

Hidrogeohemija prirodnih radioaktivnih elemenata u podzemnim vodama Srbije; Hydrogeochemistry of natural radioactive elements in the groundwater of Serbia.

Marina D. Ćuk



Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду

[ДР РГФ]

Hidrogeohemija prirodnih radioaktivnih elemenata u podzemnim vodama Srbije; Hydrogeochemistry of natural radioactive elements in the groundwater of Serbia. | Marina D. Ćuk | Универзитет у Београду | 2018-02-23 | |

<http://dr.rgf.bg.ac.rs/s/repo/item/0004077>

Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду омогућава приступ издањима Факултета и радовима запослених доступним у слободном приступу. - Претрага репозиторијума доступна је на www.dr.rgf.bg.ac.rs

The Digital repository of The University of Belgrade Faculty of Mining and Geology archives faculty publications available in open access, as well as the employees' publications. - The Repository is available at: www.dr.rgf.bg.ac.rs

UNIVERZITET U BEOGRADU
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

Marina D. Ćuk

**HIDROGEOHEMIJA PRIRODNIH
RADIOAKTIVNIH ELEMENATA U
PODZEMNIM VODAMA SRBIJE**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Marina D. Ćuk

**HYDROGEOCHEMISTRY OF NATURAL
RADIOACTIVE ELEMENTS IN THE
GROUNDWATER OF SERBIA**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

Mentor:

dr Petar Papić, redovni profesor, uža naučna oblast: hidrogeologija
Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

Članovi komisije:

dr Veselin Dragišić, redovni profesor, uža naučna oblast: hidrogeologija
Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

dr Igor Jemcov, vanredni profesor, uža naučna oblast: hidrogeologija
Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

dr Jana Štrbački, naučni saradnik, uža naučna oblast: hidrogeologija
Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

dr Jovan Kovačević, viši naučni saradnik, uža naučna oblast: ekonomska geologija
Geološki zavod Srbije

Datum odbrane: _____

ZAHVALNICA

Istraživanja izvedena u okviru doktorske disertacije sprovedena su kroz Projekat Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Projekat III 43004), u periodu 2011-2017. Deo terenskih i laboratorijskih ispitivanja urađen je u okviru projekta Ministarstva životne sredine, rudarstva i prostornog planiranja, u periodu 2008-2011. godine.

Zahvaljujem se svim članovima komisije na srtučnoj pomoći i savetima prilikom izrade doktorske disertacije. Posebnu zahvalnost dugujem mentoru, prof. dr Petru Papiću koji mi je omogućio da se bavim ovim istraživanjem, uključio me na projekat od početka doktorskih studija i bio podrška u svim fazama realizacije doktorskih studija. Prof. dr. Igoru Jemcovu veliku zahvalnost dugujem i na razumevanju za probleme na koje sam nailazila prilikom izrade disertacije i na pomoći da ih prevaziđem.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Miroslavu M. Vrvicu, dipl. hem, Zoranu Daniloviću, dipl. inž. geol., Zorici Marijanović, hem. tehn., kao i mojim kolegamicama Maji Todorović, Jani Štrbački, Ani Mladenović, Jovani Šišović i kolegama Jakovu Andrijaševiću i Marku Belotiću.

HIDROGEOHEMIJA PRIRODNIH RADIOAKTIVNIH ELEMENTATA U PODZEMNIM VODAMA SRBIJE

SAŽETAK

Osnovni cilj doktorske disertacije predstavljao je definisanje prirodnih koncentracija (engl. *background values*) U, Th, i K u podzemnim vodama, i definisanje hidrogeohemijskih uslova koji utiču na distribuciju navedenih elemenata u podzemnim vodama.

Metodologija istraživanja obuhvatila je standardne terenske i savremene laboratorijske metode (ICP – MS HR) tokom procesa prikupljanja i analiziranja podataka, dok su neparаметarske statističke metode i hidrohemijско modeliranje primenjeni prilikom obrade rezultata. Neujednačena prostorna distribucija pojava podzemnih voda (sa 155 lokacija) usloвила je složenost ispitivanja porekla hemijskog sastava podzemnih voda, pri čemu je grupisanje pojava sa hidrogeološkog aspekta, predstavljalo veoma važan metod u sprovođenju istraživanja.

Za obradu podataka i grafičko predstavljanje rezultata korišćeni su softverski paketi ArcGIS, GWB, MedCalc, ProUCL, kao i standardni softverski paketi za statističku analizu.

Izvršena je detaljna analiza fizičko-hemijskih osobina podzemnih voda, kojom su definisani osnovni procesi koji utiču na formiranje hemijskog sastava podzemnih voda.

Metodologija statističke analiza bila je usmerena na određivanje parametara koji imaju uticaja na distribuciju prirodnih radioaktivnih elemenata, odnosno na pojavu povišenih koncentracija U, Th i K, u cilju definisanja hidrohemijског faktora. Primenom ROC analize i logističke regresione analize izdvojeni su značajni parametri koji utiču na distribuciju urana (parametri Eh i pH), torijuma (pH vrednost, koncentracija SO₄ u rastvoru i geohemijske sredine u okviru oligocensko-miocenskog magmatskog pojasa i obodne zone Panonskog basena), i kalijuma (pH i TDS vrednosti, i Na-HCO₃ tip podzemnih voda).

Ključne reči: prirodni radioaktivni elementi, podzemna voda, geochemijske sredine, hidrogeochemijski uslovi, neparametarska statistička analiza, logistički model, hidrochemijsko modeliranje

Naučna oblast: Geološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hidrogeologija

UDK: 556.11:546.79(043.3)

HYDROGEOCHEMISTRY OF NATURAL RADIOACTIVE ELEMENTS IN THE GROUNDWATER OF SERBIA

ABSTRACT

The primary objective of this PhD thesis was to determine background concentrations of natural radionuclides (U, Th, and K) in the groundwater, and to establish hydrogeochemical conditions affecting the distribution of these elements in groundwater.

The methodology of the research was carried out with contemporary field and laboratory methods (ICP - MS HR) during the process of collecting and analyzing data, while non-parametric statistical methods and hydrochemical modeling were applied in data processing. The uneven distribution of sampling sites (155 groundwater samples) had an impact on determining the origin of the chemical composition of groundwater, wherein the grouping of the occurrences from a hydrogeological point of view, represented an important method in the research process.

Software packages used for the analysis and graphical interpretation of data were standard statistical packages such as: ProUCL, MedCalc, GWB, and ArcGIS.

A detailed analysis of the physicochemical properties of groundwater defined the basic processes, which affected the formation of the chemical composition of groundwater.

The methodology of statistical analysis was applied to determine the parameters which impact the distribution of naturally occurring radioactive elements, i.e. the occurrence of increased concentrations of U, Th, and K, in order to define hydrochemical factors. With the application of ROC and logistic regression analysis, parameters with statistical significance were distinguished. These affect the distribution of uranium (Eh, and pH values), thorium (pH value, the concentration of SO₄ in the solution and geochemical environment within the Oligocene-Miocene magmatic belt and the southern margin of the Pannonian Basin), and potassium (pH and TDS values, and Na-HCO₃ groundwater types).

Keywords: natural radioactive elements, groundwater, different geochemical environments, hydrogeochemical conditions, a non-parametric statistical analysis, logistic model, hydrogeochemical modeling

Scientific field: Geological engineering

Scientific subfield: Hydrogeology

UDC: 556.11:546.79(043.3)

SADRŽAJ

I UVOD	1
1. PROBLEMATIKA I CILJEVI ISTRAŽIVANJA	2
2. TEORIJSKE POSTAVKE	5
2.1. Poreklo prirodne radioaktivnosti podzemnih voda.....	5
2.2. Hidrogeohemijske karakteristike prirodnih radioaktivnih elemenata.....	9
2.2.1. Hidrogeohemijski ciklus kalijuma	13
2.2.2. Hidrogeohemijski ciklus urana.....	14
2.2.3. Hidrogeohemijski ciklus torijuma.....	17
2.3. Formiranje hemijskog sastava podzemnih voda u regionalnim hidrogeološkim sistemima	20
2.3.1. Regionalni hidrogeološki sistemi u basenskim strukturama	21
2.3.2. Hidrogeološke strukture u dubokim rasednim zonama	25
II PODRUČJE ISTRAŽIVANJA	27
3. HIDROGEOLOŠKI SISTEMI U OKVIRU RAZLIČITIH GEOHEMIJSKIH SREDINA	28
III METODE	43
4. METODE ISTRAŽIVANJA.....	44
4.1. Uzorkovanje podzemnih voda i laboratorijske metode	44
4.2. Problematika granice detekcije analitičkih metoda: sistematizacija i priprema hidrohemijskih podataka za statističku analizu.	46
4.3. Hidrohemijsko modeliranje	49
4.4. Statističke metode	51
IV REZULTATI I DISKUSIJA	52
5. REZULTATI HIDROHEMIJSKE ANALIZE PODZEMNIH VODA.....	53
5.1. Modeliranje koncentracija ispod granice detekcije.....	54
5.1.1. Modeliranje nedetektovanih koncentracija U i Th u podzemnim vodama ...	54
5.1.2. Modeliranje rezultata gamaspektrometrijskih merenja	56
5.2. Osnovni hemijski sastav podzemnih voda i hidrogeohemijski procesi	61
5.3. Karakterizacija hidrohemijskih osobina podzemnih voda prema različitim geohemijskim sredinama	66
5.4. Prostorna distribucija koncentracija U, Th i K na području istraživanja.....	71

5.5. Radioaktivnost podzemnih voda sa aspekta kvaliteta vode za piće.....	77
6. SPECIJACIJA PRIRODNIH RADIOAKTIVNIH ELEMENATA U PODZEMNIM VODAMA	81
6.1. Uticaj pH i Eh parametara na migraciju U, Th i K u podzemnim vodama	84
6.2. Ravnotežno stanje podzemnih voda na osnovu indeksa zasićenja minerala	87
7. STATISTIČKA ANALIZA.....	92
7.1. Osnovna statistička analiza	92
7.2. Određivanje <i>background</i> koncentracija i ekstremnih vrednosti U, Th i K.....	99
7.3. Korelaciona analiza svih razmatranih promenljivih	103
8. TESTIRANJE STATISTIČKIH HIPOTEZA	106
8.1. Analiza varijanse primenom Mann-Whitney testa	106
8.1.1. Analiza varijanse u odnosu na grupnu varijablu U 75 %.....	107
8.1.2. Analiza varijanse u odnosu na grupnu varijablu Th 75 %	112
8.1.3. Analiza varijanse u odnosu na grupne varijable K 75% i K 50%	115
8.2. Analiza varijanse primenom Kruskal-Wallis testa	121
8.2.1. Analiza varijanse hidrohemijskih tipova podzemnih voda	121
8.2.2. Analiza varijanse podzemnih voda izdvojenih geohemijskih sredina	124
9. ROC ANALIZA	130
9.1. ROC analiza uticaja izdvojenih promenljivih na pojavu povišenih koncentracija U u podzemnim vodama	132
9.2. ROC analiza uticaja izdvojenih promenljivih na pojavu povišenih koncentracija Th u podzemnim vodama.....	137
9.3. ROC analiza uticaja izdvojenih promenljivih na pojavu povišenih koncentracija K u podzemnim vodama	140
10. LOGISTIČKI MODEL.....	146
10.1. Univarijantna logistička regresiona analiza	148
10.2. Multivarijantni logistički model utvrđivanja povišenih koncentracija U, Th i K u podzemnim vodama	152
V ZAKLJUČAK	158
LITERATURA	162

I UVOD

1. PROBLEMATIKA I CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Podzemne vode se karakterišu kompleksnim sastavom u koji ulaze joni, rastvoreni gasovi, organske materije i koloidne čestice (Freeze and Cherry 1979). Izvor rastvorenih materija u vodi mogu biti komponente koje se nalaze u litosferi (stene, minerali, isparljive komponentne magme), hidrosferi (okeani, mora, jezera, reke) ili atmosferi (padavine) (Domenico and Schwatz 1998). Promena sastava podzemnih voda uslovljena je stalnom interakcijom podzemnih voda sa stenskim masama, takođe može biti posledica mešanja različitih podzemnih voda, odnosno promene uslova kretanja kada dolazi do hidrogeohemijskih procesa koji uslovljavaju rastvaranje i taloženje mineralnih materija (Appelo and Postma 1993).

Proučavanje sadržaja mikroelemenata (elementi koji se nalaze u vodi u koncentracijama manjim od 1 mg/l, koji ne određuju hemijski tip vode, čiji se značaj ogleda u formiranju specifičnih osobina vode), gasova i porekla temperature podzemnih voda bio je predmet izučavanja velikog broja istraživača. Objavljeno je nekoliko značajnih monografija (Antonović 1989, Protić 1995, Dangić and Protić 1994, Filipović and Dimitrijević 1991, Filipović 2003, Filipović et al. 2005) i više naučnih radova i istraživanja koja obuhvataju problematiku kvalitativnih osobina podzemnih voda Srbije uključujući aspekt prirodne radioaktivnosti (Joksić et al. 2007, Nikić et al. 2008, Kovačević et al. 2009, Papić et al. 2008-2011, Ćuk et al. 2013, 2014, Joksimović and Pavlović 2014, Todorović et al. 2015). Radioaktivne osobine podzemnih voda i sadržaj prirodnih radioaktivnih elemenata U, Th i K, predstavljaju važne trasere pri izučavanju geneze podzemnih voda, ležišta mineralnih sirovina, evolucije Zemljine kore, kao i drugih hidrogeohemijskih istraživanjima. Zbog radioaktivne prirode navedenih elemenata, izdvaja se važnost njihovog proučavanja sa aspekta kvalitativnih osobina podzemnih voda.

Predmet proučavanja su podzemne vode specifičnih fizičko-hemijskih karakteristika, koje su formirane prvenstveno u strukturama vezanim za duboke - regionalne hidrogeološke ili intermedijarne sisteme. Neujednačena prostorna distribucija pojava podzemnih voda uslovljava složenost ispitivanja porekla hemijskog sastava podzemnih

voda, pri čemu je grupisanje pojava sa hidrogeološkog aspekta, predstavljalo veoma važan metod u sprovođenju istraživanja.

Iako rudničke vode mogu da sadrže značajne koncentracije radioaktivnih elemenata, nisu bile predmet proučavanja disertacije u kojoj su razmatrane pojave prirodno formiranih podzemnih voda koje reprezentuju hidrogeološke sisteme. Glavni razlog se nalazi u činjenici da postoji mogućnost vezivanja rudničkih voda za lokalne hidrogeološke sisteme, imajući u vidu da na njihov hemijski sastav mogu uticati podzemne vode, površinske i atmosferske vode, kao i otpadne vode iz tehnološkog procesa prerade mineralnih sirovina i one koje se koriste u procesu bušenja (Dragišić 2005).

Naučno-istraživačke aktivnosti sprovedene u cilju rešavanja problematike disertacije odvijale su se u fazama, koje su obuhvatile kabinetske i terenske radove, laboratorijska merenja i obradu podataka sa analizom dobijenih rezultata. Kako bi se definisali hidrogeohemijski faktori koji utiču na distribuciju prirodnih radioaktivnih elemenata u vodama, sprovedeni su pojedinačni ciljevi:

- Određivanje koncentracija (engl. *background values* - BV) i distribucija koncentracija prirodnih radioaktivnih elemenata (U, Th i K) u podzemnim vodama u cilju izdvajanja potencijalnih hidrohemijjskih anomalija.
- Hidrohemijjsko modeliranje kompleksnih oblika U, Th i K u podzemnim vodama i određivanje indeksa zasićenja minerala, u cilju definisanja hidrohemijjskih osobina navedenih elemenata.
- Uspostavljanje relacija podzmenih voda u kojima su prisutne povišene koncentracije U, Th i K sa osnovnim fizičko-hemijjskim sastavom podzemnih voda, u cilju definisanja skupa hidrohemijjskih parametara koji imaju uticaja na distribuciju ispitivanih elemenata.
- Izdvajanje različitih geohemijjskih sredina u kojima su formirane podzemne vode, kako bi se definisao geohemijjski faktor sa značajnim uticajem na pojavu podzemnih voda sa povišenim koncentracijama prirodnih radioaktivnih elemenata.

- Uspostavljanje logističkog modela za predikciju povišenih koncentracija prirodnih radioaktivnih elemenata u podzemnim vodama, na osnovu prethodno definisanih hidrogeohemijskih faktora.
- Imajući u vidu radioaktivne osobine ispitivanih elemenata, još jedan od ciljeva disertacije obuhvatio je prikaz proračuna godišnjih efektivnih doza unosom flaširanih voda, na osnovu primene standarda Svetske zdravstvene organizacije.

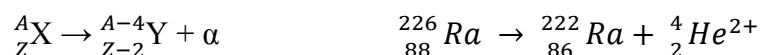
Važno je istaći da su na pojedinim lokacijama podzemnih voda po prvi put određeni sadržaji prirodnih radioaktivnih elemenata, a primena savremenih laboratorijskih metoda (ICP MS - HR) omogućila je precizno uspostavljanje osnovnih vrednosti koncentracija.

2. TEORIJSKE POSTAVKE

2.1. Poreklo prirodne radioaktivnosti podzemnih voda

Radioaktivnost podzemnih voda najvećim delom potiče od prirodnih radionuklida ^{238}U , ^{232}Th i ^{40}K koji su zahvaljujući brojnim geološkim procesima prisutni u geosredini (Matthess 1982, Dimitrijević 1988, Vesterbacka 2007, Turhan et al. 2013). Razlikuju se tri modela radioaktivnog raspada koji su označeni kao α , β , i γ (Langmuir 1997).

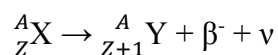
Alfa zračenje (α) se javlja kod najtežih radionuklida, počev od rednog broja 83 (Bi) i ima najveću moć jonizacije. Glavni α emitujuć radionuklidi u prirodnom radioaktivnom nizu su ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Po , ^{232}Th i ^{228}Th (Langmuir 1997). Ukupnu α aktivnost čine pozitivno naelektrisane čestice (jezgra helijuma), odnosno joni koji se sastoje od dva protona i dva neutrona (Jevremović 2009):



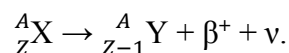
Inertan gas, helijum koji nastaje na ovaj način može da bude indikator koncentrisanja urana u prirodi.

Pod β raspadom se podrazumeva raspad radionuklida, pri čemu se emituje elektron (β^-) ili (β^+) pozitron, dok se u jezgru stvara jedan proton, odnosno neutron. Glavni β emitujuć radionuklidi ^{210}Pb i ^{228}Ra , i ^{40}K su generalno i gama emiteri, sa izuzetkom čistih beta (β) emitera ^{14}C , ^{45}Ca , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{106}Rh i ^{147}Pm (ICRP 2012).

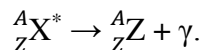
β^- raspadom nastaje element potomak koji je smešten jedno mesto desno u periodnom sistemu elemenata u odnosu na element od kojeg je nastao:



β^+ raspadom se iz jezgra pretka emituju pozitron i neutrino. Broj protona se smanjuje za 1, a broj neutrona se povećava za 1 (redni broj elementa se smanjuje za 1, a maseni broj ostaje isti) (Đorđević and Dražić 2002):

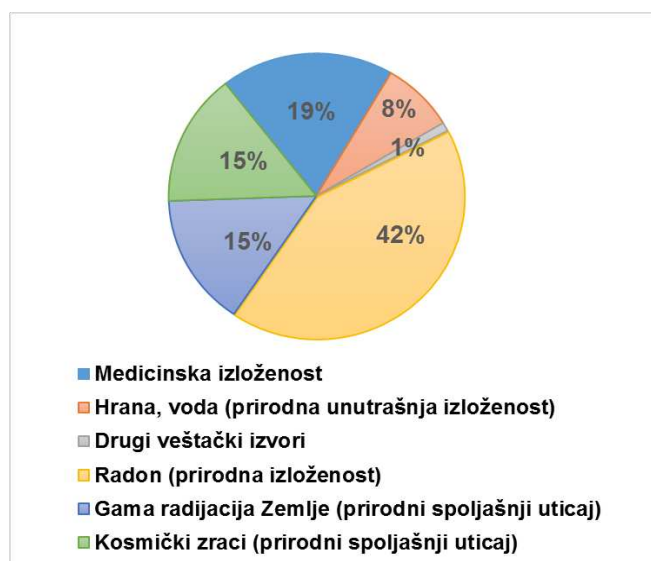


Gama zračenje (γ) je elektromagnetno zračenje koje ima veliku prodornost, i posledica je α ili β raspada. Kod emisije γ -zraka ne nastaje novo jezgro, već dolazi do relaksacije postojećeg, koje je u pobuđenom stanju (X^*):



Prirodni radioaktivni elementi (U, Th, ${}^{40}\text{K}$) imaju veliki doprinos ukupnom jonizujućem zračenju u životnoj sredini, kojem je čovek svakodnevno i neprekidno izložen. Izloženost jonizujućem zračenju izražava se efektivnom dozom, i procenjuje se da čovek u proseku primi efektivnu dozu od 2.4 mSv godišnje od prirodnog zračenja (UNSCEAR 2013).

Najveće količine radijacije kojoj je izložen čovek potiču iz prirodnih izvora, bilo da su oni spoljni (kosmički ili terestički) ili se unose u organizam inhalacijom ili kroz vodu i hranu (Slika 2.1., WHO 2011).

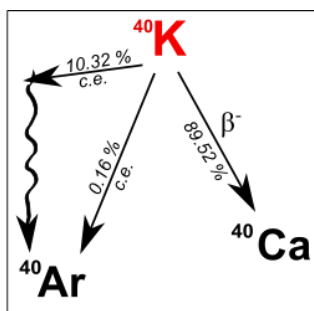


Slika 2.1. Izvori i distribucija prosečne radijacije kojoj je izložena populacija (WHO 2011)

Obogaćivanje podzemnih voda radioaktivnim elementima zavisi od sastava stena koje su u uzajamnoj interakciji sa podzemnim vodama, kao i od hemijskog i gasnog sastava podzemnih voda i od uslova migracije radioaktivnih elemenata (Marinković 2007).

Kalijum se javlja u obliku tri prirodna izotopa, čiji su maseni brojevi: 39 (procentualni udeo 93.2581 %), 40 (zastupljen sa 0.012 %) i 41 (zastupljen sa 6.7302 %). Procentualno

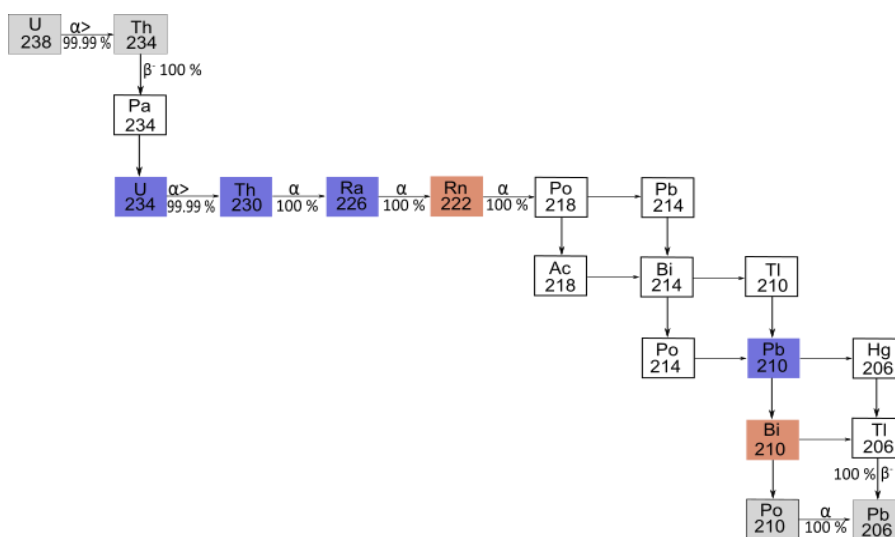
najmanje zastupljeni izotop ^{40}K je radioaktivan, ali njegova radioaktivnost značajno doprinosi Zemljinom toplotnom bilansu, sa oko 15% radioaktivne toplote koja se generiše u Zemljinoj kori (Reimann and Birke 2010, Hitchon et al. 1999, Mittelfehldt 1999, Rankama and Sahama 1968). Period poluraspada ovog izotopa iznosi $1.25 \cdot 10^9$ godina, i oko 89.5 % se uz emisiju beta čestice raspada na ^{40}Ca , dok se oko 10.3 % elektronskim zahvatom (*c.e.*) raspada na ^{40}Ar (Xhixha 2013, Slika 2.2.).



Slika 2.2. Shema radioaktivnog raspada ^{40}K (Xhixha 2013)

Uran ima tri prirodna izotopa i sva tri su radioaktivna: ^{234}U (0.005 %), ^{235}U (0.72 %) i ^{238}U (99.276 %). Izotopi ^{235}U i ^{238}U su primarni radionuklidi, dok je ^{234}U produkt niza ^{238}U (Fuger et al. 1992).

^{238}U je alfa emiter i krajnji produkt njegovog niza od 18 članova predstavlja izotop ^{206}Pb (Slika 2.3):

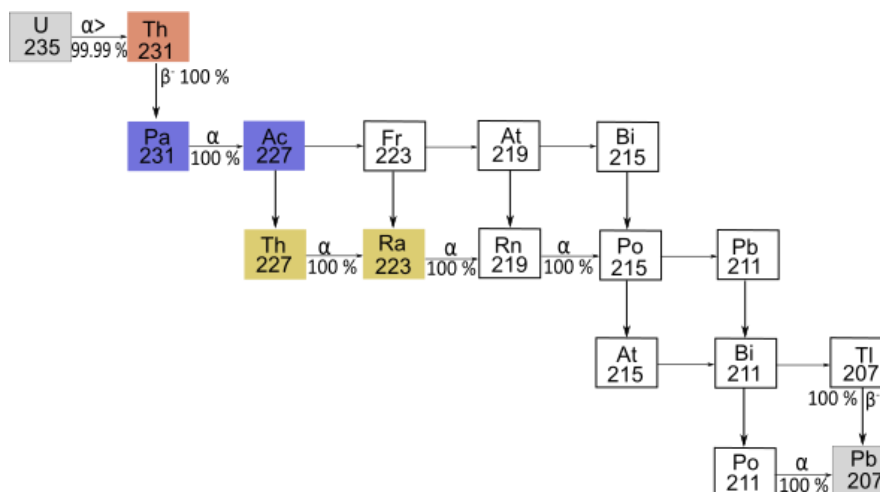


Slika 2.3. Radioaktivni raspad niza ^{238}U (modifikovano prema Chem Globe 2014).

^{235}U se kroz 15 članova niza raspada do stabilnog ^{207}Pb :



Ova serija obuhvata samo dva izotopa sa nešto dužim periodom poluraspada (^{231}Pa sa periodom $T = 3.28$ god i ^{227}Ac sa periodom od $T = 21.77$ dana) (Slika 2.4) (Závodská et al. 2008).



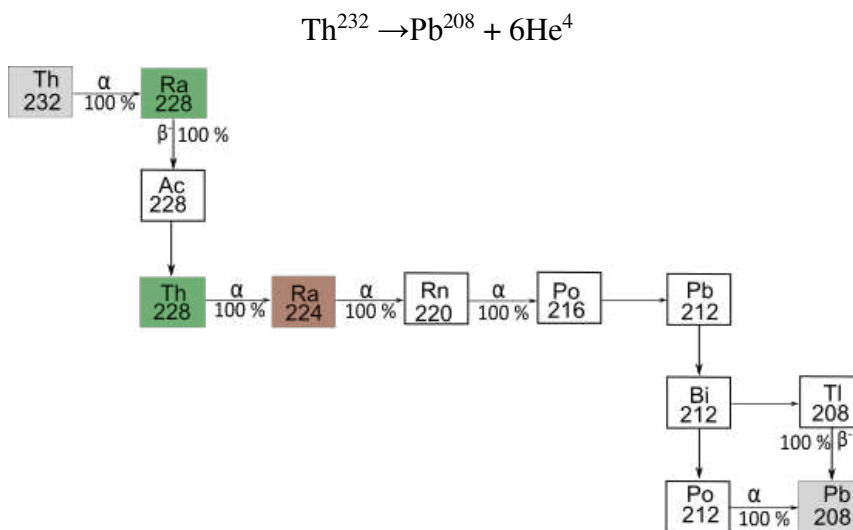
Slika 2.4. Radioaktivni raspad niza ^{235}U (modifikovano prema Chem Globe 2014).

Važan produkt dezintegracije U i Th je radijum, koji ima nekoliko prirodnih izotopa, ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra i ^{228}Ra , pri čemu ^{226}Ra ima najduži period polu-raspada (1590 godina). Ovaj izotop je produkt raspada uranovog niza ^{238}U , a formira se kada se alfa čestica emituje iz jezgra atoma ^{230}Th (Slika 2.3.). ^{226}Ra se α -raspadom raspada na ^{222}Rn , koji pri geohemijskoj prospekciiji terena može da ukaže na procese dezintegracije uranovog niza (Key 1999). Drugi važan izotop radijuma je ^{228}Ra , koji predstavlja direktan potomak ^{232}Th i odlikuje se periodom polu-raspada od 5.75 godina i β raspadom se raspada na ^{228}Ac (Key 1999).

U kiselim i intermedijarnim magmatskim stenama koncentracije Ra su znatno više u odnosu na bazične i ultrabazične stene. Radijum može biti značajno mobilan u kiseloj sredini ili u vodama bogatim hloridima, pa može da bude razdvojen od urana i posebno lokalno koncentrisan (Rankama and Sahama 1968).

Torijum ima šest prirodnih izotopa, od kojih je ^{232}Th najzastupljeniji i ima najduži period poluraspada. Ovaj izotop je prvi član prirodne radioaktivne serije, čiji je krajnji produkt

izotop olova Pb^{208} , koje nastaje sukcesivnom emisijom kroz 6 α raspada i 4 β^- (Slika 2.5.) (Boyle 1982).



Slika 2.5. Radioaktivni raspad torijumovog niza (modifikovano prema Chem Globe 2014)

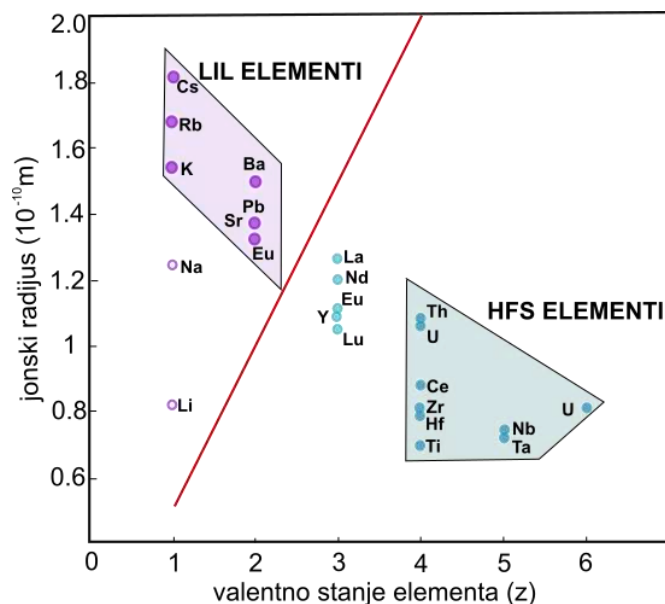
U prirodnim uslovima pojavljuju se samo dva dugoživeća izotopa torijuma, od čega je ^{232}Th zastupljen sa više od 99.99 % i njegovo vreme poluraspada iznosi $1.405 \cdot 10^{10}$ godina. Drugi važan izotop je ^{230}Th sa periodom poluraspada od 80.000 godina, i ovaj izotop je generalno prisutan u mineralima koji sadrže uran. Torijumovi izotopi 227, 228, 230, 231 i 234 su kratkoživeći nuklidi, produkti nizova ^{235}U , ^{238}U , i ^{232}Th (Wedepohl 1978).

2.2. Hidrogeohemijske karakteristike prirodnih radioaktivnih elemenata

U, Th i K pripadaju grupi litofilnih elemenata sa izraženim afinitetom koncentrisanja u gornjim delovima kontinentalne kore, pri čemu je njihova distribucija uslovljena različitim hemijskim osobinama elemenata (Plant and Saunders 1996). Formiranje kontinentalne kore rezultat je parcijanog topljenja silikatnih minerala (Yanagi 2011) i smatra se da je sadašnja kontinentalna kora andezitskog sastava ($\sim 61\% SiO_2$), pri čemu je litološki i hemijski stratifikovana tako da je mafična donja kora osiromašena granitskom komponentom, koja učestvuje u građenju srednje i gornje kore (Kemp and Hawkesworth 2004).

Frakcionisanje U, Th i K odvija se u silikatnim mineralima, koji izgrađuju srednju i gornju kontinentalnu koru. Frakcionisanje teških elemenata, kao što su U i Th, sa lakim silikatima u kori je posledica veličine njihovih jonskih radijusa. Alkalni i zemnoalkalni elementi, koji teže da se koncentrišu u rastopu tokom procesa topljenja mantla ili kristalizacije magme nazivaju se nekompatibilnim elementima i dele se u dve podgrupe:

- LIL elementi (engl. *large ion lithophile*) su litoflni elementi sa velikim jonskim radijusima (r) u odnosu na naelektrisanje z (uglavnom su u jednovalentnom ili dvovalentnom obliku, +1 i +2). Ova grupa elemenata odlikuje se velikom mobilnošću u geosredini i čine je elementi **K**, Rb, Cs, Sr, Ba, Pb²⁺, Eu²⁺. Tokom procesa topljenja magme LIL elementi se ponašaju kao nekompatibilni elementi i obogaćeni su u gornjoj kontinentalnoj kori, dok se u nižim koncentracijama nalaze u dubljim delovima kontinentalne kore.
- HFS (engl. *high field strength*) elementi se odlikuju velikim naelektrisanjem i malim jonskim radijusima, što uslovljava odnos $z/r > 2$ (Slika 2.6). HFS elementi obuhvataju trovalentne i četvorovalentne elemente retkih zemalja (ERZ), **Th**, **U**, Ce, Pb⁴⁺, Zr, Hf, Ti, Nb i Ta. U geohemiji se grupa HFS elemenata koristi pri ispitivanju tektonskih osobina magmatskih stena, kako bi se utvrdile razlike u poreklu magmatskih stena (Albarede 2003).



Slika 2.6. Odnos jonskih radijusa i naelektrisanja nekompatibilnih elemenata u mafičnim mineralima (MIT OpenCourseWare 2014).

Tabela 2.1. Zastupljenost U, Th i K u stenama Zemljine kore i gornjeg mantla (Mernagh and Mieztis 2008).

Stena	Th ppm	U ppm	K %	Građa Zemlje		
Areniti	5	1.5	1.8	Sedimenti pokrivač	Gornja kora	Zemljina kora
Glinci	12	4.2	2.5			
Karbonatni glinci	11.5	53				
Krečnjaci	1.2	1.9	0.63			
Evaporiti	0.2	0.1				
Tufovi	6	3				
Graniti-rioliti	15	4.5	2.75	Kontinentalna podloga	Gornja kora	Zemljina kora
Fonoliti, nefelini sijeniti	17.1	6.5	5.78			
Latiti, riodaciti, granodioriti	11		2.53			
Metamorfiti	10.9	3.5	2.66			
Alkalni bazalti	4.6	0.99	0.61			
Gabro	3.84	0.84	0.58			
Amfiboliti podine	5.0	2.3	0.91	Donja kora	Gornja kora	Zemljina kora
Granuliti podine	21.0	0.5				
Andeziti	1.9	0.79	1.7			
Alkalni olivinski bazalti	3.9	0.53	0.57	Kontinentalna margina		
Toleitski bazalti	0.5	0.14	0.65	Okeanska kora		
Spiliti	0.26	0.22		Okeanska kora		
Duniti			716 ppm	Gornji mantl		
Peridotiti	0.05	0.01	225 ppm			

Zajednička osobina sva tri elementa (U, Th i K) je značajno obogaćenje u kontinentalnoj kori u odnosu na mantl (Rudnick and Gao 2004) (Tabela 2.1.). Distribucija U i Th u stenama gornje kontinentalne kore varira usled različitih litoloških promena i u zavisnosti od hemijskih osobina samog radionuklida, radioaktivnog raspada ili nekog drugog procesa (Dragović et al. 2014). Kalijum izgrađuje mnoge petrogene minerale i obogaćen je u kiselim magmatskim stenama, u čijem sastavu ima prosečno učešće od oko 2.5 do 5.8 %. Kisele magmatske stene obično sadrže veće koncentracije K, Th i U u odnosu na

mafične stene, dok se u sedimentim stenama ovi elementi uglavnom pojavljuju u povišenim koncentracijama u glinovitim sedimentima u odnosu na evaporite i krečnjake (Lima et al. 2005).

2.2.1. Hidrogeohemijski ciklus kalijuma

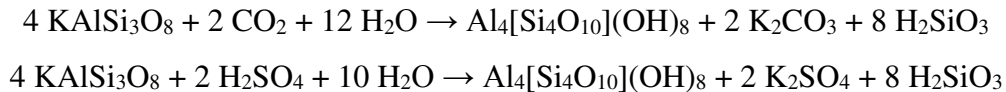
Kalijum pripada Ia grupi periodnog sistema elemenata i svrstava se u grupu alkalnih metala. Sedmi je element po zastupljenosti u Zemljinoj kori i čini 2.4 % njene mase, odnosno prosečan sadržaj kalijuma u magmatskim stenama iznosi oko 26 mg/kg (Matthess 1982).

Kisele magmatske stene (posebno graniti) obogaćene su ovim elementom, jer se tokom diferencijacije magme kalijum koncentriše u ostacima magmatskog rastopa, odnosno, najveći broj minerala kalijuma kristališe pred kraj glavne faze kristalizacije magme. U kiselim magmatskim stenama, K je prisutan u alkalnim feldspatima (ortoklasu i mikroklinu - $KAlSi_3O_8$), a po zastupljenosti slede i drugi kalijumski silikati: liskuni (muskovit i biotit), feldspatoidi (leucit i nefelin), alkalni pirokseni i amfiboli i dr. (Reimann and Birke 2010, Hitchon et al. 1999, Matthess 1982, Rankama and Sahama 1968).

Pored visoke zastupljenosti u mineralima glina (Tabela 2.1.), značajne koncentracije K se javljaju i u peščarima (13200 ppm), kao posledica sorpcije kalijuma u cementacionom materijalu i prisustva alkalnih feldspata i liskuna, koji nisu podlegli površinskom raspadanju (Hem 1992). Evaporitske naslage takođe mogu da budu značajno obogaćene kalijumom, pogotovo ukoliko se pojavljuju karnalit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, silvit KCl ili neke druge soli kalcijuma, magnezijuma i kalijuma (Rankama and Sahama 1968).

Alkalni feldspati i drugi silikatni minerali se odlikuju velikom otpornošću, međutim ovi minerali ipak podležu procesima raspadanja, što dovodi do migracije kalijuma u podzemne vode. Kalijumova jedinjenja se rastvaraju u vodama u širokom opsegu pH i Eh vrednosti, međutim sorpcija na mineralima glina znatno smanjuje migraciju kalijuma u vodenim sredinama (što se odražava visokim koncentracijama K u glinama) (Matthess 1982).

Proces hidrolize alkalnih feldspata se pospešuje u prisustvu ugljen-dioksida ili sumporne kiseline, što rezultira prelaskom K u vodeni rastvor (Langmuir 1997):



U podzemnim vodama sadržaj ovog metala može da varira između 0.3 mg/L i vrednosti od nekoliko stotina, pa čak i hiljada mg/L, u zavisnosti od hidrogeohemijskih uslova. Međutim, pomenute ekstremne koncentracije su retkost, a obogaćivanje podzemnih voda ovim elementom se dovodi u prvom redu sa razlaganjem silikatnih minerala, prisutnih u granitoidnim stenama (Stojković 2013).

Visoke koncentracije K su prisutne i u vodonosnim horizontima tercijernih basena, gde su ustanovljene visoke koncentracije hlorida i ugljen-dioksida (Stojković 2013). Na osnovu istraživanja koje je sproveo Marinković (2013), a obuhvaćeno je 60 pojava ugljokiselih voda Srbije, navodi se da je povišen sadržaj kalijuma konstatovan u 60 % pojava sa koncentracijama od 12 do 66 mg/L.

2.2.2. Hidrogeohemijski ciklus urana

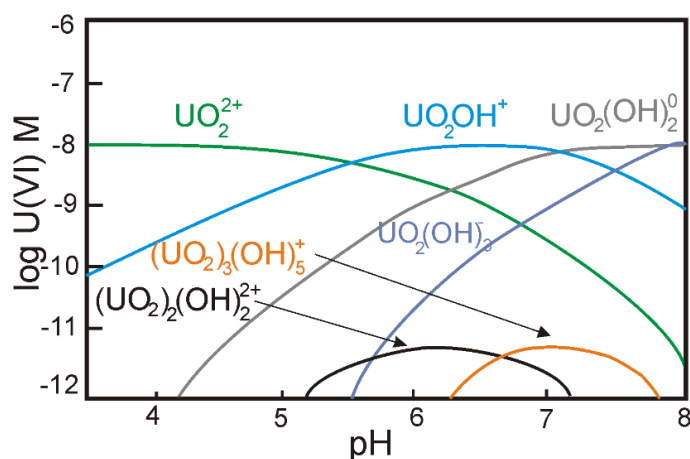
Uran pripada grupi aktinida, u periodnom sistemu elemenata nalazi se kao poslednji prirodni element, pod rednim brojem 92. Zbog velikog jonskog radijusa i visokog naelektrisanja, uran ne ulazi u strukturu osnovnih minerala već ostaje u magmatskim rastopima tokom procesa parcijalnog topljenja ili frakcione kristalizacije magme, što uslovljava da su visoko-frakcionisane magme (bogate silicijumom) najbogatije uranom. Odnosno, graniti i rioliti sadrže značajno više koncentracije urana od mafičnih stena, kao što su bazalti i gablo (Tabela 2.1). U magmatskim stenama, uran je u asocijaciji sa Th, Zr, Ti, Ni, Ta i mineralima retkih zemalja, kao što su cirkon, apatit, monacit, titanit, alanit i uraninit (CUMV 2011).

Uran je u geološkoj sredini najčešće prisutan u obliku U(IV) ili U(VI). Primarni uranovi minerali su uraninit (UO_2), sa UO_{2+x} sastavom poznat kao pehblenda i kofinit ($\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$), u kojima je uran u obliku U(IV). Drugi važni minerali u kojima je U u četvorovalentom stanju su uranotorit $(\text{Th,U})\text{SiO}_4$, branerit $(\text{U,Ca,Ce})(\text{Ti,Fe})_2\text{O}_6$, autinit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, uranofan $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a u manjoj meri uran

izgrađuje i akcesorne minerale: cirkon $(\text{Zr,U})\text{SiO}_4$, monacit $(\text{LREE,Th,U})\text{PO}_4$, ksenotim $(\text{Y,HREE,U})\text{PO}_4$, (CUMV 2011, Finch and Murakami 1999).

Uran se odlikuje izuzetnom migrativnošću i neophodno je proučavati procese koji utiču na njegovu migraciju. Izluživanje urana u podzemne vode zavisi od hidrogehemijskih parametara, kao što su pH, oksido–redukcioni potencijal, koncentracija kompleksnih anjona, poroznost, sorpcione osobine i osnovni hemijski sastav podzemnih voda (Dragović et al. 2014). Rastvoreni gasovi CO_2 i O_2 uslovljavaju rastvaranje uranovih minerala (Antonović 1989, Marinković 2007), a podzemne vode obrazovane na višim redoks-potencijalima su pogodnije sredine za migraciju urana (Dangić and Protić 1994).

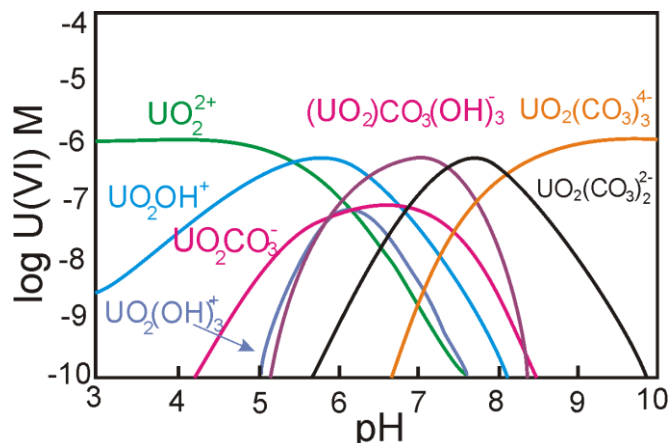
Rastvorljivost urana, kao i ostalih četvorovalentnih aktinida u podzemnim vodama je u najvećoj meri kontrolisana amorfnim oksihidroksidima: $\text{AnO}_n(\text{OH})_{(4-2n)} \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$, $\text{An}(\text{OH})_4(\text{am})$, $\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ ili $\text{AnO}_2(\text{am, hydr})$ (Altmaier et al. 2005). Četvorovalentni uran je stabilan u redukcionim uslovima i formira hidrokside, hidratizane fluoride i fosfate niske rastvorljivosti (Závodská et al. 2008), i u podzemnim vodama se nalazi u niskim koncentracijama (od 0.1 do 1 $\mu\text{g/L}$) (Langmuir and Herman 1980). Prelazno oksidaciono stanje urana, U(V), stabilno je u u ograničenim uslovima u prirodi i ovaj oblik urana ima ulogu u procesu redukcije U(VI) do U(IV) (Alley 1993).



Slika 2.7. Specijacija oblika U(VI) pri 25°C, $I=0.1 \text{ M}$, $\text{U(VI)}=10^{-8} \text{ M}$ (Langmuir 1997)

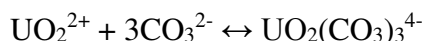
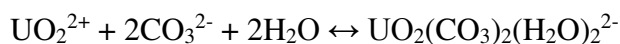
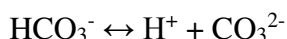
U oksidacionim uslovima, uranil jon (UO_2^{2+}) pri prirodnom opsegu pH vrednosti podzemnih voda može lako da stupa u reakcije sa Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} i CO_3^{2-} u vodi. Pored

snažne tendencije urana prema hidroksidima i formiranju koloidnih oblika, kompleksiranje U(VI) sa karbonatima predstavlja jednu od najvažnijih reakcija u vodenim sredinama (Altmaier et al. 2005). Posebno su značajni karbonatni kompleksi $[(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{2-}, (\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)_4]$ koje UO_2^{2+} gradi u oksidacionoj, blagoj kiseljoj i baznoj sredini (Slika 2.8.) (Veselinović et al. 1995, Lide 1994).



Slika 2.8. Specijacija oblika U(VI) pri temperaturi 25°C, I=0.1 M, U(VI)= 10^{-6} M, $\text{P}_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ bar (Langmuir 1997)

Tendencija da UO_2^{2+} reaguje sa drugim rastvorenim oblicima u vodi će zavistiti od ukupne koncentracije urana i pH vrednosti vode, od koncentracije drugih anjona i katjona i od konstante stabilnosti nastalih kompleksa (Zachara et al. 2007). Mehanizam formiranja kompleksa sa karbonatnim jedinjenjima se odvija prema reakcijama:



U oksidacionim uslovima koncentracije U su uglavnom $<10 \mu\text{g/L}$ ($4.2 \cdot 10^{-8}$ M), mada u izuzetnim slučajevima mogu da dostignu i do nekoliko stotina $\mu\text{g/L}$ (Alley 1993, Langmuir and Herman 1980). Migracija urana odvija se kroz prsline i pukotine u geosredini i uran se transportuje do mesta sa povoljnom geohemijskom sredinom gde se vrši njegovo obaranje. Obaranje urana iz rastvora vrši se u redukcionoj sredini tj. posle smenjivanja oksidacionih uslova redukcionim, pri čemu prisustvo organske materije, jedinjenja gvožđa ili minerala glina može imati značajnu ulogu (Weiner 2008). Uran se pretežno akumulira u basenima, koji su tokom geološke evolucije u pojedinim etapama svog razvoja bili izolovani, zatim u zalivima sa prinosom slatke vode ili jezerskim

basenima sa obodnim terigenim (kontinentalnim) fluvio–deltičnim ili sličnim facijama (barski–močvarni tereni). Njihova zajednička karakteristika je prisustvo ugljificiranog biljnog materijala koji utiče na stvaranje uslova za obaranje urana (Backović 1996).

Zbog sličnosti u jonskim radijusima, U i Th su zajedno prisutni u velikom broju minerala (u +4 oksidacionom stanju), međutim zbog redoks-senzitivnih osobina urana, ova dva elementa imaju različitu mobilnost u podzemnim vodama (Kopylova et al. 2015). Kada se U i Th pojavljuju zajedno u vodi u približno sličnim koncentracijama, ova dva elementa mogu biti značajni pokazatelji magmatske aktivnosti i izrazito redukcionih uslova sredine.

U velikom broju istraživanja koja su sprovedena širom sveta, navode se različite koncentracije U u podzemnim vodama. Prilikom istraživanja termalnih voda u Hrvatskoj, koje su locirane prvenstveno u delu Panonskog basena, sa manjim brojem pojava u Dinaridima (temperature voda od 30 do 92 °C), određene su koncentracije U u opsegu 0.019 – 0.275 µg/L (Fiket et al. 2015). Prema literaturnim prikazima, u podzemnim vodama u Sloveniji, prikazana je srednja vrednost U - 0.823 µg/L, dok su u Grčkoj prikazane koncentracije urana u intervalu 0.33 – 7.66 µg/L.

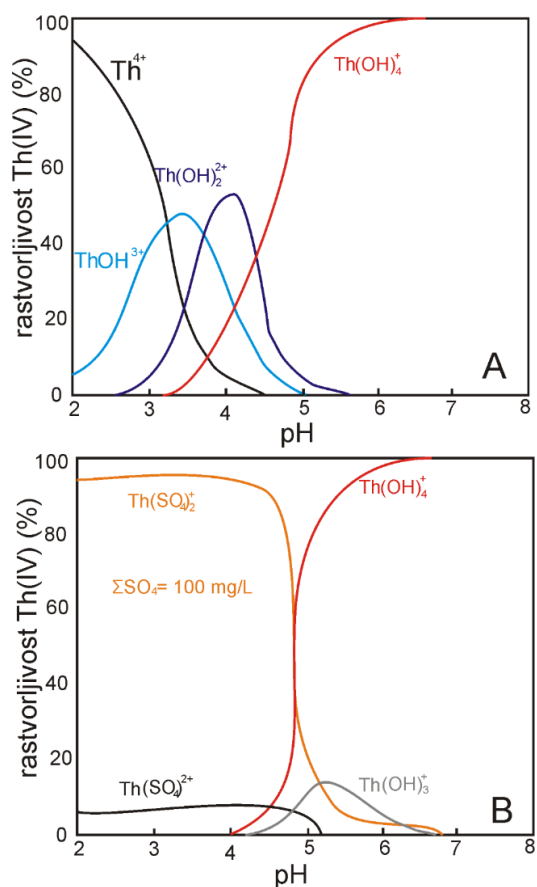
Marinković (2013), na osnovu istraživanja ugljikiselih voda (60 pojava) koje su pretežno vezane za teritoriju centralne Srbije, navodi da je kod više od 38 % pojava sadržaj U bio veći od 1 µg/L, a maksimalna koncentracija je određena u pojavi Nosalje (u blizini pojave ugljikisele vode Klokot) i iznosi 6.3 µg/L.

2.2.3. Hidrogeohemijski ciklus torijuma

Torijum je element iz grupe aktinida i odlikuje se izrazito litofilnim karakterom što ukazuje na njegovo koncentrisanje u litosferi. Najvažniji torijumovi minerali su monacit (Ce, La, Nd, Th)PO₄, torijanit (Th,U)O₂, torit Th[SiO₄] i torogumit Th(SiO₄)_{1-x}(OH)_{4x}. Drugi minerali koji sadrže manje količine torijuma su alanit, bastnazit, pirohlor, ksenotim, fluorapatit i cirkon (Mernagh and Miezitis 2008).

Th pokazuje veliku hemijsku sličnost sa elementima retkih zemalja, usled sličnosti u jonskim radijusima Th ulazi u strukturu minerala retkih zemalja. Površinskim raspadanjem magmatskih stena koje sadrže monacit, može da se formira monacitski pesak, koji predstavlja jedan od osnovnih načina formiranja mineralizacija torijuma (Rankama and Sahama 1968).

U prirodnim vodama, torijum se nalazi kao element u tragovima, prvenstveno usled niske rastvorljivosti torijumovih minerala i male mobilnosti u geohemijskim sistemima (Dangić and Protić 1994, Dragović et al. 2014). Rastvorljivost torijuma, kao i četvorovalentnog urana je u najvećoj meri u podzemnim vodama kontrolisana amorfnim oksihidroksidima. Pri izuzetno kiselim uslovima, $\text{pH} < 4$ ovaj element se može naći u obliku slobodnog jona Th^{4+} , dok je pri pH opsegu uobičajenom za prirodne vode, najzastupljeniji u koloidnom obliku $\text{Th}(\text{OH})_4$ (Slika 2.9.) (Altmaier et al. 2005).



Slika 2.9. Distribucija torijumovih kompleksa ($\text{Th} = 0.01 \mu\text{g/L}$) u odnosu na pH vrednost: A) u destilovanoj vodi, B) u prisustvu $\text{SO}_4 = 100 \text{ mg/L}$ (Modifikovano prema Langmuir 1997)

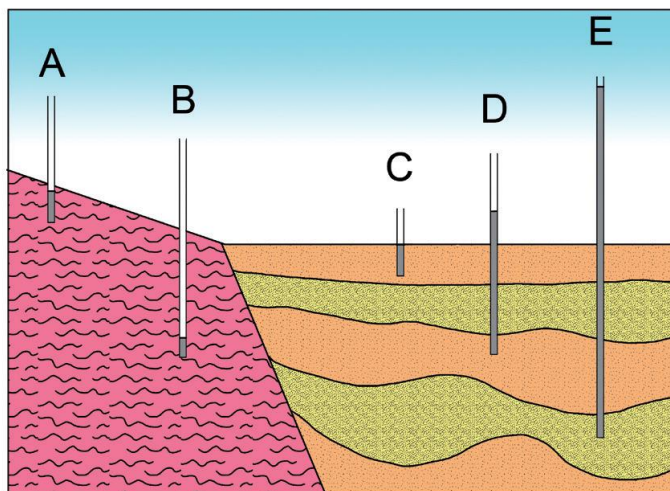
Zbog visokog naelektrisanja i velikog jonskog radijusa, Th ima tendenciju da gradi kompleksne jone u rastvorima, pri čemu su najznačajniji sulfatni kompleksi (Slika 2.9., B), hloridni joni, složeni fluoridni joni, složeni nitratni karbonatni joni (Mernagh and Mieztis 2008). Organske kiseline povećavaju rastvorljivost torijuma u podzemnim vodama, ali njegova mobilnost se smanjuje formiranjem slabo rastvorljivih oblika (fosfata, oksida) ili adsorbicijom na mineralima glina ili organskoj materiji (Langmuir and Herman 1980).

Na osnovu rezultata prikupljenih iz različitih istraživanja, uočavaju se uglavnom niske koncentracije Th u podzemnim vodama. Studija koja je obuhvatila podzemne vode u Austriji, prikazuje koncentracije ovog elementa u opsegu 0.5-2.90 µg/L (Harmsen and de Haan 1980).

U podzemnim vodama Rusije su određene *background* koncentracije Th reda veličina 0.2 - 0.9 µg/L, pri čemu su registrovane i dve izuzetno anomalne koncentracije (7 i 40 µg/L) genetski vezane za magmatske stene (Dementyev and Syromyatnikov 1968). U istraživanjima u Sibiru, koja su obuhvatila 33 izvora podzemnih voda HCO₃-Na,Ca tipa sa mineralizacijama od 300 mg/L do 2600 mg/L i pH vrednostima od 5.9 do 8.3, određene su koncentracije torijuma u opsegu 0.001 - 0.33 µg/L (Kopylova et al. 2015). Istraživanjem podzemnih voda u Egiptu su dobijene koncentracije Th u intervalu od 0.07 do 51.2 µg/L, sa srednjom vrednošću od 7.87 µg/L, pri čemu autori ekstremno visoke koncentracije Th objašnjavaju antropogenim uticajem iz industrijskih zona (Nassef and Diab 2015).

2.3. Formiranje hemijskog sastava podzemnih voda u regionalnim hidrogeološkim sistemima

U pogledu pojavljivanja i rasprostranjenja fluida u Zemljinoj kori, razlikuju se fluidi koji se vezuju za lokalne sisteme (npr. podzemna voda u vadoznoj zoni) i duboke - regionalne sisteme koji se odlikuju značajnom dubinom zaleganja vode. Fluidi se odlikuju manjom gustinom u odnosu na okolne stenske mase, što omogućava da migriraju ka površini terena. U gornjim delovima Zemljine kore vladaju hidrostatički pritisci koji omogućavaju kretanje tečnosti, zagrevanje konvekcijom i rastvaranje minerala iz stena (Yardley and Bodnar 2014). Visoke vrednosti pijezometarskog pritiska u dubokim hidrogeološkim sistemima, u hidrauličkom smislu, otežavaju odvijanje uobičajene infiltracije podzemnih voda u okviru lokalnih hidrogeoloških sistema (Slika 2.10.), što se posledično odražava i na hemijski sastav podzemnih voda.



Slika 2.10. Šematski prikaz koncepta hidrauličkih pritisaka u basenima (bušotine C, D i E) i kristalastim stenama podine (bušotina A i B). Objašnjenje slike: Nivo podzemnih voda u bušotini A reflektuje otvorenu hidrogeološku strukturu i odlikuje se plitkim zaleganjem podzemnih voda, dok je u bušotini B podzemna voda dubokog zaleganja. Bušotina C reflektuje slobodan nivo podzemnih voda, dok je u dubokim bušotinama D i E prisutan nivo pod pritiskom, koji uslovljava pojavu izvora na površini terena ili utiče na prihranjivanje izdani formiranih u drugom tipu stena (Yardley and Bodnar 2014).

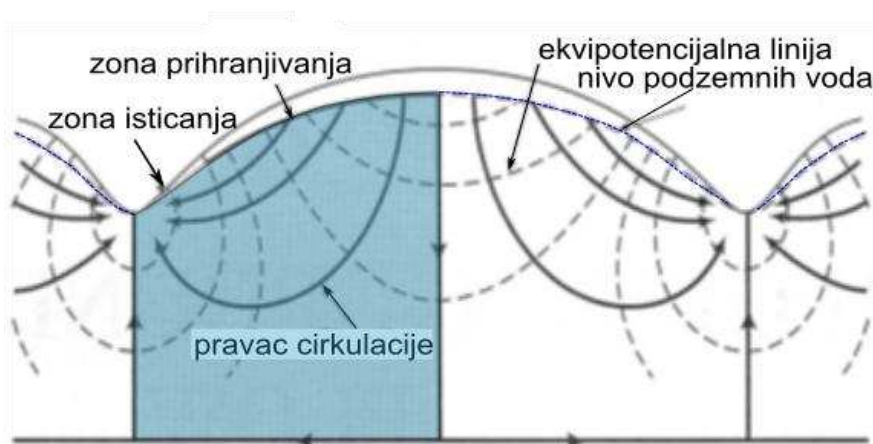
Podzemne vode koje se odlikuju plitkim zaleganjem i čiji osnovni izvor prihranjivanja predstavljaju padavine i površinski tokovi, pokazuju značajne sezonske varijacije u fizičko-hemijskom sastavu. Sa druge strane, izvori podzemnih voda koji potiču iz regionalnih (dubokih) hidrogeoloških sistema imaju stabilan režim kvalitativnih karakteristika (Shuster and White 1971, Matiatos and Alexopoulos 2013) i mogu predstavljati značajne indikatore procesa u geološkoj sredini.

Generalno, uslovi cirkulacije podzemnih voda u regionalnim hidrogeološkim sistemima su u značajnoj meri kontrolisani regionalnim strukturno-geološkim sklopom. Kada su u pitanju regionalni hidrogeološki sistemi, u odnosu na uslove rasprostranjenja i karakter geoloških/hidrogeoloških struktura izdvajaju se:

- Regionalni hidrogeološki sistemi u basenskim strukturama (Toth 1963) i
- Hidrogeološke strukture u dubokim rasednim zonama (Bense et al. 2013, Ishibashi et al. 2016).

2.3.1. Regionalni hidrogeološki sistemi u basenskim strukturama

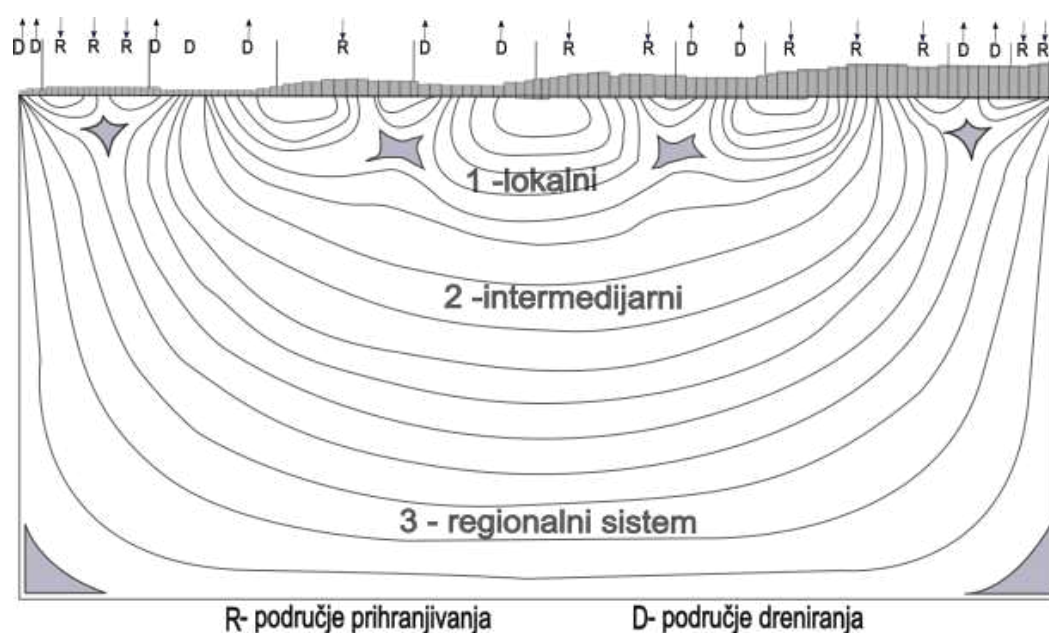
U hidrogeološkom smislu, basen se definiše kao trodimenzionalni sistem u kom podzemna voda cirkuliše od područja prihranjivanja do zone isticanja, što je uslovljeno topografijom terena (Slika 2.11.).



Slika 2.11. Poprečni presek basenske strukture sa prikazom cirkulacije vode (Hubbert 1940)

Značajan doprinos analizi uslova prihranjivanja, cirkulacije i pražnjenja podzemnih voda u okviru basenskih struktura dao je Tóth (1963), koji je definisao različite hidrogeološke sisteme:

- Lokalni sistemi podzemnih voda nastaju između topografski viših delova basena (područje prihranjivanja) u odnosu na okolne niže delove (područje pražnjenja), pri čemu je vreme zadržavanja podzemne vode u izdani veoma kratko i hemijski sastav voda je izložen promenama pod atmosferskim uslovima.
- Intermedijarni sistem podrazumeva dublju cirkulaciju voda, odnosno duže zadržavanje čestica u geosredini.
- Regionalni hidrogeološki sistem se odlikuje područjem prihranjivanja u najvišim zonama hidrogeološkog basena, pri čemu područje pražnjenja pripada hipsometrijski najnižim delovima basena (Slika 2.12.).



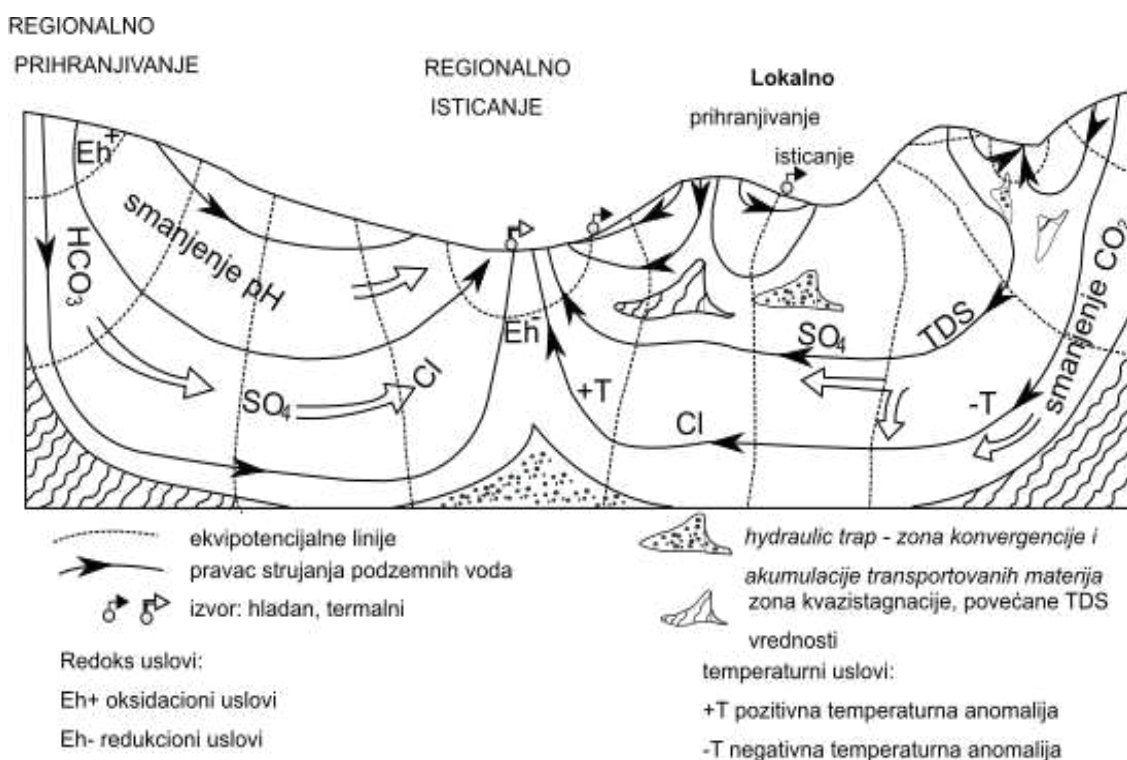
Slika 2.12. Šematski prikaz lokalnog, intermedijarnog i regionalnog hidrogeološkog sistema (Tóth 1963)

Funkcionisanje ovakvog sistema potvrđeno je terenskim istraživanjima kroz praktične primere, hidrohemijiska i izotopska istraživanjima (Toth 1970, 1971, 1972). Koncept regionalnog toka podzemnih voda je tokom poslednjih 50 godina napravio značajan

napredak u hidrogeologiji posluživši kao osnova za izradu velikog broja konceptualnih modela.

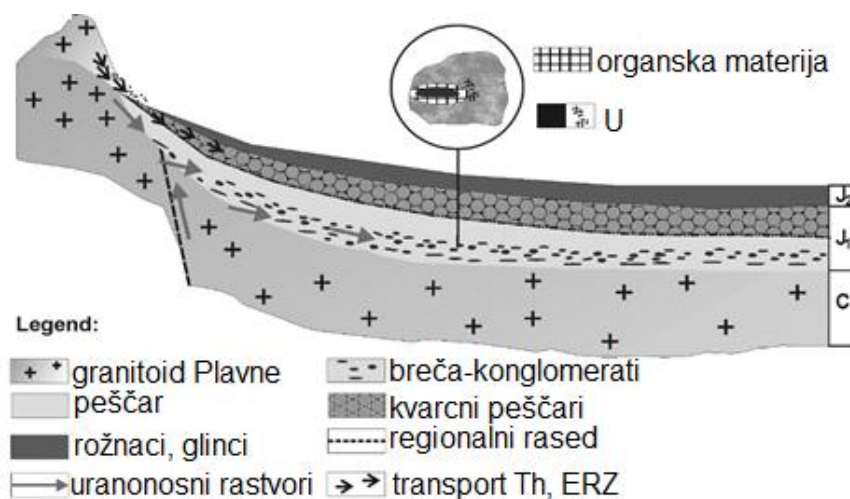
Cirkulacija podzemnih voda u opisanim sistemima se odražava i na promene hemijskog sastava podzemnih voda (Slika 2.13.):

- U pogledu anjonskog sastava, sa povećanjem dubine i duž toka cirkulacije podzemnih voda povećavaju se koncentracije SO_4 i Cl jona;
- Sa povećanjem dubine raste geotermiski gradijent, što omogućava povećanje temperatura podzemnih voda u regionalnim hidrogeološkim sistemima;
- Prisustvo oksidacionih uslova u pripovršinskim sredinama i smanjenje slobodnog O_2 sa povećanjem dubine (redukциони uslovi u područjima isticanja);
- Akumuliranje transportovanih mineralnih materija (npr. jona metala, karbonata) u sredinama gde dolazi do cirkulacija podzemnih voda u različitim smerovima (engl. *hydraulic traps*) ili na mestima gde dolazi do opadanja fluidnih potencijala u odnosu na transportovane fluide (ugljovodonike, gas).



Slika 2.13. Promene hemijskog sastava podzemnih voda tokom cirkulacije fluida od oblasti prihranjivanja do oblasti pražnjenja (Toth and Hayashi 2010).

Procesi mobilizacije, transporta i akumulacije jona metala regionalnim hidrogeološkim sistemima imaju veoma važnu ulogu u formiranju ležišta mineralnih sirovina. Prema ovoj teoriji, joni metala se transportuju u sulfatnim rastvorima koji se redukuju u oblastima pražnjenja pomoću sulfatoredukujućih bakterija, u reakciji sa H₂S ili na organskoj materiji kao što je uglj, treset ili metan. Teorije cirkulacije podzemnih voda su primenjivane i u objašnjenju nastanka ležišta urana u sedimentim stenama (engl. *roll-front* i *tabular* ležišta). Osnovni koncept se ogleda u rastvaranju uraninita oksidacionim vodama u područjima prihranjivanja, transportom i taloženjem mineralnih materija u redukcionim sredinama, odnosno u oblastima pražnjenja (Toth and Hayashi 2010). Ovaj koncept je primenjen prilikom objašnjenja nastanka mineralizacije U, Th i elemenata retkih zemalja (ERZ) u istočnoj Srbiji, na lokalitetu granita Plavne (Slika 2.14.).



Slika 2.14. Šematski prikaz formiranja mineralizacije U, Th i ERZ u jurskim sedimentima na području Plavne (Kovačević et al. 2016)

Izdvajaju se tri ključna perioda u formiranju ove mineralizacije: formiranje primarnih uranovih minerala u magmatskim stenama, alteracija i mobilizacija formiranih minerala, i formiranje sekundarnih minerala urana u sedimentim stenama donje jure koji leže transgresivno i diskordantno preko granitoida karbonske starosti. Procesi površinskog raspadanja u oblasti prihranjivanja podzemnih voda su usloveli mobilnost urana i njegov transport u jurske sedimente. Sulfatni rastvori neutralnog karaktera su najverovatnije bili osnovni medijum transporta uranil-jona, dok je organska materija u vidu drvenaste materije imala ulogu u redukovanju i adsorbpciji uranil-jona iz rastvora (Kovačević et al. 2016).

2.3.2. Hidrogeološke strukture u dubokim rasednim zonama

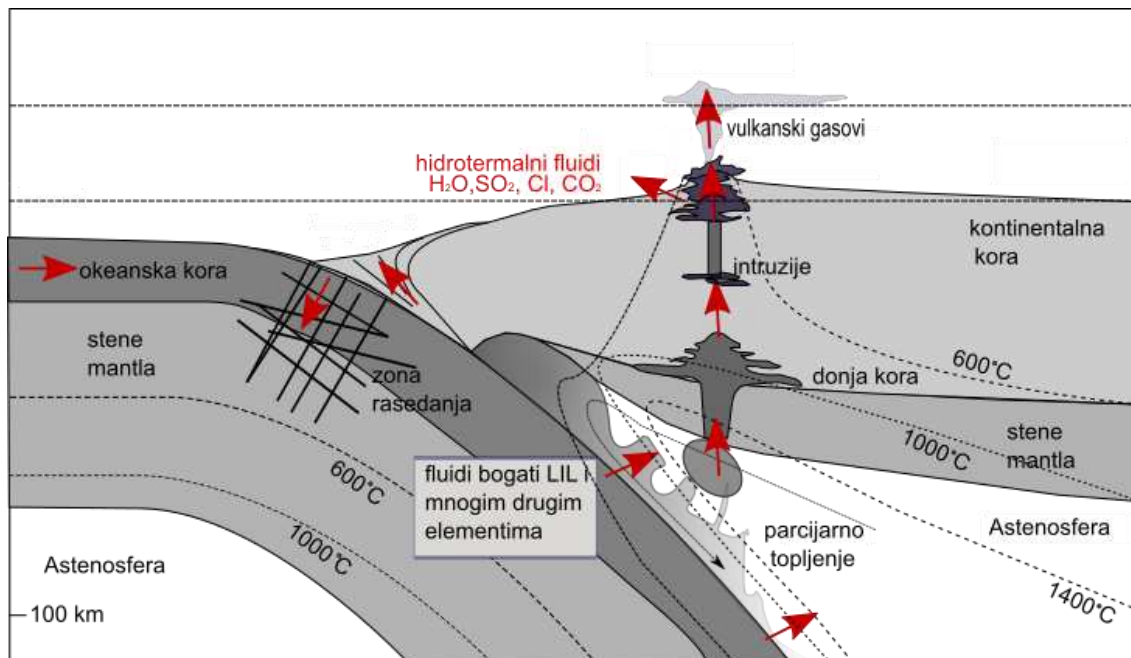
Cirkulacija podzemnih voda u regionalnim hidrogeološkim strukturama predstavlja proces koji nije jednostavno šematizovati, imajući u vidu da se izdani formiraju u različitim metamorfnim i magmatskim stenama, karbonatnim i klastičnim formacijama. Na primeru regionalnih hidrogeoloških struktura razvijenih u vulkanskim stenama moguće je bliže uvideti složenost problematike, imajući u vidu da pored pukotinske poroznosti, ove stene mogu reprezentovati karakteristike izdani formiranih u sedimentim stenama (npr. primarna poroznost u tufovima ili brečama) (Griffioen and Kruseman 2004).

U cilju uspostavljanja veza između hidrogeohemijskih karakteristika fluida i regionalnih hidrogeoloških sistema podzemnih voda, neophodno je primeniti koncept globalne tektonike (Smellie 1994, Yardley and Bodnar 2014). Savremena regionalna hidrogeološka istraživanja ukazuju da su regionalni uslovi kretanja podzemnih voda dinamički povezani sa tektonskom evolucijom Zemljine kore (Garven 1995). Konstatovana korelaciona veza sa distribucijom pojava bogatih gasom CO₂ u oblastima seizmičnih aktivnosti, ukazuje na povezanost porekla ovog gasa sa fundamentalnim tektonskim procesima (Cerón et al. 2009). Akumuliranje i kretanje podzemnih voda bogatih CO₂ se vrši duž pukotinskih sistema u domenu razloma, a duboke strukture predstavljaju sredine sa složenom distribucijom poroznih pukotinskih sistema (Marinković 2013).

Dosadašnja proučavanja regionalnih hidrogeoloških sistema ukazuju na to da su vulkanska i plutonska aktivnost na teritoriji Srbije, u periodu od gornje krede do miocena, imale značajan uticaj na nastanak velikog broja struktura u kojima su formirane podzemne vode obogaćene specifičnim elementima i povišenim temperaturama (Protić 1995).

Napredovanje eksperimentalne petrologije, geodinamike i geochemije lakih elemenata i izotopa dovodi do razjašnjavanja složenih uslova i procesa kojima se geo-fluidi oslobađaju i migriraju ka površini - Zemljinoj kori, okeanima, atmosferi (Wallace 2005). Proučavanja kvalitativnih osobina podzemnih voda imaju sve veću ulogu u geochemijskim istraživanjima zahvaljujući razvoju analitičkih metoda (npr. ICP – MC) koje su povećale

stepen detekcije određivanja koncentracija elemenata u tragovima u vodi, pri čemu ERZ, U i Th predstavljaju važne trasere za identifikovanje geohemijskih procesa (Brookins 1989).



Slika 2.15. Ilustrativni prikaz formiranja hidrotermalnih fluida sa geohemijskim ciklusima ugljenika, sumpora i halogenih elemenata u zoni subdukcije (modifikovano prema Zellmer et al. 2015)

Magmatski procesi predstavljaju važan izvor gasova i vodene pare u litosferi, što uključuje COH ± S ± N oblike, halogene elemente (F, Cl, I, Br), plemenite gasove (He, Ne, Ar, Kr, Xe), fluid-mobilne elemente kao što su alkalni elementi (Li, Na, K, Rb, Cs), B, Pb i U, i u manjoj meri Th (Kawamoto et al 2015). Magma koja vodi poreklo iz nižih delova kore ili mantla predstavlja osnovni vid transporta fluida iz dubokih delova kore u gornju koru (Pili et al. 1997), a geofluidi koji nastaju pri ovim procesima se mogu definisati kao sistem koji čine H₂O–mineralne materije–gasna faza (CO₂, CH₄, H₂S, SO₂ i N₂) (Kesler 2005) (Slika 2.15). Na ovaj način se formiraju hidrotermalni fluidi uglavnom Na-K katjonskog sastava, sa visokim sadržajem hlorida, što pored temperature u velikoj meri utiče na distribuciju katjona u rastvoru (Yardley and Bodnar 2014).

II PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

3. HIDROGEOLOŠKI SISTEMI U OKVIRU RAZLIČITIH GEOHEMIJSKIH SREDINA

Područje Balkanskog poluostrva se sastoji od nekoliko mobilnih pojaseva koji su formirani tokom najmlađe geološke istorije evroazijskog kontinenta, kada je započeta alpsko-himalajska orogeneza (Cvetković et al. 2016). Ovo područje od sredine mezozoika do danas uključuje periode subdukcije, kolizije i ekstenzije, kojima je područje tektonski značajno preoblikovano (Karamata and Krstić 1996). Može se reći da je područje naše zemlje deo alpsko-karpato-balkanskog-dinarskog orogenog sistema, koji je rezultat konvergencije između Jadranske i Evropske ploče (Mladenović 2015).

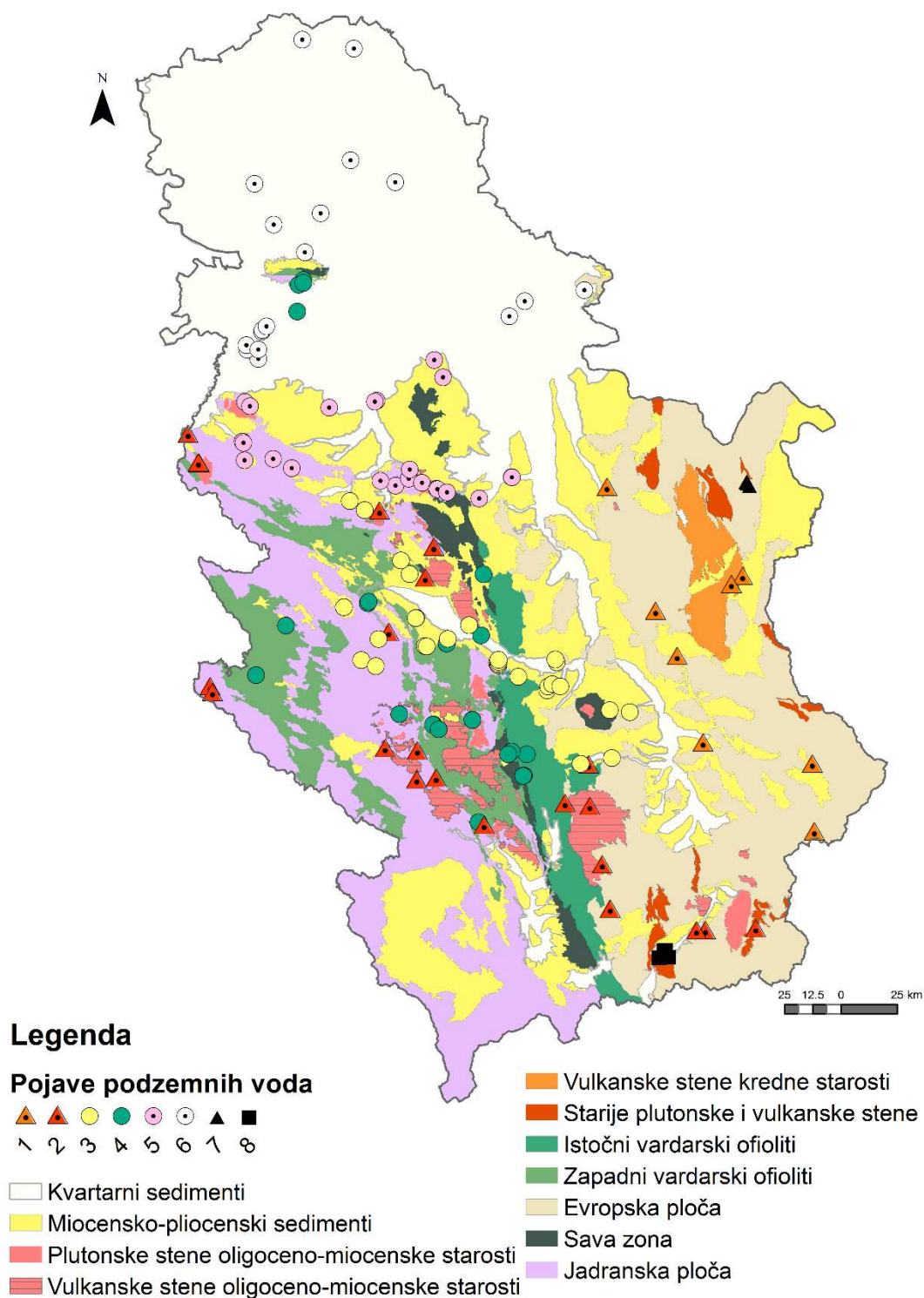
Magmatska aktivnost i strukturna deformacija stenskih masa imala je značajan uticaj na formiranje predisponiranih puteva cirkulacije podzemnih voda u regionalnim hidrogeološkim sistemima. U zavisnosti od geohemijske sredine u kojoj se odvijala cirkulacija podzemnih voda, vršilo se formiranje hemijskog sastava podzemnih voda, odnosno obogaćivanje voda specifičnim mikrokomponentama. U cilju definisanja uticaja geohemijske, odnosno geološke sredine na hidrohemijske osobine podzemnih voda, izvršeno je izdvajanje hidrogeoloških sistemima u okviru sledećih oblasti (Slika 3.1.):

1. Zona gornjokrednog magmatizma istočne Srbije;
2. Oligocensko-miocenski plutonsko-vulkanski pojas,
3. Intrakontinentalni tercijarni baseni,
4. Ofiolitski pojas,
5. Obodna zona Panonskog basena,
6. Panonski basen.

Pored navedenih sredina, izdvajaju se dva područja podzemnih voda vezanih za usku lokaciju, koja ne pripadaju geodinamičkom modelu na osnovu kojeg je izvršena klasifikacija:

- Granitoid Plavne (karbonska starost);
- Granitoid Bujanovca (permo-trijaska starost).

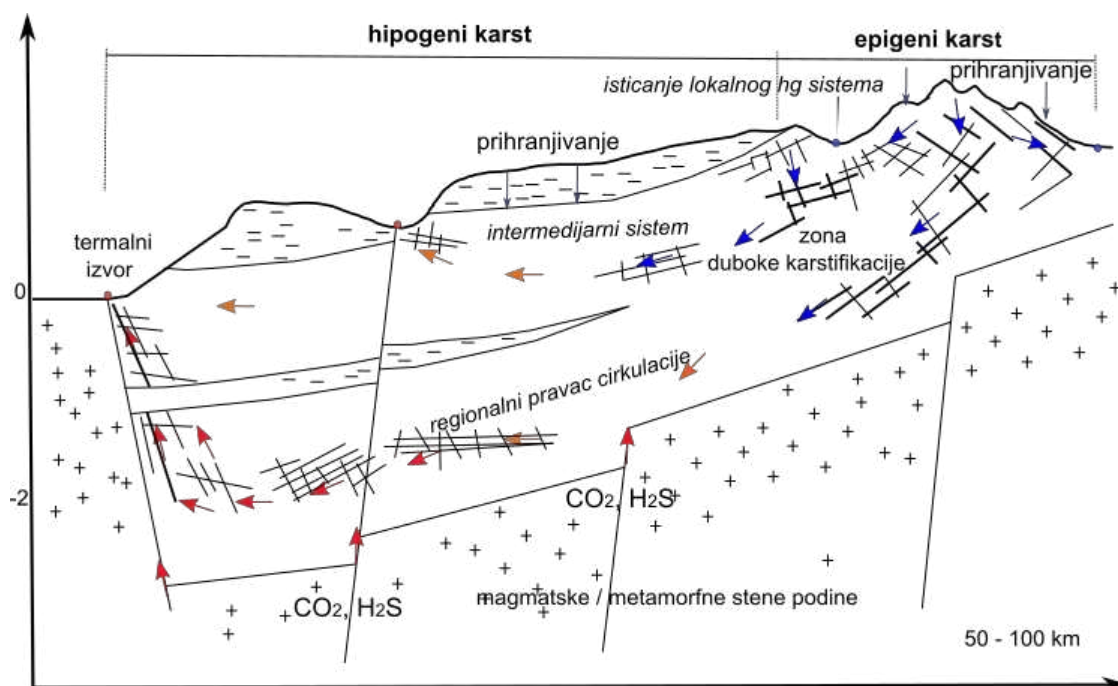
Pojave podzemnih voda unutar grupa karakterišu se sličnim hidrogeohemijskih i hidrogeološkim uslovima formiranja.



Slika 3.1. Šematizovana geološka karta Srbije, na osnovu OGK SFRJ, i prema tektonskoj podeli Schmid et al. (2008) (modifikovano – Mladenović A.). Legenda: 1) Zona gornjokrednog magmatizma istočne Srbije; 2) Oligocensko-miocenski plutonsko-vulkanski pojas, 3) Intrakontinentalni tercijarni baseni, 4) Ofiolitski pojas, 5) Obodna zona Panonskog basena, 6) Panonski basen, 7) Područje Plavne, 8) Područje Bujanovca.

Zona gornjokrednog magmatizma istočne Srbije

Karpato-balkanidi su jedna od najvećih geotektonskih jedinica na području Srbije. Podina je predstavljena srednje- do visoko-metamorfisanim neoproterozojskim do rano-paleozojskim gnajsevima i paleozojskim zelenim škriljcima, koji naležu preko kasno-karbonskih do permskih fluvijalnih sedimenata sa detritičnim materijalom čije je poreklo od stena evropskog kontinenta (Cvetković et al. 2016). Značajno rasprostranjenje imaju stene mezozojske starosti predstavljene jurskim karbonatima (masivnim, bankovitim i slojevitim sprudnim i subsprudnim krečnjacima i dolomitima) i krednim sedimentima sa epiklastitima, vulkanitima i plutonitima (Ignjatović 2014). U terenu istočne Srbije prisutno je veliko rasprostranjenje gornjokrednog/paleocenskog kalko-alkalnog magmatizma (Timočki magmatski kompleks i Ridanj-Krepoljin zona) (Cvetković et al. 2004).



Slika 3.2. Cirkulacija podzemnih voda u regionalnom karstnom hidrogeološkom sistemu u zoni vulkanskih stena (modifikovano prema Goldscheider et al. 2010)

Sa hidrogeološkog aspekta najznačajnije je razviće krednih sedimenata, koji se litološki međusobno dosta razlikuje što je posledica čestih promena uslova u toku sedimentacije. Gornjokredni sedimenti, pretežno senonske starosti, predstavljani su uslojenim konglomeratima, pešćarima, peskovitim i laporovitim krečnjacima, laporcima i glincima.

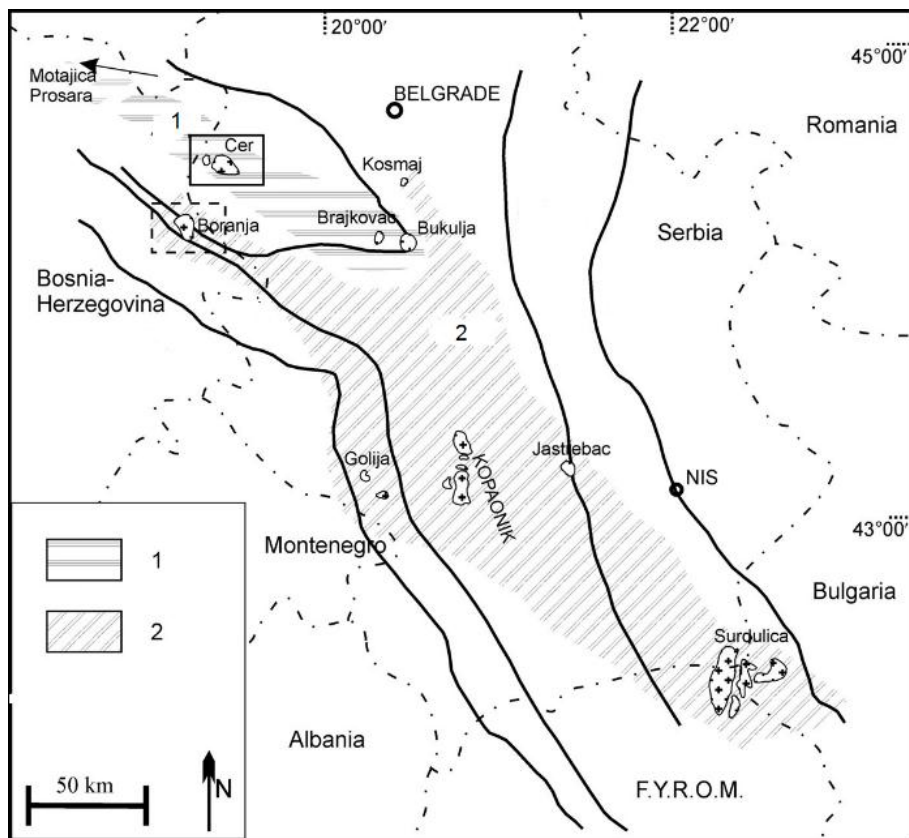
Najveće rasprostranjenje među krednim sedimentima imaju bankoviti i masivni krečnjaci barem-apta. Tereni izgrađeni od donjokrednih krečanjaka su izrazito karstifikovani, posebno u zonama kontakta sa slabije-propusnim stenama, gde se formiraju i veće akumulacije podzemnih voda (Petković 1976).

Intenzivnom tektonskom aktivnošću su stvorene dislokacione linije i rasedi velikih razmera, što omogućava povoljne uslove za cirkulaciju podzemnih voda. Duž raseda dolazilo je do izbijanja andezita, dacita i drugih magmatskih stena, koje u pojedinim delovima imaju značajno rasprostranjenje. Andeziti su najčešće veoma izlomljeni i u njima je pored pukotinske poroznosti koja je formirana u dubljim delovima stenske mase, razvijena i intergranularna poroznost u površinski raspadnutom delu – andezitskom grusu (Petković 1976).

U terenima ove jedinice prisutne su pojave podzemnih voda specifičnih karakteristika i povišenih temperatura (Gamzigradska Banja, Brestovačka Banja i Nikoličevo). Asocijacije mikroelemenata najčešće ukazuju da primarna izdan nije isključivo formirana u karbonatima (krečnjacima) i/ili da se cirkulacija podzemnih voda odvija u regionalnom hidrogeološkom sistemu, što utiče na formiranje podzemnih voda povišenih temperatura na ovom području (Slika 3.2.). Podzemne vode izvora Sokobanje, Niške Banje, Zvonačke Banje i Rgoške Banjice se pojavljuju na velikim tektonskim dislokacijama – rasedima, na kontaktu donjokrednih krečnjaka i magmatita.

Oligocensko-miocenski plutonsko-vulkanski pojas

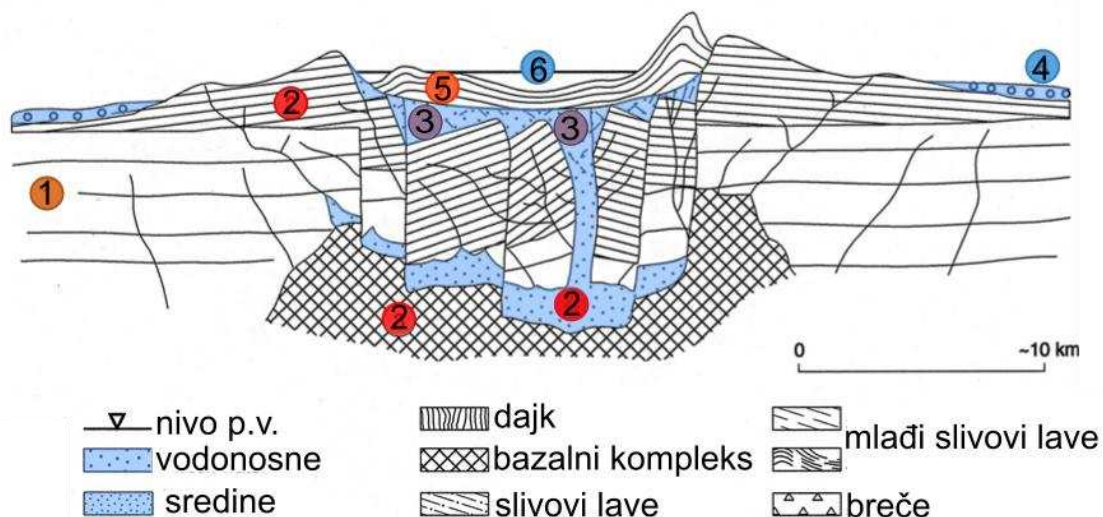
Na području istraživanja značajno rasprostranjanje imaju granitoidni plutoniti i vulkanske stene oligocensko-miocenske starosti. Ovaj pojas obuhvata granitoide Boranje, Željina, Kopaonika, Surdulice i manje mase Avale, Kosmaja, Golije i druge masive oligocensko-miocenske starosti (Cvetković et al. 2004; Prelević et al. 2005) (Slika 3.3). Ceo pojas se karakteriše tercijskim kalko-alkalnim magmatizmom (rasprostranjenjem intermedijarnih kalko-alkalnih do kiselih magmatskih stena), pri čemu su bazične stene slabije zastupljene (Cvetković et al. 2004). Granitoidne stene koje markiraju obodnu zonu Panonskog basena i uključuju masive Cera i Bukulje su izdvojene kao posebna oblast (Obodna zona Panonskog basena).



Slika 3.3. Rasprostranjenje terciarnih granitoida na teritoriji Srbije (modifikovano prema, Koroneos et al. 2010) 1-Područje terciarnih granitoida koje se nalazi u obodnom delu Panonskog basena, 2 – Područje oligocenih granitoida koje se prostire duž Dinarida

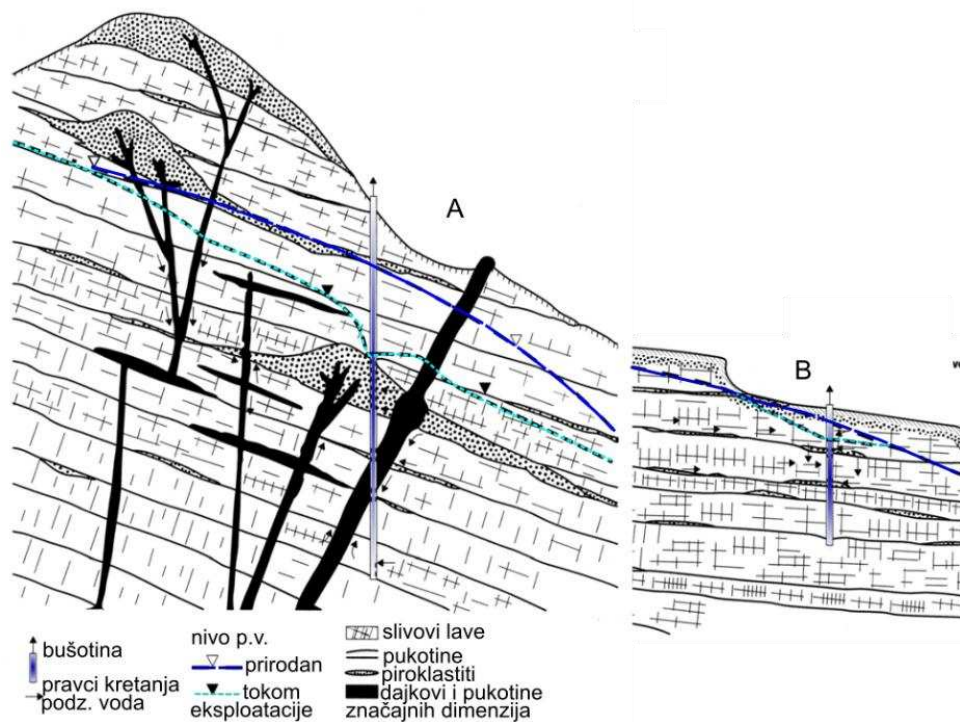
Regionalna hidrogeološka istraživanja su pokazala da se podzemne vode, u čijem gasnom sastavu prevlađuje CO₂ javljaju u velikim tektonskim zonama, pogotovo u zonama terciarnog i kvartarnog vulkanizma (Stevens 2005). Marinković (2013) navodi da su u najvećem broju slučajeva, intruzivi terciarne starosti značajni faktori formiranja ugljikiselih voda na području Srbije.

U oblasti vulkanogenih masiva Boranje, Rudnika, Lecea, Golije formirane su značajne pojave podzemnih voda (npr. Svrčkovci, Brđani, Gornja Trepča, Kuršumlijska banja, Tulare), čija se akumulacija vrši u specifičnim hidrogeološkim strukturama, kao što su vulkansko-tektonske depresije (Protić 1995) (Slika 3.4.). Kao karakteristične pojave izdvajaju se izvori sa visokim temperaturama u Srbiji koji se pojavljuju upravo po obodu vulkanogenih kompleksa kao što su Vranjska Banja i Novopazarska banja.



Slika 3.4. Šematski prikaz strukture vulkanskog masiva sa formiranim izdanskim vodama (modifikovano prema Custodio 2004): 1) prevulkanske formacije, 2) magmatske formacije, 3) delimično zapunjena kolapsna kaldera, 4) piroklastični materijal; 5) erozioni materijal ili produkti reaktiviranog vulkanizma, 6) poslednji stadijum zapunjavanja sedimentima u kojima se često formira izdan

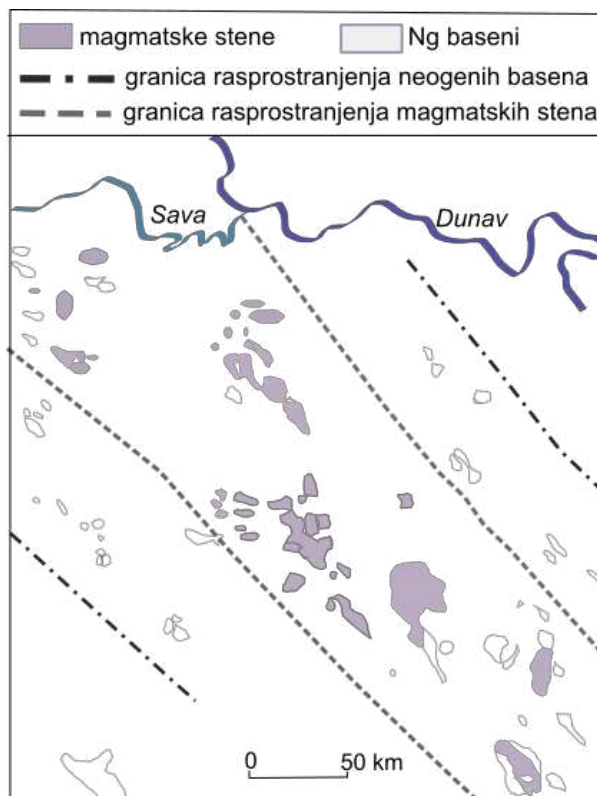
Specifičnost hemizma podzemnih voda koje cirkulišu kroz vulkanske stene, pre svega se ogleda u relativno nižoj ukupnoj mineralizaciji (0.3 – 0.6 g/L), dok u prisustvu gasa CO₂ mineralizacija podzemnih voda može biti veća od 1 g/L (primer: Kuršumlijska Banja, Novopazarska Banja). Vode su uglavnom Na-HCO₃ tipa, sa povišenim sadržajem sulfata i hlorida (npr. Vranjska Banja) (Protić 1995). Cirkulacija podzemnih voda prati predisponirane pravce kao što su alterisane zone u brečama i pukotine, pri čemu se najznačajnije akumulacije podzemnih voda nalaze u vulkanskim formacijama, u zoni usporene vodozamenе gde se vrši obogaćivanje podzemnih voda hemijskim komponentama. Kretanje i akumuliranje podzemnih voda zavisi i od dominantnog tipa vulkanske formacije, kao što su slivovi lave, piroklastiti, ignimbriti ili alterisani vulkaniti sa intrudovanim dajkovima (Custodio 2004) (Slika 3.5.).



Slika 3.5. Šematizovana skica poprečnog preseka kroz vulkanske formacije sa pretpostavljenim nivoima podzemnih voda u prirodnim uslovima i tokom eksploatacije (Custodio 2004): A) Područje u blizini vulkanskog centra, B) Područje udaljeno od vulkanskog centra.

Intrakontinentalni tercijarni baseni

Na teritoriji Srbije nalazi se veliki broj nepovezanih tercijarnih basena (oligocenske i donjomiocenske starosti) (Slika 3.6.). U okviru ovog pojasa javljaju se magmatska tela: granitoidi Cera, Bukulje, Boranje, Kosmaja, Jastrepcu, Kopaonika i Surdulice i vulkaniti Boranje, Rudnika, Kotlenika, Borača, Golije, Ibra, Lecea, Surdulice (Marović et al. 1999) sa pojavama podzemnih voda. Tektonskom aktivnošću i erozionim procesima je izmenjena tipična basenska morfologija, a prisustvo vulkanogenog materijala u užoj zoni magmatskog pojasa, upućuje na genetsku povezanost basena sa magmatskim stenama. Većina ovih basena izgrađena je od peskovito-glinovitih i laporovitih tvorevina, mestimično karbonatnih i ugljonošnih, sa vulkanogeno-sedimentnim serijama (Marović et al. 1999.)

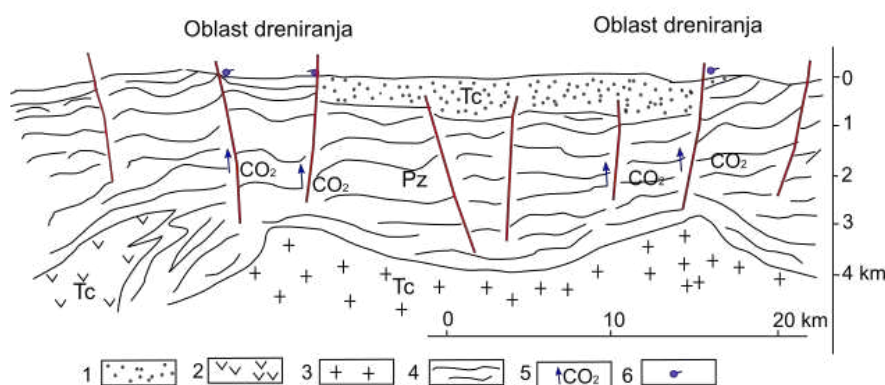


Slika 3.6. Šematizovani prikaz rasprostranjenja paleogeno-neogenih stena magmatsko-sedimentacionog prostora (modifikano prema Marović et al. 1999)

Osnovni procesi koji kontrolišu cirkulaciju podzemnih voda u intrakontinentalnim basenima su slabo proučeni, posebno u basenima čija je podina izrasedana i ispucala čvrsta stenska masa, kao i u basenima sa izraženom hidrogeološkom heterogenošću gde je zastupljena brza smena litostratigrafskih članova (Ball et al. 2014). Da bi se proučavala cirkulacija podzemnih voda u ovakvim sredinama, neophodno je analizirati kompleksan hidrogeološki sistem i razrešiti brojna pitanja vezana za način prihranjivanja osnovnih izdani, dubinu cirkulacije podzemnih voda, i hidrauličku vezu sa podzemnim vodama formiranim u obodnim planinskim masivima (Ball et al. 2014). Uslovi sedimentacije u basenima se odražavaju na filtracione karakteristike vodopropusnih slojeva, što se pre svega odnosi na periferne delove basena, delove iznad dubokih raseda i delove u kojima je dolazilo do prodiranja magmatskih tela u toku razvoja basena. Dobar primer predstavlja kraljevačko-čačanska depresija čiji nastanak je praćen snažnim ekstruzivnim procesima i formiranjem razlomnih zona kojima su cirkulisali hidrotermalni rastvori, o čemu danas svedoče brojne pojave podzemnih voda (Konarevo, Slatinska Banja, Savinac, Lopatnica). Veliki broj pojava podzemnih voda sa područja istraživanja obuhvata kruševački

tercijarni basen (Bela Voda, Lomnički kiseljak, Žabare, Velika Vrbnica, Mrmoš, Crnišava, Ribarska Banja) gde regionalni rasedi čine dominantne strukturne oblike.

Kod poluvezanih i delimično čvrstih sedimentih stena, osnovne hidrogeološke strukture su formirane u intergranularnoj ili intergranularno-pukotinskoj izdani. Tercijarni sedimentni baseni mogu da predstavljaju sekundarne izdani ugljokiselih voda, a zone dreniranja se javljaju uglavnom na mestima isklinjavanja sedimentnih stena, na obodu basena (Slika 3.7.) (Marinković 2013).



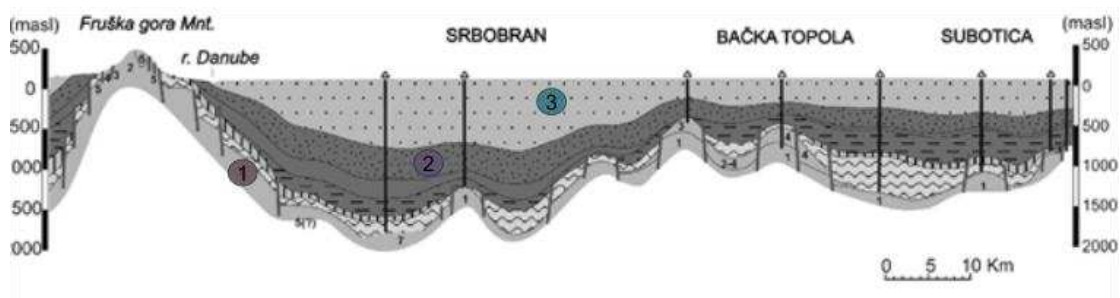
Slika 3.7. Šematski profil hidrogeoloških struktura ugljokiselih voda u zonama tercijarnih sedimenata (Marinković 2013): 1 – tercijarni sediment, 2) proboji tercijarnih vulkanita, 3) tercijarni granitoidni intruziv, 4) paleozojski kompleks škriljaca, 5) pravac migracije ugljen-dioksida, 6) pojava ugljokiselih voda.

Panonski basen

Panonski basen predstavlja prostranu ravnicu koju okružuju planinski lanci Alpa, Karpata i Dinarida (Horváth and Royden 1981). Podloga Panonskog basena izgrađena je od stena različitog sastava i starosti, i složenog je tektonskog sklopa. Spuštanje podine basena je teklo neujednačeno, kako vremenski tako i po intenzitetu, što je uslovalo da se basen sastoji od niza većih ili manjih depresija različitih geometrijskih i kinematskih svojstava (Marović et al. 2002).

S obzirom na specifičnosti u hidrogeološkom pogledu, ovaj basen se može izdvojiti kao poseban regionalni hidrogeološki sistem, čije se granice uglavnom poklapaju sa granicama koje označavaju Panonski basen u geomorfološkom smislu. U pogledu

hidrogeoloških karakteristika basena, izdvajaju se četiri hidrogeološka sistema između kvartarnih naslaga na površini terena pa sve do podine basena (Slika 3.8.) (Polomčić et al. 2014). Ovaj teren se odlikuje pojavama specifičnih podzemnih voda, za čije formiranje su bili značajni tektonski pokreti koji su se odvijali u preneogenom i neogenom periodu. Oni su usloveli formiranje nabora, raseda i drugih geoloških struktura (Petković 1976).



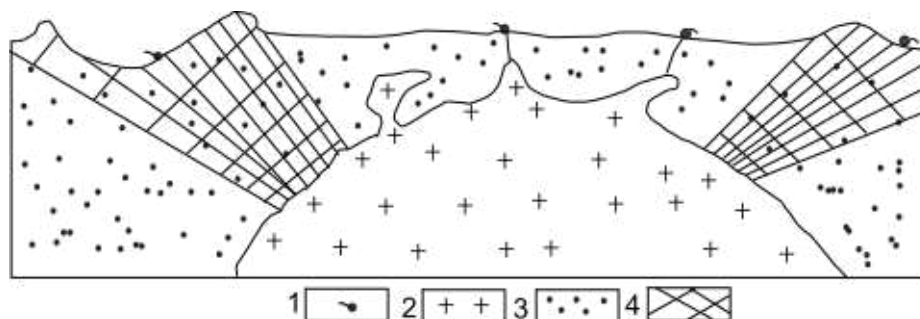
Slika 3.8. Regionalni hidrogeološki profil Panonskog basena sa izdvojenim hidrogeološkim sistemima (modifikovano prema Marinović 1982): 1) prekambrijumske i paleozojske stene podine Panonskog basena, 2) trijaski i kredni sedimenti, 3) kenozojski sedimenti

Podzemne vode CaMg-HCO_3 tipa se uglavnom formiraju u kvartarnim naslagama Panonskog basea, pri čemu se sa povećanjem dubine povećava koncentracija Na u vodama. Lokalni i intermedijarni hidrogeološki sistemi podzemnih voda su uglavnom NaMg-HCO_3 tipa, dok su dublji delovi intermedijarnih i regionalnih sistema formiranih u miocenskim sedimentima uglavnom Na-HCO_3 tipa (Szocs et al. 2015). Ovakva zastupljenost različitih tipova podzemnih voda sa dubinom i izražena korelacija između mineralizacije i dubine zaleganja podzemnih voda je poznata u literaturi kao hidrohemijska zonalnost (Dimitrijević 1988). Podzemne vode u kvartarnim naslagama su uglavnom manjih mineralizacija (do 1000 mg/L), dok su u miocenim sedimentima prisutne povišene mineralizacije podzemnih voda (uglavnom do 2000 mg/L) (Szocs et al. 2015). Analizirane podzemne vode svrstane u ovu kategoriju obuhvataju najpoznatija banjska mesta u Vojvodini (npr. Melenci, Kanjiža, Bečej) i termalne vode Mačve (npr. Bogatić, Derbc, Belotić) koje su zbog sličnosti u hemijskom sastavu svrstane u grupu navedenih voda.

Obodna zona Panonskog basena

Granitoidni plutoniti, Cer i Bukulja, sa susednim manjim masama Stražanice i Brajkovca, smešteni između južne margine Panonskog basena i severnih Dinarida i predstavljaju jednu od najvažnijih lokacija za proučavanje procesa tercijarnog magmatizma. Mnogi autori izdvajaju ove plutonite od granitoidnih stena unutar Dinarida, po starosti, petrografiji, geohemiji i metalogeniji (Cvetković et al. 2002). Panonska ekstenzija, koja je najverovatnije uslovala i ekstenziju u severnom delu Internih Dinarida, prouzrokovala je pojavu S-tipa magmatizma (Cer, Bukulja) (Mladenović 2015).

Plutonit Cera je intrudovan u metamorfne stene Jadarskog bloka koje okružuju ceo plutonit, osim južnih delova gde se nalazi normalan rased – Lešnica, koji je većim delom pokriven miocenskim brečama koje sadrže fragmente granita (Koroneos et al. 2010). U području samog granitoida postoji više pojava podzemnih voda, koje se odlikuju niskim mineralizacijama, formiranih u granitnom grusu (npr. Bela Reka, Radovašnica), dok se podzemne vode bogate CO₂ javljaju u zoni kontakta sa metamornim sedimentima (npr. Oglađenovac, Crniljevo) (Marinković 2013).



Slika 3.9. Šematski prikaz isticanja podzemnih voda u području magmatskog intruziva: 1) izvori podzemnih voda, 2) magmatski intruziv, 3) kompleks stenskih masa gornjeg dela zemljine kore, 4) regionalne tektonski oslabljene zone (Marinković 2013)

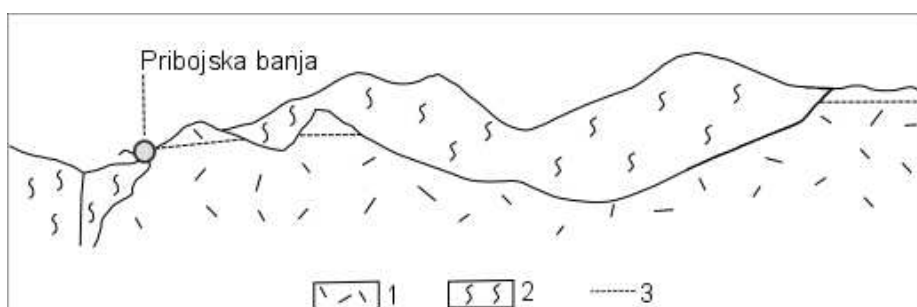
Što se tiče bukuljskog i brajkovačkog granitoida, osnovu terena čine paleozojski kristalasti škriljci, predstavljeni filitima, mermerima i gnajsevima. Utiskivanje granitoida je dovelo do stvaranja zone intenzivno tektonski oštećenih metamorfita, po obodu intruziva, koji predstavljaju pukotinsku izdan sa ugljokiselim vodama (Stojković 2013) (Slika 3.9). Marinković (2013) celo područje obodne zone Panonskog basena izdvaja linijskom strukturom, koja markira ugljokisele vode.

Pored navedenih pojava podzemnih voda (čiji postanak se dovodi u vezu sa granitoidnim intruzijama na kontkatu Dinarida i Panonskog basena), u ovu grupu su klasifikovane i pojave okoline Beograda (Obrenovačka banja, Višnjička banja, Radmilovac), čija asocijacija mikroelemenata (U, Th i ERZ) ukazuje na postojanje hemijske sličnosti sa navedenom grupom voda.

Ofiolitski pojas

Geološki periodi od srednjeg trijasa do kasnog mezozoika se karakterišu formiranjem ofiolitskih stena na prostoru Dinarida (Cvetković et al. 2016). U okviru dinarskog orogena postoje dva ofiolitska pojasa: spoljašnji ofiolitski pojas, odnosno Dinarski ofiolitski pojas i unutrašnji ofiolitski pojas, odnosno Vardarska zona (Mladenović 2015).

Komplikovana litologija ofiolitskog melanža (litološki članovi okeanske i kontinentalne kore) uslovala je pojavu podzemnih vode heterogenog hemijskog sastava. Celo područje je bilo podložno tektonskim pokretima, koji su prouzrokovali rasedanje i stvaranje pukotina značajnih dimenzija. Ofioliti u okviru kojih je razvijen pukotinski tip izdani, često su otkriveni i na površini terena, ali zauzimaju i mnogo značajnije prostranstvo. Prihranjivanje podzemnih voda se odvija duž rasednih zona, prslina i pukotina, a poreklo fluida je često vezano za širi kompleks magmatskih intruzija u ovoj zoni (Veliki Jastrebac, Željin, Kopaonik) (Petković 1976).



Slika 3.10. Šematizovani hidrogeološki profil terena u okviru Dinaridskog ofiolitskog pojasa: 1 – Trijaski krečnjaci, 2 – Ofioliti, 3 – nivo podzemnih voda (Krešić 1988)

Na prostoru spoljašnjeg Dinarskog ofiolitskog pojasa značajno je razviće trijaskih karbonata, uglavnom krečnjaka, koji su karstifikovani i često pokriveni slojevima slabije

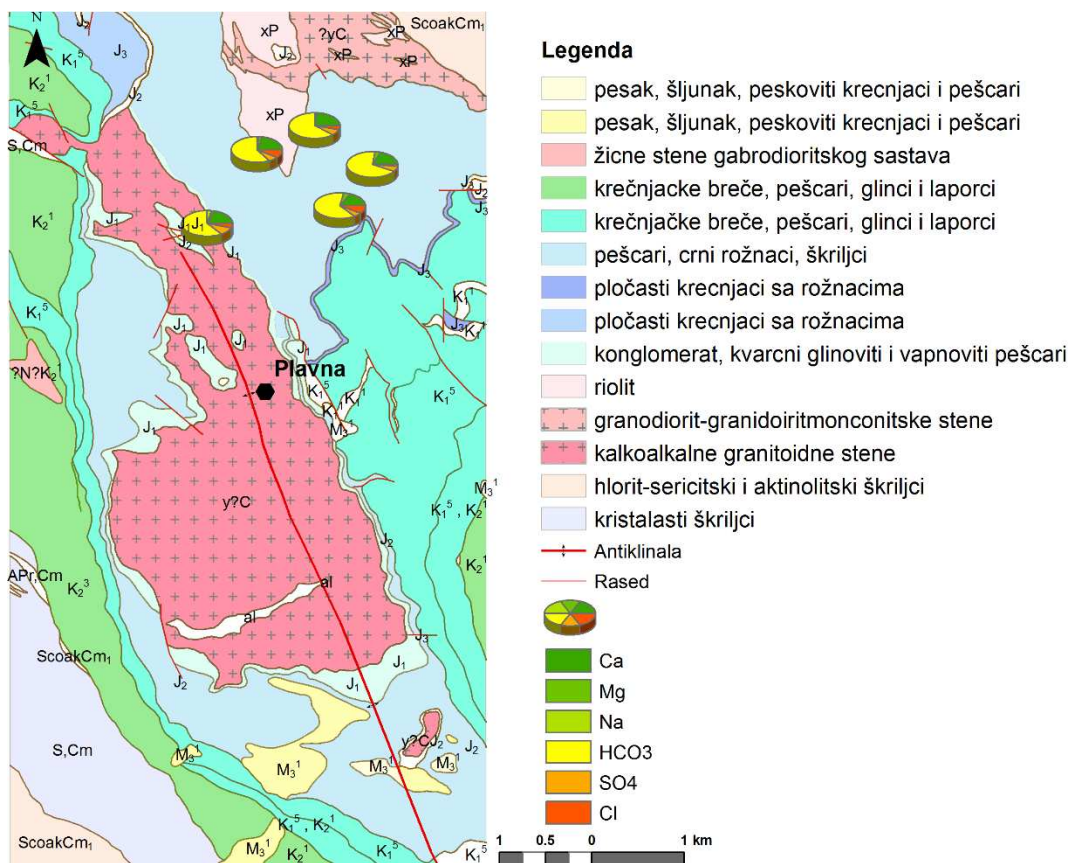
propusnih ultrabazičnih stena jurske starosti. Prihranjivanje podzemnih voda se vrši infiltracijom padavina kroz otvorene zone krečnjaka i cirkulacijom kroz delimično propusnu povlatu. Značajne akumulacije podzemnih voda se formiraju upravo na kontaktu zona različitih filtracionih karakteristika. U uslovima hipogenog karsta značajno je prihranjivanje i kroz ispucale ultrabazične stene (Krešić 1988, Slika 3.10.).

Na osnovu hidrohemijjskih istraživanja podzemnih voda na području ofiolitskog pojasa, ustanovljene su značajne veze litologije i hemijskog sastava podzemnih voda. Podzemne vode su uglavnom Mg(Ca)-HCO₃ tipa, sa značajnim sadržajima Si, koji ostvaruje pogodne migracione uslove u prisustvu Mg jona (Krešić and Papić 1990). Podzemne vode iz ove sredine se karakterišu povišenim koncentracijama jona Cr, Ni, i baznim pH vrednostima (Gradac, Donje Leviće, Magovo, Mataruška banja, Voganj).

Granitoid Plavne

U podinu Karpato-balkanida su intrudovani Variscijski plutoniti koji izbijaju na površinu na mnogim mestima u Srbiji (Plavna, Brnjica, Neresnica, Gornjane, Ravno Bučje, Suvodol, Radićevo, Janja). Petrografski, ove stene odgovaraju sijenitima, sijenodioritima, granodioritima i granitima - I tipa (Šarić et al. 2014).

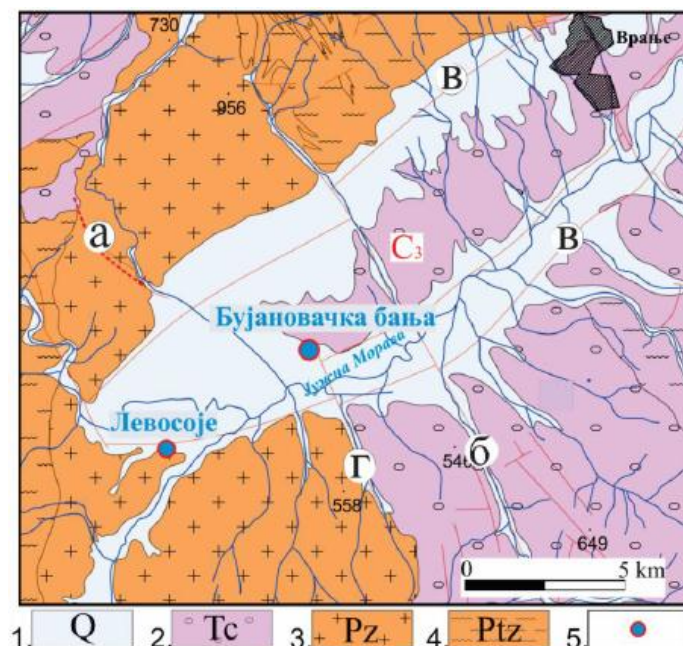
Granitoid Plavne je definisan kao kvarc-monconit koji potiče iz magmatskih rastopa koji su kristalisali na relativno plitkom nivou u zemljinoj kori. Veoma strmi, skoro vertikalni rasedi se pojavljuju u masivu, prekriveni mlađim sedimentima koji predstavljaju pukotinsku izdan: rano-jurski sedimenti izgrađeni od breča-konglomerata (prvenstveno granitni materijal) i kvareni peščari značajnog rasprostranjenja (Antonijević et al. 1976, Kovačević et al. 2016).



Slika 3.11. Geološka karta sa kružnim dijagramima hemijskog sastava uzorkovanih podzemnih voda (Kovačević et al. 2016)

Granitoid Bujanovca

Metamorfni pojas Paleozojske starosti smešten unutar istočno-evropskog Alpskog orogenog pojasa, izgrađuju metamorfisane stene kontinentalne kore i sedimenti koji su aktivno učestvovali u nekoliko faza Alpske deformacije i metamorfizma (Dimitrijević 1997, Peytcheva 2015). Ova metamorfna jedinica se najviše razlikuje u nižim jedinicama (Donji kompleks) i gornjem kompleksu (Vlasina jedinica) (Dimitrijević 1997). Donji kompleks je izgrađen od gnajseva, mikašista, amfibolita, kvarcita, mermera i migmatita. Gornji kompleks predstavlja vulkanogeno-sedimentne sekvence, koje su metamorfisane u faciji zelenih škriljaca. Najveća magmatska intruzija u Donjem kompleksu, na području Srbije, jeste granitoid Bujanovca, čija starost odgovara Permo-trijas (odnosi se na kasno Variscijsku magmatsku aktivnost), odnosno vezana je za period pre-alpskog razvića severne margine Gondvane (Antić et al. 2015).



Slika 3.12. Šematska karta hidrogeoloških uslova u oblasti ugljikiselih voda u oblasti Bujanovačkog granitoida (Marinković 2013): 1) kvartarne naslage, 2) nevezane i slabo vezane prekvarterne klastične naslage, 3) pretežno vodonepropusne visokometamorfisane i intruzivne stene, 4) pojava ugljikiselih voda, C₃-tektonski rov, a) tupalska dislokacija, b, v i g – transversalni i dijagonalni rasedi

Podzemne vode koje se javljaju u Bujanovačkom basenu su genetski povezane sa granitoidnim masivom Bujanovca (Slika 3.12.). Podzemne vode se pojavljuju u laporovitim sedimentima i peščarima, ili duž margine neogenog basena. Međutim, osnovna izdan u kojoj se vrši obogaćenje ovih voda specifičnim komponentama je vezana za pukotinsku poroznost bujanovačkog granitoida (Papić and Stojković 2006).

III METODE

4. METODE ISTRAŽIVANJA

Metodologija istraživanja obuhvatila je terenske i laboratorijske metode tokom procesa prikupljanja i analiziranja podataka, dok su statističke metode i hidrohemijsko modeliranje primenjeni prilikom obrade rezultata.

Tokom naučno-istraživačkog rada težnja je bila usmerena na definisanje hidrogeohemijskih faktora koji utiču na distribuciju prirodnih radioaktivnih elemenata u podzemnim vodama, a primenjena metodologija predstavlja originalni naučni pristup.

4.1. Uzorkovanje podzemnih voda i laboratorijske metode

Tokom perioda 2011–2014. sprovedena su terenska istraživanja koja su obuhvatila uzorkovanje 155 pojava podzemnih voda sa teritorije Srbije (Slika 4.1.). Prilikom uzorkovanja, konzervisanja i transporta uzoraka podzemnih voda poštovani su standardni postupci. Svako mesto isticanjana podzemnih voda je registrovano GPS kordinatama. Izvršena su *in situ* merenja oksido–redukcionog potencijala (ORP), pH vrednosti i temperature podzemnih voda, pomoću paketa terenskih instrumenata WTW pH 3110 SET 2 i Electrode Sen Tix ORP 100 °C. ORP vrednosti koje su merene *in-situ* su korigovane prema standardnoj vodonikovoj elektrodi (SHE) i izražene kao Eh vrednost. Koncentracija CO₂ (mg/l) određivana je volumetrijskom metodom, titracijom standardnim rastvorom 0.1M NaOH, uz fenolftalein kao indikator.

Hemijske analize osnovnog sastava podzemnih voda su vršene primenom standardnih metoda, u Laboratoriji za hidrohemiju Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu, gde su određene koncentracije osnovnih jona: Ca (mg/l), Mg (mg/l), Na (mg/l), Cl (mg/l), HCO₃ (mg/l), SO₄ (mg/l), K (mg/l).

Određivanje koncentracija U, Th i K je sprovedeno u laboratoriji Actlabs u Kanadi primenom HR-ICP/MS metode, čija preciznost i tačnost je ispitana procedurom NIST® 1643e.



Slika 4.1. Foto-dokumentacija terenskih istraživanja i uzorkovanja podzemnih voda

Određivanje ukupne α i β – aktivnosti i koncentracija aktivnosti radionuklida: ^{40}K , ^{226}Ra i ^{232}Th je sprovedeno na nešto manjem uzorku (oko 100 pojava) u Institutu za medicinu rada Srbije „Dr Dragomir Karajović“ i u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“.

Merenje ukupne α i β aktivnosti izvršeno je na niskofonskom $\alpha\beta$ – proporcionalnom gasnom brojaču PIC-WPC-9550 proizvođača Protean Instrument Corporation. Nivo osnovnog α zračenja je 0.1 imp/s, a osnovnog β zračenja je 0.4 imp/min. Efikasnost

brojača za alfa zračenje je 31 %, a za beta zračenje iznosi 45 %, i određena je pomoću standarda ^{241}Am i ^{90}Sr . U procesu merenja se koristi računski program Vista 2000. Za analizu ukupne α i β aktivnosti u vodama korišćene su ISO 9696 i ISO 9697 metode (ISO 9696 1992) (ISO 9697 1992). Gamaspektrometrijska merenja vršena su na HPGe detektorima, rezolucije 1.95 keV, odnosno 1.85 keV, relativne efikasnosti 25% na 1.33 MeV firme ORTEC. Energetska kalibracija, kao i kalibracija efikasnosti detektora obavlja se pomoću radioaktivnog standarda AMERSHAM (ISO 9696). Za gamaspektrometrijsku analizu voda korišćena je ISO 10703 metoda (ISO 10703 1997).

4.2. Problematika granice detekcije analitičkih metoda: sistematizacija i priprema hidrohemijskih podataka za statističku analizu

Proučavanje kvaliteta voda u kompleksnim sistemima kao što je podzemna voda predstavlja složen proces, a dodatni izazov predstavljaju različita ograničenja laboratorijskih metoda. Pojedini hemijski elementi su u podzemnim vodama prisutni u veoma niskim koncentracijama, i usled nemogućnosti njihovih detektovanja prikazuju se kao vrednosti ispod granice detekcije instrumenta: <GD (manje od granice detekcije) ili <DL (engl. *detection limits*). Ovakav set podataka se naziva nedetektovanim podacima, odnosno levo-cenzurisanim i desno-cenzurisanim, u zavisnosti od veličine granice detekcije (Palarea-Albaladejo and Martín-Fernández 2013, Todorović and Papić 2016).

U analitičkoj hemiji, granica detekcije je definisana kao najmanja merljiva količina analita koja može da se prikaže kao rezultat hemijske analize. U slučaju analiziranja podzemnih voda visokih mineralizacija rasprostranjen je slučaj prisustva levo-cenzurisanih rezultata. Uzrok ovom se nalazi u samoj laboratorijskoj metodi, jer je pri analizi neophodno razblažiti uzorak što direktno uslovljava povećanje granice detekcije gotovo svih elemenata u datom uzorku (Zhang and O'Connor 2005).

Iz statističke perspektive, levo-cenzurisani podaci predstavljaju svojevrsan izazov prilikom obrade i interpretacije rezultata (LaFleur et al. 2011). Većina statističkih metoda koja se implementira pri obradi rezultata istraživanja zahteva potpun set podataka, a da bi se u slučaju nedetektovanih vrednosti ovaj uslov ostvario, razvijene su tehnike za

modeliranje levo-cenzuriranih podataka u odgovarajuću brojčanu vrednost. Jedna od prvih metoda koja je obuhvatila modeliranje nedetektovanih vrednosti je bila zamena vrednosti granice detekcije sa $\frac{1}{2}$ od brojčane vrednosti granice ili sa 75 % od vrednosti granice detekcije. Ovakav metod se ne može smatrati preciznim ako se uzme u obzir da se koncentracija elementa može naći bilo gde između granice detekcije elementa i nule (Helsel and Gilliom 1986, Todorović and Papić 2016). Parametri koji imaju više od 10 % nedetektovanih podataka se obrađuju u specijalnom softveru ProUCL, koji je razvila Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Država (engl. *Environmental Protection Agency-US EPA* 2013). Softver je našao veliku primenu u analiziranju hemijskog sastava voda, odnosno pri ispitivanju prisustva zagađujućih materija u podzemnim vodama (Helsel and Lee 2006) (Shumway et al. 1989). ProUCL softver sadrži nekoliko metoda uključujući KM metodu (engl. *Kaplan-Meier*), regresionu statističku metodu (ROS) i jednostavnu metodu zamene granice detekcije (Huston and Juarez-Colunga 2009).

ROS (engl. *Robust regression on order statistics*) metoda je primenjena prilikom modeliranja cenzuriranih rezultata laboratorijskih merenja. Koristi se kada u jednom setu podataka postoji više različitih granica detekcije instrumenta. Ova tehnika se zasniva na robustnoj regresiji koju su razvili Helsel i Cohn (1988), a služi za određivanje srednje vrednosti i drugih statističkih veličina. Cenzurirani podaci se određuju iz regresione jednačine za detektovani set podataka koja je dobijena na osnovu dijagrama verovatnoće za set osmatranih vrednosti. Razvijena je eksponencijalna jednačina koja ima cilj da izrazi nedetektovane vrednosti na osnovu detektovanih koncentracija, kako bi se računala sumarna statistika niza:

$$pe_i = pe_{j+1} + \frac{A_j}{A_j + B_j} [1 - pe_{j+1}]$$

A_j – broj opservacija detektovanih između j -te i $(j+1)$ granice detekcije;

B_j – broj opservacija nedetektovanih i detektovanih vrednosti ispod j -te granice detekcije

Kada je $j =$ najveća granica detekcije, $pe_{j+1} = 0$, and $A_j + B_j = n$, broj nedetektovanih vrednosti ispod j -te granice detekcije se definiše kao C_j :

$$C_j = B_j - B_{j-1} - A_{j-1}$$

Računanje pozicije na dijagramu:

- Za osmatrane (detektovane) podatke, za $i=1$ do A_j :

$$pd_i = (1 - pe_j) + \left(\frac{i}{A_{j+1}}\right) \cdot (pe_j - pe_{j+1})$$

- Za cenzurisane podatke, $i=1$ do C_j :

$$pc_i = \left(\frac{i}{C_{j+1}}\right) \cdot (1 - pe_j),$$

kada je $i=1$ do A_j :

$$pd_i = (1 - pe_j) + \left(\frac{i}{A_{j+1}}\right) \cdot (pe_j - pe_{j+1})$$

Regresiona jednačina za predviđanje nedetektovanih vrednosti ima oblik:

predviđena log-vrednost = $\beta + \alpha \cdot$ *normalni skor sa dijagrama verovatnoće* (Helsel 2005).

ROS tehnika modeliranja može da se koristi u različitim softverima (ProUCL, R software) i to za set podataka u kom je do 80 % nedetektovanih (cenzurisanih) vrednosti (Helsel and Lee 2006). Veličina uzorka nije presudna za korišćenje ROS metode, a metoda nije osetljiva na podatke kod kojih nije postignuta normalnost, čak i kada se radi o zakrivljenim podacima postižu se uspešni rezultati (Huston and Juarez-Colunga 2009).

4.3. Hidrohemijsko modeliranje

Hidrohemijsko modeliranje je sprovedeno na rezultatima hemijskih analiza podzemnih voda primenjujući GWB softverski paket (*The Geochemist's Workbench*). Cilj hidrohemijskog modeliranja predstavljalo je određivanje specijacije U, Th i K u podzemnim vodama, i određivanje stanja zasićenja (ravnoteže) podzemnih voda u odnosu na odabrane mineralne faze.

GWB primenjuje termodinamičku bazu podataka razvijenu za USGS-ov PhreeqC, koja sadrži konstantne vrednosti za jonske i molekulske oblike i proizvode rastvorljivosti minerala (Kp). Prilikom modeliranja korišćene su sve hidrohemijske varijable kao i pri statističkoj interpretaciji: pH, Eh, T, H⁺, OH⁻, H₂O, e⁻, Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, SiO_{2(aq)}, UO₂²⁺ i Th⁴⁺, ali i određeni mikroelementi kako bi se izvršilo što preciznije simuliranje uslova u izdani (Al⁺⁺⁺, B(OH)₃, Ba⁺⁺, Fe⁺⁺, Li⁺, Mn⁺⁺). Prilikom unosa rezultata hemijskih analiza, osnovni anjoni i katjoni su uvedeni u program kao Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ i SiO_{2(aq)} jer se uglavnom javljaju kao slobodni joni u vodi, osim u izuzetno baznim uslovima gde se mogu formirati složeni oblici MgHCO₃⁺, MgCO_{3(aq)} i CaCO_{3(aq)}. Takođe, u kiselim uslovima CO₂ postaje podjednako dominantan oblik ugljenika. Što se tiče sumpora, sulfatni jon (SO₄²⁻) predstavlja dominantan oblik u vodi, osim pojava u kojima vladaju izrazito redukcionni uslovi kada su zastupljeni HS⁻ i H₂S⁰. Uran je u podzemnim vodama sa pozitivnim Eh vrednostima razmatran kao U⁶⁺, osim u izuzetno redukcionim vodama, gde je U⁴⁺ podrazumevani oblik urana u vodi, dok je Th je u svim uzorcima podzemnih voda unošen kao Th⁴⁺.

Određivanje jonske sile. Analitičkim tehnikama u laboratorijskim uslovima određuju se stvarne koncentracije elemenata u uzorcima voda (c_i izražene u mg/L), a primenom hidrohemijskog modeliranja stvarnu koncentraciju je moguće prevoditi u jonsku aktivnost računanjem koeficijenta aktivnosti (γ_i): $a_i = \gamma_i \cdot c_i$.

U idealnim rastvorima $\gamma_i = 1$, međutim za vodene sisteme u prirodi postoji nekoliko načina pomoću kojih se računa koeficijent γ_i :

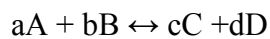
- a) *Debye-Huckel* formula: $\log \gamma_i = -Az_i^2\sqrt{I}$. $I < 10^{-2.3}$ M (za rastvore malih mineralizacija)
- b) *Debye-Huckel* produžena formula: $\log \gamma_i = -Az_i^2\frac{\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}}$, $I < 0.1$ M
- c) *Davies* formula: $\log \gamma_i = -Az_i^2(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.31)$. $I < 0.5$ M ... 0.7 M (za rasole).

z_i – valentno stanje jona

A i B – parametri koji zavise od temperature (Debye and Hückel 1923, Harris 2003).

Indeks zasićenja (SI) predstavlja računatu vrednost pomoću koje se određuje stabilnost vode kroz procese taloženja, rastvaranja ili ravnoteže sa određenim mineralom (Bethke and Yeakel 2011).

Vreme interakcije između vode i mineralne materije predstavlja jedan od najvažnijih faktora za postizanje ravnotežnih uslova:



$$K = \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b}$$

Gde su a, b, c, d – broj molova reaktanata A i B, i produkata C i D

Odstupanje od ravnoteže se iskazuje proizvodom jonske aktivnosti (Q):

$$Q = (a_D \cdot a_C) / (a_A \cdot a_B) \neq K$$

Predstavljeni ravnotežni odnos se može iskazati indeksom zasićenja (SI):

$$SI = \frac{Q}{K}$$

U slučaju kada je $SI > 1$, rastvor je prezasićen mineralom i dešava se proces taloženja, dok veličina $SI < 1$ ukazuje na nezasićen rastvor, odnosno na proces rastvaranja minerala. Smatra se da je uspostavljena ravnoteža kada je veličina SI indeksa u intervalu -0.05 do 0.05 (Bethke and Yeakel 2011). Međutim, u slučaju kada je SI mnogo manje od 0 može se pretpostaviti da mineral nije prisutan u sistemu (Deutsch and Siegel 1997).

4.4. Statističke metode

Sprovedene statističke metode u sprezi sa hidrohemijском interpretacijom podataka su predstavljale efikasan metodološki pristup istraživanja kvalitativnih osobina podzemnih voda.

Pri statističkoj obradi podataka korišćeni su standardni statistički softverski paketi, kao i ProUCL i MedCalc.

Za utvrđivanje osnovnih karakteristika promenljivih primenjena je deskriptivna statistička analiza, koja je obuhvatila određivanje mera centralne tendencije (aritmetička sredina, medijana, opseg, minimum i maksimum) i disperzije (standardna devijacija, varijansa, *skew* i *kurtosis*) hidrohemijskih parametara (pH, Eh, T, Ca, Mg, Na, K, Si, Cl, SO₄, HCO₃, U, Th, α aktivnost, β aktivnost, ⁴⁰K).

Za utvrđivanje distribucija ispitivanih varijabli primenjeni su: Kolmogorov-Smirnov i Shapiro-Wilk-ov test, pri čemu su konstruisani Q-Q dijagrami kako bi se grafički interpretirale distribucije hidrohemijskih varijabli.

Korelaciona analiza svih varijabli je izvršena Spearman-ovom neparametarskom korelacijom. Ova analiza je obuhvatila utvrđivanje relacija fizičko-hemijskih parametara (pH, Eh, T), osnovnog sastava podzemnih voda (Ca, Mg, Na, K, Si, HCO₃, SO₄ i Cl), ukupne α i β aktivnosti sa koncentracijama U, Th i K.

U cilju testiranja značajnosti statističkih razlika posmatranih hidrohemijskih parametara u odnosu na grupne varijable primenjeni su Mann-Whitney test (M-W) i neparametarska Kruskal-Wallis analiza varijanse (K-W).

Poslednji korak u celokupnoj statističkoj analizi predstavljao je izradu prediktivnog statističkog modela za procenu verovatnoće pojavljivanja povišenih koncentracija U, Th i K upodzemnim vodama, primenom ROC analize (engl. *Receiver Operating Characteristic*) i logističke regresione analize (univarijantna i multivarijantna analiza).

IV REZULTATI I DISKUSIJA

5. REZULTATI HIDROHEMIJSKE ANALIZE PODZEMNIH VODA

Rezultati fizičko-hemijskih parametara određivanih u terenskim i laboratorijskim uslovima prikazani su u Tabeli 5.1. Gamaspektrometrijska merenja su obuhvatila manji obim analiza, pri čemu je u rezultatima zastupljen veliki broj nedetektovanih (cenzurisanih) vrednosti, što je otežalo interpretaciju rezultata. Masene koncentracije U, Th i K su predstavljale osnovni set podataka za definisanje hidrohemijjskih osobina podzemnih voda.

Tabela 5.1. Rezultati merenja fizičko-hemijskih parametara podzemnih voda

Parametar	Broj merenja	Min	Max
Fizičko-hemijski parametri			
T (°C)	155	8.00	80.00
pH	155	5.83	9.72
Eh (mV)	155	-226.0	441.20
EC (μS/cm)	155	95	10240
CO₂ (mg/L)	107	0	2464
Osnovni hemijski sastav podzemnih voda			
Ca (mg/L)	155	0.00	731.46
Mg (mg/L)	155	0.01	199.82
Na (mg/L)	155	0.23	2555.3
K (mg/L)	155	0.01	113.0
HCO₃ (mg/L)	155	38.2	6588.00
SO₄ (mg/L)	155	0.35	970.00
Cl (mg/L)	155	0.90	553.02
Si (mg/L)	146	2.69	58.27
TDS (mg/L)	155	58.96	9323.0
Koncentracija aktinida			
U (μg/L)	155	<0.0005	14.54
Th (μg/L)	155	<0.00002	0.02255
Rezultati gamaspektrometrijskih merenja			
α (Bq/L)	102	<0.006	0.74±0.16
β (Bq/L)	102	<0.0535	2.82±0.25
⁴⁰K (Bq/L)	98	<0.012	1.98±0.16
²²⁶Ra (Bq/L)	97	<0.002	0.91±0.07

5.1. Modeliranje koncentracija ispod granice detekcije

5.1.1. Modeliranje nedetektovanih koncentracija U i Th u podzemnim vodama

Savremene laboratorijske metode primenjene su pri određivanju koncentracija U i Th u podzemnim vodama (ICP – MS HR), međutim u određenom broju uzoraka su dobijene vrednosti ispod granice detekcije (GD) instrumenta.

GD instrumenta za koncentracije U i Th su različite, sa procentom nedetektovanih podataka (ND) manjim od 80 %, što je predstavljalo osnovni uslov sa sprovođenjem metode modeliranja nedetektovanih vrednosti (Tabela 5.2.).

Tabela 5.2. Procenat zastupljenih cenzurisanih podataka i granice detekcije instrumenta za U i Th

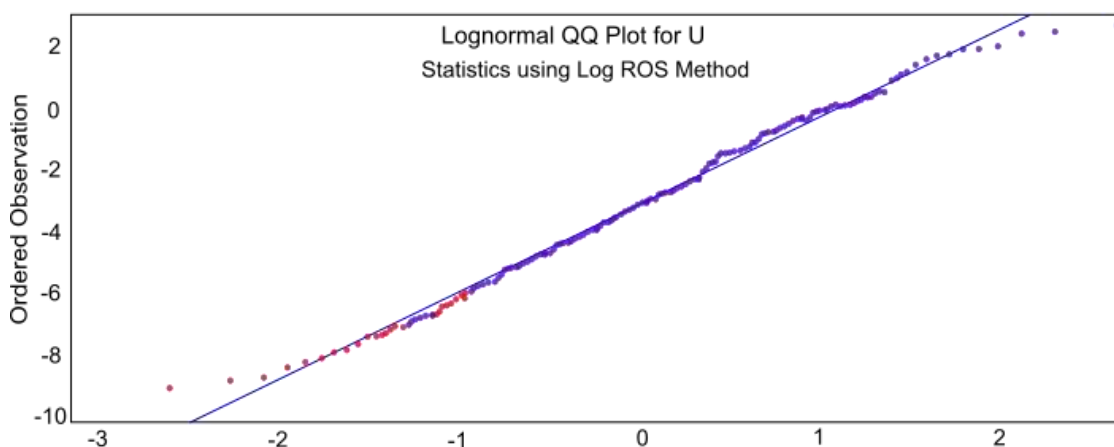
Parametar	Broj podataka	% ND	Metoda modeliranja	GD instrumenta
U	155	11	ROS	<0.01, <0.001, <0.002, <0.004, <0.005, <0.0005
Th	155	75	ROS	<0.001, <0.002, <0.0001, <0.0002, <0.0004, <0.00002

Na osnovu rezultata osnovnih statističkih veličina koji su prikazani u Tabeli 5.3, moguće je uporediti različite metode modeliranja nedetektovanih vrednosti. Primenjene su metode jednostavne zamene cenzurisane vrednosti granicom detekcije i ROS metodama u zavisnosti od distribucije detektovanog niza podataka (za normalne raspodele, gama raspodele i lognormalne raspodele).

Pošto je ustanovljeno da je detektovani set podataka najbliži postizanju lognormalne raspodele, kao adekvatan postupak modeliranja cenzurisanih vrednosti izdvojila se lognormalna ROS metoda. Regresiona jednačina za modeliranje nedetektovanih vrednosti je određena sa dijagrama verovatnoće (Slika 5.1.).

Tabela 5.3. Prikaz rezultata osnovne statističke analize za U primenom različitih metoda u program ProUCL

Metoda modeliranja	N	Min	Max	Sr.vredn.	Medijana	Std. dev.
Detektovani podaci	137	9.85E-4	14.54	0.938	0.083	2.36
ND zamenjeni sa GD instrumenta	155	5.00E-4	14.54	0.799	0.046	2.197
Normal ROS određeni podaci	155	-3.96	14.54	0.411	0.046	2.52
Gamma ROS određeni	155	1.00E-4	14.54	0.798	0.046	2.197
Lognormal ROS određeni podaci	155	1.2E-4	14.54	0.798	0.046	2.197



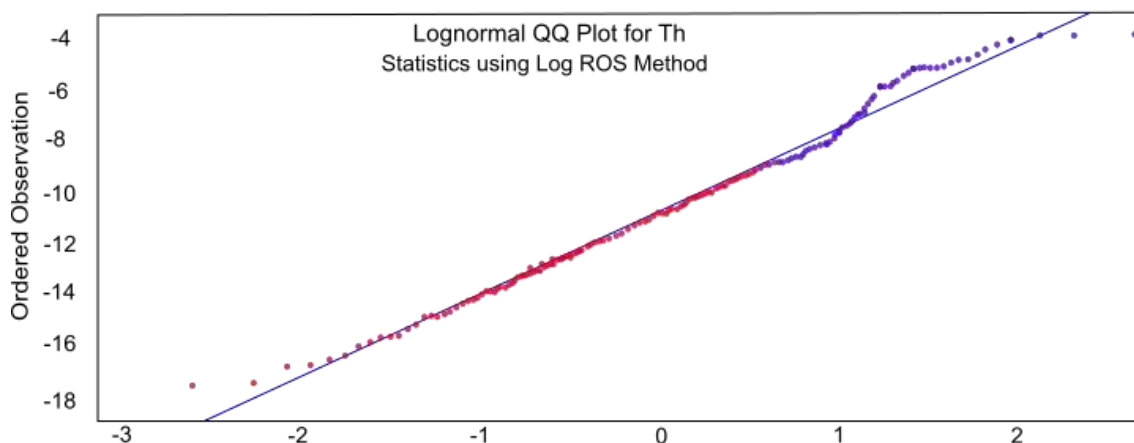
Slika 5.1. Dijagram verovatnoće lognormalne distribucije koncentracija U na osnovu određenog seta podataka (plave oznake) i modeliranog seta podataka (crvene oznake)

Metodologija koja je opisana za modeliranje vrednosti U, uspešno je izvedena za modeliranje cenzurisanih koncentracija Th. Metoda zamene i metode ROS modeliranja u zavisnosti od distribucije su prikazane u Tabeli 5.4. zajedno sa statističkim parametrima za ceo niz i za niz nedetektovanih podataka.

Pošto je ustanovljeno da su detektovane koncentracije Th u podzemnim vodama najbliže postizanju log-normalne raspodele, prihvaćena je lognormalna ROS metoda zamene nedetektovanih vrednosti (Slika 5.2.).

Tabela 5.4. Prikaz rezultata osnovne statističke analize za Th primenom različitih metoda u program ProUCL

Metoda modeliranja	Broj podataka	Min	Max	Sr. vredn.	Medijana	St. dev.
Detektovani podaci	38	1.00E-4	0.023	0.0924	0.00159	0.603
ND zamenjeni sa GD instrumenta	155	2.00E-5	0.023	0.00152	2.00E-4	0.0395
Normal ROS određeni podaci	155	-0.043	0.023	-0.0134	-0.0136	0.0138
Gamma ROS određeni podaci	155	1.00E-4	0.023	0.00133	1.00E-4	0.00399
Lognormal ROS određeni podaci	155	2.48E-8	0.023	0.00128	2.3E-5	0.004



Slika 5.2. Dijagram verovatnoće lognormalne distribucije koncentracija Th na osnovu određenog seta podataka (plave oznake) i modeliranog seta podataka (crvene oznake)

5.1.2. Modeliranje rezultata gamaspektrometrijskih merenja

Ograničenja analitičkih metoda su uslovala pojavu vrednosti ispod granice detekcije instrumenta prilikom određivanja ukupne α i β aktivnost, kao i koncentracija aktivnosti radionuklida ^{40}K , ^{226}Ra i ^{232}Th .

Ukupna α -aktivnost je analizirana u 98 uzoraka podzemnih voda, dok su analize β -aktivnosti sprovedene u 102 uzorka podzemnih voda. Procentualna zastupljenost nedetektovanih podataka je manja od 80 %, kod oba parametra, što je predstavljalo preduslov za modeliranje nedetektovanih vrednosti. Odnos detektovanih i nedetektovanih (levo-cenzurisanih) vrednosti sa granicama detekcije instrumenta je prikazan u Tabeli 5.5.

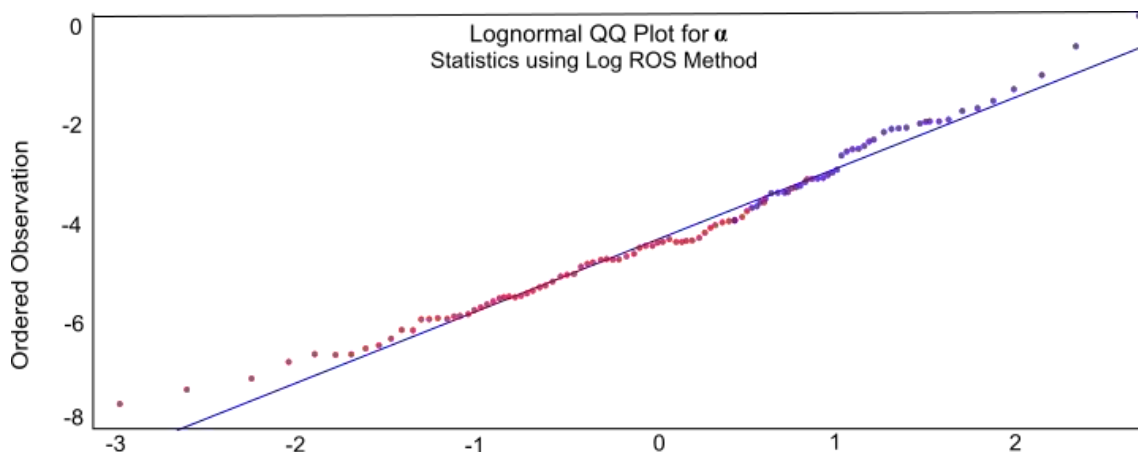
Tabela 5.5. Procenat zastupljenih cenzurisanih podataka i granice detekcije instrumenta za α i β (Bq/L)

Parametar	Broj podataka	% ND	GD instrumenta
α (Bq/L)	98	52 %	<0.02; <0.03; <0.04; <0.05; <0.06; <0.08; <0.09; <0.1; <0.2; <0.3; <0.4; <0.5
β (Bq/L)	102	10 %	<0.05; <0.07; <0.08; <0.1; <0.6

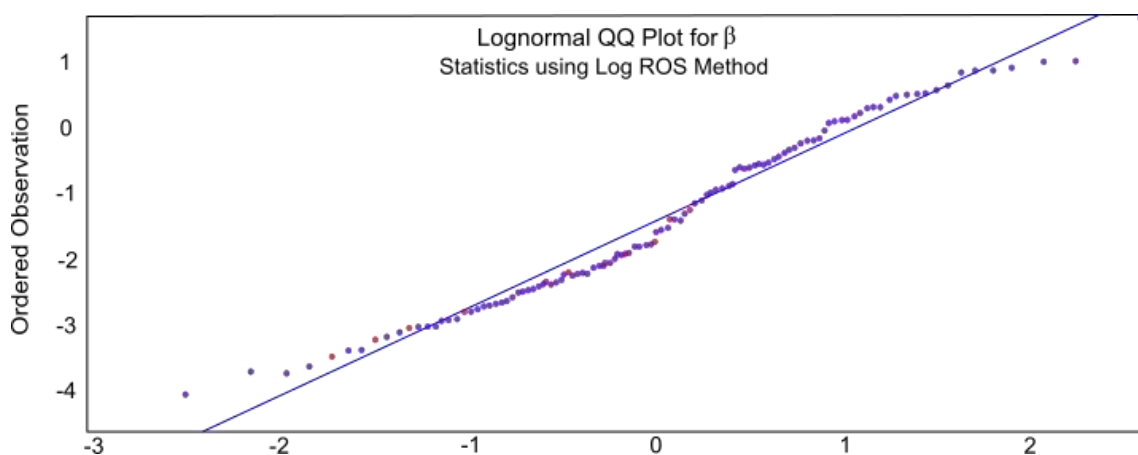
Pošto je ustanovljeno da su detektovane koncentracije α i β aktivnosti najbliže postizanju log-normalne raspodele, prihvaćena je lognormalna ROS metoda zamene nedetektovanih vrednosti (Slike 5.3. i 5.4.).

Tabela 5.6. Prikaz rezultata osnovne statističke analize ukupne α i β -aktivnosti primenom ROS metode

Parametar	Metoda	Broj podataka	Min	Max	Sr. vredn.	St. dev.
α (Bq/L)	Detektovani podaci	48	0.003	0.74	0.121	0.221
	Lognormal ROS određeni	98	0.00001	0.74	0.47	0.974
β (Bq/L)	Detektovani podaci	90	0.0018	2.82	0.614	0.821
	Lognormal ROS određeni	102	0.0001	2.82	0.546	0.702



Slika 5.3. Dijagram verovatnoće aktivnosti koncentracija ukupne α -aktivnosti na osnovu određenog seta podataka (plave oznake) i modeliranog seta podataka (crvene oznake)



Slika 5.4. Dijagram verovatnoće aktivnosti koncentracija ukupne β -aktivnosti na osnovu određenog seta podataka (plave oznake) i modeliranog seta podataka (crvene oznake)

Odnos broja detektovanih i nedetektovanih podataka za radionuklide ^{40}K , ^{226}Ra i ^{232}Th je prikazan u Tabeli 5.7., pri čemu su koncentracije ^{232}Th određene u svega 5 uzoraka podzemnih voda zbog čega je ovaj element isključen iz dalje analize.

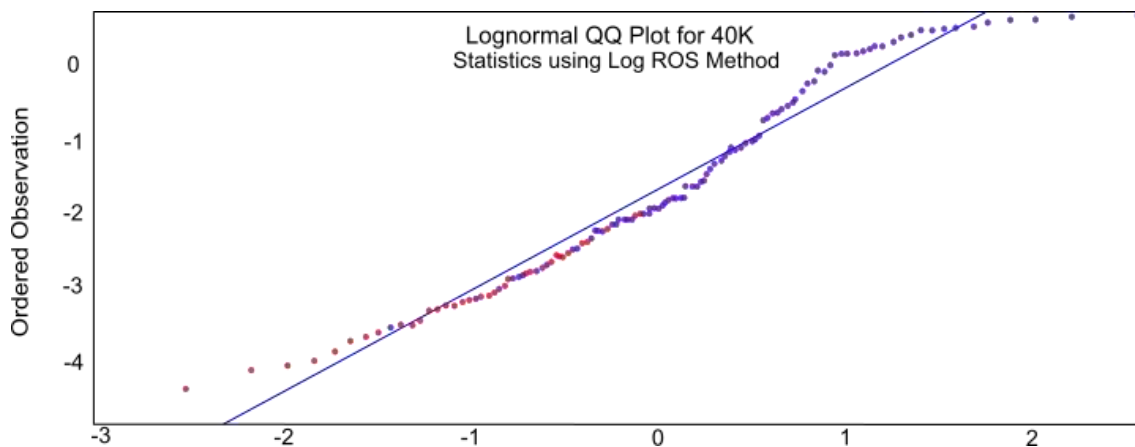
Tabela 5.7. Procenat zastupljenih cenzurisanih podataka i granice detekcije instrumenta za radionuklide ^{40}K , ^{226}Ra i ^{232}Th (Bq/L)

Parametar	Broj podataka	% ND	GD instrumenta
^{40}K (Bq/L)	102	11	<0.012; <0.035; <0.05; <0.06; <0.063; <0.07; <0.08; <0.15; <0.1
^{226}Ra (Bq/L)	97	59	<0.002; <0.005; <0.006; <0.008; <0.01; <0.02; <0.03; <0.04; <0.006; <0.08
^{232}Th (Bq/L)	97	95	<0.001; <0.003; <0.005; <0.006; <0.01; <0.02; <0.03; <0.05; <0.007; <0.08

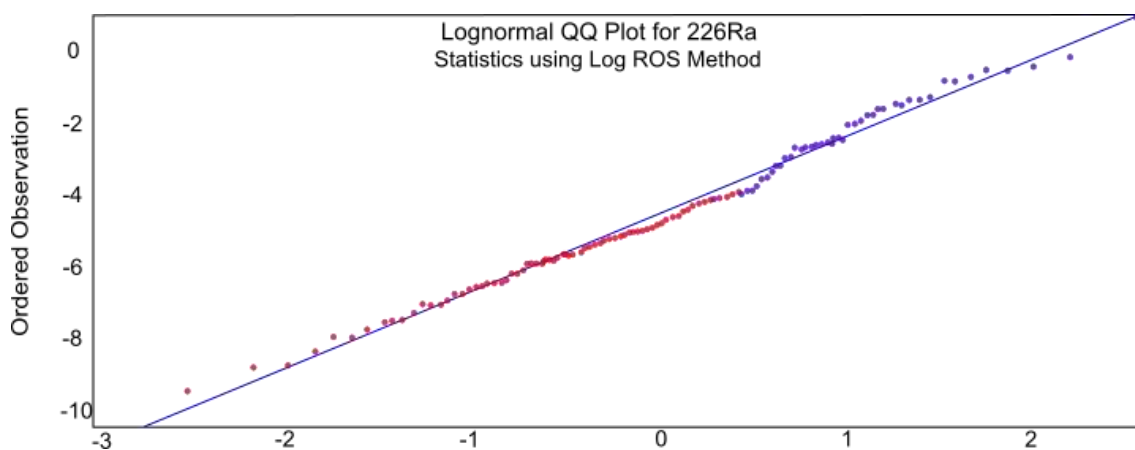
Lognormalna ROS metoda je primenjena na modeliranje cenzurisanih vrednosti, imajući u vidu da ispitivani radionuklidi imaju procenat nedetektovanih vrednosti manji od 80 % (Tabela 5.8.), a dijagrami distribucija koncentracija radionuklida su prikazani na Slikama 5.5. i 5.6.

Tabela 5.8. Prikaz rezultata osnovne statističke analize ^{40}K i ^{226}Ra primenom ROS metode

Parametar	Metoda modeliranja	Broj podataka	Min	Max	Sr. vredn.	St. dev.
^{40}K (Bq/L)	Detektovani podaci	83	0.03	1.98	0.602	0.588
	Lognormal ROS	98	0.00001	1.98	0.418	0.55
^{226}Ra (Bq/L)	Detektovani podaci	41	0.017	0.910	0.261	0.435
	Lognormal ROS	97	0.0001	0.910	0.080	0.164



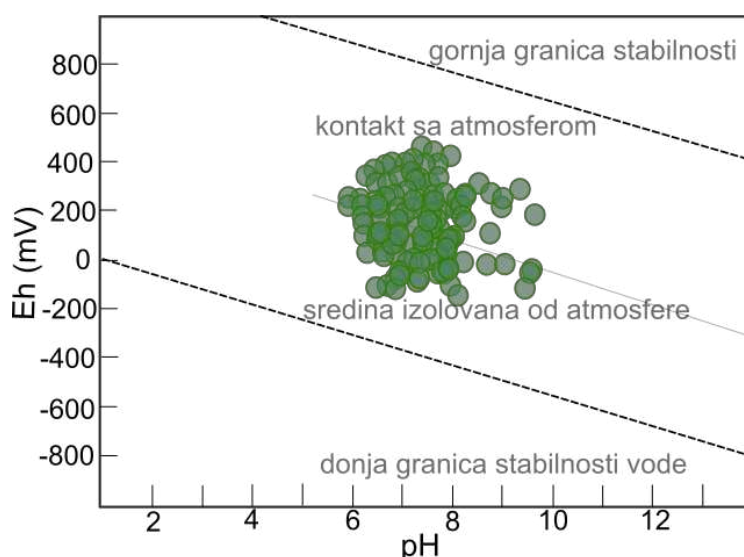
Slika 5.5. Dijagram verovatnoće aktivnosti koncentracija ^{40}K na osnovu određenog seta podataka (plave oznake) i modeliranog seta podataka (crvene oznake)



Slika 5.6. Dijagram verovatnoće aktivnosti koncentracija ^{226}Ra na osnovu određenog seta podataka (plave oznake) i modeliranog seta podataka (crvene oznake)

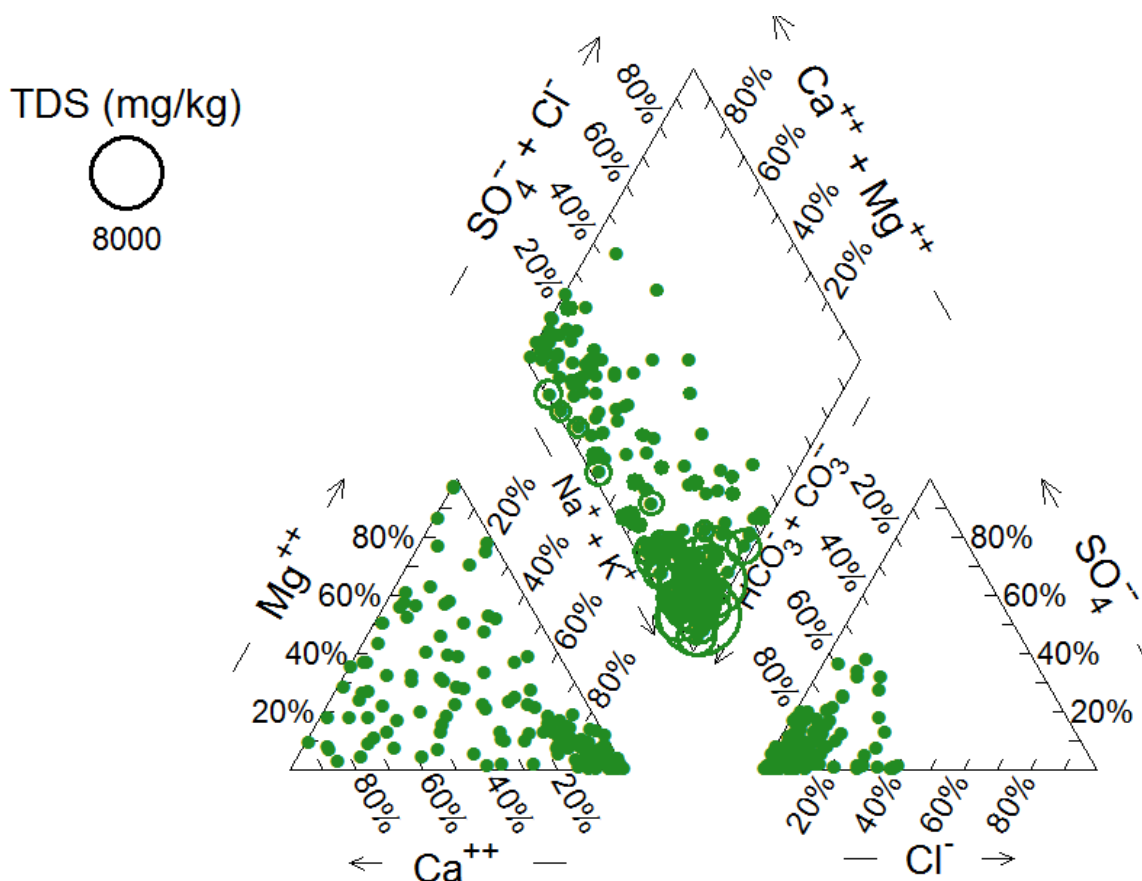
5.2. Osnovni hemijski sastav podzemnih voda i hidrogeohemijski procesi

Analizirane podzemne vode se karakterišu različitim fizičko-hemijskim osobinama pri čemu mineralizacija varira od malomineralizovanih do visokomineralizovanih voda. Specifična električna provodljivost merena na terenu iznosi od 95 do 10240 $\mu\text{S}/\text{cm}$, dok je parametar TDS, pokazatelj ukupnih rastvorenih mineralnih materija u vodi u intervalu 59 – 9323 mg/L. Oksido-redukциони potencijal podzemnih voda je u intervalu od -139 do +441 mV, a pH vrednost od 5.83 do 9.72. Na osnovu odnosa Eh i pH vrednosti uočava se da se jedan deo analiziranih podzemnih voda nalazi u izdanima gde vladaju redukциони uslovi, dok se oksidacioni i prelazni oksido-redukциони uslovi ostvaruju u najvećoj meri pod uticajem atmosferskih uslova (Slika 5.7.).



Slika 5.7. Redoks potencijali i pH vrednost podzemnih voda (uslovi sredine i granične linije stabilnosti podzemnih voda modifikovane prema Langmuir 1997)

Usled velikog opsega mineralizacija i različitih fizičko-hemijskim uslova podzemnih voda prisutna su variranja koncentracija pojedinačnih elemenata u podzemnim vodama. Prisustvo različitih tipova podzemnih voda se može uočiti na trilinearnom dijagramu, pri čemu se podzemne vode sa najvišim TDS vrednostima karakterišu Na-HCO₃ tipom podzemnih voda (Slika 5.8.).



Slika 5.8. Pajperov dijagram osnovnog sastava podzemnih voda

Na Pajperovom dijagramu se uočava dominantna zastupljenost hidrokarbonatnog jona kao osnovnog anjona, sa značajnim učešćem SO₄ i Cl jona u pojedinim pojavama, dok su u pogledu katjenskog sastava izražene varijacije sva tri glavna jona Na-Ca-Mg. Ovakve razlike upućuju na složenost uslova formiranja podzemnih voda u različitim litološkim sredinama.

Kako je HCO₃ osnovni anjon u svim pojavama, na osnovu dominantnog katjona se mogu izdvojiti tri velike grupe voda, prema generalnom tipu voda: Na-HCO₃, Ca-HCO₃ i Mg-HCO₃, pri čemu svaki od izdvojenih glavnih tipova obuhvata nekoliko više podtipova podzemnih voda, na osnovu procentualne zastupljenosti ispitivanih makrokomponenti (Tabela 5.9).

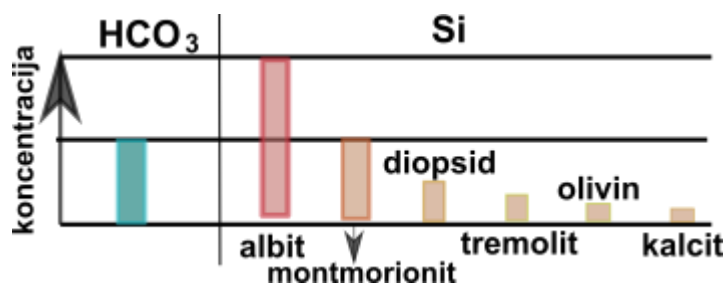
Tabela 5.9. Zastupljeni tipovi podzemnih voda

Na	Broj pojava	Ca	Broj pojava	Mg	Broj pojava
Na-HCO ₃	59	Ca-HCO ₃	10	Mg-HCO ₃	6
Na-Ca-HCO ₃	8	Ca-Na-HCO ₃ -Cl	11	Mg-Ca-HCO ₃	13
Na-Ca-HCO ₃ -Cl	3	Ca-Mg-HCO ₃	12	Mg-Ca(Na)-HCO ₃ -SO ₄	1
Na-HCO ₃ -Cl	10	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄	1	Mg-Na-HCO ₃ -SO ₄	1
Na-HCO ₃ -SO ₄	6	Ca-Na-HCO ₃ -Cl	1	Mg-Na-HCO ₃	4
Na-Mg(Ca)-HCO ₃	7				
Na-Mg(Ca)-HCO ₃ -Cl	2				
UKUPNO	95		35		25

Najveći broj pojava podzemnih voda pripada generalnom Na-HCO₃ tipu, čije poreklo osnovnih jona se najčešće vezuje za hidrogeološke sisteme u magmatskim kompleksima, gde hidroliza albita ima značajnu ulogu:

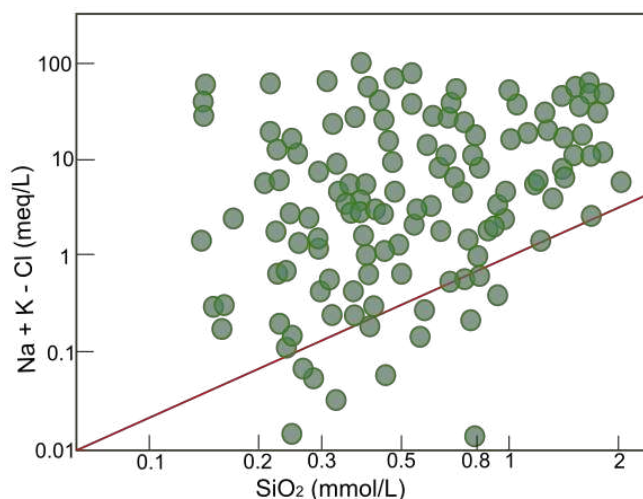


Pri rastvaranju albita (plagoklasa) oslobađaju se značajne količine SiO₂ u podzemne vode, dok se procesima rastvaranja ostalih silikata oslobađaju manje koncentracije silicijuma u podzemne vode (Slika 5.9.) (Hounslow 1995).



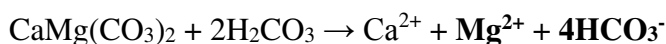
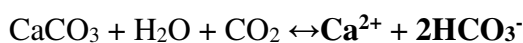
Slika 5.9. Odnosi HCO₃ i SiO₂ komponente pri rastvaranju različitih minerala (modifikovano prema Hounslow 1995)

Za prikazivanje odnosa jona Na i K u odnosu na koncentracije rastvorenog $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$, konstruisan je dijagram (Slika 5.10.). Joni natrijuma su umanjeni za vrednost ekvivalentnih jona Cl, kako bi se odstranili joni koji su posledica rastvaranja minerala halita, pri čemu su grafički predstavljeni joni Na, čije se poreklo vezuje za procese rastvaranja albita (plagioklasa) ili procese jonske izmene. Manji broj pojava podzemnih voda se nalazi ispod referentne linije na dijagramu, sa većim koncentracijama SiO_2 (mmol/L) u odnosu na Na+K-Cl (meq/L). Navedene pojave se karakterišu dodatnim izvorom silicijuma, što pored rastvaranja minerala kiselih magmatskih stena, može biti uzrokovano rastvaranjem feromagnezijumskih minerala kao što su olivin, piroksen i amfiboli. Najveći broj pojava se odlikuje značajnim obogaćenjem jonima Na i K u odnosu na SiO_2 , što se objašnjava procesom katjonske izmene na mineralima glina. Formiranje osnovnog hemijskog sastava pojava koje se nalaze najbliže referentnoj liniji se najverovatnije odvija u interakciji podzemnih voda sa mineralima iz grupe kiselih magmatskih stena.

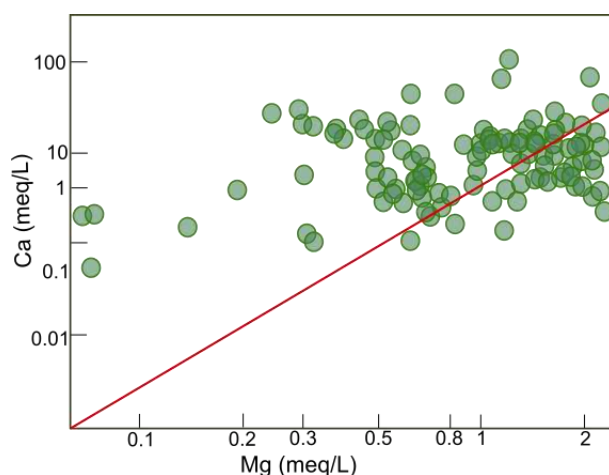


Slika 5.10. Proces rastvaranja silikatnih minerala

Važan izvor Ca u vodi predstavlja rastvaranje karbonatnih stena, uglavnom kalcita (CaCO_3) i dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. U većini sedimentnih, metamorfnih i magmatskih stena, podzemna voda je u kontaktu sa karbonatnim mineralima (Freeze and Cherry 1979), a oslobađanje Ca i Mg jona u podzemne vode se može opisati reakcijama rastvaranja kalcita i dolomita u prisustvu CO_2 :

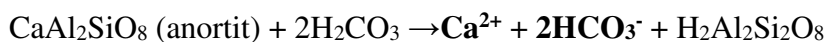


Podzemne vode formirane u dolomitičnim izdanima imaju približno jednake koncentracije Ca i Mg (meq/L) i prate referentnu liniju na dijagramu (Slika 5.11). Podzemne vode koje se nalaze iznad referentne linije su obogaćene Ca u odnosu na Mg, i među analiziranim podzemnim vodama je prisutan nešto veći broj takvih pojava. Značajan broj pojava se nalazi i ispod referentne linije dijagrama, što upućuje na obogaćenje podzemnih voda jonima Mg. Takođe, odsustvo Ca u podzemnoj vodi se može objasniti procesom dedolomitizacije ili jonskom izmenom.



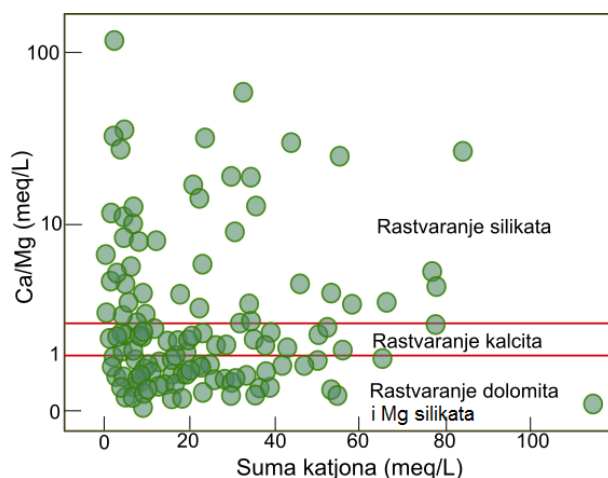
Slika 5.11. Jonski odnosi Ca i Mg u podzemnim vodama

Osim rastvaranja karbonatnih stena, poreklo jona Ca i Mg u vodi može da se veže za procese hidrolize anortita i serpentinita iz bazičnih i ultrabazičnih stena:



Kao što je prikazano na Slici 5.9. pri rastvaranju karbonatnih minerala ne dolazi do značajnog oslobađanja silicijum-dioksida u podzemne vode, dok se pri rastvaranju minerala magmatskih stena oslobađaju određene količine SiO_2 (Hounslow 1995). U podzemnim vodama obogaćenim Si komponentom, poreklo Mg jona u vodi ($\text{Mg} > \text{Ca}$) može da ukaže na izdani formirane u ultrabaznim stenama pri čemu je TDS takvih voda uglavnom niska, oko 100 – 200 mg/L (Hounslow 1995). Na osnovu teorijskih postavki, konstruisan je dijagram molarnog odnosa Ca i Mg u vodi prema ukupnoj sumi katjona gde se uočava da procesi rastvaranja silikatnih minerala, odnosno karbonatnih stena imaju

podjednako važnu ulogu u formiranju osnovnog hemijskog sastava podzemnih voda (Slika 5.12).



Slika 5.12. Dijagram rastvaranja karbonata i silikata u uzorcima podzemnih voda

5.3. Karakterizacija hidrohemijskih osobina podzemnih voda prema različitim geohemijskim sredinama

Jedan od osnovnih faktora formiranja hemijskog sastava podzemnih voda je posledica rastvaranja minerala u izdani ili mešanja različitih podzemnih voda tokom cirkulacije u geosredini (Domenico 1972, Toth 1972). Kako bi se izvršila karakterizacija fizičko-hemijskih osobina osnovnog sastava podzemnih voda prema izdvojenim geohemijskim sredinama, konstruisani su šematizovani Schoeller-ovi dijagrami (Slika 5.13.), a parametri koji ukazuju na hidrohemijske karakteristike izdvojenih grupa su prikazani u Tabeli 5.10.

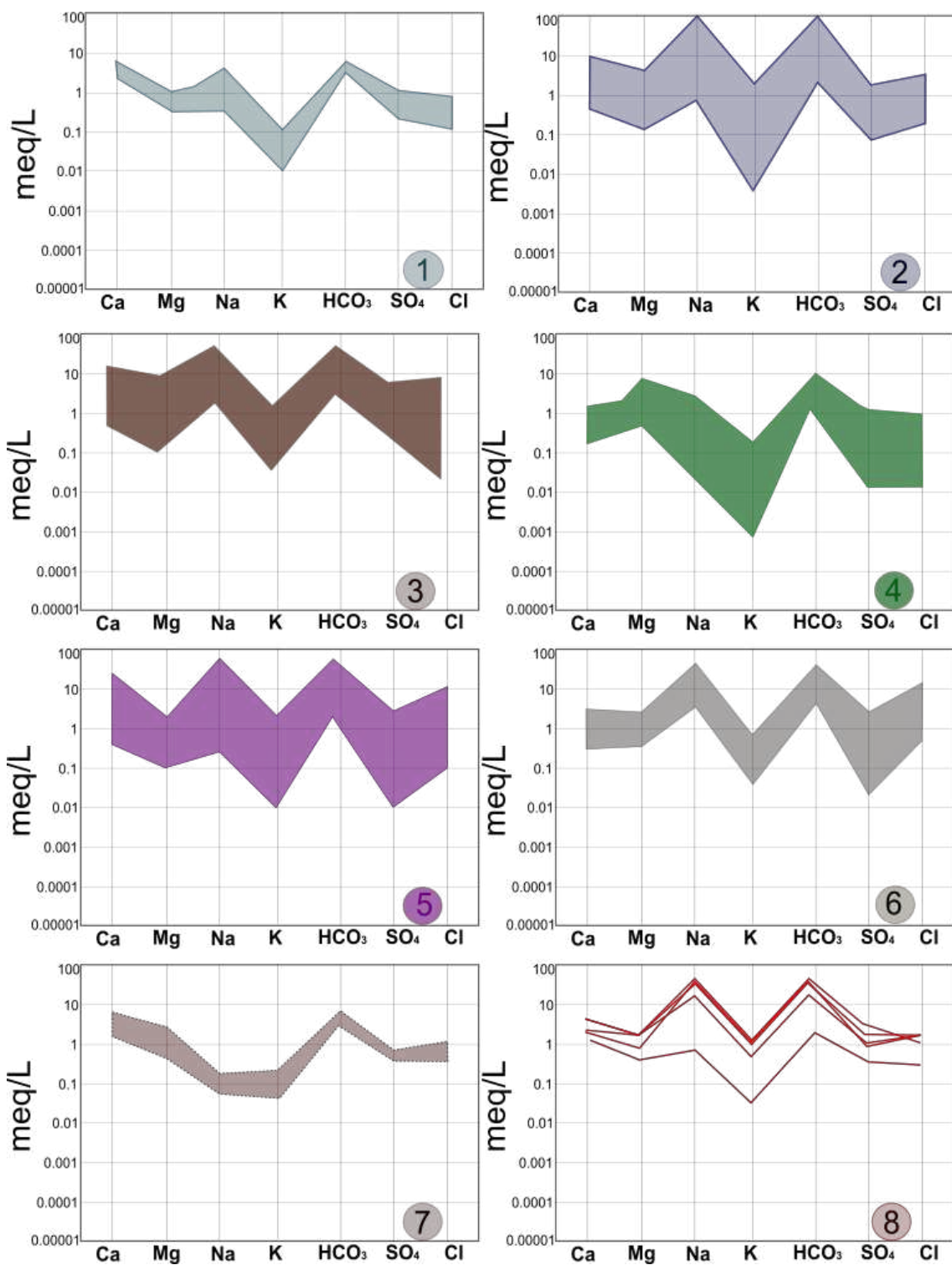
Sa prostora istočne Srbije, analizirano je 9 pojava podzemnih voda. Izdani su razvijene u okviru složene izdani formirane u okviru karstnog i pukotinskog sistema. Podzemne vode su Ca-HCO₃ tipa sa približno ujednačenim opsegom mineralizacija (407 - 651 mg/L) i pH vrednosti (7 - 8), što se odražava i na dobru uniformnost oblika Schoeller-ovih dijagrama. Evidentno je značajno učešće jona Ca i Mg i podređena zastupljenost koncentracija K (0.6 – 4.9 mg/L) (Slika 5.13.). Opisane hidrohemijske karakteristike odgovaraju kvalitativnim osobinama voda koje potiču iz izdani formiranih u karbonatnim stenama, međutim specifična asocijacija mikroelemenata u pojedinim vodama (npr. As, Mo, U) ukazuje da se primarna izdan nalazi u okviru vulkanita istočne Srbije.

Tabela 5.10. Hidrohemijske osobine podzemnih voda u različitim tipovima izdani

Oblast /Područje	Tip izdani	Litologija izdani	Broj pojava	Hidrohemijski tip	TDS (mg/L)	pH	Opseg koncentracija U, Th i K
1. Zona gornjokrednog magmatizma istočne Srbije	Karstna i pukotinska izdan	Kredni krečnjaci/intermedijarne magmatske stene	9	pretežno Ca-HCO ₃	406 - 651	7 - 8	U: 0.01 – 1.4 µg/L Th: 6.4·10 ⁻⁶ – 5.8·10 ⁻⁵ µg/L K: 0.6 – 4.9 mg/L
2. Oligocensko-miocenski magmatski pojas	Pukotinska i intergranularno-pukotinska izdan	Intermedijarne do kisele magmatske stene	29	pretežno Na-HCO ₃	58.9 - 9323	6.35- 9.65	U: 0.003 – 14.5 µg/L Th: 2·10 ⁻⁸ – 0.007 5 µg/L K: 0.65 – 63 mg/L
3. Intrakontinentalni tercijarni baseni	Intergranularno-pukotinska izdan	Vulkanogeno-sedimentna serija	35	Na-HCO ₃ , značajno prisustvo Mg-HCO ₃	296 - 4492	5.8- 9.7	U: 7.49·10 ⁻⁵ –7.5 µg/L Th: 3·10 ⁻⁹ –0.017 µg/L K: 0.18–89 mg/L
4. Ofiolitski pojas	Pukotinska izdan	Ofiolitski melanz i flišni sedimenti	27	Mg-HCO ₃ i Na-HCO ₃	252 - 4212	6.2 -9.6	U: 7.49·10 ⁻⁵ –2.6 µg/L Th: 6·10 ⁻⁸ –0.0006 µg/L K: 0.11–22 mg/L

Tabela 5.10. Hidrohemijske osobine podzemnih voda u različitim tipovima izdani (nastavak tabele)

Oblast /Područje	Tip izdani	Litologija izdani	Broj pojava	Hidrohemijski tip	TDS (mg/L)	pH	Opseg koncentracija U, Th i K
5. Obodna zona Panonskog basena	Intergranularno-pukotinska izdan	Kiseli magmatski intruzivi/sediment i Tc starosti	24	Na-HCO ₃ i Ca-HCO ₃	331.6 - 8015	6.2 -8.8	U: 0.0004 – 7.08 µg/L Th: 2.7·10 ⁻⁹ – 0.022 µg/L K: 0.72 – 113 mg/L
6. Panonski basen	Intergranularna izdan	Neogeni sedimenti	20	Na-HCO ₃	413 - 4185	6.82- 8.2	U: 0.0002 – 1.05 µg/L Th: 2.4·10 ⁶ –0.0002 µg/L K: 0.75 – 19.6 mg/L
7. Granitoid Plavne	Pukotinska izdan	Kredni krečnjaci/ jurski peščari	5	Ca-HCO ₃	124 - 537	7.43 7.75	U: 0.007 – 1.32 µg/L Th: 0.00015– 0.0039µg/L K: 1.26 – 9.3 mg/L
8. Granitoid Bujanovca	Intergranularna – pukotinska izdan	Granitni grus	6	Na-HCO ₃ i Ca-HCO ₃	262 - 4480	6.44 -7.1	U: 0.015 – 1.15 µg/L Th: 1.2·10 ⁻⁷ –0.0005 K: 1.8 – 62 mg/L



Slika 5.13. Šematizovani Schoeller-ovi dijagrami osnovnog sastava podzemnih voda prema izdvojenim geohemijskim oblastima: 1) Zona gornjokrednog magmatizma istočne Srbije; 2) oligocensko-miocenski magmatski pojas, 3) intrakontinentalni tercijarni baseni, 4) ofiolitski pojas, 5) obodna zona Panonskog basena, 6) Panonski basen, 7) Granitoid Plavne, 8) Granitoid Bujanovca.

Pojave podzemnih voda iz oligocensko-miocenskog magmatskog pojasa prate trend dijagrama hidrohemijske facije Na-HCO₃ tipa, što ukazuje na proces rastvaranja minerala magmatskih stena u izdani. Celu grupu karakteriše veliki opseg rastvorenih mineralnih materija. Jedan deo pojava se odlikuje značajnim prisustvom gasa CO₂, što uslovljava i visoke mineralizacije voda iz ove geohemijske sredine. Dok se podzemne vode baznog karaktera odlikuju niskim TDS vrednostima i najverovatnije su posledica rastvaranja minerala vulkanskih stena u nešto plićem nivou zaleganja. U ovoj grupi je registrovana i najviša koncentracija U.

Najveći broj ispitivanih pojava podzemnih voda se pojavljuje u obodnim zonama manjih tercijarnih (intrakontinentalnih) basena, gde su podjednako zastupljeni Na-HCO₃ i Mg-HCO₃ tip voda. Različiti generalni tipovi hemijskog sastava voda ukazuju na heterogeni sastav stenskog materijala prisutnog u ovim hidrogeološkim sistemima. Pored zastupljenosti različitih hidrohemijskih facija, pojave se karakterišu velikim opsegom mineralizacija i pH vrednosti. Može se konstatovati da postoji sličnost u trendu hemijskog sastava prema šematizovanim dijagramima između grupa 2 i 3, što je posledica genetske veze sedimentacionih prostora sa magmatskim pojasom.

Značajan broj pojava podzemnih voda pripada ofiolitskom pojasu, u kom se izdvajaju dva osnovna tipa podzemnih voda. U pojavama Mg-HCO₃ tipa, jon magnezijuma je rezultat hidrolize serpentinita ili drugih minerala bazičnih stena, dok se Na-HCO₃ tip najverovatnije formira na kontaktu ultrabaznih stena sa flišnim sedimentima, a može biti vezano za širi kompleks magmatskih intruzija u ovoj zoni (Veliki Jastrebac, Željin, Kopaonik). Imajući u vidu prisustvo različitih litoloških članova, u podzemnim vodama iz ove geohemijske sredine su prisutni i veliki opsezi pH i TDS vrednosti. Na Schoellerovom dijagramu se uočavaju izuzetno niske koncentracije K, kao i pozitivan trend jona Mg, što predstavlja osnovnu karakteristiku ove grupe.

U okviru obodne zone Panonskog basena, intermedijarni i regionalni hidrogeološki sistemi podzemnih voda su u najvećoj meri razvijeni u kontaktnim zonama kiselih magmatskih intruziva i sedimenata tercijarne starosti. Podzemne vode iz ove zone se odlikuju Na-HCO₃ i Ca-HCO₃ generalnim tipovima, pri čemu i ukupna mineralizacija varira u zavisnosti od tipa podzemnih voda. Cela zona predstavlja značajno područje isticanja ugljikiselih podzemnih voda izuzetno visokih mineralizacija, koje su često

obogaćene SO_4 i Cl jonima. Zbog specifičnih hidrogeoloških odlika ove zone, u terenu su prisutne i malomineralizovane podzemne vode visokih pH vrednosti, koje su obogaćene U, Th i K. U izdvojenoj grupi voda su detektovane najviše koncentracije K (113 mg/L) i Th (0.022 $\mu\text{g/L}$), dok je značajno visoka koncentracija U (7.08 $\mu\text{g/L}$).

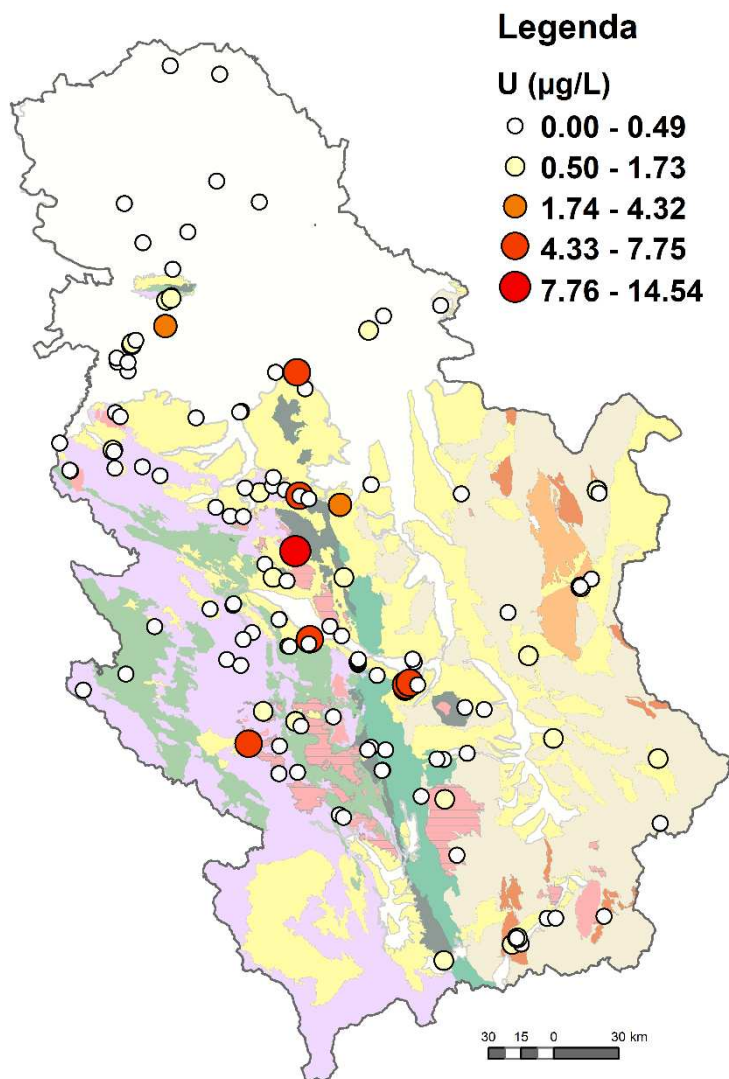
Podzemne vode formirane u kvartarnim i neogenim sedimentima Panonskog basena su Na-HCO_3 tipa, odlikuju se povišenim mineralizacijama, temperaturama i neutralnim do slabo-baznim vrednostima pH indeksa. Jon natrijuma predstavlja osnovnu komponentnu hemijskog sastava, dok u pojedinim uzorcima značajan udeo imaju Cl i SO_4 joni. Generalno se uočava dobra uniformnost podzemnih voda iz ovog područja što ukazuje na postojanost hemijskog sastava, odnosno na dobru izolovanost vodonosnih slojeva.

Manji broj analiziranih pojava podzemnih voda pripada zoni Bujanovačkog granitoida i granitoida Plavne. Kada su u pitanju podzemne vode Bujanovačkog granitoida, konstatovano je prisustvo dve grupe voda (što se može uočiti na Scheoller-ovom dijagramu). Na-HCO_3 tip se odlikuje povišenim mineralizacijama i formiran je u stenama granitnog grusa bujanovačkog masiva, dok se Ca-HCO_3 tip voda vezuje za pliće sedimentne zone.

Najmanje varijacije u hemijskom sastavu i fizičko-hemijskim karakteristikama pokazuju podzemne vode formirane u jurskim peščarima u oblasti granita Plavne. Sa ovog područja je analizirano 5 pojava, ali su detektovane značajne koncentracije U, Th, dok su koncentracije K niske (1.26 – 9.3 mg/L). Sve pojave su Ca-HCO_3 tipa, slabo-baznog karaktera sa niskim sadržajem ukupnih rastvorenih mineralnih materija.

5.4. Prostorna distribucija koncentracija U, Th i K na području istraživanja

Prostorna distribucija koncentracija U, Th i K je prikazana na šematizovanim geološkim kartama (Slike 5.14.-5.16.). Pojave podzemnih voda u kojima su određene niske koncentracije urana se nalaze u severnom delu Panonskog basena, dok se povišene koncentracije U pojavljuju u obodnoj zoni Panonskog basena, kao i u blizini rasprostranjenja magmatskih stena na području Dinarida i istočne Srbije (Slika 5.14.).

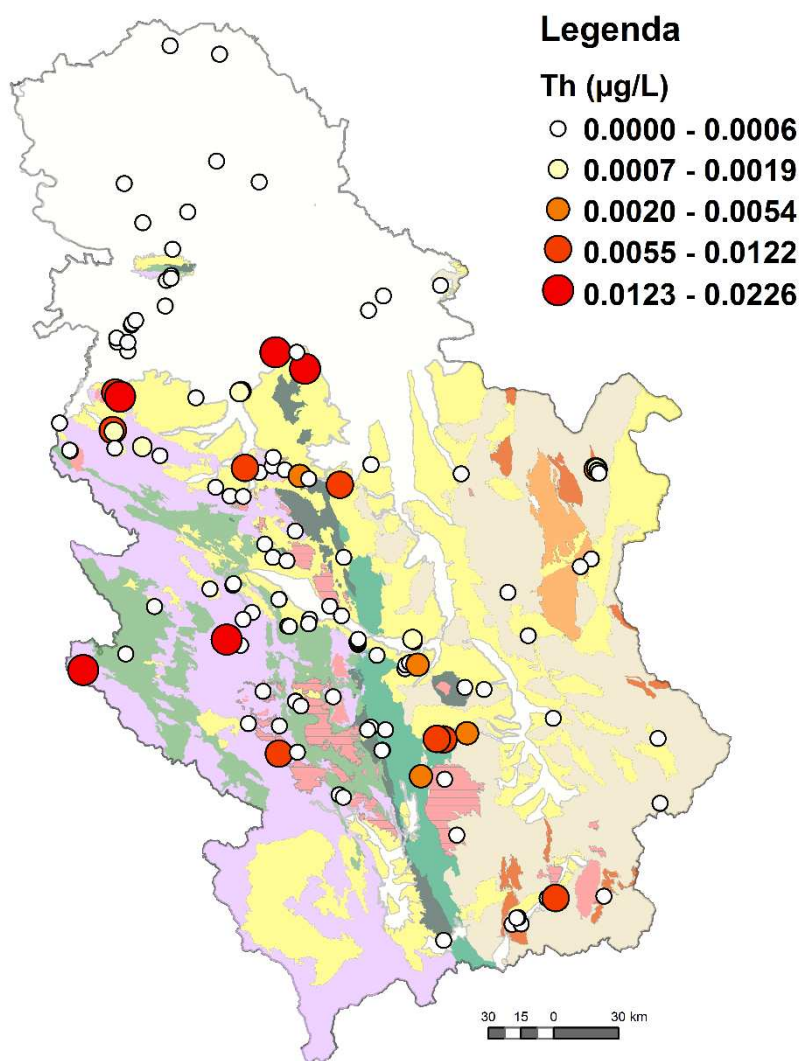


Slika 5.14. Distribucija U u podzemnim vodama Srbije (geološka podloga prema tektonskoj podeli Schmid et al. (2008), modifikovano – Mladenović A.)

Najviše koncentracije U na teritoriji Srbije su registrovane u podzemnim vodama formiranim u vulkanitima Rudnika (lokacija Svračkovci: 14.54 i 11.76 µg/L) i Golije (12.6 µg/L). Protić (1995) navodi da se termalni izvor na lokaciji Svračkovci pojavljuje u kontaktnoj zoni kvarclatita i donjokrednih flišnih sedimenata, dok su visoke koncentracije urana karakteristične za vulkanite zapadnih delova Golije (oblast Muhovo).

Koncentracije Th u analiziranim podzemnim vodama su u opsegu 0.00015 – 0.022 µg/L (Slika 5.15.). Prostorna distribucija niskih koncentracija Th u vodama obuhvata područje Panonskog basena, kao i ofiolitski pojas Vardarske zone. Na prostoru Karpatobalkanida izdvaja se samo jedna lokacija sa povišenim koncentracijama Th - lokalitet Plavne

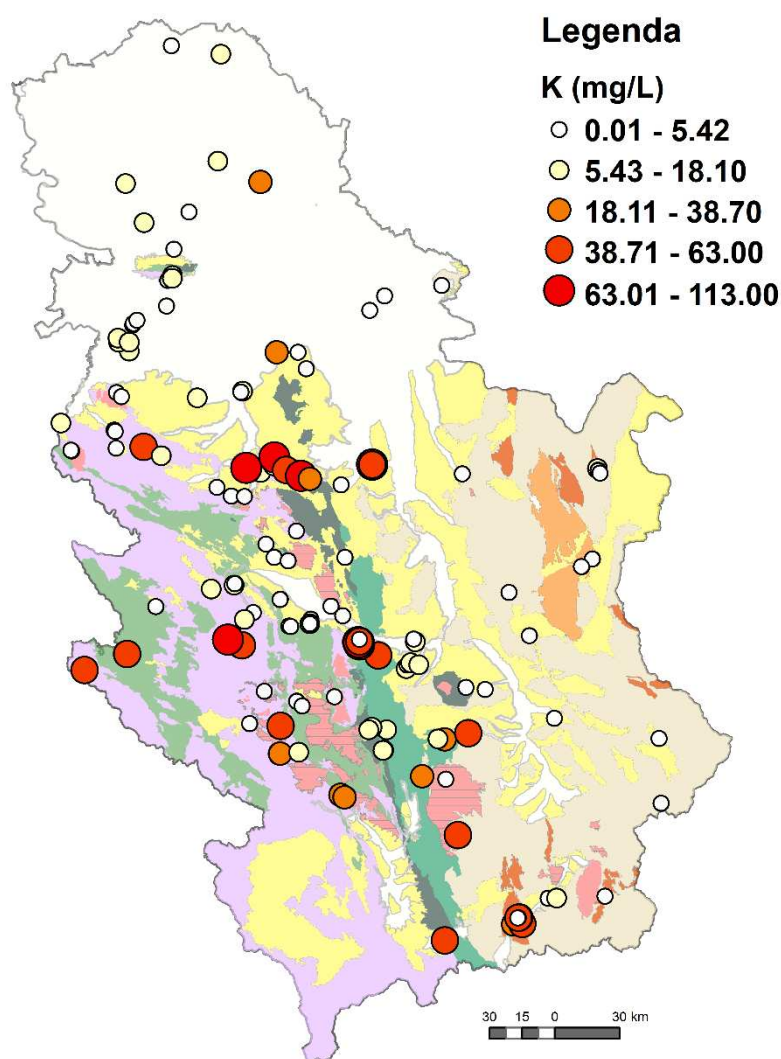
(poručje izdvojeno kao važna mineraloška i petrološka sredina u pogledu U i Th mineralizacija, Kovačević et al. 2016). Obodna zona Panonskog basena, odnosno pojave u podnožju Cera i Bukulje su markirane sa više pojava sa povišenim (detektovanim) koncentracijama Th, pri čemu se izdvaja i lokacija Radmilovac sa najvišom detektovanom koncentracijom (0.023 $\mu\text{g/L}$).



Slika 5.15. Distribucija Th u podzemnim vodama Srbije (geološka podloga prema tektonskoj podeli Schmid et al. (2008), modifikovano – Mladenović A.)

Povišene koncentracije Th su prisutne i u podzemnim vodama Kruševačkog tercijarnog basena, ali i u pojavama ugljokiselih voda u zapadnoj Srbiji (lokacija Krajčinovići: 0.007 $\mu\text{g/L}$ i 0.08 $\mu\text{g/L}$).

Poređenjem prostorne distribucije koncentracija kalijuma (Slika 5.16.) sa distribucijom koncentracija Th (Slika 5.15.), uočava se da povišene koncentracije ovih elemenata imaju sličnu prostornu distribuciju. Povišene koncentracije K, za razliku od U i Th se uočavaju u Panonskom basenu, dok je evidentno da se područje Karpatobalkanida odlikuje niskim koncentracijama K.

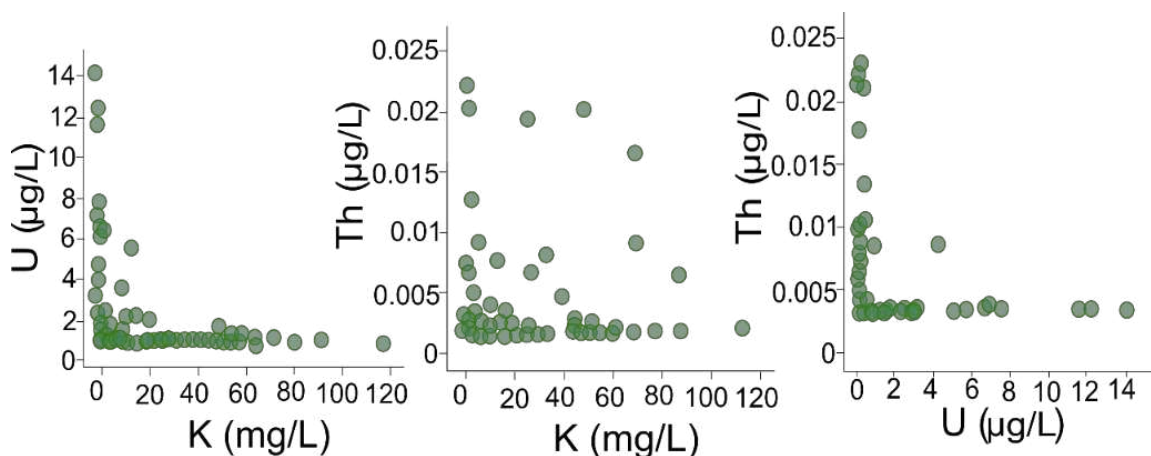


Slika 5.16. Distribucija K u podzemnim vodama Srbije (geološka podloga prema tektonskoj podeli Schmid et al. (2008), modifikovano – Mladenović A.)

Određivanje koncentracija U, Th i K, i njihovih odnosa zauzima važno mesto u proučavanju hidrogeohemijskih uslova formiranja podzemnih voda, posebno kada se radi o odnosu U i Th. Kao što se može videti na Slici 5.17, koncentracije U, Th i K ne pokazuju

međusobno značajne veze, sa posebno izraženim rasporedom pojava duž osa dijagrama kada su u pitanju koncentracije U u odnosu na K i Th.

Razdvajanje povišenih koncentracija U i Th duž osa dijagrama može biti posledica različitih hidrohemijskih osobina ovih elemenata. Usled redoks-senzitivnih osobina, uran podleže migraciji kada se nalazi u oksidacionom obliku U(VI), što najverovatnije predstavlja razlog pojave povišenih koncentracija U u odnosu na Th.

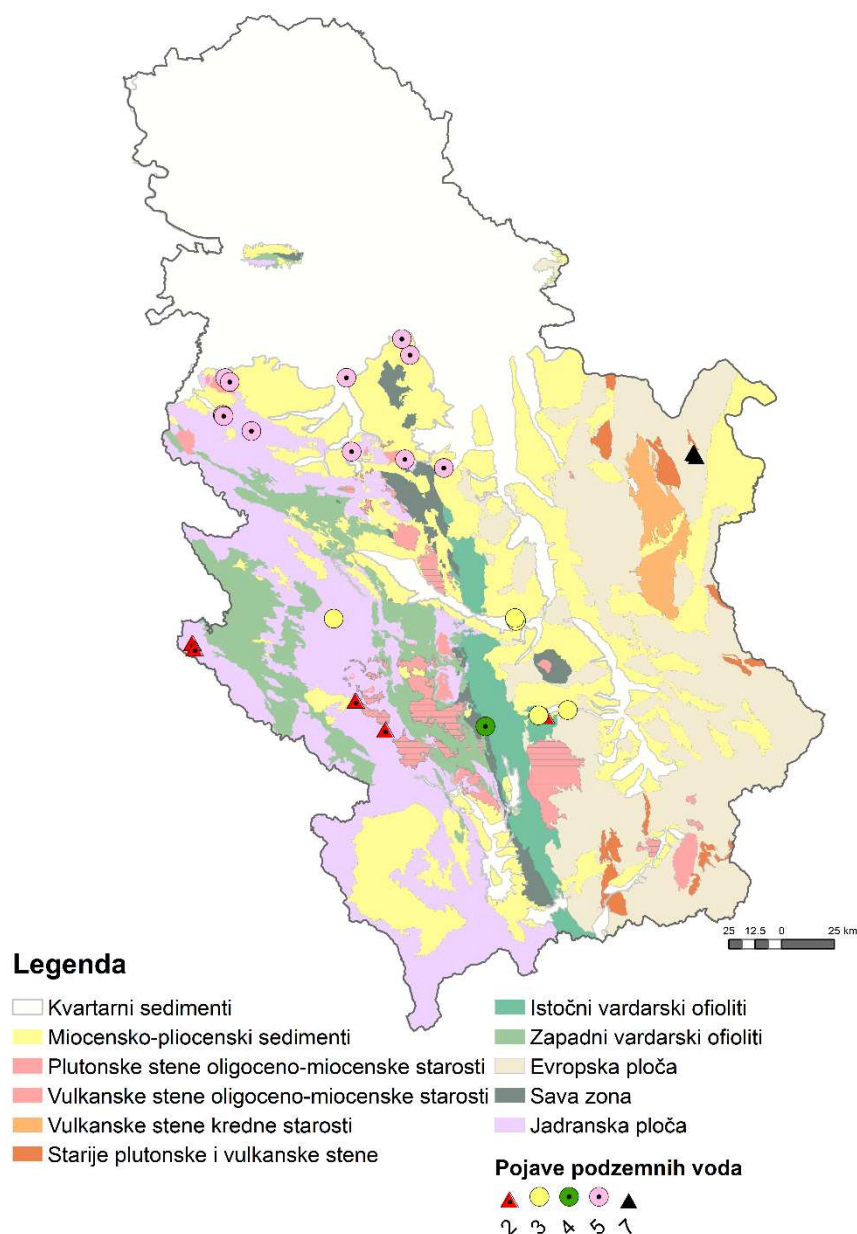


Slika 5.17. Frekventna distribucija detektovanih koncentracija U, Th i K

Podzemne vode u kojima je sadržaj Th i U približno jednak ili u kojima je sadržaj Th > U, predstavljaju važne hidrohemijske indikatore izuzetno redukcionih uslova sredine, gde se formiranje sastava podzemnih voda odvija na velikim dubinama, što reflektuje dug period zadržavanja podzemnih voda u izdani, odnosno ukazuje na cirkulaciju voda u regionalnim hidrogeološkim sistemima. Veličina odnosa Th/U za podzemne vode (kod kojih su detektovana oba elementa) je u intervalu $1.11 \cdot 10^{-5}$ do 2.2. Najviše vrednosti ovog odnosa su određene u pojavama podzemnih voda iz oligocensko-miocenskog magmatskog pojasa i obodne zone Panonskog basena, sa vrednostima u intervalu : 0.5 – 2.2 (Slika 5.18.).

Značajno obogaćenje Th u podzemnim vodama moguće je u uslovima rastvaranja kiselih magmatskih stena, odnosno minerala alanita ili monacita vodenim rastopima u izuzetno kiselim uslovima (Hermann 2006). Uran se u kiselim i redukcionim uslovima najčešće nalazi u četvorovalentom stanju, kada se odlikuje izuzetno niskom rastvorljivošću što uslovljava približno jednake koncentracije ovih elemenata u vodi i tada je $Th/U \sim 1$. Međutim, podzemne vode iz lokalnih i intermedijarnih hidrogeoloških sistema se

obogaćuju kiseonikom iz atmosferskih padavina, što povećava uticaj površinskog raspadanja magmatskih stena iz kojih se oslobađa U u podzemne vode, pri čemu je Th prisutan u znatno nižim koncentracijama (Pearson et al. 1991).



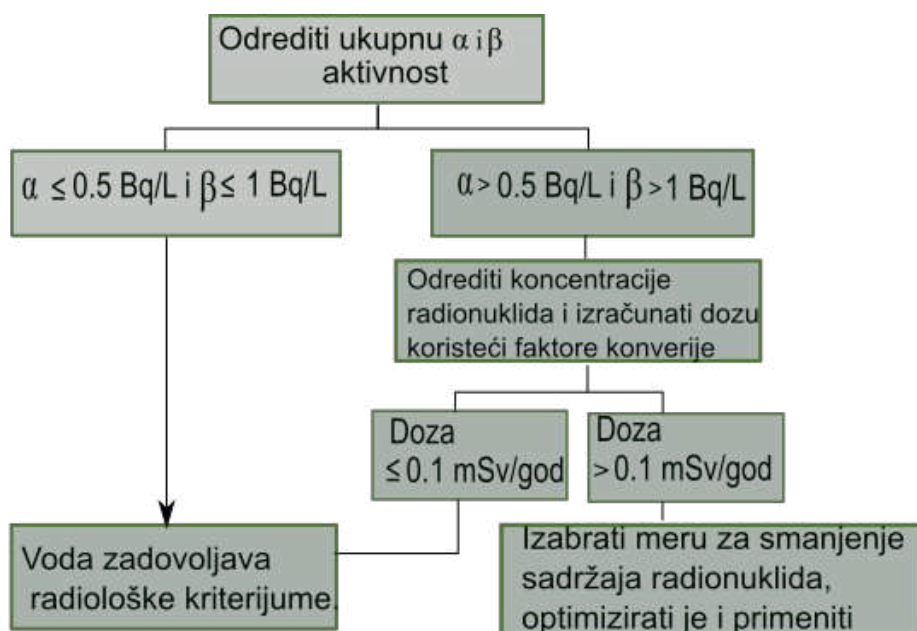
Slika 5.18. Lokacije podzemnih voda sa izdvojenom značajnom vrednošću odnosa Th/U

(Osnova karte: šematizovana geološka karta Srbije, na osnovu OGK SFRJ, i prema tektonskoj podeli Schmid et al. (2008) (modifikovano – Mladenović A.).

Leganda: Pojave podzemnih voda - 2) Oligocensko-miocenski plutonsko-vulkanski pojas, 3) Intrakontinentalni tercijarni baseni, 4) Ofiolitski pojas, 5) Obodna zona Panonskog basena, 7) Područje Plavne.

5.5. Radioaktivnost podzemnih voda sa aspekta kvaliteta vode za piće

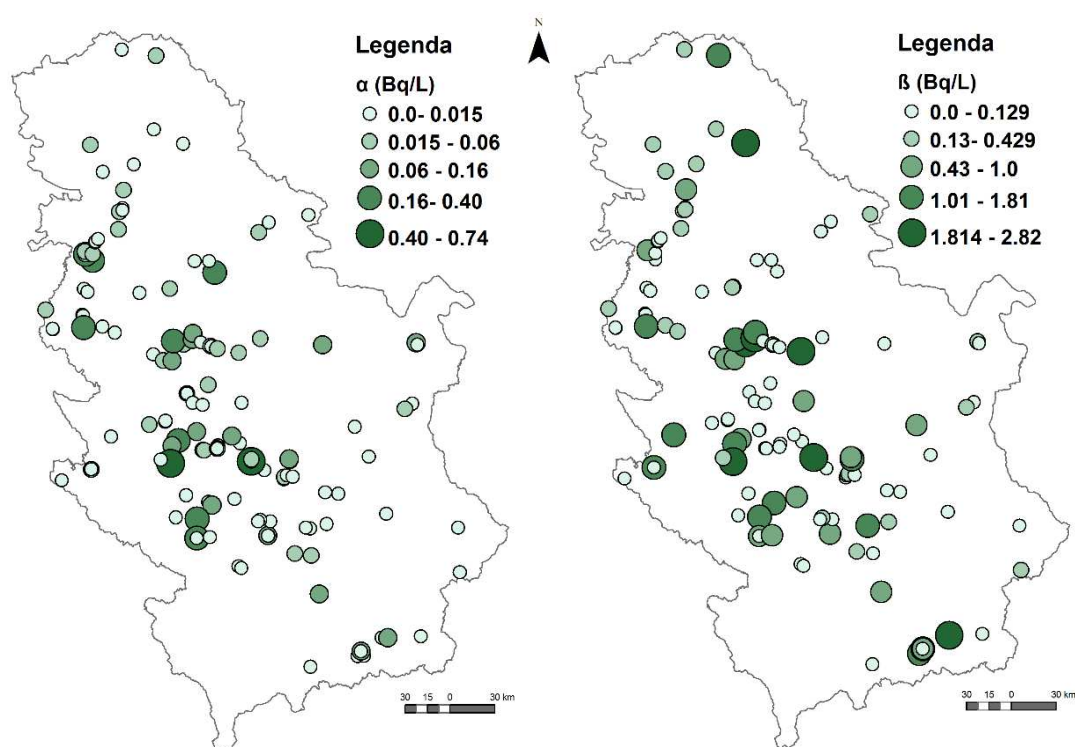
U i Th su hemotoksični i radiotoksični elementi i zbog takvih odlika je izuzetno važno određivati njihove sadržaje u životnoj sredini. Uran ima veću hemijsku toksičnost, ali uranovi potomci, pogotovo alfa emiteri, ^{226}Ra i ^{222}Rn , predstavljaju opasne radiološke hazarde, posebno ako se unesu u organizam (Lima et al. 2005). Pojedini radionuklidi se mogu lako rastvarati u vodi, u zavisnosti od mineraloškog i geohemijskog sastava stena, redoks uslova i vremena kontakta podzemnih voda sa stenskom masom (Vesterbacka 2007). Radionuklidi rastvoreni u vodi nemaju boju, ukus i miris, i ne mogu se detektovati čulima, za razliku od mnogih kontaminanata koji mogu da utiču na organoleptičke osobine vode.



Slika 5.19. Prikaz koncepta kontrole vode za piće sa radiološkog aspekta (WHO 2011).

Svetska zdravstvena organizacija (WHO) saglasno preporukama Međunarodne komisije za zaštitu od zračenja (ICRP) razmatra radiološke aspekte kvaliteta vode za piće i propisuje referentne vrednosti. Na osnovu važećih pravilnika, MDK za α -nestabilne radionuklide u vodi za piće iznosi 0.5 Bq/L, dok za β -nestabilne radionuklide 1 Bq/L (ICRP 2012, WHO 2011, Sl. glasnik RS 86 2011). Ukoliko se u uzorku vode za piće odredi sadržaj ukupne α i β aktivnosti iznad propisane MDK vrednosti, neophodno je odrediti pojedinačni sadržaj radionuklida i izračunati dozu ozračenja, kako bi se ustanovila količina vode koja može bezbedno svakodnevno da se konzumira (Slika 5.19).

Na kartama prostorne distribucije ukupne α i β aktivnosti se uočava da određene pojave podzemnih voda prelaze preporučene MDK vrednosti ili da su blizu datih graničnih vrednosti (Slika 5.20). Imajući u vidu da se određeni broj izvorišta podzemnih voda sa područja Srbije flašira i nalazi na tržištu, izvedena je procena godišnjih efektivnih doza ozračivanja populacije unosom 15 flaširanih voda sa teritorije Srbije, primenjujući standarde Svetske zdravstvene organizacije (Ćuk et al. 2016).



Slika 5.20. Prostorna distribucija ukupne α i β aktivnosti podzemnih voda (modifikovano prema Ćuk et al. 2013)

Proračun tolerantne koncentracije radionuklida u vodi za piće je zasnovan na određivanju ukupne količine radionuklida unetih u organizam u toku jedne godine, pri konzumiranju određenih količina vode dnevno, a uzimajući u obzir faktore konverzije doza iz Tabele 5.11. (ICRP 2012, WHO 2011).

Tabela 5.11. Faktori konverzije doza unošenja radionuklida za odrasle članove populacije (ICRP 2012).

Kategorija	Radionuklid	Doza po jedinici unosa (mSv/Bq)
Prirodni uranov niz	U^{238}	$4.5 \cdot 10^{-5}$
	Ra^{226}	$2.8 \cdot 10^{-4}$
Prirodni torijumov niz	Ra^{228}	$6.9 \cdot 10^{-4}$

Sumarna statistika ukupne α i β aktivnosti i radionuklida ^{40}K , ^{228}Ra i ^{238}U za odabrane flaširane vode sa područja Srbije je prikazana u Tabeli 5.12.

U odnosu na preporuke standarda kvaliteta vode za piće (Sl. Glasnik RS 86/2011; WHO 2011) ispitivane flaširane vode su pokazale da ne prelaze maksimalne vrednosti za α -aktivnost, dok su dve pojave pokazale povišene β -aktivnosti (1.087 ± 0.134 Bq/L; 1.242 ± 0.146 Bq/L).

Tabela 5.12. Rezultati ukupne α i β aktivnosti i koncentracije aktivnosti radionuklida za 15 flaširanih voda (Ćuk et al. 2016)

	α	β	^{40}K	^{228}Ra	^{238}U
	(Bq/L)				
Min	0.018 ± 0.01	0.018 ± 0.003	0.025 ± 0.001	<0.01	<0.05
Max	0.3 ± 0.037	1.242 ± 0.146	1.27 ± 0.07	<0.1	<0.8
Median	0.04	0.103	0.15	0.04	0.1
MDK (Službeni gl. RS, 2011)	0.5	1	-	0.2	3
MDK (WHO 2011)	0.5	1	-	1	10

Proračun efektivnih doza se vrši sledećom jednačinom (ICRP 2012):

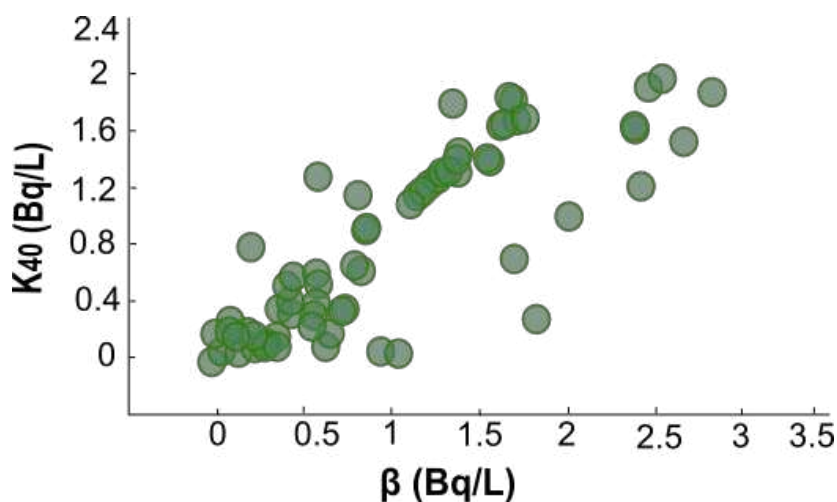
$$D = V \cdot A^{228}\text{Ra} \cdot h(g)^{228}\text{Ra} + V \cdot A^{238}\text{U} \cdot h(g)^{238}\text{U}$$

Gde je: V- količina vode prema starosnoj grupi i polu

$A^{226}\text{Ra}$, $A^{238}\text{U}$ - koncentracije aktivnosti radionuklida (Bq/L);

$h(g)^{226}\text{Ra}$, $h(g)^{238}\text{U}$ -faktori konverzije doza za svaki radionuklid

Na osnovu izvedenog proračuna može se konstatovati da su svi uzorci u skladu sa standardima kvaliteta flaširanih voda, odnosno ukupna doza je ispod kriterijuma od 0.1 mSv/god za sve starosne grupe (Ćuk et al. 2016). Korelacione veze ukupne β aktivnosti i sadržaja rastvorenih mineralnih materija u podzemnim vodama su pokazale da se radi o prirodnoj radioaktivnosti, koja je registrovana u uzorcima iz granita (Ćuk et al. 2013, 2016).



Slika 5.21. Odnosi izotopa ^{40}K i ukupne β -aktivnosti u analiziranim podzemnim vodama

Ispitivanjem odnosa ukupne β -aktivnosti i ^{40}K za celokupan set uzoraka dobijeni su visoki korelacioni odnosi ($r=0.87$) koji ukazuju da je najveći nosilac radioaktivnosti podzemnih voda ^{40}K (Slika 5.21.). Pravilnici na osnovu kojih se vrši procena godišnjih doza radioanuklida vode za piće izuzimaju doprinos koncentracije ^{40}K , usled izuzetno niskog doznog konverzionog faktora. K se smatra esencijalnim elementom koji se ne akumulira u ljudskom organizmu.

6. SPECIJACIJA PRIRODNIH RADIOAKTIVNIH ELEMENATA U PODZEMNIM VODAMA

Nekoliko hemijskih procesa utiče na migraciju elemenata u podzemnim vodama: precipitacija, kompleksiranje, sorpcija i formiranje koloidnih oblika (Silva and Nitsche 1995), dok je dominantnost procesa uslovljena oksidacionim stanjem elementa, odnosno zavisi od koncentracije elementa u vodi i hemijske ravnoteže u odnosu na mineral (Langmuir 1997).

Proučavanje migracije aktinida (U i Th) u podzemnim vodama i generalno poznavanje transporta katjona metala u prirodnim vodama pridobija sve veću pažnju u naučnim istraživanjima (Östhols 1994). Oksidaciono stanje elementa u vodi određuje njegovo hemijsko i biološko ponašanje, uključujući toksičnost i mobilnost elementa u životnoj sredini (Langmuir 1997).

Rezultati modeliranja specijacije U, Th i K su prikazani u Tabeli 6.1. Debye-Huckel proširena jednačina je korišćena za proračun jonskih sila rastvora, koja je za sve pojave podzemnih voda (*I*) u intervalu od 0.002 – 0.1065 M.

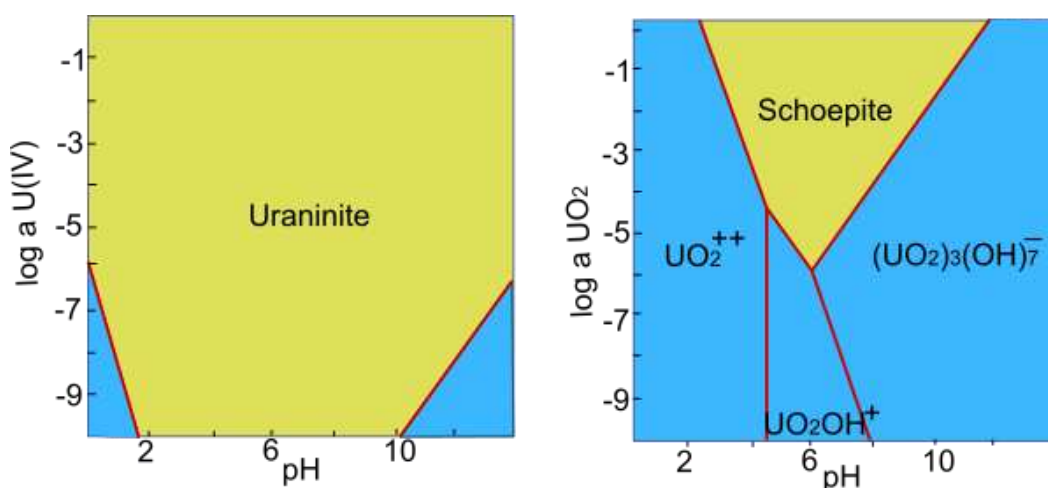
Kalijum, kao makrokomponenta osnovnog hemijskog sastava podzemnih voda je izuzetno rastvorljiv u podzemnim vodama. Odlikuje ga jedno oksidaciono stanje (K^+) i zastupljen je u najvećoj meri kao slobodan jon, dok su KSO_4^- , KCl i KOH daleko manje zastupljeni oblici kalijuma (Tabela 6.1.). Formiranje kompleksnih oblika kalijuma je moguće u veoma mineralizovanim podzemnim vodama (Stojković 2013).

Tabela 6.1. Specijacija U, Th i K u ispitivanim podzemnim vodama

Zastupljeni oblici U	Zastupljeni oblici Th	Zastupljeni oblici K
$UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{3-}$, UO_2CO_3 , UO_2OH^+ , $UO_2SiO(OH)_3^+$, UO_2^{++} , $(UO_2)_2(CO_3)(OH)_3$, UO_2^+ , UO_2SO_4 , UO_2Cl^+ , $UO_2(SO_4)_2^{2-}$, $U(OH)_4$	$Th(OH)_4$, $Th(OH)_3^+$, $Th(OH)_2^{++}$, $ThOH^{+++}$, $ThSO_4^{++}$, $Th(SO_4)_2$, $Th(SO_4)_3^-$, Th^{++++} , $ThCl^{+++}$, $ThCl_2^{++}$, $ThCl_4$, $Th_4(OH)_8^{(8+)}$, $Th_6(OH)_{15}^{(9+)}$	K^+ , KSO_4^- , KCl, KOH,

Rastvorljivost urana u velikoj meri zavisi od oksido-redukcionih uslova sredine. Pod redukcionim uslovima u prirodnim vodama, uran je zastupljen u U(IV) obliku i tada je termodinamički stabilan pri širem opsegu pH vrednosti i u podzemnim vodama se nalazi u niskim koncentracijama, dok u oksidacionom stanju U(VI) postiže migrativnost i gradi različite rastvorene oblike (UO_2^{2+} , UO_2OH^+ i $\text{UO}_3(\text{OH})_7^-$) (Slika 6.1).

Međutim, ukoliko je u vodi prisutan CO_3^{2-} anjon grade se rastvorni kompleksi sa uranil jonom i smanjuje se efektivna koncentracija slobodnog uranil jona u rastvoru. Formirani uranil-karbonatni kompleksi $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ i $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ su presudni za migraciju urana u podzemnim vodama (Langmuir 1997, Fox et al. 2006, Závodská et al. 2008, Peng et al. 2015). Najveći broj pojava ispitivanih podzemnih voda se nalazi u zoni uranil-karbonatnih oblika na pH-Eh dijagramu (Slika 6.2.).

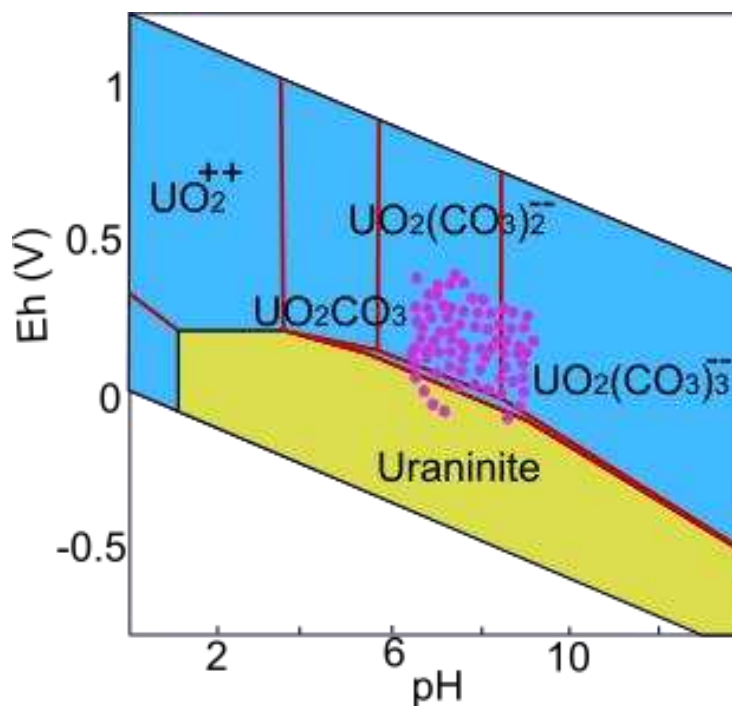


Slika 6.1. Dijagram stabilnosti U(IV) i U (VI) pri različitom opsegu pH vrednosti

Nekoliko pojava podzemnih voda se nalazi u polju dijagrama koje pokazuju ravnotežu sa uraninitom, pri oksido-redukcionim uslovima u kojima je $E_h < 200 \text{ mV}$, što se objašnjava činjenicom da se pri niskim redoks potencijalima uran u podzemnoj vodi iz granitoidnih akvifera može naći u ravnoteži sa primarnim ili sekundarnim uranovim mineralima (Langmuir 1997).

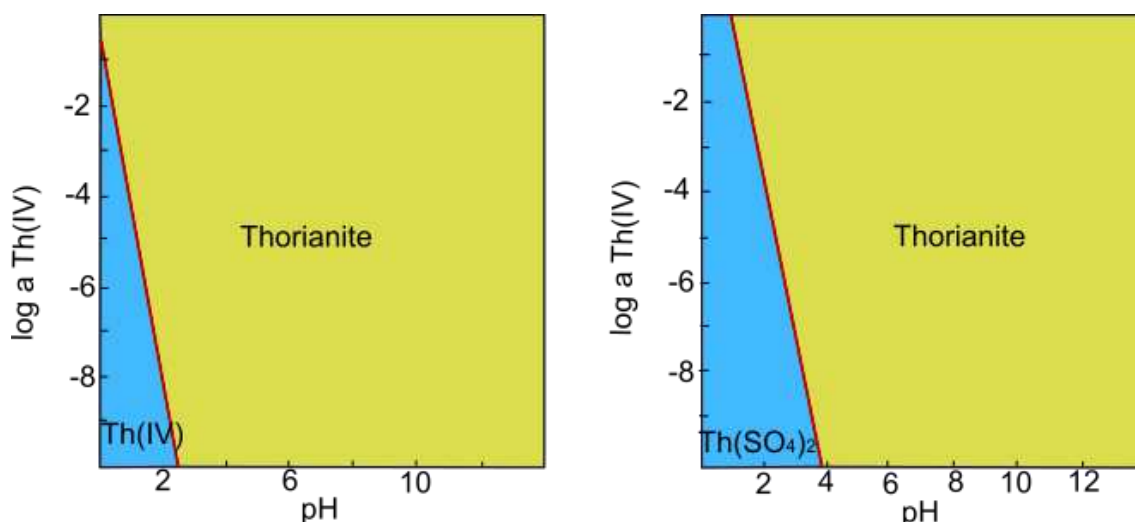
Torijum se u prirodi nalazi isključivo u obliku četvorovalentnog katjona i u geološkoj građi učestvuje kao element u tragovima u fosfatima, oksidima i silikatnim mineralima

(Hansen 1970). Pojavljuje se kao glavni konstituent u mineralima kao što su torijum-dioksid (ThO_2) i torit $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$. Većina torijumovih minerala je visokootporna na rastvaranje i torijum se dugo smatrao imobilnim elementom u prirodnim vodama (Langmuir and Herman 1980). U literaturi se navode različite veličine rastvorljivosti torijumovih jedinjenja, prvenstveno zbog adsorpcije na različitim materijama u prirodi i zbog veoma male rastvorljivosti njegovih hidroksida i oksida (Myllykyla et al. 2015).



Slika 6.2. pH-Eh dijagram za analizirane pojave podzemnih voda

Rezultati modeliranja torijumovih oblika u vodi su pokazali da su u najvećoj meri zastupljeni jednostavni hidroksilni oblici $\text{Th}(\text{OH})_4$, $\text{Th}(\text{OH})_3^+$, $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, ThOH^{3+} . Važnu ulogu u migraciji torijuma u podzemne vode imaju sulfati koji utiču na povećavanje rastvorljivosti torijumovih minerala u kiselim uslovima (Slika 6.3.), pri čemu se grade sulfatni oblici ThSO_4^{2+} , $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^-$ i $\text{Th}(\text{SO}_4)_2^0$. Prisustvo Cl jona u vodenom rastvoru takođe može da pogoduje migraciji Th, tako što se grade oblici ThCl^{+++} , ThCl_2^{++} , ThCl_4 .



Slika 6.3. Dijagram stabilnosti Th(IV) u čistoj vodi pri različitom opsegu pH vrednosti i u prisustvu SO₄ jona

6.1. Uticaj pH i Eh parametara na migraciju U, Th i K u podzemnim vodama

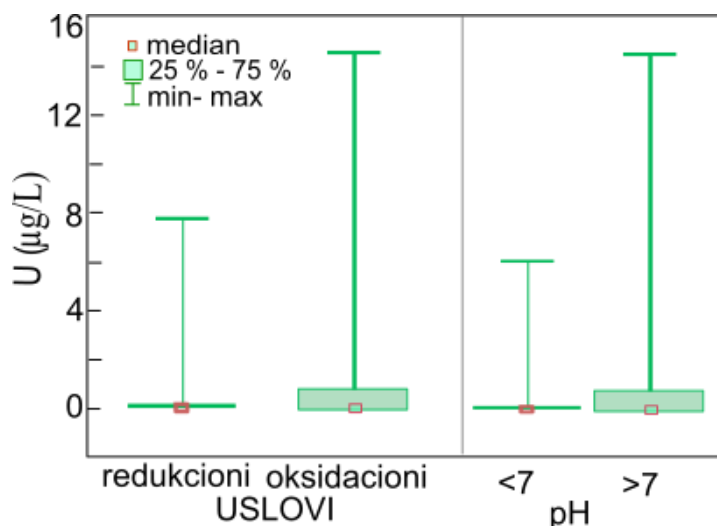
Instrumentalnim merenjima ORP vrednosti na mestu isticanja podzemnih voda dobijaju se podaci o oksido-redukcionim uslovima. Kako se radi o nestabilnom fizičko-hemijskom parametru, određivanje koncentracija ukupnog Fe i rastvorenog O₂ u podzemnim vodama mogu biti dodatni indikatori oksido-redukcionih uslova u izdani (McMahon and Chapelle 2008, Wright et al. 2014). Na osnovu koncentracija Fe i O₂, merenih pH i Eh vrednosti izdvojeni su kriterijumi za klasifikaciju voda prema oksidacionim i redukcionim uslova (Tabela 6.2.). Kod podzemnih voda koje su reflektovale dvojake redoks indikatore, klasifikovanje pojava je izvršeno prema sadržaju Fe.

Tabela 6.2. Klasifikaciona šema oksido-redukcionih uslova (preuzeto iz McMahon and Chapelle 2008, Wright et al. 2014)

Redoks uslovi	Redoks indikator		
	Eh (mV)	O ₂ (mg/L)	Fe (µg/L)
Oksidacioni	>0	>0.5	<100
Redukcioni	≤0	≤0.5	≥100

Prema kriterijumu oksido-redukcionih uslova, u 89 analiziranih pojava podzemnih voda vladaju oksidacioni uslovi, dok u 66 pojava vladaju redukcionim uslovi. Povišene koncentracije U su konstatovane u podzemnim vodama gde vladaju oksidacioni uslovi (statistička značajnost je potvrđena Mann Whitney testom, p-value <0.05) (Slika 6.4.). Niže koncentracije urana (< 8 µg/L) u redukcionim uslovima ukazuju na slabiju rastvorljivost U(IV) u uslovima niskog redoks potencijala.

Uticaj pH vrednosti u odnosu na koncentraciju U u podzemnim vodama je ispitan u odnosu na pH vrednost 7, pri čemu su povišene koncentracije U prisutne u grupi voda čija je pH vrednost bila veća od 7 (96 pojava). Statistička značajnost je ispitana M-W testom (p-value=0.0026), a rezultati su predstavljeni grafički (Slika 6.4.)



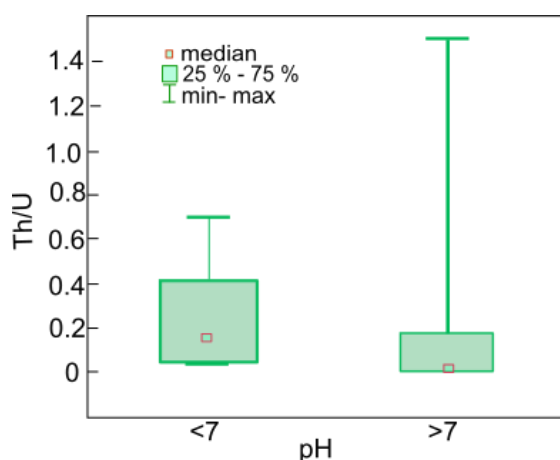
Slika 6.4. Distribucija koncentracija U prema klasifikaciji oksido-redukcionih i pH uslova podzemnih voda

Na osnovu pH i Eh vrednosti podzemnih voda se može potvrditi da postoji tendencija za pojavom povišenih koncentracija U u oksidacionim podzemnim vodama u kojima vladaju približno neutralni i slabo bazni uslovi. Definisane optimalnih graničnih uslova će biti prikazano u poglavlju 10.

U pogledu distribucija koncentracija Th u podzemnim vodama nisu izdvojene značajne statističke razlike prema navedenim kriterijumima (M-W test, p>0.6). Odnos koncentracija Th/U je pokazao postojanje statističke veze sa pH vrednošću podzemnih

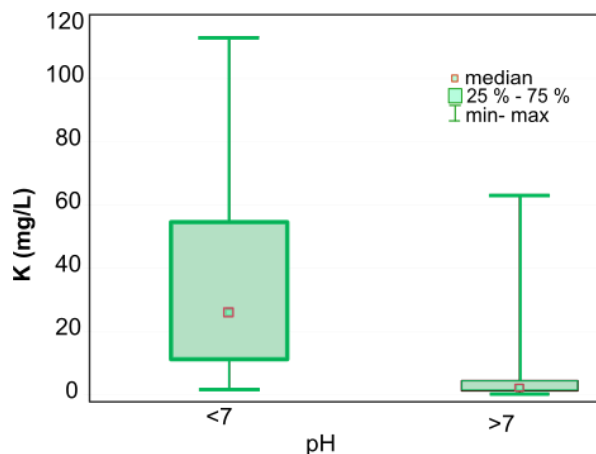
voda (M-W test, $p=0.01$), pri čemu se uočavaju povišene vrednosti ovog odnosa u podzemnim vodama čija je pH vrednost manja od 7 (Slika 6.5.)

Kada je u pitanju koncentrisanje Th u podzemnim vodama nisu izdvojene značajne statističke razlike prema navedenim kriterijumima (M-W test, $p>0.6$). Odnos koncentracija Th/U je pokazao postojanje statističke veze sa pH vrednošću podzemnih voda (M-W test, $p=0.01$), pri čemu se uočavaju povišene vrednosti ovog odnosa u podzemnim vodama čija je pH vrednost manja od 7 (Slika 6.5.)



Slika 6.5. Distribucija odnosa Th/U prema različitim pH vrednostima podzemnih voda

Zastupljenost kalijuma u jednom oksidacionom stanju, ukazuje da parametar ORP ne utiče na procese rastvaranja kalijuma, što je potvrđeno i M-W testom ($p>0.5$). Rastvorljivost kalijuma se postiže u kiselim uslovima, pri čemu je kriterijum $pH < 7$ izdvojen sa velikom statističkom značajnošću (M-W, $p = 0.000$) (Slika 6.6).



Slika 6.6. Distribucija koncentracija K prema klasifikaciji pH uslova podzemnih voda

6.2. Ravnotežno stanje podzemnih voda na osnovu indeksa zasićenja minerala

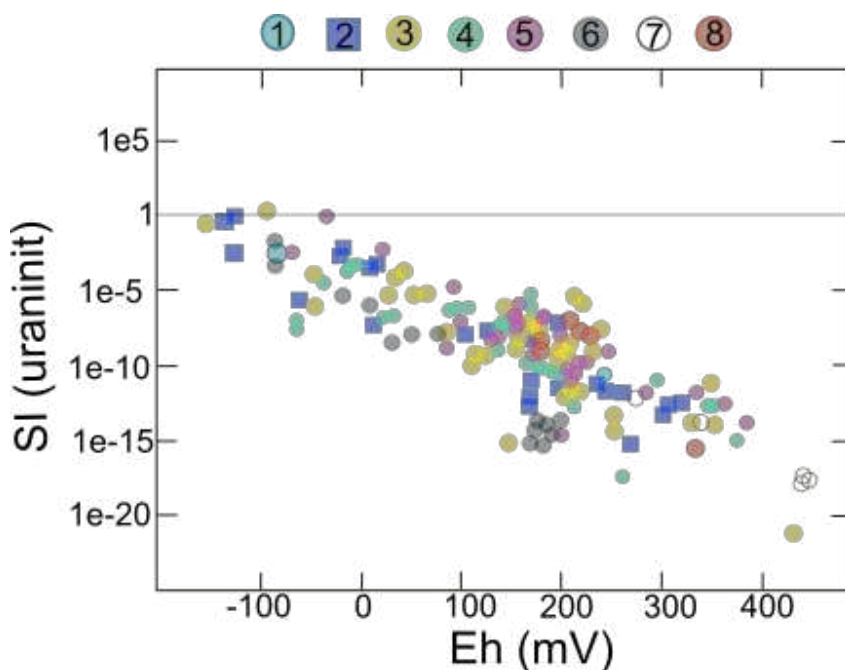
U cilju ispitivanja ravnotežnog stanja podzemnih voda u odnosu na osnovne minerale iz grupe karbonata (kalcit i dolomit) i silikata (liskuni, feldspati i gline), urana i torijuma, izračunati su indeksi zasićenja podzemnih voda (Tabela 6.3.).

Tabela 6.3. Izračunate vrednosti indeksa zasićenja za odabrane minerale

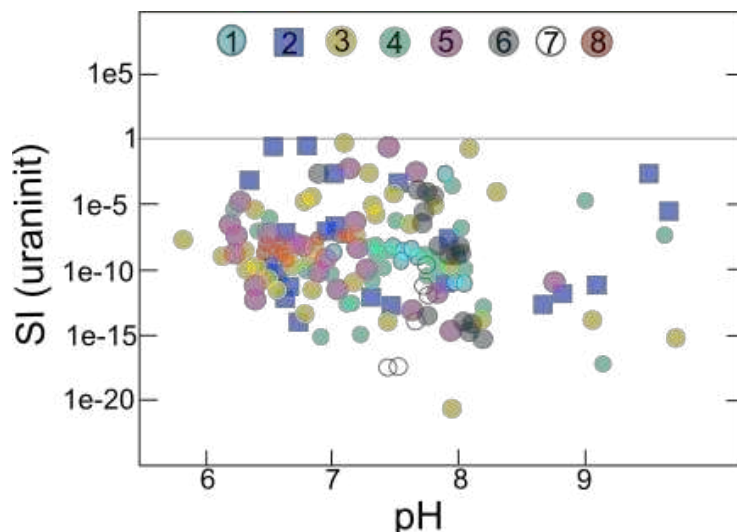
MINERALI			Indeks zasićenja (SI)	
KARBONATNI MINERALI			Min	Max
Kalcit	CaCO ₃		-1.7	1.3
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂		-3.1	3.8
SILIKATNI MINERALI				
Plagioklas	Albit	NaAlSi ₃ O ₈	-3.9	3.18
Feldspati	K-Feldspat	KAlSi ₃ O ₈	-2.7	5.1
	Mikroclin	KAlSi ₃ O ₈	-2.6	5.1
Gline	Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	-6.1	6.9
	Ilit	KAl ₄ (Si _{8-x} Al _x)O ₂₀ (OH) ₄	-5.4	8.1
MINERALI URANA				
Oksidi	Uraninit	UO ₂	-20.79	-0.45
Hidroksidi		UO ₂ (OH) ₂ (c.bet)	-9.4	-4.7
Silikati	Kofinit	USiO ₄	-19.9	0.116
Karbonati	Rutefordin	UO ₂ CO ₃	-12.2	-4.3
MINERALI TORIJUMA				
Oksidi	Torijum-dioksid	ThO ₂	-2.8	-0.45
	Torijanit	ThO ₂ + UO ₂	1.8	4.07
Hidroksidi	Torijum-hidroksid	Th(OH) _{4(c)}	-5.9	-3.4
Sulfati	Torit	Th(SO ₄) _{2(c)}	-18.5	-4.6

Na osnovu izračunatih indeksa zasićenja izdvajaju se SI za kalcit koji varira u najmanjem opsegu vrednosti (SI: -1.7 do 1.3) i SI za K-feldspat (SI -2.7 do 5.1). Ovakvi rezultati potvrđuju pretpostavku o formiranju hemijskog sastava podzemnih voda procesima hidrolize silikatnih i karbonatnih minerala.

Na osnovu izračunatih indeksa zasićenja minerala urana, može se konstatovati da je ravnoteža postignuta u malom broju uzoraka podzemnih voda u odnosu na uraninit (SI: -21 do -0.45) i kofinit (SI: -20 do 0.116). Na grafičkom prikazu uočava se da je ostvaren ravnotežni odnos uraninita sa pojavama podzemnih voda iz intrakontinentalnih basena, magmatskog pojasa i obodne zone Panonskog basena, pri izuzetno redukcionim uslovima (Slika 6.7.), dok je opseg pH vrednosti za iste pojave u intervalu 6.5 do 8.2 (Slika 6.8.). Jasan trend zavisnosti rastvorljivosti uraninita je izražen sa parametrom Eh vrednosti, što potvrđuje neophodnost određivanja ovog parametra pri ispitivanju migracionih svojstava urana u podzemnim vodama. U odnosu na parametar pH vrednosti ne uočava se jasan trend zavisnosti.

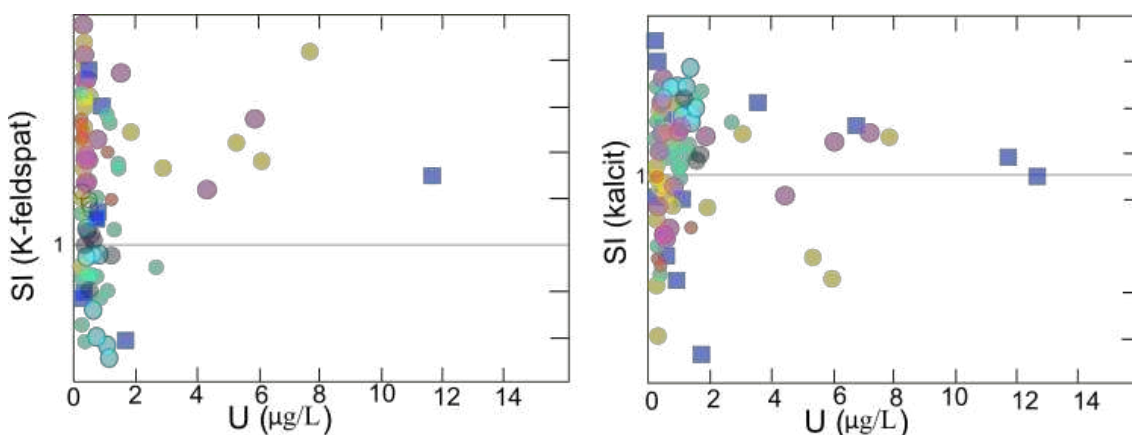


Slika 6.7. Indeks zasićenja uraninita prema izdvojenim grupama podzemnih voda u odnosu na parametar Eh vrednosti (1) Zona gornjokrednog magmatizma istočne Srbije; 2) oligocensko-miocenski magmatski pojas, 3) intrakontinentalni tercijarni baseni, 4) ofiolitski pojas, 5) obodna zona Panonskog basena, 6) Panonski basen, 7) Granitoid Plavne, 8) Granitoid Bujanovca)



Slika 6.8. Indeks zasićenja uraninita prema izdvojenim grupama podzemnih voda u odnosu na parametar pH vrednosti (Oznake pojava prema legendi sa Slike 6.7.)

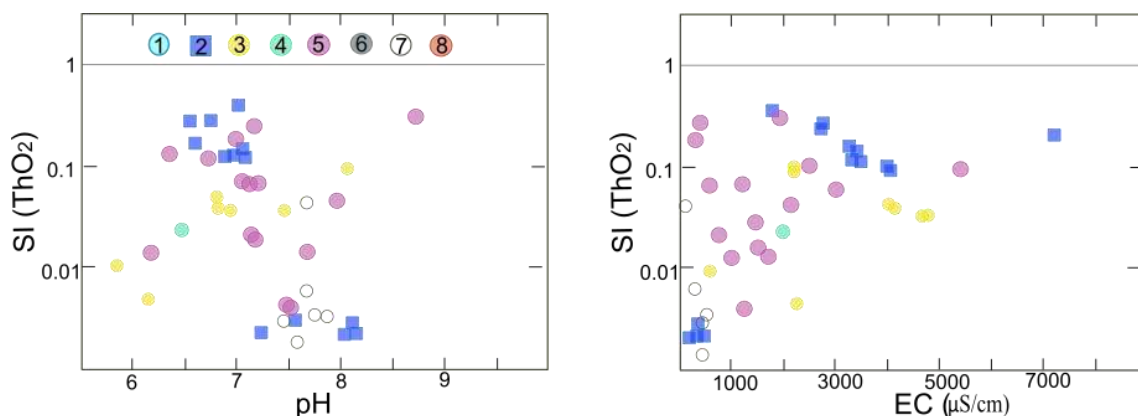
Pojave podzemnih voda u kojima su registrovane povišene koncentracije U pokazuju trend porasta u odnosu na minerale kiselih magmatskih stena stena (K-feldspat), pri čemu se jedna pojava izdvaja iz navedenog trenda. U odnosu na indeks zasićenja kalcitom ne može se konstatovati postojanje jasnog trenda. Uočava se da se podzemne vode kako zasićene, tako i nezasićene kalcitom odlikuju povišenim koncentracijama U (Slika 6.9.).



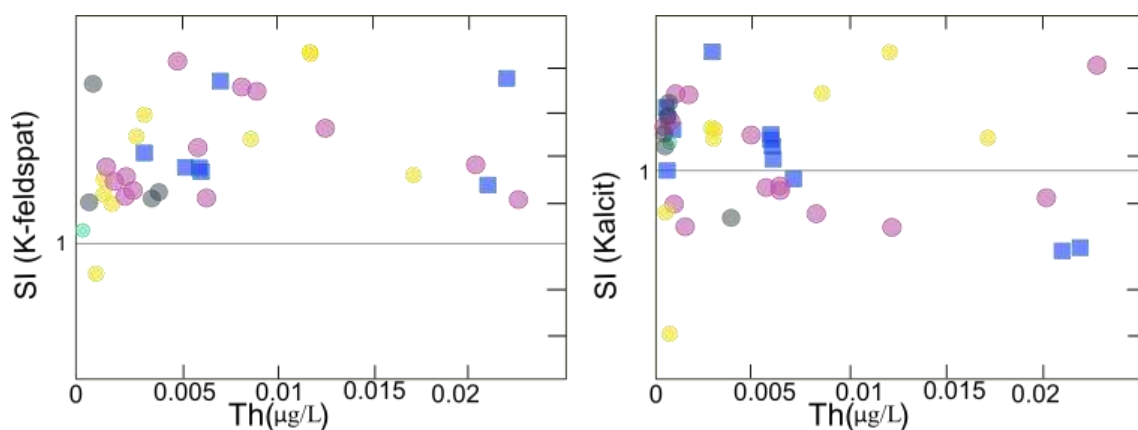
Slika 6.9. Indeksi zasićenja kalcita i K-feldspata u odnosu na koncentraciju U u podzemnim vodama (Oznake pojava prema legendi sa Slike 6.7.)

Hidrohemijsko modeliranje indeksa zasićenja torijuma obuhvatilo je pojave kod kojih je laboratorijskim metodama precizno utvrđena koncentracija ovog elementa. Na Slici 6.10 prikazane su vrednosti indeksa zasićenja torijumovog minerala, torijanita, u odnosu na pH vrednost i specifičnu električnu provodljivost (EC). Pojave podzemnih voda koje se

odlikuju nižim pH vrednostima (6.5 - 7) su najbliže postizanju ravnoteže sa torijanitom. Ove pojave su genetski vezane za geohemijske sredine tercijarnih magmatskih stena. Pozitivan trend se može konstatovati između parametra EC i SI torijanita, što ukazuje da se podzemne vode sa detektovanim koncentracijama torijuma odlikuju povišenim mineralizacijama.



Slika 6.10. Indeks zasićenja ThO_2 prema izdvojenim grupama podzemnih voda u odnosu na parametre pH i EC: (1) zona gornjokrednog magmatizma istočne Srbije; 2) oligocensko-miocenski magmatski pojas, 3) intrakontinentalni tercijarni baseni, 4) ofiolitski pojas, 5) obodna zona Panonskog basena, 6) Panonski basen, 7) Granitoid Plavne, 8) Granitoid Bujanovca)



Slika 6.11. Indeksi zasićenja K-feldspata i kalcita u odnosu na koncentracije Th u podzemnim vodama (Oznake pojava prema legendi sa Slike 6.10.)

Najveći broj pojava u kojima su detektovane koncentracije torijuma pokazuje zasićenje u odnosu na minerale kiselih magmatskih stena (K-feldspat), dok su koncentracije torijuma registrovane u podzemnim vodama sa različitim opsegom SI kalcita, pri čemu se ne izdvaja jasan trend (Slika 6.11.).

7. STATISTIČKA ANALIZA

7.1. Osnovna statistička analiza

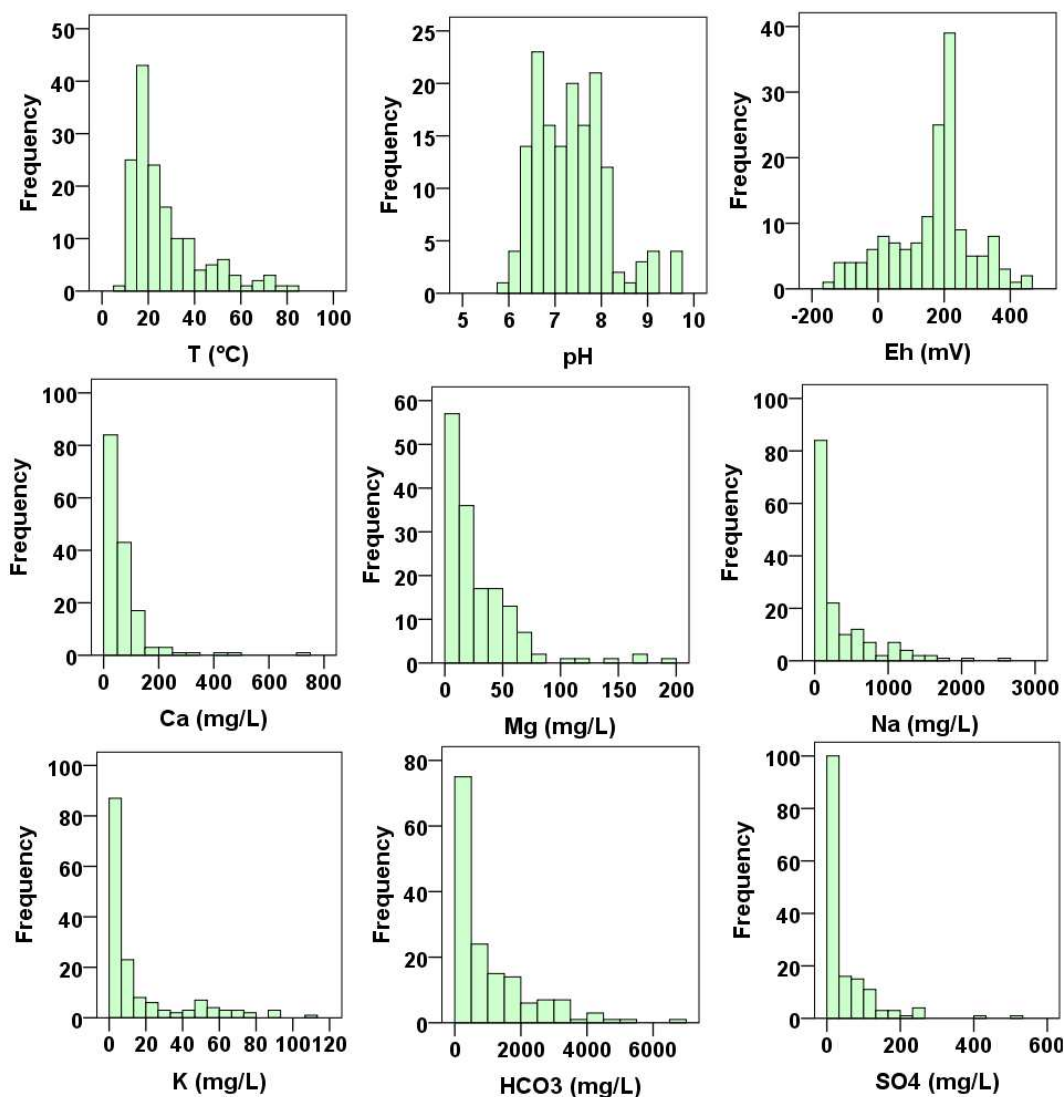
Osnovna (deskriptivna) statistička analiza obuhvatila je hidrohemijske parametre prikazane u Tabeli 7.1. Pri statističkoj obradi podataka korišćeni su rezultati ROS metode, za pojave kod kojih su prikazane koncentracije bile ispod GD instrumenta.

Tabela 7.1. Rezultati deskriptivne statističke analize za sve razmarane varijable (std.dev. – standardna devijacija, koeficijenti asimetrije – *skewness* i *kurtosis*)

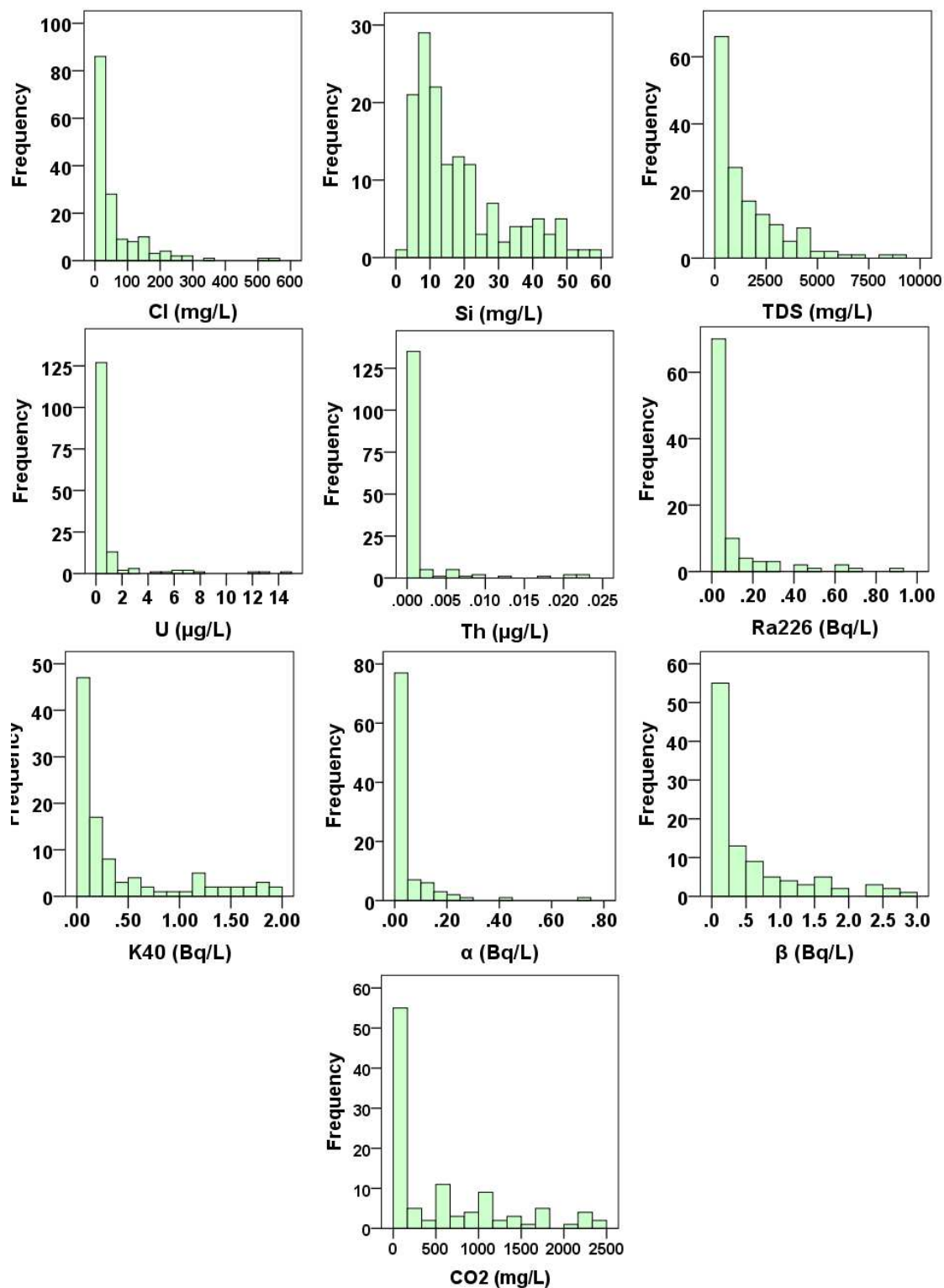
	Opseg	Sr. vredn.	Std. Dev.	Varijan.	Skewness	Kurtosis
T (°C)	72.00	26.9	15.21	231.48	1.54	1.90
pH	3.89	7.33	0.77	0.60	0.79	0.64
Eh (mV)	667.2	160.2	125.9	15849.9	-0.49	0.17
CO₂ (mg/L)	2464	564.34	683.5	467243	1.17	.316
Ca (mg/L)	731.46	67.18	85.88	7375.21	4.22	25.48
Mg (mg/L)	199.81	30.07	32.65	1066.30	2.42	7.98
Na (mg/L)	2555.1	356.87	473.9	224623	1.91	3.81
K (mg/L)	113.00	16.60	24.04	577.71	1.80	2.50
HCO₃ (mg/L)	6549.8	1142.7	1196	143048	1.73	3.14
SO₄ (mg/L)	969.65	61.74	125.5	15773.8	5.31	34.12
Cl (mg/L)	552.12	64.49	88.20	7778.85	2.71	9.73
Si (mg/L)	55.58	18.40	13.12	172.05	1.41	0.39
TDS (mg/L)	9264.0	1679.1	1714	293809	1.76	3.22
U (µg/L)	14.54	0.79	2.1	4.799	4.22	19.478
Th (µg/L)	0.02	0.0003	0.004	0.00	4.14	17.48
α (Bq/L)	.740	.04743	0.09	.009	4.64	27.67
β (Bq/L)	2.820	.54603	0.71	.494	1.71	2.062
⁴⁰K (Bq/L)	1.980	.41833	0.55	.311	1.51	.947
²²⁶Ra (Bq/L)	.910	.08064	0.16	.027	3.01	9.49

Deskriptivna statistička analiza imala je za cilj ispitivanje osnovnih statističkih veličina (opseg, minimum, maksimum, srednja vrednost) za svaku hidrohemijsku varijablu, kao i

statističke veličine standardne devijacije, varijanse i koeficijenta asimetrije (*skewness* i *kurtosis*) koji mogu da ukažu na distribuciju podataka. Na osnovu vrednosti prikazanih u Tabeli 7.1, može se konstatovati da se mereni parametri ne pokoravaju normalnom zakonu raspodele. Koeficijenti asimetrije odstupaju od nule, odnosno u najvećem broju slučajeva su izrazito pozitivni. Takođe, uočavaju se velike vrednosti standardnih devijacija i varijansi što ukazuje na veliko rasipanje podataka unutar niza.



Slika 7.1. Histogrami analiziranih hidrohemijskih parametara



Slika 7.1. Histogrami analiziranih hidrohemijskih parametara (nastavak slike)

Odstupanje hidrohemijskih podataka od normalne raspodele potvrđeno je grafičkim metodama, pomoću histograma na kojima se uočava izražena desna asimetričnost podataka (Slika 7.1.). Priroda geohemijskih podataka je takva da podaci uglavnom ne

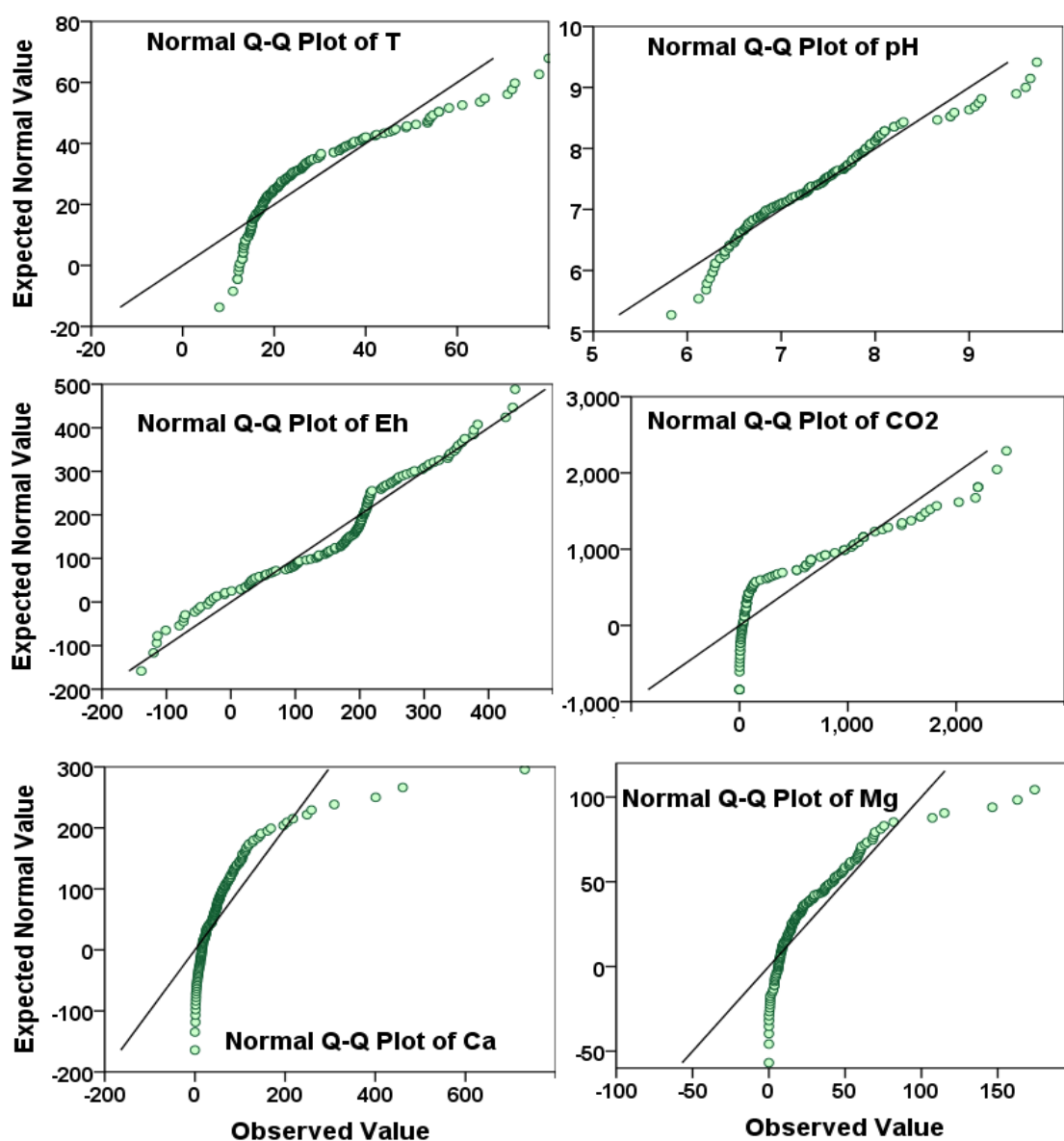
prate normalnu distribuciju, odnosno nisu simetrično raspoređeni oko srednje vrednosti ili medijane i odlikuju se pojavama ekstremnih vrednosti (Helsel and Hirsch 2002). Kod većine varijabli uočava se prisustvo ekstremnih vrednosti koje se raspoređuju na desnoj strani histograma. Izuzetak predstavlja parametar Eh vrednosti, što se može konstatovati i na osnovu vrednosti za parametar *skewness*. Parametar pH vrednosti je najbliži postizanju normalne distribucije, što se objašnjava osciliranjem podataka u malom intervalu.

Da bi se sa preciznošću ustanovilo da li distribucija hidrohemijskih varijabli prati zakon normalne raspodele, primenjeni su statistički testovi: Kolmogorov-Smirnov i Shapiro-Wilk-ov test koji porede rezultate iz analiziranog uzorka sa normalno raspoređenim setom podataka (Tabela 7.2.) (Field 2005).

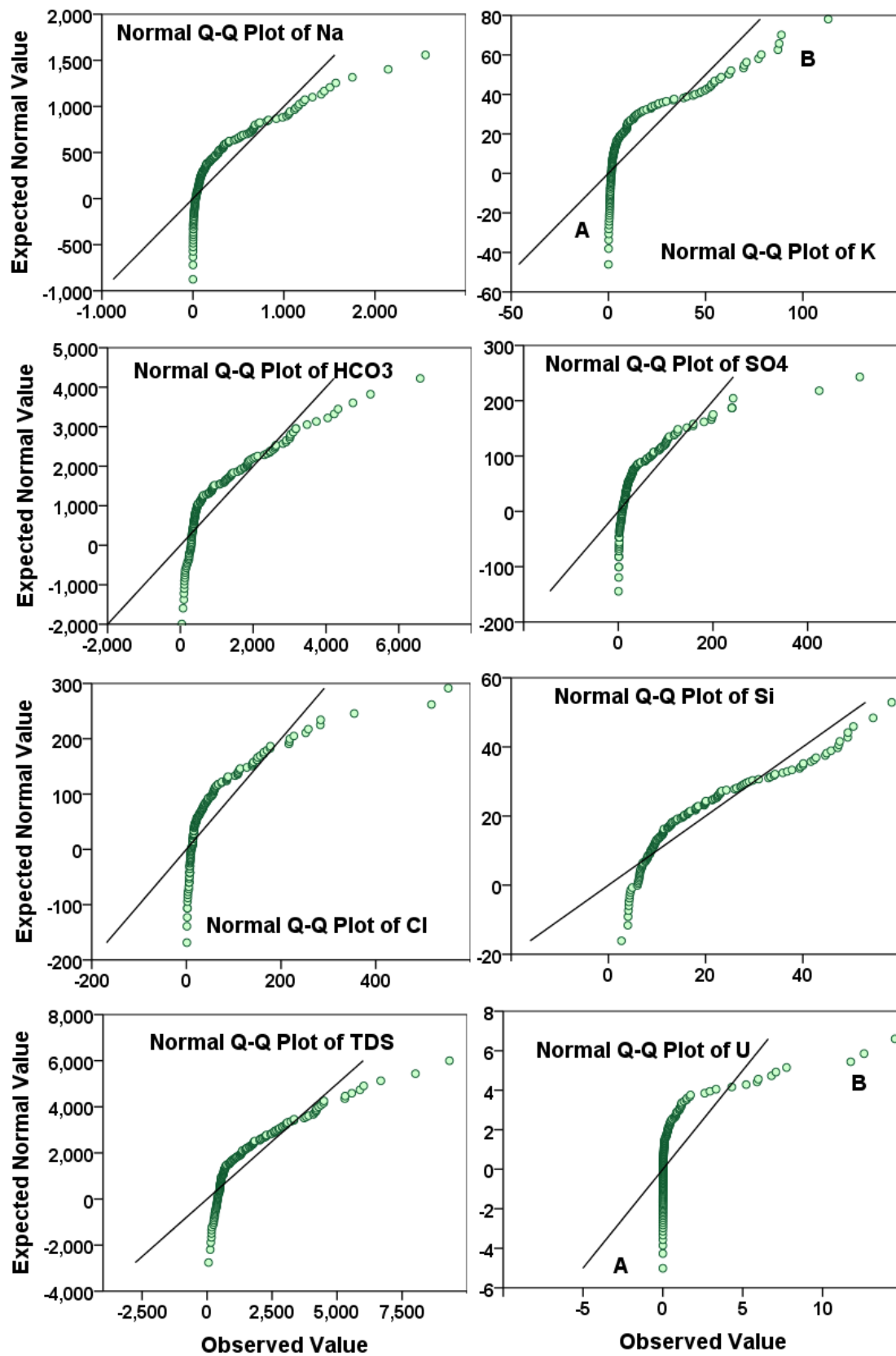
Tabela 7.2. Testovi normalnosti za analizirane parametre

Parametar	Kolmogorov-Smirnov		Shapiro-Wilk	
	Dn	p	Dn	p
T	0.176	.000	0.824	.000
pH	0.078	0.019	0.949	.000
Eh	0.146	.000	0.957	.000
Ca	0.217	.000	0.621	.000
Mg	0.179	.000	0.763	.000
Na	0.226	.000	0.745	.000
K	0.267	.000	0.699	.000
HCO₃	0.217	.000	0.785	.000
SO₄	0.312	.000	0.448	.000
Cl	0.235	.000	0.682	.000
Si	0.154	.000	0.867	.000
TDS	0.187	.000	0.79	.000
U	0.4	.000	0.246	.000
Th	0.415	.000	0.349	.000
CO₂	0.198	.000	.839	.000
α	0.290	.000	.567	.000
β	0.204	.000	.826	.000
⁴⁰K	0.228	.000	.821	.000
²²⁶Ra	0.293	.000	.637	.000

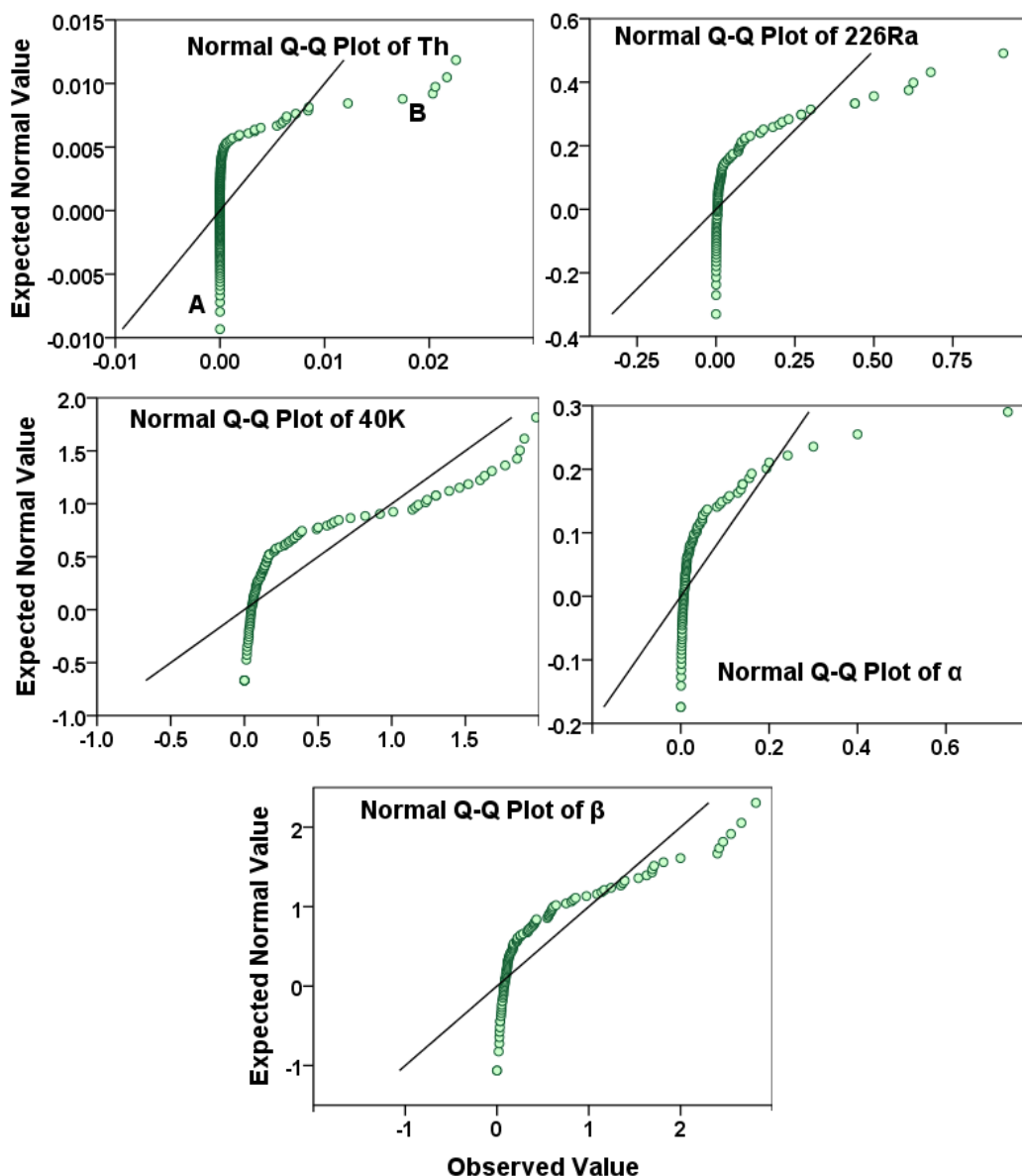
Nulta hipoteza navedenih testova označava da je razmatrana raspodela jednaka normalnoj raspodeli, dok se alternativnom hipotezom označava odstupanje od normalnosti distribucije. Ukoliko je p-vrednost testa manja od praga značajnosti α (0.05), nulta hipoteza se odbacuje, i prihvata se alternativna hipoteza koja ukazuje da se analizirani set podataka ne pokorava normalnoj raspodeli. U suprotnom, prihvata se nulta hipoteza i donosi se zaključak da analizirani uzorak pripada normalnoj raspodeli. Rezultati sprovedenih testova ukazuju da analizirani parametri ne prate normalnu distribuciju, koja je prikazana i grafičkim metodama pomoću Q-Q dijagrama (engl. *quantile-quantile diagrams*) (Slika 7.2.).



Slika 7.2. Q-Q dijagrami analiziranih hidrohemijskih parametara



Slika 7.2. Q-Q dijagrami analiziranih hidrohemijskih parametara (nastavak slike)



Slika 7.2. Q-Q dijagrami analiziranih hidrohemijskih parametara (nastavak slike)

Devijacija podataka oko referentne linije Q-Q dijagrama ukazuje na odstupanje od normalne distribucije. Na dijagramima U, Th i K označeno je postojanje dve populacije u okviru seta uzorka: (A) populacija koja se odlikuje niskim koncentracijama i (B) populacija koja se odlikuje visokim koncentracijama.

Na osnovu prikazane statističke analize, primenjenih testova i grafičkih metoda, zaključuje se da analizirani podaci nisu u skladu sa normalnom raspodelom, sa jasno indikovanom pozitivnom deformacijom. Uzrok ovakve raspodele predstavlja prisustvo velikog broja niskih koncentracija elemenata, i manjeg broja pojava ekstremnih vrednosti.

7.2. Određivanje *background* koncentracija i ekstremnih vrednosti U, Th i K

Upotreba termina *background* koncentracija (engl. *background values* – BV) bila je predmet diskusije više autora (Matschullat et al. 2000, Reimann and Garrett 2005, Ander et al. 2013). U mnogim studijama, srednje vrednosti ili medijane koncentracija nekog elementa su predstavljane kao BV koncentracije (Reimann and Garrett 2005), međutim, ovde treba naglasiti da takve koncentracije nisu određene vrednosti, već predstavljaju odgovarajuće opsege vrednosti (Relić 2012).

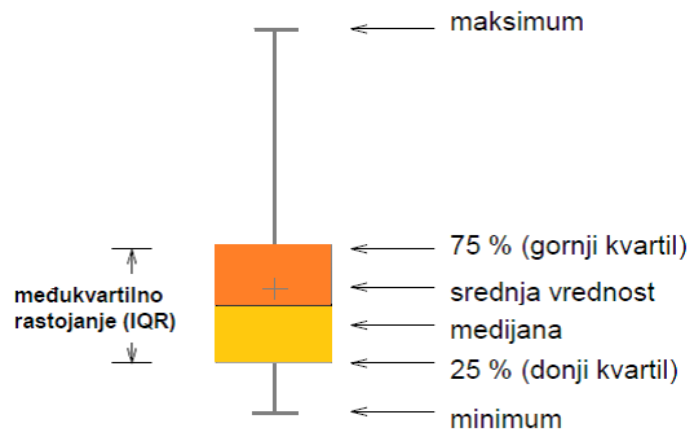
U hidrogeohemijskim istraživanjima se ističe važnost određivanja BV koncentracija i ekstremnih (anomalnih) pojava koje predstavljaju važne indikatore hidrogeohemijskih anomalija. Granična vrednost koja razdvaja BV koncentracije i anomalne vrednosti se naziva *threshold value* (Matschullat et al. 2000, Ander et al. 2013). Određivanje granične (*threshold*) vrednosti koja razdvaja ove dve populacije često predstavlja komplikovan proces usled velikog broja faktora koji utiču na formiranje hemijskog sastava podzemnih voda (Molinari et al. 2012, 2014).

Pri definisanju ekstremnih vrednosti (engl. *outliers*) jednog skupa podataka neophodno je ustanoviti razlog njihove pojave. Ekstremne vrednosti se mogu pojaviti u nizu kao posledica lošeg merenja odnosno eksperimentalne greške, pri čemu je neophodno izuzeti takve pojave iz dalje statističke analize. Međutim, pojave ekstremnih vrednosti u skupu podataka mogu biti i značajan indikator anomalnih vrednosti u posmatranoj populaciji i tada istraživač primenjuje različite postupke za analiziranje ovih izuzetno važnih pojava.

Određivanje ekstremnih vrednosti se vrši različitim metodama (Rousseeuw and Leroy 1996), pri čemu se konstruisanjem *box-plot* dijagrama najčešće prikazuje stepen asimetričnosti podataka i prisustva ekstremnih vrednosti (Slika 7.3.). Na ovaj način je moguće odrediti graničnu vrednost (*threshold value*) koja razdvaja *background* koncentracije od ekstremnih vrednosti.

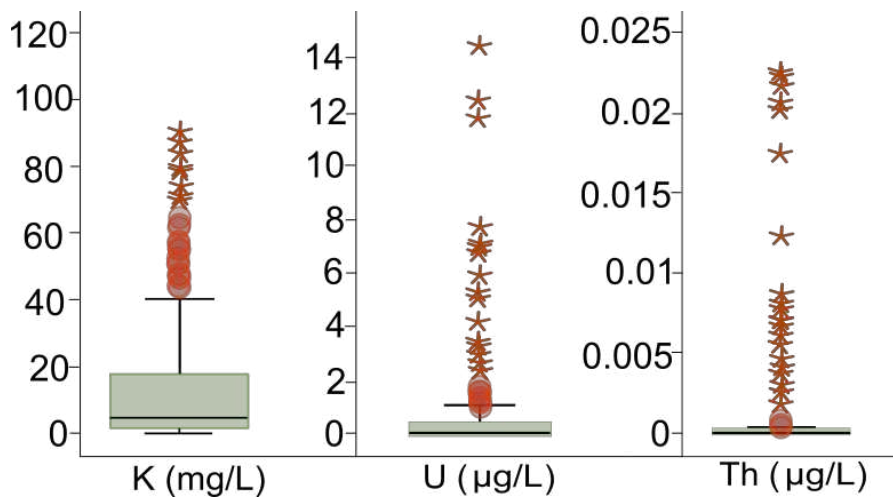
Ekstremnim vrednostima se smatraju sve pojave koje su udaljene $1 \times$ razdaljina između prvog i trećeg kvartila, dok se još ekstremnijim vrednostima smatraju pojave koje su na distanci od dve razdaljine između prvog i trećeg kvartila.

Kvartili dele skup uređenih podataka na četiri jednaka dela: Q_1 predstavlja prvih 25% vrednosti niza, drugi kvartil (Q_2) odgovara vrednosti medijane celog niza, dok je kod trećeg kvartila (Q_3) 25 % vrednosti niza veće od medijane. Razdaljina između prvog (Q_1) i trećeg (Q_3) kvartila se naziva među-kvartilno rastojanje i računa se kao: $IQR = H_3 - H_1$ (Upton and Cook 1996).



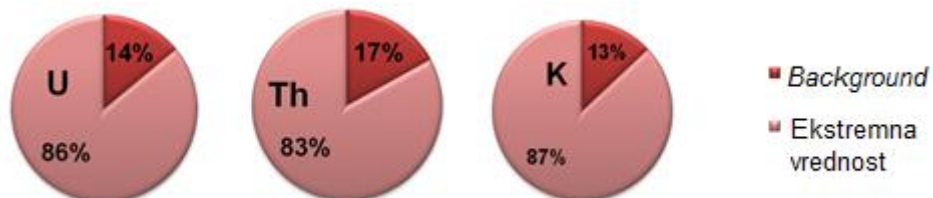
Slika 7.3. Uniformni box-plot dijagram

Za prikaz prisustva ekstremnih vrednosti u nizovima U, Th i K konstruisani su box-plot dijagrami na kojima se uočava značajan broj ekstremnih vrednosti (Slika 7.4.).



Slika 7.4. Box-plot dijagram koncentracija U, Th i K (*outliers* vrednosti označene crvenim kružićima, ekstremne *outliers* vrednosti označene zvezdicama)

Procentualni udeo ekstremnih vrednosti u odnosu na ceo skup podataka U, Th i K je prikazan pomoću kružnih dijagrama, na osnovu čega je definisano procentualno učešće ekstremnih vrednosti (Slika 7.5).



Slika 7.5. Procenat zastupljenih ekstremnih vrednosti u nizovima podataka U, Th i K.

Kako je pomoću Q-Q dijagrama normalne verovatnoće konstatovano prisustvo dve populacije (A i B) u uzorcima U, Th i K, a box-plot dijagramima određen veliki broj ekstremnih vrednosti, neophodno je precizno utvrditi graničnu (*threshold*) vrednost na osnovu koje će biti izvršeno razdvajanje populacija. Podela seta podataka (odnosno dihotomizacija varijabli) ima za cilj kreiranje nove hidrohemijske varijable koja karakteriše populaciju sa povišenim vrednostima prirodnih radioaktivnih elemenata u podzemnim vodama i populaciju sa niskim vrednostima.

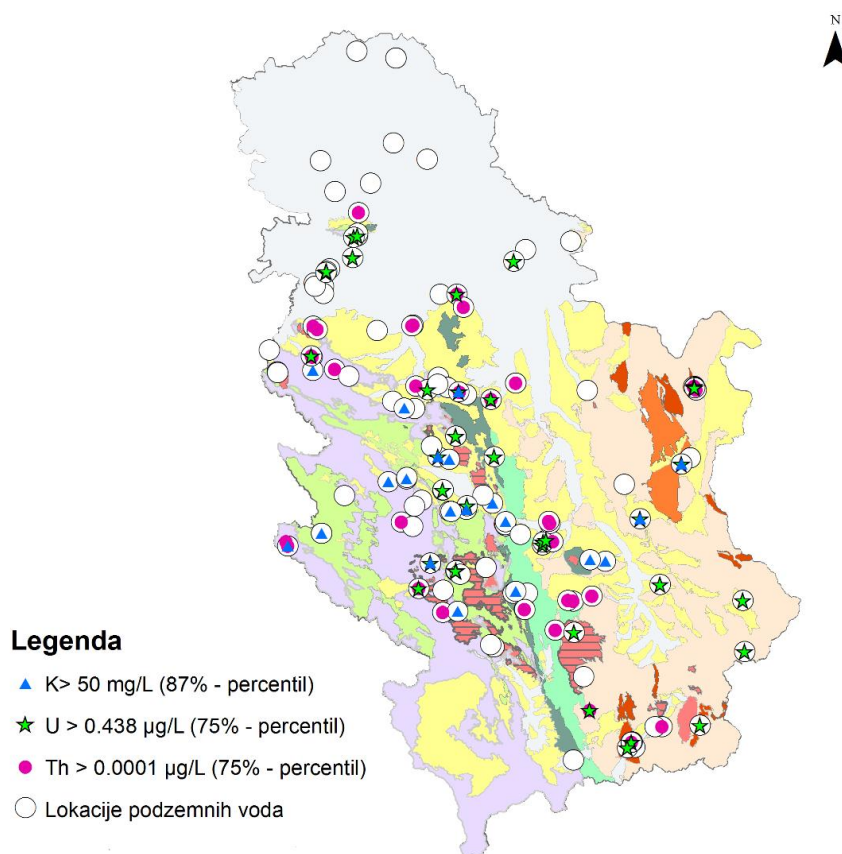
U istraživačkoj praksi su prisutne različite metode za pronalaženje granične vrednosti pomoću koje se vrši prevođenje merene varijable u binarni kod (Williams et al. 2006, Vanniyasingam et al. 2016). U oblasti istraživanja zaštite podzemnih voda ili ispitivanja kvaliteta voda za piće granična vrednost najčešće predstavlja MDK posmatranog elementa u podzemnoj vodi, odnosno vodi za piće (Twarakavi and Kaluarachchi 2005, McManus et al, 2014, Nolan et al. 2002). U slučaju kada ne postoji jasna granica za izvršenje podele niza, istraživači se često pozivaju na granice postavljene u prethodnim istraživanjima ili primenjuju metode podele prema osnovnoj statistici niza (na osnovu srednje vrednosti, medijane niza ili nekog drugog percentila).

Dihotomizacija varijabli U, Th i K izvršena je u odnosu na različite granične vrednosti, pri čemu najmanja *threshold* vrednost predstavljala 50-ti percentil (Tabela 7.3.). Dihotomnim (kategoričkim) varijablama su dodeljeni kodni brojevi na osnovu dve vrednosti: 0 – vrednosti ispod određene granične, i 1- vrednosti iznad izdvojene *threshold* vrednosti (povišene koncentracije U, Th i K u podzemnim vodama).

Tabela 7.3. Percentili koncentracija U, Th i K sa graničnim vrednostima koncentracija (crvenom bojom označene vrednosti na osnovu box-plot dijagrama)

Percentil	50	75	83	85	86	87	90	95
Varijabla	U 50%	U 75%	-	U 85%	U 86%	-	U 90%	U 95%
U (µg/L)	0.045	0.438	-	1.05	1.14	-	1.575	5.92
Varijabla	Th 50%	Th 75%	Th 83%	Th 85%	-	-	Th 90%	Th 95%
Th (µg/L)	10 ⁻⁶	0.0001	0.0005	0.0008	-	-	0.004	0.0084
Varijabla	K 50 %	K 75 %	-	K 85 %	-	K 87%	K 90 %	K 95 %
K (mg/L)	4.33	18.1	-	45.92	-	50.24	54.52	70.04

Prostorna distribucija BV koncentracija i povišenih vrednosti U, Th i K izdvojenih prema box-plot dijagramima je prikazana na Slici 7.6.



Slika 7.6. Karta lokacija podzemnih voda sa izdvojenim povišenim koncentracijama U, Th i K (geološka osnova, modifikovano Mladenović A.)

7.3. Korelaciona analiza svih razmatranih promjenljivih

Spearman-ova korelaciona analiza ili korelacija rankova je neparametarska mera statističke zavisnosti između dve promjenljive. Prednost primene ove metode u odnosu na klasičnu parametarsku korelaciju se ogleda u mogućnosti međusobnog korelisanja kategoričkih varijabli (grupnih varijabli) i merenih (kontinualnih) varijabli (Lehman 2005).

Spearman-ov korelacioni koeficijent se računa po formuli:

$$r_s = 1 - \frac{6\sum d_i^2}{n(n^2-1)},$$

gde je n = broj uparenih podataka i d_i = razlika između rangova, koji su dati dvema promjenjivima (Relić 2012).

Interpretacija koeficijenta korelacije, r_s , je prikazana u Tabeli 7.4.

Tabela 7.4. Vrednosti koeficijenta Spearman-ove korelacije

r_s	Značenje koeficijenta
0.0 – 0.19	veoma slaba korelacija
0.2 – 0.39	slaba korelacija
0.4 – 0.59	srednje snažna korelacija
0.6 – 0.79	snažna korelacija
0.8 – 1.0	veoma snažna korelacija

Korelacija između dve promjenjive ne mora automatski da implicira na vezu između parametara, već predstavlja dobar pokazatelj za konstruisanje hipoteza o mogućem izvoru (Relić 2012), odnosno hemijskom ponašanju elementa u hidrogeohemijskom ciklusu.

Rezultati korelacione analize su prikazani kao Prilozi 1-4 (Tabele 7.5-7.8), sa istaknutim vrednostima korelacionog koeficijenta r_s , za $p < 0.05$ (označeno crvenom bojom u tabeli).

Rezultati prikazani u Prilogu 1, pokazuju da K u podzemnim vodama ostvaruje veliki broj statistički značajnih korelacija sa hidrohemijским parametrima. U pogledu fizičko-hemijskih parametara K nije postigao značajnu korelacionu vezu sa temperaturom

podzemnih voda i Eh vrednošću, dok u slučaju hemijskog sastava nije ostvarena korelacija sa SO_4 jonima. Najznačajnije direktne korelacione veze K ostvaruje sa Na, CO_2 , HCO_3 i TDS, što ukazuje na genetsku vezu K sa ugljikiselim vodama Na- HCO_3 tipa, koje se generalno odlikuju povišenim TDS vrednostima. Snažne korelacione veze su postignute između K i izotopa ^{40}K i ukupne β -aktivnosti, što potvrđuje da je K u značajnoj meri izvor prirodne radioaktivnosti podzemnih voda.

Vrednosti korelacionih koeficijenata U sa ostalim hidrohemijskim parametrima su u rangu slabih korelacija, a u nekim slučajevima korelacione veze izostaju (Prilog 1). Uran je pozitivno korelisan sa pH i Eh vrednošću što ukazuje na to da su slabo bazne i oksidacione sredine pogodnije za pojavu povišenih koncentracija urana. Ovaj element ostvaruje veći broj inverznih korelacija i to sa temperaturom podzemnih voda, sadržajem CO_2 i koncentracijama Na, K, HCO_3 , Cl, Si, kao i sa TDS vrednošću. Slaba inverzna korelacija urana u podzemnim vodama je ostvarena i sa parametrima radioaktivnosti: ^{40}K i ukupnom β -aktivnošću. Na osnovu opisanih korelacionih veza, uočava se da se povišene koncentracije U javljaju u drugačijim uslovima u odnosu na prethodno opisanu varijablu K. Ovo potvrđuje i inverzna korelaciona zavisnost između koncentracija K i U u podzemnim vodama ($r_s = -0.4$).

Koncentracije Th u podzemnoj vodi pokazuju srednje snažne pozitivne korelacije sa osnovnim jonima - Na, HCO_3 i K (Prilog 1). Ovakvi rezultati ukazuju na povezanost generalnog Na- HCO_3 tipa podzemnih voda sa koncentracijama Th. Najjaču inverznu korelacionu vezu Th ostvaruje sa jonima Ca, što je najverovatnije posledica nedetektovanih vrednosti Th u Ca- HCO_3 tipu podzemnih voda. Koncentracije Th nisu pokazale značajne statističke veze sa parametrima radioaktivnosti podzemnih voda. Uzrok ovom je najverovatnije činjenica prisustva velikog broja nedetektovanih vrednosti u navedenim setovima podataka.

Varijabla U 75 % pokazuje najveći broj statistički značajnih korelacija sa hidrohemijskim parametrima (Prilog 2). Najznačajnije inverzne korelacione veze ostvaruje sa jonima Na ($r_s = -0.44$) i K ($r_s = -0.41$) u podzemnim vodama, dok najznačajniju pozitivnu korelaciju postiže sa Eh vrednošću ($r_s = 0.33$). Dakle, na osnovu korelacione analize, dihotomna varijabla U 75 % je izdvojena kao varijabla koja najuspešnije razdvaja populacije niskih i povišenih koncentracija U i kao takva će biti uvedena u dalju statističku analizu.

Dihotomna varijabla Th 75 % postigla je najveći broj statistički značajnih korelacija u slučaju koncentracija torijuma (Prilog 3). Primećuje se da se sa povećanjem percentila, broj značajnih korelacija smanjuje, a konstatovano je da varijabla Th 50 % postiže statistički značajne korelacije sa Ca, što nije slučaj sa ostalim varijablama Th. Međutim u slučaju varijable Th 50 %, statistička značajnost korelacija se gubi sa velikim brojem ostalih parametara: Na, K, HCO₃, SO₄, Cl i TDS. Varijabla Th 75 % ostvaruje najveći broj veoma slabih, odnosno slabih korelacionih veza sa parametrima osnovnog sastava podzemnih voda: Ca, Na, HCO₃, SO₄, Cl i TDS (r_s za navedene elemente u intervalu od 0.17 do 0.22). Najveću pozitivnu korelaciju Th 75 % pokazuje sa merenim CO₂ ($r_s=0.28$), što upućuje na važnu inverznu korelaciju sa pH vrednošću. Na osnovu izvedene korelacione analize varijabla Th 75 % se uvodi kao reprezentativna varijabla u dalju statističku analizu.

Na osnovu Spearman-ove korelacione analize za izdvojene grupe kalijuma, varijable K 50 % i K75 % pokazuju veliki broj ostvarenih statističkih zavisnosti pri visokim koeficijentima r_s sa ostalim hidrohemijским varijablama, što opravdava uvođene dihotomnih varijabli predstavljenih niskih i visokim koncentracijama (Prilog 4). Obe varijable imaju najznačajnije pozitivne veze sa jonima Na, HCO₃, Cl, Si i TDS vrednostima podzemnih voda, dok se kod varijable K 75 % gubi negativna koreacija sa U koja je postignuta sa varijablom K 50 %.

8. TESTIRANJE STATISTIČKIH HIPOTEZA

Testiranje statističkih hipoteza u naučnim istraživanjima obuhvata proces dokazivanja hipoteze (hipoteze H_1) ili suprotne pretpostavke (neutralnog ili postojećeg stanja, odnosno nulte hipoteze H_0). Cilj postupka testiranja sastoji se u ispitivanju dokaza protiv hipoteze H_0 , a u korist hipoteze H_1 . Test je određen definisanjem statistike testa (S), odnosno vrednosti za koju se odbacuje hipoteza H_0 . Zaključak testa može biti jedan od sledeća dva:

- H_0 se odbacuje ako je vrednost testa S u oblasti odbacivanja, a kao objašnjenje predlaže se hipoteza H_1 ;
- H_0 se ne odbacuje jer se vrednost S ne nalazi u kritičnom opsegu i nema dokaza protiv H_0 (Merkle 2010).

Neparametarsko testiranje statističkih hipoteza najčešće se vrši analizom varijanse primenom Mann-Whitney U testa (M-W) i Krukal-Wallis testa (K-W), koji se međusobno razlikuju prema broju promenljivih koji se razmatra u analizi.

8.1. Analiza varijanse primenom Mann-Whitney testa

Mann-Whitney U-test (u literaturi još poznat kao *Mann-Whitney-Wilcoxon test*, *Wilcoxon rank-sum test* ili *Wilcoxon two-sample test*) je neparametarski test koji se primenjuje u slučaju ispitivanja kategoričke varijable koja ima dve vrednosti (npr. „niska vrednost“ i „visoka vrednost“).

M-W test je zasnovan na pretpostavci da uzorci iz dve ispitivane grupe potiču iz iste populacije, dok je alternativna hipoteza da između grupa postoji značajna statistička razlika, odnosno da grupe ne potiču iz iste populacije (Mann and Whitney 1947). Princip testiranja se sastoji u poređenju vrednosti u grupama rangiranih po veličini. Ako se sume rangiranih vrednosti u grupama značajno razlikuju, radi se o dve populacije uzoraka. Statistika testa U se računa po sledećoj formuli (Zar 1998):

$$U = N_1 N_2 + \frac{N_2(N_2+1)}{2} - \Sigma R_1, \text{ odnosno } U = N_1 N_2 + \frac{N_2(N_2+1)}{2} - \Sigma R_2, \text{ gde je:}$$

U – statistika M-W testa

ΣR_1 – suma rankova u grupi čiji je ukupan broj podataka N_1 ,

a ΣR_2 - suma rankova u grupi čiji je ukupan broj podataka N_2 .

$$Z = \frac{U - \frac{N_1 N_2}{2}}{\sqrt{\frac{N_1 N_2 (N_1 + N_2 + 1)}{12}}}$$

8.1.1. Analiza varijanse u odnosu na grupnu varijablu U 75 %

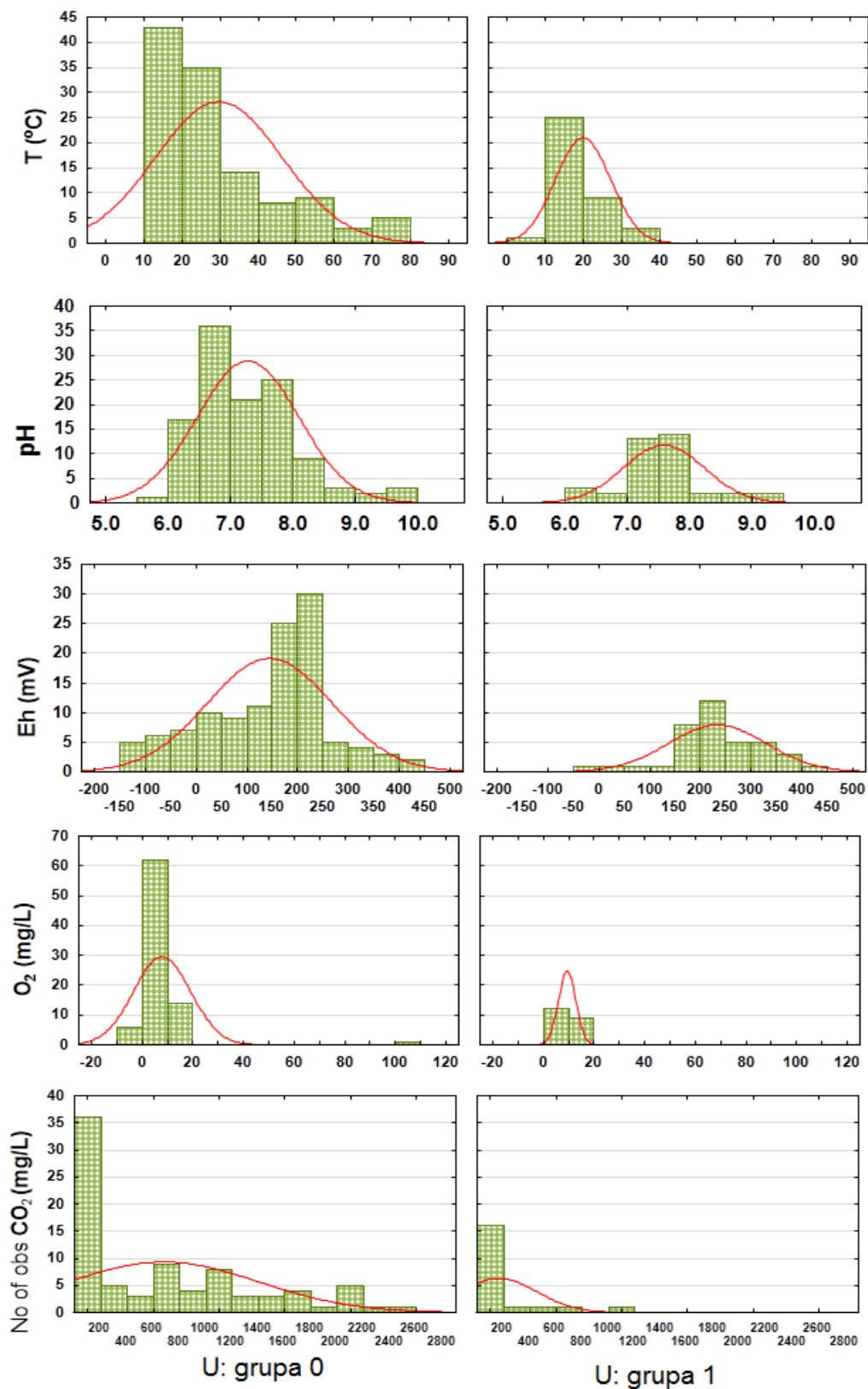
Fizičko-hemijski parametri koji utiču na migraciju različitih elemenata u podzemnim vodama su pH vrednost, ORP, temperatura vode i sadržaj rastvorenih mineralnih materija u vodi (Scott 2010). U cilju ispitivanja uticaja fizičko-hemijskih parametara na distribuciju urana u podzemnim vodama primenjen je M-W test u odnosu na dihotomnu varijablu U 75 %.

Rezultati M-W testa su prikazani u Tabeli 8.1, sa istaknutim parametrima kod kojih je potvrđena statistički značajna razlika (T, pH, Eh, CO₂, Na, K, HCO₃, Cl, Si i TDS). Ostali hidrohemijski parametri (Ca, Mg, SO₄, Th) nisu pokazali statistički značajne razlike između ispitivanih grupa (vrednost p >0.05). Kada su u pitanju rezultati gamaspektrometrijskih merenja, M-W test je potvrdio značajne statističke razlike kada su u pitanju ⁴⁰K (p =0.0002) i β aktivnosti (p =0.0024).

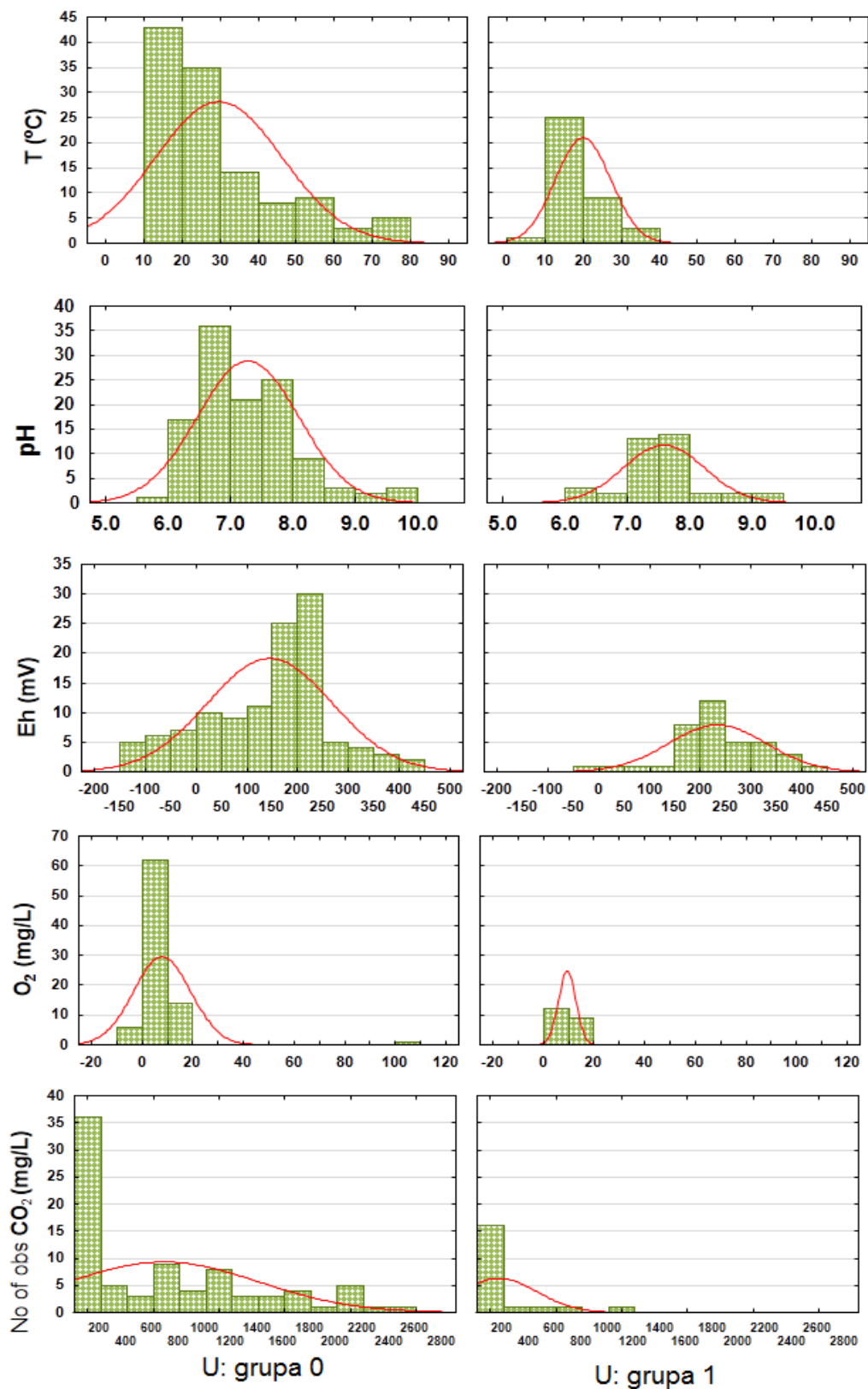
Za parametre kod kojih je konstatovana značajna statistička razlika, konstruisani su histogrami (Slika 8.1.). Može se konstatovati da se povišene koncentracije urana javljaju u podzemnim vodama sa nižim temperaturama, i povišenim pH i Eh vrednostima. Što se tiče parametara hemijskog sastava, histogrami su desno-asimetrični, odnosno povišene vrednosti urana nalaze se u podzemnim vodama koje se odlikuju niskim vrednostima CO₂, Na, Cl, K i HCO₃, a samim tim i niskim sadržajima TDS.

Tabela 8.1. Testiranje značajnosti razlika u odnosu na grupnu varijablu U75 % (ΣR_0 – suma rankova u grupi čiji je ukupan broj podataka N_0 ; ΣR_1 – suma rankova u grupi čiji je ukupan broj podataka N_1 , U – statistika testa, Z - distance izražene u delovima standardne devijacije, z-skorovi; P - verovatnoća)

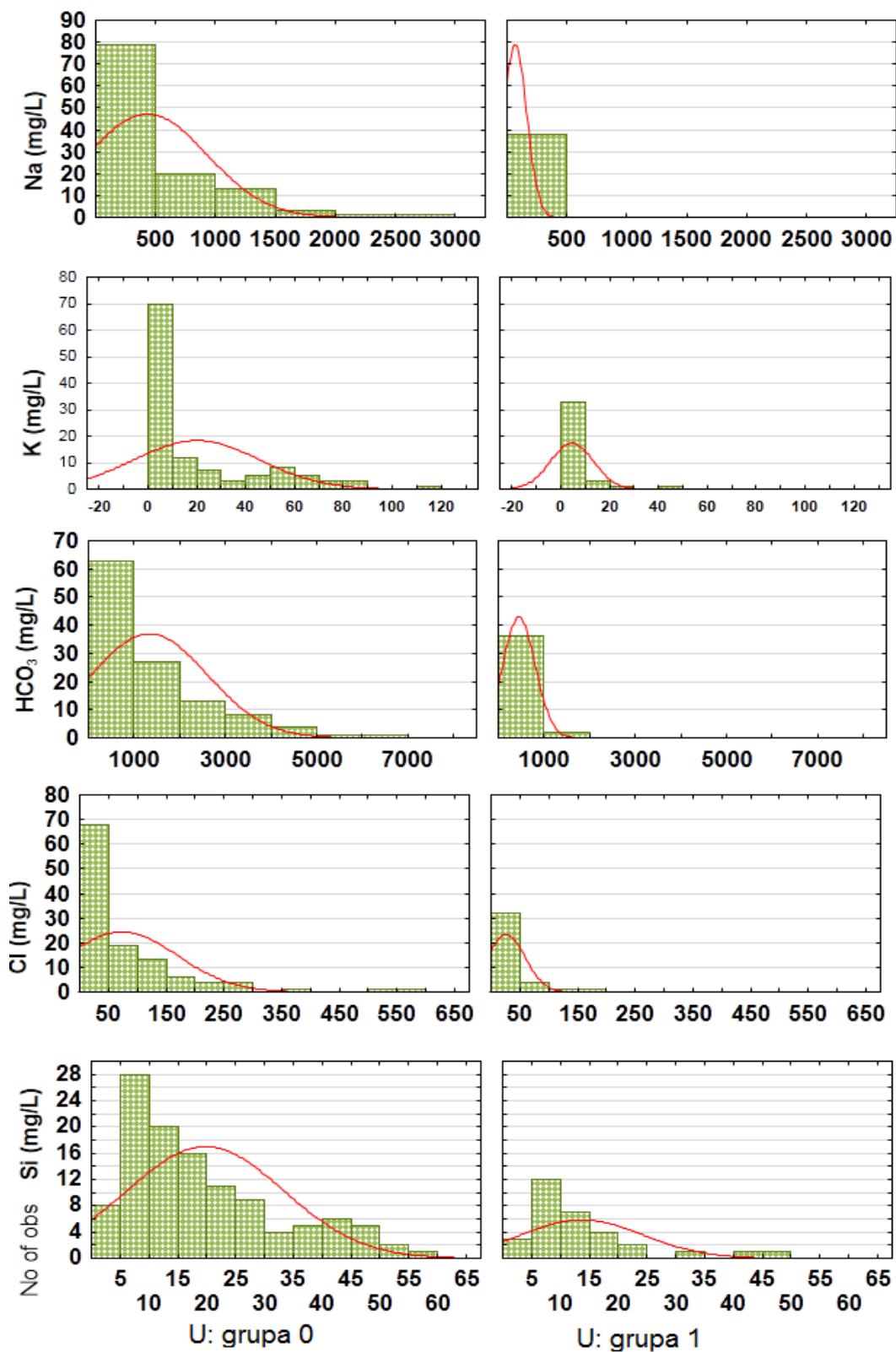
	ΣR_0	ΣR_1	U	Z	P	N_0	N_1
T	9917.00	2173.00	1432.00	3.29	0.0010	117	38
pH	8541.00	3549.00	1638.00	-2.43	0.0150	117	38
Eh	8142.00	3948.00	1239.00	-4.09	0.0000	117	38
CO₂	5045.00	733.00	457.00	3.86	0.0001	84	23
Ca	8965.50	3124.50	2062.50	-0.67	0.5057	117	38
Mg	8960.00	3130.00	2057.00	-0.69	0.4912	117	38
Na	10431.50	1658.50	917.50	5.43	0.0000	117	38
K	10344.00	1746.00	1005.00	5.06	0.0000	117	38
HCO₃	10189.50	1900.50	1159.50	4.42	0.0000	117	38
SO₄	9084.00	3006.00	2181.00	-0.17	0.8630	117	38
Cl	9933.50	2156.50	1415.50	3.36	0.0008	117	38
Si	8971.00	1760.00	1264.00	2.48	0.0132	115	31
Th	9333.50	2756.50	2015.50	0.86	0.3892	117	38
TDS	10237.00	1853.00	1112.00	4.62	0.0000	117	38
²²⁶Ra	3929.0	824.0	634.0	0.97	0.3330	78	19
α	3826.5	1024.5	745.5	-0.30	0.7644	78	20
β	4493.0	760.0	507.0	3.03	0.0024	80	22
⁴⁰K	4573.5	679.5	426.5	3.69	0.0002	80	22



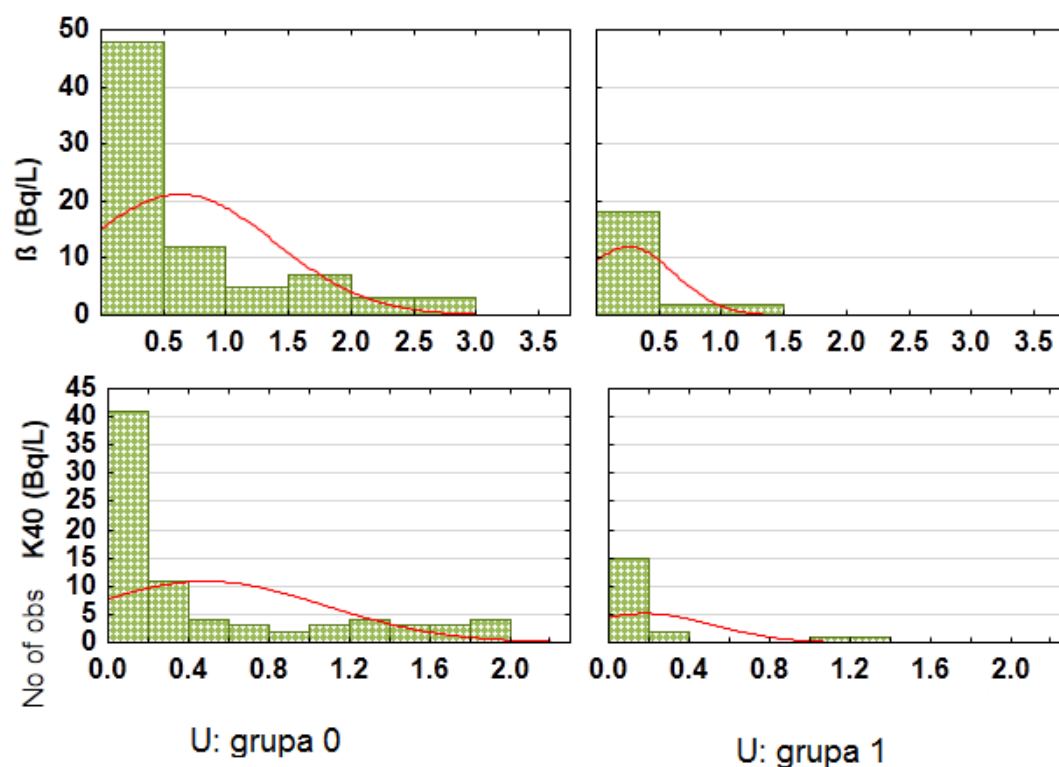
Slika 8.1. Kategorički histogrami za varjable kod kojih je dokazana značajna statistička razlika u odnosu na varijablu U 75 %



Slika 8.1. Kategorički histogrami za varjable kod kojih je dokazana značajna statistička razlika u odnosu na varijablu U 75 % (nastavak slike)



Slika 8.1. Kategorički histogrami za varjable kod kojih je dokazana značajna statistička razlika u odnosu na varijablu U 75 % (nastavak slike)



Slika 8.1. Kategorički histogrami za varjable kod kojih je dokazana značajna statistička razlika u odnosu na varijablu U 75 % (nastavak slike)

8.1.2. Analiza varijanse u odnosu na grupnu varijablu Th 75 %

U cilju ispitivanja uticaja fizičko-hemijskih parametara na distribuciju koncentracija torijuma u podzemnim vodama primenjen je M-W test u odnosu na dihotomnu varijablu Th 75 %.

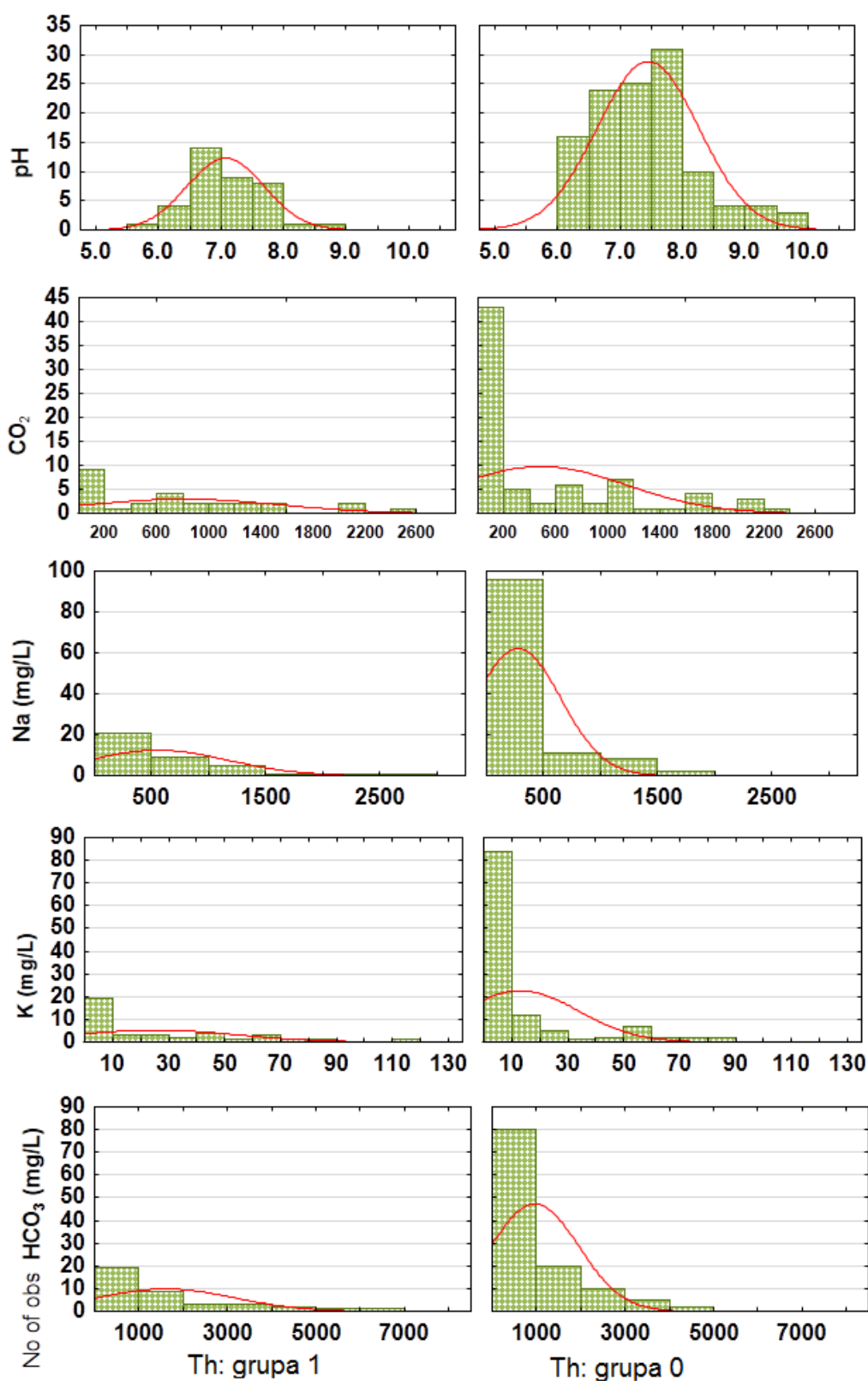
Značajne statističke razlike su ostvarene pri testiranju pH vrednsti, CO₂, Na, K, HCO₃, SO₄, Cl i vrednosti TDS. Za izdvojene parametre se može pretpostaviti da imaju uticaj na migraciju Th u analiziranim podzemnim vodama.

Ostali hidrohemijski parametri, među kojima su i rezultati gamaspektrometrijskih istraživanja nisu pokazali značajne statističke razliku u odnosu na grupnu varijablu Th 75 % (vredost $p > 0.05$) (Tabela 8.2.).

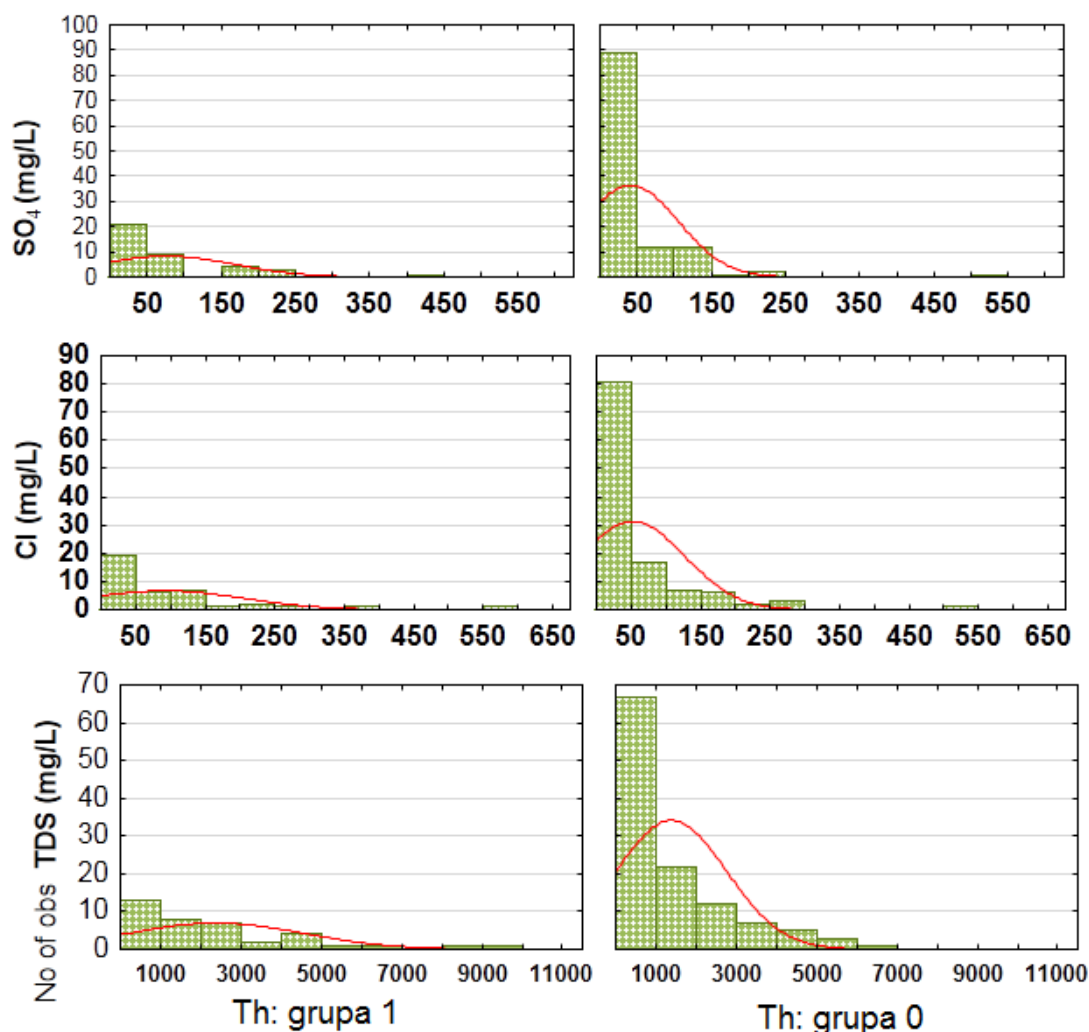
Tabela 8.2. Testiranje značajnosti razlika u odnosu na grupnu varijablu Th 75 % (oznake kao u Tabeli 8.1.)

	ΣR_0	ΣR_1	U	Z	p	N ₁	N ₀
T	2725.5	9364.5	1984.5	-0.99	0.3222	38	117
pH	2379.5	9710.5	1638.5	-2.43	0.0151	38	117
Eh	2816.5	9273.5	2075.5	-0.61	0.5409	38	117
CO₂	1858.5	3919.5	679.5	2.87	0.0041	27	80
Ca	3423.5	8666.5	1763.5	1.91	0.0562	38	117
Mg	2968.5	9121.5	2218.5	0.02	0.9867	38	117
Na	3504.5	8585.5	1682.5	2.25	0.0247	38	117
K	3621.0	8469.0	1566.0	2.73	0.0063	38	117
HCO₃	3577.0	8513.0	1610.0	2.55	0.0108	38	117
SO₄	3483.5	8606.5	1703.5	2.16	0.0309	38	117
Cl	3630.0	8460.0	1557.0	2.77	0.0056	38	117
Si	2522.0	8209.0	1539.0	1.16	0.2449	31	115
U	3045.0	9045.0	2142.0	0.33	0.7377	38	117
TDS	3635.0	8455.0	1552.0	2.79	0.0053	38	117
²²⁶Ra	1457.0	3296.0	740.0	1.5	0.1372	26	71
α	1402.0	3449.0	893.0	0.5	0.6053	27	71
β	1554.0	3699.0	924.0	0.8	0.4031	28	74
⁴⁰K	1608.5	3644.5	869.5	1.2	0.2132	28	74

Kod parametara kod kojih je postignuta značajna statistička razlika konstruisani su histogrami. Uočava se da su povišene koncentracije torijuma zastupljene u podzemnim vodama sa nižim pH indeksom, odnosno u prisustvu povišenih koncentracija Na, K, Cl, SO₄ i HCO₃ (Slika 8.2.).



Slika 8.2. Kategorički histogrami za varjable kod kojih je *dokazana* značajna statistička razlika u odnosu na varijablu Th 75 %



Slika 8.2. Kategorički histogrami za varjable kod kojih je *dokazana* značajna statistička razlika u odnosu na varijablu Th 75 % (nastavak slike)

8.1.3. Analiza varijanse u odnosu na grupne varijable K 75% i K 50%

Mann-Whitney test je sproveden na osnovu dve grupne varijable kalijuma, K 75 % i K 50 %, kako bi se doneo zaključak o tome koji kriterijum vrši adekvatniju podelu uzorka podzemnih voda na dve populacije.

Analiza značajnosti razlika hidrohemijskih parametara u odnosu na grupnu varijablu K 75 % izdvojila je sledeće značajne parametre: pH vrednost, sadržaj gasa CO₂, Na, Ca, Mg, HCO₃, Cl, Si, Th i TDS, kao i parametre radioaktivnosti ukupnu α i β aktivnost i koncentracije ²²⁶Ra i ⁴⁰K. Ostali hidrohemijski parametri (T, Eh, SO₄, U) nisu ukazivali na statistički značajne razlike ($p > 0.05$) (Tabela 8.3.).

Tabela 8.3. Testiranje značajnosti razlika hidrohemijskih parametara u odnosu na K 75% (oznake kao u Tabeli 8.1.)

	ΣR_0	ΣR_1	U	Z	p	N ₀	N ₁
T	9103.0	2987.0	2200.0	-0.09	0.9254	117	38
pH	10788.0	1302.0	561.0	6.91	0.0000	117	38
Eh	8873.0	3217.0	1970.0	-1.05	0.2936	117	38
CO₂	2967.5	2810.5	192.5	-6.93	0.0000	74	33
Ca	8243.5	3846.5	1340.5	-3.67	0.0002	117	38
Mg	8636.0	3454.0	1733.0	-2.04	0.0417	117	38
Na	7189.5	4900.5	286.5	-8.05	0.0000	117	38
K	6903.0	5187.0	0.0	-9.24	0.0000	117	38
HCO₃	7135.0	4955.0	232.0	-8.28	0.0000	117	38
SO₄	8999.0	3091.0	2096.0	-0.53	0.5988	117	38
Cl	8009.0	4081.0	1106.0	-4.64	0.0000	117	38
Si	7015.0	3716.0	1129.0	-4.11	0.0000	108	38
U	9520.0	2570.0	1829.0	1.64	0.1017	117	38
Th	8547.0	3543.0	1644.0	-2.41	0.0161	117	38
TDS	7161.0	4929.0	258.0	-8.17	0.0000	117	38
²²⁶Ra	3074.500	1678.500	589.5000	-2.85	0.0042	70	27
α	3097.000	1754.000	612.0000	-2.89	0.0038	70	28
β	3017.500	2235.500	242.5000	-5.94	0.0000	74	28
⁴⁰K	2967.000	2286.000	192.0000	-6.32	0.0000	74	28

Kada je u pitanju M-Wh test u odnosu na varijablu K 50 %, izdvojili su se sledeći statistički značajni parametri: T, pH vrednost, sadržaja gasa CO₂, Na, Ca, Mg, HCO₃, Cl, Si, U, Th i TDS, kao i ukupna α i β aktivnost podzemnih voda i koncentracije radionuklida ²²⁶Ra i ⁴. Parametri Eh, Mg i SO₄ nisu pokazivali značajne statističke razlike u odnosu na navedenu varijablu (Tabela 8.4.).

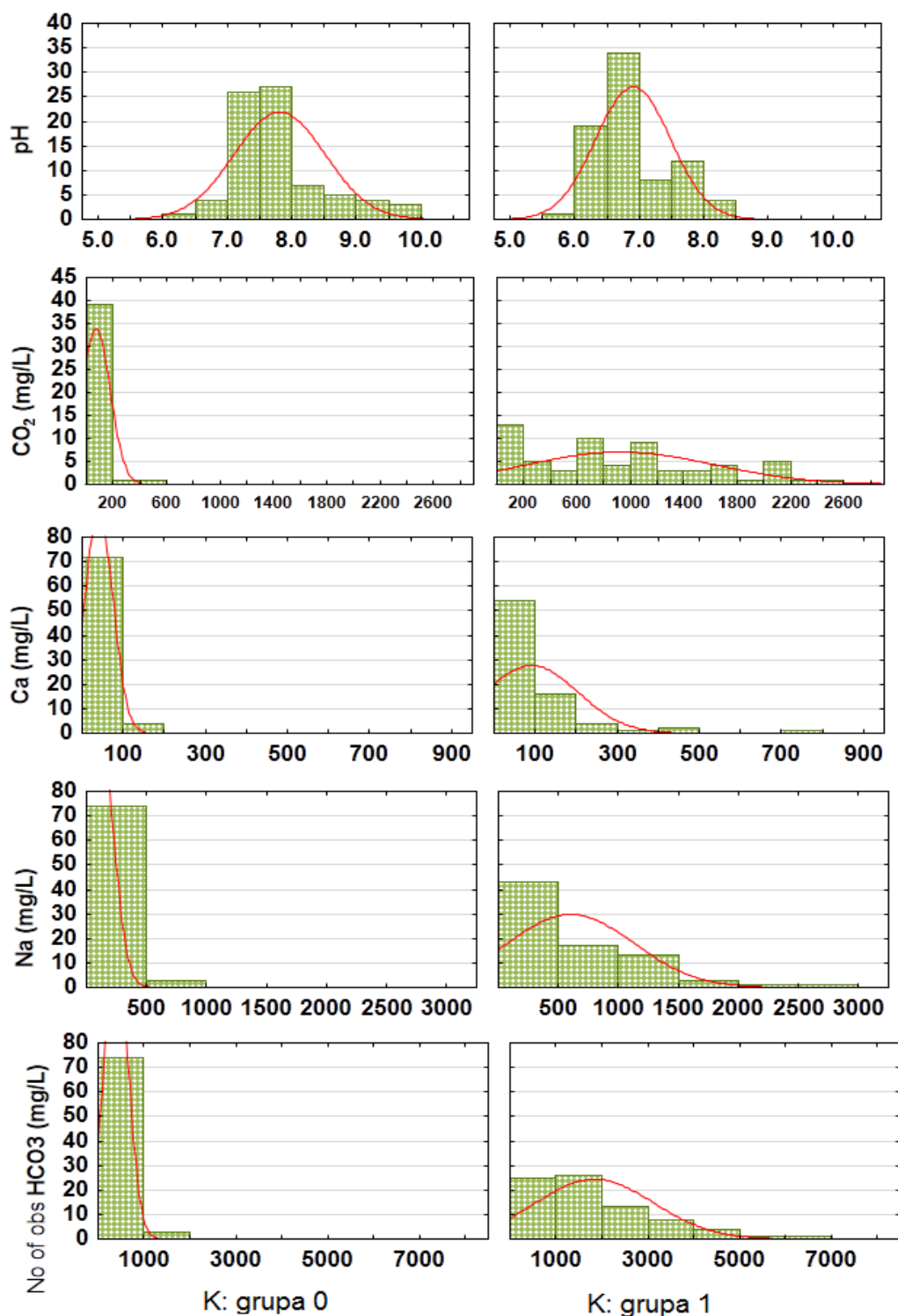
Varijabla K 50 % je pokazala veći broj statistički značajnih razlika, što je predstavljalo i konačan kriterijum za podelu populacija podzemnih voda prema sadržaju K.

Tabela 8.4. Testiranje značajnosti razlika hidrohemijskih parametara u odnosu na K 50% (oznake kao u Tabeli 8.1.)

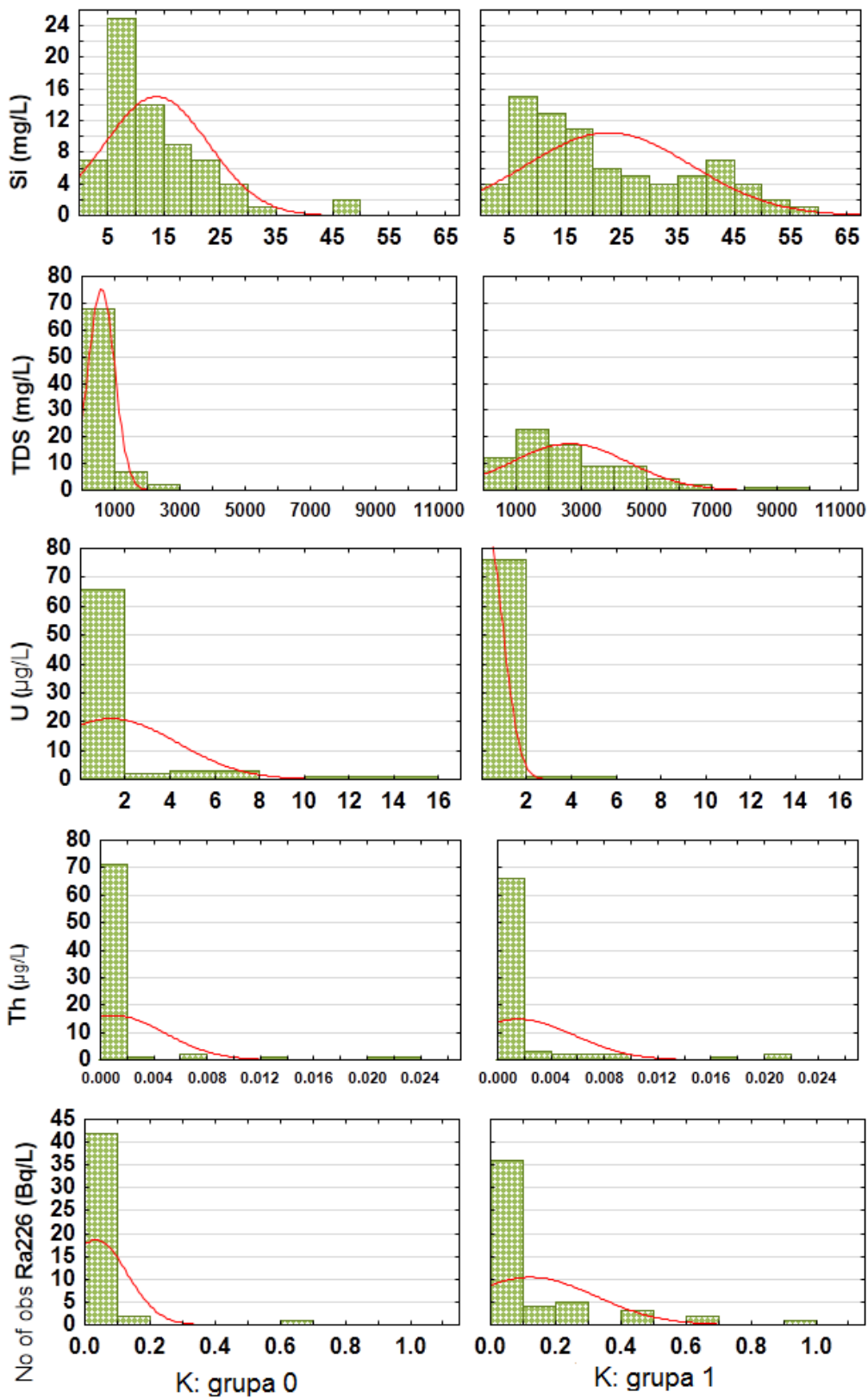
	ΣR_0	ΣR_1	U	Z	p	N ₀	N ₁
T	5404.5	6685.5	2401.5	-2.15	0.0315	77	78
pH	8049.0	4041.0	960.0	7.31	0.0000	77	78
Eh	6476.0	5614.0	2533.0	1.68	0.0929	77	78
CO₂	1326.0	4452.0	291.0	-6.96	0.0000	45	62
Ca	4962.5	7127.5	1959.5	-3.73	0.0002	77	78
Mg	5494.0	6596.0	2491.0	-1.83	0.0672	77	78
Na	3516.5	8573.5	513.5	-8.91	0.0000	77	78
HCO₃	3420.0	8670.0	417.0	-9.25	0.0000	77	78
SO₄	5723.5	6366.5	2720.5	-1.01	0.3129	77	78
Cl	3895.0	8195.0	892.0	-7.55	0.0000	77	78
TDS	3347.0	8743.0	344.0	-9.51	0.0000	77	78
Si	4095.0	6636.0	1680.0	-3.83	0.0001	69	77
U	7460.0	4630.0	1549.0	5.20	0.0000	77	78
Th	5389.5	6700.5	2386.5	-2.20	0.0275	77	78
²²⁶Ra	1856.5	2896.5	821.5	-2.52	0.0118	45	52
α	1749.0	3102.0	714.0	-3.41	0.0007	45	53
β	1457.5	3795.5	329.5	-6.46	0.0000	47	55
⁴⁰K	1552.0	3701.0	424.0	-5.83	0.0000	47	55

Za hidrohemijske parametre kod kojih je dokazano prisustvo značajnih statističkih razlika u odnosu na grupnu promjenljivu K 50 %, konstruisani su histogrami koji ukazuju na razlike u distribucijama hidrohemijskih parametara (Slika 8.3.). Koncentracije kalijuma su povišene u podzemnim vodama koje se odlikuju povišenim temperaturama, niskim pH vrednostima (povišenim sadržajem gasa CO₂), i povišenim sadržajem rastvorenih jona

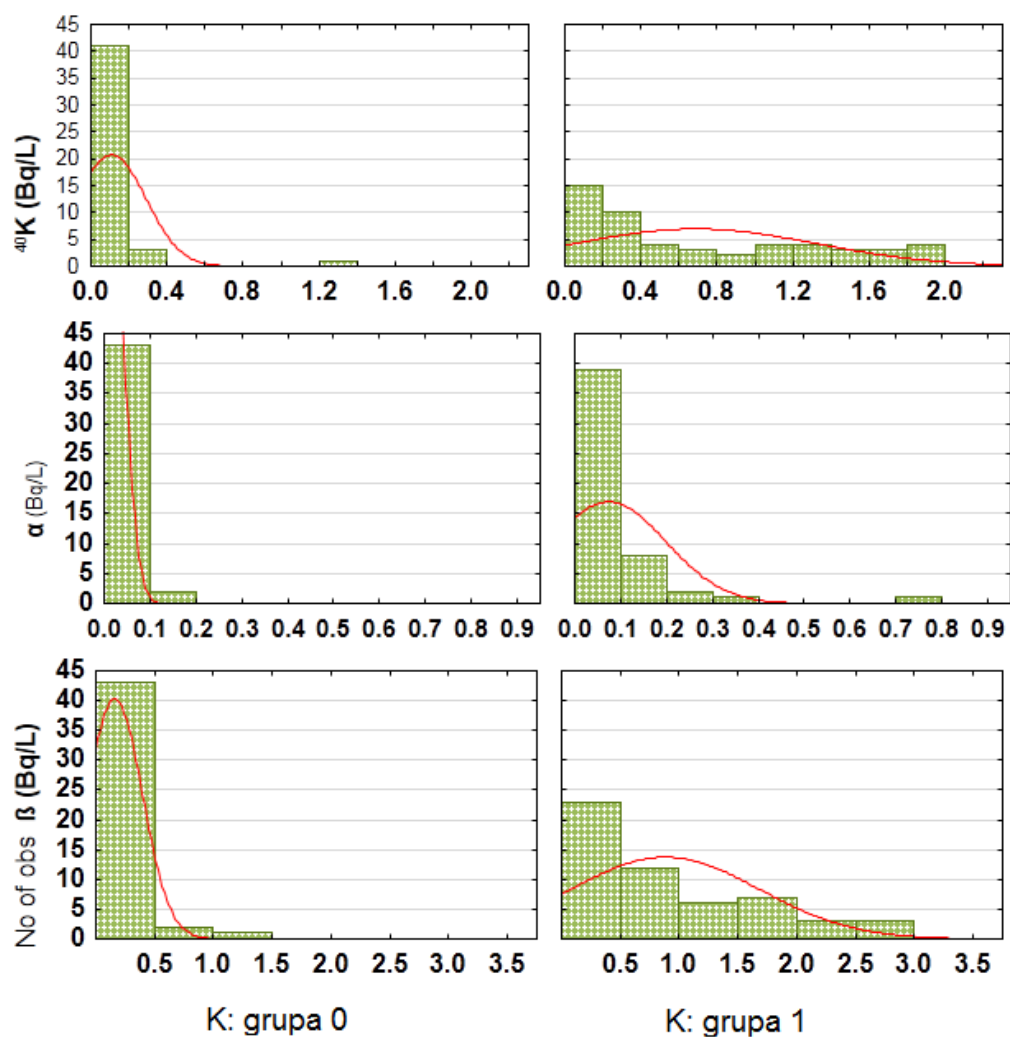
(Ca, Na, HCO₃, Si, SO₄, Cl) i TDS vrednosti. U grupi podzemnih voda sa vikosim sadržajima K, uočavaju se povišene α i β aktivnosti i koncentracije ²²⁶Ra.



Slika 8.3. Kategorički histogrami za varjable kod kojih je dokazana značajna statistička razlika u odnosu na varijablu K 50 %



Slika 8.3. Kategorički histogrami za varjable kod kojih je dokazana značajna statistička razlika u odnosu na varijablu K 50 % (nastavak slike)



Slika 8.3. Kategorički histogrami za varjable kod kojih je dokazana značajna statistička razlika u odnosu na varijablu K 50 % (nastavak slike)

8.2. Analiza varijanse primenom Kruskal-Wallis testa

Kruskal-Wallis test (K-W) je neparametarski test koji se koristi za procenu značajnosti razlika merene varijable u odnosu na nominalnu (kategoričku) varijablu koja ima tri ili više grupa. Nulta hipoteza K-W testa je da uzorci potiču iz iste populacije, dok je alternativna hipoteza da uzorci imaju poreklo iz različitih populacija (Kruskal and Wallis 1952). Statistika testa H se može iskazati jednačinom:

$$H = (N - 1) \frac{\sum_{i=1}^g (r_i - r)^2}{\sum_{i=1}^g \frac{\sum_{j=1}^{n_i} (r_{ij} - r)^2}{n_i}}$$

Gde je:

H- statistika K-W testa

N – ukupni broj opservacija u svim uzorcima

n_i – broj opservacija u grupi i

r_{ij} – rank opservacija j iz grupe i

Statistika Kruskal-Wallis testa je približna χ -kvadrat distribuciji, a test daje najbolje rezultate u slučaju kada broj stepeni slobode $k-1$ ne prelazi 5. Ako je izračunata vrednost testa H, veća od kritične χ -kvadrat vrednost, odbacuje se nulta hipoteza i smatra se da uzorci potiču iz različitih populacije (Spurrier 2003).

Primena K-W testa podrazumeva pretpostavke da su uzorci koji predstavljaju populaciju slučajni i da su podaci u analiziranim grupama nezavisni.

8.2.1. Analiza varijanse hidrohemijskih tipova podzemnih voda

Na osnovu komponenti osnovnog hemijskog sastava izdvojene su tri hidrohemijske facije: Na-HCO₃, Ca-HCO₃ i Mg-HCO₃ tipovi voda. U cilju određivanja postojanja značajnih statističkih razlika koncentracija prirodnih radioaktivnih elemenata u izdvojenim tipovima voda, primenjena je K-W analiza varijanse (Tabela 8.5.).

Tabela 8.5. Kruskal-Wallis statistika nezavisnih varijabli u odnosu na tipove podzemnih voda (H- statistika K-W testa, ΣR – suma rankova, Mean R – srednja vrednost rankova)

		K: K-W $p=0.0000$ H(2, N:155) =42.2		U: K-W $p=.0000$ H(2, N: 155) =28.97		Th: K-W $p=.0014$ H (2, N:155) =13.1	
Grupa	N	ΣR	Mean R	ΣR	Mean R	ΣR	Mean R
Na-HCO₃	96	9250	96.35	6039	62.91	7960	82.92
Ca-HCO₃	34	1659	48.79	3603	105.97	2921	85.91
Mg-HCO₃	25	1181	47.24	2448	97.92	1209	48.36

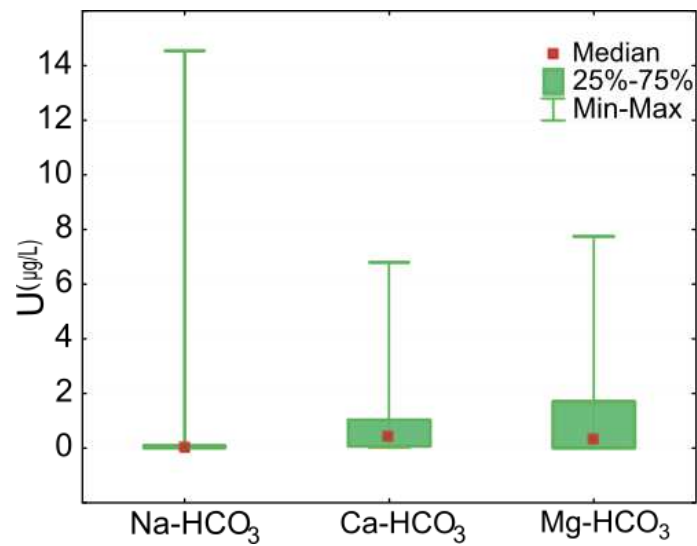
Na osnovu statistike K-W testa, uočava se da sva tri analizirana elementa pokazuju značajne statističke razlike u izdvojenim tipovima voda ($p < 0.05$ za sve tri varijable) (Tabela 8.5.). Post-hoc analizom značajnosti razlika koncentracija U, Th i K prema tipovima voda, mogu se konstatovati različiti odnosi koncentracija prema tipovima podzemnih voda (Tabela 8.6, Slika 8.4.).

Tabela 8.6. Post-hoc test U, Th i K prema različitim tipovima podzemnih voda

		Na-HCO ₃	Ca-HCO ₃	Mg-HCO ₃
U	Na-HCO ₃		4.81	3.47
	Ca-HCO ₃	4.81		0.68
	Mg-HCO ₃	3.47	0.68	
Th	Na-HCO ₃		0.33	3.43
	Ca-HCO ₃	0.33		3.18
	Mg-HCO ₃	3.43	3.18	
K	Na-HCO ₃		5.31	4.87
	Ca-HCO ₃	5.31		0.13
	Mg-HCO ₃	4.87	0.13	

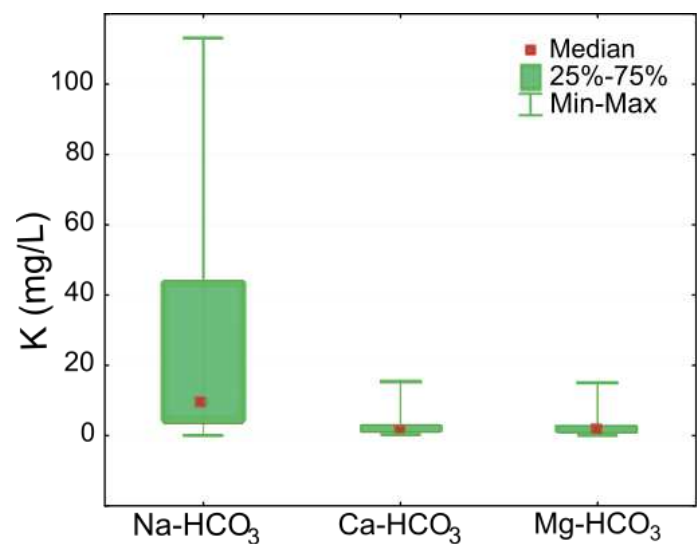
Analiza srednjih vrednosti rank-ova (mean R) koncentracija urana u podzemnim vodama pokazuje izražene veće srednje vrednosti rankova kod Ca-HCO₃ i Mg-HCO₃ tipa voda u odnosu na Na-HCO₃ tip podzemnih voda (Tabela 8.5). Međutim, značajnost Na-HCO₃ tipa podzemnih voda se odlikuje prisustvom ekstremnih koncentracija urana. Grupe Ca-

HCO₃ i Mg-HCO₃ podzemnih voda ne pokazuju međusobne značajne statističke razlike, kada su koncentracije U u pitanju.



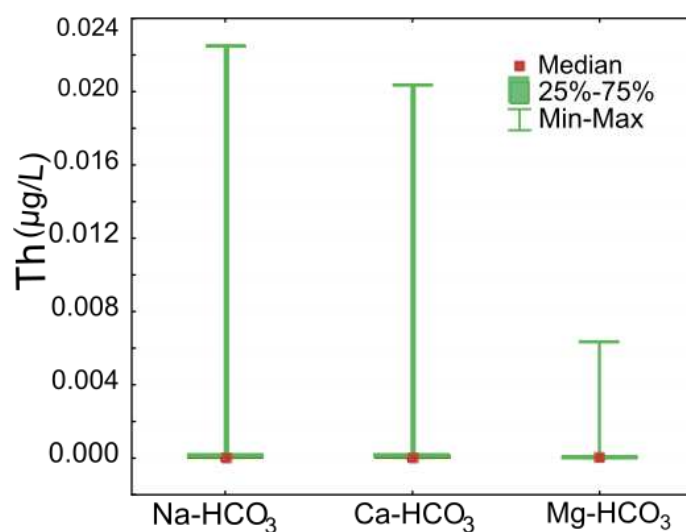
Slika 8.4. Distribucija koncentracija U prema izdvojenim tipovima podzemnih voda

Post-hoc analiza K prema izdvojenim tipovima podzemnih voda pokazala je da se Na-HCO₃ tip podzemnih voda izdvaja kao najznačajna grupa kada su u pitanju srednje vrednosti rankova i ekstremne koncentracije K. Između Ca-HCO₃ i Mg-HCO₃ tipova voda nisu potvrđene značajne statističke razlike, i obe grupe se odlikuju izuzetno niskim koncentracijama K.



Slika 8.5. Distribucija koncentracija K prema izdvojenim tipovima podzemnih voda

Na osnovu rezultata analize varijanse koncentracija Th, može se konstatovati da se Mg-HCO₃ tip podzemnih voda odlikuje najnižim srednjim vrednostima rankova, što daljom post-hoc analizom potvrđuju i značajne statističke razlike između navedene grupe sa Na-HCO₃ i Ca-HCO₃ tipom podzemnih voda. Najviše sume rankova se javljaju u grupi Na-HCO₃ tipa. Post-hoc analizom se ne izdvajaju značajne razlike između Na-HCO₃ i Ca-HCO₃ grupa podzemnih voda, što ukazuje da obe sredine mogu biti pogodne za pojavu povišenih koncentracija Th.



Slika 8.6. Distribucija koncentracija Th prema izdvojenim tipovima podzemnih voda

Na osnovu K-W analize koncentracija prirodnih radioaktivnih elemenata prema izdvojenim tipovima podzemnih voda, ističu se razlike u distribuciji koncentracija prirodnih radioaktivnih elemenata u podzemnim vodama, pri čemu je zajedničko za sva tri elementa prisustvo ekstremnih vrednosti u Na-HCO₃ tipu podzemnih voda.

8.2.2. Analiza varijanse podzemnih voda izdvojenih geohemijskih sredina

U cilju ispitivanja postojanja uticaja izdvojenih geohemijskih sredina na distribuciju U, Th i K u podzemnim vodama, primenjena je neparametarska analiza varijanse. Podzemne vode su obuhvatile 6 grupa (Tabela 8.7.). Područja Plavne i Bujanovca (označena brojevima 7 i 8) neće biti uvedena u analizu varijanse, već će koncentracije U, Th i K u grupama 7 i 8 biti prikazane grafički, kako bi se izvršilo poređenje sa prethodno izdvojenim grupama.

Tabela 8.7. Numeričke vrednosti kategoričke geohemijske varijable

Oblast	Kod
Zona gornjokrednog magmatizma istočne Srbije	1
Oligocensko-miocenski magmatski pojas	2
Intrakontinentalni tercijarni baseni	3
Ofiolitski pojas	4
Panonski basen	5
Obodna zona Panonskog basena	6
<i>Područje Plavne</i>	7
<i>Područje Bujanovca</i>	8

Poređenje koncentracija prema izdvojenim grupama obuhvatilo je 144 pojave podzemnih voda i izdvojile su se značajne statističke razlike kada su u pitanju koncentracije U ($p=0.0008$) i Th ($p=0.0003$), dok su kod koncentracija kalijuma grupe izdvojene sa najmanjom statističkom značajnošću $p=0.024$ (Tabela 8.8.).

Tabela 8.8. Kruskal-Wallis analiza koncentracija U, Th i K prema izdvojenim grupama podzemnih voda (ΣR – suma rankova, Mean R – srednja vrednost rankova)

Grupa	N	K: Kruskal-Wallis test: $H(5, N=144) = 12.87212$ $p = .0246$		U: Kruskal-Wallis test: $H(5, N=144) = 21.08905$ $p = .0008$		Th: Kruskal-Wallis test: $H(5, N=144) = 22.96684$ $p = .0003$	
		ΣR	Mean R	ΣR	Mean R	ΣR	Mean R
1	9	366	40.66	896	99.56	792	88
2	29	2213.5	76.33	2298	79.24	2471	85.21
3	35	2855	81.57	2604	74.40	1870.5	53.44
4	27	1548.5	57.35	1997	73.96	1453.5	53.83
5	24	2039	84.96	1931	80.46	2206.5	91.94
6	20	1418	70.90	714	35.70	1646.5	82.33

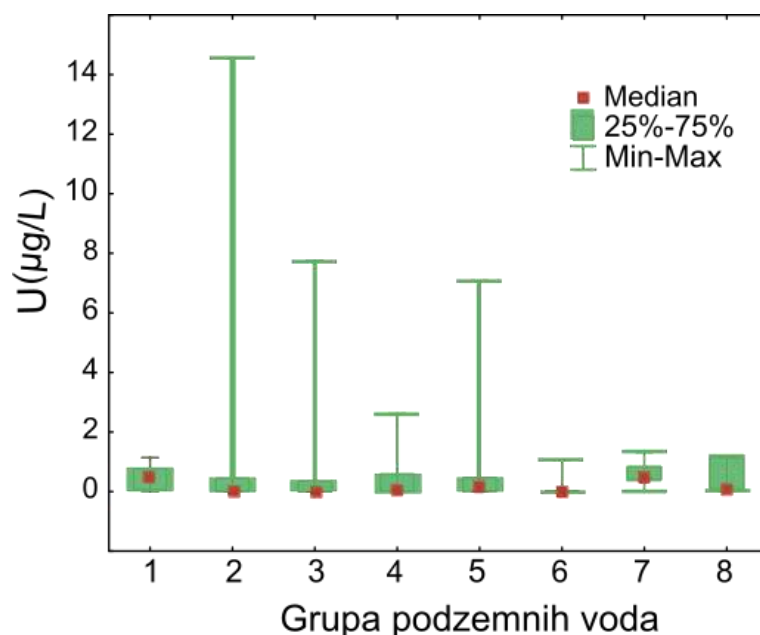
U cilju utvrđivanja pojedinačnih značajnosti razlika među izdvojenim grupama urađena je i uporedna analiza srednjih vrednosti rankova (Mean Rank), što predstavlja post-hoc

test analize varijanse (Tabela 8.9.). Uporedni prikaz koncentracija U, Th i K prema izdvojenim grupama je predstavljen *box-plot* dijagramima (Slike 8.7, 8.8, 8.9).

Tabela 8.9. Post-hoc test za varijable: U, Th i K prema izdvojenim grupama podzemnih voda

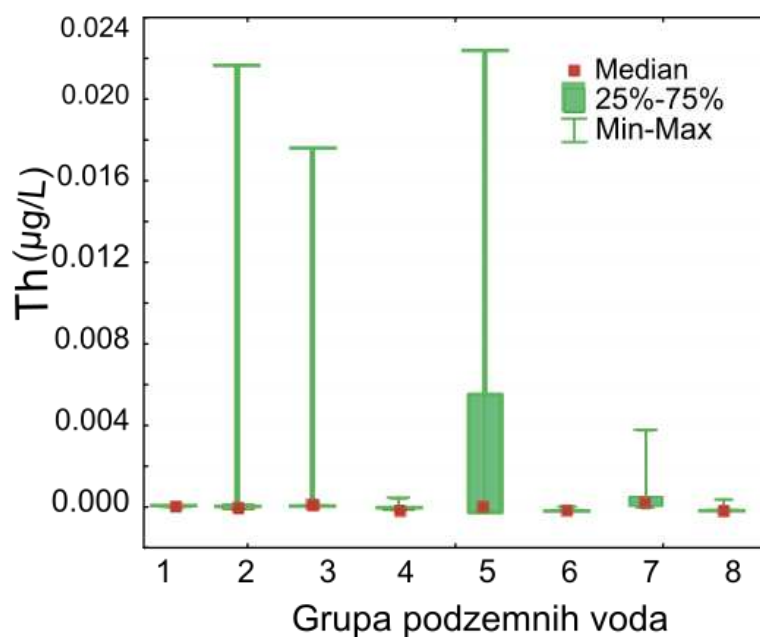
		1	2	3	4	5	6
U	1		1.28	1.61	1.59	1.17	3.81
	2	1.28		0.46	0.47	0.11	3.59
	3	1.61	0.46		0.04	0.55	3.31
	4	1.59	0.47	0.04		0.56	3.11
	5	1.17	0.11	0.55	0.56		3.54
	6	3.81	3.59	3.31	3.11	3.54	
Th	1		0.18	2.22	2.13	0.24	0.34
	2	0.18		3.03	2.81	0.58	0.28
	3	2.22	3.03		0.04	3.48	2.47
	4	2.13	2.81	0.04		3.26	2.32
	5	0.24	0.58	3.48	3.26		0.76
	6	0.34	0.24	2.47	2.31	0.76	
K	1		2.24	2.62	1.04	2.72	1.81
	2	2.24		0.50	1.70	0.75	0.48
	3	2.62	0.50		2.27	0.31	0.91
	4	1.04	1.70	2.27		2.36	1.10
	5	2.72	0.75	0.31	2.36		1.11
	6	1.81	0.45	0.9	1.10	1.11	

Najveći broj statistički značajnih razlika, u pogledu koncentracija U, je izdvojen u odnosu na grupu 6, odnosno na pojave podzemnih voda iz Panonskog basena. Ova grupa se odlikuje najnižim koncentracijama urana među izdvojenim grupama. Ostale grupe nisu postigle značajne statističke razlike, što je posledica migracionih osobina U (Tabela 8.8.).

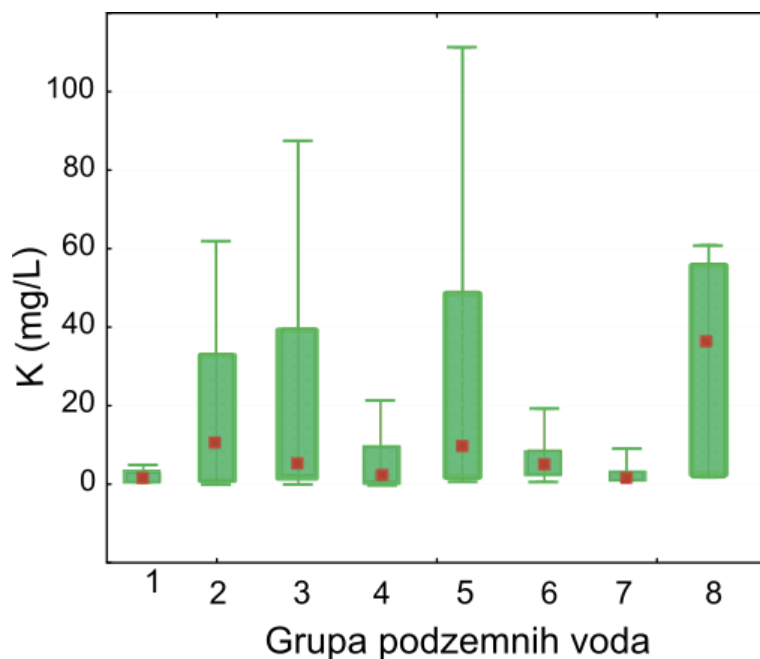


Slika 8.7. Box-plot dijagram koncentracija U prema izdvojenim geološkim sredinama. Povišene koncentracije urana su prisutne u izdanima formiranim u magmatskim stenama oligocensko-miocene starosti (grupa 2), u intrakontinentalnim tercijarnim basenima (grupa 3) i u obodnoj zoni Panonskog basena (grupa 5) (Slika 8.7.). Sa najvišom srednjom vrednošću rankova izdvaja se grupa podzemnih voda iz istočne Srbije, u kojima koncentracije urana osciliraju u veoma maloj meri. U podzemnim vodama Plavne i Bujanovca nisu izdvojene anomalne koncentracije U.

Kada su u pitanju koncentracije Th, statistički značajne razlike su ostvarene između podzemnih voda formiranih u magmatskim stenama oligocensko-miocenske starosti (grupa 2) u odnosu na grupu voda iz tercijarnih basena (grupa 3, $p=0.03$). Obe grupe se odlikuju ekstremnim (detektovanim) vrednostima Th u odnosu na razmatrani set podataka. Značajna statistička razlika je postignuta između voda iz magmatskog pojasa (grupa 2) sa podzemnim vodama koje potiču iz ofiolitskog pojasa (grupa 4, $p=0.07$). Na dijagramu 8.8. se može uočiti prisustvo veoma niskih koncentracija Th u podzemnim vodama iz ofiolita, kao i u vodama iz istočne Srbije (grupa 1), Panonskog basena (grupa 6) i sa područja Bujanovca (grupa 8). Grupa voda iz obodne zone Panonskog basena se odlikuje najvišim koncentracijama Th, kao i najvišim srednjim vrednostima rankova.



Slika 8.8. Box-plot dijagram koncentracija Th u izdvojenim geohemijskim sredinama. Najznačajnije statističke razlike u pogledu koncentracija K su ostvarene između grupe podzemnih voda iz obodne zone Panonskog basena (grupa 5, koja se odlikuje ekstremnim koncentracijama K) i grupe podzemnih voda iz istočne Srbije (grupa 1, koja se odlikuje najnižim koncentracijama K). Takođe, konstatovane su značajne statističke razlike između grupe 5 i podzemnih voda iz ofiolitskog pojasa (grupa 4).



Slika 8.9. Box-plot dijagram koncentracija K u izdvojenim geološkim sredinama

Pojave podzemnih voda koje pripadaju grupama 2, 3 i 5 se izdvajaju po najvišim koncentracijama K, što se može jasno uočiti na box-plot dijagramima. Podzemne vode Bujanovačkog granitoida se takođe izdvajaju po visokim koncentracijama K, dok se podzemne vode sa područja Plavne odlikuju izuzetno niskim koncentracijama K (Slika 8.9.).

Na osnovu izvedene analize varijanse, odnosno prema konstruisanim dijagramima U, Th i K uočava se da se povišene koncentracije sva tri elementa javljaju u grupama voda vezanih za magmatske stene tercijarne starosti, među kojima se izdvajaju

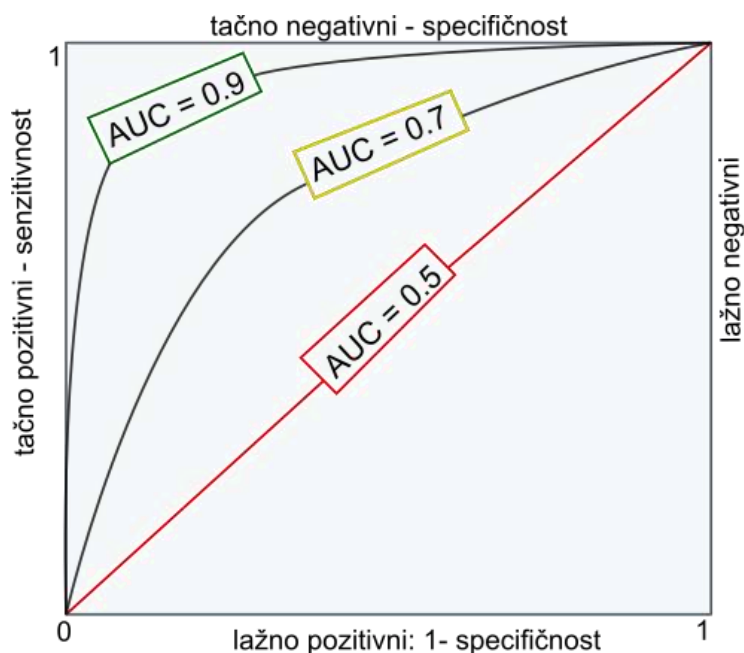
- Grupa 2: Oligocensko-miocenski plutonsko-vulkanski pojas;
- Grupa 3: Manji tercijarni baseni;
- Grupa 5: Obodna zona Panonskog basena

9. ROC ANALIZA

Spearman-ovom korelacionom analizom, M-W testom i K-W post-hoc testom su izdvojeni hidrohemijski parametri koji pokazuju statistički značajne relacije sa prirodnim radioaktivnim elementima u podzemnim vodama. Na osnovu prethodnih statističkih analiza izvršeno je preliminarno definisanje hidrohemijskih uslova u kojima se pojavljuju povišene koncentracije U, Th i K u podzemnim vodama. U cilju definisanja graničnih uslova za svaki od izdvojenih parametara primenjena je ROC analiza.

ROC analiza je sprovedena na dihotomnim varijablama U 75 %, Th 75 % i K 50 %, koje su kao i u prethodnim analizama imale u osnovi binarni kod: 0 - pojave koje nisu od interesa (u ovom slučaju niske koncentracije U, Th i K) i 1- pojave od interesa (povišene/detektovane koncentracije U, Th i K u podzemnim vodama).

Teoretska ROC kriva je grafička interpretacija koja pronalazi najbolju graničnu vrednost (engl. *cut-off* vrednost) između senzitivnosti (Se) i specifičnosti (Sp) za binarno kodiranu varijablu (Slika 9.1.) (Faraggi and Reiser 2002). Idealno, najbolja granična vrednost (*cut-off*) omogućava najvišu specifičnost i senzitivnost u isto vreme, i takva tačka teži da zauzme poziciju u gornjem levom uglu dijagrama na ROC krivoj (Fan et al. 2006).



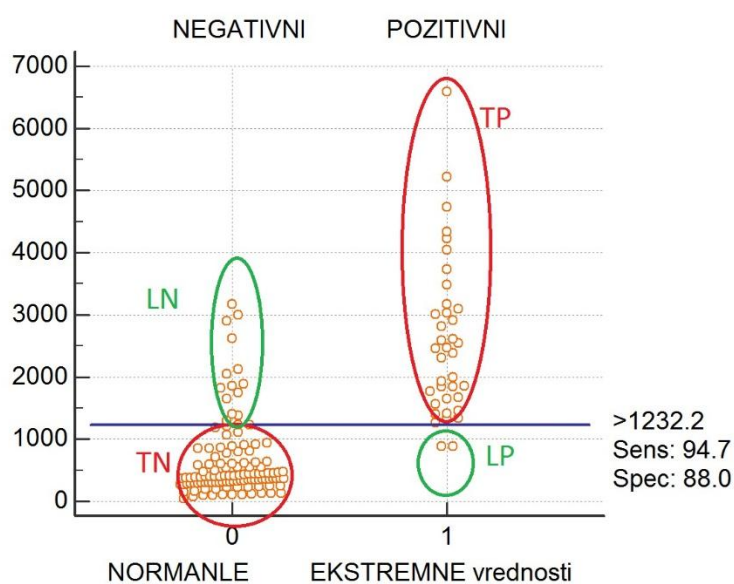
Slika 9.1. Teoretska ROC kriva: značenje osa i oblik ROC krive sa različitim AUC vrednostima (Janičić and Novović 2011, modifikovano).

Primer rasporeda podataka unutar definisanog graničnog skora pomoću klasifikatora ROC analize je prikazan na Slici 9.2. Senzitivnost se definiše kao sposobnost instrumenta da pokaže pozitivni rezultat kod pojava koje su zaista tačno pozitivne, proporcija tačno pozitivnih rezultata se može izraziti kao (Janičić and Novović 2011):

$$Se = TP/(LP+TP).$$

Specifičnost testa predstavlja ocenu lažno-pozitivnih rezultata i prikazuje se sledećim odnosom:

$$Sp = TN/(LN+TN).$$



Slika 9.2. Primer distribucije skorova tačno pozitivnih (TP), tačno negativnih (TN), lažno pozitivnih (LP) i lažno negativnih (LN) vrednosti u odnosu na graničnu vrednost koja je predstavljena horizontalnom linijom na dijagramu (granična vrednost > 1232.2)

Test koji se karakteriše dobro postavljenim graničnim skorom, treba da ima što manji broj LN rezultata (da ima veliku Sp), a da pri tome broj LP rezultata ne bude previše veliki. Kako je cilj da Se i Sp testa budu što veće, za graničnu vrednost se uzima rezultat čiji zbir senzitivnosti i specifičnosti predstavlja najveću vrednost (u slučaju varijabli sa otklonom u desnu stranu prihvata se najmanji zbir Se i Sp).

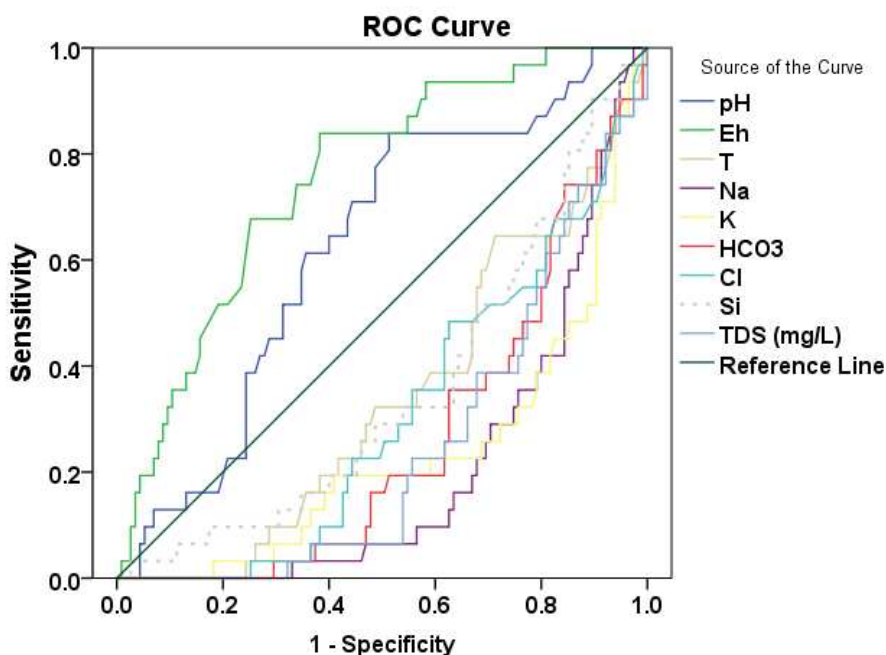
Najčešće upotrebljavan indeks za procenu tačnosti testa je AUC (oblast pod krivom, engl. *Area under the curve*). Vrednost AUC može da se nađe u intervalu 0 – 1. Kada je AUC <0.5 test nema dijagnostičku moć, u slučaju kada se vrednost AUC nalazi u intervalu

0.5 – 0.6, smatra se da test ima lošu prognoznu moć, dok se približavanjem vrednosti 1 povećava dijagnostička tačnost testa (Reiser and Guttman 1986, Obuchowski and Lieber 2004).

ROC krivom se mogu testirati podaci bez obzira na vrstu distribucije kojoj se pokoravaju. Dobra pouzdanost ROC analize se postiže pri analiziranju uzorka koji broji više od 100 observacija, a sadrži jednak broj uzoraka u ispitivanim grupama (van Erkel and Pattynama 1998).

9.1. ROC analiza uticaja izdvojenih promenljivih na pojavu povišenih koncentracija U u podzemnim vodama

Na osnovu M-W analize izdvojeni su hidrohemijski parametri (T, Eh, pH, CO₂, K, Na, HCO₃, Cl, Si i TDS) kod kojih postoje statistički značajne razlike u odnosu na grupnu varijablu U 75 %. Pošto su pH vrednost i CO₂ u uzajamnoj korelacionoj zavisnosti ($r_s = -0.9$), a za CO₂ je izvršen manji broj merenja, u ROC analizi će se testirati pH vrednost podzemnih voda. Cilj ROC analize je da se pronađu granične vrednosti hidrohemijskih parametara koje imaju uticaj na distribuciju U u podzemnim vodama.



Slika 9.3. ROC krive izdvojenih hidrohemijskih parametara u odnosu na varijablu U 75%

Varijable Eh i pH vrednosti imaju otklon ka levom gornjem uglu, dok ostale varijable imaju otklon ka desnom donjem uglu (Slika 9.3.). Bez obzira na položaj otklona, ukoliko analizirani parametri statistički značajno odstupaju od referentne linije ($p < 0.05$) smatraju se dobrim prediktorima, pri čemu se vrednost 1-AUC uzima kao indeks određivanja tačnosti testa (Tabela 9.1.).

Tabela 9.1. Prikaz površine ispod krive, standardna greška, značajnost i interval poverenja

Varijable	AUC	1 - AUC	Std. greška	p	95% interval poverenja	
					Donja granica	Gornja granica
pH	0.632		.048	.015	.537	.726
Eh	0.721		.046	.000	.631	.812
T	0.322	0.678	.046	.001	.232	.413
K	0.226	0.774	.043	.000	.142	.311
Na	0.206	0.794	.036	.000	.135	.277
Si	0.355	0.645	.036	.002	.202	.368
Cl	0.318	0.682	.046	.001	.228	.409
HCO₃	0.261	0.739	.041	.000	.181	.340
TDS	0.250	0.750	.040	.000	.172	.328

Pošto su zadovoljeni kriterijumi diskriminantne moći testa za sve analizirane parametre fizičko-hemijskog sastava podzemnih voda (AUC u intervalu: 0.678 – 0.794, pri $p < 0.05$), određene su granične vrednosti za ispitivane parametre (Tabela 9.2).

Kriva pH vrednosti jednim delom preseca referentnu liniju i zauzima najmanju površinu pod ROC krivom od analiziranih parametara, odnosno ima AUC vrednost od 0.632 (pri statističkoj značajnosti $p = 0.015$). Činjenica da opseg pH vrednosti podzemnih voda oscilira u statistički malom intervalu otežava definisanje granične vrednosti pH indeksa pomoću ROC krive.

Tabela 9.2. Granične vrednosti, veličine Se i Sp za analizirane hidrohemijske parametre

Parametar	Granična vrednost	Se	Sp
pH	>7.05	87.2	48.3
T (°C)	≤19.7	66.7	64.7
Eh (mV)	>197	76.9	61.2
K (mg/L)	≤2	71.8	78.4
Na (mg/L)	≤144	89.7	62.1
Cl (mg/L)	≤51.76	89.7	42.2
HCO ₃ (mg/L)	≤549	84.6	61.2
Si (mg/L)	≤11.39	68.7	64.0
TDS (mg/L)	≤1131	94.9	53.4

Dobijena granična pH vrednost iznosi: $\text{pH} > 7.05$, sa rezultatima testa koji pokazuju veliku senzitivnost ($\text{Se} = 87.2$). Ovakva vrednost Se pokazuje da se najveći broj pojava koje pripadaju grupi sa ekstremnim vrednostima U odlikuje pH vrednošću iznad izdvojenog graničnog skora od 7.05. Manji broj pojava podzemnih voda se odlikuje pH vrednošću nižom od 7.05 i sadrži povišene koncentracije urana. U pitanju su ugljikisele vode koje se javljaju u kruševačkom tercijarnom basenu, obodnoj zoni Panonskog basena (granitoidu Bukulje) i granitoidu Bujanovca. Izuzetno niska specifičnost testa ($\text{Sp} = 48.3$) ukazuje na veliki broj lažno negativnih vrednosti u izdvojenim grupama. Ovakav model upućuje na činjenicu da je u prirodi prisutan veliki broj podzemnih voda sa pH vrednošću iznad 7.05 koje sadrže niske koncentracije ovog elementa. S obzirom da cilj istraživanja predstavlja definisanje uslova u kojima dolazi do povišenih koncentracija U u podzemnim vodama, a imajući u vidu da je u velikom broju radova pH indeks istaknut kao jedan od osnovnih parametara sa uticajem na migraciju U, definisana granična vrednost će biti razmatrana u daljoj statističkoj analizi.

Važan parametar sa uticajem na migraciju urana u podzemnim vodama je oksidoredukcioni potencijal. Na osnovu ROC analize je određena granična vrednost $\text{Eh} > 197$ mV, što potvrđuje rezultate u prethodnim istraživanjima, da su podzemne vode

oksidacionih sredina pogodan medijum za migraciju urana. Vrednost senzitivnosti testa iznosi 76.9 što ukazuje na veliki broj tačno pozitivnih rezultata, međutim nešto niža vrednost specifičnosti ($Sp = 61.2$) ukazuje na postojanje određenog broja povišenih koncentracija urana koje se nalaze ispod izdvojene granične Eh vrednosti. Pojave obogaćene uranom u redukcionim uslovima, svakako zahtevaju detaljnija istraživanja jer se smatra da je pri takvim uslovima U slabo rastvorljiv i da se nalazi u obliku U(IV) u kom ima znatno manji migracioni afinitet (npr. pojava Višnjičke banje, se odlikuje izmerenim redoks potencijalom $Eh = -22$ mV, pripada grupi podzemnih voda sa povišenim koncentracijama U $7.08 \mu\text{g/L}$).

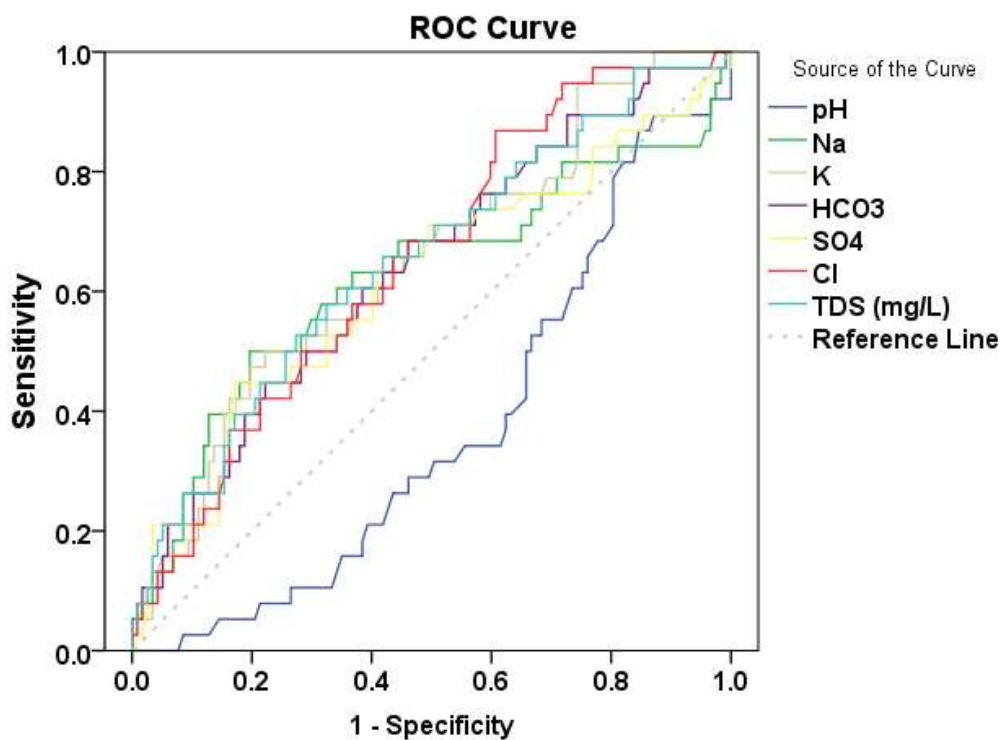
Rezultati ROC analize su pokazali da se podzemne vode sa temperaturom manjom od izdvojene granične ($T \leq 19.7$ °C) odlikuju povišenim koncentracijama U, pri čemu su Se i Sp testa približne i iznose 66.7 i 64.7. U ovom slučaju temperatura podzemnih voda može biti indirektan pokazatelj uslova za pojavu povišenih koncentracija U. Naime, Spearmanova korelaciona analiza je pokazala statistički značajnu korelacionu vezu između parametra T i Eh vrednosti, sa koeficijentom r_s koji iznosi -0.35 (pri $p < 0.05$). Ovakvi odnosi se mogu objasniti uslovima cirkulacije termalnih voda u redukcionim sredinama u kojima je uran u obliku U(IV), što otežava migraciju urana u podzemnim vodama (Kuleff et al. 1980). U uslovima nižih temperatura se najčešće ostvaruju oksidacioni uslovi usled manje dubine zaleganja podzemnih voda ili izloženosti atmosferskom uticaju, u kojima je uran migrativan. Svojevrsan izuzetak čine termalne vode istočne Srbije koje se od ostalih sredina izdvajaju po najvišim srednjim vrednostima rankova urana (K-W test, Mean Rank 99.56). Kako su podzemne vode ove grupe formirane u uslovima kontakta karbonatnih stena i vulkanita, a pH vrednost voda je u intervalu 7-8, u ovim sredinama nastaju pogodni uslovi za formiranje uranil-karbonatnih kompleksa. Osim grupe voda iz istočne Srbije, dve pojave termalnih voda iz tercijarnih granitoida se odlikuju povišenim koncentracijama U, što može da ukaže na cirkulaciju voda kroz stene izuzetno obogaćene uranom.

ROC analiza je pokazala da se povišene koncentracije urana javljaju u podzemnim vodama u kojima je sadržaj $K \leq 2$ mg/L, $Na \leq 144$ mg/L, $Si \leq 11.39$ mg/L i $HCO_3 \leq 549$ mg/L. Skup ovih parametara rezultira činjenicom da se grupa voda sa povišenim koncentracijama U javlja u podzemnim vodama koje se odlikuju nižim ukupnim

mineralizacijama (dobijena granična vrednost za TDS <1131 mg/L sa senzitivnošću testa od 94.9, i sadržajem Cl <52 mg/L). Međutim, mala specifičnost ROC testa za TDS vrednost (Sp =53.4) daje veliki broj lažno negativnih rezultata, odnosno ukazuje na postojanje velikog broja podzemnih voda sa niskim mineralizacijama i ujedno niskim sadržajima U. Ovakvi odnosi hidrohemijskih parametara mogu da ukažu na grupu podzemnih voda koje se formiraju u vulkanskim akviferima i predstavljaju važan izvor urana. Naime, najveće koncentracije U su određene upravo u Na-HCO₃ tipu podzemnih voda formiranih u tercijarnim vulkanitima, a odlikuju se izuzetno niskim TDS vrednostima (TDS = 168 - 235 mg/L). Prethodnom K-W analizom je potvrđeno da se u Na-HCO₃ tipu podzemnih voda javljaju anomalne koncentracije U, ali da Ca-HCO₃ i Mg-HCO₃ tip mogu biti važni za migraciju ovog elementa, posebno u zoni gornjokrednog magmatizma istočne Srbije i intrakontinentalnim basenima.

9.2. ROC analiza uticaja izdvojenih promenljivih na pojavu povišenih koncentracija Th u podzemnim vodama

Na osnovu M-W testa izdvojeni su hidrohemijski parametri: pH, CO₂, Na, K, HCO₃, SO₄, Cl i TDS koji pokazuju značajne statističke razlike u odnosu na dihotomnu varijablu Th 75 %. Ostali hidrohemijski parametri nisu pokazali značajne statističke razlike u grupama podzemnih voda sa niskim i povišenim (detektovanim) koncentracijama Th. Kao i prilikom konstruisanja ROC krive za U, i u ovom slučaju parametar pH vrednosti smatraće se adekvatnim u odnosu na varijablu CO₂, usled kompletnog broja opservacija.



Slika 9.4. ROC krive hidrohemijskih parametara u odnosu na varijablu Th 75 %

Na ROC dijagramu (Slika 9.4.) uočava se da se kriva pH vrednosti nalazi sa desne strane referentne linije sa statistički značajnim odsupanjem ($p= 0.015$). Ostali analizirani parametri se nalaze na levoj strani u odnosu na referentnu liniju, što ukazuje na direktan uticaj parametara na pojavu povišenih koncentracija Th. Svi navedeni hidrohemijski parametri se smatraju dovoljno diskriminantnim jer zadovoljavaju osnovne uslove testa (oblast pod krivom $AUC>0.6$, $p<0.05$). Neophodno je istaći da krive SO₄, Na i pH

vrednosti u jednom delu presecaju referentnu liniju što može da ukaže na odstupanje od kriterijuma za izdvajanje grupa (ili se radi o više različitih kriterijuma za skupove pojava).

Tabela 9.3. Prikaz površine ispod krive, standardna greška, značajnost i interval poverenja

Varijable	AUC	1 - AUC	Std. greška	p	95% interval poverenja	
					Donja granica	Gornja granica
pH	0.369	0.631	.049	.015	.273	.464
Na	0.622		.059	.025	.506	.737
K	0.648		.051	.006	.547	.749
HCO ₃	0.638		.052	.011	.536	.740
SO ₄	0.617		.056	.031	.507	.727
Cl	0.650		.049	.006	.554	.746
TDS	0.651		.052	.005	.548	.753

Granične vrednosti hidrohemijskih parametara i veličine senzitivnosti i specifičnosti su predstavljene u Tabeli 9.4.

Tabela 9.4. Granične vrednosti, veličine senzitivnosti i specifičnosti hidrohemijskih parametara

Parametar	Granična vrednost	Se	Sp
pH	≤7.2	65.8	61.5
Na (mg/L)	>393.4	50.0	80.3
K (mg/L)	>13.32	50.0	77.8
HCO ₃ (mg/L)	>1400	44.7	77.8
SO ₄ (mg/L)	>68.16	44.7	82.9
Cl (mg/L)	>14.18	86.8	39.3
TDS (mg/L)	>1355	57.9	67.5

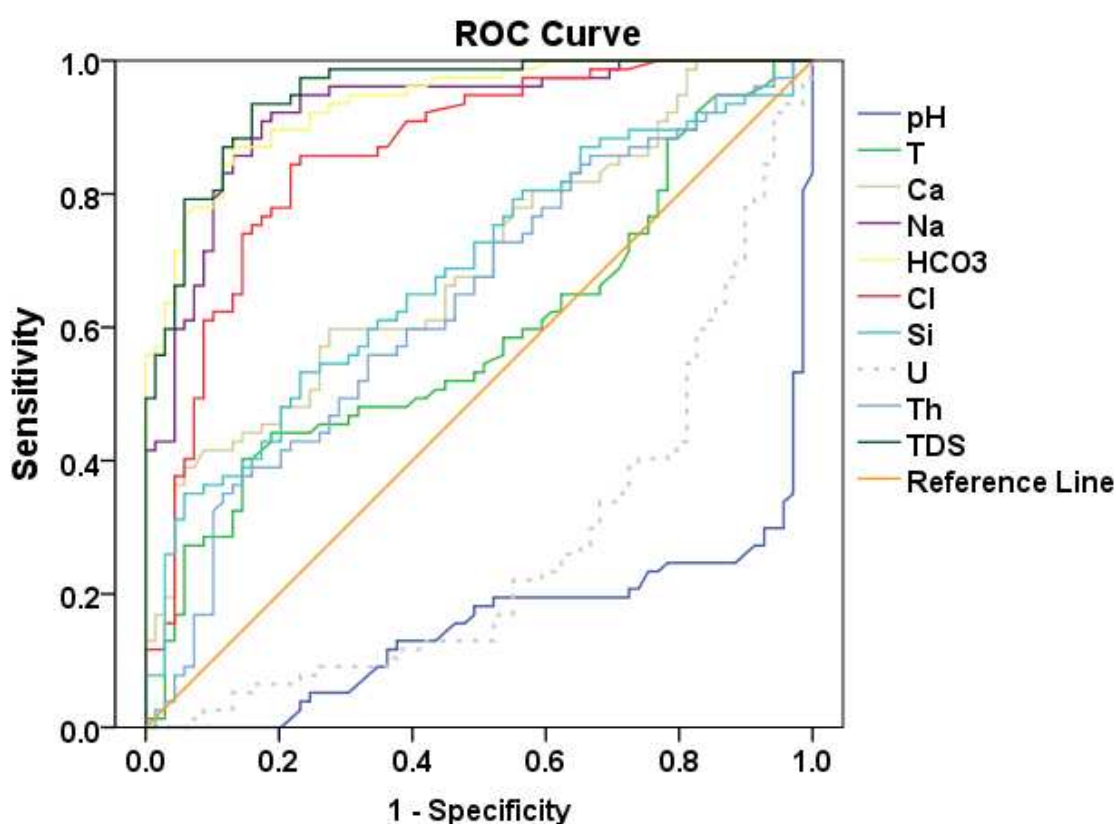
Kriva pH vrednosti preseca referentnu liniju dijagrama 1-Sp u intervalu od 0.8 do 0.9. Navedeni opseg odgovara pH vrednostima kiselih voda (pH 6.3–6.58), u kojima je prisutan najveći broj podataka Th sa vrednostima ispod GD, što bi moglo da utiče na pomeranje kriterijuma pH vrednosti. ROC analizom je dobijena granična vrednost pH ≤ 7.2 , što ukazuje na pojavu povišenih koncentracija Th u podzemnim vodama koje se odlikuju približno neutralnim i kiselim pH vrednostima. Ujednačni odnosi Se i Sp (Se =65.8, Se =64.5) ukazuju na značajna osciliranja koncentracija Th oko izdvojene granične vrednosti. Odstupanje od izdvojene vrednosti pokazuje pojava podzemnih voda sa najvišom koncentracijom Th, koja pripada obodnoj zoni Panonskog basena (pH = 8.8; Th = 0.0022 $\mu\text{g/L}$).

Prethodno sprovedene analize su ukazivale da su podzemne vode povišenih mineralizacija, obogaćene jonima Na i K pogodne sredine za pojavu detektovanih koncentracija Th u podzemnim vodama, što je potvrđeno i ROC analizom. Naime, grupa podzemnih voda sa povišenim koncentracijama Th je izdvojena pri kriterijumu TDS vrednosti >1355 mg/L TDS (Se 58, Sp 68) sa koncentracijama Na >393.4 mg/L (Se 50, Sp 80) i K >13.32 mg/L (Se 50, Sp 78).

Do izluživanja povišenih koncentracija Th u podzemne može doći i u slučaju obogaćenja vodenih rastvora sulfatima i hloridima. Hidrohemijskim modeliranjem je pokazano da su sulfatni i hloridni oblici torijuma često zastupljeni u analiziranim podzemnim vodama, a rezultati M-W testa i Spearman-ova korelaciona analiza su ukazali na statističku zavisnost sulfatnih anjona i Th u vodi. Na osnovu rezultata ROC analize, izdvojena je granična vrednost za sulfate i iznosi $\text{SO}_4 > 68 \text{ mg/L}$ (Se 45, Sp 83). Velika vrednost Sp testa ukazuje na mali broj tačno negativnih rezultata kada je izdvojena granična vrednost u pitanju, pa se može protumačiti da u podzemnim vodama koje sadrže koncentracije SO_4 ispod izdvojene granične vrednosti, uglavnom nisu detektovane koncentracije torijuma. Najveća diskriminantna moć testa je postignuta pri kriterijumu hloridnog jona (AUC =0.65), Cl >14.18 mg/L. Ova granična vrednost je izdvojena sa visokom Se testa (86.8), međutim niska Sp testa (39.3) ukazuje na postojanje velikog broja pojava podzemnih voda sa koncentracijama Cl iznad izdvojene granične u kojima nisu detektovane koncentracije Th.

9.3. ROC analiza uticaja izdvojenih promenljivih na pojavu povišenih koncentracija K u podzemnim vodama

Na osnovu rezultata korelacione analize i M-W testa, varijabla K 50 % je izdvojena kao promenljiva sa najvećim brojem statistički značajnih korelacionih veza sa ostalim hidrohemijskim parametrima. Za parametre kod kojih su prethodnim statističkim analizama dokazane značajne razlike konstruisane su ROC krive (pH, T, CO₂, Na, Ca, HCO₃, Cl, Si, Th, U i TDS) (Slika 9.5.).



Slika 9.5. ROC krive hidrohemijskih parametara u donosu na varijablu K 50 %

ROC krive pH indeksa i koncentracije U pokazuju značajnu statističku pouzdanost ($p=0.000$) i biće razmatrane sa inverznim efektom, pošto se nalaze na desnoj strani dijagrama. Može se konstatovati da parametar temperature podzemnih voda preseca referentnu liniju dijagrama, odnosno nema statističku značajnost na distribuciju K u izdvojenim grupama podzemnih voda ($p = 0.071$, Tabela 9.5.).

Granične vrednosti značajnih hidrohemijskih parametara sa vrednostima Se i Sp su prikazane u Tabeli 9.6.

Analiza ROC krive za pH vrednost pokazuje da se grupa kiselih i blago-kiselih podzemnih voda izdvaja kao pogodna sredina za pojavu povišenih koncentracija K (granična vrednost sa ROC krive: $\text{pH} \leq 6.96$). Površina pod ROC krivom za ovaj parametar je izuzetno visoka i iznosi 0.85, pri čemu Se testa iznosi 69.2, dok je vrednost Sp 96.1. Nešto niže specifičnosti testa ukazuju na prisustvo podzemnih voda sa povišenim pH vrednostima, koje se ujedno karakterišu povišenim koncentracijama K. Radi se o grupi baznih voda iz Panonskog basena koje su formirane u dubljim vodonosnim horizontima ovog basena gde naglašeno prisustvo kalijuma (natrujima i hlorida) ukazuje na visokomineralizovane, zrele vode (Stojković 2013).

Tabela 9.5. Prikaz vrednosti površine ispod ROC krive, standardna greška, značajnost

Varijable	AUC	1 -AUC	Std. greška	p	95% interval poverenja	
					Donja granica	Gornja granica
pH	.154	0.846	.033	.000	.089	.218
T	.587		.047	.071	.494	.680
Ca	.693		.043	.000	.609	.777
Na	.921		.023	.000	.877	.965
HCO ₃	.936		.019	.000	.899	.972
Cl	.859		.031	.000	.798	.921
Si	.684		.044	.000	.598	.770
Th	.608		.046	.004	.548	.728
U	.258	0.742	.040	.000	.179	.336
TDS	.949		.016	.000	.971	.981

Tabela 9.6. Granične vrednosti, veličine senzitivnosti i specifičnosti hidrohemijskih parametara

Parametar	Granična vrednost	Se	Sp
pH	≤6.96	69.2	96.1
Ca (mg/L)	>83.77	39.7	92.2
Na (mg/L)	>106	89.7	83.1
HCO ₃ (mg/L)	>550	85.9	88.3
Cl (mg/L)	>21.6	88.3	77.9
Si (mg/L)	>17.94	53.2	76.8
Th (µg/L)	>0.0002	32.1	84.4
U (µg/L)	≤0.1755	85.9	55.8
TDS (mg/L)	>718.9	92.3	84.4

Parametar TDS i joni Na, HCO₃ i Cl pokazuju najveću diskriminantnu moć ROC testa u odnosu na izdvojenu kriterijumsku vrednost kalijuma. Izdvojene su granične vrednosti koncentracija Na >106 mg/L, Cl >21.6 mg/L, HCO₃ >550 mg/L i TDS >718.9 mg/L. Površina pod ROC krivom za navedene parametre je u intervalu 0.859 – 0.949, pri statističkoj značajnosti p= 0.000 za sve razmatrane varijable. Asocijacija i međusobni odnosi navedenih elemenata ukazuju da se Na-HCO₃ tip podzemnih voda odlikuje povišenim koncentracijama K. Značajnost ove grupe voda je potvrđena i rezultatima K-W post-hoc analizom, u kojoj su izdvojene najviše srednje vrednosti rankova kalijuma. Stojković (2013) je podzemne vode grupisane prema visokim sadržajima ovih elemenata (Na, Cl, K i HCO₃) izdvojila kao „prirodno mineralizovane vode“ pošto navedeni elementi predstavljaju jone osnovnog hemijskog sastava, dominantnog Na-HCO₃ tipa.

Analiza ROC krive za Ca pokazala je manju diskriminantnu moć za izdvajanje podzemnih voda prema sadržaju K u odnosu na ostale makrokomponente hemijskog sastava. AUC vrednost testa iznosi 0.69, i odlikuje se izuzetno visokom specifičnošću (Sp), međutim vrednost senzitivnosti iznosi svega 40, što ukazuje na prisustvo velikog

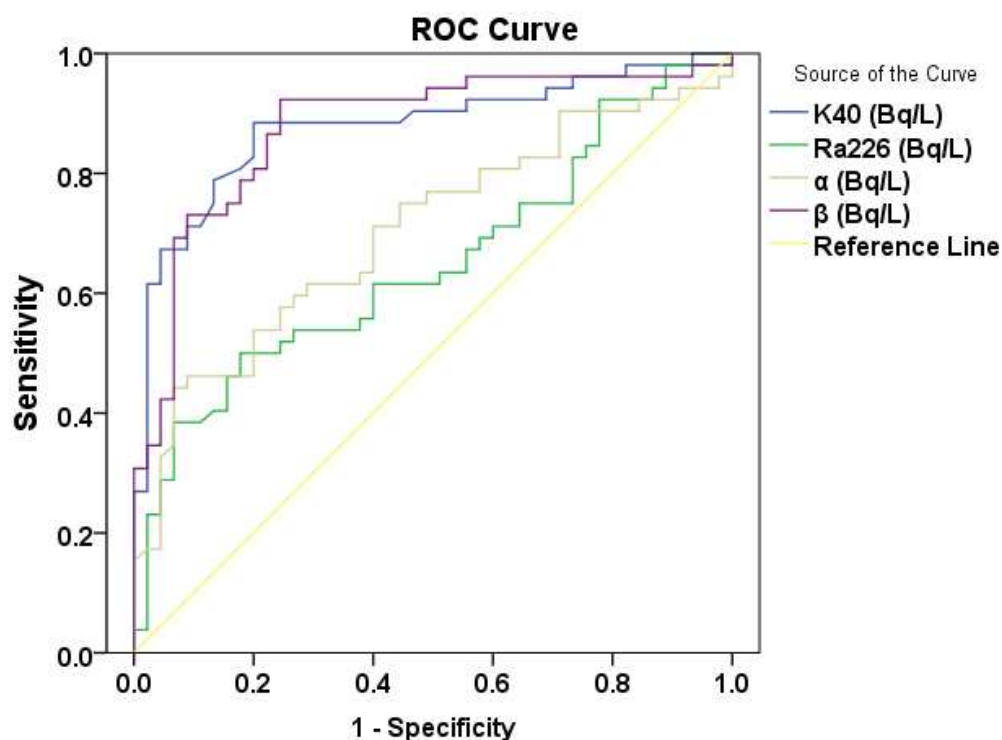
broja podzemnih voda koje se odlikuju koncentracijama Ca većim od izdvojene granične (Ca >83.77 mg/L) i niskim koncentracijama kalijuma. Ovakvi rezultati su posledica niskih *background* koncentracija K u grupi podzemnih voda iz istočne Srbije, koje se karakterišu izrazito Ca-HCO₃ hidrohemijском facijom.

Rezultati Spearman-ove korelacione analize i M-W testa su pokazali statističke veze između jona kalijuma i silicijuma u podzemnim vodama, što obogaćivanje podzemnih voda K i Si dovodi u vezu sa rastvaranjem silikatnih minerala prisutnih u izdani. Granična vrednost silicijuma sa ROC krive iznosi Si >17.94 mg/L. Dobijeni model se odlikuje približno istim brojem lažno pozitivnih i lažno negativnih vrednosti (Se: 69 i Sp: 64) i nešto manjom diskriminantnom tačnošću testa u odnosu na makrokomponente podzemnih voda (AUC = 0.69).

Rezultati ROC analize kalijuma su pokazali značajne statističke odnose sa koncentracijama U i Th u podzemnim vodama, na osnovu čega se mogu potvrditi prethodni statistički zaključci o međusobnim relacijama prirodnih radioaktivnih elemenata u podzemnim vodama. Ističu se evidentno drugačiji uslovi migracije U i Th u podzemnim vodama. U podzemnim vodama sa povišenim koncentracijama K su prisutne izuzetno niske koncentracije U (granična vrednost $U \leq 0.185 \mu\text{g/L}$, pri čemu je AUC= 7.42 i p= 0.000), dok se u istim uslovima mogu očekivati povišene/detektovane koncentracije Th (granična vrednost $Th > 0.0002$, pri AUC= 0.61 i p= 0.004).

Kada su u pitanju rezultati gamaspektrometrijskih merenja, Spearman-ovom korelacionom analizom i M-W testom izdvojene su visoke korelacione veze i značajne statističke razlike između koncentracija K sa parametrima radioaktivnosti: α (p= 0.0007), β (p= 0.00), ²²⁶Ra (p= 0.018) i ⁴⁰K (p= 0.00). Imajući u vidu takve rezultate, konstruisane su ROC krive koje mogu bliže da odrede granične vrednosti parametara radioaktivnosti u podzemnim vodama (Slika 9.6.).

Na Slici 9.6. uočava se da varijable ⁴⁰K i β imaju najveći otklon ka levom gornjem uglu i da sa najvećom statističkom značajnošću odstupaju od referentne linije (p= 0.000), dok druge dve varijable imaju znatno manje statističke značajnosti (Tabela 9.7).



Slika 9.6. ROC kriva za parametara radioaktivnosti u odnosu na grupe podzemnih voda (K 50 %)

Jasno praćenje trendova ROC krivih za ^{40}K i β potvrđuje međusobne korelacije izdvojenih parametara, što je pokazano i prethodnim statističkim analizama. Sa visokim vrednostima senzitivnosti i specifičnosti izdvojeni su granični kriterijum β aktivnosti >0.135 Bq/L i $^{40}\text{K} >0.0615$ Bq/L, koji najbolje razlikuju ispitivane grupe podzemnih voda.

Tabela 9.7. Prikaz površine ispod krive, standardna greška, značajnost i interval poverenja

Varijabla	AUC	Std. greška	p	95% interval poverenja	
				Donja granica	Gornja granica
^{40}K	.878	.037	.000	.806	.949
^{226}Ra	.649	.056	.012	.540	.758
α	.703	.053	.001	.600	.807
β	.876	.037	.000	.804	.949

Na osnovu ROC analize moguće je izdvojiti granične vrednosti za ^{226}Ra i α aktivnost sa nižim procentima senzitivnosti i specifičnosti (Tabela 9.8.). Izuzetno visoka specifičnost α aktivnosti (94 %) pokazuje da u grupi podzemnih voda sa niskim koncentracijama kalijuma, ukupna α aktivnost je ispod kriterijuma <0.037 Bq/L.

Tabela 9.8. Granične vrednosti, veličine senzitivnosti i specifičnosti hidrohemijjskih parametara za grupe K

Parametar	Granična vrednost	Se	Sp
α (Bq/L)	>0.037	43.4	93.3
β (Bq/L)	>0.135	89.1	76.6
^{40}K (Bq/L)	>0.0615	85.5	46.8
^{226}Ra (Bq/L)	>0.0241	50	82.2

10. LOGISTIČKI MODEL

Logistički regresioni (LR) model predstavlja metodu analize zavisne binarne (dihotomne) varijable u odnosu na jednu ili više promenljivih (Bewick et al. 2005). Uspostavljanje LR modela ima za cilj utvrđivanje veze zavisne promenljive dihotomnih karakteristika, u odnosu na set nezavisnih promenljivih (Cox 1958), koje prema karakteru mogu biti:

- Metričke: apsolutne / odnosne – sa jasno utvrđenim međusobnim poretkom, kao i intervalne – sa jasno utvrđenim stepenom međusobnih razlika;
- Nemetričke: nominalne – međusobne razlike na nivou naziva (imena) ili meta-kategorija ili drugih kvalitativnih klasifikacija; ordinarne (uporedne) – zasnovane na kvantitativnom odnosu razlika magnitude i jedinice magnitude, gde intervali nisu jednaki.

Matematička transformacija dihotomne varijable ima binarni prikaz (vrednosti 0 i 1), a rezultat logističkog modela se interpretira kao verovatnoća pripadanja određenoj grupi i prikazana je sledećim izrazom:

$$\text{Logit}(p) = \ln\left(\frac{p}{1-p}\right),$$

gde je p verovatnoća pozitivnog ishoda događaja (Bewick et al. 2005).

Uobičajena je upotreba logističkih modela pri regionalnim istraživanjima, kako bi se identifikovale oblasti od interesa i faktori koji utiču na ispitivane pojave (Nolan et al. 2015).

Logistička regresiona analiza je praktično primenljiva u različitim aspektima istraživanja, a posebno u onim u kojima je potrebno i moguće kvalitativno identifikovati relacije između razmatranih pojava i parametara. Primena ovakve metode u hidrohemijskim istraživanjima može da odgovori na jednostavno pitanje: “Da li se u podzemnoj vodi mogu očekivati povišene koncentracije nekog elementa (parametra, promenljive) u odnosu na određenu referentnu vrednost poznatog parametra?” (Tesoriero et al. 1998). Razvijeni su LR modeli pri ispitivanju pojave povišenih koncentracija As, u odnosu na MDK vrednost vode za piće (prag MDK vrednosti od 10 $\mu\text{g/L}$) (Yang et al. 2012),

prisustva teških metala (korišćene različite granične vrednosti) (Twarakavi and Kaluarachchi 2005), koncentracija NO₃ iznad granice od 4 mg/L (Nolan et al. 2002), i 10 mg/L (Greene et al. 2004).

Za izradu modela je primenjena *stepwise* metoda. Prvi korak podrazumeva uključivanje svih relevantnih promenljivih, a zatim u daljim koracima sledi isključivanje promenljivih koje nemaju dovoljnu statističku značajnost u modelu. Promenljive koje predstavljaju potencijalne prediktorske varijable (engl. *explanatory variables*) obuhvaćene modelom su hidrohemijske varijable i izdvojene geohemijske sredine, a kriterijumi za uključivanje promenljivih u model bio je kriterijum $P < 0.25$, dok je kriterijum za eliminaciju promenljivih iz modela $P > 0.025$. Diskriminacija promenljivih iz modela vršena je na osnovu indeksa konkoranse ili C-indeksa (ekvivalenta ROC analizi). Kalibracija modela verifikovana je na osnovu Hosmer-Lemeshow testa.

Neophodno je istaći da veličina uzorka u logističkoj regresiji predstavlja veoma složen problem, tako da pojedini autori (Peduzzi et al. 1996) sugerišu sledeću relaciju za određivanje veličine uzorka:

$$N = \frac{10k}{p}$$

Gde su: p - najmanji udeo negativnih ili pozitivnih slučajeva u ukupnoj populaciji

k – broj prediktorskih promenljivih, odnosno promenljivih koje utiču na ishod događaja.

Svrha uspostavljanja LR modela je utvrđivanje verovatnoće pojave povišenih koncentracija prirodnih radioaktivnih elemenata, U, Th i K u podzemnim vodama. Za svaki od navedenih elemenata razvijen je poseban model, zbog različitih hidrohemijskih karakteristika elemenata i uticaja geohemijskog faktora na ishod modela.

10.1. Univarijantna logistička regresiona analiza

Univarijantna logistička regresiona analiza primenjena je u cilju utvrđivanja pojedinačnih uticaja hidrogeohemijskih faktora na pojavu podzemnih voda sa povišenim koncentracijama U, Th i K. Analiza je obuhvatila sve promenljive koje su na osnovu prethodno sprovedenih neparametarskih analiza (Spearman-ova korelaciona analiza, M-W test, K-W test i ROC analiza) izdvojene sa statističkom značajnošću ($p < 0.05$). Rezultati su prikazani tabelarno, zajedno sa ROC analizom koja ima ulogu u proceni ishoda regresionog modela (na osnovu veličine AUC) (Tabele 10.1-10.3.).

Rezultati univarijantne logističke regresione analize su prikazani uniformnom sintaksom:

N- broj uzoraka koji odgovara datom kriterijum, OR – šansa (mogućnost) ishoda događaja (engl. *Odds Ratio*); CI – interval poverenja; P – stepen verovatnoće, AUC – površina ispod ROC krive.

Univarijantna logistička regresiona analiza je uključila kriterijume fizičko-hemijskih parametara koji su dobijeni ROC analizom i izdvojene geohemijske sredine kao kategoričke varijable (za prvih 6 kategorija prikazanih u Tabeli 8.7.).

Statističke značajnosti su dobijene u odnosu na sve kategoričke varijable izdvojene prema kriterijumima ROC analize, kada su povišene koncentracije urana u pitanju (Tabela 9.2.). U podzemnim vodama približno neutralnih i baznih pH uslova, čija je pH vrednost > 7.05 , postoje 6 puta veće šanse (OR 6.34, $p = 0.0003$) da se pojave povišene koncentracije U, u odnosu na kisele i blago kisele vode. Takođe, u oksidacionim vodama ($E_h > 197$ mV) šansa za pojavom povišenih koncentracija urana je 6 puta veća u odnosu na vode iz redukcionih uslova.

Podzemne vode TDS vrednosti ≤ 1131 mg/L izdvojile su se kao pogodnije sredine za migraciju urana (OR 5.6, $p = 0.0001$), sa nižim koncentracijama pojedinačnih makrokomponenti u odnosu na granične vrednosti definisane ROC analizom (K ≤ 2 mg/L sa OR 9.26, Na ≤ 144 mg/L OR 14.3, Cl ≤ 51.76 mg/L OR 6.39, HCO₃ ≤ 549 mg/L OR 8.67, Si ≤ 11.39 mg/L OR 3.11).

Zona rasprostranjenja gornjokrednih magmatskih stena na području istočne Srbije se izdvojila kao značajna geohemijska sredina za migraciju urana (OR 4.6). U podzemnim vodama ove zone su prisutne najviše srednje vrednosti rankova U u odnosu na ostale geohemijske sredine (rezultati K-W testa, Poglavlje 8.2.2.), što je indikovalo na potencijalno izdvajanje ove zone. Ostale geohemijske sredine nisu izdvojene sa statističkom značajnošću, iako se zone rasprostranjenja tercijarnog magmatizma (grupe 2, 3 i 5) odlikuju anomalnim koncentracijama U.

Tabela 10.1. Kriterijumi za pojavu povišenih koncentracija U: količnik šansi (OR) sa 95-procentim intervalom poverenja i veličinom AUC

Promenljiva	Kriterijum	N	OR	95% CI	P	AUC
pH	>7.05	94	6.34	2.31-17.3	0.0003	0.677
T (°C)	≤19.7	67	3.65	1.69- 7.8	0.0006	0.657
Eh (mV)	>197	75	6.11	2.5- 14.4	0.0001	0.703
K (mg/L)	≤2	53	9.26	4.05- 21.1	0.0001	0.751
Na (mg/L)	≤144	79	14.31	4.76- 43.0	0.0001	0.759
Cl (mg/L)	≤51.76	102	6.39	2.13- 19.1	0.0001	0.660
HCO ₃ (mg/L)	≤549	78	8.67	3.36- 22.3	0.0001	0.729
Si (mg/L)	≤11.39	62	3.11	1.3 - 6.97	0.0047	0.638
TDS (mg/L)	≤1131	85	5.62	2.29- 13.7	0.0001	0.686
Ca-HCO ₃	u odnosu	34	8.60	3.36- 21.9	0.0001	0.744
Mg-HCO ₃	na Na- HCO ₃	25	7.93	2.85- 22.0	0.0001	0.744
Grupa 1	U odnosu na grupu 6	9	4.569	1.15 –18.11	0.0325	0.555

Kada su u pitanju pojave podzemnih voda sa povišenim koncentracijama Th, univarijantna logistička analiza pokazala je da su podzemne vode sa pH indeksom ≤7.2 pogodnije sredine za prisustvo povišenih koncentracija Th u odnosu na bazne sredine (OR 3.07, p-value 0.0032). Šanse za pojavu povišenih koncentracija Th veće su u vodama čija

je TDS vrednost prelazi 1355 mg/L (OR 2.85, p-value 0.0057). Ovakvi rezultati impliciraju na pogodnije uslove za pojavu povišenih koncentracija Th u visokomineralizovanim podzemnim vodama (Tabela 10.2.).

Od analiziranih geohemijskih sredina, grupa 2 (oligocensko-miocenski magmatski pojas) i grupa 5 (obodna zona Panonskog basena su se izdvojile) izdvojene su kao statistički značajne za migraciju Th u podzemnim vodama. ROC analizom je potvrđen značajan ishod ovog modela (vrednost AUC geohemijske sredine veća u odnosu na AUC vrednosti hidrohemijskih parametara), što ukazuje da su detektovane koncentracije Th u podzemnim vodama značajan indikator magmatskih aktivnosti, odnosno geološke sredine.

Tabela 10.2. Kriterijumi za pojavu povišenih koncentracija Th: količnik šansi (OR) sa 95-oprocentim intervalom poverenja i veličinom AUC

Promenljiva	Kriterijum	N	OR	95% CI	P	AUC
pH	≤7.2	70	3.08	1.42- 6.6	0.0032	0.637
Na (mg/L)	>393.4	42	4.09	1.86 -8.9	0.0004	0.622
K (mg/L)	>13.32	45	3.50	1.61- 7.5	0.0015	0.639
HCO ₃ (mg/L)	>1400	43	2.83	1.30- 6.1	0.0089	0.613
SO ₄ (mg/L)	>68.16	37	3.93	1.76- 8.7	0.0009	0.638
Cl (mg/L)	>14.18	104	4.28	1.55-11.7	0.0016	0.631
TDS (mg/L)	>1355	60	2.86	1.34- 6.0	0.0057	0.627
Grupa 2	U odnosu	29	6.26	2.2–17.7	0.0006	0.755
Grupa 5	na grupu 6	24	11.10	3.8 –32.3	<0.0001	0.755

Kada su podzemne vode sa povišenim koncentracijama K u pitanju, uočava se izvesna analogija sa vodama koje se karakterišu povišenim koncentracijama Th. Podzemne vode izdvojene kao blago-kisele (pH ≤6.96) predstavljaju pogodne sredine za migraciju K (OR 55.5, p =0.0001). Pri nižim pH vrednostima, TDS podzemnih voda raste pa je kriterijum

TDS >718.9 mg/L i ovde izdvojen kao značajan indikator povišenih koncentracija K (Tabela 10.3.).

Na-HCO₃ tip podzemnih voda se izdvaja kao facija koja pogoduje pojavi povišenih koncentracija K, što je izraženo OR vrednostima manjim od 1 za Ca-HCO₃ (OR 0.11) i Mg-HCO₃ tip podzemnih voda (OR 0.08) (Tabela 10.3.).

Kategorička geohemijska varijabla se nije izdvojila kao statistički značajna, što je rezultat velike rasprostranjenosti kalijumovih minerala i rastvorljivosti njegovih jedinjenja u širokom opsegu pH i Eh vrednosti u podzemnim vodama.

Tabela 10.3. Kriterijumi za pojavu povišenih koncentracija K: količnik šansi (OR) sa 95-procentim intervalom poverenja i veličinom AUC

Promenljiva	Kriterijum	N	OR	95% CI	P	AUC
pH	≤6.96	57	55.50	15.8- 193.8	0.0001	0.827
Ca (mg/L)	>83.77	37	6.59	2.68 - 16.21	0.0001	0.653
Na (mg/L)	>106	83	43.07	16.76 - 110.68	0.0001	0.864
HCO ₃ (mg/L)	>550	76	46.02	17.91 - 118.20	0.0001	0.871
Cl (mg/L)	>21.6	82	17.64	7.90 - 39.38	0.0001	0.806
Si (mg/L)	>17.94	58	3.55	1.75 - 7.19	0.0003	0.645
TDS (mg/L)	>718.9	84	65.00	23.07 -183.12	0.0001	0.884
Ca-HCO ₃	u odnosu na Na- HCO ₃	34	0.1122	0.0439 – 0.286	0.0001	0.744
Mg-HCO ₃		25	0.0824	0.0260 – 0.261	0.0001	0.744

Na osnovu vrednosti količnika šansi - OR i izdvojenih kriterijuma za pojavu U, Th i K u podzemnim vodama, može se konstatovati da Eh vrednost predstavlja jedan od osnovnih uzročnika migracije urana u podzemnim vodama, dok su pH i TDS izdvojeni kao važni parametri za identifikaciju povišenih koncentracija Th i K u podzemnim vodama. Detektovane koncentracije Th u podzemnim su se pokazale kao značajan indikator

geohemijske sredine, dok se usled migrativnih osobina U i velike rastvorljivosti K ova dva elementa ne mogu smatrati značajnim indikatorima.

10.2. Multivarijantni logistički model utvrđivanja povišenih koncentracija U, Th i K u podzemnim vodama

Multivarijantna logistička regresiona analiza ima za cilj izradu modela koji će uključiti najvažnije prediktorske hidrohemijske varijable i geohemijske sredine izdvojene univarijantnom analizom.

Multivarijantni LR model za utvrđivanje verovatnoće pojave povišenih koncentracija U u podzemnim vodama čine prediktorske varijable sa statističkom značajnošću $p < 0.05$ (Tabela 10.4.):

- Kategorička varijabla oksido-redukcionog potencijala kao Eh vrednost ($Eh > 197$ mV, izdvojena prethodnom ROC analizom sa zadovoljavajućim odnosom senzitivnosti i specifičnosti: Se 76.9, Sp 61.2);
- pH vrednost kao *in situ* merena varijabla (kako bi se povećala preciznost modela, pošto na osnovu ROC analize kriterijum za pH nije izdvojen sa velikom AUC vrednošću);
- Tip podzemne vode kao kategorička varijabla sa tri kategorije: (1) Na - HCO₃, (2) Ca – HCO₃ i (3) Mg- HCO₃ tip voda.

Zona gornjokrednog magmatizma istočne Srbije izdvojena je sa statističkom značajnošću za migraciju urana u podzemnim vodama. Međutim mali broj pojava razmatran u ovoj zoni ne predstavlja dovoljan statistički uzorak na osnovu kog bi se mogao formirati pouzdan logistički model, pa je uticaj geohemijske sredine neophodno detaljnije proučavati u budućim istraživanjima.

Tabela 10.4. Koeficijenti i standardne greške za varijablu U

Varijabla	Koeficijent	Std. greška	P
Eh >197 mV	1.20	0.52	0.0218
pH	0.69	0.31	0.0337
Ca-HCO₃ tip vode	2.30	0.67	0.0007
Mg-HCO₃ tip vode	2.53	0.68	0.0002
Geohemijska grupa	1.66	0.69	0.017
Konstanta	-8.34	2.45	0.0007

Na osnovu koeficijenata dobijenih binarnom logističkom analizom, moguće je napisati sledeću jednačinu:

$$\text{Logit}(p) = -8.34 + 1.2 \text{ Eh (krit)} + 0.658 \text{ pH} + 2.3 \text{ Ca-HCO}_3 + 2.53 \text{ Mg-HCO}_3$$

Primenom jednačine se može izračunati šansa da se u podzemnoj vodi određenih (poznatih) karakteristika pojave povišene koncentracije U. Tako u slučaju, kada je pH vrednost vode 8.1, Eh vrednost 280 mV, Ca-HCO₃ tipa, a izdan je formirana u zoni uticaja gornjokrednog magmazima, može se napisati sledeća jednačina:

$$\text{Logit}(p) = -8.34 + 1.2 \cdot 1 + 0.658 \cdot 8.1 + 1.66 \cdot 1 + 2.3 \cdot 1$$

$$\text{Logit}(p) = 2.37$$

Transformacijom logit(p) preko jednačine:

$$p = \frac{1}{1 + e^{-\text{logit}(p)}}$$

dobija se verovatnoća pozitivnog ishoda $p = 0.8$, odnosno postoji 80 % šanse da će podzemna voda imati povišene koncentracije U (iznad izdvojene *threshold* vrednosti).

Multivarijanti LR model utvrđivanja povišenih koncentracija Th u podzemnim vodama čine prediktorske varijable sa statističkom značajnošću $p < 0.05$ (Tabela 10.5.):

- Geohemijske grupe 2 (oligocensko-miocenski magmatski pojas) i 5 (obodna zona Panonskog basena), koje su svrstane u jednu kategoriju radi povećanja statističkog uzorka za formiranje multivarijantnog modela.
- pH vrednost kao kategorička varijabla ($\text{pH} \leq 7.2$) koja se pokazala značajnim parametrom tokom svih sprovedenih statističkih analiza,
- koncentracija SO_4 kao kategorička varijabla, koja je u univarijantnoj analizi pokazala najveću AUC vrednost od analiziranih hidrohemijskih parametara.

Tabela 10.5. Koeficijenti i standardne greške za varijablu Th

Varijabla	Koeficijenti	Std. greška	P
Geohemijska sredina	0.32	0.06	0.0001
$\text{pH} \leq 7.2$	0.17	0.059	0.0076
$\text{SO}_4 > 68.16$	0.31	0.067	0.0003
Konstanta	-0.04815		

Na osnovu koeficijenata dobijenih binarnom logističkom analizom, moguće je napisati sledeću jednačinu za povišene koncentracije Th u podzemnim vodama:

$$\text{Logit}(p) = -0.04 + 0.17 \text{ pH} + 0.31 \text{ SO}_4 + 0.32 \cdot \text{geohemijska sredina}$$

Na osnovu hidrogeohemijskih osobina podzemne vode sledećih karakteristika: $\text{pH} = 6.5$, $\text{SO}_4 = 70 \text{ mg/L}$, koja se nalazi u obodnoj zoni panonskog basena ili oligocensko-miocenskom magmatskom pojasu, može se napisati sledeća jednačina:

$$\text{Logit}(p) = -0.04 + 0.17 \cdot 1 + 0.31 \cdot 1 + 0.32 \cdot 1$$

$$\text{Logit}(p) = 0.76$$

$$P = 0.93$$

Rezultat se može protumačiti postojanjem šanse od 93 % da se u podzemnoj vodi navedenih karakteristika pojavi povišena (detektovana) koncentracije Th.

Multivarijanti LR model za utvrđivanje povišenih koncentracija K u podzemnim vodama čine prediktorske varijable sa statističkom značajnošću $p < 0.05$ (Tabela 10.6.):

- pH vrednost podzemnih voda (kao *in situ* merena varijabla);
- TDS vrednost podzemnih voda kao kriterijumska varijabla (TDS >718.9 mg/L) kod koje su senzitivnost i specifičnost na osnovu ROC analize bile visoke (Se: 92.3, Sp: 84.4);
- tip podzemne vode kao kategorička varijabla sa tri kategorije: (1) Na – HCO₃, (2) Ca – HCO₃ i (3) Mg – HCO₃.

U modelu su tipovi podzemnih voda, Mg-HCO₃ i Ca-HCO₃, predstavljeni negativnim koeficijentima, jer su izvedeni u odnosu na Na-HCO₃ koji ima najveći uticaj na pojavu povišenih koncentracija K. Kriterijumska geohemijska varijabla nije se izdvojila sa statističkom značajnošću, što se moglo pretpostaviti i na osnovu rezultata K-W testa (Poglavlje 8.2), gde je p vrednost bila približno jednaka 0.05. Od parametara koji figurišu u modelu, najveću statističku značajnost je pokazao kriterijum TDS vrednosti ($p < 0.0001$) (Tabela 10.6).

Tabela 10.6. Koeficijenti i standardne greške za varijablu K

Varijabla	Koeficijent	Std. greška	P
pH	-1.99	0.517	0.0001
TDS >718.9 mg/L	2.68	0.619	<0.0001
Ca-HCO ₃	-1.72	0.824	0.0364
Mg-HCO ₃	-2.18	0.805	0.0066
Konstanta	12.13	3.753	0.0012

Na osnovu koeficijenata dobijenih binarnom logističkom analizom, moguće je napisati sledeću jednačinu:

$$\text{logit}(p) = 12.13 - 1.99 \cdot \text{pH} + 2.68 \cdot \text{TDS (krit)} - 1.72 \text{ Ca-HCO}_3 (1) - 2.14 \text{ Mg-HCO}_3$$

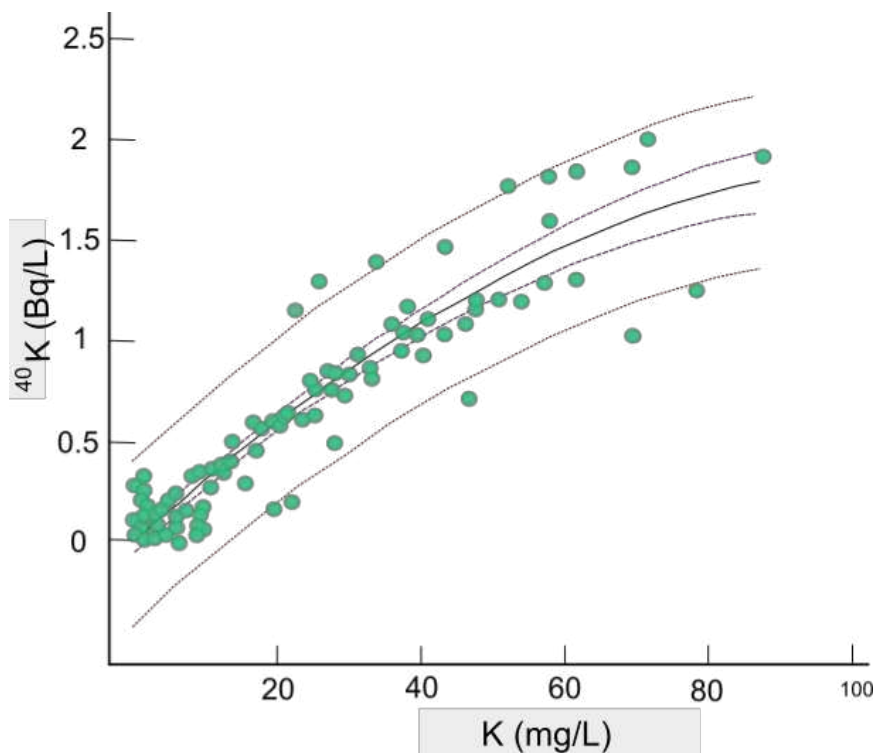
Binarna logistička jednačina se može primeniti za predviđanje šansi za pojavu povišenih koncentracija K, pri određenim poznatim karakteristikama podzemnih voda. Poznavanjem pH vrednosti vode (pH= 6.5) i TDS vrednosti (1100 mg/L), koja je Na-HCO₃ tipa, može se napisati sledeća jednačina:

$$\text{Logit}(p) = 12.13 - 1.99 \cdot 6.5 + 2.68 \cdot 1$$

$$\text{Logit}(p) = 3.485$$

$$p = 0.97$$

Na osnovu binarnog LR modela, može se zaključiti da postoje šanse od 97 % da se u podzemnoj vodi navedenih karakteristika pojave povišene koncentracije K (iznad 4.3 mg/L). Kako se radi o relativno niskoj izdvojenoj graničnoj (*threshold*) vrednosti za varijablu K 50 %, izvršen je proračun kriterijuma za predviđanje ekstremno visokih koncentracija K na osnovu 87-og percentila (prema box-plot dijagramu, Poglavlje 7.2), što odgovara koncentraciji $K > 50.24$ mg/L.



Slika 10.1. Dijagram odnosa K i ⁴⁰K sa regresivnom linijom pri 95% -om intervalu poverenja

Na osnovu regresione zavisnosti sa Slike 10.1, izvedena je jednačina:

$$^{40}\text{K} \text{ (Bq/L)} = -0.002296 + 0.03312 \text{ K (mg/L)} - 0.0001433 \text{ (K mg/L)}^2,$$

pri nivu značajnosti $p < 0.0001$, i može se izračunati da koncentracija $\text{K} = 50 \text{ mg/L}$, doprinosi ukupnoj β -aktivnosti sa približno $1.3 \text{ Bq/L } ^{40}\text{K}$

Povećanjem granične vrednosti, izdvaja se geohemijska grupa 5 - obodna zona Panonskog basena, sa statističkom značajnošću $p = 0.04$ kao sredina u kojoj su povećane šanse za pojavu ekstremnih koncentracija $\text{K} (>50 \text{ mg/L})$. U odnosu na varijablu K 50 %, kriterijum pH vrednosti je spušten na $\text{pH} \leq 6.87$ ($p < 0.0001$, AUC 0.856), dok kriterijum za pojavu ekstremnih koncentracija K iznosi $\text{TDS} > 1750 \text{ mg/L}$ (AUC 0.943).

V ZAKLJUČAK

Metodologija istraživanja primenjena u disertaciji bazira se na teorijskim razmatranjima hidrogeohemijskih osobina prirodnih radioaktivnih elemenata i na definisanju uslova koji utiču na migraciju razmatranih elemenata u podzemnim vodama. Utvrđivanjem fizičko-hemijskih parametara podzemnih voda sa ocenom njihovog uticaja na distribuciju U, Th i K, i izdvajanjem pogodnih geohemijskih sredina, definisani su uslovi u kojima se pojavljuju povišene koncentracije navedenih elemenata u podzemnim vodama.

Kvalitativnom analizom podzemnih voda izvršena je karakterizacija hidrohemijskih osobina podzemnih voda prema izdvojenim geohemijskim sredinama, što je uticalo na selekciju varijabli za izradu prediktivnog modela.

Važan faktor za pojavu povišenih koncentracija **urana (U)** predstavljaju oksidacioni uslovi (izdvojena granična vrednost $E_h > 197$ mV) i blago bazne karakteristike podzemnih voda ($pH > 7.05$). Usled izraženih migracionih osobina urana, geohemijska sredina nije se izdvojila kao značajna prediktorska varijabla, što ukazuje da se povišene koncentracije urana mogu očekivati u podzemnim vodama iz različitih geoloških sredina. Na osnovu sprovedenog istraživanja definisane su sledeće specifičnosti urana:

- BV (*background values*) koncentracije urana odgovaraju 75%-om delu uzorka i nalaze su u opsegu $< 0.0005 - 0.438$ $\mu\text{g/L}$. Populacija povišenih koncentracija se nalazi u intervalu $0.438 - 14.15$ $\mu\text{g/L}$ i predstavlja hidrohemijsku anomaliju u odnosu na celokupan uzorak.
- Pri redukcionim uslovima, uran je zastupljen u U(IV) obliku i tada se u podzemnim vodama nalazi u niskim koncentracijama, dok u oksidacionom stanju U(VI) postiže migrativnost i gradi različite rastvorene oblike, od kojih su najznačajniji uranil-karbonatni oblici $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{3-}$, UO_2CO_3 .
- U hidrohemijskom Na-HCO₃ tipu podzemnih voda javljaju se ekstremne koncentracije urana, dok Ca-HCO₃ i Mg-HCO₃ tipovi važne sredine za migraciju ovog elementa.

- Registrovane povišene koncentracije urana u blago-kiselim podzemnim vodama su indikator litologije izdani (podzemne vode sa povišenim koncentracijama U u uslovima niskih pH vrednosti određene su u području granitoida tercijarne starosti).
- Skup graničnih uslova makrokomponenti ($K \leq 2$ mg/L, $Na \leq 144$ mg/L, $Si \leq 11.39$ mg/L i $HCO_3 \leq 549$ mg/L) pokazao je da su povećane šanse za pojavom povišenih koncentracija U pri nižim ukupnim mineralizacijama (TDS <1131 mg/L). Izdvojene granične vrednosti mogu da budu posledica migracije urana u podzemnim vodama karbonatnih izdani, odnosno u Ca-HCO₃ tipu vode, ili u izdanima vulkanskih stena gde hidroliza alumosilikata predstavlja osnovni proces obogaćivanja podzemnih voda, pri čemu TDS vrednosti podzemnih voda ostaju niže.
- Dalja istraživanja hidrogeohemijskih osobina urana treba usmeriti ka podzemnim vodama iz izdvojenih sredina u kojima su određene najviše koncentracije ovog elementa: oligocensko-miocenski magmatski pojas, obodna zona Panonskog basena i intrakontinentalni tercijarni baseni. Zbog mogućnosti pojave izuzetno visokih koncentracija urana u podzemnim vodama, neophodno je unaprediti model za predikciju takvih pojava i razmotriti uključivanje drugih prediktorskih varijabli u model.

Kada je u pitanju **torijum (Th)**, uspešnost primene metodologije se pre svega ogleda u uspostavljanju modela koji je izdvojio geohemijske sredine sa detektovanim koncentracijama torijuma u podzemnim vodama: oligocensko-miocenski plutonsko-vulkanski pojas i obodna zona Panonskog basena. U okviru izdvojenih sredina, definisan je hidrohemijski faktor koji obuhvata približno-neutralne i blago-kisele podzemne vode (pH vrednost $pH \leq 7.2$) sa značajnim prisustvom koncentracija SO₄ u podzemnim vodama (>68.16 mg/L). Sprovedena hidrogeohemijska istraživanja ukazuju na sledeće:

- BV koncentracije Th su u opsegu <0.00002-0.0001 µg/L, dok je najveća detektovana koncentracija 0.023 µg/L.
- Izuzetno niske koncentracije Th u podzemnim vodama su posledica male rastvorljivosti minerala torijuma. Specijacija torijuma je pokazala da su u najvećoj

meri zastupljeni jednostavni hidroksilni oblici $\text{Th}(\text{OH})_4$, $\text{Th}(\text{OH})_3^+$, $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, ThOH^{3+} , dok važnu ulogu imaju sulfati koji utiču na povećavanje rastvorljivosti torijumovih jedinjenja u kiselim uslovima, pri čemu se grade sulfatni oblici ThSO_4^{2+} , $\text{Th}(\text{SO}_4)^{3-}$ i $\text{Th}(\text{SO}_4)_2^0$.

- Prisustvo detektovanih koncentracija Th je verovatnije u podzemnim vodama koje se odlikuju visokim mineralizacijama, pri izdvojenim kriterijumima TDS >1355 mg/L, Na >393.4 mg/L i K >13.32 mg/L.
- Torijum je element koji se odlikuje izuzetno slabom migrativnošću i zbog takvih osobina prisustvo torijuma u podzemnim vodama može da ukaže na cirkulaciju podzemnih voda kroz magmatske sisteme. Dalja istraživanja torijuma u podzemnim vodama treba usmeriti na lokacije u kojima su određene najviše koncentracije Th (vezane za obodnu zonu Panonskog basena i nekoliko pojava unutar oligocenskog-miocenog magmatskog pojasa).

Zbog karakterističnih razlika u hidrohemijskim osobinama U i Th, potrebno je naglasiti važnost određivanja odnosa njihovih koncentracija. Podzemne vode koje se odlikuju približno jednakim koncentracijama U i Th u podzemnim vodama, mogu biti značajni indikatori izuzetno redukcionih uslova sredine, odnosno mogu da reflektuju dug period boravka podzemnih voda u izdani. Podzemne vode obogaćene Th (sa odnosom masenih koncentracija Th/U u intervalu 0.5 – 2.2) su reflektovale cirkulaciju u regionalnim hidrogeološkim sistemima tercijarnih magmatskih stena (oligocensko-miocenski plutonsko-vulkanski pojas, obodna zona Panonskog basena i intrakontinentalni tercijarni baseni).

Važnost primene multivarijantog logističkog modela za **kalijum (K)** ogleda se u mogućnosti definisanja uslova u kojima se očekuju povišene ukupne β -aktivnosti podzemnih voda. Obodna zona Panonskog basena izdvojena je kao sredina u kojoj su izražene šanse za pojavu ekstremnih koncentracija K (>50 mg/L), sa kriterijumima pH vrednosti ≤ 6.87 i TDS >1750 mg/L. Celokupna sprovedena analiza za ovaj element ukazuje i na sledeće:

- Kalijum, kao makrokomponenta hemijskog sastava podzemnih voda odlikuje se velikim opsegom BV koncentracija 0.1 - 50.24 mg/L, sa maksimalnom ekstremnom koncentracijom od 113 mg/L.
- Kalijum je u podzemnim vodama u najvećoj meri prisutan kao slobodan jon, dok su kompleksni i molekularni oblici KSO_4^- , KCl i KOH daleko manje zastupljeni.
- Podzemne vode Na- HCO_3 tipa, koje odražavaju kisele i blago-kisele uslove (izdvojena granična vrednost $\text{pH} \leq 6.96$), sa graničnim vrednostima koncentracija Na >106 mg/L, Cl >21.6 mg/L, HCO_3^- >550 mg/L i TDS >718.9 mg/L predstavljaju pogodnije sredine za pojavu povišenih koncentracija K. Povišene koncentracije K su moguće i u baznim uslovima podzemnih voda (Panonski basen).

Povećanje broja uzoraka, sa fokusom na statistički značajne izdvojene sredine, će dovesti do unapređenja i kalibracije modela, što će usloviti mogućnost bližeg definisanja faktora koji utiču na pojavu povišenih koncentracija U, Th i K u podzemnim vodama.

Važnost sprovedene metodologije ogleda se u mogućnosti njene šire primene na različite probleme u geološkim (geohemijskim) i hidrogeološkim istraživanjima, pri čemu bi jedan od aspekata mogao da obuhvati istraživanja hidrogeologije ležišta mineralnih sirovina na osnovu određenih anomalnih koncentracija elemenata u podzemnim vodama.

LITERATURA

1. Albarede F. 2003. *Geochemistry: An introduction*. Cambridge University Press, Cambridge.
2. Alley MW. 1993. *Regional Ground-Water Quality*. John Wiley & Sons, New York.
3. Altmaier M, Neck V, Müller R, Fanghänel Th. 2005. Solubility of $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in carbonate solution and the formation of ternary Th(IV) hydroxide-carbonate complexes. *Radiochim. Acta* 93: 83 – 92.
4. Ander EL, Johnson CC, Cave MR, Palumbo-Roe B, Nathanail P, Lark RM. 2013. Methodology for the determination of normal background concentrations of contaminants in English soil. *Sci. Total Environ.* 454-455: 604 – 618.
5. Antić M, Peytcheva I, von Quadt A, Kounov A, Trivić B, Serafimovski T, Tasev G, Gerdjikov I, Wetzel A. 2015. Pre-Alpine evolution of a segment of the North-Gondwanan margin: Geochronological and geochemical evidence from the central Serbo-Macedonian Massif. *Gondwana Research* 36: 523 – 544.
6. Antonijević I, Veselinović M, Đorđević M, Kalenić M, Krstić B, Karajičić Lj. 1976. Osnovna geološka karta 1:100 000. Tumač za list Žagubica (L 34 – 140). Zavod za geološka i geofizička istraživanja, Beograd.
7. Antonović A. 1989. Radioaktivnost u prirodi, značaj za istraživanja u geologiji. Posebna izdanja Geoinstituta; Beograd.
8. Appelo CAJ, Postma D. 1993. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema; Rotterdam.
9. Backović B. 1996. Metalogenija urana Vranjskog tercijarnog basena. Studija. Geoinstituta; Beograd.
10. Ball LB, Caine JS, Ge S. 2014. Controls on groundwater flow in a semiarid folded and faulted intermountain basin. *Water Resour. Res.* 50: 6788 – 6809.
11. Bense VF, Glesson T, Loveless SE, Bour O, Scibek J. 2013. Fault zone hydrogeology. *Earth-Science Reviews* 127:171 – 192.
12. Bethke MC, Yeakel S. 2011. *GWB Essentials Guide. Aqueous Solutions*. LLC Champaign, Illinois.
13. Bewick V, Cheek L, Ball J. 2005. Statistics review 14: Logistic regression. *Crit Care* 9(1): 112 – 118.

14. Boyle RW. 1982. Geochemical prospecting for thorium and uranium deposits. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
15. Brookins DG. 1989. Aqueous geochemistry of rare earth elements. In: Lipin BR, McKay GA. (eds). Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Mineralogical Society of America, Washington D.C., pp. 201 – 225.
16. Cerón JC, Pulido-Bosch A, Bakalowicz M. 2009. Application of Principal Components Analysis to the study of CO₂-rich thermomineral waters in the aquifer system of Alto Guadalentín (Spain). *Hydrological Sciences Journal*. 44(6): 929 – 942.
17. Chem Globe. <https://chemglobe.org> (pristupljeno 15.06.2014.)
18. Cox DR. 1958. The regression analysis of binary sequences (with discussion). *J Roy Stat Soc B*. 20: 215 – 242.
19. Ćuk M, Papić P, Stojković J. 2013. Natural radioactivity of groundwater in Serbia. *Annales géologiques de la Péninsule Balkanique* 74: 63 – 70.
20. Ćuk M, Todorović M, Papić P, Kovačević J, Nikić Z. 2014. Hydrogeochemistry of Uranium in the Groundwaters of Serbia. In: Merkel BJ, Arab A (eds.). *Uranium - Past and Future Challenges*. Proceedings of the 7th International Conference on Uranium Mining and Hydrogeology. Springer International Publishing Switzerland, pp. 769 – 776.
21. Ćuk M, Todorović M, Šišović J, Štrbački J, Andrijašević J, Papić P. 2016. Hydrogeochemical approach to estimate the quality of bottled waters in Serbia. *Hemijska industrija*. 70(3): 347 – 358.
22. CUMV (Committee on Uranium Mining in Virginia) 2011. Committee on Earth Resources, National Research Council. *Uranium Mining in Virginia: Scientific, Technical, Environmental, Human Health and Safety, and Regulatory Aspects of Uranium Mining and Processing in Virginia*. National Academies Press, Washington D.C.
23. Custodio E. 2004. Hydrogeology of volcanic rocks. In: Kovalevsky VS, Kruseman GP, Rushton KR (eds.). *Groundwater Studies. An international guide for hydrogeological investigations*. IHP-VI, Series On Groundwater 3, UNESCO, United Nations, pp. 395 – 425.
24. Cvetković V, Koroneos A, Christofides G, Poli G, Knežević V, Erić V. 2002. Granitoids of Mt. Cer and Mt. Bukulja and their significance for geodynamics of The

- Southern Pannonian Realm. In: Extended Abstract Volume, XVII Congress of CBGA, Bratislava, pp. 1 – 4.
25. Cvetković V, Prelević D, Downes H, Jovanović M, Vaselli O and Pecskey Z. 2004. Origin and geodynamic significance of Tertiary postcollisional basaltic magmatism in Serbia (central Balkan Peninsula). *Lithos* 73: 161 – 186.
 26. Cvetković V, Prelević D, Schmid S. 2016. Geology of South-Eastern Europe. In: Papić P. (ed.). *Mineral and thermal waters of Southeastern Europe*. Springer International Publishing, Switzerland, pp. 1 – 29.
 27. Dangić A, Protić D. 1994. Mineralne i termalne vode Srbije: Radioaktivni elementi i kvalitet voda. *Kvalitet voda, zbornik radova međunarodne konferencije, Čačak*, pp: 149 – 157.
 28. Debye P, Hückel E. 1923. The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena. *Physikalische Zeitschrift* 24: 185 – 206.
 29. Dementyev VS, Syromyatnikov NG. 1968. Conditions of Formation of a Adsorption Barrier to the Migration of Uranium in an Oxidizing Environment. *Geochemistry International* 5: 394 – 400.
 30. Deutsch WJ, Siegel R. 1997. *Groundwater Geochemistry: Fundamentals and Applications to Contamination*. CRC Press, New York.
 31. Dimitrijević N. 1988. *Hidrohemija*. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, OOUR grupa za hidrogeologiju; Beograd.
 32. Dimitrijević M. 1997. *Geology of Yugoslavia*. Special Publication, Geological Institute, Gemini, Belgrade.
 33. Domenico PA. 1972. *Concepts and Models in Groundwater Hydrology*. McGraw-Hill, New York.
 34. Domenico PA, Schwartz FW. 1988. *Physical and chemical hydrogeology*. John Wiley and Sons Inc, New York.
 35. Đorđević S, Dražić V. 2002. *Fizička hemija*. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
 36. Dragišić V. 2005. *Hidrogeologija ležišta mineralnih sirovina*. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.

37. Dragović S, Janković-Mandić Lj, Dragović R, Kovačević J. 2014. Lithogenic radionuclides in surface soils of Serbia: Spatial distribution and relation to geological formations. *J Geochem Explor.* 142: 4 – 10.
38. Fan J, Upadhye S, Worster A. 2006. Understanding receiver operating characteristic (ROC) curves. *CJEM* 8(1): 19 – 20.
39. Faraggi D, Reiser B. 2002. Estimation of the area under the ROC curve. *Statistics in Medicine* 21(20): 3093 – 3106.
40. Field A. 2005. *Discovering statistics using SPSS.* SAGE publications Ltd, London.
41. Fiket Ž, Rožmarić M, Krmpotić M, Petrinc B. 2015. Trace and Rare Earth Element Geochemistry of Croatian Thermal Waters. *Int. J. Environ. Res.* 9(2):595 – 604.
42. Filipović B, Dimitrijević N. 1991. *Mineralne vode.* Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
43. Filipović B. 2003. *Mineralne, termalne i termomineralne vode Srbije.* Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
44. Filipović B, Krunic O, Lazić M. 2005. *Regionalna hidrogeologija Srbije.* Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Institut za Hidrogeologiju, Beograd.
45. Finch R, Murakami T. 1999. Systematics and Paragenesis of Uranium Minerals. In: Burns PC, Finch RJ (eds.). *Uranium: Mineralogy. Geochemistry and the Environment.* Mineralogical Society of America. *Reviews in Mineralogy* 38, pp. 91 – 180.
46. Fox P, Davis J, Zachara J. 2006. The effect of calcium on aqueous uranium(VI) speciation and adsorption to ferrihydrite and quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 1379 – 1387.
47. Freeze RA, Cherry JA. 1979. *Groundwater.* Prentice Hall Inc, New Jersey.
48. Fuger J, Khodakovskiy IL, Sergeyeva EJ, Medvedev VA, Navratil JD. 1992. *The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds. The Actinide Aqueous Inorganic Complexes.* IAEA, Wien.
49. Garven G. 1995. Continental-Scale Groundwater Flow and Geologic Processes. *Annual Review of Earth And Planetary Sciences* 23: 89 – 118.
50. Goldscheider N, Mádl-Szőnyi J, Erőss A, Schill E. 2010. Review: Thermal water resources in carbonate rock aquifers. *Hydrogeology Journal* 18 (6): 1303 – 1318.

51. Greene EA, LaMotte AE, Cullinan KA, Smith ER. 2004. Groundwater vulnerability to nitrate contamination in the Mid-Atlantic region. USGS, Baltimore.
52. Griffioen J, Kruseman JP. 2004. Determining hydrodynamic and contaminant transfer parameters of groundwater flow. In: Kovalevsky VS, Kruseman GP, Rushton KR (eds.). *Groundwater Studies. An international guide for hydrogeological investigations*. United Nations, UNESCO, pp. 217 – 238.
53. Hansen RO. 1970. Radioactivity of a California terrace soil. *Soil. Sci.* 110: 31 – 38.
54. Harmsen K, De Haan FAM. 1980. Occurrence and behaviour of uranium and thorium in soil and water. *Neth. J. Agric. Sci.* 28: 40 – 62.
55. Harris DC. 2003. *Quantitative Chemical Analysis*. 6th ed. WH Freeman & Company, New York.
56. Helsel DR, Gilliom RJ. 1986. Estimation of Distributional Parameters for Censored Trace Level Water Quality Data. *Water Resources Research* 20: 727 – 732.
57. Helsel D, Cohn T. 1988. Estimation of descriptive statistics for multiply censored water quality data. *Water Resources Research* 24 (12): 1997-2004.
58. Helsel DR, Hirsch RM. 2002. *Statistical Methods in Water Resources*. Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey. Hydrologic Analysis and Interpretation, USGS.
59. Helsel D. 2005. *Nondetects and data analysis: statistics for censored environmental data*. John Wiley & Sons. Inc, Hoboken.
60. Helsel D. (Rob), Lee L. 2006. *Analysis of Environmental Data with Nondetects: Statistical Methods for Censored Environmental Data*. Washington. Continuing Education Workshop at the Joint Statistical Meetings American Statistical Association Seattle.
61. Hem JD. 1992. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. 3rd. USGS, Dallas.
62. Hermann J, Spandler C, Hack A, Korsakov AV. 2006. Aqueous fluids and hydrous melts in high-pressure and ultra-high pressure rocks: implications for element transfer in subduction zones. *Lithos* 92: 399 – 417.
63. Hitchon B, Perkins EH, Gunter WD. 1999. *Introduction to Ground Water Geochemistry*. Geoscience Publishing Ltd, Alberta.

64. Horvath F, Royden L. 1981. Mechanizams for the formation of the intra-Carpathian basins: A Review. *Earth. Evol. Sci* 1: 307 – 316.
65. Hounslow WA. 1995. *Water Quality Data. Analysis and Interpretation*. Lewis Publisher, Boca Raton.
66. Hubbert K. 1940. The theory of ground-water motion. *EOS, Transactions American Geophysical Union* 21 (2): 147 – 749.
67. Huston C, Juarez-Colunga E. 2009. *Guidelines for computing summary statistics for data-sets containing non-detects*. Simon Fraser University, Department of Statistics and Actuarial Science, Vancouver.
68. ICRP 2012. *Compendium of Dose Coefficients based on ICRP Publication 60*. ICRP Publication 119. *Ann. ICRP* 41: 1 – 130.
69. Ignjatović S. 2014. *Geološko-geofizički model dela Timočkog magmatskog kompleksa*. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
70. Ishibashi M, Yoshida H, Sasao E, Yuguchi T. 2016. Long term behavior of hydrogeological structures associated with faulting: An example from the deep crystalline rock in the Mizunami URL, Central Japan. *Engineering Geology* 208:114 – 127.
71. ISO 10703. *Water Quality – Determination of the activity concentration of radionuclides by high resolution gamma-ray spectrometry; 1997 (ISO TC 147/WG4)*.
72. ISO 9696. *Water Quality – Measurement of Gross Alpha Activity in Non-saline Water-thick Source Method; 1992 (ISO/TC 147)*.
73. ISO 9697. *Water Quality – Measurement of Gross Beta Activity in Non-saline Water; 1992 (ISO/TC 147)*.
74. Janičić B, Novović Z. 2011. Procena uspešnosti u klasifikovanju rezultata na osnovu graničnih (cut-off) skorova: Receiver operating characteristic curve. *Primenjena psihologija* 4: 335 – 351.
75. Jevremović T. 2009. *Nuclear Principles in Engineering*. Springer Science and Business Media, New Yourk.
76. Joksić J, Radenković M, Miljanić Š. 2007. Natural radioactivity of some spring and bottled mineral waters from several central Balkan sites, as a way of their characterization. *J Serb Chem Soc.* 72(6): 621 – 628.

77. Joksimović M, Pavlović AM. 2014. Conditions and possibilities of direct utilisation of thermal-mineral waters in Raska region, Serbia. *J RSER* 32: 107 – 113.
78. Karamata S, Krstić B. 1996. Terranes of Serbia and neighboring areas. In: Knežević V, Đorđević P, Krstić B (eds.). *Terranes of Serbia*. University of Belgrade and Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, pp. 25 – 40.
79. Kawamoto T, Nakajima J, Reynard B, Toh H. 2015. Special issue ‘Geofluid processes in subduction zones and mantle dynamics’. *Earth, Planets and Space* 67: 46 – 53.
80. Kemp AIS, Hawkesworth CJ. 2004. Granitic Perspectives on the Generation and Secular Evolution of the Continental Crust. In: Holland HD, Turekian KK (eds.). *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, pp.349 – 410.
81. Kesler SE. 2005. Ore-forming fluids. *Elements* 1: 13 – 18.
82. Key R. 1999. Radium in Ground Water from Public-Water Supplies in Northern Illinois. USGS Fact Sheet 137–99. Report. U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey.
83. Kopylova Y, Guseva N, Shestakova A, Khvaschevskaya A, Arakchaa K. 2015. Uranium and thorium behavior in groundwater of the natural spa area Choygan mineral water (East Tuva). *IOP Conference Series. Earth and Environmental Science* 27: 1 – 6.
84. Koroneos A, Poli G, Cvetković V, Christofides D, Krstić D, Pécskay Z. 2010. Petrogenetic and tectonic inferences from the study of the Mt Cer pluton (West Serbia). *Geol. Mag.* 148 (1): 89 – 111.
85. Kovačević J, Nikić Z, Papić P. 2009. Genetic model of uranium mineralization in the Permo-Triassic sedimentary rocks of the Stara Planina eastern Serbia. *Sedimentary Geology* 219: 252 – 261.
86. Kovačević J, Todorović M, Ćuk M, Papić P. 2016. Geochemical study of U, Th and REE mineralizations in Jurassic sediments and hydrochemical characterization of groundwaters in Eastern Serbia – Case study: Plavna area. *CJOEES* 11(2): 463 – 474.
87. Krešić N. 1988. Semi-covered karst aquifers in the ophiolite belt of Yugoslav Dinarides. 21st IAH Congress, Karst hydrogeology and karst environment protection. Guilin, China. pp. 369 – 373.

88. Krešić N, Papić P. 1990. Specific chemical composition of karst groundwater in the Ophiolite Belt of the Yugoslav Inner Dinarides: A case for covered karst. *Environ. Geol.* 15: 131 – 135.
89. Kruskal W, Wallis A. 1952. Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis. *Journal of the American Statistical Association* 47(260): 583 – 621.
90. Kuleff I, Petrov P, Kostadinov K. 1980. Uranium content variations in thermal waters from the West Rhodope crystalline massif during earthquakes in the Chepino Valley (South Bulgaria). *Journal of Radioanalytical Chemistry* 58(1): 267 – 274.
91. LaFleur B, Lee W, Billhiemer D, Lockhart C, Liu J, Merchant N. 2011. Statistical methods for assays with limits of detection: Serum bile acid as a differentiator between patients with normal colons, adenomas, and colorectal cancer. *J Carcinog*: 10 – 12.
92. Langmuir D, Herman SJ. 1980. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44(11): 1753 – 1766.
93. Langmuir D. 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Upper Saddle River: Prentice Hall, Inc, New York.
94. Lehman A. 2005. *Jmp For Basic Univariate And Multivariate Statistics: A Step-by-step Guide*. SAS Press, Cary NC.
95. Lide R. 1994. Uranium. In: Lide DR (ed.). *Handbook of Chemistry and Physics*. 74th ed. CRC Press, Boca Raton, pp.31 – 32.
96. Lima A, Albanese S, Cicchella D. 2005. Geochemical baselines for the radioelements K, U, and Th in the Campania region, Italy: a comparison of stream sediment geochemistry and gamma-ray surveys. *Applied Geochemistry* 20: 611 – 625.
97. Mann HB, Whitney DR. 1947. On a Test of Whether one of Two Random Variables is Stochastically Larger than the Other. *Ann Math Statist.* 18 (1): 50 – 60.
98. Marinković G. 2007. Hidrogeohemijske karakteristike ležišta urana Šumadije. Magistrski rad. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
99. Marinković G. 2013. Hidrogeološki uslovi formiranja ugljikiselih mineralnih voda Srbije. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.

100. Marinović Đ. 1982. The general geological and hydrogeological conditions in the province of Vojvodina. Proceedings. VII Yugoslav Symposium of hydrogeology and engineering geology, Novi Sad.
101. Marović M, Đoković I, Pešić L, Radovanović S, Toljić M, Gerzina N. 2002. Neotectonics and seismicity of the southern margin of the Pannonian Basin in Serbia. EGU Stephan Mueller Special Publication Series 3: 277 – 295.
102. Marović M, Krstić N, Stanić S, Cvetković V, Petrović I. 1999. The evolution of Neogene sedimentation provinces of Central Balkan Peninsula. Bulletin of Geoinstitut 36: 25 – 94.
103. Matiatos I, Alexopoulos A. 2013. Analysis of Temporal Hydrochemical And Isotopic Variations In Spring Waters Of Eastern Peloponnesus (Greece). Bulletin of the Geological Society of Greece 47 (2): 750 – 759.
104. Matschullat J, Ottenstein R, Reimann C. 2000 Geochemical background — can we calculate it? Environ Geol. 39: 990 – 1000.
105. Matthes G. 1982. The Properties of Groundwater. John Wiley & Sons Inc, New York.
106. McMahon PB, Chapelle FH. 2008. Redox processes and water quality of selected principal aquifer systems. Ground Water 46: 259 – 271.
107. McManus SL, Richards KG, Grant J, Mannix A, Coxon CE. 2014. Pesticide occurrence in groundwater and the physical characteristics in association with these detections in Ireland. Environmental Monitoring and Assessment 186(11):7819 – 7836.
108. Merkle M. 2010. Verovatnoća i statistika za inženjere i student tehnike. Akademska misao, Beograd.
109. Mernagh PT, Miezitis Y. 2008. A Review of the Geochemical Processes Controlling the Distribution of Thorium in the Earth's Crust and Australia's Thorium Resources. Geoscience Australia Record 2008/05.
110. MIT OpenCourseWare. Trace-Element Geochemistry (pristupljeno 1.04.2014) <http://ocw.mit.edu/courses/earth-atmospheric-and-planetary-sciences/12-479-trace-element-geochemistry-spring-2013/>
111. Mittlefehldt DW. 1999. Potassium. In: Clare P, Marshall W, Rhodes W (eds.). Encyclopedia of Geochemistry. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, Fairbridge.

112. Mladenović A. 2015. Evolucija naponskog polja područja internih Dinarida u Srbiji tokom alpske orogeneze. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd
113. Molinari A, Guadagnini L, Marcaccio M, Guadagnini A. 2012. Natural background levels and threshold values of chemical species in three large-scale groundwater bodies in Northern Italy. *Science of The Total Environment* 425: 9 – 19.
114. Molinari A, Chidichimo F, Straface S, Guadagnin A. 2014. Assessment of natural background levels in potentially contaminated coastal aquifers. *Science of the Total Environment* 476/477: 38 – 48.
115. Myllykyla E, Lavonen T, Stennett M, Corkhill C, Ollila K, Hyatt N. 2015. Solution composition and particle size effects on the dissolution and solubility of a ThO₂ microstructural analogue for UO₂ matrix of nuclear fuel. *Radiochimica Acta* 103 (8): 565 – 576.
116. Nassef MH, Diab HM. 2015. Determination of Uranium and Thorium Concentration in Ground Water Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and the Associated Dose Contribution. *International Journal of Environmental Sciences* 4(1): 7 – 13.
117. Nikić Z, Kovačević J, Papić P. 2008. Uranium minerals of Bukulja mountain controls on storage reservoir water. In: Merkel B, Hasche-Berger A (eds.). *Uranium, Mining and Hydrogeology*. Springer, Springer – Verlag Berlin, Heidelberg, pp. 645 – 652.
118. Nolan B, Fienen M, Lorenz D. 2015. A statistical learning framework for groundwater nitrate models of the Central Valley, California, USA. *Journal of Hydrology* 531 (3): 902 – 911.
119. Nolan BT, Hitt KJ, Ruddy BC. 2002. Probability of Nitrate Contamination of Recently Recharged Groundwaters in the Conterminous United States. *Environ. Sci. Technol.* 36 (10): 2138 – 2145.
120. Obuchowski NA, Lieber ML, Wians Jr FH. 2004. ROC curves in clinical chemistry: uses, misuses, and possible solutions. *Clin Chem.* 50(7):1118 – 25.
121. Östhols E. 1994. *Some Processes Affecting the Mobility of Thorium in Natural Ground Waters*. Royal Institute of Technology, Stockholm.

122. Palarea-Albaladejo J, Martín-Fernández JA. 2013. Values below detection limit in compositional chemical data. *Analytica Chimica Acta* 764: 32 – 43.
123. Papić P, Ćuk M, Stojković J, Todorović M, Milosavljević J. 2008–2011. Report of the study: Radioactivity of Groundwater in the Republic of Serbia. Ministry of Natural resources, Mining and Spatial Planning, Belgrade (in Serbian).
124. Papić P, Stojković J. 2006. Natural processes controlling fluoride contents in groundwater. In: Sudar M, Ercegovac M, Grubić A (eds.). *Proceedings of XVIII Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association*. Serbian Geological Society, Belgrade, pp. 435 – 438.
125. Pearson FJ, Balderer W, Loosli HH, Lehmann BE, Matter A, Peters T, Schmassmann H, Gautschi R. 1991. *Applied Isotope Hydrogeology: A Case Study in Northern Switzerland*. Elsevier, Baden.
126. Peduzzi P, Concato J, Kemper E, Holford TR, Feinstein AR. 1996. A simulation study of the number of events per variable in logistic regression analysis. *J Clin Epidemiol.* 49(12):1373 – 9.
127. Peng X, Min M, Qian H, Wang J, Fayek M. 2015. Uranium-Series Disequilibria in the Groundwater of the Shihongtan Sandstone-Hosted Uranium Deposit, NW China. *Minerals* 6(1): 1 – 12.
128. Petković K. 1976. *Geologija Srbije. VIII – 1, Hidrogeologija*. Univerzitet u Beogradu. Zavod za regionalnu geologiju i paleontologiju Rudarsko-geološkog fakulteta, Beograd.
129. Peytcheva I, Macheva L, von Quadt A, Zidarov N. 2015. Gondwana-derived units in Ograzhden and Belasitsa Mountains, Serbo-Macedonian Massif (SW Bulgaria): combined geochemical, petrological and U-Pb zircon-xenotime age constraints. *Geologica Balcanica* 44: 51 – 84.
130. Pili A, Ricard Y, Lardeaux JM, Sheppard SMF. 1997. Lithospheric shear zones and crust-mantle connections. *Tectonophysics* 280: 15 – 29.
131. Plant JA, Saunders AD. 1996. The Radioactive Earth. *Radiat Prot Dosimetry* 68 (1-2): 25 – 36.
132. Polomčić D, Hajdin B, Ćuk M, Papić P, Stevanović Z. 2014. Groundwater resources for drinking water supply in Serbia's Southeast Pannonian Basin. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences* 9(3): 97 – 108.

133. Prelević D, Foley S. F, Romer R. L, Cvetković V, Downes H. 2005. Tertiary Ultrapotassic Volcanism in Serbia: Constraints on Petrogenesis and Mantle Source Characteristics. *J Petrology* 46 (7):1443 – 1487.
134. Protić D. 1995. Mineralne i termalne vode Srbije. Posebna izdanja, knjiga 17. Geoinstitut, Beograd.
135. Rankama K, Sahama TG. 1968. *Geochemistry*. The University of Chicago Press, Chicago.
136. Reimann C, Garrett RG. 2005. Geochemical background — concept and reality. *Sci Total Environ.* 350: 12 – 27.
137. Reimann C, Birke M. 2010. *Geochemistry of European bottled water*. Borntraeger Science Publishers, Stuttgart.
138. Reiser B, Guttman I. 1986. Statistical inference for $\Pr(Y < X)$: the normal case. *Technometrics* 28:253 – 257.
139. Relić D. 2012. Novi pristup u ispitivanju mobilnosti metala i metaloida u sedimentima primenom sekvencijalne ekstrakcije. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd.
140. Rousseeuw P, Leroy A. 1996. *Robust Regression and Outlier Detection*. 3rd ed. John Wiley & Sons, Hoboken.
141. Rudnick RL, Gao S. 2004. Composition of the Continental Crust. In: Holland HD, Turekian KK (eds.). *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, pp. 1 – 64.
142. Šarić K, Erić S, Cvetković V. 2014. LA-ICP-MS zircon dating of Variscian granitoids in East Serbia. In: *Proceedings of 16th Congress of Serbian Geologist, Donji Milanovac*, pp.232 – 233.
143. Schmid S, Bernoulli D, Fügenschuh B, Matenco L, Schefer S, Schuster R, Tischler M, Ustaszewski K. 2008. The Alpine – Carpathian – Dinaride orogenic system: correlation and evolution of tectonic units. *Swiss J. Geosci.* 101: 139 – 183.
144. Scott A. 2010. Sensitivity analysis of uranium speciation modeling in groundwater systems with a focus on mobility. Doctoral Dissertation. Graduate School of Clemson University, Clemson.
145. Shumway RH, Azari AS, Johnson P. 1989. Estimating mean concentrations under transformation for environmental data with detection limits. *Technometrics* 31:347 – 56.

146. Shuster ET, White WB. 1971. Seasonal fluctuations in the chemistry of limestone springs: a possible means for characterizing carbonate aquifers. *Journal of Hydrology* 14: 93 – 128.
147. Silva RJ, Nitsche H. 1995. Actinide Environmental Chemistry. *Radiochimica Acta* 70/71: 377 – 396.
148. Službeni glasnik RS 86/2011. Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće. životnim namirnicama. stočnoj hrani. lekovima. predmetima opšte upotrebe. građevinskom materijalu i drugoj robi koja se stavlja u promet.
149. Smellie JL. 1994. Volcanism Associated with Extension at Consuming Plate Margins. *Geolog. Soc. London*.
150. Spurrier JD. 2003. On the null distribution of the Kruskal–Wallis statistic. *Journal of Nonparametric Statistics* 15: 685 – 691.
151. Stevens S, Pearce J, Rigg A. 2001. Natural Analogs for Geologic Storage of CO₂: An Integrated Global Research Program. First National Conference on Carbon Sequestration U.S. Department of Energy, Washington.
152. Stojković J. 2013. Hidrogeohemijska valorizacija esencijalnih mikroelemenata mineralnih voda Srbije. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu. Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
153. Szocs T, Frapce S, Gwynne R. 2015. Integrating hydrogeochemical and isotope data in studying regional groundwater flow systems in the Great Hungarian Plain. *Procedia Earth and Planetary Science* 13: 177 – 180.
154. Tesoriero AJ, Inkpen EL, Voss FD. 1998. Assessing ground-water vulnerability using logistic regression. *Proceedings for the Source Water Assessment and Protection 98 Conference, Dallas*, pp. 157 – 65.
155. Todorović M, Papić P. 2016. Hidrohemijski podaci ispod granice detekcije u hidrogeološkim istraživanjima. Zbornik radova, XV srpski simpozijum o hidrogeologiji. Rudarsko-geološki fakultet, Beograd pp. 375 – 380.
156. Todorović M, Štrbački J, Ćuk M, Andrijašević J, Šišović J, Papić P. 2015. Mineral and Thermal Waters of Serbia: Multivariate Statistical Approach to Hydrochemical Characterization. In: Papić P. (ed.). *Mineral and Thermal Waters of Southeastern Europe*. Springer International Publishing Switzerland, pp. 81 – 95.

157. Toth J, Hayashi M. 2010. The theory of basinal flow of groundwater and its impacts on hydrology in Japan: (Tokyo) Journal of Groundwater Hydrogeology 52: 335 – 354.
158. Tóth J. 1963. A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. J. Geophys. Res. 68(16): 4795 – 4812.
159. Toth J. 1970. A conceptual model of the groundwater regime and the hydrogeological environment. Journal of Hydrology 10: 164 – 176.
160. Toth J. 1971. Groundwater discharge: a common generation of diverse geological and morphological phenomena. Bulletin of the International Association of Scientific Hydrology XVI: 9 – 24.
161. Toth J. 1972. Properties and manifestations of regional groundwater movement. Proceeding of 24th International Geological Congress, Section 11, Montreal, pp. 153 – 163.
162. Turhan Ş, Özçitak E, Taşkın H, Varinlioğlu A. 2013. Determination of natural radioactivity by gross alpha and beta measurements in ground water samples. Water Res. 47(9): 3108 – 3103.
163. Twarakavi NKC, Kaluarachchi JJ. 2005. Aquifer vulnerability assessment to heavy metals using ordinal logistic regression. Groundwater 43(2): 200 – 214.
164. UNSCEAR 2013 (United Nations Scientific Committee On the Effects of Atomic Radiations). Sources and Effects of Ionizing Radiation. United Nations; New Yourk.
165. Upton G, Cook I. 1996. Understanding Statistics. Oxford University Press, New York.
166. US EPA (Environmental Protection Agency) 2013. ProUCL Version 5.0. Statistical Software for Environmental Applications for Data Sets with and without Nondetect Observations. National Exposure Research Lab. Las Vegas Nevada.
167. Van Erkel AR, Pattynama PM. 1998. Receiver operating characteristic (ROC) analysis: Basic principles and applications in radiology. European Journal of Radiology 27(2): 88 – 94.
168. Vanniyasingam T, Rodseth RN, Lurati Buse GA, Bolliger D, Burkhart CS, Cuthbertson BH, Gibson SC, Mahla EM, Leibowitz DW, Biccard BM, Thabane L. 2016. Predicting the occurrence of major adverse cardiac events within 30 days of a

- vascular surgery: an empirical comparison of the minimum p value method and ROC curve approach using individual patient data meta-analysis. *Springerplus* 5: 304 – 310.
169. Veselinović D, Gržetić I, Đarmati Š, Marković D. 1995. Fizičko-hemijske osnove zaštite životne sredine. Knjiga 1. Stanja i procesi u životnoj sredini. Univerzitet u Beogradu, Fakultet za Fizičku hemiju, Beograd.
170. Vesterbacka P. 2007. Natural radioactivity in drinking water in Finland, *Boreal Environment Research* 12: 11 – 16.
171. Wallace PJ. 2005. Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 140: 217 – 240.
172. Wedepohl KH. 1978. *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
173. Weiner ER. 2008. *Applications of environmental aquatic chemistry: a practical guide*. 2nd ed. CRC, Boca Raton.
174. WHO 2011. *Guidelines for Drinking-water Quality*. 4th ed. World Health Organization, Geneva.
175. Williams BA, Mandrekar JN, Mandrekar SJ, Cha SS, Furth AF. 2006. Finding optimal cutpoints for continuous covariates with binary and time-to-event outcomes. In: *Technical Report Series*. Division of Biostatistics, Mayo Clinic, Rochester.
176. Wright M, Stollenwerk K, Belitz K. 2014. Assessing the solubility controls on vanadium in groundwater, northeastern San Joaquin Valley, CA. *Applied Geochemistry* 48: 41 – 52.
177. Xhixha M. 2013. New gamma-ray spectrometry methods for estimating K, U, Th concentrations in rocks of the Sardinia batholith. *Doctoral Dissertation*. University of Sassari, School in Natural Science, Sassari.
178. Yanagi T. 2011. Island Arc Volcanic Rocks and the Upper Continental Crust. In: Yanagi T (eds). *Arc Volcano of Japan: Generation of Continental Crust from the Mantle*. *Lecture Notes in Earth Sciences* 136. Berlin Heidelberg: Springer – Verlag, pp. 77 – 102.
179. Yang Q, Jung HB, Marvinney RG, Culbertson CW, Zheng Y. 2012. Can arsenic occurrence rates in bedrock aquifers be predicted? *Environ Sci Technol*. 46(4): 2080 – 2087.

180. Yardley B, Bordnar R. 2014. Fluids in the Continental Crust. In: Oelkers EH (eds.). *Geochemical Perspectives* 3(1). European Association of Geochemistry, EAG.
181. Zachara J, Brown C, Christensen J, Davis JA, Dresel E, Liu C, Kelly S, Mckinley J, Serne J, Um W. 2007. *A Site-Wide Perspective on Uranium Geochemistry at the Hanford Site*. S Department of Energy Publications, Washington.
182. Zar JH. 1998. *Biostatistical Analysis*. Prentice Hall International, New Jersey.
183. Závodská L, Kosorínová E, Ščerbáková L, Lesný J. 2008. Environmental chemistry of uranium. *HEJ* 1 – 19.
184. Zellmer Gf, Edmonds M, Straub SM. 2015. Volatiles in subduction zone magmatism. *Geological Society, Special Publications* 410, London, pp.11 – 17.
185. Zhang CS, O'Connor P. 2005. Comparison between heavy metal concentrations in sediments analysed by two methods: Analyses on detection limits and data quality. *Applied Geochemistry* 20(9): 1737 – 1745.

PRILOZI

BIOGRAFIJA AUTORA

Marina Ćuk rođena je 18.06.1987. godine u Zrenjaninu. Pohađala je Zrenjaninsku gimnaziju, prirodno-matematički smer, koju je završila 2006. godine. Iste godine upisala je Rudarsko-geološki fakultet, Univerziteta u Beogradu, smer za hidrogeologiju. Osnovne akademske studije završila je u roku, sa prosečnom ocenom 8.87 i u septembru 2010. godine odbranila je završni rad pod nazivom „Ekološki aspekt korišćenja geotermalnih voda“, sa ocenom 10.

Školske 2010/2011. godine upisala je master akademske studije na Rudarsko-geološkom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, na smeru za hidrogeologiju. Master akademske studije je završila u roku, sa prosečnom ocenom 9.91 i u septembru 2011. godine je odbranila završni master rad pod nazivom „Arsen u podzemnim vodama Vojvodine“, sa ocenom 10. Školske 2011/2012. upisala je doktorske studije na Rudarsko-geološkom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, na smeru za hidrogeologiju.

Od oktobra 2011. godine je zaposlena kao istraživač-pripravnik na Departmanu za hidrogeologiju, Rudarsko-geološkog fakulteta, a u naučno zvanje istraživač-saradnik izabrana je oktobra 2012. godine.

Autor je i koautor više naučnih radova objavljenih u domaćim i stranim časopisima, od kojih je pet sa SCI liste.

Član je Srpskog geološkog društva i Međunarodne asocijacije hidrogeologa (IAH

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Марина Д. Ђук

Број индекса Г806/11

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Хидрогеохемија природних радиоактивних елемената у подземним водама

Србије

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

Потпис аутора

У Београду, 01.06.2017.

Марина Ђук

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Марина Д. Ђук _____

Број индекса _____ Г806/11 _____

Студијски програм _____ хидрогеологија _____

Наслов рада : Хидрогеохемија природних радиоактивних елемената у
подземним водама Србије

Ментор _____ Проф. др Петар Папић _____

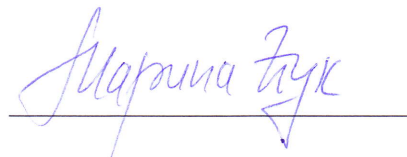
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 Београду.

Потпис аутора

У Београду, 01.06.2017.



Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Хидрогеохемија природних радиоактивних елемената у подземним водама Србије

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

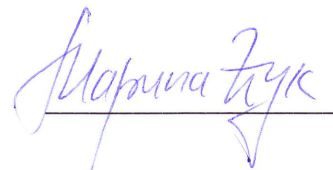
1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду, 01.06.2017.

Потпис аутора



1. **Ауторство.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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 прерада.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.