezana prenosom. Fluidi iz pora na neaktivnim obodima prikupljaju disproporcionalno veliku koncentraciju litijuma od jakog razlaganja i transportovanih materija/čestica zemlje. Nasuprot tome, na konvergentnim obodima i u drugim mestima sa jakim vulkanskim inputima, koncentracije litijuma u vodi iz pora stena su niske zbog intenzivnog usvajanja litijuma razmenom minerala i prvenstveno adsorpcijom litijuma na smektitu. Kasniji proces nije propraćen frakcionisanjem izotopa, kao što je otkriveno odvojenim istraživanjem na sedimentima u plitkim oblastima. Numerički model transport/reakcija je primenjen da bi se simuliralo frakcionisanje izotopa tokom pojave fluida u porama od vode koja teče prema gore. Demonstrirano je da spora advekcija vode kroz pore (reda veličine mm/god) dovoljna da prenese veći deo dijagenetskog litijuma iz dubine do sedimenata koji se nalaze u plitkom delu okeana. Ukoliko je pažljivo primenjena, sistematika izotopa litijuma može na taj način da omogući važne vrednosti interakcije fluida i minerala koje mogu biti prenesene nekoliko stotina ili hiljada metara ispod postojećeg fluida oslobođenog iz strukture dna mora.

[404] **Hladno** curenje ili hladni kanali su područje okeanskog dna su područje gde se uočava curenje vodonik-sulfida, metana i drugih fluida bogatih ugljovodonicima, često u obliku slanog bazena. Hladno ne podrazumeva da je temperatura curenja niža od okružujuće morskevode. Ustvari, ta temperatura je često blago viša. Hladni kanali formiraju ekosistempotpomognut sa više endemskih vrsta.

[405] **Autigeneza** je proces stvaranja novih ili povećanje već postojećih minerala u sedimentu.



Slika 21/VII *- Mapa sveta pokazuje oblasti proučavanja (1) Centralno američka margina (Central American margin), (2) Meksički zaliv (Gulf of Mexico), (3) Zaliv Kadiz (Gulf of Cadiz), (4) Istočno Sredozemno more (Eastern Mediterranean Sea), (5) Crno more (Black Sea) i (6) Rascep kod Okinave (Okinawa Trough). Glavne granične linije između tektonskih ploča su prikazane tankim linijama. Detaljne mape sa batimetrijskim informacijama su prikazane za (1), (3) i (4). Zvezdice označavaju poziciju uzorkivačkih lokacija ili pod regiona*

Varijacije radioaktivnim izotopa u lavi iz vulkanskog lanca *Cook–Austral* opisali su *Chan, et al. (2009)* sa tri posebna izvora omotača: HIMU[406] komponenta, osiromašena komponenta (*depleted component*) i obogaćena komponenta (*enriched component*). Da bi se bolje ograničila vulkanska područja izvora lave iz zemljinog omotača na južnom Pacifiku, određen je sastav izotopa litijuma lave iz delova vulkanskog lanca *Raivavae*, *Rapa*, *Mangaia* i *Tubuai*. Istraživanje uključuje analizu celih stena i minerala. Uopšte, vrednosti δ^7Li većine olivina su nalik na sastav ukupnih stena, pošto su klinopirokseni promenljivo lakši. Ovo ukazuje da je klinopiroksen više podložan difuzno indukovanom frakcionisanju, što je u skladu sa prethodnim istraživanjima. Vrednosti δ^7Li olivina obuhvataju uži opseg nego vrednosti za cele stene i ne odnose se na veome teške sastave prethodno objavljene u HIMU masama lava. Ovo odstupanje verovatno reflektuje promenu velike količine lave i ukazuje da se analize izotopa litijuma velikih količina lave moraju pažljivo tumačiti. Olivin iz HIMU lava ima visoke vrednosti δ^7Li (do 6,2‰) i širi se i preko opsega koji je objavljen za MORB.

[406] **HIMU**- visoko radioaktivni izvori bazalta okeanskih ostrva.

Korelacija između izotopa litijuma i radiogenih izotopa ukazuje da su velike vrednosti δ^7Li u HIMU olivina izvor karakteristika, a ne rezultat naknadnih magmatskih promena. Iako je sastav izotopa litijuma reciklirane, dehidrirane okeanske kore, trenutno diskutabilan, rezultati iz ove studije ukazuju da HIMU lave nastaju iz izvora koji sadrži recikliranu dehidriranu okeansku koru i da su teška obeležja izotopa litijuma promenjene okeanske kore delimično sačuvana tokom prolaska kroz proces subdukcije.

Jezero *Mono*[407], glavno alkalno slano jezero u istočnoj Kaliforniji, dobija najmanje 75% vode iz potoka i izvora. *Tomascak, et al. (2003)* su zaključili da kompozicija izotopa litijuma jezerske vode ne varira značajno tokom četvorogodišnjeg meromiktičkog[408] perioda (δ^7Li ~ + 19,5). Izvori su izotopski različiti: izvori i curenja podzemne vode nose vodu obogaćanu izotopski teškim litijumom dok termalni izvori snabdevaju jezero izotopski slabijim (δ^7Li < jezero), ali 10 puta više bogatim litijumom. Frakcionisanje izotopa tokom kristalizacije karbonatnog tufa i evaporativne soli, nema nikakvog značaja i kao takvo ne može biti najvažniji faktor bilansa litijuma u jezeru. Razlike u izotopima između komponenata izvora krajnjih članova omogućava izračunavanje budžeta vode, ukazujući da:

1) Izvori obezbeđuju > 50% litijuma u jezeru;
2) Budžet litijuma je pažljivo izbalansiran sa doprinosima malih termalnih izvora, < 3% ukupnog ulivanja iz izvora; i
3) Vreme zadržavanja litijuma u jezeru je 28 kgod.

Druga jezera velikog basena sadrže različite sastave izotopa litijuma (δ^7Li od + 16,7 do + 23,7), a svi se značajno razlikuju od nekoliko glavnih jezera i morske vode (homogeno ~ + 32).

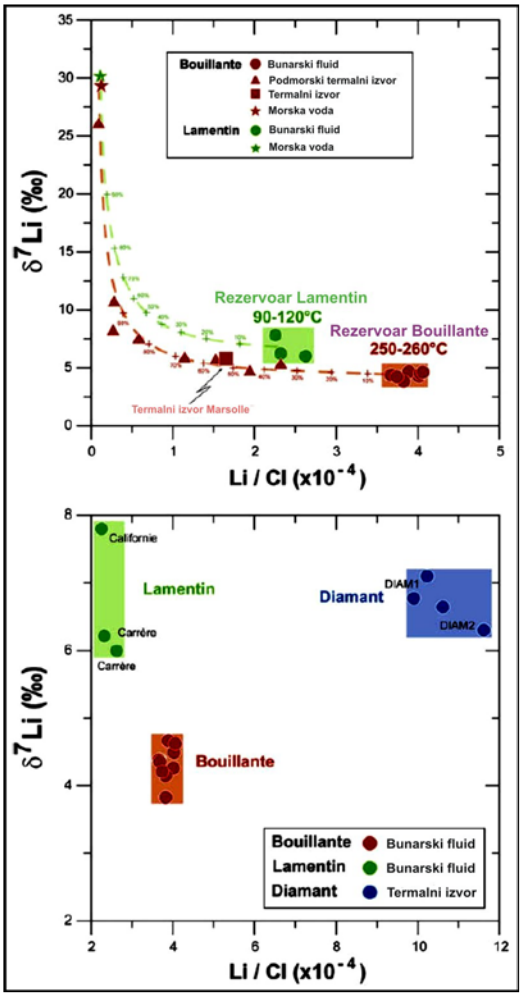
Hoefs and Sywall (1997) su termojonskom masenom spektrometrijom odredili izotopski sastav litijuma u 39 uzoraka foraminifera i 21 uzorku karbonatnog mulja koji su sakupljani u Atlantskom i Indijskom okeanu, u intervalu od 0 do 81 Mgod. Korišćenjem okeanske vode kao spoljašnjeg standarda, uočene su varijacije izotopa litijuma od oko 40‰. Uzorci holocenskih foraminifera poseduju dobro definisanu srednju vrednost izotopa litijuma od + 13‰ u odnosu na okeansku vodu, dok foraminifere iz tercijara pokazuju ukupan opseg varijacije od - 10 do + 30‰. Ova promenljivost otisaka izotopa litijuma može se tumačiti kao rezultantna promena u sastavu paleo-okeanske vode, iako se uticaj dijagenetskih efekata ne može potpuno isključiti. U sistemu dinamičke ravnoteže varijacije u inputu litijuma u okean ne mogu prouzorkovati promene u vrednosti δ^6Li vode iz okeana veće od 15‰. Da bi se slagao srednji opseg varijacije uočen u foraminiferama, okean, koji nije u stacionarnom

[407] Jezero **Mono** je veliko, plitko slano jezero u okrugu Mono Kalifornija. Ono je formirano pre više od 760.000 godina kao terminalno jezero u slivu koji nema izlaz na okean. Usled nedostatka izlaza, rastvorene soli se sakupljaju u jezeru, te je ono veoma alkalno i slano.

[408] **Meromiktička jezera** mešaju se vrlo retko, svakih nekoliko godina, a ispod hipolimniona obično imaju još jednu zonu koja se nikad ne meša, monimolimnion. Monimolimnion je od hipolimniona odvojen hemoklinom koja je posledica gradijenta koncentracije soli, a karakteristična je uglavnom za slana duboka jezera.

stanju, mora se simulirati i tada inputi protoka posmatrano kroz vreme variraju oko faktora 2.

Millot, et al. (2010) su saopštili rezultate merenja izotopa litijuma u vodi koja potiče od morske vode ispuštene iz geotermalnih, termalnih i podvodnih izvora, koji se nalaze na vulkanskim ostrvima *Guadeloupe* (geotermalno polje *Bouillante*[409]) i *Martinique* (ravnica *Lamentin* i oblast *Diamant*). Dok je za obeležja izotopa litijuma geotermalnih fluida, koji su prikupljeni iz dubokih rezervoara, utvrđeno da su homogena za datu lokaciju, obeležja δ^7Li za svaki od ovih rezervoara se značajno razlikuju (slika 22/VII). Prvi eksperimenti razmene izotopa litijuma na niskim temperaturama (25 – 250 °C) tokom interakcije morske vode i bazalta, potvrđuju da razmena izotopa litijuma čvrsto zavisi od temperature, kao što je dokazano u prethodnim istraživanjima. Frakcionisanje izotopa litijuma je u opsegu od + 19,4‰ ($\Delta_{rastvor–čvrsto}$) pri 25 °C do + 6.7‰ pri 250 °C. Ovi eksperimenti demonstriraju važnost frakcionisanja izotopa litijuma tokom formiranja sekundarnih minerala čiju osnovu čini litijum, kao i određivanje empirijske veze između frakcionisanja izotopa i temperature: $\Delta_{rastvor–čvrsto}$ = 7,847/*T*–8,093.



Slika 22/VII *- Izotopski sastav litijuma(δ^7Li, ‰) u vodama geotermalnih polja Bouillante (crveno), Lamentin (zeleno) i Diamant (plavo)prikazan u funkciji odnosa Li/Cl. Temperatura dubokog geotermalnog rezervoara je procenjena geotermometrijom na vrednosti oko 90–120°C, 180°C i 250–260°C za područja Lamentin, Diamant i Bouillante, respektivno*

Primena eksperimentalnih rezultata i literaturnih podataka o oblasti *Bouilante* ukazuju da je geotermalna voda bila u ravnoteži na 250 – 260 °C. Verovatno postoji dubok i veliki rezervoar koji se nalazi u gornjim slojevitim nasipima okeanske kore, odmah ispod zone tranzicije između andezitnog vulkanskog toka i bazaltnih nasipa. Gornji deo nasipa, iz

[409] ***Bouillante*** je geotermalno polje koje obezbeđuje oko 8% godišnjih potreba za električnom strujom na francuskom zapadno indijskim ostrvu *Guadeloupe.*

kojeg se litijum ekstrahuje hidrotermalnim fluidima, okarakterisan je slabim vrednostima izotopa litijuma u stenama, što ukazuje na zadržavanje ^{6}Li pomoću izmenjenih stena. Za oblasti *Lamentin* i *Diamant*, geotermalni fluidi su izgleda u ravnoteži sa vulkansko-sedimentnim stenama iz rezervoara na temperaturama od 90 do 120 °C i 180 °C, respektivno. Dalji dokaz ove tvrdnje pruža činjenica da jedino termometrijski odnos Na/Li određen za sedimentne basene daje temperaturne vrednosti u skladu sa merenjima ili proračunima za fluide u rezervoaru. Ovo ukazuje na važnost sedimentnih obeležja u ovim stenama u rezervoaru. Istraživanje ističe da je sistematska upotreba izotopa litijuma pogodno sredstvo za određivanje porekla geotermalnih voda, kao i prirode stena u rezervoaru.

Da bi se testirala ostvarljivost korišćenja izotopa litijuma u morskim depozitima feromangana kao indikatora paleookeanskografskih uslova i sastava morske vode, *Chan and Hein (2007)* su analizirali uzorke iz različitih tektonskih oblasti u svetskom okeanu. Hidrogenetski[410], hidrotermalni, mešani hidrogenetski i hidrotermalni i hidrogenetsko-dijagenetski uzorci su podvrgnuti dvostepenom ceđenju i postupcima rastvaranja da bi se ekstrahovao prvo slabo vezani litijum, a zatim više vezani litijum u oksidima mangana i Fe-oksihidroksidu. Ukupan oceđeni sadržaj litijuma varira od < 1 mg/L u hidrogenetskim korama, do 1.422 mg/L u hidrotermalnim depozitima. Hidratisani joni litijuma u morskoj vodi i hidrotermalnim fluidima su prvenstveno adsorbovani na negativno naelektrisanoj površini MnO_2 Kulonovom silom. Dakle, bogati sadržaji litijuma u hidrotermalnim depozitima su uglavnom povezani dominantnom fazom, MnO_2. Površina amorfnog FeOOH sadrži blago pozitivno naelektrisanje i privlači manje sadržaje litijuma, što je prikazano podacima za hidrotermalni Fe-oksihidroksid. Slabo adsorbovani litijum u hidrogenetskoj kori i hidrotermalnim depozitima ispoljava sastav izotopa litijuma koji je nalik na sadašnju morsku vodu. Zaključeno je da se hidrotermalno izvedeni litijum, sakupljen na površini MnO_2, slobodno razmenjuje sa ambijentalnom morskom vodom, i na taj način gubi njegovo izvorno izotopsko obeležje. Litijum iz čvrstih veza je uvek izotopski slabiji nego onaj u slabo vezanoj frakciji, što ukazuje da se pojavilo frakcionisanje izotopa tokom formiranja hemijskih veza u oksidnim i oksihidroksidnim strukturama. Izotopi stroncijuma, takođe, dokazuju ponovno dovođenje u ravnotežu sa morskom vodom posle taloženja u depozitima. Zbog njihove pokretljivosti, litijum i stroncijum u feromanganskim korama ne beleže pouzdane sekularne varijacije u izotopskom sastavu morske vode. Međutim, litijum može biti korisni pokazatelj hidrotermalne istorije okeanskih basena. Na osnovu koncentracije litijuma potpuno distribuiranih hidrogenetskih i hidrotermalnih uzoraka, procenjeno je da je sakupljeni fluks litijuma beznačajan u poređenju sa hidrotermalnim fluksom i rečnim inputima u okean.

Analizirana su 24 uzorka slane vode koja su prikupili *Chan, et al. (2002b)* u naftnom polju *Heletz-Kokhav* u Izraelu za određivanje hemijskog sastava i odnosa izotopa

[410] **Hidrogenetski** procesi uključuju direktno taloženje metalnih oksida i adsorpciju metalnih katjona iz morske vode.

litijuma. Hemijski sastav slane vode, zajedno sa geološkim dokazima, ukazuje na derivaciju iz *mesinske*[411] morske vode pomoću evaporacije i da napreduje dobro u gipsano stabilno polje, ali ne uspeva da dostigne fazu kristalizacije halita. Ovaj salinitet uzoraka (18 – 47 gCl/L) je postignut razblaživanjem izvorne evaporativne slane vode pomoću lokalne slatke vode. Kao i slana voda iz drugih sedimentnih basena, odnosi Li/Cl u uzorcima iz polja *Heletz-Kokhav* pokazuju uočljivo povećanje koncentracije litijuma pet do osam puta u odnosu na morsku vodu. Hemijski i izotopski podaci, kao i informacije o uzorcima su prikazani u tabeli 4/VII. Odnosi izotopa Li, izraženi u $\delta\ ^{6}Li$, variraju od − 26,3 do − 17,9‰, pri čemu su sve vrednosti značajno veće nego vrednosti u morskoj vodi (− 32‰) bez obzira na njihovu odgovarajuću koncentraciju (1,0 – 2,3 mg/L). Izotopski sastav litijuma i odnosi Li/Cl u slanoj vodi iz naftnog polja su dobijeni u dve faze:

1) Izvorna evaporativna morska voda dobijena izotopski slabim litijumom tokom dijagenetske interakcije između pukotina *mesinske* slane vode i basenskih sedimenata. Formirana je izvorna slana voda sa povišenim odnosom Li/Cl. Slana voda je kasnije razblažena u naftnom polju; i

2) Vrednosti $\delta\ ^{6}Li$ konačne slane vode su određene tokom epigenetične[412] interakcije sa *Heletz-Kokhav* akvifernim stenama. Istovremeno, odnos Li/Cl prenesen iz faze (1) ostaje uglavnom nepromenjen.

Ovo istraživanje predstavlja prvu upotrebu sastava izotopa litijuma u objašnjavanju porekla i evolucije formiranja voda u sedimentnim basenima.

Izotopi litijuma imaju mogućnost da budu efekasno sredstvo za određivanje procesa raspadanja zbog njihovih relativno velikih masenih razlika a, samim tim, i frakcionisanja.

Huh, et al. (2001) su pokušali da popune veliku prazninu u poznavanju frakcionisanja izotopa litijuma tokom kontinentalnog raspadanja i mehanizama koji su uključeni u sam proces. U studiji je napravljena veza između suspendovanih i rastvorenih materija na nivou celog basena. Basen Orinoko obezbeđuje jasnu suprotnost u ograničenim reaktivnim i transportnim režimima razlaganja koji su već ranije objavljeni u sveobuhvatnim istraživanjima *(Edmond, et al. 1996)*. Upadljiva činjenica u novim rezultatima ove studije je razlika u $\delta^{6}Li$ vrednostima rastvorenog ulaznog opterećenja između pritoka *Andean* (− 30 do − 22‰) i *Shield* (−22 do −7‰), dok je vrednost suspendovanog opterećenja $\delta^{6}Li$ slična. Prva sličnost, tokom površinskog razlaganja u brdskim krajevima, rastvoreno punjenje kod tektonski aktivnog tla je bogatije litijumom i izotopski teže sa više negativnim vrednostima $\delta^{6}Li$, dok su u stabilnim regionima koncentracije niske i izotopski slabije u odnosu na povećanje stepena raspadanja.

[411] **Mesin** je poslednji stadijum miocenske epohe. Pokriva vreme od pre 7.246 ± 0.005 Mgod do 5.332 ± 0.005 Mgod (miliona godina). Nazvan je prema naslagama Mesinskog evaporita, koji je pak nazvan prema gradu Messina na Siciliji.

[412] **Epigenetičan**-koji je nastao na ili u blizini površine zemlje.

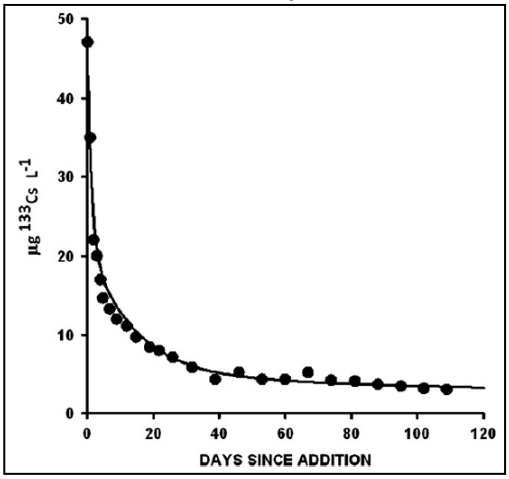
Tabela 4/VII *- Hemijske i Li izotopske analize slanih rastvora naftnog polja Heletz-Kokhav*

Lokacija	*Na mg/L*	*K mg/L*	*Mg mg/L*	*Ca mg/L*	*Sr mg/L*	*Cl mg/L*	*Br mg/L*	*SO4 mg/L*	*Si mg/L*	*Li mg/L*	*δ^6Li ‰*
H-1	23.200	345	682	1.700	73,6	44.300	152	69,7	9,37	1,94	−19,8
H-2	21.500	372	614	1.350	60	36.400	150	36,3	6,28	1,87	−22,0
H-5	25.100	379	652	1.670	83,5	47.000	151	63,2	11,2	2,13	−26,3
H-11	19.900	351	568	1.410	50,2	36.400	145	125	11	1,78	−25,4
H-35	22.600	415	651	1.500	52,3	41.400	160	71,3	11,9	1,97	−23,5
Hz-35	19.900	370	573	1.290	47,2	35.300	140	80,8	10	1,75	
H-37	23.800	435	740	1.640	72,2	41.100	154	61,7	12,8	2,04	−19,2
H-37	24.300	414	635	1.660	67,6	41.100		46,7	10,7	2,28	−28,0
K-3	12.400	297	404	849	31,1	22.900	82.7	244	19,7	1,1	−21,6
K-3	12.400	295	406	831		20.400	95.2	135	18,6	1,17	
K-3	12.600	308	416	870		21.500	92.3	100	18,6	1,23	−22,0
K-6	13.700	296	409	747	31,6	23.800	91.7	37,2	10,6	1,37	
K-6										1,52	−22,3
K-6	15.400	316	449	817	34,5	26.100	101	56,5	12,6	1,47	−19,3
K-6	14.000	309	368	782	32,4	23.500		71,3	12,4	1,53	−21,0
K-11	17.200	334	485	1.120	37	31.200	119	506	12	1,66	−19,7
K-14	17.800	348	477	1.170	39	32.000	123	439	12,3	1,76	−20,9
K-24										1	−19,2
K-24	10.700	261	358	707		17.900	93.5	126	18,1	0,965	
K-26										1,8	−29,9
K-26	15.800	321	458	923	56,8	26.800		59,5	10,8	1,85	−22,6
K-29	17.500	341	465	1.160	40	29.300		427	10,8	1,95	−17,9
SW	10.500	400	1280	400	8,5	19.000	69	2.800		0,17	−32,3

H-Heletz; K-Kokhav; SW-Morska voda

Cezijum

Brzine akumulacije i kasniji gubitak stabilnog cezijuma (^{133}Cs) od strane organizama, na različitim trofičnim nivoima unutar lanaca ishrane čiju osnovu čine plankton i perifiton[413], *Pinder, et al. (2011)* su merili naknadnim dodavanjem ^{133}Cs u mali rezervoar blizu Aikena, u Južnoj Karolini u SAD-u. Otpuštanje ^{133}Cs povećava srednje (± SD) koncentracije rastvorenog Cs od 0,10 ± 0,13 µg/L pre dodatka do > 40 µg/L u površinske vode tokom 6 h prateći dodavanje (slika 23/VII). Zatim srednje koncentracije rastvorenog Cs u površini otvorenih sekcija vode opadaju brzo tokom 20 dana i nastavljaju da se smanjuju sporije tokom sledećih 100 dana. Početno, brzo opadanje površinskih koncentracija Cs je značajno usled vertikalnog mešanja *(Pinder, et al. 2010)*. Posle 3 dana, koncentracije na 2 m dubine su bile slične onima na površini (0 - 1 m). Posle prvih 12 dana koncentracije Cs su bile slične kroz dubine i sadržale slične modele kasnijeg opadanja *(Pinder, et al. 2010)*. Procenjeni su parametar usvajanja *u* (l/kg d DW) i parametar gubitka brzine ***k*** (1/d) za svaki organizam merenjem koncentracija ^{133}Cs u vodi i bioti u zavisnosti od vremena, a ovi parametri su upotrebljeni da bi se procenile maksimalne koncentracije, vreme potrebno da bi se postigla maksimalna koncentracija i koeficijenti koncentracije (C_r). Maksimalne koncentracije ^{133}Cs za plankton, perifiton i larvu insekta *Chaoborus punctipennis*, koji se hrani planktonom, i za vrstu puža *Helisoma trivolvis*, koji se hrani perifitonom, pojavile su seu roku od 14 dana posle dodavanja, dok su se maksimalne koncentracije za vrste ribe *Lepomis macrochirus* i *Micropterus salmoides* pojavile posle 170 dana. Koeficijenti koncentracije (C_r) bazirani na suvoj masi za plankton i *C*. *Punctipennis* su 1.220 L/kg i 5.570 L/kg, respektivno, a bili su manji nego C_r od 8.630 L/kg za perifiton i 47.700 L/kg za *H*. *trivolvis*. Uprkos razlici u C_r vrednostima između lanca ishrane koji je baziran na planktonu i onog koji je baziran na perifitonu, oni pokazuju slične nivoe biomagnifikacije. Biomagnifikacija je, takođe, identifikovana za ribu, gde su vrednosti C_r za većinu *L. macrochirus,* koja se ne hrani ribom, od 22.600 L/kg bile tri puta manje nego za većinu *M*. *salmoides,* koja



Slika 23/VII *- Poređenje srednjih koncentracija rastvorenog ^{133}Cs (µg/l) u dubini 0-1m (puni kružići) i trokomponentnog eksperimentalnog modela gubitka podešenog prema danima*

[413] **Perifiton** čine organizmi koji žive na predmetima koj plutaju vodom duže vreme, ili su usidreni u struji. To su obično splavovi, čamci, skele i sl. Izuzeci postoje, pa se tako perifiton javlja i na privremenim plutajućim preprekama biljnog porekla. Donji delovi nasukanih panjeva i grane koje su duže u vodi stvaraju mikroklimu pogodnu za razvoj nekih vrsta organizama. Tu se najčešće javljaju nitaste alge, alge kremenjačice od biljaka, te životinjice maločetinaši, larve dvokrilaca hiromonida, larve tulara i vodenih cvetova.

se hrani ribom, od 71.500 L/kg. Iako je vrednost C_r za *M. Salmoides* bila veća nego za perifiton i *H. trivolvis*, maksimalne koncentracije ^{133}Cs za *periphyton* i *H. trivolvis* su veće nego maksimalne koncentracije ^{133}Cs za *M. salmoides*.

Najjednostavnije vrste crvene, braon i zelene makroalge su *Sawidis, et al. (2003)* uzorkovali u različitim biotopima u Egejskom moru tokom 1998. godine, da bi se utvrdio njihov sadržaj ^{137}Cs. Uočene su značajne razlike u koncentracijama ^{137}Cs za različite vrste koje žive pod istim uslovima okruženja, što ukazuje da usvajanje ne prati fizičke nivoe, ali je pod uticajem alometrijskih[414] parametara i fizioloških mehanizama. Sadržaj ^{137}Cs u sakupljenim morskim algama bio je u opadajućem redu: *Ulva lactuca* > *Enteromorpha linza* > *Gracilaria verrucosa* > *Ceramium rubrum* > *Cystoseira barbata*. Poređenje na proučavanim mestima ukazuje da stepen akumulacije, takođe, zavisi od geomorfologije određene oblasti. Zapadna strana zaliva Termaikos, gde protiču reke Vardar (*Axios*), Bistrica (*Aliakmon*) i Penej (*Pinios*) visoko je kontaminirana, kao i zaliv *Strymonicos*, gde protiče reka Struma (*Strymon*). Visoke koncentracije cezijuma su, takođe, zapažene u algama sa ostrva Lemnos blizu ulaza u kanal Dardanele, verovatno zbog horizontalne cirkulacije vodene mase iz Mramornog mora do Egejskog mora, rezultujući pražnjenjem ^{137}Cs tokom procesa purifikacije u Crno more kroz moreuz Dardanele. Utvrđeno je da je ukupna disperzija ^{137}Cs posledica režima vodene cirkulacije unutar Egejskog mora. Viši nivoi ^{137}Cs su prisutni u severnom delu basena, zbog aktuelne cirkulacije poreklom iz Crnog mora i od izlivanja reka. Nivoi se smanjuju prema severu i istoku, ali se ponovo povećavaju ka zapadu Krita, gde se vodena masa Crnog mora može periodično pratiti.

Radioaktivni cezijum je uveden u ekosistem kao posledica aktivnosti nuklearne tehnologije. Raspodela stabilnog cezijuma, ^{133}Cs, dugoročni je indikator kretanja radioaktivnog cezijuma u ekosistemu. Usvajanje cezijuma biljkama je izraženo preko faktora transfera, koji predstavlja odnos koncentracija Cs od biljaka do zemljišta. *Cook, et al. (2007)* su odredili faktore transfera cezijuma i faktore koji utiču na distribuciju cezijuma u zemljištu za 330 biljaka i 28 uzoraka zemljišta, sakupljenih sa 27 lokacija na istočnom delu ravnice reke *Snake* (Zmijska reka), u Ajdahu u SAD-u. Uzorci zemljišta su analizirani na cezijum. Određena su različita svojstva zemljišta i cezijum u zemljištu koji je u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa sadržajem kvarca u zemljištu i zemljišnim kapacitetom katjonske izmene, indikativnim svojstvima snabdevanja i retencije cezijuma, respektivno. Koncentracije titana su određene u uzorcima biljaka i korišćene su za generisanje indeksa kontaminacije zemljišta. Višestruka regresiona analiza je razjasnila preko 95,3% varijacija faktora transfera cezijuma bilo za biljni cezijum, biljni titan ili za indeks kontaminacije zemljišta, u poređenju sa 4,9% samo za parametre zemljišta. Ovi rezultati ukazuju da su koncentracije cezijuma u zemljištu pod uticajem istih faktora objavljenih za druge lokacije i da je veći deo cezijuma u zemljištu poreklom od kontaminacije zemljišta, a

[414] **Alometrija** je važan metod za opisivanje evolucije oblika (morfologije). Predstavlja odnos između dimenzija organizma i nekog dela tela. Tako, postoji alometrijska veza između veličine mozga i dužine tela.

ne usvajanja. Zbog toga što nema jedinstvenog pristupa faktora transfera cezijuma u celini, biljke ne akumuliraju cezijum.

Pomoću serije eksperimenata, matematičkog i numeričkog modelovanja *Hansen, et al. (1998)* su ocenili migraciono ponašanje radioaktivnog cezijuma u fazama vode i sedimenata u različitim kontinentalnim akvatičnim sistemima i u životnom okruženju blizu morske obale Meksika. Cilj eksperimenta je bilo proučavanje i simulacija transporta, akumulacije i modela remobilizacije koji su se pojavili u ovim sistemima kao rezultat prirodnih i antropogenih promena u hemiji rastvora i sastavima čvrste faze sedimenata. Takođe, procenjeni su uticaji rastvorljivih liganada na inkorporaciju cezijuma u sedimentima, sa različitih proučavanih okruženja. Tok esperimenta je reflektovao promene parametara sistema, kao što su tip sedimenata, jonska sila, pH vrednost, vreme kontakta i koncentracije različitih rastvorenih jona, koji su u kompeticiji sa cezijumom za istu adsorpcionu reaktivnu grupu ili pak formiraju rastvorena jedinjenja sa ispitivanim metalom. Vremenski zavisne i ravnotežne konstante su dobijene za inkorporaciju cezijuma u uzorke sedimenata sa različitih ispitivanih lokacija. Cezijum je adsorbovan u obliku spoljnih sfernih kompleksa i razmenjivan drugim katjonima u mineralima gline. Koncentracije glavnih jona u rastvoru su uticale na raspodelu ispitivanog metala između rastvorenih oblika i onih koji su pričvršćeni na čvrstu površinu sedimenata. Ocenjena je desorpcija cezijuma promenama pH vrednosti i dodavanjem različitih koncentracija EDTA, CO_2 ili pentavanadata u eksperimentalne sisteme. Eksperimentalni rezultati su korišćeni da bi se kalibrisali vremensko zavisni i ravnotežni modeli koji su kasnije korišćeni da opišu i kvantifikuju posmatrane pojave. Dobijeni rezultati mogu pomoći u opisivanju transporta i distribucije radioaktivnog cezijuma u prirodnom akvatičnom okruženju i u rehabilitaciji lokacija koje su bile kontaminirane planiranim ili nepredviđenim oslobađanjem iz delatnosti atomske energije.

Da bi se izmerila retencija tokom dužeg vremenskog intervala i sezonska dinamika inicijalnog dodatka ^{133}Cs u količini od 4 kg u rezervoaru zapremine 157.000 m^3 i površine 11,4 ha (veštačko jezero - *Pond 4*, blizu Aikena, u Južnoj Karolini u SAD-u), *Pinder, et al. (2010)* su merili koncentracije i zalihe ^{133}Cs u vodenoj koloni u periodičnim intervalima, tokom 522 dana posle 1. augusta 1999. godine. Posle brzih opadanja koncentracija i zaliha tokom prvih 90 dana, koncentracije ^{133}Cs u vodenoj koloni su se smanjivale prosečnom proporcionalnom brzinom od 0,004 d^{-1}. Međutim, bilo je perioda izraženijih i sporijih brzina opadanja koji su bili u korelaciji sa periodima povećanja i smanjenja koncentracija kalijuma u vodenoj koloni. Brzine opadanja su bile manje, a koncentracije kalijuma veće u zimskom nego u letnjem periodu. U dubljim, susednim, monomiktičnim[415] akumulacijama *Par Pond* i *Pond B*, godišnji ciklus povećanja i smanjenja koncentracija ^{137}Cs u vodenoj koloni je vođen anoksičnom remobilizacijom Cs iz sedimenata u otporni letnji hipolimnion. U jezeru

[415] **Monomiktična jezera** i akumulacije su relativno duboki, ne smrzavaju tokom zimskih meseci i prolaze kroz jednu fazu stvaranja slojeva i ciklus mešanja tokom jedne godine. Ovakva jezera obično postaju neraslojena tokom ciklusa mešanja vode, obično u jesen svake godine.

Pond 4, čija je srednja dubina od 1,6 m, suviše plitka da bi se potpomogao otporni anoksični hipolimnion, model godišnje dinamike za K i Cs se verovatno odnosi na akumulaciju i oslobađanje ovih elemenata iz prostrane, sezonske zajednice makrofita. Suprotni rezultati između akumulacija *Pond 4* i *Pond B* ukazuju da potpuno ocenjivanje relativne važnosti anoksične remobilizacije, kao i akumulacije i oslobađanja od strane makrofita u ove sisteme, tek treba utvrditi.
Zach, et al. (1989) su objavili istraživanje transfera radioaktivno oslobođenog ^{137}Cs i prirodnog ^{40}K tokom 1978. i 1979. godine u severnim krajevima. Koncentracije radionuklida u zemljištu, biljkama i losu se ne razlikuju značajno, između krečnjačkih oblasti i onih na kristalnim stenama prekambrijumskog zemljišta. U suvoj materiji zemljišta srednje koncentracije ^{137}Cs su u opsegu od 0,03 do 0,21 Bq/g, i ^{40}K od 0,09 do 0,46 Bq/g, u zavisnosti od tipa zemljišta. U pepelu biljaka srednje koncentracije ^{137}Cs su u opsegu od 0,06 do 0,50 Bq/g, i ^{40}K od 3,2 do 4,3 Bq/g, u zavisnosti od vrste biljaka. Srednje koncentracije ^{137}Cs u pepelu mesa losa, belorepog jelena, dabra i vuka su 0,32, 0,28, 0,45 i 1,8 Bq/g, respektivno. Odgovarajuće vrednosti ^{40}K su 8,5; 8,6; 8,3 i 8,2 Bq/g. Izračunati su različiti parametri zemljišta za oko 50% ^{137}Cs i 30% promena ^{40}K u koncentracijama zemljišta. Parametri zemljišta su bili u slabijoj korelaciji sa biljnim koncentracijama. Za različite tipove zemljišta i biljne vrste, vrednosti srednjeg koeficijenta koncentracije (*concentration ratio* ^{137}) Cs su bile u opsegu od 0,01 do 0,11 Bq/kg (vlažnog uzorka) po Bq/kg (DW). Vrednosti srednjeg koeficijenta transfera (*transfer coefficient* - TC) ^{137}Cs za lososa, jelena, dabra i vuka su bili u opsegu od 0,07 do 0,16, 0,10 do 0,25, 0,96 do 1,4 i 1,2 do 1,7 d/kg (vlažnog uzorka), respektivno, u zavisnosti od metoda determinacije i ishrane. Odnosi koncentracija i TC vrednosti za ^{40}K imaju tendenciju da budu veći i više uniformni nego za ^{137}Cs. Preporučuje se izrada procene raspodele cezijuma u životnoj sredini severnih krajeva uključujući lance ishrane.

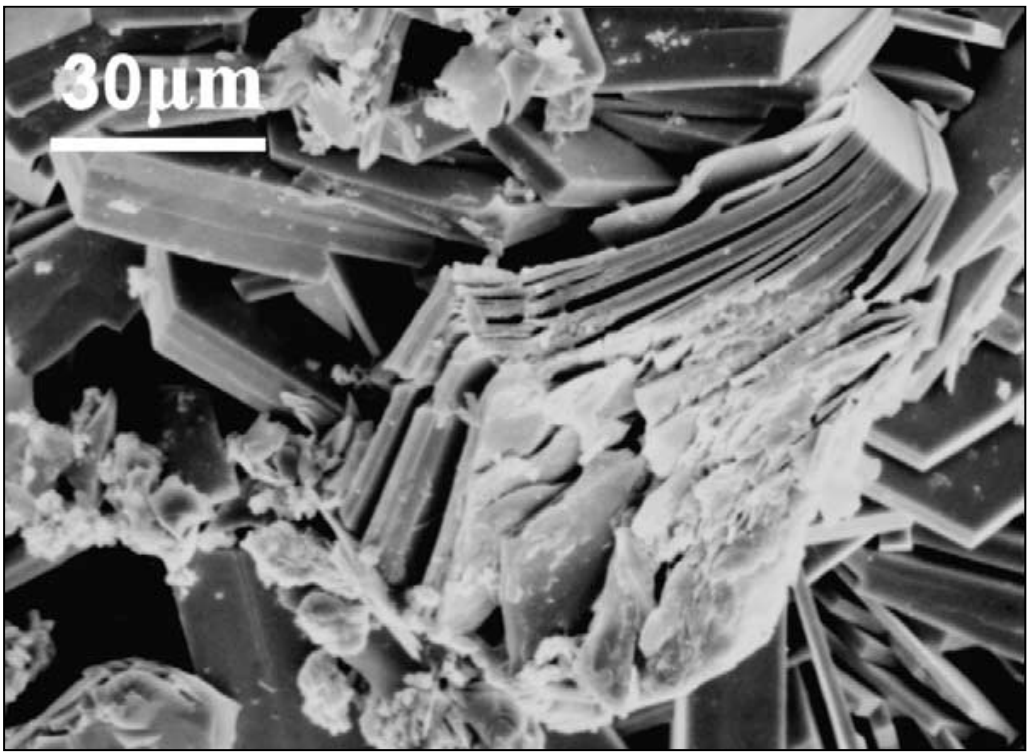
Keith, et al. (1983) su izradili hemijska i mineraloška istraživanja slatke vode i hidrotermalno promenjenog riolitnog[416] materijala u *Upper* i *Lower Geyser* basenima, u Nacionalnom parku Jelouston u SAD-u, koji pokazuju da su sve promenjene stene obogaćene cezijumom i da je cezijum selektivno koncentrovan u analkimu[417]. Sadržaj cezijuma u nepromenjenim riolitnim protocima lave uključuje one od kojih su nastali promenjeni sedimenati, bio je u opsegu su od 2,5 do 7,6 mg/kg. Sadržaj cezijuma u sedimentnim stenama čiju osnovu čini analkim je veći od 3.000 mg/kg, a u sedimentnim stenama čiju osnovu čini klinoptilolit[418] sadržaj cezijuma je bio veći od

[416] **Riolit** je vulkanska stena izgrađena od fenokristala kvarca, sanidina, zatim plagioklasa (albita i oligoklasa) i neznatne količine biotita, ređe amfibola ili piroksena. Ova kisela magmatska stena pripada grupi kenotipnih (mlađih) izlivnih ekvivalenata granita.
[417] **Analkim** ili analkit je beo, siv ili bezbojan tektosilikatni mineral u obliku kockastih kristala. Njegova hemijska formula je $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$.
[418] **Klinoptilolit** je zeolit koji ima strukturu kaveza sa snažnim negativnim nabojem koja privlači i adsorbuje teške metale, opasne kancerogene toksine, organske otrove i druge štetne supstance. Zeoliti su mikroporozni, aluminosilikatni minerali koji se najčešće koriste kao adsorbensi (imaju sposobnost da usvoje neku materiju u svoju strukturu). Zeoliti imaju poroznu strukturu koja može da usvoji natrijum, kalijum, kalcijum, magnezijum, ali i teške metale koji mogu biti toksični za organizam: živu, olovo i uran.

180 mg/kg. Promenjeni tokovi riolitne lave koji su u početku bili staklasti (vitrofirni) tokom istraživanja su sadržali do 250 mgCs/kg, a oni koji su iskristalisani pre hidrotermalne promene sadrže do 14 mgCs/kg. Mineralni koncentrati analkima sadrže čak do 4.700 mgCs/kg. Cezijum je morao biti inkorporiran u strukturu analkima tokom kristalizacije, bolje nego kasnijom katjonskom supstitucijom, zato što analkim teško razmenjuje cezijum. Odnos Cs/Cl fluida koji cirkuliše kroz hidrotermalne sisteme je različit, što ukazuje da cezijum nije uvek konzervativni jon i da je cezijum izgubljen od tokova hidrotermalne vode prema površini, usled interakcije između vode i stene, što rezultuje kristalizacijom analkima čiju osnovu čini cezijum. Izvor cezijuma za obogaćenje stena promenjenih cezijumom je iz ekstrakcije riolitnih stena smeštenih u basenima gejzira, i sa vrha ležišta silikatne magme koja se nalazi u ovoj oblasti.

Hilton, et al. (1997) su izmerili koncentracije stabilnih izotopa cezijuma i stroncijuma u 20 jezera na severu Engleske. Stabilne koncentracije stroncijuma su bile u opsegu od 8 do 241 µg/L i pokazuju dobru linearnu vezu sa zbirom koncentracija Ca i Mg. Ova posmatranja su saglasna sa prethodnim posmatranjima za vode koje nemaju glavni izvor minerala stroncijuma u slivu. Stabilne koncentracije cezijuma su najmanje tri reda veličine manje od 12 ng/L, koliko je iznosila granica detekcije. Ovi podaci duplo povećavaju broj stabilnih koncentracija cezijuma objavljenih u literaturi. Analize literaturnih podataka o koncentracijama stabilnog cezijuma ukazuju na opseg od < 12 – 60 ng/L. Za razliku od stroncijuma, nije utvrđena veza između cezijuma i njegovog glavnog konkurenta, kalijuma. Upotrebljen je model jonske izmene da bi se izvele jednačine za koeficijente sorpcije radiocezijuma i radiostroncijuma, K_d, u prisustvu oba kompetitivna glavna jona i koncentracija relevantnih stabilnih izotopa koji nisu u tragovima, odnosno koncentracije stabilnih izotopa pri kojima je uočena značajna kompeticija sa glavnim jonima. Pošto kompeticija za mesta sorpcije stabilnim stroncijumom u prirodnim slatkim vodama nikad ne prelazi 0,26% od kompeticije kalcijuma, normalno, pojednostavljeno usvajanje nivoa stroncijuma u tragovima (to jest koncentracija koje su isuviše male da utiču na hemizam) potvrđeno je kao primenljivo u modelu jonske izmene sorpcije stroncijuma. Ovo je, takođe, dokazano u laboratorijskim istraživanjima kada je nosilac dodat sa radioaktivnim izotopima. Pretpostavka koncentracija u tragovima je potvrđena za stabilni cezijum u prirodnim vodama. Međutim, veoma visok selektivni koeficijent cezijuma, u odnosu na kalijum, rezultovao je usvajanjem koje se pojavilo tokom merenja K_d u laboratoriji, a kada je stabilan nosilac bio prisutan. Merenja koeficijenata K_d korišćenjem slobodnih izotopa koji nisu nosioci su nisko procenjeni do faktora 5. Pronađena je veoma dobra veza između K_d i koncentracije kalijuma (R^2 = 0,67 kada su napravljene korekcije za stabilne nosioce). Istraživan ke relativni značaj drugih kompetitivnih monovalentnih i dvovalentnih katjona (Na^+, K^+, Mg^{2+} i Ca^{2+}) korišćenjem modifikacije definicije koeficijenta jonske izmene K_d. U proučavanim prirodnim vodama, Mg^{2+} je imao uticaja na K_d^{Sr} ekvivalentan do 30% efekta Ca, dok su amonijak i kalijum pokazali vrlo mali uticaj na K_d^{Sr}. U ispitivanim uzorcima, uticaj natrijuma nije prešao 50% efekta Ca na K_d^{Sr}, ali u uzorcima iz ušća i mora, efekat je bio očigledno veći. Kalcijum nije imao efekat na K_d^{Cs} i Na^+ a NH_4^+ je imao mali uticaj u ispitivanim uzorcima.

Plato and Jacobson (1976) su sakupili uzorke sedimenta sa 530 lokacija jezera Mičigen, prvenstveno iz jugoistočne četvrtine jezera. Svaki uzorak je analiziran na mestu uzorkovanja, i u laboratoriji, na radioaktivni izotop cezijum–137. Takođe, analizirano 25 uzorka, sakupljenih blizu ušća reke *St Joseph*, u laboratoriji na 11 drugih



Slika 24/VII *- SEM fotografija sintetičkih agregata Cs-TFA*

materijala antropogenog porekla za koje se znalo da se ispuštaju u reku. Korišćene su dve statističke metode za određivanje mogućnosti cezijuma-137 da se koristi kao obeleživač okoline za predviđanje prostornih raspodela drugih veštačkih materija. Rezultati su pokazali da je radioaktivni cezijum-137 umeren do dobar obeleživač za locirane oblasti akumulacije plutonijuma-238, plutonijuma-239, cinka, bakra, hroma, olova, dieldrina, dihlorodifeniltrihloro etana (DDT-a) i PCB-a u sedimentu. Mala ili skoro nikakva korelacija je utvrđena između izotopa cezijuma-137 i stroncijuma-90 ili nikla.

Poslednjih godina je proučavana i sintetizovana nova mica[419] faza Cs-tetra-feri-anit (Cs-TFA)[420] (slika 24/VII). Ova faza je istraživana zbog njene visoko strukturalne stabilnosti i pretpostavlja se da je povezana slabom ekstrakcijom cezijuma, što ukazuje da ona može biti pogodan otpadni oblik za imobilizaciju cezijuma. Pored toga, sinteza je, pod hidrotermalnim uslovima, moguća pod uslovima tipičnim kod

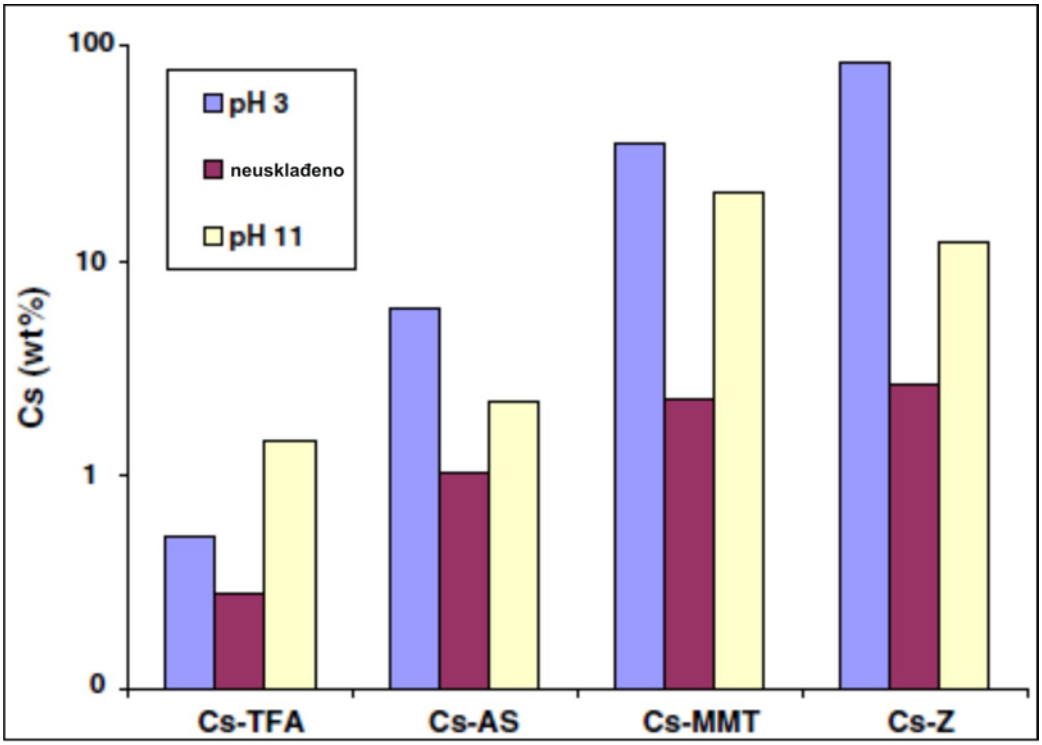
[419] **Mica** - različiti minerali koji se sastoje od hidratisanih silikata aluminijuma i kalijuma.

[420] **Anit** je filosilikatni mineral iz porodice mika sa hemijskom formulom $KFe_3^{2+}AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$, kristališe monoklinično i sadrži cevaste kristale i rascepne fragmente sa pseudoheksagonalnim obrisima. Anit je poslednji član gvožđa u sklopu biotitne grupe mika.

industrijskih postrojenja za sprečavanje širenja cezijuma u okolinu. Kao posledica, Cs-tetra-feri-anit se može razmatrati kao otpadni oblik za fiksaciju cezijuma iz čvrstog radioaktivnog otpada. U istraživanju koje su izveli *Klika, et al. (2006)* proučavana je imobilizacija cezijuma u Cs-tetra-feri-anit i $CsAlSiO_4$ (Cs-AS), kao i sorpcija na montmorilonitu[421] i zeolitu-13X[422]. Eksperimenti su izvedeni da bi se utvrdio uticaj pH vrednosti, temperature, vremena i tehnike ekstrakcije na stepen oslobađanja cezijuma iz ovih čestica. Ova istraživanja ekstrakcije su potvrdila ograničenu mogućnost izlučivanja Cs-tetra-feri-anita, za koga je utvrđeno da je 3,7 puta stabilniji nego $CsAlSiO_4$, pri ambijentalnoj temperaturi i skoro neutralnoj pH vrednosti. Takođe, za ove otpadne oblike je utvrđeno da su efikasniji u zadržavanju cezijuma nego Cs-montmorilonit (Cs-MMT) i Cs-zeolit 13X (Cs-Z). Relativno oslobađanje cezijuma iz svih ispitivanih faza pokazuje istu tendenciju sa pH vrednošću, temperaturom, vremenom i tehnikama ekstrakcije koje su korišćene u ovom istraživanju. Za ove faze, mogućnost ekstrakcije cezijuma se povećava pri kiselosti (pH 3) ili baznosti (pH 11) ekstrakata (slika 25/VII), a isto tako i sa povećanjem temperature i vremena ekstrakcije. Mogućnost ekstrakcije cezijuma u slučaju $CsAlSiO_4$, je bila pod velikim uticajem povećanja temperature. Količina oslobođenog cezijuma iz ove faze se povećala šest puta kada se temperatura povećala sa 20 °C na 100 °C. Ovo povećanje temperaturom je bilo 3-6 puta veće u odnosu na ono koje je izmereno za druge faze. Pod ovim uslovima ekstrakcije, cezijum se oslobođa više u odnosu na elemente koji čine osnovnu matricu. Elementi prisutni u tetraedarskim položajima $CsAlSiO_4$, Cs-montmorilonita i Cs-zeolita 13X, ektrahuju se mnogo lakše nego elementi koji su u oktaedarskim položajima.

[421] **Montmorilonit** je je veoma meka grupa filosilikatnih minerala koji obrazuju mikroskopske kristale konstituente gline. Montmorilonit, član familije smektita, se sastoji od dva tetraedarska sloja između kojih se nalazi centralni oktaedarski sloj. Čestice ovog minerala su u obliku pločica prosečnog prečnika od približno jednog mikrometra.

[422] **Zeolitna molekularna sita** su kristalni, jako porozni materijali, koji pripadaju klasi alumosilikata. Ove kristale karakteriše trodimenzionalni sistem pora, sa porama precizno definisanog prečnika. Odgovarajuća kristalografska struktura je nastala od tetraedara AlO_4 i SiO_4. Ovi tetraerdi su osnovni gradivni blokovi različitih struktura zeolita, kao što su zeoliti X, najviše korišćeni komercijalni adsorbenti.



Slika 25/VII *- Uticaj pH na otpuštanje Cs iz Cs-TFA, Cs-AS, Cs-MMT i Cs-Z*

Vakulovsky, et al. (1994) su prezentovali i diskutovali rezultate posmatranja kontaminacije ukrajinskih, beloruskih reka i reka u Ruskoj federaciji, dnjeparskog niza akumulacija, ušća Dnjepra[423], kao i Crnog, Baltičkog i Azovskog mora, cezijumom-137 i stroncijumom-90 posle incidenta u Černobilju. Istraživanja su sprovedena od strane Ukrajinskog državnog komiteta za hidrometeorologiju, u periodu od 1986. do 1991. godine. Proučavana je dinamika nivoa kontaminacije i uklanjanja radionuklida u kijevskoj vodenoj akumulaciji. Pokazano je da su primarni izvori (preko 90%) flukseva cezijuma-137 i stroncijuma-90 u kijevski rezervoar, reke Priprjat (*Pripyat*) i Dnjepar. Uticaj na oblast koja je najbliža nuklearnoj elektrani Černobilj na reci Pripjat u pogledu zagađenja stroncijumom-90, ocenjen je kvalitativnim procenama. Razmotrena je dinamika zagađenja lanca dnjeparskih rezervoara. Pokazano je da je najveći deo cezijuma-137 adsorbovan dnom rezervoara (preko 95%), dok je stroncijum-90 prolazio kroz lanac akumulacija.

[423] **Dnjepar** je reka u istočnoj Europi koja izvire u Rusiji, teče kroz Belorusiju a u Ukrajini se uliva u Crno more. Dnjepar je četvrta po veličini evropska rijeka (iza Volge, Dunava i Urala) s dužinom od 2.200 km. Dužina rečnog toka iznosi: u Rusiji 485 km, u Belorusiji 595 i u Ukrajini 1.095 km. Površina dnjeparskog bazena iznosi 505.000 km² od čega 289.000 se nalazi u Ukrajini.

Nuklearna katastrofa u Černobilju 1986. godine oslobodila je lako merljive količine radioaktivog oslobođenog ^{134}Cs i ^{137}Cs u površinske vode Crnog mora. Impulsni inputi radioaktivnih obeleživača se mogu koristiti za praćenje fizičkog mešanja površinskih oksičnih voda, označenih černobiljskim obeleživačima i dubljih anoksičnih voda koje su inicijalno bile bez radioaktivnih izotopa. *Buesseler, et al. (1991)* su uočili da od 1988. godine postoje jasni dokazi prodiranja cezijuma oslobođenog iz Černobilja ispod granične površine oksične i anoksične zone dubljih delova zapadnog i istočnog basena Crnog mora. Ovo brzo prodiranje površinskih voda preko pinokline se ne može objasniti samo vertikalnim procesima mešanja. Podaci iz profila na ulazu u Bosfor ukazuju da se može pojaviti značajno strujanje srednjih dubina, kao izlivanje voda iz Crnog mora koje se povlače sa ulivajućim mediteranskim vodama, formirajući vodu ispod površine prepoznatljivu po svojim površinskim karakteristikama, odnosno, prvenstveno po relativno visokom sadržaju kiseonika i signalima cezijuma iz Černobilja. Bočno širenje ovih signala duž izopiknala[424] u unutrašnjost basena moglo bi omogućiti brz i efikasan mehanizam za strujanje središnjih dubina Crnog mora. Ovaj proces, takođe, može da se pripiše bočnom ubrizgavanju resuspendovanih ivičnih sedimenata u unutrašnjost basena. Podaci o temperaturi i salinitetu ukazuju da se pojavljuje posebni fizički proces na dubinama od 50 do 80 m, mešanje vode iz hladnog središnjeg pojasa sa dolazećim, gušćim, mediteranskim vodama.

Postoji mnogo načina na koji radioaktivni cezijum može da dospe u životnu sredinu kao efluent iz operacija u nuklearnim reaktorima. Odnosi radioaktivnog $^{135}Cs/^{137}Cs$ su kontrolisani na razne načine. U pokušaju da se bolje shvati poreklo ove radiacije, *Delmore, et al. (2011)* su merilii odnose $^{135}Cs/^{137}Cs$ u efluentima iz tri nuklearna reaktora u *offsite* uzorcima (tabela 5/VII). Dobijeni odnosi se razlikuju od globalnog radioaktivnog oslobađanja, čak do 6 puta i kao takvi ne mogu da imaju značajnu komponentu iz ovog izvora. Odnos cezijuma za uzorak koji je sakupljen izvan granica nuklearnog postrojenja omogućava integraciju tokom operativnog veka reaktora. Uzorak koji je sakupljen u unutrašnjosti postrojenja u svakom trenutku može biti različit za ovaj odnos vremena trajanja. Izmereni odnosi cezijuma značajno variraju u tri reaktora i ukazuju da mnogi razlozi doprinose različitim nivoima izotopa. Postoji mnogo načina frakcionacije ovih izotopa koji mogu biti upotrebljivi za kvantitativne proračune operativnih parametara u *offsite* uzorcima, iako je moguće da se dobiju ograničene kvalitative informacije za *onsite* uzorak.

[424] **Izopiknal** je površina konstantne potencijalne gustine vode. U okeanu, sa povećanjem dubine, raste i gustina. Promenljivi stepeni saliniteta i temperature imaju ulogu promene gustine vode, a gušća voda se uvek nalazi ispod manje guste vode. Uticajem vetrova i morskih struja, izopiknali nisu uvek nivoi vode.

Tabela 5/VII *- Odnosi izotopa cezijuma na tri lokacije nuklearnih reaktora*

	Lokacija		
	1	***2***	***3***
$^{135}Cs/^{137}Cs$	1,0 ± 0,3	0,41 ± 0,15	1,3 ± 0,3

Li, et al. (2005) su zaključili da merenja ^{137}Cs mogu pružiti korisnu indikaciju opsega gubitka zemljišta sa kultivisanih padina bregova različitim aspektom padina i njihovog položaja na lokaciji ukrštanja intenzivnih dejstava vetra i vode lesne zaravni u Kini. Razlika erozije zemljišta u odnosu na položaj padine je očigledna, posebno razlika između južne i severne padine nasuprot ostalim brdima lesne oblasti, iako su topografske karakteristike slične. Ove razlike su nastale usled svojstava jedinjenja prisutnih tokom vodene erozije i erozije vetrom. Korišćenjem tehnike ^{137}Cs, procenjene su brzine erozije, kao i preliminarni zaključci da erozija vetrom doprinosi najmanje u iznosu od 18% ukupnoj količini erozije. Dalja proučavanja su neophodna da bi se dobila egzaktnija proporcija.

Molibden

Kawakubo, et al. (2001) su za fizičko-hemijsku specijaciju molibdena u prirodnim i sintetičkim uzorcima kišnice koristili kombinaciju metoda senzitivnog katalitičkog određivanja filtracijom i ultrafiltracijom. Koncentracija (C_L) labilnog molibdena je procenjena direktnim katalitičkim određivanjem. Ukupna koncentracija (C_T) molibdena je određena posle razlaganja uzorka kiselinom da bi se izračunala nelabilna (stabilna) koncentracija (C_T–C_L). Iz rezultata specijacije, pronađena su jedinjenja molibdena u sukcesivnom uzorku kišnih padavina u frakciji sa manjim molarnim masama < 10^3 Da i okarakterisana kao labilne forme, odnosno jednostavni joni molibdata. Stabilni molibden postoji u česticama veličine ≥ 0,45 μm i pretežno je raspodeljen u inicijalnom uzorku padavina. Taloženje Fe(III)-hidroksidom doprinosi nastajanju stabilnog molibdena. U inicijalnom uzorku padavina, mali deo molibdena je nestabilan u frakciji čestica ≥ 0,45 μm. Ovaj tip molibdena je povezan sa formiranjem huminskih agregata gvožđa.

Jezero Rogoznica, na jadranskoj obali Hrvatske, izloženo je vertikalnom mešanju u jesen, ali se brzo raslojava i postaje izrazito sulfidno tokom narednih 11 meseci. Vertikalno homogene koncentracije rastvorenog molibdena u jesen se brzo vraćaju na letnji profil, gde su koncentracije molibdena niže za jedan red veličine u sulfidnom nego u oksičnom sloju. Drugi redoks senzitivni elementi (As, U i V) bili su pod manjim uticajem tokom ovog vremenskog opsega. Ispod dubine gde sulfidna voda postaje zasićena gvožđe-monosulfidom, koncentracije molibdena postaju skoro konstantne. Sličan model se može uočiti u drugim euksiničnim[425] basenima i izgleda nije u skladu sa uklanjanjem molibdena pomoću sorpcije potopljenih čestica. *Helz, et al. (2011)* su pretpostavili taloženje prethodno nedefinisanih, verovatno nano čestica Fe(II)–Mo(VI) sulfidnog minerala da bi se objasnio ovaj fenomen. Prilagođavanjem podataka iz Rogoznice, izveden je prethodni sastav i konstanta proizvoda rastvorljivosti za ovaj materijal. Približna formula minerala je $Fe_5Mo_3S_{14}$. Sadržaj molibdena u ovom mineralu je sličan sintetičkom talogu koji je prethodno prikazan pomoću spektroskopije X-zraka da bi nalikovao osnovnoj fazi molibdena u crnom sedimentnom kamenu. Pretpostavljajući zasićenje ovim mineralom, rastvoreni molibden u dubokoj vodenoj koloni brojnih drugih euksiničnih basena se može predvideti u većini slučajeva unutar faktora 3. Model ima važne implikacije na ponašanje molibdena u euksiničnim basenima. Na primer, model karakteriše skoro ukupno uklanjanje molibdena iz dubokih voda Crnog mora do slučajne kombinacije pH vrednosti i koncentracija H_2S, implicirajući da takvo uklanjanje nije generalno svojstvo euksiničnih basena. Ovo je ključna postavka za sistematizaciju izotopa Mo. Nasuprot prethodnim stavovima, model dodeljuje ključnu ulogu pH u kontrolisanju efikasnosti uklanjanja molibdena iz euksiničnih basena.

Voegelin, et al. (2009) su istraživali redoks senzitivni sistem izotopa molibdena u morskim karbonatima da bi izračunali njihov potencijal arhiviranja izotopskog sastava

[425] **Euksinična** vodena sredina se odnosi na smanjenu hidrološku cirkulaciju, koja dovodi do stagniranja, nastanka stajaće vode ili anaerobnih uslova.

morske vode iz istog vremenskog perioda iz kog potiču karbonati. Prezentovani su podaci za izotope molibdena ($\delta^{98/95}$Mo) sadašnjih skeletnih i neskeletnih karbonata, kao i različitosti taloženja od srednjeg i kasnog karbona. Spoljašnja moć reprodukcije je određena ponovljenim analizama dva komercijalno dostupna karbonatna standarda. Dobijena neizvesnost uzoraka niskih koncentracija je ± 0,1‰ (2σ). Analize sadašnjeg *ooid* peska[426] sa ostrva Bahami pokazuje dosledno težak izotopski sastav Mo ($\delta^{98/95}$Mo između 2 i 2,2‰), približavajući se sadašnjim srednjim vrednostima morske vode ($\delta^{98/95}$Mo = 2,3‰ ± 0,1‰ (2σ)). Ovo ukazuje da je malo frakcionisanje izotopa tokom usvajanja molibdena u neskeletne karbonatne taloge. Nasuprot tome, moderni skeletni karbonati pokazuju različite izotopske sastave (0,1 do 2,2‰), što ukazuje na biološki kontrolisan proces frakcionisanja. Različiti tragovi Mo, pronađeni u cementnoj fazi iz karbona, ukazuju na jak odgovor na lokalne promene u sastavu fluida iz kojeg su istaloženi. Mogu se prepoznati tri važna faktora koji prouzrokuju nivelisanje u odnosu na okeansku vodu, i to: Mo izveden iz skeletnih komponenti, ulaz zaostalog Mo i primese laganog Mo izvedenog od hidroksida pomoću dijagenetskih fluida. Svi ovi faktori prouzrokuju laki izotopski sastav molibdena u odnosu na morsku vodu. Zbog očigledno malog izotopskog frakcionisanja tokom usvajanja Mo u neskeletne karbonate, njihove vrednosti $\delta^{98/95}$Mo se blisko odražavaju na sastav ambijentalnih fluida. Iz ovih rezultata je zaključeno da karbonati predstavljaju obećavajuće novo sredstvo za karakterizaciju izotopskog sastava molibdena u vodenoj masi morskog paleo okruženja.

Za sapropele[427] deponovane u Mediteranu se pretpostavlja da su formirani tokom perioda povećane produktivnosti i/ili tokom smanjenja sadržaja kiseonika u dubokim vodama, što verovatno uključuje i razvoj sulfidnih euksiničnih uslova. Geohemijske redoks zamene, (Re, Mo, izotopi Mo, V, Fe/Al i višestruki izotopi S) u 8 sapropela iz perioda pleistocena, potvrđuju euksinične uslove vodene kolone različitog inteziteta tokom taloženja sapropela. Podjenake zamene označavaju poreklo u prisustvu kiseonika hemipelagičnih[428] sedimenata deponovanih između faza formiranja sapropela. *Scheiderich, et al. (2010a)* su pronašli da se u jednom intezivno uzorkovanom sapropelu, deponovanom pre 1,450 - 1,458 Mgod, menjaju koncentracije organskog ugljenika, Ba, Re, Mo, V i Fe/Al, dodirujući blisko jedna drugu, što se odražava spregom između euksiničnosti vodene kolone i biološke produktivnosti (slika 26/VII). Mnogobrojni podaci za izotope sumpora dobijeni iz ovog sapropela ukazuju da je redoks međupovršina, gde je došlo do pojave kruženja oksidovanog sumpora, prisutna u sedimentima tokom hemipelagične sedimentacije, ali je prebačena u vodenu kolonu tokom deponovanja sapropela. Izotopi molibdena ovih 8 sapropela obuhvataju opseg vrednosti (δ^{98}Mo = +0,2 do +1,7), ali su svi

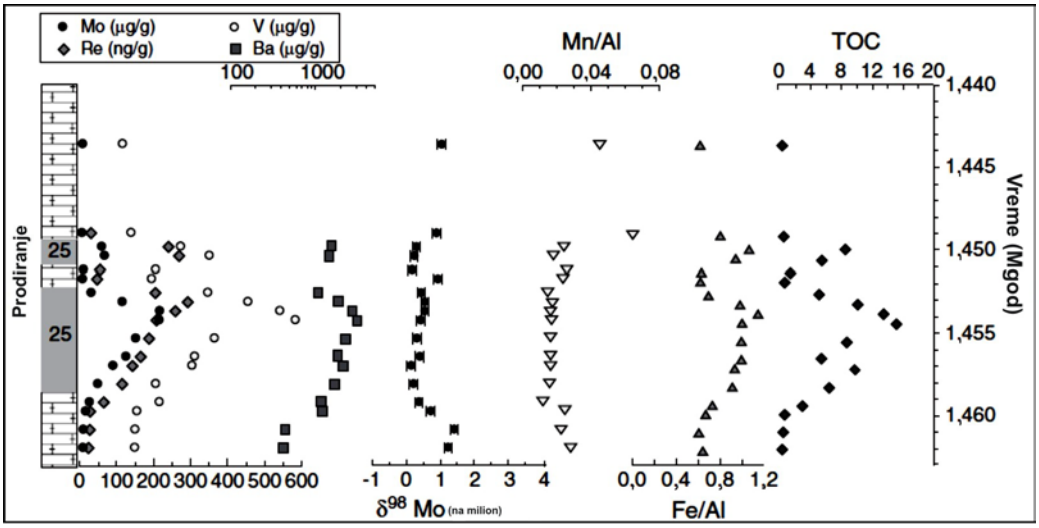
[426] **Ooid pesak** sa malim, sfernim, slojevitim sedimentnim zrncima, sastoji se od kalcijum karbonata i ponekad od minerala sa osnovom od gvožđa i fosfata.

[427] **Sapropel** je termin koji se koristi u geologiji mora da opiše sedimente tamnih boja koji su bogati organskom materijom. Koncentracije organskog ugljenika u sapropelima obično premašuju 2 težinska %.

[428] **Hemipelagični** sedimenti su blatnjavi sedimenti dubokog mora koji nastaju u blizini ivice obale taloženjem finih čestica, u čijem sastavu ima 5-75% biogenog materijala od ukupne zapremine i više od 40% zemljišnih materija u obliku mulja.

osiromašeni ^{98}Mo, u odnosu na morsku vodu (δ^{98}Mo = +2,3‰), što ukazuje da nije došlo do kvantitativnog uklanjanja molibdena. Na taj način, uočena je suprotnost sa sadašnjim sedimentima Crnog mora. Uopšte, odnosi Re/Mo u sapropelima su veći nego u sadašnjoj morskoj vodi, što podrazumeva da vodena kolona nije značajno sulfidna tokom epizoda formiranja sapropela da bi izazvala kompletno uklanjaje ova dva elementa. Neočekivano, najveće vrednosti δ^{98}Mo su pronađene u hemipelagičnim sedimentima. Svega nekoliko hemipelagičnih uzoraka imaju negativne vrednosti δ^{98}Mo obično povezane modernim oksičnim morskim sedimentima. Mnogi hemipelagični sedimenti su, takođe, sadržali veće koncentracije Re i Mo nego što je uobičajeno u oksičnim sedimentima. Ove osobine se mogu objasniti difuzijom iz sapropela komponentom obogaćenom ^{98}Mo u hemipelagične sedimente.

Siebert, et al. (2006) su predstavili podatke o izotopima molibdena za 4 sedimentna profila iz kontinentalnih priobalnih oblasti. Svaki profil ima različite prosečne izotopske sastave u opsegu od $\delta^{98/95}$Mo – 0,5‰ do 1,3‰. Ovaj opseg je između vrednosti za savremenu okeansku vodu (2,3‰) i vrednosti tipične za molibden koji je



Slika 26/VII *- Generalizovana litologija, koncentracije metala u tragovima (V i Mo u µg/g, Re u ng/g) i Ba (µg/g, log skala), i δ^{98}Mo u uzorcima starim 1,440 do 1,463 Mgod (profil S25). δ^{98}Mo je pokazan sa nesigurnošću od 0,2‰ (2SD). Takođe, pokazani su odnosi Mn/Al, Fe/Al i sadržaj TOC u istim uzorcima. Zaključeno je da je sadržaj Al u ispitivanim sedimentima upravljan zemljišnim inputima. Stoga su koncentracije Fe i Mn normalizovane na Al radi eliminacije uticaja razblaženja elemenata u tragovima karbonatima kao i opalom*

adsorbovan na okside mangana (– 0,7‰ ± 0,1‰). Važan zaključak ovog istraživanja je očigledna razlika između izotopskog sastava molibdena i stepena akumulacije autigeničnog[429] molibdena pod redukcionim uslovima. Ova veza ukazuje da su hemijski procesi odgovorni za akumulaciju molibdena pod uslovima redukcije,

[429] **Autigenični** mineral je onaj koji nije bio prenošen, već je nastao na mestu na kome se nalazi.

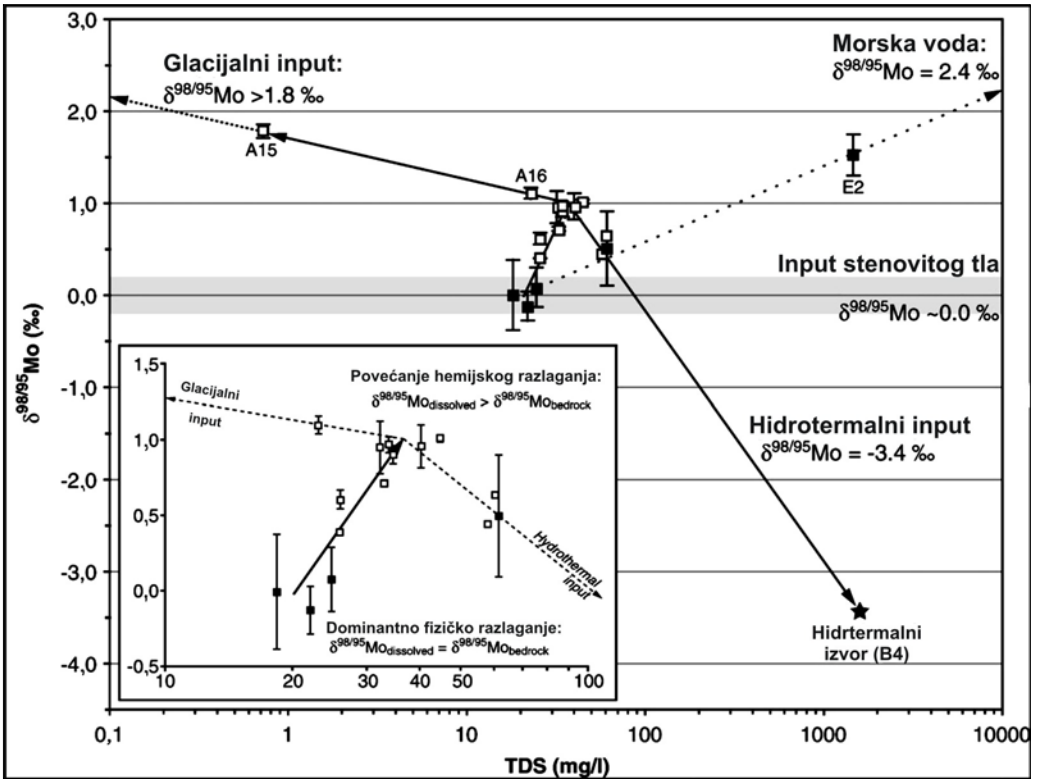
izazivajući izotopska obeležja u morskim sedimentima. Pored veze između akumulacije molibdena i izotopskog obeležja Mo, postoji veza između ovih parametara i stepena oksidacije organskog ugljenika i ukopavanja. Ove veze ukazuju da izotopska obeležja Mo redukcionih sedimenata mogu da posluže kao obeleživač kruženja organskog ugljenika u kontinentalnim graničnim sedimentima, međutim, potrebni su dodatni podaci da bi se precizirali takvi odnosi.

Dalai, et al. (2005) su merili koncentracije rastvorenog molibdena u estuaru reke Čao Praja (*Chao Phraya*[430]) na Tajlandu da bi se ispitali izvori i geohemijske karakteristike molibdena. Uzorci vode u opsegu saliniteta 0,02 – 24,5, sakupljeni tokom perioda suprotnog rečnog pražnjenja, sadržali su koncentracije molibdena od 3,2 - 117 nmol/L. U estuaru Mo i salinitet pokazuju jaku linearnu korelaciju koja ukazuje na umereno mešanje. Međutim, pri salinitetu većem od 5, koncentracije molibdena su mnogo veće nego one koje se mogu ostvariti mešanjem rečne vode i prosečne morske vode. Desorpcija čestica nastalih u reci i sedimentnih čestica iz estuara doprinosi tome da je sadržaj molibdena značajno manji od posmatranog viška molibdena u estuaru Čao Praja. Pražnjenje podzemnih voda je malo verovatno značajan izvor molibdena u estuaru. Povratna pokretljivost molibdena u sedimentima Tajlandskog zaliva, njegov prenos do gornjih slojeva vode i na kraju do estuara, verovatno je dominantan mehanizam koji je odgovoran za uočeno povećanje koncentracije molibdena. Ovaj zaključak je izveden od višeg saliniteta i viška molibdena u dubokim vodama Tajlandskog zaliva, jakom korelacijom između rastvorenog molibdena i ^{228}Ra, kao i posmatranja suboksične dijageneze u sedimentima zaliva. Doprinos molibdena u estuar pomoću transporta vode iz pora tla se verovatno pojačava visokom temperaturom vode, strujama plime i oseke, ponovnim oblikovanjem sedimenata i oticanjem vode sa dna na gore, što je sve dokumentovano u severnom delu Tajlandskog zaliva. Fluks molibdena u vodama pora, procenjen korišćenjem fluksa ^{228}Ra, mnogo je veći nego prosečne vrednosti rečnog fluksa Mo. Vremenske promene u redoks uslovima i oblicima cirkulacije u zalivu su izgleda odgovorne za uočene sezonske promene rasprostranjenosti molibdena u estuaru.

Primena izotopskog sistema molibdena kao zamene za određivanje promena u redoks stanju okeana, zasnovana je na pretpostavci da se sastav kontinentalnih inputa može okarakterisati za tipove stena koje čine koru i ostaju konstantne. Međutim, nedavno je pokazano da sastav $\delta^{98/95}$Mo svetskih reka varira između 0,15‰ i 2,4‰ i da je, prema tome, sistematski teži u odnosu na prosečni sastav kontinentalne kore (~0‰). Da bi se razumeli procesi koji kontrolišu frakcionisanje izotopa Mo tokom razlaganja, rezultati istraživanja *Pearce, et al. (2010)* prikazuju izobilje podataka $\delta^{98/95}$Mo i Mo za reke i uzorke iz ušća sa Islanda koje isušuju pretežno bazaltne terene. Razlike u rastvorljivosti su praćene preko izotopskog sastava rečnih izvora molibdena, leda ($\delta^{98/95}Mo_{led} > 1{,}8‰$), bazaltnog kamenja ($\delta^{98/95}Mo_{kamenje} \sim 0{,}0‰$) i hidrotermalnih voda ($\delta^{98/95}Mo_{hidrotermalno} \sim -3{,}4‰$). Takođe, posmatrane su i sistematske promene u

[430] **Čao Praja** je najvažnija reka u Tajlandu koja protiče niskom aluvijalnom ravnicom centralnog dela države. Protiče kroz Bangkok, glavni grad, a uliva se u Tajlandski zaliv. Dužina reke je 372 km, a površina njenog sliva iznosi 160.400 km^2.

rastvorenom izotopskom sastavu molibdena u rečnim slivovima, sa povećanjem vrednosti $\delta^{98/95}$Mo od ~0‰ u glacijalnim rekama blizu izvora do ~1‰ nizvodno, što je u skladu sa izotopima Mo koji su frakcionisani tokom razlaganja. Analize drugih rečnih faza (talog dna, koloidi i talozi gvožđa) pokazale su da su u ovim fazama prvenstveno inkorporirani laki izotopi molibdena i ostaju spregnuti za rastvoreno punjenje tokom rečnog prenosa. Profil $\delta^{98/95}$Mo, celom dužinom estuara *Borgarfjörður*, izložen je pretežno režimu umerenog mešanja, ali ukazuje da se oslobađanje izotopski slabog molibdena iz čestica i/ili koloidnih faza može uočiti u zoni mešanja estuara niskog



Slika 27/VII *- Sastav rastvorenog rečnog $\delta^{98/95}$Mo u funkciji TDS za sve uzorke. Crne tačke prikazuju uzorke analizirane na jugoistočnom Islandu, dok bele tačke reprezentuju uzorke sa zapadnog područja sliva. Zvezdice obeležavaju uzorak hidrotermalnog izvora. Linija mešanja između uzoraka A15 i A16 znači teški sastav $\delta^{98/95}$Mo za glacijalni led (> 1,8‰), dok dodatak hidrotermalnog Mo smanjuje $\delta^{98/95}$Mo i povećava TDS u uzorcima A9, A13 i E7. Uzorak E2 se nalazi na liniji mešanja sa morskom vodom, što sugeriše da rečna voda koja ulazi u lagunu sadrži sastav $\delta^{98/95}$Mo od ~0‰. Siva traka reprezentuje sastav srednjeg bazaltnog stenovitog tla $\delta^{98/95}$Mo od ~ 0 ± 0,2‰, što je indikativno za uočene promene ukupnog $\delta^{98/95}$Mo u vulkanskim stenama merene tokom vremena. Razlike između uzoraka sa jugoistoka i onih sa zapada ukazuju da procesi fizičkog razlaganja prenose Mo u rastvor bez izotopske frakcionacije, dok povećani stepen hemijskog razlaganja tokom prenosa Mo prvenstveno uklanja lake izotope Mo, ostavljajući rezidualni rastvoreni unos izotopski teškim*

saliniteta. Poređenje $\delta^{98/95}$Mo sa sadržajem TDS oba uzorka (slika 27/VII) nagoveštava da čist glacijalni led sadrži sastav $\delta^{98/95}$Mo > 1,8‰. Teški sastav $\delta^{98/95}$Mo je najverovatnije izveden od morske vode $\delta^{98/95}Mo_{\text{morska voda}}$ = 2,4‰.

Molibden u sedimentnim stenama i sedimentima je izazvao interes kao indikator paleo-enviromentalnih redukcionih uslova. Ova primena zahteva bolje razumevanje mehanizama prirodnog taloženja molibdena i zahteva poboljšano znanje o specijaciji molibdena u anaerobnim prirodnim vodama. *Erickson and Helz (2000)* su konstatovali da se u sulfidnom rastvoru, molibdat podvrgava procesu sulfidacije u četiri koraka koji održavaju Mo(VI) i dovode do tetratiomolibdata: $MoO_xS_{4-x}^{2-} + H_2S(aq) \rightleftarrows MoO_{x-1}S_{5-x}^{2-} + H_2O(l)$, $1 \leq x \leq 4$. Ravnotežne konstante ($K_{(4-x)(5-x)}$) i konstante brzine ($k_{(4-x)(5-x)}$) su merene pomoću UV-Vis spektroskopije. Na 25 °C, I = 0,8 – 2,2 mol/L, log K_{01} = 5,19 ± 0,03, log K_{12} = 4,80 ± 0,12, log K_{23} = 5,00 ± 0,13, log K_{34} = 4,88 ± 0,28. Monotio i tritio intermedijeri imaju zanemarljiva polja stabilnosti. Ako se $H_2S(aq)$ poveća dovoljno sporo da se održi blizu ravnotežnim uslovima, pojavljuje se nagli prelaz od MoO_4^{2-} do MoS_4^{2-} pri ∼11 µmol/L $H_2S(aq)$ (298 K, 1 atm). Sulfidni impuls prelaza zavisi od a_{H2S}, pa i promene od ∼3 puta u a_{H2S} izazivaju promenu od ∼100 puta u MoO_4^{2-}/MoS_4^{2-}. Konverzija predominantnog anjona sa tvrde na meku osnovu menja geohemijski režim molibdena, povećavajući njegovu osetljivost na adsorpciju. Zbog toga što je sukcesivna reakcija sulfidacije ∼1 red veličine sporija nego prethodna, ravnoteža ditio- ⇄ tritio- i tritio- ⇄ tetratiomolibdat se ne može postići u sezonskim ili povremenim sulfidnim vodama. U ovakvoj sredini, preovlađuju nestabilne smeše prelaznih tiomolibdata, što je kontradiktorno termodinamičkim predviđanjima. Reacije sulfidacije su katalizovane kiselinom. Anoksične vode iz pora sedimenata, koje su obogaćene u odnosu na gornje slojeve vode u *Brønstedovim* kiselinama, podstiču konverziju molibdata do tiomolibdata. Ovo se može opisati deponovanjem molibdena u euksiničnim sredinama, gde se češće pojavljuju dijageničnim putem pre nego adsorpcijom vodene kolone. Spora hidroliza i oksidacija MoS_4^{2-} ukazuje da bi on mogao da posluži kao rezervoar fiksiranog, ali kiselo nestabilnog sulfida u oksičnim vodama.

Dale, et al. (2012) su istraživali regulaciju organskog ugljenika i akumulaciju molibdena u sedimentima deponovanim u *Zapadnom unutrašnjem moru*[431] tokom graničnog intervala *Cenoman–Turon* (94,34 - 93,04 Mgod) uključujući Drugu okeansku anoksičnu epizodu (*Oceanic Anoxic Event 2* - OAE2)[432]. Fluksevi ugljenika u SWI, izraženi promenama u primarnoj produktivnosti i koncentraciji kiseonika na dnu, koje se odražavaju efektima očuvanja, rekonstruisani su iz terenskih podataka i upotrebljeni za ograničavanje bentičkog modela koji simulira geohemiju nekonsolidovanih sedimenata u vreme kada su deponovani. Rezultati su pokazali da povećena

[431] **Zapadno unutrašnje more** (*Western Interior Seaway*) je bilo veliko kontinentalno more koje je postojalo za vreme srednjeg do kasnog perioda krede, deleći kontinent Severne Amerike na dve kopnene mase, Laramidiju (*Laramidia*) na zapadu i Apalačiju (*Appalachia*) na istoku. Drevno more je povezivalo Meksički zaliv, preko sredine sadašnjeg SAD-a i Kanade, i Severni okean. Najveća dubina ovog mora je bila 760 m, širina oko 1.000 km a dužina preko 3.200 km.

[432] **Okeanske anoksične epizode** su bile pojave široko rasprostranjene morske anoksije tokom kojih su velike količine organskog ugljenika bile zakopane u oeanskom dnu ispod donjih voda siromašnih kiseonikom. OAE2 je najđira i najbolje definisana OAE u srednjoj kredi. Pretpostavlja se da je magmatska aktivnost velikih razmera inicijalno pokrenula OAE2.

raspoloživost reaktivnog gvožđa sprečava očuvanje molibdena, kao tiomolibdata (MoS_4^{2-}) tokom OAE2 (O_2 ~105 μmol/L) pomoću inhibicije redukcije sulfata i puferovanja bilo kog slobodnog sulfida koji je postao raspoloživ. U periodu posle OAE2 (O_2~50 μmol/L), akumulacija molibdena je potpomognuta velikim smanjenjem fluksa gvožđa. Važno je napomenuti da se opisani proces odvijao pararelno oksidovanim vodama sa dna i velikim brzinama aerobne degradacije ugljenika u površinskim sedimentima, što podrazumeva da povišeni fluksevi zatrpanog molibdena u prastarim morskim oblastima ne moraju obavezno da se odraze na euksinične ili čak na anoksične uslove unutar vodene kolone. Rezultati istraživanja ukazuju da su povećana produkcija i očuvanje vode doveli do obogaćenja organskim ugljenikom u Zapadnom unutrašnjem moru. Rezultati su pokazali da je pažljivo razmatranje povezivanja kruženja gvožđa, ugljenika i kiseonika tokom ranih faza dijageneze, presudno za interpretaciju geohemijskih poređenja u modernim i prastarim vodama.

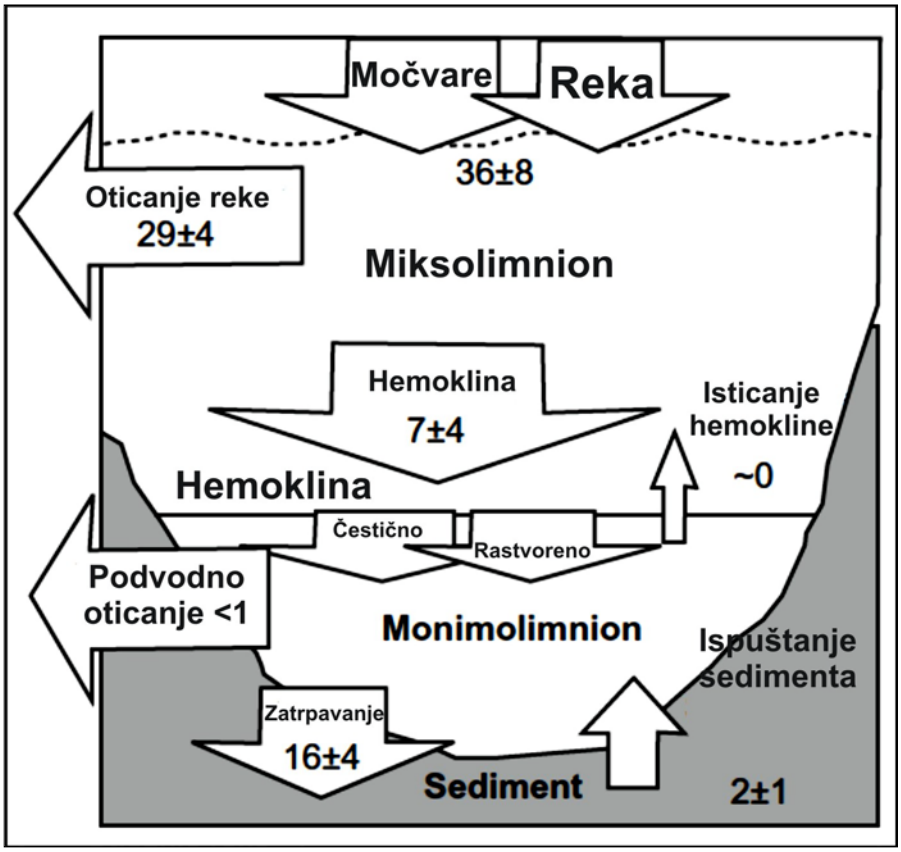
Molibden i vanadijum su relativno nereaktivni u morskoj vodi i prvenstveno su koncentrisani u sedimentima koje okružuju anoksične ili blizu anoksične vode. *Emerson and Huested (1991)* su istraživali geohemiju ovih metala interpretacijom merenja iz anoksičnih basena i vode pora sedimenata. Koncentracije molibdena i vanadijuma u vodenoj koloni anoksičnih basena su obično manje, nego u oksičnoj morskoj vodi, zbog usvajanja u visoko anoksičnim sedimentima. Ispostavilo se da je mehanizam uklanjanja iz rastvora zapravo difuzija preko međupovršine sediment/voda i imobilizacija unutar sedimenata. Merenja vode iz pora sedimenata otvorenog okeana ukazuju na protoke vanadijuma sa sedimenata koji su veći 10 puta nego rastvoreni i suspendovani rečni priliv, što nije u saglasnosti sa distribucijom vanadijuma u dubokim vodama okeana i prethodno objavljenim geohemijskim istraživanjima. Ova nepovezanost pokazuje da je rana dijageneza ovih elemenata slabo proučena. Procenjeno je da oblast okeanskih sedimenata, ispitivanih u ovom radu, koje okružuju anoksične i blizu anoksične vode, akumulirala 25 ± 15% i 8 ± 5% rečnog fluksa molibdena i vanadijuma, respektivno. Ova frakcija iznosi 17 ± 10% za uran, za koga je pokazano da ima neke redoks karakteristike podudarne molibdenu i vanadijumu. Zaključeno je da promene u koncentracijama ispitivanih elemenata u okeanu mogu da budu senzitivni indikatori dela okeanskog dna, okruženog anoksičnom morskom vodom tokom geološkog perioda.

Miller, et al. (2011) su procenili kruženje molibdena i renijuma u životnoj sredini blizu vodene površine. Svetske prosečne rečne koncentracije Mo i Re, inicijalno zasnovane za mali broj reka, izračunate su korišćenjem uzoraka iz 38 reka sa pet kontinenata i 11 od 19 regiona karakterističnih po visokim stopama isušivanja. Nove izračunate koncentracije u rekama su 8,0 nmol/kg (Mo), i 16,5 pmol/kg (Re, prirodni + antropogeni). Linearna veza rastvorenog Re i SO_4^{2-} u svetskim rekama (R^2 = 0,76) ukazuje da je nestabilni kontinentalni Re prvenstveno inkorporiran u mineralima sulfata i redukovanim sedimentima. Takođe, ova korelacija obezbeđuje srednje vrednosti korigovane za antropogeni doprinos Re u svetske reke, korišćenjem nezavisnih procena antropogenog sulfata. Približno 30% Re u svetskim rekama je antropogenog porekla, što povećava preantropogeni svetski rečni prosek od 11,2 pmolRe/kg. Mogućnost antropogenog doprinosa je, takođe, uočena i u ne

beznačajnim koncentracijama Re u talogu (0,03 – 5,9 pmol/kg), nivou koncentracija Re u vodama iz rudnika koje su reda veličine nmol/kg. Linearna veza Mo–SO_4^{2-} (R^2 = 0,69) ukazuje da je preovladajući izvor molibdena u reke zapravo razlaganje pirita. Korekcija za antropogeni molibden nije urađena, jer uzorci pod antropogenim uticajem ne pokazuju nedvosmisleno obogaćenje metalom uočeno za Re. Koncentracije metala u hidrotermalnim fluidima visoke temperature iz basena Manus ukazuju da izračunati fluidi bez Mg daju negativne koncentracije Re i Mo, pokazujući da Mo i Re mogu da se uklone brže nego Mg tokom pražnjenja. Visoko temperaturni hidrotermalni fluidi su beznačajni u odnosu na njihove rečne izvore sa 0,4% Mo i 0,1% pre-antropogenog Re. Takođe, izračunato je novo vreme odziva morske vode od 4,4 × 10^5 god (τ_{Mo}) i 1,3 × 10^5god (τ_{Re}, pre-antropogeni).

Istraživanja o izotopima molibdena u crnom sedimentnom kamenu mogu pružiti informacije o redoks evoluciji okeana, pod uslovom da postoje saznanja o izotopskim posledicama zatrpanog molibdena. Prethodne primene izotopskih paleo-okeanskih redoks zamena molibdena simulirale su kvantitativo ispiranje molibdena kada je zatrpan u sulfidne sedimente. Studija koju su izradili *Dahl, et al. (2010)* sadrži niz kompletnih posmatranja za izotopsko frakcionisanje Mo u sulfidnoj vodenoj koloni i sistemu sedimenata, meromitičkog jezera *Cadagno* u Švajcarskoj, malog alpskog jezera sa izrazitom tranzicijom kiseonik-sulfid koja dostiže do sadržaja H_2S∼200 µmol/L za vode na dnu (ili oko 300 µmol/L ukupnog sulfida: $\Sigma S^{2-} = H_2S + HS^- + S^{2-}$). Zaključeno je da se molibden ponaša umereno u oksičnoj zoni i neumereno u sulfidnoj zoni, gde se koncentracije rastvorenog molibdena smanjuju od 14 nmol/L do 2-8 nmol/L tokom ove tranzicije. Rastvoreni molibden u gornjim slojevima oksičnih voda ima vrednosti $\delta^{98}Mo_{oxic}$ 0,9 ± 0,1‰, što se poklapa sa rečnim inputom, $\delta^{98}Mo_{river}$ = 0,9 ± 0,1‰. U dubljim sulfidnim vodama, subakvatični izvor donosi molibden sa 1,55 ± 0,1‰, ali rastvoreni molibden je čak i teži sa $\delta^{98}Mo_{sulfidic}$ = 1,8‰. Sedimentne zamke u sulfidnoj zoni sakupljaju čestice koje su sve bogatije molibdenom povećanjem dubine, uz vrednosti δ^{98}Mo značajno frakcionisanim pri − 0,8‰ do − 1,2‰, kako blizu hemokline, tako i u najdubljim zamkama. Suspendovane čestice u sulfidnim vodama sadrže lakši molibden od ambijentalno rastvorenog molibdena za ∼ 0,3 – 1,5‰. Sedimentne koncentracije molibdena su u korelaciji sa ukupnim organskim ugljenikom i doprinose nivoima molibdena, koji su dva reda veličine veći u odnosu na tipične vrednosti za koru utvrđene u stenama iz oblasti sliva. Čvrsta faza Mo u sedimentima pokazuje blago pozitivnu tendenciju δ^{98}Mo sa dubinom, od δ^{98}Mo = 1,2‰ do 1,4‰ dok voda pora pokazuje drastično obogaćenje molibdenom (> 2.000 nmol/L) sa relativno slabim izotopskim obeležjima δ^{98}Mo = 0,91,0‰. Ovi podaci se mogu objasniti ako je molibden konvertovan u reaktivne čestice oksitiomolibdata u sulfidnim vodama i ako je frakcionisan tokom uklanjanja iz rastvora na čestice. Izotopsko frakcionisanje je izraženo u vodenoj koloni, bez obzira na visoke koncentracije sulfida, zato što je stopa uklanjanja molibdena brza u poređenju sa sporom kinetikom reakcije nastanka tiomolibdata. Međutim, elementarni i izotopski bilansi masa pokazuju da je molibden zaista kvantitativno uklonjen u sedimente jezera i, na taj način, izotopski sastav sedimenata prikazuje izvore u sulfidnoj vodi. Ovo efikasno smanjenje sadržaja molibdena se očekuje u sredinama gde je H_2S u velikom

višku u odnosu na Mo ili u ograničenim sredinama gde je stopa obnavljanja vode spora u poređenju sa stopom zatrpavanja molibdena. U studiji je prezentovan model izotopskog frakcionisanja molibdena u sulfidnim sistemima, povezanim sporim



Slika 28/VII *- Generalizovani box model izvora i odvoda molibdena u jezeru Cadagno prikazano u mol/god koji izuzetno odgovaraju nmol cm^{-2} god^{-1}*

kinetičkim reakcijama, na osnovu koga je zaključeno da će se kvalitativno uklanjanje pojaviti u visoko sulfidnim i ograničenim morskim sistemima. U cilju boljeg razumevanja interakcija molibdena u jezeru, izrađen je maseni bilans elementa i izotopa. I pored malih dimenzija, ovo jezero (< 1 km^2) je izuzetno složeno u odnosu na izvore i odvode molibdena. Slika 28/VII pokazuje kompilaciju flukseva koje je bilo moguće objasniti u momentu izrade ove studije.

Nägler, et al. (2011) su predstavili podatke stabilnih izotopa za vertikalne profile rastvorenog molibdena u savremenim euksiničnim vodenim kolonama Crnog mora i za dve dubine Baltičkog mora. Rastvoreni molibden u svim uzorcima vode je osiromašen koncentracijama normalizovanog saliniteta i obogaćen jakim izotopima (vrednosti δ^{98}Mo do + 2,9‰), u poređenju sa prethodno objavljenim podacima o izotopima sedimentnog molibdena iz istog opsega dubina. Osim toga, vrednosti δ^{98}Mo svih vodenih uzoraka iz Crnog mora i anoksičnih dubina Baltičkog mora su veće u odnosu na vodu sa otvorenog okeana. Posmatrano frakcionisanje izotopa između

sedimenata i anoksične vodene kolone Crnog mora je u skladu sa modelom tiomolibdata koji se nakuplja na česticama pod redukcionim uslovima. Ekstrapolacija do teoretski čistog rastvora MoS_4^{2-} ukazuje na konstantu frakcionisanja između MoS_4^{2-} i autigenog čvrstog molibdena od 0,5 ± 0,3‰. Analizirane su vode sa svim tiomolibdatima koji postoje u različitim odnosima i pokazuju veće, ali nelinearno frakcionisanje. Najbolje objašnjenje za posmatranja iz ove studije je nakupljanje molibdena tiomolibdatima, pretežno, ali ne isključivo prisutnih u formi MoS_4^{2-}. Izotopski sastav uzoraka Mo sa sedimenata i anoksične vodene kolone Baltičkog mora su u skladu sa onima iz Crnog mora pri srednjim dubinama i odgovaraju koncentracijama sulfida. Dinamične promene redoks uslova u dubinama Baltika komplikuju dobijenu vezu sa Crnim morem između tiomolibdata i izotopskog sastava Mo. Posebno, iznenadni brzi protoci i mešanja dubokih voda utiču na odgovarajuću vodenu kolonu i podatke o sedimentima. Vrednosti δ^{98}Mo gornjih oksičnih voda oba basena su veće u odnosu na predviđanja pomoću modela mešanja zasnovanih na promenama saliniteta. Rezultati se mogu objasniti nekonzervativnim ponašanjem molibdena pod suboksičnim i anoksičnim uslovima u plitkim delovima dna basena, koji su većim delom izraženi na severozapadnom grebenu Crnog mora.

Nekonzervativno ponašanje rastvorenog molibdena su, takođe, istraživali *Dellwig, et al. (2007)* tokom određenih vremenskih perioda u vodenoj koloni Vadenskog mora u Nemačkoj. U julu 2005. godine sadržaj rastvorenog molibdena je opadao u periodu od 36 h, od nivoa koji je neznatno ispod nivoa morske vode (82 nmol/L) do minimalnih vrednosti od 30 nmol/L, dok je u avgustu 2002. godine rastvoreni molibden pokazao periodičnost vodenih talasa sa maksimalnim vrednostima do 158 nmol/L pri slabim talasima. Nasuprot tome, uzorkovanja za vreme krstarenja u avgustu 2003. i 2004. godine prikazuju skoro konzervativno ponašanje molibdena. Smanjenje rastvorenog molibdena tokom jula 2005. godine i povišene vrednosti u avgustu 2002. godine su propraćene obogaćenjima agregata Mo u vodenoj koloni Vadenskog mora. Zajedno sa molibdenom, rastvoreni mangan pokazuje neuobičajene modele koncentracije u julu 2005. godine, sa vrednostima koje su oko pet puta ispod uobičajenog letnjeg nivoa. Direktna veza između gubitka molibdena i adsorpcije pomoću sveže formiranih faza MnO_x se ne može zaključiti iz dobijenih podataka, zato što su oba metala pokazala inverzne modele. Paralelno sa opadanjem koncentracija rastvorenog molibdena, rastvoreni mangan pokazuje tendenciju povećanja, dok sadržaj suspendovanog Mn opada. Takvo otkriće je kompatibilno formiranju zona osiromašenih kiseonikom u agregatima, što omogućava odgovarajuće uslove za brzu fiksaciju molibdena i paralelno oslobađanje mangana pomoću posrednih hemijskih i/ili mikrobioloških procesa. Pretpostavka je podržana dvojakim parametrima, i to biološkim, poput brojnih bakterija koje su sjedinjene agregatima i sedimentacionim produktima, kao što su rasprostranjenost i veličina agregata. Produkcijom organskih komponenti u obliku egzo-polimernih čestica (*exopolymer particles*), tokom prestanka cvetanja algi u julu 2005. godine, nastalo je formiranje većih agregata koji su obogaćeni molibdenom, i na taj način osiromašivanje vodenog stuba rastvorenim molibdenom. Posle taloženja na peskovite talasaste zaravni i sjedinjavanja sa njima, ovi agregati su se brzo

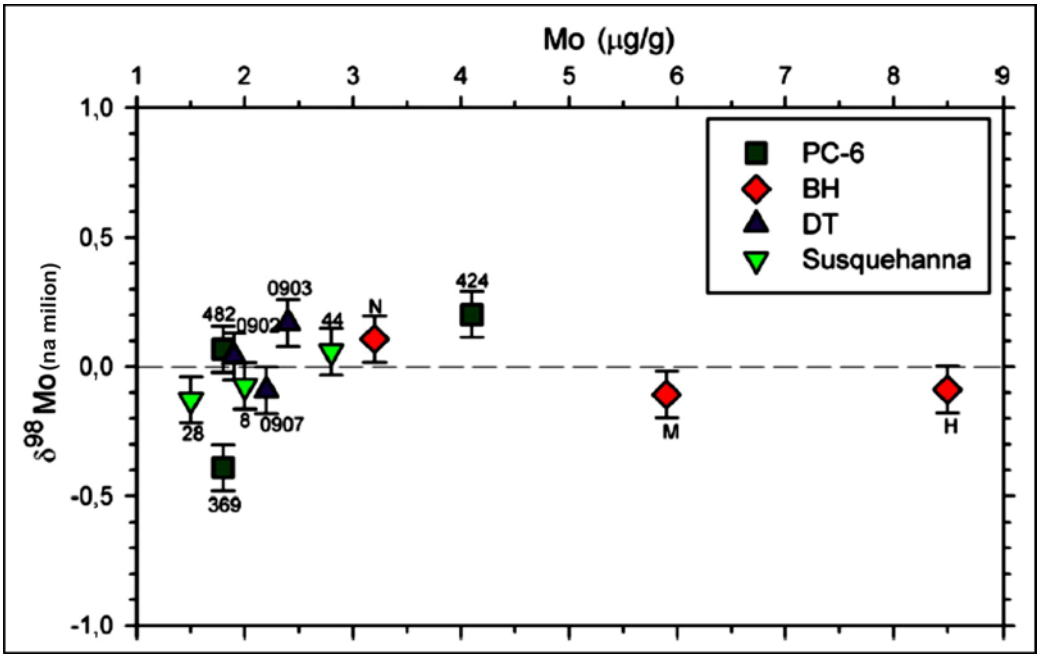
raspadali pomoću mikrobiološke aktivnosti. Profili vode voda iz pora, dokumentuju da su tokom mikrobiološkog raspadanja ovih agregata značajne količine molibdena oslobođene i mogu se dopuniti i čak obogatiti molibdenom u otvorenoj vodenoj koloni. U studiji je postavljena hipoteza konceptualnog modela za uočeno konzervativno ponašanje molibdena u priobalnim vodama, koji je zasnovan na uskoj vezi geohemijskih, bioloških i sedimentacionih procesa.

Metoda dvostrukog oštrog strujnog impulsa[433] korišćena je za dobijanje podataka o izotopima molibdena u sedimentima i vodi sezonski anoksičnog zaliva *Chesapeake*, i njegove primarne pritoke, reke *Susquehanna*. Raspodela rastvorenog molibdena u estuaru je neumerena, što se odražava beznačajnim gubitkom molibdena u sedimentima, iako uklanjanje molibdena u sedimentima nema veliki uticaj na izotopski sastav vodene kolone. *Scheiderich, et al. (2010b)* su zaključili da je vrednost δ^{98}Mo rastvorenog molibdena u većem delu estuara dominirala morskom vodom. Šest uzoraka sa salinitetom > 15 imaju prosečne vrednosti δ^{98}Mo = +2,17‰ (± 0,12), što se poklapa sa vrednošću δ^{98}Mo za CASS-4[434] standard morske vode od +2,23‰. Jedan uzorak vode iz reke *Susquehanna* sadrži δ^{98}Mo od + 1,02‰, koji je u skladu sa prethodnim nalazima pozitivnog δ^{98}Mo u rekama širom sveta. Sedimenti iz reke *Susquehanna*, nasuprot tome, imaju δ^{98}Mo ~ − 0,1‰. Razlika između vrednosti za rečnu vodu i sedimente ukazuje da se frakcionisanje izotopa pojavljuje unutar rečnog basena. Vrednosti δ^{98}Mo za sedimente ušća se ne podudaraju sa vrednostima gornjih slojeva vode. Većina uzoraka deponovanih pre 1925. godine, imaju δ^{98}Mo manje od 0‰, slično kao i kod sedimenata iz *Susqehannae*. Prema tome, postoji povećanje u promenjlivosti δ^{98}Mo, sa vrednostima koje su u opsegu do + 0.8‰. Sedimenti reke *Susquehanna* sadrže niske koncentracije Mo i srednju vrednost δ^{98}Mo od – 0,05‰ (± 0,09) (slika 29/VII). Prelazak na povećanu promenljivost podudara se nastankom autigeničnog taloženja Mo, što je prethodno pripisano eskalaciji letnje anoksije. Koncentracije autigeničnog molibdena su u slaboj korelaciji sa δ^{98}Mo u uzorcima kore, što ukazuje da su nezavisni mehanizmi pod uticajem dva parametra. Autigenične koncentracije Mo se mogu regulisati podizanjem nivoa H_2S u vodi koja prolazi kroz vode pora, dok vrednosti δ^{98}Mo mogu biti pre svega pogođene godišnjim varijacijama u odlivanjima mangana.

[433] **Tehnika dvostrukog oštrog strujnog impulsa** (*double spike technique*) je dobro postavljen metod za korekciju kod instrumentalne frakcionacije masa u masenoj spektrometriji. Preciznost tehnike je upravljana izborom sastava uzorka i odnosima pri kojima se dvostruki impuls i uzorak mešaju.

[434] **CASS-4 (*Coastal Atlantic Surface Seawater*)** je referentni materijal za teške metale i elemente retkih zemalja u priobalnim morskim vodama.

Obično se pretpostavlja da pojava velikih životinja, uključujući i one sa bilateralnom simetrijom u edijakaranskom periodu odražava fiziološki omogućeno povećanja sadržaja atmosferskog i obilje kiseonika u okeanu (pO_2). Do sada je direktan dokaz za niske koncentracije kiseonika u preedijakaranskim okeanima fokusiran na hemijska obeležja u posmatranim stenama koji se reflektuje uslovima u lokalnim basenima, ali ovaj pristup je jednostran i ograničen samo za pliće basene i statistički ograničene, pri praćenju razvoja srednjeg okeanskog hemijskog stanja tokom vremena. Zato što mnoštvo i izotopski sastav molibdena u organski bogatim euksiničnim sedimentima može biti promenljiv kao odgovor na promene u globalnim redoks uslovima,



Slika 29/VII *- Izotopski sastav molibdena u odnosu na koncentracijame Mo (μg/g) za sedimente reke Susquehanna, PC-6, Baltimore Harbor (BH), i dubinsku sekciju (DT)*

geohemija molibdena omogućava nezavisna ograničenja globalne evolucije sredina koje su dobro oksidovane. *Dahl, et al. (2011)* su ustanovili teorijski okvir za pristupanje globalnom ciklusu morskog molibdena u prošlosti mnoštvu i izotopskom sastavu drevne morske vode. Istražen je približno 750 M god star *Walcott Member of the Chuar Group* (Veliki Kanjon) koji je akumuliran u basenu, u pukotini koja sadrži otvorenu vezu sa okeanom. Podaci o specijaciji gvožđa sa gornjih *Walcott* stena ukazuju da su lokalne vode sa dna bile anoksične i sulfidne, dosledne njihovim visokim organskim sadržajem (do 20 težinskih %). Slične facije u nizovima fanerozoika[435]

[435] **Fanerozoički** ili fanerozojski (ponekad fenerozoički) eon je period geološkog vremena tokom koga je postojalo bogatstvo životinjskih oblika. Otprilike pokriva 545 miliona godina i započinje u doba kada su se prvi put pojavile raznolike životinje s tvrdim ljuskama. Fanerozoički eon još uvijek traje. Vreme pre početka fanerozoika se zove prakamabrijum. Tačno vreme koje označava među između fanerozoika i prakambrijuma još uvek nije najjasnije.

sadrže visoke koncentracije redoks-osetljivih metala, ali u je *Walcott Memberu* slaba rasprostranjenost Mo i U, kao i Mo/TOC (~ 0,5 mg/kg/težinski %). Takođe, vrednosti δ^{98}Mo opadaju ispod trenutnih ekvivalenata (0,99 ± 0,13‰ u odnosu na današnjih ~2,35‰). Ova obeležja su u skladu sa modelom predviđanja, gde sulfidne vode pokrivaju ~1 – 4% ukupnog morskog dna, što odgovara povećanju od ~20 – 80 puta u poređenju sa sadašnjim okeanom. Prema tome, rezultati ukazuju na globalno raširenu sulfidnu vodenu masu u okeanima srednjeg neoproterozoika, premošćavajući jaz od skoro 700 Mgod u prethodnim podacima za molibden. U radu je pretpostavljeno da su anoksični i sulfidni (euksinični) uslovi upravljali ciklusom molibdena u okeanima, čak i kada su se vode ispod površine koje sadrže gvožđe ponovo pojavile pre 800 – 750 Mgod. Anoksično stanje okeana se ogleda u održavanju primetno nižeg atmosferskog i okeanskog nivoa O_2, koji je u sladu sa hipotezom da je pO_2 igrao ulogu evolutivne prepreke za pojavu velikih pokretnih bilateralnih životinja pre edijakaranskog perioda.

Chappaz, et al. (2008) su merili raspodelu Mo, Fe, Mn, sulfida, sulfata, organskog ugljenika, glavnih jona i pH vrednost u vodi koja protiče kroz vodu iz pora sedimenata sa jednog trajno oksičnog i tri sezonski anoksična jezerska basena u istočnoj Kanadi, kao i Mo, kisele volatilne sulfide, Fe, Mn, Al, organski C, ^{210}Pb i ^{137}Cs u jezgrima sedimenata iz istih oblasti. Jedini antropogeni input Mo u ova jezera dolazi od atmosferskog taloženja. Relativno monotona distribucija Mo u vodi koja prolazi kroz pore sedimenata za tri sezonski anoksična basena, ukazuje da molibden nije ponovo raspoređen u sedimentnoj koloni tokom perioda anoksije. Nasuprot tome, profili molibdena koji prolaze kroz pore sedimenata, dobijeni prilikom tri različita vremena uzorkovanja u stalnom oksičnom basenu, pokazuju oštre pikove Mo ispod međupovršine sediment/voda, ukazujući na ponovnu raspodelu posle deponovanja. Modelovanje ovih kasnijih profila Mo u vodama pora sa dijageničnim reakciono-transportnim izjednačenjem vezanim sličnostima između različitih voda koje prolaze kroz šupljine i profile čvrstih faza, pokazuje da je molibden oslobođen na 1 - 2 cm dubine kao posledica reduktivnog rastvaranja oksihidroksida gvožđa i sakupljen u blizini međupovršine sediment-voda, ponovnom adsorpcijom na autigenične Fe-oksihidrokside, i dublje u sedimentima gde su koncentracije rastvorenih sulfida veće. Izračunata konstanta adsorpcije molibdena na Fe-oksihidroksidima gvožđa iznosi 36 ± 45 cm^3/mol·s. Primenjeni model je postojano definisao tri zone: posrednu zonu gde se proizvodi Mo vode iz pora (zona 2.) pozicioniranu između dve zone gde je Mo iz vode pora potrošen (zona 1.), i one koja je postavljena blizu SWI i druge (zona 3.) postavljene 2 cm ispod sloja sedimenta. Neto vrednosti reakcione brzine R_{net}^{Mo} dobijene za svaku zonu i vremenski period, prikazani su u tabeli 6/VII za ispitivano jezero 1. Dijagenično modelovanje ukazuje da autigenični molibden u sedimentima stalnih oksičnih basena predstavlja oko 1/3 ukupne čvrste faze molibdena u prvom centimetru ispod SWI i samo 1/10 ispod ovog horizonta. Ako se pretpostavi da je ne autigenični molibden akumuliran u sezonskim anoksičnim sedimentima jezera, može se zaključiti da su koncentracije molibdena u sedimentima, koje su 3 - 16 puta veće nego prosečan litogeni sastav, u zavisnosti od jezera, najviše

zbog atmosferskog taloženja antropogenog molibdena, a ne formiranja autigeničnih faza molibdena. Rekonstruisani zapisi iz prošlosti o taloženju atmosferskog molibdena ukazuju na maksimalne vrednosti 70-tih i 80-tih godina XX veka i značajno opadanje posle tog vremena. Emisije u atmosferu vezane su za topljenje ruda koje ne sadrže gvožđe i za sagorevanje uglja koje su najvažniji izvori antropogenog molibdena.

Tabela 6/VII *- Rezultati modelovanja za jezero 1: neto brzine produkcije Mo u vodama pora ili potrošnja kao funkcija dubine u sedimentima, konstanta brzine za adsorpciju Mo na Fe-oksihidroksidima, kao i fluksevi deponovanog Mo sa nataloženim česticama* J_{dep}^{Mo} *i fluksevima rastvorenog Mo kroz SWI usled difuzije* J_D^{Mo} *, bioirigacije* J_I^{Mo} *i biodifuzije* J_B^{Mo}

Datum uzorkovanja	*Zona*	*Dubina (cm)*	R_{net}^{Mo}	k_{ads}^{Mo}	J_{dep}^{Mo}	J_D^{Mo}	J_I^{Mo}	J_B^{Mo}
3-Jul	1	0–1,19	−3,95	12	16,3	−0,61	−1,73	$-2{,}61 \times 10^{-4}$
	2	1,19–2,38	6,73					
	3	2,38–9,5	−0,06					
3-Sep	1	−2,0–0,56	−7,75	87	16,3	−2,47	−0,74	$-1{,}05 \times 10^{-3}$
	2	0,56–0,88	12,14					
	3	0,88–2,31	−4,01					
4-Avg	1	0–1,06	−3,38	8	16,3	−1,37	−0,11	$-5{,}85 \times 10^{-4}$
	2	1,06–2,11	6,57					
	3	2,11–9,5	−0,13					

R_{net}^{Mo} -(+) produkcija, (−) potrošnja (10^{-18} mol cm^{-3} s^{-1}); k_{ads}^{Mo} - (cm^3 mol^{-1} s^{-1});

J_{dep}^{Mo}, J_D^{Mo}, J_I^{Mo} i J_B^{Mo} - (10^{-18} mol cm^{-2} s^{-1})

Selen

Selen je esencijalan element za ljude, životinje i neke vrste mikroorganizama. Biološka funkcija selena pokazuje dvostruke karakteristike. Opseg sadržaja selena, koji je između toksičnih i nedovoljnih koncentracija, veoma je uzak. *Tan, et al. (2002)* su prikazali geografsku raspodelu dva oblika selena (ukupni i rastvorljiv u vodi) u gornjem sloju zemljišta (sloj oranice za obradiva zemljišta, eluvijalni horizont za prirodna zemljišta) i procenili njihove međusobne uticaje na određene zdravstvene probleme u Kini. Sakupljeno je 354 uzorka gornjeg sloja zemljišta, uključujući 156 prirodnih i 198 uzorka obradivog zemljišta, za 21 tip zemljišta. Određene su ukupne koncentracije selena u uzorcima zemljišta pomoću diaminonaftalen (*diaminonaphthalene*) flourescentne spektrofotometrijske metode. Koncentracija rastvorljivog u vodi selena iz zemljišta je određena pomoću iste metode, posle ekstrakcije vodom pri odnosu vode i zemljišta 5 : 1. Rezultati su pokazali da su geometrijske i aritmetičke sredine ukupne koncentracije selena u zemljištu, za sve uzorke bile 0,173 mg/kg i 0,239 mg/kg, respektivno, sa najnižom vrednošću od 0,022 mg/kg i najvišom koncentracijom od 3,806 mg/kg. Za obradiva zemljišta, geometrijska sredina ukupnog selena je bila 0,188 mg/kg, dok je aritmetička sredina bila 0,269 mg/kg i viša od vrednosti za prirodna zemljišta, 0,154 mg/kg i 0,206 mg/kg, respektivno. Geometrijske i aritmetičke sredine vodeno rastvorljivog selena u zemljištu za sve uzorke su 4,0 i 6,4 μg/kg, dok je najniža vrednost bila 0,6 μg/kg, a najviša 109,4 μg/kg. Za obradiva zemljišta, prosečna koncentracija vodeno rastvorljivog selena je bila 4,3 μg/kg, slično kod prirodnih zemljišta, vrednost geometrijske sredine je 4,4 μg/kg. Dve sekvence tipova zemljišta, uređene na poseban način u koncentracijama ukupnog selena i selena rastvorljivog u vodi, različite su, i ovo pokazuje da su odnosi dva oblika selena, koje postoje u raznolikim zemljištima, različiti. Udeo selena rastvorljivog u vodi u ukupnom selenu za različite tipove zemljišta varira od 1,07 do 6,69%. Međutim, laterit[436] i drugo subtropsko zemljište imaju relativno visoke apsolutne sadržaje selena koji se rastvara u vodi, zbog svojih povišenih ukupnih sadržaja selena. Veoma značajna korelacija između ukupnog i selena rastvorljivog u vodi je pronađena u obradivom zemljištu uz koeficijent korelacije od 0,58 (P < 0,001). Razmatrane su veze između selena iz zemljišta i endemskih oboljenja kod ljudi (Kešanska bolest, Kašin Bek oboljenja i selenoza). Predložen je referentni kriterijum za izračunavanje nedostatka i prekoračenja sadržaja selena u zemljištu.

Selen u pijaćoj vodi, vodi za navodnjavanje i otpadnoj vodi su hemijski odredili *Díaz, et al. (1996)* na 62 merna mesta industrijske zone u jugoistočnoj Španiji. U istraživanjima je korišćena HG-AAS metoda za direktne analize selena (IV). Prethodna redukcija do Se(IV) pomoću HCL je neophodna za merenje Se(VI). Koncentracije Se(IV) i Se(VI) su određene u opsegu, respektivno, od nedetektovanih do 0,380 μg/L i od nedetektovanih do 0,280 μg/L. Ne postoje značajne razlike između koncentracija

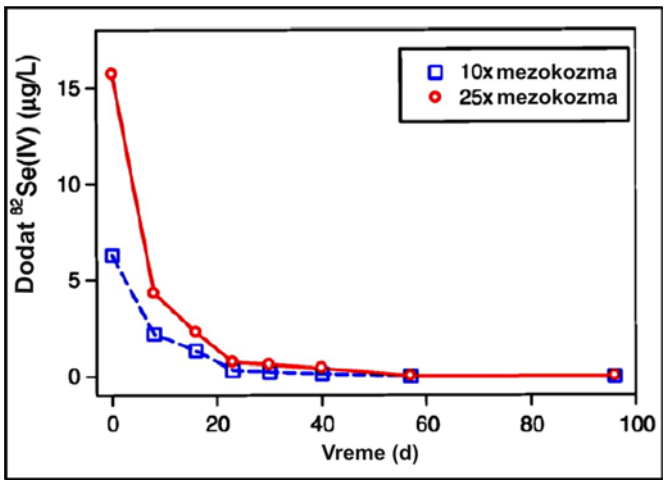
[436] **Lateriti** su tipovi zemljišta bogati gvožđem i aluminijumom koji nastaju u toplim i vlažnim tropskim područjima. Lateriti su obično boje rđe usled prisustva oksida gvožđa.

Se(IV) ili Se(VI) u ova tri tipa vode (P > 0,01). Ukupni nivoi Se, Se(IV) i Se(VI) u ispitivanim vodama nisu pod uticajem ljudskih i industrijskih aktivnosti. Utvrđene niske koncentracije pokazuju nizak sadržaj selena u zemljištima kroz koje se voda iz područja natapa i isušuje. Koncentracije Se(IV) u vodi su niske, ali znatno više nego koncentracije Se(VI). Iz ovog razloga, rastvorljiva, biodostupna frakcija (uglavnom prisutna kao SeO_4^{2-}) za useve u zoni je niska.

Sherrard, et al. (2004) su izveli ispitivanja kontrole specijacije selena u dve vodene mase iz južnog Pacifika tokom vlažne jeseni, zime, proleća i leta, da bi *in situ* istražili uticaj rasta fitoplanktona na specijaciju i recikling okeanskog selena. Ispitivane vodene mase, subantarktička površinska voda (*subantarctic surface water* - SASW) i subtropska površinska voda (*subtropical surface water* - STW) sadrže jasna biološka obeležja. SASW je HNCL vodena masa, dok u STW rast algi pokazuje klasičan prolećni ciklus i jesenje cvetanje. Vertikalni profili hranljivog tipa u proučavanoj oblasti su korišćeni za selenit i selenat, a uočeni sadržaj selena u fitoplanktonu (4,4 ± 1,7 μgSe/g) ukazuje da je selen biološki iskorišćen fitoplanktonom u SASW i STW. Površinska koncentracija selena u dve vodene mase (Se(tot) = 0,62–0,95 nmol/L; 0–50 m) slična je prethodno objavljenim subtropskim površinskim okeanskim koncentracijama. U većem delu godine neorganski oblici selena (selenit i selenat) dominantni su u odnosu na organske oblike (tipično, Se(org) ~0,10 nmol/L). U godišnjim dobima sa različitim brzinama primarne proizvodnje, tendencija specijacije selena u HNCL SASW, ostaje relativno konstantna. Nasuprot tome, na kraju sezone rasta algi u STW, koja je praćena prolećnim cvetanjem fitoplanktona, opadaju nivoi biodostupnog neorganskog selena istovremeno sa opadanjem koncentracija nutritivnog fosfata. Na ovaj način, redukcija neorganskih koncentracija selena je verovatna, na osnovu usvajanja neorganskog selena fitoplanktonom. Odgovarajuće povećanje koncentracije organskog selena, uočeno u subtropskim površinskim vodama, verovatno je posledica regeneracije biogenih čestica nastalih od ćelija algi koje sadrže selen. Ovaj rad predstavlja prvi izveštaj značajnih kratkotrajnih promena u specijaciji okeanskog selena povezanih sa procesima fitoplanktona, što ukazuje da sezonske promene mogu da budu važne u tumačenju trendova u okeanskoj specijaciji selena.

Slično kao i dolina San Joakin u Kaliforniji, prerije u Kanadi se nalaze na ležištima sedimentnih slojevitih stena nalik na glinu koje sadrže selen, a u poslednje vreme je potvrđena značajna ekspanzija navodnjavanja tih površina kao deo poljoprivredne proizvodnje. Očekuje se povećano navodnjavanje ovih prerijskih površina zemljišta kao posledica globalnog zagrevanja i promena koje su prouzrokovane ljudskim delatnostima. Navedeno izaziva zabrinutost zbog moguće kontaminacije prerijskih površinskih voda selenom i rizik od neželjenih bioloških efekata. Da bi se testirale mogućnosti povećanja koncentracija selena u prerijama, *Hu, et al. (2009)* su ispitivali koncentracije i specijaciju selena u površinskim vodama, sedimentima i u vodi pora sedimenata u tri vodene mase u južnoj Manitobi u Kanadi, duž preseka jug-sever sa gradijentom navodnjavanja i poljoprivrednih aktivnosti. Eksperiment dodavanja

selenita je, takođe, izveden u mezokosmi[437] u prerijskom vlažnom zemljištu, da bi se odredio rizik od povećanog unošenja selena u prerijske vode. Posle dodavanja u mezokozme ^{82}Se(IV) je potrošen brzo iz površinske vode. Koncentracija novo dodatog ^{82}Se(IV) povlači *stari* osnovni nivo ^{82}Se(IV), pri čemu vrednosti opadaju do < 2 µg/L posle 20 dana (slika 30/VII). Uopšte, rezultati pokazuju da su koncentracije selena u vodama prerije južne Manitobe trenutno niske, izuzev tokom perioda topljenja snega, da specijacijom selena dominira selenat koji je manje toksičan u odnosu na selenit, i da ako se dodati selenit ispusti u prerijske vode, može brzo biti uklonjen iz površinske vode do sedimenta. Nizak rizik od selena u kanadskim prerijama je pripisan visoko ocednim sposobnostima zemljišta i sadašnjim relativno malim razmerama navodnjavanja. Problem selena koji postoji u centralnoj Kaliforniji će se malo je verovatno pojaviti i u površinskim vodama kanadskih prerija, iako je kontaminacija selenom u podzemnim vodama moguća ako se nastavi sa povećanjem površina zemljišta koje se navodnjavu.



Slika 30/VII *- Koncentracije ponovo dodatog ^{82}Se(IV) detektovanog u površinskoj vodi u dve mezokozme pri različitim vremenima posle dodatka ^{82}Se(IV)*

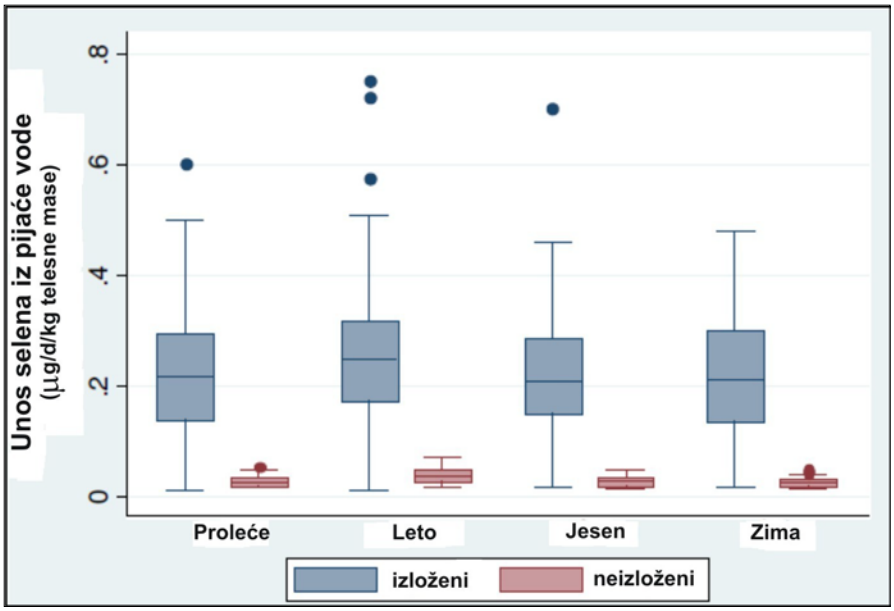
Selen je neophodan elemenat koji može da bude toksičan ako se unosi u prekomernim količinama. Glavno ljudsko izlaganje selenu je preko hrane. Osim toga, usvajanje se može povećati korišćenjem vode za piće koja sadrži neouobičajno visoke koncentracije selena. *Emmanuelle, et al. (2012)* su merili individualni nivo selena kojim su ljudi izloženi koncentracijama selena u vodi za piće, a koje su veće od maksimalno dozvoljene granice od 10 µg/L. Izvedeno je grupno istraživanje na 80 odraslih osoba (40 izloženih subjekata, odnosno onih koji žive u obuhvaćenoj oblasti i 40 neizloženih subjekata, koji žive u drugim oblastima) u zapadnoj Francuskoj. Korišćena su tri različita pristupa:

1) Direktno merenje unetog selena metodom duplog obroka[438];

[437] **Mezokosma** (*mesocosm*) je eksperimentalna alatka koja dovodi mali deo prirodnog okuženja pod kontrolisane uslove. U tom smislu mezokosma obezbeđuje vezu između studija oblasti posmatranja koje se odvijaju u prirodnim ekosistemima, ali bez podražavanja, a kontrolisani laboratorijski eksperimenti se mogu odvijati pod nekim delom neprirodnim uslovima.

[438] **Metoda duplog obroka** je proučavanje duple ishrane kod koje testirane osobe konzumiraju njihovu uobičajenu hranu, ali oni za svaki obrok pripremaju duplikat obroka, pripremljene, servirane i konzumirane hrane, koja ide kasnije na analizu.

2) Ponovno uspostavljanje režima ishrane sa upitnikom o učestastalosti ishrane (*food frequency questionnaire - FFQ*); i
3) procena individualnog stanja selena merenjem sadržaja selena u odsečenim noktima nogu.
Analize su izvršene tehnikom ICP-MS. Analizirana je povezanost između koncentracije selena u noktima i oblasti stanovanja subjekata, korišćenjem linearne regresije sa ponavljanjem merenja. Unos selena je procenjen iz FFQ na 64 ± 14 µg/d za izložene subjekte, nasuprot 52 ± 14 µg/d za neizložene subjekte. Na osnovu 305 dvostrukih uzoraka hrane, prosečni unos je procenjen na 64 ± 26 µg/d za izložene subjekte. Oblast stanovanja ($p = 0,0030$) i pušenje ($p = 0,0054$) su nezavisno povezani koncentracijom selena u noktima. Uočena je značajna razlika u unosu selena iz pijaće vode između dve grupe, kako je pokazano na slici 31/VII (0,23 ± 0,13 µg/kgBW/d prema 0,024 ± 0,010 µg/kgBW/d respektivno, $p < 0,0001$, BW-telesna masa). Tako je



Slika 31/VII *- Raspodela unosa selena iz napitaka kako je procenjeno iz FFQ, podeljeno po godišnjim dobima i izloženosti*

unos selena iz pijaće vode reprezentovan sa prosečno 24% (0 - 57) ukupnog unosa za izložene subjekte što je suprotno sa samo 3% (1 - 8) za neizložene subjekte. Primenom bilo koje metode za izračunavanje unosa selena, nivo selena u proučavanoj oblasti sa visokim koncentracijama selena u pijaćoj vodi je mnogo niži u odnosu na oblasti sa prisutnim selenom.
Specijacija selena u uslovima prirodnog okruženja je slabo proučavana, uglavnom zbog toga što je njegov značaj tek skoro potvrđen. *Torres, et al. (2011)* su sproveli kompletno termodinamičko istraživanje selena (IV) i selena (VI). Istraživanje uključuje i ravnotežu protonacije anjona selena u vodenom rastvoru na 20 ^{o}C. Takođe, proučavana je interakcija anjona selena sa nekim jonima metala koji se prirodno

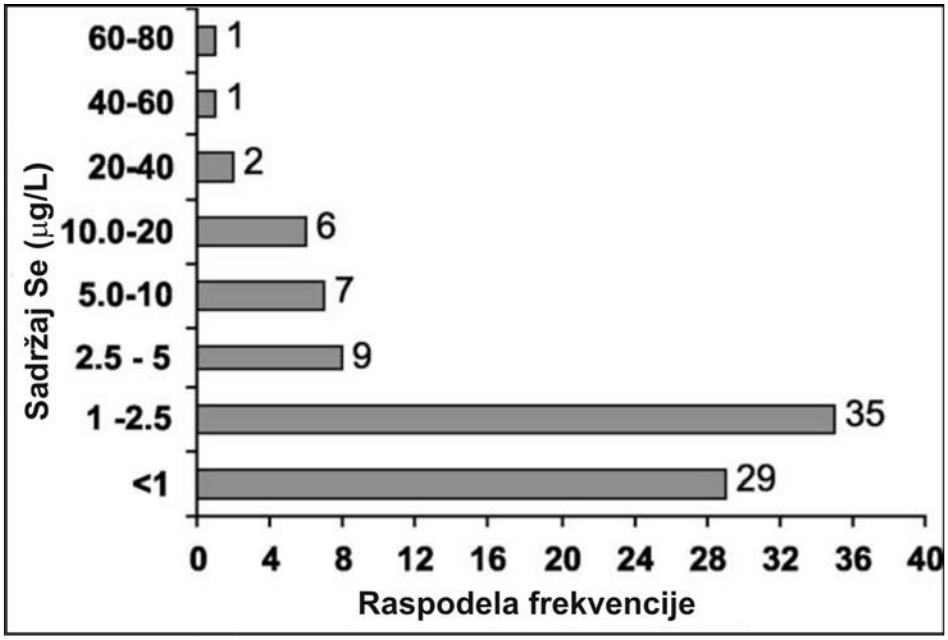
susreću u okolini. Istraživanje je obuhvatalo potenciometrijsko izučavanje svih ravnoteža korišćenjem različitih vrednosti jonskih sila nereagujućih elektrolita. Dijagrami grupne raspodele dozvoljavaju predviđanje preovladavajućih jedinjenja selena pod redukcionim i oksidacionim uslovima i u prisustvu jona metala. Takođe, izračunata je zavisnost termodinamičkih veličina od vrednosti jonske sile. Specijacija Se(IV) ili Se(VI), 10^{-7} mol/L, u prisustvu srednjih koncentracija Ca^{2+} (16,5 mmol/L) i Mg^{2+} (6,4 mmol/L), pokazuje prevagu $HSeO_3^-$, $[Ca(HSeO_3)]^+$ i $[Mg(HSeO_3)]^+$ ili SeO_4^{2-}, respektivno. Rezultati su pokazali da, u zavisnosti od pH i pE medijuma, interakcija sa jonima metala može biti ili beznačajna ili veoma važna.

Hamilton and Buhl (2004) su u septembru 2000. godine uzorkovali vodu, površinske sedimente, vodene biljke, vodene beskičmenjake i ribu iz devet strujnih tokova u slivu reke *Blackfoot*[439], u jugoistočnom delu države Idaho, u SAD-u. Selen je meren u ovim vodenim komponentama i na osnovu podataka je izvršena procena rizika. Karakteristike kvaliteta vode kao što su pH vrednost, tvrdoća i specifična provodljivost, relativno su nepromenljive kod 9 ispitivanih oblasti. Izračunat je selen u vodi, sedimentima, vodenim biljkama, vodenim beskičmenjacima i ribi iz nekoliko oblasti ukazujući na deponovanje u sedimentima i kruženju lanca ishrane kroz biljke i beskičmenjake. Selen je bio povišen do zabrinjavajućih koncentracija u vodi iz 8 oblasti (> 5 μg/L), sedimentima iz tri oblasti (> 2 μg/g), vodenim biljkama iz 4 oblasti (> 4 μg/g), vodenim beskičmenjacima iz 5 oblasti (> 3 μg/g) i ribi iz 7 oblasti (> 4 μg/g u celom telu). Procena rizika od selena u vodenoj sredini ukazuje na slab rizik na lokaciji *Sheep Creek*, srednji rizik na položajima *Trail Creek*, gornji *Slug Creek*, niži *Slug Creek* i niži *Blackfoot River*, kao i visoki rizik na lokacijama *Angus Creek*, gornji *East Mill Creek*, niži *East Mill Creek* i *Dry Valley Creek*. Rezultati ovog istraživanja su u saglasnosti sa rezultatima prethodnog istraživanja i ukazuju da su koncentracije selena u ispitivanoj oblasti, gde se rudare fosfati, značajno povišene u nekoliko komponenti ekosistema, što prouzrokuje nepovoljne efekte na vodene resurse u slivu reke *Blackfoot*.

Alfthan, et al. (1995) su proučavali nulti prirodni nivo, sezonske promene, specijacijau i geografsku raspodelu selena u kopanim i bušenim bunarima, kao i prirodnim podzemnim vodama u Finskoj. Ukupne koncentracije selena u uzorcima vode iz bunara (n = 256) su u opsegu od 4,1 do 2.720 ng/L, sa srednjom vrednošću od 68,4 ng/L. Srednja koncentracija selena u podzemnoj vodi sa lokacija u prirodnom okruženju je 51,5 ng/L (*n* = 41) i 50,5 ng/L (*n* = 39) u 1989. i 1990. godini, respektivno. Godišnja doba su imala slab uticaj na koncentracije selena u bunarima i podzemnim vodama. Selenat je najobilnija podvrsta selena u podzemnoj vodi. Po mestu nastanka, visoke koncentracije selena u podzemnim vodama potiču od stena. Odnosi selenita i selena vezanog sa huminskim supstancama bili su manji od 8 i 15%, respektivno. Srednje koncentracije selena u 37 uzoraka infiltrirane vode su bile 28,6 ng/L (opseg 6,1 – 137 ng/L). Godišnje neto deponovanje selena sa taloženjem u zemljište je na osnovu izračunavanja iznosilo 0,49 g/ha u južnim i 0,33 g/ha u severnim delovima

[439] Reka ***Blackfoot*** je pritoka reke *Snake* u američkoj saveznoj državi Ajdaho. Nastaje spajanjem dva potoka *Diamond Creek* i *Lanes Creek.* Dužina toka over eke je 219 km. Površina sliva reke *Blackfoot* je 2.841 km^2.

Finske. Selen poreklom od padavina nema uticaja na selen u podzemnim vodama. Nije se mogao dokazati uticaj poljoprivrednih aktivnosti, uključujući i selen koji je dodatak đubrivima, na koncentraciju selena u podzemnim vodama obradivih površina.
Dhillon and Dhillon (2003) su na osnovu sadržaja selena, električne provodljivosti i rezidualnog natrijum karbonata (*residual sodium carbonate* - RSC) definisali kvalitet podzemne vode koja je u severozapadnoj Indiji ispumpana iz 90 bušenih bunara, lociranih u oblasti koja je bogata selenom. Za sve uzorke vode je utvrđeno da su pogodni za navodnjavanje na osnovu ukupnog sadržaja rastvorenih soli. U odnosu na procene RSC, 86% uzoraka su u odgovarajućim granicama, a 12% uzoraka su neprikladni za svrhu navodnjavanja. Sadržaj selena u bunarskim vodama na ili blizu toksičnih mesta je u opsegu između 0,25 i 69,5 µg/L sa prosečnom vrednošću od 4,7 µg/L (slika 32/VII). Maksimalni nivo kontaminacije od 10 µgSe/L za pijaću vodu je



Slika 32/VII *- Raspodela učestalosti koncentracija Se u podzemnim vodama koje se nalaze u regionu severozapadne Indije koji sadrži selen u zemljištu*

prekoračen kod 11,1% bunarskih voda, a maksimalno dozvoljen nivo (*maximum permissible level*), 20 µgSe/L za svrhu navodnjavanja, prekoračen je kod 4,4% uzoraka vode. U uzorcima vode koje sadrže > 1 µgSe/L, zapažena je značajna pozitivna veza (*r* = 0,287) selena sa pH vrednošću, a *r* vrednosti su se povećale do 0,919 porastom sadržaja selena u vodi. Podzemna voda koja se crpi iz plitkih bunara(24 – 36 m dubine) sadrži 2-3 puta veću koncentraciju selena nego podzemna voda iz dubokih bunara (76 m dubine). Utvrđeno je obogaćenje zemljišta selenom nastalo oduzimanjem selena uklonjenog pomoću useva iz dodatog selena kroz vodu za navodnjavanje, u slučaju pirinča i suncokreta. Ispostavilo se da su bilansi selena negativni za slačicu, egipatsku detelinu, biserni proso i pšenicu. Na parcelama gde se uzgaja pirinač, bilansi selena su

bili pozitivni, što ukazuje da obrađivanje pirinča može smetati, ukoliko se želi smanjiti akumulacija selena u plićim podzemnim vodama. Više oblasti treba zasejati slačicom, pošto rezultati njene kultivacije pokazuju smanjene količine selena u zemljištu. Čak i navodnjavanje vodom koja sadrži Se u maksimalno dozvoljenom nivou, trebalo bi da rezultuje akumulacijom selena u zemljištima pod pirinčem, suncokretom, šećernom trskom, kukuruzom ili ovsom. Kontaminacija selenom predstavlja jedan od nekoliko jasnih slučajeva gde zagađenje životne sredine dovodi do uništavanja biljnog i životinjskog sveta, naročito kod delatnosti poloprivrednog drenažnog isparavanja i energetskih postrojenja, gde pepeo od sagorevanja uglja dospeva u jezera, bare i veštačka jezerca. Kompleksna biogeohemija, naročito u rasprostranjenim biotransformacijama i transferu lanca ishrane, upravlja ekotoksilogijom i toksilogijom selena, za koje su mehanizmi i dalje nedovoljno definisani. Međutim, ukupne koncentracije selena, koje su prenete vodom, široko se primenjuju kao kriterijum za regulaciju i smanjenje rizika od selena u vodenim ekosistemima koji se ne ubrajaju u biogeohemiju selena i njegovu zavisnost od lokacije. Postoji potreba za više pouzdanim indikatorima koji obuhvataju ekotoksičnost selena i/ili toksičnost selena. Selenometionin zaslužuje specijalnu pažnju, jer simulira toksičnost selenom prema prirodnom okruženju u laboratorijskim istraživanjima ishrane. Iako su malobrojne u slobodnom selenometioninu, mikrofite izolovane iz selenom opterećenih poljoprivrdenih evaporativnih jezera su bile izobilne u proteinskom selenometioninu. Dobijeni rezultati iziskuju opsežno istraživanje specijacije selena u organizmima iz lanca ishrane uključujući mikrofite, makro beskičmenjake, ribe i embrione ptica koji žive uglavnom u poljoprivrednim drenažnim sistemima doline San Joakin u Kaliforniji.

Fan, et al. (2002) su merili ukupan selen u biomasi, vodeno rastvorljive frakcije i frakcije bogate proteinima zajedno sa GC/MS analizama proteinskog selenometionina. U svim organizmima lanca ishrane, vodeno rastvorljiv selen obrazuje glavnu frakciju ukupne biomase selena, dok je proteinski selen važna, iako nije dominantna frakcija vodeno rastvorljivog selena. Nasuprot tome, proteinski selenometionin obuhvata važnu frakciju proteinskog selena. U pogledu ukupne biomase selena, posmatrana je biomagnifikacija Se, sa prosekom od 1.400 puta iz vode do mikrofita dok je sledeći transfer iz mikrofita do makro beskičmenjaka izložen prosečno samo 1,9 puta. Kasniji transfer je bio više konzistentan i veći u opsegu za proteinski selen i proteinski selenometionin, koji je u skladu sa njihovim značajem u lancu ishrane. Proteinski selen u jetri šarana svaštojeda (*Cyprinus carpio*), takođe, pokazuje vezu sa obolelim jajnicima, dok je deformisani stub embriona ptice *Himantopus mexicanus* bio bogat proteinskim selenometioninom u odnosu na normalne embrione. Iako je limitiran broj istraživanih organizama, prikazani rezultati daju podstrek za dalja terenska i laboratorijska istraživanja o ishrani da bi se dokazala hipoteza da je proteinski selenometionin nosilac ekotoksičnosti selenom koji se zauzvrat može pokazati kao pouzdan indikator rizika od selena u vodenim ekosistemima.

Kao deo istraživanja o kruženju selena u estuarima, *Doblin, et al. (2006)* su merili koncentraciju, hemijski sastav (specijacija) i rasprostranjenost čestica selena pod različitim uslovima rečnog protoka u severnom delu zaliva San Franciska, od *Golden*

Gejta do reka Sakremento i San Joakin. Takođe, izvedena su laboratorijska istraživanja o akumulaciji selena u fitoplanktonu, prvom presudnom koraku u transformaciji rastvorenog selena do čestica selena. Ukupna koncentracija čestica selena u severnom delu zaliva je bila konstantna između perioda visokog i niskog protoka, prostorno se razlikujući od 0,05 do 0,35 nmol/L, obuhvatajući između 5 i 12% ukupnih zaliha selena vodene kolone. Srednje koncentracije selena su generalno veće u oblasti zaliva *Carquinez Strait-Suisun* (salinitet 0 - 17) i manje u zalivu *Central Bay*. Međutim, sadržaj selena u suspendovanim česticama je promenljiv u zavisnosti od protoka reke, sa većim sadržajem tokom niskog protoka (9,76 ± 4,17 nmol/g; srednje ± sd; *n* = 67) u poređenju sa visokim protokom (7,10 ± 4,24 nmol/g; *n* = 39). Analize određivanja tipova jedinjenja selena pokazuju da je veći deo čestica selena organski selenid (45 ± 27%), sa manjim udelom (obično < 30%) adsorbovanih selenita i selenata i različitim udelom (35 ± 28%) elementarnog selena. Na osnovu količina elementarnog selena u sestonu[440] izračunato je da resuspenzija rečnih sedimenata može da sadrži 29 - 100% čestica selena u vodenoj koloni. Dok je sadržaj selena u sestonu iz zaliva SFB (> 0,4 µm) relativno slabo zastupljen u poređenju sa fitoplanktonom (13,6 – 155 nmol/g DW), na osnovu mase, kada je normalizovan do ugljenika ili azota, seston sadrži slične koncentracije selena kao sedimenti iz zaliva ili kultura fitoplanktona. Seston iz zaliva je na taj način obuhvaćen fitoplanktonom bogatim selenom i fito-detritusom, ali, takođe, i neorganskim česticama minerala gline koje efektivno *razblažuju* ukupne čestice selena. Koncentracije selena u algama (11 vrsta) izloženih selenitu koncentracije od 90 nmol/L, pokazuju relativno velike razlike u akumulaciji selena, sa dijatomejama, hlorofitama i kriptofitama koje generalno sadrže manje selena u ćelijama ($3,8 \pm 2,7 \times 10^{-9}$ nmol Se/ćelija) u poređenju sa velikom grupom bičarskih protista dinoflagelatama ($193 \pm 73 \times 10^{-9}$nmol Se/ćelija). Zato je fitoplantkton bogat, ali promenljiv, izvor selena, čija dinamika može imati apsolutan uticaj na zalihe čestica selena u severnom delu zaliva SFB.

Hillwalker, et al. (2006) su merili koncentracije selena u vodenoj koloni, sedimentima i tkivima insekata tokom 3 godine, zajedno sa selektovanim fizičko-hemijskim parametrima, iz lotičkih (tečna voda) i lentičkih (stajaća voda) oblasti u jednom vodenom slivu u državi Juta, u SAD-u. Postoje podaci za koncentracije stacioniranog stanja ukupnog selena u insektima, sedimentima i detritusu, dok ne postoji korelacija između ovih koncentracija i koncentracije u površinskim vodama. Opterećenje insekata selenom stoga može omogućiti preciznije merenje rizika od akumulacije u lancu ishrane nego koncentracija selena u površinskim vodama. Važnost određenih faktora organizma na transfer Se do viših trofičkih nivoa je otkriven stacioniranim stanjem opterećenja tela selenom unutar iste taksonomske grupe insekata koja nastanjuje iste prostore životne sredine u oba akvatična sistema. Pored toga, opterećenje tela insekata selenom, čak unutar iste taksonomske grupe, do 7 puta je veće u lentičkim, u poređenju sa lotičkim sistemima, a biogeohemijski procesi na određenim mestima, takođe, često igraju ulogu u modelu i nivou akumulacije selena

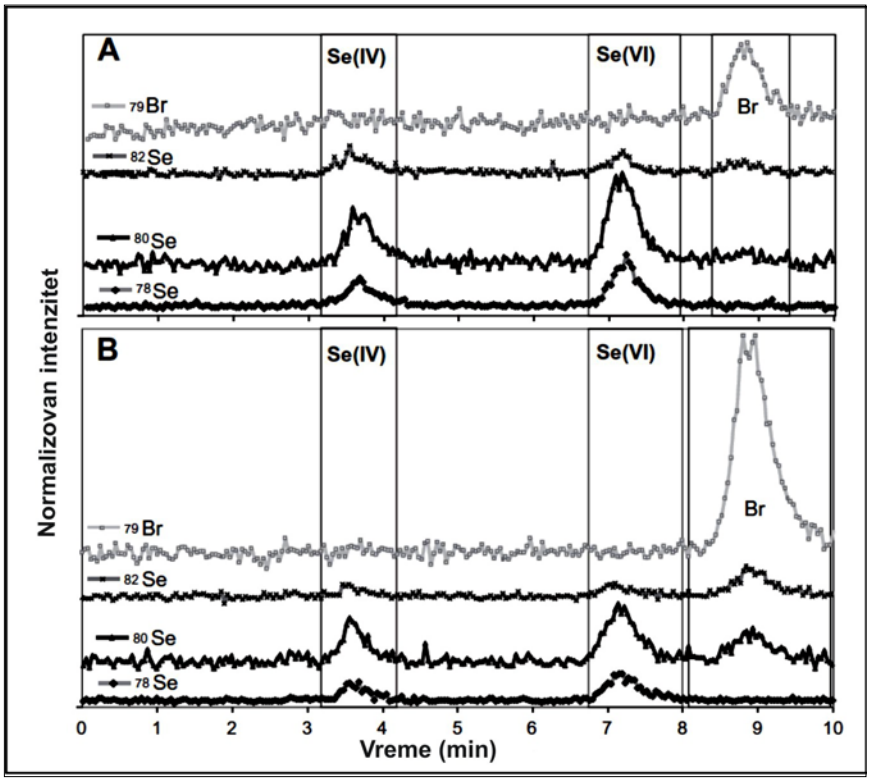
[440] **Seston** su organizmi (bioseston) i neživa materija (abioseston ili tripton) koji plivaju ili lebde u masi vode. Bioseston se često naziva plankton *a abioseston detritus*.

između različitih hidrogeohemijskih vodenih sistema koji se javljaju u istom slivu. Iako se pojavila određena specifična veza između organskog sadržaja, sedimenata i koncentracije selena u detritusu, ovaj činilac nije uračunat za razlike akumulacije selena u insektima između lotičkih i lentičkih akvatičnih staništa. Ako se sadržaj ugljenika koristi za predskazivanje određenih položaja potencijala akumulacije selena, potrebna su dalja istraživanja njegovog uticaja na stopu akumulacije selena u lancu ishrane.

Zhang, et al. (2009) su dobili rezultate da *Bifidobacterium animalis* 01 može absorbovati 16,7 - 39,6% neorganskog selena u medijumu i transformisati veći deo u organski selen. Većina organskog selena (50,7-63,0%) je pronađena u proteinskoj frakciji, 9,62-18,7% u frakciji polisaharida, 0,273 - 0,754% u frakciji nukleinske kiseline i 20,8 - 30,9% u drugim komponentama. Pored toga, sadržaj selena različitih proteinskih ekstrakata je bio u sledećem redosledu: alkalno rastvorljiv proteinski vezani selen (46,5 - 53,4%) > vodeno rastvorljiv proteinski vezani selen (27,4 - 30,8%) > u soli rastvorljivi proteinski vezani selen (7,79 - 11,9%) > alkoholno rastvorljiv proteinski vezani selen (nije detektovan). Pored toga, molarna masa većeg dela proteina ili komponenti proteina koji sadrže selen je oko 10 – 20 kDa. Analize dobijene korišćenjem *LC-MS* pokazuju da je selenometionin (SeMet) glavno jedinjenje selena u proteinu.

Wang and Gao (2001) su objavili rezultate proučavanja biogeohemijskog kruženja i hemijske transformacije selena u kineskim životnim sredinama, posebno u pogledu formiranja okruženja sa niskim sadržajem selena. Objavljene su pojave, raspodela, koncentracija i fluks selena sa različitih lokacija u Kini u poređenju sa ostatkom sveta. Oblasti sa niskim koncentracijama selena u Kini se mogu klasifikovati u 4 kategorije. U severo-istočnoj oblasti, organska materija u zemljištu ima uticaj na biološku dostupnost selena u zemljištu. U ravnici *Huabei*, koncentracija selena u zemljištu je pod jakim uticajem ekstrakcije vodom i procesa hidrološkog transporta, a oblasti sa manjkom selena se većinom nalaze na padinama brda kao posledica ekstrakcije. Na lesnoj visoravni, zemljišta sa niskom koncentracijama selena su se razvila na izvornom materijalu sa niskom koncentracijama selena i veoma niskim fluksom selena između zemljišta i biljaka. Oblasti sa niskim koncentracijama selena u jugozapadnoj oblasti sadrže zemljišta koja su nastala razlaganjem materijala koji imaju manji sadržaj selena. Objavljene su najniže i najviše koncentracije i fluks selena za određene površine u Kini. Specijacija igra presudnu ulogu u pokretljivosti elemenata. Međutim, analize jedinjenja selena u tragovima u vodenim uzorcima iz kiselih okruženja su sprečene usled adsorpcije analita, odnosno selenata i selenita na talozima. Takve čvrste faze se mogu formirati tokom podešavanja pH vrednosti, što je do sada bilo neophodno za hromatografsku separaciju. Hromatografski prikaz prirodnog uzorka kisele kiše i ekstrakcije kiselog zemljišta su prikazani na slici 33/VII. Termodinamički proračuni koje su izvršili *Floor, et al. (2011)* predviđaju da je potrebna pH vrednost < 4 za sprečavanje taloženja faza Al i Fe. Razvijena je metoda specijacije niskog pH eluenta koji se poklapa sa prirodnim pH uzoraka iz interakcije kisela kiša - zemljište sa područja vulkana Etna. Sa mobilnom fazom koja sadrži 20 mmol/L amonijum citrata pri pH 3, selenit i selenat se mogu razdvojiti u različitim kiselim sredstvima (kiša, ekstrakti

zemljišta) za manje od 10 min, granicom detekcije od 0,2 μg/L, korišćenjem ^{78}Se za detektovanje. Primenom ovih analiza specijacije, za proučavanje interakcije kiše i zemljišta korišćenjam sintetičke kiše čija je osnova H_2SO_4 i uzoraka zemljišta sakupljenih sa bočnih strana vulkana Etna, prikazan je glavni uticaj selenata nad selenitom u ekstraktima iz uzoraka sakupljenih u blizini vulkanskih kratera. To ukazuje da kompetitivni odnos sa sulfatom koji je prisutan u kiselim kišama može biti ključni faktor u mobilizaciji selena. Razvijena metoda specijacije može značajno doprineti razumevanju kruženja selena u kiselim sredinama bogatim aluminijumom i gvožđem.



Slika 33/VII *- HPLC-ICP-MS hromatografska separacija selenita, selenata i broma (koji interferira sa ^{80}Se i ^{82}Se) u ekstraktima kiselog zemljišta (A) i uzorku prirodne kiše (B) koristeći mobilnu fazu sa 20 mmol/l limunskom kiselinom pri pH = 3. Osnovne linije su razdvojene radi jasnoće prikaza. Normalizovani intenzitet je prikazan kao učestanost-count per second (cps) mase analita podeljene sa cps internih standarda (^{115}In)*

Gbadebo, et al. (2010) su procenili nivo mikroelementa selena u 20 različitih vrsta lokalno proizvedenih namirnica oko grada Abeokuta[441] i krvi koja je uzeta iz antekubitalne šuplje vene 88 zdravih ljudi koji žive u ispitivanom području. Ovo istraživanje razjašnjava da li je ili nije koncentracija selena dovoljno visoka da

[441] **Abeokuta** je najveći grad i prestonica države Ogun u jugozapadnom delu Nigerije.

prouzrokuje štetne posledice na zdravlje ili je adekvatna da zadovolji neophodne hranljive potrebe ljudi koji žive u ispitivanom području. Određivanje koncentracija selena u digestovanim uzorcima je postignuto korišćenjem AAS. Rezultati pokazuju da su koncentracije selena u odabranim prehrambenim artiklima u opsegu od 0,30 do 9,78 mg/kg sa srednjom vrednošću od 1,94 mg/kg, dok je vrednost selena u krvi zdravih odraslih ljudi u Abeokuti bila 19,1 + 3,0 μg/dl, sa srednjom vrednošću od 0,191 + 0,003 μg/dl. Takođe, srednje vrednosti selena (19,4 ± 2,71 μg/dl), dobijene iz krvi muških zdravih odraslih stanovnika, bile su značajno različite od onih koje su dobijene za žensku odraslu populaciju (18,7 ± 3,2 μg/dl). Pored toga, srednja vrednost selena iz krvi u zdravim ljudima iz Abeokute je u dobrom odnosu sa vrednostima selena iz krvi dobijenih iz zdravih ljudi u razvijenim zemljama. Istraživanje, takođe, potvrđuje da ljudi koji konzumiraju *yam*[442] i proizvode od *yama* u Abeokutai verovatno imaju veće koncentracije selena u krvi.

Veliko slano jezero (*The Great Salt Lake*[443] - GSL) je jedinstveni ekosistem u kome se aktivnost mikroelemenata ne može okarakterisati standardnim geohemijskim parametrima zbog visokog saliniteta. Kretanje selena i drugih mikroelemenata prisutno je u sedimentima dna jezera GSL i može se pojaviti u periodima stratifikacionih procesa pomeranja ili izlaganja dna jezera. Vodena kolona GSL-a je komplikovana zbog prisustva hemokline[444] koja je postojana tokom vremenskog perioda od jedne do deset godina. Voda ispod hemokline koja se naziva duboki slani sloj (*deep brine layer* - DBL), ima visoki salinitet (16,5 do 22,9%) i anoksična je. Gornji slani sloj (*upper brine layer* - UBL) se nalazi iznad hemokline, sadrži niži salinitet (12,6 do 14,7%) i oksičan je. Premeštanje DBL-a može uključiti i kretanje elemenata u tragovima unutar vodene kolone zbog promena u redoks potencijalu. Dokaz stratifikacionog premeštanja u vodenoj koloni su proučavali *Beisner, et al. (2009)* preko dve fiksirane stanice na jezeru praćenjem vertikalnih profila temperature vode sa horizontalnim i vertikalnim profilima brzine. Pojavljivanja stratifikacionog pomeranja se javljaju na 12 do 24 sata i vezani su za jak vetar koji može da prouzrokuje stojeće talase koji obuhvataju ili delimično obuhvataju vodenu masu. Pored procesa pomeranja, DBL se skuplja i širi kao odgovor na promene površine jezera tokom perioda od mesec dana. Simulirajući resuspenziju proučavanog sedimenta, izvođeni su laboratorijski testovi tokom dnevnih, nedeljnih i mesečnih vremenskih opsega da bi se proučio uticaj anoksičnih sedimenata koji su smešteni na dnu u kontaktu sa oksičnom vodom i efektima koji su vezani za desorpciju

[442] ***Yam*** je zajedničko ime za neke vrste biljnog roda *Dioscorea.* Biljka se gaji za potrebe ishrane njenim korenom u Africi, Aziji, Karibima i Okeaniji.

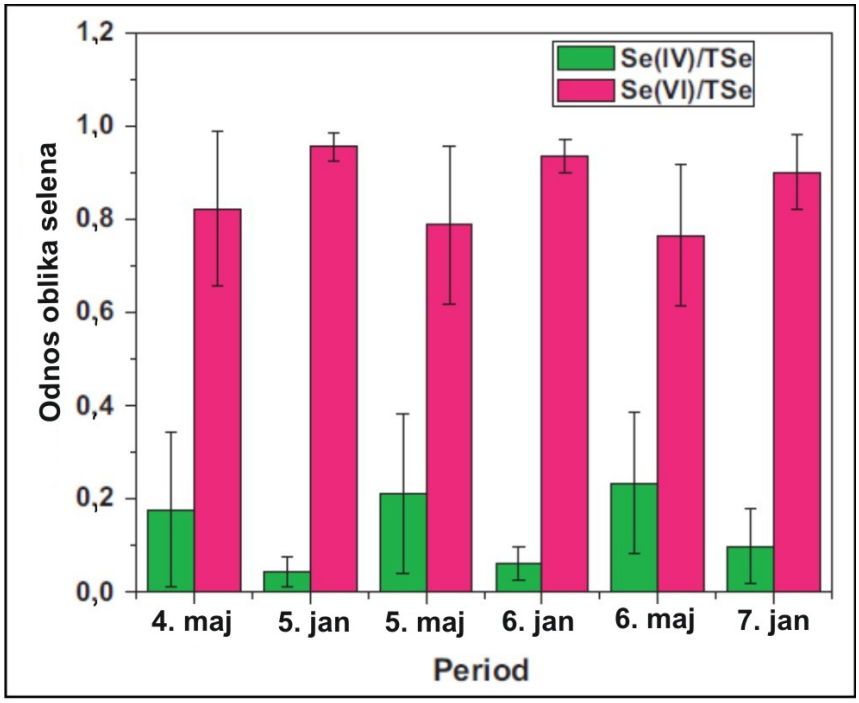
[443] **Veliko slano jezero** se nalazi u severnom delu američke države Juta i najveće je slano jezero severne hemisphere, a četvrto po veličini u svetu. Jezero, u odnosu na prosečnu godinu, zauzima površinu od 4.400 km^2, ali veličina jezera je bitno promenljiva zbog toga što je izuzetno plitko. Na primer, 1963. godine jezero je dostiglo najniži zabeleženi nivo pri površini od 2,460 km^2, a 1988. godine svoj istorijski maksimum od 8.500 km^2. Prosečna dubina jezera je 4,9 m.

[444] **Hemoklina** je izazvana jakim vertikalnim hemijskim gradijentom unutar vodene mase. Hemoklina je analogna termoklini kao granica na kojoj se susreću toplija i hladnija voda u okeanima, morima, jezerima i drugim vodenim telima. Hemokline se najčešće susreću tamo gde lokalni uslovi favorizuju nastajanje anoksičnih voda pri dnu, odnosno vode deficitarne kiseonikom, gde postoje samo anaerobni oblici života.

mikroelemenata i/ili njihovo rastvaranje. Rezultati iz laboratorijskih simulacija nagoveštavaju da je mali procenat (1%) selena sjedinjen sa anoksičnim sedimentima dna i periodično rastvoren u UBL-u gde eventualno može biti inkorporiran u biotu koristeći oksični deo GSL-a.
Guan and Martin (1991) su merili ukupno rastvoreni selen i jedinjenja selena u delti reke Rone[445] i u Lionskom zalivu u okviru projekta EROS-2000[446]. Srednje koncentracije selena u reci Roni prosečno iznose 2,30 nmol/L uz važne varijacije koje su povezane rečnim praženjenjem. Tokom mešanja u ušću, koncentracije ukupno rastvorenog selena, selenita i selenata (izračunat kao razlika između ukupno rastvorenog i selenita) opadaju linearno povećanjem saliniteta, bez značajne interkonverzije između jedinjenja selena. U otvorenim mediteranskim vodama Lionskog zaliva ukupno rastvoreni selen se povećava od 0,5 nmol/L u površinskim vodama do 0,9 nmol/L u dubokim vodama. Organski selen je proučavan u dubokim vodama Mediterana i to je posmatranje koje je različito od posmatranja u Atlantskom okeanu i Pacifiku. Raspodele ukupnog neorganskog selena, selenita i selenata su snažno povezane sa koncentracijama fosfata i silikata.

Poznavanje specijacije selena u podzemnim vodama je neophodno sa stanovišta toksičnosti prema organizmima i biogeohemijskog ciklusa. Specijacija selena u podzemnim vodama je kontrolisana redoks uslovima akvifera, mikrobiološkim transformacijama, rastvorenim kiseonikom i drugim redoks vezama. *Kumar and Riyazuddin (2011)* su za istraživanje odabrali oblast predgrađa grada Čenaj (*Chennai*) u Indiji, gde se nedozvoljeno odlaže otpad. Praćeni su sadržaji Se(IV), Se(VI) i drugih hidrohemijskih parametara u plitkoj podzemnoj vodi pre i posle sezone monsuna, u periodu od tri godine. Cilj ovog istraživanja je bio da se istraži uticaj pražnjenja podzemne vode na specijaciju selena. Koncentracije Se(IV) i Se(VI) su bile u opsegu između 0,15 – 0,43 μg/L i 0,16 – 4,73 μg/L, respektivno. Tokom post monsunskog perioda koncentracije Se(VI) i Se(VI) su određene u opsegu između 0,15 – 1,25 μg/L i 0,58 – 10,37μg/l, respektivno. Se(VI) je dominantna podvrsta selena tokom pre i post monsunskih perioda. Promene selenovih jedinjenja tokom vremena su posledica dopunjavanja podzemnom vodom. Slika 34/VII pokazuje vremenske varijacije jedinjenja Se u podzemnoj vodi. Tokom post monsunskog perioda, ekstrakcija selena iz zemljišta je bila više efektivna zbog povećanja oksidacione prirode podzemne vode, kao što je pokazano preko sadržaja DO i merenjima redoks potencijala. Ovo otkriće ima važne posledice na interakcije selena u podzemnim vodama i, takođe, na zdravlje ljudi koji upotrebljavaju podzemnu vodu iz oblasti koja je bogata selenom.

[445] Reka **Rona** (*Rhone*) je jedna od glavnih evropskih reka. Ova reka izvire u Švajcarskoj, a zatim protiče kroz jugoistočnu Francusku. Kod grada Arles, blizu uliva u Sredozemno more. Reka Rona se deli na dva toka, poznata kao Velika i Mala Rona. Dužina ovog vodotoka je 813 km, a površina zahvatajućeg sliva iznosi 98.000 km^2. Prosečni protok vodeu ovoj reci je 1.710 m^3/s.
[446] Tokom projekta **EROS-2000** (*European River Ocean Systems*) uzorci sedimenata su sakupljani u severozapadnom basenu Mediterana tokom maja 1990. godine. U uzorcima su određivani elementi u tragovima i glavni elementi da bi se saznale njihove koncentracije, poreklo i ciklusi u prirodnim i antropogenim konstituentima obalskih područja.



Slika 34/VII *- Poređenje odnosa Se(IV)/TSe and Se(VI)/TSe uzoraka podzemne vode tokom istraživanja od maja 2004. do januara 2007. godine. Meseci maj i januar predstavljaju pre i post monsunske periode, respektivno. Vertikalne linije na y-osi označavaju standardne devijacije. TSe označava ukupni selen*

Salinitet i koncentracije selena u plitkim podzemnim vodama zapadne doline San Joakin u Kaliforniji povezane su geomorfologijom i hidrologijom aluvijalnih depozita. *Deverel and Gallanthine (1989)* su pronašli da se najviši salinitet i koncentracije selena u plitkim podzemnim vodama javljaju u aluvijumu koji je deponovan kratkotrajnim tokovima i na granicama glavnih aluvijalnih depozita, gde postoje prirodno alkalna, sitno zrnasta zemljišta. Umereno nizak salinitet i koncentracije selena u plitkim podzemnim vodama su povezane gornjim i središnjim oblastima glavnih aluvijalnih depozita koji su nataloženi povremenim tokovima. Oblasti sa većim delom prirodnih zaslanjenih zemljišta su navodnjavane poslednjih 40 godina. Sada su to oblasti sa najvišim salinitetom i koncentracijama selena u plitkim podzemnim vodama. Ispitivanja su pokazala da je salinitet podzemnih voda u prostornoj korelaciji sa prirodnim salinitetom zemljišta u ovim oblastima. Izotopski podaci ukazuju da su najviši salinitet i koncentracije selena u podzemnim vodama prisutni pri niskim nadmorskim visinama kao posledica evaporativnog koncentrisanja u slučaju plitke vodene površine.

Vertikalne raspodele rastvorenih jedinjenja selena (Se(IV), Se(VI) i organskog selena) i dijagenetskih činilaca (Fe(II) i Mn(II)) su istraživali *Belzile, et al. (2000)* u uzorcima podzemne vode iz dva jezera oblasti *Sudbury* (*Clearwater* i *McFarlane*)**.** Takođe, određeni su sedimentni profili koncentracija ukupnog selena, jedinjenja selena vezanih za Fe i Mn oksihidrokside i za organsku materiju, kao i elementarni selen, zajedno sa koncentracijama Fe, Mn i S u različitim ekstraktibilnim frakcijama. Rezultati ukazuju da su koncentracije ukupno rastvorenog selena u uzorcima podzemne vode bile veoma niske, varirajući od 2,0 nmol/L do maksimalnog nivoa od 6,5 nmol/L, dok su koncentracije jedinjenja ukupnog selena u čvrstoj fazi bile u opsegu između 2 i 150 nmol/g na bazi suve materije. Dva jezera su pokazala iznenađujuće razlike u prisustvu Se(IV) i Se(VI) na SWI. U jezeru *Clearwater* Se(VI) je bio prisutan na SWI, a Se(IV) nije detektovan, dok je suprotno utvrđeno u jezeru *McFarlane*. Ovo ukazuje da su redukcioni uslovi mogli postojati u blizini SWI jezera *McFarlane* u trenutku uzorkovanja. Ova hipoteza je potvrđena pomoću nekoliko drugih merenih hemijskih parametara. Profili ukupnog rastvorenog selena oba jezera ukazuju na istovremenu difuziju prema gore i dole rastvorenih jedinjenja selena duž gradijenta koncentracije. Uz pretpostavku da nije došlo do taloženja na SWI, procenjeni su fluksevi rastvorenih jedinjenja selena duž SWI u jezerima *Clearwater* i *McFarlane* koji iznose 0,108 i 0,034 nmol/cm^2 god, respektivno. Ove vrednosti ne uključuju moguće gubitke isparljivih jedinjenja selena usled odvijanja mikrobiološkog procesa metilacije. U redukujućim sedimentima oba jezera, utvrđeno je da je formiranje elementarnog selena i selena pirita važan mehanizam za kontrolu rastvorljivosti selena u ispitivanoj sredini. Glavni geohemijski procesi koji uključuju selen identifikovani u ovom istraživanju su: adsorpcija selena na Fe-Mn oksihidroksidima na ili u blizini SWI, oslobađanje adsorbovanog selena redukcijom istih oksihidroksida i mineralizacija organske materije, kao i uklanjanje selena iz podzemne vode koja prolazi kroz pore sedimenata, uz nastajanje elementarnog selena i sumporne mineralne faze kao što je Se-pirit ili čisti feroselit[447].

Duan, et al. (2010b) su određivali koncentracije selenita (Se(IV)) i selenata (Se(VI)) u površinskim i vodama sa dna u Bohajskom zalivu da bi se proučile karakteristike selena u ovoj oblasti. Prosečne koncentracije selenita i selenata su 0,72 nmol/L i 0,36 nmol/L, respektivno. Površinske koncentracije selenita i selenata opadaju od zapadnog dela zaliva do ulaza u zaliv, sa najvišom vrednošću blizu estuara *Haihe*. Koncentracije selenita i selenata sa dna pokazuju sličnu raspodelu kao i površinske koncentracije. Raspodela selena se uglavnom kontroliše faktorima sredine, rečnim pražnjenjem i biološkim aktivnostima. Na osnovu podataka iz ovog istraživanja, objavljen je preliminarni proračun koncentracija selena pomoću rečnih inputa. Prema proračunima, oko $7{,}18 \times 10^7$ mmol/god selena dospeva u Bohajski zaliv preko reka.

[447] Ortorombični **feroselit**-ferroselite i njegov izometrijski polimorf dzarkenit su Fe-selenidi opšte formule $FeSe_2$ koji su istaloženi pod redukcionim uslovima u anoksičnim sredinama.

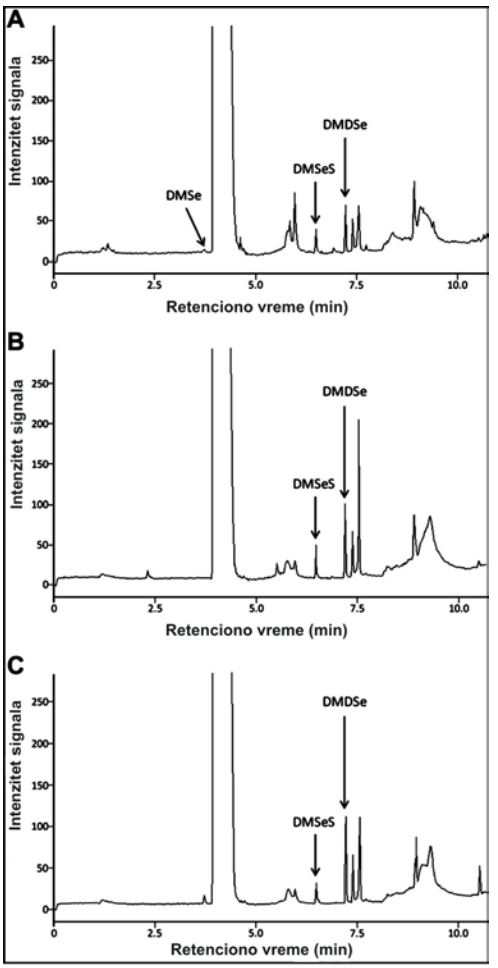
Tabela 7/VII *- Koncentracije selenita i selenata u površinskim i vodama dna Bohajskog zaliva*

Lokacija	*Površinske vode*		*Vode pri dnu*	
	Se(IV)	**Se(VI)**	**Se(IV)**	**Se(VI)**
A1	1,33	0,6	1,15	0,29
A2	0,8	0,99	0,79	0,16
A3	0,94	0,28	1,05	0,22
A4	0,77	0,18	0,85	0,1
A5	0,44	0,35	0,2	0,32
A6	0,23	0,91	1,1	0,68
A7	0,65	0,47	0,58	0,46
A8	1	0,43	0,72	0,3
A9	1	0,11	0,91	0,32
A10	0,77	0,29	1,04	0,15
A11	0,3	0,2	0,42	0,1
B1	0,46	0,27	0,19	1,25
B2	0,87	0,18	0,51	0,51
B3	1,11	0,35	1,11	0,3
B4	0,91	0,23	0,77	0,28
C1	0,56	0,38	0,39	0,23
C2	0,62	0,13	0,76	0,14
C3	0,51	0,23	0,86	0,34
D1	0,54	0,22	0,53	0,19
D2	0,52	0,44	0,43	0,66
Prosek	0,72	0,36	0,72	0,35

Se(IV), Se(VI)-nmol/L

Selen je pokazao značajnu pozitivnu korelaciju sa rastvorenim neorganskim azotom, fosfatima i silikatima, što se odražava na njegove jake nutritivne karakteristike. Koncentracije selena su, takođe, u dobroj korelaciji sa koncentracijama hlorofila i biomasom fitoplanktona, što verovatno podrazumeva da selen igra ključnu ulogu u regulisanju produktivnosti fitoplanktona i da dinamika fitoplanktona, takođe, utiče na zalihe selena u Bohajskom zalivu. Koncentracije selenita i selenata u površinskim i vodama pri dnu su prikazane u tabeli 7/VII. Vrednosti koncentracija su određene u opsegu od 0,19 nmol/L do 1,33 nmol/L i 0,10 nmol/L do 1,25 nmol/L, sa prosečnim vrednostima od 0,72 nmol/L (67% ukupnog Se) i 0,36 nmol/L, respektivno. Pored toga, koncentracije selena na svakom ispitivanom položaju su manje u odnosu na *neefektnu* vrednost selena od 12,66 nmol/L *(Stephens, et al. 1997),* i izgleda da je potreban za normalan rast i razvoj fitoplanktona, ali može da ima i negativne efekte na višim trofičkim nivoima usled bioakumulacije selena.

Selen je važan retki element čije obnav ljanje iz otpada i otpadnih voda je neophodno za njegovo održivo iskorišćenje. Mikrobiološka volatilizacija selena je pogodna za obnavljanje Se iz industrijske otpadne vode, pošto volatilni Se može biti obnovljen u reciklirane oblike oslobođeme drugih hemikalija. *Kagami, et al. (2013)* su došli do saznanja da *Pseudomonas stutzeri* NT-I može aerobnim putem transformisati selenate, selenite i biogeni elementarni selen do dimetildiselenida (DMDSe), kao i do dimetilselenida (DMSe). Novonastala jedinjenja Se su bila privremeno akumulirana u vodenoj fazi, a zatim prevedena u gasovitu fazu. Ekstrakti ovih jedinjenja u etil-acetatu iz kulture inkubirane 72 h su analizirane metodom GC/MS (slika 35/VII). Brzina volatilizacije selena korišćenjem soka NT-I je bila u opsegu od 6,5 – 7,6 µmol/L/h pri uslovima eksperimenata koji su se odvijali u bocama, pri čemu je njena vrednost bila viša od brzina objavljenih ranije za druge mikroorganizme. Brzina volatilizacije Se je bila ubrzana do 14 µmol/L/h u specijalnom fermentoru. Nadalje, 82% Se volatilizovanog sojem NT-I je obnovljeno sa nekoliko nečistoća tokom 48 h u jednostavnom hvataču gasova u prisustvu nitratne kiseline, pokazujući da je soj NT-I obećavajući biokatalizator obnavljanja selena tokom biovolatilizacije iz vodene faze.



Slika 35/VII *- Maseni hromatogrami ekstrakata iz 72-časovnih tečnih uzoraka dobijenih za vreme testova volatilizacije Se. Hromatogrami A,B i C odgovaraju selenatima, selenitima i biogenom elementarnom Se, respektivno*

Barijum

Tudorache, et al. (2010) su prikazali izveštaj o rezultatima dobijenim određivanjem koncentracija barijuma u uzorcima mineralne podzemne vode sakupljene iz probušenih ispusta koji se nalaze u oblastima *Covasna*[448] i *Harghita* (34 uzorkovana mesta), u 5 istraživačkih ekspedicija (u vreme proleća, leta i jeseni), tokom tri godine (2005-2007. godine). Ekperimentalni podaci pokazuju da postoje neka uzorkovna mesta u kojima su koncentracije barijuma premašile 1 mg/L, što je zapravo i maksimalna koncentracija dopuštena za barijum. Ove prirodne mineralne vode se mogu koristiti samo za lekovitu namenu. Sve druge analizirane prirodne mineralne vode su ispravne, kako za piće, tako i za lekovitu namenu. Pomoću PCA izveden je statistički pristup, korišćenjem podataka dobijenih tokom ovih procesa analize. Raspodela indeksa zasićenja vode, u vezi sa nizovima vrsta minerala (alstonit[449], barit[450], baritokalcit[451], nitrobarit[452], sanbornit[453] i vajterit-*witherite*[454]), ukazuje da barijum teži da ostane u rastvoru kao jonska vrsta u različitim koncentracijama i da se dalje odvodi kao takav.

Klinoptilolit koji je izuzetno obogaćen barijumom (zeolit iz grupe heulandita[455]), sa sadržajem barijuma do 1,83 težinskih % BaO se pojavljuje u miocenskim[456] sedimentima iz Jamato basena Japanskog mora (*ODP Site 797*). Klinoptiloliti sa najvišim koncentracijama barijuma se pojavljuju direktno ispod osnove redukcione zone sulfata, gde su koncentracije barijuma u vodi pora visoke zbog rastvaranja biogenog barita. *Nähr and Bohrmann (1999)* su došli do zaključka da varijacije sadržaja Ba u klinoptilolitima i vodi iz pora pokazuju da se formiranje kristala bogatih barijumom na 299 m dubine podudara opadanjem koncentracije barijuma u vodi iz

[448] ***Covasna*** je grad u Transilvaniji, u Rumuniji, na nadmorskoj visini od 550–600 m. Poznat kao grad sa 1.000 mineralnih izvora, *Covasna* je poznata po njenim mineralnim vodama. Svaki izvor poseduje različitu smešu minerala, ugljen-dioksiada, sumpora i amonijaka.

[449] **Alstonit** (bromlit) je mineral barijuma hemijske formule $CaBa(CO_3)_2$ sa minimalnim primesama Sr. To je bezbojan ili svetlo siv mineral, mada se nalazi i kao ružičast ili transparentan. Njegova kristalna struktura je ortorombična i identična aragonitu.

[450] **Barit** je mineral barijuma koji se sastoji od $BaSO_4$. Baritna grupa minerala se sastoji od barita, celestina, anglezita i anhidrita. Barit je najčešće bezbojan ili beo i predstavlja najvažniji izvor barijuma.

[451] **Baritokalcit** je anhidrovani mineral barijuma hemijske formule $BaCa(SO_4)_2$. Nalazi se kao bezbojan, beo, bledo siv, bledo žut i bledo zelen. Kristališe u monokličinom sistemu.

[452] **Nitrobarit** je bezbojni nitratni mineral barijuma, formule $Ba(NO_3)_2$.

[453] **Sanbornit** je redak barijumov filosilikatni mineral hemijske formule $BaSi_2O_5$. Sanbornit je bezbojan, beli ili bledo zeleni ortorombični mineral.

[454] **Vajterit** je barijum karbonat aragonitne grupe. Kristalizuje u ortorombičnom sistemu, a obično je bezbojan, mlečno beo, siv, bledo zelen do bledo braon boje.

[455] **Heulandit** je naziv serije tekto-silikatnih minerala grupe zeolita. Tektosilikati sadrže silikatni tetraedar koji čini SiO_2. Ova grupa sačinjava oko 75% kore Zemlje. Tektosilikati su alumosilikati, sa izuzetkom grupe kvarca.

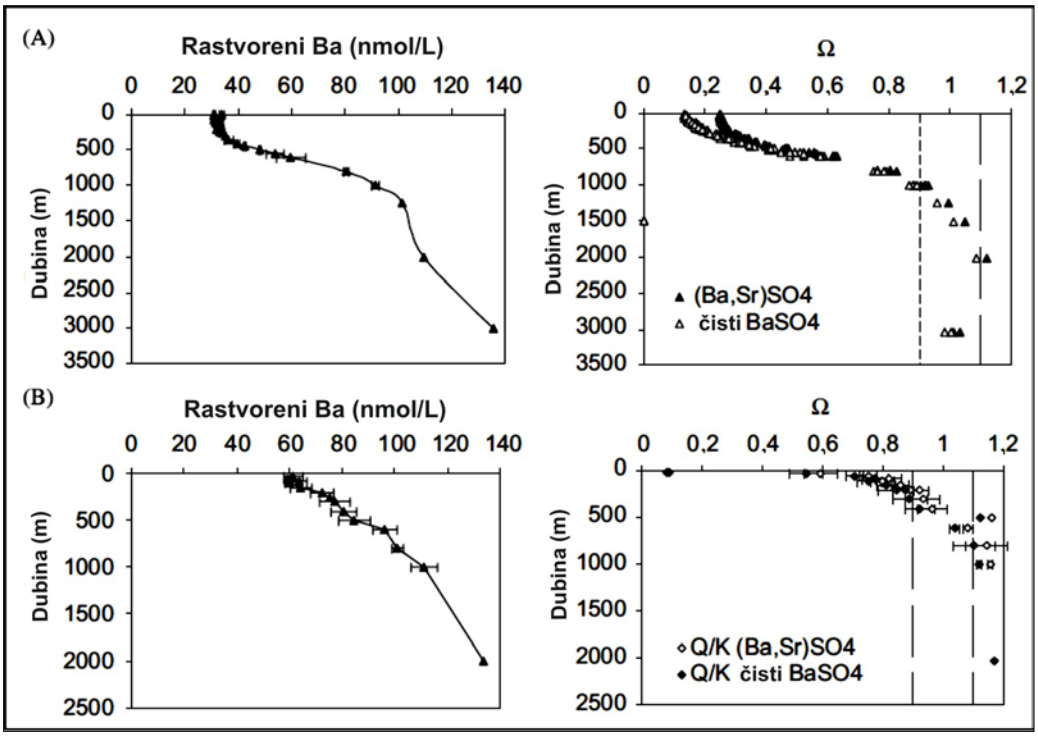
[456] **Miocen** je geološka epoha između pliocena i oligocena koja pokriva doba od pre 23 do pre 5,3 miliona godina. Kao i s drugim starijim geološkim periodima, naslage stena koje definišu početak i kraj su dobro identifikovane.

pora. Formiranje zeolita bogatih barijumom verovatno omogućava odvod za rastvoreni barijum, iako prisustvo autigeničnog barita u blizini osnove redukcije sulfata može, takođe, da doprinese pražnjenju barijuma u vodi iz pora. Ova istraživanja pokazuju da interni unutrašnji sadržaj katjona autigeničnog klinoptilolita nije direktno kontrolisan mineraloškim prekursorom, ali izgleda da reflektuje geohemijske uslove okolnih fluida iz pora. Formiranje klinoptilolita, bogatih barijumom u okruženju osiromašenom sulfatima, sa povećanim koncentracijama barijuma u vodi iz pora i istovremenim opadanjem sadržaja rastvorenog barijuma u fluidima iz pora, dokumentuje obostran uticaj sastava vode iz pora i mineralne hemije tokom dijagenetskih procesa u morskim sedimentima.

Falkner, et al. (1993) su prikazali dnevne raspodele barijuma u vodenim kolonama tri anoksične morske oblasti, i to: *Cariaco Trench*[457], *Framvaren* fjord i Crno more. Nivoi rastvorenog barijuma se generalno povećavaju dubinom, u opsegu od 45 - 85, 64 - 280 i 180 - 460 nmol/L u površinskim i vodama sa dna za tri basena, respektivno. Mali maksimumi su uočeni u neposrednoj blizini redoks granične površine u *Framvaren* fjordu i Crnom moru. Poređenje raspodela rastvorenog Ba i čestica barijuma, gvožđa i mangana pokazuje da maksimumi ne rezultuju iz adsorpcije na sveže istaloženim Fe i/ili Mn oksihidroksidima. Kao i za otvoreni okean, kruženje barijuma u sva tri basena je upravljano njegovim usvajanjem, prvenstveno u obliku barita, u aglomerate čestica koji su vezani za produktivnost u površinskim vodama, praćenim njegovom regeneracijom na dubini ili u sedimentima. Mikrobiološka aktivnost u blizini redoks međupovršine podstiče raspadanje nataloženih aglomerata čestica i oslobađanje barita odmah iznad međupovršine O_2/H_2S u Crnom moru i najverovatnije u fjordu *Framvaren*, čime se delimično obezbeđuju uočeni maksimumi. Rastvaranje takvog barita u graničnim sedimentima ovih basena, verovatno, takođe doprinosi maksimumima. Termodinamički proračuni pokazuju da koncentracije barijuma iz dubokog Crnog mora premašuju zasićenje u odnosu na čist barit minimalnim faktorom 2. Međutim, uniformnost koncentracija u dubokoj vodi ukazuje na termodinamičku kontrolu pomoću neke faze. Verovatno da su nečistoće koje su inkorporirane u barit tokom njegovog rapidnog formiranja blizu površine u mikrookruženjima obezbeđene truljenjem organizama, odgovorne za uočene koncentracije.

[457] **Jarak Kariako** *(Cariaco Trench)* se nalazi na Karipskom grebenu Venecuele i sadrži najveću dubinu od 1.400 m. Okružujući greben nije nigde dublji os 150 m, na taj način odvajajući duboku vodu jarka od ostale vode Kariba. Duboka voda jarka je siromašna rastvorenim kiseonikom i nije se mešala sa okolnom vodom najmanje sto godina.

Dehairs, et al. (2008) su istraživali transformacije izvezenog organskog ugljenika u zoni neodređenosti između dva različita životna okruženja u severnom Pacifiku, i to oligotrofne oblasti Aloha (*22°45'N; 158°W;* Havaji; proučavana tokom juna i jula 2004. godine) i mezotrofnog subarktičkog lokaliteta u oblasti *K2* (*47°N; 161°W;* proučavana tokom jula i avgusta 2005. godine). Raniji rezultati su pokazali da su nelitogene, prekomerne čestice barijuma (Ba_{xs}) u mezopelagičnoj[458] vodenoj koloni, potencijalna zamena remineralizacije organskog ugljenika. Uopšte, sadržaji Ba_{xs} su značajno veći na



Slika 36/VII *- Prosečni profili rastvorenog Ba (nmol/l) i indeks saturacije (Ω) za čist $BaSO_4$ (puni simboli) i $(Ba,Sr)SO_4$ čvrsti rastvor (otvoreni simboli); (A) Aloha; (B) K2; linije greške=1 S.D*

K2 u odnosu na lokalitet Aloha. Na Alohi, Ba_{xs} profili iz ponovljenog uzorkovanja pokazali su značajnu konzistenciju u periodu od tri nedelje, ukazujući da je sistem bio blizu da bude u stacioniranom stanju. Nasuprot tome, veća promenljivost je uočena na *K2*, što se odražava na dinamičnije fizičke i biološke uslove koji preovlađuju u ovom okruženju. Na lokaciji Aloha izmerene koncentracije rastvorenog Ba rastu od 30 nmol/L u površinskim vodama do 137 nmol/L na 3.000 m dubine, dok na stanici *K2* ovaj porast je zabeležen od 65 nmol/L na površini do 97 nmol/L na dubini od 2.000 m. Sadržaj Ba za mezopelagičnu dubinu na lokaciji Aloha je za polovinu manji od sadržaja Ba na *K2* (slika 36/VII). Dok se u obe oblasti koncentracije Ba_{xs} povećavaju dubinom, na lokalitetu *K2* čist maksimum je prisutan između osnove izmešanog sloja na oko 50 i 500 m, što se odražava na produkciju i oslobađanje Ba_{xs}. Viši mezopelagični sadržaji

[458] **Mezopelagična** zona se odnosi na dubine vode u okeanima između 180 i 900 m.

Ba_{xs} i veća bakteriološka produktivnost u zoni neodređenosti oblasti *K2* ukazuju da je više materije izvezeno iz gornjeg izmešanog sloja za bakteriološku degradaciju dublje, u poređenju sa oblašću Aloha. Osim toga, primena funkcije transfera koja se odnosi na potrošnju kiseonika na uočene podatke Ba_{xs} ukazuje da postoji dobar sklad sa bakterijskom respiracijom, izračunatom iz bakterijske produkcije. Ovi rezultati potkrepljuju ranija istraživanja naglašavajući potencijal Ba_{xs} kao zamene za remineralizaciju organskog ugljenika. Opseg remineralizicionih koeficijenata POC izračunatih iz zone neodređenosti premašuju sadržaje čestica barijuma koji su dobro uporedivi sa opadanjem fluksa POC, koji zavisi od dubine, kao što je zabeleženo pomoću neutralno plovećih hvatača sedimenata, osim u jednom od četiri slučaja. Ova nedoslednost može da ukaže da razlike u brzinama odvoda prouzrokuju nepovezane procese u okruženju fino suspendovanih čestica koje se odražavaju na postojanje većih čestica utičući na vertikalni fluks, i na taj način čini poređenje između oba pristupa rizičnim.

Colbert and McManus (2005) su ispitivali rastvoreni i suspendovani mangan i barijum unutar estuara zaliva *Tillamook*, u Oregonu, u SAD-u, u toku sezonskih ciklusa pod različitim rečnim uslovima pražnjenja od januara do decembra 1999. godine. Na osnovu estuarskih raspodela i proračuna, interakcije mangana i barijuma unutar ovog estuara su najbolje kvantifikovane pomoću razmatranja dva dominantna faktora: interakcije sa suspendovanom materijom (reakcije adsorpcije/desorpcije) i inputa iz bentičkih izvora. Sezonske razlike u koncentracijama elemenata u uzorcima su kontrolisane pomoću promena u relativnoj važnosti ove dve varijable. Dok mangan ima tipično estuarsko ponašanje, barijum pokazuje nekarakteristično niži estuarski izvor. U radu je postavljena hipoteza da ovaj izvor potiče od bentičkog rastvaranja okeanski dostavljenih čestica barijuma. Fluksevi rastvorenog mangana i barijuma iz reke do priobalnog dela okeana su povezani brzinama rečnog pražnjenja visokim fluksevima uočenim pod zimskim uslovima. Ovi zimski maksimumi fluksa se javljaju uprkos estuarskim procesima uklanjanja koji se takođe odvijaju zimi. Tokom svih drugih godišnjih doba, proračuni ukazuju da su ukupni (rastvoreni plus suspendovani) rečni fluksevi mangana i barijuma do priobalnog dela okeana povećani pomoću unutrašnjih estuarskih procesa odnosno pomoću transporta preko međupovršine sediment-voda. Na godišnjem nivou, fluksevi rastvorenog mangana i barijuma do priobalnog dela okeana su obogaćeni 390% i 170%, respektivno, u odnosu na vrednosti koje se očekuju od samo rečnih inputa. Rezultati ovog istraživanja naglašavaju važnost estuarskih procesa u modifikovanom rečnom fluksu ovih elemenata do okeana i neophodnost uzorkovanja tokom vremena odvijanja procesa, kontrolišući raspodele elemenata i njihovu isporuku do priobalnog dela okeana. Merenja rastvorenih i suspendovanih faza su, takođe, neophodna za opisivanje i modelovanje ukupnih količina ovih elemenata.

Babu, et al. (2002) su analizirali barijum, aluminijum, kadmijum i uran u 112 površinskih sedimentnih uzoraka iz zapadne kontinentalne granice Indije. Koncentracije Ba_{xs} su veće na jugozapadnoj granici Indije, oblasti sa visokom produktivnošću i niže na centralnoj zapadnoj kontinentalnoj granici, oblasti sa nižom

produktivnošću. Visoki izvoz organskog ugljenika spregnut visokim brzinama sedimentacije i relativno oksidovanom međupovršinom sediment–morska voda, očigledno rezultuje akumulacijom visokih koncentracija Ba_{xs} na jugozapadnoj margini Indije. Na severozapadnoj obali Indije, gde je produktivnost srednja do visoka, suboksična dijageneza je u skladu sa relativno niskim vrednostima Ba_{xs} i visokim koncentracijama kadmijuma i urana, dva elementa akumulirana pod sulfidnim uslovima i/ili uslovima gde ima nedovoljno kiseonika. Rezultati pokazuju da iako barijum teži da se delimično izgubi tokom suboksične dijageneze, tendencija produktivnosti duž zapadne kontinentalne margine Indije se izgleda još uvek odražava ovim elementom.

Jeandel, et al. (1996) su prikazali izveštaj o rastvorenom barijumu, silicijumu i alkalnim sadržajima za 11 vertikalnih profila duž longitudalne oblasti u Zapadno indijskom i Južnom okeanu. Istraživanja su se odvijala tokom 1985, 1986. i 1987. godine u sklopu francuskog istraživačkog projekta INDIGO. Rezultati pokazuju da se koncentracije barijuma povećavaju od 30 nmol/kg na površini do 100 nmol/kg u dubokom delu Južnog okeana. Severno od polarne granice, vrednosti Ba su u opsegu od 40 nmol/kg na površini do 120 nmol/kg u vodama sa dna. Ove vertikalne promene su posledica mešanja vodene mase, isto kao i biološki kontrolisanih procesa usvajanja/regeneracije. Pomoću modela mešanja vodenih masa, određen je neuobičajeni signal Ba i upoređen sa silicijumom. Molarni odnos usvajanja/regeneracije $\Delta Ba/\Delta Si$ je $0{,}15 \times 10^{-3}$ na jugu i $0{,}45 \times 10^{-3}$ na severu. Na jugu, nije uočeno oslobađanje barijuma u dubokim vodama u blizini južnog pola, dok se barijum verovatno regeneriše u donjim vodama antarktičkog dna. Termodinamički proračuni pokazuju da je barijum donekle presićen u odnosu na barit u gornjih 3.000 m južnih voda. Prema tome, dok je površinsko usvajanje barijuma verovatno pod uticajem biološke aktivnosti, regeneracija barijuma u dubokim vodama zavisi od saturacije. Barijum je u linearnom međusobnom odnosu sa alkalitetom na svakom mernom mestu, ali nagibi regresione prave se razlikuju duž oblasti faktorom većim od 2. Varijabilnost odnosa $\Delta Ba/\Delta Alk$ između Južnog okeana i subtropskih i tropskih oblasti postavlja pitanja o validnosti primenjenih vrednosti $\Delta Ba/\Delta Alk$ utvrđenih na globalnoj skali u cilju rekonstrukcije paleo-alkalnih raspodela u Južnom okeanu.

Rečni sistem *Ganges Brahmaputra*[459] je na četvrtom mestu među svetskim rekama kao izvor slatke vode za okeane i veruje se da donosi više sedimenata u okeane nego bilo koji drugi, sa količinom od $1{,}5 \times 10^{12}$ kg/god. Sadržaji barijuma i ^{226}Ra su tipično povećani u vodama gde reke bogate sedimentima ulaze u okean. Kao takav, sistem *Gang Brahmaputra* očigledno proizvodi globalno značajne flukseve barijuma i ^{226}Ra u okean. *Carroll, et al. (1993)* su sakupili uzorke vode za određivanje sadržaja barijuma i ^{226}Ra unutar četiri glavna kanala zone mešanja sistema *Gang Brahmaputra* tokom

[459] Reke **Gang** i **Bramaputra** izviru na Himalajima gde je otopljena voda glečera važan doprinos na izvorištima ovih reka. Ukupna površina drenažnog basena ovih reka iznosi 1,6 miliona km^2. Reka Bramaputra izvire u istočnom Tibetu, a Gang na zapadu Tibeta. Ove dve reke se susreću u Bangladešu odakle kao dvojni rečni sistem teku u zaliv Bengala stvarajući veliku deltu Ganga.

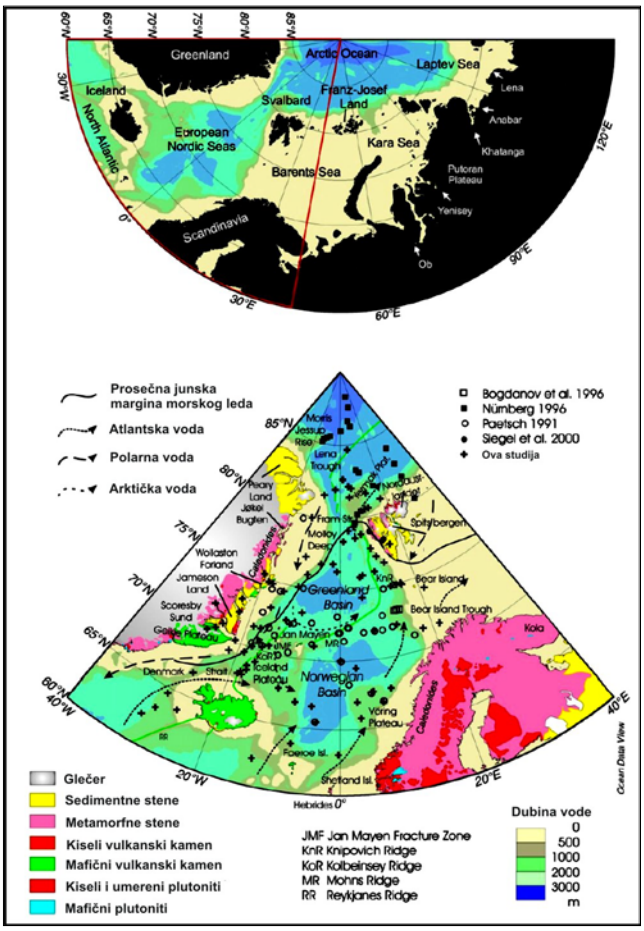
perioda slabog pražnjenja sedimenta i slatke vode. Podaci ukazuju da, dodatni suspendovani sedimenti dospeli direktno iz reka i rečni sedimenti deponovani tokom visokog pražnjenja u mangrovima i na ostrvima desorbuju barijum i ^{226}Ra u morsku vodu. Oslobađanje barijuma i ^{226}Ra iz ovih sedimentnih depozita je van faze sa direktnim snabdevanjem sedimenata iz reka. Takođe, dobijeni su i proračuni godišnjih flukseva barijuma i ^{226}Ra iz zone mešanja *Gang Brahmaputra*. Fluksevi barijuma i ^{226}Ra su iznosili 5,3 × 10^{8} molBa/god i 9,5 × 10^{14} dpm Ra/god. Potrebno je bolje razumevanje procesa koji doprinose fluksu suspendovanog barijuma pre akumulacije barijuma u morskim sedimentima da bi se mogao upotrebiti kao kvantitativna zamena za okeansku produktivnost.

Merena je vertikalna raspodela zemnoalkalnih elemenata (*alkaline earth elements* - AEEs) u mezotrofnom jezeru Biva[460] u Japanu. Poređenjem profila distribucije elemenata, *Sugiyama, et al. (1992)* su zabeležili da je koncentracija rastvorenog barijuma primentno opala u sloju vode pri dnu tokom perioda stagnacije jezera. Ova karakteristična raspodele je nestala u periodu cirkulacije, ali se pojavila u više navrata u sledećem periodu stagnacije. Takve periodične promene profila raspodele barijuma su u suprotnosti sa rezultatom koji pokazuje da su drugi AEEs uniformno raspoređeni bez obzira na dubinu ili period cirkulacije jezerske vode. Ispitana je adsorpcija AEEs na sintetički hidratisanom oksidu mangana (*hydrous manganese oxide* - HMO) u jezerskoj vodi. Rezultati ukazuju da je specifična raspodela barijuma uočena u jezeru Biva prouzrokovana selektivnom adsorpcijom elemenata na HMO, koji prirodno nastaje na dnu jezera.

Barijum je sjedinjen različitim fazama u morskim sedimentima, uključujući karbonate, organsku materiju, opal, oksihidrokside feromangana, zemljišne silikate, barit i druge materijale nastale razlaganjem stena. Korišćenjem uzoraka reprezentativnih sedimenta iz raznolikih sedimentnih okruženja i režima produkcije, *Gonneea and Paytan (2006)* su pokazali da postoji značajan opseg koncentracija barijuma koje su vezane sa pet operativnih definisanih faza korišćenjem sekvencijalne procedure ekstrakcije (sirćetna kiselina, natrijum-hipohlorit, hidroksilamin-hidrohlorit, mešavina fluorne i nitritne kiseline i završno rastvaranje ostatka). Uočene su izrazite regionalne veze između relativno bogatog sadržaja barijuma vezanog za različite faze. Dok se sedimentni barijum koristi u algoritmima za određivanje eksport produkcije iz prošlosti, prikazanu promenljivost u fazi vezivanja sedimentnog barijuma treba uzeti u obzir prilikom rekonstruisanja paleo-eksportne produktivnosti.

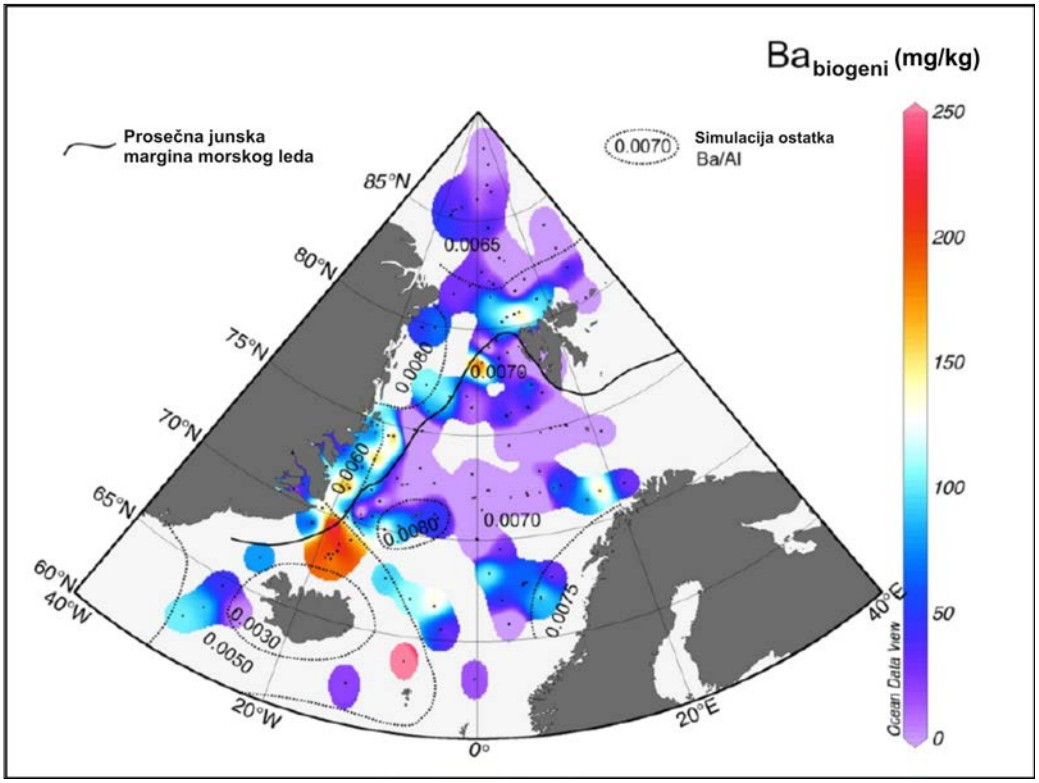
[460] Jezero **Biva** (jap. *琵琶湖*) je najveće slatkovodno jezero u Japanu, površine od 670,4 km^2, koje se nalazi u centralno-zapadnom delu ostrva Honšu, severoistočno od grada *Kyoto*. Maksimalna dubina jezera je oko 104 m.

Barijum u morskim zemljišnim površinskim sedimentima evropskih nordijskih mora (slika 37/VII) su analizirali *Pirrung, et al. (2008)*, da bi izračunali njegovu mogućnost korišćenja kao zamenu za paleo produktivnost. Biogeni barijum je izračunat iz podataka o Ba i Al korišćenjem konvencijalnog pristupa. Za određivanje pogodnih koeficijenata Ba/Al, prikazane su sakupljene analize Ba i Al u stenama i zemljištima sliva koji okružuje nordijska mora. Dobijeni prosečni odnos Ba/Al, koji su izdvojeni iz stena, od 0,0070 je sličan globalnim prosečnim vrednostima koje su vezane za koru. U Južnom nordijskom moru visok input bazaltnog materijala sa niskim koeficijentom Ba/Al je dokazan iz visokih vrednosti magnetske osetljivostu i niskih odnosa Al/Ti. Veći deo barijuma u morskim površinskim sedimentima je zemljišnog i nebiogenog porekla. Promenljivost u litogenom sastavu je razmatrana pomoću primenjivanja regionalno promenljivih koeficijenata Ba/AL. Rezultati ponekad pokazuju nerealne niske odnose $Ba/Al_{detritalni}$ i veoma visoke vrednosti $Ba_{biogeni}$ u proučavanoj oblasti evropskih nordijskih mora. Vrednosti $Ba_{biogeni}$ kao posledica regionalnih promena odnosa $Ba/Al_{detritalni}$ prikazani na slici 38/VII se ne mogu detaljnije objasniti, osim ako ostali uzorci u neposrednoj blizini pokazuju slične vrednosti.



Slika 37/VII *- Lokacije morskih površinskih sedimenata analiziranih tokom studije sa referencama za publikovane podatke za Ba i Al i neke okeanografske parametre masa površinske vode u evropskim Nordijskim morima (Swift, 1986). Za područja slivova uključena je pojednostavljena litološka mapa kao kompilacija radova (Escher and Pulvertaft, 1995; Koistinen, et al. 2001)*

Biogene vrednosti su uporedive sa onim vrednostima uočenim u centralnom Artičkom okeanu, koje su niže nego u drugim okeanskim oblastima. Vrednosti biogenog barijuma su u korelaciji sa drugim zamenama produktivnosti i sa okeanografskim podacima za validnost upotrebljivosti u paleookeanografiji. U Islandskom moru i delom u graničnoj zoni more/led Grenlandskog mora izračunate vrednosti biogenog



Slika 38/VII *- Biogeni Ba u površinskim sedimentima izračunat sa regionalno promenljivim odnosima* $Ba/Al_{detritalni}$*. na zapadnom Yermak Plateau i jugozapadnom Islandskom moru biogeni Ba je bio prosek vrednosti Ba i Al kao i Ba i Ti uzetih u obzir za granitne i bazaltne izvorne stene, respektivno*

barijuma ukazuju na sezonsko cvetanje fitoplanktona. U obe oblasti paleoproduktivnosti se mogu rekonstruisati na osnovu podataka o Ba i Al u središtu sedimenta.

Značajne anomalije koncentracije barijuma koje se javljaju unutar slojeva breča (*breccia*[461]) iz kasnog pleistocena u basenu Mrtvog mora (*Dead Sea Basen* - DSB) su po prvi put opisali i diskutovali *Katz, et al. (2009)*. Hemijske analize uzoraka iz vertikalnih profila uzorkovanih stena pokazuju asimetrične pikove koncentracije barijuma. Pikovi počinju nekoliko centimetara iznad seizmičke osnove i postepeno rastu do maksimalne vrednosti, dostižući i 1.000 mgBa/kg, pre nego što se smanje na vrednosti slepe probe (oko 100 mgBa/kg) ili se podudaraju sa vrednostima blizu gornje granice sloja breče. SEM i elektronske analize mikrosondi otkrivaju da barijum u anomalijama postoji unutar prizmatičnih kristalita (uglavnom < 2 μm u dužini) sačinjenih od minerala $Ba(Sr)SO_4$ (BM), a nema ih zajedno u normalnim (neseizmičkim) potpornim i gornjim sedimentima. Kristaliti su mnogo manji nego okolna, podržavajuća zrna

[461] ***Breča*** (*Breccia*) je kamen sastavljen od izlomljenih fragmenata minerala ili kamena povezanih zajedno fino granulisanim matriksom koji može biti sličan ili različit sa sastavom fragmenata. Brecija može imati različita porekla, kao što se može videti iz naziva njenih tipova: sedimentna, tektonska, magmatska i hidrotermalna.

matriksa postepeno smeštenih seizmita i ne pokazuju odnos razvrstavanja po veličini sa docnijim. Pikovi anomalija se reflektuju većom gustinom, pre nego kristali veće veličine, kristalnog sastava BM. Proračuni ravnoteže mase pokazuju da je masa Ba^{2+} rastvorena u jezeru iznad jedinične površine seizmita bila uglavnom nekoliko puta veća nego ona koja je utvrđena u seizmitima. Koncentracija Ba^{2+} u Ca-hloridnoj slanoj vodi DSB je uglavnom manja nego ona u jezeru DSB, isključujući prethodnu kao izvor barijuma do anomalija. Pretpostavljeno je da se tokom zemljotresa, najviši slojevi sedimenta na dnu u jezeru DSB rastresaju i resuspenduju u gornju slanu vodu. Veći, najbrže nataloženi fragmenti i zrna ostaju skoro netaknuti ili se brzo uklanjaju, nedirnuti, iz suspenzija nerastvorljivih čestica. Međutim, finija zrna ostaju u suspenziji u dužim periodima, dozvoljavajući nukleaciju i razvoj kristalita BM na njihovim površinama iz okružujućeg slanog rastvora pre nego što dospeju na dno. Spora izolacija Ba iza akumulacije breče i asimetrični oblici pikova anomalija su izračunati za smanjenje razblaživanja Ba-obogaćenih finijih čestica pomoću Ba-osiromašenih krupnijih zrna tokom seizmičke akumulacije, što se ogleda stepenastim naleganjem seizmičkih slojeva. Snabdevanje količine Ba^{2+} u jezero pomoću slatke i slane vode je bilo više nego dovoljno za proračun nagomilavanja barijuma u periodičnim seizmitima odvojenih pomoću seizmičkih intervala mirovanja od najmanje 100 godina.

Crni greben **(***Blake Ridge*) sadrži ekstenzivni gasni hidratni sistem gde se oslobođeni CH_4 troši kroz anaerobnu oksidaciju metana na tranziciju sulfat-metan (*sulfate–methane transition* - SMT) u plitkim sedimentima. Prethodni geohemijski rad na sedimentima ivice grebena je dokumentovao frontove barijuma ispod SMT-a, i ukazao je da se ovi horizonti mogu koristiti za ograničavanje evolucije SMT-a i AOM-a tokom vremena. *Snyder, et al. (2007)* su razvili ovaj koncept i dalje ga testirali određivanjem nestabilnih sadržaja Ba u sedimentima i koncentracijama rastvorenih jona Ba^{2+} u vodi pora na četiri ODP položaja na Crnog grebena (na položajima 994, 995 i 997 i na lokaciji južne strane broj 1.059). Nestabilni sadržaji Ba su prilično niski na sva četiri položaja (0,44 i 1,32 mmol/kg), izuzev unutar 3 m ispod SMT-a na položajima 994, 995 i 997, gde su prešli 1,24 mmol/kg i mogu dostići 11,3 mmol/kg. Ovi frontovi Ba imaju dijagenetsko poreklo, a SEM analize pokazuju da su oni sastavljeni od mikrokristalnog barita. Položaj 1.059 nema istaknut front Ba. Najniži nestabilni sadržaji Ba obično podležu frontovima Ba i podudaraju se na osnovu SMT-a. Koncentracije rastvorenog Ba^{2+} su niske (< 1 – 4μmol/L) od morskog dna do 2 m iznad glavnog fronta Ba. Ispod ove dubine, koncentracije se rapidno povećavaju na položajima 994, 995 i 1.059, dostižući maksimalne vrednosti (do 57 μmol/L) na osnovu SMT-a. Nasuprot tome, brz porast rastvorenog Ba^{2+} nije uočen na položaju 997. Inicijalni input čvrstog Ba nastao kao posledica zatrpavanja sedimenta (tabela 8/VII) je izračunat iz izmerenih sadržaja Ba u sedimentu, zajedno sa brzinama sedimentacije *(Paull, et al. 1996; Borowski, et al. 1999)* i prosečne poroznosti, kao i nasipne gustine u gornja 2 m iznad sedimenta *(Paull, et al. 1996; Keigwin, et al. 1998)*. Ovaj input, verovatno kao biogeni barit, bio je u opsegu od 0,019 do 0,023 mol/m^2-kgod na vrhu lokacije Crni greben, ali je bio mnogo veći na padini Crnog grebena sa 0,143 mol/m^2-kgod. Na taj način, brzina depozicije najverovatnije ima uticaj na mobilnost Ba unutar sedimentne kolone i profil sa najvišim inputom labilnog Ba sadrži najmanje autigeničnog Ba fronta. Koncentracije

rastvorenog Ba^{2+} su jedino umereno visoke (10 – 25 µmol/L) ispod SMT-a na sva četiri položaja. Sveukupno, ova informacija podržava dijagenetski model gde barit dolazi u SMT rastvore i deo rastvorenog Ba^{2+} se onda prenosi do oblika autigeničnog pika barita. Suprotna obeležja na različitim položajima ukazuju razlike nestacioniranog stanja u sveobuhvatnom procesu. Veličine pikova na Crnom grebenu zahtevaju da ponovno kruženje barijuma preko SMT-a deluje na sadašnjim dubinama ispod dna za > 100 kgod. Prema tome, oslobađanje CH_4 kroz AOM je verovatno prilično konstantno tokom tog vremena.

Tabela 8/VII - *Brzine sedimentacije i vremena akumulacije labilnog Ba za profile na lokaciji Blake Ridge*

Lokacija	***Brzina sedimentacije[1]***	***Poroznost****	***Nasipna gustina*[2,3]***	***Labilni Ba[3]***	***Taloženje Ba***	***Front***	***Vreme akumulacije***
	(cm/kgod)	**(vol/vol)**	**(kg/m^3)**	**(mmol/kg)**	**(mol/m^2-kgod)**	**(mol/m^2)**	**(kgod)**
994	4	72	2.500	0,96	0,031	3,4	109
995	4	79	2.920	0,94	0,023	1,3	56
997	3	76	2.850	0,86	0,019	6,2	326
1.059	18	75	2.690	1,18	0,143	0,02	14

[1]*Borowski, et al. (1999)*; [2]*Paull, et al. (1996)*; [3]*Keigwin, et al. (1998)*

* Srednje vrednosti iznad gornja 2 m sedimentne kolone; vol/vol - zapreminski odnos

Volfram

Otkad je volfram otkriven 70-tih godina 18. veka, proizvodi zasnovani na volframu su u širokom opsegu primena, od svakodnevnih u domaćinstvima do visoko specijalizovanih komponenti moderne nauke i tehnologije. Kako se otkrivaju nove aplikacije i upotrebe volframa, neprestano interesovanje i potražnja za volframom, koji je izuzetno potreban materijal, u narednim godinama će se namenski stalno povećavati. Neminovno, kao što je slučaj i sa drugim prirodnim materijalima i/ili neobnovljivim izvorima, povećani zahtevi i upotreba volframa će:
a) Povećati interakcije sa drugim materijalima i/ili neodržive primene;
b) Povećati broj mogućih mesta ulaza u prirodno i ljudsko okruženje; i
c) Povećati verovatnoću hotimičnih ili slučajnih oslobađanja.

Po mišljenju *Koutsospyros, et al. (2006)* trenutno, postojeće bazno znanje ne omogućava jasnu informaciju o interakcijama proizvoda zasnovanih na volframu u okruženju. Toksikološki profil volframa, uključujući moguće efekte na žive organizme i putanje izlaganja, ostaju prilično nepotpuni, ograničeni i delimični. Upravljanje volframom, u smislu ekološke i profesionalne zaštite i zdravlja je za sada ograničena u poređenju sa drugim metalima. Ovaj primer ekološke nepoznanice je nesumnjivo prekinut događajima u oblasti *Fallon* u Nevadi, u SAD-u, i mogućim posledicama i uticajem volframa na određeni tip akutne limfocitne leukemije. Volfram je sada u fokusu detaljnijih istraživanja, jer je trenutno na samom vrhu *to do* lista kontrolnih, zdravstvenih i ekoloških agencija. Tokom istraživanja su iskazana nastojanja da se rezimira postojeća literatura o pojavi, ekološkoj hemiji i toksikologiji, prikaže postojeća uređenost sistema u SAD-u i drugim državama, identifikuju praznine u znanju i predoče pravci za buduća istraživanja koja su potrebna za ekološki značaj volframa i proizvoda na bazi W.
Pojava određenog tipa dečije leukemije u *Fallonu*, u Nevadi je pokrenula opsežno istraživanje koje uključuje nekoliko lokalnih, državnih i federalnih agencija, predvođenih Centrima za kontrolu bolesti (*Centers of Disease Control* - CDC). U suštini, cilj ovog istraživanja je bio da se utvrdi koji su uticaji okoline odgovorni za određeni tip leukemije. Šesnaest izveštenih slučaja leukemije u okviru vremenskog perioda od 1997. do 2001. godine su bili iznad proseka za Nevadu (3 slučaja/100.000 dece/5 godina). Identifikovano je nekoliko mogućih uzroka, kao što je gorivo za avione iz obližnje vojne baze ili iz naftovoda koji prolazi kroz grad, visoki nivoi arsena i drugih metala u isporučenoj vodi za piće, industrijsko zagađenje iz lokalnih postrojenja za topljenje volframa i agrohemijska kontaminacija koja nastaje poljoprivrednom upotrebom pesticida-fungicida. Iako nisu dobro poznati tačni uzroci leukemije, genetski i/ili faktori okoline mogu da aktiviraju oboljenje uključujući jonizaciju i elektromagnetnu radijaciju, infektivne i hemijske činioce.
Opsežnim testiranjem vode za piće, površinske vode, sedimenata i biote, površinskih zemljišta i rezidentalne unutrašnje prašine, vazduha, kao i procena izloženosti kontaminantima iz životne sredine i naftovoda isključeni su faktori okoline koji su odgovorni za oboljenje. Međutim, saopšteni su visoki nivoi volframa u urinu (15 puta

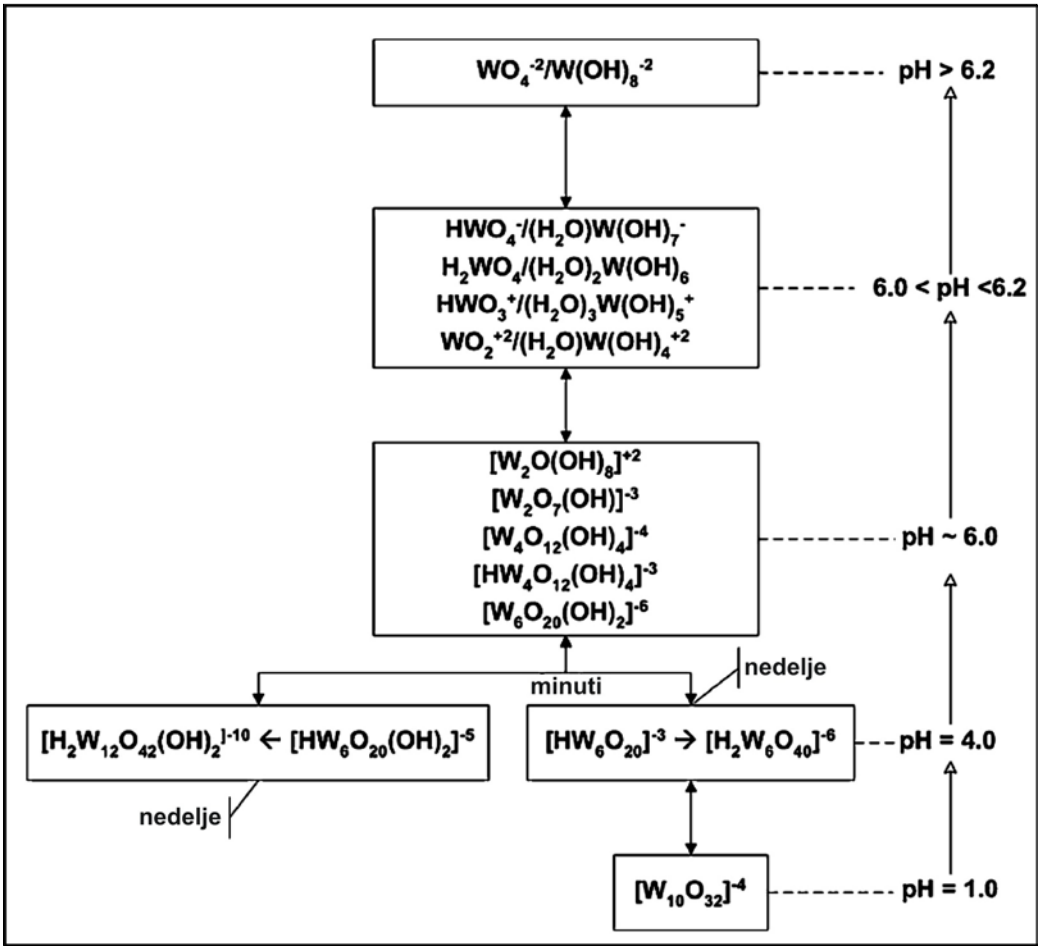
viši od nacionalnog proseka) i uzorcima vode za piće (0,25 – 337 μg/L). Biološki testovi su, takođe, otkrili povišene nivoe arsena, sedam drugih metala i neke organofosfatne i organohlorne pesticide. Nije poznato da ijedan od ovih kontaminanata izaziva leukemiju, uključujući arsen koji je je vezan za druge vrste kancera, ali ne i leukemiju. Ubrzo nakon toga, pojavila su se dva dodatna tipa dečije leukemije, prvi, gde je bilo 12 slučajeva između 1997. i 2003. godine u mestu *Sierra Vista* u Arizoni i drugi sa šest objavljenih slučajeva u mestu *Elk Grove* u Kaliforniji, SAD-u. Sve lokacije su ruralni, pustinjski gradovi sa aktivnim ili neaktivnim rudnicima volframa i/ili procesnim operacijama i vojnim bazama u blizini. Pronađene su visoke koncentracije volframa u drveću iz sve tri zajednice. Poslednja tri uzorka iz godova drveća su dosledno pokazala značajna povećanja u nivoima volframa u poređenju sa starijim drvećem. Poznato je da drveće prenosi metale absorbovane kroz korenje ili listove spolja u stablo, i na taj način ih koncentruju u mlađe tkivo. Kao rezultat ovih procesa, *CDC* i Nacionalni centar za zdravlje su naznačili da su neophodna toksikološka i kancerološka istraživanja volframa. Do skora, volfram nije bio subjekt opširnih toksikoloških i/ili akcidentnih istraživanja o transportu i ostaje jedan od najmanje kontrolisanih metala. Povišene vrednosti u ljudskim biološkim testovima, vodi i uzorcima drveća kombinovane nedostatkom toksikoloških informacija zahtevaju da deo naučne zajednice označi volfram kao najveći mogući uzrok za određene tipove leukemije. Teško je zauzeti stav u debati o poreklu volframa u *Fallonu*, jer ruda tog elementa koji se nalazi u geološkim formacijama u Nevadi ima nekoliko aktivnih ili neaktivnih rudnika i postrojenja za topljenje volframa koji se eksploatišu u izloženoj oblasti nekoliko godina. Rezultati kasnijih bioloških testiranja u tri zajednice u blizini *Fallona*, takođe, otkrivaju visoke vrednosti volframa u uzorcima urina i na taj način mogu da podržavaju prirodnu opciju koja proizilazi iz izlaganja volframu do povišenih vrednosti u regionalnim vodovodima. Antropogeni izvori mogu delom da budu odgovorni za kontaminaciju podzemne i površinske vode. Postrojenje za topljenje volframa u oblasti je radilo sa peći otvorenoj prema vazduhu preko 20 godina, sve do 1994. godine. Atmosferska pražnjenja, pre 1994. godine kada su instalirane kontrole za zagađenje vazduha, mogu biti mogući, ali ne i verovatni izvor kontaminacije zemljišta i vode, kao vetrovi koji su česti u mestu *Fallon* i duvaju iz pravca postrojenja. Postrojenje je navedeno za *on/off-site* oslobađanja u zemlju od oko 110 i oko 45 t otpada. Sastav ovog otpada nije objavljen u izveštajima, ali do 1990. godine, tečni otpad iz operacija kisele ekstrakcije je ispražnjen u pustinju. Međutim, oblasti ovih oslobađanja su hidrološki nizvodno od mesta *Fallon*.

Volfram se može osloboditi u akvatične sisteme putem višestrukih prirodnih ili antropogenih pravaca iz zemljišnih, atmosferskih i biotičkih okruženja. Neiscrpna lista prirodnih procesa uključuje raspadanje stena obogaćenih volframom i zemljišta, rastvaranje, hidrotermalnu i vulkansku aktivnost, atmosfersko suvo i vlažno taloženje i izlučivanje metabolita. Antropogeni izvori uključuju mnoštvo industrijskih, komercijalnih i vojnih aktivnosti zajedno sa neodrživim upravljanjem postupaka poljoprivrednog i industrijskog otpada, kao i otpada iz naselja. Za razliku od atmosfere gde su čestične forme dominantne, u akvatičnom okruženju mogu da postoje rastvorljive i čestične forme volframa, pri čemu zbog vazdušnog volframa vlada veća

ekološku zabrinutost zbog veće mobilnosti i toksičnosti. Volfram prirodno postoji u okeanskoj vodi i sedimentima, površinskim vodenim telima i podzemnoj vodi u oblastima hidrotermalne aktivnosti dok su antropogene emisije i transport iz drugih sistema odgovorni za prisustvo volframa u drugim akvatičnim sistemima. Volfram je prisutan u okeanskim vodama u tragovima generalno na nivoima ispod 1 ng/kg *(Turekian, 1968)*, dok je najčešće navedena tipična vrednost od 0,2 ng/kg *(Kunzendorf and Glasby, 1992)*. Sadržaj volframa objavljen u literaturi za severni Atlantik i Pacifik je 100 i 8 ng/L, respektivno *(Hartung, 1991).* Usled nedostataka drugih proverenih podataka, povišena vrednost za severni Atlantik se ne može pripisati sa sigurnošću intezivnoj industrijskoj aktivnost za koju se zna da postoji u ovom delu sveta. Iako podaci nisu lako dostupni, duboki hidrotermalni izlivi i morski sedimenti su poznata okruženja povišene dostupnosti volframa. Podaci su objavljeni za hidrotermalne izlivne fluide na tri poznate lokacije u Indijskom okeanu (0,039 μg/kg), severnom Pacifiku (2,8 μg/kg) i Istočnom Kineskom moru (22,6 μg/kg). Kasnije je prikazano povećanje od četiri reda veličine preko prirodnog nivoa W u morskoj vodi. Slične visoke vrednosti za morske sedimente (10 – 60 μg/kg) su, takođe, objavljene u literaturi *(Kletzin and Adams, 1996)*.

Poznato je da površinske i podzemne vode u oblastima depozicije volframa ili hidrotermalnih aktivnosti, kao i u alkalnim jezerima sušnih regiona, sadrže povišene vrednosti volframa. Objavljene su visoke vrednosti od 70 mg/kg za koncentrovane slane vode jezera *Searles* u Kaliforniji, u SAD-u. Uzorci analizirani na višestrukim tačkama duž prostora od tri rečna sistema (*Truckee, Walker* i *Carson*[462]) u Nevadi su pokazali nivoe volframa u opsezima od 0,319 – 72,1; 0,15 – 4,07 i 1,51 –189,7μg/L, respektivno. Sistematske analize podzemne vode iz akvifera, lociranog nizvodno od potencijalnog skladišta nuklearnog otpada na planini *Yucca* u Nevadi, generišu rezultate koji variraju u opsegu od 0,10 – 4,36 μg/kg. Istraživanja vode iz reke *Nahanni*, vrelih izvora i podzemne vode u šelitnim/volframitnim površinskim naleganjima na severozapadnim oblastima Kanade su pokazale koncentracije volframa koje iznose 224,5 μg/L *(Hall, et al. 1988).* Vrednosti u opsegu od 0,005 – 11,5 μg/L su uočene u glacijalnim i termalnim vodama u oblastima koje su poznate da nose formacije prirodnih minerala volframa na severnom Islandu *(Arnórsson and Lindvall, 2001).* Monomerno stanje volframa je stabilno jedino pri pH ≥ 6,2 u rastvorima bez kompleksirajućih agenasa. Pojednostavljena šema procesa polimerizacije volframata u zavisnosti od relevantnih pH vrednosti i vremena je prikazana na slici 39/VII.

[462] Reka ***Carson*** se nalazi u severozapadnoj Nevadi i uliva se u povremeno prisutno jezero pod nazivom *Carson Sink,* čije je dno zaslanjeno. Ovaj vodoprijemnik je tipični zatvoreni endorhaični drenažni basen.



Slika 39/VII *- Specijacija volframa u funkciji pH (na bazi istraživanja Van Put (1995))*

Obogaćenje volframom u površinskim i podzemnim izvorima koje rezultuju iz antropogenih aktivnosti je evidentno u ograničenom broju istraživanja koja su dostupna u literaturi. Prosečne koncentracije volframa od 0,05; 0,15 i 0,08 μg/L su objavljene za vode tri reke (*Mahanadi, Brahmani i Baitarani*) koje protiču kroz industrijske oblasti Indijskog poluostrva *(Konhauser, et al. 1997)*. Predstavljeni su podaci za dve reke u *Japanu*, *Tamagawa* i *Sagamigawa*, pri čemu prva protiče kroz primarni industrijski basen prazneći se u zaliv *Tokio* a druga protiče kroz poljoprivredni basen izlivajući se u zaliv *Sagami*. Sadržaj volframa u reci *Tamagawa* (industrijska oblast) je otprilike raspoređen jednako u čestičnim (0,006 – 0,104 μg/L) i rastvorenim (0,038 – 0,107 μg/L) frakcijama i generalno je obogaćen uduž reke. Za reku *Sagamigawa* (poljoprivredna oblast), sadržaj volframa je uglavnom raspoređen u rastvorenoj frakciji (0,027 – 0,028 μg/L) sa malim količinama prisutnim u čestičnoj frakciji (0,003 – 0,004 μg/L) i virtuelno je konstantan po celom prostoru. *Tanizaki, et al. (1992)* ukazuju da volfram može da postoji u oksianjonskim rastvorljivim oblicima (prvenstveno WO_4^{2-}), ali, takođe, i kao vrsta sjedinjena sa manjim neorganskim

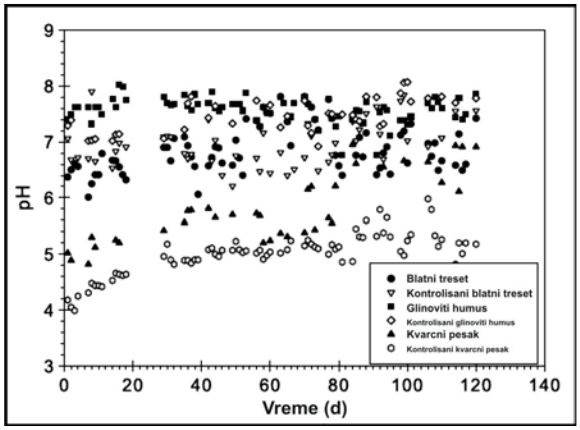
koloidima. Slične vrednosti je objavila ista grupa istraživača za tri druge reke u Japanu. Veoma visoko obogaćenje volframom je dokumentovano u sedimentu rezervoara u rudarskoj oblasti Nemačke, blizu Drezdena. Nivoi volframa od 52 mg/kg reflektuju faktor obogaćenja od 9 u periodu od 81 godine *(Muller, et al. 2000)*. Volfram detektovan u malim količinama (u tragovima) u čestičnim (0,14 ng/L) i rastvorenim (0,76 ng/L) frakcijama kišnice u blizini postrojenja za preredu teških metala u Rusiji je pripisan atmosferskim emisijama iz tog postrojenja *(Kist, 1994)*. Volfram je pronađen u zemljištima pored puta (7,40 – 63,9 mg/kg) *(Bäckström, et al. 2004)* i oceđenoj vodi (< 25 mg/L) *(Bäckström, et al. 2003)* u visokim koncentracijama koje verovatno ukazuju na uticaj pneumatika. Sekvencijalni ekstracioni podaci obezbeđeni iz ovih istraživanja pokazuju da je volfram grubo raspoređen jednako u rezidualnim (48,0%) i frakcijama koje mogu da oksidišu (47,6%) sa beznačajnim količinama prisutnim u reduktibilnim i kiselo izmenljivim (1,1%) frakcijama. Prisustvo volframa i njegovih jedinjenja verovatno nije razmatrano za najveći broj javnih vodovoda u SAD-u i u drugim ekonomsko razvijenim zemljama. Međutim, u nedostatku bilo kakvih vrsta kontrole u akvatičnim okruženjima, volfram nije deo rutinskih programa testiranja. Sa izuzetkom nekih ruskih istraživanja *(Nadeenko and Petrova, 1971)* koja verovatno služe kao osnova regulacije volframa u akvatičnim sistemima za tu državu, prilično je ograničena literatura koja izričito postupa sa prisustvom volframa u vodovodima. Francusko istraživanje sprovedeno za podzemnu vodu, koja je korišćena kao proizvodni izvor za flaširanu mineralnu vodu, sa nekoliko lokacija u mestu *Vichy* izveštava da je prosečni sadržaj volframa 62,73 µg/L (opseg: 0,4 – 112 µg/L) sa nestatističkom značajnom razlikom između nivoa volframa u podzemnoj i flaširanoj vodi *(Accoyer, et al. 1968)*. Događaji umestu *Fallon* zahtevaju posebna istraživanja gradskih zaliha pijaće vode. Volfram je detektovan u sva 77 uzorka bunarske vode u koncentracijama koje su u opsegu od 0,25 do 337 µg/L sa prosečnom koncentracijom od 19,9 µg/L. Najviši nivoi volframa su detektovani u domaćinstvima koja koriste privatne izvore.

Kao deo nezavisnog testiranja izvedenog na 6 slučajno izabranih lokacija u gradu *Fallon* u leto 2003. godine, volfram je detektovan u uzorcima sa koncentracijama promenljivim u opsegu od 64 – 135 µg/L. Rezultati nastavljenih istraživanja 100 izvora pijaće vode sa svih akvifera u oblasti *Fallon,* koje su objavili *Seiler, et al. (2005)*, dokumentuju da je koncentracija volframa bila u opsegu od 0,27 do 742 µg/L. Podzemne vode u kojima koncentracije volframa prelaze 50 µg/L se prvenstveno javljaju na jugo-istočnom delu oblasti *Fallon* u geotermalnoj oblasti. Glavni izvori volframa u podzemnoj vodi su prirodni i uključuju eroziju mineralnih depozita, čija je osnova volfram, u sliv reke *Carson* uzvodno od *Fallona* i, verovatno, gornji tok geotermalnih voda. Podzemna voda u oblasti *Fallon* je jako redukovana, a reduktivno rastvaranje oksihidroksida Mn i Fe može osloboditi volfram. Međutim, nije raspoloživ direktan dokaz da oksidi metala sadrže volfram. Iako su koncentracije volframa i hlora u reci *Carson*, jezeru i vodi iz mnogih izvora, pod kontrolom evaporativne koncentracije, jedino evaporacijom se ne mogu objasniti povišene koncentracije volframa utvrđene u vodi iz nekih izvora. Koncentracije volframa koje prekoračuju 50 µg/L isključivo su vezane sa Na–HCO_3 i Na–Cl tipove vode i vrednosti pH > 8,0. U ovim

vodama, geotermalno modelovanje ukazuje da volfram pokazuje < 10% adsorpcije. Koncentracije volframa su u jakoj i pozitivnoj korelaciji sa As, B, F i P, nagoveštavajući ili zajedničke izvore ili zajedničke procese koji kontrolišu njihove koncentracije. Geohemijsko modelovanje ukazuje da su koncentracije volframa konzistentne sa pH kontrolisanom adsorpcijom volframa. U istraživanju je korišćen geohemijski model PHREEQC da bi se izračunale IAP vrednosti, koje su upoređene sa objavljenim Ksp vrednostima za primarne minerale volframa. $FeWO_4$, $MnWO_4$, Na_2WO_4, i $MgWO_4$ su bili podzasićeni, a $CaWO_4$ i $SrWO_4$ su se približili saturaciji. Ovi zaključci su probni zbog nepouzdanosti u termodinamičkim podacima. Slično ponašanje As i W proučavanih u ovom istraživanju ukazuje da podzemna voda u oblastima gde su prisutne povišene koncentracije As, takođe, može da sadrži i povišene koncentracije volframa, prvenstveno ako postoji mineralni ili geotermalni izvor volframa i ako su u akviferu razvijeni redukcioni uslovi. Istraživanje ukazuje da je izvor volframa u proučavanoj oblasti prirodan i identifikuje 4 glavna mehanizma doprinošenja, odnosno:

a) Evaporativna koncentracija u rečnoj vodi;
b) Mešanje sa geotermalnim vodama;
c) Rastvaranje/taloženje minerala volframa u sedimentima; i
d) Adsorpciono/reduktivno rastvaranje volframa u oksihidrokside gvožđa i mangana.

Tuna, et al. (2012) su istraživali rastvaranje, sorpciju, mogućnost ekstrakcije i usvajanje volframa preko biljaka i legiranih metala iz municije u prisustvu modela dobro okarakterisanih zemljišta. Izvor volframa je municija, sačinjena uglavnom od volframa (95%) sa gvožđem i niklom koji sačinjavaju preostalu frakciju. Izabrana su tri zemljišta za lizimetrijska[463] istraživanja (*lysimeter studiesi),* dok su četiri modela zemljišta selektovana za adsorpciona istraživanja. Lizimetrijska zemljišta su reprezentovala tipičan opseg zemljišta širom kontinentalnog dela SAD-a, kao što su zemljišta iz isušenih močvara sa prisutnim tresetom, glina-ilovača i peskovito-kvarcno zemljište. Adsorpcioni ravnotežni podaci na četiri modela zemljišta su modelovani *Langmuirovim* i linearnim izotermama pri čemu su dobijeni parametri modela. Adsorpcioni afinitet zemljišta za volframom se može opisati sledećim redosledom: *Pahokee* treset > kaolinit > montmorilonit > ilit. Takođe, izvršeno je istraživanje o rastvaranju municije. Posle 24 dana, izmerene rastvorene koncentracije



***Slika 40/VII** - pH ekstrakata sakupljenih na dnu lizimetara sa dodatom municijom*

[463] **Lizimetar** je merni instrument koji se može upotrebiti za merenje količine aktuelne evapotranspiracije koja se odvija biljkama, najčešće useva i drveća. Lizimetrijska metoda se koristi za proučavanje ceđenja i izluživanja zemljišta.

su bile: 61,97; 3,56 i 15,83 mg/L za volfram, gvožđe i nikl, respektivno. Zapisi dnevnih pH ekstrata za svaki uzorak su prikazani na slici 40/VII. Lizimetrijska istraživanja transporta pokazuju da humusna zemljišta sa tresetom i peskovito-kvarcna zemljišta imaju veću koncentraciju volframa, do 150 mg/kg u gornjim slojevime lizimetara, i oštro opadanje prilikom povećanja dubine, ukazujući na jake procese zadržavanja duž profila zemljišta. Koncentracije volframa, gvožđa i nikla u zemljišnim lizimetarskim zagađivačima su veoma niske u smislu trovanja i ekološke zabrinutosti, iako nisu uspostavljena regulatorna ograničenja za volfram u prirodnim vodama. Znatno usvajanje volframa i nikla preko ražene trave posle 120 dana izlaganja zemljištu koje sadrži municiju ukazuje na mogućnost da volfram i nikl ulaze u lanac ishrane.

Volfram je veoma inkompatibilan i pripada grupi elemenata visokog polja jačine (*high field strength element group* - HFSE) koji se tradicionalno smatraju kao nepokretni u fluidima subdukcione zone. Usled niskih koncentracija volframa u silikatnim stenama, bliže određivanje geohemijskih interakcija volframa u subdukcionim sistemima je bilo dugo sprečavano analitičkim ograničenjima. *König, et al. (2008)* su prikazali veoma precizna merenja koncentracije volframa i drugih HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf) pomoću izotopskog razblaživanja u kombinaciji sa inkompatibilnim elementima u tragovima (uključujući Mo i Sb), kao i izotopska merenja Sr, Nd, Hf i Pb. Ispitana su dva karakteristična reprezentativna uzorka subduktivno povezanih stenovitih delova sa Solomonovovih ostrva i Kipra. Izvori lave sa ostrva Kipar su bili uglavnom obogaćeni fluidima koji su poreklom sa subduktovanog pelagičnog sedimenta, dok je lava sa Solomonovih ostrva poreklom iz izvora omotača koji su jedino bila prekrivena fluidima i rastopima nastalih iz subduktovane okeanske kore. Izmereni odnosi Ta/W u obe oblasti (0,3 do 2,9) bili su uvek niži nego vrednosti za MORB (oko 5), ukazujući da je volfram više mobilan u subduktivnim komponentama nego u drugim HFSE. Takođe, odnosi W/Th (do 1) se proširuju prema višim vrednostima u obe oblasti nego MORB vrednosti (oko 0,19). Stene sa ostrva Kipar pokazuju najveće odnose W/Th, što moguće odražava inicijalno veće odnose W/Th u subduktivnim sedimentima. Međutim, povišen odnos W/Th u lavi sa Solomonovih ostrva je argumentovan za selektivnu mobilizaciju volframa pomoću fluida tankih ploča. Korelacije između Ce/Pb, Sb/Ce i W/Th podržavaju ovaj model. U lavi sa ostrva Kipar, obogaćenje volframom je vezano antimonom, ali je i raskinuto molibdenom, verovatno reflektujući različite redoks uslove. Dobijeni podaci ukazuju na selektivno obogaćenje volframa u odnosu na Th, U i Ta u sjedinjenom omotaču preko fluida izvedenih iz subduktivne okeanske kore. Kako subduktivna zona vulkanizma značajno doprinosi rastu kontinentalne kore, nastavljeno recikliranje kontinentalnog materijala u izvore subduktivne zone magme može pojačati stepen obogaćenja volframom, verovatno dovodeći do viših odnosa W/Th i W/U u kori Zemlje u poređenju sa omotačem naše planete.

Velike količine volframa su upotrebljene u proizvodnji tankih ploča, osim što se često koristi u cementnim karbidima, industrijskim postrojenjeima, super legurama, osvetljenju, čeliku i hemikalijama. Pored volframa, drugi metali i metaloidi u tragovima, kao što su Cu, As, Ga, In, Mo, P i B se, takođe, koriste u proizvodnji poluprovodnika. *Hsu, et al. (2011)* su zaključili da značajno nedostaju saznanja u vezi

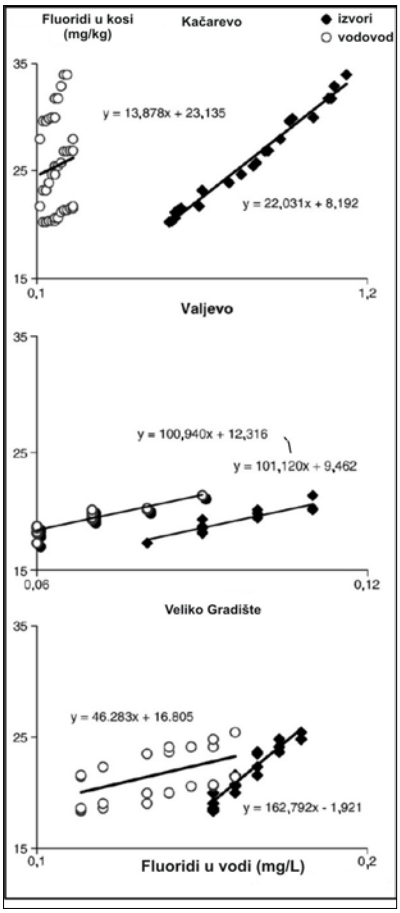
sa ovim metalima, u odnosu na biogeohemijske karakteristike, kao i da su evidentne loše interakcije sa vodom, što je zauzvrat intezivno povezano sa rezultirajućim efektom ovih elemenata na biotu i puteve koji povezuju lanac ishrane *(Castro-González and Méndez-Armenta, 2008)*. Smatra se da je volfram verovatno povezan za određeni tip akutne limfocitne leukemije u tri zajednice u SAD-u (*Fallon* u Nevadi*; Sierrk Vista* u Arizoni*, Elk Grove* u Kaliforniji), kao i da je štetan za ribu *(Strigul, et al. 2010)*. Kao što je prikazano u radu *Koutsospyros, et al. (2006)*, toksikološki profil volframa, uključujući njegove moguće efekte na žive organizme i puteve izlaganja, ostaje prilično nepotpun, ograničen i delimičan. U studiji je zaključeno da su volfram i njegova jedinjenja najmanje proučavane metalne supstance. U istraživanju je analiziran volfram i 14 drugih teških metala (Ga, As, Cu, Sn, Mo, Zn, V, Cd, Ag, Ni, Cr, Fe, Al, i Mn), u uzorcima vode i sedimenata sakupljenih duž fluvijalnog kanala gde se efluenti prazne iz postrojenja za preradu otpadnih voda fabrike za proizvodnju poluprovodnika na ostrvu Tajvan. Cilj istraživanje je bila procena stepena zagađenja volframom i drugim teškim metalima i metaloidima koji su pod uticajem poznatog jakog tačkastog izvora zagađenja. Naime, *high-tech* elektronske industrije karakteriše njihovo geohemijsko ponašanje koje razjašnjava primarne faktore kontrole tokom transporta, izračunava fluvijalni fluks antropogenog volframa u more, ispituje njihove anomalije i diskutuje važne implikacije na biološke efekte. Vodotok *Keya*, dugačak oko 24 km je glavni kanal za uklanjanje otpadne vode iz grada *Hsinchu,* na Tajvanu. Sa izuzetkom pražnjenja efluenta Parka nauke Hsinchu (*Hsinchu Science Park* - HSP) i površinske vode koja se slivaju iz kišnice, vodotok *Keya*, takođe, prima otpadnu vodu koja nastaje u gradu *Hsinchu*. Njegovo godišnje ukupno rečno odlazno pražnjenje je prosečno 78,3 Mm^3, a njegovo godišnje pražnjenje sedimenata je 0,19 Mt. Efluenti (38,3 Mm^3/god) iz proračuna HSP su približno polovina ukupnog vodenog pražnjenja vodotoka *Keya* nizvodno od ispusnog otvora naučnog parka WWTP do estuara. Ispusti otpadnih voda su poreklom od prerađenih efluenata iz proizvodnje poluprovodnika, posebno W, Cu, Ga i Ag. Rastvorene koncentracije volframa zaostaju na izrazito izraženom nivou do $\sim$ 300 µg/L ili većim do kraja cele reke. Takođe, visok nivo volframa je uočen u suspendovanim česticama i sedimentima, a faktori obogaćenja dostižu $\sim 10^3$. Ovo je prvo istraživanje koje obezbeđuje dokaz o uticaju industrije poluprovodnika na koncentraciju volframa u reci kao recipijentu. Rezultati ukazuju da se prostorna distribucija proučavanih metala u vodenom toku može regulisati prvenstveno efektima razblaživanja prirodnog rečnog oticanja i erozijom sedimenata sa dna i njihovim respektivnim geohemijskim karakteristikama, pored snage izvora zagađenja. Ovi izvori uključuju efluente iz HSP WWTP i ispuštanje otpadne vode iz grada *Hsinchu*. Rezultati istraživanja ističu znatne uticaje na akvatični ekosistem, posebno na granične estuarske i priobalne zone, koje služe kao farme ostriga. Zaključeno je da je hitno potrebno ustanovljavanje osnovnih podataka o određenim profilima zagađenja teškim metalima svakog tipa *high-tech* postrojenja. Buduće baze podataka će omogućiti identifikaciju izvora zagađenja u cilju pravilnog formulisanja strategija upravljanja. Podaci o nalaženju W u vodenim sistemima su sumirani u tabeli 9/VII.

Tabela 9/VII *- Rasprostranjenost volframa u izabranim vodenim sistemima*

Akvatični sistem	***Koncentracija***
Okeanska voda	1 ng kg^{-1}
Okeanska voda (tipična)	0.2 ng kg^{-1}
Severni Atlantski okean	100 ng kg^{-1}
Tihi okean	8 ng kg^{-1}
Fluidi hidrotermalnih naprslina (Indijski okean)	39 ng kg^{-1}
Fluidi hidrotermalnih naprslina (Severni Tihi okean)	2.800 ng kg^{-1}
Fluidi hidrotermalnih naprslina (Istočno kinesko more)	22.600 ng kg^{-1}
Morski sediment	10 – 60 mg kg^{-1}
Koncentrovani slani rastvori (jezero *Searles Lake*, Kalifornija, SAD)	70 mg kg^{-1}
Voda reke *Truckee* (Nevada, SAD)	0,319 – 72,1 µg l^{-1}
Voda reke *Walker* (Nevada, SAD)	0,15 – 4,07 µg l^{-1}
Voda reke *Carson* (Nevada, SAD)	1,51 – 189,7 µg l^{-1}
Reka *Nahanni* (reka, vreli izvori, podzemna voda severozapadne teritorije Kanade)	224,5 µg l^{-1}
Glacijalne i termalne vode (severni Island)	0,005 - 11,5 µg l^{-1}
Reka *Mahanadi* (Indija)	0,05 µg l^{-1}
Reka *Brahmani* (Indija)	0,15 µg l^{-1}
Reka Baitarani (Indija)	0,08 µg l^{-1}
Reka *Tamagawa* (industrijsko područje, Japan)	
Čestična frakcija	0,006 – 0,104 µg l^{-1}
Rastvorena frakcija	0,038–0,107 µg l^{-1}
Reka *Sagamigawa* (poljoprivredno područje, Japan)	
Čestična frakcija	0,003 – 0,004 µg l^{-1}
Rastvorena frakcija	0,027 – 0,028 µg l^{-1}
Sediment *in reservoir* (rudarska oblast, Dresden, Nemačka)	52 mg kg^{-1}
Kišnica (postrojenje crne metalurgije, Rusija)	
Čestična frakcija	0,14 ng l^{-1}
Rastvorena frakcija	0,76 ng l^{-1}
Pijaća voda (*Vichy*, Francuska)	0,4 – 112 µg l^{-1}
Vodovodna voda (*Fallon*, Nevada)	0,25 – 337 mg l^{-1}
Izvorišta pijaće vode	0,27 – 742 µg l^{-1}

Fluorid

Sticanje značajnih dodatnih podataka o hidrogeohemijskom ponašanju fluorida u prirodnim vodama Kenije, omogućeno je obimnom kampanjom uzimanja uzoraka iz površinske i podzemne vode kao i poboljšanjem analitičkih tehnika. Glavni izvor fluorida povezan je emisijom koja potiče od vulkanskih aktivnosti udruženom Istočno afričkim pukotinskim sistemom (*East African Rift System*[464]). Kroz različite pomoćne procese, ali i direktno, fluorid prelazi u sistem prirodnih voda i komponente u lancu hrane. Čovek ga konzumira uglavnom preko pijaće vode i drugih pića. Vode u rekama u Keniji obično sadrže koncentraciju fluorida manju od preporučenog nivoa (1,3 mg/L) za pijaću vodu, pa se time propagira i podložnost zuba karijesu. Podzemne i jezerske vode pokazuju značajno viši sadržaj fluorida, što dovodi do raširenog uticaja fluoroze u područjima gde su podzemne vode glavni izvor vode za piće, i jezerska riba redovan sastojak ishrane. Studija koju su izradili *Gaciri and Davies (1993)* predstavlja sintezu do tada dobijenih podataka na izvorima i distribuciju fluorida u hidrološkom sistemu Kenije, ispitujući stepen toksičnosti fluora, postavljajući unapred preporuke za aktivnosti ili minimiziranje problema.

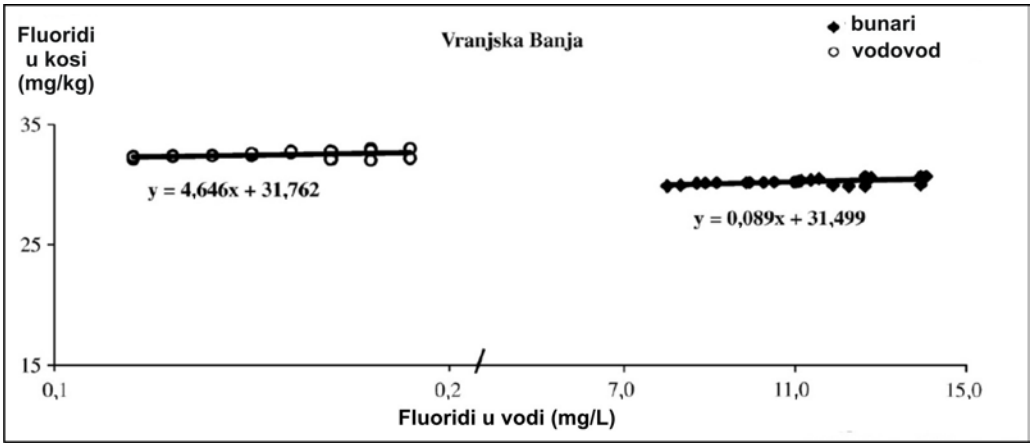


Slika 41/VII *- Korelaciona analiza između sadržaja fluorida u vodi i kosi u nefluoritičnim regionima*

Mandinic, et al. (2010) su odredili sadržaj fluorida u vodi za piće i kosi 12-godišnjih učenika iz različitih opština u Srbiji, odnosno Valjeva, Velikog Gradišta, Kačareva i Vranjske Banje. Analize su izvršene korišćenjem kompozitne fluorid-jon selektivne elektrode. Prosečni nivo fluorida je bio 0,10; 0,15; 0,79 i 11 mg/L u bunarskoj vodi, 0,07; 0,10; 0,17 i 0,15 mg/L u vodi iz vodovoda, 19,3; 21,5; 25,4 i 32,5 mg/L u uzorcima kose u Valjevu, Velikom Gradištu, Kačarevu i Vranjskoj Banji, respektivno (slike 41/VII i 42/VII). Korelaciona analiza je pokazala statistički značajnu pozitivnu vezu između fluorida u vodi bunara i fluorida u kosi, za sve opštine: koeficijenti korelacije su bili 0,54 ($p < 0,05$), 0,89; 0,97 i

[464] **Istočno afrička pukotina** je aktivna kontinentalna pukotinska zona u istočnoj Africi koja je posledica razvoja divergentne tektonske granice između podzemnih ploča. U prošlosti ova pukotina je uzimana u obzir kao deo velike prostrane pukotinske doline koja je proširena do severa Turske. Pukotina je uska zona u kojoj je afrička tektonska ploča u procesu razdvajanja na dve tektonske ploče, Somalijska ploča i Bubijska ploča, koje predstavljaju podploče.

0,99 ($p < 0,001$), u Vranjskoj Banji, Valjevu, Velikom Gradištu i Kačarevu, respektivno. Pozitivna korelacija je, takođe, dobijena između fluorida u vodi iz vodovoda i uzoraka kose u svim regionima u okviru studije, sa statističkim značajem samo u valjevskoj opštini, $p < 0,05$. Stomatološki pregled učenika je potvrdio zubnu fluorozu samo u regionu Vranjske Banje. Štaviše, u endemskom fluorotičnom regionu Vranjske Banje, pozitivne i statistički značajne korelacije su potvrđene između fluorida u vodi i nivoa fluoroze zuba ($r = 0,6$; $p< 0, 01$) i dodatno izmedju fluorida u kosi i nivoa fluoroze zuba (0,6; $p < 0,01$). Osnovni rezultati ovog istraživanja su pokazali da je sadržaj fluorida u kosi visoko povezan sadržajem fluorida u vodi za piće i stomatološkom fluorozom, što ukazuje da se kosa može smatrati biomaterijalom visokog informativnog potencijala u proceni duže izloženosti fluoridu i individualizacije dece od rizika od fluoroze bez obzira na fazu erupcije zuba.



Slika 42/VII *- Korelaciona analiza, vršena u Vranjskoj Banji, sadržaja fluorida u vodi i kosi*

U istraživanju *Skjelkvåle (1994)* je ispitivana hemija vode u potocima dreniranjem površine oko topionica aluminijuma u mestima *Ovre Ardal* i *Sunndalsøra*, u zapadnoj Norveškoj, da bi se ispitao uticaj na hemiju vode, posle 40 godina emisije fluorida. Koncentracije fluorida u potocima blizu Al-topionica su ~10 puta veće od polaznih prirodnih koncentracija i smanjuju se unutar 5 km do nivoa tipičnih za norveške vode. Uprkos visokim nivoima fluorida u blizini topionica aluminijuma, koncentracije su i dalje u okviru opšteg ranga koncentracija fluorida u norveškim površinskim vodama. Fluoridi u vodama u blizini lokacija *Ovre Ardal* ili *Sunndalsøra* ne mogu se smatrati ekološkim problemom. Povišene koncentracije fluorida nisu praćene promenama u koncentracijama drugih komponenti, ali su koncentracije vrsta aluminijuma bile pod uticajem povišenih koncentracija fluorida. Površinske vode nisu osetljive na promene unošenja fluorida zbog jakog zadržavanja fluorida u zemljištu.

Lahermo, et al. (1991) Grubi zrnasti graniti bogati kalijumom u Finskoj, posebno rapakivi graniti[465], imaju veću koncentraciju fluora (0,2 - 0,4%) u odnosu na druge plutonske ili metamorfne stene. Osnovni dodatni minerali koji sadrže poprilične količine fluora su fluorit[466] i fluorapatit[467], iako minerali koji se baziraju na OH grupama, kao što su liskuni i amfiboli mogu takođe da sadrže i obilje fluora (0,2 - 1,1%). Visoke koncentracije fluora u stenama se ogledaju kao regionalne anomalije fluora u zemljištu, prirodnim površinskim vodama i plitkim podzemnim vodama. U isušenim površinama potoka i plitkih podzemnih voda sastavljenih od rapakivi granita, koncentracije fluora su veće od amplitudnih vrednosti (1 - 2 mg/L) nego na drugim mestima (ispod 0,1 mg/L). Ovaj nivo koncentracija fluora u vodi za piće je pokazao smanjenje učestalosti karijesa u Finskoj i na drugim mestima. U nekim delovima sveta, graniti (u Indiji i Kini) i posebno neki nedavni ili neogenski vulkaniti (u istočnoj Africi) mogu da oslobode obilje fluora u vode da bi se dalje koncentrisali jakim evapotranspiracijama (do 10 - 20 mg/L, wu vodi za piće). Kao posledica toga, unos fluora može dostići štetne nivoe izazivajući stomatološku ili skeletna fluorozu.

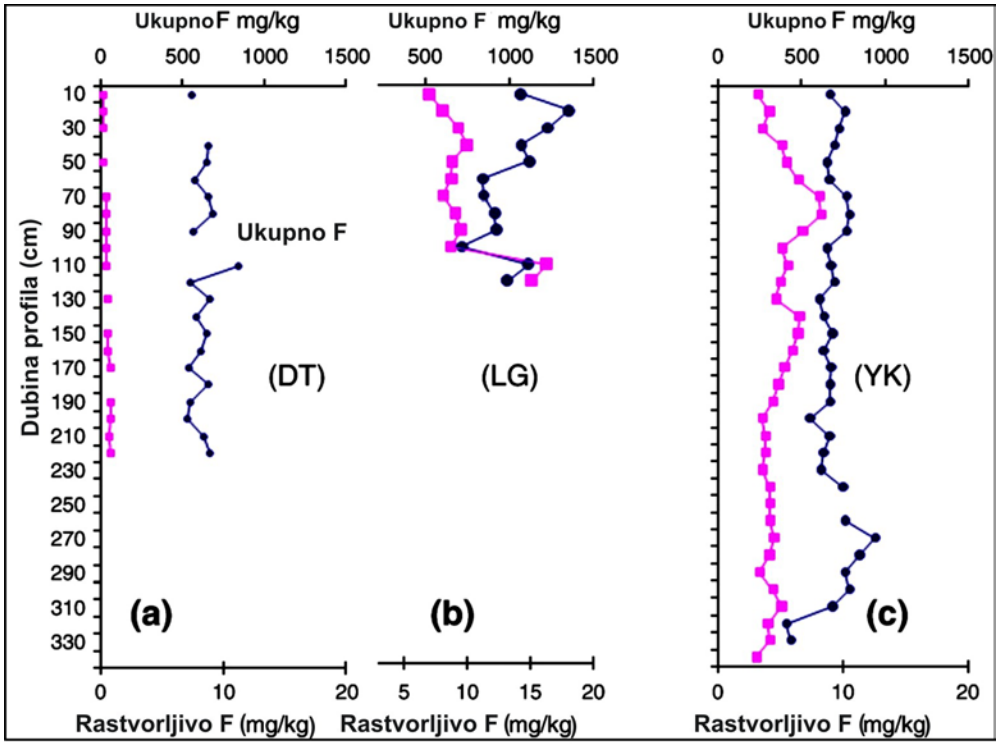
Fluorid reaguje sa silicijumovom kiselinom i formira SiF_6^{2-}. *Roberson and Barnes (1978)* su koristili fluoridnu elektrodu za dobijanje ravnotežne konstante od $10^{30.18}$ za reakciju $Si(OH)\frac{0}{6} + 6F^- + 4H^+ = SiF\frac{2-}{6} + 4H_2O$ na 25 °C. Iako možda postoje neki eksperimentalni dokazi postojanja tragova jedinjenja koja sadrže manje od šest F^- jona po silicijumu (n=6), vrste SiF_6^{2-} preovlađuju za *n* vrednosti od oko 0,1 do 6. Silicijumova kiselina pomešana fluoridom je od važnosti samo u rastvorima koji imaju prilično niske pH vrednosti i niske koncentracije drugih katjona koji kompetiraju sa silicijumom za fluorid. Proračuni za hladne vulkanske kondenzate sa Havaja pokazuju da je za neke uzorke veliki deo silicijuma kompleksiran fluoridima kao SiF_6^{2-}. Međutim, u većini uzoraka hlađenih kiselim prirodnim vodama aluminijum i gvožđe su važniji od silicijuma u kompleksirajućim fluoridima.

[465] **Rapakivi granit** je složeni silikat koji sadrži zaobljene kristale ortoklasa ($KAlSi_3O_8$) pokrivene feldspatom.

[466] **Fluorit** je mineral čiji je hemijski sastav kalcijum fluorid, CaF_2. Kristališe u kubičnom kristalnom sistemu, često gradi i srasle kristale. Naziv fluorit je izveden iz latinske riječi fluo što znači teći, zbog toga što se topi brže od ostalih minerala. Po njemu je hemijski element fluor dobio ime.

[467] **Fluorapatit** je mineral čija je hemijska formula kalcijum fluorofosfat, $Ca_5(PO_4)_3F$. Fluoroapatit je tvrdo čvrsto telo različite boje (zelena, braon, plava, ljubičasta). Čist mineral je bez boje. Značajan je onstituent zubne gleđi. Kristališe u heksagonalnom sistemu. Obično se nalazi u biološkim matricama kao čvrsti rastvor sa hidroksil apatitom ($Ca_5(PO_4)_3OH$).

Reddy, et al. (2010) su prepoznali karakteristike visokih koncentracija fluorida (do 7,6 mg/L) u granitnom akviferu *Wailapalli* u distriktu *Nalgonda*, Andra Pradeš (*Andhra Pradesh*), u Indiji. Osnovne stene pružaju obilje izvora fluora u obliku amfibola, biotita, fluorita i apatita. Koncentracije fluora u celinama stena u akviferu su u rasponu 240 - 990 mg/kg. Hardpan[468] iz plitkih isušenih horizonata, takođe, sadrži uporedivo visoke koncentracije fluora (635 - 950 mg/kg). Koncentracije rastvorljivog fluora u vodi, u granitnim stenama i hardpanu su obično niske, 1% ili manje od ukupnog, ali potpuno u međuodnosu sa koncentracijama dobijenim u podzemnim vodama iz lokalne blizine. Deo fluorida rastvorljiv u vodi je relativno visok u hardpanu pod atmosferskim delovanjima u poređenju sa svežim hardpanom. Prosečne koncentracije F rastvorljivog u vodi se na različitim profilima razlikuju i do 0,5 - 10 mg/kg, a unutar



Slika 43/VII *- Raspodela po dubini ukupnog (kružići) i rastvorljivog u vodi (kvadrati) fluorida u zemljišnim dubinskim profilima: Dubbagadda Tanda (DT, područje punjenja, zona I), Lachammagudem (LG, zona II) i Yelamakanna (YK, područje pražnjenja, zona IV)*

profila su promenljive 2-4 puta u odnosu na prosečnu koncentraciju. Srednja vrednost F rastvorljivog u vodi na dubinskom profilu *Dubbagadda Tanda* (do dubine 1,7 m; zona I) iznosi svega 0,5 mg/kg, mada lagano raste povećanjem dubine (0,2 - 0,8 mg/kg; slika 43/VII). Glavni jonski sastav podzemnih voda pokazuje dobro definisan pravac sa postepeno spuštajućim tokovima u akviferu *Wailapally*, iz voda u kojima

[468] **Hardpan** je naziv za slano zemljište koje nastaje kada se pustinjsko jezero osuši.

dominira Na-Ca-HCO_3 na području dopunjavanja na gornjem delu sliva, preko Na-Mg-HCO_3 i na kraju do oblika Na-HCO_3 i Na-HCO_3-Cl u oblastima pražnjenja u najnižem delu. Evolucija se javlja kroz širinu obuhvatajući oko 17 km. Hemija podzemnih voda evoluira iz reakcija silikatnih razlaganja, iako podzemne vode brzo dostižu ravnotežu sa karbonatnim mineralima, u korist taloženja kalcita i, na kraju, dolomita u nižim delovima sliva. Ova količina padavina je, takođe, potpomognuta evapotranspiracijom. Smanjivanje aktivnosti postepenog opadanje kalcijuma dovodi do dominacije stanja nedovoljne zasićenosti fluoritom i samim tim pokretljivosti fluora. Uprkos jasnom razvijanju postepenog opadanja većinske jonske hemije, koncentracije fluora ostaju relativno ujednačene u podzemnim vodama nedovoljno zasićenim fluoritom, većinom u opsegu 3,0 - 7,6 mg/L. Prilično uzak opseg se pripisuje mehanizmu sudelovanja padavina i/ili adsorpcije na hardpanu u nižim delovima akvifera. Opisani model može naći primenu u drugim podzemnim vodama sa visokim vrednostima fluora u granitnim akviferima iz polu-sušnih regiona.

Podzemne vode sa visokim vrednostima fluorida i koncentracijama fluora do 6,20 mg/L javljaju se u basenu *Taiyuan*, na severu Kine. *Guo, et al. (2007)* su locirali podzemne zone sa visokim vrednostima fluora, uglavnom u oblastima pražnjenja, posebno na mestima gde se javljaju plitke podzemne vode, sa dubinom podzemnih voda manjom od 4 m. Regionalno hidrogeohemijsko istraživanje pokazuje da bi procesi, uključujući hidrolizu silikatnih minerala, katjonsku razmenu i isparavanja trebali biti odgovorni za povećanje prosečnih sadržaja glavnih jona u podzemnim vodama iz oblasti dopunjavanja do područja pražnjenja. Koncentracija fluorida u podzemnim vodama je u pozitivnoj korelaciji sa jonima HCO_3^- i Na^+, ukazujući na to da podzemne vode sa visokim sadržajem HCO_3^- i Na^+ pomažu rastvaranje nekih minerala bogatih fluoridom. Uzorci vode sa visokim koncentracijama fluorida obično imaju relativno veću vrednost pH, što implicira da alkalne sredine ukazuju naklonost promenljivom fluoridu u mineralima bogatim fluoridom, OH^- jonima iz podzemnih voda. Pored toga, mešanje karstne vode duž zapadne prednje strane planine i isparavanja mogu biti značajni faktori za pojavu podzemnih voda sa visokim sadržajem fluorida. Inverzno geohemijsko modelovanje pomoću softvera PHREEQC[469] podržava rezultate hidrogeohemijskih analiza. Rezultati modelovanja pokazuju da su u području dopunjavanja i neometanog proticanja iz severnog dela sliva *Taiyuan* interakcije podzemnih voda i minerala bogatih fluoridom glavni faktor za povećanje koncentracije fluorida, dok u oblasti pražnjenja severnog dela sliva, isparavanja, kao i mešanje karstne vode, postoji veći doprinos obogaćenju podzemnih voda fluoridima.

Imajući u vidu neprirodne koncentracije fluorida u podzemnim vodama srednjeg dela sliva *Awash*, sveobuhvatna istraživanja mehanizma obogaćivanja, kao i njegove povezanosti sa zajedničkim hidrohemijskim promenama su izvedene od strane *Furi, et al. (2011)* korišćenjem statističkih metoda sa više promenljivih faktora, HCA i PCA.

[469] **PHREEQC** je kompjuterski program izračunavanja specijacije, neprotočne reakcije, jednodimenzionalni transport i geohemijske kalkulacije.

Rezultati HCA pokazuju izrazito heterogenu prostornu raspodelu koncentracije fluorida, veličinu koja više postepeno varira u pravcu jug-jugozapad i sever-severoistok (*SSW–NNE*) duž pojasa *Wonji Fault*, nego što je to u pravcu istok-zapad (*E-W*) daleko od ovog pojasa. Ove činjenice su snažno povezane geotermalnom anomalijom koja je istaknuta u unutrašnjem delu sliva. Štaviše, rezultati PCA pokazuju da je koncentracije fluorida veća u podzemnim vodama koje potiču od nekalcijumskih osnova akvifera, koje su široko rasprostranjene u pukotinama tla. Hidrohemijski procesi, koji uključuju reakciju razmene katjona, izazivaju sistematsko uklanjanje Ca^{2+} iz rastvora sa visoravni prema pukotinama tla. Ova geohemijska reakcija poboljšava obogaćivanje podzemnih voda fluoridima duž istog pravca toka. U tom smislu, geotermalni pojas unutrašnjeg dela basena je hidrogeološki blok obeležen visokim opterećenjem fluorida, dok su oblasti visoravni zone sa niskim sadržajem fluorida. Geoprostorne podele fluorida na skali sliva su procenjene pomoću kriging[470] procedure. Odgovarajuće razlikovanje lokalnih i regionalnih vodenih izdani je važno kako bi se obezbedilo snadbevanje vode sa niskim sadržajem fluorida za ljudske zajednice u slivu.

Tekle-Haimanot, et al. (2006) su analizirali najobimniju bazu podataka o raspodeli fluorida u Etiopiji. Od ukupno 1.438 testiranih uzoraka vode, 24,2% je sadržalo koncentracije fluorida iznad 1,5 mg/L koliko je preporučena optimalna koncentracija od strane WHO. Regionalno, daleko najviši nivo fluorida zabeležen je u dolini *Rift*[471], gde je 41,2% svih uzoraka premašilo nivo od 1,5 mg/L. Samo 1,0% uzoraka iz centralne i severozapadne visoravni i 10,0% na jugoistočnoj visoravni je sadržalo više od 1,5 mg/L. Veći odnosi dubokih bunara (50,0%) i vrelih izvora (90,0%), nego plitkih bunara (27,2%) i hladnih izvora (12,6%), premašili su nivo od 1,5 mg/L. Najveće koncentracije fluorida su zabeležene u jezerima doline *Rift*, *Shala* (264,0 mg/L) i *Abijata* (202,4 mg/L), a najniže u jezeru Tana, rekama, bunarima i izvorima u visoravnima. Koncentracije fluorida u reci *Awash*, koja izvire u brdima i teče kroz dolinu *Rift*, povećavaju se nizvodno, što zabrinjava zbog preusmeravanja struje vode sa visokim sadržajem fluorida iz jezera *Beseka*. Različitim metodama prevencije flouroze isprobanim u Etiopiji, tretman površinskih voda se pokazao kao najizvodljiviji i najefikasniji za gradove i velike komercijalne farme u dolini *Rift*, iako treba razmotriti metode defluorizacije za manje seoske zajednice.

[470] **Kriging** je grupa geostatističkih tehnika za interpolaciju vrednosti slučajnog polja na neposmatranoj lokaciji od posmatranja njegovih vrednosti na najbližoj lokaciji.

[471] Dolina **Rift** u Etiopiji je grana istočne Afričke pukotine koja prolazi kroz Etiopiju, u jugoistočnom pravcu od spoja tri tektonske pločepod nazivom Afar.

Nanyaro, et al. (1984) su okarakterisali prirodne vode u delovima severne Tanzanije kao vode sa izuzetno visokim sadržajem fluorida: u nekim rekama (12 - 26 mg/L), izvorima (15 - 63 mg/L) i alkalnim barama i jezerima (60 - 690 mg/L). U ravničarskim rekama većina fluorida je izvedena iz raspadanja nefelinskih[472] i karbonantnih stena i zemljišta bogatih fluorom, dok u isušenim rekama kratera *Mt. Meru*, izbijanje gasova kroz mineralne izvore može doprineti koncentracijama fluorida. Ispiranje natrijum bikarbonata bogatog fluorom (*magadi*[473]) sa površine i gornjeg dela tla na početku kišne sezone, utiče na koncentracije fluora u plitkim podzemnim vodama i površinskim vodenim telima. Stalni fluks fluorida u podzemnim vodama i kopnenim tokovima se sliva, sadržeći rastvoreni *magadi*, u unutrašnje alkalne bare i jezera povećavajući sadržaj fluora, kao i hlorida, kao rezultat kontinuiranog obogaćivanja isparenjima tokom dužeg perioda. Veoma nizak sadržaj kalcijuma i magnezijuma izaziva neočekivano visoke sadržaje fluora. Prekomerne koncentracije fluora u vodi za piće izazivaju endemsku zubnu i skeletnu fluorozu kod ljudi i kod životinja. Fluorni *magadi* koja se koristi kao aditiv u pripremi hrane se, takođe, smatra izvorom štetne količine fluorida.

Miller-Ihli, et al. (2003) su izveli istraživanje u cilju istraživanja sadržaja mikroelemenata u uzorcima pijaćih voda širom SAD-a koje je bilo deo zajedničkog projekta definisanog od strane predstavnika laboratorija za ispitivanje hranljivih materija u sklopu Odseka za poljoprivredu SAD-a. Kao deo istraživanja, mereni su sadržaji fluorida iz nacionalno reprezentativnih uzoraka vode, pošto je voda jedan od glavnih izvora fluorida u američkoj ishrani. Ovo istraživanje je služilo kao vodič za planiranje budućeg obimnijeg uzimanja uzoraka širom zemlje. Uzorci su analizirani korišćenjem posebne referente elektrode i ISE uz pufer TISAB II. Kalibracioni opseg bio je od 0,5 do 3,0 mg/L. Tačnost metode je potvrđena analizom fluorida NIST SRM 2671 u zamrznutom isušenom urinu. Rezultati istraživanja pijaćih voda jasno su pokazali da je podela fluorida u američkim pijaćim vodama dvojako uslovljena. To je zbog činjenice da su ambijentalni nivoi obično izuzetno niski, a koncentracija fluorida u osnovi kvantifikovana, odnosno, ili je voda bila pod fluoridacijom i sadrži približno 1 mg/L fluorida ili nije, sa koncentracijama fluorida, ispod granice detekcije. Distribucija ovih podataka otežava određivanje logične prosečne vrednosti korisne zdravstvenim profesionalcima i potrošačima da procene unos fluorida. Ova studija je pokazala da je oko 40% uzoraka vode širom rasprostranjenih istraživanja fluorisano srednjom koncentracijom 1,01 ± 0,15 µg/mL.

Fluorid je ligand koji formira komplekse Al^{3+} u prirodnim vodama sa relativno niskim pH vrednostima. Nije dovoljno utvrđeno u kojoj se meri fluorid u padavinama različitog porekla prvenstveno reciklira, iz morske vode, dobijen od prašine ili vulkanskih emisija ili pak antropogenog porekla. *Saether and Andreasen (1995)*

[472] **Nefelin** je mineral iz grupe aluminosilikata molarne formule $KNa_3(AlSiO_4)_4$. Nastaje iz kiselih magmi u poodmakloj fazi njene diferencijacije kada generalno kisela magma oskuduje silikatnim sadržajem i nije u stanju da izrodi feldspatne minerale, već gradi feldspatoide (alumosilikate sa smanjenim sadržajem silikatne komponente). U takvim uslovima umesto albita kristališe nefelin, ili umesto ortoklasa — leucit. Koristi se u industriji stakla i u juvelirstvu.

[473] **Magadi** je rudnik sode (natrijum-karbonata) u Tanzaniji.

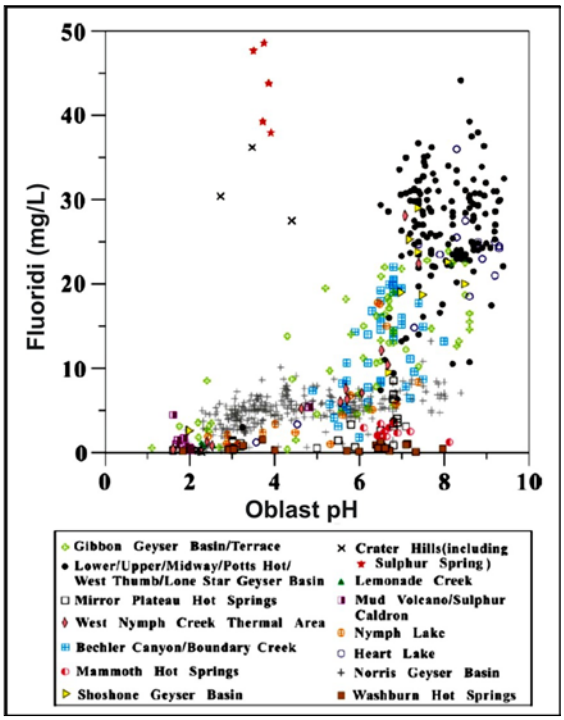
navode da prosečna koncentracija fluorida određena jonskom hromatografijom ne pokazuje nikakvu interferenciju sa jednostavnim organskim kiselinama, u preko pet stotina uzoraka padavina, prikupljenih na četiri mesta uzorkovanja u južnoj Norveškoj tokom 1983. godine, i iznosi 20 μg/L. Poređenje koncentracija i količina fluorida izmerenih u uzorcima padavina sa unutrašnjim doslednostima merenja drugih komponenti kao što su Cl^-, Br^- i SO_4^{2-} u istim uzorcima koristeći korelacionu analizu, ukazuje da najveći deo fluorida, odnosno više od 90%, nije morskog porekla.

Neal, et al. (2003) su opisali koncentracije fluorida u istočnim rekama Ujedinjenog Kraljevstva (Hamber[474], Tvid, *Wear*[475], *Great Ouse* i *Temza*) na osnovu informacija prikupljenih u Studiji interakcije kopna i okeana (*Land–Ocean Interaction Study* - LOIS) i Agencije za životnu sredinu Engleske i Velsa. Rezultati pokazuju različite koncentracije fluorida kroz ceo region, u opsegu od < 0,01 do > 10 mg/L. U okviru glavnih reka i pritoka, niža koncentracija fluorida je približno varirala od 0,5 do preko 2 mg/L, a najviše vrednosti su izmerene u okviru sliva reke Don (*Don, Dearne i Rother*) i delova sliva reke Trent (gornji *Tame* i srednji gornji *Derbyshire Derwent*) u visoko industrijalizovanim i urbanizovanim delovima (Šefild i Roterdam u basenu *Don*, kao i *Birmingem* i *Derby* na reci Trent). Za lokalizovane inpute u reke koncentracije fluorida su bile nešto veće, a znatno veće u jednom slučaju koji se nalazio izvan područja. Shodno tome, ostale ispitivane reke su tipično sadržale niže koncentracije fluorida između približno 0,2 i 0,5 mg/L, ali koncentracije fluorida su bile niže na izvorištima. Pošto postoji mnogo manje informacija o nivoima fluorida u brdskim oblastima, obimni podaci, prikupljeni kao deo istraživanja kiselih voda, koriste se da pokažu da su koncentracije fluorida uopšteno manje od 0,1 mg/L za brdska područja Velike Britanije. Podaci su sumirani u smislu objedinjenja koncentracije fluorida i fluksa, a vrednosti su unakrsno korišćene i za druga određivanja sakupljena u okviru LOIS. Visoka pozitivna korelacija sa borom i negativna korelacija sa protokom pokazuju važnost inputa fluorida poreklom iz kanalizacije, dok jake pozitivne korelacije izmedju fluorida i stenovitog tla ukazuju na relativni značaj mineralizacije u stenovitom tlu tokom procesa snabdevanja vode fluoridom u reci *Yorkshire Ouse* i njenim pritokama. Izgleda da postoji neki proces koji ograničava koncentracije fluorida unutar više zagađenih reka, što je naznačeno negativnom gornjom vezom izmedju fluorida i kalcijuma. Vode su nezasićene fluoritom, a prezasićene kalcijumovim fluoro-fosfatima. Ova veza može da izražava ili fizičke kontrole, kao što su dostupnost, širina opsega i difuzni izvori vezanog fluorida za mešanja ovih izvora sa kišom i oticanjem vode niske koncentracije fluorida sa zemljišta ili kontrole rastvorljivosti za čiste ili mešovite mineralne faze koje nisu navedeni u ovoj studiji.

[474] **Hamber** je veliko ušće na istočnoj obali severne Engleske. Nastaje na vodopadima Trent ulivanjem reke *Ouse* i brzaka reke Trent. Mada je Humber ušće od samog mesta nastanka, mnoge mape ga prikazuju kao reku Humber**.**

[475] **Reka *Wear*** se nalazi u severoistočnoj Engleskoj, izvire u planinama *Pennines* i teče na istok, najviše kroz grofoviju *Durham*, gde se kod Sanderlenda uliva u Severno more. Dužina ove reke je 97 km.

Uzorci termalne vode iz Nacionalnog parka Jeloustone (*Yellowstone national park* - YNP) imaju širok dijapazon pH (1 - 10), temperature i visokih koncentracija fluorida (do 50 mg/L). Visoke koncentracije fluorida su određene u vodama sa oblastima pH višim od 6 (osim onih u brdima *Crater*) i temperaturama višim od 50 °C, na osnovu podataka iz više od 750 uzoraka vode koje pokrivaju većinu termalne oblasti u YNP-u od 1975. do 2008. godine. Slika 44/VII pokazuje da je koncentracija ukupnih rastvorenih fluorida u najvećem delu termalnih područja Jeloustona promenljiva sa pH vrednostima. *Deng, et al. (2011)* su u istraživanjima analizirali više od 140 uzoraka vode iz YNP-a prikupljenih od 2006. do 2009. godine, na aktivnost slobodnih fluorida metodom jon-selektivne elektrode (*ion selective electrode* - ISE), kao nezavisne provere pouzdanosti izračunavanja specijacije fluorida. Odnos slobodnih u odnosu na ukupne fluorida je bio u srazmeri od < 1% pri niskim pH vrednostima i do 99% na visokim pH vrednostima. Širok spektar aktivnosti fluorida može se objasniti snažnim povezivanjima sa H^+ i Al^{3+} u kiselim uslovima i nedostatakom kompleksiranja pod osnovnim uslovima. Razlike između aktivnosti slobodnog fluorida izračunate programom WATEQ4F[476] i onih merenih upotrebom ISE su bile u okviru 0,3 - 30 % za više od 90 % uzoraka na ili iznad 10^{-6} molarnih rastvora, pružajući potkrepljenje modela specijacije za širok spektar pH i hemije YNP termalnih voda. Izračunati rezultati specijacije pokazuju da se slobodni fluorid, F-, i veliki kompleksi ($HF^0_{(aq)}$), AlF_2^+, i AlF_3^0) računaju u više od 95% ukupnog fluorida. Povremeno, neke složene vrste kao što su AlF_4^-, FeF_2^+, MgF^+ i $BF_2(OH)_2^-$ mogu da čine 1 - 10%, kada su koncentracije odgovarajućih komponenti visoke. Prema pretstavljenim rezultatima PHREEQC i izračunatim rezultatima, odnosi glavnih vrsta fluorida u ukupnom fluoridu variraju u zavisnosti od pH i koncentracija i odnosa fluora i aluminijuma.



Slika 44/VII *- Koncentracije fluorida u odnosu na pH za hidrotermalne vode Jeloustona (1975.-2008. godina)*

[476] Program za hemijsku specijaciju **WATEQ4F** potpomaže i održava hemijsko modelovanje i procenu termodinamičkih podataka. Ovaj software je idealno sačinjem za procesuiranje velikog broja analiza vode.

Camargo (2003) je izradio pregled objavljenih podatka o toksičnosti fluorida (F^-) za alge, vodene biljke, ribe i beskičmenjake. Vodeni organizmi koji žive u mekim vodama mogu biti više pogođeni uticajem zagađenja fluoridom od onih koji žive u tvrdim ili morskim vodama zato što se bioraspoloživost jona fluorida smanjuje povećanjem tvrdoće vode. Fluoridi mogu ili da spreče ili da povećaju porast populacije algi, u zavisnosti od koncentracije fluorida, vremena izlaganja i vrsta algi. Izgleda da su vodene biljke efikasne u otklanjanju fluorida iz kontaminiranih voda u laboratorijskim i terenskim uslovima. U vodenim životinjama, fluorid ima tendenciju da se akumulira u egzoskelet beskičmenjaka i koštano tkiva riba. Toksično dejstvo fluorida počiva na činjenici da joni fluorida deluju kao enzimski otrovi, inhibicijom enzimskih aktivnosti, i konačno, da ometaju metaboličke procese kao što su glikoliza i sinteza proteina. Toksičnost fluorida na vodene beskičmenjake i ribe raste povećanjem koncentracije fluorida, vremena izloženosti i temperature vode, i smanjuje se povećanjem unutrašnje specifične telesne veličine i sadržaja kalcijuma i hlorida u vodi. Beskičmenjaci i ribe u svežim vodama, posebno larve insekata koji pletu mreže i odrasli lososi koji se sele uzvodno, izgleda da su više osetljiviji na toksičnost fluorida nego zalivske i morske životinje. Zbog toga što je u mekim vodama sa niskim jonskim sadržajem, mala koncentracija fluorida u iznosu oko 0,5 mgF/L, može negativno uticati na ribe i beskičmenjake. Bezbedni nivoi ispod ovih koncentracija fluorida se preporučuju u cilju zaštite slatkovodnih životinja od zagađenja fluoridom.

Koncentracije fluorida u podzemnim vodama u blizini lokaliteta *Nagar Parkar*, u pustinji *Tar* u jugoistočnom Pakistanu, u rasponu su od 1,13 do 7,85 mg/L, i približno 78% uzoraka sadrže fluorid u koncentracijama koje prelaze standard za pijaću vodu od 1,5 mg/L određen od strane WHO. Podzemna voda je alkalna (pH 7,1 - 8,4), slana (TDS 449 - 15.933 mg/L) i klasifikovana kao Na-Cl tip vode. Ovaj preovlađujući hemijski karakter odražava uticaj prodiranja slane vode, velike brzine isparavanja i jonske izmene. Podzemne vode su, takođe, vrlo zasićene kalcitom koji izaziva uklanjanje Ca^{2+} i HCO_3^- iz rastvora. Kao rezultat tog procesa, podzemne vode su uopšteno nedovoljno zasićene fluoritom, mineralom koji obično kontroliše gornju granicu koncentracije fluorida. *Rafique, et al. (2009)* su ispitivali niz geohemijskih parametara trudeći se da otkriju izvore koncentracija fluorida u podzemnim vodama. Visoke koncentracije fluorida su povezane visokim TDS, pH, koncentracijama natrijuma, kao i visokim odnosima absorpcije natrijuma. Ovi nalazi ukazuju da su povišeni nivoi fluorida rezultat poboljšane rastvorljivosti fluorita zbog siromašenja kalcijumom, velike jonske sile i oslobađanja fluorida sa koloidnih površina na visokim pH vrednostima. Suprotno onome što je otkriveno u drugim istraživanjima, dubina uzorovanja i temperatura vode izgleda da nemaju značajnu ulogu u raspodeli fluorida u podzemnim vodama.

Naseem, et al. (2010) su istraživali faktore koji regulišu pojavu visokih koncentracija fluorida u podzemnim vodama u blizini grada *Nagar Parkar*, s obzirom na litološke uticaje. Koncentracije jona fluora u podzemnim vodama dostižu i do 7,85 mg/L sa srednjom vrednošću od 3,33 mg/L. Glavni elementi i mineralni sastav iz kojeg potiču odražavaju granitni sastav stena u proučavanoj oblasti. Uslovljene mineraloške analize

pokazuju visoke nivoe pertita[477], plagioklasa, feldspata i kvarca, dok se liskuni[478], amfiboli i pirokseni javljaju u manjim količinama. Interakcije vode i stena, na osnovu rastvorenih jona F^-, SiO_2, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Li^+ i Sr^{2+} sugerišu da fluoridno gvožđevite podzemne vode potiču iz granitnih stena, obično iz albita, biotita, hornblenda[479] i piroksena i njihovih izmenjenih proizvoda kao što su kaolin i zemljište. Odnos logaritama TDS, Na/Na + Ca, Mg/Ca + Mg i Cl/Σ anjona su značajni u analiziranju uticaja vremenskih procesa razgradnje koji omogućuju dostupnost jona fluora u podzemnim vodama u ispitivanom području. Istraživanja PCA, takođe, pokazuju tesnu vezu između jona fluora i drugih elemenata u stenama i podzemnim vodama. Studije o proceni sadržaja fluorida u granitnim stenama, kineskim glinama, uzorcima tla i peska, takođe, ukazuju na prisustvo visokih koncentracija fluorida u ovim materijalima, a određene prosečne vrednosti fluorida su 1.939; 710; 254 i 16 mg/kg, respektivno.

Tokom izgradnje dva duboke okna, u okviru Podzemne istraživačke laboratorije Mizunami (*Mizunami underground research laboratory* - MIU) u gradu *Mizunami*, u centralnom Japanu, velika količina podzemnih voda sa visokom koncentracijom fluorida je ispuštena u okna. *Abdelgawad, et al. (2009)* su došli do zaključka da su pri hemijskom istraživanju u toku iskopavanja, koncentracije fluorida u oblasti oko MIU uveliko premašile one propisane japanskim standardima. Dakle, poreklo jona fluorida je eksperimentalno ispitivano. Uzorci su prikupljeni iz jezgra duboke bušotine, izvedene u studijskoj oblasti. Nivoi raspadanja i promena prikupljenih granita se veoma razlikuju. Granitni prahovi su korišćeni za merenje sadržaja fluorida u granitnim masama stena. Sadržaj fluorida je određen između 200 i 1.300 mg/kg. Prahovi su bili u kontaktu sa prečišćenom vodom tokom 80 dana. Rezultati interakcije vode i stena pokazali su da je granitni kamen jedan od glavnih izvora podzemnih voda bogatih fluoridom u oblasti *Mizunami*. Slika 45/VII pokazuje da je u većini uzoraka kamena uočeno obogaćenje sadržaja fluorida porastom reakcionog vremena. Ovo ukazuje na proces kojim se menjaju koncentracije fluorida kroz različite granitne uzorke. Promene koncentracija fluorida su posledica prostorne promene raspodele minerala bogatih fluoridima u granitu. Koncentracije fluorida u ovim rastvorima koji su mućkani tokom 80 dana varirale su između 2 i 7 mg/L. Ova promena se mogla dogoditi kao rezultat prostorne raspodele jona fluorida u granitnoj masi, što potvrđuju mineraloške analize sadržaja fluorida u nekoliko uzoraka. Testovi rendgenske analize difrakcije praha stene pre i posle interakcije vode i stena pokazuju

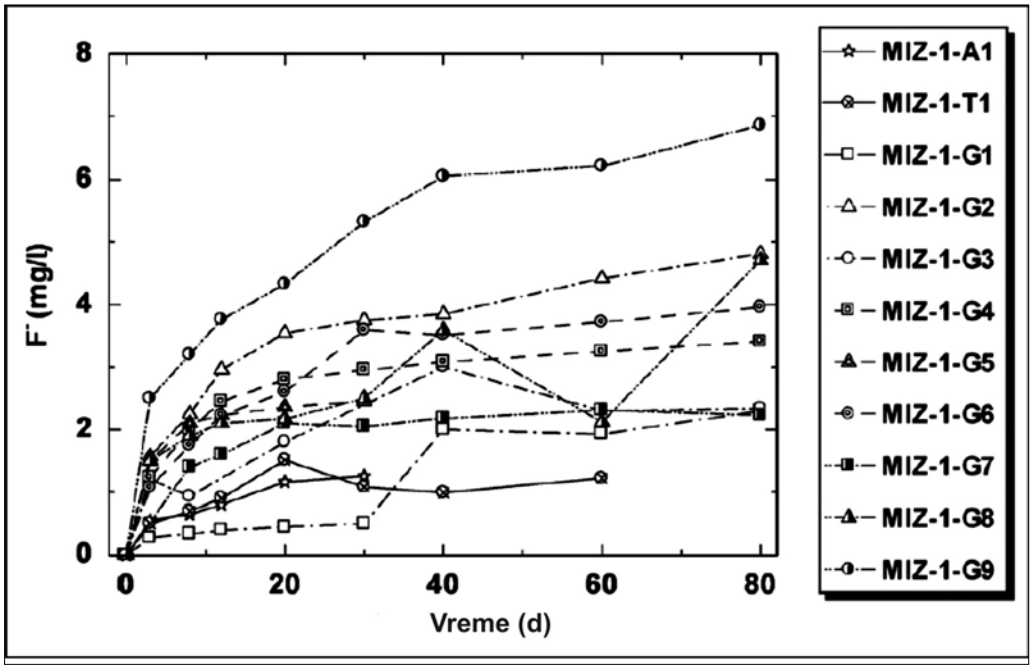
[477] **Pertit** se koristi da opiše srastanje dva feldspata, pri čemu mineral domaćin, strukturno kalijumom bogat feldspat ($KAlSi_3O_8$ u smeši) sadrži lamelne razložene komponente natrijumovom alkalnog feldspata ($NaAlSi_3O_8$). Obično su čestice minerala domaćina ortoklas ili mikroklin, a lamele su albit.

[478] **Liskuni** su grupa silikatnih minerala različitog sastava koji su izuzetno slojeviti. Izgrađuju mnoge stene. U njihov hemijski sastav ulaze kalijum, natrijum, magnezijum, gvozdje, litijum, cezijum i rubidijum sa OH grupom. U liskune spadaju: muskovit, biotit, flogopit, cinvaldit, lepidolit i paragonit. Takodje, otporni su na rastvaranja, nalaze se u pesku i svetlucaju. Ubrajaju i u petrogene minerale (grade stene), a ulaze u sastav raznih stena, na primer metamorfnu stenu gnais- muskovit, magmatsku stenu granit-biotit.

[479] **Hornblend** je kompleksna inosilikatna serija mineral (Fe-hornblend, Mg-hornblend i drugi). Mineral ima izomorfnu strukturu od tri molekula, i to Ca-Fe-Mg silikat, Al-Fe-Mg silikat i Fe-Mg silikat. Opšta formula Hornblenda je $(Ca,Na)_{2-3}(Mg,Fe,Al)_5(Al,Si)_8O_{22}(OH,F)_2$.

da je prisustvo minerala fluorita bilo relativno malo u poređenju sa drugim mineralima. Stepen raspadanja i promenljivosti može biti dodatni faktor izazivanja razlaganja minerala bogatih fluoridom. Međutim, analizom rendgenske difrakcije teško je protumačiti promenu u sastavu fluorita.

Genxu and Guodong (2001) su otkrili da se u sušnim oblastima severozapadne Kine, fluoridi javljaju uglavnom kao NaF i KF. Ovi sastojci su prilično univerzalni kako u prirodnim površinskim vodama, kao što su reke, jezera i rezervoari, tako i u podzemnim vodama. Izvori bogati fluoridom, relativno zatvorena hidrološka mreža,



Slika 45/VII *- Reakciono vreme u odnosu na koncentraciju fluorida za različite tipove stena*

kao i suva klima u sušnim unutrašnjim slivovima pružaju povoljne uslove za raspadanje, migraciju i obogaćivanje fluorida. Formiranje rečnog sistema u unutrašnjosti dovelo je do specifičnih obrazaca migracije i podele fluorida što je rezultiralo definisanjem tri glavne hidrohemijske zone:

1) Curenje –oticanje;
2) Oticanje-isparavanje; i
3) Rastvaranje- isparljivo obogaćivanje.

U depresijama jezerskih depozita krede i ranog pleistocena i na obodima pustinjskih oblasti, fluorid nije obogaćen samo u podzemnim vodama u poređenju sa površinskim, već pokazuje i vertikalno zoniranje, odnosno što je veća dubina veći je i sadržaj fluorida. Obogaćivanje fluorida i nedostatak su blisko povezani sa hidrohemijskim karakteristikama vodene mase. Generalno, predeli alkalnih voda sa niskim sadržajim SO^{2-}_4 i Ca^{2+} , kao što su tipovi vode Cl^{-}–HCO^{-}_3–Na^{+} ili HCO^{-}_3–Na^{+}, povoljni su za rastvaranje i obogaćivanje fluoridima.

Kudo, et al. (1987) su određivali koncentracije fluorida u vodi, sedimentima i biljkama na 26 lokacija duž pet reka u francuskim Alpima, gde su od kraja XIX veka fabrike aluminijuma ispuštale fluoride u okruženje. Uprkos velikom broju bioloških šteta prouzrokovanih zagađenjem fluoridom u prošlosti, nije pronađen alarmantan nivo fluorida u vodi, sedimentima ili biljkama. Koncentracija fluorida u vodi kretala se od 0,11 mg/L koji se smatra prirodnim nivoom do umerenog zagađenja od 0,62 mg/L. Najveća koncentracija fluorida od 360 mg/L je određena u sedimentima i 207 mg/L u biljkama. Povećanje koncentracije fluorida duž reke je bilo postepeno od uzvodnih do nizvodnih tokova. Ovo postepeno povećanje sugeriše da je putanja fluorida bila od fabrike do deponija, vazduha, cele doline, zatim i do reke. Količina fluorida transportovana iz doline *Maurienne* rekom *Arc* je procenjena na 680 tona godišnje. Od toga 97.8% mase (665 t) je transportovano tekućom vodom, a ostatak (2,2% ili 15 t) sedimentima koji su se kretali nizvodno.

Jacks, et al. (2005) su došli do zaključka da Indija ima sve veću učestalost stomatološke i skeletne fluoroze, sa oko 62 miliona ljudi u opasnosti. Podzemne vode sa visokim koncentracijama fluorida su prisutne posebno u oblastima čvrstih stena južno od doline Ganga i u sušnom, severozapadnom delu zemlje. Fenomen se odnosi na podzemne vode sa zaostalim alkalitetom ($Ca^{2+} < HCO_3^-$). Koncentracije fluorida su vođene adsorpcionom ravnotežom i rastvorljivošću fluorita. Evapotranspiracija dovodi do taloženja kalcita, snižavanjem aktivnosti kalcijuma i povećanjem odnosa natrijuma i kalcijuma, a to omogućava rast nivoa fluorida. U južnoj Indiji, čini se da je magnezijum pod kontrolom dolomita, dok sepiolit[480] i paligorskit[481] odvode magnezijum u Radžastanu, gde se fluorid oslobobađa pod alkalnim uslovima. Poslednja dva minerala su verovatno važni izvori i odvodi fluorida. Povećanje obima alkalnih zemljišta, kao rezultat navodnjavanja, dodatni je faktor u povećanju rasprostranjenosti fluoroze. Korektivne mere, uključujući dodavanje gipsa i sakupljanje kišnice su potrebni, čak i u oblastima gde alkalnost ne izaziva strukturne probleme u zemljištu.

Preovladavanje fluoroze je uglavnom uzrokovano unošenjem više fluorida kroz vodu za piće. Neophodno je pronaći endemske oblasti fluorida da bi se usvojile korektivne mere za rizik fluoroze kod ljudi. Ciljevi istraživanja *Viswanathan, et al. (2009)* su procene izloženosti ljudi, različitih starosnih grupa, fluoridu preko vode za piće i definisanje endemskih oblasti fluorida kroz mapiranje. Procena izloženosti fluoridima je postignuta kroz procenu nivoa fluorida u vodi za piće koristeći metodu fluorid jon selektivne elektrode. *Google Earth* i tehnika grafičkih prikaza su korišćeni za mapiranje endemskih područja fluorida. U studiji je primećeno je da je grupacija *Nilakottai* iz

[480] **Sepiolit** je vlaknasti glineni mineral, koji po hemijskom sastavu predstavlja hidratisani magnezijum-silikat, formule $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$. Naziv sepiolit potiče iz grčkog jezika i znači sipa. Prvobitni naziv sepiolita je bio planinska koža i planinsko drvo zbog vlaknaste strukture ili morska pena zbog male gustine i svetle boje. Sepiolit je mineral velike poroznosti i velike specifične površine, što ga čini izuzetnim sorbentom, kako za sorpcije iz gasne faze, tako i za sorpcije iz tečne faze. Kristališe u ortorombičnom sistemu.

[481] **Palagorskit** je Mg-Al filosilikat čija je formula $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH)\cdot 4(H_2O)$, a nalazi se u glinovitim zemljištima. Kristališe u prizmatičnom sistemu.

okruga *Dindigul* u *Tamil Nadu* izuzetno fluoridno endemska. Oko 88% sela u ovoj grupaciji imaju veći nivo fluorida od propisanog dozvoljenog limita u pijaćoj vodi. Izračunato je izlaganje fluoridu među različitim starosnim grupama u ispitivanoj populaciji u 32 sela. Maksimalne procenjene doze izloženosti su bile 0,19 mg/kg/dan za bebe, 0,17 mg/kg/dan za decu i 0,10 mg/kg/dan za odrasle. U poređenju sa adekvatnim unosom minimalne bezbedne doze nivoa izloženosti 0,01 mg/kg/dan za odojčad i 0,05 mg/kg/dan za druge starosne grupe, rizik po zdravlje ljudi zbog fluoroze u grupaciji *Nilakottai* je postao očigledan. Značajni nivoi (*P*) između grupa su bili manji ili jednaki 0,0009, a određena numerička povezanost nivoa fluorida u pijaćoj vodi i doze izlaganja fluoridu je prikazana preko regresionih jednačina (tabela 10/VII). Na osnovu dobijenih rezultata, ljudima iz grupacije *Nilakottai* se savetuje da konzumiraju vodu za piće sa fluoridom na nivou manjem od 1 mg/L. Preporučeno je državnim organima da preduzmu ozbiljne korake snabdevanja vodom za piće sa niskim sadržajem fluorida za sela pogođena fluorozom.

Tabela 10/VII *- Korelacija nivoa fluorida u pijaćoj vodi i maksimalne doze ekspozicije*

Starosna grupa	***Jednačina regresije***	***Koeficijent korelacije (r)***	***Koeficijent determinacije (R^2)***	***Značajni nivo***	***95% interval pouzdanosti***	***ANOVA***
Bebe	*Y= −0,0178 + 10,1646X*	0,9982	0,9964	*P = 0,0001*	0,9714 - 0,9999	*P < 0,001*
Deca	*Y= −0,07235 + 11,7085X*	0,9978	0,9956	*P = 0,0001*	0,9650 - 0,9999	*P < 0,001*
Odrasli	*Y= −0,06138 + 19,6034X*	0,9915	0,9830	*P = 0,0009*	0,8717 - 0,9995	*P = 0,001*

Y = nivo fluorida u pijaćoj vodi; X = maksimalna doza ekspozicije fluoridu; ANOVA-analiza varijanse

Jod

Jod-129 (^{129}I) je proizvod fisije vremena poluraspada od 15,7 miliona godina. Zbog svog dugog vremena poluraspada, visoke mobilnosti i visokog afiniteta ka ljudskom telu, ^{129}I se smatra jednim od najproblematičnijih radionuklida u deponiji nuklearnog otpada u dubini geološke formacije. *Amachi, et al. (2010)* su zasejali radioaktivnim obeleživačem ^{125}I kulture 16 vrsta anaerobnih mikoorganizama, uključujući nitrat redukujuće bakterije, gvožđe redukujuće bakterije, sulfat redukujuće bakterije i metanogene u cilju određivanje posedovanja sposobnosti vezivanja jodom. Utvrđeno je da je efikasnost oko polovine jedinjenja bila ispod granice detekcije (1,0%) i da je kod ostalih varirala između 1,0% i 6,3%, iako to nije bilo statistički značajno. Slični eksperimenti su izvedeni pomoću anaerobnih zajednica mikroba koji žive u podpovršinski formiranoj vodi bogatoj jodom prikupljenoj iz gasnog polja *Minami-kanto* u Japanu. Specifično usvajanje joda od strane mikrobioloških zajednica je procenjeno na 0,71 – 2,0 μg/g DW biomase, ukazujući da je sposobnost povezivanja, ako je prisutna, veoma ograničena. Ovim rezultatima se predlaže zaključak da anaerobni mikroorganizmi, u kontaktu sa aerobnim mikroorganizmima, niti povećavaju, niti potiskuju mobilnost ^{129}I u slučaju ispuštanja ovog radionuklida iz postrojenja za preradu otpada u okružujuću životnu sredinu.

Hou, et al. (2001) su razvili metodu za određivanje ^{129}I i ^{127}I u jedinjenjima jodida i jodata sadržanih u morskoj vodi. Jodid i jodat su prvo odvojeni metodom anjonske izmene iz morske vode. Odvojene frakcije različitih hemijskih jedinjenja joda su bile dodatno koncentrovane solventnom ekstrakcijom, a zatim konvertovane do cilja ozračivanja LiI[482]. Koncentracije ^{129}I i ^{127}I u različitim frakcijama su određene analizom neutronske aktivacije korišćenjem nuklearnih reakcija ^{129}I (n, γ)^{130}I i ^{127}I (n, γ) ^{128}I. Površinski i dubinski uzorci morske vode sa tri lokacije u *Kattegat* i Baltičkom moru su analizirani na ^{129}I i ^{127}I u jedinjenjima jodida i jodata i ukupnom neorganskom jodu. Izmereni nivoi su niski 2,3 × 10^{-15} mol/L ^{129}I i 7 nmol/L ^{127}I. Ispitivana je mogućnost korišćenja ove metode istraživanja geohemijskog kruženja joda u okeanu. Preliminarni rezultati pokazuju da je to moguće i da se ova metoda, takođe, može koristiti za istraživanje transporta, disperziju i mešavinu vodenih masa pomoću ^{129}I kao obeleživača ispuštenog iz postrojenja za reprocesing.

Andersen, et al. (2012) su procenili autoimunost štitne žlezde kod starijih ljudi koji žive u oblastima niskog unosa joda u organizam u odnosu na stalni preporučeni unos joda iz prirodnih izvora, kao i procenu značaja migracije. Sadržaj joda u vodi za piće se veoma razlikuje u danskim gradovima Randers i Skagen. Sakupljeni su uzorci krvi i urina od 430 dugovečnih stanovnika gradova Randers i Skagen koji su ispunili upitnik, starosti od 75 – 80 godina. Merena su antitela tiroid peroksidaze (*thyroid peroxidase antibody* - TPOAb) i antitela tiroglobulina (*thyroglobuline antibody* - TGAb) u serumu joda i kreatinina u urinu. Stopa učešća je bila 47% (*n* = 212 (muškarci/žene = 82/130) u Randersu i 218 (84/134) u Skagenu). Nedostatak joda je prevagnuo u Randersu dok su

[482] **LiI** je dobro poznati neogranski scintilator osetljiv na neutrone. On, takođe, odgovara na gama zrake, a razdvajanje neutrona od gama zraka vrši pulsnom analizom.

stanovnici Skagena sadržali veću količinu joda (srednji urinarni jod za Randers 74 μg/24 h i 184 μg/24 h za Skagen, $p < 0{,}001$). TPOAb su češća kod stanovnika Randersa 42%, nego kod stanovnika Skagena 32% ($p = 0{,}006$) i sa više jodne ekskrecije < 50 μg/24 h. Razlike između gradova su bile povećane dužim trajanjem boravka, a TGAb i TPOAb bili su suprotni ($p < 0{,}001$; $p = 0{,}007$). Autoantitela štitne žlezde su bila uobičajna u starosti, pod uticajem nivoa unosa joda, a najniža učestalost je pronađana pri preporučenom nivou unosa joda u organizam.

Wong and Cheng (1998) su modelovali analitičku šemu za određivanje rastvorenog organskog joda (*dissolved organic I* - DOI) u morskoj vodi. Koncentracija ukupnog joda je određena kao IO_3^- ili I^- posle kvantitavne oksidacije DOI do IO_3^- UV zračenjem, a sav inicijano formirani neorganski prisutni jod u uzorku je konvertovan u odgovarajući oblik za detekciju. Koncentracije DOI su procenjene kao ukupan jod I –TII, gde (TII) ili ukupni neorganski jod (*total inorganic iodine*), predstavlja zbir direktnih i nezavisno određenih koncentracija IO_3^- i I^-. Tačnost za određivanje ukupnog joda i DOI je ± 0,008 μmol/L, odnosno 0,02 μmol/L, respektivno. DOI je definisan kao univerzalan u priobalnim vodama i čini i do 40% ukupnog joda, te je stoga značajan i do sad u velikoj meri mimoilažen resurs rastvorenog joda. Koncentracija DOI se smanjivala povećanjem dubine, a povećavala prema obali u površinskim vodama. Sadržaj DOI je verovatno bila potcenjen u prethodno objavljenim analitičkim šemama. Doprinos DOI rastvorenom jodu može biti bezbedno zanemaren samo u dubini okeana.

Rastvoreni organski jod u vodama pri obali se razlaže pod uticajem sunčevog zračenja. U tom procesu, svaki mol DOI je pretvoren do oko jednog mola jodida, pri čemu je isčezavanje DOI i formiranje jodida direktno proporcionalno zračenju. Reakcija može biti izražena kao reakcija prvog reda u odnosu na koncentraciju DOI. *Wong and Cheng (2001)* su dobili da je veličina konstante prvog reda bila u opsegu između − 0,2 i − 0,6 m^2/kWh. Pri tipičnom zračenju od 0,5 – 1 kW/m^2 sunca pri nebu bez oblaka, vreme poluraspada DOI u odnosu na njegovo fotohemijsko raspadanje je trajalo više sati. Ova reakcija omogućava dodatni hemijski put za interkonverzije između rastvorenih jedinjenja joda u okeanu. Takođe, reakcija omogućava alternativna ili komplementarna objašnjenja za posmatranu fotohemijsku proizvodnju jodida i metil jodida u morskoj vodi.

Tokom leta 1987. godine, *Luther, et al. (1991)* su prikupili i analizirali uzorke vode iz zaliva *Chesapeake* na neorganska jedinjenja joda: jodide (katodnom striping voltametrijom), jodate (diferencijalnom pulsirajućom polarografijom) i ukupan jod (oksidacijom uzorka morske vode do jodata). Razlika između zbira neorganskih jedinjenje joda i ukupnog joda je bila značajna za oko 1/3 uzoraka prikupljenih u zalivu. Dakle, u ovim uzorcima je bila prisutna trećina ili više novih oblika joda. Ovi uzorci su bili prvenstveno iz površinskih voda zasićenih kiseonikom i visoke biološke aktivnosti koju su činili primarna produktivnost i bakterijski procesi. Ovaj novi oblik može dostići čak do 70% ukupnog joda. Vode koje sadrže male koncentracije kiseonika pokazuju manje novih oblika joda, dok anoksične i sulfidne vode pri dnu, sadrže samo jodide. Novi oblik joda je organskog porekla i verovatno je neisparljiv, a može biti svojstven peptidima i huminskim frakcijama. Samo redukovani jod (jodid i organski jod) je detektovan u vodama severnog dela zaliva, dok su samo jodidi i jodati

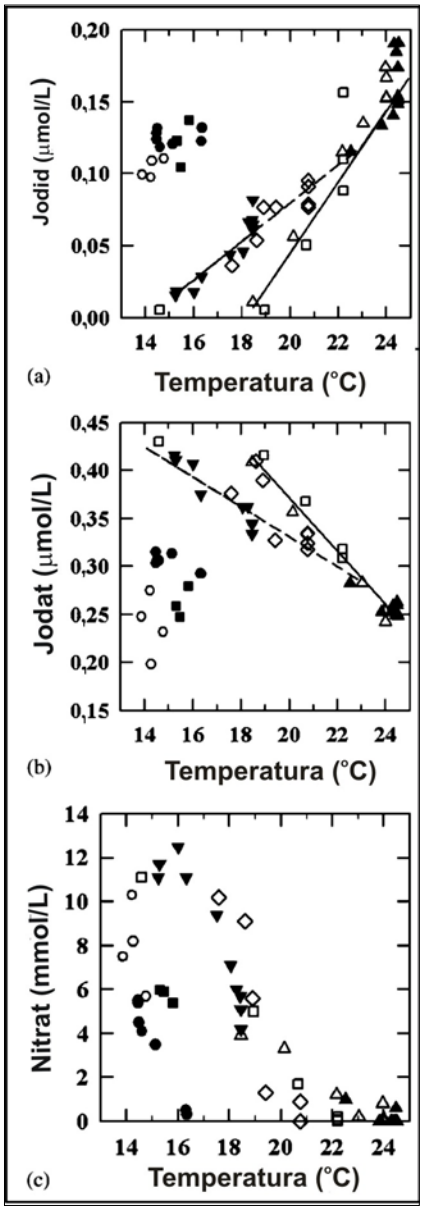
otkriveni u južnom delu zaliva. U samo dva uzorka je određena koegzistencija jodida, jodata i novog oblika joda. Jodid i organski jod su verovatno kružili u površinskim vodama severnog dela zaliva pomoću kombinacije biogeohemijskih i fotohemijskih procesa koji su proizveli reaktivne intermedijere, molekularni jod i hipojodnu kiselinu. Ove komponente reaguju brzo sa redukovanim organskim i neorganskih jedinjenja da bi održale redukovane oblike u vodenoj koloni. Samo ukupan jod je održavan kroz čitavo ušće. Neorganski oblici joda se mogu koristiti kao geohemijski obeležívači.

Stipaničev and Branica (*1996)* su zapazili specifične koncentracije joda, jodida i organskog joda u profilu vodenog stuba jezera Rogoznica, gde se odigravaju oksični i anoksični uslovi. Koncentracije jodata i jodida su određene direktno u uzorcima vode metodama DPASV i ACSV, respektivno. Koncentracije labilnih i stabilnih organojodnih jedinjenja su određene korišćenjem DPASV u uzorcima predtretiranim hlorisanom vodom i UV zračenjem kombinovanim vodonik-peroksidom i naknadnim dodavanjem hlorisane vode. U ispitivanom stratifikovanom vodenom stubu, uz praćenje saliniteta i rasta rastvorenog kiseonika, sa izraženom biološkom produktivnošću, određene su visoke koncentracije jodida (do 0,87 µmol/L) i kao i značajni sadržaji labilnog (do 37%) i stabilnog organo-joda (do 30%). Formiranje labilnog organo-joda najviše zavisi od hemijskih reakcija sa rastvorenim oblicima sumpora i organskim jedinjenjima, kao i procesom remineralizacije stabilnih organskih jedinjenja joda.

Wong, et al. (2004) su sakupili uzorke za određivanje jodata i jodida dobijene na 26 stanica u pet poprečnih preseka morskog grebena u istočnoj Kini. Voda koja se podizala na gore preko ivice grebena na lokaciji *25,5°N*, bila je specificirana kao podpovršinska, hladna (< 18 °C), bogata nitratima (> 6 µmol/L), bogata R-jodatima (> 0,35 µmol/L) i siromašna R-jodidima, uz odnos jodati/jodidi > 5. Koncentracije R-jodata i R-jodida su normalizovane prema salinitetu od 35. Hladna voda iz dubljih slojeva koja se podizala, mogla se pratiti dalje od svog izvornog regiona pomoću jedinjenja joda, ukazujući na to da se podizanje vode dogodilo u centrima na ivici grebena. Pored centra podizanja hladne vode na 25,5°N, drugi centar je pronađen na 27°N, kako je i predloženo u najnovijim rezultatima modelovanja. Uzdignuta voda je bila prisutna duž cele dužine spoljašnjeg grebena u izučavanoj oblasti od 25°N do 29°N. Priobalna intruzija preko grebena je bila intenzivnija u južnom delu grebenskog dela mora gde je dostigla sredinu spruda. Na površini mora uzdignuta voda može biti detektovana kao kontinualna traka vode sa niskim sadržajem R-jodida (< 0,12 µmol/L), niskim sadržajem R - jodata (> 0,3 µmol/L) i visokim odnosom jodat/jodid (> 2,5), koja prelazi preko cele dužine srednjeg i spoljašnjeg dela grebena. Dakle, uticaj uzdižuće vode morskog grebena je prodorniji nego što bi se moglo tumačiti raspodelom temperature i samih nitrata. Visoke površinske koncentracije rastvorenog organskog joda su povezane izrazitim pramenom (plumom) na površini vode nastalim od razblaženja iz reke Jangce duž kineske obale. Iako se promene u koncentracije jodata u površinskim vodama ne mogu objasniti redukcijom samo jodata do jodida, mogle bi se obimno objasniti kada je konverzija jodata do DOI, takođe, omogućena. U okviru primene modeliranja, geohemijska dinamika sistema joda istočnog kineskog grebena je bila kvalitativno nezavisna od veličine transporta tople vode iz tajvanskog moreuza. U okviru mogućeg opsega do 1 Sv, bez izuzetka, jodat je potrošen, a jodid je

proizveden u sistemu. Prateći neto eksport jodida na susedna mora, Kurošio i Japansko, isti je iznosio 1(± 0,5) × 10^9 mol/god. Dakle, uzgredna mora mogu igrati ulogu prioritetne lokacije za redukciju jodata do jodida i, takođe, neto izvora jodida u unutrašnjosti okeana. Proizvodnja jodida čini samo 40(± 10)% potrošnje jodata, sugerišući da je jodat pretvoren ne samo u jodid, već i u ostale oblike joda u grebenskom sistemu. Odnosi koncentracija jodida, jodata, nitrata i temperature ispitivana tri regiona su prikazani na slici 46/VII.

Cook, et al. (2000) su prikazali rezultate istraživanja specijacije joda u vodama bogatim huminima u ušću reke Huon[483] na Tasmaniji, u Australiji. Uzorci vode su uzeti iz ušća sa različitih lokacija tokom leta i zime. Uzorci su analizirani na više parametara uključujući jodat, jodid, ukupan jod, nutrijente, hlorofil *a*, rastvoreni organski ugljenik i salinitet. Ukupni jod unutar ušća je bio konstantnog sadržaja bez obzira na sezonu. Koncentracije jodata su se menjale linearno sa salinitetom, ali postaju neprimetne pri niskom salinitetu, na kraju ušća. Koncentracije jodida su pokazale nepovezanost sa salinitetom, ali pokazuju pozitivnu korelaciju sa ukupnim rastvorenim fosforom tokom leta, ukazujući da su koncentracije jodida unutar ušća upravljane za vreme biološke aktivnosti ili odmah posle, odnosno u periodima visoke produktivnosti. Organski jod je proizveden unutar ušća, a frakcija prisutnog joda u ovom obliku se povećava u vodama slabog saliniteta gde su najveće koncentracije DOC.



Slika 46/VII *- Relacija između (a) jodida, (b) jodata (c) nitrata i temperature na lokalitetu Kuroshio (St. 18 -□, 35 -▲, i 55 -△), zoni podižuće vode (St. 34 -◊, i 52 -▼) i razblaženoj vodi regiona Changjiang (St. 11 -●, 29 -○, i 30 -■)*

Jod je važan element u tragovima u geološkim i biološkim procesima. *Muramatsu, et al. (2004)* su sumirali poslednje rezultate i nove eksperimentalne podatke i posmatranja obavljena u cilju poboljšanje razumevanja nivoa koncentracije i uloge prirodnih i antropogenih

[483] Reka ***Huon*** je četvrta reka po dužini u Tasmaniji, u Australiji. Dužina reke je 174 km. Uliva se širinom od 5 km u Tasmanijsko more u blizini zaliva *Surveyors*. Najmanja dubina reke je 3 m, a najveća 12 m.

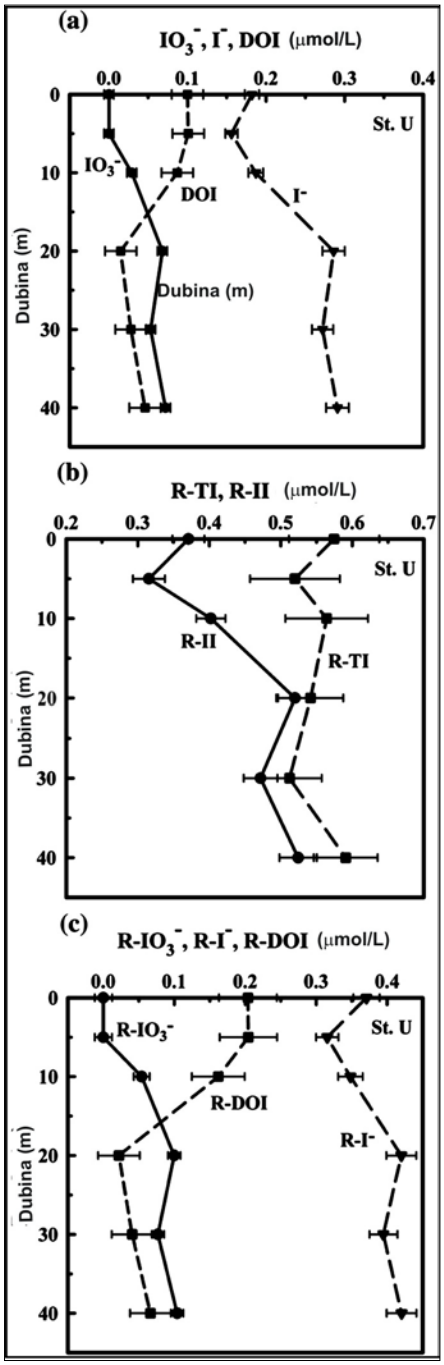
nuklida joda u globalnoj životnoj sredini. Procenjena je distribucija stabilnog joda u zemljinoj kori korišćenjem podataka o koncentracijama u nizu reprezentativnih uzoraka. Uticaj subdukcije morskog ciklusa joda ispitivan je pomoću sistematike ^{129}I slanih rastvora bogatih jodom iz Japana. Značaj mikroorganizama za prirodni ciklus joda je pokazan u novijim istraživanjima sorpcije joda na zemljištu i volatilizaciji joda iz kopnenih i morskih okruženja. U studiji su objavljeni izmereni nivoi antropogenog ^{129}I iz uzoraka prikupljenih u blizini fabrike za preradu iskorištenog nuklearnog goriva u Japanu.

Specijaciju rastvorenog joda u površinskoj morskoj vodi su u priobalju Antarktika, ispitivali *Chance, et al. (2010).* Ispitivanja su izvođena tokom perioda tri žarka leta. Mesto uzorkovanja je bilo biološki produktivno, sa letnjim cvetanjem algi povezanim jakim sezonskim promenama fizičkih i hemijskih parametara. Rezultati ukazuju na sezonalni ciklus, u kojem se tokom leta povećavaju koncentracije jodida, a smanjuju koncentracije jodata, mada je veličina tih promena predmet značajne promenljivosti na nivou višegodišnjih praćenja. Koncentracije jodida su tipično veoma niske, sa minimalnim vrednostima od 10 do 20 nmol/L na početku i kraju letnjeg perioda i letnjim maksimumom oko 35 nmol/L u sezoni 2005/2006. godine, 150 nmol/L 2006/2007. godine i 82 nmol/L 2007/2008. godine. Detaljnija zapažanja koncentracija jodida i jodata dobijenih tokom leta 2006/2007. godine pokazuju da je akumulacija jodida u odličnoj korelaciji sa integrisanom biološkom primarnom produktivnošću i implicitnim odnosom I/C asimilacije od $1{,}6 \times 10^{-4}$.

Wong and Cheng (2008) su određivali raspodele jodata, jodida i rastvorenog organskog joda utvrđene u dva duboka podbasena zaliva *Chesapeake*, plitkoj vodi na ulazu u zaliv i u graničnoj zoni severnog Atlantika, u periodu između kasnog proleća i rane jeseni duž neto putanje protoka od ulaska i izlaska vode iz zaliva pomoću poboljšane analitičke šeme dizajnirane za kvantitativno iskorišćenje DOI. Koncentracija R-DOI pronađena u površinskom mešanom sloju gornjeg zaliva je bila duplo veća od pronađenih na istoj lokaciji u prethodnim istraživanjima. U istraživanjima je usvojeno da je R-X koncentracija rastvorenih jedinjenja joda X koja je normalizovana prema stalnom salinitetu od 35. Tako je DOI u vodama ušća tokom ranijih istaživanja možda značajno podcenjen. Praćenjem vode tokom njene neto putanje, jodat inicijalno predstavlja više od 60% ukupnog joda (*total iodine* - TI) u izvornoj vodi srednjeg atlantskog zaliva izvan poluostrva Delmarva. Pošto je ova voda ušla u zaliv *Chesapeake* kroz severni deo ušća, koncentracija R-jodata je opadala dok je sadržaj R-jodida postepeno povećavan do maksimuma od 0,42 µmol/L u dubokoj vodi gornjeg dela zaliva. Raspodele rastvorenih oblika joda sa ispitne stanice u gornjem delu zaliva su prikazane na slici 47/VII. Zatim je uočeno značajno odstupanje koncentracija R-jodata ,dok je R-jodid smanjen u izlaznoj vodi koja ističe kroz južni deo ušća iz zaliva, a kasnije biva povučena Golfskom strujom. Koncentracija R-DOI u površinskoj vodi se ponaša isto kao i R-jodidi i dostiže maksimum od 0,20 µmol/L u gornjem delu zaliva. Međutim, R-DOI je osiromašen u dubokoj vodi u sub-basenima.

Njegova koncentracija se smanivala na vrednosti približne granici detekcije u suboksičnim vodama u gornjem zalivu. R-TI u zalivskoj vodi je daleko premašivao sadržaj ukupnog joda u ulaznoj vodi srednje atlantskog zaliva i dostizao 0,55 µmol/L u gornjem zalivu. Ovakve distribucije jedinjenja joda ukazuju da, kako voda iz srednjeg atlantskog zaliva prodire u zaliv *Chesapeake*, u dobro oksidovanom mešovitom površinskom sloju, jodat biva redukovan u jodid, a neorganska jedinjenja joda, takođe, mogu biti konvertovana u DOI. U dubokoj vodi, jodati i DOI su bili konvertovani u jodid. Naglašavajući ovu interkonverziju između jedinjenja joda, rastvoreni jod, najverovatnije u obliku jodida, dodat je u vodenu masu iz osnovnoh sedimenata, a taj proces je posebno značajan u suboksičnim dubokim vodama gornjeg dela zaliva. Mešanje između površinskog mešanog sloja i duboke vode bi, takođe, moglo povećati koncentracije jodida i ukupnog početnog joda.

Hemijska jedinjenja joda iz sedam morskih algi *Codium fragile, Ulva pertusa, Monostroma nitidum, Gracilaria confervoides, Sargassum Kjellmanianum, Dictyopteris divaricata* i *Laminaria japonica* su istraživali *Hou, et al. (1997)* koristeći analizu aktiviranja neutrona u kombinaciji sa hemijskom separacijom. Određivan je sadržaj ukupnog joda, joda rastvorljivog u vodi, organskog joda rastvorljivog u vodi, I^- i IO_3^-. Rezultati pokazuju da se hemijska jedinjenja i sadržaj joda u različitim algama značajno razlikuju. Najveći sadržaj joda od 734 mg/kg je pronađen u algi *Laminaria japonica,* pri čemu je 99,2% od ukupnog joda je bilo rastvorljivo u vodi. Sadržaji joda u ostalih šest vrsta algi su niži pri čemu rastvorljivi jod čini od 16 do 41% ukupnog sadržaja joda. U vodenom filtratu jod je uglavnom u obliku I^-, koji čini više od 61 – 93% vodenog rastvora joda. Procenat organskog joda iznosi 5,5 – 37,4%, dok je sadržaj IO_3^- najniži i iznosi 1,4 – 4,5%.



Slika 47/VII *- Raspodele (a) jodata (IO_3^-), jodida (I^-) i DOI; (b) R-II i R-TI; i (c) R-jodati (R-IO_3^-), R-jodidi (R-I^-), i R-DOI na stanici U u gornjem delu zaliva*

Ovaj rezultat nagoveštava da je mehanizam obogaćivanje joda različit za različite vrste algi i da je njihova bioraspoloživost, takođe, promenljiva.

Wong and Zhang (2003) su zapazili da su specijacija rastvorenog joda i distribucije jedinjenja joda u dubokom zalivu *Chesapeake* pretrpele sezonalne promene kao odgovor na promene u preovlađujućem redoks stanju. U dubokoj vodi odnosi jodata prema jodidima i jodata prema neorganskom jodu progresivno su opali od zime do leta, pri čemu je duboka voda bila siromašna kiseonikom, pre nego što se oporavila na jesen i postala opet obogaćena kiseonikom. Sastav površinske vode je pratio isti trend. Međutim, u ovom slučaju, povišene biološke aktivnosti u proleće i leto su poboljšale biološki posredovanu redukciju jodata do jodida od strane fitoplanktona i doprinele nižim odnosima pronađenim tokom tih godišnjih doba. Dodatni uticaj na ovaj redoks ciklus je bio ciklus inputa i uklanjanje rastvorenog joda, verovatno kao rezultat interakcije između vodenog stuba i osnovnih sedimenata. Jod je dodat u zaliv tokom leta, kada je duboka voda bila više redukovana i uklonjen iz zaliva u jesen, kada je duboka voda ponovo postala obogaćena kiseonikom. Treći ciklus je bio među konverzija neorganskog joda i rastvorenog organskog joda. Konverzija neorganskog joda do DOI je više preovladavala u proleće. Kao rezultat ovih biohemijskih reakcija u zalivu, tokom izmene između zaliva i severnog Atlantika, voda obogaćena jodatom i osiromašena DOI je uvežena u zaliv dok je voda obogaćena jodidima i DOI bila eksportovana u Atlantik. Izvoz jodida iz ovih geohemijskih reaktivnih sistema duž kopnenih margina doprinosi obogaćivanju površine otvorenih okeana jodidima.

Abdel-Moati (1999) su prikupljali uzorke površinske vode, kao i vode pri dnu, tokom perioda visokih i niskih poplava, dužinom ušća reke Nil i volumetrijski određivali rastvorena jedinjenja joda. Jod se javlja u ušću, kao i jodat, jodid i organski jod. Sadržaj ukupnog joda se povećava salinitetom, pokazujući istaknuti izvor u površinskim i vodama pri dnu, tokom visokog protoka nagoveštavajući unos joda. Za vreme niskog protoka, ukupan jod se manifestuje istovremeno dodavanjem i uklanjanjem tokom ciklusa mešanja. Maksimalni ulaz je bio povezan turbiditetom i maksimumom hlorofila poreklom iz poljoprivrednog antropogenog ulaza jezera *Burullus*. Obogaćivanje ukupnog joda pri dnu se podudara sa sulfidnom proizvodnjom u anoksičnoj zoni. U 1993. godini godišnji fluks ukupnog rastvorenog joda iz Nila do jugoistočnog Mediterana je bio oko 100×10^6 g/god. Jodat nije bio izmeren ispod saliniteta od 19, ni u anoksičnim vodama. Ova pojava uglavnom potiče od morskih voda koje doprinose sa između 38 – 65% ukupnog rastvorenog joda tokom visokih poplava i sa 44 – 90% tokom niskih poplava. Sadržaj jodata je u površinskom sloju bio gotovo nepromenljiv. Interakcija jodata tokom perioda niskih poplava pokazuje tri različita među odnosa sa ostalim rastvorenim komponentama i to: u morskoj vodi, reci, jezerskoj vodi i anoksičnoj vodi pri dnu. Jodidi rečnog, morskog i sedimentnog porekla, gotovo su bez izuzetka dominantna frakcija joda u površinskim vodama i vodama pri dnu ušća Nila. Tokom perioda visokog i niskog protoka, jodidi su pokazivali povećanje salinitetom u gornjem ušću praćeni dramatičnim smanjem prema strani ušća bližoj moru preko saliniteta sa vrednostima 17 – 23 za površinske slojeve i 16 – 28 za slojeve na dnu. Tokom niskog protoka jod je zauzimao ušće iz morske vode kao jodat koji je konvertovan pri donjem sloju u jodid sulfidnim jonima prisutnim tokom anoksičnih

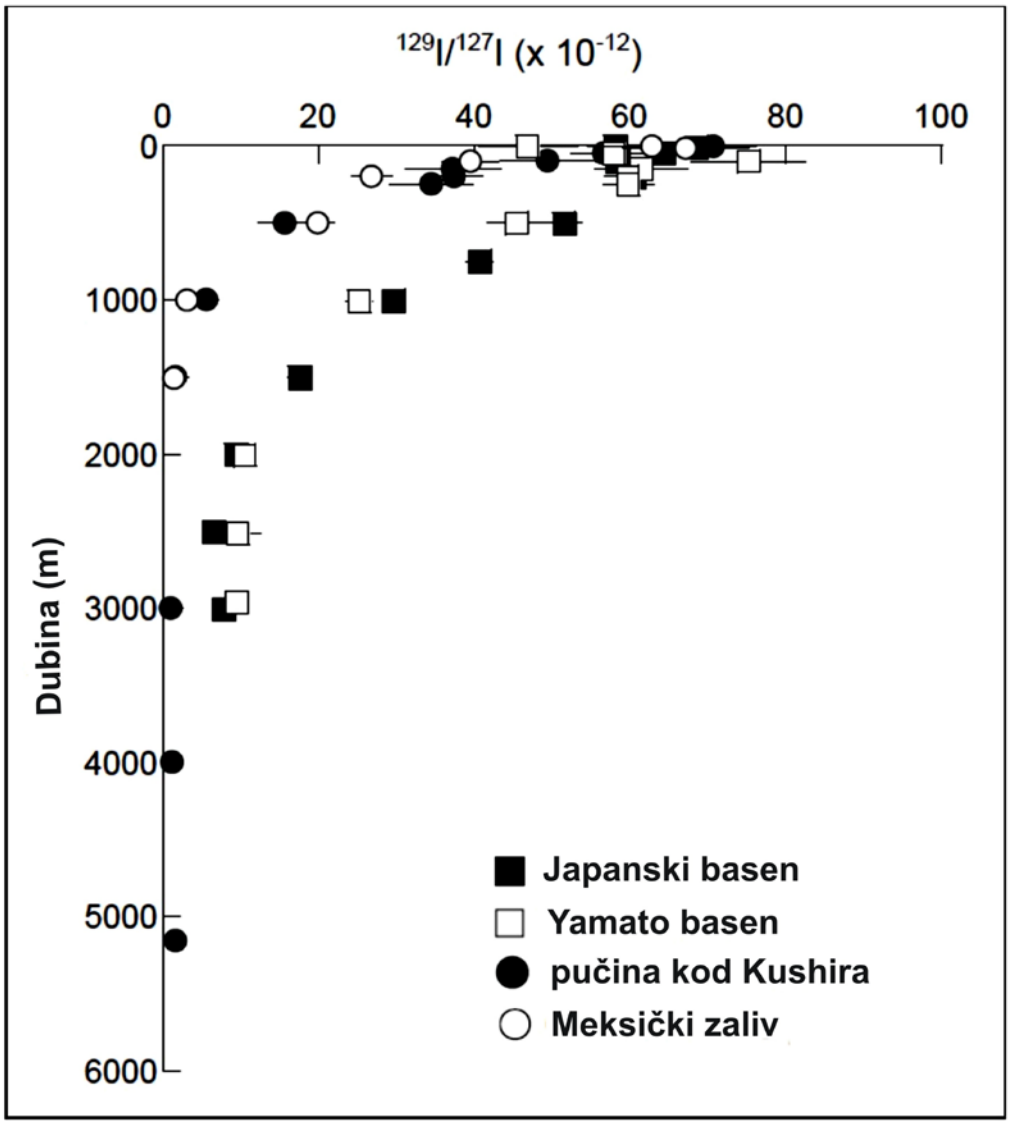
uslova. Organski jod je rečna izvedena vrsta, pojavljujući se na površini vode i pri dnu, koegzistirajući sa jodatima i jodidima u rečnoj vodi, doprinosom između 9 – 40% i 23 – 29% od ukupnog joda. Procenjeno otpuštanje fluksom od 6 ± 2,3 μmol/m^2 dan iz dna oksičnih sedimenata, povećava se do 13,4 μmol/m^2 dan u anoksičnoj zoni, i dovoljno je da podigne koncentraciju jodida do blizu 500 nmol/L u vodama bliskim dnu.

Promena u koncentracijama izotopa joda (^{129}I, $T_{1/2}$ = 15,7 Mgod), radioaktivne komponente otpada nuklearnog goriva niskog nivoa zračenja, dokumentovana je za površinske vode i duboke profile prikupljene tokom 2001. godine. Duž preseka od norveške obalske struje do Severnog pola. *Alfimov, et al. (2004)* su u površinskim vodama u blizini norveške obale pronašli 20 puta veću koncentraciju ^{129}I od one u površinskim vodama Arktičkog okeana. Dubinski profili uzorkovanog ^{129}I iz Arktičkog okeana otkrivaju oštar pad koncentracije na dubini od 300 do 500 m, praćen slabijim gradijentom proširenim prema dnu. Dvostruki porast koncentracije ^{129}I je primećen u gornjih 1.000 m od 1996. godine. Na osnovu poznatih procena morskog prelazog vremena od otpuštanja izvora (nuklearni kapaciteti prerade u *La Hague* u Francuskoj i u *Sellafieldu* u Velikoj Britaniji), dupliranje zaliha ^{129}I u prvih 1.000 m Arktičkog okeana je bilo očekivano da se desi između 2001. i 2006. godine. Pošto je ^{129}I polarnog mešanog sloja i atlantskog sloja Arktičkog okeana izložen cirkulaciji strujom *East Greenland* u nordijska mora i severni deo Atlantskog okeana, dalje širenje i povećanje koncentracije izotopa u tim oblastima će se dogoditi u skorijoj budućnosti.

Cooper, et al. (2001) su na osnovu uzorkovanja vode tokom 1993. godine, četvrte zajedničke rusko-američke ekspedicije u Beringovom i Čukotskom moru (*IV Russian–US Joint Expedition to the Bering and Chukchi Seas* - BERPAC) zaključili da je opterećenje Tihog okeana dugoživećim radionuklidima ^{129}I relativno nisko u Pacifiku pod uticajem Arktika, naročito u poređenju sa vodama visoke geografske širine pod uticajem severnog Atlantika. Dobijene niske koncentracije javljaju se uprkos prisustvu potencijalnih potopljenih antropogenih izvora u Istočnom moru (Japansko more), i u sevrozapadnom Tihom okeanu, istočno od poluostrva Kamčatka. Koncentracija ^{129}I koja ulazi u Arktički okean kroz Beringov moreuz od ~ 0,7 × 10^8 atoma/kg, je samo neznatno veća od zapaženih u dubokim vodama Pacifika. Slične koncentracije (0,44 – 0,7 × 10^8 atoma/kg) merene u moreuzu *Long Strait* ukazuju na beznačajan prenos ^{129}I ka istoku u Čukutsko more u sibirskoj obalskoj struji, sibirskih marginalnih mora prema zapadu. Međutim, koncentracije zabeležene u ovoj studiji su veće za jedan red veličine od procenjene ulazne koncentracije Beringovog moreuza (1,0 × 10^6 atoma/kg) poreklom od masenih bilansa atomskih bombi, koji podržava druge postojeće dokaze za značajno atmosfersko taloženje radionuklida u okeanskoj površinskoj vodi. Uzorci prikupljeni pri dnu vode u produktivnim vodama Beringovog i Čukutskog mora, takođe, nagoveštavaju da regeneracija taloga može lokalno da podigne koncentracije ^{129}I, i utiče na njegovu upotrebnu vrednost kao masenog obeleživača vode. Kao deo ovog istraživanja su takođe merena dva duboka profila ^{129}I u Istočnom moru 1993-1994. godine. Koncentracija ^{129}I u blizini površine je bila u intervalu od 0,12 do 0,31 x 10^8 atoma/kg. Koncentracija ^{129}I je pokazivala stalan pad dubinom, iako zbog dubokog aktivnog mešanja vode, svih 3.000 m vodenog stuba premašuje prirodne koncentracije radionuklida. Atomski odnos ^{129}I/^{137}Cs u Istočnom moru, takođe ukazuje

na višak ^{129}I iznad procene posledica atomskih proba, verovatno kao ishod atmosferskog taloženja koje definitivno potiče od nuklearnih postrojenja.
Prirodne uzorke, kao što su morska voda, morske alge, jezerska voda, jezerski sedimenti i trava prikupljene iz oblasti Baltičkog mora analizirali su *Hou, et al. (2002)* na ^{129}I i ^{127}I, analizom radiohemijske neutronske aktivacije. Koncentracije ^{129}I u morskoj vodi 2.000. godine, uzorkovanoj u blizini ostrva *Borholm* i *Møen* u Baltičkom moru su dostigle 6,0 × 10^{-13} i 16 × 10^{-13} g/L, respektivno, koje su za više od dva reda veličina veće od globalnog nivoa posledica atomskih proba. Najveća vrednost od 270 × 10^{-13} g/L se nalazi u morskoj vodi sa lokacije *Kattegat*. Poređenjem nivoa ^{129}I u jezerskoj vodi i padavinama u ovom regionu, procenjeno je da više od 95% ^{129}I u Baltičkom moru potiče od emisija prerade nuklearnog otpada, pogotovo iz francuske nuklearne elektrane prerade goriva u *La Hagu*. Više od 30% ^{129}I u severnom Baltiku i 93% na lokaciji *Kattegat* potiče direktno od ispuštanja zagađenja evropskih postrojenja za reprocesing nuklearnog goriva u more.

Truesdale, et al. (2000) su merili sadržaje rastvorenog TI i jodata, približno duž transekta severoistok-jugozapad između ostrva Britiš i Folkland. Sadržaj ukupnog joda je pokazivao veoma male promene između površine i dubine od 200 m. Za površinske uzorke koeficijent varijacije je bio 3,5%. Koncentracije jodata su varirale između 0,30 i 0,45 μmol/L, sa najnižom izmerenom na ekvatorijalnoj površini. Ovi rezultati su korišćeni zajedno sa ranijim sličnim za Tihi okean kao argument da, u principu, redukcija jodata može biti odvojeno modelovana od regeneracije usvajanjem joda. Korelacija između koncentracija jodata i nitrata je visoka (r^2 > 0,93) u permanentno stratifikovanim subtropskim i tropskim vodama. Međutim, podizanje hladnije vode ka površini kod lokacije *Cape Verde* pokazuje da su ove korelacije pre rezultat hidrografskog kuplovanja umesto direktnog hemijskog povezivanja dva sistema.
Predviđajući oslobađanja ^{129}I iz novoiskorišćenog postrojenja za reprocesing nuklearnog goriva u mestu *Rokkasho*, u Japanu, pre ove operacije, *Suzuki, et al. (2010)* su od površine do dna merili nivoe ^{129}I u morskoj vodi zapadnog dela severnog Tihog okeana i Japanskom moru. Odnosi izotopa joda (^{129}I/^{127}I) u površinskoj morskoj vodi otvorenog mora kod mesta *Kushiro*, japanskog basena i *Yamato* basena su iznosili (7,1 ± 0,3) × 10^{-11}, (5,8 ± 0,2) × 10^{-11} i (4,6 ± 0,2) × 10^{-11}, respektivno. Odnos ^{129}I/^{127}I u dubokim slojevima vode pučine ispod 1.500 m dubine je bio konstantan i iznosio je (1,5 ± 0,4) × 10^{-12}. Pošto se ovaj odnos slaže sa prirodnim poreklom ^{129}I/^{127}I odgovarajući iznosu od (1,5 ± 0,015) × 10^{-12}, antropogeni ^{129}I nema uticaja na duboki sloj ispod ove dubine. Sa druge strane, odnos ^{129}I/^{127}I u sloju na dnu ispod 2.000 m dubine u Japanskom i *Yamato* basenu je, takođe, bio konstantan, ali njihovi odnosi su bili (7,1 ± 0,8) × 10^{-12} i (9,1 ± 0,6) × 10^{-12}, respektivno. Uzimajući u obzir prirodni odnos ^{129}I/^{127}I, basen dna Japanskog mora je bio pod uticajem anrtopogenog ^{129}I. Šta više, količine antropogenog ^{129}I u japanskom basenu i basenu *Yamato* su bile tri puta veće nego na otvorenom moru. Dubinski profili za tri ispitivane lokacije su prikazani na slici 48/VII, zajedno sa profilom iz Meksičkog zaliva *(Schink, et al. 1995)* čiji su podaci pokazani radi poređenja sa ispitivanim lokacijama.



Slika 48/VII *- Vertikalni profili izotopskog odnosa joda u Japanskom moru (Japanski basen: ■ i Yamato basen: □) Tihom okeanu (na pučini lokacije Kushiro: ●) zajedno sa zalivom Gulf of Mexico: ○*

Koncentracije jodata i TII su merili *Truesdale, et al. (2001)* u blizini površinskih i voda srednjih dubina (0 – 200 m) Baltičkog mora. Merenja su izvođena južno od 59°N geografske širine, tokom avgusta 1999. godine. Dodatno je meren organski jod na sedam odabranih lokacija tokom avgusta 2000. godine. Dobijeni rezultati pokazuju, da interakcija joda nije uobičajena i u skladu je sa modelom biogeohemijskog kruženja uočenog bilo gde u okeanima povezanim posebnim hidrografskim karakteristikama ispitivanog fjorda. Tako su koncentracije ukupnog neorganskog joda racionalizovanog na salinintet 35 bile najviše (~ 0,60 µmol/L) u vodi na dnu ili na oko 200 m, iznad dna,

verovatno kao rezultat remineralizacije. U međuvremenu, jodati su bili više koncentrovani u vodi bliže površini nego na dnu, nagoveštavajući redukciju jodata u vodama bliskim dnu. Uprkos ukupnom neuobičajenom obrascu, u većem delu vodene mase ukupan neorganski jod se izgleda meša konzervativno između vode izvan glavne mase na lokaciji *Darss Sill* (Σ*I* = 0,16 µmol/L, 13*S*) i one unutar samog mora (Σ*I* = 0,09 µmol/L, 6*S*). Istovremeno, koncentracije jodata su bile visoke u ulaznim vodama, ali veoma niske iza punkta *Darss Sill* (~ 0,04 µmol/L), pokazujući male promene pri salinitetima manjim od 12. Organski jod je bio generalno nizak (0,010 µmol/L), izuzev na jednom ispitnom mestu na dubini od 60 m gde je bio visok i iznosio 0,040 µmol/L.
Tagami and Uchida (2006) su merili metodom IC-ICP-MS koncentracije halogena (Cl, Br and I) u 30 japanskih reka. Koncentracije Cl, Br i I u svakoj reci, dobijene sa 10 uzorkivačkih tačaka od gornjeg toka reke do ušća, imale su tendenciju povećanja u blizini rečnog ušća. Dijapazoni geometrijskih sredina za Cl, Br i I u svakoj reci su bili 1,0 – 19,4 mg/L, 2,5 – 67,9 µg/L, i 0,18 – 8,34 µg/L, respektivno. Da bi se uporedili odnosi halogena prema okružujućem medijumu, izračunati su odnosi koncentracija Br/Cl i I/Cl. Opseg odnosa Br/Cl je iznosio (2,3 – 7,8) $\times 10^{-3}$ (geometrijska sredina: 3,74 $\times$ 10^{-3}), i bio je gotovo konstantan osim u reci *Yoneshiro*. Procenjeno je da je 60 - 80% od ukupnog Br u sredini nižih delova ove reke bio višak Br. Hemijski oblik Br se generalno u svim rekama razmatrao kao Br^-. Odnosi I/Cl su imali različite trendove u rekama koje se ulivaju u Japansko more i Tihi okean, verovatno zbog različitih geoloških karakteristika u rečnim slivovima.

Wong (1995) je utvrdio distribucije jodida, jodata i ukupnog joda duž preseka od Saragasovog mora, preko Golfske struje do epikontinentalnog pojasa u južnom atlantskom zalivu tokom novembra 1990. godine. Zapadna granica Golfske struje na spoljašnjem gornjem delu padine grebena je specifična po strmim kosim izotermama i izopletama jodida i jodata, koje su posledica hladne vode koja je bila bogata jodatima, a na nagibu gotovo lišena jodida. Zapaženo je relativno dobro mešanje vode kod središnjeg i unutašnjeg dela grebena. Koncentracija jodata u površinskim vodama smanjena je prema obali od > 0,3 µmol/L u Saragasovom moru, Golfskoj struji i spoljašnjem delu grebena, do 0,29 µmol/L u oblasti srednjeg grebena, 0,19 µmol/L na granici spoljnog i unutrašnjeg grebena i 0,11 µmol/L u unutrašnjem grebenu. Istovremeno, koncentracija jodida je bila povećana sa < 161 nmol/L do 175 nmol/L, 257 µmol/L i 300 nmol/L. Promene u koncentraciji su izraženije u vodi spoljnjeg grebena u oblasti oko 30 km od obale. Tokom istraživanja nisu bile dokazane značajnije koncentracije organskog joda. Dobijene distribucije jodida i jodata nagoveštavaju da južni atlantski zaliv može imati ulogu geohemijskog procesora rastvorenog joda. Jodat je dodat u oblast vode grebena tokom topografski indukovanog podizanja dubljih hladnih slojeva vode i frontalne izmene sa Golfskom strujom. U vodama grebena jodati su *in situ* redukovani do jodida. Jodidi se izvoze iz voda grebena u Golfsku struju koja ih eventualno može transportovati u unutrašnjost okeana. Model izračunavanja pokazuju da se 28% i 43% jodata dodatih u zaliv i unutrašnji deo grebenske vode, pretvara u jodide. Oko trećine redukcije jodata do jodida u zalivu, odigrava se u unutrašnjem delu grebena. Dakle, unutrašnji greben

može biti najaktivnija geohemijska zona zaliva. Vreme zadržavanja jodida u odnosu na njihovu produkciju iznosi 3,1 mesec u zalivu i 0,9 meseci u unutrašnjem grebenu. Uklanjanje jodata se u zalivu odigrava za 3,6 meseci, a u vodi unutrašnjeg grebena je potrebno 1,8 meseci.

Žic, et al. (2008) su opisali rezultate proučavanja specijacije neorganskog joda u vodama sedam hrvatskih primorskih pećina. To su ankiolinske[484] pećine, jer su hidraulički povezane površinskim vodama Jadranskog mora, pri čemu je ispunjenje vodom ograničeno karstnim stenama. U stvari, voda u pećini se verovatno ponaša slično klipu i, mada se kreće lagano vertikalno, ima dugačko vreme zadržavanja u poređenju sa pećinama kod kojih je evidentno potpuno ispiranje. Ankiolinska okruženja pokazuju više neobičnih karakteristika, kao što su dobro razvijena pinoklina, hipoksija i endemična fauna. Jodati i jodidi su određeni putem diferencijalne pulsne voltametrije i katodne striping voltametrije, respektivno. Niske koncentracije jodida (< 10 nmol/L) su bile identifikovane u vodi sa dna pećine gde bi koncentracije od 90 do 100 nmol/L mogle biti očekivane od intruzije površinske vode istočnog Jadranskog mora. Usled uobičajenog odnosa koncentracija ukupnog neorganskog joda tokom gubitka saliniteta podrazumeva se oksidacija jodida do jadata. Redukcija jodata je zapažena pri srednjim vodostajima, tokom halokline[485], pri čemu su uočeni mehanizmi redukcije uzimajući u obzir ili disanje ili hemolito-autotrofne bakterije. Mehanizam disanja je favorizovan zbog povećanog alkaliteta prisutnog u blizini površinskih voda u pećinama.

Jod je važan element u istraživanjima zaštite životne sredine i zdravlja ljudi, hidroloških procesa globalnih razmera i nuklearih aktivnosti. Biogeohemijsko kruženje joda je složeno, jer se jod javlja u više oksidacionih stanja i u obliku neorganskih i organskih jedinjenja koja mogu biti hidrofilna, atmofilna[486] i biofilna. U ovom istraživanju, *Hu, et al. (2005)* su primenili nove analitičke metode za proučavanje sorpcije i osobine prenosa jedinjenja joda (jodida, jodata i 4-jodanilina) u sedimentima prikupljenim na reci *Savannah* i lokaciji *Hanford*, gde antropogeni ^{129}I iz ranijih aktivnosti procesa nuklearnog goriva predstavlja rizik po životnu sredinu. Izvedeni su integrisani protočni i diskontinualni eksperimenti u cilju istraživanja interkonverzije, sorpcije i transporta jedinjenja joda, a ispitani sedimenti su pokazivali širok opseg organskih materija, mineralne gline, pH vrednosti i teksture. Rezultati ekperimenata prikazuju složene odnose pri različitim uočenim procesima, uključujući redukciju jodata, ireverzibilnu retenciju ili gubitak mase jodida i nelinearnu sorpciju ograničene brzine. Dokazana je znatna redukcija jodata do jodida, verovatno posredstvom

[484] **Ankiolinski** rezervoar ili bazen je vodeno telo zarobljeno zemljištem sa podzemnom vezom prema moru ili okeanu. Ovi bazeni su oblik priobalnih akvifera koji su gustinski zasićeni vodom bliskom površini koja je slatka ili zaslanjena i slanom vodom koja prodire sa obale iz određene dubine. Nivoi vode u ankiolinskim bazenima je često promenljiva u zavisnosti od promena nivoa mora usled plime i oseke. U zavisnosti od priobalne lokacije i veze sa morskom vodom.

[485] U okeanografiji **haloklina** je podvrsta hemokline izazvana jakim vertikalnim gradijentom saliniteta unutar vodene mase. Zato što salinitet, u saglasnosti sa temperaturom, utiče na gustinu morske vode, isti ima veliki uticaj na vertikalnu stratifikaciju. Povećanje saliniteta od 1 kg/m^3 izaziva povećanje gustine morske vode od oko 0,7 kg/m^3.

[486] **Atmofilan** je pojam koji označava afinitet hemijskog elementa prema atmosferi.

strukturalnog Fe(II) u nekim glinovitim mineralima. Tri uzorka sedimenta, prikupljena sa različitih dubina na lokaciji reke *Savannah*, poseduju različite fizičko-hemijske osobine usled toga što različita jedinjenja joda pokazuju značajno različite sorpcione i transportne osobine. Rezultati istraživanja su dali dodatni uvid u procese i mehanizme koji utiču na geohemijsko kruženje joda u prirodi, i dokazali su kvantitativne procese ključnih parametara, kao što su obim i brzina sorpcije, neophodnih za procenu rizika na ispitivanim mestima.

Waite, et al. (2006) su merili duboke profile koncentracija jodida, jodata i ukupnog rastvorenog joda u okeanu oko Islanda tokom novembra 2000. godine i februara i avgusta 2002. godine. U međuvremenu površinski transekti istih promenljivih su uzeti između obale i na pučini udaljenoj oko 180 km od obale. Sveukupno, rezultati su konzistentni sa opštim modelom distribucije joda. Otuda je ukupan jod u suštini bio konstantan sa dubinom, osim kod uočenih malih smanjenja (do 20 nmol/L) u površinskim vodama, pod uticajem redukcija jodata do jodida na dubini bliskoj površinskim vodama. Veličina redukcija je bila slična onoj objavljenoj za Antarktik, i kao tamo, bila je niža nego u površinskim vodama bližim Ekvatoru. Raspodele pronađene u severnim tekućim vodama Golfske struje ne razlikuju se značajno od onih pronađanih u južnim tekućim modifikovanim vodama Arktika na istoj geografskoj širini. Uslovni budžet ulaza i izlaza joda iz nordijskih mora ukazuju na malu, nikako krajnju promenu u specijaciji joda. Dobijeni rezultati učvršćuju tvrdnju da je distribucija joda zonski fenomen. Merenja sadržaja nutrijenata su rađena u isto vreme kad i istraživanja joda i pokazuju primetno povlačenje nutrijenta tokom leta, i regeneraciju/popunjavanje tokom jeseni i zime. Ovi nalazi stoga daju dodatne dokaze na činjenicu, da na višim geografskim širinama ne postoji veza između specijacije joda i nove produkcije.

Istraživanje koje su izveli *Connan, et al. (2008)* predstavlja originalan rad o merenjima stabilnih i radioaktivnih jedinjenjima joda u ušću reke Sene, u Francuskoj, sa procenama flukseva isparljivih gasovitih jedinjenja iz vode u atmosferu. Razna jedinjenja joda su identifikovana u vodi i vazduhu, posebno ^{131}I u vodi, što je neobično. Koncentracije i interakcije jedinjenja joda u ušću Sene izgledaju slično ranije uočenim u drugim evropskim ušćima. Fluksevi metil-jodida i ukupnog isparljivog joda (*total volatile iodine* - TVI) iz vode u vazduh variraju između 392 i 13.949 pmol/m^2 dan i između 1.279 i 16.484 pmol/m^2 dan, respektivno. Fluks TVI iz vode u vazduh za reku Sene procenjen je u intervalu od 4 – 46 kg/god. Izmereni nivoi ^{131}I u vodi variraju između 0,4 i 11,9 Bq/m^3. Izračunati fluksevi ^{131}I iz vode u atmosferu su u intervalu od $2{,}4 \times 10^5 – 1{,}3 \times 10^7$ Bq/god, skoro kao godišnje ispuštanje ^{131}I iz nuklearnog reaktora.

Zemljišta pod uticajem soli se javljaju u područjima sa čestim bujicama, u močvarama i između močvara i prirodnih nasipa u sušnim podnebljima. Ova zemljišta postaju odvodi ili privremena mesta za skladištenje rastvorljivih soli i zagađivača, uključujući poljoprivredne hemikalije, industrijske polutante i radionuklide poput ^{129}I. *Steinberg, et al. (2008)* su odredili vertikalnu raspodelu joda u serijama uzoraka zemljišta na lokaciji *Black Butte* uzduž reke *Virgin*, kao i distribuciju joda između I^-, IO_3^- i organski vezanog joda. Specijacija joda je upoređena sa sadržajem organskog ugljenika,

specifičnim komponentama organskog ugljenika i sadržajem gline. Rezultati istraživanja nagoveštavaju da je organski jod bio najzastupljeniji oblik joda u ispitivanim uzorcima zemljišta i da je sadržaj organskog joda generalno povezan ukupnim organskim materijama i ligninom.

Wong and Zhang (2008) su proučavali kinetiku reakcije H_2O_2 i I^- u veštačkoj morskoj vodi u funkciji temperature (10 – 30 °C), saliniteta (0 – 36), pH (7 – 9) i koncentracija molibdata (0 – 480 µmol/L) u intervalu koncentracija H_2O_2 (5 do 40 mmol/L) i I^- (0,1 do 30 mmol/L) prateći promene koncentracija dva reaktanta sa vremenom. Dok je brzina nestanka H_2O_2 bila značajno ubrzana u prisustvu I^-, koncentracija I^- je ostajala konstantna u svim eksperimentima, čak i kada je količina razgrađenog H_2O_2 i dalje prevazilazila količinu prisutnog jodida. Ovo katalitičko razlaganje H_2O_2 putem I^- bilo je u skladu sa reakcionom šemom u kojoj H_2O_2 prvo oksiduje I^- do I_2 i onda redukuje I_2 nazad u I^-. Nestanak H_2O_2 je bio prvog reda u odnosu na obe koncentracije (I^- i H_2O_2), tako da se zakonitost brzine može prikazati kao:

$$-\,d[H_2O_2] / d\mathit{t} = \mathit{k}[I^-]\,[H_2O_2]$$

Gde su $[I^-]$ i $[H_2O_2]$ koncentracije I^- i H_2O_2 u mmol/L a *k*, koja je bila jednaka 0,0600 1/mmol/L h pri pH od 8,0, temperaturi 20 °C i salinitetu 35,7 u veštačkoj morskoj vodi, bila je konstanta brzine reakcija drugog reda. U okviru okeanografskog opsega, *k* je u suštini bila nezavisna od pH. Pri konstantnoj koncentraciji I^- od 0,5 mmol/L, konstanta brzine je linearno povezana salinitetom S tako da je dobijen izraz:

$$\mathit{k}\mathrm{I}=0{,}00012\ (\pm 0{,}00001)\ \mathit{S} + 0{,}0283\ (\pm 0{,}0003)$$

gde je $k_I = k[I^-]$. Njena zavisnost od temperature T(K) sledi oblik *Arhenijusove* relacije, tako da je :

$$\ln k_I = -6865\ (\pm 84)\ (1/\mathit{T}) + 19{,}96\ (\pm 0{,}02)$$

Kada su ovi rezultati ekstrapolirani prema uslovima pronađenim u morskoj površinskoj vodi, procenjeno vreme poluraspada H_2O_2 je bilo mnogo duže od dobijenih vrednosti, sugerišući da reakcije između H_2O_2 and I^- nisu važan faktor određivanja opstanka H_2O_2 u morskoj vodi. Uticaj ovih reakcija na morsku geohemiju joda zavisi od predodređenosti nastajanja I_2 u daljim reakcijama. Molekulski jod je prelazno reaktivan i može da učestvuje u drugim reakcionim putevima u morskoj vodi gde mogu nastati drugi oblici joda osim I^-. Pod korišćenim eksperimentalnim uslovima, nije bilo dokaza da prisustvo molibdata pri koncentracijama pronađenim u morskoj vodi povećava brzinu reakcija između H_2O_2 i I^-.

Cilj istraživanja koje su izvršili *Jones, et al. (2012)* je bio da se oceni formiranje i specijacija jodiranih trihalometana (*iodinated trihalomethanes* - I-THMs) iz prethodne hloraminacije voda koja su sadržale bromide i jodide u težinskom odnosu Br^-/I^- 10 : 1. Ispitivani su pH, odnos jodida i rastvorenog organskog ugljenika (I^-/DOC) i karakteristike NOM-a, posebno SUVA. Takođe, ocenjen je odnos Br^-/I^- od 1 : 2 radi određivanja važnosti koncentracija Br^- i I^- i odnos nastanka i specijacije I-THMs. Nastali trihalometani su mereni pored I-THMs zbog potpunijeg razumevanja formiranja trihalometana. Rezultati su pokazali da se, u suštini, formiranje i I-THM i THM povećava smanjenjem pH. Veće formiranje na nižim pH vrednostima se verovatno pripisuje razlaganju monohloramina i nastanku dodatnih oksidanasa i sredstava za supstituciju, naročito hlora. Pri pH ≥ 7,5, prinos I-THM je povećan

povećanjem odnosa I^-/DOC i smanjenjem SUVA. Odnosi Br^-/I^-, Br^-/DOC i I^-/DOC su bili važni faktori za specijaciju I-THM i THM. Pri pH 6, dihlorjodometan ($CHCl_2I$) i bromhlorjodometan (CHBrClI) su bili dominantna jedinjenja pri zajedničkim nivoima bromida i jodida. Pri pH pH ≥ 7,5 i povišenim koncentracijama bromida i jodida, jodoform (CHI_3) je uvek dominantno jedinjenje bez obzira na odnos Br^-/I^-. Rezultati pokazuju važnost ispitivanja nastanka I-THM i specijacije pri tipičnim odnosima Br^-/I^- prirodnih voda od ~ 10 koji su često bili zapostavljeni u prethodnim istraživanjima, u cilju dobijanja praktičnih i relevantnih rezultata.

U poređenju sa pre nuklearnom erom, velike količine ^{129}I su puštene u morsku sredinu, posebno kao tečno i gasovito izlivanje iz dva evropska postrojenja za reprocesing nuklearnog otpada locirana kod mesta *Sellafield* i *La Hague*. Njihova tečna ispuštanja utiču na severnu Evropu, te je i većina istraživanja izvedeno na području severnog Atlantika i Baltičkog mora. *Osterc and Stibilj (2012)* su objavili podatke o sadržaju ^{129}I i odnosu $^{129}I/^{127}I$ dobijenih u severnom Jadranu, koji je prilično zatvoren basen Sredozemnog mora. Dobijeni rezultati su prvi koji su objavljeni o sadržaju izotopa ^{129}I u Sredozemnom moru. Pošto je ispitivana oblast izolovana od direktnih tečnih ispuštanja, glavni transportni put su verovatno gasovita ispuštanja iz postrojenja za reprocesing. Vršene su analize površinske morska vode, morske alge *Fucus virsoides*, kao akumulatora joda, i mediteranske školjke *Mytilus galloprovincialis* čiji su uzorci prikupljeni 2009. i 2010. godine, kao i morskih sedimenata prikupljenih 2005. i 2009. godine. Posmatrani izotopski odnosi $^{129}I/^{127}I$ su bili u rasponu od 0,8 do $3,0 \times 10^{-08}$ za morsku vodu, 0,06 do $0,35 \times 10^{-08}$ za morske sedimente, 0,05 do $0,10 \times 10^{-08}$ za *F. virsoides* i 0,3 do $0,9 \times 10^{-08}$ za *M. galloprovincialis*.

Jod-126 se koristi kao obeleživač u različitim ekološkim poduhvatima kao što su praćenje nuklearne ekološke bezbednosti, izmena i transport morske vode, geohemijski ciklus stabilnog joda i datiranje geoloških događaja. Prostorna distribucija koncentracije ^{129}I značajno varira na globalnom nivou zbog antopogenih unosa od nuklearnih aktivnosti zajedno sa nedostatkom podataka o promenljivsti ^{129}I u životnoj sredini mnogih delova sveta uključujuči i Aziju. *Zhang, et al. (2011)* su izradili izveštaj koji sadrži nove podatke o koncentracijama ^{129}I i ^{127}I u zemljištu, vegetaciji, rečnoj vodi i padavinama prikupljenih u oblasti *Xi'an*, u Kini. Dobijeni rezultati ukazuju na vrednosti prirodnih odnosa $^{129}I/^{127}I$ u ispitivanoj oblasti u rasponu od $1,1 \times 10^{-10}$ do $43,5 \times 10^{-10}$ sa srednjom vrednošću od $20,6 \times 10^{-10}$, koja je za 1 - 3 reda veličine manja od odnosa ispitivanih izotopa u Evropi, ali uporediva sa podacima dobijenim na lokacijama daleko od dejstva tačke izvora otpuštanja izotopa i na sličnoj geografskoj širini. Glavni izvor ^{129}I u ispitivanoj oblasti se pripisuje globalnom zagađenju poreklom od atmosferskih testiranja nuklearnog oružja i disperziji od reprocesinga nuklearnog goriva.

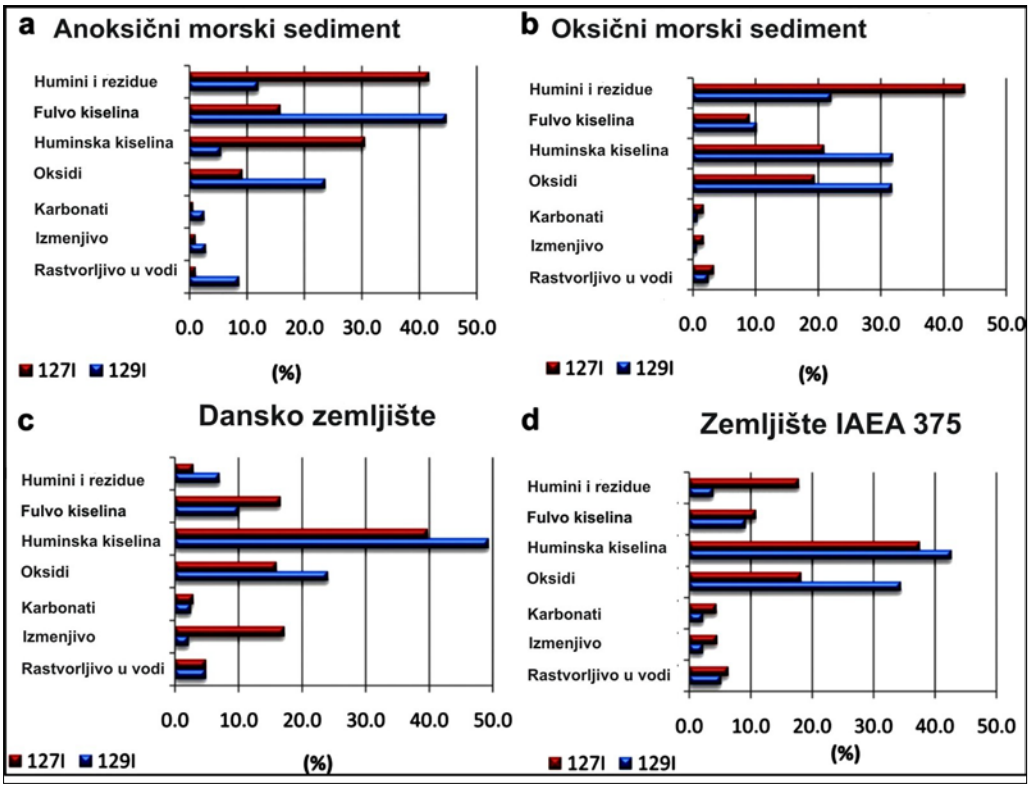
Uprkos uobičajnoj inkorporaciji joda u biološkom ciklusu i pojavi ogromne kontaminacije radioaktivnim izotopom ^{129}I u baltičkim oblastima *Baltic Proper*, *Skagerrak* i *Kattegat*, ipak nema podataka o hemijskoj specijaciji joda u ovim vodama. *Hansen, et al. (2011a)* su po prvi put prezentovali podatke o izotopima joda ^{129}I i ^{127}I u obliku jedinjenja jodida i jodata u uzorcima površinske morske vode sakupljenih sa 16

lokacija, avgusta 2006. godine i sa 19 lokacija, aprila 2007. godine na baltičkim lokacijama, *Skagerrak* i *Kattegat*. Posle primena metoda separacije, koncentracije izotopa su određene korišćenjem tehnike akceleracione masene spektrometrije za ^{129}I i tehnike ICP-MS za ^{127}I. U ispitivanim oblastima *Skagerrak* i *Kattegat* su pronađene visoke koncentracije oba izotopa dok su njihove vrednosti na lokaciji *Baltic Proper* bile niske za obe vrste. Odnosi $^{129}I^-/^{129}IO_3^-$ i $^{127}I^-/^{127}IO_3^-$ se značajno povećavaju od juga do centralnog Baltičkog mora, a jodidi oba izotopa se pojavljuju kao dominantna vrsta neorganskog joda duž Baltičkog mora. Korelacija između jodida i jodata za ^{127}I je prilično slaba ($r^2 = 0,1$; tabela 11/VII), ali je značajno bolja za izotop joda ^{129}I ($r^2 = 0,8$). Slično dobra korelacija je dobijena za odnos saliniteta i jedinjenja ^{129}I ($r^2 = 0,8$) budući da je relacija manje jasna za hemijska jedinjenja izotopa ^{127}I. Loša korelacija je, takođe, dobijena za relacije jedinjenja izotopa joda i kiseonika (tabela 11/VII) Ovi rezultati nagoveštavaju da oksidacioni uslovi površinske vode ne utiču na specijaciju joda u istraživanim basenima. Rezultati pokazuju neznatnu promenu specijacije ^{129}I i ^{127}I i sugerišu da su redukcija jodata i oksidacija jodida na lokacijama *Skagerrak* i *Kattegat* spor proces. Pored toga, pozitivna povezanost između saliniteta i oba izotopa jodida i jodata može prikazati efektivnu regulaciju vodene mase *Skagerrak* na distribuciju joda u površinskoj vodi *Baltičkog mora*.

Tabela 11/VII *- Relacija korelacije (R^2) između oblika izotopa joda, kiseonika i saliniteta*

	$^{127}I^-$	$^{127}IO_3^-$	$^{129}I^-$	$^{129}IO_3^-$	*Kiseonik*	*Salinitet*
$^{127}I^-$		0,14	0,44	0,52	−0,03	0,49
$^{127}IO_3^-$			0,37	0,36	−0,2	0,55
$^{129}I^-$				0,79	−0,08	0,8
$^{129}IO_3^-$					−0,04	0,75

Prirodne organske materije kao što su huminske i fulvo kiseline i humini, igraju ključnu ulogu u određivanju interakcije i mobilnosti radioaktivnog joda u zemljištu i sedimentima. Radioizotop ^{129}I se kontinualno proizvodi i ispušta iz postrojenja za reprocesing nuklearnih goriva i, pošto je biofilni element, njegova mobilnost u životnoj okolini je snažno povezana organskim materijama. Zbog svog dugog vremena polu raspada od 15,7 Mgod, ^{129}I se nagomilava u okruženju, a njegov nivo može se pratiti od početka nuklearne ere u rezervoarima, kao što su zemljišta i morski sedimenti. Ipak, retko se istražuje podela izotopa između različitih tipova organske materije u zemljištu i sedimentu. *Hansen, et al. (2011b)* su prikazali sekvencijalnu ekstrakciju hemijskih oblika ^{129}I i ^{127}I u zemljištu iz Danske, zemljišnom referentnom materijalu (IAEA-375), anoksičnom morskom sedimentu iz južne Norveške i oksičnom sedimentu Barencovog mora.



Slika 49/VII *- Raspodela (%)* ^{129}*I i* ^{127}*I u anoksičnim i oksičnim morskim sedimentima, danskom zemljištu i zemljištu IAEA-375*

Različiti oblici joda su u vezi sa karbonatima i oksidima rastvorljivim u vodi, kao i jodom vezanim za huminske i fulvo kiseline, humine i minerale. Ovo je prvo istraživanje koje identifikuje ^{129}I u huminskim i fulvo kiselinama i huminima. Dobijeni rezultati pokazuju da je 30 – 56% ukupog ^{127}I i 42 – 60% ukupnog ^{129}I povezano organskim materijama u uzorcima zemljišta i sedimenata. Pri pH vrednosti zemljišta i sedimenta ispod 5,0 – 5,5, ^{127}I i ^{129}I su u organskoj frakciji povezani pre svega huminskim kiselinama, dok je pri pH vrednostima zemljišta i sedimenta većim od 6, ^{129}I uglavnom vezan za fulvo kiseline. Anoksični uslovi izgleda da povećavaju mobilnost i dostupnost joda u odnosu na oksične, dok uslovi na površini zemlje smanjuju dostupnost vodene rastvorljive frakcije u odnosu na podvodne morske uslove. Raspodele izotopa joda ^{129}I i ^{127}I u različitim frakcijama ispitivanih uzoraka su prikazani na slici 49/VII.

Aluminijum

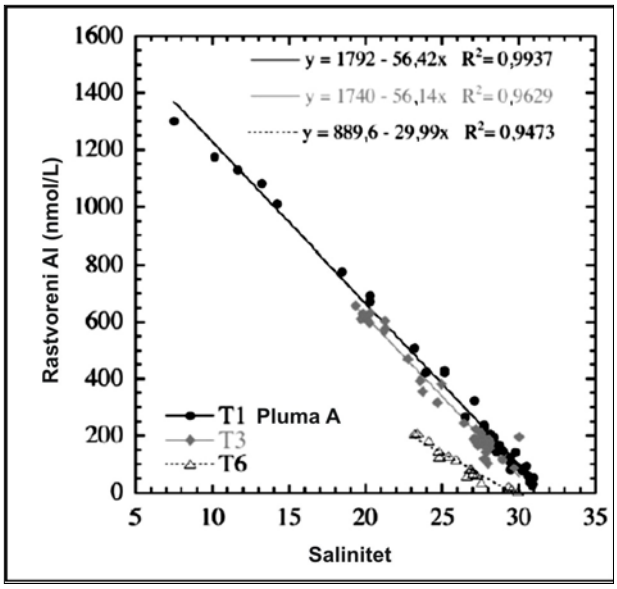
Wang, et al. (2010) su ispitali promene oblika aluminijuma i efekte tipa koagulanta, kao i kvaliteta vode na specijaciju aluminijuma u vodi za piće. Statističke analize su pokazale da je ukupna koncentracija aluminijuma (*total aluminium* - AL_T) u vodi za piće u *Xi'anu* bila u opsegu od 0,051 do 0,417 mg/L, pri čemu je koncentracija AL_T kod oko 24,7% ispitanih uzoraka bila veća od preporučene vrednosti od 0,2 mg/L. Biljke zalivane površinskom vodom u ispitivanoj oblasti su sadržale aluminijum iznad preporučene vrednosti u većem delu uzoraka (39,4%). U vodi za piće tretiranoj koagulantom na bazi stipse, prosečna koncentracija monomernog aluminijuma (*monomeric aluminium* - Al_m) je viša nego da je voda tretirana polialuminijum-hloridom (PAC) i polialuminijum gvožđe(III)-hloridom (PAFC). Prosečne koncentracije polinuklearnog aluminijuma (*polynuclear aluminium* - Al_p) i koloidno suspendovanog aluminijuma-*colloidal/suspended aluminum* (Al_c) u vodi za piće tretiranoj stipsom su niže od onih u vodi tretiranoj PACl-om i PAFC-om. Bilo je primetno smanjenje u sadržaju Al_T duž protoka cevovoda daleko od biljaka, sa prosečnim padom od oko 36 µg/L km. Pored vrste koagulanta, kvalitet vode, takođe, može da utiče na specijaciju aluminijuma. U vodi za piće bez ortofosfata, koncentracije Al_a i Al_T su u pozitivnoj korelaciji sa pH, dok su, u vodi za piće sa ortofosfatima, koncentracije Al_a i Al_T bile u negativnoj korelaciji sa pH. Dodatak soli ortofosfata u procesu prečišćavanja vode za piće je efikasna metoda za kontrolu aluminijuma u opsegu pH 6,5 - 8,5.

Huminski vodeni model Windermer-*Windermere humic aqueous model* (WHAM)[487] povezan huminskim modelom vezivanja jona, *Tipping and Carter (2011)* su primenili na analitičke podatke mreže za kontrolu kiselih voda iz Velike Britanije, dobijenih za 22 potoka i jezera u periodu 1988-2007. godine, kako bi izračunali hemijsku specijaciju Al_m u 3.087 uzoraka vode. Model izlaznih rezultata je upoređen sa analitičkim merenjima koncentracija nestabilnog i stabilnog Al_m, gde je prvi bio izjednačen sa neorganskim oblicima Al_m, a drugi sa organski kompleksiranim metalom. Upotrebljeni su sirovi analitički podaci i podaci dobijeni primenom ispravke za moguću disocijaciju organski kompleksiranog Al_m, odakle potiče njegovi manji sadržaj, tokom prolaska kroz analitičku katjon-izmenjivačku kolonu. Kalibracija modela je izvršena pronalaženjem faktora konverzije, F_{FADOC}, između koncentracije izolovane fulvo kiseline, sa podrazumevanim osobinama jonskog vezivanja, koje model i zahteva i izmerene koncentracije rastvorenog organskog ugljenika. Kako za nekorigovane, tako i za korigovane podatke, vrednosti F_{FADOC} za potoke su bili mnogo veći nego za jezera, ukazujući na veću aktivnost vezivanja ka aluminijumu. Podešavanje modela je bilo bolje koristeći nekorigovane analitičke podatke, ali vrednosti F_{FADOC} napravljene korigovanim podacima su bile u boljoj saglasnosti sa prethodnim procenama. Model je dao razumljivo dobra objašnjenja razlika specijacije aluminijuma između mesta uzorkovanja i vremenskih promena na pojedinačnim mestima. Sa ukupnom

[487] **WHAM** je dizajniran da izračunava ravnotežnu hemijsku specijaciju u površinskim i podzemnim vodama, sedimentima i zemljištu. Model je posebno pogodan za probleme gde je hemijska specijacija dominantna u prisustvu organskih materija.

monomernom koncentracijom kao ulazom, WHAM izračunavanje može biti zamena za merenje analitičke specijacije ili pomoć analitičkoj kontroli kvaliteta. Izračunata aktivnost Al^{3+}, $a_{Al}{}^{3+}$ pokazuje zavisnost pH sličnu onoj koja se prethodno javila za druge površinske vode, a vežbe modelovanja su identifikovale razlike između voda, čak za dva reda veličine u odnosu na vrednosti a_{Al3+} pri datom pH. Model daje neto naelektrisanje rastvorene organske materije, koje je značajno poraslo na 15 mesta, zbog povećanja pH vrednosti i smanjenja koncentracije aluminijuma.

Primorski severni GoA dobija značajne rečne inpute iz brojnih glečera i reka koje ograničavaju region. Distribucija rastvorenog aluminijuma i čestica aluminijuma su ispitali *Brown, et al. (2010)* u preseku priobalne površinske vode i vertikalnog profila uzoraka iz stanica u severnom GoA u avgustu i septembru 2007. godine. Koncentracije rastvorenog aluminijuma i čestica aluminijuma su bile drastično povećane pri niskom salinitetu izolovanih pojaseva vode, odnosno pluma[488], ukazujući na značajan rečno-glacijalni priliv u priobalne vode regiona (slika 50/VII). Procenat proceđenih frakcija čestica Al u ovim nisko salinitetnim plumama je prilično nizak (oko 7%), ukazujući na nestabilnu prirodu litogenih materija koje pristižu u priobalne vode. U studiji je razmatrana stabilnost odnosa Si : Al iz različitih vremenskih perioda, u jedinjenjima sadržanim u svežoj vodi koja mešanjem formiraju niski salinitet pluma u smislu razlaganja biotita[489] u ovom regionu. Rastvoreni Al u ispitivanim priobalnim vodama se pojavljuje isključivo u rastvorenim frakcijama (čestice manje od 0,03 μm), verovatno kao posledica činjenica da izvori sveže vode u regionu oskudevaju rastvorenim organskim ugljenikom i organskim koloidnim kompleksima. Primećen je ekstremno smanjen gradijent rastvorenog Al u površinskim vodama usled kretanja vode od grebena u vode subartičkog kruga Aljaske, gde su primećene neke od najnižih koncentracija rastvorenog Al u svetskom moru. Razmatran je visoki stepen čestica



Slika 50/VII *- Odnos rastvorenog Al i saliniteta uzduž Transekta 1 (crno), Transekta 3 (sivo) i Transekta 6 (trouglovi) u severnom delu Gulf of Alaska*

[488] U hidrodinamici ***pluma*** (bukvalno: perjanica) je stub jednog fluida koji se kreće kroz drugi fluid. Nekoliko uticaja reguliše kretanje fluida, uključujući inerciju, difuziju i elastičnost (za proticanja pokretana gustinom). Kada su uticaji inercije važniji od razlika gustina i uticaja elastičnosti, pluma se obično opisuje kao mlaz.

[489] **Biotit** pripada grupi filosilikatnih minerala sa hemijskom formulom $K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(F,OH)_2$.

sakupljača rastvorenog Al u priobalnim vodama tokom vremena zadržavanja rastvorenog Al u grebenu priobalnih voda koje se procenjuje na približno 10 dana.
Yang, et al. (2011a) su detaljno ispitivali efikasnost koagulacije i separacije zaostalog Al kao funkciju inicijalnog pH. Pet frakcija Al je odvojeno tokom posebnog tretmana površinske vode iz rezervoara *Ji'nan* korišćenjem tri PAC proizvoda menjajući odnos OH^-/Al^{3+} . Nabrojani su neki dodatni podaci u pogledu ostatka odnosa Al i proporcije Al specijacije. Nađeno je da poređenje sa PAC_{15} i PAC_{23}, PAC_{20} pokazuje bolji kapacitet uklanjanja NOM-a i mutnoće u širokom opsegu pH vrednosti od 5,0 - 8,0, kao i relativno niži sadržaj za bilo koju ispitanu frakciju Al u ovom istraživanju. Proizvodi PAC pokazuju povoljnu performansu koagulacije pod uslovima od 6,0 < inicijalni pH < 7,0. Pored toga, sadržaj ostatka Al, posebno rastvorenog monomernog Al, je relativno nizak kada je inicijalni pH između 7,0 i 8,0. Veći deo ukupnog aluminijuma se nalazi u obliku rastvorenog Al, posebno kada je početna vrednost pH < 7,0. Većina rastvorenog Al je snažno vezana ili je koloidni polimer. U međuvremenu, rastvoreni neorganski monomer Al je gotovo jedina komponenta rastvorenog monomernog Al. Rezidualni odnos Al u proizvodima PAC raste sledećim redom: $PAC_{15} > PAC_{23} > PAC_{20}$, a rezidualni odnos Al može da se kontroliše kada je inicijalni pH rastvora između 7,0 i 8,0.
Identifikacija vrsta minerala koji kontrolišu rastvorljivost Al u kiselim vodama, bogatim sulfatom, stavila je pred istraživače brojne izazove. Jedan od posebnih izazova je da određene vrste minerala mogu biti amorfne pri difrakciji x-zraka. Dalja složenost se ogleda u teškoći procene između adsorbovanog i strukturnog sulfata. Brojne studije su koristile teorijsko izračunavanje kako bi se utvrdilo formiranje vrsta minerala Al u kiselim okruženjima zemljišnih sulfata. Ogromna većina ovih studija ukazuje na formiranje vrsta minerala identičnih stehiometriji jurbanita[490]. Mnoge rasprave su zabeležene zbog prirode formiranja jurbanita u prirodnim sredinama, naročito kada se uzme u obzir njegova očigledno retka pojava. *Jones, et al. (2011)* su koristili XANES spektroskopiju Al, S i O, u kombinaciji sa elementarnim analizama sastava taloga podzemne vode i teorijske analize koncentracija rastvorljivog Al, u rasponu pH od 3,5 do 7, da utvrde vrste minerala kontrolišući rastvaranje dreniranog Al iz kiselih sulfatnih zemljišta u Crnim drenažama (*Blacks Drain*), na jugoistoku Novog južnog Velsa u Australiji. Rezultati pokazuju da je formirana smeša amorfnog aluminijumovog hidroksida-$Al(OH)_3$ i bazaluminita $Al_4(SO_4)(OH)_{10}\bullet 5H_2O$. Upotreba XANES spektroskopije je posebno korisna, jer pruža uvid u prirodu veze između sulfata i aluminijuma i potvrđuje prisustvo bazaluminita. Ovo daje mogućnost da se oblici Al-hidroksida, sa priličnim količinama adsorbovanog sulfata, formiraju u okviru ovih podzemnih voda. Približno ispod pH vrednosti od 4,5, pre precipitacije smeše amorfnog $Al(OH)_3$/bazaluminita, studija ukazuje da je aktivnost Al^{3+} voda bogatih kiselim sulfatima ograničena dostupnošću rastvorenog Al iz zamenljivih i amorfnih-slabo kristalnih oblika u okviru obližnjih zemljišta. Dalji dokazi ukazuju da je aktivnost Al^{3+} ispod pH vrednosti od 4,5, kontrolisana razblaživanjem ili kišnicom ili zalivskom vodom pri pH 6 - 8.

[490] **Jurbanit** je mineral sa hemijskom formulom $AlSO_4(OH)\cdot 5H_2O$. Njegova molarna masa je 230,13 g/mol.

Rastvoreni aluminijum javlja se u širokom opsegu koncentracija u svetskim okeanima. Koncentracije Al u Južnom okeanu su među najnižima ikada proučavanim. CTD sistem uzorkovanja izrađen od titanijuma (slika 51/VII) omogućava kompletno istraživanje u područjima dubokog okeana u pogledu aluminijuma i drugih i mikroelemenata sa podjednako visokom vertikalnom rezolucijom od 24 jedinice dubine. *Middag, et al. (2011)* su saopštili nove podatke za aluminijum sa 470 tačaka, koje se odnose na 22 mesta svih dubina i 24 pozicije površinskog uzorkovanja duž jednog preseka. Ovaj presek se sastoji od 18 mesta na sopstvenom nultom meridijanu od 51°57′S do 69°24′S, i 4 mesta na severoistoku prema Kejptaunu od *42°20′S*, *09°E* do *50°17′S*, *01°27′E*. Određene su niže koncentracije Al u Južnom okeanu u odnosu na ranije objavljene. Sadržaj aluminijuma u gornjih 25 m je relativno povećan sa prosečnom koncentracijom od 0,71 nmol/L (n = 22; SD = 0,43 nmol/L), najverovatnije zbog atmosferskog inputa predložene kombinacije direktnog atmosferskog (mokro i suvo) inputa i indirektnog atmosferskog inputa preko topljenja leda mora. Ispod površinske vode je određen izrazit minimum aluminijuma sa prosečnom koncentracijom od 0,33 nmol/L (n = 22; SD = 0,13 nmol/L), pri prosečnoj dubini od 120 m. U dubokom južnijem basenu Vedel, koncentracija aluminijuma se povećavala dubinom do približno 0,8 nmol/L na 4.000 m, a veće koncentracije od oko 1,5 nmol/L su određene na dubinama od 4.500 do 5.000 m. Preko trostrukog spoja regiona *Bouvet*, gde se susreću tri tektonske ploče dubokog okeana, koncentracija Al je povećana na ~1,4 nmol/L na oko 2.000 m dubine, preko ruba grebena. U dubokom basenu severnog dela regiona *Bouvet* koncentracija Al je porasla povećanjem dubine, na 4 – 6 nmol/L zbog uticaja severnoatlantske duboke vode. Generalno, srednja i duboka distribucija aluminijuma nastaje od mešanja masa vode različitog porekla, formiranjem duboke vode i dodatnog inputa iz sedimentnih izvora na uzvišenom morskom dnu. Nije primećena značajna korelacija između aluminijuma i silicijuma. Dobijeni rezultati su u suprotnosti sa podacima nekih drugih regiona okeana. U Južnom okeanu snabdevanje aluminijumom je izuzetno slabo i svaki signal unosa Al i rastvaranje zajedno sa biogenim silicijumom je ispod granica detekcije, prema koncentracijama visoko rastvorenog Si i nisko rastvorenog Al. Uočen je nepovezan odnos Al-Si u dubini okeana, najverovatnije zbog naknadnog gubitka aluminijuma u vodenoj masi, dok koncentacija silicijuma raste u dubokom okeanu zbog njegovog inputa iz dubine raspadanjem biogenih dijatomejskih frustula[491] nataloženih iz površinskog sloja.



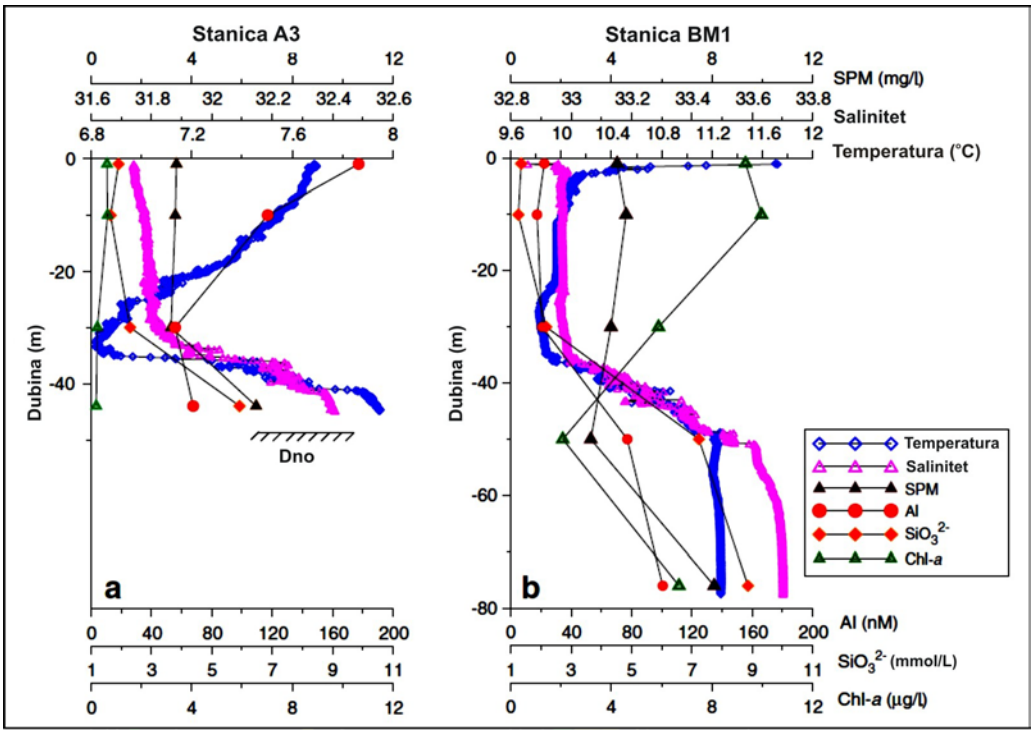
Slika 51/VII *- Uređaj za uzorkovanje na velikim dubinama*
Izvor:
http://cioert.org/flosee/blog/expedition-begins/

[491] **Frustula** je tvrd i porozan ćelijski zid ili spoljni sloj dijatomeja-silikatnih algi. Frustule se sastoje najvećim delom od silicijuma, nastalog od silikatne kiseline, a omotač im je od organske supstance, najčešće nekoliko tipova polisaharida.

Zagađenje prirodnih voda metalima usled ljudske aktivnosti je veliki problem sa kojim se suočavaju većine gradskih centara u zemljama u razvoju. *Muisa, et al. (2011)* su izradili studiju koja je utvrdila opseg u kojem su rezidue aluminijuma iz vodovoda *Morton Jaffray*, kod grada Harare u Zimbabveu, uticale na kvalitet vode reke i jezera *Manyame*. Takođe, u studiji su prikazani rezultati merenja bioakumulacije aluminijuma u ribi *Nile Tilapia* (*Oreochromis niloticus*) koja je od značaja za komercijalnu delatnost ribarstva u Zimbabveu. Prikupljeni su uzorci dubokih integrisanih voda, zahvaćenog sedimenta i odrasle ribe u januaru i februaru 2010. godine. Za uzorkovanje je odabrano ukupno šest mesta u reci i jezeru *Manyame*. Nivoi ukupnog aluminijuma su utvrđeni u sedimentima, vodi i tkivima ribe (jetra, bubrezi, škrge i mišići). Takođe, u vodi i reziduama su određene ukupne čvrste materije, ukupne rastvorene čvrste materije, elektroprovodljivost, pH, rastvoreni kiseonik i temperatura. Pored toga je određen i sastav sedimenata. Koncentracija aluminijuma u vodi je detektovana u opsegu od 2,19 do 68,93 mg/L, tokom oba uzorkovanja, prelazeći dozvoljenu granicu maksimalne koncentracije od 0,087 do 0,75 mg/L predloženu od strane EPA-e i Afričke unije. Mesto uzvodno od tačke izliva rezidua uvek je imalo najniže koncentracije aluminijuma, iako su i te koncentracije bile veće od prihvatljivih navedenih nivoa, ukazujući da vodovod *Morton Jaffray* nije jedini izvor Al, odnosno, na postojanje drugih izvora aluminijuma u slivu. Međutim, izmeren je porast nivoa aluminijuma od 10 i 100 puta u vodi i sedimentima, respektivno, na mestu koje je locirano 100 m nizvodno od tačke izliva u reci *Manyame*. Pri prvom i drugom uzorkovanju, srednje koncentracije aluminijuma u vodi i sedimentima na ovom mestu su bile u rasponu 68,93 ± 61,74 mg/L i 38,18 ± 21,54 mg/L u vodi, i 103,79 ± 55,96 mg/L i 131,84 ± 16,48 mg/L u sedimentima, respektivno. Dobijene vrednosti su bile znatno veće nego nivoi aluminijuma dobijeni iz svih drugih mesta tokom oba uzorkovanja (ANOVA: $p < 0.05$[492]). Dobijeno znači, da je doprinos aluminijuma zagađenjem od rezidua vodovoda, veći od svih drugih izvora u slivu. Nivoi koncentracija aluminijuma se mogu prikazati sledećim nizom: sedimenti > riba > voda. Bioakumulacija koja se odvijala u ribi, a red biokoncentracija je bio sledeći: bubreg > jetra > škrga > mišić. Iznosi aluminijuma ispitanih u tkivima ribe su značajno veći (maximum = 2,92 mgAl/g) nego što je pronađeno u drugim istraživanjima (maximum = 0,18 mgAl/g). Može se zaključiti, da su ostaci aluminijuma posle tretmana vode značajno povećali kocentracije aluminijuma u vodenom sistemu nizvodno od pogona, stvarajući na taj način veliki rizik od toksičnosti ovog metala za ribe.

[492] Testovi jednosmerne analize odstupanja **ANOVA** dozvoljavaju određivanje ako jedan dati faktor ima značajan uticaj na ponašanje kroz bilo koji ispitivanu grupu tokom studije. Značajna p-vrednost nastaje iz jednosmernog ANOVA testa može pokazati da je dati faktor različito izražen u najmanje jednoj analiziranoj grupi.

Ren, et al. (2011) su ispitivali distribuciju rastvorenog aluminijuma u južnom Žutom moru (*Southern Yellow Sea* - SYS) u proleće 2007. godine. Nakon epizode povećanih inputa azijske oluje prašine nad SYS, na početku perioda posmatranja, površinske koncentracije aluminijuma su se u ispitivanoj oblasti povećale do 197 nmol/L, zatim su tri nedelje kasnije opale do 23 nmol/L. Koncentracije rastvorenog Al su bile veće u gornjem sloju vode i opadale su dubinom vode, tokom prve faze posmatranja, koja je pokazala uticaj inputa prašine. Pojava cvetanja silikatnih algi u velikim razmerama se odigrala četiri do pet dana posle oluje koja je nosila prašinu. Koncentracije rastvorenog Al u gornjem izmešanom sloju vode centralnog SYS su naglo opale tokom prolećnog cvetanja algi. Vertikalni profili rastvorenog Al su bili slični onim silikatnim



Slika 52/VII *- vertikalni profili temperature, saliniteta, SPM, hlorofila* a*, rastvorenog Al i silikata na ispitnim stanicama A3 (a) i BM1 (b) aprila 2007. godine*

tokom cvetanja, što ukazuje na biološku medijaciju aluminijuma u SYS. Vodena kolona je bila nedeljno raslojavana tokom posmatranja sa termoklinom na ~30 m dubine u centralnom Žutom moru (slika 52/VII). Procenjeni su ulazni fluksevi rastvorenog Al od atmosferskih taloga, rečnih inputa i razmene sa istočnim Žutim morem i Bohajskim zalivom, čiji je atmosferski talog dominantni izvor rastvorenog Al u Žutom moru. Na osnovu ukupnog posmatranog sadržaja ratvorenog Al zaključeno je da vreme zadržavanja rastvorenog Al u Žutom moru iznosi 148 ± 32 dana.

Negativni uticaji frakcija neorganskog labilnog Al_a na vodene organizme su značili da određivanje Al_T, čak i specijacija postaju rutinski deo monitoringa i procene životne okoline. Međutim, ako uzorci nisu filtrirani pre analiza onda čestice aluminijuma ($Al_{T(p)}$) mogu da utiču na određivanje Al_T, i zato je određivanje Al_a od velikog toksikološkog značaja, i kada se analitički meri i kada se modeluje na osnovu Al_T. *Cory, et al. (2009)* su pokazali da odnos Al/DOC u nefiltriranim uzorcima može identifikovati frakciju $Al_{T(p)}$, i na taj način poboljšati specijaciju Al_a. Ovi zaključci su zasnovani na podacima iz istraživanja 67 km^2 sliva u severnoj Švedskoj, tokom prolećne poplave izazvane topljenjem snega u dve uzastopne godine. Proučavani su filtrirani i nefiltrirani uzorci da bi se odredili prostorni i vremenski modeli $Al_{T(p)}$. Koncentracije $Al_{T(p)}$ su bile maksimalne u većim mestima nizvodno, gde se nalaze značajni depoziti mulja. Lokacije koja nemaju mulja na svom drenažnom području pokazuju srednju razliku između filtriranih ($Al_{T(f)}$) i nefiltriranih uzoraka ($Al_{T(uf)}$) od 6%, dok su mesta koja sadrže depozite mulja imala srednju razliku od 65%. Razlika između filtriranih i nefiltriranih uzoraka je bila najveća pri maksimalnim protocima vode. Pikovi u $Al_{T(p)}$ se nisu ponašali dosledno tokom frakcionisanja u koloni sa katjonskom izmenom, što dovodi do povećanja u izmerenom $Al_{a(f)}$ ili nelabilnom monomernom Al. Maksimumi $Al_{T(p)}$ su povezani oštrim povećanjem odnosa Al : DOC. Odnos Al : DOC pri niskom protoku može biti korišćen za modelovanje filtriranog Al_T iz podataka za DOC pomoću vrednosti statističkog izraza za koeficijent Spermanov ro (*Spearman rho*[493]) od 0,75.

Da bi se procenio rizik toksičnosti aluminijuma tokom oporavljanja eutrofnog jezera *Tiefwarensee,* hipolimnetičkim dodatkom rastvora aluminata - $NaAl(OH)_4$, *Wauer and Teien (2010)* su opšti limnološki monitoring obogatili frakcionisanjem aluminijuma u vodi i korišćenjem akumulacije Al u ribljim škrgama kao bioindikatorom. Koncentracija reaktivnih vrsta Al u alkalnoj vodi (pH 8) je dostigla maksimum od 2 mg/L u delovima anoksičnog hipolimniona i 0,088 ± 0,053 mg/L (n = 70) u epilimnionu[494] tokom petogodišnjeg tretmana. Tokom proučavanja ciklusa aluminijuma u leto 2003. godine, grgeči pokazuju značajnu akumulaciju Al na škrgama (100 µgAl/g DW), dok je sadržaj Al u crvenperkama, deverikama i sivim šaranima osta nepromenjen. Zaključeno je da je toksičnost Al za nekoliko vrsta riba izgleda niska, iako je koncentracija reaktivnog Al u jezerskoj vodi povećana dva puta. Međutim, ne može biti isključena visoka toksičnost Al zbog tretmana jezera aluminatom. Isto tako visoka koncentracija Al je uočena u škrgama riba. Bilans aluminijuma dve godine posle tretmana pokazuje da je kompletan dodati Al transferovan u sediment.

[493] U statistici, Spermanov korelacioni koeficijent ranga ili **Spermanov ro** (*Spearman's rank correlation coefficient or Spearman's rho*), koji je dobio naziv po Čarlsu Spermanu i često se obeležava grčkim slovom ρ (ro) ili r_s, bezdimenzionalna je mera statističke zavisnosti između dve promenljive. On određuje kako dobro odnos između dve promenljive može biti opisan monotonom funkcijom.

[494] **Epilimnion** je gornji sloj slojevitog vodotoka, koji se nalazi iznad dubljeg hipolimniona. Epilimnion je topliji i obično sa višim pH i većom koncentracijom rastvorenog kiseonika nego u hipolimnionu. S obzirom na to da je izložen površini vode, često je izložen turbulentnom mešanju kao rezultat uticaja vetra. Takođe, ovaj sloj slobodnorazmenjuje gasove kao što su O_2 i CO_2 sa atmosferom. Pošto ovaj sloj prima puno sunčevih zraka, on sadrži najviše fitoplanktona.

Brown and Bruland (2009) su ispitali distribuciju rastvorenog (rastvorljiv i ukupan) i čestičnog aluminijuma (od ceđenja i ukupnog) u reci Kolumbija[495] i njenom ušću, u bliskim i dalekim poljima rečnih pluma, i u susednim priobalnim vodama Vašingtona i Oregona za vreme istraživačkog krstarenja pod nazivom *Uticaj reke na ekosisteme grebena* (*River Influence on Shelf Ecosystems* - RISE) tokom maja i juna 2006. godine. Koncentracije rastvorenog Al i njegovih čestica su bile značajno veće u reci nego u priobalnim vodama koje mešanjem formiraju plume. Koncentracije rastvorenog aluminijuma u reci Kolumbija od ~ 80 nmol/L su relativno niske u odnosu druge velike reke. Koncentracije oceđenih i ukupnih čestica Al dostigle su koncentacije veće od 1.000 nmol/L i 18.000 nmol/L, respektivno. Rastvoreni Al u ušću reke Kolumbija pokazuje značajno uklanjanje (oko 60%), pri salinitetu između 0 i 10, flokulacijom kompleksa koloida Al izazvanom uticajem soli i povećanim taloženjem, što je najverovatnije objašnjenje za uklanjanje aluminijuma. Koncentracije rastvorenog i partikularnog Al su bile značajno veće u poljima bliskim plumama u odnosu na okolne priobalne vode. Kako su se plume prenosile od bližih polja do udaljenih polja dalje od ušća, razblaženje pluma površinskim vodama sa nižim sadržajem rastvorljivog Al, kao i sakupljanje čestica duž toka kontrolišu raspodele rastvorenog Al. Taloženje čestica, kao i razblaživanje vodama koje su manje opterećene česticama, dovelo je do opadanja partikularnog Al kada su se plume kretale od bližeg prema daljem vodenom prostoru. Međutim, procenat izdvajanja čestica Al u bliskim i dalekim poljima pluma je bio izvanredno konstantan i iznosio oko 7%. Sadržaj rastvorenog Al i čestica aluminijuma u daljim poljima plume preko 100 km jugozapadno od ušća reke Kolumbija je za preko red veličine veći od okolnih voda, objašnjavajući značaj plume reke Kolumbija kao mehanizma za transportovanje Al dalje od obale. Aluminijum se može koristiti da prati unos biološki potrebnih elemenata poput gvožđa u vode dalje od grebena.

Backes and Tipping (1987) su koristili ravnotežnu dijalizu i kiselo baznu titraciju za ispitivanje interakcije između Al i frakcija huminskih supstanci u vodi, u opsegu pH 3-5. Vezivanje Al od strane HS se povećalo aktivnostima Al^{3+} i pH. Pod uslovima značajnim za prirodne vode, υ (mol Al vezanih po gramu HS) se menjao od 0 do $1,5 \times 10^{-3}$. Podaci su modelovani empirijskim linearnim logoritamskim izrazom (Model I) i na osnovu prirode polielektrolita HS, uključuju kompetitivno vezivanje H^+ i Al^{3+} (Model II). Oba modela su pokazala dozvoljena uklapanja (r = 0,93). Model I je jednostavniji za primenu, dok Model II omogućava izračunavanje protonskog izbacivanja zajedno sa vezivanjem Al i pruža informacije o neto promenama kompleksa Al-HS. Rezultati su korišćeni za izračunavanje distribucije Al između organskih i neorganskih oblika pod uslovima koji vladaju u kiselim prirodnim vodama.

Kopáček, et al. (2009) su rekonstruisali istoriju zemljišnog doprinosa aluminijuma jezeru *Plešné* u Češkoj, od pretpostavljenog vremena nastanka jezera približno 12.600 godina pre nove ere, kao i predviđen doprinos Al za period od 2010. do 2050. godine,

[495] **Kolumbija** je najveća reka pacifičkog severozapadnog regiona Severne Amerike. Reka izvire u stenovitim planinama u Britiš Kolumbiji u Kanadi i teče prema severozapadu, a zatim prema jugu kroz državu Vašington. U daljem toku reka teče prema zapadu i čini granicu između država Vašington i Oregon, pre uliva u Pacifik. Reka je dugačka 2000 km, a njena najveća pritoka je reka *Snake*.

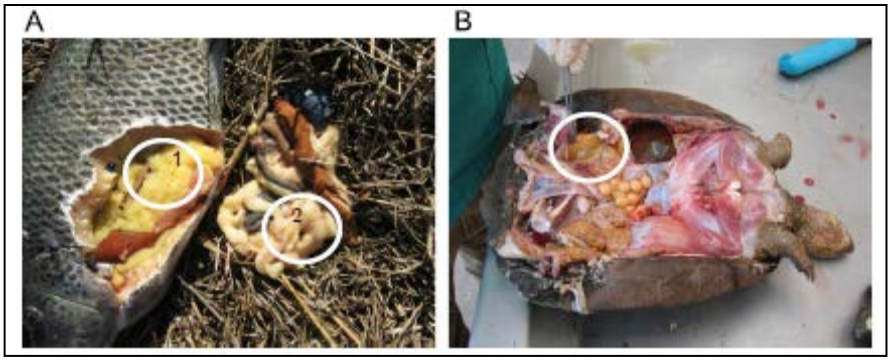
na osnovu prethodno objavljenih i novih podataka, državnih istraživanja, paleolimnoloških podataka i MAGIC modelovanja[496]. Istraživanja su bila fokusirana na tri glavna oblika aluminijuma, i to: jonski Al_i, Al_o i čestice Al(III)-hidroksida [$Al(OH)_3$]. U ranom post glacijalnom vremenu, jezero *Plešné* je primilo veliki kopneni doprinos aluminijuma, ali sa manjim udelom $Al(OH)_3$, od 4 – 25 µmol/L), pri čemu su koncentracije Al_i i Al_o bile zanemarljive. Prilikom šumskog i zemljišnog razvoja (~9.900 – 9.000 godine pre naše ere), erozija je smanjena i organske kiseline zemljišta su povećale doprinos oblika Al_o iz zemljišta. Ceđenje kopnenog Al_o (~7,5 µmol/L) je nastavljeno tokom holocena, sve do industrijskog perioda. Posle toga, koncentracije Al_i su se stalno povećavale (do 28 µmol/L sredinom 80-tih godina XX veka) zbog atmosferskog zakišeljavanja, pri čemu je izlučivanje Al_i uglavnom istovremeno sa sulfatima. Udeo Al_i povezanog nitratima je bio u porastu od početka revitalizacije jezera od zakišeljavanja posle ~1990. godine, zbog redukcije sumpora u depozitu i saturacije azotom u slivu, što je dovelo do dugotrajnog izlučivanjanja nitrata. U savremenom vremenu, nitrati su postali dominantni anjon jake kiseline i glavni nosač Al_i. Al_o sa sadržajem od 5,5 µmol/L će biti, kako je predviđeno, dominantna koncentracija Al oko 2050. godine, ali predviđene koncentracije Al_i (~4 µmol/L) su nesigurne zbog promenjivosti asocijacije sa budućim izlučenjima nitrata i njihovim uticajem na zemljište.

Oberholster, et al. (2012) su određivali koncentracije ukupnog aluminijuma i gvožđa u jezeru Loskop u Južnoj Africi, tokom perioda od četiri meseca tokom 2009. godine u uzorcima fitobentosa, fitoplanktona, beskičmenjaka, vodozemaca i riba (slika 53/VII). Najveće koncentracije Al i Fe su izmerene u filamentoznim algama[497] *Spirogyra fluviatilis* i *Spirogyra adanata*, (Al = 18.997,5 mg/kg DW i Fe = 22.054,2 mg/kg DW) u rečnoj zoni jezera sa blizu neutralnom vodom prosečnog pH od 7,3. Međutim, postoji negativna korelacija između koncentracija Al i Fe izmerenim u filamentoznim algama u poređenju sa odgovarajućim koncentracijama ovih elemenata u vodenom stubu rečne zone. Koncentracije Al prikupljene u familiji makro-beskičmenjaka su iznosile od 140,6 do 385,7 mg/kg DW, sa najvišim izmerenim vrednostima za Al i Fe u familiji *Gomphidae* (385,7 i 1.710,0 7 mg/kg DW, respektivno) u odnosu na druge uzorkovane familije makro-beskičmenjaka. Koncentracije Al i Fe (2.580 i 10.697 mg/kg DW, respektivno) u želudačnom sadržaju odraslih riba *Oreochromis mossambicus* su mnogo veće u odnosu na odrasle ribe *Micropterus salmoides* (98,5 i 439,6 mg/kg DW, respektivno). U svim slučajevima seciranih vrsta riba primećena je ili bela ili žuta telesna mast, tako da ni u jednom od uzoraka ne postoje istovremeno oba tipa telesnih masti. Koncentracije ukupnog Al i Fe u različitim organima *O. Mossambicus* su duž srednjeg niza creva > žuta telesna masti > mozak > škrge > jetra > srce > bela telesna mast, dok je srednji redosled ukupnog Al i Fe u *M. salmoides*: creva > škrge >

[496] Model zakišeljavanja podzemne vode u slivu (*Model for Acidification of Groundwater In Catchments* ili **MAGIC**) je procesni dinamički model pomoću kojeg dugogodišnji trendovi zakišeljavanja u zemljištu i vodi mogu biti rekonstruisani i predviđeni na nivou ušća (*Cosby, et al. 1985)*.

[497] **Filamentozne alge** su samostalne ćelije algi koje formiraju vidljive lance, vlakna ili filamente. Ove alge počinju rasti preko dna u plitkim vodama ili pričvršćene na kamenje ili druge akvatične biljke u vodi.

jetra > srce > mozak škrge > jetra > srce > bela telesna mast. Na osnovu nivoa Al otkrivenog u žutoj telesnoj masti na posmatranim vrstama ribe *O. Mossambicus*, predloženo je da ova pojava može biti povezana sa sastavom ishrane ovih vrsta. Osim toga, korišćenje određenih vrsta fitobentosa od strane *O. Mossambicus* može da igra ulogu u bioakumulaciji Al u lancu ishrane i mogućem razvoju pansteatitisa[498] kod grabljivica na višim trofičkim nivoima.



Slika 53/VII *- (A) Žuta (1) i bela telesna mast (2) primeraka* Oreochromis mossambicus *sakupljenih u jezeru Loskop. (B) Mast zupčaste vodene kornjače (*Pelusios sinuatus*) koja je uginula od pansteatitisa 2007. godine*

Löfgren and Cory (2010) su proučavali podatke iz četiri zemljišne i podzemne vode u presecima tri mala, severna sliva koji se nalaze duž južno-severnog gradijenta prirodnog taloženja sumpora u Švedskoj. Cilj istraživanja su bile procene o tome da li zemljište u blizini zone izlivanja može značajno izmeniti hemiju aluminijuma podzemne vode neposredno pre njenog ulivanja u potok, kao i meru uticaja različitih nivoa kiselih depozita. Rezultati pokazuju da sastav Al_T, organski aluminijum (Al_o), neorganski aluminijum (Al_i) i koncentracije vrsta aluminijuma u zemljišnim vodama odražavaju razlike u podzemnoj vodi pH (r^2Al_i = 0,74) ili TOC (r^2Al_o = 0,93) ili kombinacije oba (r^2Al_t = 0,89). Najveće koncentracije Al zabeležene su u plitkim podzemnim vodama, stvarajući preduslove za velike periferne flukseve aluminijuma niz nagibe tokom epizoda visokog protoka kada je površinski tok aktivan. Uočen je i nizbrdni gradijent, sa povećanjem koncentracija Al_o i TOC ka potoku. Redukovani Al_i, u apsolutnom, kao i u relativnom smislu, ali sa povećanim koncentracijama Al_t u oblastima izlivanja, ukazuje na kompleksne reakcije koje favorizuju nastajanje Al_o, kao i na lokalni input Al_o iz zemljišta.

[498] ***Pansteatitis*** ili bolest žute masti je fiziološko stanje pri kojem nastaje upala telesne masti.

Tabela 12/VII - *Broj uzoraka (n), pH, Ec na 25 ^{o}C ($cond_{25}$) i koncentracije (srednja vrednost ± standardna devijacija) ANC, BC, sulfata, ukupnog organskog ugljenika, ukupnog aluminijuma, organskog i neorganskog aluminijuma u vodama potoka na lokacijama Aneboda, Kindla i Gammtratten u periodu od 2002 do 2003. godine*

	Lokacije uzorkovanja		
	Aneboda	***Kindla***	**Gammtratten**
n	64	76	71
n Al_t	56	66	51
n Al_i	56	66	51
pH	4,51 ± 0,16	4,57 ± 0,16	5,62 ± 0,30
$Cond_{25}$ (mS/m)	5,94 ± 0,54	3,21 ± 0,36	1,72 ± 0,25
ANC (mEq/L)	0,084 ± 0,071	−0,017 ± 0,027	0,087 ± 0,023
BC (mEq/L)	0,419 ± 0,045	0,150 ± 0,022	0,151 ± 0,029
SO_4 (mEq/L)	0,144 ± 0,065	0,112 ± 0,027	0,044 ± 0,010
Cl (mEq/L)	0,188 ± 0,018	0,054 ± 0,010	0,018 ± 0,004
TOC (mg/L)	26,0 ± 18,6	8,8 ± 5,2	8,4 ± 4,2
Al_t (µg/L)	587 ± 373	771 ± 190	232 ± 82
Al_o (µg/L)	488 ± 365	366 ± 200	216 ± 78
Al_i (µg/L)	99 ± 37	406 ± 129	16 ± 17

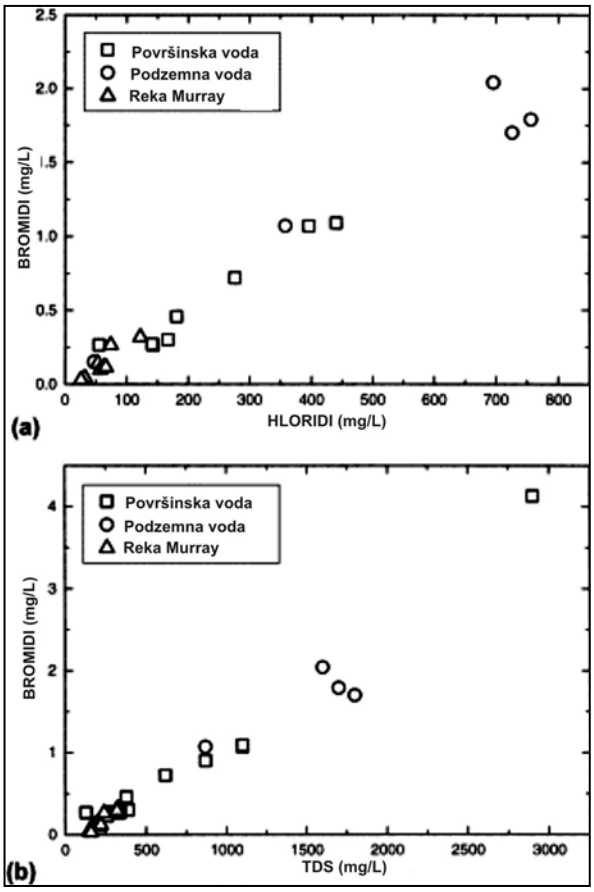
ANC-Kapacitet neutralizacije kiselinom; BC-Zbir osnovnih katjona

Rezultati iz preseka sa najdetaljnijim priobalnim uzorkovanjem pokazuju da je u poslednjih nekoliko metara, pre nego što lateralni tok dostigne potok, mešanje površinskog kiselog zemljišta sa podzemnim vodama i dobro puferovane podzemne vode koje su se kretale duž dubljih tokova povećalo pH i smanjilo koncentracije Al_i i Al_t. Na koncentracije Al_o ovim povećanjem pH vrednosti nije bilo uticaja, ali na graničnoj površini zemljišta i potoka formiranje Al_i je favorizovano zbog niskog pH i koncentracija DOC u površinskoj vodi. Vode iz potoka su pokazale rastući gradijent, u pravcu sever-jug, u odnosu na Ec i koncentracije hlorida i sulfata (tabela 12/VII). Zaključeno je da su hidrološko i zemljišno formiranje procesa unutar slivova imali veći uticaj na dinamiku Al duž padina brda, nego stvaranje kiselih naslaga.

Reitzel, et al. (2013) su izučavali moguće pH zavisno rastvaranje aluminijum-hidroksida iz jezerskih sedimenata šest jezera prethodno tretiranih aluminijumom u cilju vezivanja viška fosfora. Površinski sediment je bio suspendovan tokom 2 h u jezerskoj vodi pri pH vrednostima od 7,5; 8,5 ili 9,5 sa posledičnim postepenim povećanjem rastvorenog Al uočenog u svim jezerima. Količina rastvorenog Al se povećavala proporcionalno sadržaju $Al(OH)_3$ u sedimentu, što je utvrđeno tehnikom sekvencijalne ekstrakcije. Do 24% $Al(OH)_3$ iz sedimenta se rastvarilo tokom 2 h pri pH 9,5 a istovremeno je bio rastvoren deo sedimentnog fosfora. Smanjivanje pH vrednosti do 7 je izazvalo ponovno taloženje 30 – 100% rastvorenog Al tokom naredna 24 h. Reprecipitacija mobilisanog fosfora je bila promenljiva u granicama od 50 do više od 100%. Test sa netretiranim sedimentom je pokazao istovetnu proporcionalnost, što znači da se u jezerima sa visokim pH vrednostima vode povremeno može rastvoriti i nativni $Al(OH)_3$. Tokom istraživanja je izmerena brzina oslobađanja rastvorenog Al iz netaknutih sedimentih jezgara pri istovetne tri pH vrednosti u tri jezera. Rezultati pokazuju povećanje brzine oslobađanja Al pri pH 8,5 u jednom od jezera i pri pH 9,5 u preostala dva jezera. Studija ukazuje na rizik od rastvaranja sedimentnog $Al(OH)_3$ koji formira aluminate u plitkim jezerima, gde se resuspenzija i visoki pH vode povremeno uočavaju. U najgorem slučaju rastvoreni Al može imati toksične nivoe u jezerima tretiranim aluminijumom, ali, takođe, istovremeno oslobađanje fosfora i mogući gubitak rastvorenog Al u nizvodnim ekosistemima su negativni uticaji koji se mogu uočiti već pri umerenom rastvaranju $Al(OH)_3$ i fosfora povezanog aluminijumom.

Bromidi

Magazinovic, et al. (2004) su analizirali na bromide slatke vode iz različitih okruženja u južnoj Australiji, a dobijeni rezultati su bili u korelaciji sa hloridima i koncentarcijama ukupno rastvorenih materija. Dobijena je linearna veza koja dozvoljava da se podaci o hloridima uspešno upotrebe u cilju izračunavanja koncentracija bromida (slika 54/VIIa). Bromidi su pokazali neznatno bolju korelaciju sa TDS (slika 54/VIIa), ukazujući da se može dobiti poboljšano izračunavanje bromida korišćenjem podataka za TDS, što je mnogo lakše i najčešće se koristi, i obično su na raspolaganju kao podaci koji su praćeni tokom dugog vremenskog razdoblja. Sadržaj bromida u vezi sa njihovim odnosom sa hloridima i sadržajima TDS je bio oko 70% odgovarajućih odnosa koji su utvrđeni u morskoj vodi, što je pronađeno u drugim objavljenim podacima. Sposobnost procenjivanja koncentracija bromida je potencijalno korisno sredstvo u industriji proizvodnje vode za piće, jer omogućava procenu stepena formiranja bromata (predviđeno pomoću upotrebe matematičkih modela i drugih podataka o kvalitetu vode) što predstavlja važan faktor kada se ozonizacija razmatra kao opcioni postupak tretmana, posebno što brojni regulatorni nadležni organi industrije proizvodnje vode imaju propisane stroge granice nivoa prihvatljivog bromata.



Slika 54/VII *- Koncentracija bromide u odnosu na hloride (a) i TDS (b)*

Lundström nad Olin (1986) su istraživali pojavu bromida u 300 uzoraka atmosferskih padavina, površinskih i podzemnih voda u Švedskoj. Dobijena koncentracija bromida u atmosferskim padavinama je 0,05–0,15 µmol/L na jugu i <0,05 µmol/L na severu Švedske. Koncentracije bromida i hlorida su u dobroj korelaciji. Za rečnu vodu utvrđen je isti površinski model raspodele kao i za atmosferske padavine, ali su koncentracije 2-4 puta veće. Molarni odnos Br/Cl je 1×10^{-3}, što je niže u odnosu na molarni odnos

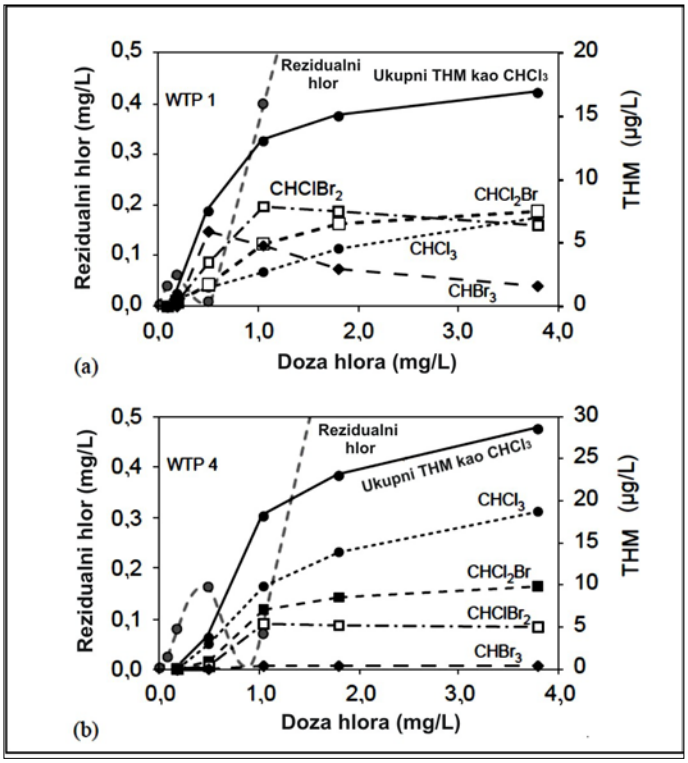
za morsku vodu ($1{,}54 \times 10^{-3}$) i najverovatnije niže u odnosu na onaj za atmosferske padavine. Sprovedeno je detaljnije istraživanje za jezero *Mälaren*. Severoistočni napojni potoci, prolazeći kroz oblast post-glacijalne gline, pokazivali su neobično visoke koncentracije bromida (0,3–3 μmol/L) i odnose Br/Cl (2×10^{-3}-8×10^{-3}). Nije utvrđena korelacija između koncentracija bromida i hlorida. Grubi proračuni ukazuju da veštačka đubriva i hemikalije koja su dodate poljima mogu samo da doprinesu minorne frakcije pronađenog bromida. Analize 18 uzoraka podzemne vode ukazuju na povišene nivoe bromida u poređenju sa površinskim vodama.

Upotrebom tehnike *Grob closed loop stripping analysis*[499] *Kampioti and Stephanou (2002)* su odredili veliki broj različitih dezinfekcionih nuzproizvoda u vodi za piće 15 važnijih gradova u Grčkoj rasprostranjenih u južnom, severnom, zapadnom i kontinentalnom delu zemlje i na ostrvima dva mora Aegean i Ionian. Trihalometani, haloacetonitrili, haloacetatne kiseline, hloropikrin, halogenovani ketoni i hloral hidrat su bili glavni utvrđeni DBPs. U hlorisanoj vodi za piće priobalnih gradova bromovani DBPs su najčešće izobilni u odnosu na njihove hlorovane homologe zbog više koncentracije bromida u sirovoj vodi ovih oblasti. Faktor analize sa ekstrakcijom glavnih komponenti rezultata su pokazale jasnu diferencijaciju između ispitanih voda za piće na osnovu njihovog sadržaja DBPs i blizine mora. Sirove vode u Grčkoj su karakteristične po relativno niskim vrednostima TOC/DOC i NOM-a sa slabim aromatičnim karakterom. Podjednako visoke koncentracije jona bromida karakterišu većinu podzemnih voda priobalnih oblasti. Ove karakteristike sirovih voda i posebno koncentracija jona bromida uglavnom određuju specijaciju DBPs. THMs je bila najobilnija klasa jedinjenja među nabrojanim DBPs. U hlorisanoj vodi za piće priobalnih gradova bromovani DBPs su bili najobilniji u odnosu na njihove hlorovane homologe zbog više koncentracije bromida u sirovim vodama ovih oblasti.

Koncentracije THMs i HAAs određene u vodi za piće u Grčkoj zadovoljavaju propise Evropske Unije (EU), Svetske zdravstvene organizacije (WHO) i norme Američke agencije za zaštitu životne sredine (USEPA) za DBPs u vodi za piće.

[499] ***Grob closed loop stripping analysis*** je analitička metoda koju su razvili *(Grob and Zürcher, 1976)* specijalno za analiziranje tragova organskih supstanci u vodi.

Duong, et al. (2003) su u periodu od 1998. do 2001. godine ispitivali prisustvo i negativan uticaj trihalometana u sistemu za snabdevanje vode za piće u gradu *Hanoi*, u Vietnamu. Efikasnost hlorisanja, specijacija THM i potencijal formiranja THM-*THM formation potential* (THMFP) je određena u fabrikama vode i u vodama iz vodovoda. S obzirom na formiranje THM, identifikovna su tri tipa izvora podzemne vode, i to: sa visokim (I) i niskim (II) sadržajem bromida i visokim sadržajem bromida u kombinaciji sa visokim sadržajem amonijaka i visokim koncentracijama rastvorenog organskog ugljenika (III). Pod tipičnim uslovima tretmana (ukupni rezidualni hlor 0,5-0,8 mg/L), ukupno formiranje THM (slika 55/VII) je uvek bilo ispod standarda WHO, EU i USEPA za pijaću vodu i opadalo po tipu sledećim redosledom: tip I>tip II>tip III, iako je THMFP bio > 400 µg/L za III tip vode. Specijacija pokazuje > 80% bromo-THMs u I tipu vode zbog primetno visokog nivoa bromida (≤ 140 µg/L). U II tipu vode, bromo-THMs je još uvek izračunat sa nekih 40% iako je koncentracija bromida značajno niža (≤ 30 µg/L). Nasuprot tome, formirani su samo tragovi bromo-THMs (~ 5%) u III tipu vode, uprkos tome što su nivoi bromida visoki (≤ 240 µg/L). Ova konstatacija se može objasniti kompetativnom kinetikom hlora reagujući sa amonijakom i bromidom. Na osnovu proračuna izlaganja hlora, može se zaključiti da je sadašnja praksa hlorisanja za I i II tip vode dovoljna za ≥ 2-log inaktivaciju *Giardia lamblia cysts*. Međutim, u III tipu vode primenjeni hlor je maskiran kao hloramin sa mnogo nižom efikasnošću dezinfekcije. Pored visokih nivoa amonijaka, III tip podzemne vode je, takođe, kontaminiran arsenom koji nije dovoljno uklonjen tokom tretmana. *N-nitrosodimethylamine*, potencijalni kancoregen, koji nastaje tokom procesa hlorisanja, bio je ispod granice detekcije od 0,02 µg/L u III tipu vode.



Slika 55/VII *– Krive promena i nastanka THM-a tokom 24 h i pri pH 8,1. Laboratorijski eksperimenti tretirane vode sakupljane pre hlorisanja u postrojenjima za tretman vode (PTV) u Hanoi-u (PTV 1, tip 1) i Yen Phu (PTV 2, tip 2)*

Hlorisane prirodne vode sa širokim opsegom saliniteta se koriste kao sredstva za hlađenje u priobalnim energetskim postrojenjima. Kada se hlor doda vodama različitih saliniteta, odnos koncentracije bromida, glavnog sastojka morske vode, prema dodatom hloru, može značajno da promeni brzinu i mehanizam disperzije hlora. U istraživanju *Wong (1982)* koncentracija bromida se menjala korišćenjem jedne od tri metode, i to razblaživanjem morske vode dejonizovanom vodom, dodavanjem bromida rečnoj vodi i sakupljanjem prirodnih voda pri različitim salinitetima. Primenom prve i druge metode koncentracija bromida i koncentracija, kao i sastav rastvorene organske materije su bile romenjene na predvidiv i sistematičan način. Trećom metodom se može menjati samo koncentracija bromida kontrolisanim i sistematskim putem. Ispitane su interakcije hlora u ovim vodama pri dozama od 10, 5 i 1 mg/l. Molarni odnos bromida prema dodatom hipohalitu je bio u opsegu od < 0,1 do 60. Uočena je potreba za višim koncentracijama hlora kada hipohalit postojao prvenstveno kao hipobromit pre nego hipohlorit. Potrošnja hipohalita se odvija u dve faze. Porast zahteva za hlorom u prisustvu bromida je prvenstveno usled povišenog inicijalnog zahteva za hlorom koji se javlja tokom prve faze iako brzina potrošnje hlora u drugoj fazi može, takođe, porasti iz rastvora koji uglavnom sadrži hipohlorit koji je pod dominacijom hipobromita. U estuarskim vodama, nepredvidivi kombinovani uticaju promena u koncentraciji bromida i koncentraciji, kao i sastavu organske materije nasumice dovodi do različitog zahteva za hlorom od jedne do druge lokacije. Prema tome, ako se hlorisane estuarske vode različitih saliniteta koriste kao sredstvo za hlađenje, empirijska istraživanja zahteva za hlorom u vodama se moraju napraviti pri frekvenentnim intervalima u cilju izbegavanja prekomerenog ili nedovoljnog hlorisanja.

Moumeni and Hamdaoui, et al. (2012) su istraživali sonohemijsku[500] oksidaciju kao izvodljiv unapređeni oksidacioni proces za destrukciju brojnih polutanata u vodi. Ultrazvučno zračenje generiše •OH radikale koji se mogu rekombinovati, reagovati sa drugim gasovitim jedinjenjima koja su prisutna u reaktoru ili difundovati iz mehurića u mešoviti tečni medijum, gde su sposobni da reaguju sa molekulima rastvorka. Stepen degradacije organske boje, kao što je malahitno zelena (*malachite green* - MG), ograničen je zbog kvantiteta hidroksilnih radikala koji su difundovali iz kavitacionih mehurića. U ovom radu je ispitivan uticaj jona bromida na sonolitičku degradaciju MG. Dobijeni rezultati jasno pokazuju značajno povišenje sonohemijske destrukcije MG u prisustvu bromida. Nisu uočene značajne razlike u prisustvu hlorida i sulfata, izuzev uticaja odsoljavanja. Pozitivni uticaj jona bromida koji se povećava sa povećanjem sadržaja bromida i opadanjem koncentracije MG je zbog generisanja dibromidnog radikalskog anjona (Br_2^-) koji je nastao reakcijom Br^- sa •OH radikalima, praćenog brzim kompleksiranjem sa drugim anjonom. Generisani radikali Br_2^-, reaktivni, ali manje u odnosu na radikale •OH, verovatno su u stanju da se prenose daleko od kavitacionih mehurića prema masi rastvora, i pogodni su za degradaciju

[500] **Sonohemija** je bilo koja hemijska promena, na primer, u promeni tipa ili brzine reakcije koja se uočava kao odgovor na uticaj zvuka ili ultrazvuka.

organske boje kao što je MG. Pored toga, radikali Br_2^- se podvrgavaju rekombinaciji radikal-radikal u manjem stepenu nego hidroksilni radikali i više su dostupni u odnosu na $^{\bullet}OH$ za degradaciju supstrata, kako na površini mehurića, tako i u masi rastvora. Ovaj uticaj nadoknađuje nižu reaktivnost Br_2^- u odnosu na $^{\bullet}OH$ prema organskom supstratu. Dodavanje bromida prirodnim i morskim vodama izaziva neznatan pozitivan uticaj na degradaciju MG. U nedostatku bromida, ultrasonični tretman za uklanjanje MG je unapređen u kompleksne matrice kao što su prirodne i morske vode. Okeani su važni u geohemijskom kruženju metil bromida, kao izvor prirodnog metil bromida i kao prijemnik za antropogni metil bromid. Proračuni brzine razmene vazduh-more su zasnovani na razlikama izmerene koncentracije preko površine vazduh-more, pri različitim odnosima gasne razmene putem brzine vetra i na difuznosti metil bromida u morskoj vodi. U ovom istraživanju, *De Bruyn and Saltzman (1997)* su eksperimentalno odredili difuznost metil bromida u čistoj vodi kroz temperaturni opseg od 5 do 20 °C. Difuznost je varirala od $9,85 \times 10^{-6}$ cm^2s^{-1} pri 5 °C do $1,50 \times 10^{-5}$ cm^2s^{-1} pri 19,4 °C. Vrednosti dobijene u ovom istraživanju su ~ 8–35% veće u odnosu na vrednosti koje su dobijene iz semiempirijskih procena. Difuznost metil bromida u 3,5% rastvoru NaCl je, takođe, izmerena na 13 °C i utvrđeno je da je ista kao i difuznost koja je izmerena u čistoj vodi. Ovo je iznenađujući rezultat koji daje razlike u viskoznost između ova dva medijuma. *Schmidtovi* brojevi[501] za morsku vodu su izračunati kao funkcija temperature iz difuznosti čiste vode. *Schmidtovi* brojevi variraju od 1.585 na 5 °C do 700 na 20 °C.

Myllykangas, et al. (2003) su istraživali uticaj bromida na mutagenost veštački dopunjene podzemne vode i prečišćene veštački dopunjene podzemne vode posle posebnih tretmana hlorom, ozonom, vodonik peroksidom, permanganatom i UV tretmanima kao i različitim kombinacijama navedenih agenasa. Najveća mutagenost je uočena posle hlorisanja, dok je tretman vodonik peroksidom, ozonom i hlorom proizveo najnižu vrednost za obe vode. Hlorisane vode, koje su obogaćene bromidom, imaju do 3,7 puta višu mutagenu aktivnost nego vode bez bromida posle primene svake metode preoksidacije. Za *3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanon* (MX) je utvrđeno da odgovara do 76% ukupne mutagenosti u vodama koje nisu obogaćene bromidima. Formiranje MX je slabije kada tretirana voda sadrži bromid, implicirajući na formiranje bromovanih MX analoga. Formiranje trihalometana se povećava kada tretirana voda sadrži bromid.

Prethodna epidemiološka istraživanja su izvestila da bromovani DBPs mogu da budu više kancerogeni u odnosu na njihove hlorovane analoge. Istraživanje koje su sproveli *Uyak and Toroz (2007)* je posvećeno istraživanju uloge jona bromida u formiranju i specijaciji DBPs tokom hlorisanja vode iz jezera *Buyukcekmece* u Istanbulu. Hlorisanje uzoraka jezerske vode je sprovedeno pri pH vrednosti od 7,0 sa dozama hlora od 5 i 12 mg/l. Za svaku dozu hlora, dodato je šest koncentracija bromida koje su u opsegu

[501] ***Schmidtov*** broj je bezdimenzionalna veličina definisana kao odnos impulsa difuznosti (viskoznosti) i masene difuznosti. Koristi se da opiše protoke fluida u kojima postoje istovremena impulsni i maseni konvekcioni procesi difuzije. Broj je dobio naziv po nemačkom inženjeru *Ernstu Heinrichu Wilhelmu Schmidtu* (1892-1975).

od 0,005 do 4,0 mg/l da bi se formirala 2 × 6 eksperimentalna matrica 2 × 6. Uopšte, povećavanjem koncentracije bromida tokom hlorisanja postepeno se pomera specijacija THMs i HAAs od hlorovanih do bromohlornih jedinjenja. Sposobnost supstitucije halogena HOBr i HOCL tokom formiranja THMs i HAAs se može izračunati pomoću upotrebe teorije verovatnoće. Zaključeno je da je, kako kod halogene supstitucije za THM, tako i nastajanje dihalogenih HAA, pronađeno da je HOBr 20 puta reaktivniji u odnosu na HOCl.

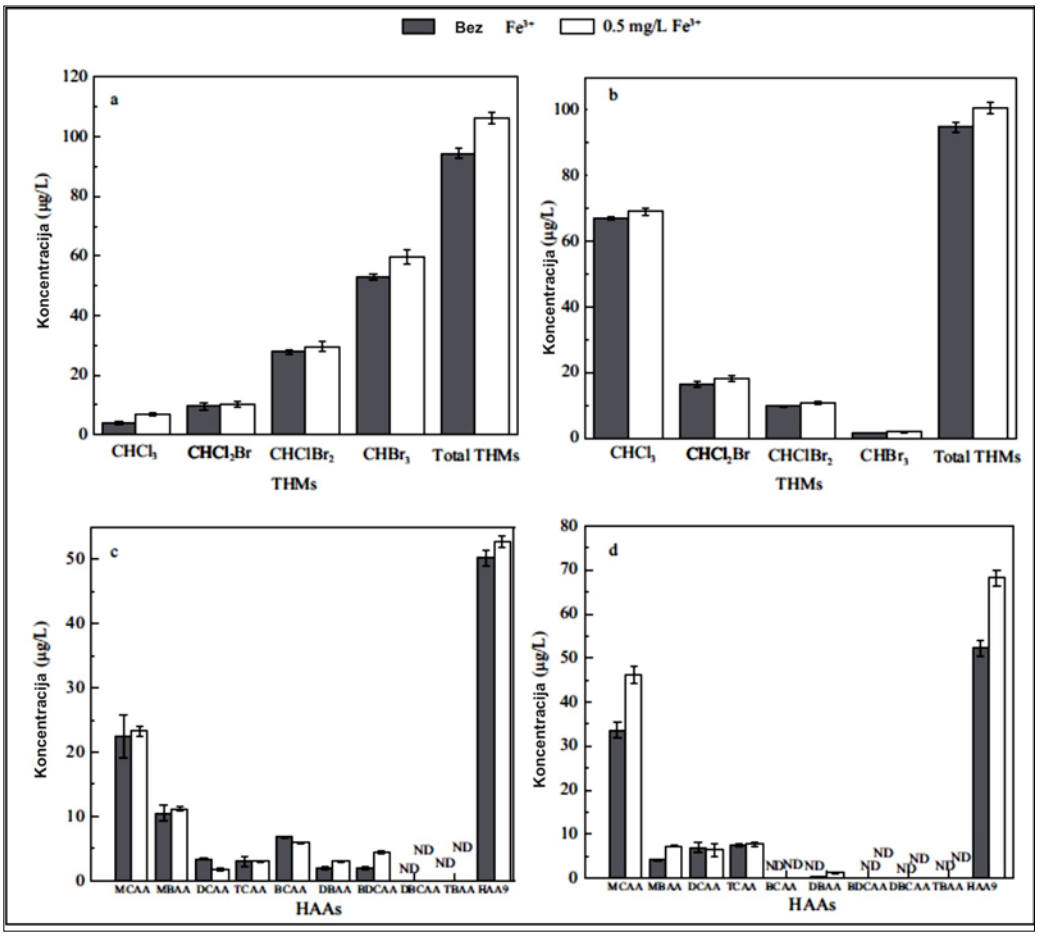
Gratzel and Halmann (1990) su istraživali fotoosetljivu oksidaciju jona bromida u zakišeljenoj oksidovanoj vodi Mrtvog mora osvetljavanjem prirodnom sunčevom svetlošću i veštačkim izvorima svetlosti. Nije uočena merljiva oksidacija bromida do broma u mraku, u nedostatku kiseonika (ili vazduha) ili bez zakišeljavanja slanog rastvora. Brzina oksidacije je povišena povećanjem kiselosti, i takođe se javila filmu vazdušnih mehura slanog rastvora pri osvetljenju sunčanim zracima, simulirajući reakcije na međupovršini more-vazduh. Određena foto-oksidacija je uočena čak i u nedostatku dodatih fotosenzitora[502] ili dodate kiseline, proizvodeći neisparljivi oksidans. Foto-oksidacija bromida nije sprečena dodavanjem *1,4-diazabiciklo-[2,2]-oktana* (DABCO), ukazujući da singlet kiseonika verovatno nije uključen kao intermedijer u ovoj reakciji. Traženje rastvorenih organskih jedinjenjia u slanoj vodi Mrtvog mora pomoću ekstrakcije n-heksanom i gasno hromatografsko/maseno spektrometrijske analize je pokazalo prisustvo nekoliko posebnih jedinjenja sa vrednostima *m/e* od 308-378. Ove molarne mase su kompatibilne sa onima od nekih zasićenih i nekoliko mono-nezasićenih ili monociklično-zasićenih ugljovodonika. Uočena foto-oksidacija bromida u slanoj vodi, koja uključuje njegova prirodna fotoosetljiva svojstva, ukazuje na mogući mehanizam za abiotičko generisanje halogenovanih organskih jedinjenja u morskom okruženju. Brzina foto-oksidacije bromida u slanoj vodi je primetno bila povećana uz dodavanje aromatičnih ketona, kao što su antrahinonski derivati.

Liu, et al. (2011) su istraživali su uticajie feri jona, pH vrednosti i bromida na formiranje i raspodelu dezinfikacionih nusproizvoda tokom hlorisanja. U istraživanju su ispitivani uzorci dve sirove vode iz reka *Huangpu* i Jangce, dva tipična izvora pijaće vode u gradu Šangaju (slika 56/VII). U poređenju sa uzorcima iz reke *Huangpu*, uzorci sirove vode iz reke Jangce imaju niži sadržaj ukupnog organskog ugljenika i feri jona, ali veće koncentracije bromida. Pod kontrolisanim uslovima hlorisanja određena su četiri trihalometana, devet haloacetatnih kiselina, ukupni organski halogeni (*total organic halogen* - TOX) i njegove halogene frakcije jedinjenja, uključujući ukupan organski hlor i ukupan organski bromid. Rezultati su pokazali da koegsistirajući feri i bromidni joni značajno unapređuju formiranje ukupnog THMs i HAAs za uzorke sirove vode. Veće koncentracije jona bromida značajno menjaju specijaciju formiranih THMs i HAAs. Postoji očigledna promena do bromovanih jedinjenja, što može rezultirati više nepovoljnim uticajem na bezbednost vode za piće. Ovi rezultati, takođe, ukazuju da

[502] **Fotosenzitori** su supstance koje adsorbuju svetlost I time iniciraju forohemijsku ili fotofizičku reakciju u drugoj supstanci ili molekulu a ne troše se u reakciji.

visoki nivoi jona bromida u uzorcima sirove vode proizvode više procente nepoznatog TOBr.

Dva odvojena istraživanja u različitim okeanskim oblastima obezbeđuju dokaz za produkciju metil bromida (CH_3Br) pomoću primneziofite[503] *Phaeocystis*. *Baker, et al. (1999)* su kroz program uzorkovanja istraživanja sezonskog kruženja CH_3Br u priobalnoj oblasti pokazali da je morska voda bila prezasićena u odnosu na CH_3Br



Slika 56/VII *- Uticaj Fe(III) jona na formiranje i distribuciju određenih tipova THM-a i HAA-a. Koncentracija Cl_2 koji se dozira u vodu iz Yangtze River (a, c) i u vodu Huangpu River (b, d) je 3,5 mg/L i 6 mg/L, respektivno*

tokom 3 meseca u godini. Najveće zasićenje je uočeno tokom cvetanja algi *Phaeocystis*. Takođe, merenja *in situ* su pokazala da je CH_3Br bio prezasićen širom velike oblasti severoistočnog Atlantika. Uočena je pozitivna korelacija između CH_3Br i

[503] **Primneziofite**, takođe poznate kao haptofite, obuhvataju oko 500 živih vrsta u 50 rodova, sa većim brojem dodatnih fosilnih rodova i vrsta. Članice ove grupe su prvenstveno jednoćelijske i fotosintetičke. Često su važni izvori hrane za vodene zajednice. Alge primneziofite su po definiciji morske i uglavnom tropske, mada postoje i nekoliko slatkovodnih vrsta, kao i onih koje nastanjuju zemljište.

dimetilsulfoniopropionata, ukazujući da postoji zajednički izvor oba jedinjenja. Pomoćni pigment, *heksanoiloksifukoksantin*, koji ukazuje na prisustvo primneziofita, takođe je u pozitivnoj korelaciji sa CH_3Br.

Postoji velika razlika u prirodnim odnosima hlora-36 (^{36}Cl) prema stabilnom hloru, odnosno $^{36}Cl/Cl \times 10^{-15}$, u plitkoj podzemnoj vodi u SAD-u, od vrednosti oko 50 u priobalnim oblastima do vrednosti oko 1.400 u severnim Stenovitim planinama (*Rocky Mountains*). Odnosi niži od ovih ukazuju na prisustvo hlorida, koji je izolovan iz atmosfere hiljadama i stotinama godina, ako ne i duže. Viši odnosi, koji mogu da pređu i 5.000, obično vode poreklo od raspadanja koje je nastalo testiranjem termonuklearnih uređaja u zapadnom Pacifiku 50-tih godina 20. veka.

Prirodni maseni odnosi hlorida i bromida (Cl^-/Br^-) u atmosferskim padavinama se razlikuju u SAD-u, od oko 259 u priobalnim oblastima do oko 50 u severnim centralnim državama. Niži odnosi mogu da ukažu na kontaminaciju iz antropogenih izvora. Viši odnosi, koji mogu da pređu 2.000, uobičajeno se reflektuju rastvaranjem halita. Morska voda ima odnos Cl^-/Br^- od 290.

Davis, et al. (2001) su merili sadržaj ^{36}Cl odnose i Cl^-/Br^- u 21 uzorcima izvorske vode sa izvora u 10 različitih država. Zaslanjena voda iz oblasti *Saratoga Springs* u državi Njujork ima niže vrednosti ^{36}Cl i odnosa Cl^-/Br^-. Ovo ukazuje da velika komponenta vode ima poreklo iz velikih dubina. Zaslanjena voda iz izvora *Alexander Springs* na Floridi ima nizak sadržaj ^{36}Cl ali visok odnos Cl^-/Br^- sličan morskoj vodi. Ovo ukazuje na dodavanje vrlo stare morske vode koja je mogla biti zarobljena u akviferu. *Big Spring* u državi Ajovaprazni vodu sa veoma visokim odnosom Cl^-/Br^- i srednjim odnosom ^{36}Cl. Visok odnos Cl^-/Br^- može nastati rastvaranjem soli sa puteva ili upotrebom poljoprivrednih hemikalija. Od 21-nog uzorkovanog izvora, samo 10 imaju pitku voda koja nije značajno pogođena antropogenom aktivnošću.

Hlor-36 koji je nastao testiranjem nuklearnih uređaja se još uvek nalazi u četiri sistema izvora koji su uzorkovani. Prema tome, više od 45 godina je prošlo od kada je ^{36}Cl *unet* u akvifere napajajući izvore i sisteme, i do sada nije prečišćen.

Hlorisanje vode koja sadrži bromide i NOM dovodi do formiranja bromovanih THMs. Stepen formiranja bromiranih THM zavisi, između ostalog, od odnosa koncentracije bromida i hlora ($[Br^-]$:[hlor]). *Nokes, et al. (1999)* su predložili šemu reakcije iz koje je razvijen jednostavan kinetički model koji uspostavlja matematičke odnose između stepen bromovanja i relativnu rasprostranjenost četiri THMs, kao i odnose $[Br^-]$:[hlor]. U šemi, trihalogenovani prekursori THMs su formirani u tri faze, gde svaka zamenjuje bilo brom ili hlor unutar oblasti aktiviranog ugljenika u NOM-u. Ovo dovodi do 6 parova konkurentnih reakcija bromovanja:hlorisanja čiji su odnosi konstantne brzine (k_b:k_c), izračunati korišćenjem modela koji je u skladu sa podacima za THM dobijenim iz hlorisanja 17 različitih voda iz države Novi Zeland. Individualni odnosi k_b:k_c su bili u opsegu od 4 do 15. Iz grafika odnosa ukupnog broma i ukupnog hlora prisutnog u THMs kao funkcija odnosa $[Br^-]$:[hlor], dobijen je prividan krajnji odnos k_b:k_c od 9,1.

Upotrebom potencijalnih kancerogenih faktora prema dokumentima *USEPA*, model je upotrebljen da predvidi relativni kancerogeni rizik koji je vezan sa THMs kao funkcija odnosa $[Br^-]$:[hlor]. Ovaj rizik se postepeno povećava prema piku odnosa $[Br^-]$:[hlor] od približno 0,15, zatim postepeno opada do vrednosti koja je povezana samo za

bromoform. Rizik vezan sa THMs može biti prilično promenljiv tokom promena u odnosu [Br^-]:[hlor], kao posledica prirodne varijacije u [Br^-] ili tokom lošeg upravljanja doziranjem hlora.

Brom je tokom godina označen kao cikličan element u zemljišnim slatkovodnim okruženjima usled opažanja njegovog konzervativnog kruženja između okeana i kontinenata. Ova osnovna predpostavka je nedavno dovedena u pitanje, sa dokazom da je brom umešan u dinamička hemijska kruženja u zemljištima i slatkim vodama. *Gilfedder, et al. (2011)* su prezentovali istraživanje koncentracija rastvorenih jedinjenja broma (bromid, rastvoreni organski vezan brom - DOBr) i flukseve kao i nivoe broma u sedimentima i flukseve u jezeru *Constance*[504] u Nemačkoj. Uzorci vode su uzeti sa svih glavnih i nekih manje značajnih pritoka i odliva tokom jedne godine, u kojima su rastvorena jedinjenja broma merena kombinovanjem ICP-MS i jonskom hromatografijom vezanom na ICP-MS (IC-ICP-MS). Uređaji za uzorkovanje sedimenata su postavljeni na dve lokacije tokom dve godine u kojima su sadržaji Br, Ti i Zr mereni metodom μ-XRF.

U jezero je preko 14 reka i atmosferskih padavina, dospelo 190 t/god ukupno rastvorenog broma (TDBr), gde reke *Alpenrhein* (84 t TDBr/god) i *Schussen* (50 t TDBr/god) predstavljaju najveće izvore. Izračunati čestični fluks broma doprinosi sa dodatnih 24–26 t Br/god. Radi poređenjea, samo 40 t TDBr/god je deponovano u sliv jezera atmosferskim padavinama, i prema tome ~80% rečnog fluksa TDBr dolazi iz zemljišta i stena. Bromidi su bili dominantna jedinjenje izračunato za, u proseku, 78% koncentracija TDBr i 93% fluksa TDBr u jezero. Uprkos nekim visokim koncentracijama u manjim ravničarskim rekama, DOBr je bio samo manje značajna komponenta ukupnog rečnog fluksa broma (~12 t/god, 7%), pri čemu većina dolazi iz reka *Schussen, Bregenzer Ach* i *Argen*. Nasuprot tome, većina sadržaja broma u sedimentima je bila vezana za organsku materiju i pokazivala je jasni sesonski model u koncentracijama, sa maksimumom u zimu i minimumom u leto. Za letnji minimum se smatra da je nastao usled razblaživanja Br autotohtne komponente visokog sadržaja, mineralima sa niskim udelom broma i organskom materijom iz sliva, što je podržano podacima o Ti, Zr i Br/C_{org}. U jezeru brom je ireverzibilno izgubljen do sedimenata, sa najboljim proračunima fluksa zasnovanim na bilansu masa i podacima dobijenim iz sedimenata u iznosu +50–90 μg Br m^{-2} dan^{-1}. Uopšte, ispostavlja se da brom nije jednostavno cikličan element u slučaju jezera *Constance*, sa jasnom geološkom komponentom i dinamičnom jezerskom biogeohemijom.

[504] Jezero ***Constance*** (nem. *Bodensee*) je jezero u Alpima koje se sastoji od tri vodena tela. Jezero se nalazi u Nemačkoj, Švajcarskoj i Austriji. Kroz ovo jezero protiče reka Rajna. Površina jezera je 536 km2, a prosečna dubina 90 m. Prosečno vreme zadržavanja vode u jezeru je 4,3 godine.

Bromati

Bousher, et al. (1990) su uočili da sjedinjavanjem rastvora monohloramina i hipobromita nastaje bromat, a ne NHBrCl što se moglo očekivati. Bromat je identifikovan UV spektrofotometrijom i polarografijom. Stehiometrijski odnos reakcije pokazuje da u prekomernoj količini monohloramina 1 mol hipobromita reaguje sa 2 mola monohloramina, dok u prekomernoj količini hipobromita 2 mola hipobromita reaguje sa 1 molom monohloramina. Brzina gubitka hipobromita je praćena voltametrijsi na rotirajućoj platinastoj elektrodi i utvrđeno je da je ista prvog reda u odnosu na koncentracije jona hipobromita i hidroksida. Ustanovljeno je da formiranje parova jona između hipobromita i natrijuma (β < 10 $mol^{-1}dm^{-3}$) usporava reakciju. Usporavanje bromidom, ali ne i drugim anjonima, ukazuje da bromit predstavlja prelazni korak u njegovom formiranju i izgleda je određen brzinom. Brzina u medijumu 0,1 mol dm^{-3} $NaClO_4$ je

$$-\frac{d}{dt}[OBr^-] = exp\{25{,}1 \pm 0{,}5 - (624 \pm 0{,}2)x10^3 / T\} \quad [OH^-][OBr^- moldm^{-3}s^{-1}$$

Jednačina ukupne brzine na temperaturi od 25°C je:

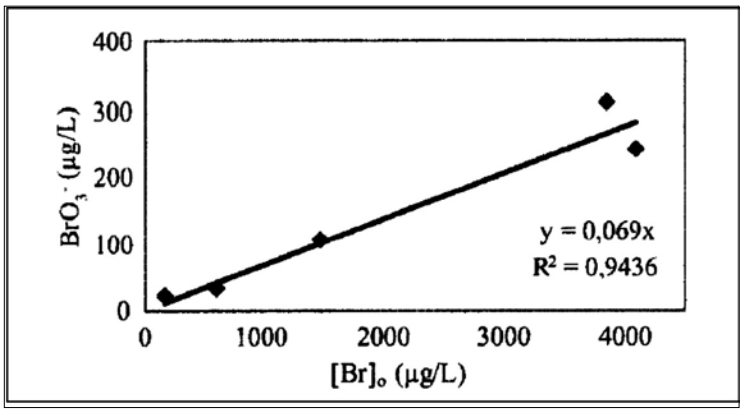
$$-\frac{d}{dt}[OBr^-] = \frac{38}{\gamma^2} \quad \{OH^-\}\frac{T_{OBr}}{1 + \{H\}\gamma / K_a + \beta[Na^+]\gamma} \quad moldm^{-3}s^{-1}$$

Gde su:
γ - koeficijent aktivnosti jednovalentnog jona,
k_3 - konstanta disocijacije kiseline HOBr i
T_{OBr} - ukupna koncentracije Br(I) kao HOBr, OBr^- i NaOBr.

Amonijak se može upotrebiti da bi se minimizirale koncentracije bromata blokiranjem dve od tri moguće putanje formiranja bromata. *Hofmann and Andrews (2006)* su postavili teoriju da alkalitet (bi)karbonata u prisustvu amonijaka može inhibirati formiranje bromata, jer put kojim amonijak ne blokira potrebne hidroksilne radikale (OH▪), i alkalitet (bi)karbonata je OH▪ kao jon za uklanjanje. Eksperimenti gde se alkalitet (bi)karbonata povećava od 50 do 119 mg/L (kao $CaCO_3$), u prisustvu viška amonijaka, imali su kao rezultat redukciju nastajanja bromata do 50%, obezbeđujući dokaz koji podržava ovu teoriju. Dok je OH▪ uklonjen alkalitetom (bi)karbonata, istovremeno je favorizovan vodonik peroksidom (H_2O_2). Kada ozon reguje sa prirodnom organskom materijom, H_2O_2 koji je formiran može da prouzrokuje lošije efekte amonijaka. Eksperimenti koji su izvedeni u istraživanju demonstriraju ovaj princip.
Huminske supstance su sveprisutna redoks-aktivna organska jedinjenja u okruženju. *Xie, et al. (2008)* su objavili rezultate eksperimentalnih istraživanja određivanja kapaciteta redukcije huminske kiseline u matrici bromata i rastvorima Fe(III), kao i uloge Fe(III) u ovom redoks procesu. Rezultati su pokazali da je huminska kiselina

regenerisala Fe(III) i abiotički redukovala bromate. Dodavanje Fe(III) može povećati brzinu redukcije bromata formiranjem kompleksa huminska kiselina-Fe(III). Jedinjenja gvožđa se ponašaju kao medijator elektrona i katalizator za redukciju bromata huminskom kiselinom, gde huminska kiselina prenosi elektrone do kompleksiranog Fe(III) što dovodi do nastanka Fe(II), a regenerisano Fe(II) donira elektrone bromatima. Kinetička studija redukcije bromata dalje ukazuje da je redukcija bromata kompleksima huminske kiseline-Fe(III) zavisna od pH vrednosti. Brzina opada dvostruko prilikom povećanja pH vrednsoti rastvora za jednu jedinicu. Utvrđeno je da je kapacitet redukcije *Aldrich* huminske kiseline niži u odnosu na huminsku kiselinu ili prirodnu organsku materiju iz reke *Suwanne*, ukazujući da se takav redoks proces može očekivati u okruženju.

Tyrovola and Diamadopoulos (2005) su proučavali formiranje jona bromata tokom ozonizacije podzemne vode koja sadrži povišene nivoe jona bromida. Uzorci podzemne vode iz akvifera u priobalnim oblastima su ozonirani u polu-diskontinualnom reaktoru, pod uobičajenim uslovima ozonizacije koji su dovoljno u višku da inaktiviraju mikroorganizme. Doza ozona i kontaktno vreme su igrali važnu ulogu u produkciji jona bromata. Formiranje bromata je bilo povećano sa povećanjem kontaktnog vremena uz istu dozu ozona. Osim toga, povećanje doze ozona pri konstantnom kontaktnom vremenu izazvalo je povećanno formiranja bromata. Dalji parametri koji su uticali na formiranje jona bromata su bili početna koncentracija jona bromida (slika 57/VII) i proizvod vremena doziranja ozona i kontaktnog vremena, što je preporučeno kao kontrolna promenljiva za efikasnu ozonizaciju. Empirijski modeli formiranja bromata su razvijeni u cilju simuliranja dejstva karakteristika kvaliteta vode i procesa tretmana na formiranje bromata. Empirijski modeli su bili u mogućnosti da procene koncentraciju jona bromata u ozoniziranim uzorcima podzemne vode, koja sadrži niske koncentracije amonijaka i rastvorenog organskog ugljenika.



Slika 57/VII *– Uticaj početne koncentracije bromida na formiranje* BrO_3^-

Yang, et al. (2011b) su pripremili nekoliko $Ce_xZr_{1-x}O_2$ i upotrebili kao katalizatore da bi istražili minimizaciju formiranja BrO_3^- pri ozonizaciji filtrirane vode koja sadrži Br^- u diskontinualnom reaktoru. Mešani oksidi $Ce_xZr_{1-x}O_2$ su pokazali dobre performanse u redukovanju formiranja BrO_3^- i uklanjanju organskih jedinjenja. Mešani oksid $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ je ispoljavao najveću efikasnost, a 53% BrO_3^- je bilo redukovanl posle 20

minuta reakcije. Mešani oksidi su ubrzali razlaganje rastvorenog O_3 u OH radikale, i utvrđena je kompetaitivna reakcija između organskih jedinjenja i Br^- sa OH radikalima koja se javlja tokom reakcije ozonizacije.

Reference VII

Abdelgawad AM, Watanabe K, Takeuchi S, Mizuno T (2009). The origin of fluoride-rich groundwater in Mizunami area, Japan — Mineralogy and geochemistry implications. Eng Geol 108(1–2):76–85.

Abdel-Moati MAR (1999). Iodine speciation in the Nile River estuary. Mar Chem 65(3–4):211–25.

Accoyer P, Ribaud S, Liocourt R (1968). Oligo-elements of the Vichy-Etat waters: zinc–tungsten–molybdenum. Presse Therm Clim 105(3):151–3.

Aggarwal JK, Palmer MR, Bullen TD, Arnórsson S, Ragnarsdóttir KV (2000). The boron isotope systematics of Icelandic geothermal waters: 1. Meteoric water charged systems. Geochim Cosmochim Ac 64(4):579-85.

Alfimov V, Aldahan A, Possnert G, Winsor P (2004). Anthropogenic iodine-129 in seawater along a transect from the Norwegian coastal current to the North Pole. Mar Pollut Bull 49(11–12):1097–1104.

Alfthan G, Wang D, Aro A, Soveri J (1995). The geochemistry of selenium in groundwaters in Finland. Sci Total Environ 162(2–3):93–103.

Amachi S, Minami K, Miyasaka I, Fukunaga S (2010). Ability of anaerobic microorganisms to associate with iodine: ^{125}I tracer experiments using laboratory strains and enriched microbial communities from subsurface formation water. Chemosphere 79(4):349–54.

Andersen S, Iversen F, Terpling S, Pedersen KM, Gustenhoff P, Laurberg P (2012). Iodine deficiency influences thyroid autoimmunity in old age – A comparative population-based study. Maturitas 71(1):39–43.

Arnórsson S, Andrésdóttir A (1995). Processes controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland. Geochim Cosmochim Ac 59(20):4125-46.

Arnórsson S, Lindvall R (2001). The distribution of arsenic, molybdenum and tungsten in natural waters in basaltic terrain, N-Iceland. In: Cidu R. Editor. Proceedings of the 10th International Symposium on Water-Rock Interaction, Swets and Zeitlinger (Balkema). Lisse; p. 961–4.

Babu CP, Brumsack HJ, Schnetger B, Böttcher ME (2002). Barium as a productivity proxy in continental margin sediments: a study from the eastern Arabian Sea. Mar Geol 184(3–4):189–206.

Backes CA, Tipping E (1987). Aluminium complexation by an aquatic humic fraction under acidic conditions. Water Res 21(2):211-6.

Bäckström M, Karlsson S, Allard B (2004). Metal leachability and anthropogenic signal in roadside soils estimated from sequential extraction and stable lead isotopes. Environ Monit Assess 90(1–3):135–160.

Bäckström M, Nilsson U, Hakansson K, Allard B, Karlsson S (2003). Speciation of heavy metals in road runoff and roadside total depostition. Water Air Soil Pollut 147(1–4):343–66.

Baker JM, Reeves CE, Nightingale PD, Penkett SA, Gibb SW, Hatton AD (1999). Biological production of methyl bromide in the coastal waters of the North Sea and open ocean of the northeast Atlantic. Mar Chem 64(4):267–85.

Beisner K, Naftz DL, Johnson WP, Diaz X (2009). Selenium and trace element mobility affected by periodic displacement of stratification in the Great Salt Lake, Utah. Sci Total Environ 407(19):5263–73.

Belzile N, Chen YW, Xu R (2000). Early diagenetic behaviour of selenium in freshwater sediments. Appl Geochem 15(10):1439–54.

Benton LD, Ryan JG, Tera F (2001). Boron isotope systematics of slab fluids as inferred from a serpentine seamount, Mariana forearc. Earth Planet Sc Lett 187(3–4):273-82.

Bianchini G, Pennisi M, Cioni R, Muti A, Cerbai N, Kloppmann W (2005). Hydrochemistry of the high-boron groundwaters of the Cornia aquifer (Tuscany, Italy). Geothermics 34(3):297-319.

Borowski WS, Paull CK, Ussler III W (1999). Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: sensitivity to underlying methane and gas hydrates. Mar Geol 159(1-4):131–54.

Bousher A, Brimblecombe P, Midgley D (1990). Bromate production in chlorinated waters: reaction of monochloramine and hypobromite. Water Res 24(10):1285–94.

Brown MT, Bruland KW (2009). Dissolved and particulate aluminum in the Columbia River and coastal waters of Oregon and Washington: Behavior in near-field and far-field plumes. Estuar, Coast Shelf S 84(2):171-85.

Brown MT, Lippiatt SM, Bruland KW (2010). Dissolved aluminum, particulate aluminum, and silicic acid in northern Gulf of Alaska coastal waters: Glacial/riverine inputs and extreme reactivity. Mar Chem 122(1-4):160-75.

Buesseler KO, Livingston HD, Casso SA (1991). Mixing between oxic and anoxic waters of the Black Sea as traced by Chernobyl cesium isotopes. Deep-Sea Res 38 Supl 2:S725-45.

Camargo JA (2003). Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. Chemosphere 50(3):251–64.

Carroll J, Falkner KK, Brown ET, Moore WS (1993). The role of the Ganges-Brahmaputra mixing zone in supplying barium and ^{226}Ra to the Bay of Bengal. Geochim Cosmochim Ac 57(13):2981–90.

Castro-Gonzáleza MI, Méndez-Armenta M (2008). Heavy metals: implications associated to fish consumption. Environ Toxicol Pharmacol 26(3):263–71.

Chan LH, Alt JC, Teagle DAH (2002a). Lithium and lithium isotope profiles through the upper oceanic crust: a study of seawater–basalt exchange at ODP Sites 504B and 896A. Earth Planet Sc Lett 201(1):187-201.

Chan LH, Starinsky A, Katz A (2002b). The behavior of lithium and its isotopes in oilfield brines: evidence from the Heletz-Kokhav field, Israel. Geochim Cosmochim Ac 66(4):615-23.

Chan LH, Hein JR (2007). Lithium contents and isotopic compositions of ferromanganese deposits from the global ocean. Deep-Sea Res Pt II 54(11–13):1147-62.

Chan LH, Lassiter JC, Hauri EH, Hart SR, Blusztajn J (2009). Lithium isotope systematics of lavas from the Cook–Austral Islands: Constraints on the origin of HIMU mantle. Earth Planet Sc Lett 277(3–4):433-42.

Chance R, Weston K, Baker AR, Hughes C, Malin G, Carpenter L, et al (2010). Seasonal and interannual variation of dissolved iodine speciation at a coastal Antarctic site. Mar Chem 118(3–4):171–81.

Chappaz A, Gobeil C, Tessier A (2008). Geochemical and anthropogenic enrichments of Mo in sediments from perennially oxic and seasonally anoxic lakes in Eastern Canada. Geochim Cosmochim Ac 72(1):170–84.

Chaussidon M, Robert F (1995). Nucleosynthesis of ^{11}B-rich boron in the presolar cloud recorded in meteoritic chondrules. Nature 374 (6520):337–9.

Chauveheid E, Denis M (2004). The boron–organic carbon correlation in water. Water Res 38(7):1663-1668.

Çöl M, Çöl C (2003). Environmental boron contamination in waters of Hisarcik area in the Kutahya Province of Turkey. Food Chem Toxicol 41(10):1417-20.

Colbert D, McManus J (2005). Importance of seasonal variability and coastal processes on estuarine manganese and barium cycling in a Pacific Northwest estuary. Cont Shelf Res 25(11):1395–14.

Connan O, Tessier E, Maro D, Amouroux D, Hébert D, Rozet M, et al (2008). Water to atmosphere fluxes of ^{131}I in relation with alkyl-iodide compounds from the Seine Estuary (France). J Environ Radioactiv 99(7):1102–10.

Cook LL, Inouye RS, McGonigle TP, White GJ (2007). The distribution of stable cesium in soils and plants of the eastern Snake River Plain in southern Idaho. J Arid Environ 69(1):40-64.

Cook PLM, Carpenter PD, Butler ECV (2000). Speciation of dissolved iodine in the waters of a humic-rich estuary. Mar Chem 69(3–4):179–92.

Cooper LW, Hong GH, Beasley TM, Grebmeier JM (2001). Iodine-129 Concentrations in Marginal Seas of the North Pacific and Pacific-influenced Waters of the Arctic Ocean. Mar Pollut Bull 42(12):1347–56.

Cory N, Buffam I, Laudon H, Björkvald L, Mörth M, Köhler S, Bishop K (2009). Particulate aluminium in boreal streams: Towards a better understanding of

its sources and influence on dissolved aluminium speciation. Appl Geochem 24(9):1677-85.

Cosby BJ, Wright RF, Hornberger GM Galloway JN (1985). Modelling the effect of acid deposition: estimation of long term water quality responses in a small forested catchment. Water Resour Res 21(11):1591-1601.

Dahl TW, Anbar AD, Gordon GW, Rosing MT, Frei R, Canfield DE (2010). The behavior of molybdenum and its isotopes across the chemocline and in the sediments of sulfidic Lake Cadagno, Switzerland. Geochim Cosmochim Ac 74(1):144–63.

Dahl TW, Canfield DE, Rosing MT, Frei RE, Gordon GW, Knoll AH, Anbar AD (2011). Molybdenum evidence for expansive sulfidic water masses in ~ 750 Ma oceans. Earth Planet Sc Lett 311(3–4):264–74.

Dalai TK, Nishimura K, Nozaki Y (2005). Geochemistry of molybdenum in the Chao Phraya River estuary, Thailand: Role of suboxic diagenesis and porewater transport. Chem Geol 218(3–4):189–202.

Dale AW, Meyers SR, Aguilera DR, Arndt S, Wallmann K (2012). Controls on organic carbon and molybdenum accumulation in Cretaceous marine sediments from the Cenomanian–Turonian interval including Oceanic Anoxic Event 2. Chem Geol 324–325:28-45.

Davis SN, DeWayne Cecil L, Zreda M, Moysey S (2001). Chlorine-36, bromide, and the origin of spring water. Chem Geol 179(1–4):3–16.

De Bruyn WJ, Saltzman ES (1997). Diffusivity of methyl bromide in water. Mar Chem 57(1–2):55–9.

Dehairs F, Jacquet S, Savoye N, Van Mooy BAS, Buesseler KO, Bishop JKB, et al (2008). Barium in twilight zone suspended matter as a potential proxy for particulate organic carbon remineralization: Results for the North Pacific. Deep-Sea Res Pt II 55(14–15):1673–83.

Dellwig OM, Lemke A, Lunau M, Kolditz K, Schnetger B, Brumsack HJ (2007). Non-conservative behaviour of molybdenum in coastal waters: Coupling geochemical, biological, and sedimentological processes. Geochim Cosmochim Ac 71(11):2745–61.

Delmore JE, Snyder DC, Tranter T, Mann NR (2011). Cesium isotope ratios as indicators of nuclear power plant operations. J Environ Radioactiv 102(11):1008-11.

Deng Y, Nordstrom DK, McCleskey RB (2011). Fluoride geochemistry of thermal waters in Yellowstone National Park: I. Aqueous fluoride speciation. Geochim Cosmochim Ac 75(16):4476–89.

Desbarats AJ (2009). On elevated fluoride and boron concentrations in groundwaters associated with the Lake Saint-Martin impact structure, Manitoba. Appl Geochem 24(5):915-27.

Deverel SJ, Gallanthine SK (1989). Relation of salinity and selenium in shallow groundwater to hydrologic and geochemical processes, Western San Joaquin Valley, California. J Hydrol 109(1–2):125–49.

Deyhle A, Kopf AJ (2005). The use and usefulness of boron isotopes in natural silicate–water systems. Phys Chem Earth Pt A/B/C. 30(17-18):1038-46.

Dhillon KS, Dhillon SK (2003). Quality of underground water and its contribution towards selenium enrichment of the soil–plant system for a seleniferous region of northwest India. J Hydrol 272(1–4):120–30.

Díaz JP, Navarro M, López H, López MC (1996). Selenium (IV) and (VI) levels in potable, irrigation and waste waters from an industrial zone in southeastern Spain. Sci Total Environ 186(3):231–6.

Doblin MA, Baines SB, Cutter LS, Cutter GA (2006). Sources and biogeochemical cycling of particulate selenium in the San Francisco Bay estuary. Estuar Coast Shelf S 67(4):681–94.

Dogramaci SS, Herczeg AL (2002). Strontium and carbon isotope constraints on carbonate-solution interactions and inter-aquifer mixing in groundwaters of the semi-arid Murray Basin, Australia. J Hydrol 262(1-4):50-67.

Dotsika E, Poutoukis D, Kloppmann W, Guerrot C, Voutsa D, Kouimtzis TH (2010). The use of O, H, B, Sr and S isotopes for tracing the origin of dissolved boron in groundwater in Central Macedonia, Greece. Appl Geochem 25(11):1783-96.

Duan L, Song J, Li X, Yuan H, Xu S (2010b). Distribution of selenium and its relationship to the eco-environment in Bohai Bay seawater. Mar Chem 121(1–4):87–99.

Dubinin AV (2004). Geochemistry of rare earth elements in the ocean. Lithol Miner Resour 39(4):289–307.

Duong HA, Berg M, Hoang MH, Pham HV, Gallard H, Giger W, von Gunten U (2003). Trihalomethane formation by chlorination of ammonium- and bromide-containing groundwater in water supplies of Hanoi, Vietnam. Water Res 37(13):3242–52.

Edmond JM, Palmer MR, Measures CI, Brown ET, Huh Y (1996). Fluvial geochemistry of the eastern slope of the northeastern Andes and its foredeep in the drainage of the Orinoco in Colombia and Venezuela. Geochim Cosmochim Ac 60 (16):2949–76.

Emerson SR, Huested SS (1991). Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. Mar Chem 34(3–4):177–96.

Emmanuelle B, Virginie M, Fabienne S, Isabelle I, Martine PG, Bernard L, Sylvie R (2012). Selenium exposure in subjects living in areas with high selenium concentrated drinking water: Results of a French integrated exposure assessment survey. Environ Int 40:155-61.

Erel Y, Morgan JJ (1991). The effect of surface reactions on the relative abundances of trace metals in deep-ocean water. Geochim Cosmochim Ac 55(7):1807–13.

Erickson BE, Helz GR (2000). Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: Stability and lability of thiomolybdates. Geochim Cosmochim Ac 64(7):1149–58.

Escher JC, Pulvertaft TCR (1995). Geological map of Greenland 1:2 500 000. Geol Surv Greenland: Copenhagen.

Falkner KK, Klinkhammer GP, Bowers TS, Todd JF, Lewis BL, Landing WM, Edmond JM (1993). The behavior of barium in anoxic marine waters. Geochim Cosmochim Ac 57(3):537–54.

Fan TWM, Teh SJ, Hinton DE, Higashi RM (2002). Selenium biotransformations into proteinaceous forms by foodweb organisms of selenium-laden drainage waters in California. Aquat Toxicol 57(1–2):65–84.

Floor GH, Iglesías M, Román-Ross G, Corvini PFX, Lenz M (2011). Selenium speciation in acidic environmental samples: Application to acid rain–soil interaction at Mount Etna volcano. Chemosphere 84(11):1664–70.

Flusche MA, Seltzer G, Rodbell D, Siegel D, Samson S (2005). Constraining water sources and hydrologic processes from the isotopic analysis of water and dissolved strontium, Lake Junin, Peru. J Hydrol 312(1-4):1-13.

Frei KM, Frei R (2011). The geographic distribution of strontium isotopes in Danish surface waters – A base for provenance studies in archaeology, hydrology and agriculture. Appl Geochem 26(3):326-40.

Frijia G, Parente M (2008). Strontium isotope stratigraphy in the upper Cenomanian shallow-water carbonates of the southern Apennines: Short-term perturbations of marine $^{87}Sr/^{86}Sr$ during the oceanic anoxic event 2. Palaeogeogr Palaeocl 261(1-2):15-29.

Furi W, Razack M, Abiye TA, Ayenew T, Legesse D (2011). Fluoride enrichment mechanism and geospatial distribution in the volcanic aquifers of the Middle Awash basin, Northern Main Ethiopian Rift. J Afr Earth Sci 60(5):315–27.

Gaciri SJ, Davies TC (1993). The occurrence and geochemistry of fluoride in some naturalwaters of Kenya. J Hydrol 143(3–4):395–412.

Gbadebo AM, Babalola OO, Ajigbotesho FL (2010). Selenium concentration in food and blood of residents of Abeokuta Metropolis, Southwestern Nigeria. J Geochem Explor 107(2):175–9.

Genxu W, Guodong C (2001). Fluoride distribution in water and the governing factors of environment in arid north-west China. J Arid Environ 49(39:601–14.

Gilfedder BS, Petri M, Wessels M, Biester H (2011). Bromine species fluxes from Lake Constance's catchment, and a preliminary lake mass balance Geochim Cosmochim Ac 75(12):3385–3401.

Gonfiantini R, Pennisi M (2006). The behaviour of boron isotopes in natural waters and in water–rock interactions. J Geochem Explor 88(1-3):114-7.

Gonneea ME, Paytan A (2006). Phase associations of barium in marine sediments. Mar Chem 100(1–2):124–35.

Grahek Ž, Rožmarić Mačefat M (2005). Determination of radioactive strontium in seawater. Anal Chim Acta 534(2):271-9.

Gratzel M, Halmann M (1990). Photosensitized oxidation of bromide in dead sea water. Mar Chem 29:169–82.

Grob K, Zürcher F (1976). Stripping of trace organic substances from water, equipment and procedure. J Chromatogr 117(2):285–294.

Grove MJ, Baker PA, Cross SL, Rigsby CA, Seltzer GO (2003). Application of strontium isotopes to understanding the hydrology and paleohydrology of the Altiplano, Bolivia–Peru. Palaeogeogr Palaeocl 194(1-3):281-97.

Guan DM, Martin JM (1991). Selenium distribution in the Rhône delta and the Gulf of Lions. Mar Chem 36(1–4):303–16.

Guo Q, Wang Y, Ma T, Ma R (2007). Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. J Geochem Explor 93(1):1–12.

Hall GEM, Jefferson CW, Michelb FA (1988). Determination of W and Mo in natural spring waters by ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry) and ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry): application to South Nahanni river area, N.W.T., Canada. J Geochem Explor 30(1–3):63–84.

Hamilton SJ, Buhl KJ (2004). Selenium in Water, Sediment, Plants, Invertebrates, and Fish in the Blackfoot River Drainage. Water Air Soil Poll 159(1):3-34.

Han G, Liu CQ (2006). Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China. Sci Total Environ 364(1-3):165-74.

Han G, Tang Y, Wu Q, Tan Q (2010). Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in karst virgin forest, Southwest China. Atmos Environ 44(2):174-81.

Hansen AM, Cerezo-Román A, Ortega-Lara V (1998). Interaction of cesium with sediments from Mexican aquatic environments. Aquat Ecosyst Health 1(3–4):221-35.

Hansen V, Yi P, Hou X, Aldahan A, Roos P, Possnert G (2011a). Iodide and iodate (^{129}I and ^{127}I) in surface water of the Baltic Sea, Kattegat and Skagerrak. Sci Total Environ 412–413:296–303.

Hansen V, Roos P, Aldahan A, Hou X, Possnert G (2011b). Partition of iodine (^{129}I and ^{127}I) isotopes in soils and marine sediments. J Environ Radioactiv 102(12):1096–104.

Hartung M (1991). Tungsten. In: Merian E., editor. Metals and Their Compounds in the Environment-Occurrence, Analysis, and Biological Relevance. New York:VCH Publ. Inc.; p. 1269–73.

Helz GR, Bura-Nakić Mikac N, Ciglenečki I (2011). New model for molybdenum behavior in euxinic waters. Chem Geol 284(3–4):323–32.

Henderson P (1984). General geochemical properties and abundances of the rare-earth elements. In: Henderson P., editor. Rare Earth Elements Geochemistry. New York:Elsevier; p. 1–32.

Hillwalker WE, Jepson PC, Anderson KA (2006). Selenium accumulation patterns in lotic and lentic aquatic systems. Sci Total Environ 366(1):367–79.

Hilton J, Nolan L, Jarvis KE (1997). Concentrations of stable isotopes of cesium and strontium in freshwaters in northern England and their effect on estimates of sorption coefficients (K_d). Geochim Cosmochim Ac 61(6):1115-24.

Hodell DA, Quinn RL, Brenner M, Kamenov G (2004). Spatial variation of strontium isotopes ($^{87}Sr/^{86}Sr$) in the Maya region: a tool for tracking ancient human migration. J Archaeol Sci 31(5):585-601.

Hoefs J, Sywall M (1997). Lithium isotope composition of quaternary and tertiary biogene carbonates and a global lithium isotope balance. Geochim Cosmochim Ac 61(13):2679-90.

Hofmann R, Andrews RC (2006). Impact of H_2O_2 and (bi)carbonate alkalinity on ammonia's inhibition of bromate formation. Water Res 40(18):3343–8.

Hou X, Chai C, Qian Q, Yan X, Fan X (1997). Determination of chemical species of iodine in some seaweeds (I). Sci Total Environ 204(3):215–21.

Hou X, Dahlgaard H, Nielsen SP (2001). Chemical speciation analysis of ^{129}I in seawater and a preliminary investigation to use it as a tracer for geochemical cycle study of stable iodine. Mar Chem 74(2–3):145–55.

Hou XL, Dahlgaard H, Nielsen SP, Kucera J (2002). Level and origin of Iodine-129 in the Baltic Sea. J Environ Radioactiv 61(3):331–43.

Hsu SC, Hsieh HL, Chen CP, Tseng CM, Huang SC, Huang CH, et al (2011). Tungsten and other heavy metal contamination in aquatic environments receiving wastewater from semiconductor manufacturing. J Hazard Mater 189(1–2):193–202.

Hu Q, Zhao P, Moran JE, Seaman JC (2005). Sorption and transport of iodine species in sediments from the Savannah River and Hanford Sites. J Contam Hydrol 78(3):185–205.

Hu X, Wang F, Hanson ML (2009). Selenium concentration, speciation and behavior in surface waters of the Canadian prairies. Sci Total Environ 407(22):5869–76.

Huh Y, Chan LH, Edmond JM (2001). Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. Earth Planet Sc Lett 194(1–2):189-99.

Huh Y, Chan LH, Zhang L, Edmond JM (1998). Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget. Geochim Cosmochim Ac 62(12):2039–51.

Ishikawa T, Nakamura E (1993). Boron isotope systematics of marine sediments. Earth Planet Sc Lett 117(3–4):567-80.

Ishikawa T, Nakamura E (1992). Boron isotope geochemistry of the oceanic crust from DSDP/ODP Hole 504B Geochim Cosmochim Ac 56(4):1633–9.

Israelson C, Buchardt B (1999). Strontium and oxygen isotopic composition of East Greenland rivers and surface waters: implication for palaeoenvironmental interpretation. Palaeogeogr Palaeocl 153(1-4):93-104.

Jacks G, Bhattacharya P, Chaudhary V, Singh KP (2005). Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India. Appl Geochem 20(2):221–8.

Jahiruddin M, Smart R, Wade AJ, Neal C, Cresser MS (1998). Factors regulating the distribution of boron in water in the River Dee catchment in north east Scotland. Sci Total Environ 210-211:53-62.

Jeandel C, Dupré B, Lebaron G, Monnin C, Minster JF (1996). Longitudinal distributions of dissolved barium, silica and alkalinity in the western and southern Indian Ocean. Deep-Sea Res Pt I 43(1):1–31.

Jiang Y (2011). Strontium isotope geochemistry of groundwater affected by human activities in Nandong underground river system, China. Appl Geochem 26(3):371-9.

Jones AM, Collins RN, Waite TD (2011). Mineral species control of aluminum solubility in sulfate-rich acidic waters. Geochim Cosmochim Ac 75(4):965-77.

Jones DB, Saglam A, Song H, Karanfil T (2012). The impact of bromide/iodide concentration and ratio on iodinated trihalomethane formation and speciation. Water Res 46(1):11–20.

Jørgensen NO, Andersen MS, Engesgaard P (2008). Investigation of a dynamic seawater intrusion event using strontium isotopes ($^{87}Sr/^{86}Sr$). J Hydrol 348(3-4):257-69.

Kagami T, Narita T, Kuroda M, Notaguchi E, Yamashita M, Sei K, Sodaa S, Ike M (2013). Effective selenium volatilization under aerobic conditions and recovery from the aqueous phase by *Pseudomonas stutzeri* NT-I. Water Res 47(3):1361–8.

Kampioti AA, Stephanou EG (2002). The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in Mediterranean chlorinated drinking water. Water Res 36(10):2596–2606.

Kasemann SA, Meixner A, Erzinger J, Viramonte JG, Alonso RN, Franz G (2004). Boron isotope composition of geothermal fluids and borate minerals from salar deposits (central Andes/NW Argentina). J S Am Earth Sci 16(8):685-97.

Katz A, Agnon A, Marco S (2009). Earthquake-induced barium anomalies in the Lisan Formation, Dead Sea Rift valley, Israel. Earth Planet Sc Lett 286(1–2):219–29.

Katz A, Nishri A (2013). Calcium, magnesium and strontium cycling in stratified, hardwater lakes: Lake Kinneret (Sea of Galilee), Israel. Geochim Cosmochim Ac 105:372-94.

Kawakubo S, Hashi S, Iwatsuki M (2001). Physicochemical speciation of molybdenum in rain water. Water Res 35(10):2489–95.

Keigwin LD, Rio D, Acton GD et al (1998). Proc. Ocean Drilling Program. Initial Report. 172:949.

Keith TEC, Thompson JM, Mays RE (1983). Selective concentration of cesium in analcime during hydrothermal alteration, Yellowstone National Park, Wyoming. Geochim Cosmochim Ac 47(4):795-804.

Kist AA (1994). Investigation of element speciation in atmosphere. Biol Trace Elem Res 43–45(1):259–66.

Kletzin A, Adams MWW (1996). Tungsten in biological systems. FEMS Microbiol Rev 18(1):5–63.

Klika Z, Weiss Z, Mellini M, Drábek M (2006). Water leaching of cesium from selected cesium mineral analogues. Appl Geochem 21(3):405-18.

Koistinen T, Stephens MB, Bogatchev V, Nordgulen Ø, Wennerström M, Korhonen J, editors (2001). Geological map of the Fennoscandian Shield Scale 1: 2 000 000. Geol Surv Finnland Norway Sweden North-West Dept Nat Resources Russia.

Konhauser KO, Powell MA, Fyfe WS, Longstaffe FJ, Tripathy S (1997). Trace element chemistry of major rivers in Orissa State, India. Environ Geol 29(1–2):132–41.

König S, Münker C, Schuth S, Garbe-Schönberg D (2008). Mobility of tungsten in subduction zones. Earth Planet Sc Lett 274(1–2):82–92.

Kopáček J, Hejzlar J, Kaňa J, Norton SA, Porcal P, Turek J (2009). Trends in aluminium export from a mountainous area to surface waters, from deglaciation to the recent: Effects of vegetation and soil development, atmospheric acidification, and nitrogen-saturation. J Inorg Biochem 103(11):1439-48.

Koutsospyros A, Braida W, Christodoulatos C, Dermatas D, Strigul N (2006). A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny. J Hazard Mater 136(1):1–19.

Krabbenhöft A, Eisenhauer A, Böhm F, Vollstaedt H, Fietzke J, Liebetrau V, et al (2010). Constraining the marine strontium budget with natural strontium isotope fractionations (87Sr/86Sr∗, δ88/86Sr) of carbonates, hydrothermal solutions and river waters. Geochim Cosmochim Ac 74(14):4097-4109.

Kudo A, Garrec JP, Plebin R (1987). Fluoride distribution and transport along rivers in the French Alps. Ecotox Environ Safe 13(3):263–73.

Kumar AR, Riyazuddin P (2011). Speciation of selenium in groundwater: Seasonal variations and redox transformations. J Hazard Mater 192(1):263–9.

Kunzendorf H, Glasby GP (1992). Tungsten accumulation in Pacific ferromanganese deposits. Miner Deposita 27(2):147–52.

Lahermo P, Sandström H, Malisa E (1991). The occurrence and geochemistry of fluorides in naturalwaters in Finland and East Africa with reference to their geomedical implications. J Geochem Explor 41(1–2):65–79.

Leeman WP, Tonarini S, Pennisi M, Ferrara G (2005). Boron isotopic variations in fumarolic condensates and thermal waters from Vulcano Island, Italy: Implications for evolution of volcanic fluids. Geochim Cosmochim Ac 69(1):143-63.

Lemarchand E, Schott J, Gaillardet J (2005). Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed. Geochim Cosmochim Ac 69(14):3519-33.

Lewis BL, Andreae MO, Froelich PN (1989). Sources and sinks of methylgermanium in naturalwaters. Mar Chem 27(3–4):179–200.

Leybourne MI, Cameron EM (2008). Source, transport, and fate of rhenium, selenium, molybdenum, arsenic, and copper in groundwater associated with porphyry–Cu deposits, Atacama Desert, Chile. Chem Geol 247(1–2):208–28.

Li M, Li ZB, Liu PL, Yao WY (2005). Using Cesium-137 technique to study the characteristics of different aspect of soil erosion in the Wind-water Erosion Crisscross Region on Loess Plateau of China. Appl Radiat Isotopes 62(1):109-13.

Liu S, Zhu Z, Qiu Y, Zhao J (2011). Effect of ferric and bromide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination. J Environ Sci 23(5):765–72.

Löfgren S, Cory N (2010). Groundwater Al dynamics in boreal hillslopes at three integrated monitoring sites along a sulphur deposition gradient in Sweden. J Hydrol 380(3-4):289-97.

Louvat P, Gaillardet J, Paris G, Dessert C (2011). Boron isotope ratios of surface waters in Guadeloupe, Lesser Antilles. Appl Geochem 26 Suppl:76-9.

Lui-Heung C, Edmond JM (1988). Variation of lithium isotope composition in the marine environment: A preliminary report. Geochim Cosmochim Ac 52(6):1711-17.

Lundström U, Olin Å (1986). Bromide concentration in Swedish precipitation, surface and ground waters. Water Res 20(6):751–6.

Luther III GW, Ferdelman T, Culberson CH, Kostka J, Wu J (1991). Iodine chemistry in the water column of the Chesapeake Bay: Evidence for organic iodine forms. Estuar Coast Shelf S 32(3):267–79.

Lyons WB, Welch KA (1997). Lithium in waters of a polar desert. Geochim Cosmochim Ac 61(20):4309-19.

Madé B, Clément A, Fritz B (1994). Modelling mineral/solution interactions: The thermodynamic and kinetic code KINDIS. Comput Geosci 20(9):1347–1363.

Magazinovic RS, Nicholson BC, Mulcahy DE, Davey DE (2004). Bromide levels in naturalwaters: its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment. Chemosphere 57(4):329–35.

Mandinic Z, Curcic M, Antonijevic B, Carevic M, Mandic J, Djukic-Cosic D, Lekic CP (2010). Fluoride in drinking water and dental fluorosis. Sci Total Environ 408(17):3507–12.

Middag R, van Slooten C, de Baar HJW, Laan P (2011). Dissolved aluminium in the Southern Ocean. Deep-Sea Res Pt II 58(25-26):2647-60.

Miller CA, Peucker-Ehrenbrink B, Walker BD, Marcantonio F (2011). Re-assessing the surface cycling of molybdenum and rhenium. Geochim Cosmochim Ac 75(22):7146–79.

Miller-Ihli NJ, Pehrsson PR, Cutrifelli RL, Holden JM (2003). Fluoride content of municipal water in the United States: what percentage is fluoridated?. J Food Comp Anal 16(5):621–8.

Millot R, Scaillet B, Sanjuan B (2010). Lithium isotopes in island arc geothermal systems: Guadeloupe, Martinique (French West Indies) and experimental approach. Geochim Cosmochim Ac 74(6):1852-71.

Moumeni O, Hamdaoui O (2012). Intensification of sonochemical degradation of malachite green by bromide ions. Ultrason Sonochem 19(3):404–9.

Muisa N, Hoko Z, Chifamba P (2011). Impacts of alum residues from Morton Jaffray Water Works on water quality and fish, Harare, Zimbabwe. Phys Chem Earth Pt A/B/C 36(14-159:853-64.

Muller J, Ruppert H, Muramatsu Y, Schneider J (2000). Reservoir sediments—a witness of mining and industrial development (Malter Reservoir, eastern Erzgebirge, Germany). Environ Geol 39(12):1341–51.

Muramatsu Y, Yoshida S, Fehn U, Amachi S, Ohmomo Y (2004). Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment. J Environ Radioactiv 74(1–3):221–32.

Myllykangas T, Nissinen TK, Mäki-Paakkanen J, Hirvonen A, Vartiainen T (2003). Bromide affecting drinking water mutagenicity. Chemosphere 53(7):745–56.

Nadeenko VG, Petrova NN (1971). Natural content of tungsten in water sources of some population centers of central and south Urals. Gig Sanit 36(2):96–7.

Nägler TF, Neubert N, Böttcher ME, Dellwig O, Schnetger B (2011). Molybdenum isotope fractionation in pelagic euxinia: Evidence from the modern Black and Baltic Seas. Chem Geol 289(1–2):1–11.

Nähr TH, Bohrmann G (1999). Barium-rich authigenic clinoptilolite in sediments from the Japan Sea—a sink for dissolved barium?. Chem Geol 158(3–4):227–44.

Nanyaro JT, Aswathanarayana U, Mungure JS (1984). A geochemical model for the abnormal fluoride concentrations in waters in parts of northern Tanzania. J Afr Earth Sci 2(2):129–40.

Naseem S, Rafique T, Bashir E, Bhanger MI, Laghari A, Usmani TH (2010). Lithological influences on occurrence of high-fluoride groundwater in Nagar Parkar area, Thar Desert, Pakistan. Chemosphere 78(11):1313–21.

Neal C, Reynolds B, Neal M, Hughes S, Wickham H, Hill L (2003). Soluble reactive phosphorus levels in rainfall, cloud water, throughfall, stemflow, soil waters, stream waters and groundwaters for the Upper River Severn area, Plynlimon, mid Wales. Sci Total Environ 314–316:99–120.

Négrel P, Fouillac C, Brach M (1997). A strontium isotopic study of mineral and surface waters from the Cézallier (Massif Central, France): implications for mixing processes in areas of disseminated emergences of mineral waters. Chem Geol 135(1-2):89-101.

Nishio Y, Okamura K, Tanimizu M, Ishikawa T, Sano Y (2010). Lithium and strontium isotopic systematics of waters around Ontake volcano, Japan: Implications for deep-seated fluids and earthquake swarms. Earth Planet Sc Lett 297(3-4):567-76.

Nisi B, Buccianti A, Vaselli O, Perini G, Tassi F, Minissale A, Montegrossi G (2008). Hydrogeochemistry and strontium isotopes in the Arno River Basin (Tuscany, Italy): Constraints on natural controls by statistical modeling. J Hydrol 360(1-4):166-83.

Nokes CJ, Fenton E, Randall CJ (1999). Modelling the formation of brominated trihalomethanes in chlorinated drinking waters. Water Res 33(17):3557–68.

Oberholster PJ, Myburgh JG, Ashton PJ, Coetzee JJ, Botha AM (2012). Bioaccumulation of aluminium and iron in the food chain of Lake Loskop, South Africa. Ecotox Environ Safe 75:134-41.

Ojiambo SB, Lyons WB, Welch KA, Poreda RJ, Johannesson KH (2003). Strontium isotopes and rare earth elements as tracers of groundwater–lake water interactions, Lake Naivasha, Kenya. Appl Geochem 18(11):1789-1805.

Osterc A, Stibilj V (2012). Influence of releases of I-129 from reprocessing plants on the marine environment of the North Adriatic Sea. Chemosphere 86(10):1020–7.

Paull CK, Matsumoto R, Wallace PJ et al (1996). Proc. Ocean Drilling Program. Initial Report. 164:623.

Pearce CR, Burton KW, von Strandmann PAEP, James RH, Gíslason SR (2010). Molybdenum isotope behaviour accompanying weathering and riverine transport in a basaltic terrain. Earth Planet Sc Lett 295(1–2):104–14.

Pearson RG (1963). Hard and soft acids and bases. J Am Chem Soc 85:3533–9.

Pennisi M, Gonfiantini R, Grassi S, Squarci P (2006). The utilization of boron and strontium isotopes for the assessment of boron contamination of the Cecina River alluvial aquifer (central-western Tuscany, Italy). Appl Geochem 21(4):643-55.

Pennisi M, Leeman WP, Tonarini S, Pennisi A, Nabelek P (2000). Boron, Sr, O, and H isotope geochemistry of groundwaters from Mt. Etna (Sicily)—hydrologic implications. Geochim Cosmochim Ac 64(6):961-74.

Petelet-Giraud E, Klaver G, Negrel P (2009). Natural versus anthropogenic sources in the surface- and groundwater dissolved load of the Dommel river (Meuse basin): Constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly. J Hydrol 369(3-4):336-49.

Pinder JE, Hinton TG, Taylor BE, Whicker FW (2011). Cesium accumulation by aquatic organisms at different trophic levels following an experimental release into a small reservoir. J Environ Radioactiv 102(3):283-93.

Pinder JE, Hinton TG, Whicker FW (2010). Contrasting cesium dynamics in neighboring deep and shallow warm-water reservoirs. J Environ Radioactiv 101(9):659-69.

Pirrung M, Illner P, Matthiessen J (2008). Biogenic barium in surface sediments of the European Nordic Seas. Mar Geol 250(1–2):89–103.

Plato PA, Jacobson AP (1976). Cesium-137 in Lake Michigan sediments: Areal distribution and correlation with other man-made materials. Environ Pollut (1970) 10(1):19-34.

Prego R, Caetano M, Bernárdez P, Brito P, Ospina-Alvarez N, Vale C (2012). Rare earth elements in coastal sediments of the northern Galician shelf: Influence of geological features. Cont Shelf Res 35:75-85.

Probst A, El Gh'mari A, Aubert D, Fritz B, McNutt R (2000). Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. Chem Geol 170(1-4):203-19.

Queste A, Lacombe M, Hellmeier W, Hillermann F, Bortulussi B, Kaup M, et al (2001). High concentrations of fluoride and boron in drinking water wells in the Muenster region - Results of a preliminary investigation. Int J HyG Envir Heal 203(3):221-4.

Rafique T, Naseem S, Usmani TH, Bashir EB, Khan FA, Bhanger MI (2009). Geochemical factors controlling the occurrence of high fluoride groundwater in the Nagar Parkar area, Sindh, Pakistan. J Hazard Mater 171(1–3):424–30.

Raiber M, Webb JA, Bennetts DA (2009). Strontium isotopes as tracers to delineate aquifer interactions and the influence of rainfall in the basalt plains of southeastern Australia. J Hydrol 367(3-4):188-99.

Reddy DV, Nagabhushanam P, Sukhija BS, Reddy AGS, Smedley PL (2010). Fluoride dynamics in the granitic aquifer of the Wailapally watershed, Nalgonda District, India. Chem Geol 269(3–4):278–89.

Reitzel K, Jensen HS, Egemose S (2013). pH dependent dissolution of sediment aluminum in six Danish lakes treated with aluminum. Water Res 47(3):1409–20.

Ren JL, Zhang GL, Zhang J, Shi JH, Liu SM, Li FM, et al (2011). Distribution of dissolved aluminum in the Southern Yellow Sea: Influences of a dust storm and the spring bloom. Mar Chem 125(1-4):69-81.

Rickli J, Frank M, Stichel T, Georg RB, Vance D, Halliday AN (2013). Controls on the incongruent release of hafnium during weathering of metamorphic and sedimentary catchments. Geochim Cosmochim Ac 101:263–84.

Roberson CE, Barnes RB (1978). Stability of fluoride complex with silica and its distribution in naturalwater systems. Chem Geol 21(3–4):239–56.

Rose-Koga EF, Sheppard SMF, Chaussidon M, Carignan J (2006). Boron isotopic composition of atmospheric precipitations and liquid–vapour fractionations. Geochim Cosmochim Ac 70(7):1603-15.

Rudnick RL, Tomascak PB, Njo HB, Gardner LR (2004). Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina. Chem Geol 212(1–2):45-57.

Saether OM, Andreassen BTh (1995). Amounts and sources of fluoride in precipitation over southern Norway. Atmos Environ 29(15):1785–93.

Sawidis T, Heinrich G, Brown MT (2003). Cesium-137 concentrations in marine macroalgae from different biotopes in the Aegean Sea (Greece). Ecotox Environ Safe 54(3):249-54.

Scheiderich K, Zerkle AL, Helz GR, Farquhar J, Walker RJ (2010a). Molybdenum isotope, multiple sulfur isotope, and redox-sensitive element behavior in early Pleistocene Mediterranean sapropels. Chem Geol 279(3–4):134–44.

Scheiderich K, Helz GR, Walker RJ (2010b). Century-long record of Mo isotopic composition in sediments of a seasonally anoxic estuary (Chesapeake Bay). Earth Planet Sc Lett 289(1–2):189–97.

Schink DR, Santschi PH, Corapcioglu O, Sharma P, Fehn U (1995). ^{129}I in Gulf of Mexico waters. Earth Planet Sc Lett 135(1-4):131-138.

Schoderboeck L, Mühlegger S, Losert A, Gausterer C, Hornek R (2011). Effects assessment: Boron compounds in the aquatic environment. Chemosphere 82(3):483-7.

Scholz F, Hensen C, De Lange GJ, Haeckel M, Liebetrau V, Meixner A, et al (2010). Lithium isotope geochemistry of marine pore waters – Insights from cold seep fluids. Geochim Cosmochim Ac 74(12):3459-75.

Seiler RL, Stollenwerk KG, Garbarino JR (2005). Factors controlling tungsten concentrations in ground water, Carson Desert, Nevada. Appl Geochem 20(2):423–41.

Sherrard JC, Hunter KA, Boyd PW (2004). Selenium speciation in subantarctic and subtropical waters east of New Zealand: trends and temporal variations. Deep-Sea Res Pt I 51(3):491–506.

Siebert C, McManus J, Bice A, Poulson R, Berelson WM (2006). Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments. Earth Planet Sc Lett 241(3–4):723–33.

Sinclair DJ, Banner JL, Taylor FW, Partin J, Jenson J, Mylroie J, et al (2012). Magnesium and strontium systematics in tropical speleothems from the Western Pacific. Chem Geol 294-295:1-17.

Skjelkvåle BL (1994). Water chemistry in areas with high deposition of fluoride. Sci Total Environ 152(2):105–12.

Snyder GT, Dickens GR, Castellini DG (2007). Labile barite contents and dissolved barium concentrations on Blake Ridge: New perspectives on barium cycling above gas hydrate systems. J Geochem Explor 95(1–3):48–65.

Steinberg SM, Buck B, Morton J, Dorman J (2008). The speciation of iodine in the salt impacted Black Butte soil series along the Virgin river, Nevada, USA. Appl Geochem 23(12):3589–96.

Stephens D, Waddell B, DuBois K, Peterson E (1997). Field screening of water quality, bottom sediment, and biota associated with the Emery and Scofield Project areas, central Utah, 1994. Salt Lake City:Water-Resources Investigations Report 96-4298US Geological Survey.

Stipaničev V, Branica M (1996). Iodine speciation in the water column of the Rogoznica Lake (Eastern Adriatic Coast). Sci Total Environ 182(1–3):1–9.

Strigul N, Koutsospyros A, Christodoulatos C (2010). Tungsten speciation and toxicity: acute toxicity of mono- and poly tungstates to fish. Ecotox Environ Safe 73(2):164–71.

Sugiyama M, Hori T, Kihara S, Matsui M (1992). A geochemical study on the specific distribution of barium in Lake Biwa, Japan. Geochim Cosmochim Ac 56(2):597–605.

Sun L, Leybourne MI, Miller NR, Denison RE (2011). Strontium isotope constraints on solute sources and mixing dynamics in a large impoundment, South-Central USA. Chem Geol 285(1-4):203-14.

Suzuki T, Minakawa M, Amano H, Togawa O (2010). The vertical profiles of iodine-129 in the Pacific Ocean and the Japan Sea before the routine operation of a new nuclear fuel reprocessing plant. Nucl Instrum Meth B 268(7–8):1229–31.

Swift JH (1986). The Arctic waters. In: Hurdle BG, editor. The Nordic Seas. Berlin:Springer; p. 129–53.

Tagami K, Uchida S (2006). Concentrations of chlorine, bromine and iodine in Japanese rivers. Chemosphere 65(11):2358–65.

Tan J, Zhu W, Wang W, Li R, Hou S, Wang D, Yang L (2002). Selenium in soil and endemic diseases in China. Sci Total Environ 284(1–3):227–35.

Tang J, Johannesson KH (2003). Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. Geochim Cosmochim Ac 67(13):2321-39.

Tanizaki Y, Shimokawa T, Nakamura M (1992). Physicochemical speciation of trace elements in river waters by size fractionation. Environ Sci Technol 26(7):1433–44.

Tekle-Haimanot R, Melaku Z, Kloos H, Reimann C, Fantaye W, Zerihun L, Bjorvatn K (2006). The geographic distribution of fluoride in surface and groundwater in Ethiopia with an emphasis on the Rift Valley. Sci Total Environ 367(1):182–90.

Theodosi C, Stavrakakis S, Koulaki F, Stavrakaki I, Moncheva S, Papathanasiou E, et al (2013). The significance of atmospheric inputs of major and trace metals to the Black Sea. J Marine Syst 109–110:94–102.

Tichomirowa T, Heidel C, Junghans M, Haubrich F, Matschullat J (2010). Sulfate and strontium water source identification by O, S and Sr isotopes and their temporal changes (1997–2008) in the region of Freiberg, central-eastern Germany. Chem Geol 276(1-2):104-18.

Tipping E, Carter HT (2011). Aluminium speciation in streams and lakes of the UK Acid Waters Monitoring Network, modelled with WHAM. Sci Total Environ 409(8):1550-8.

Tomascak PB, Hemming NG, Hemming SR (2003). The lithium isotopic composition of waters of the Mono Basin, California. Geochim Cosmochim Ac 67(4):601-11.

Torres J, Pintos V, Gonzatto L, Domínguez S, Kremer C, Kremer E (2011). Selenium chemical speciation in naturalwaters: Protonation and complexation behavior of selenite and selenate in the presence of environmentally relevant cations. Chem Geol 288(1–2):32–8.

Tripati AK, Allmon WD, Sampson DE (2009). Possible evidence for a large decrease in seawater strontium/calcium ratios and strontium concentrations during the Cenozoic. Earth Planet Sc Lett 282(1-4):122-30.

Truesdale VW, Bale AJ, Woodward EMS (2000). The meridional distribution of dissolved iodine in near-surface waters of the Atlantic Ocean. Prog Oceanogr 45(3–4):387–400.

Truesdale VW, Nausch G, Baker A (2001). The distribution of iodine in the Baltic Sea during summer. Mar Chem 74(2–3):87–98.

Tudorache A, Marin C, Badea IA, Vlădescu L (2010). Barium concentrations and speciation in mineral natural waters of central Romania. Environ Monit Assess 165(1-4):113-23.

Tuna GS, Braida W, Ogundipe A, Strickland D (2012). Assessing tungsten transport in the vadose zone: From dissolution studies to soil columns. Chemosphere 86(10):1001–7.

Turekian KK (1968). Oceans. New Jersey:Prentice Hall, Engelwood Cliffs.

Tyrovola K, Diamadopoulos E (2005). Bromate formation during ozonation of groundwater in coastal areas in Greece. Desalination. 176(1–3):201–9.

Uyak V, Toroz I (2007). Investigation of bromide ion effects on disinfection by-products formation and speciation in an Istanbul water supply. J Hazard Mater 149(2):445–51.

Vakulovsky SM, Nikitin AI, Chumichev VB, Katrich IYu, Voitsekhovich OA, Medinets VI, et al (1994). Cesium-137 and strontium-90 contamination of water bodies in

the areas affected by releases from the chernobyl nuclear power plant accident: an overview. J Environ Radioactiv 23(2):103-22.

van der Sloot HA, Hoede D, Wijkstra J, Duinker JC, Nolting RF (1985). Anionic species of V, As, Se, Mo, Sb, Te and W in the Scheldt and Rhine estuaries and the Southern Bight (North Sea). Estuar Coast Shelf S 21(5):633–51.

Van Put JW (1995). Crystallization and processing of ammonium paratungstate. In: Bartha L, Lassner E, Schubert WD, Lux B, editors. The Chemistry of Non Sag Tungsten. Oxford:Elsevier Science.

Vengosh A, Chivas AR, McCulloch MT, Starinsky A, Kolodny Y (1991a). Boron isotope geochemistry of Australian salt lakes. Geochim Cosmochim Ac 55(9):2591-2606.

Vengosh A, Starinsky A, Kolodny Y, Chivas AR (1991b). Boron isotope geochemistry as a tracer for the evolution of brines and associated hot springs from the Dead Sea, Israel. Geochim Cosmochim Ac 55(6):1689-95.

Vengosh A, Chivas AR, Starinsky A, Kolodny Y, Baozhen Z, Pengxi Z (1995). Chemical and boron isotope compositions of non-marine brines from the Qaidam Basin, Qinghai, China. Chem Geol 120(1-2):135-54.

Vengosh A, Helvaci C, Karamanderesi IH (2002). Geochemical constraints for the origin of thermal waters from western Turkey. Appl Geochem 17(3):163–83.

Vils F, Tonarini S, Kalt A, Seitz HM (2009). Boron, lithium and strontium isotopes as tracers of seawater–serpentinite interaction at Mid-Atlantic ridge, ODP Leg 209. Earth Planet Sc Lett 286(3–4):414-25.

Viswanathan G, Jaswanth A, Gopalakrishnan S, Ilango SS (2009). Mapping of fluoride endemic areas and assessment of fluoride exposure. Sci Total Environ 407(5):1579–87.

Vlastélic I, Staudacher T, Bachèlery P, Télouk P, Neuville D, Benbakkar M (2011). Lithium isotope fractionation during magma degassing: Constraints from silicic differentiates and natural gas condensates from Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island). Chem Geol 284(1–2):26-34.

Voegelin AR, Nägler TF, Samankassou E, Villa IM (2009). Molybdenum isotopic composition of modern and Carboniferous carbonates. Chem Geol 265(3–4):488–98.

Voerkelius S, Lorenz GD, Rummel S, Quétel CR, Heiss G, Baxter M, et al (2010). Strontium isotopic signatures of natural mineral waters, the reference to a simple geological map and its potential for authentication of food. Food Chem 118(4):933-40.

von Strandmann PAEP, Burton KW, James RH, van Calsteren P, Gislason SR (2010). Assessing the role of climate on uranium and lithium isotope behaviour in rivers draining a basaltic terrain. Chem Geol 270(1–4):227-39.

von Strandmann PAEP, James RH, van Calsteren P, Gíslason SR, Burton KW (2008). Lithium, magnesium and uranium isotope behaviour in the estuarine environment of basaltic islands. Earth Planet Sc Lett 274(3–4):462-71.

Voutsa D, Dotsika E, Kouras A, Poutoukis D, Kouimtzis Th (2009). Study on distribution and origin of boron in groundwater in the area of Chalkidiki, Northern Greece by employing chemical and isotopic tracers. J Hazard Mater 172(2-3):1264-72.

Waite TJ, Truesdale VW, Olafsson J (2006). The distribution of dissolved inorganic iodine in the seas around Iceland. Mar Chem 101(1–2):54–67.

Wang W, Li H, Wang X, Liu Y (2010). Spatial variations of aluminum species in drinking water supplies in Xi'an studied applying geographic information system. J Environ Sci 22(4):519-25.

Wang Y, Guo Q, Su C, Ma T (2006). Strontium isotope characterization and major ion geochemistry of karst water flow, Shentou, northern China. J Hydrol 328(3-4):592-603.

Wang Z, Gao Y (2001). Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments. Appl Geochem 16(11–12):1345–51.

Wauer G, Teien HC (2010). Risk of acute toxicity for fish during aluminium application to hardwater lakes. Sci Total Environ 408(19):4020-5.

Williams LB, Hervig RL, Holloway JR, Hutcheon I (2001a). Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite. Geochim Cosmochim Ac 65(11):1769–82.

Williams LB, Hervig RL, Holloway JR, Hutcheon I (2001b). Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part II. Applications to organic sediments. Geochim Cosmochim Ac 65(11):1783–94.

Williams LB, Wieser ME, Fennell J, Hutcheon I, Hervig RL (2001c). Application of boron isotopes to the understanding of fluid–rock interactions in a hydrothermally stimulated oil reservoir in the Alberta Basin, Canada. Geofluids 1(3):229–40.

Wimpenny J, James RH, Burton KW, Gannoun A, Mokadem F, Gíslason SR (2010). Glacial effects on weathering processes: New insights from the elemental and lithium isotopic composition of West Greenland rivers. Earth Planet Sc Lett 290(3–4):427-37.

Wong GTF (1982). The role of bromide in the dissipation of chlorine in sea-water. Water Res 16(3)335–43.

Wong GTF (1995). Dissolved iodine across the Gulf Stream Front and in the South Atlantic Bight. Deep-Sea Res Pt I 42(11–12):2005–23.

Wong GTF, Cheng XH (1998). Dissolved organic iodine in marine waters: Determination, occurrence and analytical implications. Mar Chem 59(3–4):271–81.

Wong GTF, Cheng XH (2001). The formation of iodide in inshore waters from the photochemical decomposition of dissolved organic iodine. Mar Chem 74(1):53–64.

Wong GTF, Cheng XH (2008). Dissolved inorganic and organic iodine in the Chesapeake Bay and adjacent Atlantic waters: Speciation changes through an estuarine system. Mar Chem 111(3–4):221–32.

Wong GTF, Hung CC, Gong GC (2004). Dissolved iodine species in the East China Sea—a complementary tracer for upwelling water on the shelf. Cont Shelf Res 24(13–14):1465–84.

Wong GTF, Zhang LS (2003). Seasonal variations in the speciation of dissolved iodine in the Chesapeake Bay. Estuar Coast Shelf S 56(5–6):1093–106.

Wong GTF, Zhang LS (2008). The kinetics of the reactions between iodide and hydrogen peroxide in seawater. Mar Chem 111(1–2):22–9.

Wong VNL, Johnston SG, Burton ED, Bush RT, Sullivan LA, Slavich PG (2013). Seawater-induced mobilization of trace metals from mackinawite-rich estuarine sediments. Water Res 47(2):821-32.

Wood SA (1990). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of naturalwaters. Chem Geol 82:159–86.

Wood SA, Samson IM (2006). The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. Ore Geol Rev 28(1):57–102.

Xiao YK, Li SZ, Wei HZ, Sun AD, Liu WG, Zhou WJ, et al (2007). Boron isotopic fractionation during seawater evaporation. Mar Chem 103(3-4):382-92.

Xie L, Shang C, Zhou Q (2008). Effect of Fe(III) on the bromate reduction by humic substances in aqueous solution. J Environ Sci 20(3):257–61.

Xu Z, Han G (2009). Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing, China. Atmos Environ 43(12):1954-61.

Xu Z, Li Y, Tang Y, Han G (2009). Chemical and strontium isotope characterization of rainwater at an urban site in Loess Plateau, Northwest China. Atmos Res 94(3):481-90.

Yang Z, Gao B, Wang Y, Wang Q, Yue Q (2011a). Aluminum fractions in surface water from reservoirs by coagulation treatment with polyaluminum chloride (PAC): Influence of initial pH and OH^-/Al^{3+} ratio. Chem Eng J 170(1):107-13.

Yang H, Yang S, Wu L, Liu W (2011b). $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mixed oxides applied to minimize the bromate formation in the catalytic ozonation of a filtered water. Catal Commun 15(1):99–102.

You CF, Spivack AJ, Gieskes JM, Rosenbauer R, Bischoff JL (1995). Experimental study of boron geochemistry: implications for fluid processes in subduction zones. Geochim Cosmochim Ac 59(12):2435-42.

Zach R, Hawkins JL, Mayoh KR (1989). Transfer of fallout Cesium-137 and natural Potassium-40 in a boreal environment. J Environ Radioactiv 10(1):19-45.

Zhai M, Nakamura E, Shaw DM, Nakano T (1996). Boron isotope ratios in meteorites and lunar rocks. Geochim Cosmochim Ac 60(23):4877-81.

Zhang B, Zhou K, Zhang J, Chen Q, Liu G, Shang N, et al (2009). Accumulation and species distribution of selenium in Se-enriched bacterial cells of the *Bifidobacterium animalis* 01. Food Chem 115(2):727–34.

Zhang L, Zhou W, Hou X, Chen N, Liu Q, He C, et al (2011). Level and source of ^{129}I of environmental samples in Xi'an region, China. Sci Total Environ 409(19):3780–8.

Žic V, Truesdale VW, Cukrov N (2008). The distribution of iodide and iodate in anchialine cave waters — Evidence for sustained localised oxidation of iodide to iodate in marine water. Mar Chem 112(3–4):168–78.

VIII Poglavlje - Radioaktivne materije

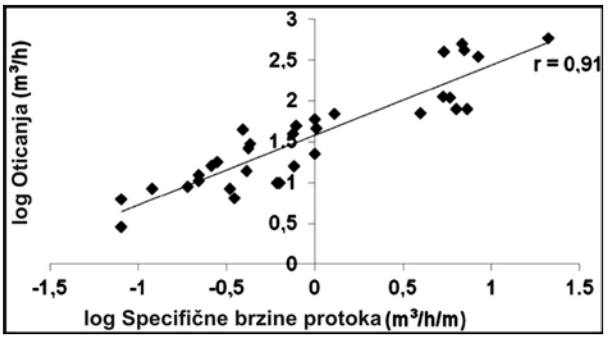
Tehnecijum-99 (^{99}Tc) je beta-emitujući radionuklid maksimalne beta energije od 292 keV i poluživotom od 2,1 x 10^5 god. On je jedan od glavnih proizvoda nuklearne fisije, sa prinosom fisije od 6 %, veoma sličan onom kod ^{137}Cs. Glavni izvori ^{99}Tc u okruženju su globalne posledice testiranja nuklearnog oružja i ispuštanja potrošenog nuklearnog goriva iz postrojenja za preradu. Dugi poluživot ^{99}Tc i relativno visoka pokretljivost u okruženju uzrok su zabrinutosti oko njegove raspodele i interakcije u životnoj sredini *(IAEA, 2004)*. Od marta 2006. godine počela je test proizvodnja u postrojenju za preradu potrošenog nuklearnog goriva u kompaniji *Japan Nuclear Fuel Ltd*. u selu *Rokkasho*, kod grada Aomori u Japanu. Sa stanovišta praćenja radioaktivnosti životne sredine, važno je meriti koncentraciju veštačkih radionuklida, kao što su ^{99}Tc i ^{137}Cs, u redovnim vremenskim intervalima u morskoj vodi koja okružuje ovaj objekat, zato što se oni ispuštaju u blizini Tihog okeana iz odvodne cevi postavljene na morsko dno *(Kondo, et al. 2003)*. Na primer, ispuštanja iz nuklearnog postrojenja za preradu goriva u *Sellafieldu*, u Velikoj Britaniji, dovela su do značajnog unosa veštačkih radionuklida u severni Atlantik, sve do Arktika *(Kershaw and Baxter, 1995)*. Utvrđeno je da je ovo ispuštanje bilo glavni izvor ^{99}Tc koji je detektovan u morskoj vodi na istočnoj grenlandskoj struji *(Dahlgaard, 1994)*.

Objavljeni podaci o pokazateljima ^{99}Tc na površini mora su ograničeni *(Dahlgaard, et al. 1995; Momoshima, et al. 1995; Momoshima, et al. 2005)*. Štaviše, vertikalna distribucija ovog radioizotopa nije moguća zbog njegove veoma male radioaktivnosti u morskoj vodi, tako da je potrebno nekoliko hiljada litara morske vode za jedno određivanje. *Hirano and Matsuba (1993)* su analizirali koncentraciju ^{99}Tc u morskoj vodi i algama u selu *Tokai*, na obali Nakaminato koja se nalazi na strani Tihog okeana u Japanu, gde se ispušta veoma mala količina ^{99}Tc u more iz nuklearnih postrojenja za preradu goriva. Tokom istraživanja su utvrđene koncentracije ispod nivoa detekcije njihovog sistema za merenje (< 10 mBq/m^3) i procenjene prirodne koncentracije ^{99}Tc od oko 1 mBq/m^3. Dakle, veoma je važno vrednovati nivoe ^{99}Tc u životnoj sredini Japana pre potpunog puštanja u pogon fabrike za preradu u prefekturi Aomori.

Nakanishi, et al. (2011) su prikazali vertikalnu raspodelu koncentracije ^{99}Tc u priobalnim vodama sela *Rokkasho*, i ispitivali su odnose aktivnosti ^{99}Tc/^{137}Cs dobijene u ovim priobalnim vodama i uporedili ih ranijim izveštajima da bi procenili poreklo ^{99}Tc. Ispitana je vertikalna distribucija koncentracije ^{99}Tc i odnos ^{99}Tc/^{137}Cs u priobalnim vodama prefekture Aomori u Japanu. Uzorci morske vode su sakupljani u velikim količinama *in situ* filtracijom i koncentracionim sistemom na različitim dubinama u stubovima vode, a zatim mereni koristeći ICP-MS. Iako je koncentracija ^{99}Tc na površini vode uporediva sa prethodnim podacima u prirodnim nivoima širom Japana, pokazatelji aktivnosti odnosa ^{99}Tc/^{137}Cs bili su veći nego raniji, verovatno zbog priliva vode sa visokim odnosom ^{99}Tc/^{137}Cs iz Japanskog mora. Ne postoji primetno zagađenje morske vode na ispitivanom području, poreklom iz fabrike za preradu u prefekturi Aomori. Međutim, precizna merenja i podaci o pokazateljima prirodnog nivoa ^{99}Tc biće u mogućnosti da identifikuju svako buduće zagađenje iz fabrike za

preradu. Koncentracija ^{99}Tc i ^{137}Cs u vodenim stubovima monotono se smanjuje sa dubinom. Takođe, aktivnost odnosa ^{99}Tc/^{137}Cs ima tendenciju smanjenja prilikom povećanja dubine, verovatno zbog razlike između ^{99}Tc i ^{137}Cs u smislu njihove adsorpcije i rastvaranja na česticama.

Bonotto (2011) opisuje prirodne radioaktivnosti podzemnih voda koje se javljaju u sedimentima *Bauru* i *Guarani*, kao i napuklim stenama akvifera *Sera Geral* u sedimentnim basenima Parana[505], u Južnoj Americi, koji se, između ostalog, u velikoj meri koriste kao izvorište pijaće vode. Merenja bruto alfa i bruto beta radioaktivnosti kao i koncentracija aktivnosti prirodnih rastvorenih radionuklida ^{40}K, ^{238}U, ^{234}U, ^{226}Ra i ^{222}Rn, ^{210}Po i ^{210}Pb izvršena su u 80 cevastih bunara bušenih u 21 opštini koje se nalaze u državi Sao Paolo i na granici sa državom *Mato Groso do Sul* u Brazilu. Raspoloživi podaci većine izvora dopuštaju definisanje linerne zavisnosti (slika 1/VIII) između pražnjenja (*D*, m^3/h) i specifičnog protoka (*S*, m^3/h/m), izraženog jednačinom: log(D) = 1,58 + 0,85 log(S). Većina podataka o bruto alfa radioaktivnosti su bili ispod 1 mBq/L, dok je u nekim uzorcima pronađeno da vrednosti bruto beta radioaktivnosti prelaze limit detekcije od 30 mBq/L. Rastvorljivost radioelementa u ispitivanim sistemima se menja prema redosledu radon > radijum > ostali radionuklidi, a visoka poroznost peščara u odnosu na bazalte i dijabaze može opravdati pojačano prisustvo rastvorenog radona u poroznoj izdani. Takođe, u studiji je diskutovano o posledicama dobijenih podataka u smislu standarda definisanih za utvrđivanje kvaliteta pijaće vode. Izmerena srednja aktivnost koncentracije ispitivanih radionuklida kojoj je izloženo stanovništvo, upoređena je sa preporučenom vrednošću od 0,1 mSv/god za ukupnu efektivnu dozu i razmatrana je u smislu odabira konverzionih faktora doze.



Slika 1/VIII *- Relacija između pražnjenja i specifičnog protoka podzemnih voda proučavanih akvifera*

Poznavanje ponašanja metala u tragovima u životnim okruženjima ušća zahteva strategije uzorkovanja i analitičke metode prilagođene jakim geohemijskim i fizičkim gradijentima. *Strady, et al. (2009)* su prikazali specifičnu strategiju uzorkovanja utemeljenu na širokom spektru hidroloških uslova za vreme devet krstarenja u periodu od 2003. do 2007. godine, u cilju karakterizacije ponašanja tri rastvorena metala, urana, vanadijuma i molibdena, u površinskim vodama i vodama u blizini dna, duž gradijenta saliniteta visoko zamućenog ušća Žironde[506] poznatog po velikim

[505] **Parana** je veliki sedimentni basen koji se nalazi u centralno-istočnom delu Južne Amerike. Oko 75% teritorije pripada Brazilu, od države *Mato Grosso* do države *Rio Grande do Sul*. Ostatak površine basena se nalazi u istočnom Paragvaju, severoistočnoj Argentini i severnom Urugvaju. Oblik depresije je eliptičan i zauzima površinu od 1.500.000 km^2.

[506] **Žironde** je zajedničko ime za ušće Žirnonde u jugozapadnoj Francuskoj, gde se spajaju tokovi dveju reka, Garone i Dordonje.

talasima, koristeći ekstrakciju čvrsto/tečno. Interakcije urana su bile uobičajene gde god da je zapaženo izlivanje vode. Lagano smanjivanje sadržaja urana, upoređeno teorijskom linijom razblaženja između rečnih i morskih jedinjenja urana, povremeno uočenog u opsegu niskog saliniteta (0-3), pripisano je mešanju dve različite vodene mase pritoka reke Žironde. Nasuprot tome, na rastvoreni vanadijum su značajno uticali hidrološki uslovi, pri čemu je pokazano izrazito povećano unošenje uz ispuštanje slatke vode, odnosno uz povećanje vremena zadržavanja vode i čestica u ušću. Ovo unošenje rastvorenog vanadijuma u sektore niskog do srednjeg saliniteta je pripisano desorpcionim procesima uočenim u zoni najveće mutnoće. Distribucija koncentracija rastvorenog molibdena uzduž gradijenta saliniteta je bila izrazito promenljiva. Prividne osobine mobilnosti i nemobilnosti su uočene i bile su u vezi sa zajedničkim opstankom desorpcije sa suspendovanih čestica, inputima sa sedimenata za dodatnu distribuciju i biološkim usvajanjem, kao i uklanjanjem u sedimente za oduzimajuću raspodelu. Na osnovu kompletnih podatka, godišnji neto fluksevi u priobalni okean su očekivani za rastvoren uran i vanadijum u iznosu od 15,5 - 16,6 t/god i 31,3 - 36,7 t/god, respektivno.

Karamanis, et al. (2008) su u periodu od maja 2004. do maja 2006. godine merili fizičko-hemijske parametre, prirodnu radioaktivnost i koncentracije teških metala u površinskim vodama reka u Epiru (*Aoos*, *Kalamas*, *Louros*), Makedoniji (*Aliakmonas*) i Tesaliji (*Pinios*), na tri uzorkivačke stanice na svakoj reci. Sve određene vrednosti koncentracija metala su bile manje od onih koje se obično nalaze u zagađenim područjima, dok su pojedinačne vrednosti za svaki element pokazivale promene u koncentracijama. Ukupne alfa i beta aktivnosti u pet grčkih reka bile su u okviru opsega obično dobijenog u drugim evropskim i svetskim rekama. Sve koncentracije ^{226}Ra su bile manje od svetskog proseka od 0,015 Bq/L. Statističke analize varijance korelacione analize određivanih metala pokazuju ograničene značajne razlike između ispitivanih profila ili godišnjih doba, uzimajući u obzir uticaj geoloških faktora pre nego svih ostalih. Uočene su značajne razlike između tri ispitivana profila reke *Aliakmonas* za ukupne alfa i ^{226}Ra aktivnosti, a ove razlike se mogu objasniti uticajem rudnika uglja u regionu i/ili dotoku veštačkih đubriva sa poljoprivrednih površina u ispitivanom području.

Clulow, et al. (1998a) su merili radionuklide ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{230}Th i ^{232}Th, kao i torijum i uran, u vodi, sedimentima i ribljim tkivima (kostima, mišićima, sadržaju stomaka jezerske pastrmke (*Salvelinus namaycush*), beloj ribi (*Coregonus clupeaformis*) i *Prosopium cylindraceum*). Istraživanja su vršena u četiri jezera rečnog sliva pod uticajem operacija rudarenja i mlevenja urana kod jezera Eliot, u pokrajini Ontario u Kanadi, kao i iz kontrolnih jezera u susednom, neindustrijskom rečnom području. Izračunata je koncentracija odnosa radinuklida između nivoa u tkivima, sedimenatu i vodi. Procenjeni su godišnji unosi radionuklida i rezultirajuće doze za ljude koji konzumiraju ribu iz rečnog područja. Nivoi ^{210}Pb u kostima su bili veći (186 mBq/g DW kod jezerske pastrmke i 230 mBq/g DW kod bele ribe), nego u mišićima (< 50 mBq/g DW u svim slučajevima) i generalno viši kod riba iz ispitivanih jezera nego iz kontrolnih, ali nisu uočene konzistentne razlike među ribljim vrstama. Slično tome, nivoi ^{210}Po bili su veći u kostima (208 ± 33 mBq/g, kod jezerske pastrmke) nego u

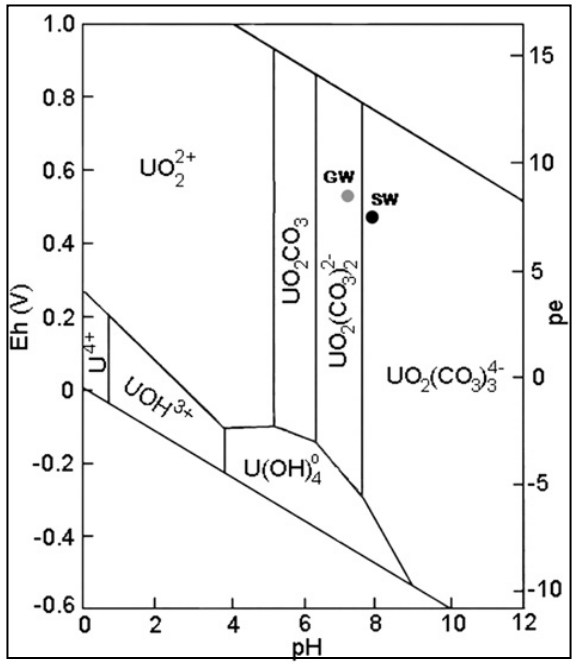
mišićima (maximum 26 ± 4 mBq/g, takođe, kod jezerske pastrmke) u populacijama proučavanih jezera u odnosu na kontrolna jezera. Koncentracija ^{210}Po u kostima jezerske pastrmke bila je viša u odnosu na prethodne podatke objavljene u Kanadi. Nivoi ^{230}Th i ^{232}Th bili su ispod granice detekcije (20 mBq/g, 0,05 μg/g) u telesnom tkivu kod svih ribljih vrsta. Sadržaji urana u kostima (14,6 ± 3,0 μg/g, kod jezerske bele ribe) bili su viši nego u mišićima (najviše < 0,05 μg/g, osim 0,12 ± 0,04 i 0,08 ± 0,03 μg/g kod jezerske bele ribe) ribe iz vode izložene industrijskoj aktivnosti. U kontrolnim jezerima, nivoi u kostima i mišićima bili su niži i beznačajno se razlikuju jedni od drugih. Nivoi u mišićima se ne menjaju konzistento sa lokacijom. Koncentracija ^{210}Pb i U poreklom iz vode, uočena je u crevima i kostima pastrmke i bele ribe, a urana iz vode na mišićima bele ribe, ali ni u kom slučaju iz podataka nije pronađena veza između sedimenata i tkiva. Ljudski unos ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{230}Th, ^{232}Th i U putem konzumiranja jednog obroka ribe (375 g) nedeljno bi mogao, zbirno, da obuhvati godišnju efektivnu dozu kao manje od 15% doze propisane granice od 5 mSv.

Jobbágy, et al. (2010) su izveli sveobuhvatno proučavanje prirodnoih alfa radionuklida u 30 često posećivanih i redovno konzumiranih izvorskih voda u regionu Balatona u Mađarskoj. Koncentracija aktivnosti ^{226}Ra, ^{224}Ra, ^{234}U, ^{238}U i ^{210}Po određene su pomoću alfa spektrometrije. Prosečna koncentracija (mBq/L) ^{226}Ra, ^{224}Ra, ^{234}U, ^{238}U i ^{210}Po u izvorskim vodama se menjala od 2,1 do 601, od < 1,1 do 65,4, od 3,9 do 741,9, od < 0,44 do 274,3 i od 2 do 15,2, respektivno. U većini slučajeva radioaktivna neravnoteža je uočena između izotopa urana i radijuma. Doze za analizirane uzorke izvorske vode su bile u rasponu 3,59 – 166,73 μSv/god, prosečno 18,2 μSv/god. Ove vrednosti su daleko ispod referentnog nivoa efektivne doze od 100 μSv/god, preporučene od WHO. Samo jedan uzorak vode je imao dozu veću od 100 μSv/god, uglavnom zbog doprinosa izotopa radijuma (^{226}Ra, ^{224}Ra) i ^{210}Po. Ova studija pruža važne informacije za potrošače o njihovom riziku od interne radiološke izloženosti konzumiranjem izvorske vode.

Millot, et al. (2011) su prikazali hemijske i izotopske podatke i temperaturne procene za sedam uzoraka vode prikupljenih iz formacija trijasa u pariskom basenu, u Francuskoj. Četiri uzorka slane vode su prikupljena iz centralnog dela basena, a tri uzorka razblažene vode su uzeta sa kraja basena u blizini zone dopune svežom vodom. Slane vode koje su prikupljene iz bušotina *Chaunoy* i *Champotran* imaju visok salinitet od oko 120 g/L i veoma sličan hemijski i izotopski sastav. Uzorak slane vode iz bušotine *La Torche* imao je mnogo viši salinitet koji je iznosio 168 g/L i značajne razlike u karakteristikama izotopa. Hemijski geotermometri, primenjeni na ove tečnosti iz centralnog basena, pokazuju temperaturne vrednosti u rasponu između 80 i 100 ^{o}C. Uzorci sveže vode prikupljeni s kraja basena imaju veoma različit hemijski i izotopski sastav. Ovi razblaženi uzorci vode (*Santenay* i *Châteauroux*) su površinske, hladnije, sa temperaturama od oko 45 do 50 ^{o}C. Studija o odnosima aktivnosti urana za vode ispitivane trijas formacije dozvoljava, kao prva aproksimaciju, procenu prosečne prividne brzine protoka tečnosti od oko 0,2 m/god, što odgovara *prosečnoj starosti* nešto većoj od 1 Mgod za uzoke vode prikupljene u poljima centralnog basena *Chaunoy*, *Champotran* i *La Torche*. Multiizotopska karakteriazacija voda trijas formacija pokazuje da su dobijeni podaci u saglasnosti sa vrednostima iz literature kao

odnosi *tradicionalnih* razvrstavanja izotopa ($\delta^{18}O$, δD, $^{87}Sr/^{86}Sr$). Obeležja Li i B izotopa u centralnom delu pariskog basena su u dobroj saglasnosti sa obeležjima tečnosti koja potiču uglavnom iz interakcije voda/stena uključujuću i klastične stene.

Tsiaili, et al. (2011) su proučavali sezonske promene ukupne alfa-radioaktivnosti i koncentracije radioaktivnosti U-238/234 u podzemnim vodama na Kipru. Radiometrijska merenja su izvršena nakon prethodnih koncentrovanja i selektivnih jonoizmenjivačkih metoda, korišćenjem tečnog scintilacionog brojanja. Prema radiometrijskim merenjima ukupna alfa-radioaktivnost podzemnih voda je u osnovi povezana sadržajem urana u vodovodnim sistemima i sezonskim promenama koje su uglavnom povezane meteorološkim uslovima, kao što su temperatura i atmosferske padavine. Grafičkim prikazom eksperimentalno određenih vrednosti na dijagramu E_H/pH za uran pri E_H/pH (slika 2/VIII), očigledno je da uran u ispitivanim vodama postoji pretežno u obliku kompleksa $UO_2(CO_3)_2^{2-}$. Procene izloženosti stanovništva zračenju ukazuje na to da će korišćenje ovih podzemnih voda za ljudsku potrošnju uticati na znatno povećanje doza zračenja, dok korišćenje ovih voda za navodnjavanje ne podrazumeva nikakvu preterenu izloženost stanovništva zračenju.



Slika 2/VIII *- Dijagram E_H/pH urana u vodenim rastvorima pri $p(CO_2) = 10^{-3.5}$ atm. Tačke odgovaraju merenjima E_H/pH izvedenim u proučavanim podzemnim (GW) i morskim (SW) sistemima*

Voda iz stenovitog tla često sadrži veću koncentraciju prirodnih radionuklida nego voda iz drugih izvora. Bešika i bubrezi primaju dozu radijacije kada se radioaktivni izotopi izlučuju u urin. *Kurttio, et al. (2006)* su izradili selektovanu studiju na ovu temu kod korisnika bušenih bunara u Finskoj. Analiza je obuhvatila 61 slučaj raka bešike i 51 slučaj raka bubrega koji su dijagnostifikovani između 1981. i 1995. godine, kao i nasumičan uzorak od 274 referentne osobe, grupisane po godinama i polu. Srednje koncentracije aktivnosti radona u bušenim bunarima (koje su koristili oni koji su kasnije oboleli od raka bešike i bubrega), kao i kod referentne grupe su bile 170, 140 i 130 Bq/L, respektivno. Koncentracija radijuma je bila 0,01 Bq/L u svim grupama, a koncentracija urana je bila 0,08, 0,07 i 0,06 Bq/L, respektivno. Rizici od raka bešike povezani koncentracijom aktivnosti radona, radijuma i urana u pijaćoj vodi su bili 1,02 (0,68 – 1,54) za log (100 Bq radona/L), 0,73 (0,21 – 2,50) za log (0,1 Bq radijuma/L), i 0,77 (0,32 – 1,89) za log (1Bq urana/L). Odgovarajući podaci za

rak bubrega su bili 0,81 (0,47 – 1,37), 0,12 (0,01 – 1,10), i 0,92 (0,36 – 2,35), respektivno. Zaključeno je da, iako unošenje radionuklida iz bušenih bunara predstavlja izvor radioaktivnom izlaganju, ono nije povezano bitno povećanim rizikom od raka bešike ili bubrega u koncentracijama koje su određene u bušenim bunarima.

Zbog važnosti flaširane mineralne vode u ljudskoj ishrani sa posebnim osvrtom na decu u periodu dojenja, *Desideri, et al. (2007)* su pratili prirodne radioaktivnosti u nekim flaširanim mineralnim vodama proizvedenim u Italiji. Merene su bruto alfa i beta aktivnosti koncentracija i ^{226}Ra, ^{238}U, ^{234}U i ^{210}Po. Bruto alfa i beta aktivnosti su određene na osnovu standarda ISO 9696 i ISO 9697, a za određivanje ^{226}Ra korišćena je metoda tečne scintilacije. Koncentracije ^{238}U i ^{234}U određene su alfa spektrometrijom posle njihovog odvajanja od matriksa ekstrakcionom hromatografijom i galvanizacijom. ^{210}Po je meren alfa spektrometrijom. Rezultati su pokazali da su koncentracije (mBq/L) ^{226}Ra, ^{238}U, ^{234}U i ^{210}Po bile u opsegu od < 1.000 do 52,50, od < 0,17 do 89,00, od < 0,17 do 79,00, i od < 0,04 do 21,01, respektivno. Koncentracije urana i radijuma nisu dostigle bitno preporučenu izvedenu koncentraciju aktivnosti (*relevant recommended derived activity concentration* - DWC). Za koncentraciju polonijuma, nijedan uzorak ne dostiže DWC u slučaju odraslih i dece, ali jedan uzorak kod odojčadi prelazi ovu vrednost. Doza koja doprinosi je izračunata za različita godišta koristeći doze koeficijenta faktora iz EC Directive 96/29 EURATOM i određeni godišnji unos. Za decu i starija godišta, izračunate doze su prilično slične, i manje od 0,1 mSv/god. Za bebe (< 1 god) u tri slučaja izračunate doze su u rasponu do 0,11 do 0,17 mSv/god.

Örgün, et al. (2005) su izradili studiju u kojoj je istraživan nivo radioaktivnosti granitnog plutona[507] i njegovih efekata na podzemne vode u jugoistočnom delu provincije Eskišehir (*Eskisehir*[508]). Analizirano je 14 granitnih uzoraka plutona iz oblasti *Kaymaz* i *Sivrihisar*, kao i 11 uzoraka podzemnih voda iz neposredne blizine plutona. Koncentracije aktivnosti izmerena za ^{238}U i ^{232}Th su određene u rasponu od 43,59 ± 2 do 651,80 ± 24 Bq/kg, i 51,16 ± 3 do 351,94 ± 13 Bq/kg, respektivno. Koncentracije aktivnosti dobijene za ^{40}K bile su promenljive od 418,50 ± 17 do 1.618,03 ± 66 Bq/kg. Stope absorbovanih doza u vazduhu izmerene su od 87,14 do 531,81 nGy/h. Svi rezultati dobijeni u plutonu iz *Kaymaza* su viši nego u onima iz *Sivrihisara*. Srednje vrednosti urana (16,6 mg/kg) i Th (49,9 mg/kg) *Kaymaz* plutona su više nego prosečne koncentracije magmatskih stena granitne kompozicije. Ovi rezultati su u skladu sa visokim stopama doza plutona. Bruto α aktivnosti u uzorcima podzemnih voda u rasponu su od 0,009 do 1,64 Bq/L, a bruto ß aktivnosti od 0,006 do 0,89 Bq/L. Najviša vrednost bruto α aktivnosti je pronađena u uzorku uzetom u blizini *Kaymaz* plutona. Koncentracija ^{222}Rn su izmerene u opsegu od 0,060 do 0,557 Bq/L.

Jacomino, et al. (1996) su izvršili analizu u cilju procene životnog rizika od radijacije koja izaziva rak zbog unosa ^{226}Ra, ^{228}Ra i ^{222}Rn preko izvorskih voda iz regije Brazila sa

[507] U geologiji **pluton** je masa vulkanskog kamena koja je utisnuta u tečnom stanju u pukotine ili šupljine drugog stenja, pri čemu je kristalizovao laganim hlađenjem magme ispod površine zemlje.

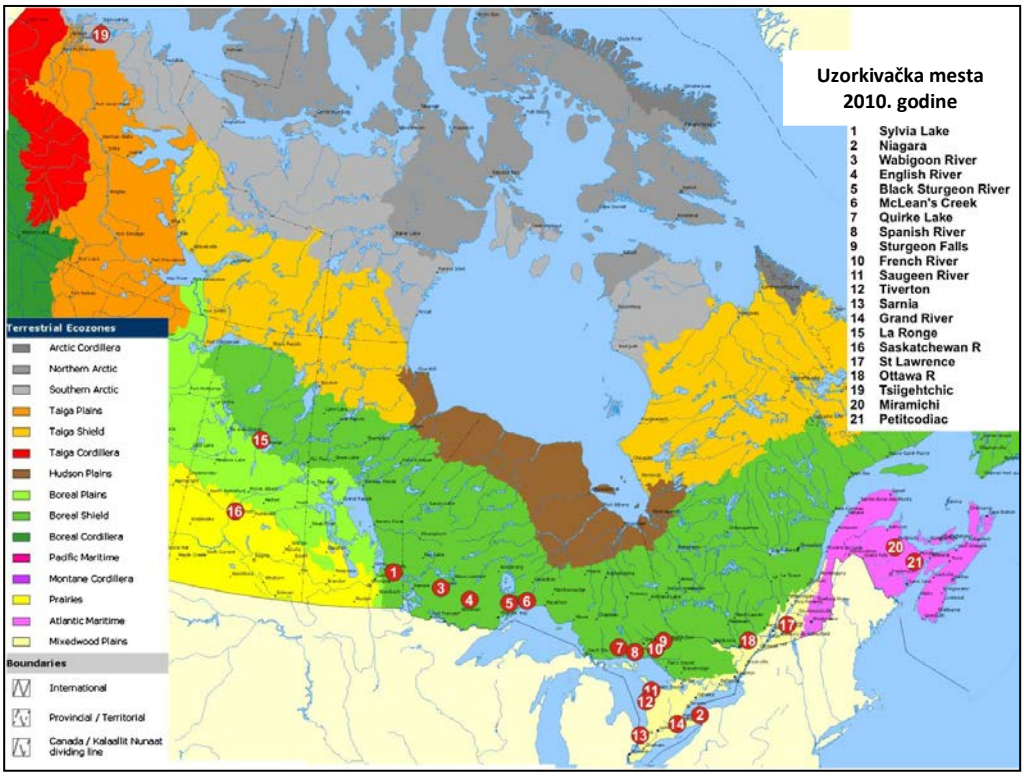
[508] **Eskišehir** (tur. *Eskişehir*, doslovno znači stari grad) je grad na zapadu centralne Turske, jedanaesti po veličini grad u Turskoj i veliki industrijski centar zapadne Anadolije.

visokom prirodnom radijacijom. Slučajni uzorci vode su sakupljeni na deset izvorskih profila koji se nalaze u regionu *Águas da Prata*. Određene su koncentracije u rasponu od < 2,2 do 1,80 × 10^3 mBq/L za ^{226}Ra, < 3,7 do 2,3 × 10^1 mBq/L za ^{228}Ra i 8 × 10^{-1} do 2,16 × 10^2 Bq/L za ^{222}Rn. Predskazano je ukupno osam radijumom prouzrokovanih tumora (četiri tumora mozga i četiri sarkoma kostiju) na 10^6 izloženih osoba. Za radon je prognozirano ukupno 23 slučaja fatalnog karcinoma želuca na 10^6 izloženih slučaja. Ove prognoze ukazuju da će hroničano unošenje radijuma i radona na nivou posmatranih izvora dovesti do promenljivog rasta fatalnih tumora od 2 i 0,5%, respektivno, iznad prirodnog opsega brzina.

El-Mageed, et al. (in press 2011) su analizirali podzemne vode iz oblasti *Assalamia-Alhomira* i *Juban* u jugoistočnoj Sani i vruće izvore iz oblasti *Dempt* u južnoj Sani u Jemenu, na koncentracije aktivnosti ^{226}Ra, ^{232}Th i ^{40}K. Prosečne koncentracije aktivnosti u podzemnim vodama iz oblasti *Assalamia-Alhomira* su bile 4,04 Bq/L i 1,81 Bq/L za ^{226}Ra i ^{232}Th, dok se ^{40}K nije mogao detektovati. Izmerene srednje vrednosti kod uzoraka podzemnih voda iz oblasti *Juban* su bile 2,95 Bq/L, 0,72 Bq/L i 34,9 Bq/L za ^{226}Ra, ^{232}Th i ^{40}K, respektivno. S druge strane, koncentracije aktivnosti za tople izvore iz oblasti *Demtp* su bile 3,48 Bq/L, 1,01 Bq/L i 16,05 Bq/L za ^{226}Ra, ^{232}Th i ^{40}K, respektivno. Takođe, izračunat je efektivni godišnji ekvivalent unosa za ispitivane tipove voda. Rezultati su pokazali da je godišnja ekvivalentna doza, dobijena u ovim istraživanjima, bila mnogo veća od preporučenih vrednosti (0,1 mSv/god) kako navodi WHO. Rezultati su upoređeni sa rezultatima za pijaću vodu.

Pregled radioaktivnosti podzemnih voda na 110 lokacija su sproveli *Kleinschmidt, et al. (2011)* kao prekursor za pružanje referentne osnove o izloženosti radijaciji u ruralnim i udaljenim zajednicama u Kvinslendu, u Australiji. Ovi rezultati mogu da utiču na puteve izlaganja povezanih snabdevanjem, tretmanom, korišćenjem i tretmanom otpadnih voda resursa. Izmeren je sadržaj radionuklida u podzemnim vodama, uključujući ^{238}U, ^{226}Ra, ^{222}Rn, ^{228}Ra, ^{224}Ra i ^{40}K, pri čemu je određeno ispitivane vode sadrže koncetracije aktivnosti od 0,71 Bq/L, 0,96 Bq/L, 108 Bq/L, 2,8 Bq/L, 0,11 Bq/L i 0,19 Bq/L, respektivno. Rezultati koncentracije aktivnosti su klasifikovani po litologiji akvifera pokazujući korelaciju između rastuće koncentracije izotopa radijuma i osnovne vulkanske stene. Nastavljeno je pregledanje i kartiranje rezultata podzemne vode korišćenjem ispitivanja i određivanja alata za identifikuju sedam udaljenih i ruralnih zajednica koje mogu zahtevati dodatne procene doze zračenja povezane korišćenjem vode za piće.

Procena potencijalnih uticaja nuklearnog otpada na životnu sredinu uključuje više dokazivanja, od kojih je jedno procena mogućih povećanja sekundarnih koncentracija određenih radionuklida. Ovo je veoma bitno za radionuklide kao što su ^{3}H, ^{36}Cl i I^{129} tamo gde je konstantna kosmogena[509] ili geogena produkcija[510]. Međutim, za ^{36}Cl i ^{129}I i određeni niz radionuklida U/Th podaci su oskudni, jer su metode analize složene i skupe. *Sheppard and Herod (2012)* su izradili studiju koja je koristila akceleratorsku masene spektroskopiju (*accelerator mass spectroscopy*) za merenje ^{36}Cl i ^{129}I u rečnim



Slika 3/VIII *- Mapa Kanade koja prikazuje uzorkivačke lokacije i geološka porekla*

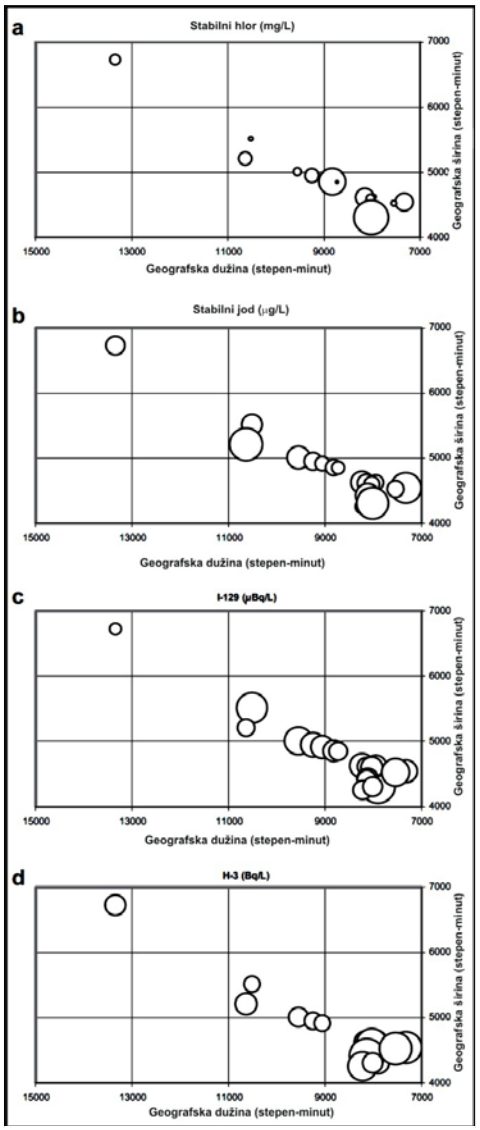
vodama širom Kanade (slika 3/VIII). Radiohemijske metode su korišćene za ^{3}H i za izabran niz radionuklida U/Th, pri čemu su, takođe, određene i stabilne koncentracije elemenata. Dobijene su upečatljive razlike u koncentracijama između uzorkovanih profila. Stabilni Cl i jod imaju tendenciju veće koncentracije u bilizini okeana ili naseljenih područja. Promene nivoa Cl, stabilnog joda, ^{129}I i tricijuma na različitim geografskim pozicijama su prikazane na slici 4/VIII. Sadržaj tricijuma je bio visok u regionima sa instaliranim nuklearnim reaktorima. Koncentracije ^{226}Ra, ^{235}U i ^{238}U su bile visoke u oblastima sa poznatim mineralizacijama urana, kao što je i očekivano. Koncentracije ^{36}Cl i ^{129}I su bile uglavnom homogene na srednjim geografskim širinama ($30\ ^{o}$- 60°), ali je koncentacija ^{129}I bila niža na jednom uzorkovanom arktičkom profilu.

[509] **Kosmogeni** izotopi, kao što je ^{14}C, su prisutni zato što se kontinualno formiraju u atmosferi pod uticajem kosmičkih zraka.

[510] **Geogen** je termin koji znači prinadležnost teoriji formiranja Zemlje.

Zato što se stabilni i radioaktivni izotopi Cl i joda menjaju u zavisnosti od različitih faktora, dobijene specifične aktivnosti su bile posebno promenljive. Hlor i jod su homeostatski kontrolisani kod životinja, što znači da će doza ^{36}Cl i ^{129}I zavisiti više od određene aktivnosti nego od koncentracije, stoga su ambijentalni prirasti od interesa u određenim aktivnostima, a ređe u jednostavnim koncentracijama.

Jibiri and Okeyode (2012) su merili i određivali koncentracije prirodnih radionuklida u sedimentima reke *Ogun*[511] u Nigeriji, pomoću spektrometrije γ-zraka. Pronađeno je da se prosečne aktivnosti koncentracija ^{40}K, ^{226}Ra i ^{232}Th na različitim lokacijama duž toka reke menjaju od 370,99 ± 19,26 Bq/kg (kod Olopada) do 608,02 ± 24,66 Bq/kg (kod Overa), 5,57 ± 2,34 Bq/kg (kod Ekerina) do 20,40 ± 4,52 Bq/kg (kod Sokorija) i 5,04 ± 2,24 Bq/kg (na 12 km od *Maidana*) do 23,10 ± 4,81 Bq/kg (kod Sokorija), respektivno. Ukupno izračunata prosečna vrednost stope ukupno absorbovanih unutrašnjih doza bila je 64,46 ± 9,16 nGy/h sa odgovarajućim godišnjim efektivnim dozama od 0,32 ± 0,05 mSv/god. Ekvivalentna aktivnost radijuma (Ra_{eq}), spoljni indeks opasnosti (H_{ex}), unutrašnji indeks opasnosti (H_{in}) i predstavnik gama indeksa ($I_{\gamma r}$) su izračunati u cilju procene opasnosti od radijacije povezane korišćenjem ovih sedimenata u izgradnji stanova. Ukupno procenjene vrednosti za Ra_{eq}, H_{ex}, H_{in} i $I_{\gamma r}$ su bile 67,96 ± 10,74 Bq/kg, 0,18 ± 0,03, 0,22 ± 0,05 i 0,54 ± 0,08, respektivno. Dobijene vrednosti za rečne sedimente su bile manje od preporučenih i sigurnih limita koje je propisao UNSCEAR i, takođe, dobro su uporedivi sa vrednostima drugih zemalja za oblasti sa normalnim vrednostima radijacije. Stoga, je dovoljno reći da su sedimenti iz reke Ogun bezbedni i



Slika 4/VIII *- Promene koncentracija u površinskoj vodi u odnosu na geografsku širinu i dužinu. Površina svakog kruga je proporcionalna koncentraciji sa vrednostima koje su bile u opsegu od 0,4 – 60 mgCl/L, 0,7 – 5 μgI/L, 0,03 – 0,3 μBq ^{129}I/L i 1 – 5 Bq ^{3}H/L*

[511] **Ogun** je vodeni put u južnoj Nigeriji koji se uliva u lagunu Lagos. Basen reke Ogun zauzima oko 23.000 km^2.

mogu se koristiti za izgradnju objekata bez brige da li mogu radiološki uticati na zdravlje. Rezultati studije mogu poslužiti kao važni polazni radiometrijski podaci za buduće epidemiološke analize i praćenja u proučavanoj oblasti.

Minissale and Vaselli (2011) su opisali jednu od indirektnih metoda za izračunavanje izotopskog sastava padavina pomoću izotopa sastava kraškog izvora snabdevenog cirkulacionom vodom u najvažnijem regionalnom akviferu centralne Italije, odnosno mezozojskoj sekvenci krečnjaka koja čini okosnicu Apenina. Korišćenjem podatka za $\delta^{18}O$ i δD i prosečni gradijent visine $\delta^{18}O$ (i/ili δD), ocenjen kroz korišćenje literature i novih podataka merenja padavina iz tipične alpske doline u severnoj Italiji, preračunata je visina padavina matične vode. Određena su vertikalna spuštanja, više od 2.000 m, od dopunavanja do pražnjenja, u nekim visokim protočnim odnosima hladnih izvora u morfološki strmom jadranskom sektoru centralne Italije. Istaknuta je pojava jasne korelacije između vertikalnog spuštanja i više negativne kompozicije izotopa na njihovim relativnim visinama. Nasuprot tome, u tirenskom sektoru, nižih kraških litica, obično ispod 500 m uočena je korelacija sa manje negativnim sastavom izotopa oblasti dopunjavanja vodom. Izo-konturna mapa $\delta^{18}O$ *preračunatih* izvornih padavina u centralnoj Italiji je detaljnija od svake moguće izotoptske mape padavina napravljene pomoću pluviometra, osim ako je veliki broj kišnih kolektora bio raspoređen na planinskim vrhovima. Takođe, podaci pokazuju da izotopski sastav padavina zavisi od izvora atmosferske vode. Posebno, količina padavina poreklom iz Sredozemnog mora je izotopski teža, a lakša kada se formira u Atlantskom okeanu. Shodno tome, sudar između vazdušnih masa takvih različitih obeležja izotopa rezultira relativno malim uticajem frakcionisanja pod uticajem geografske širine. Poluostrvski deo centralne Italije je veoma uzak, nekoliko planina i masiva više su od 2.000 m, a svaka promena geografske širine u sastavu izotopa između padavina koja potiče od Atlantskog okeana i Sredozemnog mora je mnogo manja nego ona nastala od izotopskog frakcionisanja povezanog visinom.

Ravikumar and Somashekar (2011) su izradili studiju sa ciljem procene aktivnosti prirodnih radionuklida (^3H) i hidrohemijskih parametara pH, EC, F^-, NO_3^-, Cl^-, Ca^{2+} i Mg^{2+} u podzemnoj vodi koja se koristi za kućne potrebe i za svrhe navodnjavanja u slivovima *Varahi*[512] i *Markandeya* radi razumevanja nivoa hidrohemijskih parametara u pogledu relativne starosti podzemnih voda koje su sadržane u okviru ispitivanog područja. Određeni ambijentalni sadržaj ^3H u slivovima *Varahi* i *Markandeya* menja se od 1,95 ± 0,25 T.U.[513] do 11,35 ± 0,44 T.U. i od 1,49 ± 0,75 T.U. do 9,17 ± 1,13 T.U., respektivno. Većina uzoraka u slivovima *Varahi* (93,34 %) i *Markandeya* (93,75 %) su predmoderne vode sa modernom dopunom, pod značajnim uticajem padavina, rečnog ulivanja i intruzije morske vode. Grafici odnosa EC-tricijum i tricijum–fluorid, potvrđuju postojanje povišenih ukupnih rastvorenih materija (EC > 500 µS/cm) i povećanih sadržaja fluorida (> 1,5 mg/L) u podzemnoj vodi rečnog basena

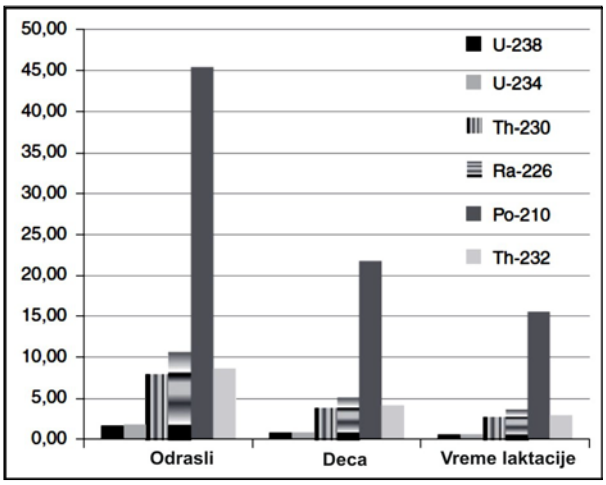
[512] **Reka *Varahi*** izvire na 730 m nadmorske visine, protiče kroz zapadnu Indiju i uliva se u Arabijsko more. Na svom toku teče kaskadno i pravi vodopade od kojih je najpoznatiji *Kunchikal* na kojem voda pada 455 m. Godišnje padavine u slivu ove reke variraju od 20 cm do 1.280 cm.

[513] **T.U.** je očekivani odnos tricijumovih atoma ^3H, prema stabilnom vodonikovom atomu ^1H. Jedan T.U. je ekvivalentan koncentraciji aktivnosti od 3.231 pCi/L vode.

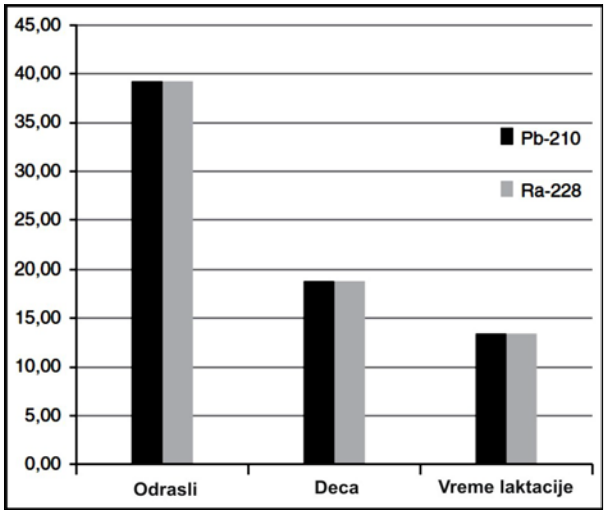
Markandeya, koje je pripisano relativno dužem vremenu boravka podzemnih voda u interakciji sa stenom i obrnuto u slučaju sliva *Varahi*. Odnosi tricijum-EC i tricijum-hlorid ukazivali su na plitke i duboke cirkulacione podzemne vode u slivu reke *Markandeya* i samo plitku cirkulirajuću podzemnu vodu u slivu reke *Varahi*. Povećanje Mg u odnosu na Ca, uz opadanje tricijuma ukazuje na neusaglašeno rastvaranje dolomitne faze. Uzorci sa visokim sadržajem nitrata (> 45 mg/L) su vode koje su zapravo mešavina sveže vode, veoma visokog sadržaja nitrata, verovatno od poljoprivrednih đubriva i starijih nezagađenih voda koje sadrže nizak nivo nitrata, pod snažnim uticajem površinskog izvora.

Obala Akapskog zaliva (Gulf of *Aqaba*) je izložena prema nekoliko izvora zagađenja zbog više aktivnosti koje se odvijaju u priobalnom području. Duž priobalja Jordana u Akapskom zalivu izražene su različite aktivnosti, od industrijskih, turističkih i drugih razvojnih aspekata. Industrija fosfata se smatra glavnim izvorom zagađenja morskog ambijentalnog okruženja. Prema zvaničnim izveštajima, 4 - 7 miliona tona sirovog fosfata se izvozi kroz Akapski zaliv. Tokom prevoza i utovara mala količina ove materije dolazi u dodir sa vodom u zalivu. Fosfatna prašina se, takođe, smatra drugim izvorom nutrijenata koji ulaze u zaliv. *Al-Trabulsy, et al. (2011)* su sakupili 19 uzoraka sedimenata uzduž obale saudijskog zaliva, od granice između Saudijske Arabije i Jordana na jug, do kraja zaliva kod Tiranskog moreuza. Izvršena su merenja koncentracija aktivnosti ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K i ^{137}Cs u Bq/kg DW u sakupljenim uzorcima, korišćenjem spektrometrije γ-zraka zasnovane na germanijumskom koaksijalnom detektoru visoke čistoće (*highly pure germanium coaxial detector* - HPGe). Takođe, koncentracije ^{238}U i ^{232}Th su određivane, i to korišćenjem ICP-MS tehnike. Srednje specifične aktivnosti za ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K i ^{137}Cs su određene vrednostima 11,4 ± 1,5, 22,5 ± 3,7, 641,1 ± 61,3 i 3,5 ± 0,7 Bq/kg, respektivno. Rezultati pokazuju da je srednja aktivnost ^{226}Ra i ^{232}Th niža od svetskog proseka od 25 Bq/kg za oba izotopa, pri čemu je srednja vrednost za ^{40}K oko duplo veća od svetske prosečne vrednosti od 370 Bq/kg. Prisustvo ^{137}Cs u analiziranim uzorcima je malo na većini lokacija. Srednje koncentracije ^{238}U i ^{232}Th u proučavanom području su 1,2 i 5,4 mg/kg, respektivno, a odnos ^{238}U/^{232}Th je 0,2 koji je niži od globalnog odnosa od 0,3. Dobijeno je da odnos ^{226}Ra/^{228}Ra opada južno u pravcu Tiranskog tesnaca, daleko od jordanske industrije fosfata. Srednja vrednost za ekvivalent radijuma, absorbovane doze, godišnje efektivne doze, spoljni i unutrašnji indeks opasnosti i reprezentativni indeks nivoa su određeni i iznosili su: 92,9 Bq/kg, 45,6 nGy/h, 56,0 μSv/god, 0,13, 0,28 i 0,73, respektivno.

Grad Samsun koji je između ušća gde se izlivaju reke *Yeşilırmak*[514] i *Kızılırmak*[515], nalazi se na središnjem delu obale Crnog mora. To je najveći grad u regionu Crnog mora u pogledu stanovništva, industrije, trgovine, prirodnog i kulturnog bogatstva. Za sada ne postoje informacije o izvršenim merenjima radioaktivnosti u uzorcima vode u okolini Samsuna. Iz tog razloga, *Görür, et al. (2011)* su odredili bruto α i bruto ß aktivnosti u 19 različitih uzoraka vode prikupljenih u Samsunu iz izvorskih, rečnih i pijaćih voda. Korišćeni instrument za merenje bruto α i bruto ß aktivnosti bio je brojač α/ß tipa, nisko pozadinskog višestrukog tipa detektora, sa 10 uzorkivačkih detektora (Berthold LB770). Prosečne koncentracije aktivnosti u vodi iz vodovoda su iznosile 51,9 mBq/L, za bruto α i 77,8 mBq/L za bruto ß. Dobijeni rezultati su pokazali da prirodne koncentracije aktivnosti α i ß emitovanja radionuklida u uzorcima pijaće, izvorske i rečne vode ne prelaze preporučene vrednosti WHO. Bruto ß aktivnosti su bile uvek više od bruto α aktivnosti kod svih uzoraka. Dobijeni rezultati u ovoj studiji pokazuju da su godišnje efektivne doze ispod 0,1 mSv/god, preporučenog nivoa od strane WHO, za sve uzorke. Slika 5/VIII pokazuje godišnje efektivne doze alfa emitera, a slika 6/VIII godišnje efektivne doze beta emitera u ispitivanim pijaćim vodama.



Slika 5/VIII *- Godišnja efektivna doza alfa emitera u pijaćim vodama (µSv/god)*



Slika 6/VIII *- Godišnja efektivna doza beta emitera u pijaćim vodama (µSv/god)*

Auvinen, et al. (2002) su procenili uticaj prirodnog urana i drugih radionuklida u pijaćoj vodi na rizik od leukemije. Metodološki su odabrani subjekti (n = 144.627 ljudi)

[514] **Reka *Yeşilırmak*** (Zelena reka) je reka u severnoj Turskoj. Uliva se u Crno more kod Samsuna posle toka od 418 km.

[515] **Reka *Kizilirmak*** (Crvena reka) je najduža reka u Turskoj, među rekama koje izviru i ulivaju se u Turskoj.

u osnovnoj grupi koji su živeli bez korišćenja komunalnog vodovodnog sistema od 1967. do 1980. godine. Podgrupa je formirana kao slojeviti slučajni uzorak bazne grupe i subjekata koji su koristili pijaću vodu iz bušenih bunara pre 1981. godine. Koncepcija slučajne grupe je korišćena za poređenje izloženosti među slučajevima leukemije (n = 35) sa slojevitim slučajnim uzorkom (n = 274) iz podrupe. Analizirane su koncentracije aktivnosti urana, radijuma-226 i radona u pijaćoj vodi korišćenjem radiohemijskih i α-spektrometrijskih metoda. Dobijeni su rezultati koji pokazuju da je srednja koncentracija aktivnosti urana u bunarskoj vodi bila 0,08 Bq/L u slučajevima leukemije i 0,06Bq/L za referentnu grupu, koncentracije radona 80 i 130 Bq/L, respektivno, a koncentracije radijuma-226 0,01 Bq/L za obe grupe. Rizična proporcija leukemije je za uran bila 0,91 (95% interval pouzdanosti-*confidence interval*-CI 0,73 – 1,13) po Bq/L, za radon 0,79 po Bq/L (95% CI 0,27 – 2,29) i za radijum-226 0,80 (95% CI 0,46 – 1,39) po Bq/L. Zaključeno je da dobijeni rezultati ne ukazuju na povećan rizik od leukemije od unošenja prirodnog urana ili drugih radionuklida putem pijaće vode pri navedenim nivoima izlaganja.

Lu, et al. (2007) su merili koncentracije prirodnih radionuklida u sedimentu reke *Wei* u Kini, korišćenjem spektrometrije γ-zraka u cilju određivanja rizika od radijacije kao osnove za bazu podataka radioaktivnih nivoa rečnih sedimenata u Kini. Koncentracije aktivnosti ^{226}Ra, ^{232}Th i ^{40}K u uzorcima sedimenta su bile u rasponu od 10,4 do 39,9 Bq/kg, 15,3 do 54,8 Bq/kg i 514,8 do 1.175,5 Bq/kg, respektivno. Koncentracije ispitivanih radionuklida su upoređene sa tipičnim svetskim vrednostima i srednjim aktivnostima kineskog zemljišta i tla iz provincije Šansi. Izračunati su sledeći parametri: Ra_{eq}, H_{ex} i $I_{\gamma r}$ u cilju procene porasta rizika od radijacije prilikom korišćenja ovih uzoraka sedimenata za stambenu izgradnju. Svi uzorci sedimenata su sadržali Ra_{eq} manji od graničnog od 370 Bq/kg, H_{ex} manji od jedinice i $I_{\gamma r}$ oko 1 Bq/kg. Celokupna srednja spoljna brzina γ doze zemljišta je bila 64,8 nGy/h i odgovarala je spoljnoj godišnjoj efektivnoj dozi od 0,07 mSv. Nijedna od ispitivanih lokacija ne pokazuje radiološki rizik i sedimenti se mogu bezbedno koristiti za gradnju.

Inoue, et al. (2012) su sakupili 14 uzoraka iz morskih vodenih kolona u jugozapadnom *Ohotskom moru* i 7 površinskih uzoraka oko severnog područja ostrva Hokaido, u Japanu. Primenjena je *low-background* γ-spektrometrija sa pogodnim minimalnom radiohemijskim tehnologijom za određivanje aktivnosti ^{226}Ra (polu život $T_{1/2}$ = 1,60 god), ^{228}Ra (5,75 god), ^{137}Cs (30,2 god), i ^{228}Th (1,91 god) u sakupljenim uzorcima. Rezultati γ-spektrometrijskih merenja uzoraka vode su prikazani u tabeli 1/VIII. Aktivnosti ^{226}Ra (∼ 2,3 mBq/L), ^{228}Ra (∼ 0,7 mBq/L), i ^{137}Cs (∼ 1 mBq/L) u površinskim vodama Ohotskog mora pokazuju značajne razlike od onih u Japanskom moru od ∼ 1,5 mBq/L za ^{226}Ra, 1,5 – 2 mBq/L za ^{228}Ra i 1,4 – 1,6 mBq/L za ^{137}Cs, nagoveštavajući njihova različita porekla i lateralne načine mešanja. Svi ovi nuklidi pokazuju jedinstvene vertikalne profile, tako da aktivnosti rastvorljivog ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{137}Cs, i reaktivnog ^{228}Th prikazuju male promene od 50 do 500 m dubine (^{226}Ra, ∼ 2,2 mBq/L; ^{228}Ra, ∼ 0,4 mBq/L; ^{137}Cs, ∼ 1 mBq/L; ^{228}Th, ∼ 0,13 mBq/L). Ovi profili mogu biti

objašnjeni konvektivnim mešanjem površinske vode kao što je vodena struja istočnog *Sahalina* sa ispitivanim slojem.

Tabela 1/VIII *- Rezultati γ-spektrometrijskih merenja u ispitivanim uzorcima vode*

Dubina (m)	***Salinitet***	^{226}Ra (mBq/L)	^{228}Ra (mBq/L)	$^{228}Ra/^{226}Ra$	^{137}Cs (mBq/L)	^{228}Th (mBq/L)	$^{228}Th/^{228}Ra$
5	32,12	2,19 ± 0,07	0,78 ± 0,08	0,36 ± 0,04	0,93 ± 0,11	0,16 ± 0,02	0,21 ± 0,03
5	32,00	2,29 ± 0,06	0,68 ± 0,07	0,30 ± 0,03	0,96 ± 0,12	0,17 ± 0,02	0,25 ± 0,04
5	33,90	1,57 ± 0,05	1,61 ± 0,09	1,03 ± 0,07	1,58 ± 0,15	0,27 ± 0,03	0,17 ± 0,02
5	33,43	1,58 ± 0,07	1,79 ± 0,11	1,13 ± 0,09	1,65 ± 0,11	0,26 ± 0,04	0,15 ± 0,02
5	33,66	1,63 ± 0,08	2,04 ± 0,15	1,25 ± 0,11	1,47 ± 0,17	0,15 ± 0,03	0,07 ± 0,01
5	33,35	1,39 ± 0,05	1,63 ± 0,09	1,18 ± 0,08	1,54 ± 0,14	0,14 ± 0,03	0,09 ± 0,02
5	33,85	1,49 ± 0,08	1,54 ± 0,14	1,03 ± 0,11	1,61 ± 0,13	0,15 ± 0,03	0,10 ± 0,02
5	32,15	2,20 ± 0,08	0,69 ± 0,08	0,31 ± 0,04	1,09 ± 0,06	0,10 ± 0,02	0,14 ± 0,04
10	32,24	2,11 ± 0,06	0,66 ± 0,07	0,31 ± 0,03	1,01 ± 0,10	0,09 ± 0,02	0,14 ± 0,03
50	32,91	2,27 ± 0,06	0,50 ± 0,06	0,22 ± 0,03	1,00 ± 0,05	0,13 ± 0,02	0,27 ± 0,05
100	33,10	2,46 ± 0,06	0,42 ± 0,05	0,17 ± 0,02	1,02 ± 0,05	0,14 ± 0,02	0,33 ± 0,06
150	33,16	2,25 ± 0,04	0,32 ± 0,04	0,14 ± 0,02	0,96 ± 0,05	0,11 ± 0,01	0,33 ± 0,06
200	33,24	2,45 ± 0,05	0,38 ± 0,04	0,15 ± 0,02	1,13 ± 0,10	0,14 ± 0,02	0,37 ± 0,06
250	33,34	2,42 ± 0,04	0,39 ± 0,04	0,16 ± 0,02	0,96 ± 0,05	0,13 ± 0,01	0,32 ± 0,04
500	33,67	2,57 ± 0,05	0,43 ± 0,05	0,17 ± 0,02	1,05 ± 0,05	0,13 ± 0,02	0,30 ± 0,05
750	33,98	3,01 ± 0,04	0,14 ± 0,03	0,05 ± 0,01	0,58 ± 0,04	0,07 ± 0,01	0,50 ± 0,12
1000	34,31	3,90 ± 0,03	≤0,1	–	0,22 ± 0,02	0,04 ± 0,01	–
1250	34,43	4,42 ± 0,03	≤0,1	–	0,16 ± 0,01	0,05 ± 0,01	–
1500	34,49	4,25 ± 0,03	≤0,1	–	0,11 ± 0,01	0,04 ± 0,01	–
1650	34,51	4,75 ± 0,02	≤0,1	–	0,09 ± 0,01	0,04 ± 0,01	–
1800	34,53	4,80 ± 0,03	≤0,1	–	0,09 ± 0,01	0,05 ± 0,01	–

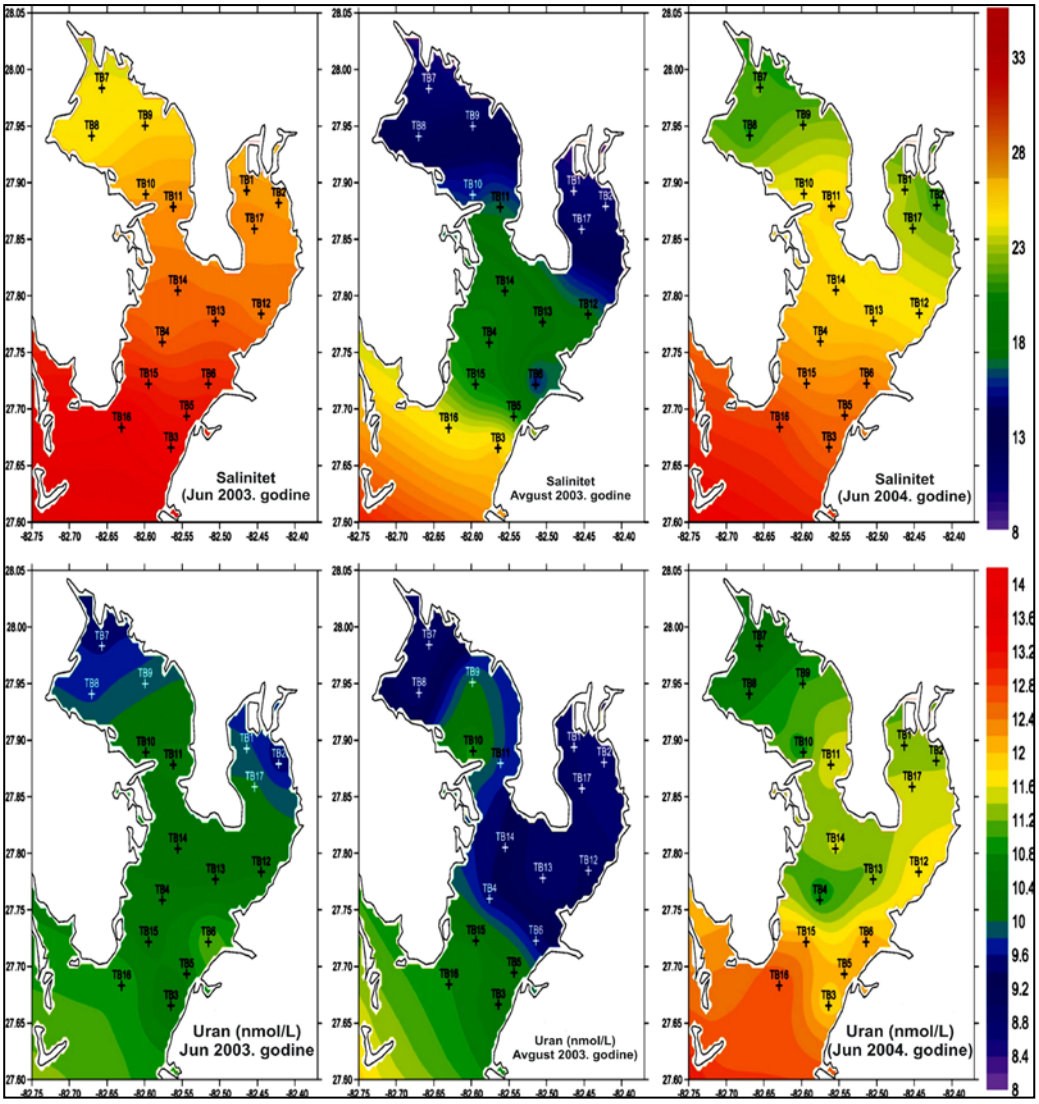
Uran

Preko 50% bunara u regionu Nambe severnog Novog Meksika je nadmašilo preporučeni standard vode za piće američke agencije EPA od 20 µgU/L za ^{238}U, pri čemu je najviša izmerena vrednost u oblasti bila 1.200 µgU/L. *Hakonson-Hayes, et al. (2002)* su određivali usvajanje urana u paradajzu (*Licopersicon esculentum*), bundevi (*Cucurbita pepo*), salati (*Lactuca scarriola*) i rotkvicama (*Raphanus sativus*), biljkama koje se navodnjavaju bunarskom vodom, i dobili sledeće vrednosti od < 1, 150, 500 i 1.200 µgU/L, respektivno. Proučavano je usvajanje od strane biljaka, ljudska doza i toksičnost povezani sa unošenjem vode, proizvodnjom i inhalacijom sa navodnjavanog zemljišta prilikom baštenskih aktivnosti. Koncentracija urana u biljkama je bila povećana linearno povećanjem koncentracije urana u vodi za navodnjavanje, a posebno kod salate i rotkvica. Procenjena ukupna efektivna doza za 70 god maksimalne neprekidne izloženosti, preko tri načina, do bunarske vode koja sadrži 1.200 µgU/L, bila je 0,17 mSv sa odgovarajućom koncentracijom u bubrezima od 0,8 µgU/g bubrega.

Swarzenski and Baskaran (2007) su ispitivali geohemijsku reaktivnost urana (^{238}U), kao i rastvorenog organskog ugljenika, Fe, Mn, Ba, i V u vodenoj koloni, u vodi pora sedimenta i kroz zonu mešanja reke i ušća u zalivu Tampa, na Floridi. Na ovo veliko ušće su uticale kako raznovrsne antropogene aktivnosti, tako i obimna fosfatna nalazišta bogata uranom. Interakcije urana u ušću mogu biti ispitane u odnosu na poznata obogaćivanja uranom i ljudske aktivnosti. Rastvoreni uran pokazuje istovremene procese uklanjanja i obogaćivanja kroz zonu mešanja reke Alafia i ušća u odnosu na jednostavno mešanje. Tako nekonzervativno ponašanje urana može biti pripisano:

a) Fizičkim procesima mešanja unutar reke;
b) Faznoj reaktivnosti nosača urana; i
c) Fluidnim procesima razmene kroz dodirni sloj sediment-voda.

Unutar zaliva, koncentracije urana su bile približno 2 - 3 puta veće nego doze objavljene za druge sisteme ušća i sigurno su rezultat erozionih inputa iz ekstenzivnih, fosfatnih depozita bogatih uranom. Mada se rastvorene koncentracije urana generalno nisu približile vrednostima iz morske vode od 13,6 nmol/L, uzduž linije saliniteta reke Alafia, sadržaj urana u vodenoj koloni je premašio 16 nmol/L u određenim oblastima zaliva. Unutar hidrološkog aspekta zaliva, tako povećani uran može biti posledica advektivnog transporta fluida kroz dodirnu površinu sedimenta i vode, kao SGD ili hiporhaična izmena unutar priobalnih reka. Profili urana u vodama pora zaliva Tampa pokazuje flukseve prema sedimentima, kao i iz sedimenata, kao i srednje, difuzivne flukseve urana u vodama pora u okvirima od -82 do 116,6 mol/dan. Verovatno je da negativne flukseve urana nagoveštava uticaj i infiltracija morske vode uz podmorsko dodavanje podzemne vode, koje može doprineti uklanjanju urana iz vodene kolone. Radi poređenja, širom zaliva prisutnan SGD koji sadrži radijum je procenjen za zaliv Tampa sa vrednošću od 8 l/m^2 dan, proizvodi prosečni advektivni (J_{SGD}) fluks urana od 112,9 mol/dan. Distribucija urana u ušću ukazuje na jaku prirodnu, geološku kontrolu, koja može biti pod uticajem transportnih procesa fluida



Slika 7/VIII - *Konturni grafički prikazi saliniteta (gore) i koncentracija urana (dole) izmereni na odabranim tačkama u zalivu Tampa tokom juna 2003, augusta 2003. i juna 2004. godine*

preko međufazne granice sediment-voda. Na slici 7/VIII su prikazani rezultati uporednih merenja saliniteta i koncentracija urana u vodama zaliva.

Vintró, et al. (2009) su objavili nove podatke o koncentracijama, izotopskom sastavu i specijaciji americijuma, plutonijuma i urana u površinskim i podzemnim vodama regiona *Sarzhal* na test lokaciji Semipalatinsk[516] i pripadajućem prostoru uključujući

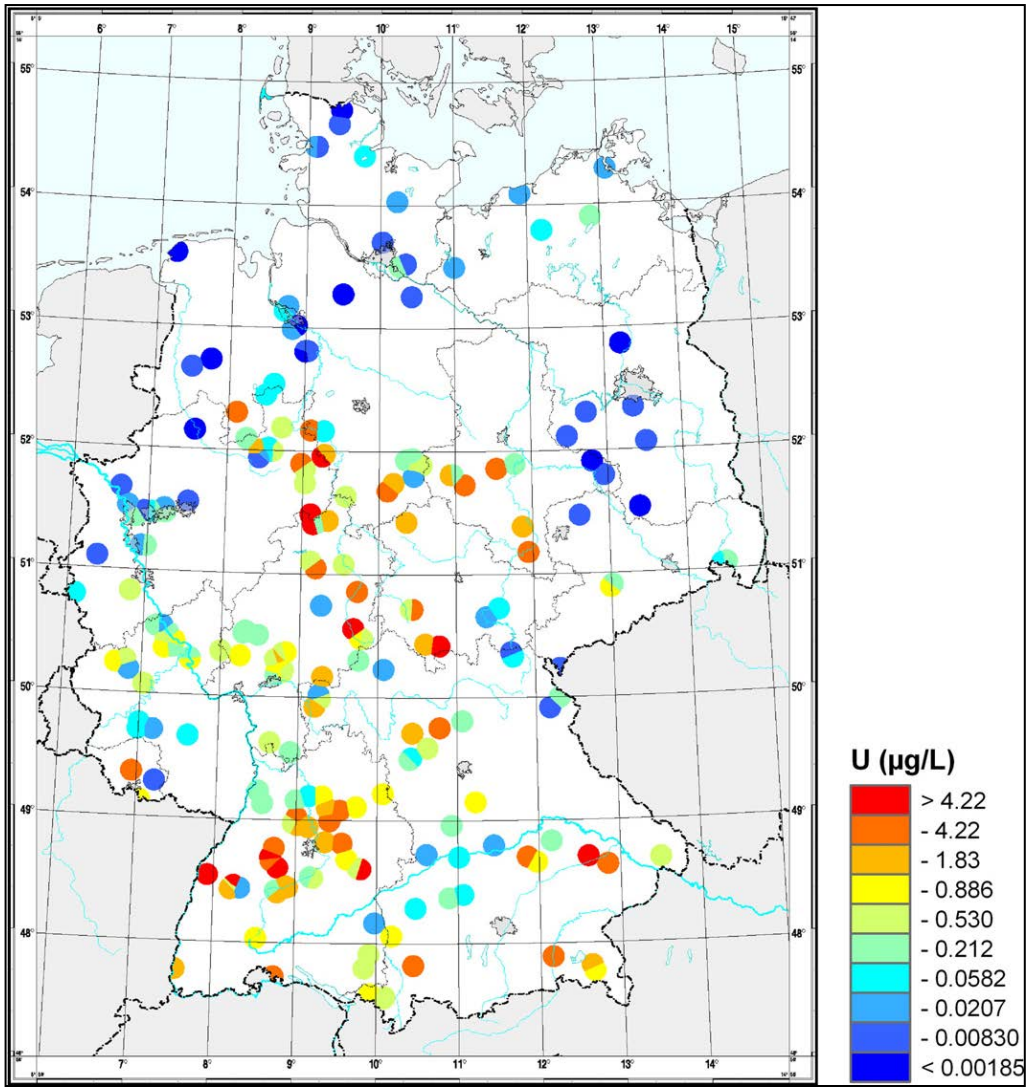
[516] **Semipalatinsk** je bio vodeća test lokacija za nuklearno oružje Sovjetskog Saveza. Lociran je u stepi severoistočnog Kazahstana.

naselje *Sarzhal*. Dobijeni podaci se odnose na filtriranu vodu i suspendovane čestice iz:

a) Potoka koji izviru u planinama *Degelen;*
b) Atomskih kratera *Tel'kem 1* i *Tel'kem 2; i*
c) Izvora na farmama lociranih unutar ispitivane oblasti i u mestu *Sarzhal.*

Rezultati merenja pokazuju da su koncentracije ^{241}Am, ^{239,240}Pu i ^{238}U u izvorskim vodama u okviru istraživane oblasti bile u opsegu 0,04 – 87 mBq/L, 0,7 – 99 mBq/L i 74 – 213 mBq/L, respektivno, i za ^{241}Am i ^{239,240}Pu su smanjene ispod nivoa očekivanih jedino na osnovu globalnog uticaja. Koncentracije u potocima koji izviru na planinama *Degelen* su slične navedenim, dok su koncentracije u dva atomska kratera napunjena vodom nešto veće. Koncentracije suspendovanih čestica u bunarskim vodama variraju značajno, mada su srednje dobijene vrednosti vrlo niske, i to: 0,01m Bq/L, 0,08 mBq/L i 0,32 mBq/L za ^{241}Am, ^{239,240}Pu i ^{238}U, respektivno. Izotopski odnos ^{235}U/^{238}U, u gotovo svim vodama bunara i potoka, blago je opao ispod najbolje očekivane vrednosti za prirodni uran na osnovu podataka iz celog sveta. Ovi odnosi ukazuju da je određeni udeo urana u ispitivanim vodama prirodnog porekla na mestu uzorkovanja. Redoks analize pokazuju da je u proseku većina prisutnog plutonijuma u mikrofiltriranim frakcijama ispitivanih voda u hemijski redukovanom obliku (srednja vrednost 69%; 95% interval pouzdanosti 53 - 85%). U slučaju atomskih kratera, proporcija je značajno viša. Kao što je i očekivano, sav prisutni americijum je u redukovanom obliku. Izračunavanja sugerišu da godišnja angažovana efektivna doza prema individualnim odraslim osobama raste dnevnim unošenjem ispitivanih bunarskih voda u opsegu od 11 – 42 μSv (prosečno 21 μSv).

Rezultati o sadržaju urana u flaširanim i pijaćim vodama, prezentovani u studiji koju su objavili *Birke, et al. (2010)*, deo su projekta *Geohemija evropskih podzemnih voda: Flaširane vode* koji je izradila Ekspertska grupa za geohemiju. Analize flaširanih voda su omogućile jeftin pristup dobijanju informacija o geohemiji evropskih podzemnih voda. Za potrebe ove studije je analizirano 1.785 uzoraka evropskih mineralnih voda tehnikom indukovane kuplovane plazme četvropolne masene spektrometrije (*inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry* - ACP-QMS). Opseg od < 0,0005 – 16,0 μgU/L (prosečno 0,17 μgU/L) je dobijen u 908 flaširanih uzoraka vode u Nemačkoj. Interval od 0,00115–9,0 μgU/L (prosečno 0,073 μgU/L) je određen za pijaću vodu iz 163 lokalna sistema vodosnabdevanja. Prikaz izmerenih koncentracija urana u prirodnim vodama širom Nemačke je prikazan na slici 8/VIII. Regionalna distribucija urana u analiziranim flaširanim i vodovodnim vodama je primarno bila pod uticajem litoloških i antropogenih faktora. Povećane koncentracije urana od veće od 2μg/L u flaširanim vodama imaju geološko poreklo i pronađene su na lokacijama *Hesse*, *Thuringia*, *North Rhine–Westphalia*, *Saxony*, južni deo *Saxony–Anhalt* i u *Baden–Württemberg*-u (*Crna šuma*). Peščari *Bunter* i *Keuper* su bili glavni izvori urana, prateći akvifer iz doba perma i akvifere sa kristalnim dnom. Evropske direktive za pijaću vodu i nemački pravilnik o pijaćoj vodi ne predviđaju gornju granicu za sadržaj urana, iako uslovna vrednost od 15 μgU/L postoji u vodiču za kvalitet pijaće vode izdatom od strane WHO. Jedina vrednost prikazana u nemačkom pravilniku za



Slika 8/VIII *- Raspodela urana u nemačkim prirodnim vodama prikazana srednjom vrednošću na lokalitetu u µg/L*

flaširane vode ona od 2 µgU/L, iznad koje se može reći da je voda odgovarajuća za pripremu hrane za bebe. Ipak sadržaj urana u flaširanim i vodovodnim vodama mora biti praćen i kontrolisan od strane državnih organa. Zaključeno je da 14% analiziranih nemačkih flaširanih voda i 15% svih analiziranih evropskih voda, sadrži više od 2µgU/L.

Stalder, et al. (2012) su objavili rezultat nacionalnog pregleda urana u švajcarskim pijaćim vodama. Povišene koncentracije urana u podzemnim vodama su pronađene mahom u alpskim regionima i verovatno su povezane geologijom stenovitog tla. Izorišta vode su sistematično pregledana i analizirana na prisustvo Li, B, Si, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sn, Sb, Ba, Tl, Pb i U, a rezultati su analizirani da bi se odredilo postojanje bilo kakve korelacije sa uranom. Korelacija nije pronađena.

rezultati su interpretirani u odnosu na važeće vodilje WHO i propise drugih zemalja sa željom da se odredi koja područja mogu biti pod uticajem, ako je poznata najveća vrednost koja može biti prihvaćena i kojim područjima su potrebna dalja istraživanja. Sadržaj urana varira značajno, od ispod granice detekcije do čak 100 µg/L. Od 5.548 uzoraka, 98% je sadržavalo uran ispod uslovne granice WHO od 15 µg/L i 99,7% ispod vrednosti revidovane 2011. godine od 30 µg/L.

Aellen, et al. (1993) su izradili projekat koji je zahtevao visoko osetljive analize niskih nivoa prirodno prisutnih α- i ß-emitera u flaširanoj mineralnoj vodi koja se prodaje na švajcarskom tržištu. Ispitivani radionuklidi su detektovani u tri glavne serije raspada urana-238, urana-235 i torijuma-232. Analizirani su sledeći radionuklidi ^{238}U, ^{235}U, ^{234}U, ^{232}Th, ^{230}Th, ^{228}Th, ^{210}Po, ^{210}Pb, i ^{226}Ra. Takođe, bilo je moguće odrediti mnoge druge radionuklide kao rezultat ravnoteže sa analiziranim nuklidima. Razvijene su efikasne, specifične separacije elemenata, koje su omogućile spektralnu analizu svakog elementa bez interferencije sa drugim radioaktivnim elementima. Radioaktivni izotopi ^{232}U, ^{230}Th, i ^{209}Po su bili neophodni za određivanje procenta prinosa. ^{226}Ra je određivan kroz razvoj njegovog sledbenika ^{222}Rn tečnim scintilacionim brojanjem. Iz uzoraka zaostalih posle uklanjanja ^{210}Po, određivan je izotop olova-210. Granice detekcije su bile u opsegu od 0,1 do 2,0 mBq/L. Određeni su sledeći sadržaji izotopa: ^{238}U + ^{238}U 30 – 720 mBq/L, ^{232}Th+^{230}Th < 1 – 5 mBq/L, ^{228}Th 2 – 40 mBq/L, ^{226}Ra 5 – 370 mBq/L; ^{210}Po 1 – 90 mBq/L i ^{210}Pb 1 – 90 mBq/L.

Reyes and Marques (2008) su određivali koncentracije aktivnosti rastvorenih ^{234}U, ^{238}U, ^{226}Ra i ^{228}Ra u podzemnoj vodi iz dva duboka bunara bušena u granitnim stenama naselja *Morungaba* u južnom Brazilu. Uzorkovanje je vršeno mesečno u periodu od jedne godine. U svim uzorcima je primećena značajna neravnoteža između ^{238}U, ^{234}U i ^{226}Ra. Promene koncentracija aktivnosti ^{238}U i ^{234}U i odnosa aktivnosti ^{234}U/^{238}U su povezane sezonskim promenama. Mada je udaljenost između dva bunara kratka i iznosi oko 900 m, zabeležene su sistematske razlike u koncentracijama aktivnosti uranovih izotopa, kao i odnosa ^{234}U/^{238}U, ^{226}Ra/^{234}U i ^{228}Ra/^{226}Ra, ukazujući na izrazitu interakciju između mnoštva kamena i vode. Ceđenje slabo kisele podzemne vode kroz heterogeno mnoštvo kamenja, zajedno sa procesima dopunjavanja vodom, mogu objasniti ponašanje izotopa urana i radijuma.

Cuculić, et al. (2006) su odredili odgovor akvatičnog okruženja baziran na aktivnosti i koncentracijama urana u sedimentu, morskoj vodi i u vrsti školjke *Mytilus sp,* na smanjenje fofatnih ispuštanja iz tehnološki savremenog brodskog terminala na hrvatskoj obali Jadranskog mora u luci Šibenik. Najveće aktivnosti ^{238}U od 485 ± 16 Bq/kg DW su pronađene u uzorku sedimenta sa lokacije blizu terminala. Maksimalne koncentracije u uzorcima sedimenta su bile iznad prirodnih opsega i jasno ukazivale na uticaj aktivnosti iz luke. Odnosi aktivnosti ^{238}U/^{226}Ra u uzorcima sedimenta pokazuju opadanje trenda inputa fosfatne rude. Uzorci školjke pokazuju nivoe ^{238}U u opsegu od 12,1 ± 2,9 do 19,4 ± 7,2 Bq/kg DW, koji su neznatno viši nego u uobičajenim konzumnim školjkama. Samo morska voda, uzorkovana odmah iznad sedimenta dna na lokaciji najbližoj terminalu, pokazuje blago povećanje koncentracija urana od 3,1 ± 0,2 µg/L u poređenju sa uzorcima poreklom iz gornjih slojeva vode (2,1 ± 0,2 µg/L), ali je u granicama nivoa koncentracija urana u prirodnoj morskoj vodi. S

obzirom da je predmetni terminal modernizovan 1988. godine, ispuštanje fosfatne rude u morsku vodu je drastično redukovano i posledično je sadržaj urana u morskoj vodi smanjen. Međutim, povećani nivoi aktivnosti su i dalje prisutni u uzorcima dubljeg sedimentnog sloja i u školjkama.

Kozłowska, et al. (2007) su ispitivali radioaktivni sadržaj u 28 uzoraka komercijalnih flaširanih voda iz oblasti spoljnih Karpata. Određeni su rezultati koncentracija aktivnosti za izotope radijuma ^{226,228}Ra, uranove izotope ^{234,238}U i izotopski odnos ^{234}U/^{238}U. Izvedene su korelacije između istraživanih izotopa i izračunatih jona kalijuma ^{40}K rastvorenih u vodi. Rezultati pokazuju korelaciju između vrednosti TDS i rastvorenih radionuklida. Zapaženi su visoki koeficijenti korelacije između ukupnog sadržaja radijuma i ^{40}K. Izotopski odnos ^{234}U/^{238}U je promenljiv i iznosi od 1,6 do 7 u svim ispitivanim vodama, što znači da ne postoji radioaktivna ravnoteža između težeg ^{238}U i lakšeg izotopa ^{234}U. Efektivna doza radijacije, poreklom od proučavanih radionuklida radijuma i urana, konzumirana kroz korišćenje ispitivanih mineralnih voda je iznosila 4,3 μSv/god (konzumirano 58 l/god) i ne prelazi dozvoljeni limit od 100 μSv/god. Računajući potrošnju od 0,5 l/dan, odnosno 182,5 l/god, efektivna doza iznosi 13,4 μSv/god, što je još uvek ispod maksimalne vrednosti.

Arogunjo, et al. (2009) su određivali koncentracije aktivnosti urana i torijuma u tlu i mineralnim peskovima iz nigerijskog rudarskog područja *Bisichi*, koje se nalazi na lokaciji *Jos Plateau*, kao i na dva kontrolna područja Džos (*Jos City*) i Ankure u Nigeriji, koristeći germanijumske detektor visoke čistoće. Masena spektroskopija indukovane plazme visoke rezolucije sektor polja (*High resolution sector field inductively coupled plasma mass spectroscopy* - HR-SF-ICP-MS) je korišćena za određivanje urana i torijuma u tečnostima i hrani koja se lokalno konzumira u rudarskoj oblasti. Aktivnosti urana i torijuma merene u zemljištu i mineralnim peskovima su određene u opsegu od 8,7 kBq/kg do 51 kBq/kg za ^{238}U i od 16,8 kBq/kg do 98 kBq/kg za ^{232}Th, respektivno. Dobijene vrednosti su značajno veće od izmerenih vrednosti na kontrolnim područjima, kao i od referentnih vrednosti iz literature. Dobijni sadržaji radionuklida premašuju takođe koncentracije objavljene za područja sa visokim prirodnim fonom radijacije. Koncentracije radionuklida u uzorcima namirnica, kao i uzorcima vode sakupljenim u oblasti *Bisichi* su veće od referentnih vrednosti UNSCEAR. Dobijeni rezultati obelodanjuju potencijal zagađivanja rudarskih aktivnosti na okružujuće teritorije.

Određivanje ^{234}U, ^{238}U i ^{235}U u sirovim površinskim vodama iz četiri postrojenja koja se nalaze u severnoj Španiji je rezultovalo srednjim vrednostima od 2,52 mBq/L za ^{234}U, 1,77 mBq/L za ^{238}U i 0,11 mBq/L za ^{235}U. Koncentracija aktivnosti je veća leti nego zimi. Saznanja o sadržaju urana u vodama u prošlom i sadašnjem vremenu njegovog tretmana omogućava određivanje procenta uklanjanja urana, koji prosečno iznosi 61,3% *(Herranz, et al. 1999)*.

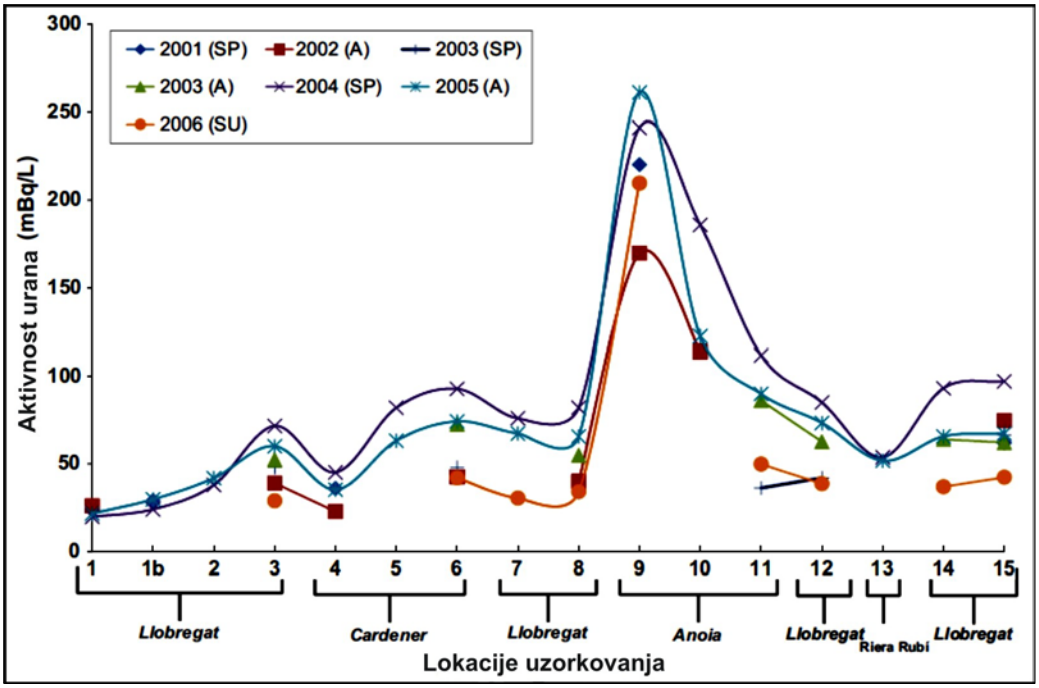
Added, et al. (2005) su uzorkovali i analizirali na radio izotope urana i radijuma podzemne vode iz drenažnog basena *Sebkhet Essijoumi*, koji se nalazi u severnom Tunisu, zapadno od grada Tunis. Niski odnos aktivnosti $^{234}U/^{238}U$ uz istovremeno visoke koncentracije ^{228}Ra i ^{238}U su pronađene u otvorenom freatskom akviferu *Manouba* na severnom delu basena, gde je utvrđeno da ovo područje odgovara glavnoj vlažnoj zoni u oblasti. Nizak odnos $^{234}U/^{238}U$ je verovatno prouzrokovan kratkim vremenom boravka vode u akviferu *Manouba*. Veliki odnosi ovih izotopa uz duže vreme boravka na jugu, gde voda obogaćuje freatsku izdan, nastali su prethodnom cirkulacijom vode u konstitutivnim stenama južnih brda. Utvrđeno je da u akviferu *Manouba* podzemna voda teče nizvodno od područja *Oued Lill* prema oblasti *Sebkha* na severozapadu. Razlika u aktivnosti izotopa $^{228}Ra/^{226}Ra$ ukazuje na to da je vreme zadržavanja vode bilo 2,8 godina duže u blizini oblasti *Sebkha* nego uzvodno.

Efstathiou, et al. (2011) su primenili dve različite α-radiometrijske metode, α-spektroskopiju i brojanje α-čestica za određivanje urana u kiparskim uzorcima podzemnih voda, posle separacije radionuklida katjonskom izmenom korišćenjem Chelex-100 i njegovo elektrotaloženje na pločicama od nerđajućeg čelika. Dobijeni podaci su upoređeni radi pokazivanja prednosti i nedostataka dve radiometrijske metode, određivanja koncentracije α-radioaktivnosti, kao i doze radijacije povezane korišćenjem proučavanih podzemnih voda. Kalibracije metoda su izvedene standardnim rastvorima urana i odgovarajućih podataka koji su korišćeni radi procene linearnog opsega, detektora efikasnosti, granica detekcije, vrednosti dobijenih informacija, kao i vremena trajanja analiza. Poređenje dobijenih podataka iz merenja kalibracionih i prirodnih uzoraka su pokazali da α-čestice brojane jednostavnim α-radiometrom snabdevenim poluprovodničkim detektorom mogu ponuditi jedino vrednosti aktivnosti bez detaljnijih informacija o izotopskom sastavu, ali je ova metoda najbrža i metoda izbora kada je potreban samo brzi uvid u α-radioaktivnost.

Studiju koja prikazuje raspodelu izotopa ^{234}U, ^{238}U, ^{235}U u površinskoj vodi rečnog basena *Llobregat*[517] u Španiji, su, u periodu od 2001. do 2006. godine, izradili *Camacho, et al. (2010).* Sakupljeno je šezdeset šest uzoraka plitkih voda na 16 lokacija širom basena *Llobregat*. Izotopi urana su mereni α-spektrometrijom. Test procedura je validirana u skladu sa zahtevima kvaliteta standarda ISO 17025. Koncentracija aktivnosti ukupnog rastvorenog urana je bila u opsegu od 20 do 261 mBq/L. Najveće koncentracije urana su određene u području sa formacijama sedimentnih stena, krečnjaka i lignita. Visoki stepen radioaktivnog disbalansa je zabeležen među uranovim izotopima. Odnos aktivnosti $^{234}U/^{238}U$ je varirao između 1,1 i 1,9 a vode sa najmanjom aktivnosti urana su registrovane kao one koje imaju najveću vrednost odnosa aktivnosti $^{234}U/^{238}U$. Pronađene su korelacije između aktivnosti urana u ispitivanim vodama i hemijskih i fizičkih karakteristika akvifera.

[517] ***Llobregat*** je druga najduža reka u Kataloniji, u Španiji. Izvire na visini 1.259 m u planinama *Serra del Cadí*, a uliva se u Sredozemno more. Dužina vodotoka je 170 km.

Slika 9/VIII pokazuje prostorno-vremenske promene sadržaja urana duž područja sliva u periodu od 2001. do 2006. godina. Sadržaj urana je porastao uzduž reka *Llobregat* i *Cardener,* a opao uzduž reke *Anoia*.



Slika 9/VIII *- Prostorno-vremenska raspodela aktivnosti rastvorenog urana u basenu reke Llobregat za period 2001-2006. godina. Označene su lokacije uzorkovanja na različitim rekama (SP, proleće; A, jesen; SU, leto). Linije su nacrtane tako da spajaju tačke koje pripadaju istoj godini*

Uzorke vode sakupljene iz 129 bunara u sedam od devet oblasti Ulan Bator, u Mongoliji, analizirali su *Nriagu, et al. (2012)* tehnikom ICP-MS. Sledeći elementi u tragovima su pronađeni u prosečnim najčešće niskim koncentracijama: 0,9 (< 0,1 – 7,9) μg/L za As; 7,7 (0,12 – 177) μg/L za Mn; 0,2 (< 0,05 – 1,9) μg/L za Co; 16 (< 0,1 – 686) μg/L za Zn; 0,7 (< 0,1 – 1,8) μg/L za Se; < 0,1 (< 0,02 – 0,69) μg/L za Cd; i 1,3 (< 0,02 – 32) μg/L za Pb. Koncentracije urana su bile iznenađujuće povišene, i to sa prosekom 4,6 μg/L; u opsegu < 0,01 – 57 μg/L, sa vrednostima u mnogim uzorcima koje premašuju WHO preporuku najviše od 15 μg/L za uran u pijaćoj vodi. Najverovatnije su lokalne stene i tlo prirodni izvor urana. Nivoi urana u podzemnim vodama Ulan Batora su u opsegu koji je povezan nefrotoksičnošću, visokim krvnim pritiskom, disfunkcijom kostiju i slabljenjem moći reprodukcije kod ljudi.

U cilju radiološke ocene kvaliteta površinskih voda u okolini izabrane lokacije rudnika urana *Kylleng Pyndengsohiong Mawthabah* (*Domiasiat*), u *West Khasi Hills Districtu*, u Meghalaji u Indiji, koja se nalazi u izrazito kišnom području sa godišnjom količinom taloga od 12.000 mm, *Jha, et al. (2009)* su određivali ukupnu α i β aktivnost. Sakupljeno je 189 uzoraka površinskih voda kroz različita godišnja doba na devet različitih lokacija koje objedinjuju oko 100 km^2. Dobijeno je da ukupne β-aktivnosti

variraju u opsegu od 144 – 361 mBq/L što je mnogo manje od propisanih 1.000 mBq/L propisanih od WHO za pijaću vodu. Ukupne α-aktivnosti se nalaze u opsegu od 61 do 127 mBq/L. Ove vrednosti su znatno ispod objavljenih α vrednosti za druge države. U oko 7% uzoraka α-aktivnosti premašuju limit WHO pd 100 mBq/L. Uzorci površinskih voda sakupljeni za vreme letnje sezone godine pokazuju veću aktivnost, dok je niska aktivnost određena iz uzoraka sakupljenih tokom sezone monsuna. Rezultati pokazuju da su svi vodeni izvori prihvatljivi kao pijaća voda za ljudsku upotrebu sa radiološke tačke gledišta, pri čemu su povišene ukupne α-aktivnosti na nekoliko lokacija zabeležene samo u kratkotrajnom periodu za vreme letnje sezone.
Degerlier and Karahan (2010) su odredili ukupne α i β aktivnosti 30 različitih uzoraka vode sakupljenih iz mora, jezera, reke i pijaće vode u gradu Adana, u Turskoj[518]. Korišćen je instrument α/β brojač za merenje ukupne α i ukupne β aktivnosti korišćenjem detektora Berthold LB770. Dobijene prosečne vrednosti u pijaćoj vodi za α-aktivnost su iznosile 0,0096 Bq/L, a za β-aktivnost 0,086 Bq/L. Dobijeni rezultati pokazuju da prirodne koncentracije aktivnosti α i β emitujućih radionuklida u uzorcima pijaće vode ne premašuju preporuke WHO. Procenjivanje godišnje efektivne ekvivalentne doze prilikom unošenja ovih voda za piće izvedeno je korišćenjem konverzionog faktora preporučenog od agencije EPA. Izračunata prosečna godišnja doza po ekvivalentnom stanovniku iznosi 0,005 mSv/god.

Dosseto, et al. (2008) su ukazali na tragove serije izotopa urana u suspendovanim i dispergovanim punjenjima reka kao na važnu alatku za razumevanje procesa erozije i hemijske razgradnje pod uticajem kišnih rečnih slivova. Prisustvo izotopa urana je istovremeno u funkciji vremena i frakcionacije pod uticajem razlaganja između različitih nuklida. U studiji su razvijeni odgovarajući modeli koji se mogu koristiti za ograničavanje vremena boravka rečnih sedimenata. Ovakva vrsta hronometra startuje kada stenovito tlo započinje razgradnju, a izvedena vremenska skala obuhvata vreme zadržavanja u izloženom profilu, skladištenje u privremenom sedimentu (za vreme poplava) i transport u reku. Ovaj prilaz je primenjen na različite slivove tokom petogodišnjeg perioda i pokazujueda rečni sedimenti mogu boraviti u vodenom slivu u vremenskim intervalima od nekoliko stotina godina, kao na Islandu ili do nekoliko stotina hiljada godina, što vidimo na primeru nizije Amazonije. Različiti faktori utiču na dužinu boravka sedimenata u vodenom slivu. Najduže zabeleženo vreme prebivanja je u stabilnim blokovima zemljine kore koji nisu bili pod uticajem glacijalnih ciklusa, odnosno klimatskih promena,i antropogenih narušavanja. Najkraća vremena boravka su posmatrana kod aktivnih orogena[519] na Andima ili brzog erodiranja, najnovijih glacijarnih rečnih područja na Islandu. U nekim slučajevima, vreme boravka suspendovanih sedimenata, takođe, odgovara vremenu od poslednjih klimatskih promena. Sastav serije izotopa urana u rekama može biti korišćen da predvidi prinos

[518] **Adana** je grad u južnoj Turskoj koji nastanjuje oko 1.700.000 stanovnika. Nalazi se na obali reke *Seyhan*, 30 km udaljen od Sredozemnog mora.
[519] **Orogen** se odnosi na sile i događaje koji su doveli do jakih strukturnih deformacija zemljine litosfere kao posledica učešća tektonskih ploča. Kao odgovor na ovo dejstvo nastaju dugačke površine deformisanog kamena koji se nazivaju orogeni ili orogenska zvona.

rečnog sedimenta dobijen iz višegodišnjeg merenja sedimenata, što potvrđuje da je stabilno stanje retko obogaćeno. Ovo se može objasniti klimatskim različitostima i/ili ljudskim uticajem. Stabilno stanje je obogaćeno u onim slivovima gde je transport sedimenata brz (Island) ili gde je region bio bez uticaja klimatskih promena ili antropogenog dejstva. Serije uranovih izotopa tako postaju važna alatka za proučavanje dinamike erozije.

Paces, et al. (2002) su koristili koncentracije urana i odnose izotopa $^{234}U/^{238}U$ u zasićenoj zoni i lebdećoj podzemnoj vodi (*perched ground water*[520]) za istraživanje hidrološkog protoka i negativnog gradijenta razblaženja, kao i disperzije u blizini planine Juka[521], potencijalnom odlagalištu visoko radioaktivnog otpada. Podaci za sadržaj urana su dobijeni termalno-jonizacionom masenom spektrometrijom u više od 280 uzoraka iz regionalnog protočnog sistema doline *Death*. Velike promene u koncentracijama urana, koje iznose od 0,6 do 10 μg/L i odnosa aktivnosti $^{234}U/^{238}U$, koji iznose obično 1,5 do 6, prisutne su kako na lokalnoj, tako i na regionalnoj skali. Međutim, podzemna voda sadrži odnose aktivnosti $^{234}U/^{238}U$ od 7 do 8,06 koje su izuzetno ograničene na uzorke sa planine Juka. Podaci o podzemnoj vodi iz tercijarnih vulkanskih i kvartarnih aluvijalnih akvifera u blizini planine Juka prikazuju u tri odvojena područja recipročne koncentracije urana u odnosu na srazmeru aktivnosti $^{234}U/^{238}U$, koje su u korelaciji sa različitim geografskim oblastima. Podzemna voda zapadno od planine *Yucca* sadrži velike koncentracije urana i umerene odnose $^{234}U/^{238}U$, dok podzemna voda istočno od protočnog sistema *Forthymile* pokazuje slične odnose $^{234}U/^{238}U$, ali pojedinačno manje koncentracije urana. Podzemna voda ispod centralnog dela planine Juka sadrži srednje koncentracije urana, ali i osobite odnose aktivnosti $^{234}U/^{238}U$ od 7 - 8. Lebdeća voda iz donjeg dela nezasićene zone na planini Juka sadrži slične velike vrednosti odnosa $^{234}U/^{238}U$. Podaci za uran nagoveštavaju da je tercijarni vulkanski akvifer ispod centralnog dela planine *Yucca* izolovan od regionalnog protoka u pravcu sever-jug. Sličnost odnosa $^{234}U/^{238}U$ u zasićenoj i nezasićenoj zoni podzemne vode na planini Juka ukazuju da je zona zasićene podzemne vode ispod planine Juka dominatna po pitanju lokalnog dopunjavanja vodom, više nego regionalni tok. Upečatljiva obeležja odnosa $^{234}U/^{238}U$, predstavljaju obeleživači protoka niskog gradijenta. Povećan odnos $^{234}U/^{238}U$ u podzemnoj vodi iz dva izvora za vodosnabdevanje istočno od planine Juka se tumači kao posledica izazvana protokom oticanja 40 podzemnih voda. Povećan odnos $^{234}U/^{238}U$ u bunaru južno od planine Juka se objašnjava kao dokaz da je prirodni tok niskog gradijenta pogodniji za praćenje južnih putanja u strukturno anizotropnom

[520] Podzemna voda koja je slobodna i odvojena od glavne mase podzemne vode nezasićenom zonom naziva se **lebdeća voda**. Posle jakih padavina ili nakon topljenja snega u proleće, kada dolazi do pojačane infiltracije vode, tlo ili stena postaju sve zasićeniji vodom i mogu se pojaviti povoljni uslovi za nastanak lebdeće vode.

[521] Planina Juka (***Yuccal***) se nalazi u Nevadi, u SAD-u, blizu granice sa Kalifornijom, oko 160 km od Las Vegasa. Locirana je u Velikom basenu, istočno od pustinje Amargosa, a južno od oblasti Nelis, za testiranje i obuku vazduhoplovnih snaga, na samoj lokaciji nacionalne bezbednosti Nevade. Ova lokacija je bila do 2010. godine odlagalište nuklearnog otpada.

tercijarnom vulkanskom akviferu gde se počinje razblaživati regionalnim tokom u drenažnom sistemu *Forthymile*.

Anderson (1982) je merio koncentracije i flukseve čestica urana kroz vodeni stub na nekoliko lokacija u Atlantskom i Tihom okeanu*, in situ* filtracionim sistemima i zamkama za sedimente. Rezultati pokazuju da je rastvoreni uran pričvršćen na čestice u površinskoj morskoj vodi. Organska faza je najverovatniji nosač faze. Nastajanje čestica autogenog[522] urana ispod površine vode nije bilo detektovano. Autogeni uran je remineralizovan unutar batipelagičkog[523] sloja na proučavanim lokacijama otvorenog okeana. U panamskom basenu, koji je područje podizanja duboke vode prema površini sa visokom biološkom produktivnošću, nije primećena remineralizacija autogenog urana u dubokim vodenim kolonama. Brzina remineralizacije autogenog urana u dubokom moru je nedovoljna da proizvede merljive koncentracione gradijente između površinske i duboke vode unutar vremena mešanja u okeanima. Nastajanje autogenog urana u vodenim kolonama područja kakav je basen Paname nije značajan izvor sedimenta urana iz batipelagičke zone na široj okeanskoj osnovi.

Davis, et al. (2006) su uzorkovali podzemnu vodu na lokaciji *Naturita*, u Koloradu u SAD-u, i analizirali njen hemijski i mikrobiološki sastav. Pored toga, sedimentu su ekstrahovani razblaženim rastvorom Na-karbonata da bi se utvrdile količine labilnog urana unutar sedimenata. Uzorci gornjih gradijenata kontaminiranog akvifera, gde je pronađeno vrlo malo rastvorenog Fe(II) su sadržavali uran koji je kontrolisan i određivan adsorpcijom U(VI) i pomoću nekoliko metal redukujućih bakterija. U ekstremno donjim porcijama akvifera, gde je uočen Fe(II), sadržaj urana u sedimentima je sadržavao značajne količine redukovanog U(VI), a u podpovršinskim vodama su bile prisutne različite populacije Fe(III) redukujućih bakterija sa potencijalom redukcije U(VI) do U(IV).

Russell, et al. (1994) su prikazali rezultate istraživanja odnosa U/Ca u očišćenom foraminiferalnom kalcitu, kao svedočanstvu koncentracija urana u morskoj vodi. Za preciznu rekonstrukciju sadržaja urana u prošlosti, kalcit iz školjki mora inkorporirati uran u proporciji koncentracije u morskoj vodi i mora sačuvati originalan sastav urana kroz vreme. Laboratorijski eksperimenti kulturama živih bentičkih (*Amphistegina lobifera*) i živih planktonskih (*Globigerinella calida*) foraminifera pokazuju da je odnos U/Ca u ljušturi morskog ježa sa očišćenim kalcitom proporcionalan koncentraciji urana u rastvoru. Posle korekcje rezultata zbog prisustva inicijalnog kalcita, dobijeni su prividni koeficijenti distribucije $D = (U/Ca)_{kalcit}\ (U/Ca)_{rastvor} = 10{,}6 \pm 0{,}3\ (\times 10^{-3})$ za *A. lobifera* i $D = 7{,}9 \pm 0.1\ (\times 10^{-3})$ za *G. calida*. Odnosi U/Ca u planktonskim

[522] **Autogeni mineral** ili depozit sedimentnog kamena je onaj koji je generisan na mestu gde je pronađen. Autogeni sedimentni minerali se obrazuju za vreme sedimentacije precipitacijom ili rekristalizacijom, umesto da budu transportovani sa druge lokacije (alogeni minerali) putem vode ili vetra. Autogeni sedimenti su glavni konstituenti sedimentacije u dubokom moru.

[523] **Batipelagička zona** ili ponoćna zona je deo pelagičke zone koja se nalazi na dubinama od 1.000 do 4.000 m ispod površine okeana. Ova zona se nalazi između mezopelagičke zone iznad i abisopelagičke zone ispod nje.

foraminiferama sa vrha jezgra - *top core*[524], sakupljenim ispod 3.900 m u ekvatorijalnom Atlantiku i ispod 2.100 m u Tihom okeanu pokazuju nebitnu razliku prema analiziranim vrstama. Procenjeni koeficijent distribucije iz uzoraka vrha jezgra je bio u opsegu od 7,6 ± 0,4 ($\times 10^{-3}$) za *O. universa* do 8,4 ± 0,5 ($\times 10^{-3}$) za *G. ruber*. U bentičkim vrstama *C. wuellerstorfi*, *D* = 7,0 ± 0,8 ($\times 10^{-3}$). Odnosi U/Ca i Mg/Ca u *G. tumida* i *G. sacculifer* iz vrha jezgra uzetog blizu i ispod regionalne lizokline opadaju povećanjem dubine. Mala smanjenja odnosa U/Ca i Mg/Ca povećanjem dubine su opažena u *C. wuellerstorfi*. U jedinkama planktona, rezultati studije pretpostavljaju, da su odnosi U/Ca i Mg/Ca niži u većini frakcija kalcita otpornih na rastvaranje, što vodi manjoj vrednosti odnosa U/Ca u većini visoko rastvorenih uzoraka.

Min, et al. (2007) su uzorkovali i analizirali podzemne i površinske vode na lokaciji *Shihongtan*[525] bogatoj peščarima koji sadrže rude urana, na njihove glavne i elemente u tragovima, kao i kiseonik, vodonik, izotopske kompozicije bora i stroncijuma. Cilj studije je bio da se proceni moguće poreklo voda i interakcije stena i vode koje su opažene u dubokim akviferskim sistemima. Vode sa proučavanog lokaliteta su grupisane u tri hidrohemijske facije[526]:

1) Pijaća izvorska voda je pH neutralna, Na-Ca-HCO3 tipa sa malim sadržajem rastvorenih materija (TDS = 0,2 g/L) i sadržajem $\delta^{18}O$ od – 8,3‰, δD od – 48,2‰, $\delta^{11}B$ od 1,5‰, i $^{87}Sr/^{86}Sr$ od 0,70627; Slatka voda;
2) Podzemna voda je blago kisela do blago alkalna (pH od 6,5 – 8,0, prosek 7,3), voda tipa Na–Ca–Mg–Cl–SO_4 sa srednjim sadržajem TDS (8,2 g/L – 17,2 g/L, prosek 9,3 g/L; zaslanjena voda koja sadrži vrednosti $\delta^{18}O$ u opsegu – 5,8‰ do – 9,3‰ (prosečno – 8,1‰), δD vrednosti u opsegu – 20,8‰ do – 85,5‰ (prosek – 47,0‰), $\delta^{11}B$ vrednosti u opsegu + 9,5‰ do + 39,1‰ (srednja vrednost + 17,1‰), i vrednosti $^{87}Sr/^{86}Sr$ u opsegu 0,70595 do 0,70975 (prosečno 0,70826); i
3) Voda iz jezera *Aiting* je blago alkalna (pH = 7,4), tip vode Na–Ca–Mg–Cl–SO_4 sa najvišim TDS (249,1 g/L, slana) i sadržajem $\delta^{18}O$ od – 2,8‰, δD od – 45,8‰, $\delta^{11}B$ od 21,2‰, i $^{87}Sr/^{86}Sr$ od 0,70840.

Vode iz ispitivanog regiona pokazuju sistematsko povećanje u sadržaju glavnih i elemenata u tragovima, kao i sadržaju TDS-a i vrednostima $\delta^{11}B$ duž putanje migracije podzemne vode koje se može objasniti interakcijama između vode i stena na dubinama i jakoj površinskoj evaporaciji. Prikazani hidrohemijski i izotopski podaci potvrđuju da su podzemne vode u regionu *Shihongtan* bogatom rudom kombinovani

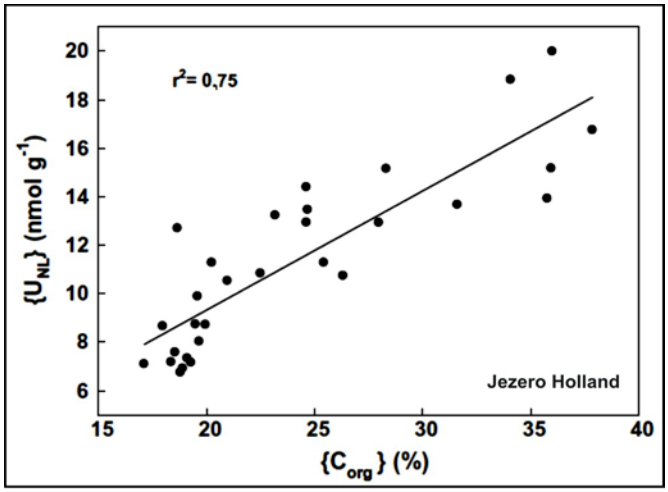
[524] U dubokom okeanu, inicijalni uzorkovani sloj jezgra može postojati kao testasti neokamenjeni mulj, koji se sastoji uglavnom od organske materije. Posle ovog sloja, dominira bazalt, magmatska stena.

[525] Naslage rude urana ***Shihongtan*** se nalaze u jugozapadnom delu depresije Turpan, oko 35 km jugozapadno od grada Turpan. Depresija Turpan sadrži suvo jezero *Ayding* (- 154 m), treću najnižu izloženu tačku na površini zemlje, posle Mrtvog mora (Izrael) i jezera *Assal* (*Djibouti*). Po nekim merenjima jezero *Ayding* je najtoplija i najsuvlja oblast u Kini.

[526] **Facija** je geološki termin koji označava telo kamena sa specijalnim karakteristikama. u idealnom slučaju facija je osobita jedinica kamena koji je nastao pod određenim uslovima sedimentacije, reflektujući poseban proces u okružujućem ambijentu.

rezultat migracije, interakcije vode i kamena, kao i mešanja meteorskih voda jednorodnim vodama u sedimentima.

Chappaz, et al. (2010) su ispitivali geohemiju urana u tri kisela jezera locirana u regionu Kanadski štit (*Canadian Shield*) i jednom neutralnom jezeru u regionu *Appalachia*[527] u istočnoj Kanadi. U svim kiselim jezerima, koncentracije rastvorenog urana su bile veće u vodama pora nego u okružujućoj vodi. U jednom od njih, čiji je hipolimnion dugotrajno oksičan, uran otpuštan u vode pora na dubinama remobilizacije gvožđa je uklanjan iz vode pora na dubinama taloženja Fe-oksihidroksida. Ove sličnosti profila urana i gvožđa u ostala dva kisela jezera čiji su hipolimnioni bili anoksični prilikom uzorkovanja, nisu pokazivali nikakav značajan recikling ovih elemenata u blizini površine dodira vode i sedimenta, a oba elementa su difundovala kroz sediment u okružujuću vodu. Za razliku od navedenog, u jezeru *Appalachia* koncentracije rastvorenog urana su bile veće u okružujućoj vodi nego u vodama pora, jako su opadale u blizini graničnog sloja voda/sediment i ostajale su relativno konstantne sa dubinom sedimenta. Dijagenetsko modelovanje uranskih profila vode, podrazumevajući trenutno stanje, pokazuje da autogeni uran uvek reprezentuje ~ 3% od ukupne koncentracije urana u sedimentima svih jezera. Ova opažanja ukazuju da dijagenetske reakcije koje uključuju uran nisu kvantitativno važne i da većina urana biva isporučena u sedimente na proučavanim lokacijama, posebno kao čestice urana, ali ne kroz difuziju putem kontakta sedimenta i vode, kao što je i dokazano u priobalnim sedimentima. Poređenje molarnih odnosa U : C_{org} i U : Fe u dijagenetskom materijalu sakupljenom kroz dodirni sloj sedimenta i vode, kao i u površinskim sedimentima (0 do 0,5 cm) jezera tokom neprekidnog oksičnog hipolimniona, ukazuje da je čvrsta faza urana uglavnom vezana za organsku materiju koja potiče iz rečnog sliva. Jaka statistička korelacija između sedimentnog nelitogenog urana i C_{org} u jezeru *Appalachia* potpomaže ovu tvrdnju. Slika 10/VIII ukazuje da je ne litogeni U (U_{NL}), definisan kao $U_{NL} = U_{izmereni} - [Al_{izmereni} \times (U : Al)_{litogeni}]$, gde $(U : Al)_{litogeni}$ iznosi $2{,}0 \times 10^{-6}$ *(McManus, et al. 2006)*, u značajnoj korelaciji sa organskim ugljenikom ($r^2 = 0{,}75$; *n* =



Slika 10/VIII *- Grafik ne litogenog (U_{NL}) prema {C_{org}} u sedimentima jezera Holland*

[527] Region ***Appalacia*** u Kanadi obuhvata oblasti *New Brunswick*, *Nova Scotia*, *Prince Edward Island*, *Newfoundland* i istočni deo Kvebeka. Region sadrži više interesantnih oblika zemljišta, od kojih su neki niske planine, ravne visije, kamene litice i više ostrva.

30). Termodinamički proračuni saturacionih stanja ukazuju da rastvoreni uran nije uklonjen iz vode pora putem precipitacije $UO_{2(s)}$, $U_3O_{7(s)}$ i $U_3O_{8(s)}$ kako je ranije saopšteno u literaturi.
Za vreme sukoba na Balkanu tokom 1994. i 1995. godine korišćena je municija sa osiromašenim uranom koja je zaostala na bojištu. Usled povećanog rizika od kontaminacije prirodnog okruženja zbog prodiranja DU porasla je zabrinutost povezana sa zdravljem stanovništva. Da bi procenili uticaj DU na okruženje i populaciju u Bosni i Hercegovini (BiH), *Jia, et al. (2006)* su izradili radiološki pregled u biološkim uzorcima i vodi u periodu od 12. do 24. oktobra 2002. godine. Izotopske koncentracije urana u biološkim uzorcima iz BiH, uglavnom lišajevima, mahovini i kori drveća, pronađene su u opsegu od 0,27 – 35,7 Bq/kg za ^{238}U, 0,24 – 16,8 Bq/kg za ^{234}U, i 0,02 – 1,11 Bq/kg za ^{235}U, pokazujući da su nivoi urana veći nego u uzorcima sa kontrolnih lokacija. Štaviše, u pojedinim uzorcima je bilo moguće detektovati i ^{236}U. Izotopski odnos $^{234}U/^{238}U$ pokazuje da je DU bilo moguće odrediti u mnogim biološkim uzorcima na većini ispitivanih lokacija, ali u veoma malim količinama. Prisustvo DU u biološkim uzorcima je bilo rezultat kontaminacije vazduha osiromašenim uranom. Koncentracije urana u uzorcima vode sakupljenim u BiH su pronađene u rasponu 0,27 – 16,2 mBq/L za ^{238}U, 0,41 – 15,6 mBq/L za ^{234}U i 0,012 – 0,695 mBq/L za ^{235}U, pri čemu su dva uzorka vode bila pozitivna na DU. Ove vrednosti su mnogo manje od onih koje su određene u mineralnim vodama u centralnoj Italiji i ispod preporuka WHO za pijaću vodu. Sa radiotoksikološke tačke gledišta, u ovom momentu nema značajnijeg radiološkog rizika povezanog sa ispitivanim lokacijama u vezi sa mogućom kontaminacijom vode i/ili biljaka osiromašenim uranom.

Odnos aktivnosti $^{234}U/^{238}U$ i koncentracije ukupnog rastvorenog urana u donjem toku reke Misisipi[528], u Nju Orleansu u SAD-u, na bazi su dvonedeljnog uzorkovanja u periodu od 2003. do 2004. godini analizirali *Grzymko, et al. (2007)*. Za vreme navedenog perioda vremena odnos aktivnosti $^{234}U/^{238}U$ je bio oko 17% (od 1,241 do 1,473), pri čemu koncentracije urana premašuju najveći opseg od 130% (0,28 do 1,33 mg/L). Ne postoji korelacija između odnosa aktivnosti urana i pražnjenja, ali je pronađena slaba korelacija između koncentracije urana i pražnjenja. Da bi se odredio uzrok stvarne promenljivosti u rečnim koncentracijama i odnosi aktivnosti $^{234}U/^{238}U$, uzorkovane su četiri glavne pritoke reke Misisipi, reke Ohajo, Misuri, Gornji Misisipi i Arkansas. Svaka reka je uzorkovana četiri puta, pri čemu je svaki put reprezentovana jedinstvena sezona pražnjenja. Uopšteno rečeno, litološki i klimatski parametri u sub-basenima pritoka ističu najveću regulaciju koncentracije urana, kao i uticaj na izotopska obeležja u reci Misisipi. Ovi parametri mogu, takođe, biti pod uticajem infiltracije podzemne vode ispod konfluencije[529] glavnih pritoka. Izvršena privremena analiza ukazuje da ako je ona bila u cilju određivanja flukseva urana prema okeanu bazirana na uzorkovanju u jednoj tački tokom 2003-2004. godine, moguće je očekivati

[528] **Misisipi** je glavna reka najvećeg rečnog sistema u Severnoj Americi. Izvorište ove reke je u Kanadi, a dužina toka, do ušća u Meksičkom zalivu, iznosi 4.070 km. Misisipi je četvrta po dužini i deseta po veličini reka u svetu.
[529] **Konfluencija** – slivanje, zajednički tok dveju reka.

nastajanje značajnih procena iznad ili ispod ovih vrednosti. Dobijene dvogodišnje srednje vrednosti fluksa urana u reci Misisipi ukazuju na to da su prethodne najbolje procene učešća urana iz ove reke na svetski srednji rečni odnos aktivnosti $^{234}U/^{238}U$ suviše visoke sa 36%. Ukoliko su ostale glavne svetske reke siromašno ograničene u odnosu na sistematiku urana kao reka Misisipi, onda je svetski srednji rečni fluks urana i odnos aktivnosti $^{234}U/^{238}U$ potrebno revidovati.

Kim, et al. (2004) su analizirali radiološki i hemijski rizik od urana u podzemnoj vodi. Ispitivano je ukupno 498 uzoraka tokom četiri godine. U Koreji postoji nekoliko primena podzemne vode, ali je ovom studijom obuhvaćen samo rizik za pijaću vodu. Geometrijska sredina koncentracija urana u 10 korejskih oblasti je iznosila 0,17 μg/L. Povećani rizici od kancera su bili u 10^{-7} nivou aspekta radiološkog rizika, a količnik hazarda je bio 0,005 u odnosu na aspekt hemijskog rizika. Prema tome, iz studija se može zaključiti da je mala verovatnoća nastupanja zdravstvenog rizika u odnosu na izlaganje uranu. Svakako, koncentracije urana se moraju pratiti periodično i sprovoditi adekvatne akcije u oblastima koje sadrže visoke nivoe urana u podzemnoj vodi.

Podzemne i rečne vode gornjeg dela doline Rajne, kod mesta Alaz (*Alsace*) u Francuskoj su *Eikenberg, et al. (2001)* ispitivali na hemijski sastav glavnih elemenata, izotopa stroncijuma i radionuklida iz serija urana i torijuma. Posebno su srazmere izotopa i koncentracije radijuma i stroncijuma korišćene kao obeleživači za razlikovanje različitih tipova vode i njihovih interakcija. Hemijske analize nagoveštavaju da površinske vode u dolini Rajne mogu biti opisane kao mešavine između Ca-Na-HCO_3^- bogatih površinskih voda i manje mineralizovanih lako kiselih rečnih voda koje su migrirale kroz kristalni, uglavnom granitni, osnovni kamen planina *Vosges*. Mešanje ovih voda proizvodi pozitivnu korelaciju između Sr, U, Ca i HCO_3^-, naznačujući da su sedimenti bogati karbonatom glavni izvor urana i neradiogenog Sr u akviferu reke Rajne. Kombinacija izotopskih sistema Ra i Sr ($^{228}Ra/^{226}Ra$, $^{87}Sr/^{86}Sr$) pokazuje, međutim, da verovatno tri izvora prilažu ispitivane elemente u površinsku rečnu vodu u gornjoj dolini reke Rajne:

1) Visoko radiogena kristalna komponenta;
2) Izvor podzemne vode; i
3) Treća komponenta od infiltriranja vode Rajne duž toka paralelne reke *Ill* u pravcu severa.

Sistemi izotopa Sr i Ra su, takođe, korišćeni za izračunavanje frakcija slabog mešanja pritoka duž duž toka reke *Ill*[530]. Odnosi mešanja nečistih voda su bili određivani korišćenjem tri izotopska dijagrama, i to $^{224}Ra/^{226}Ra$ prema $^{228}Ra/^{226}Ra$, a rezultati dobijeni sistemom izotopa radijuma su bili konzistentni podacima dobijenim korišćenjem odnosa izotopa stroncijuma $^{87}Sr/^{86}Sr$ prema 1/Sr.

Hemijsku reaktivnost urana kroz gradijente ušća dva najveća svetska rečna sistema Amazona i Misisipija su istraživali *Swarzenski and McKee (1998)*. Koncentracije rastvorenih čestica urana manje od 0,45 μm su merene u površinskim vodama peščanih sprudova Amazona za vreme porasta vodostaja, tokom poplava i niskih vodostaja u vreme pražnjenja vodenog stuba. Sadržaj rastvorenog urana je, takođe,

[530] ***Ill*** je reka u Alzasu, u severoistočnoj Francuskoj. Ona je leva ili zapadna pritoka reke Rajne.

određivan u površinskim vodama sakupljenim duž gradijenata ušća u nizvodnom regionu Misisipija. Svi uzorci vode su analizirani na uran metodom ICP-MS. U amazonskim površinskim vodama peščanih sprudova sadržaj urana je rastao od 0,01 μg/L na samom ušću reke do više od 3 μg/L na najudaljenijim lokacijama zaliva, bez obzira na stepen rečnog pražnjenja. Opaženo značajno uklanjanje urana pri salinitetima uopšteno manjim od 15 nagoveštava:

1) Da je rečni rastvoreni uran bio ekstenzivno adsorbovan sveže istaloženim hidratisanim metalnim oksidima, kao što su FeOOH i MnO_2, kao rezultat flokulacije i stvaranja agregata; i
2) da energetska resuspenzija i ponovna funkcija sedimenata spruda i tečni mulj amazonskog spruda oslobađaju hemijski reaktivne koloidne čestice u vodenu kolonu koje mogu brže očistiti rastvoreni uran kroz veći deo gradijenta ušća.

Nasuprot tome, hemija urana u ušću je neubedljiva unutar površinskih voda regiona prestanka spruda (*shelf break region*[531]). Ponašanje urana se vrlo jednostavno kontroliše u manjoj meri tradicionalnim sorpcionim i/ili desorpcionim reakcijama uključujući metalne okside ili koloide, nego rečnim varijabilnim režimom ispuštanja vode i disperzijom plume. Mešanje tankog filma sveže vode u ambijent morske vode je u mnogome definisano uticajem vetra pre nego fizičkim procesima. Kao činjenica, u otičućem regionu Misisipija uran pretežno pokazuje konzervativno ponašanje, pri čemu je uklanjanje evidentno jedino za vreme neprirodnih režima pražnjenja reke.

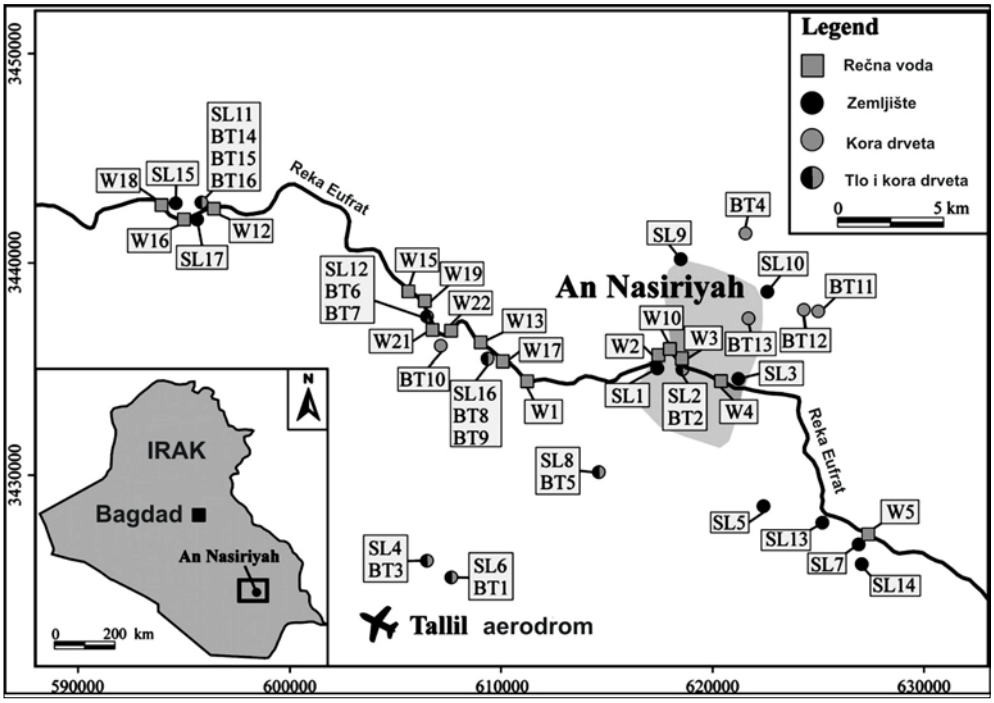
U cilju procene kvaliteta životne sredine u južnom Iraku posle Drugog zalivskog rata, *Riccobono, et al. (2011)* su izradili geohemijski pregled koji je koristio podatke hemije vode reke Eufrat (*Euphrates* [532]), kao i sadržaje elemenata u tragovima, izotopski sastav urana i olova, nivoa PAH jedinjenja u tlu, kao i uzorke kore drveća. Mapa lokacija uzorkovanja je prikazana na slici 11/VIII. Koncentracije metala u tragovima i vrednosti odnosa $^{235}U/^{238}U$ u vodama Eufrata su bile unutar uobičajenih prirodnih okvira, izuzev visokih sadržaja stroncijuma zbog rasprostranjenog prisustva gipsa u zemljištu ispitivanog područja. Sadržaji elemenata u tragovima zemljišta su bili u saglasnosti sa poznatom geohemijom tla iz poplavnih sedimenata. Izuzeci su bili visoki sadržaji Co, Cr i Ni, koji su imali prirodno poreklo u odnosu na ofiolitske[533] stene koje su izašle na površinu u gornjem sektoru basena Eufrata. Visoke koncentracije sumpora i stroncijuma su povezane izobiljem gipsa u zemljištu. Primetna geohemijska homogenost uzoraka tla ukazuje na sličan distributivni put retkih zemljanih elemenata, dok je odnos $^{235}U/^{238}U$ bio prilično homogen i unutar prirodnog opsega. Hemija uzoraka kore drveća se razlikuje od one kod zemljišta, sa nekoliko značajnih izuzetaka. Za razliku od zemljišta, neki uzorci kore drveća su sadržali neuobičajeno velike vrednosti odnosa $^{235}U/^{238}U$ usled mešanja osiromašenog urana (*depleted*

[531] ***Shelf break*** je potopljeni rub plitkog kontinentalnog spruda, gde se morsko dno pretvara u kontinentalni nagib.

[532] **Eufrat** (arap. الفرات) je najduža (2.800 km) i jedna od najvažnijih istorijskih reka u zapadnoj Aziji. Zajedno sa rekom Tigar, ona definiše Mesopotamiju. Izvire u istočnoj Turskoj i teče kroz Siriju i Irak gde se susreće sa Tigrom u zajedničku reku *Shatt al-Arab*, koja se uliva u Persijski zaliv.

[533] **Ofioliti** – stene okeanske litosfere koje se danas nalaze na kopnu.

uranium - DU) sa prirodno sadržanim uranom. Pored toga, raspodela nekih elemenata u tragovima, kao što su REEs, torijum i cirkonijum i izotopski sastav olova u kori se jasno razlikuju od onih u obližnjem zemljištu. Kompletni rezultati studije pokazuju da opaženi značajni spoljni inputi imaju uticaja na to da jednom nastale čestice bogate DU mogu biti prenošene na velika rastojanja. Koncentracije policikličnih aromatičnih ugljovodonika u uzorcima kore drveća pokazuju da su fenantren, fluoranten i piren bili najobilnije komponente, ukazujući na važnu ulogu drumskog saobraćaja. U tabeli 2/VIII su prikazani rezultati merenja elemenata u tragovima i odnosa $^{235}U/^{238}U$ za vodu iz reke Eufrat.



Slika 11/VIII *- Proučavano područje sa lokacijama uzorkivačkih mesta rečne vode, zemljišta i kore drveta*

Tabela 2/VIII *- Koncentracije elemenata u tragovima (u µg/L) i vrednosti odnosa $^{235}U/^{238}U$ (sa % relativne standardne revijacije) u uzorcima vode iz reke Eufrat*

Uzorak	***Fe***	***Cr***	***Mn***	***Co***	***Ni***	***Cu***	***Zn***	***As***	***Sr***
W1	38,1	0,38	6,07	0,40	7,94	3,42	91,40	3,51	4.022
W2	8,3	0,17	6,34	0,37	7,01	2,94	7,91	2,94	3.487
W3	< 2	2,08	0,20	0,27	5,36	1,78	1,84	2,90	3.449
W4	17,6	0,24	4,73	0,36	6,61	2,55	8,21	2,88	3.514
W5	14,3	0,21	3,01	0,38	6,85	2,81	33,96	3,27	3.955
W10	< 2	0,17	0,69	0,23	4,81	2,73	3,16	2,64	3.386
W12	7,6	1,24	1,43	0,24	5,68	2,71	8,59	2,56	2.897
W13	< 2	0,14	0,56	0,29	5,40	2,13	6,35	3,08	3.395
W15	< 2	0,08	0,24	0,28	5,79	2,16	5,01	3,34	3.394
W16	7,9	0,11	57,44	0,38	7,98	3,78	3,85	4,15	4.159
W17	< 2	< 0,01	0,29	0,27	5,35	2,29	2,45	3,10	3.374
W18	< 2	0,17	0,25	0,28	5,35	3,00	3,44	3,06	3.609
W19	5,8	1,30	0,86	0,29	7,26	2,28	2,32	3,16	3.418
W21	< 2	0,13	0,33	0,26	5,42	2,46	3,60	3,12	3.536
W22	< 2	0,11	0,29	0,27	5,65	2,48	6,66	3,25	3.478

Nastavak ***tabele 2/VIII***

Uzorak	***Zr***	***Cd***	***Sb***	***Cs***	***Tl***	***Pb***	***Th***	***U***	$^{235}U/^{238}U$	***%RSD***
W1	0,31	0,06	0,33	< 0,01	< 0,01	0,24	0,12	4,27		
W2	0,27	0,01	0,34	< 0,01	< 0,01	0,15	0,06	3,55		
W3	0,03	0,04	0,33	< 0,01	< 0,01	0,03	< 0,01	1,51		
W4	0,13	< 0,01	0,34	0,01	< 0,01	0,21	0,03	3,54	0,007243	1,2
W5	0,16	0,01	0,31	0,01	< 0,01	0,23	0,03	3,98	0,007251	1,4
W10	0,06	0,01	0,61	< 0,01	< 0,01	0,16	0,01	3,68	0,00726	0,7
W12	0,07	< 0,01	0,41	0,01	< 0,01	0,33	0,01	2,66		
W13	0,08	< 0,01	0,38	0,01	< 0,01	0,21	0,01	2,88		
W15	0,07	< 0,01	0,43	0,01	< 0,01	0,17	0,01	2,77		
W16	0,1	< 0,01	0,38	< 0,01	< 0,01	0,12	0,01	3,12		
W17	0,05	< 0,01	0,36	< 0,01	< 0,01	0,09	< 0,01	2,79		
W18	0,07	< 0,01	0,43	< 0,01	< 0,01	0,15	< 0,01	2,89		
W19	0,04	0,01	0,35	< 0,01	< 0,01	0,12	< 0,01	2,79	0,007223	1,5
W21	0,04	< 0,01	0,38	< 0,01	< 0,01	0,12	< 0,01	2,85		
W22	0,04	< 0,01	0,39	< 0,01	< 0,01	0,13	< 0,01	2,87		

Radijum

Neočekivano visoke koncentracije ^{228}Ra, do 2 Bq/L, pronašli su *Lauria and Godoy (2002)* u vodama priobalne lagune u blizini postrojenja za separaciju monazitnog[534] peska. Zbog njenog korišćenja kao procesne vode u ovom pogonu, početna pretpostavka je bila da je kontaminacija povezana procesom separacije. Međutim, zaključeno je da su ove abnormalne koncentracije radijuma bile prirodnog porekla sa početka izvorišta oblasti lagune visokih koncentracija ^{228}Ra i ^{226}Ra. Jaka veza između radijuma i LREEs, posmatrani odnos aktivnosti ^{228}Ra/^{226}Ra i modela retkih elemenata u izvorskim vodama ukazuje da je monazit glavni izvor nuklida u vodi, nagoveštavajujući na poremećaj hemijske stabilnosti monazita kombinovanim efektima niske pH vrednosti i visokog saliniteta. Oba faktora u kombinaciji omogućavaju relativno nisku mobilnost torijuma, ali sa druge strane relativno visoku mobilnost radijuma i LREEs.

Izotopi radijuma su široko primenjeni u istraživanju mora, praćenju vodene mase, kvantifikovanju procesa mešanja ili proučavanju pražnjenja podmorskih podzemnih voda. Dok se ^{228}Ra i ^{226}Ra obično mere koristeći gama spektrometriju, kratkoživeći izotopi Ra (^{224}Ra i ^{223}Ra) se obično mere instrumentom *Radium Delayed Coincidence Counter* (RaDeCC). *Van Beek, et al. (2010)* su pokazali da četiri izotopa radijuma mogu biti analizirani koristeći gama spekrometriju. Aktivnosti ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{224}Ra i ^{223}Ra su merene koristeći gama spekrometriju niskog prirodnog fona u standardnim uzorcima, u vodenim uzorcima prikupljenim u blizini laboratorije u lagunama *La Palme* i *Vaccarès*, u Francuskoj, ali i u uzorcima morske vode prikupljenih iz ušća reke Amazon. Aktivnosti ^{223}Ra i ^{224}Ra utvrđene u ovim uzorcima pomoću gama spektrometrije su upoređene aktivnostima utvrđenim koristeći RaDeCC. Aktivnosti utvrđene korišćenjem dve tehnike su u dobroj saglasnosti. Neizvesnosti u vezi sa aktivnostima ^{224}Ra su slične za obe tehnologije. RaDeCC metoda je osetljivija za detekciju malih aktivnosti ^{223}Ra. Gama spektrometrija tako predstavlja alternativnu metodu za određivanje kratkoživećih izotopa radijuma.

Hakam, et al. (2001a) su određivali aktivnosti i odnose aktivnosti urana i izotopa radijuma (^{234}U, ^{238}U, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{234}U/^{238}U, ^{226}Ra/^{238}U, ^{228}Ra/^{226}Ra) za 15 bunara, 14 toplih izvora, 7 hladnih izvora i 11 reka. Aktivnosti izotopa radijuma su merene ultra gama spekrometrijom koristeći niski prirodni fon i visoku efikasnost germanijumskog tipa detektora, dok su aktivnosti urana brojane korišćenjem alfa spektrometra. Za svaki izvor vode su objavljene minimalne, maksimalne i prosečne vrednosti. Dobijeni rezultati pokazuju da je, za razliku od bunarskih voda, vode termalnih izvora predstavljaju relativno niske izvore aktivnosti ^{238}U i povišene aktivnosti ^{226}Ra i odnose

[534] **Monazit** je fosfatni mineral crveno-braon boje koji sadrži retke metale. Pronalazi se isključivo i malim izolovanim kristalima. Postoji najmanje četiri različite vrste monazita u zavisnosti od relativnog elementarnog sastava minerala, i to:

- monazit-Ce (Ce, La, Pr, Nd, Th, Y)PO_4
- monazit-La (La, Ce, Nd, Pr)PO_4
- monazit-Nd (Nd, La, Ce, Pr)PO_4
- monazit-Sm (Sm, Gd, Ce, Th)PO_4

aktivnosti $^{234}U/^{238}U$. Aktivnosti urana i radijuma su slične ranije objavljenim za druge nezagađene regione sveta.

Miller, et al. (1990) su zaključili da su aktivnosti radijuma-226 i ^{222}Rn veće u vodama severnog ušća *Charlotte Harbor*[535] i rekama pod uticajem plime *Peace* i *Myakka* na Floridi, nego u slatkovodnim rekama ili vodama donjeg ušća i Meksičkog zaliva. Aktivnost ^{226}Ra u ispitivanim rekama raste smanjenjem rečnog ulivanja, sa maksimalnom vrednošću od 548 dpm/100l izmerenoj u reci *Myakka.* Izvor velike aktivnosti ^{226}Ra i ^{222}Rn je uglavnom ulivanje podzemne vode. Zbog velikog unosa podzemne vode, doprinos ^{226}Ra poreklom od suspendovanih sedimenata i sedimenata na dnu je manja frakcija ukupnog ulaza ^{226}Ra nego u mnogim drugim ušćima. Iako aktivnost ^{226}Ra u ispitivanoj oblasti varira, procenjeno je da je ulivanje arteških podzemnih voda u reke pod uticajem plime slično po veličini sa tokom reka iznad kontakta sa plimom tokom sušne sezone.

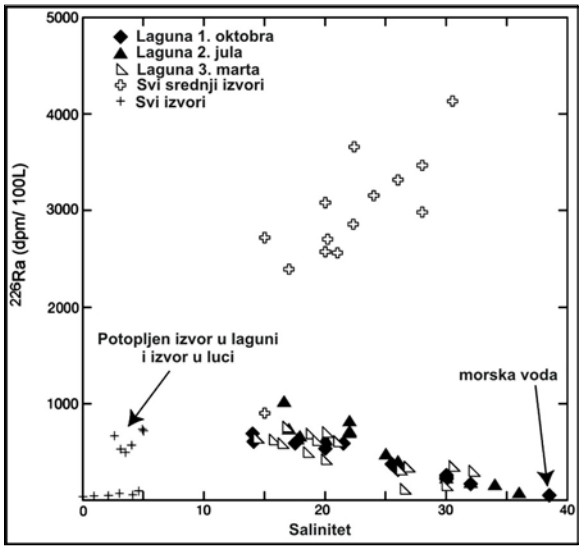
Bilans mase prirodnih izotopa radijuma (^{224}Ra, ^{223}Ra, ^{228}Ra, i ^{226}Ra) u zalivu Jamajka, direktnom procenom pojedinačnih doprinosa radijuma, ispuštanjem otpadnih voda, difuzijom iz fino zrnastih sedimenata lociranih ispod talasa, filtriranjem vode kroz močvaru, desorpcijom iz resuspendovanih čestica i izmenom vode na ulazu u zaliv, proučavali su *Beck, et al. (2007).* Bilans mase je otkrio glavni nepoznati izvor, koji čini od 19 – 71% ukupnog ulaza Ra, od strane izvora podmorske podzemne vode. Plitka (< 2 m dubine) podzemna voda iz propustljivih sedimenata ispitivanog zaliva je bila slankasta i obogaćena Ra u odnosu na površinsku vodu zaliva za preko dva reda veličine. Za uravnoteženje flukseva Ra je bio potreban ulaz podmorske podzemne vode od $0{,}8 \times 10^9 – 9{,}0 \times 10^9$ L/dan. Ovaj fluks je bio sličan za sva četiri izotopa, sa pojedinačnim procenama koje variraju manje od faktora 2. Fluks izračunat u studiji podzemnih voda je bio od 6 do 70 puta veći od svežeg podzemnog pražnjenja u zaliv procenjenog hidrološkim metodama, ali blizak direktnim protocima izmerenim profesionalnim aparatima. Ovo ukazuje da se znatan deo pražnjenja sastojao od recirkulisane morske vode. Intenzitet pražnjenja SGD se menjao sezonski, po redosledu: leto > jesen > proleće. Hemijske analize ukazuju da komponenta morske podzemne vode koja recirkuliše, unosi u zaliv istu količinu rastvorenog azota kao i fluks sveže podzemne vode.

Slane vode iz podzemnih rudnika u Poljskoj često sadrže prirodne radioaktivne izotope, uglavom ^{226}Ra iz urana i ^{228}Ra iz serije radioaktivnog raspada torijuma. Približno 40% ukupne količine radijuma zaostaje ispod zemlje kao radioaktivni depozit, ali 225 MBq ^{226}Ra i 400 MBq ^{228}Ra se svakodnevno ispušta u reke, zajedno sa ostalim efluentima rudnika iz svih poljskih rudnika uglja. Tehnička merenja kao što su izazivanje taloženja radijuma u smeši istopljenog stakla, smanjenje količine ulivanja podzemne vode u podzemni radni prostor, preduzete su u nekoliko rudnika, i kao rezultat ovog merenja ukupna količina radijuma ispuštenog u površinske vode je

[535] **Ušće *Charlotte Harbor*** je prirodno ušće koje povezuje zapadnu obalu Floride sa Meksičkim zalivom i jedna od najproduktivnijih močvara na Floridi. Zaliv sadrži veliki rečni sliv koji uključuje basene reke *Peace* i *Myakka* sa površinom od 12.653 km^2.

smanjena za oko 60% tokom poslednjih 5 - 6 god. Voda rudnika može imati velike posledice po prirodnu sredinu, uglavnom zbog saliniteta. Međutim, primećeni su povezani visoki nivoi koncentracija radijuma u rečnim vodama, sedimentima dna i vegetaciji. Ponekad koncentracije radijuma u rekama premašuju 0,7 kBq/m^3, koliki je dozvoljen nivo za otpadne vode po poljskim zakonu. Proširena istraživanja su sproveli *Chalupnik, et al. (2001)* za sve rudnike, i na bazi dobijenih rezultata izračunali ukupan bilans radijuma u efluentima. Merenja u blizini taložnika rudnika i rekama su dala mogućnost istraživanja interakcije radijuma u rečnim vodama i procene stepena kontaminacije. Čvrst otpadni materijal povećane prirodne radioaktivnosti proizveden je u velikim količinama u poljskim termoelektranama i industriji uglja. Kao rezultat sagorevanja uglja u termoelektranama, proizvodi se nisko radioaktivni otpadni materijal, sa koncentracijom ^{226}Ra koja retko prelazi nekoliko stotina Bq/kg. Drugačija situacija je primećena u rudnicima uglja, gde su, kao rezultat taloženja iz radijumskog ležišta vode, nastali visoko radioaktivni depoziti. Ponekad je radioaktivnost takvih materijala izuzetno visoka. Talozi iz rudnika mogu sadržati koncentracije radijuma od 400.000 Bq/kg – ekvivalentu radioaktivnosti do 3% rude urana. Obično se taloženje odigrava ispod zemlje, ali ponekad se koprecipitacija radijuma i barijuma može odvijati na površini, u taložnim jezerima i u rekama.

Izotope radijuma (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra i ^{228}Ra) i hemiju vode su koristili *Young, et al. (2008)* za identifikaciju dva hemijski različita izvora SGD u laguni *Celestún*, u saveznoj meksičkoj državi Jukatan. Prethodno je identifikovan nizak salinitet pražnjenja podzemne vode iz izvora u lagunu koji je intenzivno uzorkovan na sadržaj hranljivih materija. Međutim, drugi tip podzemnog pražnjenja u lagunu, otkriven je tokom ovog istraživanja merenjem aktivnosti izotopa radijuma. Ovu drugu vrstu podzemnih voda karakteriše umereni salinitet (u rasponu saliniteta lagune) i veoma povišena aktivnost radijuma u odnosu na niski salinitet podzemnih voda, izmešanu vodu lagune i morsku vodu (slika 12/VIII). Dalja analiza je pokazala da su dve vrste podzemnih voda, takođe, imale različite odnose hlorida, stroncijuma i sulfata, uz znatno različite koncentracije nutrijenata. Podzemno pražnjenje se odvija kroz velike i male izvore, rasejane širom lagune, a pražnjenje obe vrste podzemne vode je detektovano iz jednog od većih



***Slika 12/VIII** - Odnosi saliniteta i ^{226}Ra za sve uzorke vode. Aktivnosti ostala tri izotopa radijuma slede slične promene. Slankasta voda se razblažuje na liniji mešanja između podzemne vode niskog ^{226}Ra i izvorske vode visokih aktivnosti ^{226}Ra*

izvora. Relativni odnosi podzemne vode niskog saliniteta i zaslanjene podzemne sa visokim sadržajem radijuma su promenljivi tokom ciklusa plime. Da bi se bolje razumeli relativni doprinosi svake vrste podzemne vode u laguni, korišćen je specifični model mešanja zasnovan na različitim hemijskim i izotopskim sastavima obe vrste podzemnih voda i morske vode, kako bi se procenila distribucija vode svake vrste u celoj laguni tokom različitih godišnjih doba. Ovo istraživanje ukazuje da se značajno ispuštanje u lagunu može javiti kako u suvim, tako i kišnim godišnjim dobima. Prisustvo dva izvora podzemne vode utiče na monitoring i zaštitu ispitivane lagune, pošto dva izvora mogu biti različito osetljiva na antropogeno zagađenje u zavisnosti od njihove površine i brzine dolivanja.

Prirodna fertilizacija gvožđem dovodi do cvetanja fitoplanktona koje se javlja na lokaciji visoravni *Kerguelen Plateau* u indijskom delu Južnog okeana. *Van Beek, et al. (2008)* su merili nivoe ^{228}Ra ($T_{1/2}$ = 5,75 god) i ^{226}Ra ($T_{1/2}$ = 1.602 god) u vodama iznad visoravni *Kerguelen* u cilju pružanja informacija o putevima vodene mase, što za uzvrat može da pomogne rasvetljavanju mehanizama koji regulišu fertilizaciju gvožđem u ispitivanoj oblasti. Aktivnosti ^{228}Ra su veoma niske u ovom regionu, što je u većini slučajeva < 0,15 dpm/100 kg (< 2,5 × 10^{-18} g/kg). Istraživačka stanica A3 na 520 m dubine, nalazila se na visoravni u sredini oblasti cvetanja, takođe, prikazujući takve niske vrednosti, ali sa višim aktivnostima ^{228}Ra i višim odnosima ^{228}Ra/^{226}Ra u gornjih 150 m. Takav model ukazuje na prisustvo vodene mase koja je u skorije vreme bila u interakciji sa sedimentima i stoga je advektovana na visoravan *Kerguelen*. Kontakt vodene mase sa plitkim litogenim sedimentima verovatno objašnjava ovako visoke aktivnosti ^{228}Ra. Kada se kombinuju fizičkim zapažanjima, ovi rezultati ukazuju da advekcija vodene mase u visoravni potiče sa juga visoravni *Kerguelen*. Ova severna advekcija možda predstavlja snabdevanje rastvorenog Fe i čestica gvožđa za uočeno cvetanje fitoplanktona. Koristeći profil ^{228}Ra dobijen na stanici A3, može se proceniti vertikalna strujna difuznost (K_z) na visoravni *Kerguelen*. Procenjena vrednost K_z (1,5 × 10^{-4} ± 1,3 × 10^{-4} m^2/s) se dobro podudara sa objavljenom vrednosti *(Park, et al. 2008)*, dobijenom na osnovu eksperimentalnih rezultata. Kombinovanjem ove procene K_z sa gradijentom rastvorenog gvožđa posmatranog na lokalitetu A3 *(Blain, et al. 2008)*, izračunat je vertikalni fluks gvožđa od 1,0 – 14,3 nmol/m^2 dan.

Vinson, et al. (2009) su istraživali prirodno prisutne radionuklide (uran, radijum i radon), glavne rastvorene sastojke i elemente u tragovima u slatkovodnim podzemnim vodama iz 117 izvora u kristalnim stenama sa pukotinama u regionu *Piedmont*, u Severnoj Karolini u SAD-u. Hemijske promene pokazuju opšti prelaz između dve vrste vode:

(1) Blago kisela (pH 5,0 – 6,0), oksična, sa niskim sadržajem ukupnih rastvorenih čvrstih materija u vodi; i

(2) Skoro neutralna, oksična do anoksična, sa visokim TDS u vodi.

Nivoi urana, radijuma i radona u podzemnim vodama povezanih granitom, tipa *Rolesville Granite*, sistematski su viši nego kod voda povezanih drugim stenama (gnajs, metasedimentne i metavulkanske stene). Hemija vode igra sporednu ulogu u distribuciji radijuma i radona, pošto je odnos aktivnosti ^{222}Rn/^{226}Ra u korelaciji sa redoks osetljivim rastvorcima, poput koncentracija rastvorenog kiseonika i Mn, kao i

celokupnim sadržajem rastvorenih materija uključujući i glavne dvovalentne katjone i Ba. Pošto je odnos aktivnosti $^{224}Ra/^{228}Ra$ u podzemnim vodama gotovo 1, u radu je ukazano da je mobilizacija Ra i Rn kontrolisana preko procesa alfa odbijanja od izvornih nuklida na puknutim površinama, isključenjem izvora Ra iz mineralnog razblaženja ili značajnim transportom Ra na daljinu. Alfa odbijanje je uravnoteženo preko adsorpcije Ra koja je pod uticajem redoks uslova i koncentracije jona, što rezultuje smanjenjem za oko jedan red veličine (~ 20.000 do ~ 2.000) u jasnoj distribuciji koeficijenta Ra između uslova zasićenosti kiseonikom i anoksičnih uslova i takođe, u celom opsegu koncentracija rastvorenih jona (do ~ 7 mmol/L). Tako, sadržaji urana i torijuma u stenama čine primarnu kontrolu zapaženih aktivnosti Ra i Rn u podzemnim vodama puknutih kristalnih stena, a pored toga, povezane koncentracije rastvorenih čvrstih materija i redoks uslovi pružaju sekundarnu kontrolu.
Al-Masri (2006) je tokom proizvodnje nafte procenjivao prostorne i mesečne promene koncentracija izotopa radijuma u proizvedenoj vodi. Uzorci proizvedene vode sa 11 glavnih izvora proizvodnje nafte u tri sirijska naftna polja su prikupljani i analizirani jednom mesečno tokom perioda od pet meseci. Najveće prosečne koncentracije ^{226}Ra, ^{228}Ra i ^{224}Ra koje su pronađene u ovim uzorcima vode su iznosile 41, 37,5 i 1,1 Bq/L, respektivno. Dobijeni podaci za ^{226}Ra, ^{228}Ra i odnos aktivnosti $^{228}Ra/^{226}Ra$ su statistički procenjene i prikazani putem *Box plot* metode[536], pri čemu se jasne promene mogu posmatrati iz jednog polja u drugo, ukazujući na razlike u geološkom formiranju rezervoara. Promene odnosa aktivnosti $^{228}Ra/^{226}Ra$ se odražavaju na promenljivost masenog odnosa Th/U geološke formacije, nagoveštavajući dva različita izvorna tipa stena. Izračunat srednji maseni odnos Th/U za ove dve posebne izvorne vrste stena je bio 2,4 i 5,78. Pored toga, korišćen je srednji odnos aktivnosti $^{228}Ra/^{226}Ra$ za procenu starosti nekih depozitnih naslaga u cevima, pri čemu su rezultati upoređeni sa metodom određivanja starosti pomoću odnosa aktivnosti $^{224}Ra/^{228}Ra$. Takođe, uočene su mesečne promene koncentracija aktivnosti ^{226}Ra i ^{228}Ra i odnos aktivnosti $^{228}Ra/^{226}Ra$ u proizvedenoj vodi, pri čemu su glavni uzroci ovih varijacija bile povezani sa vrstom vode za injektiranje i reakcijama između izvora vode. Moguće veze između koncentracija aktivnosti ^{226}Ra i ^{228}Ra, odnosa aktivnosti $^{228}Ra/^{226}Ra$ i fizičko-hemijskih osobina proizvedene vode su procenjene statistički, gde nisu pronađene linearne korelacije.

Purkl and Eisenhauer (2004) su merili sadržaje sva četiri prirodna izotopa radijuma (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra i ^{228}Ra), kao i ^{222}Rn u podzemnim vodama koje se ulivaju u zaliv *Eckernförder Bay* (EB), u Baltičko more u Nemačkoj, koristeći alfa spektrometriju i tečno scintilaciono brojanje (*liquid scintillation* - LS). Primenjene analitičke metode su optimalno prilagođene za prošireno polje nadzora kratkoživećih radio obeleživača. Disperzno fizičko mešanje koje deluje na vremenskoj skali reda veličine dana je

[536] U opisnoj statistici ***Box plot*** je ubedljiv način grafičkog prikazivanja grupa numeričkih podataka preko njihovih pet rekapitulacija: najmanje opažanje (minimum), najniži kvartil – Q1 (razdvaja najnižih 25% vrednosti), medijan – Q2 (opisuje numeričku vrednost odvajajući polovinu većih vrednosti izmerenih u uzorcima), gornji kvartil – Q3 (razdvaja 25% podataka sa najvišim vrednostima ili 75% podataka sa najnižim vrednostima i najveće opažanje (maksimum).

odgovorno za distribuciju ^{223}Ra, ^{224}Ra i ^{222}Rn u EB. Distribucija ovih prirodnih obeleživača je kontrolisana snagom sedimentnog izvora, uticajem direktnih podzemnih ulaza, koeficijentom disperzionog mešanja u vodenom stubu i njihovim radioaktivnim raspadom. Koristeći jednostavni jednodimenzionalni model transporta, distribucija ^{224}Ra u blizini morskog dna može se opisati horizontalnom disperzivnošću u rasponu od 10^0 do 5×10^1 m^2/s. Iz zaliha ^{222}Rn (72,4 ± 7,4 Bq/m^2) u EB, brzina podzemnog pražnjenja je procenjena na < 1,7 m^3/s. U cilju uspostavljanja ravnoteže zaliha ^{223}Ra (0,52 ± 0,22 Bq/m^2) i ^{224}Ra (6,46 ± 2,6 Bq/m^2) neki drugi izvor osim podzemnih curenja je odgovoran za skoro sve zalihe ^{224}Ra i ^{223}Ra u EB. Difuzija iz sedimenata je verovatno glavni izvor kratkoživećih izotopa Ra i u donjem vodenom stubu zaliva EB.

Uzorkovanje vode iz domaćinstava na dve vrste izotopa serije urana ^{238}U, radijuma ^{226}Ra i radona ^{222}Rn, su izveli *Cech, et al. (1988)* u delovima obale zaliva Teksasa (*Texas Gulf Coast*), unutar i u okolini okruga *Greater Houston* i *Harris,* u cilju proučavanja distributivnih modela ovih izotopa u sistemu vodosnabdevanja domaćinstava i industrije. Uzorci su dobijeni iz slavina potrošača i bunara da bi se procenile promene u zavisnosti od lokacije i dubine izvora vode. Analize su izrađene na Univerzitetu u Teksasu, u Školi javnog zdravlja u Hjustonu (*University of Texas, School of Public Health*). Korišćeno je kompjutersko mapiranje i statističke analize u cilju prikazivanja modela distribucije Ra i Rn. Koncentacije su bile promenljive u zavisnosti od izvora vode. Ra ili Rn nisu detektovani u merljivim koncentracijama u izvorištima površinske vode, dok je do 23 pCi/L Ra i 3.300 pCi/L Rn uočeno u nekim od izvora na severozapadu i jugozapadu okruga *Harris*. Uočeno je povećanje koncentracija Rn sa povećanjem dubine, a maksimalne koncentracije Ra su pronađene između 180 i 320 m ispod površine, na dubinama koje odgovaraju vrhu akvifera *Evangeline*. Visoke koncentracije Ra i Rn su povezane bunarima razvijenim na strani probušenih kupola soli, uz ravne pukotine i blizu potoka. Ovo istraživanje dokumentuje visok sadržaj Ra u slojevitim priobalnim akviferima iz doba tercijara i ukazuje da su mogući spoljni izvori, kao što su kupole soli, uran ili ceđenje iz ravnih pukotina, a ne ukupna minerologija akvifera koja izaziva povišene koncentracije. Ovo je važno da se uzme u obzir prilikom donošenja odluke o lokaciji bušenja bunara.

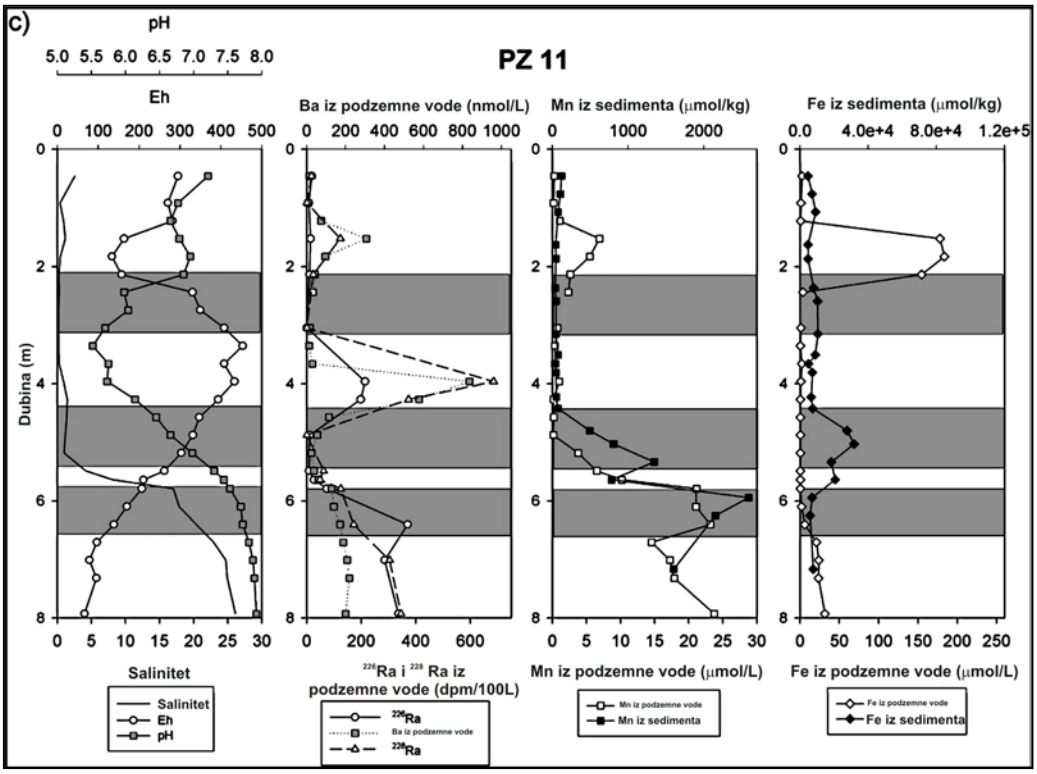
Radiohemijske rezultate aktivnosti ^{238}U, ^{226}Ra i ^{228}Ra; ^{234}U/^{238}U, ^{228}Ra/^{226}Ra i odnosa aktivnosti ^{226}Ra/^{238}U su objavili *Hakam, et al. (2001b)* za 42 uzorka prirodne vode prikupljenih iz bunara, toplih mineralnih izvora, reka, vodovoda, jezera i vode za navodnjavanje sa 15 marokanskih lokacija. Rezultati pokazuju da se aktivnost ^{238}U nalazi između 4,5 i oko 309 mBq/L u bunarima, 0,6 i 8,5 mBq/L u toplim izvorima, 9,7 i 28 mBq/L u rekama, 2.5 i 16 mBq/L u vodovodima i između 6 i 24 mBq/L u jezerima. Odnos aktivnosti ^{234}U/^{238}U varira u intervalu od 0,87 – 3,35 u svim analiziranim vodenim uzorcima osim u toplim izvorima gde dostiže vrednost veću od 7. Za razliku od bunarske vode, uzorci mineralne vode pokazuju malu aktivnost ^{238}U i velike odnose aktivnosti ^{234}U/^{238}U, kao i aktivnosti ^{226}Ra. Najveća aktivnost radijuma u mineralnoj vodi je 150 puta veća nego najveća pronađena aktivnost Ra u bunarskoj vodi. Odnosi aktivnosti ^{226}Ra/^{238}U su u intervalima od 0,07 – 1,14 u bunarima, 0,04 – 0,38 u rekama,

0,04 – 2,48 u jezerima i 1,79 – 2,115 u izvorima. Izračunate ekvivalentne doze svih izmerenih aktivnosti su inferiorne u odnosu na maksimalne nivoe zagađenja preporučene od strane Međunarodne komisije za zaštitu od radijacije i one ne predstavljaju nikakvu opasnost za javno zdravlje u Maroku.
Poznavanje mehanizama ekološke interakcije Ra je važno sa stanovišta dugoročno propisane bezbednosti skladištenja radioaktivnog otpada, ali je ispitivanje interakcija Ra u prirodnom okruženju veoma složeno za proučavanje. *Hidaka, et al. (2007)* su pronašli izotopske dokaze transporta Ra i njegovo selektivno usvajanje u glinenim mineralima iz analize izotopa olova. Granule ilita pronađene u žilama kalcita sadržanog u peščaru blizu naslaga urana *Oklo*, *Gabon*, pokazuju ekstremno niske odnose izotopa $^{207}Pb/^{206}Pb$ ($\sim 0{,}0158$). Iako odnosi izotopa olova u kalcitu i kvarcu koegzistiraju sa ilitom i ukazuju na doba formiranja svake komponente, nije moguće utvrditi vreme nastanka ilita. Pored toga, granule ilita sa niskim izotopskim odnosima $^{207}Pb/^{206}Pb$ sadrže prilično veliku količinu barijuma (1.230 do 6.010 mg/kg) što je suprotno malom sadržaju Ba u kalcitu i kvarcu (manje do 0,26 mg/kg). Imajući u vidu hemijsku sličnost između Ba i Ra, izotopski podaci za odnos $^{207}Pb/^{206}Pb$ nagoveštavaju višak izotopa ^{206}Pb usled selektivne adsorpcije ^{226}Ra, i takođe Ba, na česticama ilita. Ovo je veoma redak primer prikazivanja dokaza o selektivnoj adsorpciji Ra na osnovu izotopskog viška ^{206}Pb, mada je pogodnost adsorpcije radijuma u prirodi više puta objavljivana.

Tokom prethodne decenije, izotopi radijuma su često korišćeni kao tragovi SGD. Jedinstveni trag radijuma iz SGD je dobijen iz estuara, zone mešanja slatke podzemne vode i morske vode u obalnim akviferima, ipak, malo se zna o kontroli i upravljanju kruženja radijuma u takvom sistemu. Istraživanje je fokusirano na ispitivanje kontrole aktivnosti radijuma sedimenta i podzemne vode unutar propustljivih peščanih akvifera na lokaciji *Waquoit Bay*, u Masačusetsu u SAD-u, korišćenjem kombinacije laboratorijskih i terenskih ispitivanja. Na terenu su prikupljeni uzorci niza sedimentnih jezgara i odgovarajućih profila podzemne vode za analize četiri izotopa radijuma, kao i rastvoreni i sa sedimentima povezani mangan, gvožđe i barijum. *Gonneea, et al. (2008),* su zaključili da je, pored toga što je povezan povećanom desorpcijom pri povećanom salinitetu, radijum usko povezan redoks kruženjem mangana i gvožđa unutar ispitivanih sedimenata. Niz laboratorijskih eksperimenata adsorpcije i desorpcije je doprineo objašnjenju važnosti:
1) Vremena kontakta sedimenata i vode;
2) Saliniteta vode u dodiru sa sedimentima;
3) Redoks uslova vode u dodiru sa sedimentima; i
4) Hemijskih karakteristika sedimenata na adsorpcijiu i desorpciju radijuma.
Nađeno je da su ove reakcije brze (reda veličine časova), da se desorpcija povećava porastom saliniteta i opadanjem pH i da prisustvo Fe i Mn hidroksida ili oksida na sedimentima inhibira oslobađanje radijuma. Određene su četiri važne redoks kontrolisane zone unutar sedimenta gde se Fe i Mn (hidr)oksidi ili akumuliraju na pesak u održivim nivoima Fe i Mn ili oslobađaju u vodu pora (slika 13/VIII). Ovi sedimenti imaju velike kapacitete adsorpcije radijuma iz slatke vode. U kombinaciji sa

rezultatima eksperimenata, prikazani su dokazi iz sakupljenih podataka vremenskih serija podzemnih voda da u estuarima dolazi do cikličnih perioda akumulacije i oslobađanja radijuma kontrolisanog promenama saliniteta i redoks uslovima.

Radijum se široko koristi kao obeleživač praženjenja podzemne vode u okean. U cilju boljeg razumevanja promena aktivnosti radijuma u sistemima podzemnih voda koji doprinose praženjenjima u priobalne vode, *Michael, et al. (2011)* su specificirali prostorne šablone aktivnosti podzemne vode četiri izotopa radijuma u kontekstu protočnog sistema podzemne vode u zalivu *Waquoit Bay*. Aktivnosti radijuma su bile



Slika 13/VIII *- Profili saliniteta, Eh, pH, ^{226}Ra, ^{228}Ra, Ba, Mn i Fe, kao i sedimenta Mn i Fe u podzemnoj vodi za uzorak PZ 11. Zasenčene oblasti pokazuju opseg dubina sa kojih su sakupljeni sedimenti za eksperimente adsorpcije/desorpcije*

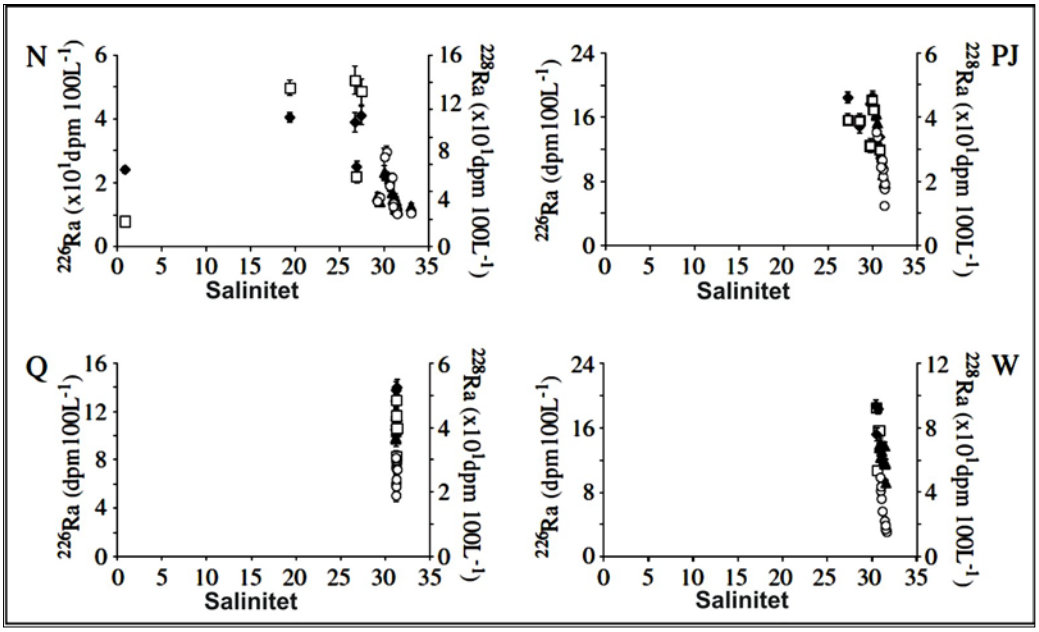
visoko heterogene širom lokacija, iako su kvalitativno konzistentne sa pretpostavljenim tokovima podzemne vode i jednostavnim modelima evolucije radijuma. Upoređivanje izmerenih aktivnosti radijuma u pražnjenju podzemnih voda, voda između pora i zalivske vode, dovode do zaključka da je pražnjenje slane podzemne vode ispod mora verovatno mešavina vode sa dugim i kratkim podpovršinskim vremenima zadržavanja. Protok je izazvan mehanizmima sila koje utiču na vremenski raspon, od talasa, do plima, do godišnjih doba i duže. Procene fluksa radijuma duž transekta daleko od obale su disproporcijalne praženjenju podzemne vode, a pojedinačni izotopi imaju različite modele sa maksimumom

aktivnosti koji se događaju na različitim lokacijama. Modeliovana osetljivost aktivnosti radijuma u podzemnoj vodi na brzine produkcije i karakteristike sorpcije podpovršine ukazuju na to da je promenljivost u aktivnosti radijuma izazvana heterogenošću karakteristika akvifera, promenama putanja tokova podzemne vode i hidrološkom nepostojanošću. Rezultati ukazuju na to da, u većini slučajeva, kompleksnost priobalnih tokova podzemne vode i njen uticaj na aktivnosti radijuma predstavlja izazov korišćenju aktivnosti radijuma merenom u morskoj vodi da bi se kvantifikovali inputi podzemne vode. Međutim, karakterizacija prostornih oblika aktivnosti radijuma unutar sistema podzemne vode može obezbediti značajno kvalitativno razumevanje procesa podpovršinskog toka koji upravlja praženjenjem podzemne vode.
Pražnjenje podmorske podzemne vode se obično dešava kroz propustljive sedimente kod kojih je hidraulička glava akvifera iznad nivoa mora i često uključuje komponentu recirkulišuće morske vode. Da bi utvrdili SGD na lokaciji močvare *Great Sippewissett Marsh*, *Charette, et al. (2003)* su izmerili aktivnosti četiri izotopa radijuma (^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{223}Ra i ^{224}Ra) na ulazu močvare, jula 1999. i 2001. godine, i uporedili dobijene rezultate sa aktivnostima radijuma izmerenim na istoj lokaciji 1983. i 1985. godine. Pristup za procenu SGD zasnovan na radijumu u močvari dao je prosek od 3.900 m^3/dan tokom leta. Ovaj fluks se slagao sa nezavisnim procenama iz literature koji su prikazali rezultate u rasponu od 600 do 23.000 m^3/dan. Aktivnosti izotopa radijuma sa dugim vremenom poluraspada (^{226}Ra, ^{228}Ra) u proseku su bile više od dva puta 1999. godine nego tokom ostala tri vremenska perioda. Rezultati ukazuju da sušni uslovi koji su doveli do poboljšanih interakcija između morske vode i sedimenata mogu biti značajan mehanizam koji dovodi do isporuke određenih rastvorenih supstanci u priobalne vode.

Bollhöfer, et al. (2011) su ispitivali slatkovodne dagnje, *Velesunio angasi*, duž potoka *Magela Creek* u australijskoj Severnoj teritoriji, u cilju istraživanja aktivnosti radionuklida u mesu dagnji. Takođe, istraživanja su obuhvatila rudnik *Ranger Uran* kao potencijalni izvor doprinosa opterećenju radijumom u dagnjama nizvodno od rudnika. Opterećenja radijumom u dagnjama iste starosti su bila najveća na lokaciji *Bowerbird Billabong*, 20 km uzvodno od rudnog nalazišta. Promene odnosa [Ra] : [Ca] u filtriranoj vodi na mestima uzorkovanja pripisane su varijacijama nađenim u opterećenjima dagnji radijumom sa prirodnim povećanjem Ca u površinskim vodama na nizvodnom gradijentu duž sliva *Magela Creek* postepeno smanjujući usvajanje radijuma u dagnjama. Kod mesta *Mudginberri Billabong*, 12 km nizvodno od rudnika, faktori koncentracije radijuma nisu se značajno promenili tokom poslednjih 25 god. od kada je rudnik otpočeo sa operacijama, a ova činjenica, zajedno sa postepenim smanjenjem odnosa aktivnosti ^{228}Ra/^{226}Ra posmatranih duž sliva, ukazuje da akumulirani ^{226}Ra u dagnjama ne potiče od rudnika, već da je prirodnog porekla. Odnos ^{228}Th/^{228}Ra je korišćen za modeliranje usvajanja radijuma i određeno je biološko vreme poluraspada radijuma u dagnjama od približno 13 god. Dugo biološko vreme polu raspada i niska koncentracija Ca u vodi doprinela je visokom koncentracionom faktoru radijuma u rasponu od 30.000 do 60.000 u dagnjama iz sliva *Magela Creek.*

Shuktomova and Rachkova (2011) su opisali radiohemijski metod za istovremeno odvajanje ^{226}Ra i ^{228}Ra iz prirodne vode taloženjem radionuklida u obliku hromata koji imaju nisku rastvorljivost u slaboj sirćetnoj kiselini. Promene u rastvorni oblik, za analitičke svrhe, bile su postignute preko visoko temperaturnog topljenja taloga radijum-hromata natrijum i kalijum karbonatima u određenim odnosima. Hemijski prinos radijuma-226 iznosi od 87,1 ± 1,4% pri efikasnosti brojanja od 92,8 ± 0,7%. Izračunata u seriji od 20 paralelnih određivanja, reproduktivnost metode je bila 7%. Hemijski prinos odvojenog radijuma-228 čini 63,8 ± 1,1%.

Podmorsko pražnjenje podzemne vode predstavlja značajan protok vode i hemijske konstituente u priobalnim područjima. Zato što su ^{226}Ra i ^{228}Ra visoko koncentrovani u podzemoj vodi u odnosu na površinsku vodu, i njihov signal je dobro integrisan kroz sve priobalne površinske vode, a ovi izotopi se sve više koriste za kvantifikaciju SGD



Slika 14/VIII *- Aktivnosti površinskih ^{226}Ra (puni rombovi) i ^{228}Ra (kružići), u odnosu na slinitet*

proteklih nekoliko decenija. *Stachelhaus, et al. (2012)* su koristili kombinovani bilans radijuma i soli za procenu prinosa slatkog i slanog SGD za četiri priobalna ribnjaka na ostrvu *Rhode Island* (*Winnapaug, Quonochontaug, Ninigret i Point Judith Ponds*). Na slici 14/VIII su prikazane aktivnosti ^{226}Ra i ^{228}Ra u odnosu na salinitet, odakle se vidi da aktivnosti izotopa radijuma rastu uz smanjenje saliniteta. Utvrđeni fluksevi slatkovodnog SGD za svaki ribljak su bili između 0 i 17 L/m^2 dan. Ove vrednosti uglavnom opadaju u skladu sa prethodnim procenama dobijenim pomoću hidroloških modela. Neizvesnost procena slanih SGD za svaki ribnjak je visoka, tako da se minimum i maksimum procene slanog SGD razlikuju se za tri reda veličina. Ovi rezultati ponavljaju neusklađenost između dva prethodna istraživanja baziranih na

radijumu za ove lokacije. Promenljivost sadržaja rastvorenog radijuma u akviferu priobalja lokacije *Rhode Island* igra veliku ulogu u neizvesnosti procena ovih slanih SGD. Aktivnost rastvorenog radijuma u podzemnoj vodi zavisi od mnogo različitih faktora, uključujući salinitet podzemne vode i redoks uslove, aktivnosti sedimenta torijuma i radijuma i iznos vremena za koje je sediment bio izložen slanoj podzemnoj vodi. Zbog heterogene prirode glacijalnih sedimenata nastalih od proticanja istopljene vode glečera, nijedan od ovih parametara verovatno nije stalan u celom akviferu na ovoj lokaciji. Aktivnosti ^{226}Ra i ^{228}Ra iz podzemne vode pri obali ribnjaka značajno variraju, bočno i sa dubinom sedimenta. Na primer, uzorci podzemne vode prikupljeni u ribnjaku *Ninigret*, na vertikalnoj udaljenosti od samo 5 cm, razlikuju se za čak 3×10^3 dpm 100/L za ^{226}Ra i ^{228}Ra. Rezultati ovog istraživanja ukazuju da jedan uzorak podzemne vode ili niz uzoraka ne mogu precizno odraziti prosečnu aktivnost radijuma iz podzemne vode stvarno ispražnjene u svaki ribnjak. Ciljano uzorkovanje u oblastima gde je SGD kvalitativno posmatrano, potencijalno može rešiti ovaj problem.

Četiri prirodno prisutna izotopa radijuma su povezana prethodno ocenjenim hidrodinamičkim modelom za određivanje prividne starosti površinskih voda i za kvantifikaciju pražnjenja podmorske podzemne vode u laguni Venecija, u Italiji. *Rapaglia, et al. (2010)* su izračunali srednju prividnu starost vode u Venecijanskoj laguni na osnovu odnosa ^{224}Ra i ^{228}Ra određenih sa 30 monitoring stanica. Izračunata prosečna prividna izračunata starost iznosi 6,0 dana na osnovu odnosa radijuma. Izračunata starost je veoma slična prosečnom vremenu izračunatom za isti period pomoću hidrodinamičkog modela (5,8 dana). Bilans mase je postignut kvantifikovanjem svih izvora i odvoda Ra u laguni, sa nepoznatom promenljivom koja se pripisuje SGD. Ukupan SGD je izračunat sa vrednostima $4{,}1 \pm 1{,}5$; $3{,}8 \pm 0{,}7$; $3{,}0 \pm 1{,}3$ i $3{,}5 \pm 1{,}0 \times 10^{10}$ L/dan za $^{223,224,226,\ 228}$Ra, respektivno, koje su za red veličine veće od ukupnog srednjeg rečnog ispusta u Venecijansku lagunu ($3{,}1 \times 10^9$ L/dan). Takođe, razmatran je SGD kao izvor hranljivih materija u Venecijanskoj laguni i, iako je značajan za budžet hranljivih materija, verovatno je da je manje važan, pošto procesom SGD dominantno upravlja recirkulacija morske vode pre nego slatka voda.
U cilju procene flukseva izotopa Ra, *Lee, et al. (2005)* su merili aktivnosti ^{224}Ra, ^{226}Ra, i ^{228}Ra u zoni mešanja zaliva Ulsan, u Južnoj Koreji. Konveksni oblik krivih grafika aktivnosti Ra izotopa prema salinitetu za zonu mešanja ukazuju na to da se Ra izotopi dobijaju iz čestica koje ulaze u zonu mešanja, kako iz rečnih, tako i iz sedimenata dna. Ovaj dodatak povećava zalivski fluks ^{226}Ra i ^{228}Ra u okolno more faktorima od 15 i 95 iznad fluksa koji se pripisuje samo rečnoj vodi. U cilju procene vremena zadržavanja vode u zalivu Ulsan, primenjen je model masenog bilansa za distribuciju aktivnosti ^{224}Ra i ^{226}Ra u zonama mešanja zaliva Ulsan sa ulivom reke *Taehwa*. Dobijeno vreme zadržavanja vode u zalivu Ulsan je procenjeno na 6,8 – 11,4 dana. Vode u gornjem delu zaliva imaju duga vremena zadržavanja, dok one u donjem delu, u kontaktu sa otvorenim morem, imaju kraća vremena zadržavanja. Srednje vreme zadržavanja vode u zalivu Ulsan je procenjeno na 9,1 dana.
Tomita, et al. (2010) su uzorkovali 23 Na–Cl tipa podzemne vode uglavnom iz dubokih bunara u prefekturi *Niigata*, koja se nalazi na najvećem polju nafte i gasa u Japanu, i

merili sadržaje izotopa radijuma zajedno sa izotopima urana, hemijskim komponentama i izotopskim odnosom vodonika i kiseonika u cilju dobijanja saznanja o distribuciji i interakcijama Ra u slankastom podzemnom okruženju. Takođe, analizirani su U i Th u 38 uzoraka stena prikupljenih sa površinskih kopova na 17 lokacija. Koncentracije Ra-226 (8,86 – 1.637 mBq/kg) u uzorcima podzemne vode grubo su povezane koncentracijama ukupnih rastvorenih čestica i drugim zemnoalkalnim sadržajima. Njihovi odnosi aktivnosti $^{228}Ra/^{226}Ra$ (0,32 – 5,2) su bili slični ili veći od odnosa aktivnosti $^{232}Th/^{238}U$ (0,6 – 1,7) u stenama. Zaključeno je da se najverovatnije transportni mehanizam izotopa Ra u podzemnoj vodi odigrava usled njegovog izdvajanja kao posledice emitovanja α čestica iz čvrste faze, verovatno iz dodirne površine vode i stena gde su akumulirani izotopi Th, i reakcija adsorpcije i desorpcije zasnovanih na povećanju sadržaja ^{226}Ra uz porast sadržaja TDS.

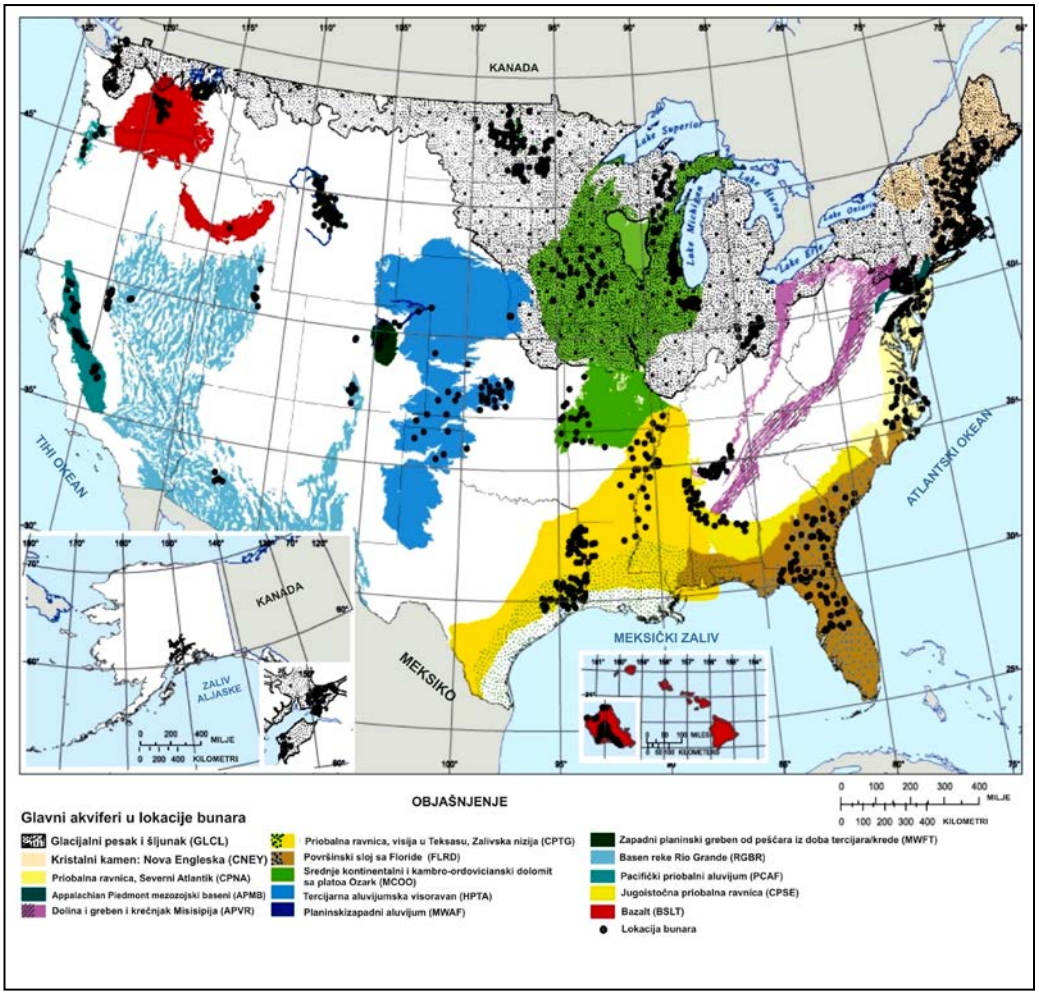
Ferrarin, et al. (2008) su izračunali maseni bilans prirodno prisutnih kratkoživećih izotopa radijuma ($^{223,224}Ra$) u Venecijanskoj laguni integrisanim pristupom, kombinujući direktno procenjene pojedinačne doprinose Ra i rezultate hidrodinamičkog modela. Hidrodinamički podaci omogućavaju izračunavanje masenog bilansa Ra u podslojevima Venecijanske lagune koji su specifični po homogenim fizičkim osobina, umesto istaživanja cele lagune. Koristeći ovu metodu, procenjena je sezonska i prostorna promenljivost ispuštanja podmorske podzemne vode u Venecijanskoj laguni. Izračunato je da Između 14 – 83 × 10^9 L/dan vode teče preko međupovršine sedimenta i mora, što odgovara 5 – 28 puta većim vrednostima od srednjeg godišnjeg inputa reke. Procene SGD su povezane izračunatim vremenom zadržavanja u cilju boljeg razumevanja sezonskih i prostornih promena.

Unos hranljivih materija poreklom od podzemne vode do priobalne zone Adelejd, u južnoj Australiji, nije dovoljno poznat, ali bi mogao biti doprinos pojavama oštećenja morske trave u ovoj oblasti. Kao sastavni deo Studije o priobalnoj vodi u oblasti Adelaide (*Adelaide Coastal Waters Study* - ACWS), *Lamontagne, et al. (2008)* su istraživali mogućnost korišćenja četiri izotopa radijuma (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra i ^{228}Ra) i ^{222}Rn za procenu SGD. Potencijalne izotopske karakteristike za SGD su određene uzorkovanjem podzemne vode iz tri regionalna akvifera koji potencijalno doprinose SGD u oblasti ACWS. Pored toga, uzorkovana je podzemna voda u oblasti plime i oseke na dve lokacije peščanih plaža. Generalno, regionalne podzemne vode su bile obogaćane dugoživećim izotopima Ra (^{226}Ra i ^{228}Ra) i ^{222}Rn u odnosu na podzemne vode u oblasti plime i oseke. Aktivnost radijuma (ali ne i aktivnost ^{222}Rn) je bila u pozitivnoj korelaciji sa salinitetom podzemne vode iz jednog od regionalnih akvifera i u podzemnoj vodi oblasti plime i oseke. Odnosi aktivnosti izotopa radijuma ($^{223}Ra/^{226}Ra$, $^{224}Ra/^{226}Ra$ i $^{228}Ra/^{226}Ra$) su bili manje promenljivi od pojedinačnih aktivnosti izotopa Ra u okviru potencijalnih izvora SGD. Recirkulisana morska voda (procenjena iz uzoraka podzemne vode oblasti plime i oseke sa salinitetima sličnim morskim) imala je izrazito veći odnos izotopa Ra od regionalnih podzemnih voda. Aktivnosti svih radio izotopa su bile relativno niske u morskoj vodi. Aktivnost kratkoživećih ^{223}Ra i ^{224}Ra bila je najveća na obali i opadala je eksponencijalno u funkciji udaljenosti od obale. Nasuprot tome, aktivnosti ^{228}Ra i ^{226}Ra su imale slab linearni trend opadanja daljinom od obale. Aktivnost Rn-222 je bila blizu prirodnog

fona u svim uzorcima morske vode. Model bogaćenja kratkoživećim izotopima Ra i nedostatak ^{222}Rn u morskoj vodi ukazuje da recirkulacija morske vode ima glavni doprinos SGD u oblasti ACWS. Preliminarno modelovanje fluksa ^{228}Ra i ^{226}Ra na pučini ukazuje da je fluks SGD u oblasti ACWS unutar inrtervala između 0,2 i 3 x 10^{-3} m^3 (m od obale)$^{-1}$ s^{-1}.

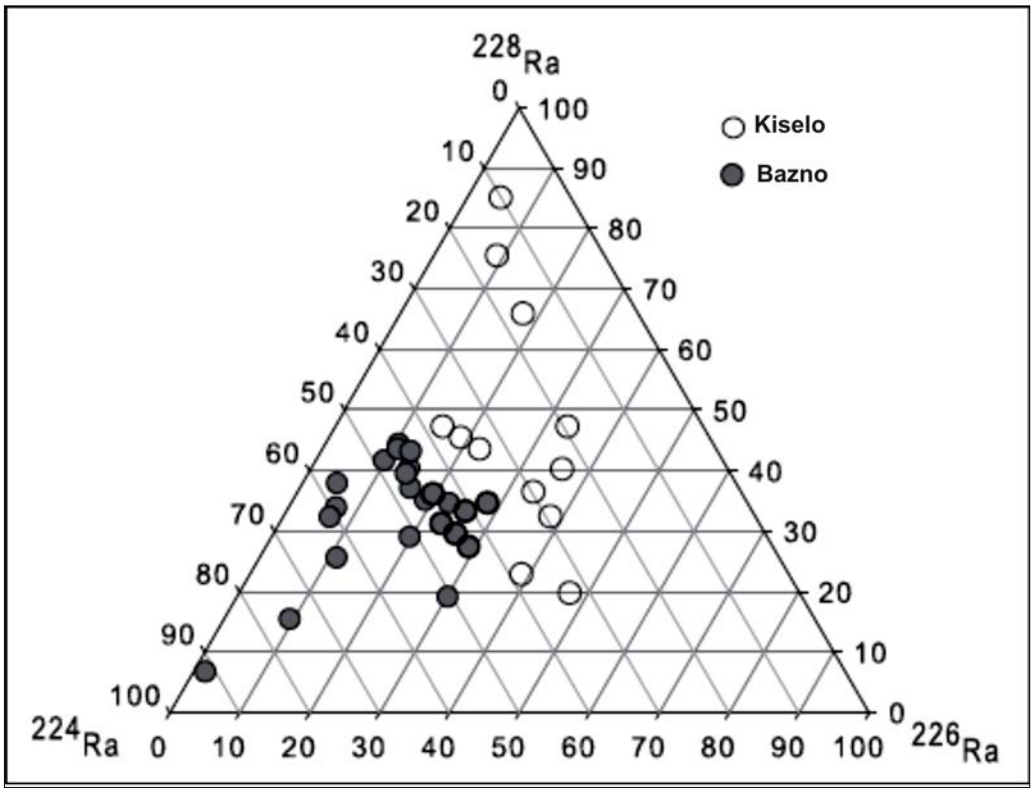
Smoak and Krest (2006) su ispitivali jezerske vode jezera *Saddleback*, na Floridi u SAD-u, sa ciljem utvrđivanja izvora povišene aktivnosti radijuma u jezeru. Merena su četiri izotopa radijuma ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{223}Ra i ^{224}Ra, a aktivnosti sva četiri izotopa radijuma su bile znatno veće u izvorskoj vodi korišćenoj za porast nivoa jezera, u poređenju sa jezerskom vodom. U površinskoj vodi aktivnosti radijuma su bile najviše, skoro kao u izvoru korišćenom za dodavanje vode u početku uzorkovanja. Aktivnosti su se u početku smanjivale tokom vremena, posle prestanka dodavanja vode iz izvora. Odnos aktivnosti ^{223}Ra/^{226}Ra je smanjen tokom prvog meseca uzorkovanja i blisko je pratio eksponencijalnu krivu opadanja na osnovu konstante raspada ^{223}Ra. Trendovi aktivnosti i odnosa aktivnosti ^{223}Ra/^{226}Ra, tokom ovog istaživanja, potvrđuju zaključak da je izvor vode za porast jezera dominantan izvor ^{223}Ra i ^{226}Ra u jezero *Saddleback*. Odnos aktivnosti ^{224}Ra/^{226}Ra nije pratio očekivani trend eksponencijalnog raspada na osnovu konstante raspada ^{224}Ra. Pošto je dodavanjem vode iz izvora doprinos ^{224}Ra bio mali, ovi rezultati ukazuju da mora postojati dodatni izvor ^{224}Ra prema jezeru. Verovatno, da je dodatni izvor ^{224}Ra inkorporiranje ^{224}Ra u sediment jezera poreklom od ^{228}Ra (preko ^{228}Th).

Dokaz prenosa voda grebena u zavisnosti od temperature, saliniteta, kao i uzorkovanjem ^{228}Ra/^{226}Ra iz nuklearne podmornice *USS L. Mendel Rivers* tokom krstarenja SCICEX, oktobra 2000. godine demonstrira heterogenost Arktičkog okeana u odnosu na kretanje halokline. Rezultati verovatno oslikavaju vremenski zavisne događaje na grebenima i različite mehanizme širenja unutar okeana, uključujući granične struje i edije. Vode halokline na dubini uzorkovanja od 132 m u unutrašnjem evroazijskom basenu su uopšteno loše povezane grebenima, usklađene sa njihovim tokovima unutar dubokih basena, pre nego na grebenima. Na zapadnom Arktiku, strmi gradijenti odnosa ^{228}Ra/^{226}Ra i doba od kada potiče kontakt grebena su konzistentni vrlo sporom izmenom između grebena Čukči i unutrašnjosti morske Boforove struje. U radu su *Kadko and Aagaard (2009)* prikazali prva merenja radijuma iz nuklearne podmornice.



Slika 15/VIII *- Mapa pokazuje koncentracije kombinovanog Ra (^{226}Ra plus ^{228}Ra) u uzorcima vode iz 971 bunara sa kompletnog područja 15 glavnih sistema akvifera u SAD-u, za period 1987-2005. godine. Iz razloga kompletnosti, takođe, su prikazani rezultati koncentracija za uzorke vode iz 22 dodatna bunara gde su određivane koncentracije jednog od izotopa radijuma (^{226}Ra ili ^{228}Ra), a bile su veće od 0,037Bq/l. Osenčene površine prikazuju glavne sisteme akvifera*

Szabo, et al. (2012) su prikupili ukupno 1.270 sirovih uzoraka vode iz 15 glavnih i drugih većih sistema akvifera (*principal and other major aquifer systems* - PAs) koji se koriste kao voda za piće u 45 država u svim većim fiziografskim područjima SAD-a (slika 15/VIII) i analizirali koncentracije Ra izotopa ^{224}Ra, ^{226}Ra i ^{228}Ra uspostavljajući okvir za procenu pojave Ra. Standardi agencije EPA za maksimalni nivo zagađenja od 0,185 Bq/L (5 pCi/L) za kombinovani radijum (^{226}Ra plus ^{228}Ra) je premašen u vodi za piće u 4,02%, odnosno u 39 od 971 uzoraka u kojima su određeni ^{226}Ra i ^{228}Ra ili u 3,15%, odnosno 40 od 1.266 uzoraka u kojima je određena najmanje jedna koncentracija izotopa (^{226}Ra ili ^{228}Ra). Maksimalna koncentracija kombinovanog Ra je bila 0,755 Bq/L (20,4 pCi/L) u vodi severno atlantske priobalne ravnice kvarcnog peščanog sistema akvifera. Sva prekoračenja MCL za kombinovani Ra uočena su u



Slika 16/VIII *- Dijagram sa tri promenljive pokazuje relativne koncentracije izotopa Ra (^{224}Ra, ^{226}Ra i ^{228}Ra) u uzorcima u kojima su sva tri izotopa prisutna na detektovanim koncentracijama u kiselom kvarcnom glavnom sistemu akvifera Coastal Plain, North Atlantic (prazni kružići) i ispuni alkalnog basena i aluvijalnom pesku tercijarnih nanosa High Plains, aluvijum i ispuna planina Mountain West, aluvijum i ispuna priobalja Pacifika i glavnih sistema akvifera tercijarnog peščara basena Mountain West Foreland (puni kružići), u periodu 1998 - 2004. godine*

uzorcima vode u sledećih 7 PAs (po redosledu smanjenja relativne učestalosti javljanja): *Midcontinent* i *Ozark Plateau* sa dolomitima i peščarima iz perioda kambrijuma i ordovicijuma, severno atlantske priobalne ravnice na Floridi, kristalne granitne i metamorfne stene područja *New England*, mezozojski baseni oblasti *Appalachian Piedmont,* ravnica *Gulf Coastal Plain*, i glacijalni peskovi i šljunkovi. Koncentracija Ra je regulisana geohemijskim osobinama sistema akvifera, sa najvišim koncentracijama koje najverovatnije postoje tamo gde je, kao posledica geohemijskog okruženja, adsorpcija Ra neznatno smanjena. Rezultat je neznatni relativni porast mobilnosti Ra, posebno uočljiv u akviferima slabog kapaciteta sorpcije kao što su kvarcni pesak i karbonati, siromašni Fe oksidima, čak i ako Ra nije obilan u osnovama akvifera. Najčešća pojava povišenog Ra širom SAD-a uočena je u anoksičnoj vodi sa visokim koncentracijama Fe ili Mn, i na mestima visoke koncentracija kompetitivnih jona Ca, Mg, Ba i Sr i povremeno rastvorenih čvrstih materija K, SO_4 i HCO_3. Drugi tip vode koji sadrži povišene koncentracije radioizotopa Ra je bio niske pH vrednosti, kao

i na nekim mestima sa visokim koncentracijama nitrata i drugih kiselih anjona, uz pojavu konkurentskih dvovalentnih katjona Mn i Al. Jedna ili druga od ovih prostranih vrsta vode su često prisutne u svakom PAs u kom se javljaju povišene koncentracije kombinovanog Ra. Koncentracije ^{226}Ra ili ^{228}Ra ili kombinovanog Ra su značajno povezane navedenim sastojcima kvaliteta vode, na osnovu neparametarske *Spearman* tehnike korelacije i opterećene glavnim komponentama, opisujući gornje tipove vode iz celog skupa podataka i uzoraka PAs sa najvišim koncentracijama kombinovanog Ra. Koncentracije ^{224}Ra i ^{226}Ra su bile značajno povezane izotopom ^{228}Ra (slika 16/VIII), *Spearmanovim* koeficijentom ranga korelacije) + 0,236 i + 0,326, respektivno. Odnosi aktivnosti ^{224}Ra/^{228}Ra u vodenim uzorcima su bili skoro 1, kada su koncentracije izotopa bile veće ili jednake vrednosti 0,037 Bq/L (1 pCi/L), nivoa iznad kojeg su analitički rezultati bili najpouzdaniji. Zajednička pojava ovih radionuklida radijuma sa najvećim koncentracijama je najverovatnije u onim oblastima PAs gde su hemijski uslovi za mobilnost radijuma radijuma napovoljniji, kao što je kiseli primorski pojas severno atlantske ravnice. Koncentracije ^{224}Ra su povremeno bile veće od 0,037 Bq/L, a odnosi ^{224}Ra/^{228}Ra su generalno bili visoki u PAs sastavljenim od aluvijalnog peska i peščara koji potiču iz krede i tercijara na zapadu SAD-a, jer su verovatno koncentracije ^{224}Ra bile povećane u rastvoru u odnosu na one koje su nastale od promena nivoa ^{228}Ra usled emitovanja alfa čestica iz matrice akvifera. Brza adsorpcija dva izotopa radijuma, regulisana od strane alkalne i oksične geohemije akvifera, kombinovana preferencijalnim brzim emitovanjem alfa zraka generiše odnos ^{224}Ra/^{228}Ra mnogo veći od 1. Odnos aktivnosti ^{228}Ra/^{226}Ra je bio lokalno promenljiv i generalno manji od 1, (bogat ^{226}Ra) u uzorku PAs sa karbonatnom osnovom, ali je obično veći od 1, (bogat ^{228}Ra) u PAs sastavljenom od nekonsolidovanog peska.

U potrazi za svežom rezervnom podzemnih voda u severozapadnoj pustinji Negev, u Izraelu, pronađeno je da voda bušenog bunara Nizzana-1 u akviferu *Judea Group* pokazuje neuobičajeno visoku aktivnost ^{226}Ra, do 2,4 Bq/L, pored aktivnosti ^{222}Rn od 133 Bq/L. Eksploatisana voda je bila mešavina originalne vode akvifera *Judea Group* i dublje više slane arteške vode akvifera *Kurnub Group* (ili *Nubian Sandstone*) koja se nenadano paralelno intruduje. Oba akvifera negde drugde suštinski imaju nisku radioaktinost. Istraživanjem sedimentne sekvence presečene od bušotine *Minster, et al. (2004)* su otkrili da je veliki deo bituminoznih sekvenci sa lokacije *Mount Scopus Group* iz doba gornje krede znatno osiromašen ^{226}Ra. Tokom svog uzdizanja, poplavne vode *Nubian* peščara i uranom bogati bituminozni sedimenti su umereno selektivno izluživali radijum i/ili dobijali dodatno alfa čestice od radijuma. Ovi bituminozni sedimentni kalciti i lapori su široko raširenu regionu. Tako je predloženo da se može pratiti radijum gde nastale pukotine u kontinuitetu stena dozvoljavaju međukonekcije između akvifera u oblasti bituminoznih sekcija obogaćenih uranom.

Razmenu u basenu grebena zapadnog Arktika su procenjivali *Kadko and Muench (2005)* korišćenjem analiza odnosa ^{228}Ra/^{226}Ra vodene kolone i prvim merenjima kratkoživećeg ^{224}Ra ($T_{1/2}$ = 3,64 dana) na Arktiku. Tokom 2002. godine program interakcije grebenskog basena, uspešno je detektovao prekomeran ^{224}Ra iznad grebena, ali nije pronađen na pukotini grebena okrenutoj moru. Slično tome, odnos ^{228}Ra/^{226}Ra je naglo smanjen od grebena prema pukotini na grebenu. Kao posledica

toga, model gradijenta starosti (proteklo vreme od nastanka grebena) u pravcu severa preko grebena Čukči povećan je sa 1-5 god. u blizini obale na oko 14 god. u površinskim vodama uzorkovanim van pojasa na južnom kraju morske Boforove struje. Ovaj značajni gradijent je u skladu sa veoma sporom razmenom između grebena Čukči i Boforove struje, pri čemu je ulivanje u Beringov moreuz ograničeno Zemljinom rotacijom zbog praćenja lokalnih izobata i ne pomeranja u dublju vodu. Jaka dinamička regulacija zaustavlja vodu koja ulazi u sistem preko Beringovog moreuza iz pravca severa preko izobata koje, takođe, dovode do dugačkog vremena recirkulacije rečne vode koja se uliva u Boforovu struju. Mogući mehanizmi koji mogu da generišu inter-grebenske struje koje ometaju topografska ograničenja da prate izobate, i time transport vode (i prateće osobine) izvan grebena uključuju mešanje vode izazvano vetrom, kako odozdo na gore, tako i obrnuto, stvarajući meandre mlazeva i edija. Dokaz takvog procesa je pronađen tokom projekta ICEX u Boforovom moru aprila 2003. godine kada je meren višak ^{224}Ra na preko 200 km od bilo kog grebenskog izvora. Ovo je zahtevalo severoistočni protok na pučini od $\sim$ 40 cm/s pod pretpostavkom da izvor vode nastaje iz otvora kanjona *Barrow*. Slabi severoistočni protok je meren instrumentom *Lowered Acoustic Doppler Current Profiler* (LADCP) unutar gornjih 300 m okeana, ali je bio manje brzine potrebne od strane $^{224}Ra_{xs}$ za vreme ekspedicije ICEX.

Cilj istraživanja koje su izveli *Sturchio, et al. (2001)* je bio razjašnjavanje procesa kontrole distribucije i interakcija dugoživećih izotopa Ra u kontinualnim paleozojskim karbonantnim delovima akvifera Misuri, Kanzas i Oklahoma u SAD-u. Aktivnosti (^{228}Ra) i (^{226}Ra) su analizirane u slatkoj i slanoj podzemnoj vodi, slanoj vodi i stenama. Tečnosti sadrže širok spektar saliniteta u opsegu od 200 do 250.000 mg/L ukupne rastvorene materije. Aktivnost (^{226}Ra) je u intervalu od 0,66 do 7.660 dpm/kg i nalazi se u vezi sa salinitetom i koncentracijama ostalih zemnoalkalnih elemenata (Ca, Sr, i Ba). Interval odnosa (^{228}Ra : ^{226}Ra) u tečnostima (0,06 – 1,48) je sličan onom u stenama akvifera (0,21 – 1,53). Relativno nizak srednji odnos u tečnostima (^{228}Ra : ^{226}Ra), (0,30) održava nizak odnos Th : U u dominantnim karbonatnim stenama akvifera. Radijum se uglavnom javlja (≥ 77%) kao jedinjenja Ra^{2+} u tečnostima. Procesi sorpcije i desorpcije zavisne od saliniteta, sa log K vrednostima od 10^0 – 10^4 i negativnom korelacijom sa salinitetom, uključujući torijumom obogaćen površinski zaštitni sloj na kanalima toka akvifera, može da objasni naglo menjanje čvrstih Ra izotopa u tečne i korelaciju Ra sa salinitetom.

Povišeni nivoi produktivnosti u vodenim tragovima sistema ostrva Južnog okeana su zajednički uprkos činjenici da su okruženi vodama koje su HNLC. U regionu *Crozet Plateau* postavljena je hipoteza da gvožđe sa oceđenim vodama ostrva ili sedimenti platoa mogu biti podsticaj za južno letnje cvetanje fitoplanktona. *Charette, et al. (2007)* su koristili izotope radijuma da kvantifikuju brzine kojom sadržaji gvožđa snabdevaju površinu okeana u ispitivanom regionu. Primenjen je 1-D model mešanja vrtložne difuzije korišćen na profilu ^{228}Ra ($T_{1/2}$ = 5,75 god), na jednoj lokaciji severno od ostrva koji ukazuje na brzo vertikalno mešanje u gornjih 300 m (K_z = 11 – 100 cm^2/s) i sporije mešanje između 300 i 1.000 m (K_z = 1,5 cm^2/s). Ova procena je

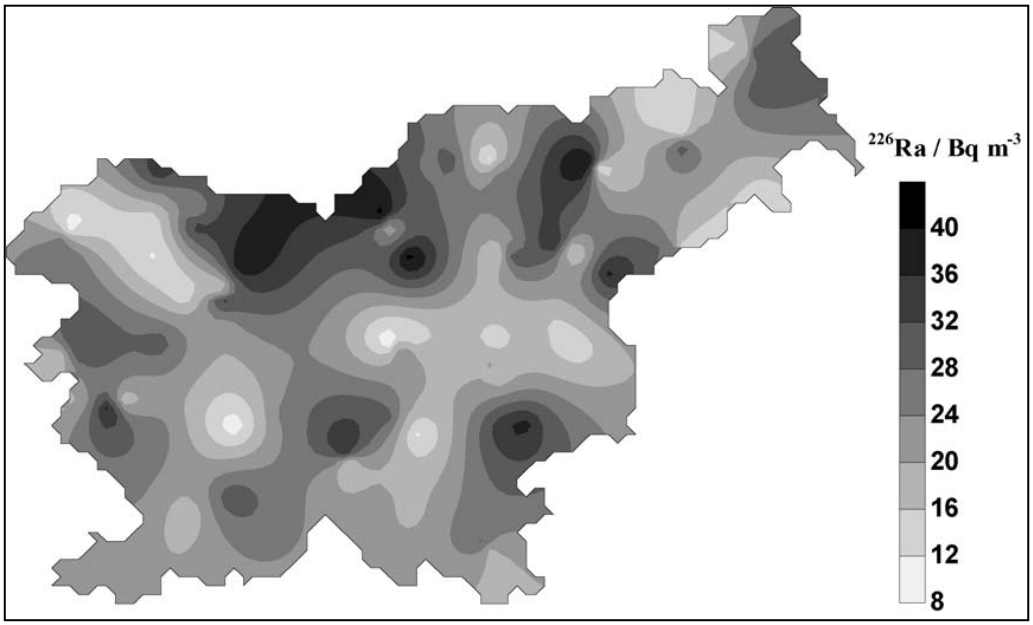
izložena u kontekstu K_z izvedenog iz CTD/LADCP podataka. U kombinaciji sa profilom rastvorenog Fe na ovoj lokaciji, procenjen je vertikalni fluks između 5,6 i 31 nmolFe/m^2 d. Poprečni gradijenti izotopa radijuma sa kratkim vremenom polu raspada, ^{224}Ra ($T_{1/2}$ = 3,66 dan) i ^{223}Ra ($T_{1/2}$ = 11,4 dan), daju horizontalne edi difuzivnosti (K_h) od 39 i 6,6 m^2/s, respektivno. Ukoliko se pretpostavi da ostrva (površinsko oticanje) sama snabdevaju rastvorenim Fe region cvetanja fitoplanktona onda je procenjeni fluks u intervalu od 2,3 do 14 nmolFe/m^2 dan. Ako se sedimenti platoa smatraju izvorom Fe, i bivaju preneseni u region cvetanja tokom dubokog zimskog mešanja kombinovanog horizontalnim transportom, onda fluks može biti visok i to od 64 – 390 nmolFe/m^{-2} dan. Ova dva izvora Fe u kombinaciji su dovoljna da pokrenu i očuvaju godišnje cvetanje fitoplanktona.

Ograničavanje izmene vode od obale do sredine grebena je neophodno za razvoj tačnih i predvidljivih modela kruženja vode u blizini obale. Izotopi Ra, koji potiču iz sedimenata i imaju različita vremena polu raspada, mogu biti korisni u merenju brzina mešanja vode uzduž grebena. *Colbert and Hammond (2007)* su izmerili raspodele izotopa Ra u presecima, pretežno vertikalno, od obale na lokacijama *Sunset Beach i Huntington Beach*, u Kaliforniji u SAD-u. Prosečne zalihe na lokaciji *Sunset Beach* su bile četiri puta veće nego na lokaciji *Huntington Beach*. Na bazi prethodnih istraživanja ulaza i kruženja Ra u zaliv San Pedro, razvijen je dvodimenzionalni model za Ra površinske vode u cilju identifikacije značaja priobalnog protoka i tangencijalnog mešanja na grebenu u blizini lokacije *Huntington Beach.* Pri srednjim letnjim uslovima, vrtložna difuznost (K_h) je iznosila 1,4 ± 0,4 m^2/s, sa 8% vode sa lokacije *Sunset Beach* koja se kretala niz obalu. Preostala količina je najverovatnije bila voda sa niskim stepenom Ra koja se kretala ka obali. Na vremenskim skalama većim od nedelju dana, zalihe Ra kratkog vremena polu raspada na lokaciji *Huntington Beach* variraju preko 50%, što reflektuje promene u frakcijama vode koja se kreće niz obalu i/ili u advekcionoj brzini uzduž obale. Priobalna koncentracija Ra se menjala u vremenskoj skali od nekoliko sati, što može biti generisano promenama plime u ulazu Ra na obalu i kratkom periodu oscilacija u brzinama mešanja. Niska vrednost K_h posmatrana u ovom istraživanju u poređenju sa višim vrednostima dalje od obale dokazuju da se K_h povećava udaljenošću od obale. Kada je zavisnost razmere mešanja izvan 455 m od obale inkorporirana u modelu, rezultati su u skladu sa uočenim podacima za ^{223}Ra, ^{224}Ra, i ^{228}Ra. Koristeći model, fluks ulaza Ra u letnji u mešoviti sloj je iznosio između $3,4 \times 10^6$ i $4,0 \times 10^6$ atom s^{-1} (m obale)$^{-1}$.

Popit, et al. (2004) su objavili rezultate određivanja koncentracija radijuma (^{226}Ra) u 115 slovenačkih izvora (slika 17/VIII). Dobijeno je da se sadržaj radijuma kreće u intervalu od 7,8 do 43,1 Bq/m^3 i trenutno je ispod određene granice od 1.000 Bq/m^3 za pijaću vodu u Sloveniji. Rezultati pokazuju dve raspodele, jednu grupisanu na oko 24 Bq/m^3 i drugu na oko 37 Bq/m^3. Suprotno očekivanju, nivo radijuma nije uvek povezan tipom akvifera. Samo u akviferima sastavljenim od kiselina, srednjih i osnovnih magmatskih, kao i metamorfnih stena, koncentracija radijuma prelazi 36

Bq/m^3 i bila je ispod vrednosti većine akvifera sastavljenih od karbonata i drugih sedimentnih stena.

U okviru monitoringa češkog Hidrometeorološkog instituta, *Hanslík, et al. (2005)* su pratili koncentracije prirodnih radionuklida radijum-226 i radijum-228 u sedimentu rečnog dna. Ocenjeno je prirodno poreklo ovih radionuklida i uticaj ljudskih aktivnosti na vodenu sredinu. Prosečna vrednost prirodnog nivoa radijuma-226 je bila (49 ± 3) Bq/kg, a prosečna vrednost prirodnog izotopa radijuma-228 je iznosila (51 ± 3) Bq/kg. Ispostavilo se da su sedimenti veoma dobri pokazatelji radioaktivne



Slika 17/VIII *- Konturna mapa koncentracija radijuma u 115 izvorskih voda Slovenije*

kontaminacije, uključujući ranija opterećenja, pogotovo kontaminacije radijumom-226 zbog eksploatacije rudnika urana i mlevenja rude u prošlosti. Stopa kontaminacije radijumom-226 može se uspešno proceniti prema odnosu koncentracija radijuma-226 i radijuma-228. Ovaj pristup dopunjuje procenu pogodnu za samu aktivnost radijuma-226. Rezultati detaljnog praćenja kontaminacije radijumom-226 na reci Ploučnice pokazuju dugotrajni proces poboljšanja kvaliteta hidrosfere posle kontaminacije radioaktivnim supstancama iz industrije urana. Prosečni odnos radijuma-226 i radijuma-228 za reku Ploučnice je bio 11,9 ± 3,0 1994. godine, a poslednji put posmatran 2004. godini, iznosio je 4,7 ± 1,2.

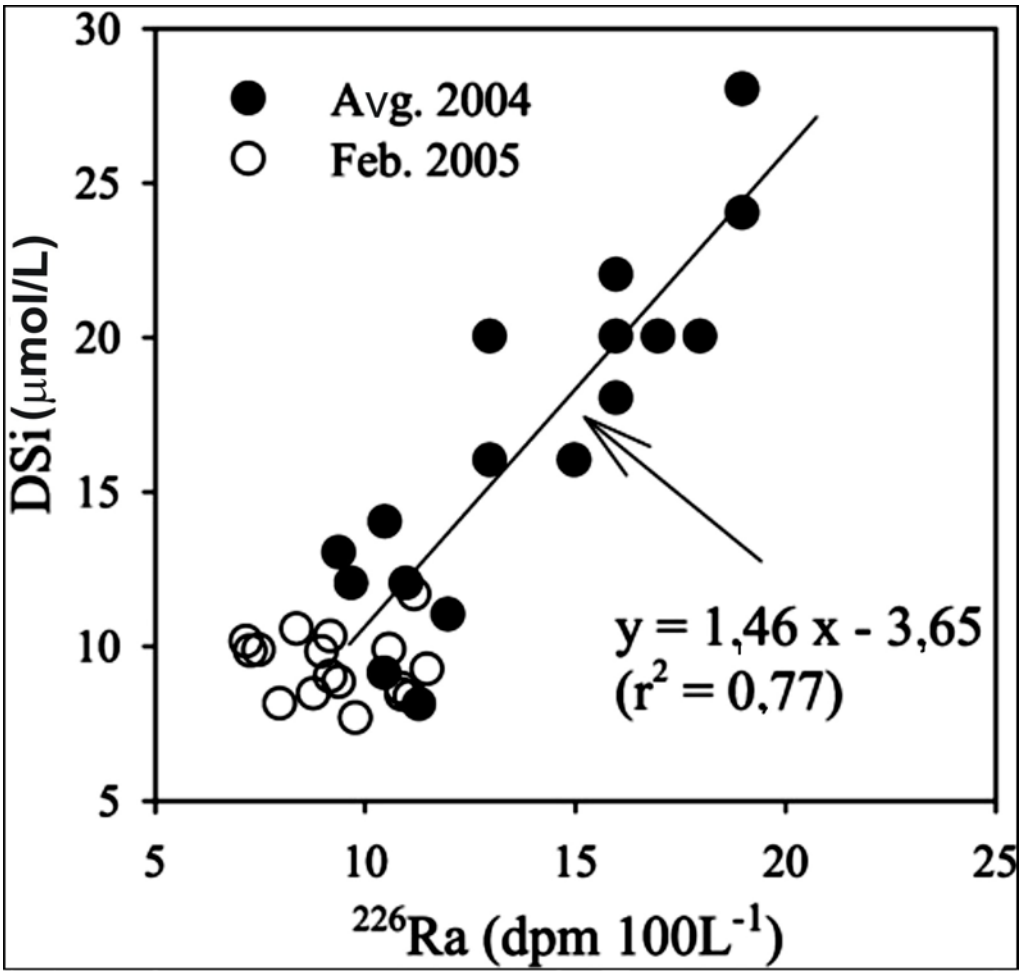
Moore (2006) su objavili rezultate izvedene iz međusobnog poređenja sadržaja izotopa radijuma u SGD južne obale Sicilije u Italiji. Uzorci izotopa radijuma su sakupljeni iz merača ceđenja vode, aktivnih vodotoka, bunara i otvora sa plaže, kao i površinske vode Sredozemnog mora. Uzorci sakupljeni unutar plovnog priobalnog basena su bili jako obogaćeni sa sva četiri izotopa radijuma u odnosu na uzorke udaljene od obale. Ovi rezultati su nametnuli zaključak da postoje jaki priobalni izvori

radijuma. Uzorci sakupljeni sa merača ceđenja vode unutar priobalja su bili 2 do 3 puta bogatiji aktivnošću radijuma i većim odnosima $^{224}Ra/^{223}Ra$ nego oni iz prekrivajuće vode. Pribalni izvor, sa verovatnim poreklom iz akvifera arteške slatke vode, bio je obogaćen ^{226}Ra u odnosu na ^{228}Ra. Izvori na pristaništu i izbušeni otvori u tlu plaže, koji pretpostavljaju slani površinski akvifer, bili su obogaćeni ^{228}Ra u odnosu na ^{226}Ra. Različiti odnosi aktivnosti $^{228}Ra/^{226}Ra$ jasno definišu ispitivane akvifere. Uzorci sakupljeni unutar plovnog priobalnog basena i na pučini, kao i uzorci sa merača ceđenja unutar priobalnog basena, sadrže osiromašen izotopski sastav. Dobijena zapažanja nagoveštavaju postojanje najmanje dva izvora SGD iz kojih dospevaju izotopi radijuma u priobalne vode. Ceđenje iz plitkog akvifera doprinosi više SGD nego izvori sa pučine. Celokupni površinski akvifer doprinosi SGD sa 81%, a arteški akvifer sa 19%. Očekivani fluks SGD za ispitivanu obalsku liniju iznosi 10^6 m^3 /km dan. Ova vrednost je najmanje pet puta veća od fluksa zasnovanog na modelu ^{222}Rn unutar priobalnog nasena. Plovnost povezana arteškim akviferom može olakšati izmenu između okeana i površinskog akvifera.

Uočen je veliki značaj advektivnog transporta vode kroz permeabilne sedimente estuara i slanih močvara. Advektivnim transportom se isporučuju značajne količine radijuma i barijuma u priobalni okean i, u nekim slučajevima, mogu se ukloniti značajne količine urana. Ove zaključke su *Moore and Shaw (2008)* zasnovali na ponovljenim analizama sedam rečno-zalivskih sistema od Severne Karoline do Floride. Fluksevi radijuma i barijuma ispitivanih rečnih sistema su se pokazali kao neadekvatni za izjednačavanje rastvorenih zaliha ovih elemenata u zalivu južnog Atlantika. Jake interakcije koje se dešavaju između površinskih voda i voda ispod površine prilikom susretanja rečnih i priobalnih močvarnih voda dovode do zaključka da su rečna ušća dominantna u pogledu njihovih hemijskih flukseva prema okeanu. Takve interakcije između reke i priobalne močvare moraju bite uzete u obzir prilikom procenjivanja flukseva materijala između kopna i okeana.
Garcia-Solsona, et al. (2008) su koristili četiri prirodna izotopa radijuma za procenu podmorskog pražnjenja podzemne vode u močvarnu oblast *Isola La Cura* severne Venecijanske lagune. Određivanjem izvora radijuma u ispitivanoj oblasti (reka, priobalni deo okeana i sediment) višak radijuma u vodi lagune je kvantifikovan preko modela masenog bilansa. Višak radijuma je pripisan izvoru podmorskog pražnjenja podmorske vode i predstavlja najvažniji input radijuma. Mogući izotopi su razmotreni iz analiza uzoraka podzemne vode sakupljenih iz piezometara sublitoralne zone[537] i močvare, izvora u močvari, kao i merača ceđenja vode koji su bili obogaćeni radijumom za jedan do dva reda veličina u odnosu na površinske vode. U suštini, propusni sloj od 80 cm dubine u okolini močvare je najverovatnije tipični izvor SGD, iako su merene slične radioaktivnosti u drugim podzemnim vodama sublitoralne zone, uzorcima prikupljenim u oblasti *Isola La Cura*. Procenjeni fluks SGD u posmatranoj

[537] **Sublitoralna zona** je deo površine zemlje koja se nalazi odmah ispod litoralne zone i stalno je pokrivena morskom vodom. Mada je sublitoralna zona proširena čak 200 m ispod nivoa mora, biljke i većina životinja se zadržavaju u gornjih 100 m, dokle dopiru sunčevi zraci.

oblasti je bio u rasponu od 1 x 10^9 do 6 x 10^9 L/dan, odnosno istog reda veličine kao rečni input u lagunu (3 x 10^9 L/dan). Glavna frakcija ovog fluksa SGD je verovatno recirkulisana morska voda, kao što se vidi iz saliniteta. Procenjeno je vreme boravka vode u trajanju od 2 dana, pomoću izotopa radijuma sa najkraćim vremenom polu raspada, kao i određivanjem količine izmenjene vode između lagune i otvorenog mora u toku ciklusa plime i oseke. Dobijeni fluks SGD se može koristiti za procenu ulaza drugih hemijskih jedinjenja, kao što su metali i nutrijenti, preko SGD koja bi mogla uticati na ekosistem Venecijanske lagune.



Slika 18/VIII *- Grafik aktivnosti ^{226}Ra prema koncentracijama D_{Si} u površinskoj morskoj vodi ispitivanog regiona u avgustu 2004. i februaru 2005. godine*

U cilju procene podmorskog pražnjenja podzemne vode i flukseva nutrijenata pokrenutih i vođenih pomoću SGD, *Kim, et al. (2008)* su avgusta 2004. i februara 2005. godine merili koncentracije nutrijenata, ^{224}Ra, i ^{226}Ra u morskoj vodi, rečnoj vodi i priobalnoj podzemnoj vodi u zalivu *Yeongil Bay* na južnoistočnoj obali Koreje. Sedimenti dna, širom plitkih oblasti ovog zaliva, uglavnom su sastavljeni od grubog

peska. Velika prekoračenja koncentracija ^{224}Ra, ^{226}Ra i Si poreklom iz SGD su bila uočena avgusta 2004. godine, dok februara 2005. godine nije bilo moguće uočiti ove prekomerne koncentracije. Na osnovu masenog bilansa ^{224}Ra, ^{226}Ra i Si, koji pokazuje konzervativne interakcije pri mešanju u morskoj vodi, SGD je procenjen na oko 6×10^6 m^3/dan, pri brzini oticanja 0,2 m/dan u plitkim oblastima sa dubinom vode manjom od 9 m, tokom avgusta 2004. godine, što je mnogo više od tipičnog nivoa SGD pronađenog u drugim priobalnim regionima širom sveta.

Koncentracije D_{Si} i ^{226}Ra u morskoj vodi su pokazale jasnu pozitivnu korelaciju (r^2 = 0,77) za vreme letnjeg perioda (slika 18/VIII). Tokom letnjeg perioda, nutrijenti poreklom od SGD u ovom zalivu su doprineli oko 98%, 12% i 76% od ukupnih ulaza rastvorenog neorganskog azota, fosfora i silikata, respektivno. Ovo istraživanje ukazuje na to da je ekosistem u ovoj priobalnoj zoni visoko propustljivog korita, tokom leta snažno uticao pomoću SGD, dok su takvi uticaji zanemarljivi tokom zimskog perioda.

Karahan, et al. (2000) su u Istanbulu određivali ukupne α i β, aktivnosti osam izvorskih voda i pet uzoraka vode iz vodovoda. Takođe, analizirane su aktivnosti Ra^{226}, Rn^{222}, Pb^{214}, Bi^{214}, K^{40} i Cs^{137} u uzorcima vode četiri jezera, četiri morske vode, jednom uzorku snega i jednom uzorku kišnice, u cilju određivanja njihove radioaktivnosti. Dobijeni rezultati su pokazali da u suštini prirodne aktivnosti u uzorcima vode za piće ne prelaze granice WHO. U četiri uzorka morske i jezerske vode aktivnosti su prelazile preko granice WHO. U pijaćoj vodi su koncentracije ukupne α i β aktivnosti bile u opsegu od 0,007 do 0,04 Bq/L i od 0,02 do 0,1 Bq/L, respektivno. U svim uzorcima su ukupne β aktivnosti bile veće od odgovarajućih ukupnih α aktivnosti. U cilju procene godišnje efikasne ekvivalentne doze unošenja tih voda, primenjena je konzervativna dozimetrijska kalkulacija korišćenjem faktora konverzije doze predloženog od strane Međunarodne komisije za radiološku zaštitu (*International Commission on Radiological Protection* - ICRP). Izračunata je prosečna efektivna ekvivalentna doza od 0,84 μSv/god za Ra^{226}.

Raspodele izotopa radijuma kontinentalnog grebenskog pojasa u blizini reke Amazon su složene funkcije saliniteta. Sadržaji jedinjenja radijuma u rečnoj i morskoj vodi za svaki izotop radijuma su bili niski. Podaci posrednog dijagrama saliniteta ,kao visoko rasutog regiona, iznad konzervativne linije mešanja, povezuju rečna i okeanska jedinjenja. Prostorne i vremenske promene mešanja sedimenta i vremena boravka vode izazivaju rasipanje podataka izotopa radijuma. *Moore, et al. (1995)* su koristili raspodele ^{226}Ra, ^{228}Ra i ^{224}Ra prikupljene tokom četiri krstarenja, predstavljajući različite uslove na grebenu za pravljenje zaliha radijuma zbog neočekivanih dodataka iz sedimenata. Korišćenjem procena vremena boravka vode, mogu se izračunati fluksevi tih izotopa radijuma iz sistema Amazona. Količina svežih rečnih sedimenata koji ulaze u sistem svake godine je adekvatna za održavanje nekonzervativnog fluksa ^{226}Ra u pojasu sedimenata, međutim, krajnje oslobađanje ^{226}Ra iz sedimenata zahteva nedelje i mesece. Za pomaganje nekonzervativnog fluksa ^{228}Ra iz ovog sistema, površinski mešoviti sloj sedimenata debljine 1 – 2 m mora biti resuspendovan svake dve godine. Rezultujući fluks omogućava 15% ulaza ^{228}Ra u površinu Atlantskog

okeana. Oslobađanje ^{224}Ra iz suspendovanih sedimenata, pre svega tečnog blata, više je nego adekvatno za održavanje zaliha ^{224}Ra u sprudu Amazona.

De Oliveira Lucas and Ribeiro (2006) su primenili metodu emanacije radona za merenje aktivnosti ^{226}Ra, rastvorenog i povezanog suspendovanim česticama, u podzemnim vodama iz dva bunara izbušenih u lomljenim granitima sa lokacije *Morungaba Batholith* intrudovanih u metamorfnu osnovu, istočne granice basena *Paraná* u državi Sao Paulo u Brazilu. Uzorci vode su prikupljeni od marta 2003. do aprila 2004. godine, u vremenskom intervalu od oko jednog meseca između uzorkovanja. Srednje aktivnosti koncentracija Ra u dva bunara su bile 47,9 ± 7,1 i 51,6 ± 8,8 mBq/L. Jasno je uočeno da ne postoji sistematska zavisnost vremena aktivnosti koncentracije ^{226}Ra. Aktivnost ^{226}Ra povezanog suspendovanim materijama sadržana u 1 L podzemne vode se smanjila tokom perioda uzorkovanja od 13 ± 1 do 0,8 ± 0,1 mBq u jednom bunaru i od 4,9 ± 0,3 do 0,6 ± 0,1 mBq u drugom bunaru.

Merenja odnosa aktivnosti ^{228}Ra/^{226}Ra u vodama mora Grenlanda, Norveške i Labradora, kao i zaliva *Bafin Bay* pokazuju jake horizontalne gradijente u površinskim vodama. Priobalne vode su bile domininatne injektovanjem ^{228}Ra iz priobalnih sedimenata. Postoji obrnuta korelacija između odnosa aktivnosti ^{228}Ra/^{226}Ra i saliniteta pri opsegu saliniteta od 30 do 36‰. Vertikalni profili ukazuju da je odnos aktivnosti ^{228}Ra/^{226}Ra, takođe, snažno kuplovan prema σ_θ,[538], osim za pojedine ragione gde je ^{228}Ra ubrizgan u vodu veće gustine nego što je presek izopikni[539] priobalne oblasti. *Moore (1980)* je koristio ova merenja u oblasti formiranja severno-atlantske duboke vode da bi procenio da ova vodena masa nastaje uz odnos aktivnosti ^{228}Ra/^{226}Ra od 0,10.

Sturchio, et al. (1993) su određivali aktivnosti izotopa radijumA (^{226}Ra, ^{228}Ra i ^{224}Ra), hemijski sastav i odnose izotopa sumpora u sulfatu za uzorke vode iz termalnih oblasti Nacionalnog parka Jelouston u Vajomingu. Aktivnosti ^{226}Ra u ovim vodama su bile u intervalu od < 0,2 do 37,9 dpm/kg. Odnos aktivnosti ^{228}Ra/^{226}Ra su bili u rasponu od 0,26 do 14,2, a odnosi aktivnosti ^{224}Ra/^{228}Ra u opsegu od 0,73 do 3,1. Koncentracije radijuma su bile obrnuto srazmerne sa uravnoteženjem temperature akvifera, što je procenjeno iz koncentracija rastvorenog silicijuma, dok odnosi aktivnosti $[Ra/Ba]_{aq}$ i ^{228}Ra/^{226}Ra zavise od odnosa U/Ba i Th/U u stenama akvifera. Glavni uticaj na koncentracije Ra u termalnim vodama lokacije Jeloustone su:

1) Zasićenje barita na ispitivanim lokacijama *Morris Geyser Basin, Mammoth Hot Springs* i drugim severnim oblastima;

2) Jonska izmena na zeolitima na lokaciji *Upper Geyser Basin*. Podaci su u skladu sa modelom u kome

2.1.) su radijum i barijum isporučeni do vode pomoću rasipanja razloženih stena akvifera i

2.2. je hemijska ravnoteža vode sa stenom brza u odnosu na 1.602 godine poluraspada ^{226}Ra.

[538] **σ_θ** kao raspodela ugaone distribucije napona za elastični medijum je definisana jednačinom *Laméa*. Pozitivna vrednost za $\sigma\vartheta$ znači rastegljiv napon, poželjan za napukli kamen.

[539] **Izopikna** je linija koja povezuje tačke iste gustine vode.

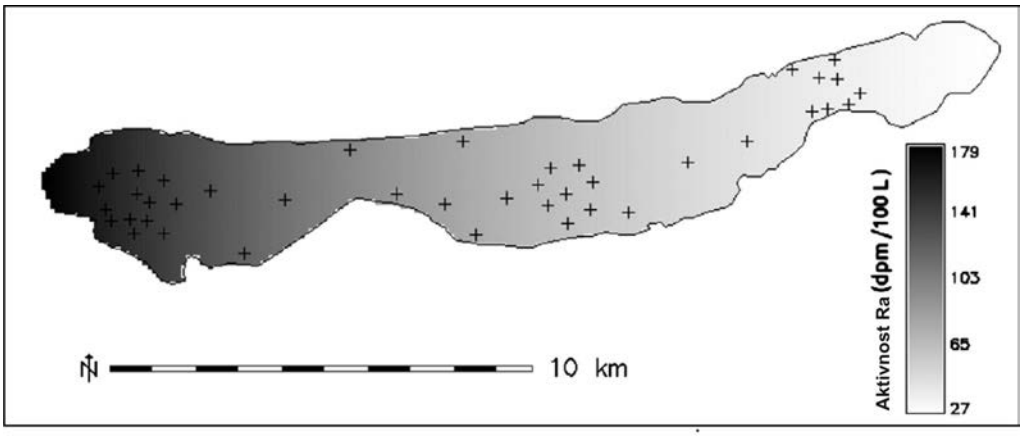
Odnos aktivnosti $^{228}Ra/^{226}Ra$ ovih voda može u nekim slučajevima održavati površinska obogaćenja izotopom ^{232}Th i/ili može da znači da je unos α-odbijanja ^{228}Ra brz u odnosu na hemijsku ravnotežu vode i stene. Odnosi aktivnosti $^{224}Ra/^{228}Ra$ pokazuju da se sveprisutni višak ^{224}Ra generalno povećava smanjenjem pH vrednosti. Blizu površine (≤ 100 m) brzine protoka termalne vode na *Mammoth Hot Springs* su procenjene iz promena $^{224}Ra/^{228}Ra$ na vrednosti ≥ 1 m h^{-1}.

Yang, et al. (2002) su merili aktivnosti prirodnih izotopa radijuma (^{226}Ra i ^{228}Ra) koji se javljaju u vodi ušća nizvodno od brane sagrađene na reci *Nakdong* u Koreji. Uzorkovanje i analize površinske vode na radijum, silikate i suspendovane materije izvedene su na 18 lokacija tokom tri perioda (jul 1997. godine, april 1998. godine i jun 1999. godine). U suštini, aktivnosti radijuma su premašile vrednosti očekivane mešanjem dve slatke vode i jedinjenja iz slane vode. Opisane su specifičnosti odgovora Ra i Si u skladu sa tri različita uslova:

1) Kada su slatkovodna pražnjenja i nivo vode na brani u odnosu na nivo mora pri niskoj plimi bili niži (april 1998. godine), prekomerni sadržaji Ra i Si su bili niži u estuaru;

2) Kada je pražnjenje slatke vode bilo veće posle jakih padavina (jul 1997. godine), prekomerni sadržaji Ra i Si su bili viši u ušću sa konzervativnim mešanjem silicijuma

3) Kada je nivo vode na brani u odnosu na nivo mora pri niskoj plimi bio najviši pod uslovima niskog slatkovodnog pražnjenja (jun 1999. godine), uočen je veliki višak Ra uz istovremene niske nivoe Si.



Slika 19/VIII *- Prostorna raspodela aktivnosti ^{224}Ra u laguni Lesina korišćenjem 41 uzorka i TSA. Lokacije uzoraka su prikazane kao crni krstići koji ilustruju gustinu uzorka korišćenu za interpolaciju*

Pojava visoke aktivnosti Ra juna 1999. godine je verovatno posledica velikih SGD nizvodno od ušća. Pošto slana podzemna voda u suštini sadrži visoke koncentracije hranljivih materija, Ba, Ra i drugih, ovaj rezultat ukazuje na važnu ulogu SGD na biogeohemiju vode ušća i vode pri obali, posebno kada je nivo vode brane visok.

Određivanje masenog bilansa izotopa radijuma se obično koristi za kvantifikaciju fluksa podzemne vode u more. Međutim, prostorna promenljivost ^{224}Ra može dovesti

u sumnju rezultate masenih bilansa u ekološkom istraživanju. *Rapaglia, et al. (2012)* su ispitivali ovu nesigurnost optimizacijom distribucije uzoraka Ra u okviru površinskog pregleda aktivnosti ^{224}Ra lagune *Lesina Lagoon* u Italiji. Posle provere prostorne zavisnosti, korišćeno je modelovanje lokacija da bi se odredila optimalna distribucija uzoraka u cilju proređenja koncepcije uzorkovanja. Analiza površinskog trenda (*Trend surface analysis* - TSA) korišćena je za interpolaciju aktivnosti Ra s kraja na kraj lagune. Nisu pronađene značajne promene korišćenjem svih 41 uzoraka ili samo 25 nasumično raspoređenih uzoraka. Rezultati TSA su pokazali linearni trend i bimodalnu distribuciju kod površinskog ^{224}Ra. Ova informacija je korišćena za uspostavljanje masenih bilansa u dva odvojena basena (istočni i zapadni). SGD je bio značajno veći u zapadnom basenu (4,8 prema 0,7 cm/dan). Prosečna aktivnost uzoraka ^{224}Ra je iznosila 93 dpm/100L i bila je u opsegu od 30 do 193 dpm/100L. Prilikom interpolacije kroz lagunu korišćenjem TSA, zatim izračunavanjem ukupnog prostornog proseka, aktivnost ^{224}Ra je bila niža i iznosila je 82 dpm/100L. Uočen je jak *WE* gradijent aktivnosti Ra sa najvišim aktivnostima nađenim u zapadnom delu lagune i najnižim aktivnostima izmerenim na istočnom kraju lagune (slika 19/VIII) Pored toga, maseni bilansi su izvedeni koristeći prosečnu aktivnost ^{224}Ra iz trenda površinskih analiza izračunatih za 41 i 25 uzoraka, respektivno, a ukupni SGD lagune je utvrđen vrednošću od 10,4 – 10,5 m^3/s. Rezultati pokazuju da je u laguni *Lesina* SGD značajan.

Loveless, et al. (2008) su ispitivali maseni bilans i odnose aktivnosti prirodnih izotopa radijuma na lokaciji *Cockburn Sound* u Australiji, u cilju boljeg razumevanja SGD u ovim priobalnim vodama. Analizirani su uzorci vode sa 11 morskih lokacija i 20 mesta podzemne vode, koji su obuhvatili tri sloja akvifera, na Ra u četiri navrata, i to krajem zime (septembar 2003. godine), početkom leta (decembar 2003. godine, krajem leta (mart 2004. godine) i sredinom zime (jul 2004. godine). Promenljiva izotopska obeležja podzemne vode ukazuje da se vertikalno mešanje može dogoditi između različitih slojeva akvifera i dva izotopski različita izvora vode identifikovana u morskima vodama unutar i izvan lokacije *Cockburn Sound.* Maseni bilans dugoživećih izotopa radijuma (^{228}Ra i ^{226}Ra) proizveo je opseg pražnjenja procenjen od $0,8 \times 10^7$ L/dan krajem leta, do $2,7 \times 10^7$ L/dan krajem zime. Obeležja izotopa radijuma u priobalnoj vodi nagoveštavaju da pražnjenje podzemne vode nije ograničeno za obalnu liniju i može se uočiti iz većeg broja izvora akvifera tokom vremenski promenljive skale.

Marović, et al. (1996) su prikazali rezultate određivanja ^{226}Ra u termalnim i mineralnim vodenim izvorima, uglavnom banjama i lečilištima u Hrvatskoj. Ove vode su u velikoj meri korišćene u medicinske svrhe i kupanje, za terapiju, rehabilitaciju i rekreaciju, dok su mineralne vode sa nekoliko lokacija korišćene za piće. Sadržaj ^{226}Ra termalnih i mineralnih voda je bio unutar intervala od 0,07 do 4,40 Bq/L. U banjama u kojima se vode koriste za kupanje i za piće, pronađeno je da su aktivnosti ^{226}Ra u nekim izvorima prelazile maksimalni dozvoljeni nivo od 1 Bq/L za pijaću vodu. Pod pretpostavkom da terapija ispijanja sadrži 1 litar mineralne vode dnevno tokom nedelju dana, opterećenje organizma koje potiče od unošenja ove vode može biti prosečno 2,1 put veće od onog koje potiče od unošenja 1 litra na dan vodovodne vode tokom jedne godine.

Hougham and Moran (2007) su merili aktivnosti prirodnih radioizotopa ^{223}Ra ($T_{1/2}$ = 11,4 dana) i ^{224}Ra ($T_{1/2}$ = 3,66 dana) u slanim barama južnog dela lokacije *Rhode Island* i kombinovali jednostavnim modelom za dobijanje nezavisne procene starosti ovih priobalnih voda. Kvartalno su prikupljani uzorci površinske i podzemne vode na uzorkivačkim mestima *Winnapaug Quonochontaug, Ninigret, Green Hill* i *Pt. Judith-Potter Ponds*, kao i približno mesečno u površinskoj vodi lokacije *Rhode Island Sound*, od početka januara 2002. godine do avgusta 2003. godine. Aktivnosti površinske vode su određene u opsegu od 1 do 78 dpm/100L i od 5 do 885 dpm/100L za ^{223}Ra i ^{224}Ra, respektivno. Aktivnosti radijuma podzemne vode su bile u rasponu od 715 dpm/100L za ^{223}Ra, i 57 – 4.926 dpm/100L za ^{224}Ra. Rezultati ukazuju na sezonske promene starosti vodene mase za *Ninigret* (5-12 dana), *Winnapaug* (2-6 dana) i *Pt. Judith-Potter Ponds* (1-9 dana), a nasuprot tome određena je relativno stalna starost za *Green Hill* (5-7 dana) i *Quonochontaug Ponds* (3-6 dana).

Clulow, et al. (1998b) su merili Ra-226 preko α-emisione spektroskopije u vodi, sedimentima i ribi (tkiva i sadržaji stomaka) iz pet jezera u vodenom slivu koji je sadržao postrojenja za rudarenje i mlevenje rude urana na lokaciji jezera *Elliot* u Ontariu, i iz kontrolnih jezera u susednom neindustrijalizovanom slivu. Procenjeni su prenosni parametri Ra-226 iz jezerske vode i sedimenata jezera do tkiva ribe i godišnji unos od strane ljudi koji su konzumirali ribu. Srednji nivoi rastvorenog ^{226}Ra su bili u opsegu od ∼76 mBq/L u vodi jezera koje je bilo pod najvećim uticajem rudarskih aktivnosti do < 10 mBq/L u kontrolnim jezerima. Tokom leta su nivoi radijuma bili postojano veći nego tokom jeseni ili zime, pri čemu je zabeležena nepovezanost promena nivoa sa promenom dubine. Nivoi radijuma u sedimentima su bili u opsegu od ∼3.000 mBq/g DW u jednom ispitivanom jezeru do < 100 mBq/g DW sedimenta u kontrolnom jezeru. Koncentracije ^{226}Ra u kostima su bile veće nego u mišićima. Jezerska pastrmka (*Salvelinus namaycush*) sadržala je nivoe ^{226}Ra u kostima (< 20 mBq/g DW) što ne pokazuje značajne lokacijske promene. Suprotno tome, bela riba koja se hrani pri dnu je imala značajno više ^{226}Ra u koštanom tkivu (do 38 mBq/g DW u jezerskoj beloj ribi *Coregonus clupeaformis*, i 76 mBq/g DW u *Prosopium cylindraceum*) u proučavanim jezerima, nego u kontrolnim (< 20 mBq/g DW). Nivoi Ra-226 u mišiću jezerske pastrmke su bili niski i pokazivali su nestalne promene među jezerima, dok nivoi u mišiću bele ribe nisu značajno promenljivi između ispitivanih i kontrolnih lokacija. Jezerska haringa (= cisco, *Coregonus artedii*), riba koja se hrani planktonom, uzorkovana samo u jezeru *Quirke Lake,* sadrži srednje nivoe ^{226}Ra od 18 mBq/g DW i 1,4 mBq/g u DW kostiju i mišića, respektivno. Nivoi ^{226}Ra u crevima, najviši su u jezerskoj pastrmci iz jezera *McCabe i Quirke* (126 ± 53, 64 ± 44 mBq/g DW, respektivno), a samo detektabilne u jezerskoj beloj ribi iz jezera *McCabe i Elliot* (24 ± 2, 36 ± 14 mBq/g DW, respektivno), dok su u u jezerskoj pastrmci i beloj ribi iz ostalih jezera bili ispod nivoa detekcije. Odnosi koncentracija (*concentration ratios* - CRs) ^{226}Ra iz vode do mišića su bili u granicama od 8 do 14 u jezerskoj pastrmci, 7 do 14 u beloj ribi i 4 do 6 u jezerskoj haringi. CRs su bili promenljivi od 81 do 142, 314 do 548 i 126 do 272 u istim vrstama. CRs su uvek bili < 1 između sedimenata i tkiva riba. Godišnji unos ^{226}Ra od strane ljudi koji su se hranili navedenom ribom, je procenjen da obezbeđuje efektivnu dozu od 0,003 mSv/god. Ovaj rezultat prikazuje mali doprinos

kako prirodnom nivou doze (> 2 mSv/god), tako i propisanom limitu doze (5 mSv/god).

Distribucije radona (^{222}Rn) iz podzemne vode, iz lagune *Indian River* na Floridi, su opisali *Smith, et al. (2008)* pomoću tri zone: niža zona gde su ^{222}Rn iz podzemne vode i sedimentno vezan (^{226}Ra) u ravnoteži, a gradijenti koncentracije su vertikalni, srednja zona gde je ^{222}Rn u višku u odnosu na sedimentno vezan ^{226}Ra, a gradijenti koncentracije su konkavno silazni i gornja zona gde su gradijenti koncentracije ^{222}Rn skoro vertikalni. Ovi podaci za ^{222}Rn su simulirani u jednodimenzionalnom numeričkom modelu uključujući advekciju, difuziju i ne lokalnu izmenu radi procene jačine komponenti SGD (slatkovodnih i morskih). Numerički model procenjuje tri parametra, brzinu curenja sveže podzemne vode, intenzitet navodnjavanja i slabljenje navodnjavanja koristeći dve simulacije Monte Carlo[540] da:

1) Obezbedi približavanje minimiziranja algoritma na globalni minimum vrednosti stečene funkcije i da su procene parametra u okviru ovog globalnog minimuma,

2) Obezbedi 90% pouzdanosti intervala od procena parametara koristeći izmerene promene aktivnosti ^{222}Rn.

Procene modela brzine ceđenja i pražnjenja su u saglasnosti sa prethodnim procenama dobijenim iz numeričkih modela protoka podzemne vode i merenjem ceđenja, te pokazuju da se sadržaj sveže vode smanjuju od obale i varira sezonski faktorom devet ili manje. Poređenje procena pražnjenja i modela padavina ukazuju na srednje vreme boravka u nezasićenim i zasićenim zonama na red veličine od 5 do 7 meseci. Brzine irigacije uopšteno se smanjuju udaljenošću od obale tokom perioda uzorkovanja. Srednja brzina irigacije je oko tri puta veća od srednje brzine ceđenja, iako su opsezi brzina irigacije i brzina ceđenja podjednaki. Mogući mehanizmi za irigaciju obuhvataju konvekciju upravljanu gustinom, pumpanje talasa i bio-irigaciju. Simulacija advekcije i navodnjavanja omogućava razdvajanje SGD u sveže podzemne vode i recirkulisane vode lagune. Podmorsko pražnjenje podzemne vode, iz izvora i difuznog curenja, odavno je prepoznato kao izvor hemijskih sastojaka do priobalja. Zato što je podzemna voda za dva do četiri reda veličina bogatija radonom u poređenju sa površinskom vodom, radon je često korišćen kao kvalitativni i kvantitativni obeleživač pražnjenja podzemne vode. Pored ovog velikog gradijenta aktivnosti, druga prednost radona je zasnovana na njegovoj klasifikaciji kao plemenitog gasa, odnosno, nije očekivano da na njegove interakcije utiče salinitet, redoks i dijagenetski uslovi prisutni u vodenim sredinama. Tokom trogodišnjeg uzorkovanja podzemlja ušća (*subterranean estuary* - STE) u zalivu *Waquoit Bay*, u Masačusetsu, *Dulaiova, et al. (2008)* su pronašli izrazite promene aktivnosti radona (50 – 1.600 dpm/L) preko slatkovodno-slane međupovršine akvifera. Praćena je hemija podzemne vode i aktivnost radona na osam fiksnih dubina pretežno od 2 do

[540] Metode ***Monte Carlo*** su klasa kompjuterskih algoritama koji se oslanjaju na ponovljena slučajna uzorkovanja u cilju izračunavanja njihovih rezultata. Ove metode se često koriste u kompjuterskim simulacijama fizičkih ili matematičkih sistema. *Monte Carlo* metode su veoma pogodne za kompjuterska izračunavanja i imaju tendenciju korišćenja kada je neizvodljivo izračunati tačan rezultat pomoću determinantnog algoritma.

5,6 m kroz STE i pronađene su sezonske fluktuacije aktivnosti na dubinama gde je primećen povišen radon. Pretpostavljeno je da je veći deo ^{222}Rn podzemne vode proizveden od površinski vezanih čestica ^{226}Ra i da je akumulacija ovog radijuma verovatno regulisana prisustvom mangan hidroksida. Slojevi mangan-hidroksida nastaju u tranzicionoj zoni saliniteta (*salinity transition zone* - STZ), gde se voda visokog saliniteta, visokim sadržajem mangana, i niskim redoks potencijalom meša slatkom vodom. Odgovarajući na sezonalnost dopune akvifera, lokacija STZ i slojevi sa mangan-hidroksidom obogaćenim radijumom prate sezonsko kretanje slatke vode na zemljištu ili u blizini zaliva. Ovo rezultira sezonskim promenama u dubini gde su uočene povećane aktivnosti radona. Zaključak ovog istraživanja je da je slatkovodni deo STE imao obeležje radona potpuno drugačije od STZ ili recirkulisane morske vodi. Dakle, aktivnost radona u SGD zavisi od odnosa slatke i recirkulisane morske vode tokom pražnjenja podzemne vode.

Inoue, et al. (2007) su koristili γ- spektrometriju za određivanje odnosa aktivnosti ^{228}Ra/^{226}Ra i aktivnosti ^{137}Cs, u 84 priobalna uzorka vode prikupljenih sa šest lokacija duž glavnog ostrva Japana, Honšu*,* unutar Japanskog mora, uključujući i tesnac *Tsushima Strait*, lokaciju niske prirodne radioaktivnosti i dve druge tipične lokacije na ostrvu Honšu, i to obalu Pacifika i tesnac *Tsugaru Strait* u intervalima od jednog meseca tokom 2006. godine. Odnos ^{228}Ra/^{226}Ra u priobalnim vodama Japanskog mora je pokazivao slične oblike sezonskih promena sa minimalnim vredostima tokom ranog proleća (^{228}Ra/^{226}Ra = 0,6 – 0,8), maksimalnim vrednostima tokom jeseni (^{228}Ra/^{226}Ra = 1,5 – 3), i vreme zaostajanja njihove vremenske promene (∼ 2,5 meseca i preko ∼ 1.300 km udaljenosti). Međutim, druge dve lokacije nisu pokazivale periodične promene. Za razliku od pozitivne korelacije između aktivnosti ^{137}Cs (0,6 – 1,7 mBq/L) i saliniteta (15 – 35), odnos ^{228}Ra/^{226}Ra u priobalnim uzorcima vode iz Japanskog mora nije bio uočen u korelaciji sa salinitetom, a povećanje odnosa ^{228}Ra/^{226}Ra nije bilo kao što je zabeleženo (0,5 – 1; maj–jun 2004. i 2005. godine) tokom migracije duž ostrva Honšu. Ulaz vode izvedene sa zemljišta i/ili difuzija radijuma iz priobalnih sedimenata su malo verovatno imali uticaj na velike sezonske promene odnosa ^{228}Ra/^{226}Ra proučavane u ovim uzorcima voda. Sezonska promena odnosa ^{228}Ra/^{226}Ra zabeležena za priobalne vode Japanskog mora je razmotrena uglavnom kontrolisanim značajnim promenama odnosa mešanja ^{228}Ra-siromašnih u moru Kurošio i ^{228}Ra-bogatih kontinentalnih voda grebena unutar Istočnog kineskog mora. Posle prolaska kroz moreuz *Tsushima*, ova vodena masa se kreće severoistočno duž obale Japanskog mora, kao morska struja *Tsushima Coastal Branch Current*.

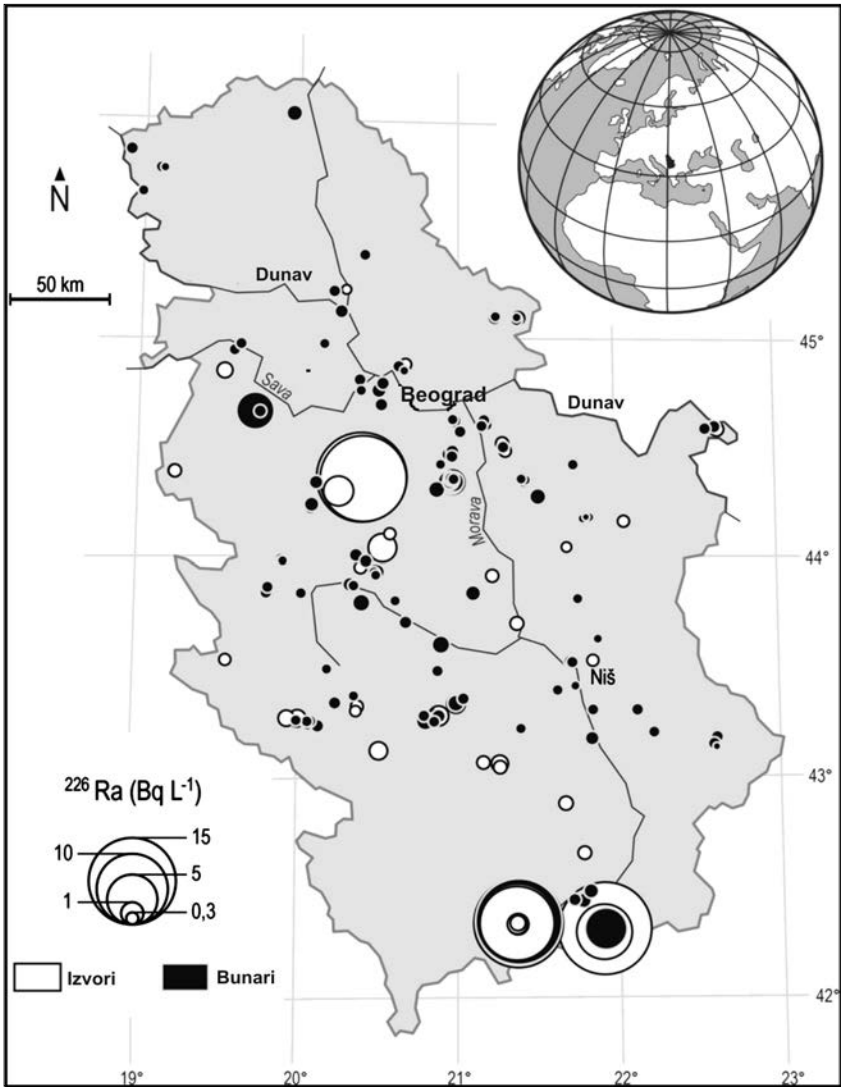
U zalivu *Great South Bay* u Njujorku prethodna istraživanja su pokazala da ispuštanje hranljivih materija sa SGD može izazvati štetna cvetanja algi. *Beck, et al. (2008)* su procenili SGD zaliva *Great South Bay,* tokom avgusta 2006. godine, prikazivanjem masenog bilansa za svaki rastvoreni izotop radijuma (^{224}Ra, ^{223}Ra, ^{228}Ra, ^{226}Ra). Zalihe pokazuju značajan nepoznati izvor (između 30% i 60% od ukupnog unosa) radijuma do zaliva. Ova neuravnoteženost može biti rešena pomoću fluksa podzemne vode obogaćene radijumom reda veličine od 3,5 – 4,5 × 10^9 L/dan, u zavisnosti od izotopa Ra. Pomoću radijuma procenjene brzine SGD su bile u dobrom slaganju sa prethodno procenjenim putem modela toka koji se smanjuje eksponencijalno udaljenošću od

obale. U poređenju sa prethodnim izveštajima o SGD do zaliva, pražnjenje procenjeno pomoću radijuma mora da sadrži oko 90% recirkulisane morske vode. Dobro slaganje, između Ra i na osnovu modela procenjenih protoka, nagoveštava da se primarno uzorkovanje podzemne vode SGD najbolje odvija na malim dubinama u sedimentima na kratkom rastojanju prema zalivu tokom niske plime. Aktivnosti Ra su pokazivale značajnu promenljivost u plićim uzorcima (< 2 m) podzemne vode, koja je bila u granicama od 0,3 do 58 dpm 100 L^{-1} (^{223}Ra), 34 do 1.797 dpm 100 L^{-1} (^{224}Ra), 32 do 302 dpm 100 L^{-1} (^{226}Ra), i 28 do 746 dpm 100 L^{-1} (^{228}Ra) (tabela 3/VIII). Aktivnosti kratkoživećeg Ra izmerene na lokaciji *Roe Avenue* su bile mnogo niže u februaru 2006. godine u poređenju sa avgustom 2005. godine (tabela 3/VIII), kao i niže od izmerenih vrednosti na bilo kojem od ispitivanih uzorkovanih tačaka. Februarski uzorci su bili najvećim delom sveži, ali na mnogobrojnim tačkama tokom avgusta 2005. godine, visoke aktivnosti Ra su izmerene jedino u svežim podzemnim vodama. Nije jasno zašto su dobijene vrednosti aktivnosti iz februara 2006. godine toliko niske, mada isti mogu ukazivati na značajnu sezonsku promenljivost. Sledstveno tome, u studiji su kao validne izabrane prosečne vrednosti aktivnosti Ra iz avgusta 2005. godine (tabela 3/VIII.)

Tabela 3/VIII *- Aktivnosti radijuma i saliniteti uzoraka plitke podzemne vode u priobalnim propustljivim sedimentima zaliva Great South Bay*

Šifra lokacije	*Period uzorkovanja*	*Dubina (cm)*	*Salinitet*	*^{223}Ra*	*^{224}Ra*	*^{226}Ra*	*^{228}Ra*
				dpm 100 L^{-1}			
GP	avgust 2005	150	5	3,4 ± 0,6	289 ± 15	42 ± 5	129 ± 12
GP	avgust 2005	180	0	13,0 ± 1,1	294 ± 16	94 ± 11	155 ± 18
RA	avgust 2005	10	26	21,8 ± 1,5	714 ± 23	110 ± 13	190 ± 22
RA	avgust 2005	25	7	55,0 ± 2,3	1705 ± 71	302 ± 24	746 ± 50
RA	avgust 2005	50	0	57,8 ± 2,6	1797 ± 83	201 ± 17	585 ± 37
BB	avgust 2005	30	24	5,5 ± 0,5	341 ± 17	32 ± 3	42 ± 5
BB	avgust 2005	170	0	2,4 ± 0,3	72 ± 2	39 ± 4	28 ± 4
WS	avgust 2005	70	25	6,5 ± 0,6	412 ± 20	33 ± 4	41 ± 6
WS	avgust 2005	180	19	22,3 ± 1,2	680 ± 23		
RA	februar 2006	10	15	1,3 ± 0,2	40 ± 1,9		
RA	februar 2006	40	4	1,8 ± 0,5	41 ± 2,6		
RA	februar 2006	90	0	1,3 ± 0,2	70 ± 2,6		
RA	februar 2006	140	0	0,7 ± 0,2	34 ± 2,1		
RA	februar 2006	180	0	0,3 ± 0,1	45 ± 2,3	-	-
Samo prosečne vrednosti za avgust 2005.				20,9 ± 21,5	700 ± 628	106 ± 98	240 ± 273

Dragović, et al. (2012) su prikazali rezultate ispitivanja koncentracija aktivnosti radijuma u bunarskim i izvorskim vodama sa 170 uzorkivačkih mesta u Srbiji i njihove odnose prema geološkim formacijama. Koncentracije aktivnosti ^{226}Ra su određene u intervalu od 0,12 – 14,8 Bq/L u bunarskim vodama i 0,18 – 17,0 Bq/L u izvorskim vodama. Rezultati su korišćeni za zasnivanje mape koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u analiziranim vodama, koja nagoveštava regione za razmatranje procene potencijalne izloženosti radijacije lokalnih zajednica, jer bi se ova voda mogla koristiti za piće. Najviše koncentracije aktivnosti ^{226}Ra su uglavnom povezane granitnim i metamorfnim stenama uz pojave mineralizacije urana. Prostorna raspodela koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u bunarskim i izvorskim vodama je prikazana na slici 20/VIII.Od svih bunarskih voda jedino je ona uzorkovana u Klokot banji bila visoko obogaćena izotopom ^{226}Ra (14,8 Bq/L). U tri ostale bunarske vode koncentracije aktivnosti ^{226}Ra je bila iznad 1 Bq/L (Smederevska Palanka, 1,64 Bq/L; Cerovac, 2,84 Bq/L i Bujanovačka banja, 3,51 Bq/L). Izvorske vode povišenog ^{226}Ra su nađene u Klokot banji (15,7 Bq/L) i Bujanovačkoj banji (17,2 Bq/L). Ovo istraživanje ukazuje na potrebu daljeg istraživanja koje uključuje hemijski sastav vode, geohemijske uslove sredine, brzine pražnjenja, transport i druge fenomene koji mogu da utiču na migraciju radijuma i njegovu akumulaciju u podzemnoj vodi. SGD sa inputima nutrijenata u određenim regionima mogu imati značajnu ulogu u regulisanju kvaliteta vode priobalnih regiona. *Ji, et al. (2013)* su određivali aktivnosti četiri prirodno prisutna izotopa radijuma (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra i ^{228}Ra) i koncentracije nutrijenata u površinskoj vodi, priobalnoj podzemnoj vodi i rečnoj vodi u zoni mešanja lagune *Laoye Lagoon* u cilju procenjivanja flukseva. SGD korišćenjem nekoliko modela. Aktivnosti četiri izotopa radijuma u podzemnoj vodi su bile značajno veće od onih u uzorcima površinske vode. Koristeći model odnosa aktivnosti ^{224}Ra/^{228}Ra (AR), procenjena je prosečna starost vode u laguni na 3,2 dana, što je bilo uporedivo sa vremenom proticanja od 4 dana. Na bazi viška izotopa radijuma i starosti vode lagune, procenjeni fluksevi SGD (kao 10^6 m^3/dan) određeni su u opsegu od 2,64 do 5,32, sa prosečnom vrednošću od 4,11. Pored toga, korišćen je bilans Si za procenjivanje fluksa SGD (4.8×10^6 m^3/dan) koji je bio blizak rezultatima izračunatim za radijum. Fluksevi nutrijenata izvedeni iz SGD (u mol/dan) su iznosili za rastvoreni neorganski azot 1,7 x 10^5, $PO_4^{3-} = 5{,}2 \times 10^2$, i $SiO_3 = 5{,}3 \times 10^4$. Nadalje, primenjen je pristup biogeohemijskog budžeta korišćenjem SiO_3 kao obeleživača za procenu uticaja SGD. Razlike između očekivanih rezultata dobijenih radijumom i SiO_3 mogu ukazivati na različite putanje inputa nutrijenata.



Slika 20/VIII *- Prostorna raspodela aktivnosti ^{226}Ra u bunarskim i izvorskim vodama Srbije*

Torijum

Santschi, et al. (2006) Od 60-tih godina XX veka, izotopi torijuma zauzimaju posebno mesto u okeanografskim aplikacijama kao obeleživači za određivanje brzina i mehanizama čišćenja u okeanu, dinamika čestica i flukseva ugljenika. Zbog njihove jedinstvenosti i konstantnih brzina produkcije od rastvorljivih izvornih nuklida urana i radijuma, izotopska neuravnoteženost se može upotrebiti za izračunavanje brzina i vremenskih opsega nataloženih čestica. Osim toga, deljenjem čestičnog ^{234}Th (isto tako, u principu, i drugih nuklida torijuma) do ugljenika (i drugih elemenata), i povezivanjem ovog odnosa sa neravnotežom između radioaktivnog elementa i izotopa nastalih njegovim raspadom u vodenoj koloni, moguće je izračunati flukseve ugljenika i drugih elemenata. Većina ovih aplikacija su moguće sa slabim poznavanjem hemijskih svojstava rastvorenog torijuma, osim njegovog oksidacionog stanja (IV) i tendencijom da se jako adsorbuje na površinama, odnosno njegovog čestičnog ili površinskog dejstva(aktivnosti). Međutim, upotreba bilo kog obeleživača je sprečena nedostatkom poznavanja njegovih hemijskih svojstava. Prethodna posmatranja promenljivosti odnosa ugljenika i ^{234}Th u različitim tipovima čestica, kao i sjedinjavanja Th(IV) sa različitim morskim organskim biomolekulima, dovela je do potrebe za sagledavanjem trenutnog poznavanja i saznanja koja buduća nastojanja moraju biti usvojena da bi se razumela hemija torijuma u moru.

Langmuir, (1980) je sakupio iz literature, kritički ocenio i procenio gde je to bilo neophodno, za temperaturu od 25 °C i pritisak od 1 atm, termodinamička svojstva 32 jedinjenja rastvorenog torijuma i 9 čvrstih faza koje sadrže torijum. Iako podaci nisu kompletni, naročito za minerale torijuma i organske komplekse, mogu se doneti neki eksperimentalni zaključci. Rastvoreni torijum je skoro bez izuzetka kompleksiran u prirodnim vodama. Na primer, na osnovu koncentracija liganada koje su karakteristične za podzemnu vodu (ΣCl = 10 mg/L, ΣF = 0,3 mg/L, ΣSO_4 = 100 mg/L, i ΣPO_4 = 0,1 mg/L), preovladavajuća jedinjenja torijuma su $Th(SO_4)^0_2$, ThF^{2+}_2 i $Th(HPO_4)_2^0$ ispod pH ~ 4,5; $Th(HPO_4)^{2-}_3$ od oko pH 4,5 do 7,5; i $Th(OH)^0_4$ iznad pH 7,5. Na osnovu konstanti stabilnosti za torijum citrat, oksalat i komplekse EDTA, moguće je da organski kompleksi preovlađuju nad neorganskim kompleksima torijuma u organski bogatim tekućim vodama, močvarnim vodama, horizontima zemljišta i sedimentima u vodi. Rastvoreni torijum u morskoj vodi je verovatno prisutan u organskim kompleksima i kao $Th(OH)^0_4$. Tendencija torijuma da formira jake komplekse povećava njegovu mogućnost za transportom u prirodnim vodama za više redova veličina ispod vrednosti pH od 7 u slučaju neorganskog kompleksiranja, i ispod oko pH 8 kada je moguće organsko kompleksiranje. Postojanje kompleksa, pored onih koji su formirani hidroksilom, proizilazi očigledno iz činjenice da je izmereni rastvoreni torijum u slatkim površinskim vodama (pH vrednosti uglavnom 5 - 8) obično u opsegu od oko 0,01 do 1 µg/L, a u površinskoj morskoj vodi (pH = 8,1) iznosi oko 0,00064 µg/L. Ovo je

u suprotnosti sa izračunatom rastvorljivosti torijanita[541] u čistoj vodi koja iznosi samo 0,00001 μg/L Th kao $Th(OH)^0_4$ ispod pH 5. Iako kompleksiranje povećava rastvorljivost teških minerala koji sadrže torijum ispod pH 8, maksimalne koncentracije torijuma u prirodnim vodama su verovatno ograničene uopšte malim brojem i sporom brzinom rastvaranja ovih minerala i procesima sorpcije, a ne ravnotežom mineral-rastvor.

Torijum je poznat po tome da snažno adsorbuje čestice iz okruženja, međutim, njegov koeficijent sorpcije se mora formalno kvantifikovati da bi se opravdala njegova upotreba kao obeleživača ili proučavala njegova interakcija sa česticama iz okruženja. *Degueldre and Kline (2007)* su razvili model površinskog kompleksiranja da bi se simulirala sorpcija metala na koloide i taloženje polimerizacijom na njihovoj površini. Uzajamne veze između hidrolize i površinskog kompleksiranja su sistematski upotrebljene za procenu svih konstanti površinskog kompleksiranja na osnovu odgovarajuće konstante hidrolize. Ovaj model je zasnovan na adsorpciji metala na slobodna mesta, kao i na već kontaminirana mesta. Koeficijent raspodele (K_d) je izračunat za sorpciju Th(IV) i polimerizaciju na koloide Al_2O_3, TiO_2, FeOOH, i SiO_2. Proračuni su izvedeni za uticaj polimera različitih dužina lanaca, pH vrednosti, radijusa koloida i koncentracije metala i koloida. Potvrđeno je da se najveća sorpcija pojavljuje pri prosečno neutralnim pH vrednostima. Pokazano je da pri niskim koncentracijama metala, polimerizacija značajno ne utiče na koeficijent raspodele, ali kako koncentracije metala dostignu koncentraciju površinskih mesta, koeficijenti raspodele se mogu povećati pre prestanka slabljenja pri saturaciji za polimere ograničenih veličina. Kako se veličina koloidnih čestica smanjuje, koeficijenti raspodele se povećavaju, kao što je i očekivano za date masene koncentracije. Kada se uporedi uticaj koloidnih materijala, TiO_2 pokazuje najviše K_d vrednosti koje prate Al_2O_3, FeOOH, i konačno SiO_2. Pošto je polimerizacija nastala pod uticajem metala. a ne na tipa koloida, jednom kad polimerizacija započne uticajem na K_d vrednosti, vrednosti za sva četiri tipa koloida postaju slične. Međutim, saturacija torijuma u rastvoru se očigledno javlja pre polimerizacije. K_d vrednosti dobijene iz literature su uporedive sa vrednostima koje su izračunate korišćenjem prezentovanog modela.

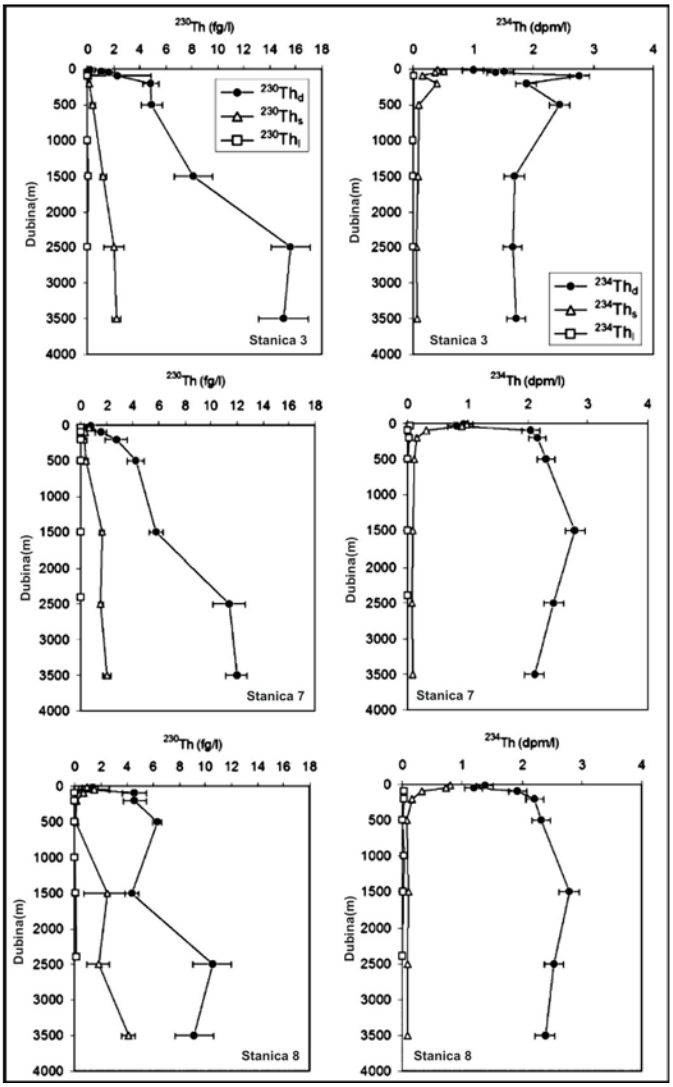
Izotopi Th(IV) su važne alatke u okeanografskim istraživanjima i koriste se kao obeleživači dinamike čestica i flukseva POC izvan eufotične zone pomoću upotrebe odnosa ^{234}Th/POC. Ovi pristupi se oslanjaju na empirijski određene i varijabilne odnose POC/^{234}Th, koji se mogu kontrolisati u delovima koji obiluju egzopolimernim supstancama. EPS sadrži kisele polisaharide i izlučeni su fitoplanktonom i bakterijama. *Quiroz, et al. (2006)* su izveli eksperimente radioobeleživačima sa EPS-om iz mikrobioloških kultura da bi se odredilo vezivno okruženje vezujućih liganada ^{234}Th(IV) u koloidima i suspendovanim česticama morskih sistema. U ovim eksperimentima, raspodela ^{234}Th tokom izoelektričnog fokusiranja (*isoelectric focusing* - IEF) i

[541] **Torijanit** je redak torijum oksidni mineral, ThO_2. Dobio je ime po visokom sadržaju torijuma, pored kojeg, takođe, sadrži okside urana, lantana, cerijuma, prazeodijuma i neodimijuma. Pored toga, sadrži helijum i pokazuje blagu radioaktivnost. U prirodi se nalazi u obliku malih teških, crnih kubičnih kristala.

poliakrilamidne gel elektroforeze je povezana sastavom funkcionalne grupe EPS i COM izolovane iz Meksičkog zaliva korišćenjem tangencijalne ultrafiltracije. EPS je ekstrahovan iz fitoplanktona (*Emiliania huxleyi* i *Synechococcus elongatus*) i bakterija (*Sagittula stellata* i *Roseobacter gallaeciensis*) ponovljenim alkoholnim taloženjem. Koncentracije fosfata i sulfata su određene korišćenjem jonske hromatografije (*ion chromatography*). Profili IEF ukazuju da su 49% do 65% ^{234}Th-označenog EPS-a iz planktona i bakterija, kao i uzorci COM iz Meksičkog zaliva, koncentrovani ispod pH vrednosti 4, blizu izoelektrične tačke, pH_{IEP}, od oko 2. Maksimumi karboksilne kiseline za ekstrahovane uzorke EPS i COM su se pojavili pri približnom pH_{IEF} kao ^{234}Th(IV). Maksimum fosfata je uočen pri istoj pH_{IEF} vrednosti kao ^{234}Th(IV) za EPS iz *R. gallaeciensis i S. elongatus.* Maksimum sulfata se pojavio pri istom pH_{IEF} kao ^{234}Th(IV) za EPS od *S. elongatus* i COM. Molarna masa jako vezujućeg liganda Th(IV) varira od 1 do 14 kDa, u zavisnosti od jedinjenja, ali je određen vrednostima oko 10 kDa u COM. Na taj način, u zavisnosti od vrsta planktona i bakterija, molarna masa i kompozicija specifične funkcionalne grupe jako vezanog amfifilnog[542] biomolekula za ^{234}Th(IV) može da varira. Prema tome, različite kiselinske funkcionalne grupe mogu, vremenom, da doprinesu vezivanju Th(IV) za helatne ligande EPS, koji, takođe, imaju različite molarne mase. Ovo nagoveštava da se vezivno okruženje za Th(IV), koji je prisutan pri ukupnim koncentracijama najmanje milion puta manjim u odnosu na kiselinske funkcionalne grupe, sastoji od jakih polidentatnih helatnih kompleksa u nagomilanim strukturama karboksilata, sulfata i/ili fosfata. Kombinacija jakih helatnih grupa i amfifilnosti daje ovom biomolekulu jedinstvena svojstva *lepljivog* liganda.

[542] **Amfifilni** je termin koji opisuje hemijsko jedinjenje koje poseduje kako hidrofilne, tako i lipofilne osobine. Takvo jedinjenje se naziva amfifilno ili amfipatično.

Coppola, et al. (2006) su sakupili rastvorene i čestične uzorke da bi proučili raspodele izotopa torijuma (^{234}Th, ^{232}Th i ^{230}Th) u vodenoj koloni Indijskog sektora Južnog okeana (od *42°S* do *47°S* i od *60°E* do *66°E*, severno od polarnog fronta) tokom južnog leta 1999. godine. Vertikalni profili prekomerenog ^{230}Th (^{230}Th$_{xs}$) linearno se povećavaju dubinom u površinskoj vodi (0 – 100 m). U ovoj studiji, kombinacija ^{230}Th$_{xs}$–^{234}Th je primenjena samo od 0 do 100 m, pošto je poluživot ^{234}Th suviše kratak da bi mogao biti upotrebljen kao marker u dubokim vodama (slika 21/VIII). Primenjen je model da bi se izračunalo vreme zadržavanja koje se odnosi na sakupljanje torijuma (τ_{scav}). Uočena je niska vrednost τ_{scav} u zoni polarnog fronta (*Polar Front Zone* - PFZ) u poređenju sa proračunatom vrednošću u zoni subtropskog fronta (*Subtropical Front Zone* - SBTZ). Promene u sastavu čestica PFZ-a i SBTZ-a mogu da utiču na efikasnost sakupljanja ^{230}Th$_{xs}$ i objašnjavaju ovu razliku. Inovativno povezivanje između ^{234}Th i ^{230}Th$_{xs}$ je onda upotrebljeno da simultano ograniči brzine taloženja malih (0,6 – 60 μm) i velikih (iznad 60 μm) čestica. Iako različiti hidrološki i biogeohemijski režimi ispitani tokom istraživačkog krstarenja ANTARAS IV nisu objasnili prostornu promenjivost procena brzine padanja, rezultati ukazuju da manje čestice mogu da dospeju na morsko dno severno (60 ± 2 m/dan, stanica 8) u odnosu na jug od lokacije *Agulhas Return Current* (119 ± 23 i 130 ± 5 m/dan na stanicama 3 i 7, respektivno). Ova informacija je neophodna za razumevanje transporta čestica i u širem smislu eksport ugljenika. U dubokoj vodenoj koloni, koncentracije ^{230}Th$_{xs}$ se ne



Slika 21/VIII *- Vertikalni profili koncentracija ^{230}Th$_{xs}$ (fg/L) and ^{234}Th (dpm/L) u rastvorenim, malim i velikim česticama (obeleženi respektivno kao d, s i l)*

povećavaju linearno dubinom, verovatno zbog bočnog transporta dubokih voda severnog Atlantik (*North Atlantic Deep Water* - NADW) od Atlantika do indijskog sektora, koji obnavlja duboke vode i smanjuje koncentracije $^{230}Th_{xs}$. Primenjen je specifični transportni model $^{230}Th_{xs}$ u dubokoj vodenoj koloni koji dozvoljava određivanje vremena putovanja NADW-a koje iznosi od 2 do 15 god.

Forster, et al. (2009) su merili aktivnosti prirodno prisutnog, kratkoživećeg i visoko čestično reaktivnog radioniklidnog obeleživača ^{234}Th u rastvorenoj i čestičnoj fazi na tri uzorkivačka mesta plitke vode (maksimalne dubine vode: 15,6; 22,7 i 30,1 m) u zalivu *Mecklenburg Bay*, u jugozapadnom delu Baltičkog mora, da bi ograničili trajanje kretanja i taloženje čestične materije. Aktivnosti čestično vezanog (> 0,4 μm) i ukupnog (čestični + rastvoreni) ^{234}Th su bile u opsegu od 0,08 – 0,11 dpm/L i 0,11 – 0,20 dpm/L, respektivno. Odnos aktivnosti ukupnog ^{234}Th i njegovog izvornog nuklida ^{238}U, koji ima dug životni vek, bio je ispod jedinice (opseg: 0,09 - 0,19) ukazujući na znatnu radioaktivnu neuravnoteženost kroz vodenu kolonu, veoma dinamičnu potrošnju metala u tragovima i uklanjanje čestica iz vodene kolone na sve tri stanice. Za diskusiju rezultata ove studije podaci za ^{234}Th iz ovog istraživanja su kombinovani prethodno objavljenim aktivnostima ^{234}Th iz vodene kolone i podacima o čestičnim materijama iz zaliva *Mecklenburg (Kersten, et al. 1998).* Dobijena srednja vertikalna raspodela ukupne nestabilnosti $^{234}Th/^{238}U$ je upotrebljena da bi se izračunao depozicioni ^{234}Th fluks do sedimenta. Postojala je virtuelna konstanta neto silaznog fluksa ^{234}Th od oko 28 dpm m^{-2} dan^{-1} koja napušta svaki vodeni sloj od jednog metra debljine. Neto vreme zadržavanja čestične materije dostavljene preko torijuma-234, s obzirom na taloženje iz datog pojasa u vodenoj koloni, obično su reda veličine dana, ali sa maksimalnim vrednostima do nekoliko nedelja. Na osnovu prosečnog odnosa čestične materije sa čestično vezanim ^{234}Th, procenjen je neto fluks od oko 145 mg PM m^{-2} dan^{-1} pri napuštanju svakog vodenog sloja od jednog metra debljine. Izračunati kumulativni fluksevi čestične materije nastali od vodene kolone na morskom dnu su duplo veći u odnosu na prethodno objavljene proračune nastale od sedimenata za zaliv *Macklenburg*. Ovo ukazuje da je oko pola nataloženog čestičnog materijala eksportovano iz proučavane oblasti i/ili učestvuje u procesima, kao što su mehanički poremećaji, remineralizacija i rastvaranje. Bočna redistribucija čestične materije i čestični poremećaji u vodenoj koloni (nasuprot sedimentu) verovatno su potpomognuti ponovljenom čestičnom resuspenzijom i ponovnim taloženjem na morskom dnu pre krajnjeg sedimentnog ukopavanja. Važnost neto bočne redistribucije čestične materije se najverovatnije povećava prema morskom dnu i postaje naročito visoka u najnižih nekoliko metara vodenog stuba.

Shtangeeva, et al. (2005) su konstatovali da su brojni nuklearni akcidenti, kao što je onaj u Černobilju, rezultovali globalnom kontaminacijom zemljišta veštačkim radionuklidima. To je podstaklo mnoge radioekologe da pokušaju da definišu mehanizam interakcije radionuklida između zemljišta i biljaka. Zemljišta i biljke sadrže različite prirodno rasprostranjene radioaktivne elemente, mada je njihova koncentracija u biljkama generalno veoma mala. Geohemija urana i torijuma ima posebnu pažnju u radioekološkim istraživanjima. Osnovno poznavanje biogeohemijskog ponašanja ovih metala i procesa koji su uključeni u njihovu migraciju

u životnoj sredini su, takođe, od praktičnog značaja u proizvodnji električne energije, vodosnabdevanju, poljoprivredi, oslobađanju kanalizacione vode, zaštiti životne sredine i remedijaciji. Iako postoje izveštaji u literaturi o biogeohemiji oba elementa *(Rodrigues, et al. 2002; Vera Tomé, et al. 2003)*, broj publikacija o uranu je mnogo veći. To ne iznenađuje jer je uran važan element za proizvodnju nuklearne energije. Preko 16% potrošnje električne energije u svetu je proizvedeno iz urana u nuklearnim reaktorima, a potrošnja urana po godini iznosi 65.434 t *(Hore-Lacy, 2003)*. Istraživanja o negativnom uticaju i transportu torijuma u životnoj sredini su više ograničena. Međutim, biogeohemija torijuma je izazvala više interesovanja kod naučnika koji se bave problemima životne sredine *(Sar and D'Souza, 2002; Morton, et al. 2002)*. Torijum je u velikoj meri rasprostranjen u životnoj sredini i javlja se u malim koncentracijama u vodi, zemljištu, stenama, biljkama i životinjama. Torijum je karakterističan litofilni element i njegovo geohemijsko ponašanje je veoma slično ponašanju lantanoida (naročito cerijuma), hafnijuma i urana. Geohemija torijuma je pojednostavljena prisustvom samo jednog valentnog stanja, +4. Budući da je torijum u rastvoru visoko opterećen katjon, izlaže se znatnom uzajamnom dejstvu sa vodom i mnogim anjonima (*Wright, 1999)*, u pravcu formiranja kompleksnih jedinjenja.

Tipičan opseg koncentracije torijuma u zemljištima je 2 – 12 mg/kg, sa prosečnom vrednošću od 6 mg/kg *(Kabata-Pendias and Pendias, 2000)*. Usvajanje torijuma preko biljaka zavisi od brojnih faktora kao što su vrsta biljke, tip zemljišta i sastav torijuma u zemljištu *(Shtangeeva and Ayrault, 2004)*. Koncentracija torijuma u biljkama može različito zavisiti od dela biljke, ali je uvek niža u odnosu na koncentraciju u zemljištu. Koncentracija torijuma je mnogo viša u korenju u odnosu na koncentraciju u lišću i semenu *(Pulhani, et al. 2000)*. Vrlo malo se zna o fitotoksičnosti torijuma. Hemijska toksičnost aktinoida može biti slična kao kod teških metala, međutim, jonizujuće dejstvo je vezano radioaktivnim raspadanjem i može da ima dodatno toksično dejstvo na biljku. Prirodne koncentracije torijuma u biljkama mogu da izazovu izvesne probleme po vegetaciju. Efekti sigurno mogu biti značajni kada koncentracija radionuklida premašuje mikromolarne nivoe u biomasi. U ovom slučaju veće koncentracije torijuma mogu da na određen način utiču na biohemijske i fiziološka procese u biljkama. Takođe, postoji mogućnost proizvodnje toksičnih nuklida kao posledica radioaktivnog raspadanja ^{232}Th *(Abramovich, et al. 2003)*.

Baskaran (1992) je analizirao uzorke površinske vode iz Meksičkog zaliva da bi utvrdio stepen vezivanja izotopa torijuma (^{232}Th, ^{234}Th) sa koloidima i ulogu koloidnih materija u uklanjanju torijuma iz vodene kolone. U radu su po prvi put objavljena merenja prirodno rasprostranjenog koloidnog torijuma. Frakcija ^{232}Th, ^{234}Th vezanog sa koloidima (odnosno 10,000 Da < *koloidi* < 0,4 *μm*) bila je u opsegu od 10 do 78% torijuma koji prolazi kroz 0,4 μm kertridž filtere *Nucleopore*. Masene koncentracije koloida su mnogo veće u odnosu na odgovarajuće koncentracije čestica koje su zadržane na filteru finoće 0,4 μm. Uslovne konstante podele ^{234}Th sa koloidima, K_c, i čestice zadržane u filteru, K_f, su uporedive po veličini. Konstante brzine uklanjanja torijuma opadaju u vrednosti povećanjem rastojanja od obale (0,164 do 0,007 dan^{-1}), što je povezano sa opadanjem koncentracije čestične materije od obale do dubljih zalivskih voda. Pored toga, postoji veoma značajna, pozitivna korelacija između

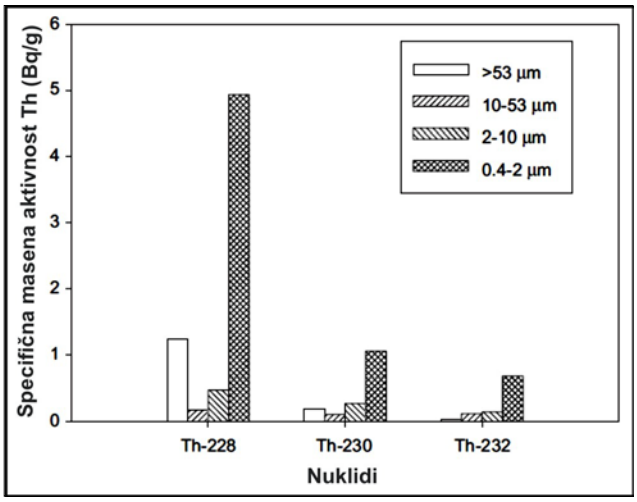
vrednosti konstante brzine uklanjanja torijuma i frakcije torijuma koji prolazi kroz filtere od 0,4 μm vezanog kolidima. Prosečno vreme zadržavanja od 6 dana, sa opsegom od 4 do 26 dana, izračunato je za karakterističan vremenski opseg transfera koloida kroz spektar čestica po veličini, uključujući sedimentaciju. Velika frakcija ^{234}Th za koju je utvrđeno da je vezana koloidima ukazuje da izotopi torijuma mogu da se upotrebe kao *in-situ koagulometri*, prateći agregaciju koloidnih materija sa ili na velikim agregatima.

Venchiarutti, et al. (2008) su tokom projekta Uporedna studija okeana i visoravni *Kerguelen* (*Kerguelen Ocean and Plateau compared Study* - KEOPS) od 19. januara do 13. februara 2005. godine, istraživali dinamiku čestica korišćenjem merenja izotopa torijuma iznad i izvan visoravni *Kerguelen*[543]. Uzorci rastvorenog i čestičnog ^{230}Th i ^{232}Th su sakupljeni na 9 stanica. Prekomerene koncentracije rastvorenog ^{230}Th ($^{230}Th_{xs}$) su određene u opsegu od 0,5 do 20,8 fg/kg, a koncentracije čestica $^{230}Th_{xs}$ od 0,1 do 10,0 fg/kg. Opsezi koncentracije rastvorenog i čestičnog ^{232}Th su 16,8 – 450,2 pg/kg i 3,8 – 502,8 pg/kg, respektivno. Koncentracije $^{230}Th_{xs}$ linearno se povećavaju dubinom prema dnu na većini stanica visoravni i do 1.000 m na stanicama koje nisu na visoravni. Ovaj linearni trend je posmatran do dna (1.550 m) na lokaciji *Kerfix*, koja je otvorena okeanska *uzvodna* stanica i nalazi se zapadno od visoravni *Kerguelen*. Jednostavni reverzibilni model uklanjanja primenjen na ove podatke je dopustio procenu konstante brzine adsorpcije ($k_1 \sim 0{,}2 - 0{,}8$ god^{-1}), konstante brzine desorpcije ($k_{-1} \sim 1 - 8$ god^{-1}) i koeficijente deljenja (prosečno $K = 0{,}16 \pm 0{,}07$). Izračunate brzine taloženja čestica su izvedene iz ovog jednostavnog modela sa oko 500 m/god na većini stanica na visoravni i 800 m/god na stanicama izvan visoravni. Brzine taloženja na visoravni su relativno niske za takvo mesto produkcije, u poređenju sa okružujućim HNLC oblastima. Razlike se mogu odraziti činjenicom da je u ovom modelu zanemarena lateralna advekcija. Uzimajući ovu advekciju u proračun, dozvoljava se rekonstrukcija posmatranih linearnih raspodela $^{230}Th_{xs}$, ali samo ako se uzmu u obzir veće brzine taloženja. Ovo implicira da 1D model strogo procenjuje brzinu taloženja čestica. U dubokim slojevima, nagoveštena je pojava intezivnog graničnog uklanjanja duž strmog nagiba zbog resuspenzije sedimenta na dnu i interakcije sa nefeloidnim slojem[544], omogućavajući uklanjanje ∼50% zaliha torijuma duž severozapadnog preseka.

[543] Ostrva ***Kerguelen***, takođe poznata kao Ogoljena ostrva, su grupa ostrva u južnom Indijskom okeanu koja čine jedan od dva vidljiva dela najvećim delom potopljene visoravni *Kerguelen*. Ostrva su nenaseljena iako su na njima permanentno prisutni naučnici, inženjeri i istraživači. Glavno ostrvo *Grande terre* ima površinu od 6.675 km^2. Klima na ostrvima je surova i hladna sa čestim udarima vetrova.

[544] **Nefeloidni sloj** ili nefeloidna zona je sloj vode u dubokim okeanskim basenima, iznad okeanskog dna, koji sadrži značajne količine suspendovanog sedimenta.

Izotopi torijuma (^{228}Th, ^{230}Th, ^{232}Th i ^{234}Th) su korisni obeleživači za proučavanje dinamike čestica i uklanjanje elemenata u tragovima u morskim okruženjima. *Zhang, et al. (2004)* su sakupljali površinske vode duž gradijenta saliniteta iz rečnog estuara *Jiulong* u Kini, za određivanje koncentracija aktivnosti ^{228}Th, ^{230}Th i ^{232}Th u frakcijama različitih veličina, odnosno frakcijama > 53 μm, 10 – 53 μm, 2 – 10 μm, 0,4 – 2 μm, 10 kDa – 0,4 μm i < 10 kDa. Slika 22/VIII sumira koncentracije aktivnosti izotopa Th među česticama različitih veličina. Rezultati naznačavaju da je dejstvo koncentracija aktivnosti ^{228}Th, ^{230}Th i ^{232}Th u vodama rečnog estuara *Jiulong* značajno veće u odnosu na većinu do sada objavljenih vrednosti u priobalnim i okeanskim vodama, ukazujući na veći doprinos litogenog urana i torijuma iz rečnog basena *Jiulong*. Posle normalizovanja do masene koncentracije čestica, dejstvo koncentracija aktivnosti tri izotopa torijuma je opadalo povećanjem veličine čestica, pokazujući važnu ulogu površina čestica u regulisanju uklanjanja torijuma iz vodene kolone.



Slika 22/VIII *- Srednje vrednosti koncentracija aktivnosti ^{228}Th, ^{230}Th i ^{232}Th različitih veličina čestica*

Deljenje tri izotopa torijuma pokazuje uobičajene karakteristike, odnosno frakcija > 53 μm ima najmanji udeo (0 - 1%), dok frakcija 10 - 53 μm sadrži najveći udeo izotopa torijuma. Prosečna vrednost odnosa aktivnosti ^{230}Th/^{232}Th (^{230}Th/^{232}Th)$_{A.R.}$ se povećala od 0,8 u frakciji > 53 μm do 3,7 u frakciji 10 kDa – 0,4 μm, ukazujući da su radiogeni izotopi torijuma prvenstveno uklonjeni česticama malih veličina. (^{230}Th/^{232}Th)$_{A.R.}$ u frakcijama < 10 kDa i 10 kDa – 0,4 μm su bili slični, ukazujući, međutim, na sličan hemijski sastav i/ili ravnotežu deljenja između male molarne mase i koliodnog torijuma. Veoma je indikativno da je geohemijska interakcija tri ispitivana izotopa torijuma različita kod svakog. Rastvoreni ^{228}Th je imao najveću koncentraciju u regionu srednjeg saliniteta, pokazujući nekonzervativno ponašanje uz dodatni input. Nasuprot tome, rastvoreni ^{232}Th pokazuje konkavni profil, ukazujući na ukupno uklanjanje ^{232}Th tokom mešanja slatke vode morskom vodom. Interakcije izotopa torijuma u frakciji < 10 kDa prate one u rastvorenoj fazi. Razlika u geohemijskim interakcijama između tri izotopa torijuma je pripisana njihovim različitim izvorima u estuaru.

Guo, et al. (1997) su ispitivali faze specijacije torijuma i posledice vremena zadržavanja koloida u morskoj vodi Zaliva srednjeg Atlantika (*Middle Atlantic Bight* - MAB) i u Meksičkom zalivu. Uzorkovane su dve frakcije koloidne organske materije, 0,2 μm > COM_1 > 1 kD i 0,2 μm > COM_{10} > 10 kD, korišćenjem tehnike tangencijalne

ultrafiltracije i merenjem aktivnosti ^{234}Th i koncentracije organskog ugljenika. Odnosi masenih koncentracija COM_1 i onih kod suspendovane čestične materije su bili veći od 10 u MAB-u i 6 - 34 u Meksičkom zalivu. Veće koncentracije koloida mogu biti od velike važnosti u biogeohemijskom ciklusu brojnih čestično-reaktivnih nuklida ili elemenata u tragovima zbog njihove visoko specifične površine i kapaciteta kompleksiranja. Utvrđeno je da je značajna frakcija ^{234}Th u tradicionalnom definisanom rastvoru bila vezana koloidima. Prosečno oko 10% *rastvorenog* ^{234}Th je bilo u koloidnoj frakciji veličina između 10 kDa i 0,2 μm, a ~ 50% je bilo u frakciji od 1 kDa - 0,2 μm. Vrednosti koeficijenata raščlanjivanja [K_c: (0,5 − 4) × 10^6 mL g^{-1} za K_{c1} i (0,5 − 7) × 10^6 mL g^{-1} za K_{c10}] ^{234}Th između stvarno rastvorenih (< 1 kDa) i koliodnih frakcija su gotovo jednaki onim koeficijentima za čestične interakcije Th [K_p: (0,3 − 10) × 10^6 mL g^{-1}], ukazujući da su koloidna i suspendovano čestična površinska mesta slična. Raspodela ^{234}Th između rastvorene, koloidne i čestične faze je potpuno slična u odnosu na onu kod organskog ugljenika u ovim okeanskim okruženjima. Na taj način, izotopi torijuma se mogu koristiti kao obeleživači kruženja morskog organskog ugljenika. Vremena zadržavanja koloida izvedenih iz neravnoteže ^{234}Th:^{238}U su dosledno kratka, u opsegu od 1 do 14 dana za COM_{10} i 5 do 65 dana za COM_1, nagoveštavajući da su morski koloidi visoko reaktivni u morskim biogeohemijskim procesima. Nedoslednost između prividnih vremena ciklusa koloida (1 kDa) izvedenih iz uklanjanja torijuma i merenja ^{14}C ukazuju da ^{234}Th i ^{14}C mogu obeležiti različite geohemijske putanje koloida u okeanu.

Buesseler, et al. (2009) su prikupili opširni set podataka o ^{234}Th na dve lokacije u severnom Pacifiku, i to: na oligotrofnoj oblasti *ALOHA* u blizini Havaja, i na mezotropskom lokalitetu HNLC u severozapadnom Pacifiku - *K2*, kao deo istraživačkog projekta Vertikalni transport u svetskom okeanu (*Vertical Transport In the Global Ocean* – VERTIGO). Ukupni odnosi aktivnosti Odnos ^{234}Th : ^{238}U blizu 1,0 ukazuju na slabe čestične flukseve na lokalitetu *ALOHA*, dok odnosi ^{234}Th:^{238}U od ~0,6 u eufotičnoj zoni na lokaciji *K2* ukazuju na izraženije uklanjanje čestica. Međutim, prostorna promenljivost je bila velika na obe lokacije , čak veća u odnosu na sezonsku varijabilnost kao što je objavljeno u prethodnim istraživanjima. Ova promenljivost u prostoru i vremenu ometa korišćenje pojedinih profila ^{234}Th u svrhe kalibracije instrumenata za merenje količine potopljenih sedimenata. Na *K2* je zabeleženo opadanje u fluksu uklanjanja i povećanje u aktivnostima ^{234}Th tokom vremena koje je povezano opadanjem faze letnjeg cvetanja dijatomeja, koje zahteva upotrebu modela nestacioniranog stanja za predviđanje fluksa. Profili visoke vertikalne rezolucije pokazuju ograničene slojeve (20 – 30 m) prekomerenog ^{234}Th ispod dubokog hlorofilnog maksimuma na *K2* koji je vezan remineralizacijom čestica, rezultujući u opadanju fluksa na dubinama koje mogu biti izgubljene standardnim uzorkovanjem za ^{234}Th i/ili instrumentima koji mere količinu organske i neorganske materije u sedimentima. Takođe, primena ^{234}Th kao obeleživača POC fluksa oslanja se na preciznom uzorkovanju čestičnih odnosa POC/^{234}Th gde je, takođe, dobijen odnos sličan nataloženim česticama i česticama srednjih veličina sakupljenih *in-situ* filtracijom (> 10 – 50 μm u oblasti *ALOHA* i > 5 – 350 μm na *K2*). Za dalje beleženje

varijabilnosti u čestičnim fluksevima na *K2*, korišćen je jednostavan model *povlačenja* ^{234}Th i nutrijenata koji demonstrira da će dok su kuplovani tokom uklanjanja, njihovi odnosi u vodenoj koloni varirati sa vremenom i dubinom posle eksporta. Sveobuhvatnost ovih podataka za ^{234}Th omogućava detaljniji uvid u fluks čestica i remineralizaciju u severnom Pacifiku tokom vremena i prostora koji variraju tokom dana i nedelja.

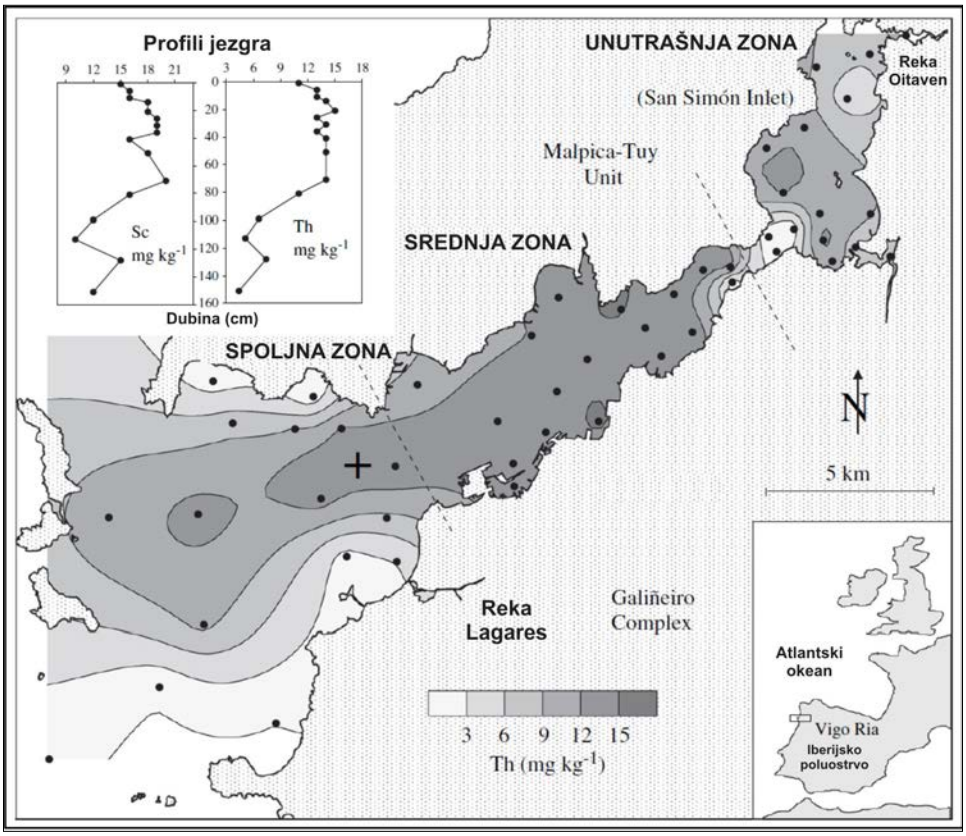
Marmolejo-Rodríguez, et al. (2008) su prikazali pregled istraživanja o torijumu u sedimentima koja su korisna za karakterizaciju životnih okruženja u rekama, estuarima i priobalnim zonama *(Balakrishna, et al. 2001)* i za obezbeđivanje informacija o procesima raspadanja *(Dosseto, et al. 2006a).* Detritalni torijum ostaje u svojoj čestičnoj formi, dok je autigeni torijum potrošen i uklonjen brzo nataloženim česticama iz vodene kolone koje se mešaju sa sedimentima iz korita reke *(Hall and McCave, 2000)*. Torijum se može adsorbovati u koloidnu organsku materiju *(Dosseto, et al. 2006b).* Pored toga, izotop ^{232}Th je prvobitni radionuklid čije je vreme poluraspada uporedivo sa starošću Zemlje, a njegovi produkti raspadanja postoje u značajnim količinama u okruženju. Dakle, potrebni su veći napori da bi se odredila raspodela ovog elementa *(UNSCEAR, 2000)*.

Na severozapadu Pirinejskog poluostrva torijum je prisutan sjedinjen mineralima parazitom[545] i cirkonom[546], kao i radioaktivnim gnajsovima, u kompleksu *Galiñeiro (Montero, et al. 1998)*, u geološkoj jedinici *Malpica-Tuy (Gil-Ibarguchi and Ortega-Girones, 1985)* i na obali srednjeg *Vigo Ria*. Visoke koncentracije torijuma su izmerene u kompleksu *Galiñeiro* (18 – 7.200 mg/kg), i u njegovim magnetnim facijama (30 – 4.900 mg/kg). I pored toga, raspodela i interakcije torijuma nisu još uvek istražene u *Ria*, iako je monazit[547] primećen u pesku ovog zaliva, kao što se javlja u drugim priobalnim oblastima širom sveta koje su bogate monazitom i cirkonom *(Wood, et al. 1997).* U ovim oblastima torijum se može transportovati iz reka i unutar estuara *(Balakrishna, et al. 2001).* Nasuprot tome, koncentracije torijuma su obično niske ako su minerali koji sadrže ovaj element odsutni ili ako su sedimenti pod dominacijom karbonata sa relativno niskim teragenim komponentama *(Veeh, et al. 1995).* Međutim, povećanje količina torijuma se javlja u estuarskim sedimentima usled antropogenih uticaja prouzrokovanih aktivnostima rudarenja *(Borrego, et al. 2004),* vetrom nošene gradske prašine ili emisijama iz postrojenja za preradu otpada u okruženju *(Howarth, et al. 2005)*. To se može dogoditi u gusto naseljenim priobalnim oblastima *Vigo Ria*. Kao posledica u priobalnim sistemima obogaćenje sedimenta

[545] **Parazit** je mineral hemijske formule $Ca(Ce,La)_2(CO_3)_3F_2$ braon, braon žute do sivo žute ili žute boje koji kristališe u trigonalnom piramidalnom sistemu.

[546] **Cirkon** je mineral, koji pripada grupi nezosilikata. Njegovo hemijsko ime je cirkonijum silikat i ima hemijsku formulu $ZrSiO_4$. Hafnijum je uvek prisutan i ima ga od 1% do 4%. Ima tetragonalnu kristalnu strukturu. Prirodna boja cirkona varira od bezbojne, žutozlatne, crvene, smeđe i zelene. Bezbojni primerci, koji imaju kvalitet dragog kamena predstavljaju surogat za dijamant. Takvi primerci su poznati kao Matura dijamanti.

[547] **Monazit** je mineral hemijske formule $(Ce,La,Nd,Th)PO_4$ braon, zelenkast, sivo beli, žuti ili bezbojan koji kristališe u monokliničnom prizmatičnom sistemu.



Slika 23/VIII *- Raspodela torijuma u površinskim sedimentima Vigo Ria. Crne tačke pokazuju plitke uzorkivačke lokacije; isprekidane linije označavaju različita životna okruženja Ria-e (unutrašnja, srednja i spoljna zona);+ označava tačku ekstrakcije sedimenta jezgra čija je vertikalna raspodela Th i Sc oivičena u levom gornjem uglu*

torijumom se može pripisati rastvorenim i suspendovanim materijama iz prirodnih i antropogenih izvora. Ova materija još uvek nije ispitana u sistemu *Ria.*

Prema tome, cilj ovog istraživanja je bio da odredi opseg, prostornu raspodelu, priodni nivo i obogaćenje torijumom u oblasti *Ria* gde su utvrđene visoke koncentracije torijuma u neposrednim okruženjima kontinenta (slika 23/VIII). Regionalni prirodni nivo, izračunat upotrebom normalizacije Sc iz podataka jezgra je iznosio 11,4 ± 3,4 mg/kg, koji je visok ukoliko se ta vrednost uporedi sa uobičajenim nivoima u kori Zemlje i priobalnim oblastima širom sveta. Najviši nivoi torijuma u površinskom sedimentu se javljaju u srednjoj *Ria* zoni, gde se koncentracije povećavaju do 15,4 mg/kg na njegovoj južnoj obali, blizu gnajsova obližnjeg kompleksa *Galiñeiro*, oko 15 km udaljenog, koji je bogat mineralima poput monazita. Odnosi između torijuma i Sc, Ca, POC i gvožđa, pokazuju blisku vezu između torijuma i kruženja gvožđa u svim okruženjima *Vigo Ria*. Ovaj element se može ukloniti u koloide gvožđe-oksihidroksida. Oblasti sa školjkama mogu da doprinesu tonjenju torijuma. Prema tome, *Vigo Ria* može da bude dobar primer uticaja torijuma na ovakve priobalne sisteme.

Instrumentalno dobijeni podaci o sadržaju organske ili neorganske materije u sedimentu su od suštinske važnosti za proučavanje morskih biohemijskih ciklusa, ali oni zahtevaju pažljivu proveru izotopima torijuma. *Roy-Barman, et al. (2009)* su analizirali ^{230}Th, ^{232}Th, uran, aluminijum, barijum i mangan u potopljenim česticama koje su sakupljene specijalnim usidrenim instrumentima u Ligurijskom moru, na lokaciji *DYFAMED*[548], da bi odredili efikasnost sakupljanja primenjene aparature i definisali koja čestična faza ili faze nose izotope torijuma u oblasti sa jakim litogenim inputima. Procena $^{230}Th_{xs}$ je zasnovana na sadržaju urana svakog uzorka, a ne na sadržaju ^{232}Th svakog uzorka i prosečnom odnosu $^{238}U/^{232}Th$ kontinentalne kore zbog toga što kasnija metoda uvodi mnogo neodređenosti u proračun. Visoki koeficijenti efikasnosti primenjene aparature (187 ± 85% na 200 m i 87 ± 11% na 1.000 m) nagoveštavaju nepostojanje čestica sakupljenih instrumentima. Pod pretpostavkom da je sav $^{230}Th_{xs}$ adsorbovan na litogenom materijalu i da postoji hemijska ravnoteža $^{230}Th_{xs}$ između litogenih čestica i morske vode, određen je $K_{d_litho}^{Th}$ sa analiziranim nahvatanim česticama u ovoj studiji i podacima za morsku vodu *(Roy-Barman, 2002)*. Posebna pažnja je posvećena uzorcima sa 1.000 m dubine, zbog toga što je njihov $^{230}Th_{xs}$ manje osetljiv na nesigurnosti litogenske korekcije i zato što postoji zabrinutost da se na manjim dubinama ne može postići ravnoteža morske vode i čestične materije *(Chase, et al. 2002).* Dobijeni su $K_{d_litho}^{Th} = (0{,}7 \pm 0{,}2) \times 10^7$ za uzorke sa glavnim trendom i $K_{d_litho}^{Th}$ $(0.36 \pm 0.04) \times 10^7$ za zimske uzorke (tabela 4/VIII). Dobijene vrednosti su konzistentne sa rezultatom $K_{d_litho}^{Th} \sim 10^7$ koji su dobili *Chase, et al. (2002)* na bazi uzoraka iz Atlantika, i mnogo manje vrednosti od $K_{d_litho}^{Th} \sim 23 \times 10^7$ procenjene od strane autora *Luo and Ku (2004)*, na bazi uzorka sakupljenog u području koje je iskustveno sadržalo male eolske inpute. Nedostatak korelacije između $^{230}Th_{xs}$ i karbonata ili frakcije organske materije ukazuje da ove faze nisu glavne noseće faze $^{230}Th_{xs}$ u dubokom okeanu. Za većinu uzoraka vremenskih serija, koncentracija $^{230}Th_{xs}$ je bila u korelaciji sa visokim litogenim sadržajem i Mn, a niska koncentracija $^{230}Th_{xs}$ je uočena zimi. Pretpostavljajući da je $^{230}Th_{xs}$ samo nošen litogenim česticama, procenjeni su opsezi $K_{d_litho}^{Th}$ od $(0{,}42 \pm 0{,}04) \times 10^7$mL/g do $(0{,}8 \pm 0{,}2) \times 10^7$mL/g. Smatrajući da je $^{230}Th_{xs}$ samo nošen autigeničnim mangan oksidnim talozima (MnO_2), procenjeno je da su opsezi $K_{d_MnO2}^{Th}$ od $(0{,}6 \pm 0{,}1) \times 10^{10}$mL/g do $(1{,}1 \pm 0{,}4) \times 10^{10}$mL/g. Relativna promenljivost $K_{d_MnO2}^{Th}$ (faktor 7) između različitih okeanskih oblasti je značajno niža u odnosu na relativnu promenljivost $K_{d_litho}^{Th}$ (faktor 50), ukazujući da $^{230}Th_{xs}$ ima čvršću povezanost sa MnO_2 nego sa litogenim česticama i otuda je $^{230}Th_{xs}$ verovatno više potrošen pomoću MnO_2 u odnosu na litogene čestice. Ostaje da se nedvosmisleno odrede čestice koje nose $^{230}Th_{xs}$.

Lepore and Moran (2007) su odredili sezonske promene u potrošnji torijuma i agregaciji čestica duž dva preseka greben-basen u zapadnom Arktičkom okeanu tokom proleća (maj - jun) i leta (jul - avgust) 2002. i 2004. godine. Merenja dejstva rastvorenog i čestičnog ^{234}Th i ^{228}Th su upotrebljena da bi se kvantifikovala vremena

[548] **DYFAMED**-DYnamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée.

zadržavanja torijuma i reverzibilne brzine sorpcije torijuma i agregacije čestice. Pre prolećnog cvetanja u 2002. godini, vremena zadržavanja ^{234}Th i ^{228}Th su bila jednaka, a uklanjanje torijuma je bilo skladno, ukazujući na preovladavajuće uslove ravnotežnog stanja. Nasuprot tome, uklanjanje ^{234}Th i ^{228}Th u leto 2002. godine i u proleće i leto 2004. godine je neskladno, ukazujući na odstupanje u brzinama uklanjanja iz uslova ravnotežnog stanja tokom perioda sezonske visoko biološke aktivnosti i eksporta čestica. Brzine čestične agregacije i razlaganja su izračunate korišćenjem jednodimenzionalnog reverzibilnog izmenjivačkog modela i dejstvom ^{234}Th i ^{228}Th u malim (1 – 53 μm) i velikim (> 53 μm) česticama. Maksimalne brzine su određene istovremeno sa maksimumom hlorofila (25 – 100 m) i povećane za red veličine između perioda niske i visoke produktivnosti. Ova merenja torijuma obezbeđuju dokaz da se sezonske povišene brzine čestične agregacije mogu povećati veličinom fluksa POC u ovom artičkom režimu.

Tabela 4/VIII *- Koeficijenti podele Th između litogenih čestica, MnO_2 i morske vode*

	$K_{d\text{-}litho}^{Th}$ (10^7 mL/g)	$K_{d\text{-}MnO2}^{Th}$ (10^{10} mL/g)
DYFAMED 1.000 m, glavna korelacija (ovaj rad)	0,8 ± 0,2	1,1 ± 0,4
DYFAMED 1.000m, zimski uzorci (ovaj rad)	0,42 ± 0,04	0,6 ± 0,1
Istočni severni Atlantik[a]	5	2
Istočni severni Atlantik[b]	0,5 – 10	0,7 – 4,2
Severni Atlantik[c]	1	
Ekvatorijalni Pacifik i Južni okean[d]	23	
Ekvatorijalni Pacifik i Južni okean[e]	20	3,5
Panamski basen[f]	2 – 4	0,6 – 3,7

a-Roy-Barman, et al. (2005); b-Scholten, et al. (2001);

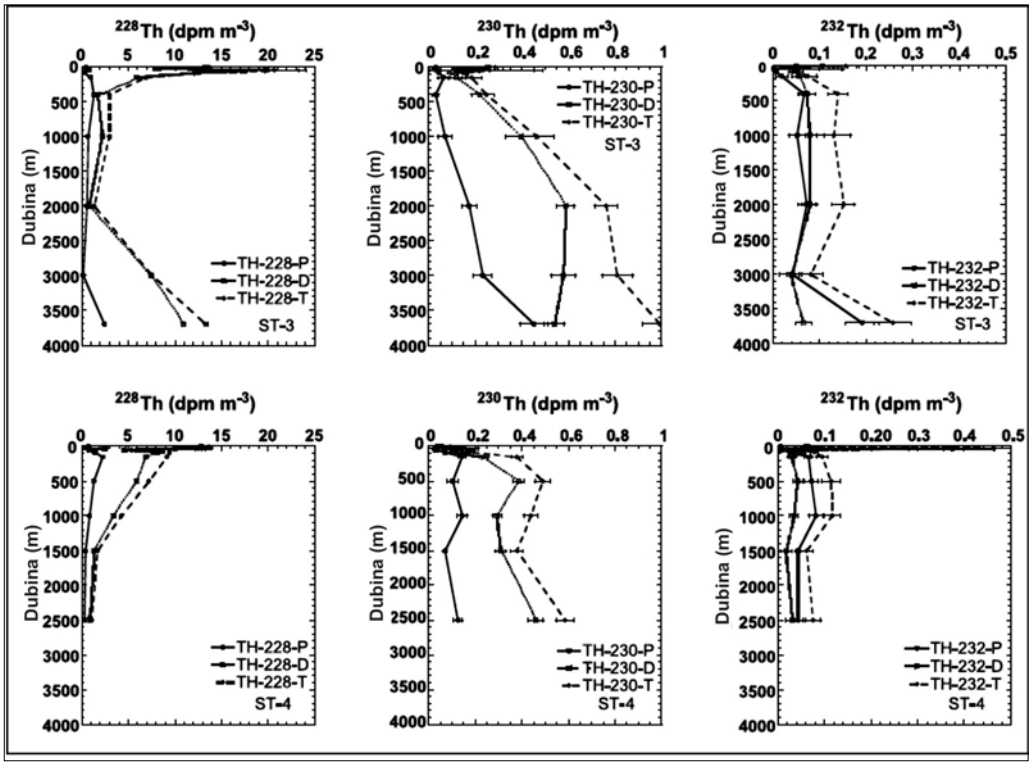
c-Chase, et al. (2002); d-Luo and Ku (2004);

e-Luo and Ku (1999); f-Anderson, et al. (1983)

Tokom juna 1983. godine, uzorci površinske i vode sa dna su sakupljeni (tokom perioda od 38 h) na dve usidrene stanice u moru nasuprot ušća reke Amazon. *McKee, et al. (1986)* su analizirali uzorke na aktivnosti čestičnog i rastvorenog ^{234}Th. Koeficijenti raspodele ^{234}Th (K_d; odnos aktivnosti čestičnog i rastvorenog ^{234}Th) su pokazali značajnu vremensku promenljivost u opsegu od 7,4 × 10^3 do 1,0 × 10^5 mL/g, u površinskim vodama i od 8,8 × 10^2 do 3,4 × 10^4mL/g u vodama blizu dna. Parametri okruženja, kao salinitet i koncentracija suspendovanog sedimenta, takođe su bili vremenski promenljivi u visokom stepenu kao posledica procesa plime i oseke. Na osnovu korelacije sa K_d, koncentracija suspendovanog sedimenta i karakteristike čestica su bili glavni parametri okruženja koji su regulisali potrošnju torijuma. Koeficijenti raspodele torijuma nikad nisu dostigli ravnotežne vrednosti u proučavanoj oblasti, ukazujući da je uklanjanje torijuma ograničeno kinetičkim reakcijama.

Kinetički, neravnotežni, pristup uklanjanja otkriva da suspendovane čestice, zbog njihovog kratkog vremena zadržavanja u vodenoj koloni, imaju samo 1 do 2 dana da postignu ravnotežu sa bilo kojim određenim hidrografskim režimom unutar usidrene ispitne oblasti. Vreme zadržavanja rastvorenog ^{234}Th, u odnosu na potrošnju, bilo je u opsegu od 1,8 do 3,8 dana, u zavisnosti od koncentracija suspendovanog sedimenta i karakteristika čestica. Ukupno vreme zadržavanja ^{234}Th, u odnosu na uklanjanje iz vodene kolone, bilo je blizu uniformnog (4 - 5 dana) kroz usidrenu ispitnu oblast, zbog toga što su lokacije sa najkraćim vremenima zadržavanja uklanjanja, kao posledica visokog turbiditeta, imale najduža vremena zadržavanja čestice kao posledicu resuspenzije.

Istraživanja o raspodeli izotopa torijuma u vodenoj koloni su *Trimble, et al. (2004)*



Slika 24/VIII *- Vertikalni profili ^{228}Th, ^{230}Th i ^{232}Th u dubokom basenu Kanada, Arktički okean*

upotrebili kao snažne obeleživače za ispitivanja geohemijskih putanja čestičnog reaktivnog materijala u okeanu.

Izmereni su sadržaji izotopa Th (^{228}Th, ^{230}Th, ^{232}Th i ^{234}Th) u uzorcima koji su sakupljeni duž horizontalnog profila lokacije *Barrow*, na Aljasci u SAD-u, do basena Kanada, kao i u dva vertikalna profila u basenu Kanada. Takođe, izmerene su koncentracije suspendovanih čestica da bi se ispitala uloga SPM u potrošnji torijuma. Aktivnosti rastvorenih i čestičnih izotopa ^{232}Th, ^{230Th} i ^{228}Ths u prikazani na slici 24/VIII. Zalihe SPM su više od jednog reda veličine veće u odnosu na one koje se objavljene za ledenu

stanicu *Alpha Ridge*, ukazujući da zalihe SPM variraju u redu veličina u dubokom arktičkom basenu. Uslovni koeficijent deljenja izotopa torijuma između SPM i rastvorene faze se obično javlja kao viši u odnosu na one iz nepolarnih oblasti, i to je povezano sa više reaktivnom SPM. Vremena zadržavanja ukupnog ^{230}Th su značajno niža u odnosu na ona koja su izračunata za stanicu *Alpha Ridge*, dok su u basenu Kanada veća u odnosu na ona koja su utvrđena za Evroazijski basen i Boforovo more. Izračunata vremena zadržavanja u svim dubokim basenima Artičkog okeana variraju između 13 ± 1 i 45 ± 1 godina. Reverzibilni model potrošnje, primenjen na raspodelu izotopa torijuma (^{230}Th – ^{228}Th u dubokim vodama i ^{234}Th – ^{228}Th u gornjih 100 m), ukazuje da je gornja konstanta brzine uklanjanja veća u odnosu na vrednost koja je objavljena za *Alpha Ridge*, dok je konstanta reverzne brzine uporediva sa stanicom *Alpha Ridge*, ukazujući na brže uklanjanje na čestičnoj materiji i sporiju desorpciju torijuma iz čestične materije.

Reference VIII

Abramovich RA, ChangQing L, Hick E, Sinard J (2003). In situ remediation of soils contaminated with toxic metal ions using microwave energy. Chemosphere 53(9):1077–85.

Added A, Ben Mammou A, Fernex F, Rezzoug S, Bernat M (2005). Distribution of uranium and radium isotopes in an aquifer of a semi-arid region (Manouba-Essijoumi, Northern Tunisia). J Environ Radioactiv 82(3):371–81.

Aellen TC, Umbricht O, Goerlich W (1993). The analysis of naturally-occurring radionuclides from uranium and thorium decay series in table mineral waters. Sci Total Environ 130–131:253–9.

Al-Masri MS (2006). Spatial and monthly variations of radium isotopes in produced water during oil production. Appl Radiat Isotopes 64(5):615–23.

Al-Trabulsy HA, Khater AEM, Habbani FI (2011). Radioactivity levels and radiological hazard indices at the Saudi coastline of the Gulf of Aqaba. Radiat Phys Chem 80(3):343–8.

Anderson RF (1982). Concentration, vertical flux, and remineralization of particulate uranium in seawater. Geochim Cosmochim Ac 46(7):1293–9.

Anderson RF, Bacon MP, Brewer PG (1983). Removal of 231Pa and 230Th at ocean margins. Earth Planet Sc Lett 66():73–90.

Arogunjo AM, Höllriegl V, Giussani A, Leopold K, Gerstmann U, Veronese I, Oeh U (2009). Uranium and thorium in soils, mineral sands, water and food samples in a tin mining area in Nigeria with elevated activity. J Environ Radioactiv 100(3):232–40.

Auvinen A, Kurttio P, Pekkanen J, Pukkala E, Ilus T, Salonen L (2002). Uranium and other natural radionuclides in drinking water and risk of leukemia: a case–cohort study in Finland. Cancer Cause Control 13(9):825-9.

Balakrishna K, Shankar R, Sarin MM, Manjunatha BR (2001). Distribution of U–Th nuclides in the riverine and coastal environments of the tropical southwest coast of India. J Environ Radioactiv 57(1):21–33.

Baskaran M, Santschi PH, Benoit G, Honeyman BD (1992). Scavenging of thorium isotopes by colloids in seawater of the Gulf of Mexico. Geochim Cosmochim Ac 56(9):3375–88.

Beck AJ, Rapaglia JP, Cochran JK, Bokuniewicz HJ (2007). Radium mass-balance in Jamaica Bay, NY: Evidence for a substantial flux of submarine groundwater. Mar Chem 106(3–4):419–41.

Beck AJ, Rapaglia JP, Cochran JK, Bokuniewicz HJ, Yang S (2008). Submarine groundwater discharge to Great South Bay, NY, estimated using Ra isotopes. Mar Chem 109(3–4):279–91.

Birke M, Rauch U, Lorenz H, Kringel R (2010). Distribution of uranium in German bottled and tap water. J Geochem Explor 107(3):272–82.

Blain S, Sarthou G, Laan P (2008). Distribution of dissolved iron during the natural iron fertilisation experiment KEOPS (Kerguelen Plateau, Southern Ocean). Deep-Sea Res Pt II 55(5-7):594-605.

Bollhöfer A, Brazier J, Humphrey C, Ryan B, Esparon A (2011). A study of radium bioaccumulation in freshwater mussels, *Velesunio angasi*, in the Magela Creek catchment, Northern Territory, Australia. J Environ Radioactiv 102(10):964–74.

Bonotto DM (2011). Natural radionuclides in major aquifer systems of the Paraná sedimentary basin, Brazil. Appl Radiat Isotopes 69(10):1572–84.

Borrego J, López-González N, Carro B, Lozano-Soria O (2004). Origin of anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain) Mar Pollut Bull 49(11-12):1045–53.

Buesseler KO, Pike S, Maiti K, Lamborg CH, Siegel DA, Trull TW (2009). Thorium-234 as a tracer of spatial, temporal and vertical variability in particle flux in the North Pacific. Deep-Sea Res Pt I 56(7):1143–67.

Camacho A, Devesa R, Vallés I, Serrano I, Soler J, Blázquez S, et al (2010). Distribution of uranium isotopes in surface water of the Llobregat river basin (Northeast Spain). J Environ Radioactiv 101(12):1048–54.

Cech I, Lemma M, Kreitler CW, Prichard HM (1988). Radium and radon in water supplies from the Texas Gulf Coastal aquifer. Water Res 22(1):109–21.

Chalupnik S, Michalik B, Wysocka M, Skubacz K, Mielnikow A (2001). Contamination of settling ponds and rivers as a result of discharge of radium-bearing waters from Polish coal mines. J Environ Radioactiv 54(1):85–98.

Chappaz A, Gobeil C, Tessier A (2010). Controls on uranium distribution in lake sediments. Geochim Cosmochim Ac 74(1):203–14.

Charette MA, Gonneea ME, Morris PJ, Statham P, Fones G, Planquette H et al (2007). Radium isotopes as tracers of iron sources fueling a Southern Ocean phytoplankton bloom. Deep-Sea Res Pt II 54(18–20):1989–98.

Charette MA, Splivallo R, Herbold C, Bollinger MS, Moore WS (2003). Salt marsh submarine groundwater discharge as traced by radium isotopes. Mar Chem 84(1–2):113–21.

Chase Z, Anderson RF, Fleisher MQ, Kubik PW (2002). The influence of particle composition and particle flux on scavenging of Th, Pa and Be in the ocean. Earth Planet Sc Lett 204(1-2):215–29.

Clulow FV, Davé NK, Lim TP, Avadhanula R (1998a). Radionuclides (lead-210, polonium-210, thorium-230, and -232) and thorium and uranium in water, sediments, and fish from lakes near the city of Elliot Lake, Ontario, Canada. Environ Pollut 99(2):199–213.

Clulow FV, Davé NK, Lim TP, Avadhanula R (1998b). Radium-226 in water, sediments, and fish from lakes near the city of Elliot Lake, Ontario, Canada. Environ Pollut 99(1):13–28.

Colbert SL, Hammond DE (2007). Temporal and spatial variability of radium in the coastal ocean and its impact on computation of nearshore cross-shelf mixing rates. Cont Shelf Res 27(10–11):1477–1500.

Coppola L, Roy-Barman M, Mulsow S, Povinec P, Jeandel C (2006). Thorium isotopes as tracers of particles dynamics and deep water circulation in the Indian sector of the Southern Ocean (ANTARES IV). Mar Chem 100(3–4):299–313.

Cuculić V, Cukrov N, Barišić D, Mlakar M (2006). Uranium in sediments, mussels (*Mytilus* sp.) and seawater of the Krka river estuary. J Environ Radioactiv 85(1):59–70.

Dahlgaard H (1994). Sources of ^{137}Cs, ^{90}Sr and ^{99}Tc in the East Greenland Current. J Environ Radioact 25(1-2):37–55.

Dahlgaard H, Herrmann J, van Weers AW, Masson M, Ibbett RD, Chen Q (1995). Quality assurance of the oceanographic tracers Technetium-99 and Antimony-125: Intercomparisons and recovery tests. J Marine Syst 6(5–6):391–6.

Davis JA, Curtis GP, Wilkins MJ, Kohler M, Fox P, Naftz DL, Lloyd JR (2006). Processes affecting transport of uranium in a suboxic aquifer. Phys Chem Earth Pt A/B/C 31(10–14):548–55.

de Oliveira Lucas F, Ribeiro FB (2006). Radium content in ground water from a granitic batholith of the metamorphic basement, eastern São Paulo State, Brazil. Appl Radiat Isotopes 64(6):735–49.

Degerlier M, Karahan G (2010). Natural radioactivity in various surface waters in Adana, Turkey. Desalination 261(1–2):126–30.

Degueldre C, Kline A (2007). Study of thorium association and surface precipitation on colloids. Earth Planet Sc Lett 264(1–2):104–13.

Desideri D, Meli MA, Feduzi L, Roselli C, Rongoni A, Saetta D (2007). ^{238}U, 234U, 226Ra, 210Po concentrations of bottled mineral waters in Italy and their dose contribution. J Environ Radioactiv 94(2):86–97.

Dosseto A, Bourdon B, Gaillardet J, Maurice-Bourgoin J, Allègre CJ (2006a). Weathering and transport of sediments in the Bolivian Andes: time constraints from uranium series isotopes. Earth Planet Sc Lett 248(3-4):759–71.

Dosseto A, Turner SP, Douglas GB (2006b). Uranium series isotopes in colloids and suspended sediments: timescale for sediment production and transport in the Murray–Darling River system. Earth Planet Sc Lett 246 3-4):418–31.

Dosseto A, Bourdon B, Turner SP (2008). Uranium-series isotopes in river materials: Insights into the timescales of erosion and sediment transport. Earth Planet Sc Lett 265(1–2):1–17.

Dragović SD, Janković-Mandić LjJ, Dragović RM, Đorđević MM, Đokić MM (2012). Spatial distribution of the ^{226}Ra activity concentrations in well and spring waters in Serbia and their relation to geological formations. J Geochem Explor 112:206–11.

Dulaiova H, Gonneea ME, Henderson PB, Charette MA (2008). Geochemical and physical sources of radon variation in a subterranean estuary — Implications for groundwater radon activities in submarine groundwater discharge studies. Mar Chem 110(1–2):120–7.

Efstathiou M, Kiliari T, Pashalidis I (2011). Uranium analysis in Cypriot groundwaters by total alpha-radiometry and alpha-spectroscopy. Radiat Meas 46(6–7):626–30.

Eikenberg J, Tricca A, Vezzu G, Stille P, Bajo S, Ruethi M (2001). $^{228}Ra/^{226}Ra/^{224}Ra$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotope relationships for determining interactions between ground and river water in the upper Rhine valley. J Environ Radioactiv 54(1):133–62.

El-Mageed AIB, El-Hadi El-Kamel A, El-Bast Abbady A, Harb S, Saleh II (In press 2011). Natural radioactivity of ground and hot spring water in some areas in Yemen. Desalination.

Ferrarin C, Rapaglia J, Zaggia L, Umgiesser G, Zuppi GM (2008). Coincident application of a mass balance of radium and a hydrodynamic model for the seasonal quantification of groundwater flux into the Venice Lagoon, Italy. Mar Chem 112(3–4):179–88.

Forster S, Turnewitsch R, Powilleit M, Werk S, Peine F, Ziervogel K, Kersten M (2009). Thorium-234 derived information on particle residence times and sediment deposition in shallow waters of the south-western Baltic Sea. J Marine Syst 75(3–4):360–70.

Garcia-Solsona E, Masqué P, Garcia-Orellana J, Rapaglia J, Beck AJ, Cochran JK, et al (2008). Estimating submarine groundwater discharge around Isola La Cura, northern Venice Lagoon (Italy), by using the radium quartet. Mar Chem 109(3–4):292–306.

Gil-Ibarguchi JI, Ortega-Girones E (1985). Petrology, structure and geotectonic implications of glaucophane-bearing eclogites and related rocks from the Malpica-Tuy (MT) Unit, Galicia, Norwest of Spain. Chem Geol 50 (1-3):145–162.

Gonneea ME, Morris PJ, Dulaiova H, Charette MA (2008). New perspectives on radium behavior within a subterranean estuary. Mar Chem 109(3–4):250–67.

Görür FK, Keser R, Dizman S, Okumuşoğlu NT (2011). Annual effective dose and concentration levels of gross α and β in various waters from Samsun, Turkey. Desalination 279(1–3):135–9.

Grzymko TJ, Marcantonio F, McKee BA, Stewart CM (2007). Temporal variability of uranium concentrations and $^{234}U/^{238}U$ activity ratios in the Mississippi river and its tributaries. Chem Geol 243(3–4):344–56.

Guo L, Santschi PH, Baskaran M (1997). Interactions of thorium isotopes with colloidal organic matter in oceanic environments. Colloid Surface A 120(1–3):255–271.

Hakam OK, Choukri A, Moutia Z, Chouak A, Cherkaoui R, Reyss JL, Lferde M (2001a). Uranium and radium in groundwater and surface water samples in Morocco. Radiat Phys Chem 61(3–6):653–4.

Hakam OK, Choukri A, Reyss JL, Lferde M (2001b). Determination and comparison of uranium and radium isotopes activities and activity ratios in samples from some naturalwater sources in Morocco. J Environ Radioactiv 57(3):175–89.

Hakonson-Hayes AC, Fresquez PR, Whicker FW (2002). Assessing potential risks from exposure to naturaluranium in well water. J Environ Radioactiv 59(1):29–40.

Hall IR, McCave N (2000). Palaeocurrent reconstruction, sediment and thorium focussing on the Iberian margin over the last 140 ka. Earth Planet Sc Lett 178(1-2):151–64.

Hanslík E, Kalinová E, Brtvová M, Ivanovová D, Sedlářová B, Svobodová J, et al (2005). Radium isotopes in river sediments of Czech Republic. Limnol Ecol Manage Inland Water 35(3):177–84.

Herranz M, Abelairas A, Legarda F (1999). Uranium contents in raw waters from Biscay (Spain). Appl Radiat Isotopes 51(29):203–8.

Hidaka H, Horie K, Gauthier-Lafaye F (2007). Transport and selective uptake of radium into natural clay minerals. Earth Planet Sc Lett 264(1–2):167–76.

Hirano S, Matsuba M (1993). Concentrations of technetium-99 in marine algae and seawater. Radiochim Acta 63:79–82.

Hore-Lacy I (2003). Nuclear electricity. 7th ed. Melbourne:Uranium Information Centre Ltd:World Nuclear Association.

Hougham AL, Moran SB (2007). Water mass ages of coastal ponds estimated using ^{223}Ra and ^{224}Ra as tracers. Mar Chem 105(3–4):194–207.

Howarth RJ, Evans G, Croudace IW, Cundy AB (2005). Sources and timing of anthropogenic pollution in the Ensenada de San Simón (inner Ria de Vigo), Galicia, NW Spain: an application of mixture-modelling and nonlinear optimization to recent sedimentation. Sci Total Environ 340(1-3):149–176.

IAEA (2004). Sediment Distribution Coefficients and Concentration Factors for Biota in the Marine Environment. Technical Reports Series No. 422; Vienna:International Atomic Energy Agency.

Inoue M, Tanaka K, Kofuji H, Nakano Y, Komura K (2007). Seasonal variation in the ^{228}Ra/^{226}Ra ratio of coastal water within the Sea of Japan: Implications for the origin and circulation patterns of the Tsushima Coastal Branch Current. Mar Chem 107(4):559–68.

Inoue M, Yoshida K, Minakawa M, Kofuji H, Nagao S, Hamajima Y, Yamamoto M (2012). Spatial variations of ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{137}Cs, and ^{228}Th activities in the southwestern Okhotsk Sea. J Environ Radioactiv 104:75–80.

Jacomino VF, Bellintani SA, Oliveira J, Mazzilli BP, Fields DE, Sampa MH, Silva B (1996). Estimates of cancer mortality due to the ingestion of mineral spring waters

from a highly natural radioactive region of Brazil. J Environ Radioactiv 33(3):319–29.

Jha SK, Lenka P, Gothankar S, Tripathi RM, Puranik VD, Khating DT (2009). Radiological assessment of surface water quality around proposed uranium mining site in India. J Environ Radioactiv 100(6):505–8.

Ji T, Du J, Moore WS, Zhang, G, Su N, Zhang J (2013). Nutrient inputs to a Lagoon through submarine groundwater discharge: The case of Laoye Lagoon, Hainan, China. J Marine Syst 111–112:253–62.

Jia G, Belli M, Sansone U, Rosamilia S, Gaudino S (2006). Concentration and characteristics of depleted uranium in biological and water samples collected in Bosnia and Herzegovin. J Environ Radioactiv 89(2):172–87.

Jibiri NN, Okeyode IC (2012). Evaluation of radiological hazards in the sediments of Ogun river, South-Western Nigeria. Radiat Phys Chem 81(2):103–12.

Jobbágy V, Kávási N, Somlai J, Máté B, Kovács T (2010). Radiochemical characterization of spring waters in Balaton Upland, Hungary, estimation of radiation dose to members of public. Microchem J 94(2):159–65.

Kabata-Pendias A, Pendias H (2000). Trace elements in soil and plants. Lewis Publishers, Inc., Boca Raton, FL -2000.

Kadko D, Aagaard K (2009). Glimpses of Arctic Ocean shelf–basin interaction from submarine-borne radium sampling. Deep-Sea Res Pt I 56(1):32–40.

Kadko D, Muench R (2005). Evaluation of shelf–basin interaction in the western Arctic by use of short-lived radium isotopes: The importance of mesoscale processes. Deep-Sea Res Pt II 52(24–26):3227–44.

Karahan G, Öztürk N, Bayülken A (2000). Natural radioactivity in various surface waters in İstanbul, Turkey. Water Res 34(18):4367–70.

Karamanis D, Stamoulis K, Ioannides K, Patiris D (2008). Spatial and seasonal trends of natural radioactivity and heavy metals in river waters of Epirus, Macedonia and Thessalia. Desalination 224(1–3):250–60.

Kershaw P, Baxter A (1995). The transfer of reprocessing wastes from north-west Europe to the Arctic. Deep-Sea Res Pt II 42(6):1413–48.

Kersten M, Thomsen S, Priebsch W, Garbe-Schoenberg CD (1998). Scavenging and particle residence times determined from 234Th/238U disequilibria in the coastal waters of Mecklenburg Bay. Appl Geochem 13(3):339–47.

Kim G, Ryu JW, Hwang DW (2008). Radium tracing of submarine groundwater discharge (SGD) and associated nutrient fluxes in a highly-permeable bed coastal zone, Korea. Mar Chem 109(3–4):307–17.

Kim YS, Park HS, Kim JY, Park SK, Cho BW, Sung IH, Shin DC (2004). Health risk assessment for uranium in Korean groundwater. J Environ Radioactiv 77(1):77–85.

Kleinschmidt R, Black J, Akber R (2011). Mapping radioactivity in groundwater to identify elevated exposure in remote and rural communities. J Environ Radioactiv 102(3):235–43.

Kondo K, Kawabata H, Ueda S, Akata N, Mitamura O, Seike Y, et al (2003). Distribution and dynamics of radionuclides and stable elements in the coastal waters off Rokkasho Village, Japan, prior to the opening of a nuclear reprocessing facility. J Radioanal Nucl Ch 258(1):33–41.

Kozłowska B, Walencik A, Dorda J, Przylibski TA (2007). Uranium, radium and ^{40}K isotopes in bottled mineral waters from Outer Carpathians, Poland. Radiat Meas 42(8):1380–6.

Kurttio P, Salonen L, Ilus T, Pekkanen J, Pukkala E, Auvinen A (2006). Well water radioactivity and risk of cancers of the urinary organs. Environ Res 102(3):333–8.

Lamontagne S, Le Gal La Salle C, Hancock GJ, Webster IT, Simmons CT, Love AJ, et al (2008). Radium and radon radioisotopes in regional groundwater, intertidal groundwater, and seawater in the Adelaide Coastal Waters Study area: Implications for the evaluation of submarine groundwater discharge. Mar Chem 109(3–4):318–36.

Langmuir D (1980). The mobility of thorium in naturalwaters at low temperatures. Geochim Cosmochim Ac 44(11):1753–66.

Lauria DC, Godoy JM (2002). Abnormal high naturalradium concentration in surface waters. J Environ Radioactiv 61(2):159–68.

Lee JS, Kim KH, Moon DS (2005). Radium isotopes in the Ulsan Bay. J Environ Radioactiv 82(2):129–41.

Lepore K, Moran SB (2007). Seasonal changes in thorium scavenging and particle aggregation in the western Arctic Ocean. Deep-Sea Res Pt I 54(6):919–38.

Loveless AM, Oldham CE, Hancock GJ (2008). Radium isotopes reveal seasonal groundwater inputs to Cockburn Sound, a marine embayment in Western Australia. J Hydrol 351(1–2):203–17.

Lu X, Zhang X, Wang F (2007). Natural radioactivity in sediment of Wei River, China. Environ Geol 53(7):1475-81.

Luo S, Ku TL (1999). Oceanic 231Pa/230Th ratio influenced by particle composition and remineralisation. Earth Planet Sc Lett 167(3-4):183–95.

Luo S, Ku TL (2004). On the importance of opal, carbonate and lithogenic clays in scavenging and fractionating 230Th, 231Pa and 10Be in the ocean. Earth Planet Sc Lett 220(1-2):201–11.

Marmolejo-Rodríguez AJ, Caetano M, Prego R, Vale C (2008). Thorium accumulation in the sedimentary environment of the Vigo Ria (NW Iberian Peninsula). J Environ Radioactiv 99(10):1631–5.

Marović G, Senčar J, Franić Z, Lokobauer N (1996). Radium-226 in thermal and mineral springs of Croatia and associated health risks. J Environ Radioactiv 33(3):309–17.

McKee BA, DeMaster DJ, Nittrouer CA (1986). Temporal variability in the partitioning of thorium between dissolved and particulate phases on the Amazon shelf: implications for the scavenging of particle-reactive species. Cont Shelf Res 6(1–2):87–106.

McManus J, Berelson WM, Severmann S, Poulson RL, Hammond DE, Klinkhammer GP, Holm C (2006). Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments: paleoproxy potential. Geochim Cosmochim Ac 70(18):4643–62.

Michael HA, Charette MA, Harvey CF (2011). Patterns and variability of groundwater flow and radium activity at the coast: A case study from Waquoit Bay, Massachusetts. Mar Chem 127(1–4):100–14.

Miller RL, Kraemer TF, McPherson BF (1990). Radium and radon in Charlotte Harbor Estuary, Florida. Estuar Coast Shelf Sc 31(4):439–57.

Millot R, Guerrot C, Innocent C, Négrel Ph, Sanjuan B (2011). Chemical, multi-isotopic (Li–B–Sr–U–H–O) and thermal characterization of Triassic formation waters from the Paris Basin. Chem Geol 283(3–4):226–41.

Min M, Peng X, Zhou X, Qiao H, Wang J, Zhang L (2007). Hydrochemistry and isotope compositions of groundwater from the Shihongtan sandstone-hosted uranium deposit, Xinjiang, NW China. J Geochem Explor 93(2):91–108.

Minissale A, Vaselli O (2011). Karst springs as “natural” pluviometers: Constraints on the isotopic composition of rainfall in the Apennines of central Italy. Appl Geochem 26(5):838–52.

Minster T, Ilani S, Kronfeld J, Even O, Godfrey-Smith DI (2004). Radium contamination in the Nizzana-1 water well, Negev Desert, Israel. J Environ Radioactiv 71(3):261–73.

Momoshima N, Sayad M, Takashima Y (1995). Determination of ^{99}Tc in coastal seawater collected in Fukuoka. Japan J Radioanal Nucl Chem 197(2):245–51.

Momoshima N, Sayad M, Yamada M, Takamura M, Kawamura H (2005). Global fallout levels of ^{99}Tc and activity ratio of ^{99}Tc/^{137}Cs in the Pacific Ocean. J Radioanal Nucl Chem 266(3):455–60.

Montero P, Floor P, Corretgé G (1998). The accumulation of rare-earth and high field strength elements in peralkaline granitic rocks: the Galiñeiro orthogneissic complex, Northwestern Spain. The Canadian Mineralogist. J Mineral Assoc Can 35:683–700.

Moore WS (1980). Radium isotopes in sub-Arctic waters. Earth Planet Sc Lett 49(2):329–40.

Moore WS (2006). Radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge in Sicily. Cont Shelf Res 26(7):852–61.

Moore WS, Astwood H, Lindstrom C (1995). Radium isotopes in coastal waters on the Amazon shelf. Geochim Cosmochim Ac 59(20):4285–98.

Moore WS, Shaw TJ (2008). Fluxes and behavior of radium isotopes, barium, and uranium in seven Southeastern US rivers and estuaries. Mar Chem 108(3–4):236–54.

Morton LS, Evans CV, Estes GO (2002). Natural uranium and thorium distributions in podzolized soils and native blueberry. J Environ Qual 31(1):155–62.

Nakanishi T, Zheng J, Aono T, Yamada M, Kusakabe M (2011). Vertical distributions of ^{99}Tc and the ^{99}Tc/^{137}Cs activity ratio in the coastal water off Aomori, Japan. J Environ Radioactiv 102(8):774–9.

Nriagu J, Nam DH, Ayanwola TA, Dinh H, Erdenechimeg E, Ochir C, Bolormaa TA (2012). High levels of uranium in groundwater of Ulaanbaatar, Mongolia. Sci Total Environ 414:722–6.

Örgün Y, Altınsoy N, Gültekin AH, Karahan G, Çelebi N (2005). Natural radioactivity levels in granitic plutons and groundwaters in Southeast part of Eskisehir, Turkey. Appl Radiat Isotopes 63(2):267–75.

Paces JB, Ludwig KR, Peterman ZE, Neymark LA (2002). ^{234}U/^{238}U evidence for local recharge and patterns of ground-water flow in the vicinity of Yucca Mountain, Nevada, USA. Appl Geochem 17(6):751–79.

Park YH, Fuda JL, Durand I, Naveira Garabato AC (2008). Internal tides and vertical mixing over the Kerguelen Plateau. Deep-Sea Res Pt II 55(5-7):582-93.

Popit A, Vaupotič J, Kukar N (2004). Systematic radium survey in spring waters of Slovenia. J Environ Radioactiv 76(3):337–47.

Pulhani V, Kayasth S, More AK, Mishra UC (2000). Determination of traces of uranium and thorium in environmental matrices by neutron activation analysis. J Radioanal Nucl Ch 243(3):625–9.

Purkl S, Eisenhauer A (2004). Determination of radium isotopes and ^{222}Rn in a groundwater affected coastal area of the Baltic Sea and the underlying sub-sea floor aquifer. Mar Chem 87(3–4):137–49.

Quiroz NGA, Hung CC, Santschi PH (2006). Binding of thorium(IV) to carboxylate, phosphate and sulfate functional groups from marine exopolymeric substances (EPS). Mar Chem 100(3–4):337–53.

Rapaglia J, Ferrarin C, Zaggia L, Moore WS, Umgiesser G, Garcia-Solsona E, et al (2010). Investigation of residence time and groundwater flux in Venice Lagoon: comparing radium isotope and hydrodynamical models. J Environ Radioactiv 101(7):571–81.

Rapaglia J, Koukoulas S, Zaggia L, Lichter M, Manfé G, Vafeidis AT (2012). Quantification of submarine groundwater discharge and optimal radium sampling distribution in the Lesina Lagoon, Italy. J Mar Syst 91(1):11–9.

Ravikumar P, Somashekar RK (2011). Environmental Tritium (^{3}H) and hydrochemical investigations to evaluate groundwater in Varahi and Markandeya river basins, Karnataka, India. J Environ Radioactiv 102(2):153–62.

Reyes E, Marques LS (2008). Uranium series disequilibria in ground waters from a fractured bedrock aquifer (Morungaba Granitoids—Southern Brazil): Implications to the hydrochemical behavior of dissolved U and Ra. Appl Radiat Isotopes 66(10):1531–42.

Riccobono F, Perra G, Pisani A, Protano G (2011). Trace element distribution and $^{235}U/^{238}U$ ratios in Euphrates waters and in soils and tree barks of Dhi Qar province (southern Iraq). Sci Total Environ 409(19):3829–38.

Rodrigues PB, Vera Tomé F, Lozano JC (2002). About the assumption of linearity in soil-to-plant transfer factors for uranium and thorium isotopes and ^{226}Ra. Sci Total Environ 284(1-3):167–75.

Roy-Barman M, Coppola L, Souhaut M (2002). Thorium isotopes in the Western Mediterranean Sea: an insight into the marine particle dynamics. Earth Planet Sc Lett 196(3-4):161–74.

Roy-Barman M, Jeandel C, Souhaut M, Rutgers van der Loeff M, Voege I, Leblond N, Freydier R (2005). The influence of particle composition on thorium scavenging in the NE Atlantic ocean (POMME experiment). Earth Planet Sc Lett 240(3-4):681–93.

Roy-Barman M, Lemaître C, Ayrault S, Jeandel C, Souhaut M, Miquel JC (2009). The influence of particle composition on Thorium scavenging in the Mediterranean Sea. Earth Planet Sc Lett 286(3–4):526–34.

Russell AD, Emerson S, Nelson BK, Erez JE, Lea DW (1994). Uranium in foraminiferal calcite as a recorder of seawater uranium concentrations. Geochim Cosmochim Ac 58(2):671–81.

Santschi PH, Murray JW, Baskaran M, Benitez-Nelson CR, Guo LD, Hung CC, et al (2006) Thorium speciation in seawater. Mar Chem 100(3–4):250–68.

Sar P, D'Souza SF (2002). Biosorption of thorium (IV) by a *Pseudomonas* biomass. Biotechnol Lett 24(3):239–43.

Scholten JC, Fietzke J, Vogler S, Rutgers van der Loeff MM, Mangini A, Koeve W, et al (2001). Trapping efficiencies of sediment traps from the deep Eastern North Atlantic: the 230Th calibration. Deep-Sea Res Pt II 48(10):2383–2408.

Sheppard SC, Herod M (2012). Variation in background concentrations and specific activities of ^{36}Cl, ^{129}I and U/Th-series radionuclides in surface waters. J Environ Radioactiv 106:27–34.

Shtangeeva I, Ayrault S (2004). Phytoextraction of thorium from soil and water media. Water Air Soil Poll 154(1-4):19–35.

Shtangeeva I, Ayrault S, Jain J (2005). Thorium uptake by wheat at different stages of plant growth. J Environ Radioactiv 81(2–3):283–93.

Shuktomova II, Rachkova NG (2011). Determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra in slightly mineralised naturalwaters. J Environ Radioactiv 102(2):84–7.

Smith CG, Cable JE, Martin JB, Roy M (2008). Evaluating the source and seasonality of submarine groundwater discharge using a radon-222 pore water transport model. Earth Planet Sc Lett 273(3–4):312–22.

Smoak JM, Krest JM (2006). Source of radium in a well-water-augmented Florida lake. J Environ Radioactiv 89(1):102–14.

Stachelhaus SL, Moran SB, Kelly RP (2012). An evaluation of the efficacy of radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge to southern Rhode Island's coastal ponds. Mar Chem 130–131:49-61.

Stalder E, Blanc A, Haldimann M, Dudler V (2012). Occurrence of uranium in Swiss drinking water. Chemosphere 86(6):672-9.

Strady E, Blanc G, Schäfer J, Coynel A, Dabrin A (2009). Dissolved uranium, vanadium and molybdenum behaviours during contrasting freshwater discharges in the Gironde Estuary (SW France). Estuar Coast Shelf S 83(4):550–60.

Sturchio NC, Banner JL, Binz CM, Heraty LB, Musgrove M (2001). Radium geochemistry of ground waters in Paleozoic carbonate aquifers, midcontinent, USA. Appl Geochem 16(1):109–22.

Sturchio NC, Bohlke JK, Markun FJ (1993). Radium isotope geochemistry of thermal waters, Yellowstone National Park, Wyoming, USA. Geochim Cosmochim Ac 57(6):1203–14.

Swarzenski PW, Baskaran M (2007). Uranium distribution in the coastal waters and pore waters of Tampa Bay, Florida. Mar Chem 104(1–2):43–57.

Swarzenski PW, McKee BA (1998). Seasonal uranium distributions in the coastal waters off the Amazon and Mississippi Rivers. Estuar Coast 21(3):379-90.

Szabo Z, dePaul VT, Fischer JM, Kraemer TF, Jacobsen E (2012). Occurrence and geochemistry of radium in water from principal drinking-water aquifer systems of the United States. Appl Geochem 27(3):729-52.

Tomita J, Satake H, Fukuyama T, Sasaki K, Sakaguchi A, Yamamoto M (2010). Radium geochemistry in Na–Cl type groundwater in Niigata Prefecture, Japan. J Environ Radioactiv 101(3):201–10.

Trimble SM, Baskaran M, Porcelli D (2004). Scavenging of thorium isotopes in the Canada Basin of the Arctic Ocean. Earth Planet Sc Lett 222(3–4):915–32.

Tsiaili A, Kiliari T, Pashalidis I (2011). Seasonal variation of the alpha-radioactivity concentration in naturalwater systems in Cyprus. Radiat Meas 46(1):145–8.

UNSCEAR - United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (2000). Report Vol. I. Sources and Effects of Ionizing Radiation. United Nations Scientific Committee in the Effects of Atomic Radiation Report to the General Assembly. p. 89–112.

van Beek P, Bourquin M, Reyss JL, Souhaut M, Charette MA, Jeandel C (2008). Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). Deep-Sea Res Pt II 55(5–7):622–37.

van Beek P, Souhaut M, Reyss JL (2010). Measuring the radium quartet (^{228}Ra, ^{226}Ra, ^{224}Ra, ^{223}Ra) in seawater samples using gamma spectrometry. J Environ Radioactiv 101(7):521–9.

Veeh HH, Moore WS, Smith SV (1995). The behaviour of uranium and radium in an inverse estuary. Cont Shelf Res 15(13):1569–83.

Venchiarutti C, Jeandel C, Roy-Barman M (2008). Particle dynamics study in the wake of Kerguelen Island using thorium isotopes. Deep-Sea Res Pt I 55(10):1343–63.

Vera Tomé F, Rodrigues PB, Lozano JC (2003). Soil-to-plant transfer factors for natural radionuclides and stable elements in a Mediterranean area. J Environ Radioactiv 65(2):161–75.

Vinson DS, Vengosh A, Hirschfeld D, Dwyer GS (2009). Relationships between radium and radon occurrence and hydrochemistry in fresh groundwater from fractured crystalline rocks, North Carolina (USA). Chem Geol 260(3–4):159–71.

Vintró LL, Mitchell PI, Omarova A, Burkitbayev M, Nápoles H, Priest ND (2009). Americium, plutonium and uranium contamination and speciation in well waters, streams and atomic lakes in the Sarzhal region of the Semipalatinsk Nuclear Test Site, Kazakhstan. J Environ Radioactiv 100(4):308–14.

Wood KAHJ, Ahmad Z, Azhar N, Shazily MD, Yaakob R, Carpenter R (1997). Geochemistry of sediments in Johor strait between Malaysia and Singapore. Cont Shelf Res 17(10):1207–28.

Wright RJ (1999). Thorium. In: Fairbridge RW, editor. Encyclopaedia of geochemistry and environmental sciences. New York :Van Nosrand Company; p. 1183–9.

Yang HS, Hwang DW, Kim G (2002). Factors controlling excess radium in the Nakdong River estuary, Korea:submarine groundwater discharge versus desorption from riverine particles. Mar Chem 78(1):1–8.

Young MB, Gonneea ME, Fong DA, Moore WS, Herrera-Silveira J, Paytan A (2008). Characterizing sources of groundwater to a tropical coastal lagoon in a karstic area using radium isotopes and water chemistry. Mar Chem 109(3–4):377–94.

Zhang L, Chen M, Yang W, Xing N, Li Y, Qiu Y, Huang Y (2004). Size-fractionated thorium isotopes (^{228}Th, ^{230}Th, ^{232}Th) in surface waters in the Jiulong River estuary, China. J Environ Radioactiv 78(2):199–216.