

Sadržaj

1.Uvod	2
1.1 Svrha i cilj istraživanja	2
1.2 Zakonska regulativa	2
1.3 Organizacija izveštaja.....	2
2. Opis lokacije uzorkovanja.....	2
3. Metode uzorkovanja i analize.....	4
3.1 Kontrola kvaliteta.....	6
3.1.1 Kontrola i potvrda kvaliteta procesa uzorkovanja	6
3.1.2 Kontrola opreme za merenje na terenu	7
3.1.3 Kontrola metode ispitivanja na terenu - ispunjenost verifikacionih parametara.....	8
3.1.4 Kontrola reproducibilnosti uzorkovanja-kontrolni uzorci sa terena – duplikati	8
3.1.5 Kontrola i potvrda kvaliteta analitičkih metoda.....	10
3.1.6 Kontrola analitičke opreme.....	10
3.1.7 Kontrola metode ispitivanja – priprema uzorka	11
3.1.8 Potvrda krajnjeg rezultata	12
4. Rezultati monitoringa podzemnih voda	15
4.1.1 Deskriptivna statistička obrada podataka	15
4.1.2 Klasifikacija hemijskog sastava podzemne vode	21
4.1.3 Analiza glavnih komponenti za odabранe parametre kvaliteta podzemne vode (plitkih i dubokih pijezometara).....	22
5. Zaključak	25
6. Literatura	26

1.Uvod

U izveštaju je dat opis lokacija uzorkovanja, pregled rezultata monitoringa odabranih parametara kvaliteta podzemnih voda, plitkih i dubokih pijezometara kao i cilja sprovedenih istraživanja, za 2018. godinu na lokaciji budućeg jalovišta.

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 potrebbni radi praćenja stanja životne sredine i određivanja nultog stanja kvaliteta podzemnih voda na lokaciji budućeg jalovišta.

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.50/2012
- Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih, štetnih i opasnih materija u zemljištu, „Sl. glasnik RS”, br. 30/2018.
- Uredbu o uslovima i postupku izdavanja dozvole za upravljanje otpadom, kao i kriterijumima, karakterizaciji, klasifikaciji i izveštavanju o rudarskom otpadu (sl. Glasnik RS br. 53/17) Osnovni tekst na snazi od 07/06/2017, u primeni od 01/01/2020

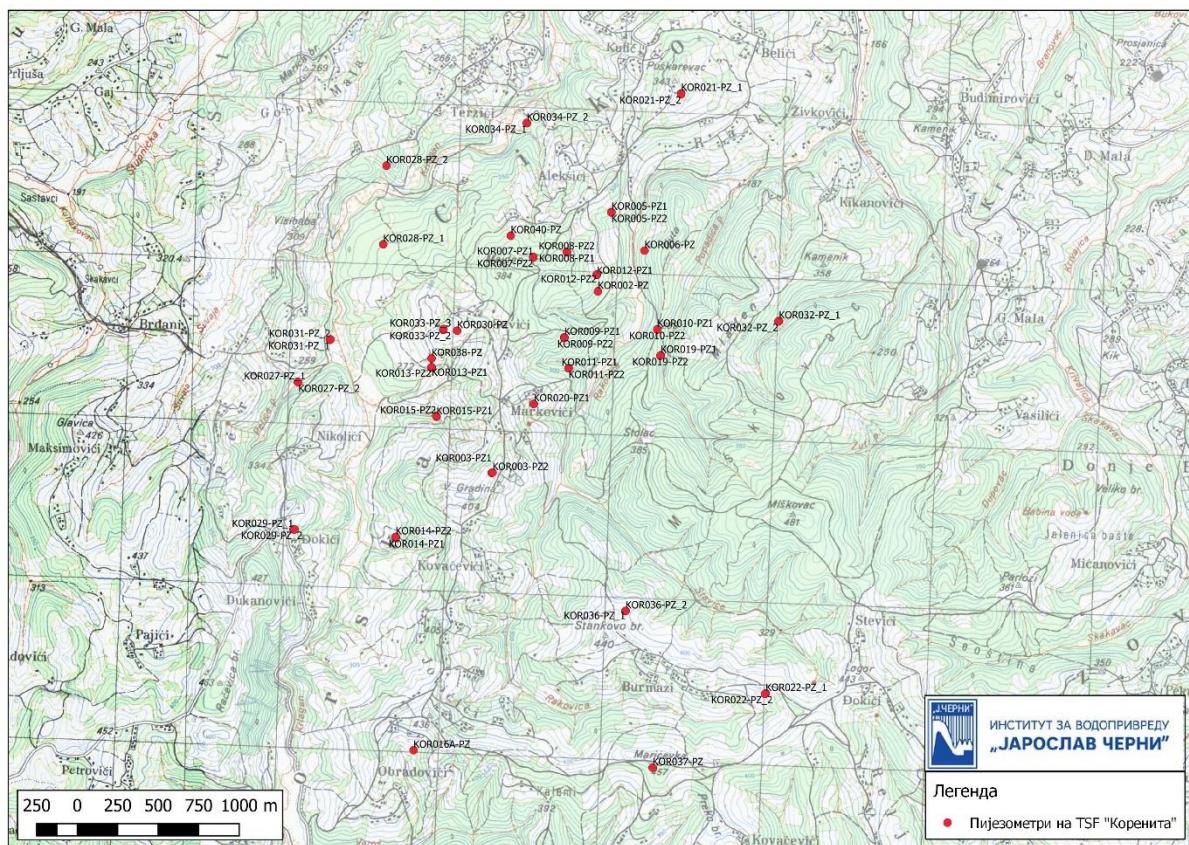
1.3 Organizacija izveštaja

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

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

2. Opis lokacije uzorkovanja

Monitoring programom ukupno je analizirano 136 uzoraka podzemne vode u 2018. godini. Uzorci su prikupljeni tokom dve do četiri kampanje: u martu, junu, septembru i decembru 2018. godine. Obrađeni su podaci kvaliteta podzemne vode za 47 osmatračkih pijezometara, od čega su 23 duboka, i 24 plitka. U Tabelama 2.1 i 2.2. prikazane 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 dubokih osmatračkih pijezometara

Br.	Lokacija	Istok	Sever	Dubina pijezometara (m)	Dubina filter zone (m)
		(m)	(m)		
1	KOR003-PZ_1	6611685,94	4924742,4	60,0	30,0-40,0
2	KOR005-PZ_1	6612365,42	4926376,92	64,0	57,0-63,0
3	KOR007-PZ_1	6611892,85	4926082,83	85,0	73,0-83,0
4	KOR008-PZ_1	6612099,89	4926120,04	48,0	35,0-45,0
5	KOR009-PZ_1	6612102,99	4925595,13	120,0	105,0-115,0
6	KOR010-PZ_1	6612675,74	4925665,91	62,0	50,0-60,0
7	KOR011-PZ_1	6612136,43	4925405,87	120,8	108,0-118,0
8	KOR012-PZ_1	6612289,4	4925987,32	115,0	104,0-114,0
9	KOR013-PZ_1	6611291,57	4925377,48	308,0	267,0-282,0
10	KOR014-PZ_1	6611107,86	4924319,99	250,0	230,0-245,0
11	KOR019-PZ_1	6612701,89	4925505,88	120,0	100,0-110,0
12	KOR020-PZ_1	6611929,74	4925177,16	40,0	21,0-31,0
13	KOR021-PZ_1	6612768,74	4927125,25	230,8	174,0-183,0
14	KOR022-PZ_1	6613425,71	4923445,12	212,4	199,0-211,0
15	KOR027-PZ_1	6610469,59	4925259,38	176,8	157,3-175,3
16	KOR028-PZ_1	6610964,77	4926127,37	204,0	43,0-58,0
17	KOR029-PZ_1	6610475,66	4924349,62	62,0	43,0-58,0

Br.	Lokacija	Istok	Sever	Dubina pijezometara (m)	Dubina filter zone
		(m)	(m)		(m)
18	KOR030-PZ	6611440,12	4925611,44	230,0	48,0-63,0
19	KOR031-PZ_1	6610656,91	4925526,55	175,0	141,0-156,0
20	KOR032-PZ_1	6613423,64	4925744	110,8	89,5-104,5
21	KOR033-PZ_1	6611354,24	4925613,59	230,0	213,0-228,0
22	KOR034-PZ_1	6611823087	4926905,83	200,0	105,0-125,0
23	KOR036-PZ_1	6612542,089	4923920,52	335,8	289,0-310,0

Table 2.2 Oznake i koordinate uzorkovanih plitkih osmatračkih pijezometara

Br.	Lokacija	Istok	Sever	Dubina pijezometara (m)	Dubina filter zone
		(m)	(m)		(m)
1	KOR003-PZ_2	6611690,62	4924745,22	12,0	4,2-10,2
2	KOR006-PZ	6612578,06	4926147,3	80,0	23,0-28,0
3	KOR007-PZ_2	6611892,77	4926079,82	42,0	30,0-40,0
4	KOR008-PZ_2	6612098,54	4926122,53	17,0	
5	KOR009-PZ_2	6612103,14	4925590,95	71,0	59,0-69,0
6	KOR010-PZ_2	6612674,82	4925663,26	34,0	22,0-32,0
7	KOR011-PZ_2	6612136,57	4925403,7	33,0	21,0-31,0
8	KOR012-PZ_2	6612288,75	4925989,61	51,0	37,0-47,0
9	KOR013-PZ_2	6611289,82	4925381,05	159,0	142,0-157,0
10	KOR014-PZ_2	6611107,93	4924326,92	107,0	90,0-105,0
11	KOR015-PZ_2	6611330,54	4925080,86	152,0	140,0-150,0
12	KOR016A-PZ	6611266,38	4923015,49	160,0	153,0-159,0
13	KOR019-PZ_2	6612699,07	4925503,03	37,0	20,0-35,0
14	KOR021-PZ_2	6612768,07	4927120,28	84,0	73,0-82,0
15	KOR022-PZ_2	6613421,31	4923442,23	74,0	60,0-72,0
16	KOR027-PZ_2	6610472,71	4925256,51	50,0	35,0-47,0
17	KOR028-PZ_2	6610967,15	4926613,05	88,0	72,0-87,0
18	KOR029-PZ_2	6610483,34	4924349,57	25,0	11,0-24,0
19	KOR031-PZ_2	6610660,82	4925529,33	46,0	22,5-44,5
20	KOR032-PZ_2	6613419,44	4925740,5	55,0	42,0-54,0
21	KOR033-PZ_3	6611355,96	4925618,5	29,8	105,0-129,0
22	KOR034-PZ_2	6611824	4926907	50,8	29,0-47,0
23	KOR035-PZ2	6610638,84	4925608,71	17,0	7,0-16,0
24	KOR036-PZ_2	6612543	4923922	156,3	131,0-155,0

3. Metode uzorkovanja i analize

Uzorkovanje je sprovedeno prema proceduri i metodologiji koja je razvijena i usvojena od strane Instituta za vodoprivredu „Jaroslav Černi“. Uzorkovanje iz dubokih pijezometara sprovedeno je spuštanjem bajlera u filter zonu. Uzorkovanje plitkih pijezometara rađeno je *Low-flow, Low-stress*, *Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“*

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 čeliji ili direktnim spuštanjem sonde u piježometar gde je to bilo moguće. Lista kvantifikovanih fizičko-hemijskih parametara, primenjene metode analize i limiti kvantifikacije (LOQ) prikazani su u Tabeli 3.1.

Table 3.1 Parametri, limiti kvantifikacije metoda i primenjene metode analize

Fizičko-hemijski parametri	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 jon (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
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
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

Fizičko-hemijski parametri	Limit kvantifikacije	Metoda
Živa ($\mu\text{g/l}$)	<0,2	SMEWW 21 st , 3120 B
Antimon($\mu\text{g/l}$)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Litijum ($\mu\text{g/l}$)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Bor ($\mu\text{g/l}$)	<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 ($\mu\text{g/l}$)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Selen ($\mu\text{g/l}$)	<10	SMEWW 21 st , 3120 B
Stroncijum ($\mu\text{g/l}$)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Kobalt ($\mu\text{g/l}$)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Berilijum ($\mu\text{g/l}$)	<5	SMEWW 21 st , 3120 B
Telur ($\mu\text{g/l}$)	<0,0089	SMEWW 21 st , 3125 B
Talijum ($\mu\text{g/l}$)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Kalaj ($\mu\text{g/l}$)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Vanadijum ($\mu\text{g/l}$)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Srebro ($\mu\text{g/l}$)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Bizmut ($\mu\text{g/l}$)	<2	SMEWW 21 st , 3120 B
Galijum ($\mu\text{g/l}$)	<0,0071	SMEWW 21 st , 3125 B
Germanijum ($\mu\text{g/l}$)	<0,0055	SMEWW 21 st , 3125 B
Uranijum ($\mu\text{g/l}$)	<0,0046	SMEWW 21 st , 3125 B
TOC (mg/l)	<0,5	SMEWW 21 st , 5310C
Ugljen 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 TSF-Rakovica sprovedena je radi obezbeđenja pouzdanosti procesa uzorkovanja i procesa laboratorijskog ispitivanja. QC&QA 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.

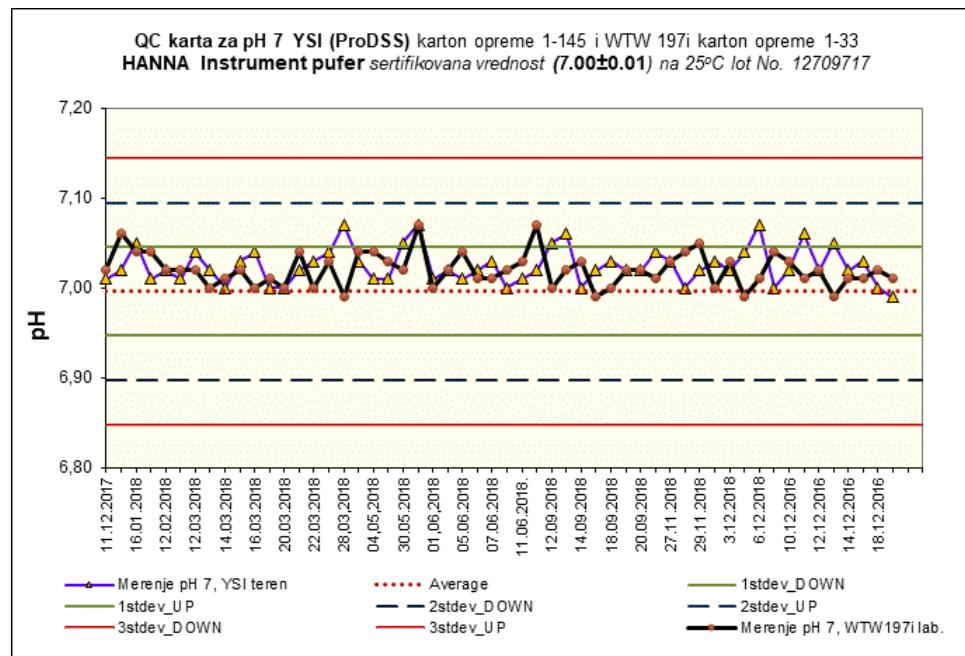
Kriterijumi prihatljivosti za QA&QC definisani su u laboratorijskim procedurama za uzorkovanje i ispitivanje u skladu sa Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater 21ct Edition 2005, APHA, AWWA, WEF, (SMEWW 21st) i Association of Official Analytical Chemists (AOAC) International. Metode ispitivanja prikazane su u tabeli 3.1

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 uzoraka.

3.1.2 Kontrola opreme za merenje na terenu

Na slici 3.1 prikazane su kontrolne X-karte za pH-vrednost i rastvoreni kiseonik uporedno za dva uređaja: multiparametarski uređaj YSI (ProDSS) (korišćen za merenja na terenu) i uređaja WTW-197i (korišćen za merenja u laboratoriji).



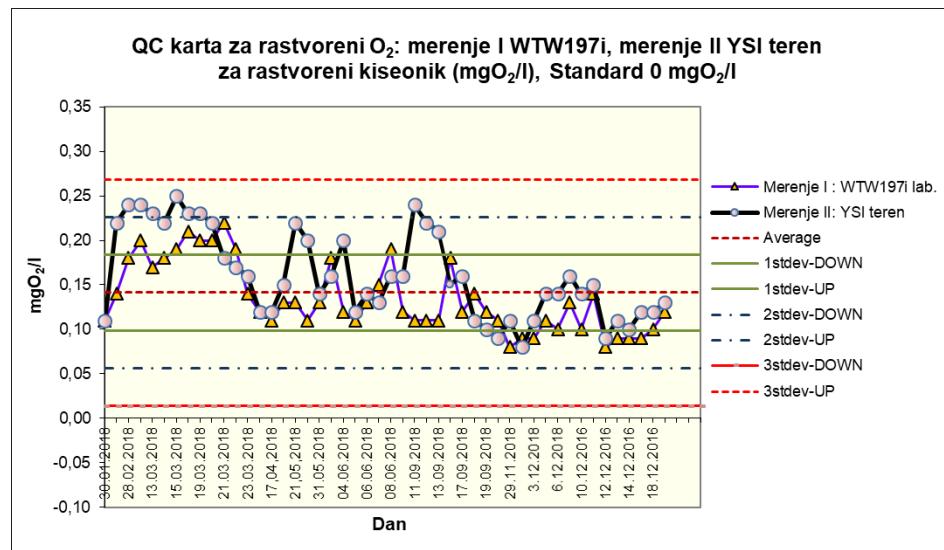
Slika 3.1 Kontrolne karte (X-karte) za pH-vrednost (standard sertifikovane vrednosti $7,00 \pm 0,01$)

Kalibracija i kontrola sonde za pH vrši se neposredno pre merenja na terenu, rastvorom sertifikovane vrednosti pH ($7,00 \pm 0,1$), pH ($4,00 \pm 0,1$); pH ($10,00 \pm 0,1$). Na slici 3.1. prikazan je primer X-karte (ZA 5.4.001/01) za pufer sertifikovane vrednosti pH ($7,00 \pm 0,01$) (Hanna Instruments). Vrednosti pH variraju $\pm 1\sigma$ u odnosu na prosečnu vrednost za 2018. (Sl. 3.1), za oba uređaja (terenski i laboratorijski) što ukazuje na dobro preventivno održavanje i kalibraciju uređaja koji su korišćeni za pH merenja. Zapisi u kartonu opreme pokazuju da su preduzete mere preventivnog održavanja electrode za pH na prvoj tački upozorenja – odnosno kada izmerena vrednost prešla prvu liniu upozorenja: $\pm 1\sigma$. Kriterijum prihvatljivosti za dnevna merenja pH je $\pm 3\sigma$ i isti je ispunjen.

Relativna standardna devijacija (RSD) za pH pufer iznosila je 0,28% za uređaj YSI (teren) i 0,27% za WTW-197i (laboratorijski) za ceo ispitivani period u 2018.g., odnosno 0,02 pH i 0,019 pH jedinica što je u okviru zadatog kriterijum prihvatljivosti (tab. 3.6.).

Kontrola sonde za rastvoreni O₂ vršena je nula-rastvorom i ista ilustrovana na slici 3.2 za uređaj koji je korišćen za merenja na terenu i uređaj koji je korišćen za merenja u laboratoriji.

Na osnovu kontronih X-karti može se konstatovati da vrednosti merenja ne prelaze $\pm 2\sigma$ za oba uređaj. Uređaj WTW-197i pokazuje tendenciju ujednačenijih merenja odnosno standardna devijacija je u opsegu $\pm 1\sigma$. Može se konstatovati da oba uređaja ispunjavaju kriterijume prihvatljivosti od $\pm 3\sigma$.



Slika 3.2 Kontrolne karte (X-karte) sonde za rastvoreni kiseonik (0,0 mgO₂/l)

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.

Na osnovu parametara verifikacije metode moguće je odrediti sve doprinose koji utiču na mernu nesigurnost merenja i na taj način izvršiti evaluaciju da li je rezultat laboratorijskog ispitivanja validan odnosno da li se kreće u prihvatljim granicama sa zahtevima propisanim u metodi ispitivanja (tab. 3.6).

Tabela 3.2 Statistički podaci za kontrolu pH-vrednost i provodljivosti upotrebom CRM-a za 2018. god.

parametar	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% RSD ≤ 20%
pH 7	6,9-7,1	7,01	7,03	100,1	100,4	0,20	0,28	
pH 10	9,9-10,1	9,99	10,03	99,9	100,3	0,14	0,40	
CRM provodljivost	1413µS/cm	1411	1409	99,86	99,82	0,10	0,14	

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).

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

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

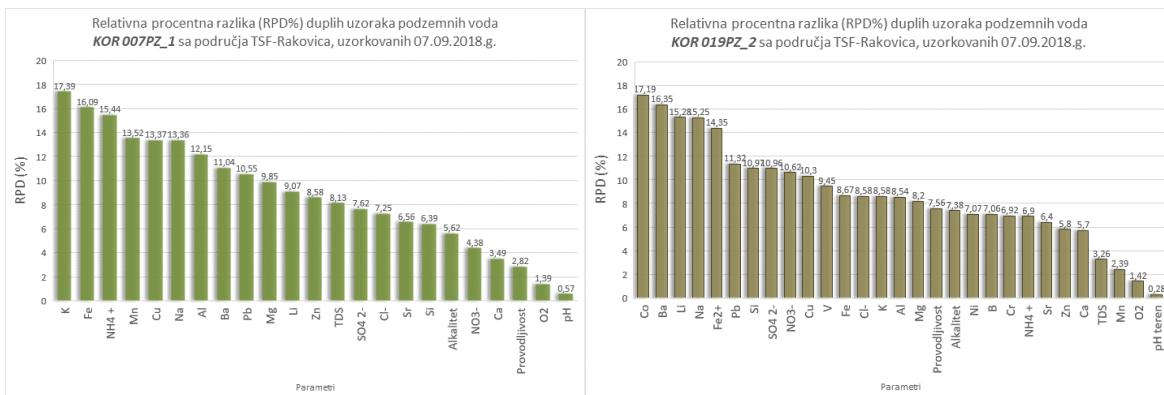
X₁ – izmerena vrednost za laboratorijski kontrolni uzorak -LCS (Laboratory Control Sample);
 X₂ – izmerena vrednost za laboraotrijski dupli uzorak - LCSD (Laboratory Control Sample Duplicate)

U Tabeli 3.3. prikazani su rezultati analiza duplikata sa terena za uzorke **KOR 007PZ_1** i **KOR 019PZ_2**

Tabela 3.3 Analiza duplikata sa terena površinskih voda KOR 007PZ_1 i KOR 019PZ_2 sa područja TSF-Rakovica za parametre čija je vrednost bila iznad LoQ (Limita kvatifikacije metode) septembar 2018. god.

Parmetar	Jedinice	Naziv uzorka KOR 007PZ_1	Naziv uzorka duplikata KOR 007PZ_1dup	RPD (%)	Naziv uzorka KOR 019PZ_2	Naziv uzorka duplikata KOR 019PZ_2dup	RPD (%)
pH teren		6,95	6,99	0,57	7,03	7,01	0,28
Provodljivost	µS/cm	420	432	2,82	433	467	7,56
Rastvoren O ₂	mgO ₂ /l	5,80	5,72	1,39	2,80	2,84	1,42
Amonijum jon (NH ₄ ⁺)	mgN/l	0,030	0,0257	15,44	0,030	0,028	6,90
Nitrati (NO ₃ ⁻)	mgN/l	3,88	3,71	4,38	1,65	1,48	10,62
Hloridi (Cl ⁻)	mg/l	1,12	1,20	7,25	1,40	1,52	8,58
Sulfati (SO ₄ ²⁻)	mg/l	16,9	18,2	7,62	36,9	41,2	10,96
Ukupni alkalitet	mgCaCO ₃ /l	238,0	225,0	5,62	280,5	302,0	7,38
Ostatak posle isparavanja (TDS) na 105°C	mg/l	295,0	320,0	8,13	352,5	364,2	3,26
Gvožđe (II) (Fe ²⁺)	mg/l	<0,1	0,1	-	3,40	3,92	14,35
Ca (ICP-OES)	mg/l	68,75	71,20	3,49	96,16	101,8	5,70
Mg (ICP-OES)	mg/l	16,67	18,40	9,85	4,70	5,10	8,20
Na (ICP-OES)	mg/l	1,76	1,54	13,36	1,48	1,27	15,25
K (ICP-OES)	mg/l	0,50	0,42	17,39	1,45	1,58	8,58
Fe (ukupno) (ICP-OES)	mg/l	0,94	1,10	16,09	13,31	12,2	8,67
Mn (ICP-OES)	mg/l	0,13	0,15	13,52	3,26	3,18	2,39
Zn (ICP-OES)	µg/l	31,2	28,6	8,58	127,6	135,2	5,80
Cu (ICP-OES)	µg/l	2,50	2,20	13,37	53,9	48,6	10,3
Cr (ICP-OES)	µg/l	< 2	< 2	-	20,0	18,7	6,92
Pb (ICP-OES)	µg/l	19,3	17,4	10,55	135,7	121,2	11,32
Ni (ICP-OES)	µg/l	< 2	< 2	-	74,5	69,4	7,07
Al (ICP-OES)	µg/l	76,3	86,2	12,15	3944,6	3621,5	8,54
Li (ICP-OES)	µg/l	2,80	3,10	9,07	24,2	20,8	15,28
B (ICP-OES)	µg/l	< 10	< 10	-	82,0	88,0	7,06
Ba (ICP-OES)	µg/l	29,0	32,4	11,04	330,4	280,5	16,35
Si (ICP-OES)	mg/l	15,1	14,2	6,39	33,6	37,5	10,97
Sr (ICP-OES)	µg/l	69,8	74,5	6,56	411,2	385,7	6,40
Co (ICP-OES)	µg/l	< 2	< 2	-	12,0	10,1	17,19
V (ICP-OES)	µg/l	< 2	< 2	-	14,9	13,6	9,45

Vrednosti RPD% za duple uzorke, ispunjavaju kriterijum prihvatljivosti od $\pm 20\%$ (SRPS 17025:2006 i Association of Official Analytical Chemists (AOAC) International).



Slika 3.2. Relativna procentna razlika (RPD %) duplih uzoraka podzemnih voda KOR 007PZ_1 i KOR 019PZ_2 sa područja TSF-Rakovica, uzorkovanih 07.09.2018.

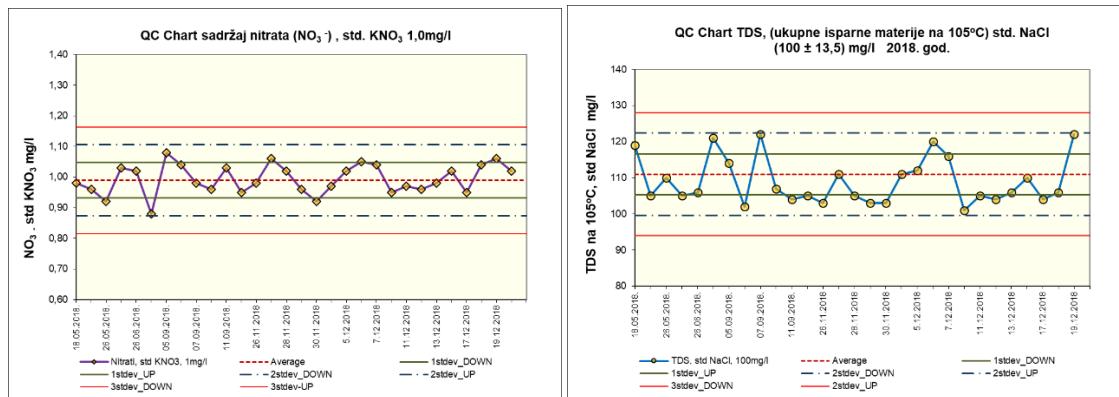
Na slici 3.2. prikazane su RPD vrednost za uzorke podzemnih voda u duplikatu, i iste su se kretale u opsegu (0,57-17,39) % za uzorak KOR 007PZ_1 a od (0,28-17,19) % za uzorak KOR 019PZ_2 . Maksimalna RPD vrednost od 17,39% konstatovana je za sadržaj kalijuma (Ka) za pijezometar KOR 007PZ_1 odnosno 17,19% za kobalt (Co) za uzorak iz pijezometra KOR 019PZ_2.

3.1.5 Kontrola i potvrda kvaliteta analitičkih metoda

Kontrola i potvrda kvaliteta analitičkih metoda obuhvatala je: kontrolu analitičke opreme, kontrolu pripreme uzorka i 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 3.3. prikazane su kontrolne X-karte za kontrolu preciznosti metode za određivanje ukupnih isparnih materijana 105°C (TDS-105°C) i određivanja sadržaja nitrata. Radni rastvor referentnih materijala, natrium hlorida (NaCl) i kalijum nitrata (KNO₃) pripremani su neposredno pred kontrolno merenje, iznosile su 100mg/l (NaCl) odnosno 1mg/l (KNO₃).



Slika 3.3 Primeri kontrolnih X-karti za metodu određivanja sadržaja ukupne isparne materije na 105°C (TDS na 105°C) (rastvor standarda NaCl kontrolne koncentracije 100mg/l) i sadržaja nitrata (UV-VIS – tehnika) (rastvor standarda KNO₃ kontrolne koncenracije 1mg/l)

Na osnovu slike 3.3. može se konstatovati da je kriterijum prihvatljivosti (izmerena vrednost mora biti unutar granica $\pm 3\sigma$ (3x standardne devijacije)) ispunjen tokom celog ispitivanog perioda u 2018.

3.1.7 Kontrola metode ispitivanja – priprema uzorka

Kontrola metode ispitivanja sprovodi se uzimajući u obzir svaki korak u postupku pripreme uzorka koji mogu uticati na rezultat analize. Kontrola pripreme uzorka sprovodi se preko reagent i/ili metod Blank (RB), matriks spajk (MS) i matriks spajk duplikat replikant (MSD). Kontrola analitičke metode sprovodi se laboratorijski kontrolnim standardom (standard analita poznate koncentracije spajkovan u DI vodi), izračunavanjem "recovery" (% R):

$$\% R(\text{recovery}) = 100 \cdot \frac{[X_{\text{measured}}]}{[X_{\text{actual}}]} \quad (\text{jed. 3.2.})$$

X_{measured} – izmerena vrednost uzorka

X_{actual} – tačna vrednost uzorka (spajkovana)

Kontrola tačnosti analitičke metode preko LCS-a (laboratorijskog kontrolnog standarda) data je na primeru metode za određivanje sadržaja nitrata (UV-VIS tehnika), ukupnih isparnih materija na 105°C (gravimetrija) i sadržaj sulfata (trubidimetrija) (tab. 3.4).

Tabela 3.4.: Podaci za „recovery“ (R) LCS (laboratorijski kontrolni standard) septembar 2018.

„Recovery“ R (%) za laboratorijski kontrolni standard (LCS)	Standard	Spajkovana koncentracija standarda u DI vodi	LCS (mg/l) izmeren	LCSdup (mg/l) izmeren	R _{LCS} (%)	R _{LCSdup} (%)	RPD (%)	RPD(%) kriterijum prihvatljivosti
Nitrati (UV-VIS)	KNO ₃	1,00mg/l	0,88	0,92	88	92	4,44	$\leq \pm 20$
Ukupne isparne na 105°C (Gravimetrija)	NaCl	100,0mg/l	105,0mg/l	109,0mg/l	105	109	3,74	$\leq \pm 20$
Sulfati (Turbidimetrija)	Na ₂ SO ₄	20mg/l	21,0	19,8	105	99	5,88	$\leq \pm 20$

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 (tab. 3.5)

Tabela 3.5 Podaci za „recovery“ (R) i RPD(%) za MS (matriks spajk) i MSD (matriks spajk duplikat) 2018.

MS/MSD	Fe ²⁺ (UV-VIS)	SO ₄ ²⁻ (turbimetrija) mg/L	Ukupna karbonatna tvrdoča (Volumetrija) (mg/L)	Na ICP-OES (mg/L)	Si ICP-OES (mg/L)
Konc. spajkovanog standarda	1mg/L	23,4mg/L Sertifikovana vrednost RM-PT	262mg/L Sertifikovana vrednost RM-PT	10,6mg/l Sertifikovana vrednost RM-PT	11,5mg/l Sertifikovana vrednost RM-PT
Matriks	LCS-GW	BIPEA 10-1734	BIPEA 10-1734	BIPEA 27-0234	BIPEA 27-0234
MS (mg/l)	2,82	26,2 (R1=112%)	265,2(R1=101,2%)	10,2(R1=96,2%)	11,8(R1=102,6%)
MSD (mg/l)	2,66	24,7(R2=105,6%)	252,3 (R2=96,3%)	9,42(R2=88,9%)	11,2(R2=97,4%)
RPD MS (%)	5,74%	5,89%	4,99%	7,95%	5,21%
Kriterijum RPD%	$\pm 20\%$	$\leq 7,3$	$\pm 8\%$	$\pm 20\%$	$\pm 20\%$

U tabeli 3.6. prikazani su kriterijumi verifikacionih parametara: preciznost i tačnost za metode ispitivanja uzetih kao primer za tehniku ispitivanja.

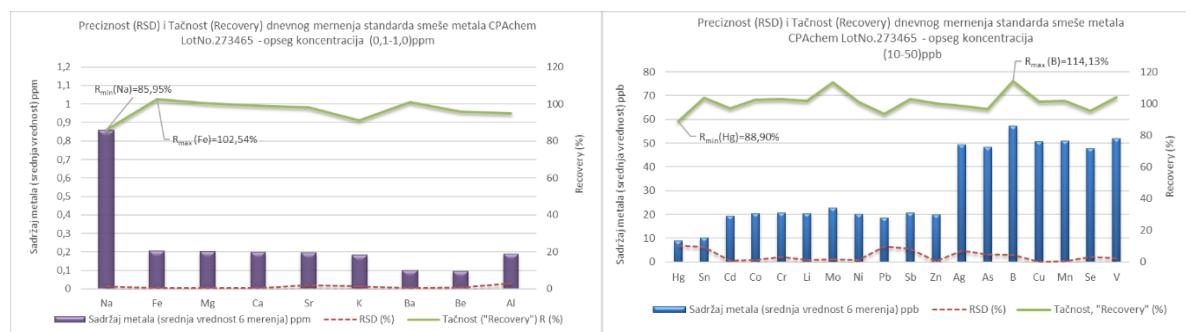
Tabela 3.6 Kontola analitičkih metoda – verifikacioni parametri – izvod iz pod-disciplina

Metoda	Tačnost (%)	Preciznost RSD	2Uc (%)	Kriterijum tačnost (%)	Kriterijum preciznost RSD	Kriterijum Uc (%)
pH-vrednost (El.Hem)	(99,6-100,7)	(0,012-0,019)pH	2,7-3,1	± 10	± 0,02 pH	≤10
Elektrolitička provodljivost (El.Hem)	(99,2-100,5)	0,22%	2.50	(100±2)	≤1%	≤20
Rastvoreni kiseonik (El.Hem)	(94,6-103,8)	2,2	8,16	(80-110)	≤2,73%	≤20
BPK ₅ (El.Hem)	(94,6-103,8)	1,7	8,16	(80-110)	≤2,73%	≤20
Ukupne isparne materije na 105°C (TDS) (Gravimetrija)	(92,7-107,0)	5,1	13,53	(90-107)	≤20%	≤20
Određivanje sadržaja sulfata (Turbidimetrija)	92,9-107,7	4,2	12,22	(80-110)	≤ 7,3%	≤20
Određivanja nitrata (UV-VIS)	(86,6-110)	7,1	13,08	(80-110)	≤20%	≤20
Alkalitet (volumetrija)	(97,6 -102,6)	1,5	2,0	(97 - 103)	≤ 2,7%	≤10
Ukupni fosfor (mgP/l) (UV-VIS) opseg	(96,8 -104,7) 0,01 - 0,30mg/l	2,8	2,3	(95 -105) 0,01 - 0,30mg/l	≤ 3,7%	≤20
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 3.7).

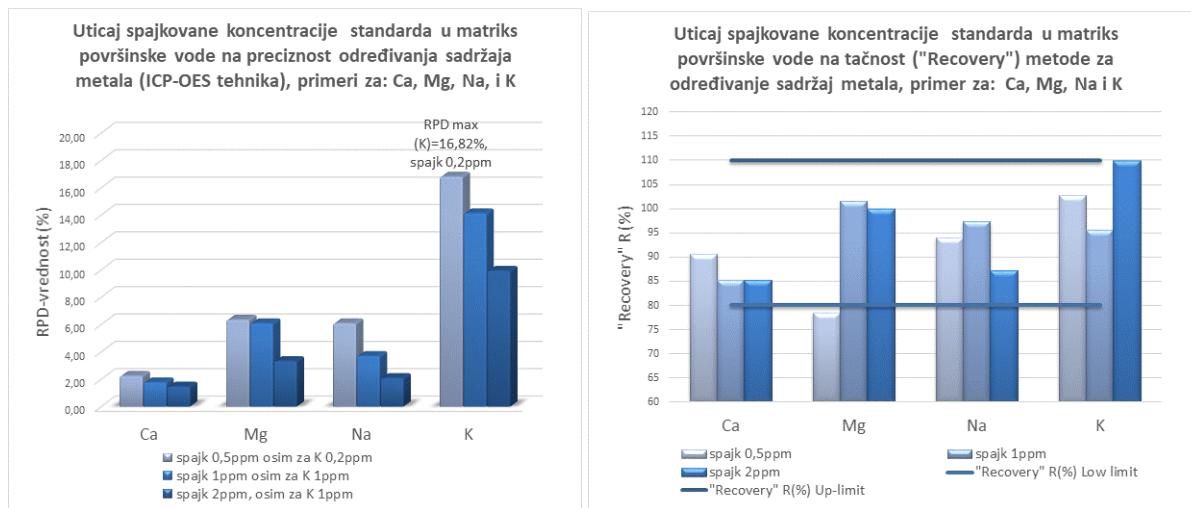
Kontrola i potvrda finalnog rezultata laboratorijskog ispitivanja preko CRM-a data je na primeru određivanja metala ICP-OES tehnikom (Sl. 3.5.). Preciznost metode određena je izračunavanjem relativne standardne devijacije (RSD) minimum 6 uzastopnih dnevних merenja standarda CRM-a, CPAchem, Lot.No.273465, poznate koncentracije (najčešće sa polovine kalibracionog opsega).



Slika 3.4 Kontrola preciznosti (RSD%) i tačnosti ("Recovery") za metodu određivanja ukupnih metala –ICP-OES tehnikom spajkovanjem standarda CRM-CPAchem, lot no. 273465 za koncentracione nivoe – (0,1 -1,0) ppm i (10-50) ppb. Kriterijum prihvatljivosti za R (%) – (80-110) % za ppm nivo odnosno (60-115) % za ppb nivo koncentracija, (AOAC).

Na osnovu sl. 3.4. može se konstatovati da je preciznost metode određivanja metala ICP-OES tehnikom u okviru zadatog kriterijuma prihvatljivosti za spajkovan koncentracioni nivo (AOAC) i da je metoda pod kontrolom tokom čitavog perioda ispitivanja.

Tačnost metode određena je na osnovu "rikaverija" matriks-spajka (MS) (jed. 3.3.) kao odnos izmerene i tačne vrednosti (srednja vrednost spajka u duplikatu) CRM-a.



Slika 3.5 Kontrola preciznosti i tačnosti za metodu određivanja ukupnih metala (dati primeri za Ca, Mg, Na i K) ICP-OES tehnikom spajkovanjem standarda CRM-CPAChem, lot no. 273465. Spajkovani koncentracioni nivoi metala: 0,5ppm, 1ppm i 2ppm, pa je kriterijum za tačnost prema AOAC (80-110) %

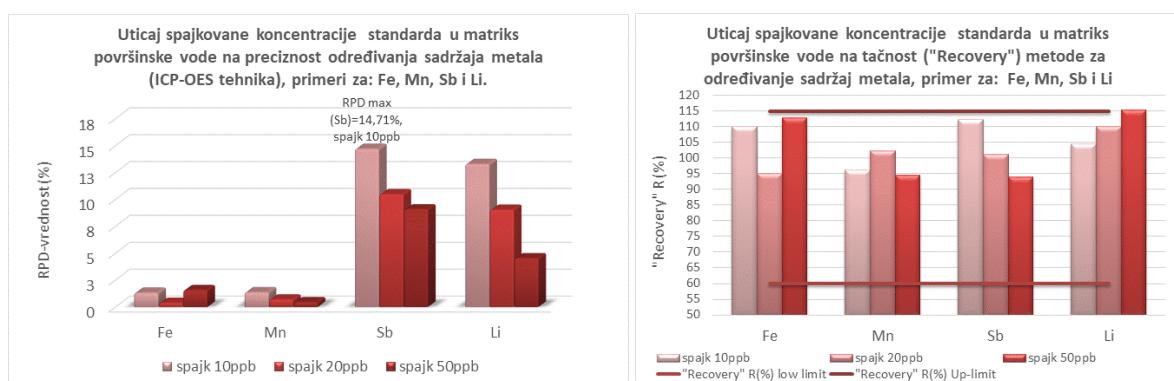
"Recovery" za matriks-spajk određen je na osnovu jednačine 3.3.:

$$R_{MS}(\%) = 100 \times \frac{(X_{MS} - X_{uzorak})}{X_{spajk}} \quad (\text{jed. 3.3.})$$

X_{MS} – izmerena vrednost spajkovanog uzorka analitom poznate koncentracije

X_{uzorak} – sadržaj ciljanog analita u uzorku pre spajkovanja

X_{spajk} – spajkovana koncentracija analita u uzorku.



Slika 3.6 Kontrola preciznosti i tačnosti za metodu određivanja ukupnih metala (dati primeri za Fe, Mn, Sb i Li) ICP-OES tehnikom spajkovanjem standarda CRM-CPAChem, lot no. 273465. Spajkovani koncentracioni nivoi metala: 0,5ppm, 1ppm i 2ppm, pa je kriterijum za tačnost prema AOAC (60-115) %

Na osnovu sl. 3.5 i 3.6 može se konstatovati da je tačnost metode određivanja metala ICP-OES tehnikom u okviru zadatog kriterijuma prihvatljivosti za spajkovan koncentracioni nivo (AOAC) i da je metoda pod kontrolom tokom čitavog perioda ispitivanja.

Rezultati međunarodnih međulaboratorijskih poređenja –PT-šeme u periodu 2016. - 2018.god. vrednovani preko z-score-a ispunjavaju zadati kriterijum ($z\text{-score} \leq \pm 3$) za sve pod-discipline kojima se vrednovane tehike ispitivanja. (Tabela 3.7)

z-score računa se prema sledećoj formuli:

$$z\text{-score} = \frac{(X_{izm} - X_{ass})}{sdpa} \quad (\text{jed. 3.4})$$

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

Kontrola kvaliteta laboratorijskog ispitivanja potvrđena je učešćem na PT-šemama u periodu 2016 - 2018. god. Parametri iz skoro svih pod-disciplina 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 pod-disciplinu, odnosno nalaze se unutar **z-score** $\leq \pm 2$ što ukazuje na visoko poverenje u kvalitet rezultata laboratorijskog ispitivanja.

Tabela 3.7. 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
21.12.2017	PT-LGC AQ 537	Elektrohemija	BPK5	4,80	4,56	0,53
2018	BIPEA34a sample 27 0234		Provodljivost $\mu\text{S}/\text{cm}$	645	662	-1,05
	BIPEA-34a sample 10 1734		pH	8,1	8,0	0,67
	BIPEA-34a sample 27 0234	Volumetrija	Hloridi (mg/l)	26,9	26,2	0,64
	BIPEA-34a sample 10 1734		KMnO ₄ (mg/l)	14,00	12,87	0,29
	BIPEA-34a sample 27 0234	UV-VIS	NO ₃ ⁻ (mg/l)	29,6	28,3	1,08
	BIPEA-34a sample 27 0234		NO ₂ ⁻ (mg/l)	0,25	0,26	-0,33
	BIPEA-34a sample 27 0234		boja	17	17	0
	BIPEA-34a sample 10 1734		NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,16	0,12	2
	BIPEA-34a sample 10 1734		Ukupni P (mg/l)	0,136	0,125	0,92
	BIPEA-34a sample 27 0234	TURB	Mutnoća (NTU)	58	51,5	0,74
	BIPEA-34a sample 10 1734		SO ₄ ²⁻ (mg/l)	25,1	23,4	1,06
	BIPEA-34a sample 27 0234	ICP-OES	Si (mg/l)	11,5	11,5	0,0
	BIPEA-34a sample 27 0234	ICP-OES	Na (mg/l)	9,9	10,6	-1,00
	BIPEA-34a sample 10 1734	ICP-OES	Ca (mg/l)	93,9	98	-0,87

Najbolje vrednosti dobijene su za metode boja (UV-VIS tehnika) i silicijum (Si) (ICP-OES tehnika), vrednosti z-score je bio nula – dobijen je isti rezultat kao rezultat PT-provajdera. Na osnovu **z-score** prikazanih u tabeli 3.7 može se konstatovati da je za 26 rezultata **z-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

Prikazana je analiza odabralih parametara kvaliteta podzemne vode za 47 plitkih i dubokih piježometara koji nose oznake: KOR003PZ1, KOR003PZ2, KOR005PZ1, KOR006, KOR007PZ1, KOR007PZ2, KOR008PZ1, KOR008P1, KOR008PZ2, KOR009PZ1, KOR009PZ2, KOR010PZ1, KOR010PZ2, KOR011PZ1, KOR011PZ2, KOR012PZ1, KOR012PZ2, KOR013PZ1, KOR013PZ2, KOR014PZ1, KOR014PZ2, KOR015PZ2, KOR016PZ, KOR019PZ1, KOR019PZ2, KOR020PZ1, KOR021PZ1, KOR021PZ2, KOR022PZ2, KOR027PZ1, KOR027PZ2, KOR028PZ1, KOR028PZ2, KOR029PZ1, KOR029PZ2, KOR031PZ2, KOR032PZ1, KOR032PZ2, KOR033PZ3, KOR034PZ1, KOR034PZ2, KOR035PZ1, KOR035PZ2, KOR036PZ1, KOR036PZ2, KOR031PZ1ispuna, KOR031PZ1. Podaci o kvalitetu podzemne vode su razmatrani za plitke i duboke podzemne vode zajedno, kao i posebno za plitke i za duboke podzemne vode.

4.1.1 Deskriptivna statistička obrada podataka

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

Tabela 4.1 Deskriptivna statistička obrada odabralih parametara kvaliteta podzemne vode

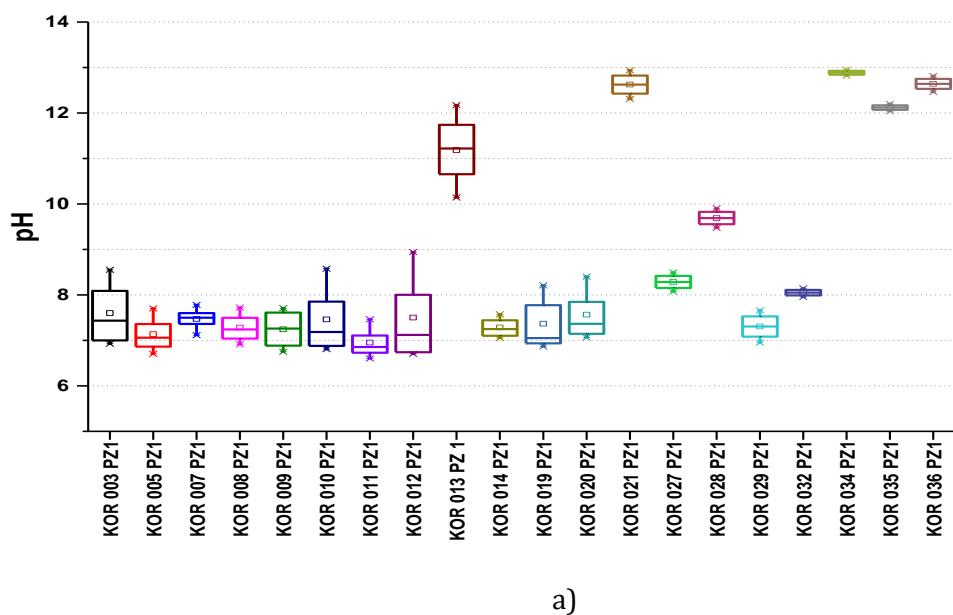
	pH	Ec	O ₂	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl	SO ₄ ²⁻	uk. alk.	HCO ₃ ⁻	TSS	TDS
Jedinica		µS/cm	mg/l	mgN/l	mgN/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Sr. vredn.	7,98	845,59	3,56	0,27	0,58	5,87	39,91	337,77	285,14	10,78	572,09
Medijana	7,46	541,00	3,00	0,08	0,24	4,00	34,90	254,50	290,40	0,70	351,00
Std. devijacija	1,58	1365,45	1,82	0,78	0,82	7,61	24,61	363,18	144,42	45,04	1008,41
Opseg	6,67	10470,00	9,14	6,23	3,85	76,38	169,33	2917,50	829,00	388,30	7683,00
Minimum	6,35	290,00	0,38	0,01	0,03	0,90	2,37	137,50	0,00	0,70	180,00
Maksimum	13,02	10760,00	9,52	6,24	3,88	77,28	171,70	3055,00	829,00	389,00	7863,00
Percentili 25	6,98	473,40	2,33	0,03	0,15	2,35	23,25	219,00	251,90	0,70	302,50
50	7,46	541,00	3,00	0,08	0,24	4,00	34,90	254,50	290,40	0,70	351,00
75	8,17	658,00	4,77	0,16	0,60	6,40	50,33	324,00	375,20	2,03	425,60

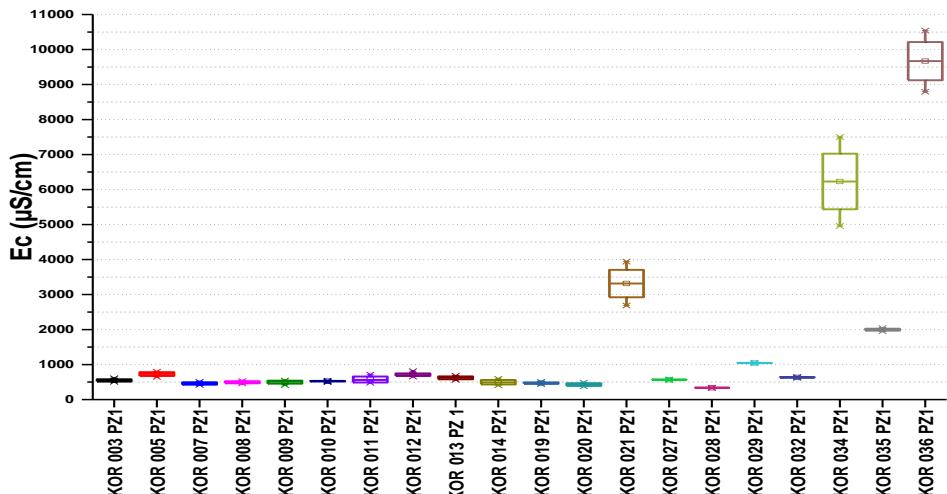
Tabela 4.2 Deskriptivna statistička obrada odabralih parametara kvaliteta podzemne vode

	Fe ²	Ca	Mg	Na	K	As	Li	B	Ga	Ge	U	TOC
Jedinica	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l
Sr. vredn.	1,21	92,85	14,05	24,13	20,51	21,27	285,76	550,23	4,82	0,83	1,12	1,78
Medijana	0,61	83,65	13,07	10,06	1,83	5,00	49,15	106,80	1,61	0,36	0,44	1,55
Std. devijacija	1,36	60,76	11,31	35,12	65,79	65,08	720,33	1944,08	11,81	1,85	1,73	1,39
Opseg	4,60	640,96	72,83	202,07	500,71	647,10	4011,10	17155,10	94,91	18,78	9,41	7,91
Minimum	0,00	2,65	0,21	1,17	0,40	5,00	0,00	5,00	0,11	0,02	0,02	0,07
Maksimum	4,60	643,61	73,04	203,24	501,11	652,10	4011,10	17160,10	95,02	18,80	9,43	7,98
Percentili 25	0,05	68,22	6,40	3,64	1,24	5,00	27,53	38,30	0,72	0,18	0,21	0,75
50	0,61	83,65	13,07	10,06	1,83	5,00	49,15	106,80	1,61	0,36	0,44	1,55
75	1,77	110,97	17,33	28,52	7,26	5,00	195,58	348,30	4,57	0,86	1,06	2,45

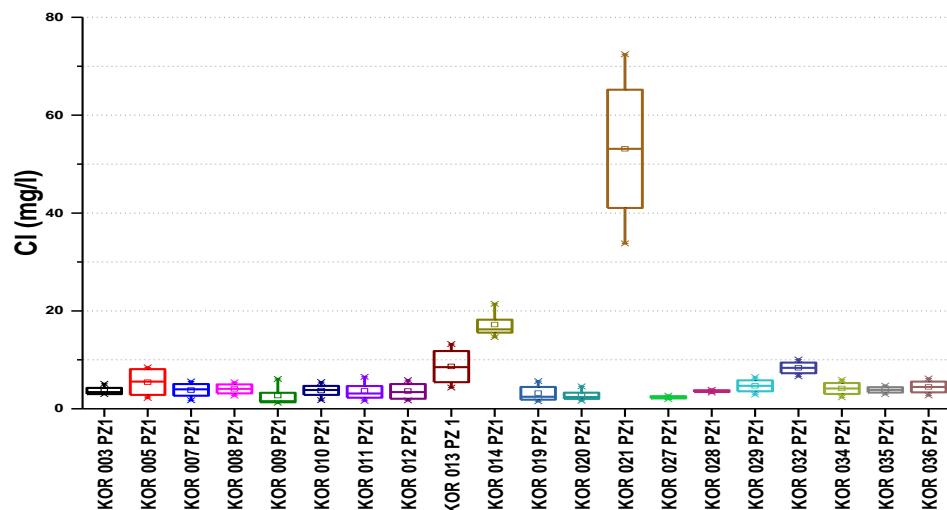
Ukoliko postoje značajna variranja u koncentracijama za pojedine parametre, kao i variranja između pojedinih lokaliteta, korišćenjem prosečnih vrednosti za analizu podataka, ne dobija se objektivan uvid ni realan prikaz stanja na analiziranom području. Jedan od načina za pregledan prikaz uočenih variranja koncentracionalih nivoa, sa pojavom ekstrema je grafički prikaz konstruisanjem *box-plot* dijagrama. Na slici 4.1 prikazani su 10% i 90%-ni percentili i medijana odabranih parametara.

U pijezometrima koji zahvataju duboku podzemnu vodu najviše vrednosti pH uočene su u: KOR013PZ1, KOR021PZ1, KOR034PZ1, KOR035PZ1 i KOR036PZ1 (slika 4.1 a). Pored pH, povišene vrednosti elektične provodljivosti (Ec), uočene su u pijezometrima: KOR021PZ1, KOR034PZ1, KOR036PZ1. Najviši koncentracioni nivoi hlorida i sulfata, kvantifikovani su u KOR021PZ1(slika 4.1 c, d), koji se takođe izdvaja po visokim vrednostima pH, Ec i koncentracije Li. Na slici 4.1 e može se uočiti da su povišeni koncentracionalni nivoi B detektovani u KOR013PZ1, KOR035PZ1 i KOR036PZ1, a značajno povišene koncentracije u KOR028PZ1. Koncentracija Li je takođe značajno povišena u KOR028PZ1, a zatim u KOR034PZ1, KOR036PZ1. Nešto niže od navedenih, ali i dalje povišene koncentracije Li izmerene su u pijezometrima: KOR010PZ1, KOR013PZ1 i KOR021PZ1 (slika 4.1 f).

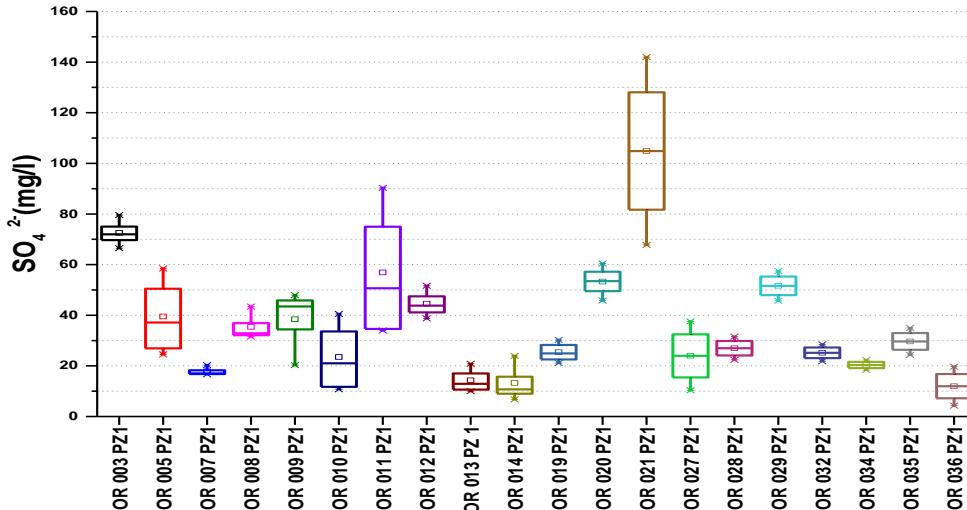




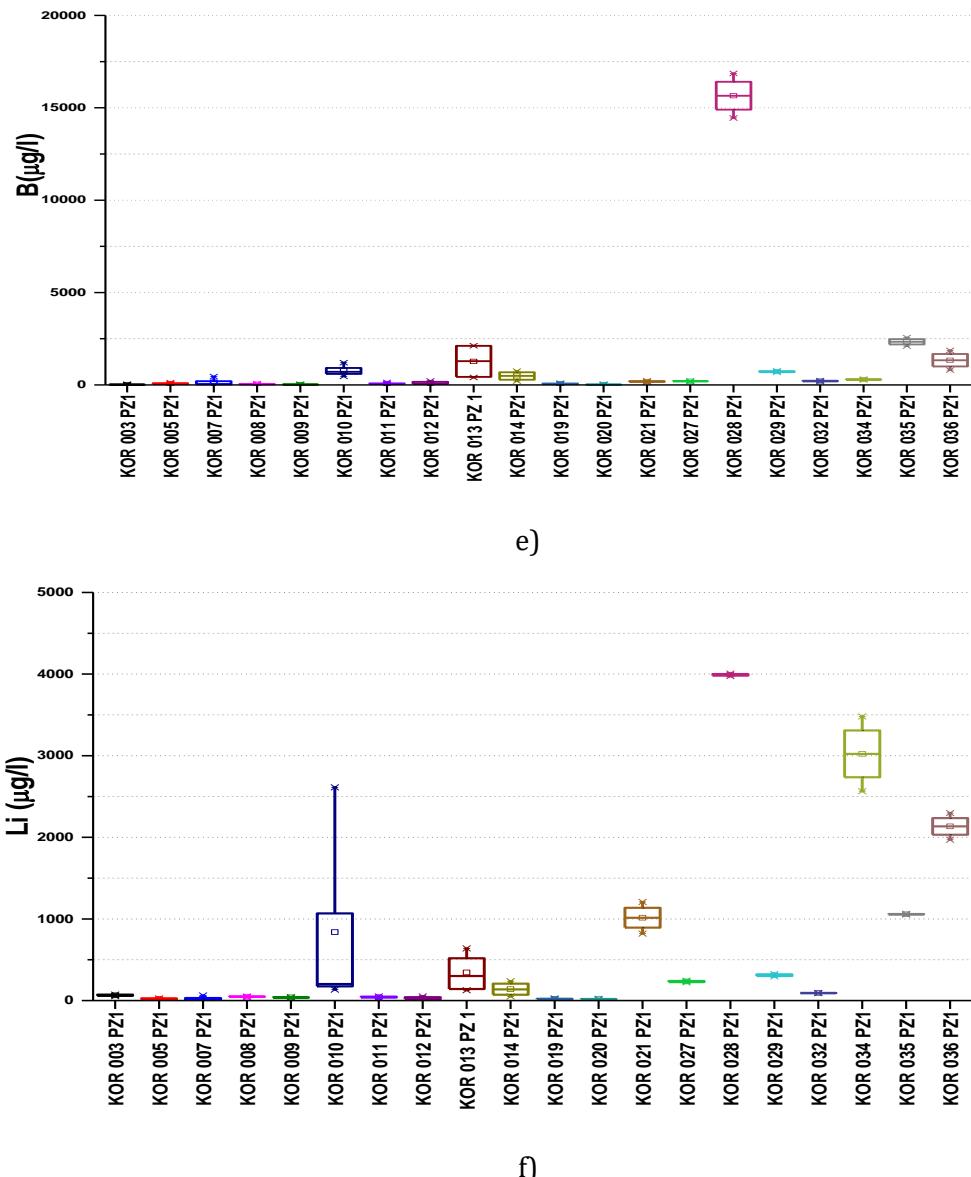
b)



c)

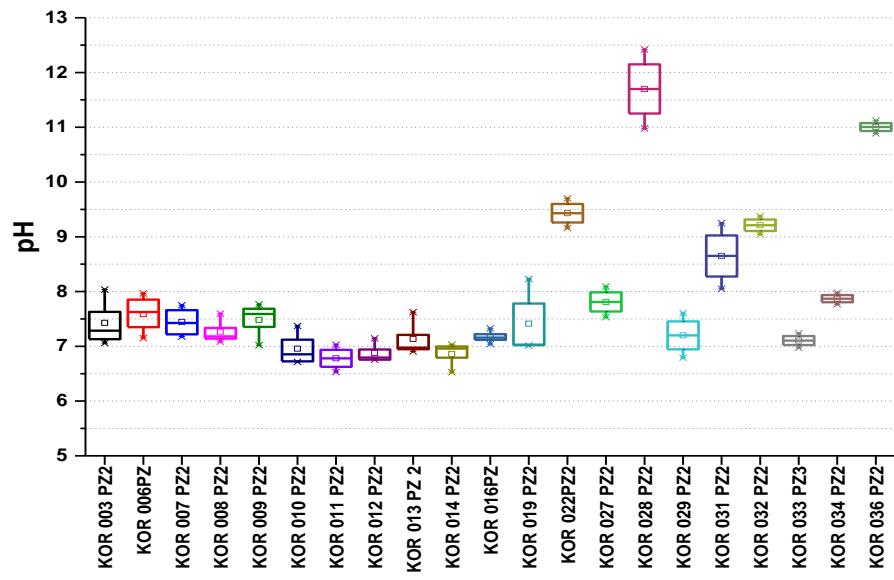


d)

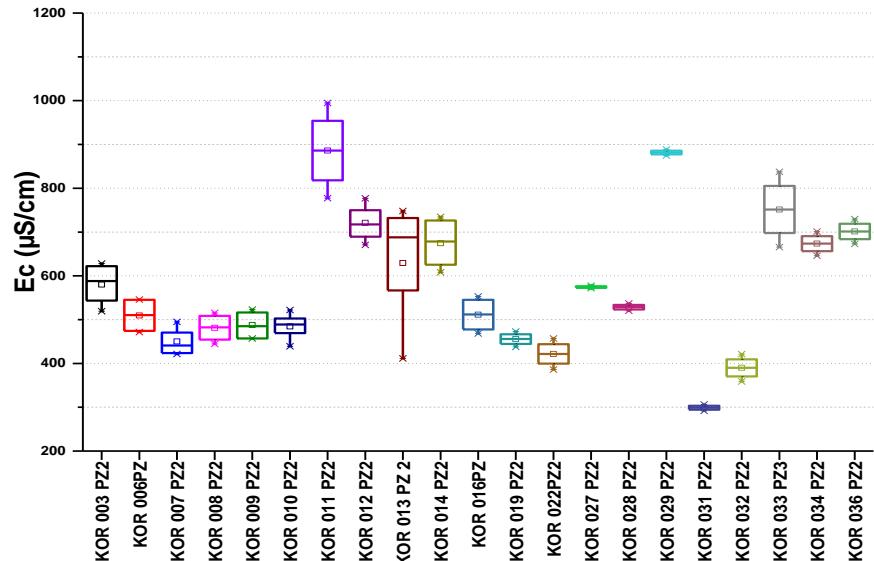


Slika 4.1. Box plot dijagrami odabralih parametara kvaliteta duboke podzemne vode: a) pH b) električna provodljivost c) hloridi d) sulfati; e) bor f) litijum

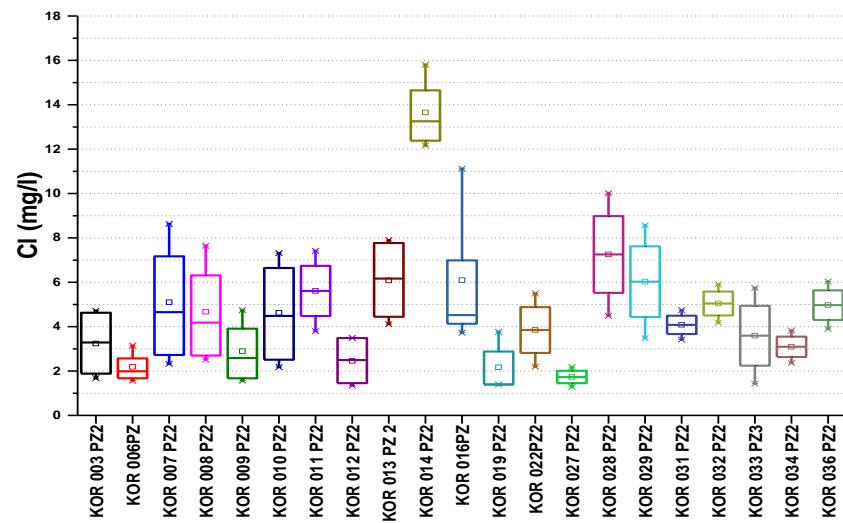
Pijezometre koji zahvataju plitku podzemnu vodu na području TSF odlikuju uglavnom nešto niže vrednosti pH u odnosu na duboke pijezometre sa istog područja. Najviše pH vrednosti uočene su u KOR028PZ2, a zatim u KOR036PZ2, KOR022PZ2, KOR031PZ2 i KOR032PZ2 (slika 4.2 a). Povišene vrednosti Ec $>800 \mu\text{S}/\text{cm}$ izmerene su u KOR011PZ2 i KOR029PZ2 (slika 4.2 b). Generalno, koncentracije hlorida, nisu značajno povišene (najviša koncentracija od oko 16mg/l izmerena je u KOR014PZ2) (slika 4.2 c). Koncentracija sulfata povišena je u KOR011PZ2, a najviše vrednosti sulfata i variranje koncentracija u značajnom opsegu uočeno je u KOR033PZ3 (slika 4.2 d). Simultano povećane koncentracije Li i B detektovane su u pijezometrima: KOR022PZ2, KOR028PZ2, KOR029PZ2, KOR036PZ2 (slika 4.2 e i f).



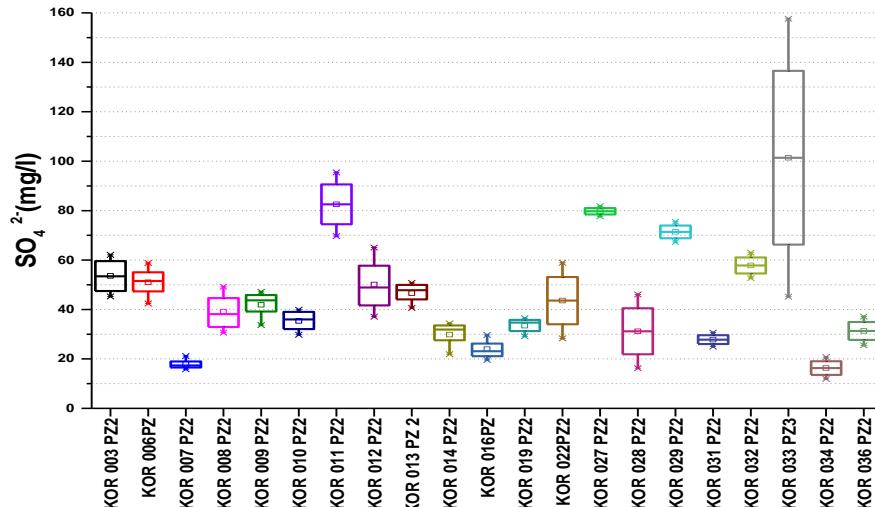
a)



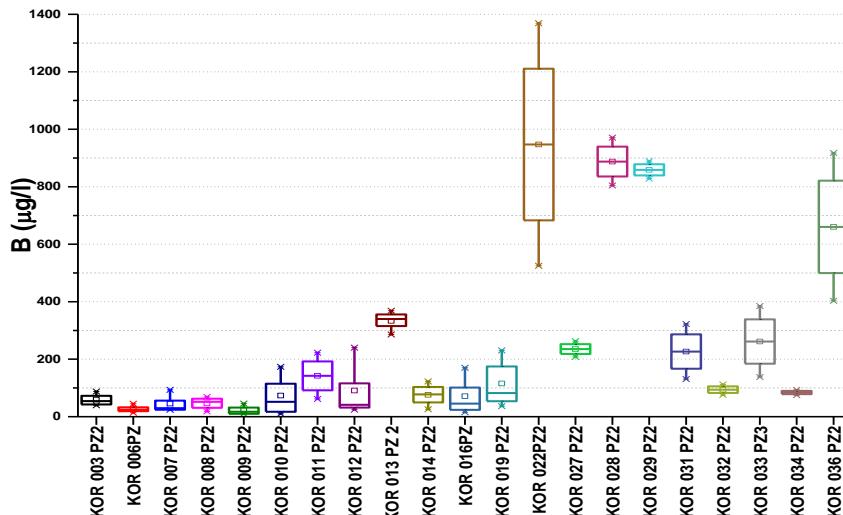
b)



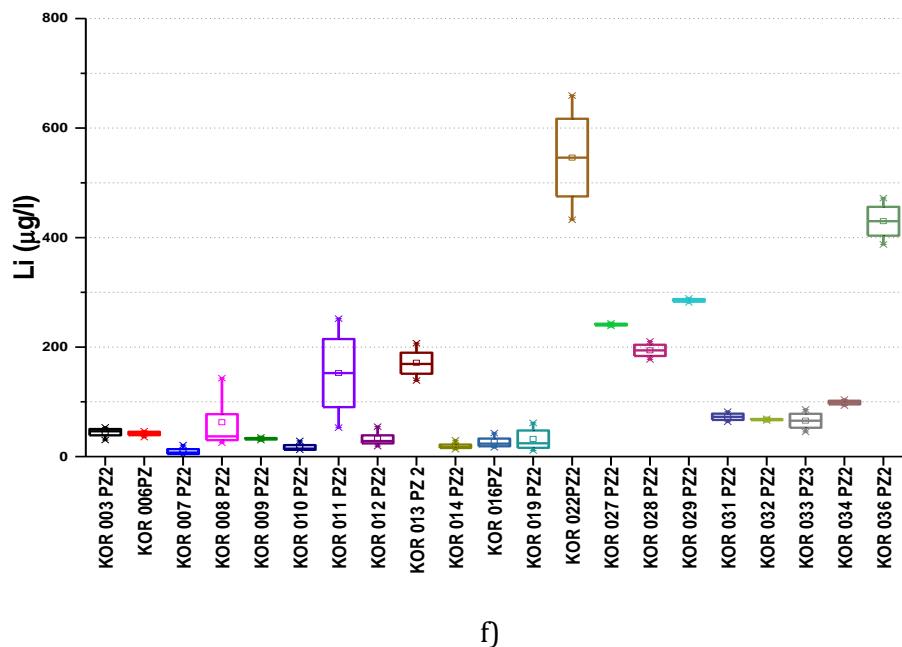
c)



d)



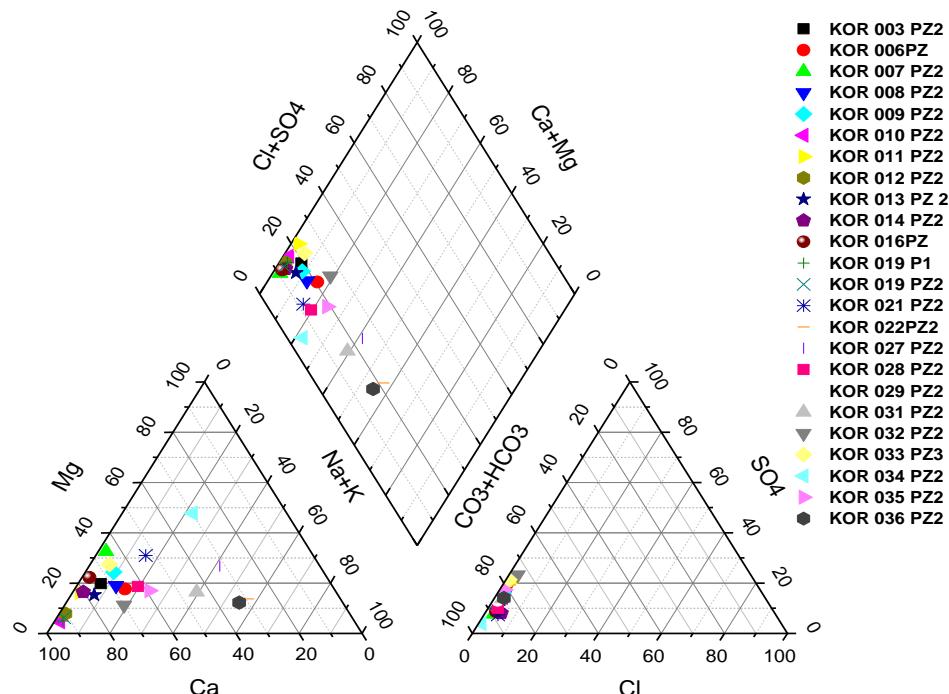
e)



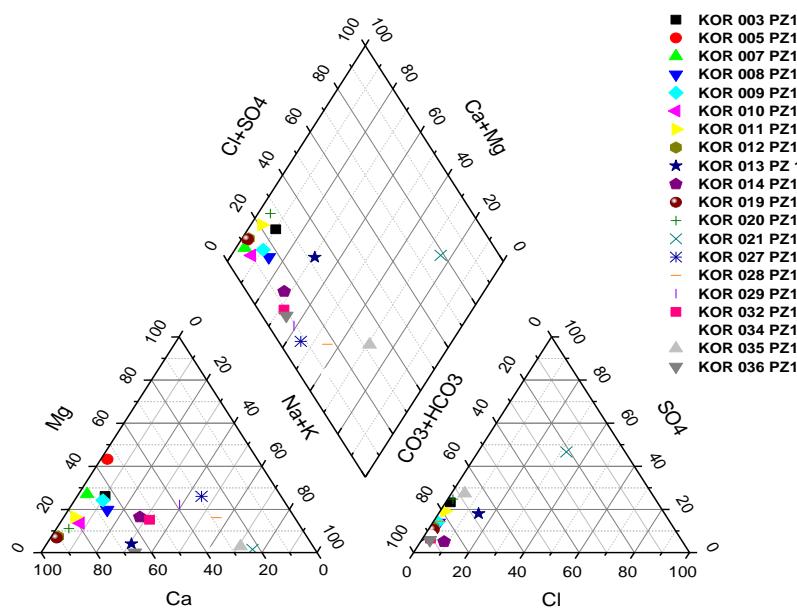
Slika 4.2 Box plot dijagrami odabranih parametara kvaliteta duboke podzemne vode: a) pH b) električna provodljivost c) hloridi d) sulfati; e) bor f) litijum

4.1.2 Klasifikacija hemijskog sastava podzemne vode

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 na slici 4.3 za plitke i na slici 4.4 za duboke pijezometre.



Slika 4.3 Pajperov dijagram osnovnog jonskog sastava plitkih podzemnih voda na području TSF



Slika 4.4 Papirni dijagram osnovnog jonskog sastava dubokih podzemnih voda na području TSF

Dominantni anjon u dubokim i plitkim podzemnim vodama je HCO_3^- , dok je dominantni katjon u ispitivanoj podzemnoj vodi Ca^{2+} . Od plitkih podzemnih voda, dva uzorka se prema jonskom sastavu dominantnih katjona i anjona izdvadaju i spadaju u $\text{Na}-\text{HCO}_3^-$ tip vode (KOR036PZ2 i KOR022PZ2). Kod dubokih podzemnih voda, izdvajaju se KOR028PZ1 i KOR035PZ1 kao $\text{Na}-\text{HCO}_3^-$ tip, dok KOR021PZ1 spada u $\text{Na}-\text{Cl}$ tip vode (slika 4.3 i 4.4).

Hidrohemski sastav podzemnih voda prema Kurlov formulama, može se predstaviti jednačinama 4.1 za duboke pijezometre i 4.2 za plitke pijezometre:

$$M_{0,74} \frac{\text{HCO}_3^3 + \text{CO}_{37}^3 \text{SO}_{11}^4}{\text{Ca}_{55}\text{Na} + \text{K}_{37}\text{Mg}_8} \cdot T_{13^0\text{C}} \quad (4.1)$$

$$M_{0,37} \frac{\text{HCO}_3^3 + \text{CO}_{37}^3 \text{SO}_{11}^4}{\text{Ca}_{71}\text{Na} + \text{K}_{17}\text{Mg}_{12}} \cdot T_{13^0\text{C}} \quad (4.2)$$

4.1.3 Analiza glavnih komponenti za odabrane parametre kvaliteta podzemne vode (plitkih i dubokih pijezometara)

Za faktorsku analizu, primenjena je analiza glavnih komponenti (PCA), ortogonalna (Varimax) i kosa (Direct Oblimin) rotacija. Vrednost KMO testa je 0,64 i značajnost Bartletovog testa sferičnosti je $<0,01$, indikuju da je analiza glavnih komponenti adekvatna, kao i da je obrađen dovoljan broj podataka.

Nakon sprovedene preliminarne analize promena koncentracija fizičko-hemskih parametara, koji su kvantifikovani sprovedenim analizama, utvrđeno je da od ukupno 58 parametara, značajna variranja vrednosti uočavaju za 34 parametra: pH, Ec, O_2 , NH_4^+ , NO_3^- , Cl, SO_4^{2-} , ukupan alkalitet, HCO_3^- , TSS, TDS, Fe^{2+} , Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Pb, Ni, Al, As, Li, B, Ba, Si, Sr, Ga, Ge, U i TOC. Navedeni parametri su uključeni u faktorsku analizu. Sprovedena je deskriptivna

statistička obrada (tabela 2.1 i tabela 2.2), primenjena je analiza glavnih komponenti (tabela 4.3) i prikazani su prostorni gradijenti koncentracija B i Li (slike 4.5, 4.6 i 4.7).

Analiza glavnih komponenti 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.

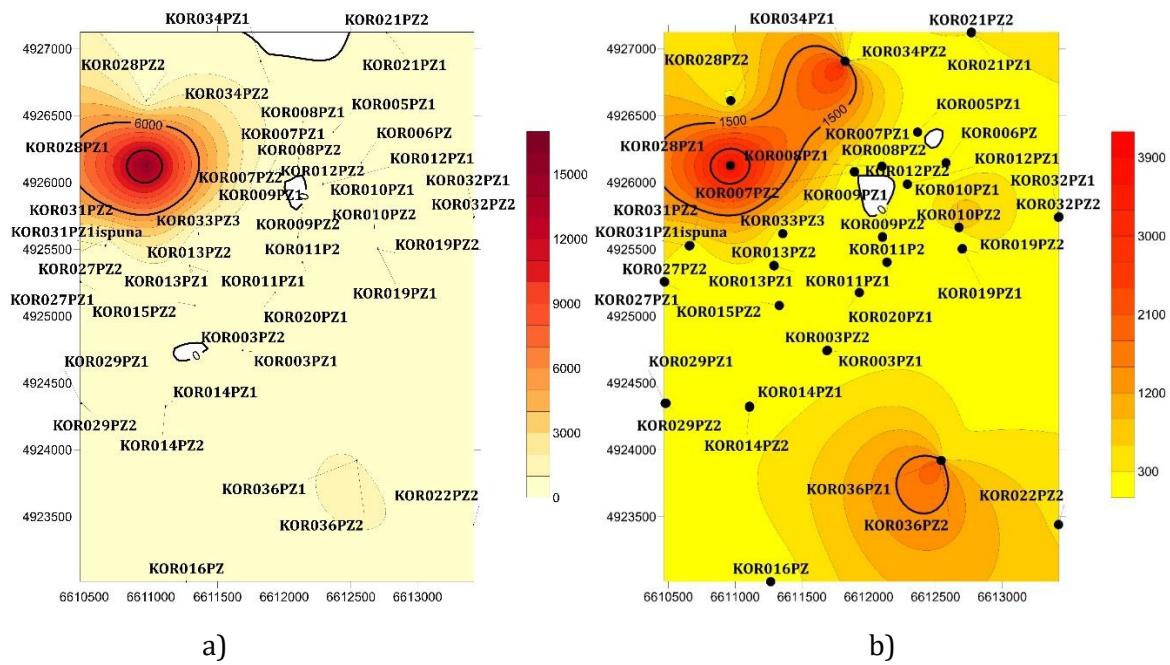
Odnosi između varijabli ispoljavaju faktore, koji se direktno ne bi mogli kvalifikovati ni kvantifikovati. Prve glavne izdvojene komponente se smatraju signifikantnim, usled velikih faktorskih opterećenja koji su indikacija njihovog najvećeg uticaja. U istraživanju je primenjena kosa (*Direct Oblimin*) i ortogonalna rotacija (*Varimax*), pri čemu su interpretabilniji faktori otkriveni primenom kose rotacije. 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 51,4 % ukupne varijanse.

Tabela 4.3 Matrica rotiranih faktorskih zasićenja nakon kose rotacije

	Faktori			
	PC1	PC2	PC3	PC4
Ec	,928			
NH4	,899			
uk. alk.	,986			
TDS	,928			
Ca	,617			
K	,864			
Fe		,836		
Cu		,881		
Cr		,796		
Pb		,730		
Ni		,938		
Al		,972		
Li			,698	
B			,885	
Ba				,936
Si		,724		
Ga				,875

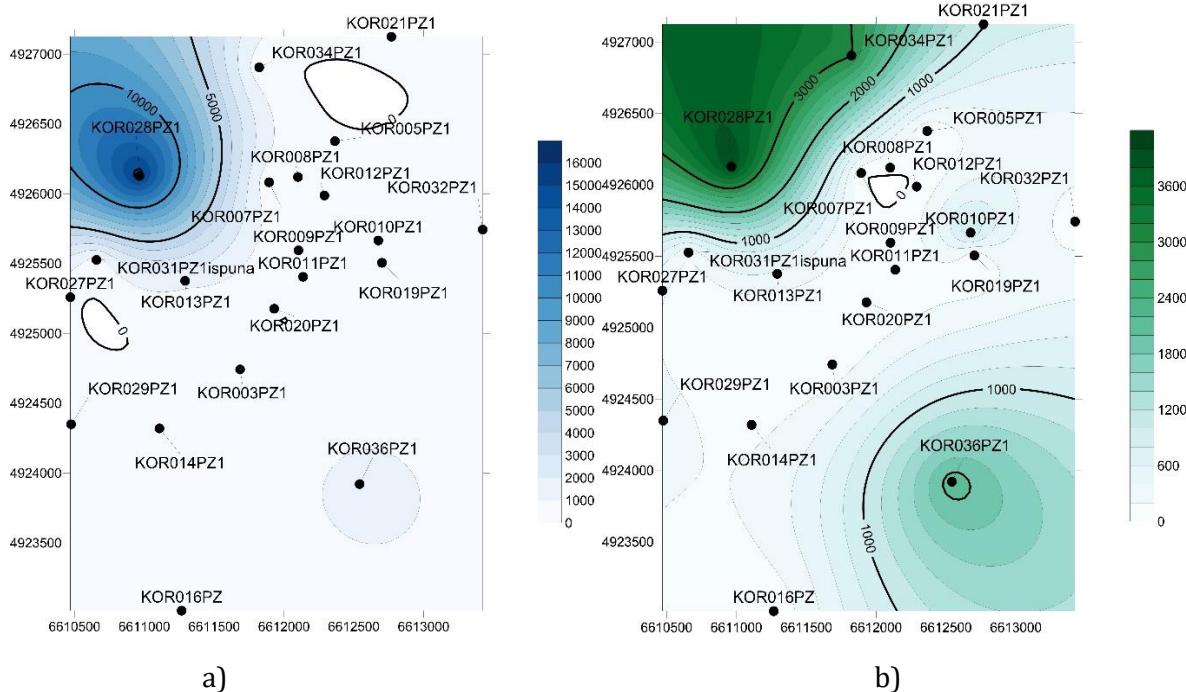
U tabeli 4.3 prikazana je matrica rotiranih faktorskih zasićenja. Od 34 navedena parametra kvaliteta vode, uključena u analizu glavnih komponenti, u tabeli su prikazani samo oni za koje su vrednosti faktorskih zasićenja $> 0,6$. Prvi izdvojeni faktor, PC-1, objašnjava 20,1 % ukupne varijanse. U prvom faktoru značajna linearna korelacija je između promena Ec i koncentracija NH_4^+ , ukupnog alkaliteta, TDS, Ca i K. Drugi izdvojeni faktor PC-2, objašnjava 18,2% ukupne varijanse i pokazuje značajnu linearu korelaciju između promena koncentracija: Fe, Cu, Cr, Pb, Ni i Al. Treći izdvojeni faktor objašnjava 7,2 % varijanse i pokazuje da se u podzemnim vodama uočava linerana promena koncentracija Li i B. Četvrti izdvojeni faktor, PC-4, objašnjava 6,0% ukupne varijanse i pokazuje linearu korelaciju uzmeđu Ba i Ga.

Na slici 4.5 a i b prikazani su koncentracioni gradijeneti B i Li u podzemnim vodama za plitke i duboke piezometre zajedno. Najviše prosečne koncentracije B uočavaju se u KOR028PZ1, a zatim u KOR036PZ1/PZ2. Najviše koncentracije Li uočavaju se u KOR028PZ1 i KOR034PZ1/PZ2 i KOR036PZ1/PZ2.



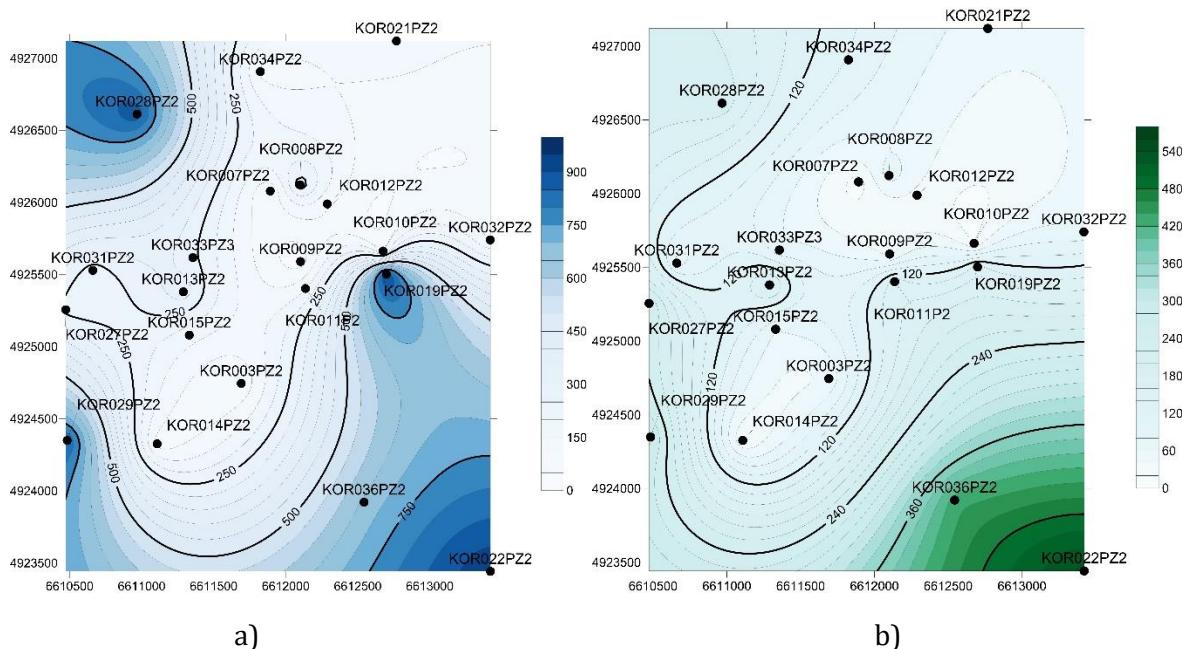
Slika 4.5 Prostorni gradijent srednjih koncentracija a) B i b) Li u ($\mu\text{g/l}$) u podzemnim vodama u 2018. godini

Na slikama 4.6 i 4.7 prikazane su koncentracije B i Li, odvojeno za plitke i duboke podzemne vode.



Slika 4.6 Prostorni gradijent srednjih koncentracije a) B i b) Li u ($\mu\text{g/l}$) za duboke piezometre za 2018. godinu

Najviše koncentracije B u dubokim podzemnim vodama uočavaju se u KOR028PZ1 i KOR036PZ1, dok je najviše Li detektovano KOR028PZ1, KOR034PZ1 i KOR036PZ1.



Slika 4.7 Prostorni gradijent srednjih koncentracija a) B i b) Li ($\mu\text{g/l}$) za plitke pijezometre za 2018. godinu

U plitkim pijezometrima, najviše koncentracije B uočavaju se u KOR028PZ2, KOR019PZ2, KOR029PZ2, KOR022PZ2 i KOR036PZ2. Pijezometri plitke podzemne vode koji se izdvajaju po povišenim koncentracionim nivoima Li su: KOR022PZ2 i KOR036PZ2.

5. Zaključak

Dominantni anjon u podzemnim vodama je HCO_3^- , dok je dominantni katjon u ispitivanoj podzemnoj vodi Ca^{2+} .

Od kvaliteta podzemne vode na TSF-u odstupaju KOR013PZ1, KOR021PZ1, KOR034PZ1, KOR035PZ1 i KOR036PZ1.

Komparativnom analizom promena koncentracionih nivoa u plitkim i dubokim bunarima prema faktorima, koje je izdvojila primenjena PCA analiza može se primetiti da u podzemnim vodama na području TSF promene koncentracionih nivoa NH_4^+ , Ca i K, TDS, ukupnog alkaliteta, kao i Ec su linerane i simultane. Takođe uočava se linerana korelacija između koncentracija sledećih metala: Fe, Cu, Cr, Pb, Ni i Al što se verovatno može objasniti geochemijom sredine. Koncentracije Li i B su u visokoj korelacijskoj vrednosti, ali i Ba i Ga.