

SADRŽAJ METALA U ZEMLJIŠTU I ODABRANIM BILJKAMA NA JALOVIŠTU FLOTACIJE RUDNIK DOO „RUDNIK“

Snežana Branković¹, Radmila Glišić², Duško Brković³, Gorica Đelić⁴, Zoran Simić⁵, Vera Rajičić⁶, Ranko Sarić⁷, Milun Jovanović⁸

Izvod: Cilj ovog rada bio je određivanje koncentracije nekih metala (Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Ni, Cr, Cd) u zemljištu i vrstama *Tussilago farfara* L. i *Clematis vitalba* L. na jalovištu i flotaciji rudnika DOO “Rudnik”. U zemljištu su bile koncentracije: Pb i Cu - veće od maksimalno dozvoljenih, graničnih i remedijacionih vrednosti; Cd, Cr i Ni - veće od maksimalno dozvoljenih i graničnih vrednosti, a Zn veće od graničnih vrednosti (po uredbi i pravilniku Republike Srbije). Bolju bioakumulaciju svih ispitivanih metala pokazala je vrsta *T. farfara*, posebno listovi za Zn. Rezultati ukazuju na moguću upotrebu nadzemnih delova obe biljne vrste u revitalizaciji jalovišta bioakumulacijom ispitivanih metala.

Ključne reči: metali, zemljište, biljke, bioakumulacija.

Uvod

Rudnik se prvi put pominje u jednom od fermana iz 1559. godine kao rudnik gvožđa, dok je Srbija bila pod Turskom vlašću. Nakon propasti Prvog srpskog ustanka, uspeha Drugog srpskog ustanka i diplomatske aktivnosti Kneza Miloša u 19. veku, rudarstvo na Rudničkim rudištima je ponovo oživelo i nastavilo se sa iskopavanjem rude. Šezdesetih godina prošlog veka „osniva se društveno preduzeće od opšte društvenog značaja“ pod firmom Rudarski Basen „Rudnik“, sa sedištem na Rudniku radi eksploatacije olovne i bakarne rude. Danas je flotacija Rudnik DOO “Rudnik” poznata po rudniku koji prerađuje polimetaličnu rudu olova, cinka i bakra, čiji su proizvodi koncentracije i jalovina koja se skladišti na jalovištu rudnika. Društveno odgovorno poslovanje je strategija preduzeća “Rudnik” i zato se na području rudnika kontinuirano vrše istraživanja kako bi se rešili ekološki problemi koji su nastali eksploatacijom i preradom rude.

Od samonikle flore u zoni samog jalovišta može se sresti 10 biljnih taksona i to 4 drvenastih i 6 zeljastih biljaka (među njima i vrste *Tussilago farfara* L. i *Clematis vitalba* L.). Vrsta *T. farfara* L. (podbel) je evoazijski florni element koji pripada porodici Asteraceae. To je višegodišnja zeljasta biljka sa dugačkim, okruglastim,

^{1,2,4,5}Univerzitet u Kragujevcu, Prirodno-matematički fakultet Kragujevac, Radoja Domanovića 12, Kragujevac, Srbija (snezana.brankovic@pmf.kg.ac.rs);

³Univerzitet u Kragujevcu, Agronomski fakultet Čačak, Cara Dušana 34, Čačak, Srbija

⁶Univerzitet u Nišu, Poljoprivredni fakultet Kruševac, Kosančićeva 4, 37 000 Kruševac, Srbija

⁷JP “Vojvodinašume”, Preradovićevo 2, 21131, Petovarađin, Srbija;

⁸Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Đušina 7, 11000 Beograd, Srbija.

tanjim rizomom i većim brojem žiličastih korenova. Listovi podbela su prizemni, okruglasti ili jajasti, krupni i razvijaju se posle cvetanja. Podbel se najčešće sreće pored puteva, na oranicama, pored potoka na šljunku (Josifović, 1975). Korovska vrsta *C. vitalba* L. (pavit, bela loza) je eu-srednjoevropski florni element koji pripada porodici Ranunculaceae. To je višegodišnja lijana sa jakim, čvornovitim rizomom, jakim korenom koji ima sposobnost da zaustavlja odron i nasprannim, neparno perastim listovima, Sreće se pored puteva u živoj ogradi, po šikarama i šumama (Josifović, 1970).

Cilj ovog rada bio je da se odredi sadržaj 10 metala (Mn, Ni, Fe, Cu, Zn, Cr, Ca, Mg, Pb i Cd) u zemljištu, kao i u stablu i listovima vrsta *T. farfara* L. i *C. vitalba* L. uzorkovanih na jalovištu flotacije "Rudnik". Na osnovu sposobnosti proučavanih vrsta, koje kao pionirske vrste prirodno naseljavaju proučavano područje, trebalo bi ukazati na mogućnost njihove praktične primene u revitalizaciji jalovišta.

Materijal i metode rada

Polimetalno ležište „Rudnik“ je izgrađeno od velikog broja rudnih tela (preko 90) koja zauzimaju prostor od 3 km po dužini i preko 1,5 km po širini. Istraživano područje, jalovište i flotacija rudnika, nalazi se 7 km severno od Gornjeg Milanovca u selu Majdan, na padinama planine Rudnik, na 44° 6' 33" severne geografske širine i 20° 29' 28" istočne geografske dužine.

Biljni material je prikupljan po povoljnim vremenskim uslovima na lokalitetu Majdan na jalovištu, pri čemu su uzorkovani stablo i list vrsta *T. farfara* L. i *C. vitalba* L. Identifikacija biljnog materijala je rađena u laboratoriji Instituta za biologiju i ekologiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Kragujevcu, uz pomoć standardnih ključeva za determinaciju biljaka: Jávorka i Csapody (Javorka i Csapody, 1979.), Flora Republike Srbije (Josifović, 1970, 1975.) i Flora Evrope (Tutin, 1964.).

Zemljište je uzorkovano na mestima sa kojih su prikupljane proučavane vrste. Uzorci zemljišta od 2 kg su prvo sušeni na vazduhu do vazdušno-suvog stanja, pri čemu su iz zemljišta odstranjeni delovi stena i krupne frakcije. Srednja proba zemljišta je zatim prosejavana na sitima promera 2 mm, a nakon toga ponovo manji uzorci težine od 10 g. Posle sušenja biljnih uzoraka i uzoraka zemljišta (u sušnici Binder/Ed15053, 24h na temperaturi od 105°C), određena masa pripremljenog materijala (3 g zemljišta i 2 g biljnog materijala) je merena na analitičkoj vagi, a onda sprovedena standardna procedura za pripremanje uzoraka za hemijsku analizu (Wei i sar., 2005.).

U zemljištu i biljnim uzorcima (stablo, list), određivane su koncentracije Mn, Ni, Fe, Cu, Zn, Cr, Ca, Mg, Pb i Cd, a njihovo očitavanje rađeno je u Institutu za hemiju na Prirodno-matematičkom fakultetu u Kragujevcu, korišćenjem atomskog apsorpcionog spektrofotometra (Perkin Elmer 3300). Svaki uzorak je očitavan u pet ponavljanja. Određivane su srednja vrednost, standardna devijacija i bioakumulacioni faktor (BF). Bioakumulacioni faktor je indeks sposobnosti biljke da akumulira određeni metal u odnosu na njegovu koncentraciju u supstratu, i računa se kao odnos koncentracije

metala u nadzemnim organima biljke i njegove koncentracije u zemljištu (Kabata-Pendias, 2011.). Koncentracije metala u uzorcima izražene su u mg kg⁻¹ suve materije.

Rezultati istraživanja i diskusija

Uzorci zemljišta sa jalovišta su prikupljeni na mestima pojavljivanja populacija vrsta *T. farfara* i *C. vitalba*. Nađeno je da je zemljište uzokovano na mestima prikupljanja vrste *C. vitalba* sadržalo više gotovo svih metala (osim Cu, Pb, Cd) od zemljišta uzorkovanog neposredno kod vrste *T. farfara*. Srednje vrednosti koncentracija ispitivanih metala u zemljištu gradirane su u sledećem poretku: Fe>Ca>Mg>Pb>Mn>Cu>Zn>Cr>Ni>Cd. Koncentracije ispitivanih metala u zemljištu jalovišta kretale su se u rasponu od 10,46 mg Cd kg⁻¹ do 57650,70 mg Fe kg⁻¹ u uzorcima uzetim neposredno kod vrste *C. vitalba* (Tabela 1). Rezultati pokazuju da su koncentracije Pb i Cu u oba uzorka zemljišta prelazile propisane maksimalno dozvoljene koncentracije, granične i remedijacione vrednosti. Koncentracije Cd, Cr i Ni bile su veće od maksimalno dozvoljenih koncentracija i graničnih vrednosti, a za Zn su bile veće od graničnih vrednosti ovog metala u zemljištu saglasno Uredbi i Pravilniku Republike Srbije (Službeni glasnik RS, br. 23/94; Službeni glasnik RS, br. 88/2010, prilog 3). Koncentracije Cd, Pb, Ni i Cu proučavanog zemljišta bile veće od granične vrednosti za date metale u zemljištu prema Direktivi Evropske unije (Directive 86/278/EEC). Na osnovu nekih izvora (Sorano i sar., 2012), zemljište na jalovištu rudnika može se klasifikovati kao visoko zagađeno u odnosu na sadržaj Cd, srednje zagađeno prema sadržaju Cu i Ni i nisko zagađeno u odnosu na sadržaj Mn, Pb i Cr, kao i nezagađeno u odnosu na sadržaj Zn Ovo istraživanje je pokazalo da se na jalovištu (koje bi trebalo da sadrži samo tragove metala) mogu naći Pb, Cd, Cr, Cu i Ni u visokim koncentracijama koje prevazilaze one propisane zakonskom regulativom.

Tabela 1. Sadržaj ispitivanih metala [mg kg⁻¹]¹ u zemljištu
Table 1. The content of investigated metals [mg kg⁻¹]¹ in the soil

	<i>T. farfara</i>	<i>C. vitalba</i>
	zemljište	zemljište
	<i>soil</i>	<i>soil</i>
Mn	643,58±1,84	778,52±1,9
Ni	89,38±0,84	103,54±0,60
Fe	52356,62±248,44	57650,70±231,20
Cu	403,28±0,76	242,54±1,59
Zn	193,36±0,73	232,02±1,28
Cr	121,73±1,12	134,34±0,54
Ca	33531,24±109,76	49864,08±93,33
Mg	8222,18±16,45	11780,60±77,47
Pb	835,60±3,68	774,02±2,20
Cd	11,92±0,16	10,46±0,30

¹srednja vrednost (n=5) ± standardna devijacija

Sadržaj ispitivanih metala u proučavanim vrstama bio je različit i zavisio je od biljne vrste, metala i biljnog organa (Tabela 2). Generalni poredak sadržaja ispitivanih metala bio je: Ca>Mg>Fe>Zn>Mn>Pb>Cr>Cu>Ni>Cd. Vrsta *T. farfara* je pokazala bolju bioakumulaciju svih ispitivanih metala od vrste *C. vitalba*. Koncentracije gotovo svih ispitivanih metala bile su najviše u listovima vrste *T. farfara*. Stablo vrste *T. farfara* sadržalo je najviše Cu (33,34 mg Cu kg⁻¹), a list vrste *C. vitalba* najviše Ca (25097,98 mg Ca kg⁻¹). Stabla obe proučavane vrste su sadržala manje ispitivanih metala u odnosu na listove.

Tabela 2. Sadržaj ispitivanih metala [mg kg⁻¹]¹ u vrstama *T. farfara* i *C. vitalba*
 Table 2. The content of investigated metals [mg kg⁻¹]¹ in species *T. farfara* and *C. vitalba*

	<i>T. farfara</i>		<i>C. vitalba</i>	
	stablo <i>stem</i>	list <i>leaf</i>	stablo <i>stem</i>	list <i>leaf</i>
Mn	64,10±0,65	204,48±4,54	21,44±0,85	110,86±1,14
Ni	13,48±0,37	20,52±0,33	1,55±0,04	13,56±0,39
Fe	1334,66±34,41	3680,54±460,68	78,68±1,04	1512,96±45,84
Cu	33,34±0,32	29,18±0,56	6,55±0,35	15,46±0,40
Zn	147,60±1,94	495,60±717,11	67,10±0,51	143,78±3,88
Cr	13,36±0,36	66,36±0,59	1,06±0,03	20,44±0,30
Ca	12597,74±61,79	17351,70±199,88	4486,78±15,49	25097,98±571,78
Mg	1573,60±28,97	3589,26±28,71	642,70±25,79	2085,62±32,39
Pb	55,22±0,68	76,40±0,62	5,33±0,03	47,14±0,66
Cd	2,27±0,03	5,30±0,02	1,15±0,03	1,44±0,03

¹srednja vrednost (n=5) ± standardna devijacija

Dobijeni rezultati (Tabela 3) pokazuju da su se vrednosti bioakumulacionog faktora kretale od 0 (BF stabla vrste *C. vitalba* za Fe) do 2,56 (BF lista vrste *T. farfara* za Zn). Na osnovu njegove vrednosti može se reći da su proučavani organi obe vrste najmanje akumulirali Fe, a najviše Zn, kao i da vrsta *T. farfara* bolje akumulira ispitivane metale od vrste *C. vitalba*. Neka istraživanja su ukazala na značajne razlike u vrednosti BCF između rodova i vrsta biljaka (Zhuang i sar., 2009). Ove vrednosti zavise od biljnog organa, vrste metalnog jona i njegove koncentracije u zemljištu, kao i dubine sa koje se unosi ispitivani metal. Prema Kabata-Pendias (2004), u zavisnosti od vrednosti BCF, efikasnost akumulacije može biti: intenzivna, BCF>1; srednja, BCF=1-0,1; slaba, BCF=0,1-0,01; i nema akumulacije, BCF=0,01-0,001.

Tabela 3. Bioakumulacioni faktor (BF) vrsta *T. farfara* i *C. vitalba*
 Table 3. Bioaccumulation factor (BF) of species *T. farfara* and *C. vitalba*

metal <i>metal</i>	<i>T. farfara</i>		<i>C. vitalba</i>	
	BFstablo <i>BFstem</i>	BFlist <i>BFleaf</i>	BFstablo <i>BFstem</i>	BFlist <i>BFleaf</i>
Mn	0,10	0,32	0,03	0,14
Ni	0,15	0,23	0,01	0,13
Fe	0,03	0,07	0	0,03
Cu	0,08	0,07	0,03	0,06
Zn	0,76	2,56	0,29	0,62
Cr	0,11	0,55	0,01	0,15
Ca	0,38	0,52	0,09	0,50
Mg	0,19	0,44	0,05	0,18
Pb	0,07	0,09	0,01	0,06
Cd	0,19	0,44	0,11	0,14

Vrednosti bioakumulacionog pokazuju akumulacionu sposobnost biljke i ukazuju na njenu praktičnu primenu u fitoekstrakciji. Rezultati ove studije ukazuju da su listovi vrste *T. farfara* pokazali $BF \geq 1$ za Zn, što ukazuje na intenzivnu akumulaciju ovog metala u nadzemnim organima kao i njenu potencijalnu primenu u fitoekstrakciji (Kabata-Pendias, 2011). Pokazana je i srednja akumulacija stabla i lista obe vrste za Ni, Zn, Cr, Ca, Mg i Cd (stablo vrste *C. vitalba* pokazalo je slabu akumulaciju Cr, Ca i Mg). Slabu akumulaciju Fe, Cu i Pb pokazala su oba organa vrsta *T. farfara* i *C. vitalba*. Dati rezultati sugerišu mogućnost upotrebe nadzemnih delova obe biljne vrste koje se spontano javljaju na jalovištu rudnika u bioakumulaciji teških metala Ni, Cr, Cd, kao i Zn, Ca i Mg iz njima kontaminiranih zemljišta.

Zaključak

Koncentracije Pb i Cu u zemljištu bile su veće od maksimalno dozvoljenih koncentracija, graničnih i remedijacionih vrednosti, koncentracije Cd, Cr i Ni veće od maksimalno dozvoljenih koncentracija i graničnih vrednosti, a koncentracija Zn veća od graničnih vrednosti ovih metala saglasno Uredbi i Pravilniku Republike Srbije. Vrsta *T. farfara* je pokazala bolju bioakumulaciju svih ispitivanih metala od vrste *C. vitalba*. Listovi vrste *T. farfara* najviše su akumulirali ispitivane metale i pokazali intenzivnu akumulaciju Zn. Na osnovu dobijenih rezultata možemo preporučiti upotrebu nadzemnih delova vrsta *T. farfara* i *C. vitalba* u bioakumulaciji teških metala Ni, Cr, Cd, kao i Zn, Ca i Mg iz zemljišta jalovišta i njihovu potencijalnu primenu u njegovoj revitalizaciji.

Literatura

- EU Directive 86/278/EEC (1986). Directive 86/278/EEC on the protection of the environment and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. Off. J. Eur. Comm. L181/6. Dostupno: https://www.legislation.gov.uk/eudr/1986/278/pdfs/eudr_19860278_adopted_en.pdf
- Javorka S., Csapody V. (1979). *Iconographia Florae partium Austro-Orientalis Europae Centralis*. Academiai kido, Budapest.
- Josifović M. (1970). *Flora of Serbia I*. SAAS, Beograd, 246-250.
- Josifović M. (1975). *Flora of Serbia VII*. SAAS, Beograd, 130.
- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil - Plant transfer of trace elements - an environmental issue. *Geoderma* 122, 143-149.
- Kabata-Pendias A. (2011). *Trace Elements in Soil and Plants (4th Ed.)*. Boca Raton, CRC press, Washington, D.C.
- Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja. Službeni glasnik RS, br. 23/94.
- Soriano A., Pallarés S., Pardo F., Vicente A.B., Bech J. (2012). Deposition of heavy metals from particulate settleable matter in soils of an industrialised area. *Jour. of Geoch. Explor.* 113, 36-44.
- Tutin T.G. (1964-1980). *Flora Europaea*. In: Tutin T.G., Heywood V.H., Burges N.A., Valentine D.H., Walters S.M., Webb D.A. (eds.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- Uredba o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa. Službeni glasnik RS, br. 88/2010, prilog 3.
- Zhuang P, Zou H.L., Shu W.S. (2009). Biotransfer of heavy metals along a soil-plant-insect-chicken food chain: Field study. *Journal of Environmental Sciences. Journal of environmental sciences (China)*, 21 (6), 849-53.
- Wei Sh., Zhou Q., Wang X. (2005). Identification of weed plants excluding the uptake of heavy metals. *Environ. Inter.*, 31, 829-834.

METAL CONTENT IN SOIL AND SELECTED PLANTS ON MINE FLOTACION TAILINGS RUDNIK DOO "RUDNIK"

Snežana Branković¹, Radmila Glišić², Duško Brković³, Gorica Đelić⁴, Zoran Simić⁵, Vera Rajčić⁶, Ranko Sarić⁷, Milun Jovanović⁸

Abstract: The aim of this study was to determine the concentration of some metals (Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Ni, Cr, Cd) in the soil and species of *Tussilago farfara* L. and *Clematis vitalba* L. on the tailings and flotation of the mine DOO "Rudnik". Concentrations in the soil were: Pb and Cu - higher than the maximum allowed, limit and remediation values; Cd, Cr and Ni - higher than the maximum allowed and limit values, and Zn higher than the limit values (according to the regulations of the Republic of Serbia). Better bioaccumulation of all tested metals was shown by *T. farfara* species, especially leaves for Zn. The results indicate the possible use of aboveground parts of both plant species in the revitalization of tailings by bioaccumulation of tested metals.

Key words: metal content, soil, plants.

^{1,2,4,5}University of Kragujevac, Faculty of Science Kragujevac, Radoja Domanovića 12, Kragujevac, Serbia (snezana.brankovic@pmf.kg.ac.rs)

³University of Kragujevac, Faculty of Agronomy, Cara Dušana 34, Čačak, Serbia

⁶University of Niš, Faculty of Agriculture Kruševac, Kosančićeva 4, 37 000 Kruševac, Serbia

⁷P.E. "Vojvodinašume", Preradovićeve 2, 21131, Petovarađin, Serbia

⁸University of Belgrade, Faculty of mining and geology, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia.