



**Институт за земљиште
Institute of Soil Science
Теодора Драјзера 7, Београд**

ЗАВРШНИ ИЗВЕШТАЈ

**Услуге испитивања загађености животне средине услед изливања
флотацијског јаловишта Столице**

Београд, децембар 2023. године

ОСНОВНЕ ИНФОРМАЦИЈЕ О ПРОЈЕКТУ

На основу Уговора о јавној набавци услуга – Услуга испитивања загађености животне средине услед изливања флотацијског јаловишта Столице (**ЈН број 2.1.11/23**), закључен између:

Републике Србије - Министарства заштите животне средине, Београд, Немањина 22-26, ПИБ: 110125138, матични број: 17907344, (бр. 000331036 2023 1485 008 002 405 001 од 31.10.2023. године) и

Института за земљиште ул. Теодора Драјзера 7, матични број: 07017561, ПИБ: 100349057, (бр. 1274 од 2.11.2023. године),

у циљу извршења услуге испитивања загађености животне средине услед изливања флотацијског јаловишта Столице, у свему према Понуди и спецификацији (техничким карактеристикама предмета набавке).

УЧЕСНИЦИ У РЕАЛИЗАЦИЈИ ПРОЈЕКТА

На основу критеријума ЈН, а по Решењу бр. 1303 од 7.11.2023. одређен је руководилац и чланови радног тима на пројекту.

Руководилац пројекта је:

др Мира Милинковић, виши научни сарадник, ужа област агрохемија

Чланови радног тима су:

др Весна Мрвић, научни саветник, др Елмира Саљников, научни саветник, др Биљана Сикирић, виши научни сарадник, др Дарко Јарамаз, научни сарадник, др Јелена Максимовић, виши научни сарадник, Зоран Динић, дипл. хемичар, Марина Јовковић, МА хемичар, Фердинандо Маргарино, дипл. инг. мелиорација земљишта, Сандра Стојковић, дипл. ецц.

У Београду, 11.12.2023. године

ДИРЕКТОР

др Мира Милинковић

САДРЖАЈ

I ОПИС ИСТРАЖИВАНОГ ПОДРУЧЈА	2
1. УВОД	2
2. ОПШТИ ДЕО - ТЕШКИ МЕТАЛИ У ЖИВОТНОЈ СРЕДИНИ (As, Sb, Cd, Pb, Hg, Zn)	4
3. КАРАКТЕРИСТИКЕ ИСТРАЖИВАНОГ ПОДРУЧЈА.....	8
3.1. Релјеф и геоморфолошке карактеристике	8
3.2. Геолошка подлога	9
3.3. Педолошке карактеристике.....	9
3.4. Хидрографске карактеристике.....	10
3.5. Климатске карактеристике подручја.....	11
3.6. Структура коришћења земљишта и пољопривредне производње	13
II ТЕРЕНСКИ РАДОВИ И ЛАБОРАТОРИЈСКА ИСТРАЖИВАЊА.....	15
4. МЕТОДЕ ИСТРАЖИВАЊА.....	15
4.1. Подручје истраживања	15
4.2. Лабораторијско испитивање	18
4.3. Анализа резултата и израда завршног извештаја.....	20
III ЗАВРШНИ ИЗВЕШТАЈ	22
5. РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА	22
5.1. Основни параметри плодности земљишта и механички састав	22
5.2. Садржај тешких метала у земљишту, биљкама и води	23
5.3. Интеракција резултата истраживања земљишта-биљног материјала-подземне воде- надземне воде (са тематским картама)	40
6. ПРЕПОРУКЕ ЗА ДАЉА ИСТРАЖИВАЊА И ПРЕДУЗИМАЊЕ МЕРА.....	45
7. ЗАКЉУЧНА РАЗМАТРАЊА.....	47
8. ЛИТЕРАТУРА.....	49

І ОПИС ИСТРАЖИВАНОГ ПОДРУЧЈА

1. УВОД

Рударство и металургија су значајни извор загађења животне средине тешким металима, као и другим полутантима. Изазивају велику девастацију, како копнене, тако и водене средине на локалном и регионалном нивоу (Helios Rybicka, 1996). Ископавање руде може да наруши или уништи читаве пределе. Приликом пречишћавања руде стварају се отпадне воде које загађују водотокове и подземне воде. Топљењем руде може доћи до знатног аерозагађења. Неуређене депоније јаловишта су такође извор загађења подземних и површинских вода и ваздуха. Наведени процеси утичу и на контаминацију околног земљишта и могућност производње безбедне хране. Све ово угрожава здравље људи и њихов опстанак на овим просторима (Herath et al., 2017; Bolan et al., 2022).

Просторни распоред и интензитет загађења тешким металима у околини рудника антимоно показује регионалне специфичности, условљене различитим технолошким процесима топљења, транспорта и депоновања јаловине (Tang et al., 2019). Испитивањем загађености обрадивог земљишта у околини више рудника антимоно у Кини Yanting et al. (2022) је установио да се најчешће јављају високе концентрације Sb, As, Cd, Zn, негде и Cu и Pb, а негде само Sb, са различитим степеном еколошког ризика.

С обзиром на штетан утицај антимоно и других тешких метала на здравље људи, као и на животну средину (Allowey, 1995; Zhu et al., 2020), истраживање концентрација тешких метала у земљишту (биљном материјалу, води) посебно на обрадивим површинама око рударских подручја, има велики значај за еколошку безбедност и здравствену сигурност становништва.

У подрињском металогенетском рејону налази се више лежишта обојених и црних метала. Лежишта антимоно су у зони Брасина - Зајача - Столице, а јављају се и скарновска магнетитска лежишта Борање и хидротермална лежишта олова и цинка у Великом Мајдану (Геолошки завод, 2021). У овом крају постоји вековна традиција прераде руде, а експлоатација руде антимоно почела је 1882. године (Институт Кирило Савић, 2012; Вујић, 2014; Белановић Симић и сар., 2018). Постојало је више рудника антимоно - Крупањ, Зајача, Столице, Добри поток. Топионица у Крупњу почела је да ради 1890., а топионица у Зајачи 1901. године. Такође је формирано више депонија јаловинског материјала, као: Брасина, Костајник, Штира, Долић, Кик, Цип, Загорје и Зајача. Пред Други светски рат Србија је производила 40% укупне производње антимоно у Европи. Рад рудника се, са повременим прекидима, наставио до 1990. године. Прво је 1987. године затворена депонија јаловине у Столицама, где се налазило око 1,2 милиона тона јаловине, а после три године престао је да ради рудник Столице, јер су се исцрпиле резерве руде. Топионица у Зајачи је наставила са производњом Sb легуре из секундарне сировине. Приватизована је 2006. и производила олово и легуре из секундарне сировине.

У мају 2014. године, догодио се инцидент на јаловишту рудника Столице, када је због велике количине падавина, процурела брана на депонији и више од 100.000 m³ муља са јаловином је отекло у поток Костајник, од којег настаје река Коренита, притока Јадра (Видојевић и сар., 2014). Плавни талас је покрио земљиште широко између 50-75 метара, са обе стране обале, седиментним слојем дебљине 5-10 cm. Била је угрожена вода коју пију мештани села. Такође, низводно од јаловишта се налазе обрадиве површине које су биле поплављене.

На основу доступних података, током 2016. године извршена је санација јаловишта - стабилизација и изградња бране, како би се спречило даље изливање отпадне воде и уливање нове воде у јаловиште, а затим и чишћење водотокова низводно од јаловишта, који су загађени наносима токсичне масе.

Анализом земљишта и муља у близини незгоде утврђена је повишена количина: арсена, олова, цинка, кадмијума, живе и антимона. У површинској води је утврђена повишена количина тешких метала и то: арсена (дуж целог испитиваног подручја), гвожђа и мангана (у већини испитиваних узорак), бакра, цинка, хрома и олова (само у горњим токовима река - у близини јаловишта).

Дугогодишња експлоатација руде антимона у овом крају утицала је негативно на животну средину, а поред предходно наведених тешких метала, посебно је потребно пратити кретање антимона у животној средини.

Истраживањем земљишта у околини топионице и рудника у Зајачи (Чакмак и сар., 2016) установљено је да је у знатном броју површинских узорак садржај As и Pb изнад ремедијационих вредности (67% и 37%), а у појединим узорцима и Sb. Загађење је антропогено, а нарочито је изражено у долини реке Штире, у југозападном делу испитиваног подручја, као и у близини депоније. На основу вредности фактора еколошког ризика установљено је да 50% узорак има знатан еколошки ризик, а 27% врло висок. Препоручена је израда ремедијационих програма на подручјима са изузетно повећаним концентрацијама елемената и санација депонија, ради смањења разношења токсичне прашине.

Детаљно испитивање степена деградације земљишта услед изливања јаловишта Столице извршили су Белановић Симић и сар. (2018). Проучавано је подручје низводно од флотацијског јаловишта, уз корито потока Костајник и реке Коренита до ушћа у Јадар, и то зоне које су плавлене, делимично плавлене или чишћене, и неплавлене.

Анализом површинског слоја јаловинског материјала утврђено је да је по текстури иловача, неутралне реакције, веома карбонатан, слабо до умерено снабдевен хумусом, са ниским садржајем азота и лакоприступачног калијума и високим садржајем лакоприступачног фосфора, док је укупни садржај Zn, Pb, Cd, Sb и Hg већи од ремедијационих вредности.

У плавленом подручју у свим површинским узорцима земљишта измерене су веће вредности за Zn, Pb, Cd, As, Sb и Hg у односу на неплавлене. На проучаваном подручју, средње вредности појединачних фактора загађења (PI) се смањују редоследом Sb>As>Hg>Zn> Cd >Pb>Cu>Cr>Ni, а средње вредности индекса еколошког ризика се смањују редоследом Sb>As>Hg>Cd >Pb>Cu>Ni>Zn>Cr. Вредности укупног потенцијалног еколошког ризика показују да 17% проучаваних узорак припада класи умереног еколошког ризика, 2% припада класи значајног, док 45% припада класи врло високог еколошког ризика. Највећи степен загађења према I_{geo} индексу се јавља у узорцима где су високе концентрације Sb и As, тј. на плавленом подручју.

Дате су препоруке за побољшања стања земљишта и имобилизацију тешких метала применом органске материје, полимера, зеолита, затим биолошку рекултивацију флотацијске јаловине на свим депонијама на подручју рудника Зајача, као и за наставак мониторинга на предложеним локацијама, где треба да се испита приступачност тешких метала, њихов садржај у различитим биљкама, као и у површинским и подземним водама.

Предмет рада обухвата утврђивање приступачних тешких метала и металоида у земљишту (Zn, Pb, Cd, As, Sb и Hg) на 5 репрезентативних мерних места, површинским и подземним водама и у деловима биљке који се користе у исхрани људи и животиња, како би се одредио њихов утицај на животну средину у зависности од начина коришћења земљишта и односи у систему вода - земљиште- биљка.

2. ОПШТИ ДЕО - ТЕШКИ МЕТАЛИ У ЖИВОТНОЈ СРЕДИНИ (As, Sb, Cd, Pb, Hg, Zn)

Присуство опасних и штетних елемената у земљишту у повећаним концентрацијама може да смањи производну способност земљишта и квалитет гајених биљака, што у ланцу исхране може веома штетно да делује на здравље људи и животиња. У ком ће степену присуство ових елемената негативно да се одрази на биљке и цео екосистем, зависи, не само од њихове концентрације, већ и од састава геолошке подлоге, типа земљишта и врсте гајене биљне културе. Опасне и штетне материје се природно налазе у свим компонентама екосистема, земљишту, ваздуху, води и живим организмима. Поред природног загађења, које води порекло од геолошке подлоге, чести су и антропогени извори загађења земљишта других делова животне средине: агротехничке и мелиоративне мере (средства за заштиту биља, ђубрива, наводњавање загађеним водама), саобраћај, индустријско-металуршки процеси и сагоревање горива, отпад. На основу истраживања US-EPA на великом броју узорака, међу 21 испитиваним елементом утврђено је да до биолошке или еколошке штете најчешће доводе елементи Pb, Cd, As, Zn, Cr и Cu.

На мобилност и доступност биљкама опасних и штетних елемената у највећој мери утиче рН земљишта, редокс потенцијал, садржај глине, карбоната и органске материје. У условима повећаних концентрација опасни и штетни елементи лако ступају у реакцију са конститутивним елементима ћелије и спречавају је да нормално функционише. Реметећи физиолошко-биохемијске процесе утичу на смањење раста и принос биљака. Високе концентрације неких тешких метала (Cd, Hg и Pb) веома често доводе до промена у пропустљивости ћелијских мембрана. Према Kabata-Pendijas (2001) тешки метали могу да каталишу и разградњу важних ћелијских метаболита.

Усвајање опасних и штетних елемената, поред тога што зависи од земљишта, зависи још и од врсте и старости биљке, као и од места акумулирања у биљном организму.

Опасне и штетне материје у воде доспевају на два начина, растварањем седимената у биохемијским процесима и антропогеним путем: из термоелектрана на угаљ, хемијске индустрије, производње пестицида.

Арсен (As) је природно присутан у стенама (најчешће у облику минерала арсената), у земљишту и подземним водама. Главни извори загађења земљишта арсеном су антропогене природе, као што су продукти сагоревања фосилних горива, индустријска постројења, пестициди на бази арсена. Присутан је у многим срединама и може бити врло токсичан, а према Srivastava и Sharma (2013), спада у прву групу канцерогености.

Растварање арсената је условљено присуством аморфних оксида Fe (Jakobs et al., 1970, Elkhatab et al., 1984), док се за Al оксиде нешто слабије веже. Арсенати могу бити фиксирани и од стране глине, хумуса, калцијума. Адсорпција од стране глине условљена

је врстом минерала и реакцијом средине, а најјача је при рН вредности 5 и код минерала монтморилонита.

Садржај арсена у биљкама је обично знатно нижи него у земљишту. Биљне културе које се користе у исхрани људи и животиња га обично не акумулирају у толикој мери да би изазвао њихову токсичност. Ипак, високе концентрације As у земљишту могу да утичу на смањен принос биљака.

Према литерарним подацима које наводи Kabata-Pendijas (2001) за арсен, опсег нормалних вредности у биљци се креће од 1-1,7 mg/kg, а опсег токсичних вредности од 5-20 mg/kg.

Светска Здравствена Организација је 1991. предложила оквирни дозвољени унос As од 15 µg/kg телесне тежине недељно, тј. 2,1 µg/kg дневно. Међутим, Здравствени Савет Холандије је 1993. године предложио ревизију ове вредности од 1 µg/kg телесне тежине.

У подземне воде арсен допсева прилично лако због особине лаког растварања. Загађење вода арсеном представља велики проблем, јер данас у свету преко 50 милиона људи пије воду изнад стандардних вредности WHO од 10 µg/L.

Антимон (Sb) у животној средини води порекло од природних процеса и људских активности. Не сматра се есенцијалним елементом за биљке или животиње. Може лако бити усвојен од стране биљака, ако је присутан у растворљивим формама. Нема извештаја који би указали на токсичност биљака услед његовог садржаја, међутим може се очекивати да ће ниво Sb расти у биљкама које расту у земљиштима контаминираним индустријским емисијама и канализационим муљем (Kabata-Pendijas, 2001). Shacklette et al. (1980) су пронашли да садржај антимона у дрвећу и жбуњу које расте у минерализованим подручјима износи од 7 до 50 mg/kg, док је Bowen (1979) пронашао средњу вредност антимона у гајеним биљкама 0,06 mg/kg. Oakes et al. (1997) су дали распон концентрације антимона у јестивим биљкама од 0,02 до 4,3 µg/kg, при чему се купус налазио у горњем делу спектра, а јабучасто воће у доњем. Laus et al. (1979) су нашли мање од 2 µg/kg Sb у кукурузним житарицама и кртолама кромпира и 29 µg/kg у травама.

Посебно је значајно појављивање антимона у водама, а токсиколошки ефекти антимона зависе од хемијског облика и стања оксидације (Filella et al., 2007). Према истим ауторима, концентрације антимона у природним водама су ниске (обично мање од 1 µg/L), осим у геотермалним водама (могу бити веће од 1 g/L), као и у налазиштима антимона.

Кадмијум (Cd) је саставни део магматских и седиментних стена из којих се у педолошким процесима током времена постепено ослобађа у земљишни раствор. Ипак, главни извори загађења земљишта кадмијумом су антропогене природе. Из рудника олова и цинка, топионица и других индустријских погона врши се његова емисија у све компоненте животне средине. Поред арсена, у већим концентрацијама може бити врло токсичан и канцероген.

Мобилност и адсорпција Cd јако зависи од рН вредности земљишта. У киселим земљиштима (рН од 4,5-5,5) јако је растворљив и мобилан, док се при рН > 6 одиграва брз процес адсорпције Cd, градећи једињења карбоната и фосфата. На растворљивост и усвајање овог елемента од стране биљке, утиче још и садржај глине. Такође је од значаја и порекло кадмијума, јер се антропогене форме доста лакше растварају и усвајају. Садржај

кадмијума у биљци је у функцији садржаја кадмијума у земљишту, о чему говоре бројни подаци из литературе.

Испуштање индустријских отпадних вода у природне водотокове, може значајно да повећа садржај Cd у водама. Посебан проблем настаје ако се ове воде користе за пиће или за наводњавање. Овим су угрожене и пољопривредне површине које се налазе у близини загађених водотокова, а тиме и здравље људи и животиња.

Kloke et al (1984) налази да је фитотоксична концентрација кадмијума код осетљивих биљних врста 5-10 mg/kg, док Macnicol and Beckett (1985) дају опсег токсичности од 10-20 mg/kg. Очигледни симптоми токсичности су смањен раст, оштећење корена, хлороза листова и црвено-браон боја по рубу листова.

Према литерарним подацима које наводи Kabata-Pendijas (2001) за кадмијум, опсег нормалних вредности у биљци се креће од 0,05-2 mg/kg, опсег токсичних вредности од 5-30 mg/kg.

Процена TDI (дозвољени дневни унос) од стране различитих институција се креће од 0,2-1 µg/kg телесне масе, а према WHO/JECFA (1989) 7 µg/kg телесне масе недељно (1µg/kg, дневно).

Према Правилнику о квалитету хране за животиње („Сл.гласник РС“, бр. 4/2010, 113/2012, 27/2014, 25/2015, 39/2016 и 54/2017), максимално дозвољена количина кадмијума у храни за животиње износи 1 mg/kg.

US-EPA установила је стандард од 10 µg/L за Cd у пијаћој води за људе и води за наводњавање, док је WHO издала ограничење Cd на 5 µg/L.

Олово (Pb) се у матичном супстрату у већим количинама налази у киселим магматским стенама и глиновитим седиментима, најчешће у облику једињења PbS. Ова једињења се током времена оксидују, прелазе у карбонате и везују за минерале глине. Према литерарним подацима (Schnitzer and Kerndorf, 1981) у земљишту се олово везује за органску материју, минерале глине, Mn оксиде Fe и Al хидроксида. Због јаког везивања за органску материју, овај елемент се највише акумулира у површинском слоју земљишта. Повећање киселости земљишта утиче на степен растворљивости олова, али се овај процес мобилизације одвија спорије од процеса имобилизације у земљиштима са богатим садржајем органске материје.

Највећи извор загађења екосистема оловом представља индустрија, у првом реду производња обојених метала, при чему се у виду честица емитује у атмосферу (Adriano, 2001). Према неким истраживањима око 95% укупне количине олова у биљци може бити пореклом из ваздуха (Dalenberg and Driel, 1990), а према другим изворима овај удео се креће од 45-80%. Већи део олова из земљишта није доступан биљкама и према Wilson and Cline (1966) само 0,003-0,005% олова од укупних количина у земљишту је доступно биљкама.

Степен токсичности олова у слатким водама зависи од pH вредности (са смањењем pH повећава се растворљивост олова), од температуре воде, концентрације раствореног кисеоника, садржаја калцијума и тврдоће воде (са повећањем степена тврдоће смањује се растворљивост олова).

Према литерарним подацима које наводи Kabata-Pendijas (2001) за олово, опсег нормалних вредности у биљци се креће од 5-10 mg/kg, а опсег токсичних од 30-300 mg/kg.

Према Правилнику о квалитету хране за животиње („Сл.гласник РС“, бр. 4/2010, 113/2012, 27/2014, 25/2015, 39/2016 и 54/2017), максимално дозвољени садржај олова у храни за животиње износи 10 mg/kg.

Жива (Hg) у земљишту има врло слабу растворљивост и мобилност. Због великог афинитета органске материје према живи, између њих се успостављају врло чврсте везе. У хумусним земљиштима, при повећању киселости, долази до јаче адсорпције живе (Lodenius, 1987). Везивање живе за органску материју је повећано при $pH < 3$ и $pH > 12$, због јако високог пуферног капацитета хумуса у киселој и алкалној средини.

Према Kabata-Pendijas (2001), са повећањем садржаја живе у земљишту, повећава се и њен садржај у биљкама. Међутим има и опречних мишљења, који указују да жива са компонентама земљишта успоставља врло јаке везе, због чега њен садржај у земљишту има мале везе са садржајем у биљци (Blanton et al., 1975). Највећи садржај живе, биљка углавном акумулира у корену, али такође доста је могу акумулирати и листови и зрно, што указује на лаку апсорпцију у кореновом систему и лак транспорт кроз биљку (Hogg et al., 1978). Симптоми Hg токсичности су најчешће успоравање раста клијанаца и развоја корена, инхибиција фотосинтезе, што има за последицу смањење приноса. Hg акумулирана у корену инхибира апсорпцију калијума.

Према IPCS (1991) и ATSDR (1999) најзначајнији извор живе код људи је храна, а утицај ваздуха и воде је занемарљив. Највеће концентрације Hg су увек биле у биљкама гајених у индустријским регионима. Основни нивои живе у поврћу варирају од 2,6-86 $\mu\text{g/kg}$, а у воћу од 0,6-70 $\mu\text{g/kg}$.

Gracey и Stewart (1974) наводе да просечан садржај живе у луцерки износи 39 $\mu\text{g/kg}$, Rovinskiy et al. (1979), за траве Северног Казахстана даје опсег од 10-160 $\mu\text{g/kg}$ Hg, просечно 50 $\mu\text{g/kg}$. И други резултати указују да ниво живе у трави и крмним махунаркама не прелази 100 $\mu\text{g/kg}$.

Садржај Hg у зрну житарице је прилично уједначен за различите државе, а различите врсте житарица имају средњу вредност у распону од 0,9-21 $\mu\text{g/kg}$.

Неколико истраживача је покушало да процени дозвољену границу Hg у прехранбеним биљкама и дат је предлог од 50 $\mu\text{g/kg}$, док Kosta et al. (1974) наводе опсег вредности Hg у биљкама од 1-100 $\mu\text{g/kg}$.

Према IPCS (1991) и WHO/JECFA (1989) дозвољена количина уноса живе износи 300 $\mu\text{g/kg}$ недељно.

Према Правилнику о квалитету хране за животиње („Сл.гласник РС“, бр. 4/2010, 113/2012, 27/2014, 25/2015, 39/2016 и 54/2017), максимално дозвољен садржај живе у храни за животиње износи 0,1 mg/kg.

Жива, посебно у органској форми, врло је опасан полутант у водама. Водени организми акумулирају живу у ткиву махом у метил облику. Алкил једињења живе (метил, етил) су токсичнија од елементарне живе. WHO је одредила границу укупног садржаја живе у води за пиће од 1 $\mu\text{g/L}$.

Цинк (Zn) је неопходан биогени елемент за биљке и животиње. Иако повишене концентрације у земљишту и водама могу бити штетне за живи свет, он се ретко јавља као полутант у нашим земљиштима. У матичном супстрату се обично налази у облику сулфида и у силикатима. Растворљивост и приступачност цинка се повећава у киселој средини, када из примарних облика прелази у земљишни раствор. У земљишту се упоредо

одвија и адсорпција цинка у присуству минерала глине, органске материје и хидратисаних оксида метала (најчешће се веже за хидроксиде Fe и Al). Kabata Pendijas (2001) наводи да се приступачност цинка смањује у присуству Ca и фосфатних једињења, због адсорпције, таложења и интеракције између ових елемената.

Растворљиви облици цинка су лако доступни биљкама, а његов садржај у биљкама је углавном условљен садржајем приступачних облика у земљишту. На усвајање цинка од стране биљке, утиче још старост и врста биљке. Поједине биљне врсте показују велики степен толеранције према цинку и селективност у његовом адсорбовању. Неке толерантне биљке могу да акумулирају велике количине цинка, али да не испољавају никакве симптоме токсичности (Kovalesky, 1979).

Према литерарним подацима које наводи Kabata-Pendijas (2001) за цинк, опсег нормалних вредности у биљци се креће од 27-150 mg/kg, а опсег токсичних вредности од 100-400 mg/kg.

Максимална толерантна концентрација за храну за животиње износи 500 mg/kg суве материје (NRC, 2005).

EFSA NDA Panel (2014) даје максималне количине цинка од 30 mg дневно, тј. 0,5 mg/kg телесне масе дневно.

У природним водама садржај цинка се креће око 20 $\mu\text{g/L}$, а од стране WHO још није предложена граница за квалитет воде за пиће.

3. КАРАКТЕРИСТИКЕ ИСТРАЖИВАНОГ ПОДРУЧЈА

3.1. Рељеф и геоморфолошке карактеристике

Рудник антимона Столице-Костајник, који је део комплекса рудника Зајача, налази се на подручју Борање у сливу реке Дрине, у западном делу Србије. Смештена је између долине реке Дрине на западу, Борањске реке на југу, реке Радаљ на северу и реке Кржаве на истоку, а између планине Гучево и Јагодња. У правцу севера на главном гребену Борања формира се гребен Костајника, која припада ниским динарским планинама. Планински масив Борање спада у групу млађих набраних планина Динарског система (Цвијић 1924). Она је једна од најсевернијих планина динарског система према Панонској низији. Гучево, Борања, Јагодња, Соколске планине, Цер, Иверак и Влашић припадају групи подрињских планина. Цер, Иверак и Влашић се такође помињу као Флишки Динариди. Кроз масив Источне Борање протеже се главни гребен правцем Кошутња стопа (939 m) - Црни врх (856 m) - Шарена Буква (770 m) - Турски Гробови (783 m) - Табла (740 m) - Капетанова Вода (757 m), делећи је на два гравитациона подручја - западно, према реци Дрини ком припадају сливови реке Борине, Радаљске реке, и источно, ком припадају сливови реке Кржаве, Мале Реке, Змајевца, Урловца, Чађавице, Дуришавца, Брштице и Костајничке Реке. Највиши врх комплекса је 939 m, а најнижи 300 m. Терен је испресецан бројним косама и потоцима. Потоци су стрми и са дубоко усеченим странама. Преовлађују стрми терени, нарочито у северозападном делу, док су централни и јужни делови углавном блажих нагиба.

3.2. Геолошка подлога

Истраживања Завода за геолошка и геофизичка истраживања показала су да су у геолошком саставу Борање основна маса гранодиорити, око које се јавља зона контактнo метаморфних стена, дијабаз, рожњаци, кречњаци, кварцни конгломерати, шкриљци и пешчари, дацити у Близини Малог Зворника, узана зона серпентина и серпентинских перидотита.

Територија рудника и околине у геолошком смислу припада геотектонској јединици – Вардарска зона. Геолошка структура територије се састоји од дацито-андезитских стена терцијарне старости који су углавном праћени пирокластитом. Стене могу да садрже кварц, андезит и бојене минерале (биотит, амфибол и пироксен). Дацито-андезитске стене су у већој или мањој мери захваћене хидротермалним променама – серицитизацијом, карбонизацијом и силификацијом.

Најстарији седименти на овом подручју припадају палеозоику и налазе се у северним и јужним деловима (од Костајника до Мишковца), а припадају девонско-карбонској целини, где се може видети смењивање пешчара и глиновитих стена. Боја пешчара може бити сивкаста, жућкасто сива, тамно или зеленкасто сива. У пешчарима се аргилошист и филит јављају у јужном делу (од Зајаче преко Костајника до Мишковца).

Мезозојски седименти се простиру правцем Бања Ковиљача – Коренита – Цикота, а представљени су тријаским и кредним формацијама. Тријаске формације се састоје од теригених и карбонатних седимената доњег и средњег тријаса. Седименти доњег тријаса су кречњаци, пешчари и глинци. Горњокредни седименти су распоређени у виду великих маса од Лознице до Бање Ковиљаче, као и око Цикота. Ови седименти имају претежно тектонско-ерозиону границу. Формације горње креде су представљене кластичним седиментима, кварцним пешчарима, субшљунцима, конгломератима, кречњацима, лапорцима и глинама.

Најмлађи седименти су кенозојски седименти, односно формације терцијарне и квартарне старости. У терцијару су заступљени неогени седименти миоценске или плиоценске старости. Седименти квартарне старости су углавном терасасте, падински и алувијални седименти. Речне терасе су грађене од глине, шљунка, песковите иловаче, а понекад и песка. Дебљина ових седимената варира од 20 до 30 метара. Алувијалне наслагае чине шљунак, песак и глина, а дебљине су преко 40 метара.

3.3. Педолошке карактеристике

У подручју истраживања, према критеријумима педолошке класификације (Шкорић и сар., 1985), заступљено је пет типова земљишта: 1. алувијална земљишта односно флувисоли (иловасти, песковити, делувијални), 2. смеђе земљиште на кречњаку односно калкокамбисол, 3. псеудоглеј, 4. кисело смеђе земљиште односно дистрични камбисол (типично, на шкриљцима, средње скелетно), и 5. илимеризовано земљиште односно лувисол.

Алувијална земљишта као најзаступљенији тип на истраживаном подручју се разликују у зависности од рељефа, подлоге, као и од присуства јаловинског материјала. Алувијална земљишта у горњем подручју слива реке Корените (поток Костајник) карактеришу се високим садржајем фракције песка и мањим или већим садржајем фракције шљунка.

Калкокамбисоли припадају хумусно-акумулативној класи, која је настала еволуцијом претходног типа земљишта и карактерише их појава камбичног (B)_{rg} хоризонта. Овај тип земљишта искључиво се формира на тврдим кречњацима и доломитима. Калкокамбисоли су земљишта са изражено променљивом дубином, што утиче на интензитет коришћења у пољопривреди.

Псеудоглејеви се формирају у условима дужег задржавања падавинске воде у земљишном профилу. Један од највећих недостатака псеудоглеја је присуство непропусног или веома слабо пропусног хоризонта у горњем делу профила изнад кога се у влажном периоду задржава вода. Структура ових земљишта је нестабилна, што има за последицу јако збијање после кише, а по престанку влажне фазе брзо исушивање, што се веома неповољно одражава на успевање биљака на њима.

Дистрични камбисол образује се на киселим силикатним стенама. Физичке особине карактерише песковито – иловаст до иловаст механички састав, уз често присуство мање или веће количине скелета. Органска материја се накупља у плитком хумусном хоризонту који је охричног или умбричног типа. Реакција земљишта је јако кисела, а степен засићености базама низак. Кисела смеђа земљишта се могу сматрати средње продуктивним до продуктивним шумским земљиштима. Висок садржај скелета и низак степен засићености базама су ограничавајући фактори продуктивности.

Лувисол карактерише процес испирања и акумулације глине у илувијалном Вt хоризонту. Одликује се киселом реакцијом, текстурном диференцијацијом по дубини, теже пропусним и збијеним илувијалних хоризонтом.

3.4. Хидрографске карактеристике

Шумски комплекс Источне Борање је хидрографски чвор са чијег гранитног језгра извиру реке и потоци који чине притоке Дрине и Јадра. Ове реке углавном теку према западу и истоку, мање према северу. Подриње карактерише много плавних подручја око ушћа десних притока Дрине. Висинска разлика између сливова на планинама које се граниче са сливом Дрине према Подгорини и Дрини прелази 1000 m, док је хоризонтална удаљеност кратка. Потоци и њихове долине су веома стрмо нагнути.

На проучаваној територији најзначајније реке су Дрина и Јадар. Њен главни изворски крак, Мали Јадар, почиње извором испод Дебелог Црева на висини од 470 m на територији општине Осечина. Протиче територијом општине Лозница у дужини од 35 km. Укупна дужина Јадра је 79 km, а површина слива 878 km². Цео пад од извора, на висини од 470 m, до ушћа Дрине, на висини од 103 m, износи 367 m. Слив Јадра је асиметричног облика, са развијенијом левом страном од десне стране. Због тога са леве стране прима и највеће притоке као што су Ликодра (27 km), Пецка (24 km) и Коренита (23 km), док је најдужа и најзначајнија десна притока Церница са својих 20 km тока.

Од ушћа речне долине су углавном усмерене ка западу и северозападу, а део ка југу и југоистоку. Долине су често кривудавае, па су због тога сливови понекад кривудава и разбијени, а понекад и степенасти. Сваки од нивоа представља ерозивни под. У неким борањским котлинама доњи делови су дубљи од горњих, што је ретка појава у планинама. Такође, ерозивни подови на чворовима су знатно ужи у доњем делу него у горњем делу Борања. Појава дисекција нижих делова речних долина као и сливова последица је

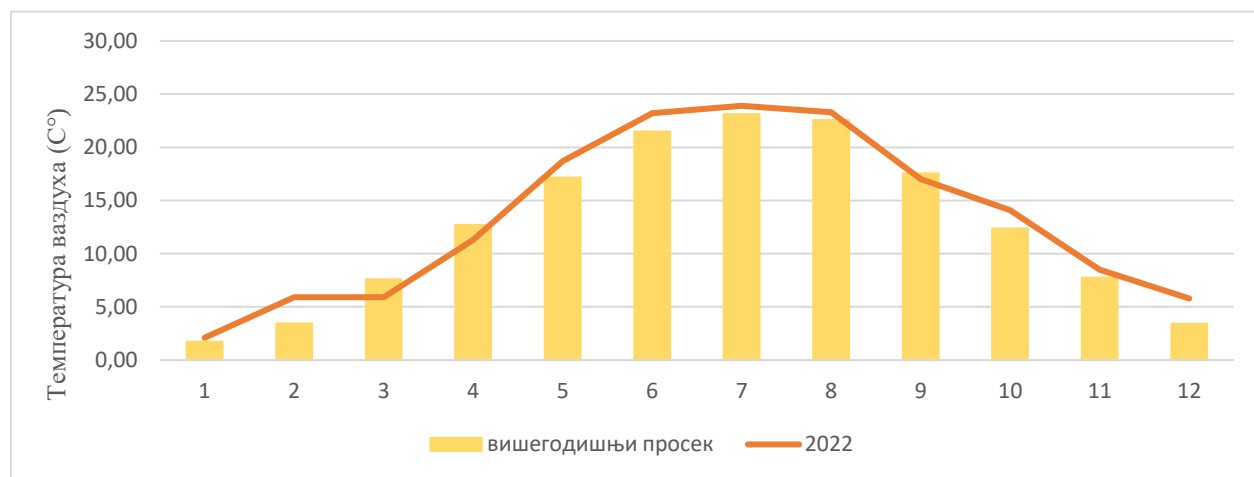
усецања Дрине, што подстиче и појачава пресецање потока и река које се у њу уливају из Борања. На Борањи због распадања гранита настају знатне количине песка и шљунка.

3.5. Климатске карактеристике подручја

Подаци о месечним температурама ваздуха и количинама падавина за доступну метеоролошку станицу Лозница преузети су са сајта Републичког хидрометеоролошког завода Србије (РХМЗ).

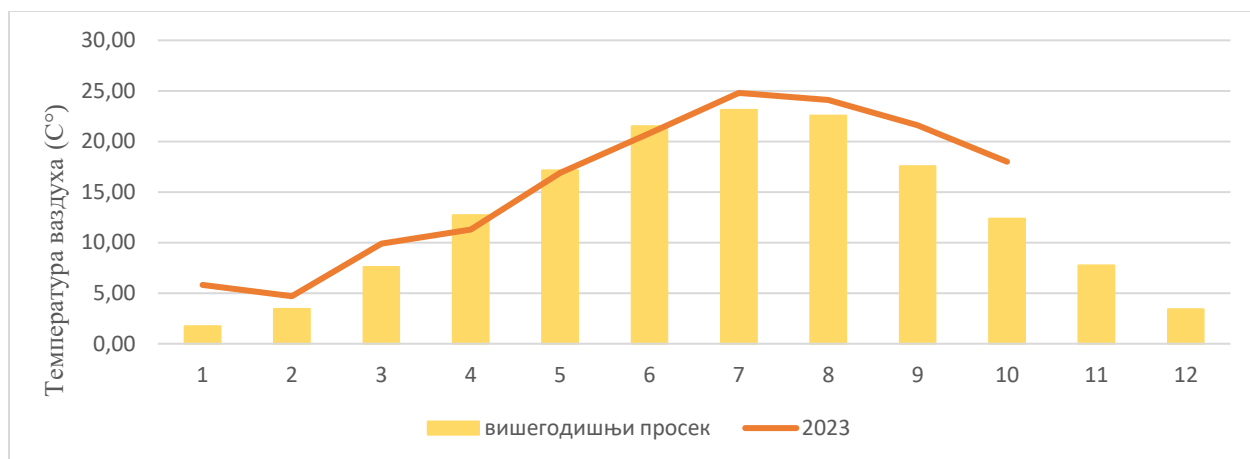
На подручју проучавања које припада Западној Србији, географски прецизније Подрињу са Подгорином, преовлађује умерено континентална клима (Pavlović, 2019). Окружење бројним планинама (Цер, Гучево, Влашић, Соколске планине, Јагодња и др.), рекама и долинама Дрине и Јадра, вештачка језера утичу на метеоролошке прилике подручја.

Према анализираним подацима за претходни двадесетогодишњи период средња просечна температура ваздуха на проучаваном подручју износи 12,6°C. Најхладнији месец је јануар а најтоплији август. Средње месечне температуре ваздуха су у 2022. години биле око просечних за референтни период (Слика 1.).



Слика 1. Средње месечне температуре ваздуха у Лозници за двадесетогодишњи референтни период и 2022. Годину

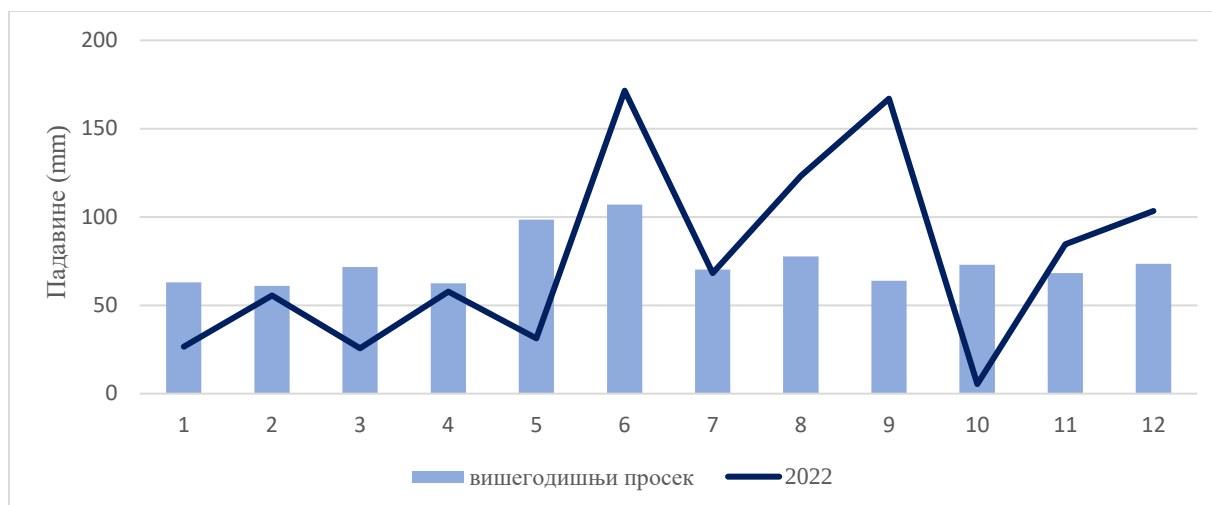
У 2023. години забележено је просечно топло пролеће са средњом сезонском температуром ваздуха у границама просечних вредности и топлијим летом са средњим температурама ваздуха изнад просека за референтни период на подручју проучавања (Слика 2). Овакве температурне прилике односиле су се на већи део Србије, које је према подацима РХМЗ-а, једанаесто најтоплије лето за седамдесетогодишњи период метеоролошких осматрања.



Слика 2. Средње месечне температуре ваздуха у Лозници за двадесетогодишњи референтни период и првих 10 месеци 2023. године

На подручју Лознице преовлађује континентални режим падавина са већим количинама у топлијој половини године што је карактеристика већег дела Србије. Просечна годишња сума падавина за посматрани двадесетогодишњи период износила је 890 mm. У погледу режима падавина, месеци са највећом просечном количином падавина у вишегодишњем периоду су мај и јун и када посматрамо референтни период може се рећи да преко 20% од укупне годишње суме падавина буде у та два месеца.

Укупна количина падавина у 2022. години била је 920 mm, што је слично вишегодишњем просеку (Слика 3). У текућој 2023. години, од јануара до октобра пало је 823 mm кише односно 92% од укупне годишње количине падавина за вишегодишњи просек на проучаваном подручју. У 2022. години најкишнији месеци били су јун и септембар са 60% и 160% више падавина у односу на просек посматраног референтног вишегодишњег периода (Слика 3). У предходном периоду од десет месеци 2023. године, највише падавина регуларно је било у мају и јуну али знатно више од вишегодишњег просека (Слика 4). Посебно је потребно споменути падавине у мају које су биле за 147% веће од вишегодишњег референтног посматраног периода. Екстремни случајеви нису неуобичајени на овом подручју што се потврђују подаци РХМЗ-а, по којима је пролеће 2023. године 15-то најкишније у Србији (од 1951. године), а треће најкишније у Лозници од 1925. године до данас. На првом месту по падавинама за споменути период на подручју Лознице била је 2014. година када је у око три месеца пало 560 mm, а 2023. године у истом периоду 379,8 mm падавина. Додатно, према РХМЗ изворима, најкишовитија година у Србији била је 1937. година када је измерено чак 1324,5 mm у Лозници.



Слика 3. Количина падавина у Лозници за двадесетогодишњи референтни период и 2022. годину



Слика 4. Количина падавина у Лозници за двадесетогодишњи референтни период и првих 10 месеци 2023. године

3.6. Структура коришћења земљишта и пољопривредне производње

Према подацима Републичког завода за статистику, на подручју општине Крупањ, у пољопривредној производњи се користи 14557 ha што је нешто мало више од половине укупног расположивог земљишта територије општине Крупањ (24993 ha). Према доступним подацима Анкете из 2018. године на коришћењу земљишта је пријављено 4006 пољопривредних газдинстава.

Оранице и баште заузимају највеће површине (6581 ha), док су ливаде и пашњаци (3927 ha) и воћњаци (3725 ha) отприлике подједнако заступљени. У структури вишегодишњих засада налазе се и виногради на 96 ha. У сетвеној структури под житима, кукуруз заузима највеће површине 3496 ha (65,25%). Од стрних жита највише се гаји пшеница (1862 ha). На око 228 ha по опадајућем редоследу заступљени су тритикале, јечам, овас, раж и нешто мало дурум пшеница. После жита у сетвеној структури по коришћеној површини налази се крмно биље (856 ha), док се остали ратарски усеви,

кромпир (186 ha), дуван (24 ha), махунарке (20 ha) гаје на мањем делу обрадивог пољопривредног земљишта. Поврће се на територији општине Крупањ гаји на свега 132 ha. Велики део територије општине Крупањ је под шумама (8660 ha).

На територији града Лознице од укупног расположивог земљишта (46348 ha) у пољопривредној производњи се користи нешто мало више од половине (25993 ha). Последњи подаци показују да 8254 регистрованих пољопривредних газдинстава користи земљиште. Оранице и баште чине 83,99% од чега жита заузимају две трећине површине. Кукуруз заузима највеће површине 10872 ha (70,86%). Од стрних жита пшеница се гаји на 3181 ha (20,73%), јечам 995 ha (6,49%) док су овас, тритикале, дурум пшеница и раж заступљени на мање од 2% површина под житима. После жита у сетвеној структури по коришћеној површини налази се крмно биље (3545 ha), соја (2460 ha), док се остали ратарски усеви, кромпир (154 ha), сунцокрет (110 ha), махунарке (71 ha), уљана репица (10 ha) гаје на мањем делу обрадивог пољопривредног земљишта. Поврће се на територији општине Лознице гаји на свега 134 ha. Део пољопривредних површина је под ливадама и пашњацима (2218 ha), воћњацима (1744 ha) и виноградима (18 ha). Шуме заузимају 17350 ha територије општине Лознице.

II ТЕРЕНСКИ РАДОВИ И ЛАБОРАТОРИЈСКА ИСТРАЖИВАЊА

4. МЕТОДЕ ИСТРАЖИВАЊА

4.1. Подручје истраживања

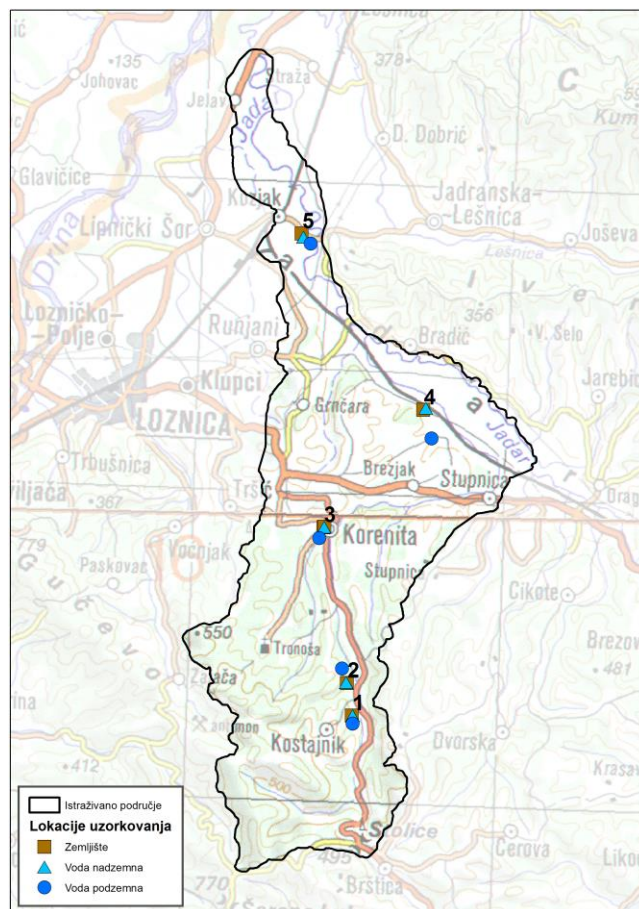
Према техничком задатку Пројекта „Услуге испитивања загађености животне средине услед изливања флотацијског јаловишта Столице“ спроведени су одговарајући припремни, теренски радови, лабораторијска испитивања, обрада података и израда завршног извештаја.

Припремни радови обухватили су анализу постојеће научно-истраживачке, стручне и техничке документације. Климатско-метеоролошка анализа на основу доступних података за вишегодишњи период, 2022. годину и текућу 2023. годину представљена је графицима (1-4). Анализом топографских, педолошких и геолошких карата, фокусираних на конкретне захтеве из спецификације Пројекта и препоруке из I фазе студије, идентификовани су репрезентативни локалитети који најбоље одговарају потребама и циљевима истраживања. Анализом добијених података о топографији, педолошким својствима и геолошким карактеристикама на овим локацијама, развијен је прецизан план узорковања, лабораторијских испитивања земљишта, биљног материјала и вода.

На основу Завршног извештаја по Уговору бр. број 404-02-23/8/2018-02 од 15.05.2018. године, изумеђу Министарства заштите животне средине Републике Србије и Универзитета у Београду-Шумарски факултет, дата је следећа препорука: *"За стални мониторинг се предлажу површине означене на слици 21. Површине су одређене према степену загађења и то на подручју врло високог загађења два пункта (I – у близини површинских узорака B22, B23 и II - у близини профила P4 и површинског узорка B26), један на прелазу врло високог у значајно загађење (III - у близини површинских узорака B29, B51), један у значајном (IV - у близини профила P10 и површинских узорака B36, B37) и један пункт у долини Јадра у умерено загађеном подручју (V - у близини профила P13 и површинског узорка B42)".*



Слика 5. Карта узорковања 2018. године



Слика 6. Карта узорковања 2023. године

Узорковање земљишта, биљног материјала, подземних и површинских вода вршено је почетком новембра 2023. године, од стране чланова пројектног тима и овлашћених узоркивача по акредитованој методи од стране АТЦ-а.

Узорковање земљишта за испитивање физичких и хемијских особина узети су по акредитованој методи која обухвата стандарде: ISO 18400-101:2017, ISO 18400-102:2017, ISO 18400-105:2017, ISO 18400-107:2017, ISO 18400-201:2017, SRPS EN ISO 25177:2020.

Узорковање земљишта, вршено је на једном локалитету (пункту) у општини Крупањ и четири локалитета (пункта) на подручју града Лознице. На пункту 3, земљиште је узорковано на две различите катастарске парцеле у непосредној близини услед различите структуре коришћења земљишта. Овим је укупан број узорка за анализу са 15 повећан на 18. У складу са пројектним задатком, узорковање је обављено на три дубине (0-10, 10-20, 20-40 cm), а редослед броја узорка приказан је у Табели 1.

Табела 1. Локалитети узорковања земљишта

Бр. пункта	Општина/Град	КО	КП	GPS		Дубина узорковања (cm)	Бр. узорка
				х	у		
1	Крупањ	Костајник	328/1	366637	4922400	0-10	1
						10-20	2
						20-40	3
2	Лозница	Коренита	4687/2	366478	4923451	0-10	4
						10-20	5
						20-40	6
3	Лозница	Коренита	1315	365718	4928475	0-10	7
						10-20	8
						20-40	9
3а	Лозница	Коренита	1316	365747	4928492	0-10	10
						10-20	11
						20-40	12
4	Лозница	Доње Недељице	283/3	368935	4932263	0-10	13
						10-20	14
						20-40	15
5	Лозница	Козјак	1415/5	365019	4937937	0-10	16
						10-20	17
						20-40	18

У складу са локалитетима (пунктовима) узорковања земљишта, узоркован је биљни материјал пољопривредних култура које се на њима гаје. Током новембра месеца, на планираним пунктовима, узимајући у обзир и ближе окружење, затекли смо засаде купине, кукуруза, луцерке и смеше трава. Узорковани биљни материјал је испран, осушен и прослеђен на даље анализе према редоследу узорака у Таб. 2. Узето је укупно 10 биљних врста, са сваког од пунктова по две доступне биљне врсте у складу са пројектним захтевом.

Табела 2. Локалитети узорковања биљних култура

Бр. пункта	Општина/Град	КО	КП	Врста узорка	GPS		Бр. узорка
					х	у	
1	Крупањ	Костајник	328/1	Купина	366637	4922400	1
				Смеша трава			2
2	Лозница	Коренита	4687/2	Купина	366478	4923451	3
				Смеша трава			4
3	Лозница	Коренита	1315	Кукуруз	365718	4928475	5
3а			1316	Луцерка	365747	4928492	6
4	Лозница	Доње Недељице	283/3	Кукуруз	368935	4932263	7
				Смеша трава			8
5	Лозница	Козјак	1415/5	Кукуруз	365019	4937937	9
				Смеша трава			10

Узорковање површинске воде, вршено је из реке Корените, на три различите катастарске парцеле у зони прва три пункта анализираниог земљишта и биљног материјала. На пункту 4 у Доњим Недељицама, узоркована је вода из канала, а у Козјаку на пункту 5, узоркована је вода из реке Јадар (Таб. 3).

Табела 3. Локалитети узорковања површинске воде

Бр. пункта	Општина/Град	КО	КП	Врста узорка	GPS		Бр. узорка
					х	у	
1	Крупањ	Костајник	3724	Река Коренита	366656	4922396	1
2	Лозница	Коренита	4854	Река Коренита	366453	4923457	2
3	Лозница	Коренита	4809	Река Коренита	365739	4928462	3
4	Лозница	Доње Недељице	1101/16	Канал	369016	4932298	4
5	Лозница	Козјак	681	Река Јадар	365070	4937818	5

Подземна вода анализирана је из бунара у приватним домаћинствима и извора у зони пунктова узорковања земљишта и биљног материјала. Вода из бунара у приватним поседима, користи се као техничка вода, а већина околних бунара је трајно затворена (забетонирана). Власници на пункту 2, наводе да је наступила полава 30. маја 2023. године, што је утицало на квалитет подземне воде. Извори на пункту 3 и 4 су у зони шумског подручја и ова вода се користи за пиће од стране локалног становништва. Локације узорковања подземне воде приказани су у Таб.4.

Табела 4. Локалитети узорковања подземне воде

Бр. пункта	Општина/Град	КО	КП	Врста узорка	GPS		Бр. узорка
					х	у	
1	Крупањ	Костајник	452/1	Бунар	366660	4922136	1
2	Лозница	Коренита	4683/6	Бунар	366319	4923911	2
3	Лозница	Коренита	4798	Извор Сорјан	365580	4928115	3
4	Лозница	Горње Недељице	194	Извор	369205	4931323	4
5	Лозница	Горњи Добрић	713/4	Бунар	365309	4937604	5

Узорковано је укупно 10 узорака воде у складу са пројектним задатком.

4.2. Лабораторијско испитивање

Методе испитивања физичких и хемијских особина земљишта

1. Механички састав земљишта одређен је по модификованој интернационалној „Б“ методи (Приручник ЈДПЗ Методе истраживања и одређивања физичких својстава земљишта, Нови Сад, 1997);

2. Садржај воде у облику масене фракције (гравиметрија) одређен је према методи SRPS ISO 11465:2002;

3. Одређивање рН вредности извршено је према методи SRPS EN ISO 10390:2022;

4. Садржај хумуса одређен је волуметријом перманганатном методом по Kotzman-у (Практикум агрохемије Пољопривредног факултета у Београду, аутора др Рујица Џамић, др Драги Стевановић, др Миодраг Јаковљевић; 1996., стр. 21-23.).

5. Приступачни тешки метали и металоиди у земљишту (Zn, Pb, Cd, As, Sb и Hg) одређени су методом BCR секвенцијалном екстракцијом и одређивањем на ICP-MS (Универзитет у Београду – Хемијски факултет). (Kumkrong, P., Mercier, P. H. J., Pihilligawa, I. G., Mahi, O., Tyo, D. D., Cindy, J., Mester, Z. (2020). Determination of 27 metals in HISS-1, MESS-4 and PACS-3 marine sediment certified reference materials by the BCR sequential extraction procedure. *Talanta*, 121543. doi:10.1016/j.talanta.2020.121543). BCR секвенцијална екстракција обухватила је четири фазе:

- I фаза екстракција са 0,11 mol/L раствором сирћетне киселине.
- II фаза екстракција са 0,5 mol/L хидроксиламин-хидрохлорид.
- III фаза екстракција са 8,8 mol/L водоник-пероксидом и 1 mol/L амонијум ацетатом.
- IV фаза екстракција са царском водом добијеном мешањем концентроване хлороводоничне киселине и концентроване азотне киселине у односу 3:1.

Секвенцијална екстракција је метода којом се сукцесивном применом екстракционих средстава растуће екстракционе моћи, селективно растварају сасвим одређене, специфично адсорбоване фракције тешких метала из истог узорка земљишног материјала (Манојловић, Д. Д. 2013).

European Community Bureau of Reference (BCR) који се данас назива *Standards, Measurements and Testing Programme of the European Commission* 1993. године предложио је три фазе секвенцијалне екстракције као покушај да се стандардизује метода секвенцијалне екстракције јер употреба различитих поступака, броја корака секвенцијалне екстракције, реагенса и екстракционих услова отежава поређење резултата добијених у многим истраживањима тешких метала у животној средини (Mäkelä et al., 2011; de Andrade Passos et al., 2010).

Према овој процедури метали се могу разврстати у три фракција (фазе):

1. Прва фаза – измењива и фракција везана за карбонате,
2. Друга фаза – редуцибилна фракција (фракција везана за оксиде и хидроксиде мангана и гвожђа),
3. Трећа фаза – фракција везана за органску супстанцу и сулфиде.

Стандардној BCR методи се често додаје још једна фракција (фаза) – резидуална. Као екстракционо средство за ову фазу се користи царска вода ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$) која раствара све оксиде, хидроксиде и друге минерале сем силиката (Ђуричић-Миланковић, 2011).

Методe испитивања хемијских особина вода и биљног материјала

1. Тешки метали и металоиди (Zn, Pb, Cd, As) у површинским и подземним водама одређени су ICP-OES техником према методи U.S. EPA. 1994. “Method 200.7: Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry,” Revision 4.4. Cincinnati, OH.

2. Тешки метали и металоиди (Sb и Hg) у површинским и подземним водама одређени су ICP-MS техником према методи U.S. EPA. 1994. “Method 200.8: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry,” Revision 5.4. Cincinnati, OH (Универзитет у Београду – Хемијски факултет).

3. Тешки метали и металоиди (Zn, Pb, Cd, As) у биљном материјалу одређени су након разарања са конц. HNO_3 и 30 % H_2O_2 (Westerman, R. L. et al., 1990) на инструменту ICP-OES (Maurice E. Watson 1998).

4. Тешки метали и металоиди (Sb и Hg) у биљном материјалу одређени су након разарања са конц. HNO_3 и 30 % H_2O_2 (Westerman, R. L. et al., 1990) на инструменту ICP-MS (iCAP Q, Thermo Scientific X series 2) (Универзитет у Београду – Хемијски факултет).

4.3. Анализа резултата и израда завршног извештаја

Садржај тешких метала и металоида у земљишту анализиран је на основу Уредбе о граничним вредностима загађујућих, штетних и опасних материја у земљишту ("Службени гласник РС", бр. 30 од 20. априла 2018, 64 од 6. септембра 2019.).

Код процене ризик (RAC-risk assessment code) се користи ради евалуације покретљивости и биодоступности потенцијално токсичних елемената. Представља проценат метала у измењивој и карбонатној фракцији седимента у односу на укупну концентрацију метала у седименту. Може се израчунати формулом $\text{RAC} = (\text{C}_{\text{F1}}/\text{C}_{\text{tot}}) \times 100\%$, где је C_{F1} измерени садржај елемента у првој фази секвенцијалне екстракције, а C_{tot} укупан садржај потенцијално токсичних елемената у свим фазама. Дефинисани нивои ризика дати су према референци Sakan et al. (2020):

Ризик	RAC (%)
Нема ризика	$\text{RAC} \leq 1$
Низак ризик	$1 < \text{RAC} \leq 10$
Средњи ризик	$10 < \text{RAC} \leq 30$
Висок ризик	$30 < \text{RAC} \leq 50$
Веома висок ризик	$\text{RAC} \geq 50$

Садржај тешких метала и металоида у биљци анализиран је на основу законске следеће регулативе:

- Правилник о максималним концентрацијама одређених контаминената у храни "Службени гласник РС", бр. 81 од 15. новембра 2019, 126 од 23. октобра 2020, 90 од 17. септембра 2021, 118 од 9. децембра 2021, 127 од 18. новембра 2022, 110 од 8. децембра 2023 (у тексту означен као Правилник 1). Максимално дозвољена концентрација Cd (0,030-0,20 mg/kg влажне масе) и Pb (0,10-0,30 mg/kg влажне масе) односи се на ситно воће, купусњаче, коренасто поврће, лиснато поврће, спанаћ, житарице, махунарке. Наведени правилник не препознаје максимално дозвољене концентрације за испитиване биљне врсте и друге елементе наших истраживања.

- Правилник о квалитету хране за животиње „Службени гласник РС“, бр. 4 од 29. јануара 2010, 113 од 29. новембра 2012, 27 од 7. марта 2014, 25 од 13. марта 2015, 39 од 15. априла 2016, 54 од 31. маја 2017., (у тексту означен као Правилник 2). Вредности се односе на хранива биљног порекла, обрачунате на суву материју.

Садржај тешких метала и металоида у води анализиран је на основу законске регулативе:

- На основу максимално допуштених концентрација неорганских материја у води за пиће (mg/L) дефинисаних у Правилнику о хигијенској исправности воде за пиће („Службени лист СРЈ“, бр. 42 од 28. августа 1998, 44 од 25. јуна 1999, 28 од 17. априла 2019.);

- На основу дозвољених количина опасних и штетних материја у води за наводњавање према Правилнику о дозвољеним количинама опасних и штетних материја у земљишту и

води за наводњавање и методама њиховог испитивања („Службени гласник РС” број 23 од 18. марта 1994.).

Резултати истраживања тешких метала и металоида у земљишту и води приказани су и кроз 10 тематских карата. Картографска обрада података извршена је коришћењем ГИС специјализованог софтвера ESRI ArcGIS Desktop V10.7.1.

- Шест тематских карата са приказом приступачних тешких метала и металоида у земљишту (BCR I фаза) израђено је за елементе: As (mg/kg), Cd (mg/kg), Sb (mg/kg), Hg (mg/kg), Pb (mg/kg) и Zn (mg/kg).
- Четири тематске карте са приказом тешких метала и металоида у површинској и подземној води израђене су за As (mg/L), Sb (mg/L), Pb (mg/L) и Zn (mg/L), док су вредности за Hg (mg/L) и Cd (mg/L) испод границе детекције (IGDM).

III ЗАВРШНИ ИЗВЕШТАЈ

5. РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

5.1. Основни параметри плодности земљишта и механички састав

Основна плодност и механички састав земљишта су основни параметри за утврђивање потенцијалне доступности тешких метала из земљишта. Истраживана земљишта на прва 4 пункта су средње до слабо алкалне реакције са рН/Н₂О 8,09-8,21 и рН/КСl 7,48-7,79. На петом пункту земљиште је слабо киселе до слабо алкалне реакције са рН/Н₂О 7,57-7,90 и рН/КСl 6,37-7,13. Садржај хумуса, на свим пунктовима је у класи ниске до средње обезбеђености (<3%). Према механичком саставу, земљишта су у класи иловастог песка, песковите иловаче, иловаче, глиновите иловаче до прашкастих глина. Удео фракција колоидне глине и праха повећава се од првог ка четвртом пункту са достизањем класе прашкастих глина, док је земљиште на петом пункту у класи иловача.

Табела 5. Основни параметри плодности и механички састав земљишта

Бр. пун кта	Дубина узорковања (cm)	Бр. узорка	pH H ₂ O	pH KCl	Хумус	Крупан песак	Ситан песак	Прах	Глина	Укупан песак	Прах + глина	Текстурна класа	Садржај воде
					%	>0,2	0,2-0,02	0,02-0,002	<0,002	>0,02	<0,02		
						mm							
						%							
1	0-10	1	8,10	7,78	2,00	45,2	40,8	6,2	7,8	86,0	14,0	IP	0,83
	10-20	2	8,09	7,79	2,24	24,4	56,7	9,8	9,1	81,1	18,9	PI	1,20
	20-40	3	8,15	7,75	1,79	31,1	46,4	12,5	10,0	77,5	22,5	PI	1,16
2	0-10	4	8,10	7,60	3,02	26,5	42,2	18,1	13,2	68,7	31,3	PI	1,61
	10-20	5	8,14	7,60	2,22	33,9	38,7	15,5	11,9	72,6	27,4	PI	1,39
	20-40	6	8,17	7,63	2,35	33,9	33,9	18,6	13,6	67,8	32,2	PI	1,35
3	0-10	7	8,15	7,57	2,48	11,8	41,7	29,7	16,8	53,5	46,5	GI	1,73
	10-20	8	8,09	7,58	2,62	11,9	45,0	27,5	15,6	56,9	43,1	GI	1,49
	20-40	9	8,20	7,58	2,31	12,3	40,4	28,6	18,7	52,7	47,3	GI	1,80
3a	0-10	10	8,21	7,72	2,51	35,9	30,8	21,1	12,2	66,7	33,3	PI	1,47
	10-20	11	8,14	7,61	2,91	17,9	39,9	26,5	15,7	57,8	42,2	GI	2,12
	20-40	12	8,23	7,67	2,17	20,3	37,4	26,4	15,9	57,7	42,3	GI	1,84
4	0-10	13	8,13	7,56	2,46	5,8	27,0	43,2	24,0	32,8	67,2	GI	1,89
	10-20	14	8,15	7,54	2,62	3,9	24,9	44,9	26,3	28,8	71,2	PrG	2,48
	20-40	15	8,14	7,48	2,32	2,3	25,7	45,8	26,2	28,0	72,0	PrG	2,45
5	0-10	16	7,90	7,13	1,68	31,7	27,6	27,5	13,2	59,3	40,7	I	1,04
	10-20	17	7,80	6,84	1,52	33,3	26,4	23,6	16,7	59,7	40,3	GI	1,08
	20-40	18	7,57	6,37	1,59	26,9	28,0	28,7	16,4	54,9	45,1	GI	1,22

5.2. Садржај тешких метала у земљишту, биљкама и води

Концентрације тешких метала у земљишту, биљкама и води анализиране су по локацијама узорковања.

Локација-пункт 1

Резултати садржаја метала и металоида у земљишту

Локација 1 налази се поред Костајника, у близини депоније јаловине. У претходном истраживању (Белановић Симић и сар, 2018) у близини су узети површински узорци Б22 и Б23. Установљено је да је подручје које карактерише ова локација врло високо загађено, при чему садржај укупног As (пункт Б23), односно Zn, As, Sb (пункт Б22), премашује ремедијационе вредности - РВ.

Табела 6. Садржај метала и металоида, на локацији 1, BCR секвенцијална екстракција (mg/kg)

Елемент	I фаза			II фаза			III фаза			IV фаза		
	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40
Zn	256,70	191,43	169,75	77,75	58,18	56,99	29,11	18,85	17,27	110,31	71,43	75,66
As	144,84	73,95	78,08	429,63	345,00	308,00	23,58	43,20	20,64	531,10	368,54	427,80
Cd	1,75	1,44	1,34	0,549	0,394	0,352	0,177	0,068	0,076	0,655	0,321	0,337
Sb	21,24	29,41	23,20	27,99	28,24	31,88	3,966	5,239	3,855	238,55	194,27	216,63
Hg	0,096	0,078	0,069	<0,0001	<0,0001	<0,0001	1,418	2,266	2,347	6,100	3,010	3,764
Pb	2,13	1,37	1,56	47,13	32,79	33,70	0,144	0,348	0,178	16,313	11,101	11,581

Резултати овог истраживања такође показују да су укупне концентрације, које представљају збир све четири фракције, веома високе за As и Sb (изнад РВ), а за Zn, Cd, Hg премашују вредности природног фона за земљишта Западне Србије (Чакмак и сар., 2018), док су за Pb испод ових граница.

Садржај укупног **арсена** је од 830,69 mg/kg у дубљим, до 1129,15 mg/kg у површинском слоју (таб. 6). Највише је везан у резидуалној фракцији (44-51%), а потом у фракцији II, за оксиде Fe и Mn, око 38% (граф. 1). Веома мало је везан за органску материју (2-5%), а у првој фракцији, која је биљкама најдоступнија, налази се 9-13% укупног As, тј. 74-144 mg/kg. То су високе вредности, које чак премашују РВ од 55 mg/kg, које се односе на укупне облике.

Укупан садржај **антимона** је 257,15 - 291,75 mg/kg. Највише је везан за силикате у резидуалној фракцији, око 80%, најмање за органску материју, а сличне вредности су екстраховане у првој и другој фази, 7-11%. Садржај лако доступног Sb је веома висок, 21,24 -29,40 mg/kg, изнад РВ за укупан Sb, која износи 15 mg/kg.

Садржај укупног **цинка** је од 319,67 - 473,86 mg/kg (таб. 6). Највише се екстрахује у првој фази екстракције, која је биодоступна, и чини 53-56% укупног садржаја, са концентрацијама 169,76-256,70 mg/kg. У другој фракцији, где је метал везан за оксиде Fe и Mn, налази се око 17%. Најмање Zn, око 6%, забележено је у трећој фази, где је метал везан за органску материју и сулфиде. У четвртој, резидуалној фракцији је око 21-23% укупног цинка, који је недоступан за биљке.

Укупни садржај **кадмијума** је 2,11- 3,13 mg/kg. У резидуалној фракцији је 14-21% Cd, а слично, око 17% у II фракцији. Највише Cd је екстраховано у првој фази екстракције, 56-65%, тј. 1,3-1,7 mg/kg.

Укупне вредности **живе** су 5,3-7,6 mg/kg. Највише је везана за резидуалну фракцију (56-80%), али за разлику од већине других елемената и за органску материју и сулфиде (19-38%). У првој фракцији концентрације су испод 0,1 mg/kg.

Укупне концентрације **олова** су 45,61- 65,71 mg/kg. Највише је везан за фракцију II, за оксиде Fe и Mn, око 71%, а потом за резидуалну фазу, око 24%. Најприступачнија фракција чини око 3%, тј. 1,37-2,13 mg/kg.

Распоред укупних форми елемената по дубини показује да постоји повећана акумулација у површинском слоју, али разлике нису велике у односу на дубље слојеве, што значи да је загађење захватило знатан део профила земљишта.

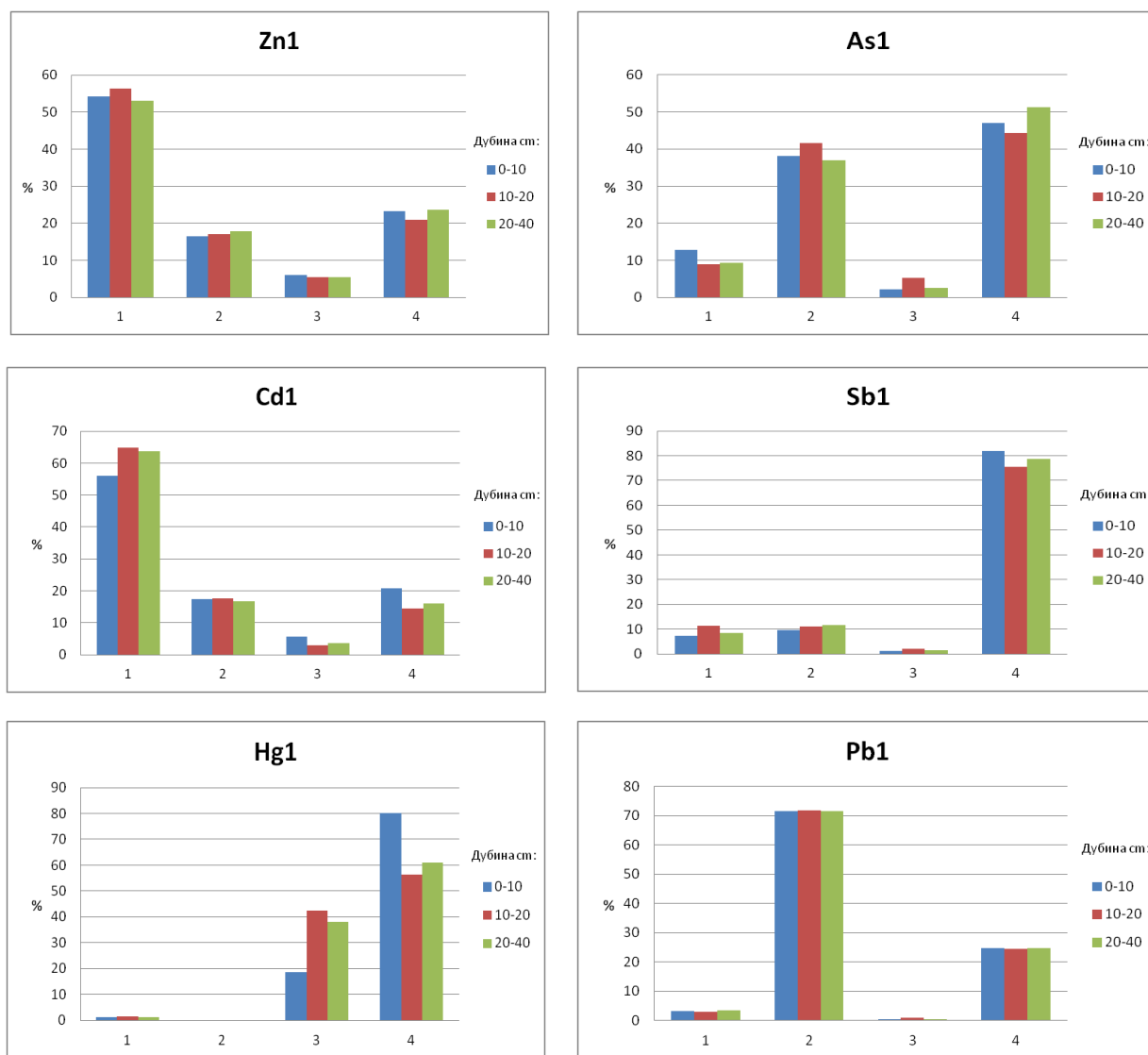


График 1. - Распоред елемената по фракцијама и дубини (%)

Резултати показују да Zn и Cd у постојећим земљишним условима имају већу растворљивост, тако да је % прве фракције изнад 50%, потом As и Sb, 7-13%, а најмању растворљивост имају Hg и Pb, испод 3%. Али с обзиром високе концентрације As и Sb,

затим и Zn, ови метали се издвајају по потенцијалној опасности за биљке и животну средину. Такође, и високе вредности фракције II, посебно за Pb и As, представљају потенцијални ризик због повећања приступачности при редукционим условима, који се јављају при поплавама.

Резултати садржаја метала и металоида у биљном материјалу

У подручју локације 1, узорковане су две биљне врсте: купина и травна смеша (са уделом коприве).

Код узорка купине нису детектовани As, Cd и Hg, док је нађено присуство Pb, Zn и Sb.

Садржај Zn (16,4 mg/kg) у купини се налази у оквиру граница нормалних вредности за биљку (Kabata-Pendijas, 2001).

Табела 7. Садржај метала и металоида у биљном материјалу (mg/kg)

Врста узорка и опис	Бр. узорка	As		Cd		Pb		Zn		Sb		Hg	
		су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м
Купина	1	< 0,2	< 0,2	< 0,01	< 0,01	0,12	0,08	16,4	11,3	7,05	4,84	< 0,0008	< 0,0008
Смеша трава	2	2,68	0,68	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	21,6	5,50	3,82	0,97	< 0,0008	< 0,0008

Вредност Pb у влажном узорку купине (0,08 mg/kg) не прелази границу максимално дозвољене концентрације Pb за воће (од 0,10 mg/kg), према Правилнику о максималним концентрацијама одређених контаминената у храни (Сл. Г. РС, 81/2019; 126/2020, 90/2021, 118/2021, 127/2022, у тексту означен као Правилник 1). Вредност Pb у сувом узорку купине (0,12 mg/kg), у поређењу са Правилником о квалитету хране за животиње (Сл.Г. РС 4/2010, 113/2012, 25/2015, 39/2016, 54/2017, Правилник 2), налази се далеко испод максимално дозвољене вредности за Pb (10 mg/kg). Према Kabata-Pendijas (2001), измерена концентрација Pb у купини је у границама просечних нормалних вредности за биљке. Треба посебно водити рачуна о садржају Pb, када је у питању храна за људску исхрану. Олово у високим концентрацијама може бити врло опасно због тенденције да се акумулира у људском организму, посебно у костима, јетри и бубрезима. Тровање овим тешким металом има озбиљне последице и на функцију мозга и нервног система.

Измерена концентрација Sb у узорку купине (7,05 mg/kg) је врло висока и поклапа се са вредностима Sb које наводе Shacklette et al. (1980) за дрвеће и жбуње у подручјима богатим минералним сировинама (7 до 50 mg/kg). Ради поређења, Bowen (1979) је нашао средњу вредност антимона у пољским биљкама 0,06 mg/kg, а Oakes et al. (1997) наводи још нижи распон концентрације антимона у јестивим биљкама од 0,02 до 4,3 µg/kg. Kabata-Pendijas (2001), наводи да нема извештаја који би указали на токсичност биљака услед садржаја Sb, међутим, може бити очекивано да ће ниво Sb расти у биљкама које успевају у земљиштима контаминираним индустријским емисијама и канализационим муљем. Посебно треба бити обазрив када су у питању биљке за људску исхрану. Због тога је врло важно правити разлику између вредности токсичних концентрација које се односе на утицај на саму биљку и вредности токсичних концентрација у биљкама за људску исхрану, које су далеко ниже.

Код узорка травне смеше (са уделом коприва) нису детектовани Cd, Pb и Hg, а нађено је присуство As, Sb и Zn.

Садржај Zn (21,6 mg/kg) налази се у границама нормалних вредности према NRC (2005), где се наводи да максимално толерантна концентрација за храну за животиње износи 500 mg/kg суве материје. Према Kabata-Pendijas (2001), ова вредност припада границама нормалних вредности за биљке.

Садржај As у травној смеши (2,68 mg/kg), због врсте узорковане биљке, може се пре упоредити са Правилником 2, него са Правилником 1. Према Правилнику 2, наведена вредност As не прелази максимално дозвољене концентрације у храни за животиње (4 mg/kg), међутим сматра се да коприва са овом вредношћу As не би била безбедна за људску исхрану. У прилог томе говоре следећи литературни подаци. Kabata-Pendijas (2001), наводи да просечне нормалне вредности As у биљкама износе 1-1,7 mg/kg, а Мрвић и сар. (2009) да се концентрације As у биљкама обично крећу од 0,009-1,5 mg/kg.

Уобичајене биљне културе не акумулирају As у толикој мери да би изазвале тровање код људи, али за последицу имају смањење раста биљака и приноса. Концентрација As у биљкама зависи од биљне врсте, односно од степена њихове толеранције. Највише га акумулира лиснато поврће, а најмање воћарске културе. Коприва је коровска биљка, која може толерисати значајне концентрације тешких метала у својим надземним ткивима, а посебно As, Cu и Ni, што може бити корисно за праћење степена загађења у индустријским регионима, тј. за биомониторинг (Петровић и сар. 2019).

Измерена концентрација Sb у травној смеши (3,82 mg/kg), иако знатно висока, налази се испод границе токсичних вредности које наводи Shacklette (1980) за дрвеће и жбуње у загађеним подручјима.

Резултати садржаја метала и металоида у површинској и подземној води

Међу испитиваним елементима у узорку површинске воде на пункту 1 (река Коренита), по високим и врло високом вредностима, јасно се издваја у првом реду Sb, а затим и As (таб. 8). Садржај As у испитиваном узорку воде је скоро осам пута већи од МДК Правилника 1, док је садржај Sb неупоредиво већи од МДК оба Правилника. Нађена концентрација Pb је ниска и налази се у оквиру вредности МДК оба наведена Правилника. Садржај осталих испитиваних елемената (Cd, Zn и Hg) је испод границе детекције.

У узорку подземне, бунарске воде, измерен је још већи садржај Sb него у узорку површинске воде, што указује на лаку покретљивост овог елемента кроз земљиште. Измерена концентрација As у подземној води је 10х мања у односу на узорак површинске воде и налази се испод границе МДК оба наведена Правилника. У подземној води поред елемената који нису детектовани у површинској води (Cd, Zn и Hg), није детектовано ни Pb.

Табела 8. Садржај метала и металоида у површинској и подземној води (mg/L)

Врста воде	As	Cd	Pb	Zn	Sb	Hg
	mg/L					
Површинска вода	0,0787	< 0,005	0,0075	< 0,005	108,09	< 0,00008
Подземна вода	0,0079	< 0,005	< 0,005	< 0,005	125,85	< 0,00008
1	0,01	0,003	0,01	3,0	0,003	0,001
2	0,05	0,01	0,1	1,0	-	0,00

*1-Правилник о хигијенској исправности воде за пиће „Службени лист СРЈ”, бр. 42 од 28. августа 1998, 44 од 25. јуна 1999, 28 од 17. априла 2019., (у тексту Правилник 1)

*2-Правилник о дозвољеним количинама опасних и штетних материја у земљишту и води за наводњавање и методама њиховог испитивања „Службени гласник РС” број 23 од 18. марта 1994., (у тексту Правилник 2).

Локација - пункт 2

Резултати садржаја метала и металоида у земљишту

Налази се између места Костајника и Корените. У претходном истраживању у близини је узет површински узорак Б26 и узорци из профила П4, на плављеном подручју. Тада је констатовано да је подручје које карактерише ова локација врло високо загађено, при чему се издвајају веома високе концентрације As, Sb и Zn (изнад РВ).

Резултати анализа на локацији 2 показују да су укупне концентрације, које представљају збир све четири фракције, такође веома високе за As (536,05 - 602,07 mg/kg) и Sb (197,59 - 221,33 mg/kg), повишене за Zn (212,46-275,78 mg/kg) и Hg (4,00-6,18 mg/kg), а концентрације Cd (1,27-1,73 mg/kg) и Pb (33,08- 38,60 mg/kg) су у границама или испод вредности природног фона. Обично је садржај у површинском слоју нижи или сличан са вредностима у дубљим слојевима.

У односу на локацију 1, садржај готово свих елемената је нижи, осим III фракције Pb и Hg, Посебно су мање концентрације у површинском слоју.

Табела 9. Садржај метала и металоида, на локацији 2, BCR секвенцијална екстракција (mg/kg)

Елемент	I фаза			II фаза			III фаза			IV фаза		
	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40
Zn	90,82	137,27	151,28	36,58	45,97	39,85	15,37	15,65	11,52	69,68	76,89	70,2
As	30,27	50,62	57,49	165,71	212,41	166,71	24,67	28,32	17,56	305,41	310,72	347,2
Cd	0,68	1,02	0,93	0,241	0,315	0,282	0,050	0,074	0,041	0,304	0,328	0,294
Sb	14,89	17,68	14,39	14,63	17,12	12,74	2,690	2,80	1,83	165,38	169,50	192,4
Hg	0,015	0,033	0,008	<0,0001	<0,0001	<0,0001	1,812	2,478	2,103	2,173	2,657	2,215
Pb	0,65	1,11	1,12	23,52	28,08	23,91	0,518	0,334	0,196	8,388	9,081	8,706

Распоред елемената по фазама екстракције је сличан као на претходној локацији (таб 6, график 1). Највеће концентрације Zn и Cd су у првој фази екстракције (40-60%). Садржај Zn у овом лако доступном облику је 90-151 mg/kg. Садржај Cd је 0,68-1,02 mg/kg, што су релативно ниске концентрације па се и поред знатне мобилности Cd не очекује опасност за животну средину. С друге стране As и Sb су највише везани за силикате у неприступачном облику (51-58%, 82-87%). Удео лако приступачне прве фракције износи 5-10%, тј. вредности су високе, око РВ, што може представљати опасност по животну средину. Најмању растворљивост имају Hg и Pb (испод 1%, односно 3,3%), као и ниске концентрације.

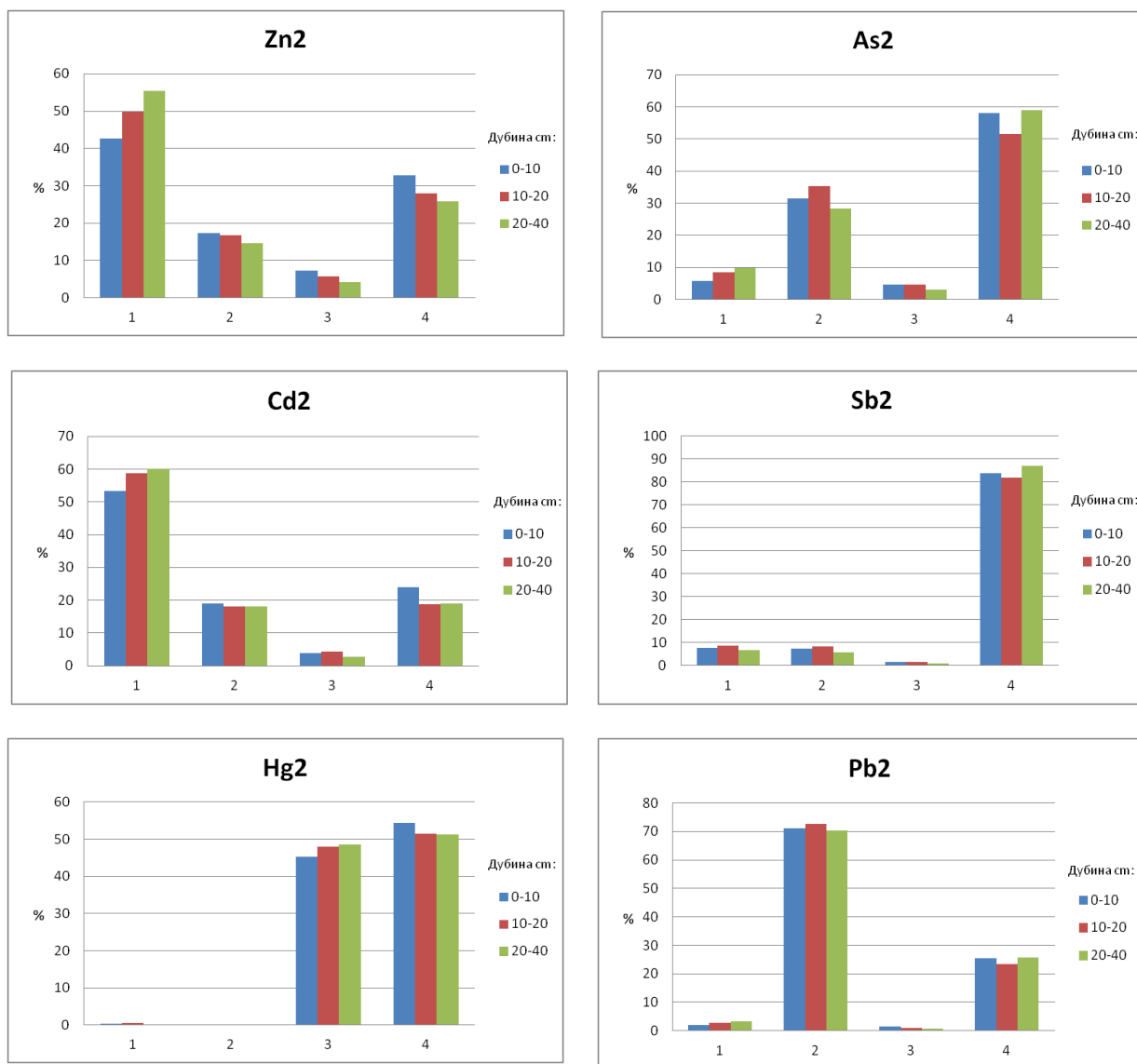


График 2. - Распоред елемената по фракцијама и дубини (%)

Резултати садржаја метала и металоида у биљном материјалу

У подручју локације 2, узорковане су две биљне врсте: купина и травна смеша. Код узорка купине на овој локацији нису детектовани As, Cd, Pb и Hg, док је утврђено присуство Zn и Sb. Садржај Zn код купине (17,1 mg/kg) налази се у оквиру граница нормалних вредности, док је вредност Sb, према напред наведеној литератури, врло висока (3,72 mg/kg) и знатно изнад уобичајених вредности за гајене биљке.

Табела 10. Садржај метала и металоида у биљном материјалу (mg/kg)

Врста узорка и опис	Бр. узорка	As		Cd		Pb		Zn		Sb		Hg	
		су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м
Купина	3	< 0,2	< 0,2	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	17,1	8,52	3,72	1,85	< 0,0008	< 0,0008
Смеша трава	4	1,42	0,47	0,56	0,19	0,35	0,11	64,6	21,5	2,77	0,92	< 0,0008	< 0,0008

У узорку травне смеше на локацији 2, од испитиваних елемената, није нађено само присуство Hg. Вредност As у травној смеши износи 1,42 mg/kg. Према Правилнику 2, наведена вредност не прелази максимално дозвољену концентрацију у храни за животиње (4 mg/kg) и налази се у оквиру нормалних, уобичајених вредности за биљке према Kabata-Pendijas (2001) и Мрвић, и сар., (2009).

Измерен садржај Cd у свежој травној смеши (0,19 mg/kg) прелази максимално дозвољену концентрацију Cd у неким врстама хране за људску употребу (Правилник 1), док садржај Cd у сувој травној смеши (0,56 mg/kg) не прелази максимално дозвољену концентрацију у храни за животиње (Правилник 2). Према напред наведеној литератури, ова концентрација Cd се налази знатно испод границе токсичности за већину биљака. Код садржаја Cd у храни за људску исхрану, слично као и код Pb, треба посебно бити опрезан да не пређе максимално дозвољене концентрације, јер Cd као и Pb, има способност да се акумулира у људском организму. Кадмијум се временом може акумулирати и у биљци, чак и при нешто нижим концентрацијама у земљишту.

Вредност Pb у влажној травној смеши (0,11 mg/kg) не прелази максимално дозвољену концентрацију у храни за људску употребу (Правилник 1), док је вредност Pb у сувој травној смеши (0,35 mg/kg) знатно испод границе максимално дозвољене концентрације у храни за животиње (Правилник 2). Према Kabata-Pendijas (2001), ова концентрација Pb се налази у оквиру граница нормалних вредности.

Измерена концентрација Sb (2,77 mg/kg) је врло висока. За саму биљку ова вредност Sb није токсична.

Садржај Zn у травној смеши (64,6 mg/kg) налази се у границама нормалних вредности према NRC (2005). Према Kabata-Pendijas (2001) ова вредност цинка, прелази доњу границу нормалних вредности за биљке (27-150 mg/kg), али не досеже до нивоа токсичних вредности за биљке (100-400 mg/kg).

Резултати садржаја метала и металоида у површинској и подземној води

На пункту 2, који је нешто удаљенији од извора загађења у односу на пункт 1, узет је узорак воде поново из реке Корените. Иако су измерене нешто ниже вредности Sb и As у односу на пункт 1, оне су такође и даље јако високе (таб. 11). Посебно забрињава Sb, чија је концентрација незнатно мања (за 7-8%) у односу на садржај Sb на пункту 1. Концентрација As је 5х већа од вредности МДК Правилника 1, док се према Правилнику 2 налази у оквиру МДК. Остали испитивани елементи (Cd, Pb, Zn и Hg) нису детектовани.

У узорку подземне бунарске воде измерен је јако висок садржај Sb, док остали испитивани елементи нису детектовани. Овај садржај Sb је за око 43% мањи у односу на исти узорку површинске воде, али и даље остаје у категорији забрињавајућих концентрација за животну средину.

Табела 11. Садржај метала и металоида у површинској и подземној води (mg/L)

Врста воде	As	Cd	Pb	Zn	Sb	Hg
	mg/L					
Површинска вода	0,0526	< 0,005	< 0,005	< 0,005	99,47	< 0,00008
Подземна вода	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	56,99	< 0,00008
1	0,01	0,003	0,01	3,0	0,003	0,001
2	0,05	0,01	0,1	1,0	-	0,00

*1-Правилник о хигијенској исправности воде за пиће „Службени лист СРЈ”, бр. 42 од 28. августа 1998, 44 од 25. јуна 1999, 28 од 17. априла 2019., (у тексту Правилник 1)

*2-Правилник о дозвољеним количинама опасних и штетних материја у земљишту и води за наводњавање и методама њиховог испитивања „Службени гласник РС” број 23 од 18. марта 1994., (у тексту Правилник 2).

Локација - пункт 3

Резултати садржај метала и металоида у земљишту

Налази се поред места Коренита, у долини истоимене реке. Подручје је у претходном истраживању означено као значајно до врло високо загађено. У близини је узет површински узорак Б29 на неплављеном делу, који има високе концентрације As и узорак Б51 на плављеном делу, са високим концентрацијама As и Sb (изнад РВ).

Резултати секвенцијалне анализе показују да на овој локацији, у односу на локацију 2, постоји тенденција смањења концентрација већине елемената, осим Pb и As (таб. 12, график 3).

Табела 12. Садржај метала и металоида, на локацији 3, BCR секвенцијална екстракција (mg/kg)

Елемент	I фаза			II фаза			III фаза			IV фаза		
	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40
Zn	65,13	87,51	55,14	33,83	41,33	28,76	9,62	12,60	9,25	56,61	57,80	58,71
As	29,46	39,86	17,22	162,36	212,88	121,11	16,20	17,67	11,69	295,58	340,55	268,82
Cd	0,59	0,80	0,52	0,220	0,272	0,194	0,012	0,021	0,002	0,158	0,184	0,137
Sb	7,12	9,79	5,69	7,39	9,04	6,20	1,034	1,191	0,921	139,01	168,97	142,99
Hg	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	2,011	2,621	1,594	1,303	1,622	1,155
Pb	0,76	1,01	0,83	31,49	32,75	28,53	0,311	0,303	0,257	8,740	9,497	8,128

Концентрације As и Sb су и овде веома високе. Укупна концентрација As је 418,84 - 610,95 mg/kg, а Sb 154,55 - 188,98 mg/kg. Као и у претходним случајевима, највећи део је везан за резидуалну фазу екстракције. У биодоступној I фази је око 4-6%, са концентрацијама As 17-40 mg/kg и Sb 6-10 mg/kg, што су нешто ниже вредности у односу на претходни локалитет. Ове концентрације приступачних форми могу представљати опасност за животну средину. Однос фракција за остале елементе је сличан као на претходним локацијама. Најмобилнији су Zn и Cd (око 40%, односно 60% у I фракцији) са концентрацијама Zn испод 90 mg/kg и Cd испод 0,8 mg/kg. Најмању мобилност имају Pb (око 2% у I фракцији) и Hg (чији је садржај испод границе детекције). Међутим, највећи део Pb је везан у фази II, за оксиде Fe и Mn (око 75%), а Hg у фракцији III, за органску

материју и сулфиде (око 60%). Променом оксидо-редукционих услова ови потенцијално доступни облици би могли бити извор повећања приступачности елемената.

Распоред садржаја елемената по дубини је доста хомоген, често мало већи у подповршинском слоју.

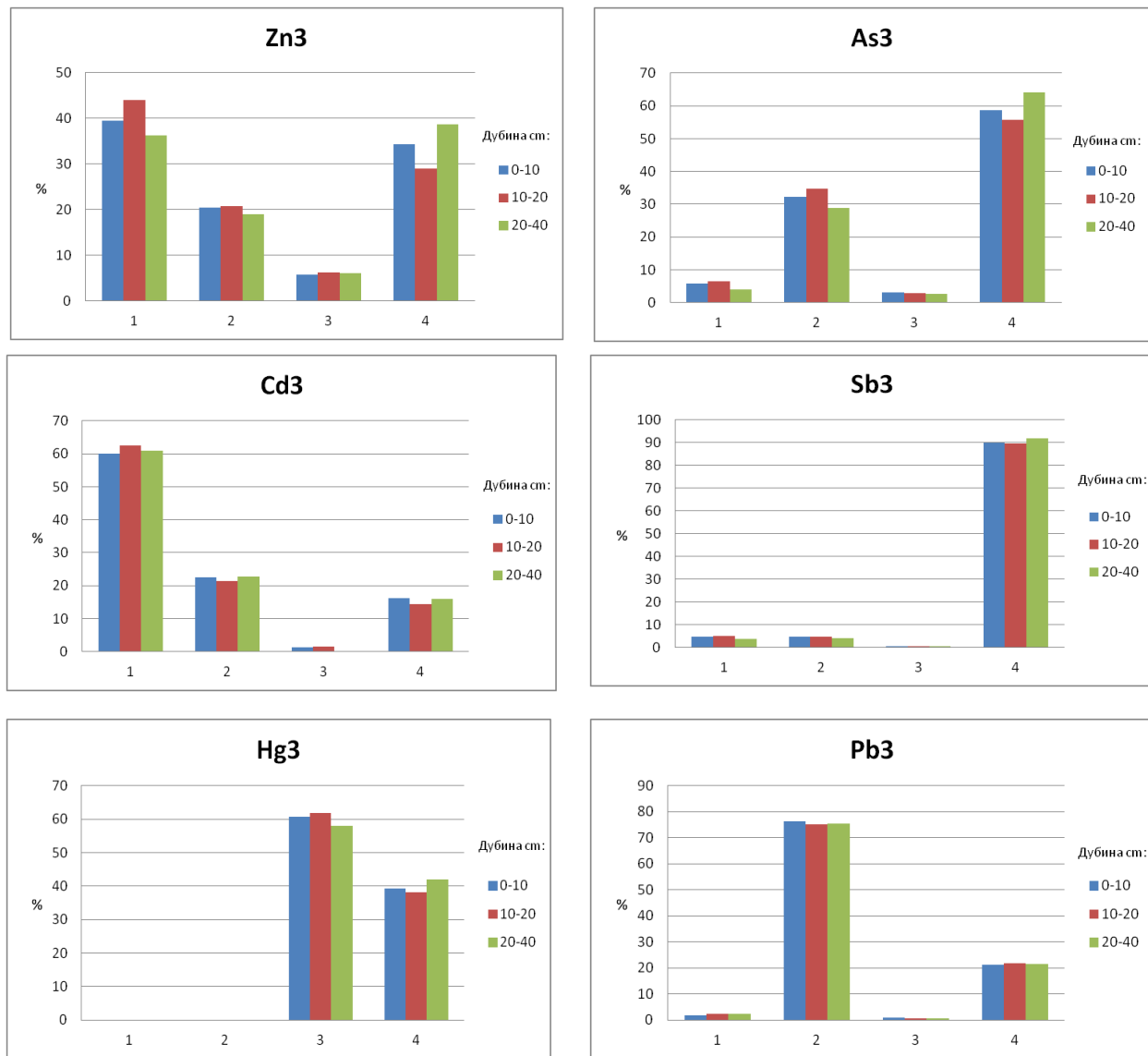


График 3. - Распоред елемената по фракцијама и дубини (%)

Локација - пункт 3а

Резултати садржај метала и металоида у земљишту

Локација 3а се налази близу локације 3, одвојена путем, под другом културом. Иако су ови пунктови на истом типу земљишта - флувисолу, сличне плодности, земљиште на локалитету 3а има знатно мањи садржај свих фракција тешких метала, изузев фракције III

(дубљи слојеви). Садржај укупних форми је за већину елемената око 50% мањи, осим за Pb, где је мањи за 30% само у дубљим слојевима.

Табела 13. Садржај метала и металоида, на локацији За, BCR секвенцијална екстракција (mg/kg)

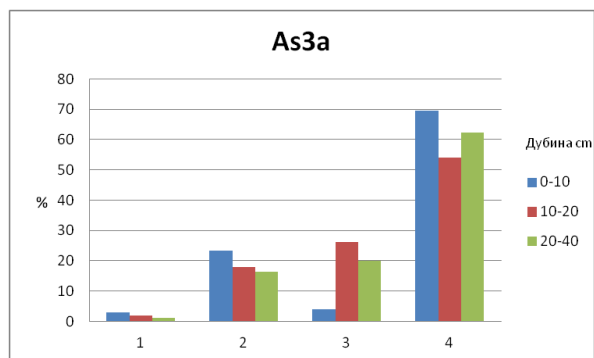
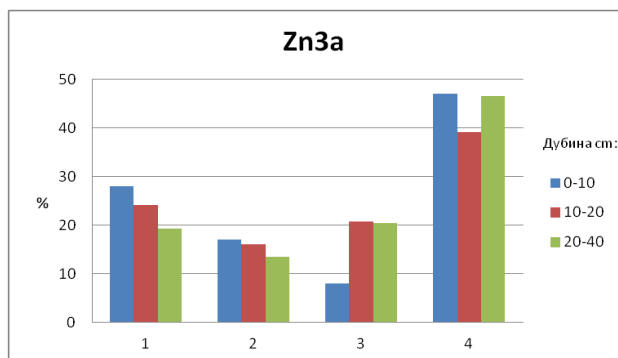
Елемент	I фаза			II фаза			III фаза			IV фаза		
	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40
Zn	29,28	25,03	15,96	17,80	16,73	11,19	8,33	21,42	16,89	49,20	40,49	38,44
As	7,18	4,07	2,16	56,51	39,48	27,89	9,91	58,08	33,76	167,46	119,10	105,26
Cd	0,32	0,30	0,19	0,120	0,133	0,105	<0,001	0,033	0,018	0,102	0,079	0,108
Sb	5,84	4,15	3,21	6,50	5,59	4,72	1,098	3,74	2,53	117,26	98,79	83,66
Hg	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	1,329	1,505	0,928	0,621	0,032	0,012
Pb	0,91	0,58	0,62	21,79	23,95	22,54	0,377	14,35	13,53	6,90	4,72	4,43

Концентрација елемената екстрахована у фази I и II је такође мања. У фази I екстраховано је на овом пункту у односу на пункт 3, само 10-24% As, 28-44% Zn, 36-54% Cd, 45-81% Sb, 57% Pb у дубљим слојевима, док Hg није детектована. При томе су углавном веће концентрације и укупних и приступачних форми у површинском у односу на дубље слојеве (таб 13, график 3а).

С друге стране, посебно у дубљим слојевима земљишта, знатно је већа концентрација III фракције већине елемената - Zn, As, Sb, Pb. На датом локалитету садржај органске материје мало варира по дубини, па узрок повећања концентрације елемената у фази III треба тражити и у другим особинама и процесима у земљишту и утицају спољних чинилаца.

Резултати указују на хетерогеност састава алувијалних наноса и различити утицаја загађења на веома малом растојању.

Повећање удела III фазе је углавном на рачун смањења удела I и II фазе. Тако су приступачне концентрације смањене, на пример за As износе 2,16-7,18 mg/kg, а за Sb 3,21-5,83 mg/kg, па се очекује мања опасност за животну околину.



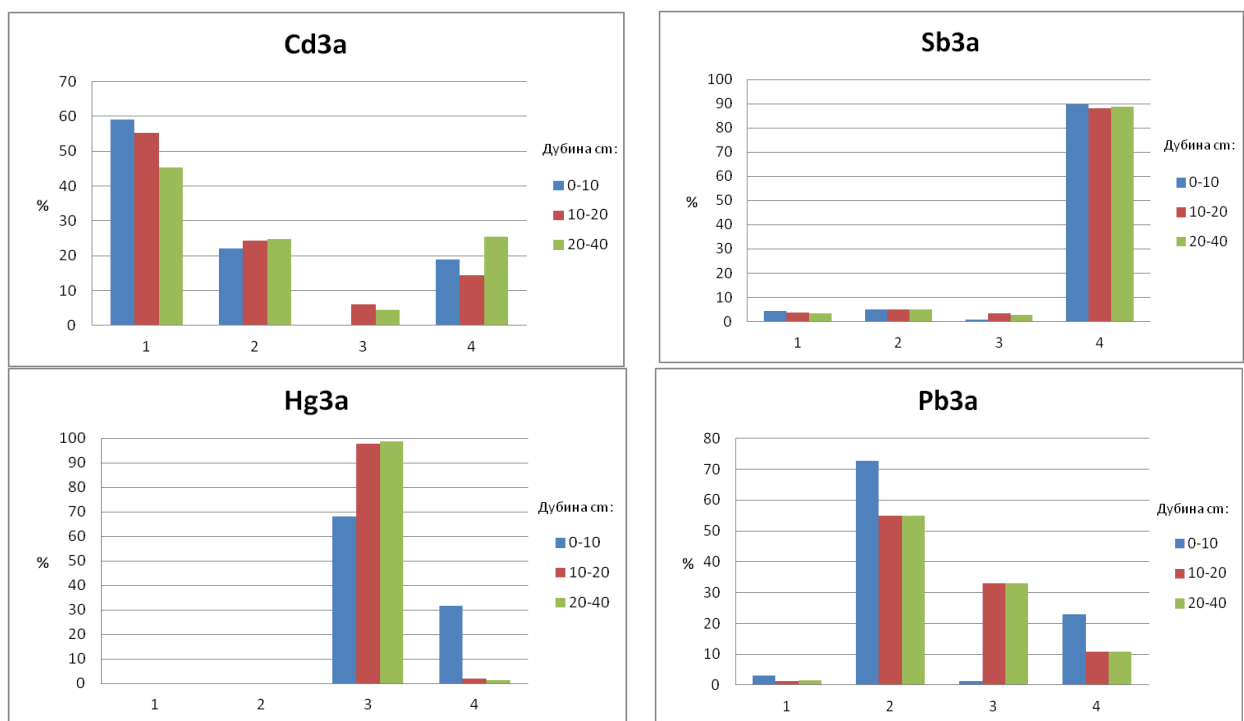


График 3а. - Распоред елемената по фракцијама и дубини (%)

Резултати садржаја метала и металоида у биљном материјалу (3 и 3а)

На подручју локације 3, узоркован је кукуруз, а на локацији 3а луцерка.

На овим локацијама, код кукуруза и луцерке нађене су сличне вредности испитиваних елемената. Код обе биљне врсте није детектован садржај Cd и Hg.

Табела 14. Садржај метала и металоида у биљном материјалу (mg/kg)

Врста узорка и опис	Бр. узорка	As		Cd		Pb		Zn		Sb		Hg	
		су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м
Кукуруз	5	< 0,2	< 0,2	< 0,01	< 0,01	0,15	0,11	30,1	22,3	2,29	1,70	< 0,0008	< 0,0008
Луцерка	6	0,74	0,24	< 0,01	< 0,01	0,10	0,03	25,7	8,39	2,16	0,71	< 0,0008	< 0,0008

Садржај As није нађен код кукуруза, док је код луцерке измерена мања концентрација (0,74 mg/kg), која се према Правилнику 2, налази знатно испод границе максимално дозвољене концентрације за храну за животиње. Према Kabata-Pendijas (2001), ова вредност As се налази у просечним, нормалним границама за биљке.

Код обе биљне врсте, садржај Pb (0,15 и 0,10 mg/kg) и Zn (30,1 и 25,7 mg/kg), такође се налази у границама просечних, нормалних вредности за биљке (Kabata-Pendijas, 2001). Садржај Pb према оба Правилника се налази у границама максимално дозвољених концентрација.

Потенцијални проблем може да представља Sb, који је код обе биљне врсте, у поређењу са напред наведеном литературом, нађен у високим концентрацијама (2,29 и 2,16 mg/kg). Ове вредности Sb не представљају токсичне концентрације за саме биљке.

Резултати садржаја метала и металоида у површинској и подземној води

На пункту 3, у узорку површинске воде (река Коренита) измерене су врло високе концентрације Sb и As (таб. 15). Остали испитивани елементи (Cd, Pb, Zn и Hg) нису детектовани. Пошто се пункт 3 налази на већој удаљености од пунктова 1 и 2 нађене вредности Sb и As су знатно ниже од истих на пунктовима 1 и 2. Вредност Sb је за око 45%, а вредност As за око 20% мања у односу на исте на пункту 2. Ипак њихове концентрације и даље остају врло високе: садржај As је за 4,3х већи од МДК Правилника 1, док је садржај Sb посебно забрињавајући и неупоредиво већи од МДК оба Правилника. Вредност As не прелази границу МДК Правилника 2.

У узорку подземне воде (извор) детектован је само Sb у врло високом садржају, који је за око 5х мањи у односу на узорак површинске воде. Са повећањем удаљености од извора загађења примећује се тренд смањења концентрације Sb, па је на пункту три у односу на пункт 2 и у узорку подземне воде садржај Sb био мањи за око 5х.

Табела 15. Садржај метала и металоида у површинској и подземној води (mg/L)

Врста воде	As	Cd	Pb	Zn	Sb	Hg
	mg/L					
Површинска вода	0,0435	< 0,005	< 0,005	< 0,005	54,81	< 0,00008
Подземна вода	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	10,51	< 0,00008
1	0,01	0,003	0,01	3,0	0,003	0,001
2	0,05	0,01	0,1	1,0	-	0,00

*1-Правилник о хигијенској исправности воде за пиће „Службени лист СРЈ”, бр. 42 од 28. августа 1998, 44 од 25. јуна 1999, 28 од 17. априла 2019., (у тексту Правилник 1)

*2-Правилник о дозвољеним количинама опасних и штетних материја у земљишту и води за наводњавање и методама њиховог испитивања „Службени гласник РС” број 23 од 18. марта 1994., (у тексту Правилник 2).

Локација - пункт 4

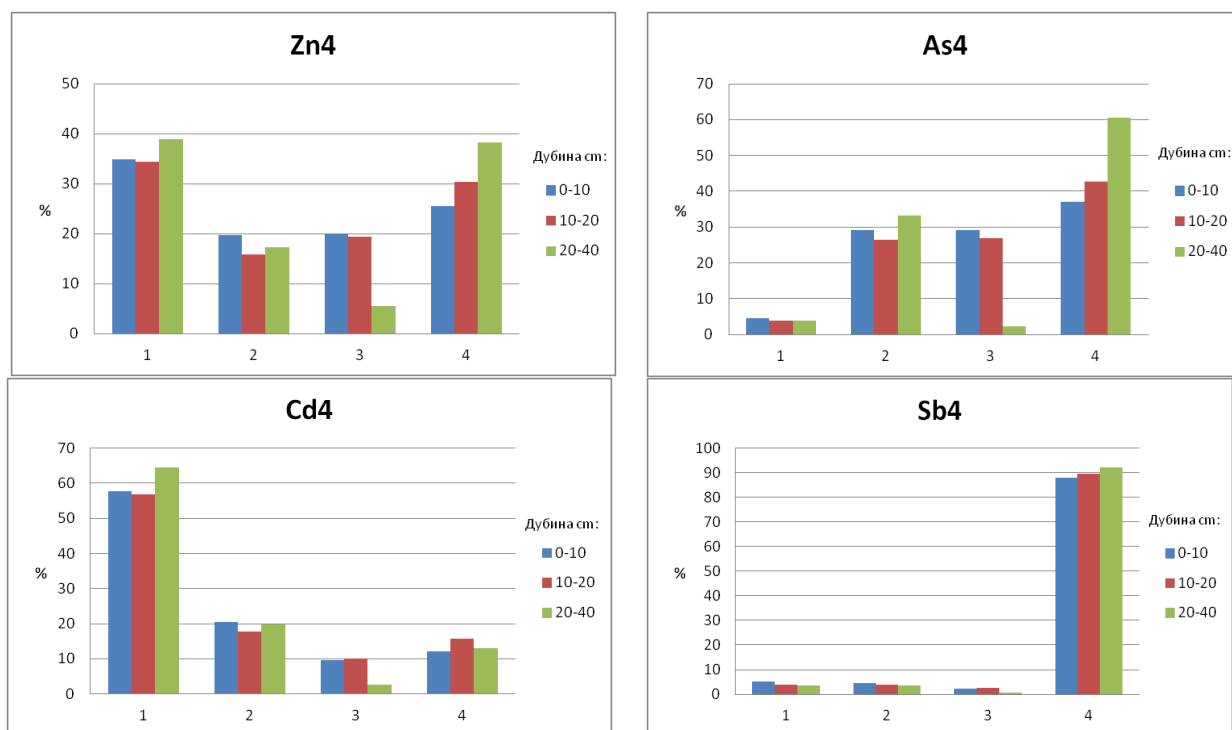
Резултати садржаја метала и металоида у земљишту

Локација 4 се налази поред места Доње Недељице. У претходном истраживању у близини су узети површински узорци Б36 и Б37 и узорци из профила П10. Установљено је да је подручје које карактерише ова локација значајно загађено, при чему је садржај укупног As и Sb изнад РВ.

Табела 16. Садржај метала и металоида, на локацији 4, BCR секвенцијална екстракција (mg/kg)

Елемент	I фаза			II фаза			III фаза			IV фаза		
	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40
Zn	68,41	57,04	60,81	38,79	26,18	27,06	39,25	32,08	8,72	50,31	50,34	59,80
As	39,91	29,42	25,01	251,06	198,68	209,24	250,46	201,71	14,90	318,18	320,28	381,77
Cd	0,61	0,52	0,56	0,216	0,161	0,171	0,103	0,091	0,022	0,128	0,142	0,112
Sb	7,90	6,08	5,40	7,31	6,06	5,48	3,414	3,977	0,955	138,83	139,42	140,89
Hg	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	2,719	2,106	1,29	0,312	0,503	1,331
Pb	0,67	0,59	0,61	30,46	21,22	22,30	19,51	18,56	0,203	7,42	6,77	8,63

Резултати анализа на локацији 4 показују да су укупне концентрације веома високе за As (630,912-859,60 mg/kg) и Sb (152,73-157,46 mg/kg), повишене за Zn (156,39-196,76 mg/kg) и Hg (2,608-3,03 mg/kg), а концентрације Cd (0,86-1,057 mg/kg) и Pb (31,74-58,05 mg/kg) су у границама или испод вредности природног фона. По дубини се вредности свих елемената и фракција, сем резидуалне, благо смањују, што указује на антропогено загађење (таб. 16, график 4). И поред велике удаљености од депоније јаловине, као једног од извора загађења, вредности су високе, због високог природног садржаја и дугогодишњег загађења из различитих извора. Поред тога земљиште на овом локалитету је према резултатима истраживања тежег механичког састава, са већом способности адсорпције тешких метала.



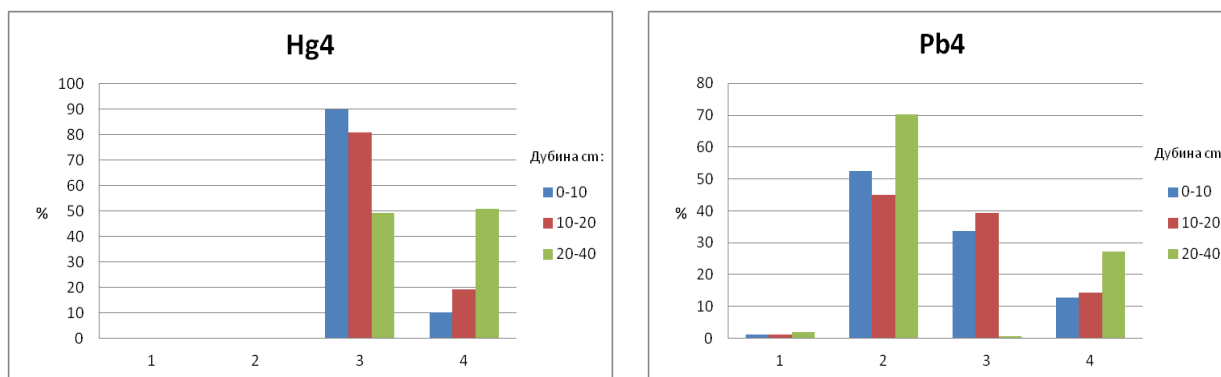


График 4. - Распоред елемената по фракцијама и дубини (%)

Односи између фракција су слични као и у претходним случајевима, с тим што је знатнија концентрација Zn, As, Cd, Hg, Pb везана за III фракцију. У биодоступној I фази концентрације елемената су различите: Zn 57,04-68,41 mg/kg, As 25,01-39,91 mg/kg, Cd 0,52-0,61 mg/kg, Sb 6,08-7,90 mg/kg, Pb 0,59-0,67 mg/kg и Hg до 0,11 mg/kg.

Резултати садржаја метала и металоида у биљном материјалу

На подручју локације 4, узорковане су две биљне врсте: кукуруз и травна смеша.

Табела 17. Садржај метала и металоида у биљном материјалу (mg/kg)

Врста узорка и опис	Бр. узорка	As		Cd		Pb		Zn		Sb		Hg	
		су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м
Кукуруз	7	< 0,2	< 0,02	< 0,01	< 0,01	0,07	0,05	22,3	16,7	1,66	1,25	< 0,0008	< 0,0008
Смеша трава	8	3,72	2,46	0,27	0,18	1,16	0,77	47,6	31,4	2,41	1,59	< 0,0008	< 0,0008

Код травне смеше, није детектован садржај Hg. Вредност Pb, према Правилнику 2, налази се у оквиру максимално дозвољених концентрација за храну за животиње, а вредност Zn према NRC (2005) у оквиру максимално дозвољених вредности за храну за животиње. Према Kabata-Pendijas (2001), садржај Pb (1,16 mg/kg) је у границама нормалних вредности за биљке, док садржај Zn (47,6 mg/kg) прелази доњу границу нормалних вредности за биљке.

Садржај Cd (0,27 mg/kg), према Правилнику 2, налази се у максимално дозвољеним границама за храну за животиње (до 1 mg/kg) и значајно испод границе токсичности за осетљиве биљке (5-10 mg/kg), према Kloeke et al (1984).

Поред високих вредности Sb (2,41 mg/kg), у овом узорку биљне смеше нађена је још и висока вредност As (3,72 mg/kg), која не прелази, али је близу границе максимално дозвољене концентрације за храну за животиње (Правилник 2). Поред тога, ова вредност As је блиска граници токсичних вредности за биљке (5-20 mg/kg), према Kabata-Pendijas (2001).

Резултати садржаја метала и металоида у површинској и подземној води

На пункту 4, у површинском узорку воде (канал) детектоване су врло високе концентрације Sb и As, док остали испитивани елементи нису детектовани (таб. 18). Вредност Sb је за 20% мања од исте на пункту 3 и показује тренд смањења са повећањем удаљености од извора загађења. Међутим, садржај As на овом пункту прекида поменути тренд смањења концентрације са удаљеношћу и врло је близак садржају As на пункту 1, који је за око 7х већи од МДК Правилника 1. Према Правилнику 2, вредност As се налази у оквиру граница МДК.

У узорку подземне воде (извор), на пункту 4, детектован је врло висок садржај Sb, који је за око 6х мањи од истог у узорку површинске воде. На овом пункту, на узорку подземне воде, такође може да се констатује тренд смањења концентрације Sb са повећањем растојања од извора загађења. Поред Sb, у овом узорку се јавља и Pb, чија се вредности налази на граници МДК Правилника 1, односно у оквиру МДК Правилника 2.

Табела 18. Садржај метала и металоида у површинској и подземној води (mg/L)

Врста воде	As	Cd	Pb	Zn	Sb	Hg
	mg/L					
Површинска вода	0,0704	< 0,005	< 0,005	< 0,005	43,45	< 0,00008
Подземна вода	< 0,005	< 0,005	0,0121	< 0,005	6,72	< 0,00008
1	0,01	0,003	0,01	3,0	0,003	0,001
2	0,05	0,01	0,1	1,0	-	0,00

*1-Правилник о хигијенској исправности воде за пиће „Службени лист СРЈ”, бр. 42 од 28. августа 1998, 44 од 25. јуна 1999, 28 од 17. априла 2019., (у тексту Правилник 1)

*2-Правилник о дозвољеним количинама опасних и штетних материја у земљишту и води за наводњавање и методама њиховог испитивања „Службени гласник РС” број 23 од 18. марта 1994., (у тексту Правилник 2).

Локација-пункт 5

Резултати садржаја метала и металоида у земљишту

Налази се поред места Козјак, у долини реке Јадар. Подручје је у претходном истраживању означено као умерено загађено. У близини је узет површински узорак Б42 и узорци из профила П13, са високим концентрацијама As (изнад РВ).

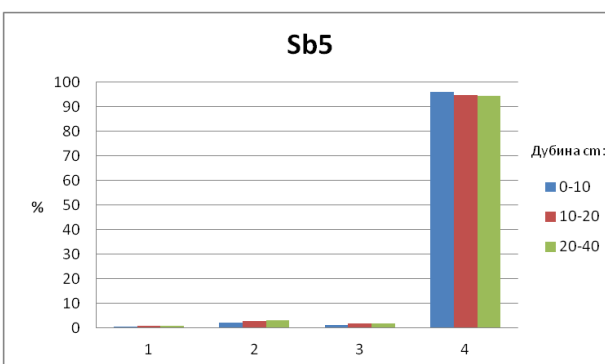
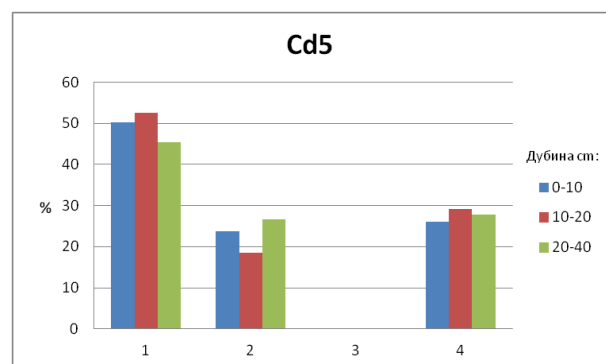
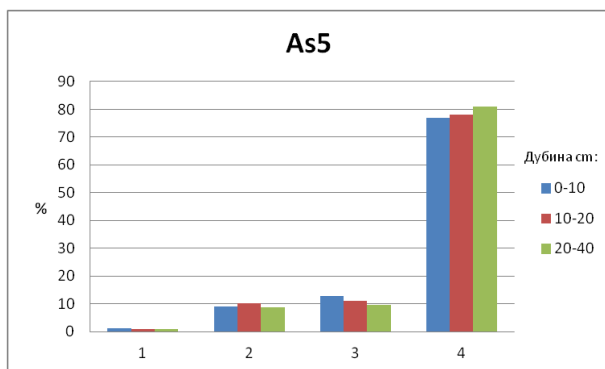
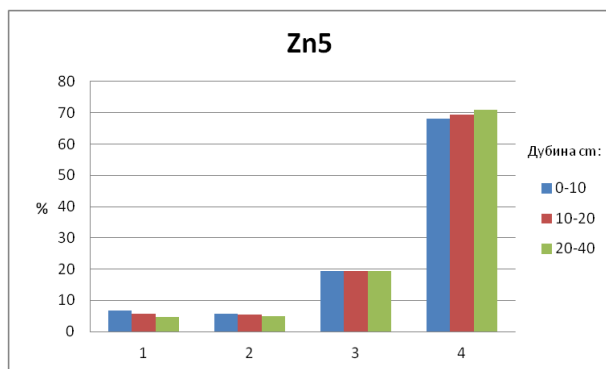
Табела 19. Садржај метала и металоида, на локацији 5, BCR секвенцијална екстракција (mg/kg)

Елемент	I фаза			II фаза			III фаза			IV фаза		
	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40
Zn	2,16	1,74	1,59	1,76	1,70	1,59	6,11	6,03	6,46	21,54	21,51	23,53
As	0,37	0,23	0,22	2,86	2,78	2,53	4,09	3,01	2,74	24,53	21,29	23,18
Cd	0,04	0,03	0,03	0,019	0,011	0,017	<0,001	<0,001	<0,001	0,021	0,017	0,018
Sb	0,09	0,06	0,05	0,27	0,23	0,23	0,146	0,138	0,133	12,34	7,51	7,12
Hg	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,111	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Pb	0,04	0,02	<0,01	3,42	3,26	3,59	3,04	3,52	3,30	1,59	1,45	1,61

Резултати секвенцијалне анализе показују да је на овој локацији, у односу на остале, садржај тешких метала знатно мањи (таб. 19, график 5). Укупни садржај ни једног елемента не прелази РВ, садржај As је 27,31-31,85 mg/kg, између природног фона (14,69-17,50 mg/kg) и РВ, Sb између максималних граничних вредности и РВ (5-15 mg/kg), а осталих елемената испод вредности природног фона. Садржај по дубини је углавном равномеран или благо опада.

Распоред елемената по фазама екстракције се разликује у односу на претходне локалитете (таб. 19, график 5).

Највеће концентрације As и Sb, али и Zn везане су за силикате у неприступачном облику (око 80%, 95%, 70%), а потом Cd око 28%, Pb око 18%. Концентрације Hg су испод границе детекције. Удео III фазе је код појединих елемената већи и за Zn, As и Pb износи око 19, 11 и око 40%. Удео II фазе је смањен код већине елемената и износи 5% код Zn, 8-10% As, 18-27% Cd, Sb 2-3%, Pb 42%. Удео лако приступачне прве фракције је за већину елемената смањен вишеструко, осим за Cd. Удео по елементима износи: 5-7% за Zn, око 1% As, око 0,7% Sb, испод 0,5% Pb, 45-52% Cd.



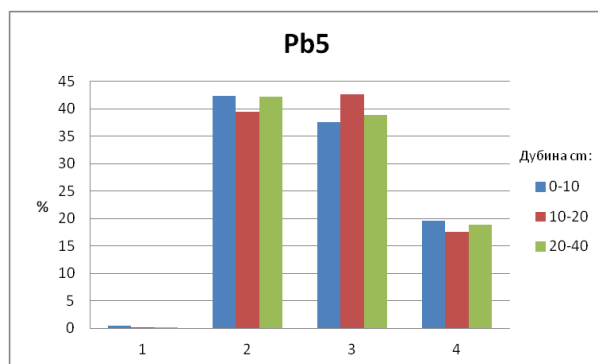


График 5. - Распоред елемената по фракцијама и дубини (%)

Резултати садржаја метала и металоида у биљном материјалу

На подручју локације 5, узорковане биљне врсте су исте као и на локацији 4: кукуруз и травна смеша. На овој локацији, код узоркованих биљака запажа се висок садржај Sb (1,22 и 1,17 mg/kg), али значајно мањи у односу на биљке претходних локација. Вредности осталих елемената или нису детектоване (As, Cd, Hg) или се налазе у границама нормалних вредности: Zn (22,3 и 26,6 mg/kg) и Pb (0,11 mg/kg код травне смеше).

Табела 20. Садржај метала и металоида у биљном материјалу (mg/kg)

Врста узорка и опис	Бр. узорка	As		Cd		Pb		Zn		Sb		Hg	
		су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м	су.м	вл.м
Кукуруз	9	< 0,2	< 0,2	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	22,3	17,9	1,22	0,98	< 0,0008	< 0,0008
Смеша трава	10	< 0,2	< 0,2	< 0,01	< 0,01	0,11	0,07	26,6	16,3	1,17	0,72	< 0,0008	< 0,0008

Резултати садржаја метала и металоида у површинској и подземној води

Пункт 5 је најудаљенији од извора загађења, па су на њему нађене и најмање концентрације испитиваних елемената. У површинском узорку воде (река Јадар), иако значајно смањене вредности Sb и As у односу на узорке воде са претходних пунктова, оне и даље прелазе границе МДК. As прелази границу МДК Правилника 1, док је у оквиру МДК Правилника 2. Антимон, не само да прелази границе МДК оба Правилника, већ и даље има изазито врло високе вредности.

У узорку подземне воде (бунар), на пункту 5, измерен је врло висок садржај Sb, који је за око 2х мањи од истог у узорку површинске воде. Поред Sb, у овом узорку детектоване су још и врло мале вредности Pb (на граници детекције) и Zn чија се вредност налази у оквиру МДК оба Правилника.

Табела 21. Садржај метала и металоида у површинској и подземној води (mg/L)

Врста воде	As	Cd	Pb	Zn	Sb	Hg
	mg/L					
Површинска вода	0,0169	< 0,005	< 0,005	< 0,005	13,59	< 0,00008
Подземна вода	< 0,005	< 0,005	0,0053	0,0483	6,45	< 0,00008
1	0,01	0,003	0,01	3,0	0,003	0,001
2	0,05	0,01	0,1	1,0	-	0,00

*1-Правилник о хигијенској исправности воде за пиће „Службени лист СРЈ”, бр. 42 од 28. августа 1998, 44 од 25. јуна 1999, 28 од 17. априла 2019., (у тексту Правилник 1)

*2-Правилник о дозвољеним количинама опасних и штетних материја у земљишту и води за наводњавање и методама њиховог испитивања „Службени гласник РС” број 23 од 18. марта 1994., (у тексту Правилник 2).

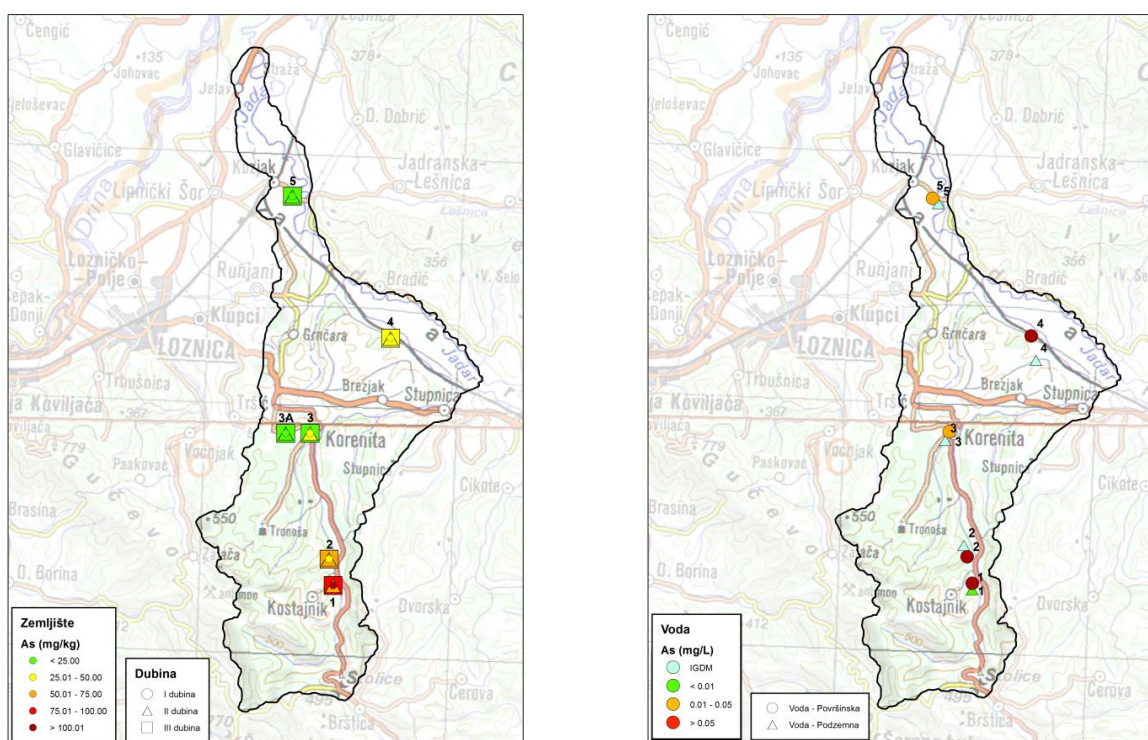
5.3. Интеракција резултата истраживања земљишта-биљног материјала-подземне воде-надземне воде (са тематским картама)

Анализом распореда тешких метала на подручју рудника Столице уочава се тенденција смањења садржаја тешких метала у земљишту са повећањем растојања од депоније јаловине (од локалитета 1 Костајник до локалитета 5 Козјак). Опадање садржаја није сасвим равномерно, на појединим местима која су међусобно близу (локалитет 3 и 3а) концентрације се разликују, удаљенији локалитет (5) има повећане нивое тешких метала, што указује да поред утицаја јаловине, на динамику елемената утичу и природни садржај елемената у стенама и алувијуму, хетерогене особине наноса, дугогодишње загађење из више извора, поплаве, итд.

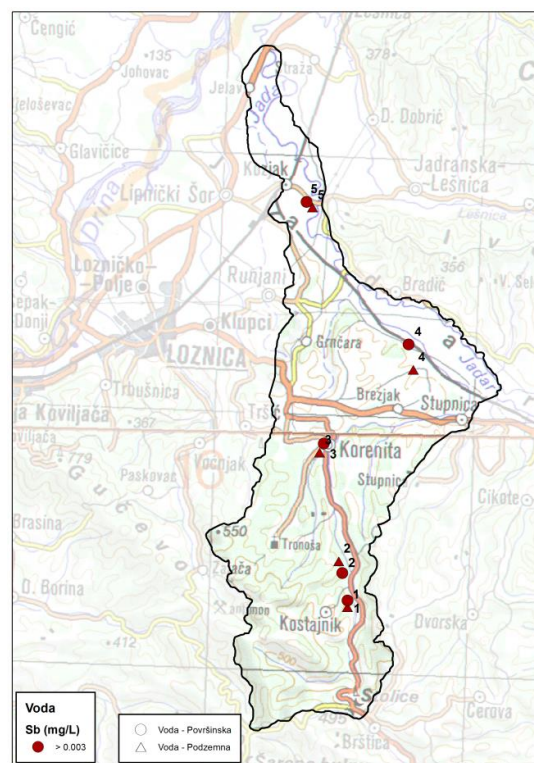
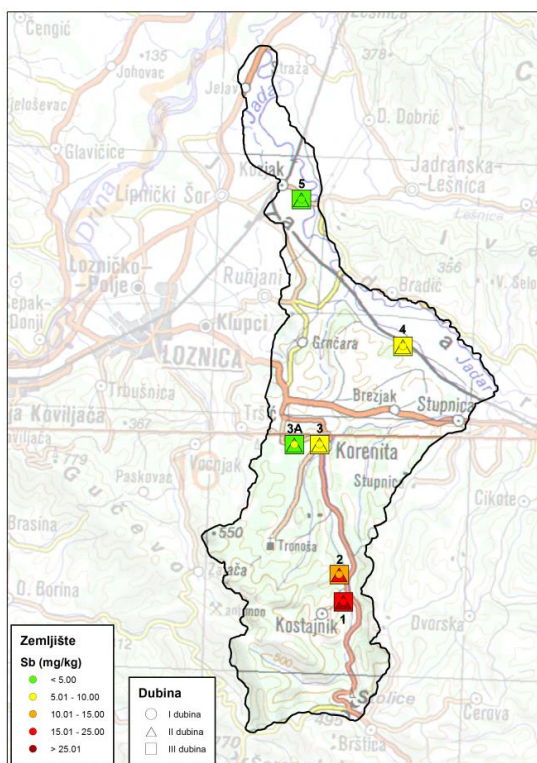
Тешки метали се у земљишту везују за различите компоненте - силикате, Fe и Mn оксиде, органску материју, фосфате, карбонате, адсорбују се на честицама глине (Kabata-Pendias, 2011). Са променом реакције средине и редокс потенцијала мења се њихова мобилност (Alloway, 2013). Биљка усваја приступачне облике, па је битно одредити биодоступне фракције елемената у земљишту. Секвенцијалном анализом је установљено да је удео биодоступне прве фракције у укупној (RAC-risk assessment code) највећи за Cd (углавном изнад 50%) и Zn (изнад 30% на локалитетима 1-4), мањи за As и Sb (мање од 10%), а најмањи за Pb и Hg. Према вредностима RAC Cd и Zn имају висок и веома висок ризик, а остали елементи низак ризик за околину. Међутим, веома високе концентрације As и Sb, како укупне, тако и приступачне, условиле су да су ови елементи највећи полутанти испитиваног подручја, и поред значајног везивања за резидуалну фракцију.

Приступачни As у земљишту има веома високе концентрације на пункту 1 и 2, изнад ремедијационих вредности од 55 mg/kg, високе на пункту 4, изнад 25 mg/kg, а нешто ниже на локалитету 3, 3а и 5 (карта 1). И поред високих вредности на прва два локалитета у купини није детектован As, као и на локалитету 3,4 и 5 у кукурузу, док је на пункту 1 и 4 травна смеша имала повећане концентрације, али у границама МДК за сточну исхрану Сви анализирани узорци воде вишеструко прелазе вредности МДК воде за пиће, а вода на пункту 1, 2 и 4 није погодна за наводњавање. As у подземним водама је детектован само на пункту 1, чија је вредност знатно испод граница МДК.

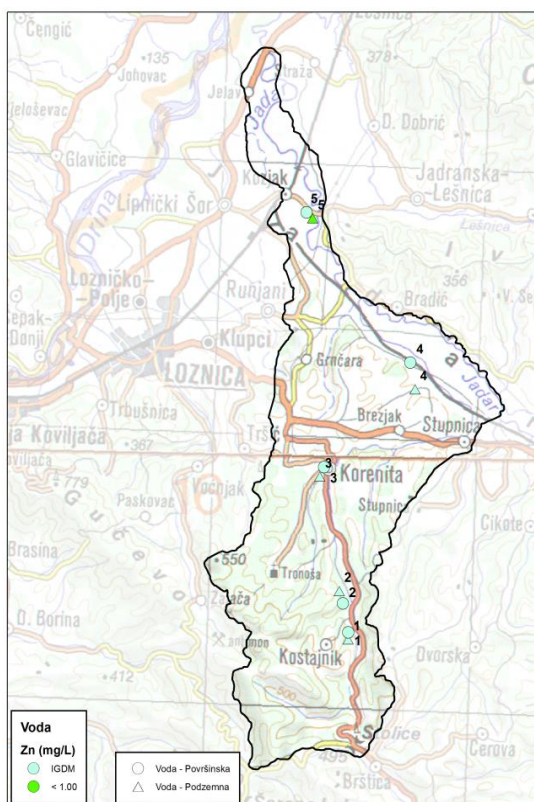
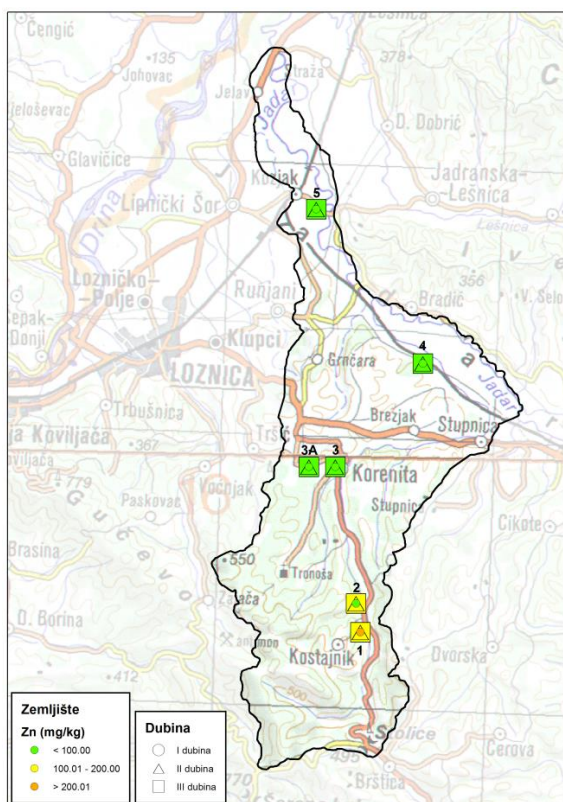
Сличан распоред по локалитетима има приступачни Sb у земљишту. Веома су високе концентрације на пункту 1 и 2, изнад 10 mg/kg, високе на пункту 3 и 4, изнад 5 mg/kg, а углавном ниже на локалитету 3a и 5 (карта 2). За разлику од As постоји веома добра позитивна зависност концентрације Sb у земљишту и биљкама. На првој локацији купина има 7,05 mg/kg, а травна смеша 3,82 mg/kg Sb, а на локацији 5 у биљкама је око 1,2 mg/kg, али садржај остаје висок на свим пунктовима и свим биљним врстама. Уносом 200 г хране са 2 mg/kg Sb премашује се дозвољени дневни унос елемента. Сви анализирани површински узорци воде вишеструко прелазе вредности МДК воде за пиће, као и узорци подземне воде, посебно на пункту 1 и 2. Сви подаци говоре да је проблем загађења антимоном свих делова животне средине на овом подручју изражен, што утиче на здравље људи. По Tang et al. (2019) удисањем Sb, гутањем и дермалним контактом, долази до акутних токсичних ефеката на кожу, очи, плућа, црева, желуца, јетре, бубрега и срца.



Карта 1. – Садржај биодоступног As у земљишту, површинским и подземним водама



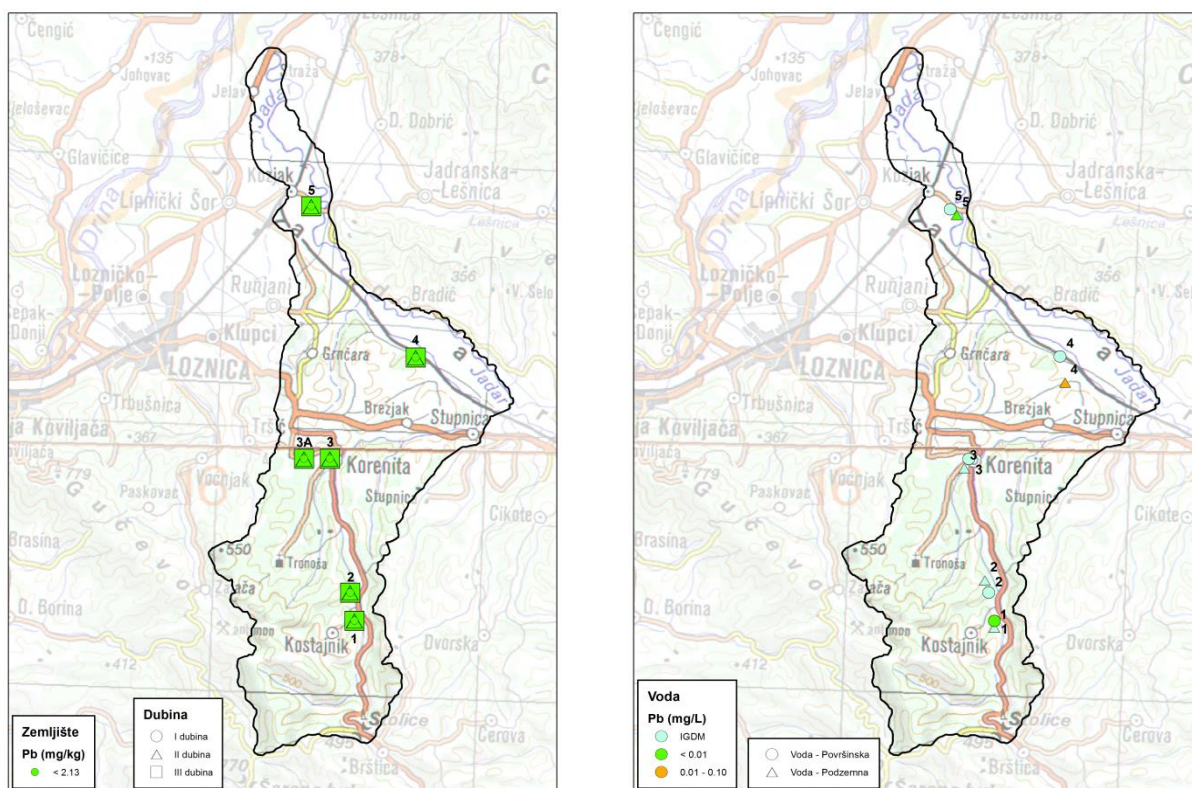
Карта 2.- Садржај биодоступног Sb у земљишту, површинским и подземним водама



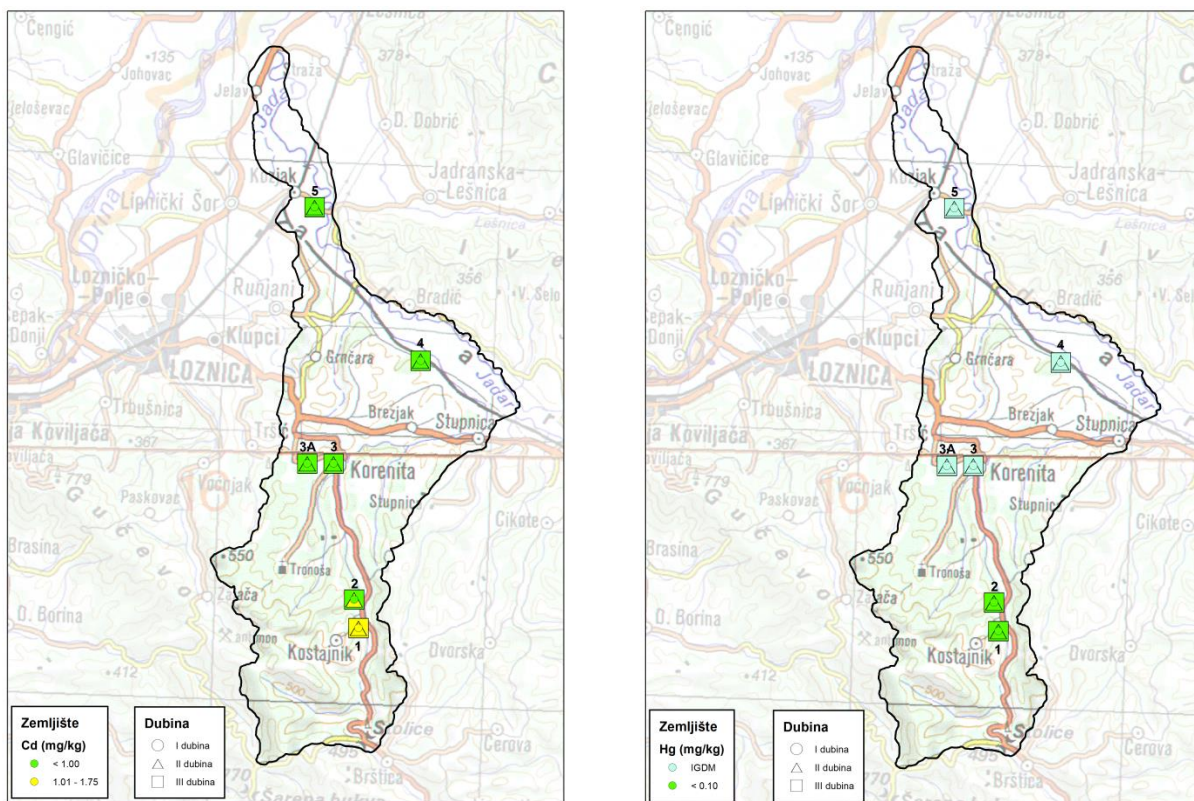
Карта 3.- Садржај биодоступног Zn у земљишту, површинским и подземним водама

Садржај приступачног Zn је такође највећи на прва два локалитета, углавном изнад 100 mg/kg, а опада са удаљеношћу од депоније, и посебно је низак на локацији 5, износи мање од 2,2 mg/kg (карта 3). Концентрације у јестивим деловима биљака су у границама нормалних вредности. Концентрације Zn у узорцима површинске и подземне воде налазе се испод граница детекције, или знатно испод граница МДК.

Растворљивост Pb у испитиваном земљишту је мала. Садржај приступачног Pb износи 1,37-2,13 mg/kg на пункту 1, а 0,001-0,035 mg/kg на пункту 5. У биљци су садржаји у границама нормалних вредности, или нису детектовани. Концентрације Pb у површинским и подзмним водама су или испод граница детекције или ниске концентрације погодне за воду за пиће и наводњавање, сем у узорку 4, где су вредности на граници МДК за воду за пиће.



Карта 4.- Садржај биодоступног Pb у земљишту, површинским и подземним водама



Карта 5. – Садржај биодоступног Cd и Hg у земљишту

Садржај биодоступне фракције Cd, као и код осталих елемената, има тенденцију смањења од пункта 1, где износи 1,34-1,75 mg/kg до пункта 5, где су вредности од 0,001-0,035 mg/kg. У већини узорaka биљног материјала Cd није детектован, а у појединим се налази испод МДК за људску исхрану, сем узорка на пункту 2, где у травној смеши садржај Cd прелази МДК за неке врсте хране за људску употребу, али не и за храну за животиње. У површинској и подземној води Cd није детектован, и поред велике мобилности која га одликује.

Приступачни облик живе у земљишту се налази у малим концентрацијама, испод 0,1 mg/kg, и то само на прва два локалитета. У биљном материјалу није детектовано присуство Hg, као ни у узорцима површинске и подземне воде.

6. ПРЕПОРУКЕ ЗА ДАЉА ИСТРАЖИВАЊА И ПРЕДУЗИМАЊЕ МЕРА

На основу резултата истраживања који представљају наставак мониторинга земљишта на препорученим локацијама-пунктовима утврђена је позитивна интеракција земљиште-биљка-воде. Као основни потенцијални загађивач се наводи јаловински материјал из рудника „Столице“, где је дошло до пуцања бране након поплава 2014. године и плављења одређеног подручја низводно. Даље разливање јаловинског материјала настављено је и у наредним годинама, у месецима са повећаним количинама падавина и појавом поплавних таласа. На основу геопросторних података, удаљеност истраживаних локација-пунктова од наведеног рудника је: 1. пункт, 4 km; 2. пункт, 5,5 km; 3. пункт, 10 km; 4. пункт, 14 km; 5. пункт, 20 km. Запажа се смањење садржаја испитиваних метала и металоида са повећањем удаљености, у земљишту, биљном материјалу и водама. Међутим, поједини елементи имају веома високе вредности на свим узорцима, што указује на геохемијско порекло, које је очекивано јер је узорковано подручје у близини некадашњих рудника из којих су се ископавале руде са наведеним елементима. Имајући у виду да је усвајање метала и металоида из природних извора спорије у односу на усвајање из екосистема који је под утицајем антропогенох фактора, потребно је предложити мере које би смањиле даљи утицај на усвајање наведених елемената у ланац исхране.

На свим истраживаним локалитетима, земљиште се користи за интензивну пољопривредну производњу, најчешће за гајење житарица и крмог биља, са изузетком јагодастих врста воћака (купине) на мањим површинама. Земљишта садрже низак до средњи садржај хумуса, нижи садржај колоидне глине, што утиче на брже процеђивање воде кроз профил земљишта и слабију адсорпцију катјона. Анализирани биљни материјал у нашим истраживањима се не користи директно у људској исхрани већ за исхрану животиња, а и вода из бунара се не користи за пиће код људи, али се повремено користи на појединим локалитетима за животиње.

Наведена истраживања указују на потребу следећих мера коришћења и мониторинга земљишта, биљног материјала и вода:

- Повећање садржаја хумуса, уношењем органских ђубрива повољног C/N односа у количинама које су у складу са механичким саставом земљишта. У даљем мониторингу предвидети анализу стајњака на садржај основних параметара плодности и анализираних метала и металоида (до 25 узорака).
- Едукација произвођача о примени редуковане обраде, правилне плодосмене, примене микробиолошких ђубрива како би се смањила минерализација органске материје и повећао садржај хумуса у земљишту. Примена зеолита може утицати на смањење кретања појединих метала и металоида кроз профил земљишта.

- Наставак мониторинга земљишта, на најмање 5 катастарских парцела у оквиру наведених пунктова (1-5) на којима се гаје биљне врсте за људску исхрану и делом за животиње, према дубинама узорковања као и у предходним истраживањима. Парцеле у оквиру пунктова одабрати на основу потенцијално веће угрожености површинским водама и другим параметрима који могу имати утицај на потенцијално већу загађеност. Према структури коришћења земљишта, на овом подручју, знатан проценат површина заузимају орнице и баште, воћњаци и друге врсте са којих се користе плодови у људској исхрани. Извршити анализу земљишта на основне параметре плодности, механички састав и садржај псеудоукупних форми As, Sb, Cd, Pb, Hg, Zn, у складу са Уредбом о систематском праћењу стања и квалитета земљишта ("Службени гласник РС", бр. 88 од 22. јуна 2020. год) и Уредбом о граничним вредностима загађујућих, штетних и опасних материја у земљишту "Службени гласник РС", бр. 30 од 20. априла 2018, 64 од 6. септембра 2019.), као и анализе наведених метала BCR секвенцијалном екстракцијом (најмање 75 узорака, 25 локалитета на три дубине). На основу резултата истраживања, предложити мере поправке и коришћења пољопривредног земљишта.

- Наставак мониторинга биљног материјала, у највећој мери за људску исхрану (2/3 узорака) и исхрану животиња (1/3 узорака), првенствено анализом плодова или делова биљака које се директно користе за исхрану и делова биљака који се користе за заоравање, малчирање, тарупирање и др. Укупан број узорака које би требало анализирати је најмање 50. Анализа би обухватила утврђивање садржаја As, Sb, Cd, Pb, Hg, Zn. Резултати треба да укажу на могућност и количину примене у исхрани људи и животиња.

- Наставак мониторинга површинских и подземних вода које се користе за пиће људи и животиња, за наводњавање и др. на садржај основних параметара квалитета воде (тврдоћа, мутноћа, рН, утросак KMnO_4 , остатак испаравања, електрична проводљивост) и садржај метала и металоида у складу са досадашњим истраживањима. Укупан број узорака које би требало анализирати је око 25. На основу резултата, а у складу са законском регулативом утврдиће се могућност примене анализираних вода.

- У зависности од рекогностицирања терена, може се повећати обим узорковања на прва три локалитета-пункта за све наведене параметре мониторинга. У завршном извештају навести интеракцију анализираних параметара у земљишту, биљном материјалу и водама.

Поред наведених мера мониторинга, кроз системску и законску подршку локалном становништву, потребно је преко ПССС, ЗЗЈЗ, Служби за пољопривреду, научних и образовних установа, удружења грађана вршити едукацију о мерама заштите и коришћења пољопривредног земљишта и вода у угроженим зонама. Успоставити чешће контроле основне плодности земљишта, биљног материјала и вода на садржај појединих тешких метала кроз годишње програме финансирања од стране јединица локалне самоуправе и ресорних министарстава са обавезом вођења књига поља.

На локалитетима са веома високим вредностима метала и металоида, изнад ремедијационих вредности према законској регулативи, а где је узрок загађења антропогени фактор, препоручити улазак у поступак спровођења мера рекултивације земљишта (такође, према законској регулативи). На парцелама са повећаним садржајем метала и металоида изнад МДК вредности, а мањим од ремедијационе вредности, вршити препоруку гајења биљних врста које су толерантне на високе садржаје метала и металоида уз одговарајуће агротехничке мере. Ове мере захтевају знатна финансијска средства и потребно је обезбедити финансијску подршку за њихово спровођење.

Како би се умањио ризик од поновног изливања јаловишта са рудника „Столице“, потребна је санација бране и биолошка рекултивација у циљу даљег смањења утицаја на целокупан екосистем.

7. ЗАКЉУЧНА РАЗМАТРАЊА

Сагледавајући резултате истраживања садржаја метала и металоида у земљишту, биљном материјалу, површинским и подземним водама утврђено је да постоји утицај појединих елемената на животну средину и здравствену безбедност хране и воде.

Резултати анализа показују да су земљишта слабо киселе до средње алкалне реакције, са ниским до средњим садржајем хумуса, по механичком саставу у класи иловастог песка, песковите иловаче, иловаче, глиновите иловаче до прашкастих глина.

Локације узорковања су различите удаљености од рудника „Столице“. Локација 1 се налази поред Костајника, у близини депоније јаловине а подручје које карактерише је врло високо загађено са As и Sb, са укупним концентрацијама изнад ремедијационих вредности (PB), док је садржај Zn, Cd, Hg између PB и вредности природног фона за земљишта Западне Србије. Постоји тенденција смањења садржаја тешких метала у земљишту са повећањем растојања од депоније, међутим на сва четири пункта ниво As и Sb остаје висок. На локацији 5 укупни садржај елемената је знатно мањи, As и Sb је између природног фона и PB, а код осталих елемената испод вредности природног фона.

Секвенцијалном анализом је установљено да је удео биодоступне прве фракције у укупној (RAC-risk assessment code) највећи за Cd (углавном изнад 50%) и Zn (изнад 30% на локалитетима 1-4), мањи за As и Sb (мање од 10%), а најмањи за Pb и Hg, на основу чега Cd и Zn имају висок и веома висок ризик, а остали елементи низак ризик за околину. Међутим, по високим вредностима приступачних облика As и Sb су највећи полутанти у овом поручју.

Највеће концентрације As, Sb и Hg су везане за резидуалну, неприступачну фракцију. Највише Pb екстраховано је у фази II, где је метал везан за Fe и Mn оксиде. Такође је за ову фазу везано доста As, док су знатне количине Hg везане у III фракцији, за органску

материју и сулфиде. Променом оксидо-редукционих услова ове потенцијално приступачне форме, могу бити додатни извор мобилности елемента.

Узорци јестивих делова различитих биљака узети су у близини пунктова. Види се да и поред високих вредности As у земљишту на прва два локалитета у купини није детектован As, као и на локалитету 3, 4 и 5 у кукурузу, док је на пункту 1 и 4 травна смеша имала повећане концентрације, али у границама МДК за сточну исхрану.

За разлику од As постоји веома добра позитивна зависност концентрације Sb у земљишту и биљкама. Вредности су од 1,17 до 7,05 mg/kg, а садржај остаје висок на свим пунктовима и свим биљним врстама.

Нађене концентрације Zn и Pb у јестивим деловима биљака су у границама нормалних вредности. У већини узорака биљног материјала Cd није детектован, а у појединим се налази испод МДК за људску исхрану, сем узорка на пункту 2, где у травној смеси садржај Cd прелази МДК за неке врсте хране за људску употребу, али не и за храну за животиње. Присуство Hg у биљном материјалу није детектовано.

Међу испитиваним елементима у узорцима површинских вода, по високим и врло високом вредностима, јасно се издваја As, а посебно Sb. Сви анализирани узорци воде вишеструко прелазе вредности МДК за воду за пиће за As, и МДК за воду за наводњавање код узорака воде на пунктовима 1 и 2 (река Коренита) и пункт 4 (вода из канала). Концентрације осталих испитиваних елемената (Cd, Zn, Hg и Pb) налазе се испод граница детекције, или испод границе МДК.

Као и у површинским узорцима, у узорцима подземних вода по екстремно високим вредностима издваја се Sb, концентрације су вишеструко веће од МДК. Посматрајући вредности Sb у узорцима воде јасно се примећује пад концентрације са повећањем удаљености од извора загађења. Концентрације осталих испитиваних елемената (Cd, Zn, Hg и Pb) налазе се испод граница детекције, или испод границе МДК.

8. ЛИТЕРАТУРА

1. Adriano, D.C. (2001): Trace Elements in Terrestrial Environment: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risk of Metals. 2 st.ed.
2. Allowey, B. J. (1995): Heavy metals in soil. Blackie. USA and Canada Hales press, p. 340.
3. ATSDR (1997): Toxicological Profile for Nickel (update) Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Public Health Service, Atlanta, Georgia, USA.
4. ATSDR (1999): Toxicological Profile for Arsenic (update); draft for public comment.
5. Blanton, C. J., Desforjes, C.E., Newland, L. W., Ehman, A. J. (1975): A survey of mercury distributions in the Terlingua area of Texas, in Trace Subst. in Environ. Health, Vol.9. Hemphill, D.d., Ed., University of Missouri, Columbia, MO, 139.
6. Bolan, N., Kumar, M., Singh, E., Kumar, A., Singh, L., Kumar, S., Keerthanan, S., Hoang, S. A., El-Naggar, A., Vithanage, M., Sarkar, B., Wijesekara, H., Diyabalanage, S., Sooriyakumar, P., Vinu, A., Wang, Hailong., Kirkham, M.B., Shaheen, S. M., Rinklebe, J., Siddique, K. H.M. (2022): Antimony contamination and its risk management in complex environmental settings: A review, Environment International, Volume 158 (106908), ISSN 0160-4120. doi: 10.1016/j.envint.2021.106908.
7. Bowen, H.J.M. (1979): Environmental Chemistry of the Elements, Academic Press, New York, 333.
8. Cvijić, J. 1924. Геоморфологија I (Државна штампарија Београд).
9. Dalenberg, J.W. and Driel, W. (1990): Contribution of atmospheric deposition to heavy metal concentration in field crops, Netherlands J., Agric. Sci., 38, 367.
10. de Andrade Passos, E., Alves, J.C., dos Santos, I.S., J. do Patrocínio, H. A., Garcia, C. A. B., Spinola Costa, A.C. (2010): Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis, Microchemical Journal, 96 (1), 50–57.
11. EFSA NDA Panel (EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies) (2014): Scientific Opinion on Dietary Reference Values for zinc. EFSA Journal 2014;12(10):3844, 76 pp. doi:10.2903/j.efsa.2014.3844.
12. Elkhatib, E.A, Bennett, O.L, Wright, R.J. (1984): Soil. Sci., Soc. Am. J. 48:758-762.
13. Filella, M., Belzile, N., Lett, MC. (2007): Antimony in the environment: A review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions, Earth-Science Reviews 80, p. 195–217, www.sciencedirect.com.
14. Gracey, H.I. and Stewart, J.W. (1974): Distribution of mercury in Saskatchewan soils and crops, Can. J. Soils Sci., 54, 105.
15. Helios Rybicka, E. (1996): Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland. Applied Geochemistry. Volume 11, Issues 1–2, p. 3-9.
16. Herath, I., Vithanage, M., and Bundschuh, J. (2017): Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport. Environ. Pollut. 223, 545–559. doi:10.1016/j.envpol.2017.01.057.

17. Hogg, T.J., Stewart, J., W., B., Bettany, J. R. (1978): Influence of the chemical form of mercury on its adsorption and ability to leach through soils J. Environ. Qual., 7, 440.
18. IPCS (1991): Environmental Health Criteria 108: Nickel World Health Organisations, Geneva, Switzerland.
19. IPCS (1992): Environmental Health Criteria 134: Cadmium International Programme of Chemical Safety. World Health Organisations, Geneva, Switzerland.
20. Jacobs, L. W., Keeney, D. R., & Walsh, L. M. (1970). Arsenic Residue Toxicity to Vegetable Crops Grown on Plainfield Sand 1. Agronomy Journal, 62(5), 588-591.
21. Kabata-Pendias, A. (2001): Trace elements in Soil and Plants, CRC Press N.W. 106.
22. Kastori, R., Bogdanović, D., Kadar, I., Milošević, N., Sekulić, P., Pucarević, M. (2006): Uzorkovanje zemljišta i biljaka nezagađenih i zagađenih staništa, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad.
23. Kloeke, A., Sauerbeck, D.R. Vetter, H. (1984): The contamination of plants and soil with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains, in Changing Metal Cycles and Human Health, Nriagu, J.O., Ed. Dahlem, Konferenzen, Springer-Verlag, Berlin, 113.
24. Kosta, L., Byrne, A.R., Zelenko, V., Stegnar, P., Dermeq, M., Ravnik, V. (1974): Studies on the uptake and transformations of mercury in living organisms in the Idria region and comparative area, Vestn. Slov. Kem. Drus., 21, 49.
25. Kovalsky, A.L. (1979): Biogeochemical Exploration for Mineral Deposit, published for the USDI and the NSF, Amerind Publ. Co. Pvt. Ltd. New Delhi, 136.
26. Laus, J. C. Welmer, W. C., Rancitelli, L. A. (1979): Biogeochemical distribution of rare earths and other trace elements in plants and soil, in Origin and Distribution of the Elements, Vol.11. Ahrens, L. H. Ed., Pergamon Press, Oxford, 819.
27. Lodenius, M. (1987): Factor affecting the mobilization of mercury from soil, in Heavy Metals in the Environment, Vol.2, Lindberg, S.E. and Hutchinson, T.C., Eds., CEP Consult., Edinburgh, 417.
28. Macnicol, R.D. and Beckett, P.H.T. (1985): Critical tissue concentration of potentially toxic elements, Plant Soils 85, 107.
29. Mäkelä, M., Pöykiö, R., Watkins, G., Nurmesniemi, H., Dahl, O. (2011): Application of a Modified BCR Approach to Investigate the Mobility and Availability of Trace Elements (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn, and Hg) from a Solid Residue Matrix Designed for Soil Amendment, World Academy of Science, Engineering and Technology, 5 (2), 419-424.
30. National Research Council. 2005. Mineral Tolerance of Animals. Vol. 2nd rev. ed. Natl. Acad. Press, Washington, DC.
31. Oakes, T. W., Shank, K.E., Easterly, C.E., Quintana, L.R. (1997): Concentrations of radionuclides and selected stable elements in fruits and vegetables, in Trace Subst. Environ. Health, Vol. II, Hemphill, D.D. Ed., University of Missouri, Columbia, MO, 123.
32. Pavlović, M. (2019): Geografske regije Srbije 1, Panonska makroregija. Univerzitet u Beogradu - Geografski fakultet, Beograd. str. 375. ISBN 978-86-6283-086-9.

33. Rovinskiy, F.J., Kolockov, I.A., Czephanov, J.P., Voroncov, A.I., Pastuhov B.J. and Rusina F. N. (1979): Background studies within complex monitoring of environmental pollution, in Problemy Ecologikyeskovo Monitoringa i Modelirovanya Ekosistem. Vol. 2, Gidrometeoiydat., Leningrad, 134.
34. Sakan, S.; Frančišković-Bilinski, S.; Đorđević, D.; Popović, A.; Škrivanj, S.; Bilinski, H. Geochemical Fractionation and Risk Assessment of Potentially Toxic Elements in Sediments from Kupa River, Croatia. *Water* 2020, 12, 2024. <https://doi.org/10.3390/w12072024>
35. Schnitzer, M. and Kernfordff, H. (1981): Reactions of fulvic acid with metalions, *Water Air Soil Pollut.* 15, 97.
36. Shacklette, H.T. (1980): Elements in fruits, and vegetable from areas of commercial production in the Conterminous United States, U.S.Geol. Surv. Prof. Pap., 1178, 149.
37. Tang, Z., Deng, R., Zhang, J., Ren, B., and Hursthouse, A. (2019): Regional distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metal pollution of different land use in an antimony mining area - xikuangshan, China. *Hum. Ecol. Risk Assess. An Int. J.* 26 (7), 1779–1794. doi:10.1080/10807039.2019.1608423.
38. WHO/JECFA (1989): Toxicological evaluation of certain food additives and contaminantas, 33 rt meeting.
39. Wilson, D.O. and Cline, J.F. (1966): Removal of plutonium 239, tungsten-185 and lead-210 from soil and plants, *Nature (London)*, 209, 941.
40. Yanting, Q., Xiangdong, W., Zhao, M. J., Pan, W., Jiang, C., Wu, J., Li, W. C. (2022): Heavy metal pollution characteristics and potential ecological risk assessment of soils around three typical antimony mining areas and watersheds in China. *Front. Environ. Sci., Sec. Toxicology, Pollution and the Environment*, Volume 10 – 2022, doi.org/10.3389/fenvs.2022.913293.
41. Zhu, Y., Yang, J., Wang, L., Lin, Z., Dai, J., Wang, R., ... Feng, R. (2020): Factors influencing the uptake and speciation transformation of antimony in the soil-plant system, and the redistribution and toxicity of antimony in plants. *Science of The Total Environment*, 140232. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140232.
42. Белановић Симић, С., Кнежевић, М., Саљников, Е., Делић, Д., Кадовић, Р., Лукић, С., Белоица, Ј., Кошанин, О., Миљковић, П., Баумгертел, А., Љубичић, Ј., Тебић, А., Михајловић, Б., Жарковић, М., Петковић, Г. (2018): Услуге испитивања степена деградације земљишта услед изливања јаловишта Столице, Универзитет у Београду, Шумарски факултет, 79 стр.
43. Видојевић, Д., Јовичић, М., Димић, Б., Баћановић Н. (2015): Деградација животне средине услед оштећења јаловишта рудника “Столице” у Костајнику 2014. године, Агенција за заштиту животне средине, Београд.
44. Вујић, С. (2014): Историја српског рударства. Академија инжењерских наука Србије, Матица српска и Рударски институт Београд, 564 стр.
45. Геолошки завод Србије (2021): Потенцијалност подручја Р. Србије са аспекта минералних сировина. Република Србија, Геолошки завод Србије, Београд.

46. Ђуричић-Миланковић, Ј. (2011): Примена микроталасне дигестије царском водом и BCR поступка помоћу микроталаса у циљу одређивања концентрације живе у узорцима седимената и муљева (индустријска зона и околина Панчева), Дипломски рад, Универзитет у Београду, Хемијски факултет, Србија.
47. Институт „Кирило Савић“ (2012): Извод из Пројекта санације, затварања и рекултивације депоније јаловине (шљаке) из топионице у Зајачи, Београд, 1-30 стр., www.iks.rs.
48. Манојловић, Д. Д. (2013): Секвенциона екстракција, Скрипта предавања из одабраних области аналитичке хемије, Београд.
49. Мрвић, В., Здравковић, М., Сикирић, Б., Чакмак, Д., Костић-Крављанац, Љ. (2009): Штетни и опасни елементи у земљишту, у монографији Плодност и садржај опасних и штетних материја у земљиштима Централне Србије. Идавач: Институт за земљиште, Београд.
50. Петровић, Ј., Алагић, С., Тошић, С., Штехарник, М., Бугарин, М., Стевановић, З. (2019): Садржај тешких метала у надземним деловима коприве и млечике из Оштреља (општина Бор): прилог испитивањима биљних биомониторинг и фиторемедијационих потенцијала. Заштита материјала 60 (1) 105-111.
51. Петровић, Ј., Алагић, С., Тошић, С., Штехарник, М., Бугарин, М., Стевановић, З. (2019): Садржај тешких метала у надземним деловима коприве и млечике из Оштреља (општина Бор): прилог испитивањима биљних биомониторинг и фиторемедијационих потенцијала. Заштита материјала 60 (1) 105-111.
52. Чакмак и сар. (2016): Стање непољопривредног земљишта индустријских зона већих градова у Републици Србији са аспекта биолошког и хемијског квалитета, Институт за земљиште, 158 стр.
53. Шкорић, А., Филиповски, Г., Ћирић, М. (1985): Класификација земљишта Југославије (Classification of Soils of Yugoslavia), Академија наука и умјетности Босне и Херцеговине, Посебна издања, књига LXXVIII, Сарајево.