УНИВЕРЗИТЕТ У ПРИШТИНИ СА ПРИВРЕМЕНИМ СЕДИШТЕМ У КОСОВСКОЈ МИТРОВИЦИ

ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА

Јована С. Гаљак

РАЗВОЈ МОДЕЛА ЗА ПРОЦЕНУ УТИЦАЈА ДЕПОНИЈЕ РУДАРСКОГ ОТПАДА "ГОРЊЕ ПОЉЕ" НА ЖИВОТНУ СРЕДИНУ

Докторска дисертација

Косовска Митровица, 2022.

UNIVERSITY OF PRISTINA TEMPORARY SETTLED IN KOSOVSKA MITROVICA

FACULTY OF TECHNICAL SCIENCES

Jovana S. Galjak

DEVELOPMENT OF A MODEL FOR MEASURING THE ENVIRONMENTAL IMPACT OF THE "GORNJE POLJE" MINING WASTE LANDFILL

Doctoral Dissertation

Kosovska Mitrovica, 2022.

Ментор:_____

Проф. др Јелена Ђокић, ванредни професор

Универзитет у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици Факултет техничких наука

Чланови комисије:

Проф. др Ивица Ристовић, редовни професор

Универзитет у Београду Рударско-геолошки факултет у Београду

Проф. др Ирма Дервишевић, ванредни професор

Универзитет у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици Факултет техничких наука

Датум одбране: _____

РАЗВОЈ МОДЕЛА ЗА ПРОЦЕНУ УТИЦАЈА ДЕПОНИЈЕ РУДАРСКОГ ОТПАДА "ГОРЊЕ ПОЉЕ" НА ЖИВОТНУ СРЕДИНУ

Сажетак

Интензивне рударске и металуршке активности у погонима РМХК "Трепча" у Звечану, у временском периоду од преко 100 година довеле су до формирања огромног плена отпада и јаловине, од којих је већина окарактерисана као токсична и опасна. Токсични елементи се ослобађају низом механизама и мигрирају у околину, доприносећи широкој контаминацији околине.

У овој дисертацији, истраживања су усмерена на развој модела за процену утицаја рударског отпада на животну средину. Модел је примењен на примеру одлагалишта флотацијске јаловине Горње Поље, како би се потврдила применљивост модела. Од суштинског значаја за процену карактеристика отпада и процене утицаја на животну средину је познавање минерологије и хемијског састава хетерогеног отпада, али и физичко-хемијских карактеристика елемената средине. Развијен модел треба бити довољно детаљан у анализирању свих потенцијалних загађивача емитованих са рударског отпада како би се добили реални резултати који се лако тумаче.

У првом реду, узорци јаловине окарактерисани су инструменталним методама скенирајуће електронске микроскопије, рендгенске дифрактометрије, атомског апсорпционог спектрофотометра и диференцијалне термичке анализе. Добијени резултати су показали да је највећи део олова и арсена концентрисан у већим крупним зрнима у најстаријем делу јаловине у виду оксида, сулфата и карбоната. Зрна мања од 1 mm највише искориштавају јаловину са 93,07%, а састоје се од сулфата: PbSO4 (у интервалу од 5,86-13,04 теж%), CaSO4 (5,91-75,84 теж%), у зависности од стадијума трансформације узорака, и сулфиди: FeS (2,73-11,42 теж%) и AsS (7,89 теж%). Зрна која су већа од 1 mm садрже до 61,76 теж% PbSO4 и 32,33 теж% карбоната – PbCO₃, након термичке трансформације на 350° С. Да би се проценила контаминација околине настала ослобађањем метала са

јаловишног отпада, изведена су два теста испирања у трајању до 21 дан. Тестовима је утврђена покретљивост главних и споредних елементима у условима дејонизоване воде и киселе кише. Ризик од отпуштања метала Zn, Cd, Co, Cu, Pb и As је био веома висок због ниске pH вредности и киселих киша.

Модификована процедура ВСR секвенцијална екстракција (Референтни биро заједнице) и метода индекса потенцијалног еколошког ризика коришћене су за приступ еколошкој активности и потенцијалним еколошким ризицима метала у земљишту. За анализу узорака земљишта коришћена је индуктивно спрегнута плазма-оптичка емисиона спектрометрија. Добијени резултати су показали да флотациона јаловина Горње Поље и даље садржи прилично значајне количине чврстог отпада, који може да испусти тешке метале у потенцијални извор загађења. Однос између средњих концентрација испитиваних метала одређен је редоследом: Pb (3862 mg/kg) > Zn (950,45 mg/kg) > Cu (386,75 mg/kg) > As (365,47 mg/kg) > Ni (220,87 mg/kg) > Cd (23,63 mg/kg). Pb, Zn и Cd су показали највеће концентрације у покретним фракцијама у земљишту, у поређењу са другим металима. Према израчунатом индексу потенцијалног еколошког ризика, потврђено је да мобилност Cd има велики утицај на животну средину. Редослед потенцијалног еколошког ризика је Cd > As > Pb за све узорке анализираног земљишта, а најзагађенија места су у близини јаловишта.

Даља истраживања спроведена су детекцијом тешких метала у водама реке Ибар и Лесковог потока, али и у речним седиментима. Вредности добијених концентрација испитиваних метала у води реке Ибар и Лековог потока, били су у дозвољеним границама предложених од стране европских и српских стандарда. Контаминација речног седимента спроведена је коришћењем индикатора загађења. Вредности за C_f су веома високе за As и Cd праћене Pb и Cu, указују на високу контаминирану природу седимента, док се вредности за C_d крећу од 51.01 до 222.88 које указују на врло високу контаминацију испитиваних седимената. Вредности добијених PLI су у интервалу од 1,55 до 4.13, па седименти реке Ибар имају озбиљно антропогено загађење. Просечне вредности од I_{geo} је открио следеће рангирање интензитета контаминација тешким металима речни седименти: As > Cd > Pb > Cu > Ni > Cr > Zn > Co.

Високе концентрације тешких метала пронађене су у многим узорцима, а као главни узроци дисперзије загађења дати су кисела дренажа и транспорт прашине ветром. Сходно томе, у раду ће бити приказана и симулација дисперзије честица емитованих са јаловинског отпада Горње Поље, користећи систем за моделирање AERMOD. Добијени резултати симулације су у прихватљивој близини са експерименталним подацима.

Кључне речи: модел за процену утицаја, ЕІА метода, Матрице за брзу процену (RAIM), рударски отпад, BCR секвенцијална екстракција, TCPL тест, AERMOD.

Научна област: Техничко – технолошке науке Ужа научна област: Заштита животне средине УДК број:

Development of a model for measuring the environmental impact of the "Gornje Polje" mining waste landfill

Abstract

Over a century of intensive mining and metallurgical activities in the RMHK "Trepca" factories in Zvečan resulted in the development of a massive amount of waste and tailings, the majority of which are toxic and harmful. Toxic materials are released into the environment through a variety of ways, contributing to broad environmental contamination.

The focus of this dissertation is on the creation of models for analyzing the environmental impact of mining waste. The model was tested using the Gornje Polje flotation tailings dump as an example to ensure that it was applicable. For measuring the features of waste and assessing the influence on the environment, knowledge of mineralogy and chemical composition of heterogeneous waste, as well as physical and chemical properties of environmental materials, is required. In order to produce realistic and easy-to-understand findings, the proposed model should be sufficiently detailed in analyzing all potential contaminants generated from mining waste.

Instrumental methods such as scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, atomic absorption spectrophotometer, and differential thermal analysis were used to analyze tailings samples in the first place. The findings revealed that the majority of lead and arsenic in the form of oxides, sulfates, and carbonates is concentrated in bigger coarse grains in the oldest part of the tailings. Grains smaller than 1 mm make the most use of tailings with 93.07%, and consist of sulfates: PbSO₄ (in the range of 5.86-13.04% by weight), CaSO₄ (5.91-75.84% by weight), depending on from the transformation stage of the samples, and sulfides: FeS (2.73-11.42 wt%) and AsS (7.89 wt%). Grains larger than 1 mm contain up to 61.76 wt% PbSO₄ and 32.33 wt% carbonate – PbCO₃, after thermal transformation at 350 ° C. Two leaching tests lasting up to 21 days were conducted to determine the environmental contamination caused by the discharge of metal from the tailings. In the presence of deionized water and acid rain, the experiments determined the mobility of the primary and minor constituents.

To obtain the environmental activities and possible environmental dangers of metals in the soil, researchers employed the modified BCR sequential extraction approach (Community Reference Bureau) and the prospective environmental risk index method. Soil samples were analyzed using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. The findings revealed that the Gornje Polje flotation tailings still contain considerable amounts of solid debris, which could release heavy metals into a potential contamination source. The ratio between the mean concentrations of the tested metals was determined in the order: Pb (3862 mg / kg)> Zn (950.45 mg / kg)> Cu (386.75 mg / kg)> As (365.47 mg / kg)> Ni 220.87 mg / kg)> Cd (23.63 mg / kg). Pb, Zn and Cd showed the highest concentrations in mobile fractions in the soil, compared to other metals. According to the calculated index of potential environmental risk, it has been confirmed that the mobility of Cd has a great impact on the environment. The order of potential environmental risk is Cd> As> Pb for all samples of analyzed soil, and the most polluted places were near the tailings.

Heavy metals were detected in the waters of the Ibar River and Leskovo Potok, as well as in river sediments, for further research. The acquired concentrations of the tested metals in the water of the rivers Ibar and Lekovo potok were within the European and Serbian standards' permissible limits. Pollution indicators were used to test the contamination of river sediment. The values for Cf are very high for As and Cd, followed by Pb and Cu, indicating that the sediment is highly contaminated, whereas the values for Cd range from 51.01 to 222.88, indicating that the studied sediments are highly contaminated.

The values of the obtained PLI are in the range from 1.55 to 4.13, therefore, the sediments of the river Ibar have serious anthropogenic pollution. The average values from Igeo revealed the following ranking for the intensity of heavy metal contamination river sediments: As> Cd> Pb> Cu> Ni> Cr> Zn> Co. High concentrations of a heavy metals have been found in many samples, and as the main causes of pollution dispersion were acid drainage and wind dust transport. Therefore, this paper will present a simulation of the dispersion of particles emitted from the tailings waste Gornje Polje, using the modeling system AERMOD. The obtained simulation results are in acceptable proximity to the experimental data.

Keywords: impact assessment model, EIA method, Rapid Assessment Matrices (RAIM), mining waste, BCR sequential extraction, TCPL test, AERMOD.

Scientific field: Technical - technological sciences Scientific subfield: Environmental Protection UDC number:

Садржај:

1.Увод
2. Флотацијска јаловишта и њихов утицај на животну средину 6
2.1.Физичко-хемијске карактеристике флотацијских јаловишта 6
2.2. Јаловина и животна средина
2.3. Флотацијско јаловиште Горње Поље и утицај на животну средину 11
3. Циљеви истраживања15
4. Теоретски аспекти предложене методологије за еколошку процену 16
4.1. Развој модела процене утицаја на животну средину 18
4.2. Секвенцијална екстракција- метода за фракционисање хемијских елемената у животној средини
4.3. Методе за процену индикатора загађења и ризика
4.3.1. Одређивање фактора контаминације
4.3.2. Степен контаминације и модификован степен контаминације
4.3.3. Одређивање индекса оптерећења загађењем
4.3.4. Одређивање индекса геоакумулације
4.4. AERMOD Gaus-ов модел ваздушне дисперзије
5. Експериментални део
5.1. Порекло узорака
5.1.1. Узорци са флотацијског јаловишта 31
5.1.2. Узорци земљишта
5.1.3. Узимање узорака воде и седимената реке Ибар 33
5.2. Експерименталне методе карактеризације 35
5.2.1. Скенирајућа електонска микроскопија са енергетско дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS)
5.2.2. Рендгено дифрактометријска анализа (XRD) 36
5.2.3. Диференцијално термијска анализа (DTA) 37
5.2.4. Процедура за одређивање токсичности лужењем TCLP
5.3. Анализа хемијских елемента у земљишту, води и седиментима
5.3.1. Метода индуковано спрегнуте плазме – оптичка елементарна спектрометрија (ICP-OES)

Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада "Горње Поље" на животну средину

5.3.2. Осигурање квалитета података добијених секвенцијалном екстракцијом	40
5.3.3. Псеудототал концентрација тешких метала у земљишту	42
5.3.4. Осигурање квалитета података псеудоукупних концентрација	42
5.4. Методе проучавања стандарних физичких и хемијских особина земљишта	44
5.5. Хемијска анализа воде и седимента реке Ибар	45
5.6. Поступак одређивања нивоа контаминације ваздуха	46
6. Резултати и дискусија	47
6.1. Карактеризација флотацијске јаловине Горње Поље	47
6.1.1. Микроскопска анализа	50
6.1.2. Гранулометријски састав	54
6.1.3. Термичка анализа	55
6.2. рН вредности и електрична проводљивост (ЕС) процедних вода	60
6.3. Карактеристике лужења	63
6.4. Карактеристике земљишта	69
6.5. Псеудоукупне концентрације тешких метала у земљишту	72
6.5.1. Корелациона анализа	75
6.5.2. Минеролошка анализа земљишта	76
6.5.3. BCR секвенцијална екстракција	78
6.5.4. Процена потенцијалног еколошког ризика	86
6.6. Анализа воде и седимента реке Ибар	88
6.6.1. Дискусија резултата воде реке Ибра и Лесковог потока	88
6.6.2. Дискусија резултата за речне седименте	93
6.7. Показатељи загађења	97
6.7.1. Фактор контаминације	97
6.7.2. Степен загађености и модификовани степен загађености	98
6.7.3. Гео-акумулациони индекс	100
6.8. Метеоролошке карактеристике истраженог подручја	102
6.9. Моделирање ваздушне дисперзије AERMOD	103
6.10. Резултати матрица за брзу процену утицаја	107
7. Закључак	110
8. Референце:	113

1.Увод

Експлоатација минералних сировина на просторима Косова и Метохије је узрок озбиљном угрожавању животне средине, која је у нашем рударству уопште веома потцењена. Рударски отпад из екстрактивних операција, тј. отпад од екстракције и прераде минералних сировина, један је од највећих токова отпада у долини реке Ибар. Укључује материјале који се морају уклонити како би се добио приступ минералним ресурсима, попут јаловишта и отпадног камена, као и остатке јаловине након што су минерали углавном извучени из руде. Последице рударско-металуршких операција огледају се у настајању минералног отпада који представља чврсту, течну и ваздушну нус појаву процеса минирања и производње минерала.[1]

Као велика лежишта рударског отпада, јаловина се широко истражује од стране многих аутора. У процесу експлоатације минерала у обрађеној руди остаје још вредних минерала, који се заједно са остатком каменог отпада одлаже у јаловину. Јаловина која је нежељени силикатни, оксидни и сулфидни минерали одбачени током операције прераде руде, обично се испуштају у акумулације као муљ са величинама честица које су претежно у величини муља до финог песка [2]. На минерале из јаловине утичу физички, хемијски и биолошки процеси. То имплицира да су састојци руде, укључујући тешке метале, приступачнији утицајима на животну средину [3].

Сулфидна руда, коришћена у РМХК "Трепча" у Звечану, након ископа и прераде коначно је ускладиштена на флотацијском јаловишту "Горње Поље", изложена процесима временских утицаја [4,5]. То чини ову јаловину занимљивом због концентрације вредних метала, али и због великог утицаја на животну средину [6,7,8].

Предмет истраживања у овом раду је развој модела којим ће се установити процедура за одређивање утицаја рударског отпада на животну средину одложеног на флотацијском јаловишту "Горње Поље". Имајући у виду карактеристике депонованог материјала и чињеницу да јаловина није санирана, истраживања су усмерена ка избору и примени метода високог квалитета који комбинује и омогућава анализу вишеструких елемената. Анализа прикупљених информација може послужити као основ за развој модела којим ће се утврдити квалитет животне средине на истраженом подручју. Коришћењем савремених техничких средстава и метода за праћење, добија се реално сагледавање еколошке штете узроковане одлагањем минералних формација.

У складу са свим наведеним, предмет истраживања у докторској дисертацији под насловом "Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада " Горње Поље" на животну средину" подразумева процедуру којом ће се развити модел ради процене домена и интензитета утицаја на животну средину. Сврха овог модела је да се предвиде и проуче загађујуће материје које улазе у животну средину, и самим тим, изврши процена еколошког ризика. Модел је замишљен као лако апикативан оквир и обухватиће јасно дефинисане смернице за анализу сваког елемента у процесу процене утицаја. Важни аспекти животне средине (ваздух, вода, земљиште), карактер депонованог материјала (хемијске, количине, минерологија), технички и социолошки аспекти укључени су у процену утицаја јаловишта на околни екосистем. На основу реченог, модел ће бити састављен од неколико фаза истраживања:

- Прва фаза истраживања односи се на испитивање микроструктурних и минералошких карактеристика јаловине са одлагалишта Горње Поље. У склопу ове фазе примењен је и тест испирања тешких метала применом стандардних TCPL тестова.
- Друга фаза истраживања обухвата примену ВСК секвенцијалне екстракције за испитивање мобилности и биодоступности тешких метала у земљишту, као и њихов псеудо-укупни садржај. Метода индекс потенцијалног еколошког ризика коришћена је за приступ еколошким активностима и потенцијалном еколошком ризику метала у земљишту.
- Трећа фаза истраживања у оквиру планираног модела, подразумева одређивање псеудо-укупних концентрација тешких метала у узорцима воде и седиментима реке Ибар. Процена контаминације седимента извршена је коришћењем индикатора загађења као што су фактор контаминације (C_f), модификовани фактор контаминације (mC_f), индекс оптерећења загађења (PLI) и индекс геоакумулације (I_{geo}).
- Четврта фаза подразумева истраживање кретања честица загађивача у различитим климатским условима. Софтверско моделирање присутности укупних чврстих честица у животној средини биће изведено применом AERMODE модела који ће се користити да се изврши процена

концентрације загађивача који су повезани са депонијама рударског отпада. То ће омогућити да се предвиде интервали концентрација чврстих загађујућих честица на истраженом терену јер се ради о пасивној депонији, која није у режиму мониторинга.

Током истраживања, за карактеризацију узорака јаловине примењене су следеће технике: рендгено дифрактометријска анализа (XRD), скенирајућа електронска микроскопија са енергетско дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS), диференцијално термијска анализа (DTA) и атомски апсорпциони спектрофотометар (AAS). Моћна метода индуковано спрегнуте плазме – оптичка елементарна спектрометрија (ICP-OES) примењена је за детекцију тешких метала у води, земљишту и седиментима. Експериментални подаци представљаће основу за софтверско моделирање присутности и концетрације укупних загађујућих честица на испитиваном подручју применом АЕРМОД-а.

Представњени модел ће бити тестиран на примеру флотацијског јаловишта рудника Pb и Zn "Горње Поље". Колико је познато, није било експерименталног истраживања о јаловини као извору загађења, а однос између хемијских и физичких својстава јаловине и концентрација тешких метала у реципијентима је био нејасан. С друге стране, по садржају тешких метала и претпостављеним појавама ретких метала може се третирати као извор вредних компоненти. У циљу утврђивања нивоа еколошког ризика, као и приближних количина вредних материјала и предлагања управљачког решења, извршен је развој модела за процену утицаја. Добијени резултати за ову врсту рударског отпада биће од великог значаја, обзиром да ће дефинисати и дати релевантну процену утицаја рударског отпада на животну средину.

2. Флотацијска јаловишта и њихов утицај на животну средину

2.1.Физичко-хемијске карактеристике флотацијских јаловишта

Рудно лежиште је природно обогаћивање земљине коре одређеним елементима присутних у минералошком облику [9]. При потражњи за металима током индустријализације, приступило се истраживању налазишта сулфидних руда, минералних лежишта методом флотације, што је омогућило издвајање минерала металсулфида из руде [10]. Крајњи продукт флотације, неекономски део третираног материјала се класификује као отпад и у случају флотације носи назив "јаловина" [11].

Јаловина је дефинисана као композитна суспензија процесне воде и фино млевених остатака који остају након обогаћивања руде, а садржи секундарне талоге и реагенсе за обраду при минирању или хемикалије за екстракцију [12]. Често је земљаног карактера, физички и хемијски сличан сировој руди која се уноси у ланац прераде, изузев промена у величини честица које произилазе из процеса уситњавања [13]. Многа ископана лежишта халкофилног метала (руде које садрже Cu, Zn, Pb) подлежу процесима оксидације пре експлоатације, међутим, сулфидни минерали могу остати у изобиљу у генерисаном отпаду [14]. Порекла ископане руде, еволуције техника прераде или одлагања отпада који потиче из различитих ланаца прераде су фактори који утичу на променљив карактер јаловине [15]. Минералошки, од сулфидних минерала у отпадној стени, пирит (FeS₂) је типично најзаступљенији [11]. Друге главне фазе укључују халкопирит (FeCuS₂), ковелит (CuS), сфалерит (ZnS), пиротит (FeS), арсенопирит (FeAsS) и галенит (PbS) [14], као и ланац минерала као што су кварц, филосиликати, карбонати и неки оксиди [16]. Поред минерала присутних у флотацијској јаловини, ланац се састоји од три главне класе које показују геохемијско понашање када су изложене временским условима. Оне су по опадајућем редоследу обиља: сулфиди (подстичу киселост) > силикати (спори потрошачи киселости) > карбонати (брзи потрошачи киселости) [17]. Сулфиди су углавном представљени масивним пиротитом и пиритом, па се отпад првенствено састоји од најреактивнијих и киселинских сулфидних фаза [18].

Дакле, минералогија сулфидних остатака (јаловине) је веома хетерогена и специфична, а њеним излагањем оксидационој средини постаје хемијски нестабилна [19]. Сулфиди изложени атмосфери или води, подлежу процесу оксидације при чему се

формира вода ниже рН вредности оптерећена сулфатима, тешким металима и металоидима, као и секундарним минералима [19,20].

Оксидативно растварање сулфида при чему настаје кисела рудничка дренажа (AMD) је резултат сложених ланаца биотичких и абиотичких реакција [21]. Утицај AMD-а је тешко квантификовати и предвидети. Бројне студије извештавају о оптерећености рударских региона, јер AMD промовише хемијске, физичке, биолошке и еколошке интерактивне ефекте на екосистеме [21-24]. Једначина (1) представљаја реакцију која се тиче најчешћег сулфидног минерала:

$$FeS_{2(s)} + 15/4O_{2(g)} + 7/2H_2O_{(l)} \to Fe(OH)_{3(s)} + 2SO_{4(aq)}^{2-} + 4H_{(aq)}^+$$
(1)

Резултат интеракције минерал – вода, је стварање загађујућег ефлуента (одговорног за производњу киселости, сулфата и растварање метала) и минерала богатог гвожђем (Fe(OH)_{3(s)}). Ефекат ниске пХ киселине манифестује се када се дренажна вода из рудника неутралише таложењем оксида гвожђа и хидроксида [25]. Новонастали минерали гвожђа називају се AMD-преципитати јер се појављују у зависности од AMD-а након испаравања, оксидације, хидролизе и неутрализације [17]. У непоремећеном рудном телу, где се оксидација пирита природно одвија спором, створена киселост је пуферована водом. У супротном, реакције доводе до потпуног растварања пирита и формирања киселе рудничке дренаже са веома ниским pH вредностима [26].

Минералошка и геохемијска еволуција рударског отпада богатог сулфидима може се изразити благим променама примарне парагенезе или дубоким трансформацијама, које се завршавају новим минералошким структурама [27,28]. Новоформираним минерали могу укључивати посредне појмове, као што су минерали глине, хидратизоване соли, метални оксиди, арсенати, карбонати, фосфати и природни елементи [17,29]. Састав главних и елемената у траговима примарних минерала, као и рН – Ећ услови одређују састав и природу ових секундарних фаза [30]. Посебну пажњу заслужују метал-сулфатни минерали који, иако су метастабилни, имају снажан утицај на површинске средине [31,32]. Због своје велике порозности и пропусности, метали и металоиди у јаловини постају растворљивији и могу се лако пренети у друге делове животне средине [33,34].

2.2. Јаловина и животна средина

Рударске и пратеће активности имају негативан утицај на животну средину, како током рударских радова тако и годинама након затварања рудника [35]. Једна од главних брига је јаловина; рударски отпад који је генерално токсичан [36]. Еколошки проблеми повезани са јаловином леже у њиховом хемијском саставу, јер вађење руде оставља мулти-елементарни отпад потенцијално токсичних елемената [37].

Приликом експлоатације минералних сировина долази до разарања природне средине, а тиме и до директног загађења фактора средине, у мањој или већој мери загађује се земљиште, вода и ваздух [38]. Физичке и хемијске карактеристике јаловине погодују мобилизацији метала у животну средину. Неадекватно одложени отпад је подложан ерозији ветра и воде. Екстракција метала из сулфидних руда обично резултира тиме да се 90% минерала одбаци као отпад [39]. Поред тога, остаци минералних руда могу садржати велике количине опасних материја и фракције тешких метала. Кроз екстракцију и накнадну прераду минерала, метали и једињења метала постају доступни, што може довести до стварања киселог или алкалног одводњавања. Поре воде и дренажни раствори из отпада богатог сулфидима одликују се ниским рН вредностима (2,0–3,0) и високим концентрацијама тешких метала [40]. Стога су рудни материјали, попут јаловине и отпадних вода, окарактерисани као примарни извори тешких метала који се емитују путем прашине, AMD-а и ерозије тла могу пренети у животну средину [41].

Загађење изазвано тешким металима је дуготрајан, неповратан процес. Ови метали се првенствено испуштају са отпадним гасовима у облику честица или се могу изгубити у чврстом отпаду одложеном у близини топионице [42]. Земљишта представљају директан понор за загађења која топионице емитују у атмосферу, као и за чврст отпад и шљаку који се одлажу у околини [43,44]. Међутим, земљиште није само пасиван акцептор, загађено тло постаје извор контаминације за остале компоненте животне средине [45]. Тешки метали се не могу разградити, имају тенденцију да се акумулирају и опстану у земљишту [46]. Комплексна разноликост процеса у окружењу утиче на дистрибуцију и ефикасно изоловање тешких метала, што узрокује њихово ослобађање или трансформацију у различите врсте које могу бити више или мање биорасположиве и токсичне [47]. Поред загађивача, у северном делу КиМ, присутност тешких метала представља добар показатељ утицаја производних процеса и постојећих

пасивних и активних одлагалишта рударског отпада [48]. Загађење тешким металима датира из 30-их година прошлог века, када су успостављени темељи РМХК "Трепча" и истовремено је започела експлоатација Pb, Zn и других минерала [49]. Испуштање честица носивих ветром и загађивача у облику гасова из металуршких постројења у атмосфери током прераде руде и са јаловишта, представља главни извор загађења земљишта тешким металима на овом подручју [50].

Бројне студије се фокусирају на један од најзаступљенијих рударских отпада у свету, односно на рударски отпад настао прерадом Pb-Zn руде. Alvarez [51] је један од њих који је истраживао потенцијал загађивача јаловине Almagrera сулфида. Pascaud [52] је хемијско одређивање потенцијално токсичних елемената (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, S, Sb и Zn) у сулфидној јаловини извршио модификованим BCR секвенцијалним тестовима екстракције. Резултати показују да се највећа фракција загађујућих материја у овом отпаду састоји од метала везаних за сулфиде и ослобођених у оксидационим условима у производним процесима киселог одводњавања рудника (AMD). Како би се истакла дисперзија и утицај тешких метала попут Pb, Zn, As и Sb у земљишту и седиментима, у непосредној близини рудничке јаловине, примењене су технике рендгенске дифрактометрије и електронска микроскопија [52]. Ослобађање, транспорт и слабљење метала из старог јаловишта истраживали су Moncur и сарадници [53]. Обиље заосталих сулфидних минерала, осиромашење алуминосиликатних минерала у горњем метру јаловине и присуство значајне масе заосталих сулфидних минерала, сугеришу да ће оксидација сулфида наставити да ослобађа киселину, метале, итд. и SO4 на животну средину деценијама до векова [53]. Детаљна минералошка и геохемијска истраживања спроведена су у оквиру напуштене јаловине за флотацију Рb и Zn у захватима "El Fraile" у Такску, Гереро, централно-јужни Мексико [54]. Слични резултати добијени су и при испитивању дубинског стуба. Иако је ова јаловина претрпела оксидацију сулфида, активна зона оксидације је продрла само до дубине од 0,2 m у таложници, а до 0,6-1,2 m у брани, при чему су потврђене способности Feпреципитата да снажно заробе As и тешке метале [54]. У еколошкој процени рудничког отпада богатог сулфидима [55], спроведена су статичка испитивања како би се предвидео потенцијал сулфидног отпада да производи киселину, док су у отпаду присутне фазе које садрже Си, Zn, Fe и Pb. Идентификовани су XRD, SEM/EDS анализом и секвенцијалним поступцима екстракције.

Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада "Горње Поље" на животну средину

Shen и сарадници [56] истраживали су загађена тла око топионице Pb / Zn y округу Фенг, кинеска провинција Схаанки. За дату процену утицаја одређене су физичко-хемијске карактеристике и концентрације тешких метала (Cd, Cu, Ni, Pb и Zn), при чему су у обзир узети и климатски услови. Резултати анализе тла указали су на потенцијални ефекат тешких метала преношених атмосферским таложењем из топионице Pb / Zn, а уочене су привремене разлике у концентрацији тешких метала, које могу бити изложене правцу ветра, локалној топографији и удаљености од подручја топионице [56]. Soltani и сарадници [57] су екстракцијом показали најмању мобилност за Fe, Cr и Co у узорцима јаловине и тла, потенцијалну биодоступност за Mn, Zn, Cu и за биљни свет, док су се концентрације истражених метал(оида) у биљним As узорцима смањивале са повећањем удаљености од рударског отпада. Сви пријављени резултати сугеришу да су земљиште и биљке у близини рудника загађени тешким металима и да се могу потенцијално распршити у животној средини аеросолним транспортом и таложењем [57]. Gutierrez и сарадници [58] су утврдили да покретна фракција метала задржава, у лабилној фракцији тла или седимената, онолику количину метала која је биорасположива и она је одговорна за њихову токсичност. Покретљивост је функција рН и величине честица, а изложени рудни минерали временским условима подлежу трансформацији из примарних у секундарне минерале, формирајући покретније облике [58]. Lu и сарадници [59] су применом BCR екстракције на узорцима тла и кукуруза показали потенцијалну биодоступност за елементе Mn, Pb и Zn, односно поменути елементи показали су већу присутност у нерезидуалним фракцијама. Параметри који су значајно утицали на биодоступност метала у тлу су у функцији од рН вредности и садржаја органске материје [59].

2.3. Флотацијско јаловиште Горње Поље и утицај на животну средину

Студијско подручје се налази у великој висоравни Косова, на северу Аутономне покрајине Косово и Метохија. Рударско-металуршко-хемијски комбинат "Трепча" производи око 120.000 т сировог олова, 100.000 т рафинисаног олова, 100 т сребра, 80.000 т електролита цинка, 140.000 т вештачког олова. 50.000 т супер фосфата, 30.000 т оловних акумулатора годишње, док је дневна производња у рудницима износила 10.000 т ископаних руда на горњој граници. Тако је било до пре две деценије. Ова компанија је била један од највећих произвођача олова, цинка, сребра и злата у Европи у периоду од 1965. до 1985. године. Имала је до 20 објеката и у једном временском периоду запошљавала до 25.000 радника [5]. Штавише, индустријски округ Косовска Митровица сматран је једним од највећих контаминираних подручја на Западном Балкану [60]. Данас је већина постројења Комбината Трепча затворена, врши се ограничена експлоатација минералних сировина, а некадашње активности остављале су значајне количине токсичног отпада. Отпадне киселине, честице прашине, погрешан избор локација, лоше одржавана и нестабилна јаловишта представљају свакодневну опасност по животну средину [50].



Слика 1. Локација Истраживачког подручја Горње Поље

Флотациона депонија Горње Поље (Сл. 1.) налази се на обали реке Ибар, на подручју између Косовске Митровице и града Звечана. На овој депонији се одлагала флотациона јаловина из фабрике за прераду у Звечану од почетка рада 1930. године и настављена све до њеног затварања 1983. Галена, сфалерит, пирит, арсенопирит и

Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада "Горње Поље" на животну средину

пиротин чине примарни рудни минерални склоп који је прерађиван. Обично скарн минерали (илваит, хеденбергит, гранат) претходе сулфидној минерализацији. Главни минерали ланца су карбонати са променљивим саставом катјона (калцит, кутнохорит, родохрозит, сидерит) и кварц [61]. Простире се на површини од око 500.000 m² и на њему се налази налазишта од око 12 милиона кубних метара јаловине. У северном делу депоније, шљака из топионице олова је одлагана дужи временски период, тако да је депонија формирана у облику конуса. Таложена флотациона јаловина је углавном оксидована и чврста [4].



Слика 2. Јаловиште отпада Горње Поље

Наслаге рударског отпада представљају остатак из првог поступка екстракције метала који је завршен флотацијом [62]. Овај отпад из Трепче је сув и нема брана, отворен је и изложен ерозији [4]. Кроз јаловиште Горње Поље пролази Лесков поток који се улива у реку Ибар. Због карактеристика јаловине [26] и ниске рН вредности [63] постоје разлози за веровање да поток апсорбује тешке метале при проласку кроз јаловину. Дистрибуција и понашање различитих хемијских врста у површинским геохемијским сферама резултирало је великом контаминацијом око реке Ибар [62]. Сталним ризиком од поплава и ниским степеном стабилности падина, представља ризик од еколошке катастрофе. Пошто лежишта јаловине нису санирана, материјал из лежишта се годинама расипа у животну средину еолским процесом, гравитацијом и токовима воде. Загађивачи се испирају дуж ерозивних канала директно у реку и постоји стална опасност од инфилтрације растворљивих једињења у подземне воде, (Слика 2).

Објављене студије о овој конкретној јаловини [4,5,62,64-67] истражују утицај одложене флотацијске јаловине на воду, ваздух и земљиште, односно свеукупни утицај рударских активности у погонима Трепче на животну средину. Оцена контаминираности спроведена је на ужем подручју Косовске Митровице и Звечана где су стационирана постројења за прераду руде и производњу олова и цинка. Резултати тих истраживања показали су ниво контаминације прималаца. Близина металуршког погона (топионица олова се налази поред одлагалишта јаловинског отпада), у студији Sajn и сар., 2013. извештава о просторној дистрибуцији различитих хемијских елемената, као последица дуготрајних рударских и металуршких активности [60]. Анализирано је земљиште на садржај 36 хемијских елемената, а закључак истраживања је да не постоји сумња да су рударско-топионичарске активности један од главних фактора загађења земљишта Звечана и Косовске Митровице, као и алувијалног земљишта реке Ибар где се врше интензивне пољопривредне активности. Такође, у близинио Pb/Zn топионице, али и на удаљености од 20 км, детектоване су значајне концентрације As, Pb, Cu и Sb у тлу [66]. Друге студије су потврдиле да је загађење на овом подручју веома мобилно, што омогућава лакше ширење у околним подручјима [65, 68], а приликом мерења дубине загађења тешким металима, концентрације As, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn значајно опадају са дубином [66]. Nannoni и сарадници, су у циљу одређивања укупног садржаја As, Cd, Cu, Pb, Sb и Zn у земљишту, узорак земљишта растварали у смеши концентрованих киселина HF, HNO₃, HCl и HclO₄. Мобилност елемената у загађеном земљишту била је у следећем реду: Cd >> Zn >> Pb >> Sb > As > Cu [69].

Досадашња научна сазнања показују недвосмислену везу између загађења водених рецепијената индустријским активностима. Регистровани загађивачи концентрисани су у сливу реке Ибар, непосредно на његовим алувијалним наслагама [4]. Истраживања показују да су концентрације Mn, Ni, Pb, Cd, Cr, Zn, Fe итд. присутне у узорцима воде Ибар, док проценат концентрација неких од ових метала премашује стандарде које дозвољава СЗО [68,70]. Спроведена је и основна анализа седимената реке Ибар, а анализирано је четири одабрана метала, Zn, Pb, Cd и Cu. Потврђен је висок проценат излуживања цинка, олова и кадмијума у лако покретљивом изменљивом облику, нарочито у речним седиментима у окружењу рударског постројења [71].

Поред наведеног, при преради руде у топионици у Звечану емитована је велика количина загађујућих честица и гасовитих емисија. Укупна емисија прашине из топионице у Звечану, крајем деведесетих, процењена је на 730 т/годишње, а временом се на подручју Звечана накупило око 40.000.000 тона јаловине [49]. Присутност Рb и Cd у честицама величине PM₁₀ и PM_{2.5}, довело је до значајног загађења ваздуха услед транспорта честица са индустријских депонија [72,73]. Вредности добијене хемијском анализом прашине у ваздуху показују да присуство суспендованих честица, које садрже тешке метале, превазилазе дозвољене вредности [74]. Подручје Косовске Митровице, а посебно југоисточни део, има висок ниво загађења честицама прашине одлагалишта јаловине, емитованих ca где максимална вредност достиже 5560,8mg/m²/дан, што премашује препоручене вредности СЗО за 20 пута [75,76]. Атмосферски транспорт доводи до озбиљног загађења подручја, измерене концентрације олова у ваздуху су биле на или близу граничне вредности ЕУ од 0,5 µг/м3, која долази из индустријског комплекса Трепча [75,76]. Вршена је анализа загађења ваздуха за период од годину дана и праћени метеоролошки услови који погодују ширењу прашине са створених депозита од рудника и индустријских активности [74].

3. Циљеви истраживања

Основни циљ докторске дисертације је установљавање процедуре за развој модела процене утицаја одложеног рударског отпада на животну средину. Модел ће установити процедуру за одређивање домена и интензитета утицаја као и поступке за предвиђање могућих утицаја у различитим климатским условима. Основну хипотезу докторске дисертације представља могућност одређивања интервала концентрација загађујућих честица на испитиваном терену, јер се ради о пасивној депонији која није у режиму мониторинга, комбинацијом адекватних експерименталних и аналитичких техника.

У раду ће бити истражен утицај депоније рударског отпада "Горње Поље" на животну средину на простору севера Косова и Метохије. Основне карактеристике одложене флотационе јаловине, брзина и услови под којима долази до ослобађања тешких метала на истражено подручју чине главни циљ овог рада. Разумевање ових процеса ће помоћи у смањењу будуће дисперзије метала са рударских депонија, као и санацији контаминације на њиховим историјским еквивалентима.

Експериментални подаци представљаће основу за софтверско моделирање присутности и концетрације укупних загађујућих честица на испитиваном подручју. Софтверско моделирање присутности укупних чврстих честица у животној средини биће изведено применом AERMODE модела који ће се користити да се изврши процена концентрације загађивача који су повезани са депонијом рударског отпада уз коришћење GIS слојева. Након примене модела за дате климатске услове, урадиће се верификација модела на терену под истим условима, мерењем концетрација загађивача у сва три реципијента: ваздуху, води и земљишту. Утицај одлагања рударског отпада на воде и земљиште ће се процењивати на основу растварања једињења тешких метала у води, укључујући процедне воде, и на основу прорачуна продирања тешких метала у земљиште, и самим тим преко ерозивних канала у водотокове. Прорачунате вредности ће такође бити верификоване анализом воде и земљишта на терену.

4. Теоретски аспекти предложене методологије за еколошку процену

Сам поступак процене утицаја активности у домену рударства на елементе животне средине представља важну карику у примени одрживог развоја. Сложеност и узајамна повезаност широког спектра утицаја људских активности на промене у животној средини представља комплексан проблем. Основа за развој методологије подразумева познавање директних и индиректних утицаја, али и могућих нежељених последица по околину. Методе које се примењују за различите аспекте утицаја заснивају се на индентификацији и опису вероватних последица, неопходне за успешну израду процене утицаја. Методологију процене је потребно поделити у неколико целина које обухватају основе за истраживање, карактеристике рударског отпада, вредновање постојећег стања, анализа утицаја на истраживаном подручју и мере заштите животне средине.

Развој модела за процену утицаја у животној средини, било да се користе квантитативне или квалитативне методе процене, представља могућност дефинисања штетних последица на животну средину настали услед деловања загађујућих материја. Сам процес дефинисања и процене утицаја подразумева примену три основна корака, и то: индентификација потенцијалне опасности, одређивање карактеристика загађујућих материја и мониторинг у циљу правовременог откривања неповољних утицаја. У низу поменутих активности, развој модела за процену утицаја представља комплексну процедуру ради бољег разумевања и предвиђања тежине загађења животне средине и насталих последица.



Слика 3. Предложен модел за процену утицаја на животну средину

Идентификација потенцијалне опасности представља могућност појаве утицаја на животну средину од стране загађујућих материја. Овај корак има за циљ да утврди могућност појаве или да идентификује већ присутне утицаје, односно класификацију свих ризичних догађаја на истраженом терену. Неопходно је дефинисати услове под којим може доћи до емитовања и простирања загађујућих материја кроз животну средину, ефекте и поседице услед њихове присутности у околини. На овај начин, стварају се услови за превенцију од потенцијалног или за контролу већ постојећег утицаја на животну средину.

Одређивање карактеристика загађујућих материја подразумева утврђивање физичкохемијских деловања загађујућих материја и одговарајућих услова који доводе до нежељених ефеката по животну средину. Анализа у оквиру другог корака процене модела утицаја подразумева карактеризацију рударског отпада и елемената животне средине, ради оцене и дејства загађивача, као и њихове међусобне повезаности. Неопходно је извршити специфичну карактеризацију репрезентативних узорака рударског отпада, којом ће се дефинисати не само чврсти састав већ и ефлуенти који настају од наслага рударског отпада. Важне карактеристике загађујућих материја којима се дефинише ефекат на животну средину су: концентрација, минералошкохемијске особине и временско-просторна дистрибуција у животној средини.

Примена мониторинга у циљу правовременог откривања неповољних утицаја омогући ће поуздану процену величине и интензитета загађења, као и санирање забележеног загађења применом мера за спречавање ширења загађења. Овим системом биће детектоване све емитоване загађујуће материје са депоније флотацијског јаловишта, настале прерадом руде у РМХК Трепча. Предложени мониторинг животне средине подразумева прикупљање података, анализу и процену квалитета елемената окружења (вода, ваздух и земљиште).

4.1. Развој модела процене утицаја на животну средину

Равнотежу коју је неопходно одржати између развојног процеса и заштите животне средине захтева примену различитих приступа процене угицаја. Аспекти који се примењују при процени утицаја на животну средину заснивају се на еколошкој одрживости и социјалној прихватљивости. Односно, свака процена утицаја мора да садржи аспекте као што су еколошки, социјални и економски [77]. Ефикасан алат који је нашао широку примену у пракси је Процена утицаја на животну средину (енгл. Environmental impact assessment, EIA), којим се дефинишу позитивни и негативни утицаји развојног процеса на животну средину. У оквиру EIA методе, широку примену су пронашле матрице. Матрице се комбинују са шемама за одређивање величине и значаја индетификованог утицаја. Један од алата EIA јесу матрица за брзу процену утицаја које се спроводе на основу анализе еколошких активности и матрице параметара [78,79]. Наведена матрица представља важну карику приликом анализе и представљања резултата холистичке процене утицаја на животну средину (EIA). Метода користи квалитативне податке који се могу применити у различитим нивоима пројектовања и тако дати релевантне смернице о могућим позитивним и негативним утицајима.

Матрица за брзу процену утицаја (*Rapid Impact Assessment Matrix, RIAM*) обухвата четири категорије које садрже одређене компоненте процене. Међу њима је и компонента животне средине која је класификована на:

- Физичко/хемијске аспекте животне средине, природне ресурсе и деградацију средине загађењем.
- Биолошко/еколошки аспекте обухватају обновљиве ресурсе, загађење биосфере и очување биодиверзитета,
- Социолошко/културолошке људске аспекте, очување наслеђа и људски развој,
- Економско/оперативни аспекте за индетификацију економских последица услед промена у животној средини.

Утицај истраживаних активности дефинише се проценом утицаја за сваку компоненту животне средине на основу дефинисаних критеријума (Табела 1), при чему се добија мера утицаја. Критеријуми који се примењују за дефинисање утицаја на животну средину подељени су у две групе [79]:

- Критеријуми који су од важности за дефинисање стања и који могу да утичу на промену вредности еколошког резултата (А₁ и А₂),
- Критеријуми који су од важности за посматрано стање животне средине, а готово без могућности да промене вредности еколошког резултата (B₁ – B₃).

Критеријуми оцењивања	Скала	Опис
A ₁	4	Важно за националне интересе
Значај услова или фактора	3	Важно за регионалне интересе
средине	2	Важно само за локалитет
	1	Важно само за локацију/сајт
	0	Нема значаја
	+3	Велика важна корист
А2 Величина промене или ефекта животне средине	+2	Значајно побољшање статуса кво
	+1	Побољшање статуса кво
	0	Недостатак промене у статусу кво
	-1	Негативна промена статуса кво
	-2	Недостаци или значајне негативне
		промене
	-3	Велики недостаци или негативне промене
B ₁	1	Нема промена
Трајност	2	Привремени
	3	Трајан

Табела 1. Критеријуми и скале процене утицаја на животну средину [79].

B ₂	1	Нема промена
Реверзибилност	2	Реверзибилно
	3	Неповратно
B ₃	1	Нема промена
Кумулативност	2	Некумулативно/јединствено
	3	Кумулативно/синергизам утицаја

Поступак процене утицаја на животну средину започиње операцијом множења критеријума из групе (А), а потом операцијом сабирања критеријума из групе (В), при чему се добијају јединствене суме. Коначна оцена (ES) за процену стања животне средине се добија множењем збира резултата групе (В) и резултата множења групе (А). Дати редослед операција описује се следећим једначинама:

$$A_1 * A_2 = {}_A T \tag{2}$$

$$B_1 + B_2 + B_3 = {}_{B}T \tag{3}$$

$$_{A}T * _{B}T = ES$$
(4)

 A_1 и A_2 појединачни критеријуми за групу (A). A_1 је мера којом се процењује утицај у односу на просторне границе или људске интересе (у рангу од 0 до 4). A_2 се дефинише као мера скале утицаја/не утицаја (ранг од +3 до -3). B_1 - B_3 су појединачни критеријуми за групу (B). B_1 је мера која указује да ли је стање у животној средини привремено или трајно, тј. представља меру временског статуса стања. B_2 је мера која указује на могућу промену услова, тј. мере контроле на ефектом услова. Критеријум B_3 се одређује да ли ће бити само једног директог утицаја или ће бити кумулативног ефекта током времена. Критеријуми из групе В имају вредности у рангу од 1 до 3.

_AT је резултат операције множења појединачних критеријума из групе (A), _BT је резултат операције сабирања појединачних критеријума из групе (B) и EC је оцена стања животне средине.

Оцена животне средине	Категорија	Опис категорије
	утицаја	
Преко + 101	+E	Велике позитивне промене/утицаји
+76 до 100	+D	Значајне позитивне промене/утицаји
+51 до +75	+C	Умерене позитивне промене/утицаји
+26 до +50	+B	Позитивне промене/утицаји
+1 до +25	+A	Промене/утицаји благо позитивни
0	Ν	Недостатак промене у статусу
		кво/неприменљиво
-1 до -25	-A	Благо негативне промене/утицаји
-26 до -50	-B	Негативне промене/утицаји
-51 до -75	-C	Умерене негативне промене/утицаји
-76 до -100	-D	Значајне негативне промене/утицаји
Преко -101	-E	Велике негативне промене/утицаји

Табела 2. Класификација и опис категорија утицаја на основу оцена животне средине [79].

За сваку поцену утицаја, прави се матрица која је састављена од ћелија које показују коришћене критеријуме у односу на сваку дефинисану компоненту. У свакој ћелији се одређују појединачни критеријуми, а из формула израчунава се и бележи ЕС број. Табела 2 даје ЕС вредности и опсеге који се тренутно користе у матрици за брзу процену утицаја.

4.2. Секвенцијална екстракција- метода за фракционисање хемијских елемената у животној средини

Процедура секвенцијалне екстракције се примењује за велики број потенцијално токсичних елемената у широком спектру типова узорака, као важан алат током три деценије за увид у њихово понашање у животној средини [80]. Развијена аналитичка процедура секвенцијалне хемијске екстракције потекла је од рада Tessier, Bison и Campbell из 1979. [81]. Tessier и сарадници [81] рад укључује секвенцијалне хемијске екстракције за поделу честица метала у траговима (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe и Mn) на пет фракција: заменљиве, везане за карбонате, везане за Fe-Mn оксиди, везани за органску материју и резидуални. Реагенси који су коришћени, одабрани су на основу њихове способности да уклоне аналите из седиментних фаза – било процесом размене или растварањем. Иако је метода била осмишљена да пружи информације о могућем утицају тешких метала из седиманата на квалитет воде, убрзо је нашла примену и у другим медијима. Уследила је примена на различите типове земљишта [82-84], речне, језерске и морске седименте [85-87], атмосферске честице [88], рударски отпад [89] и канализациони муљ [90]. У складу са тим, развијене су бројне методе секвенцијалне екстракције, разлика је у реагенсима и условима у којима се изводи експеримент, као и од броја укључених корака [91-94].

Filgueiras at al. у својој студији дали су свеобухватан преглед секвенцијалних шема екстракције за фракционисање метала у узорцима животне средине, при чему се критички разматра употреба сваког реагенса, њихова селективност и капацитет екстракције [95].

Употреба различитих поступака, са различитим реагенсима и условима екстракције, покренула је забринутост у погледу тачности и потешкоћа у поређењу резултата из различитих лабораторија. Из тог разлога, развијен је тростепени протокол секвенцијалне екстракције од стране Референтног бироа Заједнице Комисије Европских заједница (BCR) [96,97]. Новоформирана шема подразумевала је да су прва два корака Tessier екстракције замењена једним кораком, па је поступак предвиђао фракцију која замењује јоне (BCR₁), фракцију која се може редуковати (BCR₂) и оксидирајућу фракцију (BCR₃). Такође, у циљу добијања што релевантнијих података, коришћена је већа количина узорака и запремине екстрата, а фракције су обележене према хемијским процесима, а не према минералним фазама.

ВСR₁ се односи на заменљиву фракција у коју учествују слабо сорбоване металне врсте растворљиве у води и киселинама. Слабим електостатичким интеракцијама се задржавају на површини тла, а могу се ослободити процесима јонске размене [98] или се исталожити са карбонатима присутним у многим земљиштима [99]. Соли јаких/слабих киселина и база се користе као електролити у воденом раствору. Ово је фракција са најлабилнијом везом са матриксом, па се лако може ослободити у животну средину при промени рН вредности сердине.

ВСR₂ фракција подразумева садржај метала који су повезани са оксидима мангана и гвожђа, где контролисањем Ећ и pH реагенаса могу се постићи металоксидне фазе [100]. Применом реагенаса, попут хидроксиламина, оксалне киселине или дитионита, растварање се може одвијати у једном, два или три корака одвајањем аморфних или кристалних Мп и Fe оксида [101]. Хидроксиламин у медијуму азотне киселине је реагенс који се најчешће корист за издвајање редукционе фракције. Међутим, проблем који се појављује је ослобађе значајне количине елемената у траговима везаних за органску материју [102]. Хидроксиламин у медијуму сирћетне киселине је способан да разбије везе између метала и аморфних и слабо кристализовани Fe оксиди без утицаја на силикате или фракције органске материје [95]. Пуфер дитионита је адекватан за растварање кристалних Fe оксида, али недостатак овог реагенса показује присуство металних нечистоћа [91].

ВСR₃ фракција подразумева садржај метала који су повезани органском материјом и сумпором, а животној средини су доступни у условима оксидације. Тешки метали повезани са оксидирајућим фазама могу бити мобилисани процесима разградње. Карактеристично је да у земљишту остају дужи временски период [92] и једино деградацијом органске материје може доћи до потенцијалног ослобађања тешких метала. Међутим, ова фракција се не сматра мобилном, јер се ради о вези са стабилним хуминским супстанцама који споро ослобађају мале количине метала [93].

ВСК поступак предвиђа и четврту фракцију, односно фракцију остатка. У резидуалној фракцији, метали су повезани са силикатима и другим минералима, што их чини мање покретљивим и доступним живом свету. Резидуална концентрација било

ког тешког метала сматра се непокретном фракцијом и важан је део који утиче на природу покретљивости тешких метала [94].

Генерално, примена и значај секвенцијалне екстракције је евидентна из детаљних информација о пореклу, начину настанка, биолошкој и физичко-хемијској доступности, мобилности и транспорту елемената у траговима [103]. Показала се као погодна метода за симулацију антропогених и природних модификација услова животне средине [104].

4.3. Методе за процену индикатора загађења и ризика

Методе које су примењене при процени индикатора загађења и ризика за наведене тешке метале у околном земљишту, води и седиментима реке Ибар су: фактор загађења (CF_i), степен загађености (C_d), модификовани степен загађења (mC_d), индекс оптерећења загађења (PLI) и индекс геоакумулације (I_{geo}). Поступци рачунања побројаних индекса дати су у наставку.

4.3.1. Одређивање фактора контаминације

Фактор контаминације (CF), сматра се ефикасном и једноставном методом за праћење контаминације тешким металима [105]. CF_i је фактор контаминације тешких метала у седиментима, а у раду је израчунат како су предложили Мин ет ал. [106] и Керолли-Мустафа и сар. [107]. Формула за израчунавање фактора контаминације (CF_i) у нашим узорцима седимената је:

$$CF_i = C^i_{sample} / C^i_{reference}$$
(5)

где је CF_i фактор контаминације тешких метала; C^i_{sample} је измерена вредност тешких метала у седименту; $C^i_{reference}$ је параметар за израчунавање, с обзиром на основне вредности за тешке метале у седименту које препоручује Burton [108], Табела 3.

4.3.2. Степен контаминације и модификован степен контаминације

Степен контаминације (C_d) у речном седименту дефинисан је као збир свих фактора контаминације испитиваних тешких метала [109]:

$$C_{d} = \sum_{i=1}^{n=8} CF_{i}$$
(6)

Следећа класификација коју је предложио Накапсоп [105] усвојена је да опише степен загађености анализираних елемената. Терминологија вредности C_d користи се за: $C_d < 8$ низак степен контаминације, $8 \le C_d < 12$ умерен степен контаминације, $12 \le C_d < 24$ значајан степен контаминације и $C_d \ge 24$ веома висок степен контаминације.

Аbrahim и Parker [110] предложили су формулу за модификовани степен контаминације (mC_d), како би се обезбедила укупна просечна вредност за низ загађујућих материја у речним седиментима. Модификована формула се генерализује дефинисањем степена загађености (mC_d) као збир свих фактора загађења (CF_i) за дати скуп загађивача подељен са бројем анализираних загађивача. Модификована једначина за општи приступ израчунавању степена загађења дата је у следећој једначини:

$$mC_d = \frac{\sum_{i=1}^{n=8} CF_i}{n}$$
(7)

где је n = број анализираних елемената и CF_i = фактор контаминације. За класификацију и опис модификованог степена контаминације (mC_d) у седименту, предложене су следеће градације: mC_d <1,5 је нула до веома ниског степена загађења; 1,5 < mC_d < 2 је низак степен контаминације; 2 < mC_d < 4 је умерен степен контаминације; 4 < mC_d < 8 је висок степен контаминације; 8 < mC_d < 16 је веома висок степен контаминације; 16 < mC_d <32 је изузетно висок степен контаминације; mC_d \ge 32 је ултра висок степен загађења.

4.3.3. Одређивање индекса оптерећења загађењем

Индекс оптерећења загађењем (PLI), који су предложили Tomlinson et al. [111] и Mohiuddin et al. [112], коришћен је за процену свеобухватног нивоа анализираног елемента за локацију, зону или ушће. PLI за једно место је n корен од n броја помножених вредности фактора загађености (CF). PLI вредност за локацију у седименту се израчунава формулом:

$$PLI = (CF1 * CF2 * CF3 * CFn)^{1/n}$$
(8)

где је CF фактор контаминације, а n број метала. Према Mohiuddin et al. [112], када је PLI већи од 1, то значи да постоји контаминација, а ако је PLI мањи од 1, нема контаминације тешким металима.

4.3.4. Одређивање индекса геоакумулације

За дефинисање концентрације тешких метала у речним седиментима, примењен је приступ израчунавања геоакумулационог индекса (I_{geo}) према предлогу Muller [113], где се процењује обогаћивања концентрација метала изнад позадинских или основних концентрација. Метода процењује степен контаминације метала у смислу седам класа на основу растућих нумеричких вредности индекса [114]. Геоакумулациони индекс се израчунава на следећи начин:

$$I_{geo} = \log 2 C_n / 1.5 B_n \tag{9}$$

где је C_n концентрација елемента у обогаћеним узорцима, а B_n је позадинска или основна вредност елемента. Узимајући у обзир литолошке варијације у речним седиментима, како би се смањио утицај могућих варијација у позадинским вредностима, уведен је фактор 1.5 [110]. Као референтне вредности у позадини коришћене су геохемијске концентрације тешких метала у површинском седименту [115]. Muller [113] је предложио следеће описне класе за повећање I_{geo} вредности (Табела 3).

I _{geo} вредност	І _{део} класа	Одређивање квалитета седимента
> 5	6	Изузетно загађено
4 - 5	5	Јако до изузетно загађено
3 – 4	4	Јако контаминирано
2-3	3	Умерено до јако загађено
1 – 2	2	Умерено загађено
0 – 1		Не контаминирано до умерено
		контаминирано
≤ 0	0	Не контаминирано

Табела 3. Описне класе за Ідео вредности [113].
--	-------
4.4. AERMOD Gaus-ов модел ваздушне дисперзије

Моделирање дисперзије погодно је за процену утицаја различитих извора на квалитет ваздуха, с обзиром на тачне карактеристике извора емисије, карактеристике терена, метеоролошких податка и мерењем укупних атмосферских концентрација загађујућих честица у домену модела [117]. Gaus-ов модел дисперзије, познатији као AERMOD, има за циљ дисперзију загађења ваздуха на кратком домету из различитих типова извора (тачкасти, линијски, област и запремина) [118,119]. AERMOD је модел дисперзије загађења ваздуха формиран од стране Америчког метеоролошког друштва и Агенције за заштиту животне средине [119]. Састављен од три главна модула, и то:

- Модул атмосферске дисперзије (AERMOD), дизајниран за дисперзију емисија загађивача ваздуха из стационарних индустријских извора.
- Процесор терена за сложене терене када је неопходно проценити висинску скалу рецептора (AERMEP). Он дефинише повезаност између карактеристика терена, локације и висине рецептора, као и начин простирања загађеног ваздуха.
- Метеоролошки процесор за припрему улаза за симулације са модулом дисперзије (AERMET) и представља важану карику приликом израчунавања атмосферских параметра (атмосферске турбуленције, висине мешања, брзина трења, Монин-Обуков дужина, површински топлотни ток и др.)

АЕRMOD је окаректерисан као најсавременији систем за моделирање квалитета ваздуха који укључује ажурирани третман турбуленције и дисперзије у планетарном граничном слоју (PLT) за проток преко равног и сложеног терена, концепте скалирања и површинских и издигнутих извора [120]. Све информације о површинском и горњем ваздуху, као што су брзина ветра, смер, температура, притисак, сунчево зрачење, могуће је добити од метеоролошких станица. Међутим, уколико подаци о горњем слоју ваздуха нису доступни, модел користи алгоритам за ектраполацију података и могу се користити у конвективним и стабилним атмосферским условима [121]. Прекретницу у разумевању планетраног граничног слоја (PBL) учинила је нумеричка симулација откривајући вертикалне структуре конвективног граничног слоја (CBL) и важне скале турбуленције [122]. У оквиру модела, постоји нумеричка симулација стабилног граничног слоја (SBL). Општа једначина симулираних концентрација у моделу је:

$$C_T\{x_r, y_{r,z_r}\} = f C_{c,s}\{x_r, y_{r,z_r}\} + (1-f)C_{c,s}\{x_r, y_{r,z_p}\}$$
(10)

где је $C_T\{x_r, y_{r,} z_r\}$ укупна концентрација, $C_{c,s}\{x_r, y_{r,} z_r\}$ је допринос хоризонталног облака (индекс *c* и *s* се односе на конвективне и стабилне услове, респективно), $C_{c,s}\{x_r, y_{r,} z_p\}$ је допринос облака који прати терен, *f* је тежински фактор, $\{x_r, y_{r,} z_r\}$ је координата рецептора, $z_p = (z_r - z_t)$ је висина рецептора изнад локалног тла, и z_t је висина локалног терена.

Параметри површине AERMET-а су Monin-Obukh-ов дужина, L, брзина површинског трења, u*, дужина површинске храпавости, z0, површински топлотни флукс, X, и конвективна брзина скалирања, w*. AERMET такође даје процене конвективних и механичких висина мешања, односно z_{ik} и z_{im}, респективно. Поред параметара PBL, AERMET пролази кроз сва мерења ветра, температуре и турбуленције у облику AERMOD-а. Потребан је најмање један ниво измерене брзине ветра, правца ветра и температуре. Висина мешања Z_i, уводи се као посебна величина, дефинисана је као повишена површина која одражава/продире. Z_i је дефинисан на следећи начин:

$$z_i = max(z_{ic}; z_{im}) \quad \text{sa } L < 0 \ (CBL) \tag{11}$$

$$z_i = z_{im} \qquad \qquad \exists a \, L > 0 \, (SBL) \tag{12}$$

Пошто се алгоритми који се користе за профилисање разликују у SBL и CBL, интерфејс мора одредити стабилност PBL-а; ово се постиже испитивањем знака L. Ако је L < 0 онда се PBL сматра AERMOD конвективним (CBL). Ако је L> 0 онда је PBL стабилан (SBL).

Једначина профила AERMODa за брзину ветра је:

$$u = u\{7z_o\}\left[\frac{z}{7z_o}\right] \qquad \text{3a} \qquad z < 7z_o \tag{13}$$

$$u = \frac{u_*}{\kappa} \circ \left[\ln\left(\frac{z}{z_o}\right) - \Psi_m\left\{\frac{z}{L}\right\} + \Psi_m\left\{\frac{z_o}{L}\right\} \right] \qquad \text{3a} \qquad 7z_o \le z \le z_i \tag{14}$$

$$u = u\{z_i\} \quad \text{ sa } \quad z > z_i \tag{15}$$

Потенцијални температурни градијент у добро мешаним CBL је узет као нула, у стабилном интерфејском слоју узима се из јутарње температуре, а изнад интерфејсног слоја, градијент је типично константан. Ова три слоја у CBL имају d/dz израчунате у AERMOD као:

$$\frac{d\theta}{dz} = 0,0 \qquad \text{3a} \quad z \le z_1 \tag{16}$$

$$\frac{d\theta}{dz}$$
 = јутарња температура за $z_i < z \le z_i + 500$ (17)

$$\frac{d\theta}{dz} = 0,005 \text{ sa } z > z_i + 500$$
 (18)

На основу написаног, потенцијални температурни градијент се израчунава као:

$$\frac{d\theta}{dz} = \frac{Q_o p}{k(2m)} \left[1 + 5 \frac{(2m)}{L} \right] \qquad z \le 2m$$
(19)

$$\frac{d\theta}{dz} = \frac{Q_0 p}{kz} \left[1 + 5\frac{z}{L} \right] \qquad \qquad 2m < z \le 100m \qquad (20)$$

Вертикална турбуленција израчуната помоћу интерфејса дата је једначином:

$$\sigma_{wT}^2 = \sigma_{wc}^2 + \sigma_{wm}^2 \tag{21}$$

 σ_{wT} - укупна вертикална турбуланција,

 σ_{wc} - конвективни део од вертикалне турбуленције,

 σ_{wm} - механички део од вертикалне турбуленције.

5. Експериментални део

Поглавље је посвећенео опису експерименталних техника које су примењене за испитивање узорака јаловине и узорака земљишта, воде, седимената и ваздуха. Такође, дат је кратак опис о пореклу узорака и начин на који су узорци припремани за одговарајуће анализе. У уводном делу наглашено је да модел подразумева четири фазе истраживања. За ту сврху извршена је карактеризација узорака јаловишта и анализа утицаја добијених резултата на животну средину помоћу ТЦПЛ теста. Затим је спроведена хемијска анализа земљишта, воде и седимента, као и мерење укупних чврстих честица у ваздуху ради сагледавања комплетног утицаја на животну средину. Поред метода које су примењене у раду, у наставку је дат и кратак опис о пореклу узорака.

5.1. Порекло узорака

5.1.1. Узорци са флотацијског јаловишта

Флотацијско јаловиште Горње Поље, као велико лежиште нехомогене структуре које се временом мењало са напредовањем опреме и технологије, његов прецизан састав се раније није могао утврдити. Узорковање је имало за циљ да обухвати различите старости јаловине. Нажалост, строга линија која раздваја различите методе флотације и различите концентрационе агенсе који се користе у преради минерала није забележена у документима компаније.



Слика 4. Локација узорковања на одлагалишту јаловинског отпада Горње Поље

Анализирани узорци материјала узимани су на дубини од 50 цм дуж обала, коришћењем 1 м дугачке сонде "меиа – цана". Тачне локације тачака узорковања приказане су на слици 3. најновије налазиште је локација број 6 - Дудин Крш. Локације број 4 и 5 су у депоној ћелији Мало Рударе, а најстарија ћелија је локација број 1,2 и 3 - Велико Рударе. Локације узорковања су одабране према годишњим извештајима Флотације из архиве компаније.

5.1.2. Узорци земљишта

Како је претходно сугерисано да је атмосферско таложење и разношење честица са флотацијског јаловишта резултат пораста концентрације тешких метала, испитивање узорака земљишта са различитих локација је спроведено (слика 5). Анализирани узорци земљишта узимани су са површине (11 узорака) и на дубини од 10 цм (10 узорака), помоћу краће сонде дужине 1 м, "меиа – цана". Сакупљени узорци земљишта су сушени на ваздуху у затвореном простору на собној температури недељу дана. Након сушења до константне тежине, узорци земљишта су хомогенизовани, а затим млевени до величине зрна < 2 мм да би се одредила својства земљишта и концентрације тешких метала. Припремљени узорци земљишта (по 1г од сваког

узорка) подвргнути су поступцима БЦР секвенцијалне екстракције и одређивању псеудоукупних концентрација тешких метала на испитиваном подручју. Локације на којима су прикупљани узорци земљишта приказане су на слици 5.



Слика 5. Мапа узорака земљишта у близини флотацијске јаловине Горње Поље.

Локације 1. и 2. налазе се на подручју насеља Рударе, у делу који је претежно насељен, док локације 3. и 4. на подручју града Звечан. Остала места узорковања (5-11) налазе се на подручју града Косовске Митровице.

5.1.3. Узимање узорака воде и седимената реке Ибар

Пет локација (Т1 и Т2 – Звечан, Т3- Рударе, Т4 и Т5- Косовска Митровица) одабрано је за узорковање седимента и четири локације (Р1-Рударе, Р2 – Лесков поток, Р3 – спој Ибра и Лесковог потока, Р4- Косовска Митровица) за узорковање воде, ради процене загађења тешким металима у реци Ибар. Од узводног тока, Р1 и Т3 су места узорковања која се налазе после индустријског постојења Трепча и флотацијског одлагалишта Горње Поље. Места узорковања седимената Т1 и Т2 се налазе у непосредној близи индустријског отпада. На поменутој локацији, место узорковања Р2 представља воду Лесковог потока. Лесков поток пролази кроз флотацијско јаловиште и дели га на два поља, а затим се улива у реку Ибар. Узорак Р3 представља место

уливања Лесковог потока у Ибар. Последње тачке узорковања, Р4, Т4 и Т5, налазе се у Косовској Митровице, између два индустријска парка. Ове карактеристике су биле основа за избор наведених тачака узорковања.



Слика 6. Мапа узорака воде реке Ибар и Лековог потока, али и речних седимената у близини флотацијске јаловине Горње Поље.

Узорци површинске воде узети су стерилном стакленом чашом и ускладиштени у стакленим боцама (запремине 1.5L). Сви узорци су задржани на 4^{0} С до анализе. Поступци узорковања наведени су у смерницама за узорковање површинских вода у складу са стандардном методом ISO 5667-1 (2006) [123]. Узорци талога су сакупљени (ISO 5667-15, 2009) [124] сакупљачем талога са пластичном кашиком испраном киселином, од 10 ст корита до 2 т удаљеног седимента од обале реке. Седиментни узорци враћени су у лабораторију у врећама од полиетилена. У лабораторији су узорци природно осушени на собној температури (25°C ± 2) и пре анализе су пропуштени кроз сито од 2 mm. pH седимента је мерен у складу са стандардном процедуром ISO 10390 (2005) [125].

5.2. Експерименталне методе карактеризације

У сврху утврђивања домена квантитативног и квалитативног домена утицаја флотацијског јаловишта Горње Поље на животну средину које су обрађене у овом раду, извршена је хемијска анализа и карактеризација узорака јаловине. Хемијски састав узорака је одређен коришћењем рендгенске флоресценције, X-Ray fluorescence (ARL86480). За потпунију анализу узорака примењене су такође и следеће технике: концентрације Са и Mg одрђене су методом волуметрије уз присуство EDTA као индикатора, концентрација Si је утврђена гравиметријском методом у раствору HCL, а концентрације Al, Na, K, Pb, Zn, Cd, Cu и Sb методом атомске апсорбционе спектромерије на уређају AAnalysist 300, Perkin-Elmer. Концентрација Fe је одређена волуметријски, методом оксидо-редукције.

5.2.1. Скенирајућа електонска микроскопија са енергетско дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS)

Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) је инструментална метода која користи фокусирани сноп електрона за скенирање површине узорака, при чему се добијају информације о топографији и саставу узорака. Ова метода примењена је на узорке јаловине како би се утврдило присуство честица које представљају потенцијалну опасност по животну средину. SEM истраживање је спроведено на инструменту за скенирајућу електронску микроскопију компаније JEOL (JSM6460), са енергетским дисперзивним спектрометром EDS компаније Oxford Instruments. Неопходна проводљивост узорака коју захтева сама SEM метода постигнута је тако што су узорци напарени златом на напаривачу типа BALTEC - SCD-005, а дебљина напареног слоја златом је износила 15 nm.

Узорци флотацијског јаловишта испитивани су у условима високог вакуума, а снимци су добијени помоћу детектора за повратно-расејане електроне (BSE) и детектора за секундарне електроне (SE). SEM анализом добијени су снимци узорака високе резолуције са увећањем до 100.000 пута, а као извор електрона коришћен је кристал LaB₆.

Енергијско-дисперзиони спектрометар (EDS) је примењен како би се одредили присутни хемијски елементи, али и процена њихове заступљености у узорцима јаловине. Пре анализа спектрометар је калибрисан стандардима 7774 и 7775 (MicroAnalysis Consultants, Cambridge, UK). EDS хемијска анализа рађена је у тачки, а хемијски састав приказан је у масеним процентима као сума садржаја оксида елемената. Елементе са редним бројем 1-5 (од H до B) није могуће детектовати овом методом, док је граница детекције садржаја осталих елемената око 0,1 масених %.

5.2.2. Рендгено дифрактометријска анализа (XRD)

XRD (X-Ray Diffractometry) анализа је коришћена за минералошко испитивање и идентификацију кристалних фаза у узорцима флотацијске јаловине, као и квантитативну фазну анализу након идентификације. Узорци су испитивани дифрактометром D2 PHASER, фирме Bruker, Немачка, под следећим условима: зрачење бакарне антикатоде са CuK α =1.54178 Å и графитног монохроматора, радни напон *U*=40 kV, јачина струје *I*=30 mA. Узорци су испитивани у опсегу од 5 – 70° 20 (са кораком од 0,02° и временом 0,5 s).

Ради добијања релевантних минеролошких информација о узорцима, њихова припрема је захтевала уситњавање узорака (млевење) до најфинијег праха. Резултати се добијају на основу појаве конструктивне интерференције која омогућава проучавање атомских размака d (Å) и кристалних структура. Емисијом рендгенских зракова, фокусираних на узорак, врши се анализа структура на основу јединствених скупова dразмака. D- размаци представљају растојања између равни атома, који су одговорни за стварање дифракционих пикова. Добијени пикови упоређују се са стандардним референтним обрасцима d-размака, како би се идентификовале структуре испитиваних супстанци у узорцима. Добијене вредности d-размака идентификовани су применом софтвера Тораѕ 4.2 и литературних података из ICCD базе.

5.2.3. Диференцијално термијска анализа (DTA)

Диференцијално термијска анализа (DTA) је термоаналитичка техника којом се узорци јаловине и референтна супстанца подвргавају идентичним програмима грејања или хлађења, при чему се бележи температурна разлика. При загревању/ хлађењу, температура испитиваног узорка у односу на температуру референтног материјала условљена је променом енталпије услед одвијања неког процеса у испитиваном узорку. Процеси који се јављају у узорцима су фазне трансформације, кристализација, топљење итд., а праћени су ослобађањем топлоте (егзотермни пик) или апсорпцијом топлоте (ендотермни пик).

За потребе ДТА анализе коришћен је уређај DTG-60A, компаније Shimadzu, Јапан. Уређај поседује два термопара, у један је смештен инертни материјал Al_2O_3 , а у други уситњен и осушен узорак јаловине. Анализа се одвија у инертном окружењу са инертним гасом Аргона, који неће реаговати са узорком и референцом. Као резултат анализе добија се диференцијална температура која је дата у зависности од времена или температуре, а забележена је при брзини загревања од 5 °C/min.

5.2.4. Процедура за одређивање токсичности лужењем ТСLР

У циљу заштите здравља и квалитета животне средине од загађења металима, у литератури су предложени различити тестови за процену потенцијалне токсичности и испирања рударског отпада. ЕРА је развила протокол познат као Процедура испирања карактеристичне токсичност (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP) како би се утврдио потенцијал отпада да испусти токсичне метала у животну околину. Метода је дизајнирана да симулира испирање тешких метала и органских материја из индустријског отпада који се заједно одлажу на депонијама. Друге методе тестирања које је дизајнирала ЕРА, а уско су повезане са TCLP методом су SPLP (процедура испирања синтетичке преципитације) и MEP (процедура вишеструке екстракције). SPLP тест (Метода 1312) је дизајниран да одреди мобилност и органских и неорганских аналита присутних у течностима, земљишту и отпаду, док МЕР (Метода 1320) је дизајнирана да симулира испирање којем ће отпад бити подвргнут понављаном излагању киселим процедним водама.

У овом раду, рударски отпад који је подвргнут TLPC тесту излуживања је флотацијска јаловина, чији су узорци узети на различитим дубинама, тј. 0 м, 1 м и 2 м. Излуживање узорака флотацијске јаловине у раствору изведено је мешањем узорака отпада са дејонизованом водом и киселом кишом (настала у лабораторијским условима) за временске периоде од 1 дан, 7 дана, 14 дана и 21 дан. Испрање киселом кишом обављено је применом поступка испирања синтетичким падавинама (SPLP) 1312:1994 и сва испитивања испирања рађена су у три примерака. Електрична проводљивост и рН вредност мерени су помоћу мерача проводљивости, који су калибрисани стандардним раствором пре мерења.

Тест испирања дејонизованом водом: експерименти испитања изведени су на собној температури (25⁰C) у преиоду од 1 дан, 7 дана, 14 дана и 21 дан. Узорци флотацијске јаловине (1gr) стављени су у полиетиленске боце и помешани са 50 ml дејонизоване воде. Након планираног времена испирања, течна фаза одваја се од чврсте фазе филтрирањем кроз филтер папир. Концентрације тешких метала, As, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd и PB одрђене су применом индуктивно спрегнуте плазме – оптичке емисионе спектрометрије (ICP-OES) која је описана раније у тексту. Сва мерења рађена су у три примерка.

Тест испирања киселом кишом: Течност за екстракцију се састоји од благо закисељене дејонизоване воде која је формулисана да симулира природне падавине. Експерименти испитања изведени су на собној температури $(25^{\circ}C)$ у преиоду од 1 дан, 7 дана, 14 дана и 21 дан. Узорци флотацијске јаловине (1gr) стављени су у полиетиленске боце и помешани са 50 мл киселе кише. Одговарајућа рН вредност за екстракцију добијена је коришћењем мешавине 60/40 H₂SO₄/HNO₃ (по тежини), тј. неопходно је да рН вредност буде 3,0 ± 0,2. Након планираног времена испирања, течна фаза одваја се од чврсте фазе филтрирањем кроз филтер папир. Претходно наведени тешки метали детектовани су применом ICP-OES методе, а мерења су, такође, рађена у три примерака.

5.3. Анализа хемијских елемента у земљишту, води и седиментима

5.3.1. Метода индуковано спрегнуте плазме – оптичка елементарна спектрометрија (ICP-OES)

Припремљени узорци земљишта (по 1 g од сваког узорка) подвргнути су поступцима BCR секвенцијалне екстракције и одређивању псеудоукупних концентрација тешких метала. Одређивање 12 елемената извршено је помоћу ICP-OES инструмента (iCAP 6500 Duo; Thermo Scientific, Loughborough, Велика Британија) повезан са рачунаром опремљеним софтвером iTEVA. Квантификација 12 елемената (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Sb, Zn,Fe, Mn, Ni, Hg, Co) је изведена у три примерка од стране ICP-OES. Радни параметри инструмента: снага радио фреквенције, 1.150 kV; гас у плазми, 12,0 L / min; помоћни гас, 0,50 L / min; гас-носач, 0,50 L / min; и смер погледа, аксијални. Изабране таласне дужине (у нанометрима) су биле: As (189,0); Cd (214.4); Cr (267,7); Cu (224,7); Fe (238,2); Hg (184,9); Mn (259,3); Na (589,5); Ni (231,6); Pb (220,3); и Zn (202,5). Фракције су припремљене на следећи начин:

- Корак 1 (фракција растворљива у киселини заменљива и везана за карбонат) за фазу која се може екстраховати од сваког узорка одмерено је по 1 g сувог узорка у кивету и третирано са 0,11 mol/dm³ CH₃COOH, а затим мућкано 16h na 20±2⁰C. Од чврсте фазе, екстракт је одвојен центрифугирањем на 3000 o/min током 10 min, и филтрирањем кроз Vhatman бр. 42 филтер папир. Течност је преточена у полиетиленску бочицу и разблажена са дејонизованом водом до запремине од 50 ml.
- Корак 2 (фракција метала везана за Fe/Mn оксиде) за фазу која се може редуковати коришћен је талог из корака 1 и третиран је са 0,5 mol/dm³ NH₂OH·HCl подешеног на pH 1,5 и поновног мућкања од 16 h током ноћи на 20±2°C. Поступак је поновљен као и за корак 1, при чему је чврсти остатак пажљиво декантован, а течни део сачуван у полиетиленској бочици запремине 50 ml.
- Корак 3 (оксидирајућа фракција везана за органску материју и сулфид) за фазу која се може оксидирати коришћен је талог из корака 2 и третиран са 10 ml 8,8 mol/dm³ H₂O₂. Затим се садржај у кивети дигестира на 85°C у воденом купатилу око 1h уз повремено мућкање. Након хлађења, у кивету је додато 25ml 1 mol/dm³ CH₃COONH₂ прилагођеног на pH 2 и мућкано 16 h. Као и у кораку 1, чврста фаза је

центрифугирањем и декантирањем одвојена од екстракта, и сачувана у полиетиленској бочици од 50 ml.

Корак 4 (преостала фракција): за резидуалну фазу коришћен је талог из корака 3 да би се одредио псеудоукупан садржај тешких метала. Талог је третиран са царском водом 15 ml 37% HCl i 5 ml 65% HNO3 дигестијом на 80 ° C у воденом купатилу током 5-6 h. Поступак одвајања и чувања је поновљен као и код осталих корака.

5.3.2. Осигурање квалитета података добијених секвенцијалном екстракцијом

Утврђивање доступности тешких метала у условима животне средине постаје главна водиља при процени њихове токсичности. Валидна процедура је неопходана како би се осигурала тачност података пријављених у литератури, укључујући прецизност и тачност резултата добијених у различитим лабораторијама [103]. Као поуздана метода, примењује се оптимизована ВСR секвенцијална екстракција процењена у односу на сертификовани референтни материјал (CRM), кодиран као ВСR-701. Ефикасност ВСR тростепеног SEP процењена је анализом ВСR®-701 сертификованог референтног материјала Института Европске комисије за референтне материјале и мерења (Geel, Белгија). Резултати одређивања елемената у референтном материјалу ВСR®-701 за било који од шест сертификованих елемената у траговима представљени су у Табели 4.

Extraction	Element	Certified value (mg/kg)	Measured value (mg/kg)
step		(mean±U)	(mean±U)
BCR 1	Cd	7.3±0.4	8.44±0.03
	Cr	2.26±0.16	2.37 ± 0.06
	Cu	49.3±1.7	63.0±1.1
	Ni	15.4±0.9	16.9±0.1
	Pb	3.18±0.21	3.54±0.03
	Zn	205±6	217±4

Табела 4. Контрола квалитета података о секвенцијалној екстракцији помоћу сертификованог референтног материјала БЦР-701.

		5115	
BCR 2	Cd	3.77±0.28	3.87 ± 0.06
	Cr	45.7±2	44.8±0.3
	Cu	124±3	122±2
	Ni	26.6±1.3	27.1±0.2
	Pb	126±3	121±2.5
	Zn	114±5	108±0.9
BCR 3	Cd	0.27±0.06	0.28±0.03
	Cr	143±7	161±3
	Cu	55±4	53±1.1
	Ni	15.3±0.9	14.81 ± 0.07
	Pb	9.3±2	8.61±0.4
	Zn	46±4	43±2
Резидуал	Cd	0.13±0.08	0.12 ± 0.2
	Cr	63±8	50±10
	Cu	39±12	36±4
	Ni	41±4	38±2
	Pb	11±6	9±4.5
	Zn	95±13	94±6

Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада "Горње Поље" на животну средину

U: несигурност (интервал поузданости 95%).

Примећена је сагласност између декларисане и измерене концентрације елемената, односно статистичко поређење двопареним т-тестом на нивоу значајности П = 0,05 показало је да је израчуната т-вредност- 1.445 нижа од критичне (2.107). Мерења резидуала су такође потврдила задовољавајућу корелацију са декларисаним индикативним вредностима (т-вредност 1,886, т-критична 2,570, П = 0,05).

5.3.3. Псеудототал концентрација тешких метала у земљишту

Да би се одредио псеудоукупан садржај тешких метала, самлевени узорци земљишта третирани су са царском водом 15 ml 37% HCl i 5 ml 65% HNO3 дигестијом на 80 ° C у воденом купатилу током 5-6 h. Од чврсте фазе, екстракт је одвојен центрифугирањем на 3000 o/min током 10 min, и филтрирањем кроз Vhatman бр. 42 филтер папир. Садржај псеудоукупних метала (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Sb, Zn, Fe, Mn, Ni, Hg, Co) у узорцима земљишта одређивани су индуктивно спрегнутом плазмом - оптичка емисиона спектрометрија (ICP-OES). У складу са ISO 11466 (Међународна организација за стандардизацију) узорци земљишта су дигестирани у аква регији (смеша концентрата HNO₃: HCl = 1:3) за одређивање псеудоукупног садржаја метала (ISO, 11466, 1995). Примењен је на узорку земљишта од 1 gr у три примерка; концентрације метала анализиране су помођу ICP-OES инструмента (iCAP 6500 Duo; Thermo Scientific, Loughborough, Велика Британија) повезан са рачунаром опремљеним софтвером iTEVA.

5.3.4. Осигурање квалитета података псеудоукупних концентрација

Ради провере тачности примењене методе за одређивање псеудо-укупних концентрација метала у испитиваним узорцима земљишта, анализиран је сертификовани референтни материјал тла (GBV 07410). Primenom Milestone ETHOS One Advanced Microvave Digestion Sistem са контролисаном температуром према ISO 11466 методи, сертификовани референтни материјал GBV 07410 је дигестиран у аква регији, а добијени резултати приказани су у Табели 5. Измерене концентрације елемената показале су добро слагање са вредношћу референтног узорка. Добијени подаци су статистички поређени двопарним т-тестом на нивоу значајности P = 0,05. Израчуната т-вредност од 0,463 била је нижа од критичне вредности од 2,259.

Element	certified value	measured value
	$mg/kg \pm \sigma(mg/kg)$	mg/kg $\pm \sigma$ (mg/kg)
Cd	0.09 ± 0.03	0.09 ± 0.05
Cr	66 ± 4.5	64 ± 3
Co	12.8 ± 1.1	12.4 ± 0.7
Cu	23.2 ± 2.2	22.2 ± 0.5
Pb	29.2 ± 3.2	29.3 ± 1.8
Mn	706 ± 33	710 ± 7
Ni	27.6 ± 2.8	28.1 ± 1.1
Zn	72.8 ± 4.5	70.9 ± 1.3
Al *	7.07 ± 0.1	7.30 ± 0.12
Fe *	3.22 ± 0.09	3.12 ± 0.08

Табела 5. Резултати псеудо-укупног садржаја метала (mean ± standard deviation) за сертификовани референтни материјал GBW 07410 након дигестије у акуа регији.

* expressed in *wt*. %; σ: standard deviation.

5.4. Методе проучавања стандарних физичких и хемијских особина земљишта

Проучавање стандардних физичких и хемијских особина земљишта извршено је према следећим методама:

- Реакција (рН вредности) потенциометријски, из суспензије земљиште/дестилована вода (активна киселост киселост земљишног раствора), (SRPS ISO 10390:2007 у складу са ISO 3696:1987); и суспензије земљиште/KCl (1 mol/dm³) (разменљива киселост) у односу 1 : 2,5 [129] (SRPS ISO 10390:2007).
- EC25 кондуктометријски [129]
- Укупни: H, C, N и S CHNS analizyor Elementar
- Приступачни N: дестилационом методом по Bremneru [130]
- Разменљиви Са и Mg: Методом атомске апсорпционе спектрофотометрије (AAS), након екстракције са раствором амонијум ацетата (концентрација 1 mol/dm3, pH 7,0) [131]
- Разменљиви Na: Методом пламенефотометрије, након екстракције са раствором амонијум ацетата (концентрација 1 mol/dm3, pH 7,0)
- Аналитичка контрола квалитета: испитивањем узорка земљишта из ПТ шеме (15 Soil, juni 2013, Bipea, Francuska).

5.5. Хемијска анализа воде и седимента реке Ибар

Спроведен је поступак за анализу концентрација тешких метала у површинским водама и узорцима седимената прикупњених на испитиваном подручју. Узорци воде у лабораторији су конзервирани са 1 mL концентроване азотне киселине (HNO₃), филтрирани и ускладиштени у мраку на собној температури до дигестије киселином у микроталасној према EPA методи 3015 (1994) [126]. Дигестија од 50 mL изведена је са 4 mL HNO₃ 65 % и 1 mL HCl 35 %. Укупни узорци воде су филтрирани кроз филтер папир Vhatman број 42 након дигестије. Концентрације As, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb и Zn мерене су помоћу индуктивно спрегнуте плазма - оптичке емисионе спектрометрије (iCAP 6500 Duo; Thermo Scientific, Loughborough, Велика Британија) у складу са стандардном методом Америчке агенције за заштиту животне средине 6010С (2007) [127].

Узорци талога су дигестирани коришћењем микроталасног система за дигестију у складу са америчком Агенцијом за заштиту животне средине 3051A (2007) [128] у којој је 0,5 g узорка стављено у тефлонску посуду са 2 mL HNO₃ 65 %, 6 mL HCl 35 %, и 0,5 mL HF 40 %. Узет је аликвот филтрације узорака (око 100 mL). Раствори за дигестију су мерени за укупне тешке метале (As, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb и Zn) користећи ICP-OES повезан са рачунаром опремњеним софтвером iTEVA.

5.6. Поступак одређивања нивоа контаминације ваздуха

Приликом процене дисперзије емисије честица са флотацијског јаловишта Горње Поље, скуп метеоролошких података је генерисан коришћењем модела истраживања и података добијених за период од првог до тридесетог септембра. За поставку климатских услова праћени су основни параметри (температура, притисак, релативна влажност ваздуха, брзина ветра и правац ветра) добијених на основу података Републичког Хидрометеоролошког Завода Србије.

Укупне чврсте честице у ваздуху, ТСП И ПМ 10 сакупљене су на филтерима са стакленим влакнима, на локација са различитим удаљеностима од депоније јаловишта. За адекватно прикупљање узорака, примењена је пумпа велике запремине (GMV Inc., просечне брзине протока 1.40±0.05 m3 min-1 за TSP и 1.39± 0.04 05 m3 min-1 за PM10). На овај начин одређена је средња дневна концентрација прашине изражене су у mg/m3, а у лабораторијским условима израчунат је фактор запрашености (mg/m2) који смо повезали са климатским фактором ради симулације.

Апаратура за мерење запрашености у лабораторијским условима се састоји од вентилатора типа ABVE-3,5 са протоком од 3600m3/h, вакуумом од 200 Pa, са брзинама ваздуха који су у интервалу брзина ветра типичних за испитивани регион Косова и Метохије. Испитивања су обаљена тако што је посуда са узорцима јаловине стављена на правац дувања који је узроковао вентилатор, а на одговарајућој удаљености постављен је филтер папир за прикупљање чврстих честица. После одговарајућег времена, филтер папир се склоњен, а мерење његове почетне и крајње масе вршено је на аналитичкој ваги. У време испитивања прате се вредности температуре и релативне влажности ваздуха. Вредности за запрашеност површине добијене у лабораторијским условима су узете као почетне вредности емисије укупних чврстих честица са депонија, и те вредности су унете у програм за симулацију концентрација загађивача ваздуха.

6. Резултати и дискусија

6.1. Карактеризација флотацијске јаловине Горње Поље

Урађено је више студија о утицају јаловине "Трепче" на животну средину [4,5,60,62,64-67]. Само неколико њих укључивало је хемијски састав композитног узорка једне или више од седам јаловине "Трепче", укључујући и најстарију – Горње Поље. Процес испитивања материјала који потичу из више од двадесет различитих рудника, обрађених различитим технологијама концентрације, није дао употребљиве податке. Неки од резултата су били у одређеном опсегу, али нису дали дефинитивне вредности и минералошки састав композитних узорака. Због нехомогене природе материјала, добијени садржај олова је варирао од 0,00 mg/kg [62], до максимално 37123 mg/kg [66]. Објављени подаци о овој јаловини односе се само на концентрацију тешких метала у земљишту [60,65-67], односно у ваздуху [64] и води [4,62], без јасне везе са извором загађења.

За анализу на лицу места урађена је XRF анализа. Резултат је коришћен као индикација за даљу детаљну анализу обављено након тога, одношењем узорака у лабораторију на испитивање. Разлике између добијених вредности концентрација елемената је због ограничења методе. Сврха ове почетне истраге била је да подржи потребу за праћење карактеризације, представљањем количина токсичних тешких метала, али и појавама ретких метала, попут Rb, Sr и Zr. Као што се може видети из Табеле 6., хемијски садржај главних тешких метала показује чак и мању концентрацију од неких анализираних узорака тла у близини јаловишта [65,66], на подручју Звечана, како је приказано на геохемијској карти са највећим садржајем Pb, који прелази 5000 mg/kg.

Табела 6. XRF анализа лежишта јаловинског отпада Горње Поље.

Елемент	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Fe	Mn	Cr	Rb	Sr	Zr
mg/kg	2736	3867	1848	177.3	115.78	117786	8241.41	366.8	721	120.5	109.1

С друге стране, одсуство антимона и веома ниска концентрација кадмијума се није очекивало јер се ти метали заправо производе у фабрици. Чак и ако смо имали за

циљ да видимо ретке метале, једине ретке метали са значајним учешћем били су цирконијум, стронцијум и рубидијум. Као што је претходно анализирано, садржај индијума и германијума у руди је био знатно већи од тих вредности, па је било очигледно да су индијум и германијум концентрисани заједно са цинком, односно оловом и ушли у процес топљења. Очекује се да се таложе у шљаци из металуршких процеса. Хемијска анализа је урађена AAS на узорцима 1-6, а резултати су приказани у Табели 7.

Узор	Pb	Zn	Cu	Fe	S	Mn	As	FeS ₂	FeS	Cd	Ag	Zr mg	/ Sr mg/	' Rb
ак	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	mg/	kg	kg	mg/
											kg			kg
1	0.28	0.27	0.033	27.96	17.11	5.25	0.76	18.33	18.46	0.00	7	121.7	160.6	79
2	0.29	0.24	0.045	29.88	17.22	5.77	0.65	15.90	22.17	0.00	11	101	170.0	22
3	0.71	0.24	0.045	23.93	12.14	6.70	1.01	15.64	9.35	0.006	8	0.00	124.7	81
4	0.43	0.26	0.030	22.90	10.18	7.57	1.01	14.05	6.57	0.00	11	48	87.6	6
5	0.82	0.28	0.021	20.83	8.79	7.60	1.23	13.21	3.95	0.005	8	39	110.6	33
6	0.28	0.27	0.020	20.48	9.95	7.49	1.17	14.67	4.98	0.00	11	0.00	110.0	67
Mean	0.46	0.26	0.03	24.33	12.56	6.73	0.97	15.30	10.91	0.001	9.33	51.61	127.25	48
St.	0.23	0.01	0.01	3.82	3.72	1.01	0.22	1.78	7.59	0.002	1.86	50.69	31.91	31.86
Dev.														
Max.	0.82	0.28	0.04	29.88	17.22	7.60	1.23	18.33	22.17	0.006	11	121.7	170	81
Min.	0.28	0.24	0.02	20.48	8.79	5.25	0.65	13.21	3.95	0.00	7	0.00	87.6	6

Табела 7. Хемијски састав лежишта јаловинског отпада Горње Поље.

Сулфидне оловне и цинкове руде увек су повезане са другим отпадним минералима познатим као "ганге", обично калцитом (CaCO₃), пиритом (FeS₂) или баритом (ВаСО₄) [132]. У случају јаловине Горње Поље, садржај сумпора прелази количину потребну за стварање пирита, па се може претпоставити да постоје и други сулфиди или сулфати тешких метала. Дакле, ради утврђивања општег састава и облика минерала ганге, индикативна минералошка анализа урађена је на композитном узорку добијеном хомогенизацијом свих шест узорака, коришћењем рендгенске дифрактометрије. Такође, XRD је анализирао композитни узорак како би се проценио ниво оксидације, узимајући у обзир чињеницу да јаловина није одложена под водом, заштићена такозваном браном, већ је отворена за оксидацијски процес.



Слика 7. XRD дијаграм лежишта јаловинског отпада Горње Поље: Ру-пирите, Ап-анкерите, Ga-галена.

Утврђено је да у отпаду има минерала глине, пирита и анкерита, као и галена, приказаног на слици 7. То значи да је гвожђе углавном у облику пирита, док су калцијум и магнезијум у облику карбоната. Минерали глине садрже алуминијум и силицијум диоксид у облику троструких оксида. Олово је у облику галена, као PbS. То не објашњава облике цинка и других тешких и ретких метала, с обзиром на недостатке XRD технике, у бележењу концентрација мањих од 5%.

6.1.1. Микроскопска анализа

Да би се испитала дистрибуција тешких метала према облицима и величинама зрна, примењена је скенирајућа електронска микроскопија урађена на узорцима са различитих локација. Локације су одабране према њиховом узрасту, с обзиром на напредовање коришћене технологије у том временском периоду. Локација Велико Рударе била је најстарија, док је Дудин Крш најновија локација на којој се одлагао јаловински отпад. Након што су узорци скенирани у целини, потрага за могућим вредним металима настављена је скенирањем тачка по тачка, а хемијски састав и облик једињења су прецизније одређени. Слике скенирања узорака јаловинског отпада и композиције по тачкама представљене су на сликама 8-10 и табелама 7-9.



Слика 8. SEM-EDS анализа узорка Горње Поље Мало Рударе.

Са слике 8. може се видети да је јаловински отпад хомоген по осветљености, са различитим величинама зрна, од 0,2 mm, што је уобичајено након процеса флотације, до врло малих честица насталих абразијом и ерозијом. Из табеле 7. може се видети да је јаловински отпад направљен од пирита, глине, карбоната и малих количина цинка и кадмијум сулфида и оксида антимона. Садржај арсена је већи од олова, што се може објаснити његовом већом покретљивошћу у дубинском профилу лежишта.

Из ове анализе може се видети да је овај узорак занимљив по значајној количини кадмијума и арсена, као високо токсичних материјала. Нема видљивих лаких

честица са високим садржајем тешких метала, што је потврђено саставом површине представљеним у Табели 8.

Spectr	0	Al	Si	S	Ca	Fe	Zn	As	Ag	Cd	Sd	Pb	Total
um	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	
1	65.13	0.22	0.12	12.39	0.00	21.14	0.00	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
2	19.17	0.11	0.13	75.76	0.00	4.64	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	100.00
3	43.76	0.31	0.48	38.63	0.00	16.65	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
Mean	42.69	0.21	0.24	42.26	0.00	14.14	0.05	0.33	0.00	0.06	0.00	0.00	100.00
Std.	23.00	0.10	0.20	31.84	0.00	8.53	0.10	0.57	0.00	0.11	0.00	0.00	100.00
Dev.													
Max.	65.13	0.31	0.48	75.76	0.00	21.14	0.16	0.99	0.00	0.19	0.00	0.00	100.00
Min.	19.17	0.11	0.12	12.39	0.00	4.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00

Табела 8. EDS анализа површине узорка Горње Поље Мало Рударе.

Узорак са локације Велико Рударе одабран је анализу нехомогених фаза, при чему је за скенирање одабрано осам тачака, (Слика 9). Светлије тачке су места на којима се налазе тешки метали, и тачке 2,3,4 и 8 су визуелно препознате као богате оловом. Величине честица су још увек близу 0,2 mm у пречнику за минерале пирита и анцхерита, али су много мање када су у питању оловке богате светле честице. Састав тачака представљен је у Табели 9.



Слика 9. SEM слика (а) и EDS крива (б) узорка из Горњег Поља Велико Рударе.

Резултати SEM анализе за Велико Рударе показују да се олово налази у различитим облицима. Према резултатима представљеним у Табели 9. већина гвожђа је у облику пирита, може се видети да је већина сумпора састављена са гвожђем, па су олово, цинк, кадмијум и антимон углавном у облику оксида и сулфати, или карбонати, јер садржај угљеника не анализира SEM-EDS. Арсен је спојен гвожђем и/или оловом. Очигледно, алуминијум и силицијум диоксид формирају оксиде како је одређено у XRD, а калцијум, магнезијум су у облику карбоната.

Spectr	0	Al	Si	S	Ca	Fe	Zn	As	Ag	Cd	Sb	Pb Total
um	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
1	45.12	0.46	2.60	8.38	2.75	37.15	0.42	0.00	0.00	0.00	0.39	2.73 100.00
2	25.97	0.10	0.31	10.93	0.00	4.19	0.00	5.23	0.00	0.33	0.00	52.93 100.00
3	24.35	0.12	0.12	11.86	0.00	2.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	61.14 100.00
4	27.78	0.34	0.94	8.16	0.32	17.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.82	43.79 100.00
5	64.26	0.15	0.09	17.31	17.43	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 100.00
6	52.81	0.33	1.10	7.02	0.20	34.13	0.33	2.69	0.00	0.32	0.00	1.08 100.00
7	33.79	0.75	1.36	6.13	0.16	51.45	0.96	2.94	0.00	0.00	0.00	2.46 100.00
8	44.14	0.79	1.62	7.63	0.00	11.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	34.13 100.00
Mean	39.78	0.38	1.02	9.68	2.61	19.95	0.21	1.36	0.00	0.08	0.15	24.78 100.00
Std.	14.27	0.27	0.86	3.63	6.06	18.85	0.35	2.02	0.00	0.15	0.30	25.98
Dev.												
Max.	64.26	0.79	2.60	17.31	17.43	51.45	0.96	5.23	0.00	0.33	0.82	61.14
Min.	24.35	0.10	0.09	6.13	0.00	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Табела 9. EDS анализа површине узорка Горње Поље Велико Рударе.

Локација Дудин Крш је најновије налазиште (слика 10). Као што је приказано на слици 10. нема значајне разлике у величини зрна, сви су мали и још нису агломерирани. Спектри 3 и 6, које се појављују као тамне мрље су кварцне, а постоје и сребрна зрна у облику сулфида. Посматрањем садржаја сумпора за спектре 1, 5 и 7 из Табеле 10. може се закључити да процес оксидације још није напредовао, те да је олово у облику сулфида.

Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада "Горње Поље" на животну средину



Слика 10. а) SEM слика узорка Горње Поље Дудин Крс, б) EDS крива.

Спектри 5 и 7 су стеохиометријски галена, а спектар 4 је сфалерит са значајном количином кадмијума, пропорционалном концентрацији цинка, како је приказано у Табели 10. Уочене су мале честице сјајног олова, што одговара налазима Nanonni и сар.[65] Они су истраживали загађење земљишта и у већини контаминираних земљишта део Pb_{oxi} је резултирао металним зрнцима Pb. Порекло ових честица повезано је са емисијом из топионице Звечан, мада су неке могле бити нанете ветром са оближње рудничке депоније Горње Поље [65].

Табела 10. EDS анализа	површине узорка	Горње Поље	Дудин Крш.
------------------------	-----------------	------------	------------

Spec	etr O		Al	Si	S	Ca	Fe	Zn	As	Ag	Cd	Sb	Pb	Total
um	wt	6	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	
1	43.	40	0.49	0.25	3.40	0.15	11.10	0.00	1.01	0.00	0.00	0.00	40.20	100.00
2	66.	55	0.60	13.75	5.94	0.05	11.61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	1.35	100.00
3	43.	57	0.79	1.30	14.08	0.00	37.57	0.00	0.00	0.28	0.77	0.31	1.23	100.00
4	46.)6	12.40	17.37	6.98	0.00	13.14	0.29	1.19	0.00	1.07	1.51	0.00	100.00
5	0.0)	0.24	0.13	15.58	0.00	2.39	0.00	0.00	0.00	0.35	0.00	81.32	100.00
6	66.	55	0.49	13.83	5.85	0.07	11.54	0.00	0.00	0.23	0.18	0.00	1.16	100.00
7	0.0)	0.18	0.00	16.33	0.00	2.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	80.98	100.00
Mea	n 35.	05	2.17	6.66	9.74	0.04	12.84	0.04	0.31	0.07	0.34	0.28	29.46	100.00
Std.	27.	84	4.51	7.89	5.38	0.06	11.79	0.11	0.54	0.12	0.43	0.55	38.11	
Dev														
Max	x. 66.	55	12.40	17.37	16.33	0.15	37.57	0.29	1.19	0.28	1.07	1.51	81.32	
Min	. 0.0)	0.18	0.00	3.4	0.00	2.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

6.1.2. Гранулометријски састав

Као што је приказано на добијеним сликама истраживања SEM-а, јаловински материјал је хетероген, са различитим величинама зрна. Величина и облик зрна такође су повезани са хемијским и минералошким саставом узорака.

Након посматрања величине зрна и агломерације честица, одлучено је да се даље истраже узорци са најстаријег лежишта Велико Рударе, претпостављајући да је најстарији процес флотације најмање ефикасан, а минерали оксидирани деценијама. Како би се одредио правац даљих истраживања, урађен је гранулометријски састав композитног узорка. Резултати су приказани на слици 11.



Слика 11. Гранулометријски састав композитног узорка.

Већина честица, неких 93,07 % су мање од 1 mm. Након гранулометријског испитивања, свака фракција је испитана на концентрацију олова и арсена. Највише олова и арсена пронађено је у фракцији +1 mm, па је даља анализа минералошког састава јаловине усредсређена на фракцију +1 mm.

6.1.3. Термичка анализа

Како се претпоставља да су крупније величине зрна старије и оксидованије, узорак је анализиран DTA-TG анализом (слика 12). ТG-а крива је показала континуирани тренд у испитиваном температурном опсегу. Губитак тежине од 4,41 % у првом температурном интервалу углавном је био последица губитка влаге, делимичног разлагања Ca(CO₄) и фазне трансформације која је показала први егзотермни врх на 175°С. Други температурни интервал (175–250) °С окарактерисан је распадом $Fe_7(AsO_4)_6$ на As_4C_4 и Fe из $Fe_7(AsO_4)_6$ доприноси повећаној количини FeS. То ствара први врх ендотерме на DTA кривуљи и губитак масе од 3,25 %. Трећи температурни интервал на TG кривој (250-350) °C је био са губитком масе од 2,35 %, пошто је мања концентрација пирита започела разградњу, као и As₄C₄. Разлагања пирита има мали егзотермни врх на 490°С, што се добро слаже са литературним подацима [133], па је четврти температурни интервал (350-490)°С са значајним губитком масе од 3,65 %. То је такође последица распадања карбоната, јер церусит почиње да се распада чак и при нижим температурама [134]. Према ауторима, чисти церусит се распада са ослобађањем CO_2 са $340^{\circ}C$ на $440^{\circ}C$, али карбонатна микстура са 25 % церусит има свој први врх ендотерме на 390°С. Узимајући у обзир хетерогену природу узорка, са сулфатима и оксидима, примећено је да је према значајном губитку масе при 490-550°C од 5,13 %, разграђена значајна количина церусита и последњи ендотермни врх на овој температури интервал показује завршетак процеса. Коначни врх ендотерме на 741°С је укупна тачка топљења узорка.



Слика 12. DTA крива отпадног материјала из јаловишта из лежишта Велико Рударе.

DTA крива је показала најмање три температуре трансформације, а те температуре трансформације су коришћене за даљу анализу. Минералошко истраживање јаловине урађено је помоћу XRD анализе, а резултати су приказани на Сликама 13–15, за величину зрна мању од 1 mm, а на Сликама 16–18 за величине зрна веће од 1 mm. Узорци хомогенизоване јаловине су загревани 3 сата на: 175°C, 250°C, 350°C и охлађени на ваздуху до собне температуре.



Слика 13. Рендгенски диктаграм гранулације узорка јаловинског отпада <1 mm загрејаног на 175 ° С



Слика 14. Рендгенски диктаграм гранулације узорка јаловинског отпада <1 mm загрејаног на 250 ° С



Слика 15. Рендгенски диктаграм гранулације узорка јаловинског отпада <1 mm загрејаног на 350 ° С

Испитивање честица већих од 1 mm показало је да на температури од 175°C постоји пет једињења, као што се види у Табели 5, са Ca(SO₄) доминантним. На 250°C, $Fe_7(AsO_4)_6$ се трансформише у As₄C₄ и Fe из Fe₇(AsO₄)₆ и доприноси повећаној количини FeS. На 350°C, XRD анализа потврђује три једињења Ca(SO₄), Pb(SO₄) и PbCO₃. Удео карбоната расте са температуром.

Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада "Горње Поље" на животну средину



Слика 16. Рендгенски дифрактограм гранулације узорка отпада из јаловине >1 mm загрејаног на 175 ° С



Слика 17. Рендгенски дифрактограм гранулације узорка отпада из јаловине >1 mm

загрејаног на 250 ° С



Слика 18. Рендгенски дифрактограм гранулације узорка отпада из јаловине >1 mm загрејаног на 350 ° С

Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада "Горње Поље" на животну средину

Насупрот резултатима композитне дифрактометрије са слике 7, на локацији Велико Рударе није пронађен галенит који је депонован од 1929–1953. То нас доводи до закључка да је већина галена оксидирана. Да би се потврдило присуство олова у облику церусита PbCO₃, извршено је додатно испитивања, јер на слици 19 а) је очигледно присуство овог минерала. Церусит је минерал оловног карбоната, који се обично налази у оксидованој зони лежишта оловне руде. То је врло уобичајен производ галенита који се распада на основни карбонат на око 300°C, који се заузврат разлаже на PbO на око 500°C и друге минерале оловне руде. Слика 19 показује да је остатак олова у облику сулфата.



Слика 19. а) Церуссите и б) Англесите са лежишта јаловинског отпада Горње Пољерегион Велико Рударе.

Резултати су у складу са претходним студијама, указујући на мањи садржај англесита [65]. Овај минерал је такође растворљив у растворима натријум хидроксида или амонијум ацетата. Пошто се оловни карбонати лако растварају у слабим киселинама, могуће је екстраховати вредне метале коришћењем хидро-металуршких процеса, као што је испирање на шиповима. Такође, растворљиви облик једињења олова и арсена повећава геохемију покретљивост тих елемената у тлу [65], а пратећи материјал Горњег Поља извор је онечишћења оловом реке Ибар представљене у претходним студијама [67] и површинске контаминације земљишта [60].

6.2. рН вредности и електрична проводљивост (ЕС) процедних вода

У Табели 11. приказане су рН вредности процедних вода у дезонизованој води и киселим кишама. рН вредности процедних вода у дејонизованој води, у периоду од 1 дана, 7 дана, 14 дана и 21 дана крећу од 5.94 до 5.03 за узорак 1, 2.54 до 2.89 за узорак 2 и 2.47 до 2.85 за узорак 3. У серији експеримената, почетна рН вредност (5,94) екстрата настао мешањем узорка са површине и дејонизоване воде, има вредност око 5 током 21 дана, док узорци 2 и 3 (са 1м и 2м дубине) показују знатно ниже рН вредности. На слици 20 приказане су промене рН вредности током времена у контакту јаловинског отпада са дејонизованом водом.

<i>t</i> 1000	Узорци						
<i>t</i> , дани	1	2	3				
	рН процедни	х вода у дејони	зованој води				
1	5.94	2.74	2.71				
7	5.03	2.54	2.47				
14	5.34	2.88	2.85				
21	5.06	2.89	2.85				
	рН процедн	их вода у кисел	им кишама				
1	1.35	1.26	1.25				
7	1.23	1.13	1.26				
14	1.73	1.53	1.43				
21	1.75	1.57	1.59				

Табела 11. рН вредности процедних вода у води и киселим кишама

рН вредности процедних вода у киселим кишама крећу се од 1.23 до 1.75 за узорак 1, и од 1.13 до 1.57 за узорак 2. Сличне рН вредности забележене су и за узорак 3, слика 21. Генерално, рН вредности процедних вода у води и киселим кишама биле су киселе што је било погодно за испирање тешких метала у околину. У растворима је преовладавала кисела средина током целог периода испитивања за сва три узорка у оба теста.

Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада "Горње Поље" на животну средину



Слика 20. рН процедних вода у дејонизованој води



Слика 21. рН процедних вода у киселим кишама

У табели 12. приказане су вредности електричне проводљивости (ЕС) у дејонизованој води и киселим кишама. За кратак временски период електрична проводљивост (ЕС) расте веома брзо, а затим остаје стабилна у распону од 959 до 1170 µS/cm за узорак број 1 (дејонизована вода). Најниже вредности за електричну проводљивост забележена је у узорку 2 у току испирања у дејонизованој води. Вредности су биле у интервалу од 788.54 до 897.33 µS/cm, (Слика 22). У узорку број 3 забележене су највише вредности у интервалу од 1025.27 до 1230.93 µS/cm.

		Узорци	
<i>t</i> , дани	1	2	3
	ЕС процедних в	ода у дејонизова	ној води, µS/ст
1	959	788.54	1025.27
7	1002.10	840.25	1095.10
14	1154	858.02	1210
21	1170.1	897.33	1230.93
	ЕС процедних	вода у киселим к	ишама, µS/cm
1	1344	1228.25	1380.30
7	1384.13	1250.9	1450
14	1398.67	1258.7	1476.25
21	1412.33	1282.1	1480.45

Табела 12. Електрична проводљивост (ЕС) процедних вода у води и киселим кишама

Електрична проводљивост процедних вода у киселим кишама креће се од 1228.25 µS/cm у узорку 2 до 1480,45 µS/cm у узорку 3 током 21 дан лужења, Табела 2 и слика 23.



Слика 22. ЕС процедних вода у дејонизованој води, µS/cm.



Слика 23. ЕС процедних вода у киселим кишама, µS/ст.

6.3. Карактеристике лужења

Узорци флотационе јаловине подвргнути су тестовима лужења (метода TCPL) како би се индиректно проценило ослобађање и мобилност елемената из отпада. Испирање тешких метала првенствено зависи од присутности силиката, киселих минерала и органске материје у јаловинском отпаду, али и од биогених елемената (Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Cl⁻, Mg²⁺) [135]. Метода екстракције нормалном кишом (почетна вредност рН 7) и екстракција киселом кишом (почетна вредност рН 4) вршена је на узорцима јаловине у три примерка. Према TCPL-у, почетна рН вредност раствора произведеног мућкањем јаловине дејонизованом водом била је 5.94, а раствора закисељеног HCI:HNO₃ 3.35. Табела 13. и Табела 14. представљају резултате добијених тестовима лужења у дејонизованој води и киселој киши. Средња концентрација испирања у дејонизованој води и киселој киши. Средња концентрација других елемената. Концентрације су биле у опсегу 20,03 - 490,66 mg/kg за Mn, 101,74 – 7358,40 mg/kg за Fe и 9.23 – 505,84 mg/kg за Zn. Највише вредности очекиване су већ током првог дана мерења. Међутим, преласком у киселу средину (pH \approx 2,8) ови метали су показали већи ефекат испирања, а то се потврђује брзим порастом концентрације елемената. Тешки
метали Co, Cr, Ni, Cu, Cd и Pb детектовани су у следећим концентрацијама 0,12 - 1,85 mg/kg за Co, 1,05 - 17,81 mg/kg за Cr, 0,52 - 12,65 mg/kg за Ni, 3,19 - 133,20 mg/kg за Cu, 0,15 - 3,30 mg/kg за Cd и 2,00 - 5,25 mg/kg за Pb. Бакар је показао афинитет за испирање у дејонизованој води, при чему су значајне концентрације забележене у узорку број 3 при pH вредности од 2,7.

Нивои лужења As у дејонизованој води су били у распону од 1,25 до 37,50 mg/kg, што представља само оскудне пропорције за укупан садржај арсена у отпаду јаловине [136]. Сличне резултате о концентрацијама As током теста испирања јаловине добили су и Kim и сарадници. [137]. Међутим, ако се погледају концентрације As добијене из екстракције киселом кишом, вредности су биле у опсегу од 854.62 до 3845 mg/kg. Концентрације As у тесту испирања киселом кишом крећу се од 3845,46 mg/kg (узорак 1), 1436,63 mg/kg (узорак 2), 1109,70 mg/kg (узорак 3) у току првог дана. Сличне концентрације се бележе током 7 и 14 дана, док су током 21 дана вредности у опадању. Резултати TCLP теста су потврдили опште познату чињеницу да је As при нижим pH вредностима јако мобилан и доступан животној средини.

Елемент	Узорак		t, Bp	реме	
mg/kg	m	1 дан	7 дан	14 дан	21 дан
	0	1.25	2.45	2.25	1.97
As	1	16.77	18.32	22.05	19.04
	2	37.70	29.43	31.02	32.71
	0	20.03	22.57	27.84	23.48
Mn	1	360.96	303.18	347.83	337.32
	2	490.66	404.62	460.37	451.33
_	0	101.74	152.23	185.04	146.38
Fe	1	4314.48	2584.01	2201.23	3033.09
	2	7358.40	4284.10	4101.20	5247.66
~	0	1.85	0.19	0.12	0.72
Со	1	0.32	1.19	1.22	0.91
	2	0.85	1.85	1.72	1.47
G	0	1.05	1.29	2.54	1.62
Cr	1	9.67	6.43	8.98	8.36
	2	10.89	10.75	17.81	13.15
.	0	1.02	0.40	0.52	0.66
Ni	1	8.87	8.64	9.43	8.83

Табела 13. Концентрације тешких метала у узорцима луженим дејонизованом водом

	2	12.29	11.89	12.65	12.21
~	0	3.19	5.28	8.37	5.76
Cu	1	74.02	59.54	88.26	74.00
	2	103.96	92.36	133.20	109.66
-	0	9.23	10.42	11.90	10.57
Zn	1	280.25	282.52	360.33	307.33
	2	439.14	445.60	550.84	478.00
~ 1	0	0.15	1.01	1.43	0.86
Cd	1	1.81	1.56	1.86	1.74
	2	3.77	2.94	3.20	3.30
	0	3.79	2.00	5.25	3.68
Pb	1	4.06	2.67	3.51	3.41
	2	3.92	2.77	5.33	3.94

Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада "Горње Поље" на животну средину

Средња концентрација Mn, Fe, Pb и Zn након испирања у киселој киши била је много веће од концентрација осталих елемената. Концентрације су биле у опсегу 555,93 – 1398,94 mg/kg за Mn, 19500,60 – 74808,00 mg/kg за Fe, 354,74 – 1068,72 mg/kg за Zn и 1758,80 – 10708,89 mg/kg за Pb. Према резултатима приказаним у Табелама 13 и 14, упоређивањем два поступка испирања, може се видети да су Ni и Co показали малу разлику у концентрацијама. Метали Cd и Cr показали су највише концентрације у узорку број 1, узетог са површине јаловинског отпада. Највиша концентрација Cr била је 181,44 mg/kg током 14 дана испирања, док највиша концентрација Cd је била 177,14 mg/kg током 7 дана. Изузетак је Cu који је показао највећу вредност испирања у узорку број 2 (1m дубине) током 14 дана, са детектованом концентрацијом од 295,54 mg/kg.

Елемент	Узорак		t, Br	реме	
mg/kg	m	1 дан	7 дан	14 дан	21 дан
	0	3845.46	2854.02	3254.08	2317.14
As	1	1436.63	1608.40	2008.45	1562.28
	2	1109.70	985.32	854.62	965.63
	0	693.35	814.61	1119.91	875.39
Mn	1	958.83	1043.97	1398.94	1133.66
	2	615.92	555.93	695.26	621.78
	0	74808.00	54482.28	44965.32	57333.85
Fe	1	45345.12	36245.12	34330.50	38333.54
	2	32425.82	25453.11	19500.60	25459.60
	0	0.25	0.11	0.76	0.37
Со	1	0.35	1.30	1.59	1.08
	2	0.64	1.55	1.34	1.14
	0	94.30	131.77	181.44	135.53
Cr	1	51.51	74.63	108.60	77.45
	2	38.43	58.82	91.30	62.35
	0	14.37	19.59	23.61	18.25
Ni	1	14.01	16.46	19.65	16.96
	2	11.81	11.88	12.83	11.15
~	0	48.92	62.37	130.80	80.42
Cu	1	109.11	107.99	167.59	127.84
	2	225.52	242.92	295.54	254.46
-	0	354.71	490.15	747.81	531.62
Zn	1	566.23	724.08	1068.72	786.23
	2	546.66	655.76	939.01	713.49
	0	168.46	177.14	153.77	166.00
Cđ	1	65.05	63.44	54.85	60.36
	2	50.32	50.69	47.13	49.84
	0	1758.80	3800.06	6304.96	3952.54
Pb	1	1816.54	3614.57	5922.84	3784
	2	2271.11	5751.08	10708.99	6007.41

Табела 14. Концентрације тешких метала у узорцима луженим киселом кишом

Резултати добијени тестом испирања јаловине дестилованом водом и симулираном киселом кишом представљени су применом тродимензионалних површина, слика 24. Површине представљају варирање концентрација тешких метала у функцији од времена и дубине на којој су узети узорци.





Слика 24. Графици тродимензионалних површина за концентрације тешке метале у функцији од времена и дубине.

Применом теста лужења на јаловински отпад настао процесом флотације у погонима Трепче, потврђена је потенцијална опасност од испирања тешких метала у животну средину. Екстракцијом дејонизованом водом уочен је ризик од испирања Мn, Fe и Zn, док екстракцијом киселом кишом ризик од испирања Mn, As, Fe, Zn и Pb. Ризик од испирања поменутих метала је веома висок због ниске pH вредности и могућности природне појаве киселих киша. На основу могућности да се метали испуштају из јаловиша у околину, потребна су истраживања о статусу загађивача у оближњим земљиштима и воденим реципијентима која се налазе у окружењу што је представљено у даљем раду.

6.4. Карактеристике земљишта

рН вредност је најбитнија особина земљишта чије су вредности у функцији од органских материја, глине и доминантних катјона (Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺) у земљишту. Вредности се крећу од 3 до 8 и од ње зависи растворљивост и доступност хранљивих материја биљном свету. Најбоља приступачност елемената Pb, Fe, Mn, B и Zn је када се pH вредности налазе у интервалу од 6 до 8. Утврђено је да на алкалност земљишта утичу катјони Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺. Међутим, када вредности пређу 8,5, катјони Ca²⁺ и Mg²⁺ постају неприступачни, односно таложе се у облику карбоната. Насупрот томе, при смањењу pH вредности, односно у зони киселе средине, концентрације Al и Mn се ослобађају до токсичних вредности. Земљишта могу бити "заслањена", салинитет се јавља као последица повишене концентрације натријумових соли.

Табела 15. представља аналитичке вредности проучених хемијских особина за узорке земљишта узетих из површинских слојева са дубине 0 – 10 ст. Према величини pH- вредности испитиваних узорака су неутралне до умерено алкалне хемијске реакције. pH- вредност земљишта варира од неутралног до слабо алкалног (распон 6,82 – 8,00), али је утврђено да је већина земљишта слабо алкална (средња вредност 7,37). Претходне студије су ову алкалност приписивале присуству карбоната [138]. За узорак број 10 утврђена је pH- вредност нижа од 7 pH- јединица, док узорци 7 и 11 који су умерено алкалне реакције садрже највише вредности слободног калцијума. Специфична електрична проводљивост се кретала од 277 до 483 μ S cm⁻¹, са средњом вредношћу од 354 μ S cm⁻¹. Пошто су pH вредности неутралне до благо алкалне, отуда и ниже вредности електричне проводљивости јона у испитиваним узорцима земљишта.

Узорак	p]	H	EC25	NH ₄ -	Na	Ca	Mg	C	Н	N	S
бр.				Ν							
		1									
	H_2O	1M	μS	mg/	kg	mg/1	00g		%		
		KCl	cm ⁻¹								
1	7.32	6.87	317	10.5	43.0	296.7	38.9	1.091	6.394	0.143	1.092
2	7.61	6.97	309	10.5	78.0	519.9	16.3	1.248	3.367	0.153	0.229
3	7.16	6.71	431	13.3	64.0	310.9	22.4	2.422	2.422	0.265	0.172
4	7.57	7.19	355	10.5	57.0	407.0	13.4	2.063	2.063	0.194	0.095
5	7.06	6.62	416	13.3	66.0	533.6	17.8	2.563	2.563	0.265	0.288
6	7.67	7.16	372	9.8	76.0	1188.5	18.2	1.016	1.016	0.133	0.092
7	7.40	6.99	363	10.5	62.0	761.5	13.9	2.047	2.047	0.173	0.087
8	7.52	7.08	277	11.2	51.0	584.0	13.0	1.684	1.684	0.224	0.071
9	7.01	6.65	483	14.0	75.0	293.0	13.4	1.679	1.679	0.173	0.143
10	6.82	6.22	286	9.2	63.0	436.0	13.9	1.977	1.977	0.212	0.372
11	8.00	7.22	292	9.1	57.0	1439.0	16.3	0.713	0.713	0.111	0.013

Табела 15. Хемијска својства проучаваних земљишта

Табела 15. приказује и резултате елементарне анализе, односно дате су концентрације азота, угљеника, сумпора и водоника у земљишту. Садржај азота у тлу припадао је класи средње обезбеђености (0,10 - 0,20% азота), мада у неким узорцима припадао је класи добре обезбеђености (>0,20 % азота). Иначе, одређивање елементарног састава земљишта показало је да је садржај азота приближно исти у свим узорцима, док се садржај сумпора и водоника разликује. Највећи садржај сумпора и водоника био је у узорку 1, где је измерено рН 7,32 и ЕС 317 µS сm⁻¹. Угљеник је показао највећи садржај у узорку 5.

Такође, у табели 15. приказане су и концентрације катјона који имају важну улогу у одређивању ефективне мобилности метала у земљишту. Тешки метали адсорбовани на минералима глине могу се излужити када наиђу на катјоне (Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺)

 $\rm NH_4^+$ јони могу се јавити као крајњи производи оксидације, односно минерализације органских супстанци које садрже азот. Могу бити и неорганског порекла, а у земљи су присутни углавном у малим концентрацијама. У испитиваном земљишту вредности за $\rm NH_4^+$ јоне биле су у интервалу од 9.1 до 14.0 mg/kg.

Na⁺ јони ослобођени приликом распадања примарних силиката слабо везују минерали глине, зато се ови јони лако испирају са земљишта. Тло је углавном сиромашно Na, али при повишеним концентрацијама Na⁺ јони неповољно утиче на физичке И хемијске особине земљишта. У нашем раду, вредности детектоване за Na⁺ биле су у интервалу од 43.0 до 78.0 mg/kg.

Садржај јона магнезијума у испитиваном земљишту се креће у распону од 13,0 до 38.9 mg/100g земљишта. Највишу вредност има земљишни екстракт са локације узорковања 8, док најнижу вредност има узорак сакупљен на месту 1. Mg је у земљишту најчешће присутан у секундарним минералима глине, у облику MgCO₃ или MgSO₄, а често се веће количине налазе у подземљу, као и код Са, него у горњим деловима профила земљишта [138].

Садржај јона калцијума у киселој екстракцији, у односу на јоне магнезијума, је вишеструко већи. Детектоване вредности садржаја јона калцијума биле су у распону од 293,0 до 1439 mg/100g земљишта. Најважнији примарни извори су минерали алуминијум силиката који садрже Са као што су фелдспати, затим Са фосфати и Са карбонати. Садржај јона калцијума у земљишту је углавном био уравнотежен, осим за две локације (1 и 9) где су биле најниже вредности и две локације (6 и 11) које су имале највише вредности.

6.5. Псеудоукупне концентрације тешких метала у земљишту

Обим контаминације тешким металима у околном тлу процењен је коришћењем псеудоукупних концентрација из површинских слојева са дубине 0 – 10 cm. Збирна статистичка укупних концентрација As, Cd, Cr, Cu, Pb, Sb, Zn, Fe, Mn, Ni, Hg, Co приказана је у Табели 16. Укупне концентрације елемената у испитиваном узорцима земљишта који су узети са површине, износиле су између 28.8-2183,76 mg/kg за As, 7.58-115.35 mg/kg 3a Cd, 6.71-49.37 mg/kg 3a Co, 38.49-725.62 mg/kg 3a Cr, 50-2050 mg/kg sa Cu, 23120-169696 mg/kg sa Fe, 0.331-13.034 mg/kg sa Hg, 693-2459 mg/kg sa Mn, 20.71-1095.92 mg/kg за Ni, 1162-11178 mg/kg за Pb, 44.62-282.33 mg/kg за Sb и 311-4257 mg/kg за Zn. Расподела тешких метала указала је на мале варијације кроз профил тла, Табела 16. Концентрације испитиваних метала у поређењу са вредностима утврђеним према Правилнику (Сл. гласник РС 23/94) [139] биле су далеко изнад дозвољених концентрација у готово свим узорцима. Максималне вредности тешких метала забележене су на локацији 8 која се налази у непосредној близини флотационе јаловине Горње Поље. Изузетак вредан пажње је Си, пошто су максималне вредности концентрације Си утврђене на 10. станици. Добијени резултати показују да је, нажалост, подручје Звечана и К. Митровице било богато тешким металима произведеним рударским активностима РХМК "Трепча". Улазни токови из рударског отпада у околно земљиште настали су транспортом фине јаловине ветром и отицањем, као и одводњавањем рудника [140]. Значајне разлике у минималним и максималним вредностима указују на то да се концентрације елемената разликују у зависности од места узорковања и удаљености од рударског отпада. Максималне концентрације су утврђене у непосредној близини изворишта (локација 8), а вредности су опадале са повећањем удаљености од подручја Звечана и Косовске Митровице. Наши налази су у сагласности са претходним истраживањима која су показала да загађено подручје углавном заузима простор у распону од једног до неколико километара око извора [141,142]. Уочене разлике могу бити подвргнуте смеру ветра, локалној топографији и удаљености од извора.

Табела 16. Псеудоукупне концентрације тешких метала на истраженом подручју. Средња (± стандардна девијација), минималне и максималне вредности псеудототалних (pt) измерених варијабли. Нивои As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn су дати у милиграмима по килограму.

Uzonak		As	Cd	Со	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn
UZUTAK		µg/g	μg/g	µg/g	µg/g	μg/g	µg/g	µg/g	µg/g	μg/g	µg/g	μg/g	µg/g
1	0 cm	101.03	10.39	10.12	38.49	126.5	29062	13.034	1126	20.71	5120	78.53	744
1	10 cm	70.54	10.27	8.66	38.44	106.7	27574	4.012	1021	8.66	4135	45.66	586
2	0 cm	25.80	8.78	6.71	49.85	50.9	23120	1.947	693	21.89	1230	65.76	420
2	10 cm	8.34	4.19	4.78	37.75	44.3	21470	1.376	664	17.56	1134	35.58	369
2	0 cm	93.09	7.58	15.28	102.02	62.7	39741	1.038	1230	100.15	1727	44.62	406
3	10 cm	45.53	2.03	12.61	88.36	43.5	28072	0.728	970	91.55	611	16.96	259
4	0 cm	218.06	16.74	13.68	79.67	126.2	35842	0.885	787	74.02	3932	80.40	571
4	10 cm	17.16	5.78	11.98	65.20	83.9	24195	0.604	724	61.52	1951	21.17	335
5	Ibar	123.46	18.56	14.34	167.54	87.0	49478	0.423	2459	107.38	1162	71.24	1244
6	0 cm	327.32	22.31	18.70	224.27	115.1	52127	0.331	1550	257.46	3549	79.73	537
0	10 cm	86.46	10.85	13.91	178.98	100.5	44913	0.275	761	81.87	3046	46.89	516
7	0 cm	300.70	20.76	16.20	136.51	134.9	45973	0.585	1566	118.92	7000	62.21	503
/	10 cm	184.27	12.38	15.51	72.01	78.6	34642	0.335	1314	64.25	733	19.12	292
ø	0 cm	2183.76	115.35	49.37	725.65	1157.2	169696	0.406	1444	1095.92	11178	207.92	4257
0	10 cm	1024.60	55.93	11.79	223.98	456.2	108039	<lod< td=""><td>845</td><td>76.15</td><td>9061</td><td>125.99</td><td>968</td></lod<>	845	76.15	9061	125.99	968
0	0 cm	378.37	19.44	24.29	235.13	250.7	50412	0.465	1655	151.47	3511	282.33	804
9	10 cm	263.75	18.38	17.47	159.47	215.5	40411	0.073	1465	115.86	3038	158.09	682
10	0 cm	139.71	9.34	24.02	198.69	2050.0	35015	5.282	932	252.97	2512	64.80	658
10	10 cm	89.20	4.01	22.11	109.48	57.3	29316	2.091	677	128.63	169	41.49	208
11	0 cm	128.93	10.66	22.99	215.30	93.1	42725	1.268	767	228.71	1561	91.00	311
11	10 cm	124.21	5.58	22.78	209.85	73.7	38992	0.736	763	195.58	1342	63.03	280

Наставак табеле 16.

	As pt	Cd pt	Co pt	Cr pt	Cu pt	Fe pt	Hg pt	Mn pt	Ni pt	Pb pt	Sb pt	Zn pt
Mean ± SD for	369.82 ±	6.92±	18.21±	123.32±	228.53±	40476.2±	1.08±	1045.48±	220.97±	3115.02±	49.50±	1386.13±
U	611.11	3.76	10.93	106.53	276.96	20130.66	1.74	333.89	301.74	2076.73	41.11	2023.60
Min –		4.02										503.35 -
Mix for	28.34 -	—	10.12-	38.48-	84.91-	23469.56-	0.02 -	663.92 -	27.56 -	1162.18-	11.24 -	
U	2183.76	16.55	49.36	425.64	1049.95	98039.26	5.28	1565.6	1095.92	8060.63	138.09	7430.86
Mean ± SD for	167.4±	5.51±	$15.0\pm$	79.11±	153.4±	35857.77±	0.521±	$991.07 \pm$	91.46±	$2713.65 \pm$	$66.29\pm$	$1048.88 \pm$
R	295.67	4.20	4.60	34.82	117.71	33086.32	0.64	335.93	56.47	3235.95	96.11	1175.38
Min – Max	0-	2 01-	8 78 -	37 75-	80 34-	21120-	0.012-	662 89-	20 70-	169-	7 57-	208-
for R	1024	15.31	22.02	129.46	456.17	129696.2	2.09	1555.10	195.58	11177.79	282.33	4256.72

Подаци изражени у милиграмима по килограму. LODs (у милиграмима по килограму): Al (0.03), As (0.06), Cd (0.002), Fe (0.02), Hg (0.01), Ni (0.01), Pb (0.02), и Zn (0.002 mg/kg).

U = Узорци са површине 0 cm; R = узорци са дубине од 10 cm.

Min = Минимална вредност; Мах = Максимална вредност.

Највећа контаминација је повезана са непосредном околином јаловине флотације, са ореолом контаминације који се шири дуж преовлађујућег правца ветра. Важно је нагласити да су многе истраживачке студије потврдиле контаминацију земљишта отпадном прашином која потиче из постројења за прераду Пб/Зн руде и јаловишта [143-145].

6.5.1. Корелациона анализа

У циљу дефинисања односа између испитиваних тешких метала и извора загађења земљишта коришћена је статистичка корелација између укупних концентрација елемената и физичко-хемијских карактеристика. Израчунати су *Pearson's* коефицијенти корелације за анализу тешких метала, pH и EC, (Табела 17). Добијене вредности корелације за pH и EC нису биле значајно повезане са елементарним подацима. Информације о изворима и путевима тешких метала откривају односе међу елементима.

Табела 17. *Pearson's* корелациона матрица између физичко-хемијских својстава и укупних концентрација тешких метала у земљишту са 11 локација за узорковање.

	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	pН
Cd	0.995**						
Cu	0.385	0.353					
Ni	0.966**	0.958**	0.511				
Pb	0.851**	0.840**	0.284	0.753			
Zn	0.962**	0.974**	0.407	0.928**	0.775		
рН	0.125	0.143	-0.450	0.140	0.108	-0.000	
EC (μS cm-1)	-0.295	-0.304	-0.466	-0.394	-0.303	-0.290	-0.427

Уочене су позитивне корелације између As, Cd, Ni, Pb и Zn, што може указивати на заједничко порекло или слично геохемијско понашање. Матрица одражава блиску везу између неколико металних парова као што су As-Cd, As-Ni, As-Pb, As-Zn, Cd-Ni, Сd-Pb, Cd-Zn и Zn-Ni. Вредности коефицијената корелације (r) су у распону од 0,840-0,995, са статистичком значајношћу п <0,01. На подручју, где су експлоатисане и прерађиване руде олова и цинка, добијена корелација је у складу са њиховим геохемијским афинитетима [146]. Међутим, није пронађена статистичка корелација између Сu и других елемената. Извор Cu је комбинација присуства "родитељских" материјала, као и антропогеног фактора [147]. Сличан тип корелације између елемената који указују на заједничко порекло, посебно прераде сулфидних руда, уочен је у другим студијама [148,149].

6.5.2. Минеролошка анализа земљишта

На основу приказаних резултата, минералошком анализом земљишта потребно је издвојити три локалитета специфична по високим концентрацијама тешких метала (локација 1 - слика 25а, локација 4 - слика 25б и локација 8 - слика 25в).



Слика 25а. Минеролошка анализа узорка 1 - локација Рударе



Слика 256. Минеролошка анализа узорка 4 – локација Звечан



Слика 25в. Минералошка анализа узорка 8 – Косовска Митровица

XRD минералошка анализа је потврдила присуство главних минерала као што су кварц (SiO₂), анортит (Ca (Al₂Si₂O₈)) и англизит (PbSO₄), поред додатних минерала као што су пирит, ланаркит, глосарит и лауит. Потврђена је повезаност елемената у траговима са минералима глине. Детектовано је присуство агрегата оксида арсена који садрже концентрације Fe, Mn, Ni и Zn, слика 25-6 и 25-в. Постојали су и изоловани кристали пирита трансформисани у оксиде гвожђа (хематит и магнетит) који нису

повезани са елементима у траговима. Неки узорци су додатно садржали калцит и оксиде појединих елемената, (слика 25)

6.5.3. BCR секвенцијална екстракција

Хемијска спецификација метала (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Sb, Zn, Fe, Mn, Ni, Hg и Co) у земљишту узоркованом у околини флотацијског јаловишта насталог прерадом Пб/Зн руда, пружила је податке о нивоу загађености на подручју Звечана и Косовске Митровице. ВСR секвенцијалном екстракцијом приказана је расподела метала у тлу, који контролише и загађење и геохемијске карактеристике тла, Табели 18. Резултати испитивања показују да тешки метали углавном имају антропогенео порекло, што потврђује њихове концентрације у првој три корака секвенцијалне екстракције (BCR₁, BCR₂ и BCR₃).

Поступак ВСR секвенцијалне екстракције коришћен је за добијање концентрације поменутих елемената у свим фазама (фази растворној у киселинама, редукованој, оксидованој и резидуалној фази), где су средња вредност, стандардна девијација, медијана и вредности опсега приказане у Табели 18. Вредност *recovery* (86% до 115%), добијена из суме садржаја метала по фазама ВСR секвенцијалне екстракције и псеудототалног садржаја метала, показује добро слагање. Слика 26. показује фракције метала у односу на укупну вредност.

Елемент	Фаза BCR	Mean	SD	Md	Min	Max
	f_1	2.990	3.640	1.280	0.050	14.480
As	f_2	14.44	11.99	10.55	0.37	43.81
	f_3	46.46	47.06	32.57	1.64	190.61
	f_4	198.55	404.17	66.67	0.76	1792.64
	f_1	1.458	1.283	0.890	0.138	4.511
Cd	f_2	1.15	0.82	0.87	0.19	3.31
	f_3	0.60	0.27	0.61	0.10	1.20
	f_4	2.80	2.32	2.02	1.37	11.89
	f_1	1.141	0.784	0.934	0.322	3.232
Со	f_2	4.21	1.43	4.29	1.08	7.09
	f_3	3.51	1.70	3.13	1.62	9.30
	f_4	6.64	4.08	5.90	4.04	23.89

Табела 18. Концетрације тешких метала у фракцијама BCR секвенцијалне екстракције

				-		
	f_1	0.343	0.249	0.253	0.080	1.145
Cr	f_2	4.23	2.52	3.64	1.47	13.16
	f3	28.80	22.36	22.81	5.60	109.25
	f_4	62.16	65.87	49.15	18.86	333.52
	f_l	17.978	48.264	4.121	1.940	225.079
Cu	f_2	44.85	65.02	25.20	13.22	316.95
	f_3	75.70	102.65	49.22	28.84	514.74
	f_4	60.69	40.88	50.89	28.79	194.87
	f_1	9.880	17.480	4.367	2.140	78.238
Fe	f_2	1792.08	819.80	1826.45	747.63	3421.94
	f_3	3308	1417	3035	1644	8193
	f_4	28618	21838	21596	15610	112690
	f_1	0.062	0.065	0.038	0.013	0.157
Hg	f_2	0.26	0.47	0.06	0.02	1.53
	f_3	0.13	/	0.13	0.13	0.13
	f_4	0.23	0.47	0.06	0.04	1.72
	f_1	150.1	74.9	117.6	70.2	368.8
Mn	f_2	476.33	251.35	448.84	61.51	1032.06
	f_3	62.42	38.92	54.56	29.45	215.45
	f_4	227.28	171.05	37.33	129.44	897.56
	f_1	4.955	3.406	4.667	1.272	17.387
Ni	f_2	12.55	6.86	10.06	4.63	31.77
	f_3	43.89	43.10	36.58	5.28	200.65
	f_4	76.77	133.25	43.96	6.57	637.27
	f_1	218.9	189.4	189.1	15.1	727.8
Pb	f_2	1155.63	949.46	847.82	99.30	3465.14
	f_3	178.7	187.9	114.6	18.0	891.6
	f_4	1097.63	1856.89	286.70	34.26	6444.42
	f_1	1.991	3.943	0.785	0.173	17.303
Sb	f_2	3.37	5.70	2.13	0.07	27.19
	f_3	6.39	5.60	6.32	0.07	24.65
	f_4	39.43	47.05	18.65	2.43	181.79
	f_1	119.2	86.9	98.8	22.2	395.8
Zn	f_2	457.40	798.24	194.79	60.83	3759.96
	f_3	235.1	316.0	164.3	70.5	1583.2
	f_4	396.6	645.4	194.9	78.7	3090.9

Први корак секвенцијалне екстракције је фракција растворна у киселинама коју чине изменљиви метали и метали везани за карбонат. У поређењу са осталим фракцијама, окарактерисана је као најмобилна и биодоступна за живи свет [150]. У овој фракцији као најмобилнији елементи детектовани су Pb, Cd, Zn и Mn са концентрацијама у опсегу 15,1 – 727,8 mg/kg за Pb, 0,138 – 4,511 mg/kg за Cd, 22,2 – 395,8 mg/kg за Zn и 70.2 – 368.8 mg/kg за Mn. Екстракцијом Pb доминантне концентрације уочене су у карбонатној и органској фракцији. Чињеница да су значајне концентрације Рв формирале комплекс са органским формама [151] потврђује његову концетрацију у току оксидационе фазе 99,30 - 3465,14 mg/kg, слика 26. Такође, у узорцима тла са високим садржајем карбоната, Рb би могло бити повезано са сумпором, а у кораку оксидације ова фракција се може ослободити [152]. Вредности псеудоукупних концентрација Рb биле су у опсегу 1162 – 11178 mg/kg, што показује променљиво обогаћивање тла Рb и преписује се антропогеним уносом загађивача и честицама шљаке на местима топљења [153,154]. На основу слике 26., под киселим условима у присуству фосфата, уочено је повећање Cd везаног за карбонате, тј. повећане концентрације Cd настале су услед растварања карбонатних матрица [155]. Поред везе са карбонатима, уочена је и сорпција Cd на Fe/Mn оксиде [156]. Концентрације Cd које су детектоване у редукционој фази биле су у интервалу од 0,19 - 3,31 mg/kg. Дистрибуција Zn у земљишту утврђена је следећим редоследом: Fe/Mn оксиди > оксидабилна фаза > растворна фаза, односно 60,83-3759,96 > 70,5 - 1583,2 > 22,2 - 395,8 mg/kg. Сорбенти који контролишу дистрибуцију Zn у околини су Fe/Mn оксиди који снажно утичу на његову покретљивост; карбонатни минерали који формирају комплексе са Zn, минерали глине и органске материје [157]. Највећа концентрација Mn пронађена је у редукционој фракцији (61,51 – 1032,06 mg/kg) и показује повезаност са рН тла. Може бити биорасположив биљкама са променом у редокс или рН условима.





Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада "Горње Поље" на животну средину













Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада "Горње Поље" на животну средину



📕 Rastvorna faza 🛛 📓 Fe/Mn faza 🔛 Oksidabilna faza 📓 Rezidualna faza

Слика 26. ВСR секвенцијална екстракција тешких метала у растворној, редукционој, оксидационој и резидуалној фази.

Псеудоукупне концентрације As cy y опсегу од 25,8 - 2183,76 mg/kg са средњом вредношћу од $365,47\pm 613,08$ mg/kg. Добијене вредности су потврдиле резултате [158] да је садржај As висок у површинским слојевима земљишта из најближих подручја до топионице Пб/Зн, као и на површинским слојевима града К. Митровице. Значајне концентрације As детектоване су у редукционој фази, где су измерене вредности биле у интервалу од 1,64 до 190,61 mg/kg. Просторна расподела As у животној средини зависи од геохемијских процеса адсорпције/десорпције и оксидације/редукције који утичу на фиксацију или миграцију As [159]. Кључни фактор миграције As је редокс потенцијал [160]. Оксиди Mn/Fe оксидују As од [As (III)] до [As (V)], који је мање растворљив. Под

редукционим условима, растварањем Fe/Mn (хидро)оксида побољшава се покретљивост As [150]. Поред As, редок потенцијал снажно утиче на дистрибуцију металоида Sb у земљишту. Оксидација [Sb(0)] до [Sb(III)] или [Sb(V)] оправдава присутност Sb у оксидационој фракцији у интервалу од 0,07 до 27,19 mg/kg, као и сорпција на Fe оксиду у редукционој фази (0,07 – 24,65 mg/kg), што контролише токсичност и покретљивост Sb у животној средини [161].

Највише концентрације Си забележене су при узорковању тла у близини одлагалишта јаловине на подручју града К. Митровице. Вредности су биле повишене за узорке 8, 9 и 10, односно 1157,2, 250,7 и 2050,0 mg/kg. ВСR секвенцијалном екстракцијом Си утврђено је да су концентрације у растворној и оксидабилној фази у опсегу 1,94 - 225,07 и 13,22 - 316,95 mg/kg. Доминантне концентрације Си су у резидуалној фракцији у опсегу од 28,84 до 514,74 mg/kg. Fe/Mn оксихидроксиди сорбирају Си, у почетку у заменљивим облицима, а затим га трансформишу у посебно адсорбоване форме, тј. Си у земљишту се јавља као аморфни Mn оксид [162]. На истим координатама уочене су и високе концетрације Ni, које су биле у интервалу 20,71 – 1095,92 mg/kg на површини и 8,66 – 195,58 mg/kg на дубини од 10 cm. Секвенцијалном екстракцијом потвређено је да се Ni може адсорбовати на оксидима Fe/Mn и органским материјама. Дистрибуција Ni се одвија следећим редоследом: редукциона фаза >оксидабилна фаза > мобилна фаза, односно 5,28 -200,65 > 4,63 – 31,77 > 1,27 - 17,8 mg/kg. Повећана покретљивост Ni настаје услед формирања комплекса Ni са неорганским и органским лигандима [163].

Повишене концетрације Hg забележене су на подручју Рудара, у близини Звечана. У узорцима тла означених са 1, 2 и 3 детектована је концентрација 13.034, 1.947 и 1.038 mg/kg. У алкалном земљишту постоји могућност везе између Hg и карбоната, а та чињеница објашњава присуство Hg у мобилној фази у узорку 3, (Табела 18, слика 26). Hg у присуству хлорида и при нижим pH вредностима, формира комплексе са органском материјом [163]. Концентрације Hg у оксидабилној фракцији су у опсегу од 0,04 до 1,53 mg/kg.

Насупрот Hg, повишене концентрације Cr детектоване су у узорцима тла узоркованих на подручју града К. Митровице. У узорцима 6,8,9 и 11 нађена концентрација Cr је 224,27, 725,65, 235,13 и 215,30 mg/kg. Екстракција Cr доминантне концентрације показује у фракцији Fe/Mn (5,60 – 109,25 mg/kg). Присуство Cr у Fe/Mn

фракцији указује на чињеницу да минералне компоненте и pH имају кључну улогу. Стварање [Cr (III)] при ниској pH вредности, растворљивост Cr је већа и јавља се специфична адсорпција на Fe/Mn оксидима [157].

Добијене вредности при детектовању Fe у земљишту указују на значајне високе концентрације у свим узорцима на испитиваном подручју (23120 – 169696 mg/kg). Образац дистрибуције Fe показује значајне концентрације у оксидабилној фракцији што се објашњава чињеницом да органске киселине у тлу могу створити Fe као растворљиви органски комплекс у минералним компонентама тла [164]. Следећа фракција која је потенцијално биорасположива за Fe је Fe/Mn фаза. Вредности су добијене у интервалу од 1644 до 8193 mg/kg. Удео Fe који се ослобађа у овој фракцији је резултат растварања аморфних и, у мањој мери, кисталних оксида [165]. Највећа концентрација Fe забележена је у резидуалној фракцији (15610 – 112650 mg/kg), што га чини недоступним за биљке.

Псеудоукупна концентрација Со је у опсегу од 6,71 до 49,37 mg/kg, а дистрибуција Со условљена је карактеристикама тла као што су pH, редокс потенцијал и хуминским киселинама. На основу слике 26. уочено је да Со формира комплексе са органским лигандима, па су концентрације у оксидабилној фракцији у интервалу од 1,08 до 7,09 mg/kg. Са порастом pH вредности долази до адсорпције Со на Fe/Mn оксидима, а добијене вредности су у количини од 1,62 до 9,03 mg/kg.

BCR 1	Pb > Zn > Mn > Fe > As > Cd > Cu > Ni > Sb > Co > Cr > Hg
BCR 2	Zn > Pb > Fe > Mn > Cu > As > Ni > Cd > Cr > Co > Sb > Hg
BCR 3	Fe > Zn > Pb > Cu > Mn > As > Cr > Sb > Ni > Co > Cd > Hg
BCR 1	Pb > Mn > Zn > Fe > Cu > As > Ni > Cd > Co > Sb > Cr > Hg
BCR 2	Fe > Pb > Mn > Zn > Cu > Ni > Cr > Co > As > Cd > Hg
BCR 3	Fe>Zn>Pb>Cu>Mn>Cr>Ni>Sb>As>Co>Cd
BCR 1	Mn > Zn > Pb > Ni > Fe > Cu > Co > Cd > Sb > As > Cr
BCR 2	Fe > Mn > Pb > Zn > Cu > Ni > Co > As > Cr > Cd > Sb > Hg
BCR 3	Fe > Zn > Mn > Pb > Cu > Ni > As > Cr > Sb > Co > Cd
BCR 1	Pb > Mn > Zn > Cu > As > Ni > Fe > Cd > Sb > Co > Cr
BCR 2	Pb > Fe > Mn > Zn > Cu > As > Ni > Co > Cr > Sb > Cd > Hg
BCR 3	Fe > Zn > Pb > Cu > Mn > Ni > Cr > As > Co > Sb > Cd
BCR 1	Zn > Mn > Pb > Fe > Ni > Cd > Cu > As > Co > Sb > Cr
BCR 2	Fe > Pb > Mn > Zn > As > Ni > Cu > Cr > Co > Cd > Sb > Hg
BCR 3	Fe>Zn>Mn>Pb>Cu>As>Ni>Cr>Co>Sb>Cd
	BCR 1 BCR 2 BCR 3 BCR 1 BCR 2 BCR 3

Табела 19. Редослед покретљивости елемената у траговима у узорцима земљишта

Узорак б	BCR 1	Mn > Pb > Zn > Ni > Fe > Cu > As > Co > Cd > Cr > Sb
	BCR 2	Fe > Pb > Mn > Zn > Cu > Ni > As > Cr > Co > Sb > Cd > Hg
	BCR 3	Fe>Zn>Pb>Ni>Mn>Cr>Cu>As>Co>Cd>Sb
Узорак 7	BCR 1	Pb > Mn > Zn > Cu > Fe > Ni > Co > Sb > Cd > As > Cr
-	BCR 2	Fe > Pb > Mn > Zn > As > Cu > Ni > Co > Cr > Sb > Cd > Hg
	BCR 3	Fe > Zn > Pb > Mn > As > Ni > Cu > Cr > Co > Cd
Узорак 8	BCR 1	Zn > Mn > Fe > Pb > Cu > Ni > Co > Cr > Cd > As > Sb
-	BCR 2	Fe > Pb > Zn > Mn > Cu > Ni > Cr > As > Co > Cd > Sb
	BCR 3	Fe > Ni > Zn > Pb > As > Cr > Mn > Cu > Co > Cd > Sd
Узорак 9	BCR 1	Pb > Mn > Zn > Cu > Sb > Ni > As > Fe > Co > Cd > Cr
-	BCR 2	Fe > Pb > Mn > Zn > Cu > As > Ni > Sb > Co > Cr > Cd
	BCR 3	Fe > Pb > Zn > Cu > Mn > As > Ni > Cr > Sb > Co
Узорак 10	BCR 1	Mn > Zn > Pb > Fe > Ni > Cu > Co > Cr > Sb > As > Cd
-	BCR 2	Fe > Mn > Pb > Zn > Cu > Ni > Co > Cr > Sb > As > Cd
	BCR 3	Fe > Zn > Ni > Mn > Cu > Cr > Pb > Sb > Co > As > Cd
Узорак 11	BCR 1	Mn > Pb > Zn > Ni > Fe > Cu > Sb > Co > Cd > Cr > As
-	BCR 2	Fe > Zn > Mn > Pb > Cu > Ni > Cr > Co > As > Sb > Cd
	BCR 3	Fe > Zn > Ni > Pb > Mn > Cr > Cu > As > Co > Sb > Cd

Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада "Горње Поље" на животну средину

Као што се може видети из Табеле 18, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Sb, Zn, Fe, Mn, Ni, Hg и Со су присутни у киселинској, редукционој, оксидационој и резидуалној фракцији. Сумирањем резултата, утврђено је да у BCR₁ фракцији као најмобилнији елементи детектовани су Pb, Zn и Mn. Такође, иако је примећен низак проценат присутности, метали Ni, Hg, Cd, Co и As, при промени услова околине могу се изменити овај сценарио и представљати потенцијални еколошки ризик. У другом кораку секвенцијалне екстракције, BCR₂, уочено је да су Pb, Zn, As, Co, Cu, Ni, Mn и Cr углавном били повезани са редукционом фракцијом. Метали, Cd, Sb и Fe, такође су показали афинитет према овој фракцији, али у мањим концентрацијама. У BCR₃ фракцији, Hg је претежно везана за органске материје и последично се ослобађа под оксидационим условима у животној средини. As, Cu, Ni и Co су такође били слабо повезани са органским материјалом. Резултати BCR показују да Sb, Hg, Cr и Fe имају највеће пропорције у резидуалним фракцијама, што указује да су ови елементи најнемобилнији и временски потенцијално најмање штетни. Табела 19. даје приказ редоследа покретљивости тешких метала у прикупљеним узорцима тла.

6.5.4. Процена потенцијалног еколошког ризика

Фактор контаминације је коришћен за процену оптерећења загађења земљишта у односу на тешке метале. C_f^i вредности за тешке метале забележене на различитим местима узорковања приказане су у Табели 20.

Узорак	\mathbf{C}^{i}_{f}									
	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn				
1	10.10	3.43	2.47	0.9	0.27	17.06				
2	8.6	2.92	1.4	0.36	0.29	4.1				
3	93.09	2.52	1.33	0.44	1.33	5.75				
4	7.2	5.58	1.90	0.9	0.98	13.1				
5	4.11	6.18	4.14	0.62	1.43	3.87				
6	10.92	7.44	1.79	0.82	3.43	11.83				
7	10.02	6.92	1.68	0.96	1.58	23.33				
8	34.15	2.97	3.22	1.84	14.61	26.87				
9	12.61	6.48	2.68	1.79	2.02	11.7				
10	4.65	3.11	2.19	14.64	3.37	8.37				
11	4.3	3.55	1.04	0.66	3.05	5.2				

Табела 20. Вредности фактора контаминације C_{f}^{i} тешких метала у земљишту.

Према класификацији коју је описао Hackson [105], сви узорци прикупљени у близини флотационе јаловине указивали су на веома загађену природу земљишта. Фактор контаминације био је веома висок за As и Zn, а затим Cd. Вредности за C_f^i су биле: Zn (3,87 - 26,87), As (4,11 - 93,09), Cd (2,52 - 7,44). Према критеријумима оцењивања, може се потврдити да мерна места карактерише висок фактор контаминације. Израчунате вредности за елементе Pb, Ni и Cu имају значајно ниже вредности, а карактерише их низак до умерен фактор контаминације.

Узорак		$R = \sum E_f^i$					
	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	
1	101.03	3.8	4.5	1.35	85.3	2.47	198.45
2	8.6	87.6	1.8	1.45	20.5	1.4	121.3
3	31.01	75.6	2.2	6.65	1.15	1.33	117.94
4	72	167.4	4.5	4.9	65.5	1.903	316.20
5	41.4	184.4	7.15	7.15	19.35	4.14	279.59
6	109.2	223.2	4.1	17.15	59.15	1.79	414.59
7	100.2	207.6	4.8	7.9	116.65	1.68	438.83
8	341.5	89.1	9.2	33.05	134.5	3.22	610.57
9	126.1	194.4	8.95	10.1	58.5	2.68	400.73
10	46.5	93.3	73.2	16.85	41.85	2.19	273.89
11	43	106.5	3.3	15.25	26	1.04	195.09

Табела 21. Резултати процене потенцијалног еколошког ризика метала у узорцима земљишта

У табели 21. дате су прорачунске вредности које се пореде са класама потенцијалног еколошког ризика. Низак потенцијални еколошки ризик, са вредностима E_f^i нижим од 40 у свим узорцима, добијене су за Zn, Cu и Ni. Главни елементи који представљају опасност по животну средину су Cd, Pb и As. Опсег E_f^i вредности за Cd био је у распону од 3,8 до 223, четири мерне тачке су показале већи ($80 < E_f^i < 160$), а пет мерних тачака висок потенцијални ризик по животну средину ($160 < E_f^i < 320$). Аs и Pb су имали нешто ниже вредности у односу на Cd, односно на четири мерна места су показали умерен потенцијални ризик по животну средину ($40 < E_f^i < 80$) и четири мерна места већи потенцијални ризик ($80 < E_f^i < 160$). Према E_f^i вредностима израчунатим за мерно место C8, окарактерисано је са озбиљним потенцијалним еколошким ризиком ($320 < E_f^i$), што је и очекивано, обзиром да се налази у непосредној близини одлагалишта јаловине, (Табела 21).

6.6. Анализа воде и седимента реке Ибар

6.6.1. Дискусија резултата воде реке Ибра и Лесковог потока

Дугорочни антропогени утицај, индустрија и друге активности које су се одвијале на територији Косова и Метохије, условило је да реке овог подручја постану извор загађења многих региона кроз које оне протичу. Река Ибар и њене притоке протичу кроз подручја богата рудама цинка и олова, вековима апсорбују загађена настала рударском и металуршком индустријом. Детектоване концентрације тешких метала у водама реке Ибар и Лесковог потока биле су у границама дозвољених концентрација према европској директиви 75/440/EES, али и према Службеном Гласнику Републике Србије, бр. 23/94. Као што је наведено, метода границе детекције (MDL) такође се користи за дефинисање минималне концентрације анализираних елемената у води измерене са 99 % тачности.

Концентрације арсена биле су испод дозвољене границе за места узорковања 1 и 4. На месту 2 регистрована је концентрација вредности 0,0697 mg/L за As, док је место 3 регистровало концентрацију од 0,0849 mg/L. Генерално, највећа концентрација As била је на месту 3, слика 27. Концентрација за Cd варира; на местима узорковања 1 и 4, вредности су биле нешто мало изнад вредности MDL (0,012 mg/L), док на местима 2 и 3 премашује вредности MDL са 0.2066 mg/L на месту 2 и 0,0933 mg/L на месту 3. Највећа концентрација Cd је регистрована на локацији 3, слика 27. Концентрације Со, Cr и Ni биле су испод дозвољених вредности. Највеће концентрације Со и Си регистроване су на месту 2, слика 27, док су највеће концентрације Cr и Ni регистроване на истом месту, тј. узорак 2, слика 27. Концентрације Рb и Zn биле су изнад дозвољених граница на местима 2 и 3. Zn је показао високу концентрацију и на месту 1. Високи нивои концентрације As, Cd, Pb и Zn на локалитету 2 потичу првенствено од рударског отпада еродираног са обала јаловишта. Као што је наведено, узорак 2 представља воду из Лесковог потока. Лесков поток пролази кроз само јаловиште и дели га на два поља, а затим се улива у реку Ибар. Узорак 3 представља спој реке Ибар и Лесковог потока, тако да поред тешких метала који носи поток, рударски отпад еродиран са речних обала доприноси увлачењу растворених метала у отуда повишен садржај метала на местима 2 И 3. реку, па И

Табела 22. Концентрације тешких метала у узорцима воде из реке Ибар (јединица концентрације је у милиграмима по литру)

										Provodljivos
Узорак	As	Cd	Со	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	pН	t µS/cm ²
	0.0513 ±									48.2
P 1	0.001	0.0274 ± 0.004	0.0307 ± 0.006	0.0169 ± 0.003	0.0640 ± 0.01	0.0119 ± 0.02	0.1056 ± 0.005	0.9503 ± 0.003	6.97	
P 2	0.0697±0.002	0.2066±0.002	0.1854±0.002	0.1090±0.03	0.1015±0.002	0.0191±0.001	0.2427±0.001	5.7643±0.01	6.21	46.8
P 3	0.0849±0.002	0.0933±0.003	0.0995±0.01	0.0837±0.002	0.0970 ± 0.005	0.0160±0.002	0.1284±0.02	4.5280±0.01	6.46	50.4
P 4	0.0262±0.005	0.0215±0.002	0.0218±0.002	0.0141±0.001	0.0641±0.002	0.0116±0.002	0.0122±0.002	0.3424±0.002	7	48.2
MDLs	0.05	0.012	0.028	0.031	0.012	0.01	0.031	0.022		
75/440/EE										
С	0.05	0.005	-	0.05	0.02	-	0.05	0.5		
СЛ. 23/94	0.05	0.01	-	0.5	0.1	0.1	0.1	1.0		

MDL= t_(1-р, n-1)s где је s стандардна девијација, а t је исправна студентова t вредност

European Council Directive 75/440/EEC of 16 June 1975 [166]

Службени гласник Републике Србије, бр. 23/94. [167]





Слика 27. Концентрације тешких метала у водама реке Ибар и Лесковог потока.

Најниже вредности тешких метала измерене су у узорку са мерног места 4, које се налази у Косовској Митровици пре одлагалишта јаловине Горње Поље, (Табела 22). Присутност метала на овој локацији оправдава чињеница да се у реку Ибар улива Ситница која пролази поред Индустријске зоне у јужном делу града. Мерно место број 1 је у Рудару, место после одлагалишта флотацијске јаловине, па присуство повишених концентрација појединих елемената је оправдаво.

У Табели 23. приказане су измерене вредности pH и EC у свим узорцима. pH вредност је била у интервалу од 6.21 до 7.00, што говори да су воде благо киселе до неутралне. Добијене вредности за електропроводљивост су биле у интервалу од 46.8 до 50.4 μ S/cm². Обзиром да су вредности pH неутралне до благо киселе, отуда мања електрична проводљивост јона у испитиваним узорцима. Најниже вредности pH 6.21 детектоване су у узорку P₃, а EC 46.8 μ S/cm² у узорку P₂.

Параметар	II	III	IV	V
mg/L				
As	0.05	0.1	0.2	0.2
	P_1, P_2, P_3, P_4			
Cd	0.01	0.05	0.1	0.2
		P_1, P_2, P_3, P_4		
Со	0.5	1	1.25	1.5
	P_1, P_2, P_3, P_4			
Cr	0.5	1	1.5	1.75
	P_1, P_2, P_3, P_4			
Cu	0.1	0.25	0.4	0.5
	P_1, P_2, P_3, P_4			
Ni	0.5	1	1	1.5
	P_1, P_2, P_3, P_4			
Pb	0.2	0.5	0.75	1
	P_1, P_2, P_3, P_4			
Zn	0.1	1	1.5	2
	P ₁ , P ₄			P ₂ , P ₃

Табела 23. Класификација вода реке Ибар и Лесковог потока на основу концентрација тешких метала

Табела 23. приказује класификацију речне воде и потока према месту узорковања, на основу концентрација тешки метали. Класификација вода је оквирно извршена користећи доступне стандарде у Уредби о класификацији вода [168]. Локације P_2 и P_3 имају категорију V у складу са одређивањем високе концентрације цинка као резултат испуштања рударских флотационих вода у речне токове [169]. За већину других измерених концентрација метала, воде су од II до III категорије. У поређењу са резултатима приказаним у студијама [4] и [170], добијени резултати за воду реке Ибар показују приближне концентрације испитиваних тешких метала.

6.6.2. Дискусија резултата за речне седименте

Присутност повишених концентрација тешких метала у речним седиментима, сматрају се важним индикатором антропогеног утицаја. Уласком у речне токове, тешки метали имају способност таложења у седименту, па су више концентрације присутније у седиментима, него у речним токовима [171,172]. Међутим, при промени физичко хемијских услова, тешки метали се могу десорбовати из седимената и изазвати секундарно загађење у воденим токовима [173,174]. Њихове концентрације је неопходно пратити и проценити, обзиром да тешки метали у речним седиментима за водени систем делују као транспортни агенс. Анализом садржаја појединих елемената у речним наносима могуће је утврдити тренутно стање водене средине и промене које се у њој дешавају [175].

Резултати приказани у Табели 24. показали су варијације у садржају проучаваних елемената у седиментима реке Ибар. Свих осам тешких метала откривено је у свим узорцима седимената. Концентрација As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn кретала се у опсегу: As 28.42 - 231.09 mg/kg, Cd 55,8 - 232.8 mg/kg, Co 8.67 - 29.5 mg/kg, Cr 75.5 - 148.6 mg/kg, Cu 93.5 - 904.4 mg/kg, Ni 51.7 - 140 mg/kg, Pb 472.83 - 1906.28mg/kg и Zn 155.5 - 713.9 mg/kg. Просечна концентрација рангирана по редоследу Pb (1028.63 mg/kg) > Zn (472.22 mg/kg) > Cu (421.86 mg/kg) > As (117.80mg/kg) > Cd (116.13 mg/kg) > Cr (112.74 mg/kg) > Ni (92.32 mg/kg) > Co (18.22 mg/kg). Највеће вредности концентрација већине елемената примећене су на месту 3, локација узорковања у непосредној близини флотацијског одлагалишта. На основу Табеле 24., слике 28 може се видете да места 1 и 2, такође показују повишене концентрације тешких метала, а места узорковања су низводно од реке Ибра, након флотацијског јаловишта Горње Поље. Седимент са места 4, где нема индустријског пражњења, означава високе концентрације Cr, Cu, Ni и Zn (слика 28).

Вредности добијене за испитиване тешке метале су далеко изнад нивоа концентрација предложених од стране (SQO) и светских просечних вредности. Резултати показују да су седименти реке Ибар јако контаминирани. Главни антропогени извори долазе из рударства и металургије олова и цинка.

Табела 24. Концентрације тешких метала у узорцима седимената из реке Ибар и граничене вредности (јединица концентрације је у милиграмима по килограму суве масе)

										EC
										µS/cm⁻
Узорак	As	Cd	Со	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	pН	1
D 1										
P1	167.9±0.5	58±0.62	8.67±0.30	148.6±0.34	558.4±0.40	51.7±0.22	1906.8±0.63	623.06±0.5	6.87	0.337
P2	104.8±0.56	138.3±0.45	18.38±0.10	107±0.21	195.5±0.5	66.1±0.81	1340.75±0.59	359.07±0.58	6.97	0.359
P3	231.09±0.43	232±0.38	29.5±0.56	146±0.35	359.5±0.55	140±0.43	628.±0.63	509.5±0.39	6.71	0.421
P4	57.2±0.41	95.65±0.26	22.12±0.33	75.5±0.29	902.4±0.25	75.8±0.33	795.3±0.26	713.9±0.15	7.19	0.395
P5	28.42±0.23	55.8±0.38	12.41±0.40	86.6±0.10	93.5±0.45	128±0.59	472.83±0.1	155.5±0.33	6.62	0.463
TEL ^a	5.9	0.6	-	37.3	35.7	18	35	123		
SQO ⁶	2.9	0.8	-	-	36	-	85	140		
вСветски										
просек	5	1.4	55.3	126	122.9	102.2	230.75	303		

^а TEL се односи на ниво ефекта прага, Burton (2002) [12].

⁶Ограничење SQO у Холандији, односи се на квалитет наноса, Burton (2002) [176].

в

Klavins

(2000)

[177].





Слика 28. Графички приказ добијених вредности концентрација елемената у седиментима реке Ибар.

Конкретно, Pb и Zn имају већу концентрацију од осталих тешких метала, што је у складу са активностима топљења руде Pb/Zn у погонима РХМК "Трепча" на подручју севера Косова и Метохије. Нижа концентрација других тешких метала вероватно је повезана са мањом количином индустријског пражњења пражњења.

6.7. Показатељи загађења

6.7.1. Фактор контаминације

Фактор контаминације, коришћен је за процену оптерећења загађења седимената реке Ибар у односу на тешке метале. Вредности CF_i за тешке метале забележене на различитим локацијама узорковања представљене су у Табели 25.

Табела 25. Појединачни фактор контаминације CF_i израчунат за наведене тешке метале

	CFi							
Узорак	As	Cd	Со	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
P1	33.58	41.43	0.16	1.18	4.54	0.51	8.26	2.06
P2	20.87	98.78	0.33	0.85	1.59	0.65	5.81	1.18
P3	46.22	166.28	0.53	1.16	2.92	1.37	2.72	1.68
P4	11.44	68.32	0.4	0.6	7.34	0.74	3.45	2.36
P5	5.68	39.85	0.22	0.69	0.76	1.25	2.05	0.51



Слика 29. Фактор контаминације (CF_i) тешких метала у речним седиментима реке Ибар Према класификацији коју је описао Hakanson [105],

• CF_i < 1 указује на низак фактор контаминације,

- $1 \le CF_i < 3$ бода на умерени фактор контаминације,
- 3 ≤ CF_i < 6 указује на значајан фактор контаминације, а
- $CF_i \ge 6$ на веома висок фактор контаминације.

С обзиром на ову класификацију, сва налазишта дуж река Ибар указала су на високо загађену природу седимената. Варијација фактора контаминације сваког испитиваног елемента представљена је на слици 29. Фактор контаминације је био веома висок за As и Cd праћен Pb и Cu. Вредности за CF_i биле су: Cd (39.85 – 166.28), As (5.68 – 46.22), Pb (2.05 – 8.26), Cu (0.76 – 7.34). Према оцењивачком критеријуму, може се потврдити да се мерна места одликују високим фактором контаминације. Израчунате вредности за елементе Zn, Ni, Cr и Co имају знатно ниже вредности и карактерише их низак до умерен фактор контаминације.

6.7.2. Степен загађености и модификовани степен загађености

Степен загађења (C_d) је збир свих фактора контаминације C_f израчунатог за сва места узорковања. Резултати степена загађења за истражене локације представљени су у Табели 26., слика 30. На основу категорија које је дао Хакансон [105], вредности C_d крећу се од 51.01 до 222.88 које указују на врло високу контаминацију испитиваних седимената.

Модификовани степен загађености (mC_d) за пет локација лежи у опсегу од 6.38 до 27.86, (Табела 26.). Место узорковања Р5 има mC_d вредности мало изнад 5, па је окарактерисана према класификацији са високим степеном контаминације. Локације Р1 и Р4 показују вредности изнад 8. Ове локације су дефинисане са веома високим степеном контаминације. Локације Р2 и Р3 леже у изузетно високом степену контаминације, слика 30. Подаци mC_d указују на значајан антропогени утицај на свим локацијама. Употреба система класификације предложене за модификовану једначину [178], преко целог распона mC_d вредности означава висок степен контранације седимената реке Ибар.

	Cd	mCd	PLI
P1	91.72	11.47	3.17
P2	130.06	16.26	2.82
P3	222.88	27.86	4.13
P4	94.65	11.83	3.09
P5	51.01	6.38	1.55

Табела 26. Просек С_d, mC_d и индекса оптерећења загађења (PLI) седимената реке Ибар.



Слика 30. С_d, mC_d и индекса оптерећења загађења (PLI) седимената реке Ибар

Метода која је примењена за процену тешких металних у седиментима је индекс оптерећења загађења (PLI). PLI је дефинисан као број који показује колико пута је садржај испитиваног елемента у седименту већи од концентрације позадине, а указује на укупан ниво токсичности тешких метала у одређеном узорку седимента. Табела 26. даје приказ добијених вредности за PLI. Вредности су добијене у интервалу од 1,55 до 4.13, што указује да су нивои концентрација за тешке метале у свим истражним локацијама премашили позадинске вредности [176,177]. Дијаграм приказан сликом 30. указује де су антропогене активности на истраженом подручју изазвале значајно загађење седимената реке Ибар.
6.7.3. Гео-акумулациони индекс

Израчунали смо појединачне *Igeo* вредности тешких метала на свакој тачки узорковања како бисмо боље разумели појединачне нивое загађења тешким металима и концентрацију тешких метала у површинским седиментима реке Ибар. Резултати су приказани Табелом 27. и Сликом 31.

	Igeo									
Узорци	As	Cd	Со	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn		
P1	2.96	2.18	-1.2	0.75	1.39	2.53	3.48	0.74		
P2	3.76	2.56	-1.52	2.6	0.93	0.64	4.32	0.5		
P3	4.107	2.79	-3.73	-0.74	2.2	-0.96	0.99	0.65		
P4	2.5	2.4	-2.6	1.88	1.6	-0.65	1.1	-0.8		
P5	1.19	2.16	-1.35	-0.51	0.61	-0.93	0.87	2.13		

Табела 27. Индекс геоакумулације (Igeo) тешких метала у седиментима реке Ибар.





Igeo вредности тешких метала кретале су се од -0.51 до 4.107 (слика 31), а просечне вредности су следиле редослед As > Cd > Pb > Cu > Ni > Cr > Zn > Co.

Вредности Igeo за Ni на свим локацијама процењених у студијском региону, је био нижи од нуле. Изузетак је вредност Igeo на месту 1, која је била између 2 и 3, што указује на умерен до јако загађен ниво загађења Ni. Међу загађењем откривеном у читавом истраживаном подручју, загађење није укључивало Со, јер је просечни индекс геолошке акумулације (Igeo) од -2.08 био мањи од нуле. Igeo вредности за Сu, Cr и Zn биле у 1.34, 1.07 и 0.96, респективно. Тако се Си, Сг и Zn могу класификовати као загађивачи II класе, што указује на умерено загађење подручја поменутим металима. As, Cd и Pb су били одговорни за најозбиљнију контаминацију у површинским седиментима реке Ибар. Ідео вредности су биле 2.90, 2.41 и 2.15, респективно. Аз и Рь су се акумулирали на свим местима узорковања, а њихове измерене вредности концентрација премашивале су позадинске вредности. Индекс геолошке акумулације Рь био је највећи у поређењу са индексима преосталих појединачних тешких метала, а његов Igeo износио је 4.32 на мерном месту Р1. Степен контаминације Рb је био V степена, што је указивало на јако до изузетно контаминирано подручје речног седимента. Највећи Igeo As (4.107) израчунат је за место узорковања РЗ, за које је As окарактерисан као озбиљан загаћивач седимената степена V. Највише вредности *Igeo* Cd је показао на мерном месту РЗ (2.79), што га сврстава у III класу, односно умерено до јако загађено подручје речног седимента.

6.8. Метеоролошке карактеристике истраженог подручја

Ветрови су климатски параметри од посебног значаја за стварање метеоролошке слике о посматраном подручју. Узев у целини, на северу Косова дувају ветрови из свих квадраната, али сваки од њих има различите фреквенције. Најфреквентнији ветрови су ветрови северних квадраната, док најдоминантнији су северозападни ветрови. Ибарска долина привлачи огромне ваздушне масе са севера према коме је косовскомитровачки крај отворен.



Слика 32. Ружа ветрова за подручје Звечан, примењена за симулацију.

Током целе године, највећу брзину има југозападни ветар, са просечном брзином од 3.4 m/s, потом северни са просеком од 3.2m/s, северозападни са просеком 3.0 m/s, док најмању просечну вредност имају ветрови са запада од 1.3 m/s. Највећа брзина северних ветрова је током зимског годишњег доба, у интервалу од 8 – 10 m/s, а најмања током лета 1.9 m/s. Југозападни ветрови имају брзину до 8 m/s у зимском периоду, док током лета представљају најутицајније и најчешће присутне ветрове.

Просечна годишња вредност влажности ваздуха износи 77%, што је одлика планинских крајева, са максимумом у децембру (85.7%) и минимумом у августу (60.5%). У току године, забележене су и екстремне вредности, како у летњем тако и зимском периоду, имамо релативну влажност нижу од 30%. Средње вредности као и екстреми узети су у обзир приликом симулације емисије честица са рударског отпада.

6.9. Моделирање ваздушне дисперзије AERMOD

Материјал одложен на флотацијском јаловишту Горње Поље испитан је употребом вишеструких инструменталних техника како би се утврдио пречник, облик и минералогија честица које ветар распршује [26]. За процену квалитета ваздуха коришћен је модел AERMOD View, приказан у функцији расподеле концентрације честица TSP. Након дефинисања извора емисије, временског интервала и рецептора, добијени су резултати који представљају максималне дневне вредности концентрације честица TSP (μ g/m³). Расподела концентрације честица TSP (μ g/m³) у околини флотацијског јаловишта Горње Поље без мера за сузбијање и ублажавање прашине, приказана је на слици 33.



Слика 33. Расподела концентрације честица TSP (µg/m³) у околини флотацијског јаловишта Горње Поље без мера за сузбијање и ублажавање прашине

Резултати добијених концентрација честица указују на значајан утицај прашине у близини флотацијског јаловишта. У непосредној близини извора, максимална концентрација TSP честица износила је 2537 μ g/m³, док су се вредности смањивале са повећањем удаљености, у зони Звечана и Косовске Митровице, вредности су биле нешто изнад 75 μ g/m³. Под стабилним временским условима, који су узети у обзир при симулацији, нивои таложења прашине су достизали опсег око 1600–2000 m око депоније отпада. При промени услова симулације, тј. смањеном релативном влагом и учесталошћу јаких ветрова (3,6–5,7 m/s) који достижу 21,9%, са 1% ветрова који постижу интервал брзине од 8,8 m/s до 11,1 m/s, опсег удара је био шири и интензивнији.

У наставку је приказа симулација под екстремним временским условима, када брзине ветрова могу бити веће од 10 m/s. Симулација показује значајан утицај емисије прашине са јаловишта на околно подручје у овим климатским условима, за које нема података о загађењу. За моделовање у обзир је узета потенцијално нестабилна временска прогноза и удаљеност од 5000 m од извора загађења ради дискретне калкулације на даљину, слика 34. Изразито високе концентрације, преко 5000 µg/m³, могу се уочити на подручју Звечана и Кос. Митровице у датим условима. Дакле, веће подручје, пречника до 5 km је угрожено, али због топографије подручја и околних брда, подручје није веће.



Слика 34. Концентрације честица TSP (µg/m3) у екстремним временским условима при брзини ветра већој од 10 m/s

Такође, спроведена је симулација дисперзије честица са депоније рударског отпада у току једног сата ради процене концентрација на и изван граница посматраног извора. Слика 34 показује вредности које су пријављене као дневне концентрације, тј. просек добијених концентрација извођењем симулације у току једног часа.



Слика 35. Просечна дневна запрашеност у току 1 часа на подручју Звечана и Косовске Митровице

На подручју који припада рудраском постојењу и депонији отпада, просечне једночасовне концентрације су биле у интервалу од 20 до 50 μ g/m³. Просечне концентрације у току једног часа, на подручју Звечана, биле су значајно ниже, у просеку од 0,8 до 5 μ g/m³. У приградском делу Кос. Митровице, симулиране вредности су у интервалу до 10 μ g/m³, што се објашњава појавом неутралне класе ветрова који дувају према граду. Добијени резултати симулације у току 1 часа, приказују добру прихватљивост у односу на вредности МДК (РМ 2.5 – 35 μ g/m³ и РМ 10 – 150 μ g/m³), што указује на минималне ниво запрашености прашином око рударског отпада као и на подручје које се налази низ правац ветра.



Слика 36. Просечна годишња концентрација TSP (µg/m3) на истраженом подручју

Крајњи резултат праћења квалитета ваздуха је дат као просечна годишња концентрација нивоа таложења честица на истраженом терену, слика 36. Вредности добијене симулацијом као просечне годишње концентрације, биле су у инетрвалу од 4 до 218 µg/m³. Резултати AERMOD View моделирања емисије прашине са јаловишта показују релативно добру корелацију са резултатима псеудоукупних концентрација приказаних у једном од претходних поглавља. У оба случаја, најјача контаминација везана је за непосредну близину Пб/Зн топионице и депоније отпада, а ореол контаминације се протеже дуж преовлађујућег смера ветра.

6.10. Резултати матрица за брзу процену утицаја

Компоненте коришћене за матрицу брзе процене у оквиру протокола EIA обухвата 11 физичко - хемијских, 6 биолошко - еколошких и 9 социо-економских - културних компонената. У Табели 28. приказане су вредости матрица процене (RIAM) за истраживано подручје у близини флотацијског отпада.

Табела 28. RIAM коришћен за процену животне средине око флотацијског јаловишта Горње Поље.

Компоненте животне средине		A ₂	B ₁	B ₂	B ₃	EC	СИ
Физичке и хемијске компоненте							
Карактеристике и састав отпада		-2	3	3	3	-36	- B
Стабилност брана јаловишта	2	-1	2	2	3	-14	- A
Испирање тешких метала са јаловишта	2	-2	3	3	3	-36	- B
Контаминирана површина земљишта	2	-2	3	3	3	-36	- B
Мобилност и биодоступност тешких		-1	3	2	3	-16	- A
метала							
Квалитет реке Ибар		-1	2	2	2	-18	- A
Квалитет ваздуха		-2	2	2	2	-36	- B
Квалитет седимената		-1	2	2	2	-24	- A
Поплаве		-1	2	2	3	-14	- A
Ерозија		-1	2	2	3	-7	- A
Санираност јаловишта		-1	3	3	3	-18	- A
Оцена животне средине					- 255	- E	
						255	

Биолошке и еколошке компоненте								
Вегетација дрвећа		-1	3	3	2	- 24	- A	
Копнене животиње		-1	3	2	2	- 14	- A	
Зељаста вегетација		-1	2	2	1	- 15	- A	
Водене биљке	2	-2	3	3	2	- 32	- B	
Рибе	3	-3	3	3	2	- 72	- B	
Копнена фауна	1	+1	2	2	1	+5	+A	
Оцена животне средине						- 52	-C	

Наставак табеле 28.

Социо-економске и културне компоненте							
Локација рударског отпада		-2	3	3	3	-36	-B
Риболов		+1	3	3	3	+18	+A
Здравље локалног становништва		-1	3	3	3	-18	-A
Естетика и квалитет пејзажа		-2	2	2	3	-28	+B
Рекреација и слободно време		+1	2	2	2	+12	+A
Зграде и објекти		+1	3	2	2	+7	+A
Историјски споменици и верски објекти		+1	1	1	1	+3	+A
Коришћење земљишта		+1	3	2	2	+14	+A
Коришћење воде за водоснабдевање	2	+1	3	2	2	+14	+A
Оцена животне средине						-14	-A

Истраживања која су спроведена применом матрица за брзу процену показују да највећи утицај на животну средину потиче од физичких и хемијских компонената. Као што је у претходним поглављима наглашено, ради се о флотацијском јаловишту које није санирано, материјал у околни екосистем разношен је еолским, гравитационим и воденим путем. Одложени отпад врши перманентну контаминацију речне воде, подземних вода и пољопривредног земљишта. Ефлуенти који се инфилтрирају и ослобађају са таложних језера директно одлазе у реку Ибар, нарушавајући квалитет вода из непосредне околине. Матрица показује да је део утицаја појединих компонената реверзибилан али у релативно кратком временском периоду. Кумулативни резултат матрице указује на неке велике негативне промене односно утицаје на животну средину у околини одложеног отпада.

Биолошке и еколошке компоненте животне средине показују умерене негативне промене, тј. утицаје. Ово се објашњава високим утицајем физичких и хемијских компонената. Стациониран отпад на левој обали реке Ибар још увек има значајан утицај на водени екосистем који је оскудан. Иначе, сама локација отпада је без вегетације, а у локалном опсегу је вегетација која не представља заштићене врсте.

Социо-економске компоненте су показале благо негативне промене, тј. утицаје. Међутим, у овом случају можемо рећи да ова компонента има позитиван утицај, обзиром да становништво овог подручја земљиште користи за рекреативне и слободне активности.

Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада "Горње Поље" на животну средину



Слика 37. Графички приказ матрице за брзу процену утицаја флотацијског јаловишта Горње Поље на животну средину

Слика 37. приказује графички резиме RIAM анализе. Слика показује да социоекономске и културне компоненте имају најпозитивнији утицаји у поређењу са осталим компонентама. Према приказаним резултатима у графику, физичко-хемијска компонента је оцењена са највишим негативним утицајем на животну средину. Под утицајем физичко-хемијских компонената, биолошке и еколошке компоненте показују умерено негативан утицај на животну средину.

На основу приказане матрице процене утицаја, можемо закључити да одложени рударски отпад има снажан утицај на компоненте животне средине истраживаног подручја. Матрица је потврдила резултате који који су добијене карактеризацијом отпада и хемијском анализом елемената средине, при чему је реализована детаљна процена утицаја на животну средину.

7. Закључак

Дисертација под насловом "Развој модела процене утицаја рударског отпада Горње Поље на животну средину" имала је за циљ да предложи модел којим ће се добити увид у тренутно стање квалитета животне средина на истраженом подручју. Развијени модел процене утицаја јаловинског отпада на животну средину заснива се на основама холистичке методе EIA применом матрица за брзу процену утицаја (RIAM). Протокол процене утицаја садржи јасно дефинисане смернице за анализу јаловинског отпада, као и свих елемената околине, које су потом укључене у матрицу за брзу процену. Истраживања спроведена у оквиру дисертације дала су следеће резултате:

- 1. С обзиром на старост лежишта јаловинског отпада Горње Поље, широке инструменталне анализе су показале да се метали олово и цинк налазе у облику сулфида, али и у облику растворљивих карбоната, и сулфата, као последица старења и оксидације депоније јаловинског отпада. Потврђено је да у зрнима већим од 1 mm доминирају токсична једињења олова и арсена у растворљивих компоненти јаловине на животну средину и повезују извориште јаловину Горње Поље са загађењем земљишта и реке Ибар. Резултати TCLP теста указују да јаловински отпад представљају велико оптерећење за животну средину. Екстракцијом дејонизованом водом уочен је ризик од испирања Mn, Fe и Zn, док екстракцијом киселом кишом ризик од испирања Mn, As, Fe, Zn и Pb. Ризик од испирања поменутих метала је веома висок због ниске pH вредности и могућности природне појаве киселих киша.
- 2. Метода секвенцијалне екстракције ВСR-а коришћена је за процену могуће покретљивости елемената у тлу након детектованих псеудоукупних концентрација. Поређењем добијених резултата три фракције ВСR-а, можемо закључити да је мобилност свих елемената највећа у редукционим и оксидационим фракцијама. Резултати екстракције показују да су Pb, Zn и Cd били повезани са карбонатима, што их чини мобилним и доступним живом свету. У редукционој фази значајне концентрације показује значајну присутност у оксидабилној фази. Затим, метода потенцијалног еколошког ризика је

примењена за процену ризика, а добијени резултати су показали да Cd, Pb и As представљају висок потенцијални индекс еколошког ризика.

- 3. Концентрације As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn су анализиране у узорцима воде и седиментима реке Ибар. Вредности добијених концентрација испитиваних метала у води реке Ибар и Лековог потока, били су у дозвољеним границама предложених стандарда. Вода са истраживаних локалитета је класификована од II до III категорије, осим за локације P2 и P3 која је класификована у категорију V због високе концентрације цинка. Контаминација речног седимента спроведена је коришћењем индикатора загађења. Просечне вредности од I_{geo} је открио следеће рангирање интензитета контаминација тешким металима речног седимента: As > Cd > Pb > Cu > Ni > Cr > Zn > Co.
- 4. Резултати симулације дисперзије честица, добијене применом апликативног софтвера AERMOD View, показују значајан утицај емисије честица са јаловинског отпада на животну средину. Значајно загађење настаје у екстремним временским условима, при брзини ветра од 10 м/с, где симулиране вредности износе и преко 5000µg/m3. Расподела концентрације честица TSP (µg/m3) у околини флотацијског јаловишта Горње Поље без мера за сузбијање и ублажавање прашине износила је 2537 µg/m3, док су се вредности смањивале са повећањем удаљености, у зони Звечана и Косовске Митровице, вредности су биле нешто изнад 75 µg/m3. Резултати моделирања показују релативно добру корелацију са резултатима псеудоукупних концентрација. У оба случаја, најјача контаминација везана је за непосредну близину Пб/Зн топионице и депоније отпада, а ореол контаминације се протеже дуж преовлађујућег смера ветра.
- 5. На основу приказане матрице процене утицаја, можемо закључити да одложени рударски отпад има снажан утицај на компоненте животне средине истраживаног подручја. Матрица је потврдила резултате који су добијене карактеризацијом отпада и хемијском анализом елемената средине.

У овој дисертацији представљен је модел који подразумева комбиновање квалитативних и квантитативних метода у циљу добијања што релевантније процене утицаја на животну средину. Мултидисципинарно истраживање и примена матрица за брзу процену показали су да је природно окружење око флотацијског јаловишта Горње Поље високо контаминирано подручје. Даља истраживања у погледу процене утицаја треба усмерити ка проналажењу решења за смањење емисије загађујућих материја. Одвајање засновано на величини зрна омогућава неке од опција поновне употребе и рециклаже, попут циљане екстракције вредних минерала. Такође, екстракцијом токсичних једињења, просијавањем и хидрометалуршким процесима рециклаже, обрађени материјал ће бити много ближи стандардима потребним за потенцијалну поновну употребу у водобилансним покривачима активне јаловине. Док се не потврди да је рециклажа јаловинског отпада изводљива, за сада се чини да је санација одлагалишта јаловинског отпада у циљу спречавања загађења и смањења опасности повећањем стабилности косина адекватно решење.

8. Референце:

- 1. Kontopoulos, A.; Komnitsas, K.; Xenidis, A.; Papassiopi, N.; Environmental characterisation of the sulphidic tailings in Lavrion. Minerals Engineering 1995, Volume 8 (10), pp. 1209-1219.
- 2. Paktunc D. Characterization of Mine Wastes for Prediction of Acid Mine Drainage. Environmental Impacts of Mining Activities 1991, pp. 19-40.
- Tošović, R.; Dašić, P.; Ristović, I. Sustainable Use of Metallic Mineral Resources of Serbia from An Environmental Perspective. Environmental Engineering and Management Journal 2016, Volume 15, pp. 2075-2084.
- Milentijević, G., Spalević, Ž., Bjelajac, Ž., Djokić, J., Nedeljković, B. Impact Analysis of Mining Company 'Trepca' to the Contamination of the River Ibar Water, National Vs. European Law Regulations. Metalurgia international 2013, Volume 18, pp. 283-288.
- Milentijević, G., Nedeljković, B., Lekić, M., Nikić, Z., Ristović I., Djokić, J. Application of a Method for Intelligent Multi-Criteria Analysis of the Environmental Impact of Tailing Ponds in Northern Kosovo and Metohija. Energies 2016, Volume 9 (11), pp. 935-952, DOI: 10.3390/en9110935.
- S. Martínez-Martínez, J.A. Acosta, A. Faz Cano, D.M. Carmona, R. Zornoza, C. Cerda. Assessment of the lead and zinc contents in natural soils and tailing ponds from the Cartagena-La Unión mining district, SE Spain. Journal of Geochemical Exploration 2012. Volume 124, pp. 166-175, DOI: 10.1016/j.gexplo.2012.09.004.
- Carmona, D.M., Faz, Á., Arocena, J.M. Cadmium, copper, lead, and zinc in secondary sulfate minerals in soils of mined areas in Southeast Spain. Geoderma 2009, Volume 150, pp. 150–157, DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.01.023.
- Conesa, H.M., Robinson, B.H., Schulin, R., Nowack, B. Metal extractability in acidic and neutral mine tailings from the Cartagena-La Union Mining District (SE Spain). Applied Geochemistry 2008, Volume 23, pp. 1232–1240,
- 9. C.A. Heinrich, P.A. Candela, Fluids and Ore Formation in the Earth's Crust, Treatise on Geochemistry (Second Edition), 2014,Pages 1-28
- Bernhard Dold (2008). Sustainability in metal mining: from exploration, over processing to mine waste management. , 7(4), 275–285. doi:10.1007/s11157-008-9142-y.
- 11. Lottermoser, B.G. Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts, 3rd ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2010.
- 12. Amos, R.T.; Blowes, D.W.; Bailey, B.L.; Sego, D.C.; Smith, L.; Ritchie, A.I.M. Waste-rock hydrogeology and geochemistry. Appl. Geochem. 2015, 57, 140–156.
- 13. Susana Suárez Tamayo, Enrique Molina Esquivel. Industrial development and its impact on the environment. Epidemiología. 2014;52 (3):357-363.
- 14. Vriens, B.; Plante, B.; Seigneur, N.; Jamieson, H. Mine Waste Rock: Insights for Sustainable Hydrogeochemical Management. *Minerals* 2020, *10*, 728.

- Fantone I (2016) A flow-sheet approach to the issue of sulfide-rich tailings. The beneficiation process as a key to the environmental management of copper mines. Ph.D. Thesis, Universita degli studi di Milano doi:10.13130/fantone-irene_phd2016-02-10
- Escobar, A.G., Relvas, J.M.R.S., Pinto, Á.M.M. et al. Physical–Chemical Characterization of the Neves Corvo Extractive Mine Residues: A Perspective Towards Future Mining and Reprocessing of Sulfidic Tailings. J. Sustain. Metall. 7, 1483–1505 (2021).
- 17. VALENTE, T., & LEALGOMES, C. (2009). Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage. Science of The Total Environment, 407(3),
- 18. Valente, T. Modelos de caracterização do impacte ambiental para escombreiras reactivas equilíbrio e evolução de resíduos de actividade extractiva. PhD. thesis, Universidade do Minho, Portugal, 2004.
- 19. B. Rezaie and A. Anderson, Sustainable resolutions for environmental threat of the acid mine drainage, Science of the Total Environment (2018),
- 20. Anawar, Hossain Md (2015). Sustainable rehabilitation of mining waste and acid mine drainage using geochemistry, mine type, mineralogy, texture, ore extraction and climate knowledge. Journal of Environmental Management, 158, 111–121.
- 21. Valente T, Leal Gomes C. Fuzzy modelling of acid mine drainage environments using geochemical, ecological and mineralogical indicators. Environ Geol 2008.
- 22. Sainz A, Grande JA, de la Torre ML. Characterization of heavy metal discharge into the Ria of Helva. Environ Int 2004;30:557–66.
- 23. Elbaz-Poulichet F, Braungardt C, Achterberg E, Morley N, Cossa D, Beckers J, et al. Biogeochemistry in the Tinto-Odiel rivers (Southern Spain) and in the Gulf of Cadiz: a synthesis of the results of TOROS project. Cont Shelf Res 2001;21:1961–73.
- 24. Gray, N. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. Environmental Geology **30**, 62–71 (1997).
- 25. Simate, G.S., Ndlovu, S., 2014. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. J. Environ. Chem. Eng. 2, 1785–1803
- Galjak, J., Đokić, J., Gurešić, D., Jovic, S., & Milentijević, G. (2020). Evaluation of acid mine drainage kinetics in the lead-zinc mine. Arabian Journal of Geosciences, 13(10). doi:10.1007/s12517-020-05382-y
- 27. Pérez-López R, Nieto JM, Alvarez-Valero AM, Almodôvar GR. Mineralogy of the hardpan formation processes in the interface between sulfide-rich sludge and fly ash: applications for acid mine drainage mitigation. Am Mineral 2007;92:1966–77
- Lottermoser B, Ashley P. Mobility and retention of trace elements in hardpancemented cassiterite tailings, north Queensland, Australia. Environ Geol 2006;50:835–46.
- 29. Brill H, Floc'h JP (2001) Le devenir des metaux provenant des anciennes mines; l'exemple du Massif Central franc,ais. Geologues 130(131):233–241

- 30. Heikkinen PM, Ra⁻⁻isa⁻⁻nen ML, Johnson RH (2009) Geochemical characterisation of seepage and drainage water quality from two sulphide mine tailings impoundments: acid mine drainage versus neutral mine drainage. Mine Water Environ 28:38–49.
- 31. Hammarstrom JM, Seal II RR, Meier AL, Jackson JC. Weathering of sulfidic shale and copper mine waste: secondary minerals and metal cycling in Great Smoky Mountains National Park, Tennessee, and North Carolina, USA. Environ Geol 2003;45:35–57.
- 32. Harris DL, Lottermoser BG, Duchesne J. Ephemeral acid mine drainage at the Montalbion silver mine, North Queensland. Aust J Earth Sci 2003;50:797–809.
- Souissi, R., Souissi, F., Chakroun, H. K., & Bouchardon, J. L. (2012). Mineralogical and Geochemical Characterization of Mine Tailings and Pb, Zn, and Cd Mobility in a Carbonate Setting (Northern Tunisia). Mine Water and the Environment, 32(1), 16–27.
- 34. N.F. Gray (1998). Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems. , 32(7), 0–2134.
- 35. R.Y. Olobatoke and M. Mathuthu. Heavy Metal Concentration in Soil in the Tailing Dam Vicinity of an Old Gold Mine in Johannesburg, South Africa. Canadian Journal of Soil Science
- 36. Kontopoulos, A.; Komnitsas, K.; Xenidis, A.; Papassiopi, N.; Environmental characterisation of the sulphidic tailings in Lavrion. Minerals Engineering 1995, Volume 8 (10), pp. 1209-1219, DOI: 10.1016/0892-6875(95)00085-5.
- 37. Kaninga, B.K., Chishala, B.H., Maseka, K.K. et al. Review: mine tailings in an African tropical environment—mechanisms for the bioavailability of heavy metals in soils. Environ Geochem Health 42, 1069–1094 (2020). https://doi.org/10.1007/s10653-019-00326-2
- R.Y. Olobatoke and M. Mathuthu. Heavy Metal Concentration in Soil in the Tailing Dam Vicinity of an Old Gold Mine in Johannesburg, South Africa. Canadian Journal of Soil Science
- Moore, J. N., & Luoma, S. N. (1990). Hazardous wastes from large-scale metal extraction. Environmental Science & Technology, 24, 1278–1285. doi:10.1021/es00079a001.
- El Khalil, H., El Hamiani, O., Bitton, G., Ouazzani, N., & Boularbah, A. (2008). Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: Monitoring metal content and toxicity of soil runoff and groundwater. Environmental Monitoring and Assessment, 136, 147–160. doi:10.1007/s10661-007-9671-9.
- 41. Getaneh W., Alemayehu T., Metal contamination of the environment by placer and primary gold mining in the Adola region of southern Ethiopia, Environ. Geol., 50(3), 2006, 339–352
- 42. Gutiérrez, M., Mickus, K., & Camacho, L. M. (2016). Abandoned Pb Zn mining wastes and their mobility as proxy to toxicity: A review. Science of The Total Environment, 565, 392–400.
- 43. Castillo, S., Jesús, D., De La Campa, A.M.S., González-Castanedo, Y., Fernández-Caliani, J.C., Gonzalez, I., Romero, A., 2013. Contribution of mine wastes to

atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (rio tinto mines, spain). Sci. Total Environ. 449, 363–372.

- 44. M. A. Ashraf,1 M. J. Maah,1 and I. Yusoff. Chemical Speciation and Potential Mobility of Heavy Metals in the Soil of Former Tin Mining Catchment. The Scientific World Journal Volume 2012, Article ID 125608, 11 pages doi:10.1100/2012/125608
- 45. Gholizadeh A., Borůvka L., Seberioon M.M., Kozák J., Vašát R., Němeček K. (2015): Comparing different data pre-processing methods for monitoring soil heavy metals based on soil spectral features. Soil and Water Research, 10: 218–227
- 46. Amponsah-Dacosta, F. (2015). A field-scale performance evaluation of erosion control measures for slopes of mine tailings dams. In Presented at the 10th international conference on acid rock drainage and IMWA annual conference. Santiago: Gecamin
- Gordon E. Brown Jr., Andrea L. Foster, and John D. Ostergren. Gordon E. Brown Jr., Andrea L. Foster, and John D. Ostergren. PNAS March 30, 1999 96 (7) 3388-3395; <u>https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3388</u>
- 48. Ljiljana M Babincev. Heavy Metals in Soil and Application of New Plant Materials in the Process of Phytoremediation. J Bioremediat Biodegrad, an open access journal ISSN: 2155-6199 Volume 8, Issue 6
- 49. Stafilov, T., Aliu, M., Sajn, R. (2010). Arsenic in Surface Soils Affected by Mining and Metallurgical Processing in K. Mitrovica Region, Kosovo. Int . J. Environ. Res. Public Health 7, no. 11: 4050-4061
- 50. ZAJEDNIČKO STUPANJE U AKCIJU: UPRAVLJANJE INDUSTRIJSKIM OTPADOM KOMBINATA TREPČA Izveštaj o međunarodnoj konferenciji Kosovska Mitrovica, između 19. i 20. septembra 2011. Godine.
- Alvarez-Valero A.M., Perez-Lope R., Delgado J., Nieto J.M. Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure. Journal of Geochemical Exploration 102 (2009) 87–94.
- 52. Grégoire Pascaud, Thibaut Lévèque, Marilyne Soubrand, Salma Boussen, Emmanuel Joussein, et al.. Environmental and health risk assessment of Pb, Zn, As and Sb in soccer field soils and sediments from mine tailings: solid speciation and bioaccessibility. Environmental Science and Pollution Research, Springer Verlag, 2014, Vol. 21 (n° 6), pp. 4254-4264
- 53. Moncur, M.C., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Jambor, J.L. Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. Applied Geochemistry, vol. 20, issue 3, pp. 639-659, 2005.
- Romero, F. M., Armienta, M. A., González-Hernández, G. Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. Applied Geochemistry, Vol. 22, issue 1, pp. 109-127, 2007.

- 55. Nieva N.E., Borgnino L., García M.G., Long term metal release and acid generation in abandoned mine wastes containing metal-sulphides. Environ Pollut. Pp 264-276. doi: 10.1016/j.envpol.2018.06.067. 2018
- 56. Feng Shen, Renmei Liao, Amjad Ali, Amanullah Mahar, Di Guo, Ronghua Li, Xining Sun, Mukesh Kumar Awasthia, Quan Wang, Zengqiang Zhang. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil near a Pb/Zn smelter in Feng County, China. Ecotoxicology and Environmental Safety 139 (2017) 254–262
- 57. Naghmeh Soltani, Behnam Keshavarzi, Farid Moore, Armin Sorooshian, Mohamad Reza Ahmadi. Distribution of potentially toxic elements (PTEs) in tailings, soils, and plants around Gol-E-Gohar iron mine, a case study in Iran. Environ Sci Pollut Res Int. 2017 Aug; 24(23): 18798–18816.
- 58. Gutiérrez, M., Mickus, K., & Camacho, L. M. (2016). Abandoned Pb Zn mining wastes and their mobility as proxy to toxicity: A review. Science of The Total Environment, 565, 392–400.
- 59. Lanlan Lu, Guijian Liu, Jie Wang, Yaqin Wu. Bioavailability and mobility of heavy metals in soil in vicinity of a coal mine from Huaibei, China. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal Volume 23, 2017 Issue 5. 1164-1177.
- 60. Sajn R, Aliu M, Stafilov T, Alijagić J (2013) Heavy metal contamination of topsoil around a lead and zinc smelter in Kosovska Mitrovica/ Mitrovicë, Kosovo/Kosovë. J Geochem Explor 134:1–16. doi:10. 1016/j.gexplo.2013.06.018
- Strmić Palinkaš, S., Palinkaš, L., Lüders, V., Molnar, F., P-T-X conditions of mineralizing fluids from Pb-Zn-Ag hydrothermal-metasomatic deposit Stari Trg, Trepča, Kosovo, Architecture of collisional orogens / Franz Neubauer (ur.).Salzburg, 2007. pp. 71-72
- 62. Frese, S.D.; Klitgaard, R.; Pedersen, E.K. Environmental Management in Kosovo. Heavy Metal Emission from Trepca; TekSam Report; Institut for Miljo, Teknologi og Samfund: Roskilde, Denmark, 2004; p.144
- 63. Smiljana Marković, Biljana Vučković, Ljiljana Nikolić-Bujanović, Sanja Mrazovac Kurilić, Nataša Todorović, Jovana Nikolov, Anja Jokić, Boban Đokić. Heavy metals and radon content in spring water of Kosovo. Scientific Reports (2020) 10:10359
- 64. Đokić J., Milentijević G., Nedeljković B.: Exploring Possibilities for Tailing Waste Deposit Management Mitrovica Innovations Scientific International Conference – MISIC 2015: The Role of Business in Sustainable Development in the Western Balkans, 15-16 September, Pristina and Mitrovica, pp. 185-192, 2015
- 65. Nannoni F, Protano G, Riccobono F (2011) Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in Northern Kosovo. Geoderma 161:63–73. doi:10.1016/j.geoderma.2010.12.008
- Borgna L, Di Lella LA, Nannoni F, Pisani A, Pizzetti E, Protano G, Riccobono F, Rossi S (2009) The high contents of lead in soils of Northern Kosovo. J Geochem Explor 101:137–146. doi:10.1016/j.gexplo.2008.05.001
- 67. Barać, N., Škrivanj, S., Bukumirić, Z. et al. Environ Sci Pollut Res (2016) 23: 9000. https://doi.org/10.1007/s11356-016-6142-2

- Behrami, S., Bajraktari, F., & Zogaj, N. Kosovo Environment Protection Agency, (2008). Ground water pollution in Mitrovica and surroundings. Retrieved from <u>http://balwois.com/balwois/administration/full_paper/ffp-1084.pdf</u>
- 69. Nannoni , F., Protano, G., & Riccobono, F. (2011). Uptake and bioaccumulation of heavy elements by two earthworm species from a smelter contaminated area in northern Kosovo. Soil Biology and Biochemistry 43(12),2359-2367.
- Krasniqi, I., Fejza, I., Avdullahi, S., Vasjari, M., Vaso, K., Krasniqi, K., & Behrami, A. (2010). Level of heavy metals and the impact of anthropogenic pollution on some alternative springs in drenica and mitrovica zone - kosovo. Journal of International Environmental Application and Science, 5(2), 186-194.
- 71. Rexhepi, F., Rugova, A., Arbneshi, T. (2010). **Assessment of Heavy Metal Pollution in Ibër River Sediment. Ohrid, Republic of Macedonia: BALWOIS. Retrieved in September 16, 2011, from http://balwois.com/balwois/administration/full_paper/ffp-1681.pdf
- 72. Ferat Shala Milaim Sadiku, Blerim Rexha, Bedri Dragusha, Sala Berisha Shala. Industrial landfill source of air pollution in Mitrovica. Environment, Energy Planning and Pollution. ISBN: 9781-61804-012-1.
- 73. Afrim Syla, Agron Veliu. Environmental Impact Assessment For Particulate Matter Heavy Metals In Air Mitrovica Region. International Conference on Water Observation and Information System for Decision Support, Balwois 2006, 23-26May, Ohrid, Republic of Macedonia.
- 74. Sylë Tahirsylaj, Islam Fejza, Sabri Avdullahi, Letafete Latifi. Spatial Distribution of Settled Air Pollution in Mitrovica-Comparison Between Seasons 2006-2007. J. Int. Environmental Application & Science, Vol. 3 (4): 296-300 (2008).
- 75. Shala, F., Dragusha, B., & Sadiku, M. (n.d.). Air pollution in the area around the mining complex Trepça in Kosovo. 310-314. Retrieved in September 16, 2011 from <u>http://www.wseas.us/e-library/conferences/2010/Cambridge/EE/EE-50.pdf</u>
- 76. Shala, F., Sadiku, M., Rexha, B., Dragusha, B., & Shala, S. (2011, July). Industrial landfill source of air pollution in mitrovica. Proceedings of the 5th wseas international conference on waste management, Romania.
- 77. Jeffrey R. Bacona, Christine M. Davidson. Is there a future for sequential chemical extraction? Analyst, 2008, 133, 25–46.
- 78. Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 51(7).
- 79. Golia, Evangelia E.; Tsiropoulos, Nikolaos G.; Dimirkou, Anthoula; Mitsios[†], Ioannis (2007). Distribution of heavy metals of agricultural soils of central Greece using the modified BCR sequential extraction method. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 87(13-14), 1053–1063.
- Andersen, Martin K.; Refsgaard, Anne; Raulund-Rasmussen, Karsten; Strobel, Bjarne W.; Hansen, Hans C. B. (2002). Content, Distribution, and Solubility of Cadmium in Arable and Forest Soils. Soil Science Society of America Journal, 66(6), 1829–.
- 81. Anderson, Peter; Davidson, Christine M.; Duncan, Ailsa L.; Littlejohn, David; Ure, Allan M.; Garden, Louise M. (2000). Column leaching and sorption experiments to

assess the mobility of potentially toxic elements in industrially contaminated land. Journal of Environmental Monitoring, 2(3), 234–239.

- F. Douay; C. Pruvot; C. Waterlot; C. Fritsch; H. Fourrier; A. Loriette; G. Bidar; C. Grand; A. de Vaufleury; R. Scheifler (2009). Contamination of woody habitat soils around a former lead smelter in the North of France. , 407(21), 5564–5577
- Bronwyn L. Larner; Andrew J. Seen; Anne S. Palmer; Ian Snape (2007). A study of metal and metalloid contaminant availability in Antarctic marine sediments. , 67(10), 0–1974.
- Besser, John M.; Ingersoll, Christopher G.; Brumbaugh, William G.; Kemble, Nile E.; May, Thomas W.; Wang, Ning; MacDonald, Donald D.; Roberts, Andrew D. (2015). Toxicity of sediments from lead-zinc mining areas to juvenile freshwater mussels (Lampsilis siliquoidea) compared to standard test organisms. Environmental Toxicology and Chemistry, 34(3), 626–639.
- 85. Modupe Jimoh; Wolfgang Frenzel; Volkmar Müller (2005). Microanalytical flowthrough method for assessment of the bioavailability of toxic metals in environmental samples. , 381(2), 438–444
- 86. M. Anju; D.K. Banerjee (2010). Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. , 78(11), 0–1402.
- Ozge Hanay; Halil Hasar; Nilufer Nacar Kocer (2009). Effect of EDTA as washing solution on removing of heavy metals from sewage sludge by electrokinetic. , 169(1-3), 703–710.
- Hughes, J.C.; Noble, A.D. (1991). Extraction of chromium, nickel and iron and the availability of chromium and nickel to plants from some serpentinite-derived soils from the eastern Transvaal as revealed by various single and sequential extraction techniques. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 22(17-18), 1753– 1766.
- Kennedy, V. H.; Sanchez, A. L.; Oughton, D. H.; Rowland, A. P. (1997). Use of Single and Sequential Chemical Extractants to Assess Radionuclide and Heavy Metal Availability From Soils for Root Uptake. The Analyst, 122(8), 89R–100R.
- 90. Miragaya, J. G. & Sosa A. M. (1994). Trace metals in Valencia lake (Venezuela).Water, Air andSoil Pollution, 77, 141-150.
- Nastja Rogan, Tadej Dolenec ,Todor Serafimovski ,Goran Tasev, Matej Dolenec. Distribution and mobility of heavy metals in paddy soils of the Kocani Field in Macedonia. Environ Earth Sci (2010) 61:899–907.
- 92. A. V. Filgueiras, I. Lavilla, C. Bendicho. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. J. Environ. Monit., 2002, 4, 823–857.
- 93. Ure, A. M.; Quevauviller, Ph.; Muntau, H.; Griepink, B. (1993). Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 51(1-4), 135–151.
- 94. Mouhsine ESSHAIMI, Naaila OUAZZANI, Abdelhay EL GHARMALI, Fatima BERREKHIS, Manuel VALIENTE, Laila MANDI. Speciation of Heavy Metals in

the Soil and the Tailings, in the Zinc-Lead Sidi Bou Othmane Abandoned Mine. 2013. Environmental Earth Sciences 3(8):138-146.

- 95. Augustine Avwerosuo Chokor. Chemical Assessment of Heavy Metals Contaminated Soil: A Review of Evaluation Indices. American Journal of Environmental Protection. 2019; 7(2):34-40.
- 96. Pickering, W.F. (1986). Metal ion speciation soils and sediments (a review). , 1(1), 83–146.
- 97. Christine Gleyzes; Sylvaine Tellier; Michel Astruc (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. , 21(6-7), 451–467.
- Ahnstrom, Z.S.; Parker, D.R. (1999). Development and Assessment of a Sequential Extraction Procedure for the Fractionation of Soil Cadmium. Soil Science Society of America Journal, 63(6), 1650
- 99. Cabral, A.R., Lefebvre, G. Use of Sequential Extraction in the Study of Heavy Metal Retention by Silty Soils. Water, Air, & Soil Pollution **102**, 329–344 (1998).
- 100. Ross A. Sutherland (2010). BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. , 680(1-2), 10–20.
- 101. Caporale, A.G., Violante, A. Chemical Processes Affecting the Mobility of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments. Curr Pollution Rep 2, 15–27 (2016).
- 102. Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sediment ecological approach. *Water Res.* 1980;**14**:975–1001. doi: 10.1016/0043-1354(80)90143-8.
- 103. Min, X., Xie, X., Chai, L., Liang, Y., Li, M., & Ke, Y. (2013). Environmental availability and ecological risk assessment of heavy metals in zinc leaching residue. Transactions of the Nonferrous Metals Society of China, 23, 208–218
- 104. Kerolli-Mustafa,M., Fajković, H., Rončević, S., &Ćurković, L. (2015). Assessment of metals risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepça Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure. Journal of Geochemical Exploration, 148, 161–168
- 105. Burton, G. A. (2002). Sediment quality criteria in use around the world. Limnology, 3, 65–75
- 106. Özkan, E. Y. (2012). A new assessment of heavy metal contaminations in an eutrophicated bay (Inner Izmir Bay, Turkey). Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 12, 135–147.
- 107. Abrahim, G. M. S., & Parker, R. J. (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. Environmental Monitoring and Assessment, 136, 227–238.
- 108. Tomlinson, D. C., Wilson, J. G., Harris, C. R., & Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. Helgoland Marine Research, 33(1), 566–575.
- 109. Mohiuddin, M., Ogawa, Y., Zakir, H. M., Otomo, K., & Shikazono, N. (2011). Heavy metals contamination in water and sediments of an urban river in a developing country. International Journal of Environmental Science and Technology, 8(4), 723–736.

- 110. Müller, G. (1969). Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. GeoJournal, 2, 108–118.
- 111. Gaur, V.K., Sanjay, K.G., Pandey, S.D., Gopal, K. and Mısra, V. 2005. Distribution of heavy metals in sediment and water of River Gomti. Environmental Monitoring and Assessment, 102: 419-433. doi: 10.1007/s10661-005-6395-6
- 112. He, S. (1998). Geochemical background of supergene sediments in Guiz. *Guizhou Geol.* 15 (2), 149–156 [in Chinese]. doi:10.1016/s0269-7491(00)00243-8.
- 113. Georgian, T., & Osborn, K. (2003). Determining 'reliable detection limits' (RDLs) for environmental analyses. Quality Assurance, 8, 1–9.
- 114. Johnson M., Isakov V., Touma J.S., Mukerjee S., Ozkaynak H. Evaluation of land–use regression models used to predict air quality concentrations in an urban area Atmospheric Environment, 44 (2010), pp. 3660-3668
- 115. Cimorelli A.J., Perry S.G., Venkatram A., Weil J.C., Paine R.J., Wilson R.B., Lee R.F., Peters W.D., Paumier J.O. AERMOD: description of model formulation. U.S. Environmental Protection Agency Report, EPA 454/R–03–002d, North Carolina (2003), 85 pages
- 116. Perry S.G., Cimorelli A.J., Paine R.J., Brode R.W., Weil J.C., Venkatram A., Wilson R. B., Lee R.F., Peters W.D. AERMOD: a dispersion model for industrial source applications. Part II: model performance against 17 field study databases Journal of Applied Meteorology, 44 (2005), pp. 694-708
- 117. Leonor Maria Turtos Carbonell, Madeleine Sanchez Gacita, Jose de Jesus Rivero Oliva, Larisa Curbelo Garea, Norberto Diaz Rivero, Elieza Meneses Ruiz, Methodological guide for implementation of the AERMOD system with incomplete local data, Atmospheric Pollution Research, Vol 1, Issue 2, 2010, 102-111.
- 118. Gibson, Mark D.; Kundu, Soumita; Satish, Mysore (2013). Dispersion model evaluation of PM2.5, NOx and SO2 from point and major line sources in Nova Scotia, Canada using AERMOD Gaussian plume air dispersion model. Atmospheric Pollution Research, 4(2), 157–167.
- 119. Deardorff, J. W. 1972. Numerical investigation of neutral and unstable planetary boundary layers. J. Atmos. Sci. 29:91–115.
- 120. ISO 5667-1. (2006). Water quality—sampling—part 1: guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques.
- 121. ISO 5667-15. (2009). Water quality—sampling—part 15: guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples.
- 122. ISO 10390. (2005). Soil quality-determination of pH.
- 123. US Environmental Protection Agency. (1994). Method 3015. Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts.
- 124. US Environmental Protection Agency 6010C (2007). Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.
- 125. US Environmental Protection Agency 3051A. (2007). Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.
- 126. US Environmental Protection Agency. (1994). Method 3015. Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts.

- 127. US Environmental Protection Agency 6010C (2007). Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.
- 128. US Environmental Protection Agency 3051A. (2007). Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.
- 129. Јаковљевић, М., Пантовић, М., Благојевић, С. 1995. Практикум из хемије земљишта и вода. Пољопривредни факултет, Београд.
- 130. Bremner, J.M. and Keeney, D.R. 1965. Steam distillation methods for determination of ammonium, nitrate and nitrite. Anal. Chim. Acta 32:485-495.
- 131. Haby, V.A., M.P. Russelle, and E.O. Skogley. 1990. Testing soils for potassium, calcium, and magnesium. In Westerman, R.L. (ed). Soil Testing and Plant Analysis. 3rd edition. ASA-SSSA, Madison.
- 132. Stojmenović M., Pašalić S., Kragović M., Influence of the Underground Mining Waste on the Environmental Tailings and Wastewater Characterization, Underground Mining Engineering 31 (2017) 85-100
- 133. Mackenyie R.C. (1970) Differential thermal analysis. London: Academic Press INC.
- 134. S. Sr. J. Warne and P. Bayliss, The Differential Thermal Analysis of Cerussite, The American Mineralogist, Vol. 47, September-October, 1962.
- 135. Levei E, Frentiu T, Ponta M, Tanaselia C, Borodi G. Characterization and assessment of potential environmental risk of tailings stored in seven impoundments in the Aries river basin, Western Romania. Chem Cent J. 2013;7:1–14.
- 136. Lim, Mihee; Han, Gi-Chun; Ahn, Ji-Whan; You, Kwang-Suk; Kim, Hyung-Seok (2009). Leachability of Arsenic and Heavy Metals from Mine Tailings of Abandoned Metal Mines. International Journal of Environmental Research and Public Health, 6(11), 2865–2879
- 137. Kim M, Ahn K, Jung Y. Distribution of inorganic species in mine tailings of abandoned mines from Korea. *Chemosphere*. 2000;49:307–312
 - 138. Haby, V.A., M.P. Russelle, and E.O. Skogley. 1990. Testing soils for potassium, calcium, and magnesium. In Westerman, R.L. (ed). Soil Testing and Plant Analysis. 3rd edition. ASA-SSSA, Madison, WI.
 - 139. Official Gazette of the Republic of Serbia, No. 23/94.
 - 140. Sun Z, Xie X, Wang P, Hu Y, Cheng H. Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: A case study from a polymetallic mine in South China. Sci Total Environ. 639, 217-227, 2018.
 - 141. NANNONI F., PROTANO G., RICCOBONO F. Uptake and bioaccumulation of heavy elements by two earthworm species from a smelter contaminated area in northern Kosovo. Soil Biology & Biochem 43 (12), 2359—2367, 2011.
 - 142. ŠAJN R., ALIU M, STAFILOV T, ALIJAGIĆ J. Heavy metal contamination of topsoil around a lead and zinc smelter in Kosovska Mitrovica/Mitrovicë, Kosovo/Kosovë. J Geochem Explor 134, 1–16. 2013.
 - 143. SOLTANI N, KESHAVARZI B, MOORE F, SOROOSHIAN A, AHMADI MR. Distribution of potentially toxic elements (PTEs) in tailings, soils, and plants around GolE-Gohar iron mine, a case study in Iran. Env Sci Pollut Res Int. 24, 18798-816, 2017.

- 144. LI P, LIN C, CHENG H, DUAN X, LEI K. Contamination and health risks of soil heavy metals around a lead/zinc smelter in southwestern China. Ecotoxicol Environ Saf 113, 391–399, 2015.
- 145. KRIBEK B, MAJER V, PASAVA J, KAMONA F, MAPANI B, KEDER J, ETTLER V. Contamination of soils with dust fallout from the tailings dam at the Rosh Pinah area, Namibia: regional assessment, dust dispersion modeling and environmental consequences. J Geochem Explor 144, 391–408, 2014.
- 146. ANJU M, BANERJEE DK. Multivariate statistical analysis of heavy metals in soils of a Pb–Zn mining area, India. Environ Monit Assess. 184 (7), 4191–4206. 2012.
- 147. WU, J, LONG J, LIU L, LI J, LIAO H, ZHANG M, ZHAO C, WU Q. Risk Assessment and Source Identification of Toxic Metals in the Agricultural Soil around a Pb/Zn Mining and Smelting Area in Southwest China. Int. J. Environ. Res. Public Health 15 (9), 1838 2018.
- 148. NAZZAL Y, BARBULESCU A, HOWARI F, AL-TAANI AA, IQBAL J, XAVIER CM, SHARMA M, DUMITRIU CS Assessment of Metals Concentrations in Soils of Abu Dhabi Emirate Using Pollution Indices and Multivariate Statistics. Toxics 9 (5), 95, 2021.
- 149. SUNGUR A., SOYLAK M., OZCAN H. Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability, Chemical Speciation & Bioavailability, 26 (4), 219-230. 2014.
- 150. C. Sierra, O. Ruíz-Barzola, M. Menéndez, J. R. Demey, and J. L. Vicente-Villardón, "Geochemical interactions study in surface river sediments at an artisanal mining area by means of Canonical (MANOVA)-Biplot," Journal of Geochemical Exploration, vol. 175, pp. 72–81, 2017.
- 151. Gholizadeh A., Borůvka L., Seberioon M.M., Kozák J., Vašát R., Němeček K. (2015): Comparing different data pre-processing methods for monitoring soil heavy metals based on soil spectral features. Soil and Water Research, 10: 218–227
- 152. Amponsah-Dacosta, F. (2015). A field-scale performance evaluation of erosion control measures for slopes of mine tailings dams. In Presented at the 10th international conference on acid rock drainage and IMWA annual conference. Santiago: Gecamin
- 153. Gordon E. Brown Jr., Andrea L. Foster, and John D. Ostergren. Gordon E. Brown Jr., Andrea L. Foster, and John D. Ostergren. PNAS March 30, 1999 96 (7) 3388-3395;
- 154. Milihate Aliu, Robert Šajn, Trajče Stafilov. Spatial distribution of lead in soils of Pb-Zn mining and smelting area of the Mitrovica Region, Republic of Kosovo. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH, PART A 2016, VOL. 0, NO. 0, 1–8.
- 155. Demková L., Jezný T., Bobuľská L. (2017): Assessment of soil heavy metal pollution in a former mining area – before and after the end of mining activities. Soil & Water Res.

- 156. Castillo, S., Jesús, D., De La Campa, A.M.S., González-Castanedo, Y., Fernández-Caliani, J.C., Gonzalez, I., Romero, A., 2013. Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (rio tinto mines, spain). Sci. Total Environ. 449, 363–372.
- 157. Gutiérrez, M., Mickus, K., & Camacho, L. M. (2016). Abandoned Pb Zn mining wastes and their mobility as proxy to toxicity: A review. Science of The Total Environment, 565, 392–400.
- 158. Stafilov, T., Aliu, M., Sajn, R. (2010). Arsenic in Surface Soils Affected by Mining and Metallurgical Processing in K. Mitrovica Region, Kosovo. Int. J. Environ. Res. Public Health 7, no. 11: 4050-4061
- 159. R.Y. Olobatoke and M. Mathuthu. Heavy Metal Concentration in Soil in the Tailing Dam Vicinity of an Old Gold Mine in Johannesburg, South Africa. Canadian Journal of Soil Science
- 160. Kontopoulos, A.; Komnitsas, K.; Xenidis, A.; Papassiopi, N.; Environmental characterisation of the sulphidic tailings in Lavrion. Minerals Engineering 1995, Volume 8 (10), pp. 1209-1219,
- 161. Liu GN, Tao L, Liu XH, Hou J, Wang AJ, Li RP (2013) Heavy metal speciation and pollution of agricultural soils along Jishui River in non-ferrous metal mine area in Jiangxi Province, China. J Geochem Explor 132:156–163
- 162. Xing, W., Zhang, H., Scheckel, K. G., & Li, L. (2016). Heavy metal and metalloid concentrations in components of 25 wheat (Triticum aestivum) varieties in the vicinity of lead smelters in Henan province, China. Environmental Monitoring and Assessment, 188, 23.
- 163. M. A. Ashraf,1 M. J. Maah,1 and I. Yusoff. Chemical Speciation and Potential Mobility of Heavy Metals in the Soil of Former Tin Mining Catchment. The Scientific World Journal Volume 2012, Article ID 125608,
- 164. Naghmeh Soltani, Behnam Keshavarzi, Farid Moore, Armin Sorooshian, Mohamad Reza Ahmadi. Distribution of potentially toxic elements (PTEs) in tailings, soils, and plants around Gol-E-Gohar iron mine, a case study in Iran. Environ Sci Pollut Res Int. 2017 Aug; 24(23): 18798–18816.
- 165. Lanlan Lu, Guijian Liu, Jie Wang, Yaqin Wu. Bioavailability and mobility of heavy metals in soil in vicinity of a coal mine from Huaibei, China. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal Volume 23, 2017 - Issue 5. 1164-1177.
- Council Directive 75/440/EEC. (1975). Concerning the quality required of surface water intended for the abstraction of drinking water in the member states. OJ L, 194, 26–31.
- 167. Службени гласник Републике Србије, бр. 23/94.
- 168. Uredba o klasifikaciji voda ("Sl. glasnik SRS", br. 5/68)
- 169. Flora Ferati, Mihone Kerolli-Mustafa, Arjana Kraja-Ylli. Assessment of heavy metal contamination in water and sediments of Trepça and Sitnica rivers, Kosovo, using pollution indicators and multivariate cluster analysis. Environ Monit Assess (2015) 187:338

- 170. Ljiljana Babincev, Dejan Gurešić, Nenad Drašković, Srđan Jović. Measurement of heavy metals in industrial wastewater by filters based on perlon and wool. Journal of Water Process Engineering. Vol 37, 2020, 101354
- 171. Shyleshchandran MN, Mohan M, Ramasamy EV (2018) Risk assessment of heavy metals in Vembanad Lake sediments (south-west coast of India), based on acidvolatile sulfide (AVS)-simultaneously extracted metal (SEM) approach. Environ Sci Pollut Res 25:7333–7345
- 172. Liu M, Zhong J, Zheng X, Yu J, Liu D, Fan C (2018) Fraction distribution and leaching behavior of heavy metals in dredged sediment disposal sites around Meiliang Bay, Lake Taihu (China). Environ Sci Pollut Res 25:9737–9744
- 173. Kouidri M, Youcef ND, Benabdellah I, Ghoubali R, Bernoussi A, Lagha A (2016) Enrichment and geoaccumulation of heavy metals and risk assessment of sediments from coast of Ain Temouchent (Algeria). Arab J Geosci 9:354
- 174. Liang A, Wang Y, Guo H, Bo L, Zhang S, Bai Y (2015) Assessment of pollution and identification of sources of heavy metals in the sediments of Changshou Lake in a branch of the Three Gorges Reservoir. Environ Sci Pollut Res 22:16067–16076.
- 175. Hejabi AT, Basavarajappa HT. Heavy metals partitioning in sediments of the Kabini River in South India. Environ Monit Assess. 2013 Feb; 185(2):1273-83.
- Burton, G. A. (2002). Sediment quality criteria in use around the world. Limnology, 3, 65–75
- 177. Klavins, M., Briede, A., Rodinov, V., Kokorite, I., Parele, E., & Klavina, I. (2000). Heavy metals in rivers of Latvia. Science of the Total Environment, 262, 175–183.
- 178. Abrahim, G. M. S., & Parker, R. J. (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. Environmental Monitoring and Assessment, 136, 227–238.

Биографија аутора

Јована (Славиша) Гаљак

После завршене средње школе Гимназије у Зубином Потоку, 2010. године сам уписала факултет. Дипломирала сам 2015. године на Факултету техничких наука у Косовској Митровици, са просечном оценом 9.56 у току студија и стекала звање дипломирани инжењер заштите животне средине.

Уписала сам докторске академске студије 2015. године на Катерди за Технолошко инжењерство на Факултету Техничких наука у Косовској Митровици.

Још током студија сам активно учествовала у научно-истраживачком раду. Данас има четири публикована рада у међународним часописима (1 рад категорије M21, 1 рад категорија M22 и 2 рада категорије M23), један рад категорије M24 и 1 рад категорије M52, осам саопштења на међународним скуповима штампаних у целости категорије M33, шест саопштења на међународним скуповима штампаних у изводу категорије M34 и шест саопштења са скупова националног значаја штампано у целости категорије M63.

Област интересовања заштита животне средине, индустријске депоније, унапређење, заштита и коришћење вода, земљишта и ваздуха.

Тренутно живим у Зубином Потоку, а радим на Факултету техничких наука у Косовској Митровици. Говорим енглески језик

Изјава о ауторству

Потписана: Јована Гаљак

Број индекса: <u>1/2015</u>

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

" Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада " Горње Поље" на животну средину"

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанта

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: <u>Јована Гаљак</u> Број индекса: <u>1/2015</u> Студијски програм: <u>Технолошко инжењерство</u> Наслов рада: <u>Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада</u> "Горње Поље" на животну средину Ментор: <u>Проф. др Јелена Ђокић</u>

Потписана: Јована Гаљак

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу Дигиталног репозиторијума Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.

Потпис докторанта

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици унесе моју докторску дисертацију под насловом:

" Развој модела за процену утицаја депоније рударског отпада " Горње Поље" на животну средину "

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

- 1. Ауторство
- 2. Ауторство некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанта

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутораили даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.