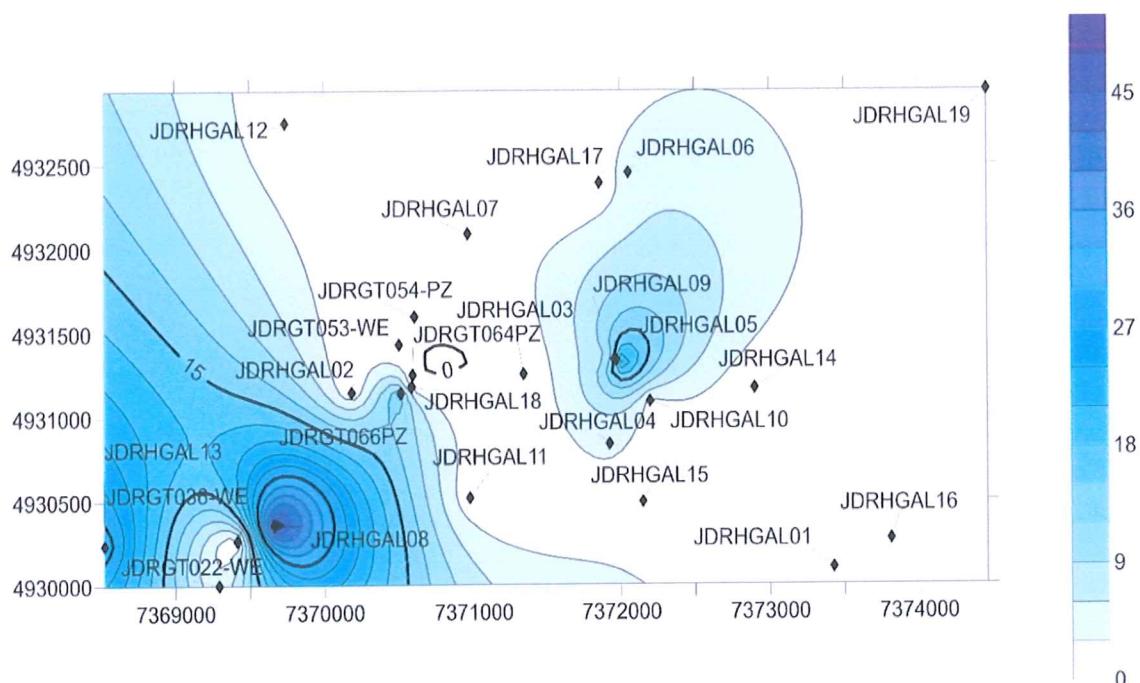




INSTITUT ZA VODOPRIVREDU
„JAROSLAV ČERNI“

FINALNI IZVEŠTAJ MONITORINGA PODZEMNIH VODA NA PODRUČJU JADAR



Naručilac:

Rio Sava Exploration d.o.o

RioTinto

Beograd, februar 2019. godine



INSTITUT ZA VODOPRIVREDU
„JAROSLAV ČERNI“

FINALNI IZVEŠTAJ MONITORINGA PODZEMNIH VODA NA PODRUČJU JADAR

RUKOVODILAC PROJEKTA

Andelka Petković

Andelka Petković, mast.inž.tehn.

IZVRŠNI DIREKTOR

M. Babić Mladenović

Doc. dr M. Babić Mladenović,
dipl.inž. gradđ.



GENERALNI DIREKTOR

Dejan Divac

Doc. dr Dejan Divac, dipl. grad. inž.

Beograd, februar 2019. godine



INSTITUT ZA VODOPRIVREDU
„JAROSLAV ČERNI“

Monitoring podzemnih voda za područje Jadar sprovodi se u skladu sa ugovorom zaključenim između Rio Sava Exploration DOO, Beograd, Resavska 23 (CW2117021, od 13.11.2017) i Instituta za vodoprivredu „Jaroslav Černi“ AD, Beograd, Jaroslava Černog 80 (br. 31/133, od 13.11.2017).

Monitoring kvaliteta podzemnih voda je uspešno sproveden od strane obučenog osoblja:

Obrađivači:

Marija Perović, mast. inž. zžs.

Jovana Tončić, dipl. fiz. hem.

Tanja Nenin, mast. fiz. hem.

Fizičko-hemijske analize:

Tatjana Mitrović, mast. inž. teh.

Marija Perović, mast. inž. zžs.

Jovana Tončić, dipl. fiz. hem.

Jasna Čolić, mast.inž.teh.

Tanja Nenin, mast. fiz. hem.

Snežana Popović, hem.tehničar

Uzorkovanje podzemne vode:

Jasna Čolić, mast.inž.teh.

Tanja Arizanović, mast.hem.

Marko Marjanović, dipl.analit.zašt.živ.sred.

Snežana Popović, hem.tehničar

Dragan Aleksić, tehničar

Radovan Arnautović, tehničar

Beograd, februar 2019. godine

1.Uvod	1
1.1 Svrha i cilj istraživanja	1
1.2 Zakonska regulativa.....	1
1.3 Organizacija izveštaja.....	1
2. Opis lokacije uzorkovanja	2
3. Metode uzorkovanja i analize	4
3.1 Kontrola kvaliteta	5
3.1.1 Kontrola i potvrda kvaliteta procesa uzorkovanja	6
3.1.2 Kontrola opreme za merenje na terenu.....	6
3.1.3 Kontrola metode ispitivanja na terenu - ispunjenost verifikacionih parametara	7
3.1.4 Kontrola reproducibilnosti uzorkovanja-kontrolni uzorci sa terena – duplikati.....	7
3.1.5 Kontrola i potvrda kvaliteta analitičkih metoda	8
3.1.6 Kontrola analitičke opreme	9
3.1.7 Kontrola metode ispitivanja – priprema uzorka.....	9
3.1.8 Potvrda krajnjeg rezultata.....	11
4. Rezultati monitoringa podzemnih voda	13
4.1 Plitki pijezometri	13
4.1.1 Deskriptivna statistička obrada podataka.....	13
4.1.2 Klasifikacija hemijskog sastava podzemne vode iz plitkih pijezometara	16
4.1.3 Analiza glavnih komponenti za odabранe parametre kvaliteta plitke podzemne vode	17
4.1.4 Klaster analiza za plitke bunare	21
4.2 Duboki pijezometri.....	22
4.2.1 Deskriptivna statistička obrada podataka.....	23
4.2.2 Klasifikacija hemijskog sastava podzemne vode iz dubokih pijezometara	26
4.2.3 Analiza glavnih komponenti	27
4.2.4 Klaster analiza za duboke pijezometre	29
4. Analiza rezultata	31
4.1 Analiza izdvojenih glavnih komponenti u plitkim i dubokim podzemnim vodama.....	31
4.2 Komparativna analiza odabranih parametara kvaliteta vode u plitkim i dubokim bunarima	31
5. Zaključak.....	32
6. Literatura.....	33

1.Uvod

U izveštaju je dat opis lokacija uzorkovanja, pregled rezultata monitoringa odabralih parametara kvaliteta podzemnih voda, plitkih i dubokih piyezometara kao i cilja sprovedenih istraživanja, za period 2016-2018. godine.

1.1 Svrha i cilj istraživanja

Monitoring podzemnih voda sproveden je sa ciljem utvrđivanja kvaliteta podzemne vode sadržaja dominantnih katjona i anjona, karakterizacije hemijskog sastava podzemnih voda i utvrđivanja dominantnih korelacija između ispitivanih parametara kvaliteta. Rezultati monitoringa su između ostalog potrebni radi praćenja stanja životne sredine, određivanja nultog stanja kvaliteta podzemnih voda, sastava budućih otpadnih voda, praćenja uticaja rada rudnika na kvalitet površinskih i podzemnih voda.

1.2 Zakonska regulativa

Kad govorimo o kvalitetu podzemne vode pozivamo se između ostalog na:

- Uredbu o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje „Sl.glasnik RS”, br.55/05, 71/05-ispravka, 101/07,65/08 i 15/11 i
- Uredbu o programu sistematskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa „Sl.glasnik RS”, br. 88/2010.

U poslednjoj navedenoj uredbi, date su remedijacione vrednosti koncentracija opasnih i štetnih materija i vrednosti koje mogu ukazati na značajnu kontaminaciju podzemnih voda (Prilog 2). Štetne materije koje se potencijalno mogu pojaviti usled rada rudnika a čije su remedijacione vrednosti određene uredbom su: kadmijum – 6 ppb, hrom – 30 ppb, bakar – 78 ppb, nikl – 78 ppb, olovo – 75 ppb, cink – 800 ppb, živa – 0,3 ppb, arsen – 60 ppb, barijum -625 ppb, kobalt – 100 ppb, molibden – 300 ppb, antimon – 20 ppb, berilijum – 15 ppb, selen -160 ppb, telur – 70 ppb, talijum – 7 ppb, kalaj – 50 ppb, vanadijum – 70 ppb, srebro – 40 ppb, cijanidi – 1500 ppb.

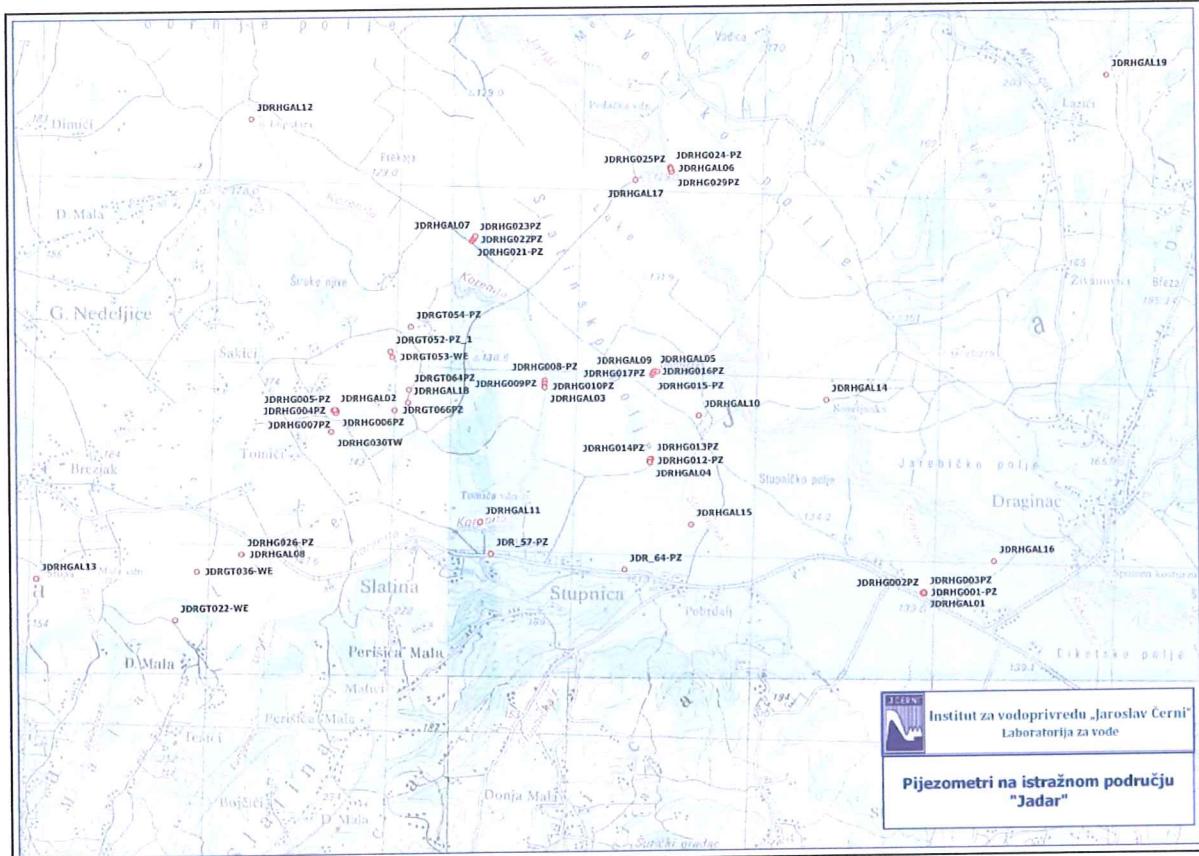
1.3 Organizacija izveštaja

U okviru izveštaja dat je koncizan pregled rezultata istraživanja u okviru poglavljia:

- Uvod u kome je predstavljena svrha i cilj istraživanja
- Opis lokacija i prostorni raspored piyezometara koji su obuhvaćeni programom monitoringa
- Rezultati monitoringa podzemnih voda – analiza rezultata kvaliteta plitkih i dubokih piyezometara
- Statistička evaluacija podataka – deskriptivna statistička obrada, opsezi i ekstremne vrednosti, analiza korelacija i glavnih komponenti, klaster analiza
- Zaključna razmatranja i analiza dobijenih rezultata

2. Opis lokacije uzorkovanja

Monitoring programom ukupno je uzorkovano 410 uzoraka podzemne vode u periodu od 2016. do 2018. godine. Uzorci su prikupljeni tokom osam kampanja: u julu i oktobru 2016. godine, u martu, maju i decembru 2017. i martu, junu i septembru 2018. godine. Uzorci podzemne vode su zahvatani iz 52 osmatračka pijezometra (slika 2.1), od kojih je 27 plitkih i 23 duboka pijezometara. U Tabelama 2.1 i 2.2. date su koordinate pijezometara, dubina i nivo filter zone.



Slika 2.1 Mapa sa obeleženim lokacijama uzorkovanja podzemne vode na lokaciji Jadar

Table 2.1 Oznake i koordinate uzorkovanih plitkih osmatračkih pjezometara

Br.	Lokacija	Istok (m)	Sever (m)	Dubina pijezometara (m)	Dubina filter zone (m)
1	JDRGT022-WE	6607818,77	4929579,72	120,0	33,0-102,0
2	JDRGT036-WE	6607931,30	4929848,61	6,0	2,0-5,0
3	JDR_64-PZ	6610290,04	4929918,69	381,6	12,0-36,0; 39,0-96,0
4	JDRGT052-PZ_1	6608962,63	4931084,42	30,0	23,5-28,5
5	JDRGT053-WE	6608973,95	4931054,02	15,0	7,5-10,5
6	JDRGT054-PZ	6609070,77	4931223,16	10,0	5,0-8,0
7	JDRHGAL02	6608666,15	4930755,96	12,0	6,0-9,0
8	JDRHGAL08	6608174,63	4929949,87	12,0	5,0-9,0

Izveštaj monitoringa kvaliteta podzemnih voda na lokaciji Jadar

9	JDRHGAL03	6609821,11	4930908,12	16,0	6,0-12,0
10	JDRGT064PZ	6609070,04	4930876,20	15,0	4,5-8,4
11	JDRGT066PZ	6608994,08	4930762,40	15,0	4,5-8,0
12	JDRHGAL01	6611943,92	4929831,18	13,0	5,0-11,0
13	JDRHGAL05	6610428,95	4931015,67	13,0	5,0-10,0
14	JDRHGAL04	6610416,02	4930512,95	16,0	8,0-12,0
15	JDRHGAL07	6609413,94	4931728,33	9,0	5,0-7,0
16	JDRHGAL06	6610487,14	4932128,28	12,7	8,5-12,5
17	JDRHGAL13	6607039,31	4929790,14	14,5	4-10
18	JDRHGAL19	6609208,87	4931415,83	11,0	7-9
19	JDRHGAL11	6609482,00	4930158,48	11,0	6,5-8
20	JDRHGAL15	6610651,18	4930175,94	13,5	7,5-11,5
21	JDRHGAL16	6612324,43	4930014,09	12,0	3-10
22	JDRHGAL10	6610679,20	4930776,34	15,0	6-12
23	JDRHGAL09	6610443,84	4931011,90	13,0	5-11
24	JDRHGAL17	6610293,58	4932061,02	13,0	5,5-9,5
25	JDRHGAL12	6608164,04	4932341,20	14,0	5-11
26	JDRHGAL18	6609066,33	4930805,88	12,5	7,5-9,5
27	JDRHGAL14	6611377,53	4930879,25	14,5	7,5-11,5

Table 2.2 Oznake i koordinate uzorkovanih dubokih osmatračkih pijezometara

Br.	Lokacija	Istok (m)	Sever (m)	Dubina pijezometra (m)	Dubina filter zone (m)
1	JDRHG005-PZ	6608672,88	4930755,08	426,0	390-420
2	JDRHG006PZ	6608674,76	4930747,94	310,0	277-307
3	JDRHG007PZ	6608671,97	4930739,63	195,0	163-190
4	JDRHG026-PZ	6608176,73	4929950,34	255,6	214-250
5	JDRHG008-PZ	6609821,28	4930946,50	557,0	520-550
6	JDRHG009PZ	6609820,05	4930931,40	312,0	275-205
7	JDRHG010PZ	6609820,65	4930913,60	457,0	420-450
8	JDRHG030TW	6608649,70	4930635,02	206,7	144-192
9	JDRHG001-PZ	6611938,42	4929830,84	692,5	595,0-625,0
10	JDRHG002PZ	6611945,70	4929827,10	527,5	496,0-520,0
11	JDRHG003PZ	6611944,94	4929834,82	394,0	360,0-390,0
12	JDRHG015-PZ	6610414,53	4930992,49	747,6	590-620
13	JDRHG016PZ	6610425,47	4931010,84	550,0	515-545
14	JDRHG017PZ	6610419,97	4931003,48	335,0	300-335
15	JDRHG012-PZ	6610412,49	4930519,29	701,1	395-425
16	JDRHG013PZ	6610422,71	4930531,41	530,3	485-515
17	JDRHG014PZ	6610415,65	4930529,44	310,0	275-305
18	JDRHG021-PZ	6609394,30	4931701,62	665,4	581-616
19	JDRHG022PZ	6609400,93	4931709,49	505,0	470-500
20	JDRHG023PZ	6609407,86	4931717,83	325,0	290-320

21	JDRHG024-PZ	6610483,89	4932136,66	787,8	660-690
22	JDRHG025PZ	6610490,26	4932119,64	494,4	440-470
23	JDRHG029PZ	6610493,46	4932111,08	775,0	740-770

3. Metode uzorkovanja i analize

Uzorkovanje je sprovedeno prema proceduri i metodologiji koja je razvijena i usvojena od strane Instituta za vodoprivrednu „Jaroslav Černi“. Uzorkovanje iz dubokih pijezometara sprovedeno je spuštanjem bajlera u filter zonu. Uzorkovanje plitkih pijezometara rađeno je *Low-flow, Low-stress*, metodom. Ova metoda sastoji se od spuštanja creva u filter zonu, izbacivanja jedne do dve zapremine sistema za uzorkovanje pumpom koja omogućava nizak protok i nakon toga uzorkovanje. Parametri: pH, provodljivost, temperatura i koncentracija rastvorenog kiseonika mereni su na terenu u protočnoj ćeliji ili direktnim spuštanjem sonde u pijezometar gde je to bilo moguće. Lista kvantifikovanih fizičko-hemijskih parametara, primenjene metode analize i limiti kvantifikacije (LOQ) dati su u Tabeli 3.1.

Table 3.1 Parametri, limiti kvantifikacije metoda i primenjene metode analize

Fizičko-hemijski parametri kvaliteta podzemnih voda	Limit kvantifikacije	Metoda
Temperatura vode (°C)	-	SMEWW 21 st 2550 B
pH, na terenu	<2	SMEWW 21 st 4500-H ⁺ B
Električna provodljivost (µS/cm at 20°C)	<0,1	SMEWW 21 st 2510 B
Rastvoreni kiseonik (mgO ₂ /l)	<0,1	SMEWW 21 st 4500-O G
Amonijum ion (mgN/l)	<0,02	Priručnik ¹ , P-V-2/B
Nitriti (mgN/l)	<0,005	SMEWW 21 st . 4500-NO ₂ - B
Nitrati (mgN/l)	<0,05	SMEWW 14th. 419 D (modifikovana metoda)
Hloridi (mg/l)	<0,5	SMEWW 21 st . 4500-Cl- C
Sulfati(mg/l)	<2	SMEWW 21 st . 4500-SO ₄ ²⁻ -E
Fluoridi (mg/l)	<0,05	Priručnik ¹ , P-V-15/B
Bromidi(mg/l)	<0,04	ISO 10304-1:1995 (modifikovana metoda)
Cijanidi (mg/l)	<0,010	EPA 335.2:1980
Ukupan alkalitet (mgCaCO ₃ /l)	<5	SMEWW 21 st . 2320 B
Bikarbonati (mg/l)	<5	SMEWW 21 st . 2320 B
Karbonati (mg/l)	<5	SMEWW 21 st . 2320 B
Ortofosfati (mgP/l)	<0,01	SMEWW 21 st 4500-P E
Ukupne suspendovane materije (mg/l)	<1,5	SMEWW 21 st . 2540 D
Ukupne rastvorene materije (mg/l)	>1,5	SMEWW 21 st , 2540 C
Fenoli (mg/l)	<0,002	SMEWW 21 st . 5530 C
Šestovalentni hrom (mg/l)	<0,01	SMEWW 21 st , 3500-Cr B
Gvožđe (II) (mg/l)	<0,1	SMEWW 21 st , 3500-Fe B
Gvožđe (III) (mg/l)	<0,005	SMEWW 21 st , 3120 B
Kalcijum (mg/l)	<0,01	SMEWW 21 st , 3120 B
Magnezijum (mg/l)	<0,01	SMEWW 21 st , 3120 B

Izveštaj monitoringa kvaliteta podzemnih voda na lokaciji Jadar

Natrijum (mg/l)	<0,05	SMEWW 21 st , 3120 B
Kalijum (mg/l)	<0,05	SMEWW 21 st , 3120 B
Gvožđe (mg/l)	<0,005	SMEWW 21 st , 3120 B
Mangan (mg/l)	<0,005	SMEWW 21 st , 3120 B
Cink (µg/l)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Bakar (µg/l)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Hrom (µg/l)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Olovo(µg/l)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Nikl (µg/l)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Kadmijum (µg/l)	<0,8	SMEWW 21 st , 3120 B
Aluminijum (µg/l)	<40	SMEWW 21 st , 3120 B
Arsen (µg/l)	<10	SMEWW 21 st , 3120 B
Živa (µg/l)	<0,2	SMEWW 21 st , 3120 B
Antimon(µg/l)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Litijum (µg/l)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Bor (µg/l)	<10	SMEWW 21 st , 3120 B
Barijum (mg/l)	<0,002	SMEWW 21 st , 3120 B
Silicijum (mg/l)	<0,01	SMEWW 21 st , 3120 B
Molibden (µg/l)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Selen (µg/l)	<10	SMEWW 21 st , 3120 B
Stroncijum (µg/l)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Kobalt (µg/l)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Berilijum (µg/l)	<5	SMEWW 21 st , 3120 B
Telur (µg/l)	<0,0089	SMEWW 21 st , 3125 B
Talijum (µg/l)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Kalaj (µg/l)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Vanadijum (µg/l)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Srebro (µg/l)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Bizmut (µg/l)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Galijum (µg/l)	<0,0071	SMEWW 21 st , 3125 B
Germanijum (µg/l)	<0,0055	SMEWW 21 st , 3125 B
Uranijum (µg/l)	<0,0046	SMEWW 21 st , 3125 B
TOC (mg/l)	<0,5	SMEWW 21 st , 5310C
Sulfidi (mg/l)	<0,04	SMEWW 21 st , 4500-S ²⁻ F
Metan (mg/l)	<0,02	ISO 10301
Ugjen dioksid (mg/l)	>1	SMEWW 21 st , 4500- CO ₂ -C
Ukupni ugljovodonici (mg/l)	<0,1	SRPS EN ISO 9377-2:2009

3.1 Kontrola kvaliteta

Kontrola i potvrda kvaliteta (QA&QC) monitoringa podzemnih voda sa lokacije Jadar sprovedena je kako bi se osiguralo da rezultati programa monitoringa budu tačni, reprezentativni i pouzdani.

QA&QC je sastavni deo programa i plana laboratorijskih aktivnosti, utvrđenih radi obezbeđenja poverenja u kvalitet rezultata laboratorijskih ispitivanja.

Uzorkovanje i fizičko-hemijska analiza uzoraka izvršena je od strane obučenog osoblja u skladu sa standardom SRPS ISO/IEC 17025:2006 a prema definisanim procedurama i uputstvima.

Izveštaj monitoringa kvaliteta podzemnih voda na lokaciji Jadar

Kriterijumi prihatljivosti za QA&QC definisani su u laboratorijskim procedurama za uzorkovanje i ispitivanje u skladu sa Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater 21st Edition 2005, APHA, AWWA, WEF, (SMEWW 21st) i Association of Official Analytical Chemists (AOAC) International.

Validnost podataka monitoringa podzemnih voda sa lokacije „Jadar“ kontrolisana je u dve faze. Analizirani parametri prikazani su u Tabeli 3.2.

Kontrola i potvrda kvaliteta sastojala se od:

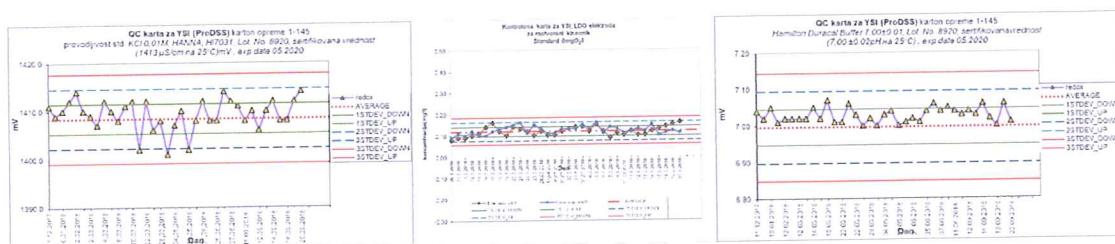
- 1) Kontrole i potvrde kvaliteta procesa uzorkovanja
- 2) Kontrole i potvrde kvaliteta analitičkih metoda

3.1.1 Kontrola i potvrda kvaliteta procesa uzorkovanja

Kontrola kvaliteta procesa uzorkovanja podrazumevala je rad po utvrđenim procedurama kao i sakupljanje blanka i duplikata sa lica mesta. Na terenu se pravio zapis zapažanja sa uzorkovanja, kontrole terenske opreme i identifikacija uzorka.

3.1.2 Kontrola opreme za merenje na terenu

Na slici 3.1. prikazane su kontrolne karte multiparametarskog uređja YSI (ProDSS) za merenje provodljivosti, pH (prikazana je kontrola standardom sertifikovane vrednosti pH 7) i rastvorenog kiseonika.



Slika 3.1. Kontrolne karte za provodljivost, rastvoreni O₂ i pH mereno sa standardom sertifikovane vrednosti

Kalibracija i kontrola sonde za provodljivost vrši se neposredno pre merenja na terenu, rastvorom sertifikovane vrednosti za provodljivost 1413 μ S/cm na 25°C .

Kalibracija i kontrola sonde za pH vrši se neposredno pre merenja na terenu, rastvorom sertifikovane vrednosti pH (7.00 ± 0.1), pH (4.00 ± 0.1); pH (10.00 ± 0.1).

Zapisi kontrole sondi na uređaju YSI vođeni su u kontrolnoj karti (ZA 5.4-004/01) za dati uređaj i sondu na osnovi kojih su proračunate prosečna preciznost sondi za period 2018. god.

Kontrola sonde za rastvoreni kiseonik vršena je nula-rastvorom u duplikatu. Vrednosti merenja ne prelaze $\pm 1\sigma$ na kontrolnoj karti. Relativna standardna devijacija (RSD) za svaki dnevni par merenja kretala se u opsegu 5 – 20%.

Na osnovi kontrolnih karti za sonde za provodljivost i pH konstatuje se da izmerene vrednosti nisu prelazile postavljen kriterijume $\pm 3\sigma$ dnevnih merenja. Srednji „recovery“ tokom 3 kampanje za provodljivosti 1409,0 μ S/cm odnosno 99,7% i isti su unutar verifikacionog kriterijuma (Tabela 3.2).

Relativna standardna devijacija za pH iznosila je 0,28% a to odgovara 0,019pH jedinica što je unutar zadatog kriterijuma za varijaciju pH ($\pm 0,02$ pH).

3.1.3 Kontrola metode ispitivanja na terenu - ispunjenost verifikacionih parametara

Postupak verifikacije metode sprovodi se kroz ispitivanje sledećih parametara:

- limita detekcije i limita kvatifikacije metode
- preciznosti metode (dnevnim merenjem standarda)
- tačnost metode (merenjen "rikaverija" RM, CRM i standarda spajkovanog u odgovoarajući matriks)
- osvedočenje metode (kroz učešće na PT-šemama (jednom u 4 godine) odnosno merenje RPD-vrednosti duplih uzoraka ili spajkovanih matriksa u duplikatu).

Tabela 3.2 Verifikacioni parametri metoda pH, elektrolitička provodljivost i rastvoreni O₂

Metoda	Tačnost	Preciznost RSD	2U _c (%)	Kriterijum tačnost (%)	Kriterijum preciznost RSD(%)	Kriterijum U _c (%)
pH-vrednost	(99,6-100,7)	(0,012-0,019)pH	2,7-3,1	± 10	± 0,02 pH	≤10
Elektrolitička provodljivost	(99,2-100,5)%	0,22%	2,50	(100±2)%	≤1	≤20
Rastvorenii kiseonik	94,6-103,8)%	2,2	8,16	(80-110)%	≤2,73	≤20

Tabela 3.3 Statistički podaci za kontrolu pH-vrednosti upotrebom CRM-a za 2018. god.

pH	Sertifikovana vrednost	X ₁	X ₂	R ₁ (%)	R ₂ (%)	RSD(%)	RPD, %	Kriterijum prihvatljivosti
pH 4	3,9-4,1	4,02	4,01	100,5	100,25%	0,35	0,25	RSD ≤ 1%
pH 7	6,9-7,1	7,01	7,03	100,1	100,4	0,20	0,28	RSD ≤ 20%
pH 10	9,9-10,1	9,99	10,03	99,9	100,3	0,14	0,40	

Tabela 3.4 Statistički podaci za kontrolu provodljivosti upotrebom CRM-a i laboratorijskog kontrolnog uzorka za 2018. god.

provodljivost	Sertifikovana vrednost	X ₁	X ₂	R ₁ (%)	R ₂ (%)	RSD (%)	RPD, %	Kriterijum prihvatljivosti
CRM	1413μS/cm ²	1411	1409	99,86	99,82	0,10	0,14	RSD ≤ 1% RPD ≤ 20%
Površinska voda		432	427			0,82	1,16	
Podzemna voda		763	770			0,64	1,29	

3.1.4 Kontrola reproducibilnosti uzorkovanja-kontrolni uzorci sa terena – duplikati

Kontrolni uzorci sa terena su:

- blank terena - provera unakrsne kontaminacije tokom uzorkovanja i transporta do laboratorije;
- duplikat sa terena - provera reproducibilnosti uzorkovanja i analitičkih rezultata (duplikat se uvek uzima na istoj tački terena u isto vreme).

U Tabeli 3.5. prikazani su rezultati analiza duplikata sa terena za uzorke 18-02-208 i 18-02-208dup (JDR-57pz) -pijezometar i 18-02-166 i 18-02-166dup (JDRGT022-WE) -pijezometar iz druge kampanje rađene u maju 2018. god.

Izveštaj monitoringa kvaliteta podzemnih voda na lokaciji Jadar

Ocena reproducibilnosti uzorkovanja vršena je određivanjem relativne procentne razlike (RPD) uzoraka uzorkovanih u duplikatu prema sledećoj jednačini:

$$\%RPD(LCDS)=100 \cdot \frac{[X_1 - X_2]}{\frac{1}{2}[X_1 + X_2]} \quad (3.1)$$

X_1 – izmerena vrednost za laboratorijski kontrolni uzorak -LCS (Laboratory Control Sample);
 X_2 – izmerena vrednost za laboraotrijski dupli uzorak - LCSD (Laboratory Control Sample Duplicate)

Tabela 3.5 Analiza duplikata sa terena podzemnih voda sa područja „Jadar“ za parametre čija je vrednost bila iznad LoQ (Limita kvatifikacije metode) maj 2018. god.

Parametar	Jedinice	ID uzorka/naziv	ID duplikata/naziv	RPD (%)	ID uzorka/naziv	ID duplikata/naziv	RPD (%)
		18-02-208 JDR-57pz	18-02-208dup JDR-57pz_dup		18-02-166 JDRGT022-WE	18-02-166dup JDRGT022-WE	
pH teren		8,54	8,53	0,12	8,6	8,84	2,75
Provodljivost (teren)	µS/cm	1268	1288	1,56	347	362	4,23
Rastvoren O ₂ (teren)	mg/l	2,29	2,26	1,32	2,89	2,91	0,69
Amonijum jon (NH ₄ ⁺)	mg/l	1,7	1,7	0,41	0,25	0,22	13,6
Nitrati (NO ₃ ⁻)	mg/l	0,14	0,16	13,33	0,68	0,57	17,8
Hloridi (Cl ⁻)	mg/l	2,8	2,4	15,4	5,7	6,6	14,6
Sulfati (SO ₄ ²⁻)	mg/l	531,0	538,6	1,43	4,9	5,5	10,7
Fluoridi (F ⁻)	mg/l	0,47	0,39	18,6	0,69	0,74	7,00
p-alkalitet	mg/l	170,0	160,0	6,06	37,5	38,0	1,32
Ukupni alkalitet	mg/l	365,5	382,5	4,55	218,0	188,5	14,5
Fe ²⁺ (UV-VIS)	mg/l	3,76	3,61	4,07	0,59	0,64	8,3
Fe (ICP-OES)	mg/l	28,61	25,4	11,9	4,23	5,1	18,7
Ca	mg/l	33,57	30,2	10,6	10,43	11,9	13,2
Mg	mg/l	19,47	17,4	11,2	17,12	15,04	12,9
Al	mg/l	120,35	132,5	9,6	74,22	62,7	16,8
B	mg/l	86,23	78,2	9,8	3,73	3,15	16,9
Ba	mg/l	39,55	34,1	14,8	-	-	-
K	mg/l	2,34	2,62	11,3	2,51	2,57	2,4
Li	mg/l	4,06	3,74	8,21	0,46	0,51	9,7
Mn	mg/l	71,82	68,2	5,2	46,4	38,7	17,9
Na	mg/l	233,96	212,2	9,8	30,27	25,41	17,5
Si	mg/l	28,93	32,6	11,9	1,12	1,32	16,4
Sr	mg/l	-	-	-	478,52	426,37	11,5

Može se konstatovati da se RPD vrednost za uzorke u duplikatu krećala u opsegu 0,12-18,6% za piyezometar 18-02-208 (JDR-57pz) a od 0,69-18,7% za piyezometar 18-02-166 (JDRGT022-WE). Maksimalna RPD vrednost od 18,6% konstatovana je za parametar fluoridi za piyezometar (JDR-57pz) odnosno 18,7% za parametar Fe za piyezometar (JDRGT022-WE). Vrednosti RPD% ispunjavaju kriterijum prihvatljivosti od $\pm 20\%$ (SRPS 17025:2006 i Association of Official Analytical Chemists (AOAC) International).

3.1.5 Kontrola i potvrda kvaliteta analitičkih metoda

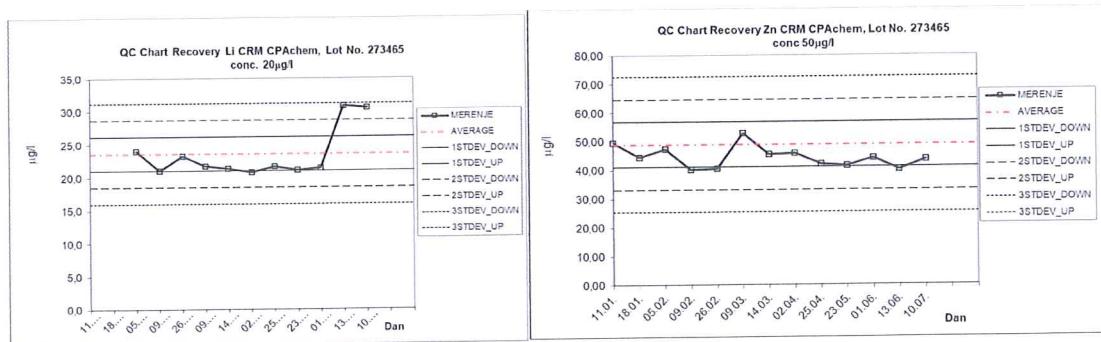
Kontrola i potvrda kvaliteta analitičkih metoda obuhvatala je:

- 1) Kontrolu analitičke opreme
- 2) Kontrolu pripreme uzorka
- 3) Potvrdu krajnjeg rezultata

3.1.6 Kontrola analitičke opreme

Za kontrolu i potvrdu kvaliteta laboratorijske opreme, analitičkih metoda i potvrdu krajnjeg rezultata korišćeni su dostupni CRM i RM (pripremljeni u laboratoriji u skladu sa zahtevima standarda SRPS ISO/IEC 17025:2006),

Na slici 3.2. dat je primer kontrolne X-karte za Litijum (Li) (radna koncentracija 20 $\mu\text{g/l}$) i cink (Zn) (radna koncentracija 50 $\mu\text{g/l}$) za metodu određivanja ukupnih metala u vodi, ICP-OES tehnikom. Za kontrolu metode korišćen je sertifikovan referentni material - CRM-a mixs 21 elementa, CPAchem, koncentracija iz srednjeg dela kalibracione krive. Kriterijum prihvatljivosti je da izmerena vrednost ne pređe $\pm 3\sigma$ (3x standardne devijacije).



Slika 3.2. Primeri kontrolnih X-karti za Litijum (rastvor kontrolne koncenracije 20 $\mu\text{g/l}$) i Cink (rastvor kontrolne koncenracije 50 $\mu\text{g/l}$ merene na uređaju ICP-OES (SPECTRA).

3.1.7 Kontrola metode ispitivanja – priprema uzorka

Kontrola metode ispitivanja sprovodi se uzimajući u obzir svih koraka preduzetih u postupku pripreme uzorka koji mogu uticati na rezultat analize.

Kontrola pripreme uzorka sprovodi se preko reagenti/ili metod Blank (RB), matriks spajk (MS) i matriks spajk duplikat replikant (MSD).

Kontrola analitičke metode sprovodi se laboratorijski kontrolnim standardom (standard analita poznate koncenracije spajkovani u DI vodi), izračunavanjem "recovery" (% R):

$$\%R(\text{recovery}) = 100 \cdot \frac{[X_{\text{measured}}]}{[X_{\text{actual}}]}$$

X_{measured} – izmerena vrednost uzorka

X_{actual} – tačna vrednost uzorka (spajkovana)

U tabeli 3.6 prikazani su podaci tačnosti metoda za određivanje dvovalentnog gvožđa (UV-VIS tehnika) i ukupne karbonatne tvrdoće (volumetrija), određeni na osnovu merenja laboratorijskog kontrolnog uzorka (LCS) u duplikatu i određivanje relativne procentne razlike (RPD):

$$\%RPD(LCDS) = 100 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{\frac{1}{2}[X_1 + X_2]}$$

Izveštaj monitoringa kvaliteta podzemnih voda na lokaciji Jadar

Dobijene vrednosti "rikaverija" i RPD su unutar zadatih verifikacionih kriterijuma metode.

Ocena uticaja matriksa na kvalitet metode ispitivanja proveravanje spajkovanjem analita poznate koncentracije u matriks podzemne vode i određivanjem RPD, ili merenjem CRM RM-PT (referentnog materijala -ostatka od PT-šeme u duplikatu).

Tabela 3.6 Podaci za „recovery“(R) LCS (laboratorijski kontrolni standard) maj 2018.

	Fe ²⁺ (UV-VIS)	Ukupna karbonatna tvrdoća (VOLUMETRIJA)
Jedinice	mg/L	mg/L
Standard	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	CaCO ₃
Spajkovana konc. Standarda u Di vodu	1mg/L	100mg/L
LCS	0,96mg/L	99,56
LCSdup	1,06mg/L	101,75
R _{LCS} (%)	96	99,6
R _{LCSdup} (%)	106	101,8
RPD (%)	9,9	2,18
Kriterijum prihvatljivosti RPD (%)	± 20%	± 4%

Tačnost analitičke metode i kontrola analitičke opreme određivan je na osnovu „rikaverija“ analita poznate koncentracije u CRM-u ili „rikaverija“ analita standarda spajkovanog u dejonizovanu vodu ili matriks za koji je prethodno utvrđen sadržaj ciljanog analita.

Tabela 3.7 Podaci za „recovery“(R) i RPD(%) za MS (matriks spajk) i MSD (matriks spajk duplikat) maj 2018.

MS/MSD	Fe ²⁺ (UV-VIS)	Ukupna karbonatna tvrdoća (Volumetrija)
Jedinice	mg/L	mg/L
Konc. spajkovanog standarda	1mg/L	262mg/L Sertifikovana vrednost RM
Matriks	18-02-152	BIPEA 10-1734
MS	2,82	265,2 (R1=101,2%)
MSD	2,66	252,3 (R2=96,3%)
RPD MS(%)	5,74%	4,99
Kriterijum RPD%	± 20%	± 8%

Preciznost analitičke metode određivana je dnevnim praćenjem standarda u kojem koncentracija ciljanog analita odgovara središnjem delu kalibracionog opsega. Za proračun RSD (relativne standardne devijacije) koristi se minimum 6 dnevnih merenja.

U tabeli 3.8 prikazani su verifikacioni parametri za metode – predstavnike za svaku poddisciplinu koje su obuhvatale ispitivanja podzemnih voda sa lokacije Jadar u 2018.god.

Tabela 3.8 Kontola analitičkih metoda – verifikacioni parametri – izvod iz poddisciplina

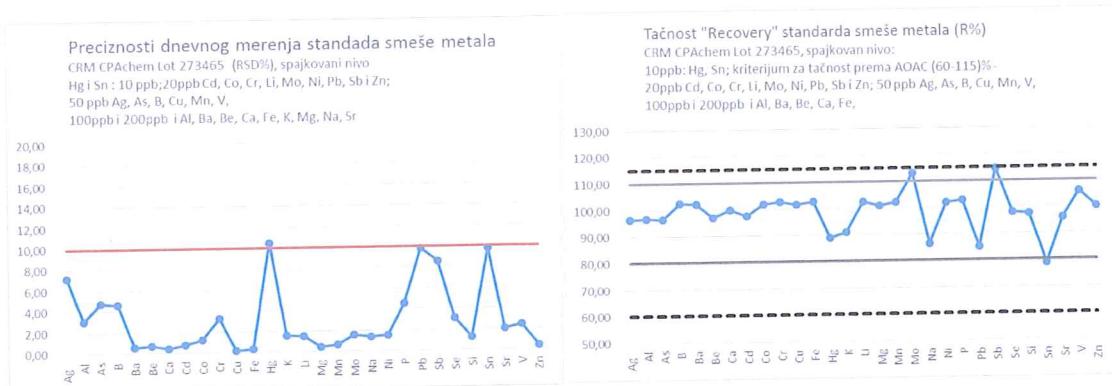
Metoda	Tačnost	Preciznost RSD	2U _c (%)	Kriterijum tačnost (%)	Kriterijum preciznost RSD(%)	Kriterijum U _c (%)
pH-vrednost	(99,6-100,7)	(0,012-0,019)pH	2,7-3,1	± 10	± 0,02 pH	≤10
Elektrolitička provodljivost	(99,2-100,5)%	0,22%	2.50	(100±2)%	≤1	≤20
Rastvoreni kiseonik	(94,6-103,8)%	2,2	8,16	(80-110)%	≤2,73	≤20
Fe ²⁺ (UV-VIS tehnika)	(99,3-101,0)%	0,5	10	(97-103)%	≤ 2,7%	≤10

Ukupna i karbonatna tvrdoća (volumetrija)	(97,2 -102,7)%	1,7	3,36	97 - 103	≤ 2,7%	≤10
ICP-OES (metali)	79% Sn 114,6% Sb	0,2% Cu 10,0% Hg	5,86(Pb)- 19,52(Li)	(60-115)% (80-110)%	≤10	≤20

3.1.8 Potvrda krajnjeg rezultata

Potvrda krajnjeg rezultata vrši se na osnovu kriterijuma prihvatljivosti zadatog pri validaciji odnosno verifikaciji analitičke metode. Za potvrdu krajnjeg rezultata analiziraju se i uzimaju u obzir sledeća merenja: laboratorijski duplikat, CRM –Sertifikovani Referentni Materijal i PT-aktivnosti – učešće na međunarodnim međulaboratorijskim poređenjima kod ovlašćenih provajdera (Tabela 3.9).

Kontrola i potvrda finalnog rezultata laboratorijskog ispitivanja preko CRM-a data je na primeru određivanja metala ICP-OES tehnikom (Sl. 3.3.). Preciznost metode određena je izračunavanjem relativne standardne devijacije (RSD) serije merenja CRM-a CPAChem, Lot.No.273465, poznate koncentracije (najčešće sa polovine kalibracionog opsega). RSD je određen za minimum 6 uzastopnih merenja. Tačnost metode određena je na osnovu "rikaverija" (jed.1.) kao odnos izmerene i spajkovane vrednosti CRM-a.



Slika 3.3. Kontrola preciznosti i tačnosti za metodu određivanja ukupnih metala –ICP-OES tehnikom sa CRM-CPAChem, lot no. 273465. Spajkovani koncentracioni nivoi metala: 10ppb: Hg, Sn; pa je kriterijum za tačnost prema AOAC (60-115)% - 20ppb Cd, Co, Cr, Li, Mo, Ni, Pb, Sb i Zn; 50 ppb Ag, As, B, Cu, Mn, V, 100ppb i 200ppb i Al, Ba, Be, Ca, Fe, K, Mg, Na, Sr kriterijum za tačnost je (80-110)%

Na osnovu sl. 3.3. može se konstatovati da su i preciznost i tačnost metode određivanja metala ICP-OES tehnikom u okviru zadatog kriterijuma prihvatljivosti za spajkovani koncentracioni nivo (AOAC) i da je metoda pod kontrolom tokom čitavog perioda ispitivanja.

Rezultati međunarodnih međulaboratorijskih poređenja –PT-šeme u periodu 2015 - 2018.god. vrednovani preko z-score-a ispunjavaju zadati kriterijum ($z\text{-score} \leq \pm 3$) za sve poddiscipline kojima se vrednovane tehnike ispitivanja. (Tabela 3.9)

z-score računa se prema sledećoj formuli:

$$z - score = \frac{(X_{izm} - X_{ass})}{sdpa}$$

X_{izm} - izmerena vrednost PT-šeme u laboratoriji

X_{ass} - dodeljena vrednost PT-provajdera (tačna vrednost)

$sdpa$ - standardna devijacija svih učesnika PT-šeme za dati parametar

Izveštaj monitoringa kvaliteta podzemnih voda na lokaciji Jadar

Kontrola kvaliteta laboratorijskog ispitivanja potvrđena je učešćem na PT-šemama u periodu 2016 - 2018. god. Parametri iz skoro svih poddisciplina su dodatno provereni učešćem u PT-šemama 2018. godine a pre isteka obaveznog petogodišnjeg perioda. Rezultati **z-score** za metode ispitivanja su zadovoljavajući za svaku poddisciplinu, odnosno nalaze se unutar $z\text{-score} \leq \pm 2$ što ukazuje na visoko poverenje u kvalitet rezultata laboratorijskog ispitivanja.

Tabela 3.9 Učešće na međunarodnim laboratorijskim ispitivanjima-PT-šema period 2016 -2018.god. Kriterijum ($z\text{-score} \leq \pm 3$).

Date	PT provider	Method	Analyte	Lab. value	PT-value	z-score
20.05.2016	LGC-PT AQ504 sample 5G Toxic metals in water	ICP-OES	Cd	2,4	2,59	-0,73
			Pb	22,8	28,0	-2,48
			Ni	12,6	15,4	-1,82
			As	10,2	9,0	1,33
			Sb	2,10	2,2	-0,4
			Hg	2,12	2,73	-2,23
			Co	5,6	5,25	0,44
			V	4,7	4,81	-0,15
			Cr	13,3	13,25	0,03
			Mo	19,7	21,2	-0,71
			Sn	13,6	18,2	-1,05
			BPK5	4,80	4,56	0,53
21.12.2017	PT-LGC AQ 537	Elektrohemija	Provodljivost $\mu\text{S}/\text{cm}$	645	662	-1,05
			pH	8,1	8,0	0,67
			Hloridi (mg/l)	26,9	26,2	0,64
		Volumetrija	KMnO ₄ (mg/l)	14,00	12,87	0,29
			NO ₃ · (mg/l)	29,6	28,3	1,08
			NO ₂ · (mg/l)	0,25	0,26	-0,33
			boja	17	17	0
			NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,16	0,12	2
			Ukupni P (mg/l)	0,136	0,125	0,92
2018	BIPEA34a sample 27 0234	UV-VIS	Mutnoča (NTU)	58	51,5	0,74
			SO ₄ ²⁻ (mg/l)	25,1	23,4	1,06
	BIPEA-34a sample 10 1734	TURB	Si (mg/l)	11,5	11,5	0,0
	BIPEA-34a sample 27 0234		Na (mg/l)	9,9	10,6	-1,00
	BIPEA-34a sample 27 0234		Ca (mg/l)	93,9	98	-0,87
	BIPEA-34a sample 10 1734					

Najbolje vrednosti dobijene su za metode boja (UV-VIS tehnika) i silicijum (ICP-OES tehnika), vrednosti z-score je bio nula – dobijen je isti rezultat kao rezultat PT-provajdera. Na osnovu z-score prikazanih u tabeli 3.9 može se konstatovati da je za 26 rezultata $z\text{-score} \leq \pm 1$ (od ukupno 38) odnosno 68,4% što ukazuje na visok kvalitet rada i dobru laboratorijsku praksu.

4. Rezultati monitoringa podzemnih voda

4.1 Plitki pijezometri

Prikazana je analiza odabralih parametara kvaliteta podzemne vode za sledeće plitke pijezometre: JDRHGAL01, JDRHGAL02, JDRHGAL03, JDRHGAL04, JDRHGAL05, JDRHGAL06, JDRHGAL07, JDRHGAL08, JDRHGAL09, JDRHGAL10, JDRHGAL11, JDRHGAL12, JDRHGAL13, JDRHGAL14, JDRHGAL15, JDRHGAL16, JDRHGAL17, JDRHGAL18, JDRHGAL19, JDRGT036-WE, JDRGT052-PZ, JDRGT053-WE, JDRGT064PZ, JDRGT066PZ, JDRGT022-WE, JDRGT054-PZ, JDR_64-PZ.

4.1.1 Deskriptivna statistička obrada podataka

U tabelama 4.1 i 4.2 prikazani su parametri osnovne statističke obrade odabralih svojstava kvaliteta plitkih podzemnih voda na Jadru.

Tabela 4.1 Deskriptivna statistička obrada odabralih parametara za plitke podzemne vode Jadar

	pH	Ec	O ₂	NH ₄	NO ₃	Cl	SO ₄	CO ₂	Fe _{tot}	Ca	Mg	B	K	Li	TOC	
		µS/cm	mg/l	mgN/l	mgN/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
Sr. vrednost	7,20	518,52	1,63	0,14	0,71	9,43	35,64	62,79	4,71	66,90	12,68	6,65	1,98	0,50	2,35	
Medijana	7,10	546,5	0,81	0,08	0,40	7,90	32,00	45,20	2,22	67,60	12,60	0,72	1,48	0,05	1,88	
Std. Dev.	0,58	129,57	1,60	0,17	0,97	5,73	20,70	59,17	7,30	29,28	4,63	17,72	1,65	1,61	1,52	
Opseg	3,55	663,00	9,27	0,83	6,60	34,20	111,90	320,50	54,91	132,10	21,23	151,49	13,68	15,30	9,00	
Min.	5,85	126,00	0,20	0,01	0,01	1,30	1,00	<1	<0,005	5,32	2,59	0,01	0,30	<0,002	0,64	
Max.	9,40	789,00	9,47	0,84	6,61	35,50	112,90	320,50	54,91	137,42	23,82	151,50	13,98	15,30	9,64	
	25	6,87	422,00	0,49	0,01	0,27	5,40	21,65	22,85	0,45	47,22	9,18	0,31	1,03	0,03	1,40
Perc.	50	7,10	546,50	0,81	0,08	0,40	7,90	32,00	45,20	2,23	67,61	12,60	0,72	1,48	0,05	1,88
	75	7,43	622,25	2,47	0,19	0,7	12,25	48,95	80,35	5,78	90,56	16,17	3,15	2,32	0,26	2,55

Tabela 4.2 Deskriptivna statistička obrada odabralih parametara za plitke podzemne vode Jadar

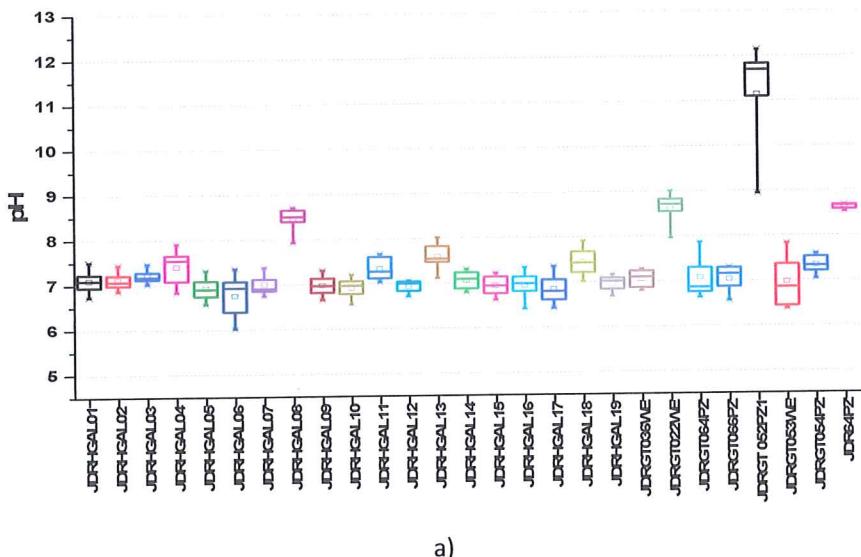
	F	TDS	As	Ba	Mn	Si	Pb	Sb	Sr	Ga	Ge	U	
	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	
Sr. vrednost	0,32	381,62	67,20	110,82	687,77	22,29	10,89	3,27	634,76	2,92	1,57	0,66	
Medijana	0,03	384,00	5,00	83,75	342,45	21,96	2,71	2,00	438,20	2,20	0,32	0,45	
Std. Dev.	0,71	128,06	391,24	81,84	1008,32	8,68	20,70	4,49	659,66	2,30	4,56	0,66	
Opseg	5,98	1294,9	4680,1	446,36	7440,40	48,80	180,90	29,70	3531,40	15,78	44,41	3,81	
Min.	0,02	84,10	0,50	14,49	2,50	0,07	1,00	1,00	20,00	0,26	0,02	0,00	
Max.	6,00	1379,00	4680,6	460,85	7442,90	48,87	181,90	30,70	3551,40	16,04	44,43	3,81	
	25	0,03	304,00	0,50	50,11	48,73	17,07	1,00	1,00	293,40	1,40	0,16	0,20
Perc.	50	0,03	384,00	5,00	83,75	342,45	21,96	2,71	2,00	438,20	2,20	0,32	0,45
	75	0,34	438,00	23,58	139,82	826,46	27,36	11,24	2,50	629,64	3,89	1,09	0,91

Ukoliko postoje značajna variranja u koncentracijama za pojedine parametre, kao i variranja između pojedinih lokaliteta, upotreba prosečnih vrednosti za analizu podataka, nije adekvatna. Jedan od načina za pregledan prikaz uočenih variranja koncentracionih nivoa, sa pojavom ekstrema je grafički prikaz konstruisanjem *box-plot* dijagrama. Na slici 4.1 prikazani su 10% i

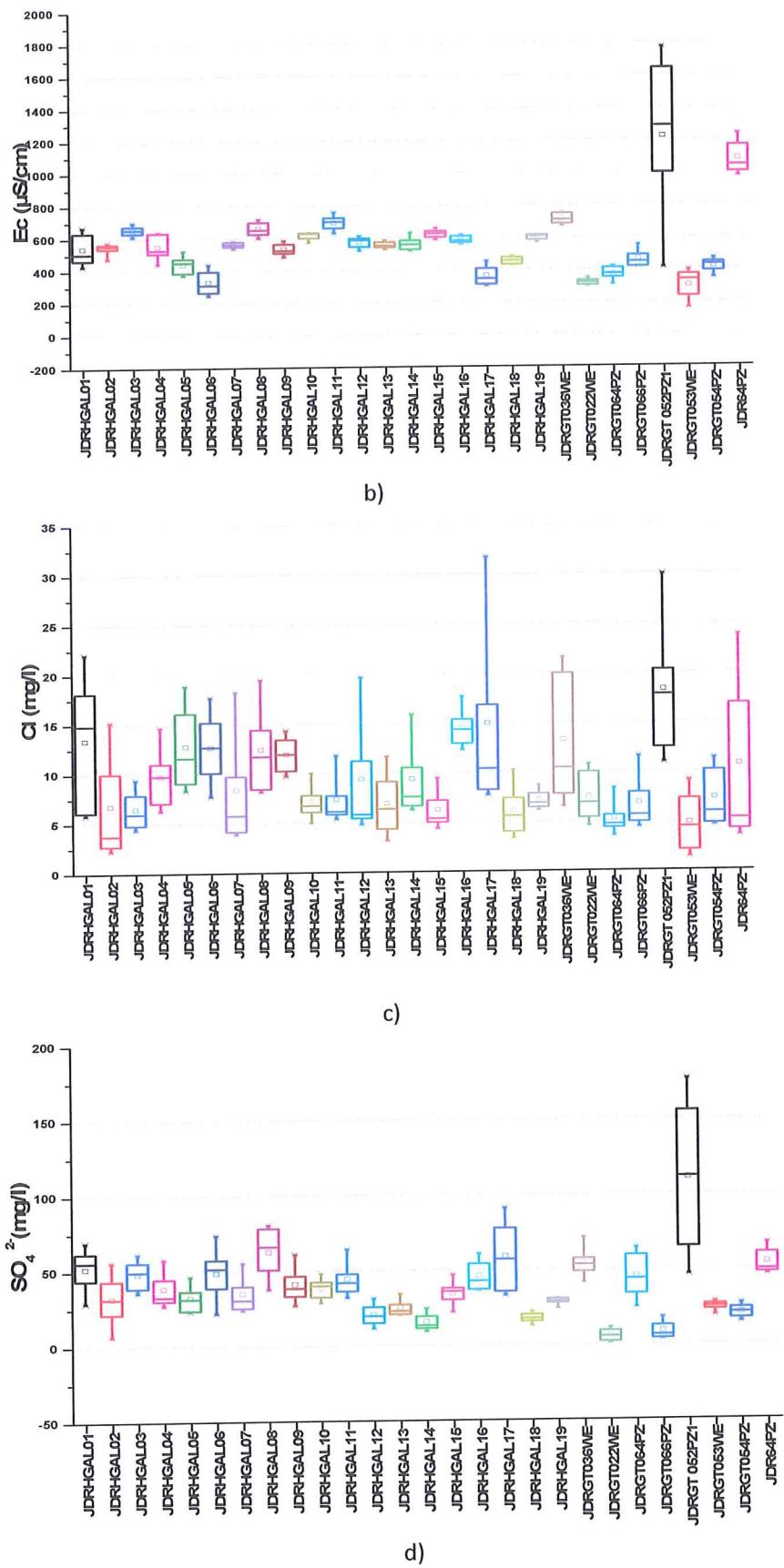
Izveštaj monitoringa kvaliteta podzemnih voda na lokaciji Jadar

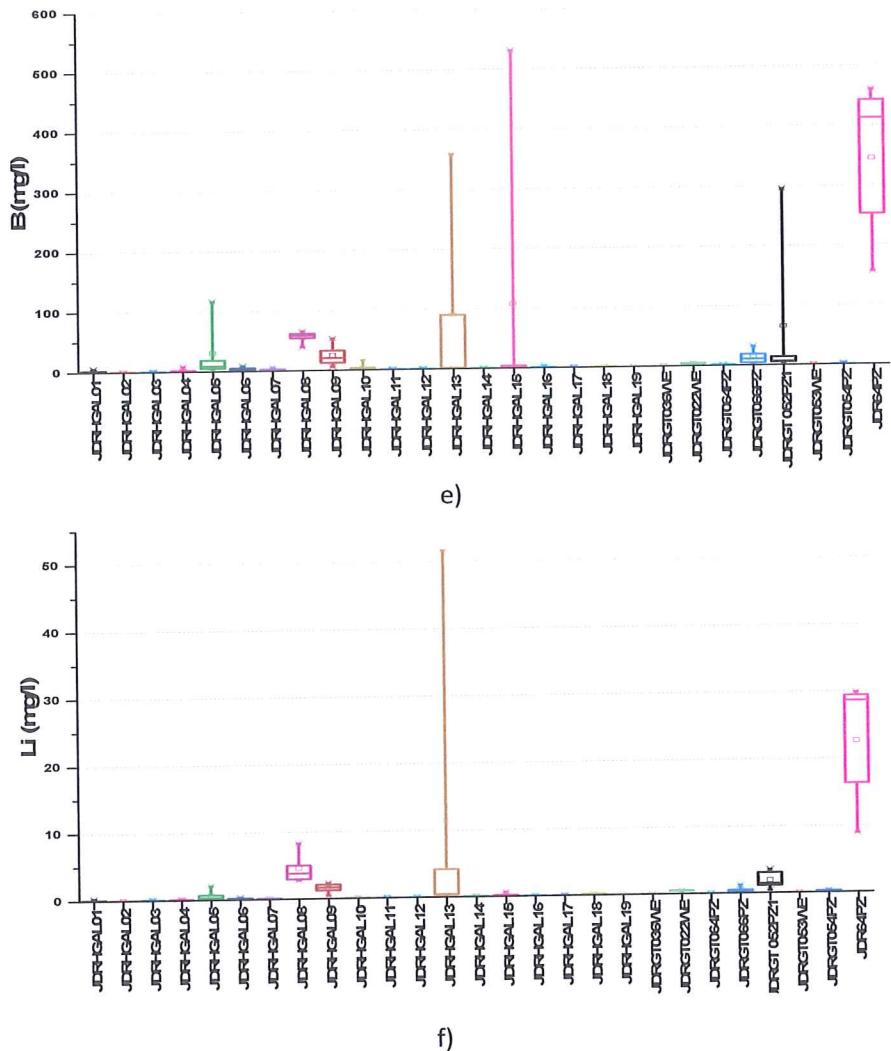
90%-ni percentili i medijana odabranih parametara. Najviše vrednosti pH uočene su u objektima: JDRHGAL08, JDRGT022WE i JDRGT052PZ1 (slika 4.1 a). Na slici 4.1 b može se videti da su u piyezometrima: JDRHGAL06, JDRHGAL17, JDRGT053WE izmerene najniže vrednosti električne provodljivosti. Značajno povišene vrednosti električne provodljivosti uočavaju se za piyezometre: JDRGT052PZ1 i JDR64PZ. Koncentracije hlorida su u velikom rasponu za većinu objekata (slika 4.2 c). Visoka koncentracija sulfata uočena je u objektu JDRGT052PZ1. Visoke koncentracije bora detektovane su u piyezometru JDR64PZ1, zatim u JDRHGAL 13 (slika 4.3 e). Pojedinačne ekstremne vrednosti koncentracionalih nivoa bora, detektovane su u piyezometrima: JDRHGAL15, JDRHGAL13 i JDRGT052PZ1. Koncentracija litijuma najviša je u piyezometru JDR64PZ a pojedinačne ekstremne koncentracije detektovane su JDRHGAL13 (slika 4.2 f). Vrednosti koncentracija As od $>50 \mu\text{g/l}$ detektovane su u objektima JDRHGAL03, JDRHGAL15 i JDRGAL19, dok su ekstremne koncentracije As određene u JDRHGAL13 (prosečna koncentracija $1195 \mu\text{g/l}$). Koncentracije Si se kreću u približno sličnom opsegu za sve objekte, osim za objekat JDRG64PZ, gde su uočene značajno povišene koncentracije. Povišeni koncentracionali nivoi Sr se uočavaju u objektima: JDRHGAL08 i JDRGHAL013 a značajno povišene koncentracije u objektu JDR64PZ. Koncentracionali nivoi ukupnog organskog ugljenika su generalno niski, osim za piyezometre: JDRHGAL02 i JDRGT052PZ1. Povišene koncentracije Al zabeležene su u objektima: JDRGT052PZ1 i JDRGT053WE i značajno povišene u JDRHGAL02 i JDRGT054PZ (slika 3.2).

Pojava ekstremnih koncentracija beleži se u julu 2016. godine i decembru 2017. godine. U julu 2016. godine, zabeležene su ekstremne vrednosti koncentracija bora i litijuma na piyezometru JDRHGAL13 od $842,9 \text{ mg/l}$ bora i $136,48 \text{ mg/l}$ litijuma. Koncentracija bora dostigla je ekstremne vrednosti na sledećim piyezometrima: JDRHGAL05 od $331,9 \text{ mg/l}$; JDRHGAL10 od $34,64 \text{ mg/l}$; JDRHGAL15 od $1739,57 \text{ mg/l}$; JDRHGAL16 od $10,7 \text{ mg/l}$; JDRGT052-PZ1 od $927,04 \text{ mg/l}$. Koncentracija arsena je značajno povišena na objektu JDRHGAL13 u odnosu na ostale piyezometre u čitavom periodu ispitivanja (2016-2018. godine). Povećana koncentracija aluminijuma zabeležena je na piyezometru JDRHGAL02 u toku čitavog ciklusa merenja gde maksimalna izmerena vrednost iznosi $3354 \mu\text{g/l}$. Povećane vrednosti pH i elektroprovodljivosti zabeležene su na piyezometru JDRGT052-PZ1. Na slici 4.1 prikazan je opseg i ekstremne vrednosti odabranih parametara kvaliteta plitke podzemne vode.



Izveštaj monitoringa kvaliteta podzemnih voda na lokaciji Jadar

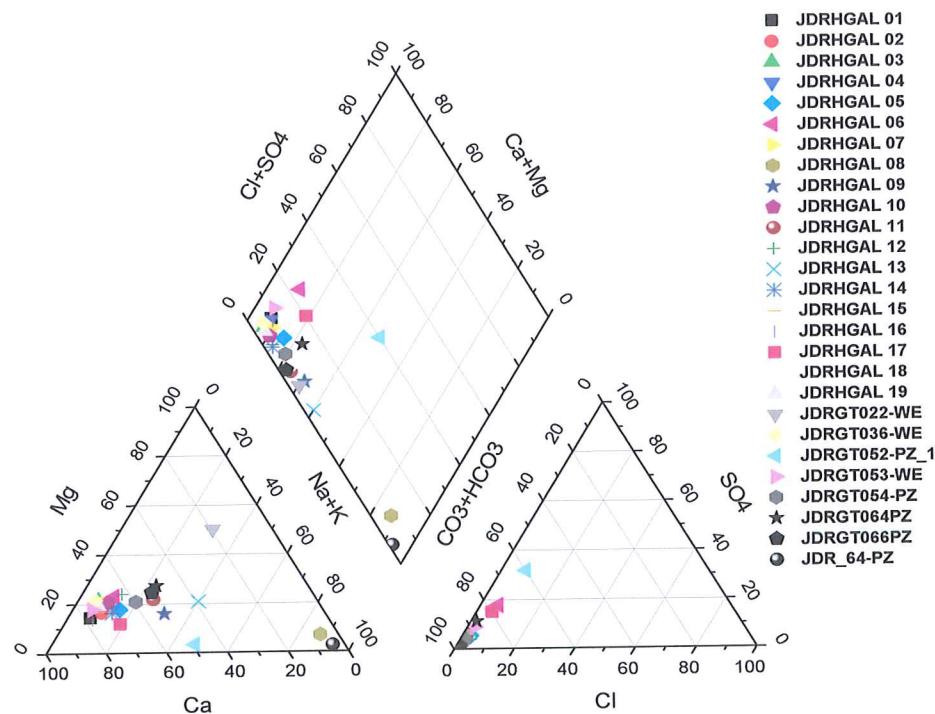




Slika 4.1. Box plot dijagrami koncentracija odabranih parametara: a) pH b) električna provodljivost
c) horidi d) sulfati; e) bor f) litijum

4.1.2 Klasifikacija hemijskog sastava podzemne vode iz plitkih pijezometara

Koncentracije dominantnih katjona (K^+ , Na^+ , C^{2+} , Mg^{2+}) i anjona (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^-) kvantifikovanih u ispitivanoj vodi prikazani su pomoću trilinearnog Pajper dijagrama. Hidrohemiska karakterizacija vode Pajperovim dijagramom prikazana je za 27 lokaliteta plitke podzemne vode.



Slika 4.2. Pajperov dijagram osnovnog jonskog sastava plitkih podzemnih voda

Dominantni anjon u ispitivanoj plitkoj podzemnoj vodi je HCO_3^- , a katjon Ca^{2+} . 89% uzorka pripada $\text{Ca}-\text{HCO}_3^-$ tipu, dva uzorka spadaju u $\text{Na}-\text{HCO}_3^-$ tip vode (JDRHGAL08 i JDR64PZ), a samo uzorak iz pijezometra JDRGT052PZ1 pripada milks $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Cl}$ tipu vode. Uzorci podzemnih voda sa najvišim TDS pripadaju $\text{Na}-\text{HCO}_3^-$ tipu podzemnih voda (Slika 4.2). Hidrohemijiski sastav podzemne vode prema Kurlov formuli, može se predstaviti jednačinom 4.1:

$$M_{0,43} \text{CO}_{0,06}^2 \frac{\text{HCO}_3 \text{CO}_{81}^3 \text{SO}_{12}^4}{\text{Ca}_{59} \text{Na} + \text{K}_{30} \text{Mg}_{11}} \cdot T_{14^\circ\text{C}} \quad (4.1)$$

4.1.3 Analiza glavnih komponenti za odabране parametre kvaliteta plitke podzemne vode

Analiza glavnih komponenti (PCA) je sprovedena sa ciljem utvrđivanja međuzavisnosti između odabranih varijabli, što je rezultiralo izdvajanjem grupe varijabli, koje su slične u svojim promenama i zbog toga pokazuju izraženu međuzavisnost.

Odnosi između varijabli ispoljavaju faktore, koji se direktno ne bi mogli kvalifikovati ni kvantifikovati. Prve glavne izdvojene komponente se smatraju signifikantnim, usled velikih faktorskih opterećenja koji su indikacija njihovog najvećeg uticaja. U istraživanju je primenjena kosa (*Direct Oblimin*) i ortogonalna rotacija (*Varimax*). Interpretabilniji faktori su otkriveni primenom ortogonalne rotacije. Vrednost primjenjenog Kajzer-Mejer-Olkinovog testa je 0,7 a

vrednost Bartletovog testa sferičnosti od <0,05 pokazuje da je obrađen dovoljan broj podataka i da je odabrani metod faktorske analize, odgovarajući.

Za statističku obradu odabrani su sledeći parametric: pH, Ec, O₂, NH₄⁺, NO₃⁻, Cl, SO₄²⁻, F, CN, Br, ukupan alkalitet, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, TDS, Fe_{tot}, Ca, Mg, Al, As, B, Ba, K, Li, Mn, Na, Zn, Si, Pb, Sb, TOC, Sr, Ga, Ge, U. Primjenjena PCA analiza je redukovala veliki broj varijabli i bez gubljenja značajnih podataka izdvojila glavne komponente, od kojih su u daljoj analizi obrađena prva četiri faktora. Izdvojene glavne komponente objašnjavaju 45,2 % ukupne varijanse.

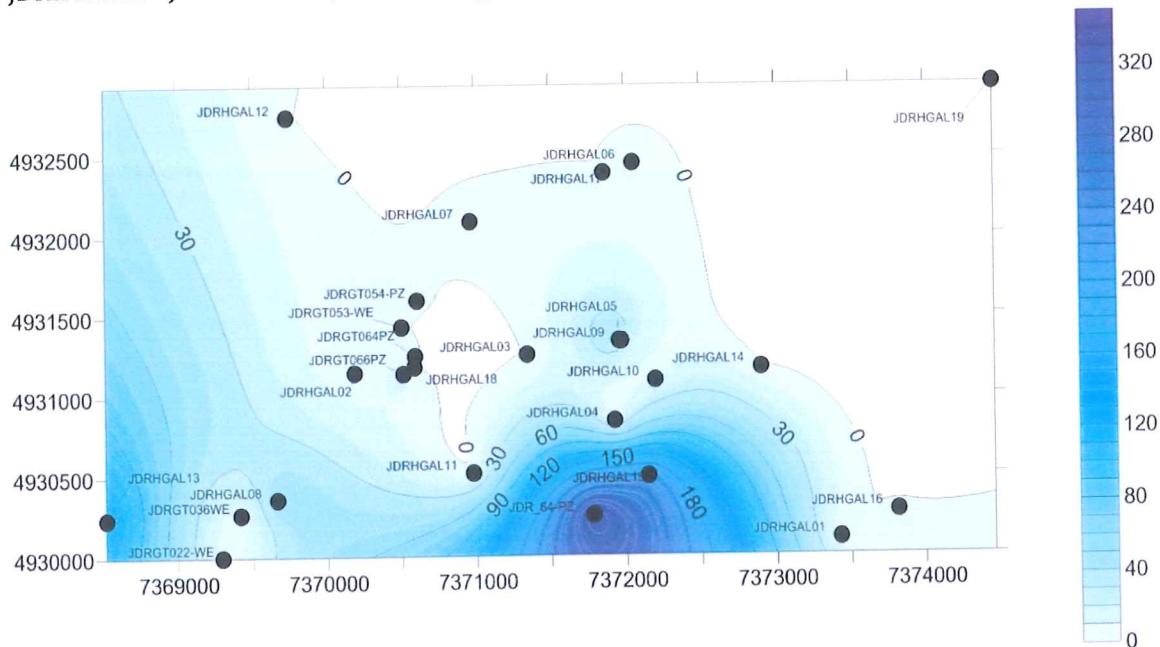
U tabeli 4.3 prikazana je matrica rotiranih faktorskih zasićenja. Od 36 navedenih parametara kvaliteta vode, u tabeli su prikazani samo oni za koje su vrednosti faktorskih zasićenja > 0,6. Prvi izdvojeni faktor, PC-1, objašnjava 16,33% ukupne varijanse. U prvom faktoru značajna linearna korelacija je između promena koncentracija F, CO₃²⁻, B, Li, Na, Sr, Ge. Drugi izdvojeni faktor PC-2, objašnjava 13,80% ukupne varijanse i pokazuje jaku linearu korelaciju između: Ec, alkaliteta, bikarbonata, TDS, Ca i Mg. Treći izdvojeni faktor objašnjava 8,35% varijanse i pokazuje da se u plitkim podzemnim vodama uočava linerana promena koncentracija Cl i Sb. Četvrti izdvojeni faktor, PC-4, objašnjava 6,87% ukupne varijanse i pokazuje linearnu korelaciju uzmeđu Fe_{tot} i Ba.

Tabela 4.3 Matrica rotiranih faktorskih zasićenja za plitke pijezometre

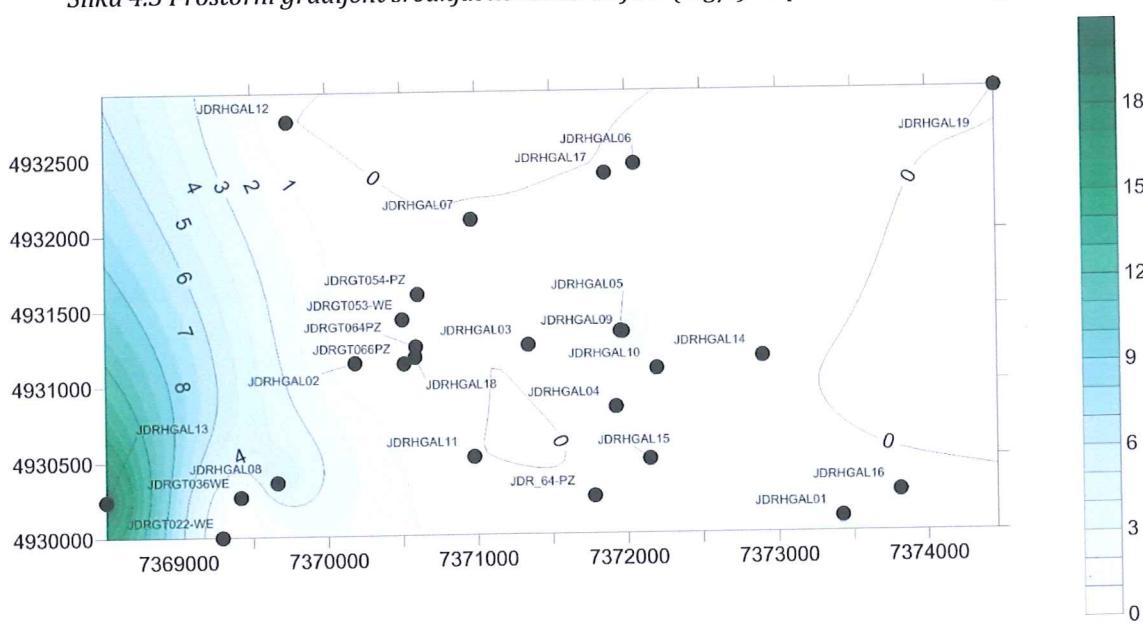
	Faktori			
	PC-1	PC-2	PC-3	PC-4
pH				
Ec		,890		
NH ₄				
NO ₃				
Cl			,660	
F	,705			
Br				
Alkalitet		,887		
Bikarbonat		,895		
Karbonat	,816			
TDS		,607		
Fe _{tot}				,679
Ca		,640		
Mg		,694		
Al				
As				
B	,736			
Ba			,710	
Li	,690			
Na	,918			
Sb			,838	
Sr	,721			
Ge	,882			

Izveštaj monitoringa kvaliteta podzemnih voda na lokaciji Jadar

Kako su od primarnog interesa istraživanja koncentracioni gradijenti B i Li u podzemnim vodama, na slikama 4.3 i 4.4 je prikazan prostorni raspored trenda promene koncentracionalih nivoa B i Li. Najviše prosečne koncentracije B su detektovane u pjezometrima: JDRHGAL05, JDRHGAL08, JDRHGAL15, JDRHGAL13, JDRGT052-PZ1 i JDR64PZ od 50,5-325,6 mg/l u periodu od 2016-2018. godine. Najviše prosečne koncentracije Li su kvantifikovane u pjezometrima: JDRHGAL08 i JDRHGAL13 i JDR64PZ od 4,9 do 20,9 mg/l.



Slika 4.3 Prostorni gradijent srednjih koncentracija B (mg/l) za period 2016-2018.godine



Slika 4.4 Prostorni gradijent srednjih koncentracije Li (mg/l) za period 2016-2018. godine

Ako se uzme u obzir prosečna vrednost svih kvantifikovanih koncentracija Li u periodu 2016-2018. godine, uočava se da je najviša koncentracija Li, detektovana u podzemnoj vodi iz

Izveštaj monitoringa kvaliteta podzemnih voda na lokaciji Jadar

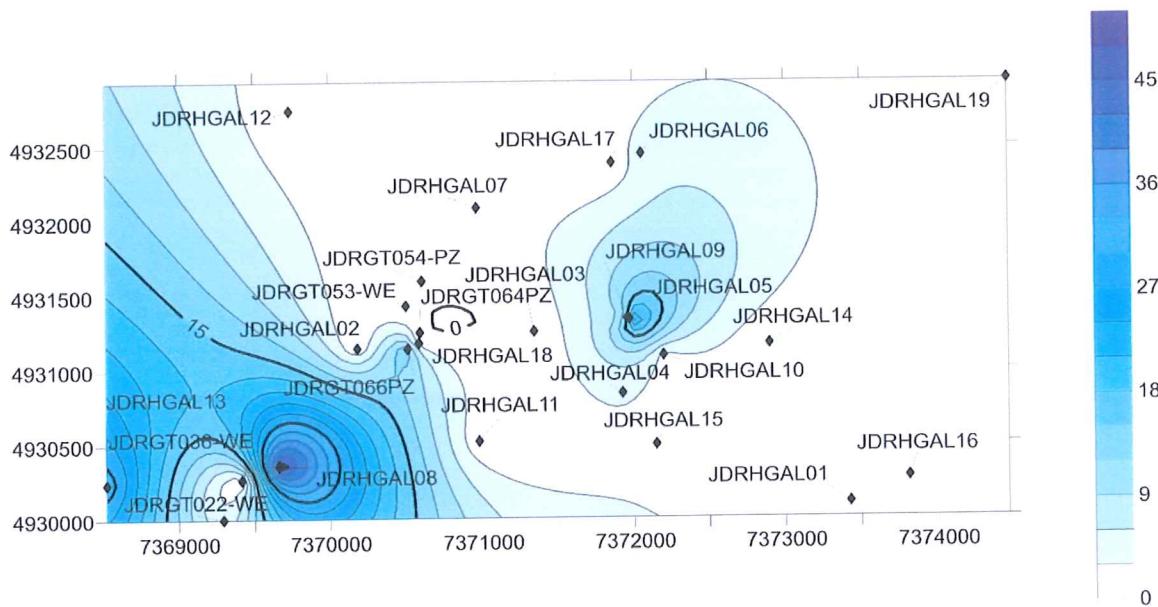
pijezometra JDR64PZ (slika 4.4). Sporadično ekstremno povišene koncentracije Li uočene su u JDRHGAL13 u julu i oktobru 2016. godine, od 136,48 mg/l i 15,30 mg/l, respektivno. Prosečna vrednost Li na objektu JDRHGAL13 u kampanjama sprovedenim od 2017-2018. godine je 0,38 mg/l. Značajno povišene koncentracije B su detektovane takođe u JDRHGAL13 (slika 4.3) u 2016. godini, kada je koncentracija u julu iznosila 842,86 mg/l, a u oktobru 2016. godini 151,50 mg/l. Prosečna koncentracija B na JDRHGAL13 od 2017-2018. godine 12,57 mg/l. Na slici 4.3 je prikazana prosečna koncentracija B za period 2016-2018. godine, pa je zbog sporadičnih ekstremnih koncentracija 2016. godine, prosečna vrednost, značajno povišena. Vrednosti koncentracije B se takođe značajno razlikuju i za objekat JDRHGAL-15. U decembru 2017. godine kvantifikованo je 1739,57 mg/l B, što je rezultiralo povišenom srednjom vrednošću koncentracije, koja je prikazana izolinijama na slici 4.3. Ako se izuzme ova povišena koncentracija, srednja vrednost Li na JDRHGAL-15 je 2,58 mg/l (slika 4.4).

Značajno odstupanje koncentracije B zabeleženo je u decembru 2017. godine, kada je u pijezometru JDRHGAL05 koncentracija iznosila 331,70 mg/l i u JDRHGAL15 1739,57 mg/l. Za pijezometar JDR-64PZ, čija je dubina 381,6 m, filter zona na 12-36m i 39-96m, podzemna voda pod pritiskom je uzorkovana na česmi, stoga je koncentracija B i Li za ovaj objekat, prikazana na slikama 4.3 i 4.4 u okviru obrade podataka za plitke pijezometre.

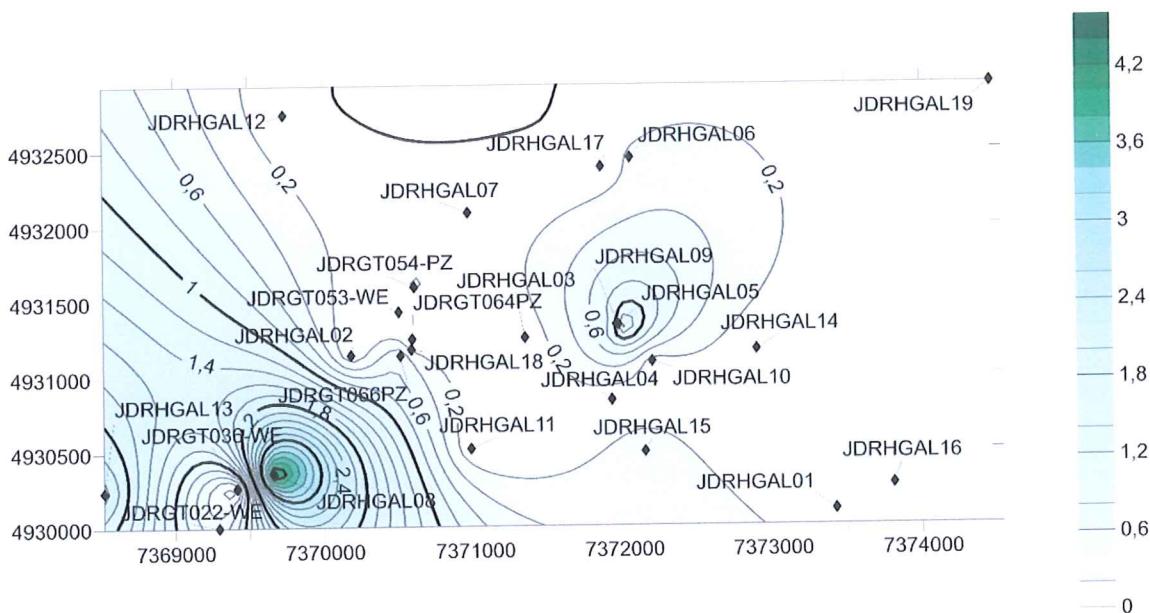
Kako je sporadična pojava ekstremnih vrednosti koncentracija B i Li, značajno uticala na prikaz prosečnih vrednosti na istražnom prostoru (prikazanih na slikama 4.3 i 4.4), sa ciljem uočavanja karakterističnih prosečnih koncentracija, i eventualne pojave drugih pikova, na slikama 4.5 i 4.6 dat je prikaz prostornih gradijenata koncentracija B i Li, sa izuzetim ekstremnim vrednostima iz navedenih objekata.

Izuzete vrednosti koncentracija B su: iz decembra 2017. god. JDRHGAL05 od 331,9 mg/l; JDRHGAL10 od 34,64 mg/l; JDRHGAL15 od 1739,57 mg/l; JDRHGAL16 od 10,7 mg/l; JDRGT052-PZ1 od 927,04 mg/l. Takođe, izuzeta je ekstremna vrednost iz jula 2016. godine za JDRHGAL13 od 842,9 mg/l. Prema slici 4.5, ukoliko se izuzmu maksimalne detektovane koncentracije B, pikovi koncentracija se beleže u JDRHGAL08 i JDRHGAL13 i JDRHGAL05.

Ekstremne vrednosti koncentracija Li zabeležene su u julu 2016. godine za objekat: JDRHGAL13 od 136,48 mg/l. Prema slikama 4.5 i 4.6 maksimalne koncentracije B i Li se nalaze na istim lokacijama. Najviše koncentracije Li su detektovane na lokalitetima: JDRHGAL08 i JDRHGAL13 i JDRHGAL05.



Slika 4.5 Prostorni gradijent srednjih koncentracija B (mg/l) za period 2016-2018.godine bez ekstremnih vrednosti



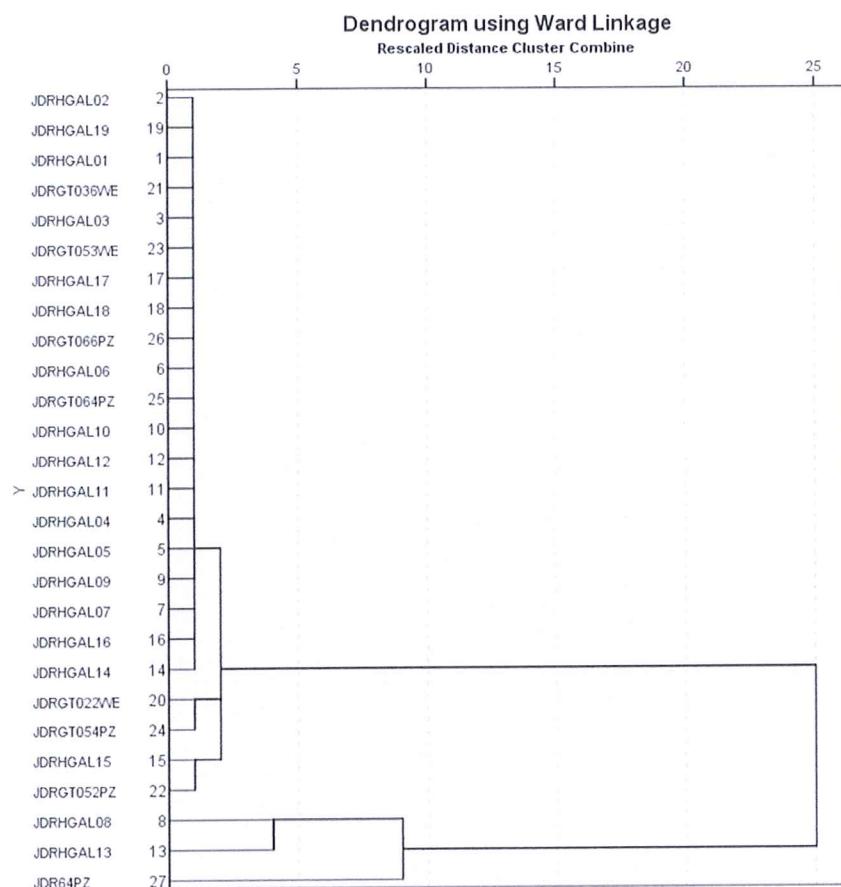
Slika 4.6 Prostorni gradijent srednjih koncentracije Li (mg/l) za period 2016-2018.godine bez ekstremnih vrednosti

4.1.4 Klaster analiza za plitke bunare

Sprovedena je klaster analiza prema prvom faktoru PC-1 (F, CO_3^{2-} , B, Li, Na, Sr, Ge). Objekti su grupisani u 5 podklastera (slika 4.7). U Tabeli 4.4 prikazane su prosečne vrednosti koncentracija parametara, između kojih je prema prvom izdvojenom faktoru, otkrivena značajna linearna korelacija (Tabela 4.4) (od I do V podklastera). Odabran je prikaz klastera prema PC-1, zbog toga što ovaj faktor objašnjava najveći procenat varianse.

Tabela 4.4 Prosečne vrednosti parametara povezanih pomoću PCA po objektima izdvojenim primenom CA za plitke bunare

Klasteri	F (mg/l)	CO_3^{2-} (mg/l)	B (mg/l)	Li (mg/l)	Na (mg/l)	Sr ($\mu\text{g/l}$)	Ge ($\mu\text{g/l}$)
I Podklaster	0,15	0,00	5,96	0,21	15,0	447,78	0,64
II Podklaster	0,80	23,03	2,56	0,35	26,25	482,00	0,59
III Podklaster	0,22	14,77	161,77	1,14	35,72	924,23	1,04
IV Podklaster	1,56	32,70	93,69	12,08	89,67	2532,46	11,87
V Podklaster	0,37	355,60	325,62	20,91	228,60	5197,65	10,06



Slika 4.7 Grafički prikaz izdvojenih klastera za plitke pijezometre

4.2 Duboki pijezometri

Prikazana je analiza odabranih parametara kvaliteta podzemne vode za 25 dubokih pijezometara na lokaciji Jadar.

Obrađeni su podaci kvaliteta za objekte: JDRHG001-PZ, JDRHG002PZ, JDRHG003PZ, JDRHG004PZ, JDRHG005-PZ, JDRHG006PZ, JDRHG007PZ, JDRHG008-PZ, JDRHG009PZ, JDRHG010PZ, JDRHG012-PZ, JDRHG013PZ, JDRHG014PZ, JDRHG015-PZ, JDRHG016PZ,

Izveštaj monitoringa kvaliteta podzemnih voda na lokaciji Jadar

JDRHG017PZ, JDRHG021-PZ, JDRHG022PZ, JDRHG023PZ, JDRHG024-PZ, JDRHG025PZ, JDRHG026-PZ, JDRHG029PZ, JDR_57-PZ, JDRHG030TW.

4.2.1 Deskriptivna statistička obrada podataka

U Tabelama 4.5 i 4.6 prikazani su podaci deskriptivne statističke obrade srednjih vrednosti odabranih parametara kvaliteta podzemne vode iz dubokih piyezometara.

Tabela 4.5 Deskriptivna statistička obrada odabranih parametara kvaliteta podzemne vode dubokih piyezometara na lokaciji Jadar

	pH	Ec	O ₂	NH ₄	NO ₃	Cl	SO ₄	CO ₂	Fe _{tot}	Ca	Mg	B	K	Li	COD	TOC	
		µS/cm	mg/l	mgN/l	mgN/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
Sr. vrednost	9,19	12009,80	1,69	0,65	0,38	1087,33	520,58	2,61	5,05	19,57	5,13	1475,39	56,48	222,44	150,62	34,06	
Medijana	9,24	14510,00	1,63	0,31	0,33	440,10	292,10	0,00	0,51	3,65	1,24	1243,55	41,66	105,98	98,70	16,50	
Std. Dev.	0,67	6263,41	1,02	1,03	0,27	1469,55	617,33	18,95	34,85	48,59	8,80	1278,01	56,03	278,36	161,95	43,87	
Opseg	4,41	23078,00	4,56	6,17	1,55	6581,90	3613,10	258,60	485,04	264,09	77,61	4678,22	291,54	1275,01	1061,08	256,42	
Min	7,57	1012,00	0,16	0,01	0,02	2,30	0,90	0,00	0,01	0,96	0,15	0,01	1,82	0,59	0,50	0,28	
Max	11,98	24090,00	4,72	6,18	1,57	6584,20	3614,00	258,60	485,05	265,05	77,76	4678,23	293,36	1275,60	1061,58	256,70	
25	8,95	5173,00	0,90	0,14	0,17	84,70	115,70	0,00	0,28	2,46	0,61	242,33	17,50	25,30	45,50	7,60	
Perc	50	9,24	14510,00	1,63	0,31	0,33	440,10	292,10	0,00	0,51	3,65	1,24	1243,55	41,66	105,98	98,70	16,50
75	9,50	16660,00	2,14	0,61	0,51	1507,00	649,15	0,00	1,36	14,99	5,52	2524,00	74,67	330,50	196,30	42,61	

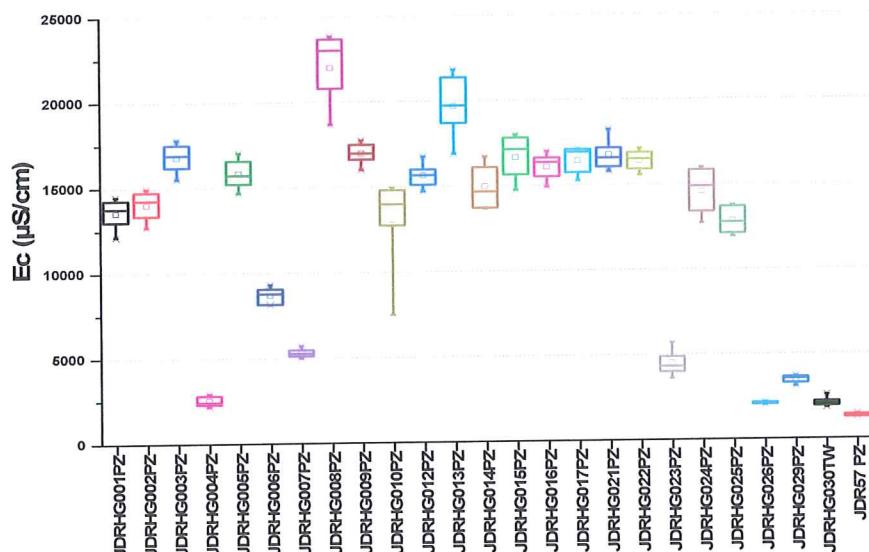
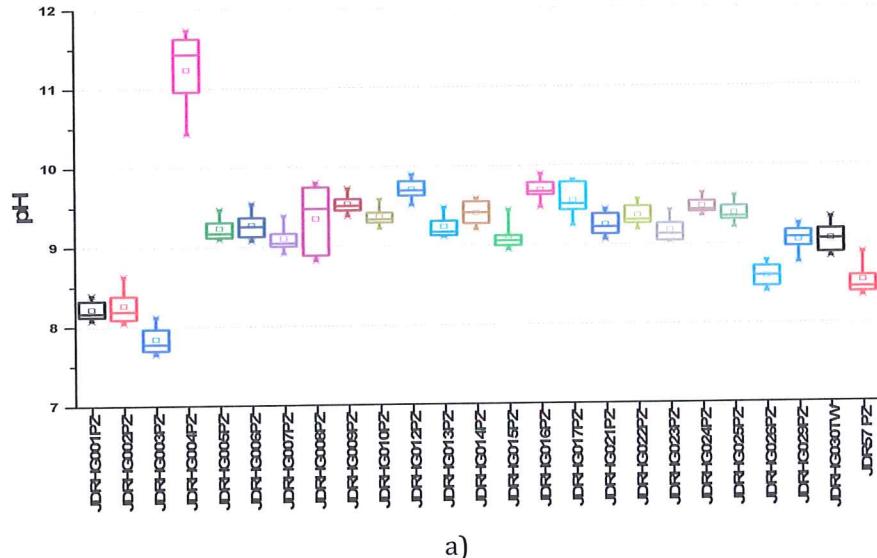
Tabela 4.6 Deskriptivna statistička obrada odabranih parametara kvaliteta podzemne vode dubokih piyezometara na lokaciji Jadar (obrađeni su podaci prosečnih vrednosti koncentracija po objektima)

	F	CN	Br	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	TSS	H ₂ S	CH ₄	As	U	Tl	Ga	Ge	Sr	Sn	
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	
Sr. vrednost	1,45	0,04	0,42	362,49	3874,92	14,02	2,06	38,09	438,83	4,88	10,65	11,63	467,15	3180,78	14,07	
Medijana	0,10	0,01	0,02	0,00	3924,00	2,00	0,89	13,48	11,30	1,02	6,74	4,35	240,35	1093,10	2,57	
Std. Dev.	6,23	0,11	1,00	1290,40	3350,07	42,96	5,69	60,84	1003,66	8,84	11,71	14,39	535,84	4908,64	20,49	
Opseg	69,98	1,16	9,79	11687,00	14610,00	351,50	74,76	417,47	6289,30	60,00	67,80	70,56	2277,00	18027,27	103,93	
Min.	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,50	0,02	0,01	0,50	0,00	0,42	0,00	0,00	122,39	1,00	
Max.	70,00	1,17	9,80	11687,00	14610,00	352,00	74,78	417,48	6289,80	60,00	68,22	70,56	2277,00	18149,66	104,93	
25	0,03	0,01	0,02	0,00	493,20	0,50	0,24	0,88	0,50	0,18	1,00	1,68	14,99	587,51	1,00	
Perc.	50	0,10	0,01	0,02	0,00	3924,00	2,00	0,89	13,48	11,30	1,02	6,74	4,35	240,35	1093,10	2,57
75	1,01	0,03	0,42	297,70	6450,00	6,75	2,18	45,00	375,55	5,76	15,46	19,23	806,83	1824,85	21,11	

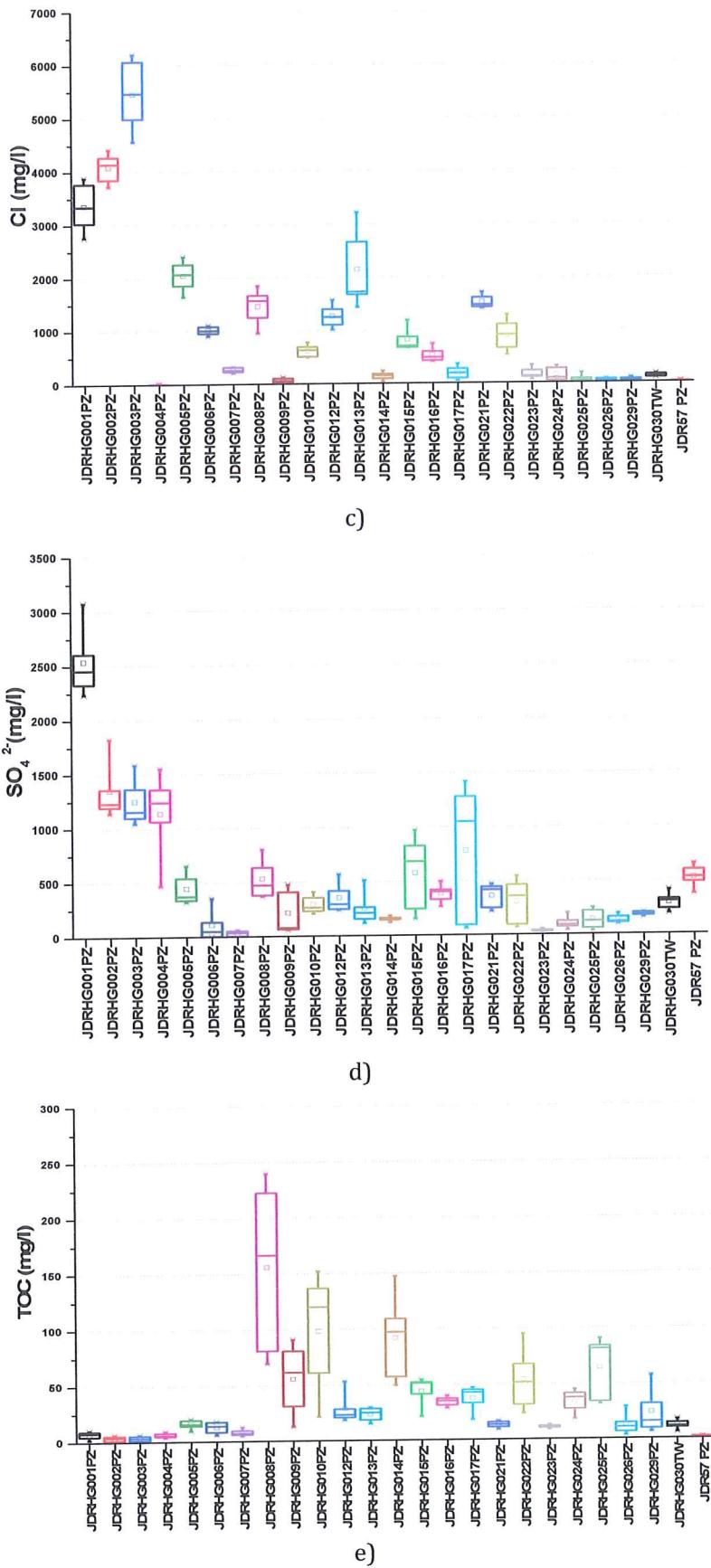
Ukoliko postoje značajna variranja u koncentracijama za pojedine parametre, kao i variranja između pojedinih lokaliteta, razmatranje prosečnih vrednosti za analizu podataka, nije adekvatno, stoga su konstruisani *box plot* dijagrami. Na slici 4.8 prikazani su 10% i 90% -ni percentili i medijana merenih vrednosti. pH vrednost značajno je viša za objekat JDRHG004PZ, u odnosu na ostale objekte(slika 4.8 a). Vrednosti električne provodljivosti, značajno variraju, pri čemu se najviše vrednosti detektuju u piyezometrima: JDRHG007PZ i JDRHG013PZ. Najniže vrednosti električne provodljivosti zabeležene su u piyezometrima: JDRHG004PZ, JDRHG026, JDRHG029, JDRHG030TW, JDR57PZ (slika 4.8 b). Izrazito povišene koncentracije, od preko 3000

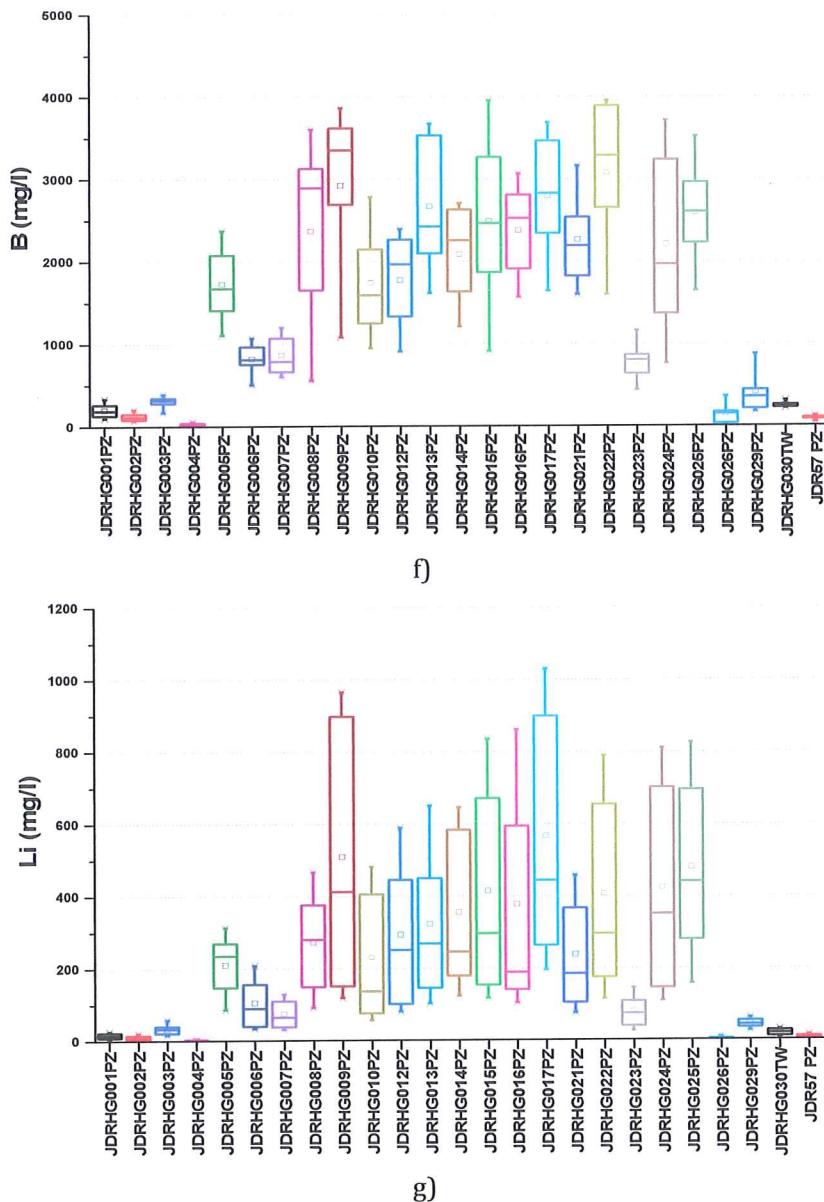
Izveštaj monitoringa kvaliteta podzemnih voda na lokaciji Jadar

mg/l hlorida detektovane su u JDRHG001PZ, JDRHG002PZ i JDRHG003PZ (slika 4.8 c). Najviše koncentracije sulfata su u JDRHG001PZ, JDRHG002PZ, JDRHG003PZ i JDRHG004PZ (slika 4.8 d), dok su značajne varijacije koncentracionalih nivoa sulfata uočene u objektu JDRHG017PZ. Visoke koncentracije ukupnog organskog ugljenika uočene su u pijezometrima: JDRHG008PZ, JDRHG009PZ, JDRHG010PZ, JDRHG014PZ, JDRHG022PZ i JDRHG025PZ (slika 4.8 e). Velike varijacije opsega koncentracija Li i B po uzorkovanim objektima prikazane su na slici 4.8 f) i g).



Izveštaj monitoringa kvaliteta podzemnih voda na lokaciji Jadar

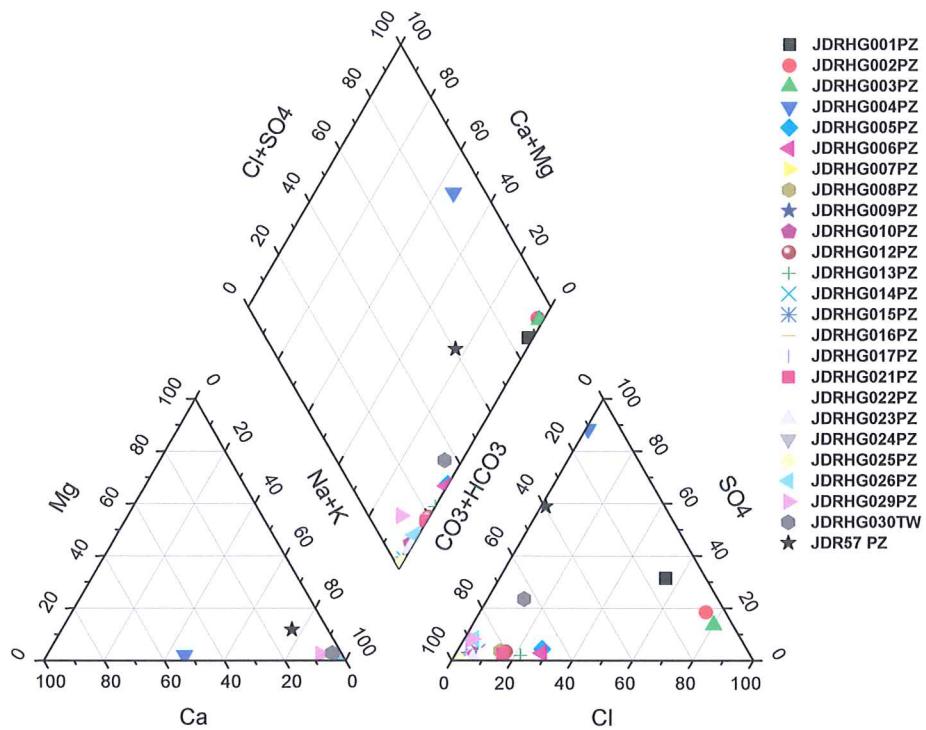




Slika 4.8 Box plot dijagrami koncentracija odabranih parametara: a) pH b) električna provodljivost c) horidi d) sulfati; e) TOC f) bor g) litijum

4.2.2 Klasifikacija hemijskog sastava podzemne vode iz dubokih pijezometara

Koncentracije dominantnih katjona (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) i anjona (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^-) kvantifikovanih u ispitivanoj vodi prikazani su pomoću trilinearnog Pajper dijagrama. Hidrohemidska karakterizacija vode Pajperovim dijagramom prikazana je za 23 pijezometra duboke podzemne vode, na slici 4.9.



Slika 4.9 Pajperov dijagram osnovnog jonskog sastava dubokih podzemnih voda

Dominantni anjon u ispitivanoj dubokoj podzemnoj vodi je CO_3^{2-} a katjon Na^+ . 83 % uzorka pripada $\text{Na}-\text{HCO}_3^-$ tipu, četiri uzorka spadaju u $\text{Na}-\text{Cl}$ tip vode (JDRHG002Pz, JDRHG003Pz, JDR57Pz i JDRHG002Pz), a samo uzorak iz pijezometra JDRG004PZ pripada miks $\text{Ca}-\text{SO}_4$ tipu vode.

4.2.3 Analiza glavnih komponenti

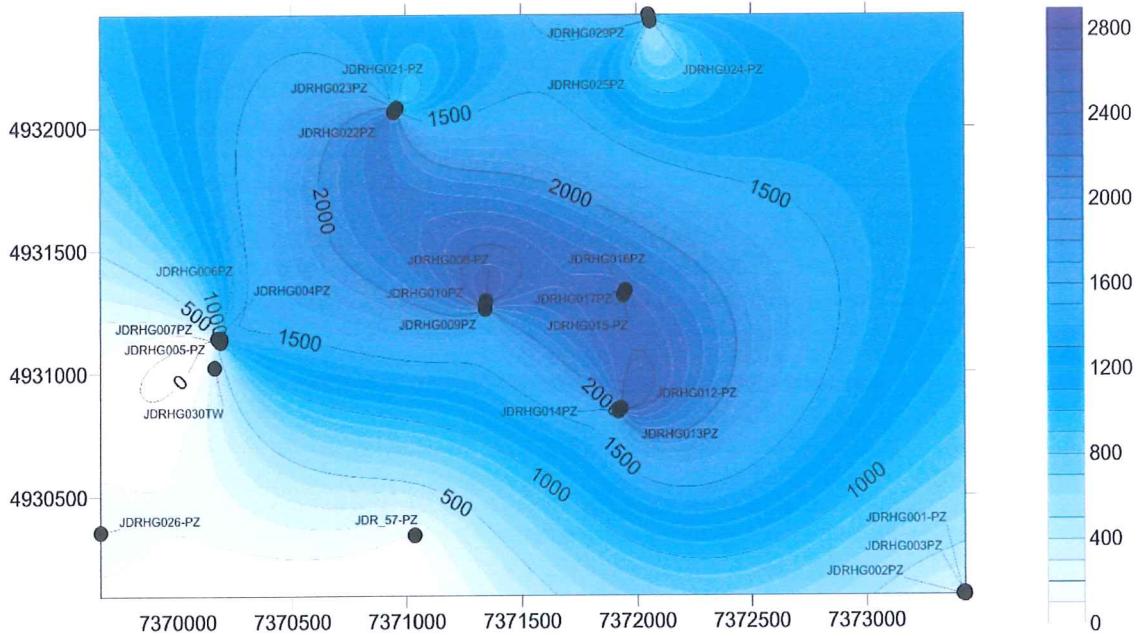
Analiza glavnih komponenti sprovedena za duboke bunare, obuhvatila je značajno veći broj od čak 46 parametara, jer je preliminarnom analizom podataka, utvrđeno značajano variranje koncentracija za veći broj parametara u odnosu na plitke bunare. Obrađene su promene koncentracionih nivoa: pH, Ec, O_2 , NH_4 , NO_3^- , Cl, SO_4^{2-} , F, CN, Br, p-alkalitet, ukupan alkalitet, HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 , TSS, H_2S , CH_4 , Fe^{2+} , Fe_{uk} , Ca, Mg, Al, As, B, Ba, K, Li, Mn, Mo, Na, Cr, Cu, Ni, Zn, Si, Se, fenoli, COD, TOC, Sr, Sn, Tl, Ga, Ge, U, na 25 objekata. Izdvojena su 4 faktora koji objašnjavaju 52,88 % od ukupne varijanse. Prvi izdvojeni faktor PC-1, objašnjava 27.63% varijanse i pokazuje značajnu pozitivnu linearu korelaciju između Ec, p i ukupnog alkaliteta, promena koncentracacija: CO_3^{2-} , B, Ba, Li, Na, Cu, Si, Sn, Tl, Ga i Ge. Drugi faktor, PC-2, objašnjava 11.51% varijanse i pokazuje značajnu pozitivnu, linearu korelaciju između promena koncentracionih nivoa: Cl, SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_2 , Mg i Sr. Treći izdvojeni faktor, PC-3, objašnjava 7,15% ukupne varijanse i pokazuje značajnu korelaciju između koncentracija: Mo, COD, TOC i U. Četvrti izdvojeni faktor objašnjava 6,60% varijanse i pokazuje da se promene koncentracionih nivoa Ca i K odvija sa povećanjem pH vrednosti.

Tabela 4.7 Matrica rotiranih faktorskih zasićenja za duboke pijezometre

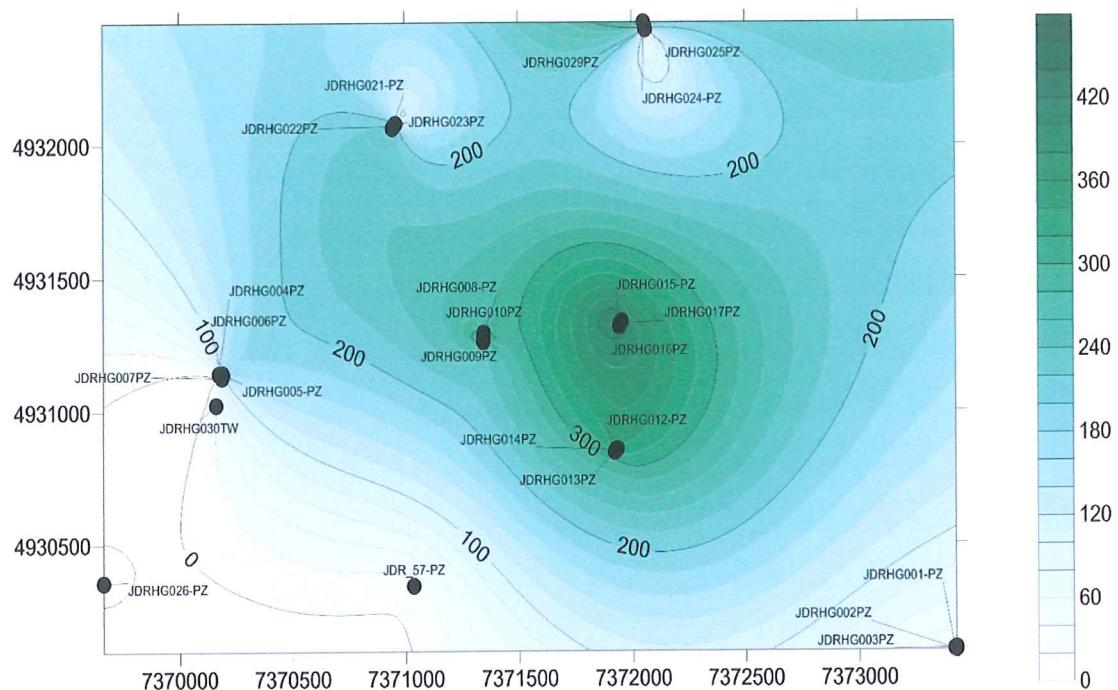
	Faktori			
	PC-1	PC-2	PC-3	PC-4
pH				,715
Ec	,709			
Cl		,896		
SO4		,763		
p alkalitet	,801			
Uk.alkalitet	,782			
Bikarbonat		,790		
Karbonat	,679			
CO2		,826		
Ca				,889
Mg		,711		
B	,786			
Ba	,671			
K				,828
Li	,855			
Mo				,882
Na	,870			
Cu	,819			
Si	,815			
COD				,764
TOC				,804
Sr		,711		
Sn	,752			
Tl	,845			
Ga	,611			
Ge	,680			
U				,825

Kako su od primarnog interesa istraživanja koncentracioni gradijenti B i Li u podzemnim vodama, na slikama 4.10 i 4.11 je prikazan prostorni raspored trenda promene koncentracionalih nivoa B i Li.

Prostorni raspored koncentracija B prikazan je na slici 4.10, za prosečne vrednosti koncentracija u periodu 2016-2018. godine. Prema prosečnim vrednostima, najviše koncentracije su detektovane u JDRG008-PZ, JDRHG010PZ, JDRHG009PZ, JDRHG016PZ, JDRHG017PZ, JDRHG015-PZ, JDRHG012-PZ, JDRHG013PZ i JDRHG014PZ. Za koncentraciju B u decembru 2017. godine kvantifikovane su ekstremne maksimalne koncentracije za pijezometre: JDRHG023-PZ od 1690,22 mg/l; JDRHG026-PZ od 646,10 mg/l; JDRHG029-PZ od 1741,5 mg/l. Najviše koncentracije Li detektovane su u uzorcima: JDRHG008, JDRHG009, JDRHG010, JDRHG012, JDRHG013, JDRHG014, JDRHG015, JDRHG016, JDRHG017.



Slika 4.10 Prostorni gradijent srednjih koncentracija B (mg/l) za period 2016-2018.godine u dubokim pijezometrima



Slika 4.11 Prostorni gradijent srednjih koncentracija Li (mg/l) za period 2016-2018.godine u dubokim pijezometrima

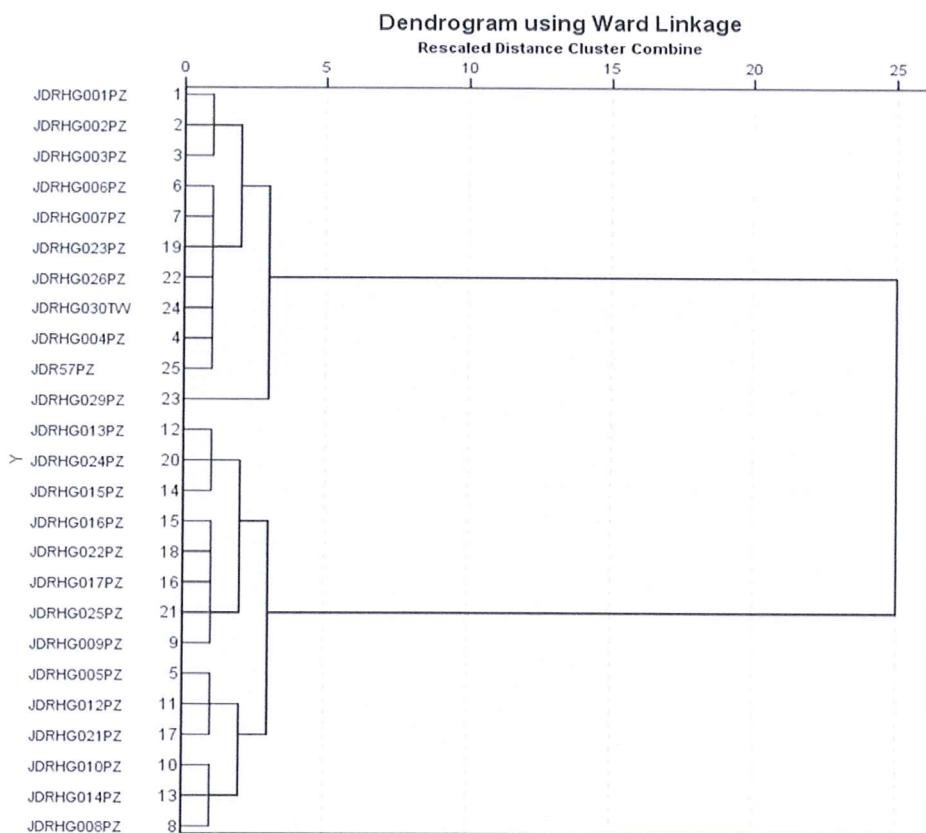
4.2.4 Klaster analiza za duboke pijezometre

Grupisanje objekata klaster analizom sprovedeno je po parametrima između kojih je prvi izdvojeni faktor, PC-1, koji objašnjava najveći procenat varijanse, pokazao značajnu linearnu korelaciju (tabela 4.7). Izdvojeni klasteri su grupisali objekte prema sličnosti u koncentracijama

izdvojenih parametara (slika 4.12). U 5 izdvojenih podklastera, grupisani su objekti sa prosečnim vrednostima odabranih parametara prikazanim u tabeli 4.8.

Tabela 4.8 Prosečne vrednosti parametara povezanih pomoću PCA po objektima izdvojenim primenom CA za duboke bunare

Klasteri	Ec (µS/cm)	p-alkalitet (mg/l)	Uk. Alkalitet (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	B (mg/l)	Ba (mg/l)	Li (mg/l)	Na (mg/l)	Cu (µg/l)	Si (µg/l)	Sn (µg/l)	Tl (µg/l)
I Podklaster	7785,34	1161,85	2043,53	764,78	374,39	58,41	37,85	1978,62	4,54	21,21	3,61	2,98
II Podklaster	3465,00	1205,00	2164,44	1138,88	492,17	617,92	44,25	827,02	195,09	399,56	12,88	9,72
III Podklaster	16186,03	11694,02	16584,21	6656,15	2644,97	653,53	446,98	4568,69	22,93	57,76	27,42	17,44
IV Podklaster	16070,83	8581,67	12571,67	5388,25	1909,38	183,36	254,06	4842,94	14,40	57,38	8,41	15,06
V Podklaster	16150,52	11179,19	15821,59	6694,50	2050,30	506,50	285,09	3644,60	18,20	37,44	20,06	15,19



Slika 4.12 Grafički prikaz izdvojenih klastera za duboke pijezometre

4. Analiza rezultata

4.1 Analiza izdvojenih glavnih komponenti u plitkim i dubokim podzemnim vodama

Komparativnom analizom promena koncentracijih nivoa u plitki i dubokim bunarima prema faktorima, koje je izdvojila primenjena PCA analiza, mogu se izvući sledeći zaključi:

U plitkim podzemnim vodama na području Jadra uočava se da simultanu promenu koncentracija B, Li, Na, kao i F i CO_3^{2-} prati pojava Sr i Ge. U dobokim podzemnim vodama promenu koncentracijih nivoa B, Li, Na, Si kao i Ba prati pojava Cu, Sn, Tl, Ga i Ge.

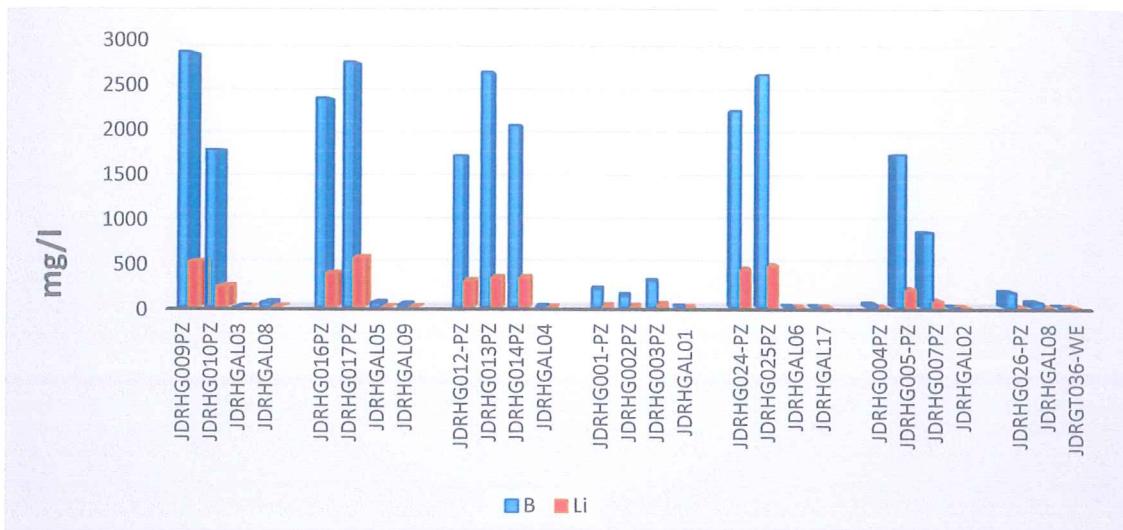
Takođe uočeno je da veliki broj uzoraka plitkih podzemnih voda karakteriše simultana promena u visokoj korelaciji koncentracija Ca, Mg, HCO_3^- što je praćeno povećavanjem vrednosti ukupnog alkaliteta i električne provodljivosti. U dubokim bunarima zabeleženo je da se promena koncentracije Cl, Br, Sr i CO_2 odvija simultano. Promena koncentracije jona Sr u plitkim podzemnim vodama je u visokoj korelaciji sa promenom koncentracija B, Li, Na, F i CO_3^{2-} , dok je u dubokim vodama promena koncentracija Sr u vezi sa Cl, SO_4^{2-} , Mg i CO_2 .

U plitkim podzemnim vodama koncentracije Cl i Sb se simultano menjaju, a u dubokim COD, TOC, Mo i U.

4.2 Komparativna analiza odabralih parametara kvaliteta vode u plitkim i dubokim bunarima

Komparativnom analizom odabralih parametara kvaliteta plitkih i dubokih podzemnih voda iz osmatračkih piyezometara na području Jadar, uočavaju se značajne razlike u koncentracijama između: Cl, SO_4^{2-} , K, TOC, Li i B. Podzemne vode na većoj dubini odlikuju značajno više vrednosti električne provodljivosti i pH vrednosti. Manje izražene razlike u koncentraciji beleže se za jone Ca i Mg. U plitkim vodama, detektovane su više koncentracije CO_2 i NO_3^- . Za objekat JDRGT052PZ1, sa prikazanim dijagrama može se konstatovati izrazito povišene vrednosti koncentracijih nivoa sulfata, TOC, provodljivosti i pH. Za objekat JDR64PZ, uočavaju se veoma visoke vrednosti koncentracija Li, B, Cl, Si, Sr. Podzemnu vodu iz piyezometra JDRHGAL13 odlikuju povišene koncentracije As, Li i B.

Na slici 4.13 prikazan je uporedni pregled srednjih vrednosti koncentracija Li i B za plitke i duboke piyezometre koji se nalaze u neposrednoj blizini, gde se jasno uočava značajna razlika sa porastom dubine piyezometara.



Slika 4.13 Histogram prosečnih koncentracija B i Li (mg/l) za plitke i duboke pijezometre pijezometre koji su u neposrednoj blizini

5. Zaključak

U plitkim podzemnim vodama na području Jadra uočava se da simultanu promenu koncentracija B, Li, Na, kao i F i CO_3^{2-} prati pojava Sr i Ge. Uočena korelacija u plitkim podzemnim vodama je indikacija uticaja dubokih voda na kvalitet plitkih voda. Iz klaster analize može se reći da je taj uticaj najvidljiviji kod JDRGAL08 i JDRGAL13.

U dobokim podzemnim vodama promenu koncentracionalnih nivoa B, Li, Na, kao i Ba prati pojava Cu, Si, Sn, Tl, Ga i Ge. Linearna promena koncentracionalnih nivoa navedenih parametara kvaliteta dubokih podzemnih voda, ukazuje na činjenicu da borate, pored osnovnih komponenti: Li, Si, Na i B prate elementi u tragovima Cu, Sn, Tl, Ga i Ge.

Promena koncentracije jona Sr u plitkim podzemnim vodama je u visokoj korelaciji sa promenom koncentracija B, Li, Na, F i CO_3^{2-} , dok je u dubokim vodama promena koncentracija Sr u vezi sa Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , i Mg.

Plitke podzemne vode spadaju u Ca-HCO₃ tip vode, dok su duboke dominantno Na-HCO₃.

Na osnovu sprovedenog istraživanja, može se zaključiti da je prilikom definisanja monitoring programa potrebno obratiti pažnju na koncentraciju arsena, talijuma, bora i litijuma, pri čemu za bor i litijum ne postoje propisane MDK vrednosti u podzemnoj vodi. U srpskoj regulativi definisana maksimalno dozvoljena koncentracija bora u vodi piće je 0,3 mg/l, dok za Li, MDK vrednost nije definisana.

Vode iz dubokih pijezometara su opterećene između ostalog visokim koncentracijama sulfata, hlorida, amonijaka, gvožđa, natrijuma, litijuma, bora i arsena, kao i visokom pH vrednošću.

Na osnovu monitoringa sprovedenog na području Jadar, monitoringa kvaliteta vode iz privatnih bunara i površinskih voda potrebno je prepoznati i definisati nulto stanje i usvojiti maksimalno dozvoljene koncentracije za bor i litijum u podzemnoj vodi, kako bi bilo moguće pratiti eventualne promene kvaliteta vode kao i definisati potencijalni uticaj eksploatacije na kvalitet podzemne vode u plitkim pijezometrima.

6. Literatura

AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS (2012) APENDIX, F, P;

Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje „Sl.glasnik RS”, br.55/05, 71/05-ispravka, 101/07,65/08 i 15/11;

Uredba o programu sistematskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa “Sl.glasnik RS”, br. 88/2010